

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
УНИВЕРСИТЕТ ИТМО

Н.Н. Скворцова

**ОСНОВЫ БИОХИМИИ
И МОЛЕКУЛЯРНОЙ БИОЛОГИИ**

Часть I. Химические компоненты клетки

Учебное пособие

 **УНИВЕРСИТЕТ ИТМО**

Санкт-Петербург

2016

УДК 577.1

ББК

С 42

Скворцова Н.Н. Основы биохимии и молекулярной биологии. Ч. I. Химические компоненты клетки: Учеб. пособие. – СПб.: Университет ИТМО, 2016. – 154 с.

Материал пособия содержит сведения о строении и функциях биомолекул, обеспечивающих жизнедеятельность живой клетки. Пособие предназначено для студентов бакалавриата направлений: 19.03.01 Биотехнология по дисциплине «Основы биохимии и молекулярной биологии»; 19.03.02 Продукты питания из растительного сырья; 19.03.03 Продукты питания из животного сырья; направления 18.03.02 Охрана окружающей среды и рационального использования природных ресурсов по дисциплине «Биохимия» очной и заочной форм обучения.

Рецензенты: кафедра химии и биотехнологии ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный торгово-экономический университет» (зав. кафедрой доктор. техн. наук Ю.Г. Базарнова); кандидат техн. наук, доцент кафедры неорганической химии В.В. Горбунова (Санкт-Петербургский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена)

Рекомендовано к печати Советом факультета пищевых биотехнологий и инженерии, протокол № 3 от 26.11.2015 г.



Университет ИТМО – ведущий вуз России в области информационных и фотонных технологий, один из немногих российских вузов, получивших в 2009 году статус национального исследовательского университета. С 2013 года Университет ИТМО – участник программы повышения конкурентоспособности российских университетов среди ведущих мировых научно-образовательных центров, известной как проект «5 – 100». Цель Университета ИТМО – становление исследовательского университета мирового уровня, предпринимательского по типу, ориентированного на интернационализацию всех направлений деятельности.

© Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, 2016

© Скворцова Н.Н., 2016

ВВЕДЕНИЕ

Дисциплина «Основы биохимии и молекулярной биологии» относится к циклу естественно-научных дисциплин направления подготовки бакалавриата 19.03.01 Биотехнология.

Содержание дисциплины охватывает круг вопросов, связанных со строением, биохимическими свойствами и метаболическими путями превращения основных классов биомолекул живой клетки. Изучаются основы биоэнергетики и процессов трансформации энергии в живых организмах, а также взаимосвязь и регуляция процессов метаболизма в организме. Рассмотрены механизмы действия ферментов и их роль в обменных процессах; реакции обмена веществ в тканях человека, животных и растений, механизмов регуляции обмена веществ и клеточного гомеостаза; процессы трансформации энергии в живых организмах; механизмы передачи наследственной информации.

В результате освоения дисциплины необходимо иметь представления о химическом составе биологических тканей; строении и закономерностях метаболизма биомолекул; об основных методах биохимических исследований белков, липидов, углеводов, витаминов, нуклеиновых кислот; понимать механизмы регуляции обмена веществ и клеточного гомеостаза, особенности строения генов прокариот и эукариот, основные этапы экспрессии генов, генетический код. Основой для изучения профессиональных дисциплин является активное владение знаниями о строении, классификации, механизме действия ферментов и их роли в обменных процессах, а также о процессах трансформации энергии и веществ в живых организмах.

Биологическая химия (биохимия) – наука о химическом составе живых клеток и организмов и о химических процессах, лежащих в основе их жизнедеятельности. Термин «биохимия» был предложен в 1903 году немецким химиком Карлом Нейбергом (Carl Neuberg). Биохимия достигла огромных успехов в изучении природы химических процессов, происходящих как в целостном организме, так и на клеточном, субклеточном и молекулярном уровне.

Как самостоятельная наука биохимия сформировалась примерно в конце XIX века, однако биохимические процессы люди использовали ещё в глубокой древности. Возникновению биохимии как науки о химии жизни предшествовало бурное развитие органической химии.

Биохимия в отличие от органической химии исследует только вещества живых организмов и химические реакции, происходящие в живой клетке. Изучение химии жизни уже в 1827 г. привело к принятому до сих пор разделению биологических молекул на белки, жиры и углеводы. Автором этой классификации был известный английский химик и врач Уильям Праут (*William Prout*).

Новым импульсом развитию биологической химии послужили работы Луи Пастера (*Louis Pasteur*) по изучению процесса брожения. В 1897 г. Эдуард Бухнер доказал, что ферментация сахара может происходить в присутствии бесклеточного дрожжевого экстракта, и это процесс не столько биологический, сколько химический.

На рубеже XIX и XX веков крупнейший немецкий биохимик Э. Фишер (*Hermann Emil Fischer*) сформулировал основные положения пептидной теории строения белков, установил структуру и свойства почти всех входящих в их состав аминокислот. Но лишь в 1926 г. Джеймсу Самнеру (*James Batcheller Sumner*) удалось получить первый чистый фермент, уреазу, и доказать, что фермент – это белок.

Биохимия стала первой биологической дисциплиной с развитым математическим аппаратом благодаря работам Дж. Холдейна (*Haldane, John Scott*), Л. Михаэлиса (*Leonor Michaelis*), М. Ментен (*Maud Leonora Menten*) и других биохимиков, создавших ферментативную кинетику, основным законом которой является уравнение Михаэлиса–Ментен.

Открытие ферментов позволило начать грандиозную работу по полному описанию всех процессов метаболизма, не завершенную до сих пор. Важнейшими событиями в этой области стали открытия витаминов, гликолиза и цикла трикарбоновых кислот.

Во второй половине XX века произошло выделение молекулярной биологии в особую науку. Молекулярные биологи преимущественно работают с нуклеиновыми кислотами, изучая их структуру и функции, в то время как биохимики сосредоточились на изучении остальных компонентов клетки. Размежевание между биохимией и молекулярной биологией сформировалось, в основном, как методологическое и по предмету исследования.

До недавнего времени технические возможности позволяли ученым изучать только небольшую часть компонентов биологических систем. Новейшие аналитические методы позволили перейти к более сис-

темному пониманию проблем биологии. Возможность увидеть более подробную картину биологической системы предоставляют геномика, протеомика, метаболомика.

Геномика – раздел молекулярной генетики, посвященный изучению генома и генов живых организмов. Эта методология позволяет биохимикам изучать функции белков, являющихся продуктами уже известных генов, в то время как ранее наука шла по пути определения структуры генов, кодирующих уже известные белки.

Геномика сформировалась как особое направление в 1980 – 1990-х гг. вместе с возникновением первых проектов по секвенированию геномов некоторых видов живых организмов. В 2001 г. появился первый черновой вариант генома человека, в 2003 г. проект «Геном человека» был завершен. Развитие геномики стало возможным не только благодаря совершенствованию биохимических методик, но наряду с этим способствовало появлению более мощной вычислительной техники, которая позволила работать с огромными массивами данных. Получение полных последовательностей геномов позволило понять степень различий между геномами разных живых организмов.

Протеомика – наука, основным предметом изучения которой являются белки и их взаимодействия в живых организмах. Набор белков клетки называется ее протеомом, а наука протеомика занимается изучением структуры, функций, локализации и взаимодействия белков внутри клетки и между клетками. После определения структуры геномной ДНК человека и ряда других организмов у исследователей белков появились новые методы, с которыми и связывают появление нового термина. Ученые, работающие в области протеомики, исследуют биосинтез белков, их модификацию, а также декомпозицию и замену белков организма.

В этой быстро развивающейся области основной целью является понимание механизма взаимодействия в живом организме около 300 тысяч белков. Объем работ, которые необходимо выполнить, требует использования методов и приборов с высокой производительностью, информативностью и чувствительностью.

Метаболомика – это систематическое изучение низкомолекулярных метаболитов биологических систем. Метаболом представляет собой совокупность всех метаболитов, являющихся конечным продуктом обмена веществ в клетке, ткани, органе или организме. Мета-

метаболомика позволяет определить химический профиль клеточного метаболизма в беспрецедентном разрешении. Знание этого профиля обеспечивает глубокое проникновение в динамические процессы, протекающие в любых тканях организма.

Метаболические профили могут дать мгновенный снимок физиологических процессов в клетке. На сегодняшний день метаболомика все ещё остается новой областью исследований. Дальнейший прогресс в этой области зависит от многих факторов, в том числе от развития технической базы аналитических методов, прежде всего масс-спектрометрических методов и спектроскопии ЯМР.

Одна из современных задач системной биологии – интегрирование данных протеомики, геномики и метаболомики для получения более целостного представления о живых организмах.

В зависимости от подхода к изучению живой материи биохимию делят на статическую, динамическую и функциональную.

Статическая биохимия изучает химический состав организмов – состав, строение, количественное содержание в тех или иных биологических объектах.

Динамическая биохимия изучает превращения химических соединений и взаимосвязанные с ними трансформации энергии в процессе жизнедеятельности живых организмов.

Функциональная биохимия выясняет взаимосвязь между строением химических соединений и процессами их превращений, с одной стороны, и функцией субклеточных структур, специализированных клеток, тканей или органов, включающих в свой состав упомянутые вещества, – с другой.

Деление это в значительной мере условно, и три раздела тесно переплетаются друг с другом. Учебное пособие, следуя этому делению, состоит из трех частей. В предлагаемой первой части учебного пособия рассмотрены биомолекулы живой клетки и их производные, получившие широкое использование в пищевых технологиях. Теоретический материал разделов сопровождается вопросами для самопроверки усвоения основных положений темы и заданиями для самостоятельной работы, выполняемыми по вариантам студентами заочного отделения в контрольной работе. Методические указания к выполнению контрольной работы приведены в заключительном разделе учебного пособия.

СТРОЕНИЕ КЛЕТКИ

Клетка – структурно-функциональная единица живой материи, способная к саморегуляции, самовоспроизведению и обмену веществ. Все живые организмы состоят из клеток. Клетка представляет собой целостную живую систему, состоящую из неразрывно связанных между собой **цитоплазмы** и **ядра** (рис. 1). От внешней среды цитоплазма отграничена наружной **клеточной мембраной**, называемой **плазмалеммой**.

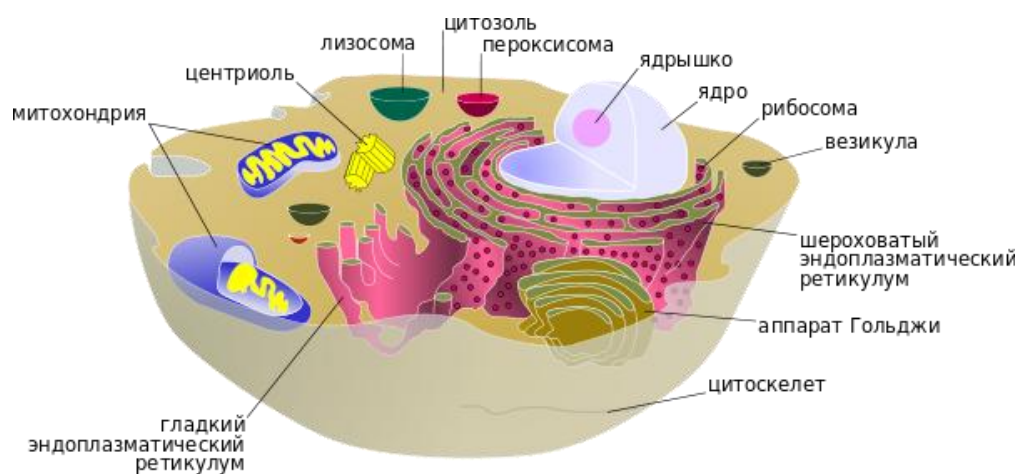


Рис. 1. Структура эукариотической животной клетки

Цитоплазма содержит множество специализированных компонентов, называемых **органеллами**. Органеллы взвешены в жидкой среде цитоплазмы, которую называют цитоплазматическим матриксом, или **гиалоплазмой**.

Разветвленную систему каналов и цистерн, ограниченных мембранами и пронизывающих гиалоплазму, называют **эндоплазматической сетью (эндоплазматический ретикулум)**. Существует гладкий и шероховатый эндоплазматический ретикулум. На мембранах первого типа находятся ферменты жирового и углеводного обмена. На мембранах второго типа располагаются **рибосомы**. Белки, синтезируемые в них, накапливаются в каналах и полостях эндоплазматической сети и затем доставляются по ним к различным органеллам клетки, где используются или сосредотачиваются в цитоплазме в качестве клеточных включений.

Рибосомы – это небольшие органеллы, которые содержат примерно равные количества белка и рибосомальной РНК и лишены мембранной структуры. Каждая рибосома состоит из двух субъединиц различной величины, соединенных между собой. Субъединицы образуются в ядрышках; сборка рибосом осуществляется в цитоплазме. Рибосомы могут располагаться поодиночке на поверхности мембран эндоплазматической сети или объединяться в группы по 4–40 единиц, образуя цепочки – **полирибосомы**, в которых отдельные рибосомы связаны между собой нитевидной молекулой мРНК. Рибосомы несколько меньшего размера содержатся в митохондриях и пластидах. Основная функция рибосом – «сборка» белковых молекул из аминокислот на матрице мРНК.

Митохондрии содержатся во всех аэробных эукариотических клетках. Число митохондрий в клетке колеблется в широких пределах и зависит от типа тканей и возраста клеток. Митохондрии способны перемещаться в клетке. При этом они концентрируются преимущественно возле ядра, хлоропластов и других органелл, где процессы жизнедеятельности наиболее интенсивны. Каждая митохондрия окружена наружной и внутренней мембранами, между которыми находится бесструктурная жидкость – матрикс. В митохондриях осуществляется процесс клеточного дыхания. На их внутренних мембранах окисляются макрокомпоненты пищи и накапливается химическая энергия в макроэргических фосфатных связях АТФ. Митохондрии называют энергетическими центрами клетки.

Лизосомы обнаруживаются в клетках большинства эукариотических организмов, но особенно много их в тех животных клетках, которые способны к фагоцитозу. Это органеллы величиной 0,5–2 мкм, сферической формы, окруженные мембраной и заполненные матриксом. Лизосомы содержат ферменты, которые могут разрушать белки, нуклеиновые кислоты, полисахариды, липиды и другие органические соединения при внутриклеточном пищеварении. Число ферментов в лизосомах так велико, что при освобождении они способны разрушить клетку.

Аппарат Гольджи назван по имени открывшего его в 1898 г. итальянского ученого К. Гольджи. Является компонентом всех эукариотических клеток. В аппарат Гольджи поступают синтезированные на мембранах эндоплазматической сети белки и липиды. Эти соединения, а также синтезируемые в комплексе полисахариды «упаковываются» в гранулы и затем либо используются самой клеткой, либо выводятся из неё.

Аппарат Гольджи представляет собой важнейшую мембранную органеллу, управляющую процессами внутриклеточного транспорта. Основными функциями аппарата Гольджи являются модификация, накопление, сортировка и направление различных веществ в соответствующие внутриклеточные компартменты, а также за пределы клетки. Он состоит из набора окруженных мембраной уплощенных цистерн, напоминающих стопку тарелок. Число стопок Гольджи в клетке в значительной степени зависит от ее типа: некоторые клетки содержат одну большую стопку, тогда как в других имеются сотни очень маленьких стопок. Со стопками Гольджи всегда ассоциирована масса мелких (диаметром приблизительно 60 нм) ограниченных мембраной пузырьков. Полагают, что эти пузырьки (пузырьки Гольджи) переносят белки и липиды в аппарат Гольджи, транспортируют их из него и между остальными цистернами.

Клеточный центр – органелла, находящаяся вблизи ядра в клетках животных. Она состоит из двух маленьких телец цилиндрической формы (центриолей), расположенных под прямым углом друг к другу. Центриоли содержат ДНК и относятся к самовоспроизводящимся органеллам цитоплазмы. Стенка центриоли состоит из микротрубочек. Центриоли играют важную роль при делении клетки: от них начинается рост микротрубочек, формирующих веретено деления.

Ядро – это органелла, где хранится и воспроизводится наследственная информация, определяющая признаки данной клетки и всего организма. Форма ядра чаще всего шаровидная или эллипсоидальная, реже линзообразная или веретенновидная. Размер ядра очень изменчив и зависит от вида организма, а также от возраста и состояния клетки. Почти вся ДНК клетки (99 %) находится в ядре, где она образует комплексы с белками – дезоксирибонуклеопротеиды. Общий план строения ядра одинаков как у растительных, так и у животных клеток. Структура же компонентов ядра существенно изменяется на разных фазах жизненного цикла клетки, что связано с различием выполняемых ядром функций. В ядре различают: ядерную оболочку; хроматин (хромосомы); одно-два, иногда несколько ядрышек; ядерный сок.

Хроматин, или хромосомы, – основной морфологический компонент ядра. Хромосомы хорошо видимы в световой микроскоп во время митоза. Для клеток каждого вида характерно постоянное число хромосом определенной величины и формы. Совокупность хромосом называется *хромосомным набором*. Число хромосом в соматических

клетках (от лат. *soma* – тело) обычно двойное (диплоидное). Оно получается после слияния двух половых клеток, в которых всегда одинарное (гаплоидное) число хромосом.

Размеры и форма хромосом одного гаплоидного набора неодинаковы, но в каждой половой клетке одного вида организма строго повторяется не только число хромосом, но и размеры и форма каждой из них. Естественно, что в диплоидном наборе каждой хромосоме соответствует парная (гомологичная) хромосома, такая же по форме и размерам. Все организмы одного вида имеют одинаковое число хромосом. Внутреннее строение хромосом, число в ней нитей ДНК меняются в жизненном цикле клетки. Функции хромосом состоят в синтезе специфических для данного организма ДНК, хранящих и передающих наследственную информацию в клеточных поколениях, и РНК, управляющих синтезом белков в клетке.

Ядрышко – производное хромосомы, один из ее локусов, активно функционирующий в интерфазе. В клетке обычно содержится 1–2 ядрышка, иногда более двух. Основная функция ядрышка – синтез рибосом; в нем содержатся факторы, участвующие в транскрипции рибосомных генов и процессинге пре-рРНК. В составе ядрышка выявляются большие петли ДНК, содержащие гены рРНК, которые с необычайно высокой скоростью транскрибируются. В отличие от цитоплазматических органелл ядрышко не имеет мембраны, которая окружала бы его содержимое. Размер ядрышка отражает степень его функциональной активности, которая широко варьирует в различных клетках и может изменяться в индивидуальной клетке.

Ядерный сок (кариоплазма) – бесструктурная масса, близкая к гиалоплазме цитоплазмы. Он состоит в основном из простых растворимых белков, а также нуклеопротеидов, гликопротеидов. В нем находится большая часть ферментов ядра. Основная функция ядерного сока – осуществление взаимосвязи ядерных структур (хроматина и ядрышка), но он не является инертной средой, а трансформирует проходящие через него вещества.

Пластиды характерны для клеток автотрофных растений (рис. 2). Именно с пластидами связан процесс первичного и вторичного синтеза углеводов. Пластиды различают по окраске: бесцветные – *лейкопласты*; окрашенные в зеленый цвет – *хлоропласты*; окрашенные преимущественно в желто-красные тона – *хромопласты*. Все три группы пластид связаны общим происхождением и сходным строением.



Рис. 2. Структура эукариотической растительной клетки

Лейкопласты сосредоточены преимущественно в тканях и органах растений, лишенных доступа света – спорах, гаметах, семенах, клубнях, корневищах. Основная функция лейкопластов – синтез и накопление запасных продуктов питания, в первую очередь крахмала, реже белков и жиров. Наиболее часто в лейкопластах образуются зерна вторичного запасного крахмала из сахаров, притекающих из листьев в запасные органы. Крахмальные зерна быстро разрастаются, и, наконец, весь лейкопласт заполняется крахмалом. Запасной белок в лейкопластах может откладываться в форме кристаллов или аморфных включений.

Хлоропласты содержат зеленый пигмент *хлорофилл* и осуществляют первичный синтез углеводов при участии световой энергии. Это органеллы фотосинтеза, поэтому в соответствии с функцией хлоропласты находятся преимущественно в фотосинтезирующих органах и тканях, обращенных к свету (в листьях, молодых стеблях, зеленых плодах). Хлоропласты есть у всех зеленых растений. Кроме хлорофилла хлоропласты содержат еще каротиноиды – два пигмента оранжевого и желтого цвета – каротин и ксантофилл.

Целлюлозная клеточная стенка. Этот важнейший компонент, присущий только растительным клеткам, также является продуктом жизнедеятельности органелл. В процессе развития клеток в зависимости от выполнения ими разных функций происходят следующие видоизменения клеточной стенки.

Вакуоли – полости в цитоплазме животных и растительных клеток; ограничены мембраной и заполнены жидкостью. У одноклеточных животных (*простейших*) пищеварительные вакуоли содержат ферменты, расщепляющие органические вещества; сократительные вакуоли регулируют осмотическое давление и служат органами выделения. У многоклеточных животных пищеварительные вакуоли – одна из форм лизосом. У растений вакуоли представлены системой канальцев и пузырьков, которые в зрелой клетке сливаются в одну большую центральную вакуоль, занимающую почти весь объём клетки. Вакуоль содержит растворённые в воде органические и неорганические соли, сахара, аминокислоты, некоторые пигменты и др., поддерживает тургорное давление, накапливает запасные вещества и промежуточные продукты обмена, выводит из обмена токсичные вещества. Вакуоли особенно хорошо заметны в клетках растений, во многих зрелых клетках растений они составляют более половины объёма клетки и при этом могут сливаться в одну гигантскую вакуоль. Одна из важных функций растительных вакуолей – накопление ионов и поддержание тургорного давления. Вакуоль – это место запаса воды.

Таким образом, клетки подавляющего большинства живых организмов имеют сложно устроенное оформленное ядро. Их называют **эукариотами**.

Бактерии относят к **прокариотам**, основным отличительный признак которых – отсутствие ограниченного оболочкой ядра. В клетках прокариот наследственный материал представлен одной-единственной хромосомой, расположенной непосредственно в цитоплазме (рис. 3).

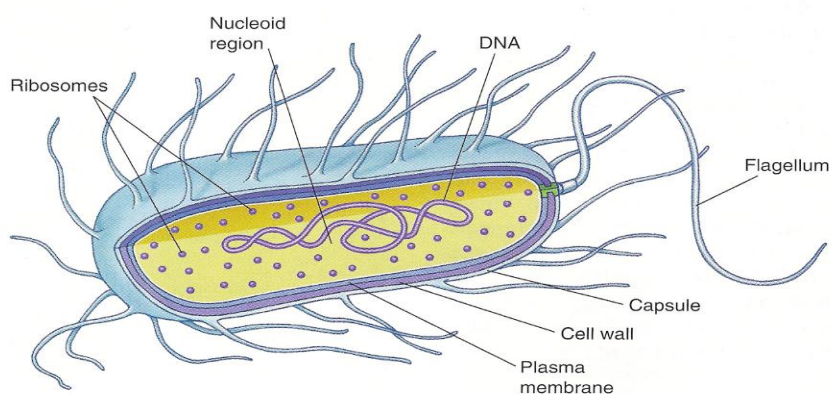


Рис. 3. Строение клетки прокариот

Сходство строения и химического состава клеток всех организмов служит доказательством единства живой природы.

1. АМИНОКИСЛОТЫ, ПЕПТИДЫ, БЕЛКИ

Белки, или протеины, – это высокомолекулярные полимеры биогенного происхождения, состоящие из аминокислот, соединенных пептидными связями. Белки относятся к высокомолекулярным соединениям, в состав которых входят сотни и тысячи аминокислотных остатков, объединенных в макромолекулярную структуру.

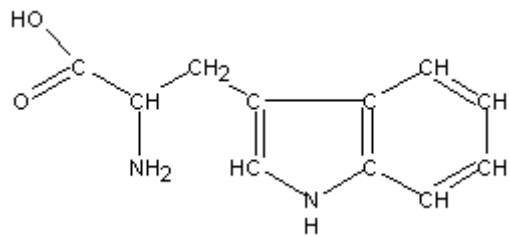
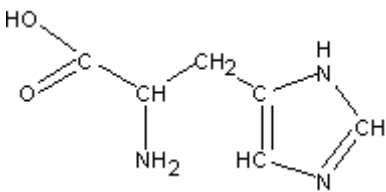
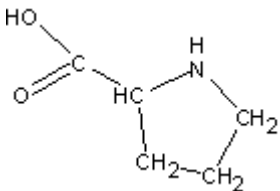
1.1. Строение, классификация и физико-химические свойства протеиногенных аминокислот

Протеиногенными называются α , L-аминокислоты, включающиеся в состав белковых молекул в процессе биосинтеза. Протеиногенные аминокислоты называют исторически сложившимися тривиальными названиями (табл. 1).

Таблица 1

Протеиногенные α , L-аминокислоты млекопитающих

Название	Структурная формула*	Обозначение	
		рус- ское	междуна- родное
Глицин	$\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$	Гли	Gly, G
Аланин	$\text{CH}_3\text{-CH(NH}_2\text{)-COOH}$	Ала	Ala, A
Валин**	$(\text{CH}_3)_2\text{CH-CH(NH}_2\text{)-COOH}$	Вал	Val, V
Лейцин**	$\text{CH}_3\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH(NH}_2\text{)-COOH}$	Лей	Leu, L
Изолейцин**	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-CH(NH}_2\text{)-COOH}$	Иле	Ile, I
Серин	$\text{HO-CH}_2\text{-CH(NH}_2\text{)-COOH}$	Сер	Ser, S
Треонин**	$\text{CH}_3\text{-CH(OH)-CH(NH}_2\text{)-COOH}$	Тре	Thr, T
Цистеин	$\text{HS-CH}_2\text{-CH(NH}_2\text{)-COOH}$	Цис	Cys, C
Метионин**	$\text{CH}_3\text{-S-(CH}_2\text{)}_2\text{-CH(NH}_2\text{)-COOH}$	Мет	Met, M
Лизин**	$\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH(NH}_2\text{)-COOH}$	Лиз	Lys, K
Аргинин***	$\text{NH}_2\text{-C(=NH)-NH-(CH}_2\text{)}_3\text{-CH(NH}_2\text{)-COOH}$	Арг	Arg, R
Аспарагиновая кислота	$\text{COOH-CH}_2\text{-CH(NH}_2\text{)-COOH}$	Асп	Asp, D

Название	Структурная формула*	Обозначение	
		рус- ское	междуна- родное
Аспарагин	$\text{NH}_2\text{-C(=O)-CH}_2\text{-CH(NH}_2\text{)-COOH}$	Асн	Asn, N
Глутаминовая кислота	$\text{HOOC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH(NH}_2\text{)-COOH}$	Глу	Glu, E
Глутамин	$\text{NH}_2\text{-C(=O)-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH(NH}_2\text{)-COOH}$	Глн	Gln, Q
Фенил-аланин**	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-CH(NH}_2\text{)-COOH}$	Фен	Phe, F
Тирозин	$\text{p-HO-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-CH(NH}_2\text{)-COOH}$	Тир	Tyr, Y
Триптофан**		Три	Trp, W
Гистидин***		Гис	His, H
Пролин		Про	Pro, P

* Боковые радикалы R выделены жирным шрифтом.

** Незаменимые аминокислоты.

*** Условно незаменимые аминокислоты.

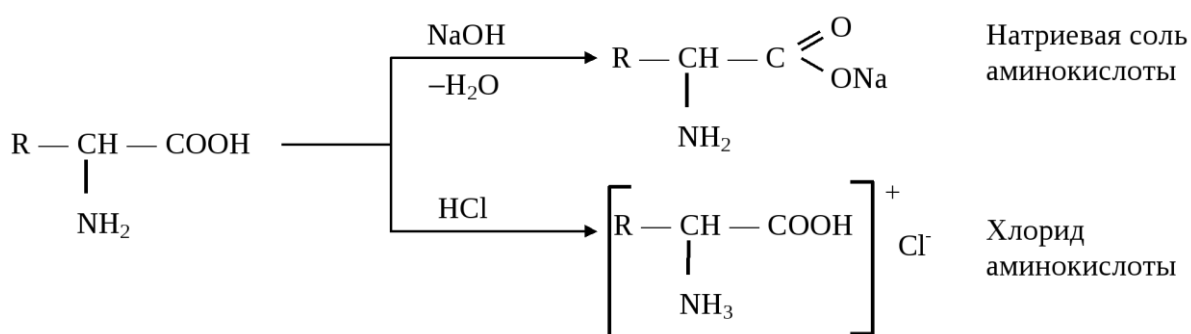
Таким образом, известно 20 протеиногенных аминокислот, 19 из которых имеют общую формулу, включающую карбоксильную группу, аминогруппу, асимметрический атом углерода, водород и боковой радикал R. Двадцатая аминокислота (пролин), по существу, является иминокислотой и представляет собой пятичленный гетероцикл. Определяет аминокислоту строение бокового радикала R, поскольку остальная часть молекулы для всех протеиногенных аминокислот совершенно одинакова. На этом основана классификация аминокислот по строению бокового радикала R (табл. 2).

Таблица 2

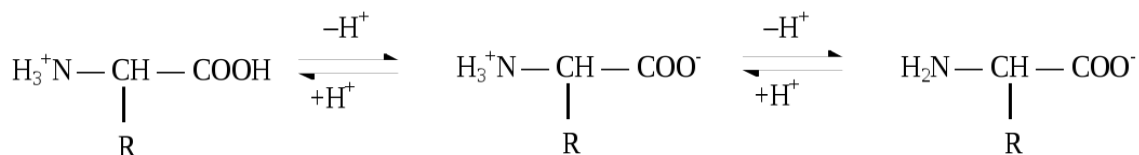
Классификация аминокислот по строению бокового радикала R

Полярность аминокислот	Химический состав	Перечень аминокислот
Неполярные гидрофобные	Моноамино-монокарбоновые	Глицин, лейцин, изолейцин, валин, аланин, фенилаланин
Полярные незаряженные	Моноамино-монокарбоновые	Серин, треонин, тирозин, метионин, цистеин, аспарагин, глутамин
Положительно заряженные (основные)	Диамино-монокарбоновые	Лизин, аргинин, триптофан
Отрицательно заряженные (кислые)	Моноамино-дикарбоновые	Аспарагиновая кислота, глутаминовая кислота

Аминокислоты являются амфотерными соединениями (**амфолитами**): в щелочных средах они образуют соли карбоновых кислот, в кислых – аммонийные соли:



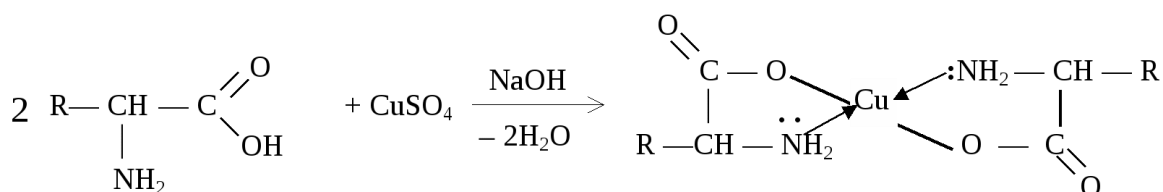
На диссоциацию аминокислот оказывает влияние рН среды. В очень кислых растворах аминогруппа протонирована полностью, а карбоксильная группа практически не ионизирована. В сильнощелочных растворах – наоборот: при значениях рН от 4 до 9 каждая из диссоциирующих групп находится в равновесии со своей неионизированной формой, а обе группы вместе находятся в равновесии с биполярным ионом (цвиттер-ионом). Если сумма зарядов на аминокислоте равна нулю, такое значение рН носит название **изоэлектрической точки** и обозначается **pI** (рис. 4).



Катионная форма	Биполярный ион (цвиттер-ион)	Анионная форма
сильнокислая среда (pH < 5)	$\leftarrow \text{pI} \rightarrow$	сильнощелочная среда (pH > 9)

Рис. 4. Кисотно-основные свойства аминокислоты при различных значениях pH

Еще одним проявлением амфотерности является способность аминокислот образовывать в щелочной среде с сульфатом меди ярко окрашенные растворимые комплексные соединения с ионом меди Cu^{2+} :



Эта реакция лежит в основе биуретового метода качественного и количественного определения белков.

При взаимодействии α -аминогруппы одной аминокислоты с α -карбоксильной группой другой аминокислоты образуются пептидные связи. Так формируется остов молекулы белка. Главная структурная единица белков и пептидов – **пептидная связь** (рис. 5).

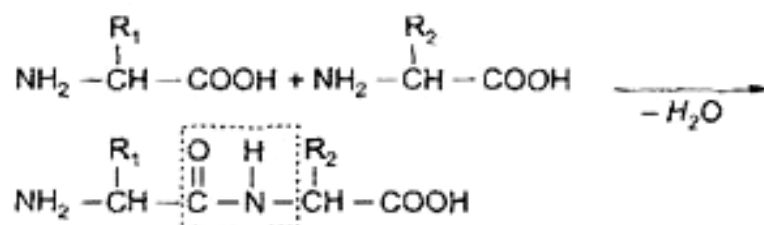


Рис. 5. Схема образования пептидной связи

Пептидная связь имеет плоскостную структуру: атомы С, О и N находятся в sp^2 -гибридизации; у атома N имеется p -орбиталь с неподеленной парой электронов; образуется p - π -сопряженная сис-

тема, приводящая к укорочению связи C–N (0,132 нм). Это вызвано различной электроотрицательностью атомов C, N и O.

Связанные пептидной связью аминокислоты образуют полипептидную цепь. Вокруг пептидной связи вращение невозможно, все четыре атома лежат в одной плоскости, т.е. компланарны. Вращение же других связей вокруг полипептидного остова достаточно свободно. Пептидная связь имеет преимущественно *транс*-конфигурацию относительно плоскости пептидной связи. Строение пептидной связи проявляется в формировании вторичной и третичной структуры белка.

Пептидная связь устойчива при температурах ниже 40 °C в нейтральной среде, при более высоких температурах в кислой или щелочной среде пептидная связь может гидролизироваться.

1.2. Пептиды

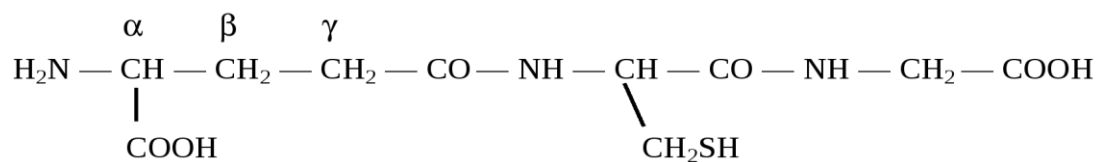
Пептиды – природные или синтетические соединения, молекулы которых построены из остатков α-аминокислот, соединенных пептидными (амидными) связями. Пептиды содержатся в составе биологических тканей наряду с белками. Пептиды могут содержать непротеиногенные аминокислоты, аминокислоты D-ряда.

По числу аминокислотных остатков, входящих в молекулы пептидов, различают дипептиды, трипептиды, тетрапептиды и т.д. Пептиды, содержащие до десяти аминокислотных остатков, называются **олигопептидами**, содержащие более десяти аминокислотных остатков – **полипептидами**.

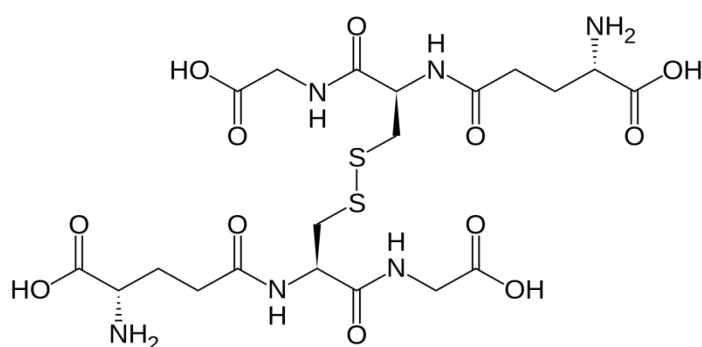
Название пептида образуется из названий входящих в его состав аминокислотных остатков, перечисляемых последовательно начиная с N-концевого. При этом используют тривиальные названия аминокислот, в которых суффикс «ин» заменяется на «ил». Исключение составляет C-концевой остаток, название которого совпадает с названием соответствующей аминокислоты. Все аминокислотные остатки, входящие в пептиды, нумеруются начиная с N-конца. Для записи первичной структуры пептида (аминокислотной последовательности) широко используют трех- и однобуквенные обозначения аминокислотных остатков (табл. 3). Например, пентапептид Pro-Ser-Phe-Tyr-Gly – это пролил-серил-фенилаланил-тирозил-глицин (в однобуквенном обозначении: PSFYG).

Многие пептиды обладают специфическим действием и высокой биологической активностью.

Глутатион – трипептид γ -глутамилцистеинилглицин – содержится во всех животных, растительных и бактериальных клетках (рис. 6):



Глутатион
(А)

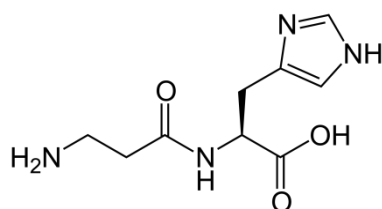


(Б)

Рис. 6. Восстановленная (А) и окисленная (Б) формы глутатиона

Глутатион является активатором тиоловых ферментов. Входит в систему антиоксидантной защиты клетки благодаря возможности существования в восстановленной (А) и окисленной (Б) формах.

Карнозин – дипептид β -аланил-L-гистидин обнаружен в высоких концентрациях в мышцах и тканях мозга:



Активность карнозина проявляется в удалении сильных окислителей – активных форм кислорода и ненасыщенных альдегидов, образующихся из суперокисленных жирных кислот клеточных мем-

бран. По современным представлениям, дипептид препятствует повреждению клеток в результате окислительного стресса.

К пептидам относятся эндорфины и энкефалины коры головного мозга, гормоны задней доли гипофиза – окситоцин и вазопрессин, группа регуляторных пептидов желудочно-кишечного тракта – секретины и гастрины, антибиотик грамицидин, токсин грибов фаллоидин.

1.3. Белки

1.3.1. Элементный состав и молекулярная масса белков

Белки обязательно содержат пять элементов: азот, углерод, кислород, водород и серу. Содержание элементов в разных белках колеблется в следующих пределах: углерода – 51–55 %; кислорода – 21,5–23,5 %; водорода – 6–7 %; азота – 15–17,6 %; серы – 0,3–2,5 %. Отличие в содержании серы объясняется тем, что она входит в состав серосодержащих аминокислот (метионин, цистеин), наличие которых в разных белках различно.

Среднюю величину содержания азота в белках (16 %) используют для расчета поступления белков с пищей и определения расхода белков организмом. Суммарное поступление азота с пищей или величину его выведения из организма в составе азотсодержащих конечных продуктов обмена можно также определить, вычислив количественное поступление или расход белка организмом. Для этого азот пищи или конечных продуктов обмена умножают на коэффициент 6,25 ($100/16 = 6,25$). Например, 15 г азота конечных продуктов обмена соответствует 93,75 г белка.

В состав некоторых белков входят фосфор, железо, медь, цинк, йод и некоторые другие элементы.

1.3.2. Структурная организация белковой молекулы

Молекулярная масса белков колеблется от 6000 (нижний предел) до 1000000 и выше в зависимости от количества отдельных полипептидных цепей в составе единой молекулярной структуры белка. Такие полипептидные цепи называются субъединицами. Их молекулярная масса варьирует в широких пределах: от 6000 до 100000 и более.

Для выражения молекулярной массы белков используют также специальную единицу – дальтон. Дальтон (D) – единица массы, практически равная массе атома водорода (т.е. 1,0000 по шкале атомных масс). Терминами «дальтон» и «молекулярная масса» пользуются как взаимозаменяемыми: например, белок в 20000 дальтон имеет молекулярную массу 20000. Наименование дано в честь Джона Дальтона, разработавшего атомарную теорию строения материи. Килодальтон (кDa) – единица массы, равная 1000 дальтон. Масса большинства белков лежит в пределах от 10 до 100 кDa.

Белки имеют сложную структурную организацию, включающую четыре уровня.

Первичная структура белка – состав и последовательность аминокислотных остатков полипептидной цепи молекулы. Состав цепи определяется боковыми группами аминокислот (R), окружающими остов молекулы (рис. 7):

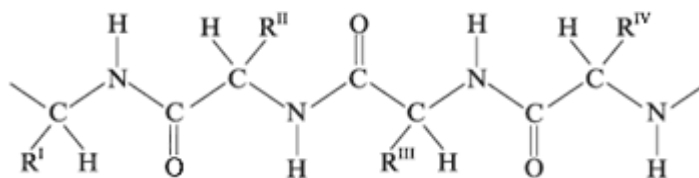


Рис. 7. Первичная структура белка

Полипептидная цепь имеет определенное направление. Изображение последовательности аминокислот в цепи начинается с N-концевой аминокислоты (N-конец пептидной цепи) и завершается свободной α -карбоксильной группой С-концевой аминокислоты (С-конец пептидной цепи). С N-конца начинается нумерация аминокислотных остатков (рис. 8):

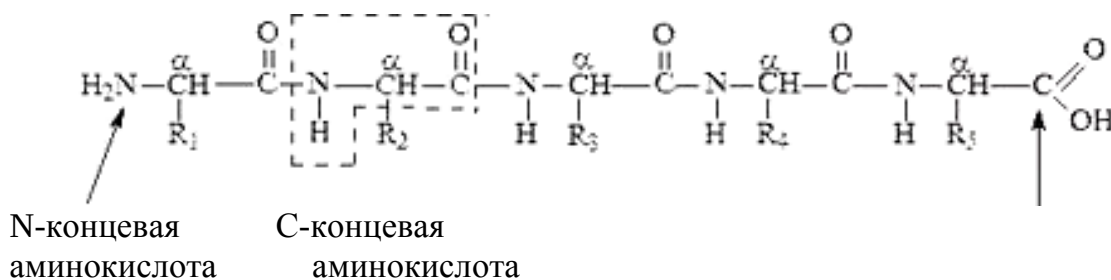


Рис. 8. Направленность пептидной цепи трипептида

Для определения С-концевой аминокислоты часто используют ферментативные методы.

Последовательность аминокислот в белке уникальна и детерминируется генами. Небольшие изменения первичной структуры могут серьезно изменять свойства белка. В природных белках варьируются длина и состав цепи. Потенциально возможное число таких структур практически неограниченно. Из 20 аминокислот можно построить 20^{15} вариантов пептидных последовательностей, содержащих 15 аминокислотных остатков.

Первичная структура белка обуславливает уникальность пространственной организации белковой молекулы.

Вторичная структура белка определяет возможные формы расположения полипептидной цепи в пространстве в виде α -спирали или β -складчатой структуры. Основную роль в поддержании вторичной структуры играют водородные связи, возникающие между C=O и NH-группами остова пептидной цепи (рис. 9).

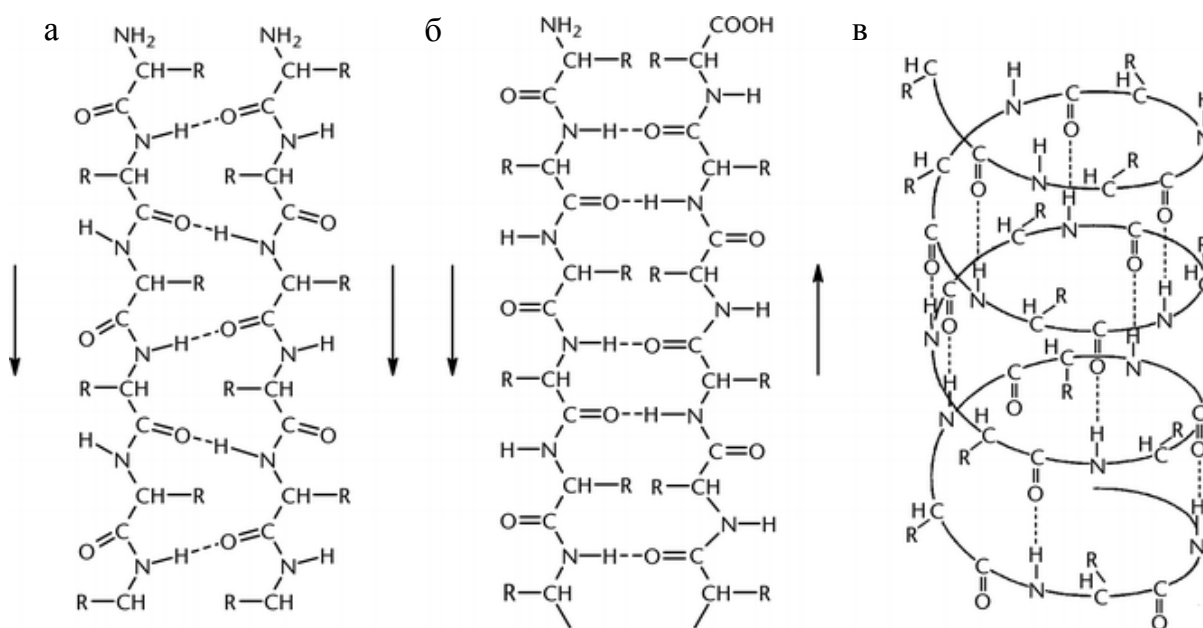


Рис. 9. Элементы вторичной структуры белка:

а – параллельная; б – антипараллельная; в – β -структура, правая α -спираль

Наиболее распространенным элементом вторичной структуры является правая **α -спираль** (рис. 9, в). Образование α -спирали происходит по часовой стрелке (правый ход спирали), так как природные белки состоят из L-аминокислот. На каждый виток приходится 3,6 аминокис-

лотного остатка (шаг винта), минимальное расстояние между двумя эквивалентными точками составляет 0,54 нм. α -Спираль стабилизируется водородными связями между NH-группой одного остатка аминокислоты и CO-группой четвертого от нее остатка. Таким образом, в протяженных спиральных участках каждый аминокислотный остаток принимает участие в формировании двух водородных связей. Спиральное расположение остова образует подобие цилиндра, причем боковые радикалы аминокислотных остатков оказываются на наружной поверхности, обеспечивая ее гидрофобную или гидрофильную природу.

α -Спираль встречается в белках очень часто: кератин волос и шерсти – полностью спиральный белок, в гемоглобине и миоглобине содержание α -спирали 75 %. В то же время есть белки, в которых содержание α -спиральных участков невелико. Так, в ферменте рибонуклеазе доля α -спирали составляет 17 %.

Другая форма спирали присутствует в коллагене – важнейшем компоненте соединительных тканей. Это левая спираль коллагена с шагом 0,96 нм, имеющая 3,3 аминокислотных остатка в каждом витке. Спираль коллагена более пологая, и в отличие от α -спирали образование водородных мостиков здесь невозможно. Структура коллагена стабилизирована за счет скручивания левых спиралей трех пептидных цепей в правую тройную спираль (рис. 10).

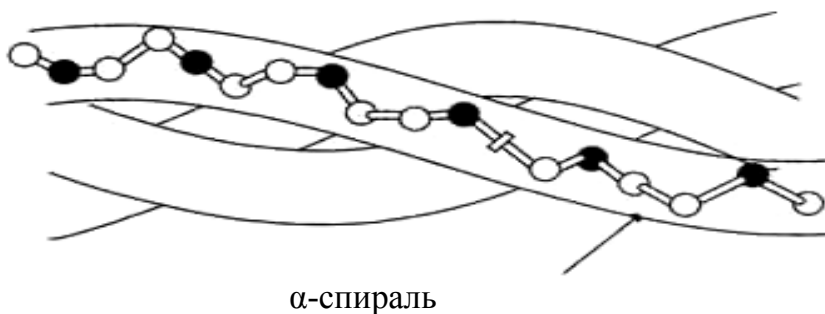


Рис. 10. Схема структуры коллагена

В отличие от α -спирали участки **β -складчатой структуры** почти полностью вытянуты и могут располагаться как параллельно (рис. 9, а), так и антипараллельно (рис. 9, б). β -Структура стабилизируется межцепочечными водородными связями между соседними участками одной и той же полипептидной цепи. Водородные связи слабые (энергия водородной связи 5–10 ккал/моль, в то время как,

например, энергия ковалентной связи О–Н равна 109 ккал/моль). Однако большое количество водородных связей обеспечивает стабильность белковой молекулы (кумулятивный эффект).

В полипептидных цепях, кроме регулярных структур, есть и **нерегулярные** вторичные структуры. Однако конформация этих участков также строго обусловлена первичной аминокислотной последовательностью, т.е. структура биологически активного белка строго упорядочена и не является хаотичной.

Третичная структура белка – форма белковой молекулы в трехмерном пространстве. Третичная структура белка определяет общее расположение полипептидной цепи в пространстве в относительно компактную систему, в которой элементы вторичной структуры взаимодействуют между собой и с участками неупорядоченной структуры, образуя глобулу – **глобулярные** белки (рис. 11) или вытянутое волокно – **фибриллярные** белки (рис. 12).

На рисунках участки альфа-спирализованной полипептидной цепи принято обозначать в виде цилиндров (или в виде спиралей), а участки β -структур – в виде стрелок.

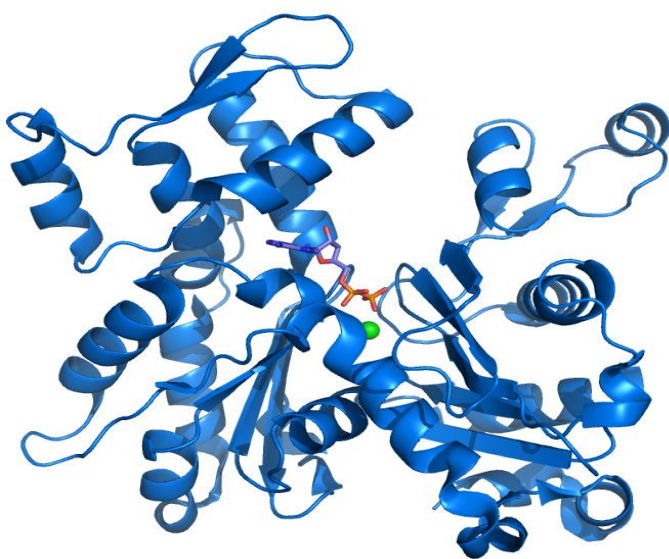


Рис. 11. Схема глобулярной пространственной структуры



Рис. 12. Схема фибриллярной пространственной структуры

Третичная структура возникает в результате самоорганизации полипептидной цепи.

Существует несколько видов стабилизирующих взаимодействий между боковыми функциональными R-группами аминокислот, в ос-

новном нековалентного характера: электростатические силы притяжения между R-группами, несущими противоположно заряженные ионные группы (ионные связи); гидрофобные взаимодействия между неполярными (гидрофобными) R-группами; дисульфидные связи, образующиеся при сближении двух молекул цистеина с последующим окислением и образованием дисульфидного мостика (рис. 13).

Четвертичная структура характерна для белков с молекулярной массой более 60 000 D, построенных из двух или более полипептидных цепей (субъединиц, протомеров). Субъединицы могут быть как одинаковыми, так и разными, их взаимодействие осуществляется с высокой специфичностью. Практически все белки-ферменты имеют четвертичную структуру и состоят, как правило, из четного числа протомеров (двух, четырех, шести, восьми).

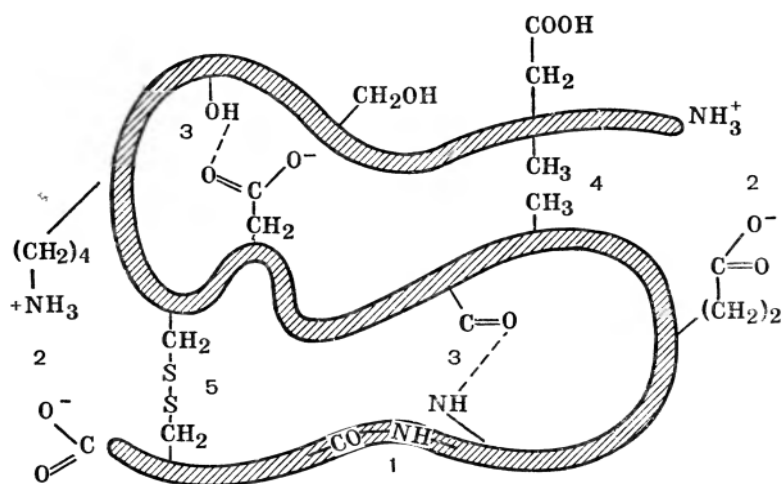


Рис. 13. Схема связей, стабилизирующих третичную структуру молекулы белка:
1 – ковалентная пептидная связь; 2 – электростатическое взаимодействие между ионизированными карбоксильной и аминогруппой боковых радикалов;
3 – водородная связь; 4 – гидрофобное взаимодействие; 5 – дисульфидный мостик (ковалентная связь между боковыми тиольными группами цистеина)

При этом каждая полипептидная цепь (субъединица) сохраняет присущую ей первичную, вторичную и третичную структуру. Такая молекула представляет собой единое целое и выполняет биологическую функцию, не свойственную каждой субъединице в отдельности.

Четвертичная структура белка закрепляется с помощью ионных, водородных и ван-дер-ваальсовых сил между контактными по-

верхностями субъединиц, благодаря чему ошибки при формировании четвертичной структуры белков исключены.

Таким образом, в первичной структуре пептидной последовательности закодированы два уровня: 1) трехмерная структура отдельных полипептидных цепей и 2) четвертичная структура всей многокомпонентной молекулы, так как каждая субъединица содержит специфические участки для контакта с другими субъединицами.

Характерной особенностью белков с четвертичной структурой является их способность к самосборке. Легко, например, происходит самосборка гемоглобина из смеси α - и β -цепей. Четыре полипептидные цепи гемоглобина ассоциированы в тетраэдрическую структуру и образуют сферическую молекулу (рис. 14).

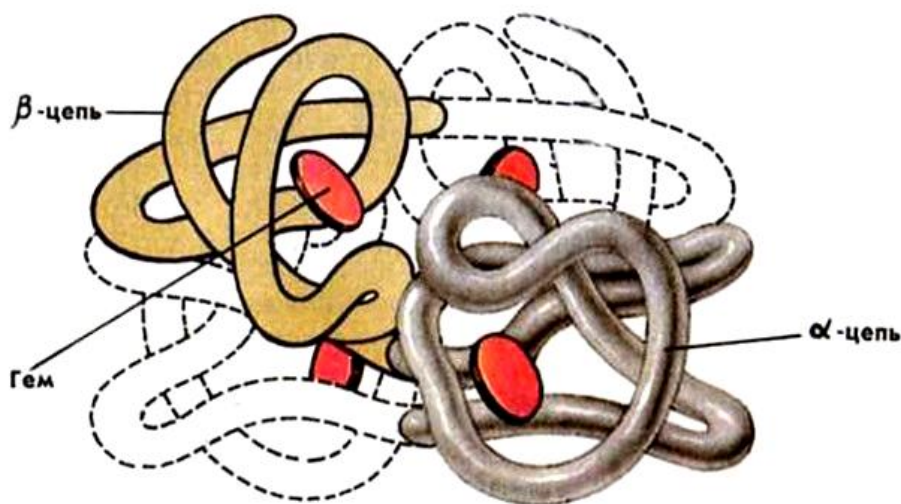


Рис. 14. Схема четвертичной структуры молекулы гемоглобина, состоящей из четырех попарно одинаковых субъединиц (двух α -цепей и двух β -цепей), каждая из которых содержит гем

Преобладающая форма гемоглобина у взрослых людей — гемоглобин А — имеет две пары полипептидных цепей (α -цепей, каждая из которых состоит из 141 аминокислотного остатка, и β -цепей — по 146 остатков в каждой). Каждая из α -цепей контактирует с двумя β -цепями, в то время как между двумя α -цепями или между двумя β -цепями взаимодействие почти отсутствует. Гемы занимают гидрофобные полости внутри свернутых полипептидных цепей.

Каждый из четырех гемов гемоглобина содержит Fe^{2+} и способен присоединить одну молекулу кислорода. Кислородсодержащая

форма гемоглобина называется оксигемоглобином, а форма, не содержащая кислорода, – дезоксигемоглобином. Когда дезоксигемоглобин поглощает кислород, в его трехмерной структуре происходит ряд структурных изменений. Окисление Fe^{2+} до Fe^{3+} приводит к образованию неактивной формы гемоглобина – метгемоглобина, который неспособен присоединять молекулярный кислород. Сродство гемоглобина к окиси углерода больше, чем к кислороду; следовательно, СО может вытеснять кислород из оксигемоглобина. Образующийся карбоксигемоглобин неспособен служить переносчиком кислорода, и поэтому окись углерода является эффективным ядом.

Способность обратимо образовывать комплексы с кислородом обуславливает жизненно важную роль гемоглобина как переносчика кислорода у животных.

1.3.3. Денатурация и ренатурация белков

Одно из фундаментальных свойств белка – способность к денатурации. **Денатурация** – это нарушение нативной (природной) структуры белка, вызываемое действием физических и химических факторов и приводящее к изменению физико-химических свойств и утрате биологических функций – структурной, транспортной, каталитической и др. (рис. 15).

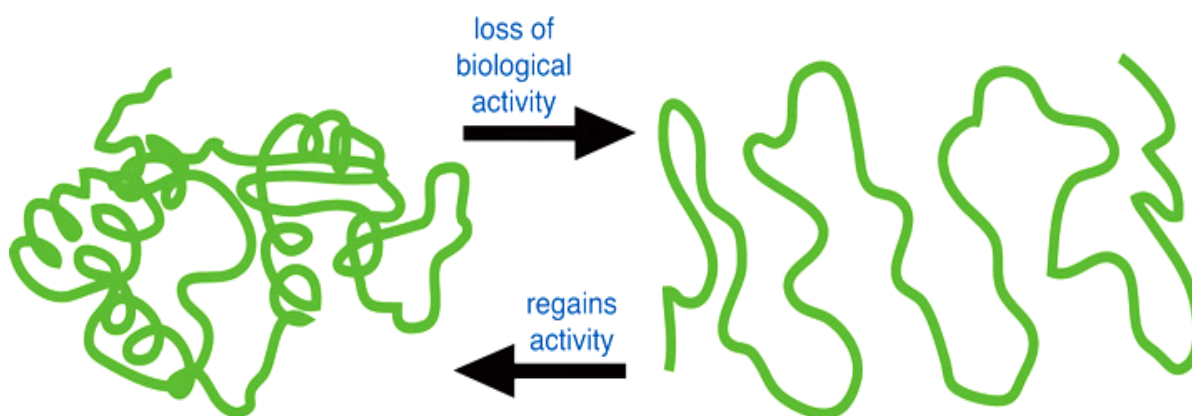


Рис. 15. Денатурация и ренатурация белковой молекулы

Первичная структура денатурированных белков не изменяется, но пептидные связи становятся более доступными действию протео-

литических ферментов. В сложных белках при денатурации ослабляются связи с простетическими группами. Денатурированные белки хуже растворяются в воде, чем нативные.

Денатурация вызывается высокими температурами – нагреванием раствора белка до 60–80 °С, действием низких и высоких значений pH, интенсивным перемешиванием растворов белка или встряхиванием, действием поверхностно-активных полярных веществ – мочевины, гуанидинхлорида, меркаптоэтанола.

Из физических факторов денатурирующее действие на белковую молекулу оказывают: высокое давление, излучения различной частоты и природы: α -, β -, γ -излучения, токи высокой частоты, ультразвук и др.

Механизм денатурирующего действия высоких температур и интенсивного встряхивания очевиден. Низкие значения pH превращают анионы $-\text{COO}^-$ белка в недиссоциированные карбоксильные группы $-\text{COOH}$, а высокие значения pH превращают аммонийные группы $-\text{NH}_3^+$ в аминогруппы $-\text{NH}_2$, поэтому ион-ионные взаимодействия в белковой молекуле нарушаются. Полярные денатурирующие агенты образуют новые для молекулы белка водородные и ионные связи с амидо- и карбонильными группами пептидной цепи и некоторыми группами боковых радикалов (R-групп) аминокислот, подменяя их собственные (нативные) внутримолекулярные связи в белковой молекуле. В результате этих взаимодействий вторичная и третичная структуры белка изменяются.

При денатурации, кроме потерь биологической активности, возникают потери или снижаются растворимость белка и его водопоглотительная способность, происходит изменение вязкости растворов белка, а также механических свойств белоксодержащих продуктов.

Денатурация белков имеет большое значение во многих технологических процессах пищевой промышленности: при выпечке хлеба, сушке макарон, овощей, зерна и семян, отжиме растительного масла на прессах, консервировании, кулинарной обработке пищевых продуктов и ряде других. Под влиянием денатурации белки пищевых продуктов приобретают большую доступность действию протеолитических ферментов, возрастает реакционная способность химических групп, входящих в состав белковой молекулы, изменяется форма белковой молекулы: она «разрыхляется» или становится более компактной в зависимости от условий денатурации, гидрофобность белка растет.

1.3.4. Классификация белков

Несмотря на прогресс в изучении структуры и свойств белков в настоящее время не существует строгой номенклатуры и научной классификации белков. Названия белкам чаще всего дают, принимая во внимание источник выделения белка, или растворимость, форму молекулы, аминокислотный состав и т.д. В зависимости от положенного в основу классификации признака выделяют группы белков. В основе имеющихся классификаций обычно лежит один признак.

Белки классифицируют:

- по форме молекул (глобулярные или фибриллярные);
- по молекулярной массе (низкомолекулярные, высокомолекулярные и др.);
- по химическому строению (простые и сложные по наличию или отсутствию небелковой части);
- по выполняемым функциям (транспортные, защитные, структурные белки и др.);
- по локализации в клетке (ядерные, цитоплазматические, лизосомальные и др.);
- по локализации в организме (белки крови, печени, сердца и др.);
- по пищевым источникам;
- по сходным участкам первичной структуры и родственными функциям (семейства белков).

Рассмотрим некоторые из перечисленных классификаций. Классификация по форме молекул кратко изложена при обсуждении третичной структуры белков. Классификация по степени сложности подразделяет природные белки на два больших класса – простые и сложные.

Классификация по степени сложности

Природные белки подразделяются на два больших класса – простые и сложные.

Простые белки гидролизуются кислотами или щелочами до аминокислот и не образуют при гидролизе других органических и неорганических соединений. Они состоят только из остатков

α -аминокислот. Следует отметить, что исследования последних лет установили неточность этого утверждения: в ряде случаев белки, которые отнесены к простым, содержат углеводные остатки. Однако обнаруженные изменения не влияют на свойства, приведенные ниже.

Простые белки классифицируют по отношению к некоторым условно выбранным растворителям на несколько групп.

Альбумины – белки, которые растворяются в воде. К этим белкам относятся белок куриного яйца, белки зародыша семян злаковых (однодольных) растений, белки семян двудольных растений. Из водных растворов эти белки хорошо высаливаются, а при кипячении – денатурируют.

Глобулины – белки, растворимые в солях. Обычно для их экстракции применяют 10 %-й раствор NaCl. Многие альбумины и глобулины обладают ферментативными свойствами.

Проламины – белки, которые растворяются в 60–80 %-м растворе этилового спирта. Название «проламины» они получили вследствие того, что в их состав входит большое количество аминокислоты пролина.

Глютелины – белки, которые извлекаются из растительных тканей разбавленными растворами щелочей (0,2 %-й NaOH).

Проламины и глютелины составляют основную массу **клейковины** пшеницы. Качество клейковины, а следовательно, и муки зависит от количества и соотношения глиадина и глютеина.

Кроме этих четырех групп, к простым белкам относят протамины и гистоны, обладающие специфическими свойствами.

Протамины – это белки небольшой молекулярной массы, состоящие на 80 % из основных аминокислот и не содержащие серы. Эти белки обнаружены только в сперме (молоках) рыб. По величине молекул протамины – самые малые белки. Основные свойства протаминов объясняются преобладающим присутствием аргинина.

Гистоны – низкомолекулярные белки основного характера, содержатся в хромосомах клеточных ядер и играют важную роль в образовании структуры хроматина. Они локализованы в ядре клетки, рибосомах и митохондриях растений, где играют роль структурных элементов этих органоидов.

Сложные белки (холопротеины), кроме аминокислотных остатков полипептидных цепей белковой части молекулы (**апопротеин**), содержат также небелковую (**простетическую**) группу (табл. 3). Свя-

зи между полипептидными цепями белка и простетической группой могут быть ковалентными и нековалентными.

Сложный белок может диссоциировать в следующую структуру:



Таблица 3

Простетические группы сложных белков

Простетическая группа	Сложный белок	
	Групповое название	Примеры
Атомы (ионы) металлов	Металлопротеины	Ферритин, цитохром
Фосфатные группы	Фосфопротеины	Казеин
Гем	Хромопротеины	Миоглобин, гемоглобин
Моно- или олигосахариды	Гликопротеины	Рецепторные белки
Триацилглицеролы	Липопротеины	Липопротеины крови
ДНК, РНК	Нуклеопротеины	Рибосомы, хроматин

Простетическая группа может быть представлена химическими веществами различной природы. Среди сложных белков липопротеины и нуклеопротеины различаются очень высокой сложностью строения, образуя в живой клетке надмолекулярные структуры, специфическая организация которых обусловлена биохимическими процессами, протекающими с участием этих белков.

Классификация по функциям

Классификация по функциям выделяет следующие группы белков.

Ферменты – белки, обладающие каталитической активностью. Почти все химические реакции, протекающие в клетке, катализируются ферментами.

Транспортные белки специфически связывают и переносят те или другие молекулы и ионы через мембраны клеток. Например, гемоглобин, содержащийся в эритроцитах, при прохождении крови через легкие связывает кислород и доставляет его к периферическим тканям,

где кислород высвобождается и используется для окисления компонентов пищи – процесса, в ходе которого производится энергия.

Запасные белки предназначены для потребления зародышами растений и животных на первых стадиях их развития. Примерами таких белков служат белки семян пшеницы, кукурузы и риса, яичный альбумин – основной компонент яичного белка, и казеин, главный белок молока.

Сократительные и двигательные белки обеспечивают клетку или организм способностью сокращаться, изменять форму и передвигаться. Актин и миозин представляют собой фибриллярные белки, функционирующие в сократительной системе скелетной мышцы. Тубулин – важный элемент цитоскелета – ресничек и жгутиков, при помощи которых клетки передвигаются. Длинные клетки нервной системы животных также содержат тубулин.

Структурные белки образуют волокна, выполняющие опорную или защитную функцию, скрепляющие биологические структуры организмов и придающие им прочность. Главным компонентом хрящей и сухожилий является фибриллярный белок коллаген, имеющий очень высокую прочность на разрыв. Связки содержат эластин – структурный белок, способный растягиваться в двух измерениях. Волосы, ногти и перья состоят почти исключительно из прочного нерастворимого белка кератина. Главным компонентом шелковых нитей и паутины служит фибриллярный белок фиброин.

Защитные белки иммунной системы организма защищают от вторжения других организмов или предохраняют от повреждений. Защитными белками являются иммуноглобулины (антитела), образующиеся у позвоночных и обладающие способностью распознавать чужеродные клетки – проникшие в организм бактерии или вирусы или клетки самого организма, переродившиеся в раковые, а также чужеродные для организма белки, и прочно связываться с ними.

Фибриноген и тромбин – белки, участвующие в процессе свертывания крови; они предохраняют организм от потери крови при повреждении сосудистой системы. Белки змеиного яда, бактериальные токсины и токсичные белки растений, например, рицин, вероятно, также в определенном смысле можно отнести к защитным белкам.

Регуляторные белки участвуют в гормональной регуляции процессов метаболизма в клетке. Например, инсулин регулирует обмен глюкозы; паратериоидный гормон регулирует транспорт ионов

кальция и фосфатов и др. Регуляторные белки-репрессоры регулируют биосинтез ферментов в бактериальных клетках.

Имеется много других белков, функции которых уникальны, что затрудняет их классификацию. Так, например, монеллин – белок, содержащийся в одном из африканских растений, имеет очень сладкий вкус. Он стал предметом изучения как заменитель сахара. Плазма крови некоторых антарктических рыб содержит белки со свойствами антифриза, предохраняющие кровь этих рыб от замерзания.

Классификация по пищевым источникам

Пищевая химия делит белки на полноценные (сбалансированные и несбалансированные) и неполноценные по содержанию эссенциальных факторов питания – незаменимых аминокислот. Пищевая химия рассматривает группы белков по пищевым источникам.

Белки семян являются **запасными белками**, они подвергаются гидролизу при прорастании семян и, таким образом, используются для синтеза новых белков развивающегося проростка. Содержание белков в семенах зерновых и зернобобовых культур колеблется в широких пределах (2,5–50 %). Запасные белки составляют до 80 % от общего количества белков. В вегетативных органах растений, сочных ягодах и плодах содержание белков очень мало из-за высокого содержания воды: в семенах оно составляет от 5 до 15 %, а в корнях, листьях, плодах – от 70 до 95 %. Массовая доля белков в расчете на сухое вещество вегетативных органов растения колеблется от 30 до 40 %.

Белки мяса в биологическом отношении неодинаковы. Содержание белков в мясе 11–21 %. Наиболее ценны белки мышечной ткани – миозин, актин и миоген, включающие все аминокислоты, необходимые человеческому организму для синтеза белков его тканей. Белки соединительных тканей (коллаген и эластин) относятся к неполноценным белкам. Коллагены содержат около 35 % остатков глицина и примерно 11 % остатков аланина. Коллаген содержит также большое количество пролина и оксипролина, на долю которых в сумме приходится 21 %. При частичном гидролизе коллаген превращается в желатин – растворимую и перевариваемую смесь полипептидов.

К **белкам молока** относятся казеин, альбумин и глобулин. Количество белков в молоке колеблется от 2,8 до 4 %, причем казеин составляет около 82 % общего количества белков, альбумин – 12 % и глобулин – 6 %. Белки молока полноценны. Казеин принадлежит к фосфо-

протеинам и отличается от других белков молока тем, что содержит в своей молекуле фосфор. В молоке казеин находится в соединении с кальциевыми солями, образуя казеин-фосфат-кальциевый комплекс. Альбумин относится к полноценным белкам. В молоке альбумина мало: 0,4–0,6 %. Глобулин содержится в молоке в небольшом количестве (до 0,2 %). Он имеет очень важное значение для новорожденных, так как обладает сильными бактерицидными свойствами и повышает резистентность организма.

*Классификация по сходным участкам первичной структуры
и родственным функциям*

Семейства родственных белков образовались, по-видимому, в ходе эволюции в пределах одного биологического вида. Частичные изменения первичной структуры при сохранении в молекулах белков гомологичных последовательностей аминокислот могут приводить к возникновению разных белков, выполняющих родственные функции. Гомологичными называют последовательности, имеющие много сходных черт. Они содержат во многих положениях одни и те же аминокислоты, называемые инвариантными, а в некоторых положениях могут находиться разные, но близкие по физико-химическим свойствам аминокислотные остатки.

Эти белки имеют поразительно схожие конформации: количество и взаиморасположение α -спиралей и/или β -структур, большинство поворотов и изгибов полипептидных цепей сходно или идентично. Такие белки, имеющие гомологичные участки полипептидной цепи, сходную конформацию и родственные функции, выделяют в **семейства белков**.

Пример семейства родственных белков – семейство миоглобина, куда включены, кроме самого миоглобина, и все виды гемоглобина. К семейству родственных белков относят сериновые протеазы. Это семейство ферментов, которые используют уникально активированный остаток серина, расположенный в активном центре, для связывания и каталитического гидролиза пептидных связей в белковых субстратах.

1.3.5. Свойства белков

Молекулярная масса большинства белков составляет от нескольких десятков до сотен килодальтон (кD). В водной среде белки

образуют растворы, обладающие свойствами и коллоидных и истинных растворов. Как компоненты коллоидных растворов белки не проходят через полупроницаемые мембраны (на этом основан метод очистки белков от низкомолекулярных примесей, который называется диализом) и рассеивают свет (эффект Тиндаля). Растворы белков обладают также свойствами истинных растворов, так как образуются и существуют без внесения дополнительной энергии.

Растворимость большинства белков в воде обусловлена наличием на их поверхности гидрофильных групп (гидроксильных, сульфгидрильных, амидных), принадлежащих к полярным аминокислотам (серин, цистеин, аспарагин, глутамин и др.) и способных связывать воду. Неполярные аминокислоты, обладающие гидрофобными боковыми радикалами (аланин, валин, лейцин, фенилаланин и др.), снижают растворимость белка в воде.

Молекулы белка – заряженные частицы. Суммарный заряд белка определяется соотношением отрицательно и положительно заряженных аминокислот на поверхности белковых молекул, а также величиной рН раствора. Лизин, аргинин и гистидин в нейтральной и кислой среде заряжаются положительно благодаря наличию в их боковых радикалах, соответственно, аминогруппы, гуанидиновой группы и имидазольного кольца (рис. 16, а). Отрицательный заряд могут приобретать в нейтральной и щелочной среде глутаминовая и аспарагиновая кислоты, в боковых радикалах которых содержатся свободные карбоксильные группы (рис. 16, б). Значение рН, при котором суммарный заряд белка является минимально возможным (нулевым), называется **изоэлектрической точкой** (ИЭТ, pI) (рис. 16, в).

В зависимости от аминокислотного состава белки подразделяются на нейтральные (pI 5,0–7,0), кислые (pI < 4,0) и основные (pI > 7,5).

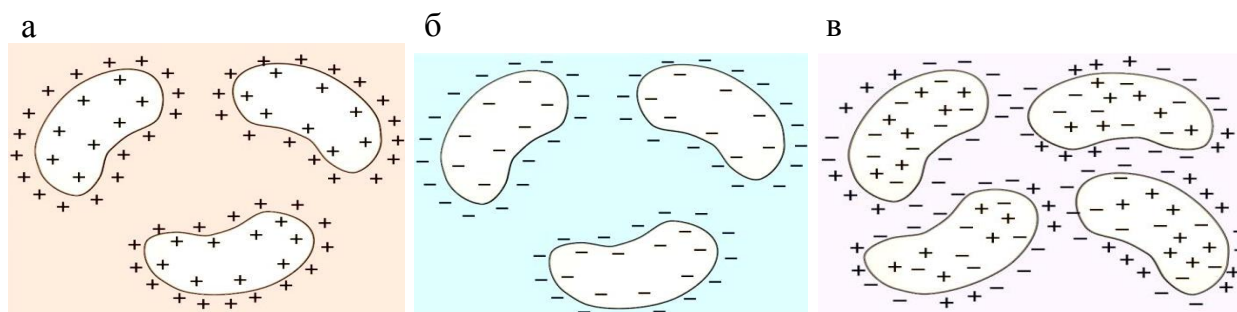


Рис. 16. Заряд белковой молекулы при различных значениях рН:
а – $\text{pH} < \text{pI}$; б – $\text{pH} > \text{pI}$; в – $\text{pH} = \text{pI}$

Способность белков проявлять как кислые, так и основные свойства позволяет отнести их к амфотерным электролитам (**амфолитам**).

В изоэлектрической точке молекула белка электронейтральна, вследствие чего водный раствор белка при pH, равном pI, наименее устойчив и белок легче выпадает в осадок (рис. 17). Это явление применяется для определения изоэлектрической точки белка.

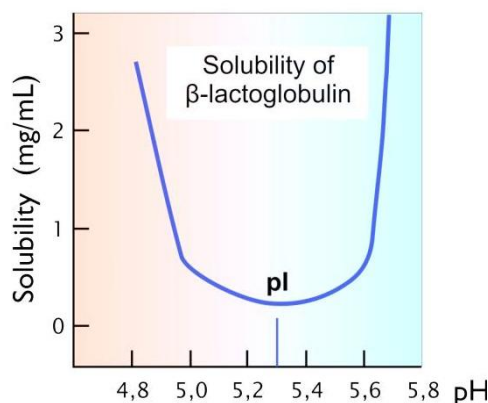


Рис. 17. График зависимости растворимости белка в воде от значения pH раствора

Как заряженные частицы молекулы белка притягивают к себе диполи воды, которые располагаются вокруг белковой молекулы и образуют водную или **гидратную оболочку** (рис. 18).

Величина гидратной оболочки зависит от структуры белка. Например, альбумины более легко связываются с молекулами воды и имеют относительно большую водную оболочку, тогда как глобулины, фибриноген присоединяют воду хуже и гидратная оболочка у них меньше. Таким образом, устойчивость водного раствора белка определяется двумя факторами: наличием заряда белковой молекулы и находящейся вокруг нее водной (гидратной) оболочки. При удалении этих факторов белок выпадает в осадок. Данный процесс может быть обратимым и необратимым.

Так как белки являются полиамфолитами, на основе белков в организме действуют белковые буферные системы.

Обратимое осаждение белков (высаливание) предполагает выпадение белка в осадок под действием определенных веществ, после удаления которых он вновь возвращается в свое исходное (нативное) состояние. Для высаливания белков используют соли щелочных

и щелочно-земельных металлов (наиболее часто в практике используют сульфат натрия и аммония). Эти соли удаляют водную оболочку (вызывают обезвоживание) и снимают заряд. Между величиной водной оболочки белковых молекул и концентрацией солей существует прямая зависимость: чем меньше гидратная оболочка, тем меньше требуется солей. Так, глобулины, имеющие крупные и тяжелые молекулы и небольшую водную оболочку, выпадают в осадок при неполном насыщении раствора солями, а альбумины как более мелкие молекулы, окруженные большой водной оболочкой, – при полном насыщении.

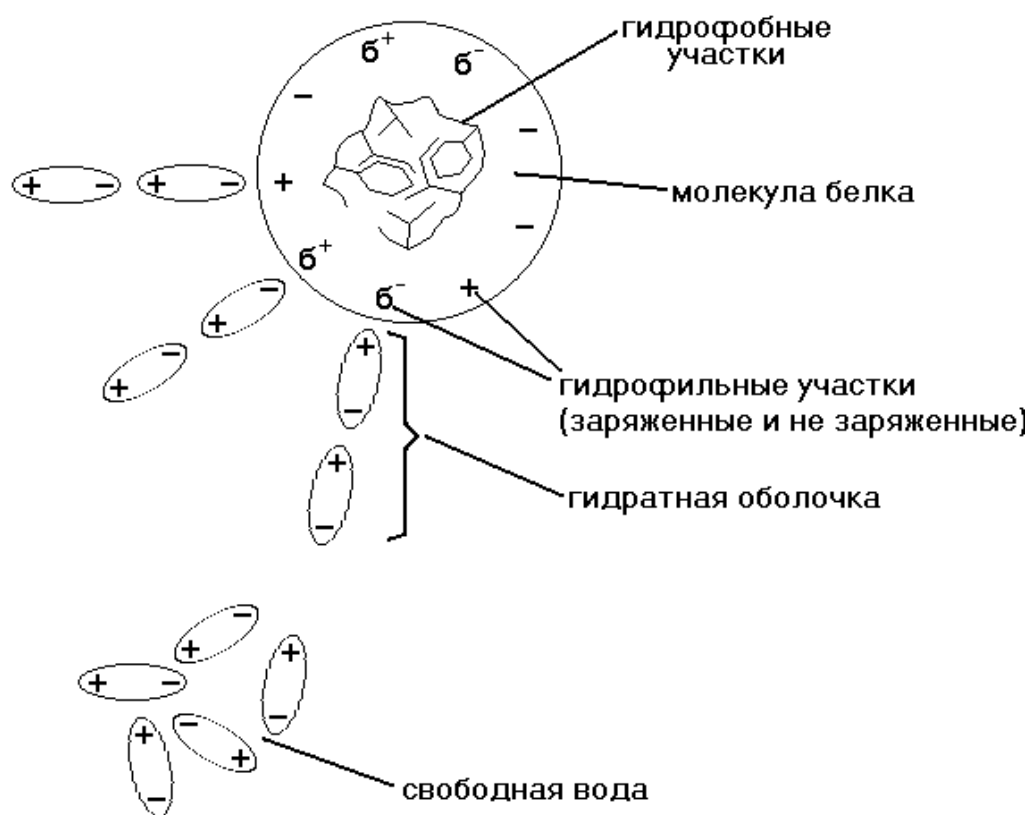


Рис. 18. Образование гидратной оболочки вокруг молекулы белка

Необратимое осаждение связано с глубокими внутримолекулярными изменениями структуры белка, что приводит в потере молекулой белка нативных свойств (растворимости, биологической активности и др.). Денатурация белков происходит в желудке, где имеется сильноокислая среда (рН 0,5–1,5), что способствует расщеплению белков протеолитическими ферментами. Денатурация белков положена в основу лечения отравления тяжелыми металлами, когда боль-

ному вводят *per os* (через рот) молоко или сырые яйца с тем, чтобы металлы, денатурируя белки молока или яиц, адсорбировались на их поверхности и не действовали на белки слизистой оболочки желудка и кишечника, а также не всасывались в кровь.

Благодаря наличию заряда белки подвижны в электрическом поле. Метод исследования белков, основанный на различной скорости движения белковых частиц, различающихся величиной заряда при определенном значении pH, называется **электрофорезом**.

Белки обладают **комплексообразующими свойствами**. Являясь активными полидентатными лигандами, белки образуют комплексные соединения разной устойчивости и выполняют роль ионофоров в организме для многих катионов (Na^+ , K^+). С Mg^{+2} и Ca^{+2} образуют достаточно прочные, а с катионами d-металлов (Fe, Mg, Cu, Mo, Co – «металлы жизни») – прочные комплексы. Особенно прочные комплексы белки образуют с катионами металлов-токсикантов: Pb, Cd, Hg.

Многие ферменты являются комплексами белка с «металлами жизни», при этом именно катион комплексообразователя является активным центром фермента, а фрагмент белковой молекулы выполняет функцию узнавания и активации субстрата.

Все белки при обработке солями меди в щелочной среде образуют хелатный комплекс фиолетового цвета. Это качественная реакция на белки, которая носит название биуретовая реакция (рис. 19).

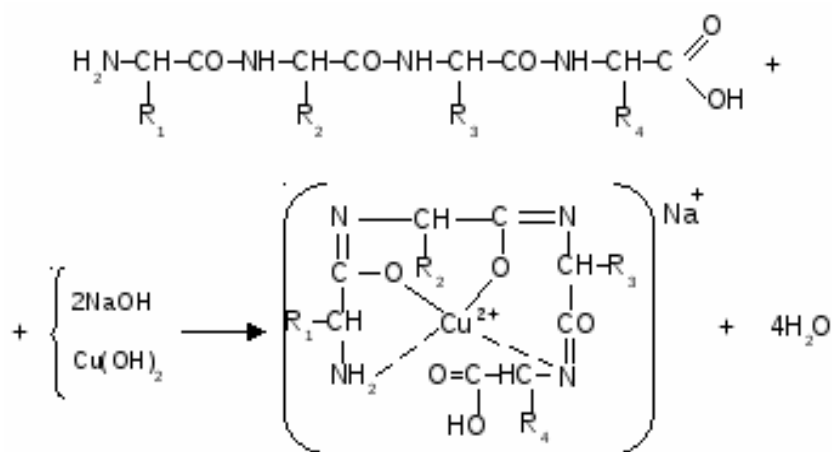


Рис. 19. Образование комплексного соединения белка с катионом меди Cu^{2+}

1.3.6. Биологическая ценность белков

Белок – наиболее важный компонент пищи человека. Жизнедеятельность человека обеспечивается ежедневным потреблением с пищей сбалансированной смеси, содержащей восемь незаменимых аминокислот и две частично заменимые. Нехватка одной незаменимой кислоты приводит к неполному усвоению других.

Биологическая ценность белка по аминокислотному составу может быть оценена при сравнении его с аминокислотным составом эталонного белка. Наиболее широко используется метод Х. Митчела и Р. Блока, в соответствии с которым рассчитывается показатель **аминокислотного сора** (а.с.). Скор выражают в процентах или безразмерной величиной, представляющей собой отношение содержания незаменимой аминокислоты в исследуемом белке к ее количеству в эталонном белке. Аминокислота, скор которой имеет самое низкое значение, называется первой лимитирующей аминокислотой. Значение сора этой аминокислоты определяет биологическую ценность белка.

Для взрослого человека в качестве эталонного белка применяют аминокислотную шкалу Комитета ФАО/ВОЗ (табл. 4).

Таблица 4

**Рекомендуемый аминокислотный состав эталонного белка
(шкала Комитета ФАО/ВОЗ)**

Незаменимая аминокислота	Содержание в 1 г идеального белка (мг)
Лейцин	70
Изолейцин	40
Лизин	55
Валин	50
Треонин	40
Триптофан	10
Метионин+цистеин	35
Фенилаланин+тирозин	60

Животные белки являются полноценными, их аминокислотный состав близок к таковому у человека. Большинство растительных белков содержат недостаточное количество одной или нескольких незаменимых аминокислот. Так, например, белки злаковых культур

неполноценны по лизину, метионину, треонину. В белке ряда бобовых не хватает метионина и цистина.

Наряду с аминокислотным составом биологическая ценность белков определяется и степенью их усвоения. Животные и растительные белки усваиваются организмом неодинаково. Если белки молока, молочных продуктов, яиц усваиваются на 96 %, мяса и рыбы – на 93–95 %, то белки хлеба – на 62–86 %, овощей – на 80 %, картофеля и некоторых бобовых – на 70 %. На степень усвоения организмом белков оказывает влияние технология получения пищевых продуктов и их кулинарная обработка.

Суточная потребность взрослого человека в белке разного вида около 1–1,5 г на 1 кг массы тела, т. е. примерно 75–100 г. Доля животных белков должна составлять приблизительно 55 % от общего количества.

Вопросы и задания для самопроверки

1. Опишите строение протеиногенных аминокислот.
2. Приведите уравнения реакций, подтверждающих амфотерные свойства природных аминокислот.
3. Приведите классификации природных аминокислот по строению бокового радикала.
4. Что означает изоэлектрическая точка аминокислоты?
5. Перечислите и напишите формулы заменимых аминокислот.
6. Перечислите и напишите формулы незаменимых аминокислот.
7. В чем состоит биологическая ценность белков?
8. Опишите следующие физико-химические свойства белков: молекулярная масса, растворимость, термолабильность,
9. В чем причина амфотерности белковых молекул?
10. Какие методы осаждения белков из растворов Вам известны?
11. От чего зависит заряд белковых молекул?
12. Что определяет значение изоэлектрической точки белков?
13. Напишите схему пептидной связи и укажите ее свойства.
14. Дайте определение первичной структуры белков. Опишите ее биологическое значение.
15. Дайте определение вторичной структуры белков. Какие элементы вторичной структуры Вам известны?

16. Изобразите химические связи, стабилизирующие вторичную структуру.
17. Нарисуйте схемы α - и β -структур белковой молекулы.
18. Дайте определение третичной структуры белков. Опишите ее биологическое значение.
19. Изобразите химические связи, участвующие в формировании третичной структуры.
20. Дайте определение четвертичной структуры белков. Опишите ее биологическое значение.
21. Приведите примеры белков, имеющих четвертичную структуру.
22. В чем состоит явление денатурации белков? Что такое «обратимая» и «необратимая» денатурация?
23. Какие разновидности денатурации имеют практическую ценность?
24. Перечислите условия, вызывающие «обратимую» и «необратимую» денатурацию белков.
25. Какие критерии лежат в основе классификации белков?
26. Приведите характеристику простых белков и их основные группы.
27. Приведите характеристику сложных белков и их основные группы.
28. Опишите условия устойчивости водного раствора белка.
29. Опишите практическое значение обратимого осаждения белков.
30. Приведите примеры проявления комплексообразующих свойств белков.

Задания для самостоятельной работы

Задание 1

1. Определите свойства боковых радикалов R двадцати протеиногенных аминокислот на основании знаний о строении и свойствах органических соединений.
2. Запомните наименования и соответствующие трехбуквенные и однобуквенные обозначения протеиногенных аминокислот.
3. Заполните табл. 5:

Таблица 5

Свойства и номенклатура аминокислот

Свойства бокового радикала R	Перечень и номенклатура аминокислот	
	Названия	Обозначения
Неполярные (гидрофобные)		
Полярные (гидрофильные)		
Образующие Н-связь		
Серосодержащие		
Заряженные отрицательно (при pH 7)		
Заряженные положительно (при pH 7)		
Ароматические		
Алифатические		
Образующие ковалентную дисульфидную связь –S–S–		
Гетероциклические		
Циклическая аминокислота		

Задание 2

1. Напишите структурную и сокращенную формулу пептида в соответствии с предложенной в табл. 6 аминокислотной последовательностью.

2. Укажите С- и N-концевые аминокислоты в заданной аминокислотной последовательности.

3. Дайте характеристику каждой аминокислоте, входящей в состав пептида, в соответствии с классификацией протеиногенных α -аминокислот: а) по строению бокового радикала; б) по отношению к воде. Укажите незаменимые аминокислоты.

Таблица 6

Варианты заданий для самостоятельной работы

№	Аминокислотная последовательность
1	Пролил-валил-аспарагил-тирозил-триптофил-изолейцин
2	Гистидил-аспарагинил- изолейцил-серил-метионил-аргинин
3	Изолейцил-аланил-серил-метионил-аргинил-аспарагин
4	Глутаминил-лейцил-гистидил-пролил-валил-аспарагин
5	Валил-аспарагинил-триптофил-изолейцил-аланил-серин
6	Серил-аргинил-глутаминил-лейцил-лизил-валин
7	Триптофил-аланил-метионил-цистеин-аспарагил-глицин
8	Гистидил-пролил-глутамил-аргинил-аспарагинил-гистидин
9	Лейцил-гистидил-пролил-аспарагил-тирозил-триптофан
10	Метионил-аргинил-аспарагил-лизил-валил-аспарагинин

2. ФЕРМЕНТЫ

2.1. Химическая природа и строение ферментов

Ферменты – вещества, которые присутствуют в тканях и клетках всех живых организмов и способны во много раз ускорять протекающие в них химические реакции.

В отличие от большинства катализаторов неорганической природы ферменты обладают более высокой эффективностью и специфичностью действия. В то время как небелковые катализаторы обычно ускоряют реакции в $10\text{--}10^3$ раз, степень ускорения реакций под действием ферментов составляет $10^6\text{--}10^{12}$.

В основном, ферменты – это специфические белки. Однако в 80-х годах XX века Т. Чек и С. Альтман обнаружили каталитические свойства рибонуклеиновых кислот (РНК), а в 1989 году их открытие было удостоено Нобелевской премии по химии. В данном разделе обсуждение будет посвящено самой крупной группе ферментов – высокоспециализированным белковым молекулам.

Ферменты, как и все белки, обладают рядом характерных свойств: амфотерностью, электрофоретической подвижностью и неспособностью к диализу через полупроницаемые мембраны. Ферменты имеют большую молекулярную массу – от десятков тысяч до нескольких миллионов дальтон. Им присущи все особенности структурной организации белковых молекул (первичный, вторичный, третичный и четвертичный уровни организации).

Ферменты могут быть простыми белками, целиком построенными из полипептидных цепей и распадающимися при гидролизе только на аминокислоты. Простыми белками являются гидролитические ферменты (например, протеазы, липазы, рибонуклеаза), выполняющие свою функцию в отсутствие кофермента. В большинстве случаев ферменты – сложные белки (рис. 20). Сложные белки (холоферменты) содержат наряду с белковой частью (апоферментом) небелковый компонент (кофермент или простетическую группу).

Апофермент обеспечивает специфичность действия фермента. Кофермент чаще всего связан с белковой частью молекулы нековалентными взаимодействиями – водородными, гидрофобными или ионными связями. При этом кофермент взаимодействует с ферментом только на время химической реакции. Реже встречается кова-

лентное связывание апофермента с простетической группой. Коферменты и простетические группы принимают непосредственное участие в процессе катализа.

Большая группа коферментов представляет собой водорастворимые витамины и их производные (табл. 7).

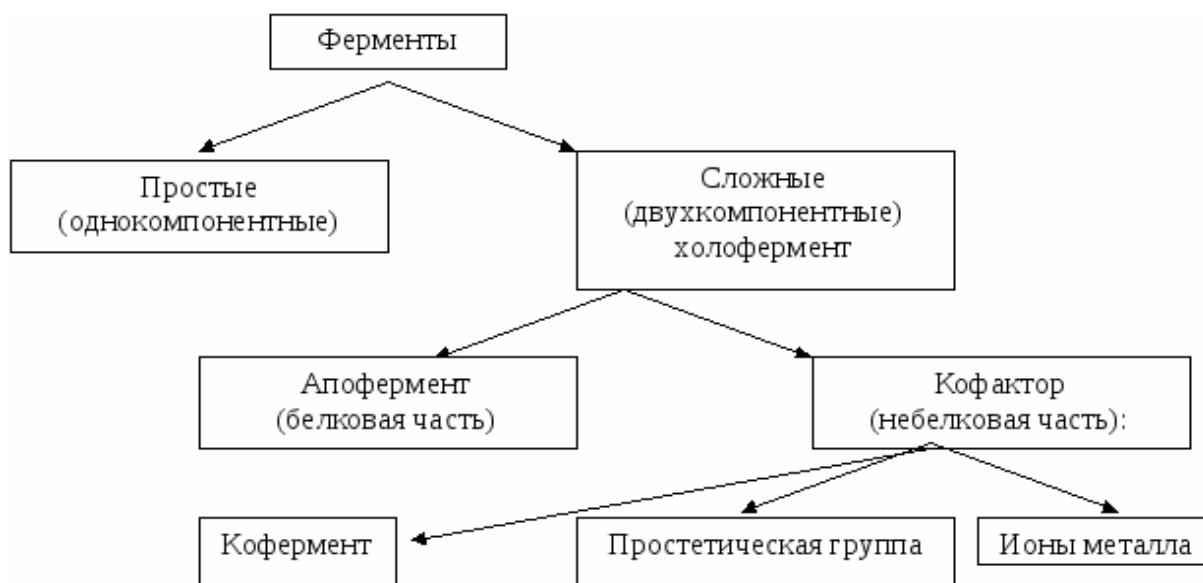


Рис. 20. Схема строения ферментов

Таблица 7

Некоторые коферменты и простетические группы ферментов

Наименование	Витамин	Переносимые группы
Никотинамидаденин-динуклеотид (НАД, НАДФ)	Никотинамид (РР)	Атомы водорода (электроны)
Флавиномононуклеотид, рибофлавин-фосфат (ФМН, ФАД)	Рибофлавин (В ₂)	Атомы водорода (электроны)
Кознзим А (СоА)	Пантотеновая кислота (В ₅)	Ацильные, ацетильные
Тетрагидрофолиевая кислота (ТГФ)	Фолиевая кислота (В ₉)	Метильные, формильные
Тиаминдифосфат (ТДФ)	Тиамин (В ₁)	Альдегиды и кетоны
Пиридоксаль-5-фосфат	Пиридоксин (В ₆)	Амино- и карбоксильные

Следует отметить одну отличительную особенность двухкомпонентных ферментов: только объединение апофермента с кофакто-

ром обладает каталитической активностью. Более 25 % всех ферментов для проявления полной каталитической активности нуждается в ионах металлов.

Вещество, химическое превращение которого катализирует фермент, носит название **субстрат**. Фермент, соединяясь с субстратом, образует **фермент-субстратный комплекс** (рис. 21):



Рис. 21. Образование фермент-субстратного комплекса в ходе катализируемой реакции

Молекулы субстратов, участвующие в ферментативных реакциях, часто имеют небольшие размеры по сравнению с молекулами ферментов, поэтому было высказано предположение, что при образовании фермент-субстратных комплексов в непосредственный контакт с молекулой субстрата вступает ограниченная часть аминокислотных остатков пептидной цепи. Таким образом, возникло представление об активном центре фермента.

Активный центр – это уникальная комбинация аминокислотных остатков в молекуле фермента, обеспечивающая непосредственное связывание с молекулой субстрата и прямое участие в акте катализа (рис. 22). К каталитически активным аминокислотным радикалам белка относятся нуклеофильные группы (имидазол гистидина, оксигруппа серина или тирозина, тиольная группа цистеина, ε-аминогруппа лизина, ионизированные карбоксилы аспарагиновой и глутаминовой кислот и др.) и электрофильные группы (ион имидазолия гистидина, неионизованные карбоксильные группы аспарагиновой и глутаминовой кислот).

В первичной структуре молекулы фермента группы активного центра обычно удалены друг от друга (рис. 22, б). Однако в третичной структуре аминокислотные остатки, принимающие участие в катализе, ориентированы в сближенном состоянии, удобном для их взаимодействия с молекулой субстрата (рис. 22, а). Субстратная спе-

цифичность объясняется пространственным соответствием активного центра фермента и его субстрата.

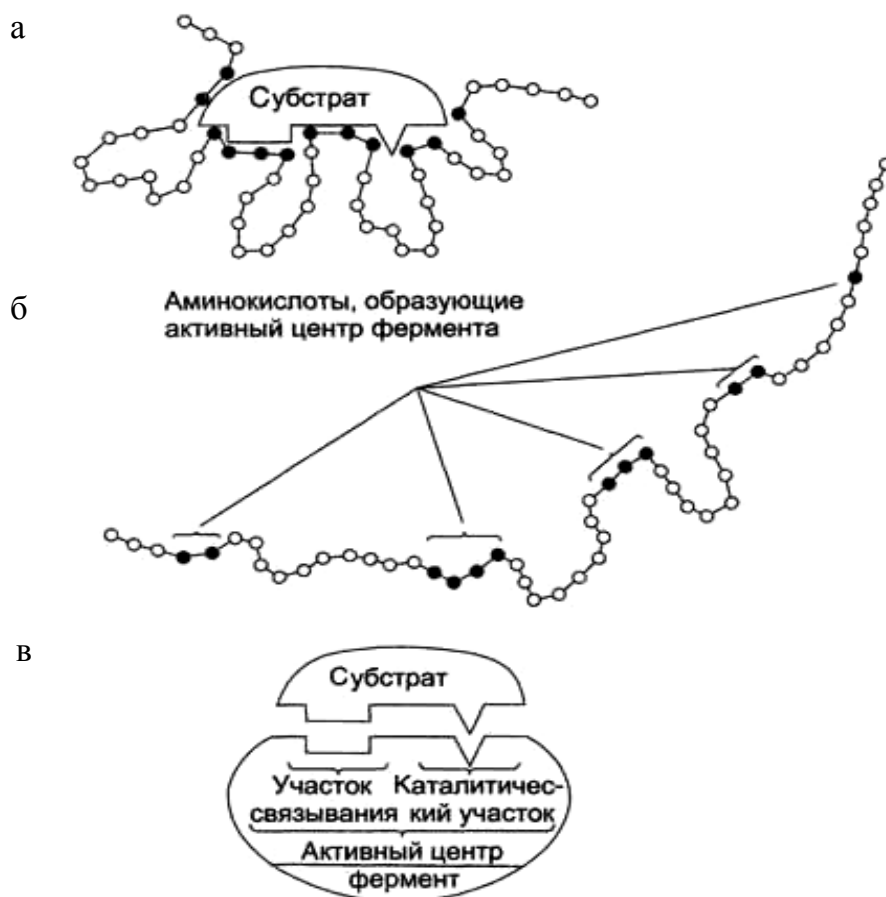


Рис. 22. Строение активного центра фермента:

- а – присоединение субстрата к ферменту в активном центре;
- б – положение в первичной структуре белка аминокислотных остатков, формирующих активный центр фермента;
- в – активный центр фермента условно разделяется на участок связывания и каталитический участок

В активном центре фермента **участок связывания** обеспечивает формирование комплекса фермента с субстратом. **Каталитический участок** обеспечивает химическое превращение субстрата. Каждый фермент имеет один или несколько активных центров, с которыми связывается субстрат. Эти центры высокоспецифичны, т.е. «узнают» только «свой» субстрат или близкородственные соединения. В молекуле фермента может присутствовать также **аллостерический центр** (или центры) (от греч. *allos* – другой, иной и *steros* – пространственный, структурный). Это участок молекулы фермента,

с которым связываются определенные, обычно низкомолекулярные, вещества-эффекторы – активаторы или ингибиторы (рис. 23).

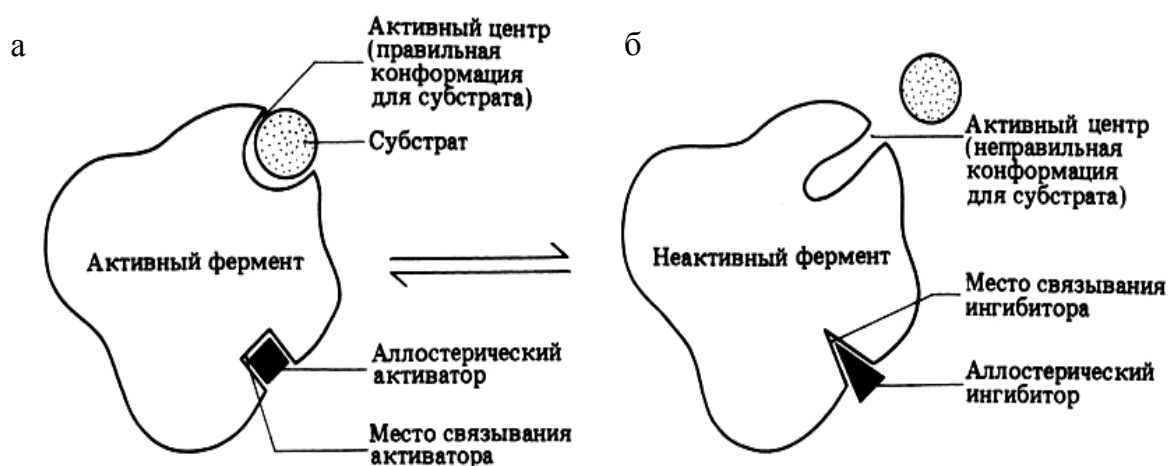


Рис. 23. Схема действия аллостерического центра фермента под влиянием эффекторов:
а – активация активного центра; б – ингибирование активного центра

Присоединение эффектора к аллостерическому центру изменяет пространственную структуру молекулы фермента и, соответственно, конфигурацию активного центра, вызывая снижение или повышение ферментативной активности. Ферменты, активность каталитического центра которых подвергается изменению под влиянием аллостерических эффекторов, связывающихся с аллостерическим центром, называются **аллостерическими ферментами**.

Многие ферменты характеризуются наличием разных форм, которые существуют в одном организме, но, как правило, в разных его клетках, тканях или органах. Эти формы называются **изоферментами**. Изоферменты выполняют одну и ту же каталитическую функцию, но могут значительно различаться по степени каталитической активности, по особенностям регуляции или другим свойствам. Изоферменты могут незначительно различаться по аминокислотной последовательности и пространственной конфигурации, по субъединичному составу и свойствам.

Примером фермента, имеющего изоферменты, является амилаза. Панкреатическая амилаза отличается по аминокислотной последовательности и свойствам от амилазы слюнных желёз, кишечника и других органов.

2.2. Механизм действия ферментов

Необходимой стадией ферментативного катализа является соединение фермента E с субстратом S , в результате чего образуется фермент-субстратный комплекс ES :



Процесс ферментативного катализа можно разделить на три стадии:

- 1) диффузия субстрата к ферменту и образование фермент-субстратного комплекса (ES);
- 2) преобразование первичного комплекса в один или несколько активированных фермент-субстратных комплексов;
- 3) отделение продуктов реакции (P) от активного центра и диффузия его в окружающую среду.

Первая стадия обычно непродолжительна и зависит от концентрации субстрата в среде, а также его диффузии к активному центру фермента. Комплекс образуется практически мгновенно.

Вторая стадия наиболее медленная и лимитирует скорость всего катализа в целом. Ее длительность зависит от энергии активации данной химической реакции. Образование фермент-субстратного комплекса способствует снижению энергии активации E_a для достижения молекулой субстрата переходного (активированного) состояния и осуществления реакции (рис. 24).

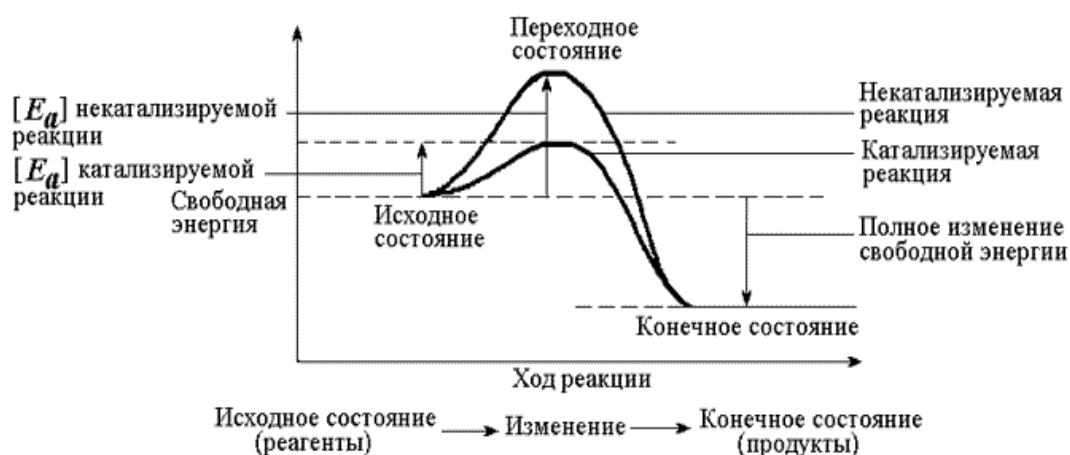


Рис. 24. Влияние фермента на энергию активации реакции

По завершении реакции (конечное состояние) фермент-субстратный комплекс распадается на продукт (продукты) реакции и фермент. Третья стадия практически мгновенна. Она определяется скоростью диффузии продуктов реакции в окружающую среду. Фермент по окончании реакции возвращается в свое исходное состояние и может взаимодействовать с новой молекулой субстрата.

Ферменты не могут влиять на положение равновесия ускоряемых реакций; при этом в ходе реакций они не расходуются и не претерпевают необратимых изменений. Ферменты с термодинамической точки зрения ускоряют химические реакции за счет снижения энергии активации путем увеличения числа активированных молекул, которые на более низком энергетическом уровне становятся реакционноспособными.

2.3. Основы кинетики ферментативных реакций

Ферментативная кинетика изучает скорости реакций, катализируемые конкретными ферментами, а также закономерности влияния природы реагирующих веществ на скорости ферментативных реакций. Отличительная особенность ферментативных реакций – явление насыщения активного центра фермента субстратом.

Скорость ферментативной реакции зависит от концентрации субстрата $[S]$ и количества присутствующего фермента $[E]$. В большинстве биохимических реакций концентрация фермента очень мала, а субстрат присутствует в избытке. При проведении ферментативной реакции в условиях избытка субстрата скорость реакции будет пропорциональна концентрации фермента. Графическая зависимость такой реакции имеет вид прямой линии (рис. 25).



Рис. 25. Зависимость скорости ферментативной реакции (v) от концентрации фермента

Количество фермента часто невозможно определить в абсолютных величинах, поэтому на практике пользуются условными величинами, характеризующими активность фермента.

Стандартная единица фермента – это такое количество фермента, которое катализирует превращение одного микромоля (мкМ) данного субстрата за одну минуту при заданных условиях. Стандартная единица фермента обозначается буквой **E** (единица) или буквой **U** (unit).

Катал – каталитическая активность, при которой ферментативная реакция осуществляется со скоростью, равной одному молю в секунду в заданной системе измерения активности. Каталитическая активность в 1 катал (кат) при практическом применении оказывается слишком большой величиной, поэтому в большинстве случаев каталитические активности выражают в микро-каталах (мккат), нанокаталах (нкат) или пико-каталах (пкат).

Стандартная единица фермента и катал находятся в следующих соотношениях:

$$1 \text{ кат} = 1 \text{ моль } S/\text{сек} = 60 \text{ моль } S/\text{мин} = \\ = 60 \times 10^6 \text{ мкмоль/мин} = \mathbf{6 \times 10^7 \text{ E (U)}};$$

$$1 \text{ E (U)} = 1 \text{ мкмоль/мин} = 1/60 \text{ мкмоль/с} = \\ = 1/60 \text{ мккат} = \mathbf{16,67 \text{ нкат}}.$$

Концентрация субстрата $[S]$ определяет, сколько молекул фермента соединится с субстратом при образовании фермент-субстратного комплекса $[ES]$. При малых $[S]$ скорость реакции возрастает пропорционально концентрации субстрата (рис. 26). Однако при достаточно большом увеличении скорость реакции перестает зависеть от $[S]$ – наступает насыщение, когда все молекулы фермента оказываются занятыми субстратом.

Биохимики исследуют процессы, достигшие стационарного состояния, при котором образование фермент-субстратного комплекса со скоростью k_1 уравнивается его превращением в продукт со скоростью k_2 :



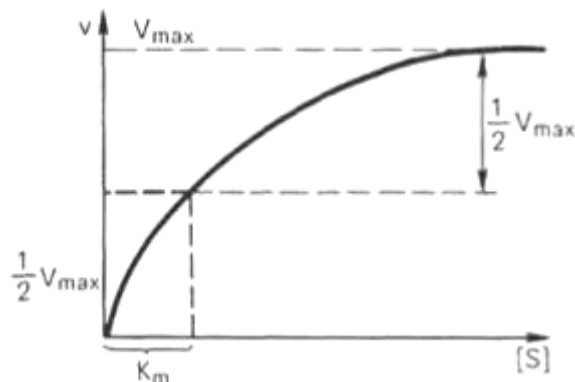


Рис. 26. Зависимость скорости ферментативной реакции от концентрации субстрата

Наряду с образованием фермент-субстратного комплекса возможна его диссоциация со скоростью k_{-1} на фермент и исходный субстрат. В этих условиях зависимость скорости ферментативного превращения субстрата (v) от его концентрации $[S]$ описывается уравнением Михаэлиса – Ментен:

$$v = \frac{V_{\max} \cdot [S]}{[S] + K_m},$$

где K_m – константа Михаэлиса, характеризующая активность фермента, $V_{\max}$ – максимальная скорость реакции при данной суммарной концентрации фермента. На графике (см. рис. 18) показано, что K_m равна концентрации субстрата $[S]$, при которой скорость ферментативной реакции v составляет половину от $V_{\max}$. K_m имеет размерность моль/л.

Константа Михаэлиса является важным параметром при исследовании ферментов, характеризующим **степень сродства фермента к субстрату**. Константа Михаэлиса численно равна отношению суммы констант скоростей реакций, в которых фермент-субстратный комплекс распадается, к константе скорости реакции, в которой он образуется:

$$K_m = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}.$$

Определение величины K_m имеет важное значение при выяснении механизма действия эффекторов на активность ферментов.

Для более удобного графического представления экспериментальных данных Г. Лайнуивер и Д. Бэрк преобразовали уравнение по методу двойных обратных величин исходя из того принципа, что если существует равенство между двумя какими-либо величинами, то и обратные величины также будут равны. Выражение, обратное уравнению Михаэлиса – Ментен, представляет собой *уравнение Лайнуивера–Бэрка*:

$$\frac{1}{v} = \frac{K_m}{V_{\max}} \cdot \frac{1}{[S]} + \frac{1}{V_{\max}}.$$

Это уравнение прямой линии: $y = ax + b$. Благодаря этому уравнению можно определять в одном эксперименте константу Михаэлиса K_m и максимальную скорость $V_{\max}$ исследуемой ферментативной реакции.

В графическом варианте метод Лайнуивера–Бэрка называют еще методом двойных обратных величин (рис. 27):

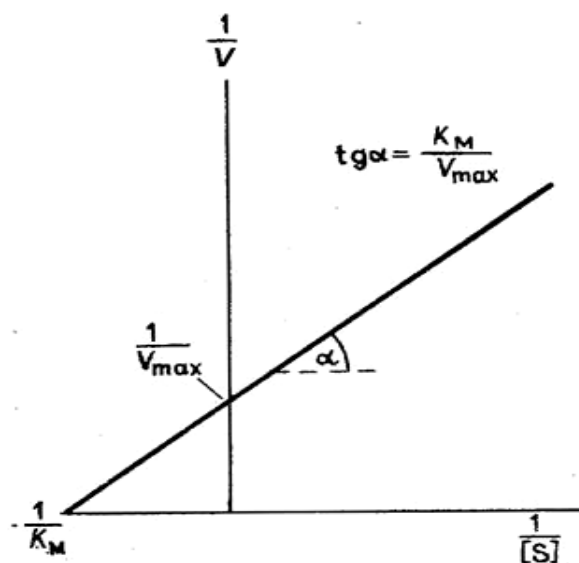


Рис. 27. График Лайнуивера–Бэрка

При построении графика на оси абсцисс откладывают величину, равную $1/[S]$, а на оси ординат — $1/V$. Тангенс угла наклона прямой будет равен величине $K_m/V_{\max}$; отрезок, отсекаемый прямой от оси ординат, представляет собой $1/V_{\max}$ (обратная величина максимальной скорости). Если продолжить прямую за ось ординат, то на абсцисс отсекается отрезок, соответствующий обратной величине константы Михаэлиса — $1/K_m$.

Таким образом, величину K_m можно вычислить из данных наклона прямой и длины отрезка, отсекаемого от оси ординат, или из длины отрезка, отсекаемого от оси абсцисс в области отрицательных значений. Следует подчеркнуть, что по методу двойных обратных величин значения $V_{\max}$, как и величину K_m , можно определить более точно, чем по графику, построенному в прямых координатах (см. рис. 26). Поэтому данный метод нашел широкое применение в исследованиях ферментов.

2.4. Основные свойства ферментов

2.4.1. Отличие от неорганических катализаторов

От неорганических катализаторов ферменты отличаются рядом характерных особенностей, которые перечислены ниже.

Ферменты чрезвычайно эффективны и проявляют более высокую (в 10^8 – 10^{20} раз) каталитическую активность: 1 молекула фермента может превратить от 1000 до 1 млн молекул субстрата за одну минуту. Эта скорость недостижима для небиологических катализаторов.

Ферменты проявляют каталитическую активность в условиях умеренной температуры (температура тела), нормального давления и в области близких к нейтральным значениям pH среды.

Ферменты отличаются высокой специфичностью действия в отношении как химической природы субстрата, так и типа реакции, т.е. каждый фермент катализирует в основном только определенную химическую реакцию.

Ферменты термолабильны и неустойчивы по отношению к кислотам и щелочам.

Активность ферментов в клетках строго контролируется: воздействуя на фермент, можно регулировать скорость соответствующей реакции.

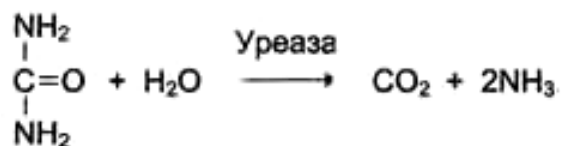
Ферменты в отличие от неорганических катализаторов не вызывают каких-либо побочных реакций.

Скорость ферментативной реакции прямо пропорциональна количеству фермента.

2.4.2. Специфичность действия ферментов

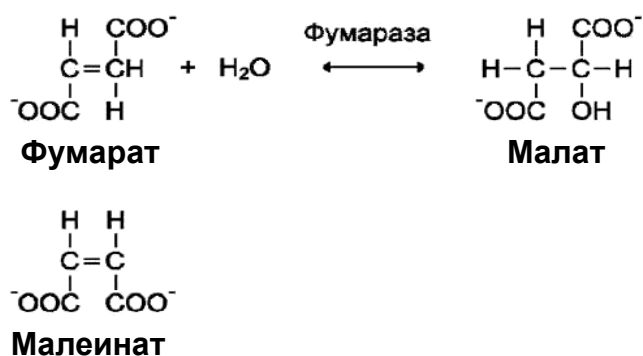
По субстратной специфичности – способности избирательно ускорять определенную реакцию – различают ферменты, обладающие **абсолютной специфичностью** (т.е. действующие только на одно конкретное вещество и катализирующие только определенное превращение этого вещества), и ферменты, обладающие **относительной, или групповой, специфичностью** (т.е. катализирующие превращения молекул, обладающих определенным сходством) и **стереоспецифичностью**.

Так, ферментом с абсолютной специфичностью является уреаза, катализирующая гидролиз мочевины:



Относительная субстратная специфичность характерна для многих ферментов, катализирующих превращение группы субстратов сходной химической структуры. Например, алкогольдегидрогеназа катализирует превращение этанола и других алифатических спиртов, но с разной скоростью.

Примером стереохимической субстратной специфичности является фумаратгидратаза, которая катализирует превращение только одного стереоизомера субстрата:



Фермент катализирует присоединение молекулы воды к кратной связи транс-аниона фумаровой кислоты, но не к ее стереоизомеру – цис-аниону малеиновой кислоты. Фермент лактатдегидрогеназа катализирует превращение только L-формы молочной кислоты, но полностью инертен к ее D-форме.

2.4.3. Термолабильность ферментов

Чувствительность к изменению температуры является одним из характерных свойств ферментов.

Оптимальной температурой для действия большинства ферментов является 37–45 °С (рис. 28). При низких температурах (0° или ниже) ферменты, как правило, не денатурируются, хотя активность их падает почти до нуля.

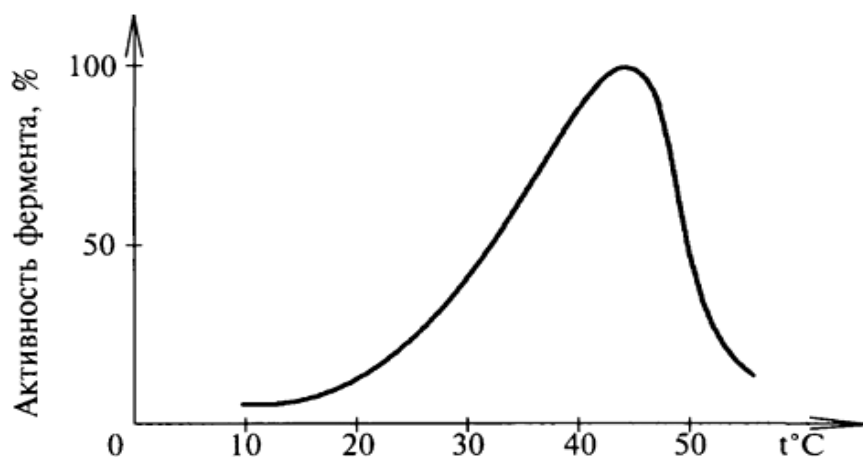


Рис. 28. Зависимость скорости ферментативной реакции от температуры

На восходящем участке кривой скорость ферментативной реакции по закону действующих масс пропорциональна температуре, нисходящая ветвь кривой обусловлена, в основном, денатурацией фермента и, как следствие, дезинтеграцией его активного центра.

2.4.4. Влияние pH среды на активность ферментов

Ферменты крайне чувствительны к изменению концентрации водородных ионов. При этом меняется степень ионизации функциональных групп в боковых радикалах аминокислотных остатков, особенно в активном центре фермента, что приводит к изменению конформации белковой макромолекулы. Изменение pH влияет также на степень связывания фермента с субстратом. Как и температурная зависимость, pH-зависимость скорости ферментативной реакции имеет колоколообразную форму (рис. 29).

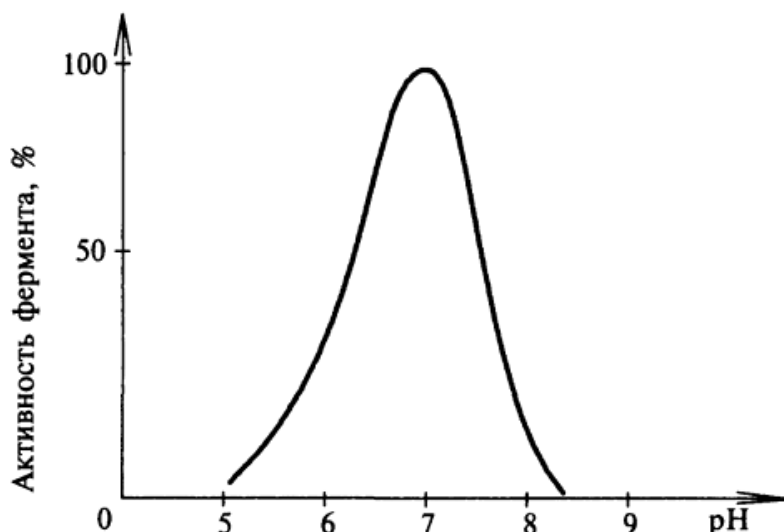


Рис. 29. Зависимость скорости ферментативной реакции от pH среды

Функциональные группы активного центра фермента наиболее эффективно взаимодействуют с субстратом, имея оптимальную степень ионизации, обусловленную соответствующим значением pH. Это соответствует максимальной скорости реакции, отклонение от этих значений приводит к снижению скоростей реакций, а при крайних значениях pH – и к денатурации белка-фермента.

Влияние pH на образование фермент-субстратного комплекса, кроме ионизации функциональных группировок фермента, может оказывать существенное воздействие на определенные группы субстрата, что также влияет на скорость реакции.

При графическом изображении на кривой колоколообразной формы имеется определенная точка, при которой фермент проявляет максимальную активность; эту точку называют оптимумом pH среды для действия данного фермента. В табл. 8 приведены оптимальные значения pH среды для ряда ферментов.

Таблица 8

Оптимумы pH среды для действия некоторых ферментов

Ферменты	pH
Пепсин	1,5–2,5
Амилаза слюны	6,8–7,0
Амилаза из солода	4,9–5,2
Уреаза	7,0–7,2
Липаза панкреатическая	7,0–8,5
Трипсин	7,5–8,5
Аргиназа	9,5–10,0

2.4.5. Влияние активаторов и ингибиторов на активность ферментов

Температура и pH относятся к неспецифическим факторам, так как в той или иной мере влияют на активность всех ферментов. Кроме того, существуют вещества, которые в очень низких концентрациях повышают активность ферментов (активаторы) или, напротив, снижают ее (ингибиторы).

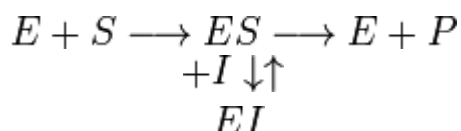
К числу веществ, повышающих активность ферментов, относятся катионы металлов и некоторые анионы. Чаще всего активаторами ферментов являются катионы Mg^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , K^{+} и Co^{2+} , а из анионов – Cl. Катионы действуют на ферменты по-разному: в одних случаях они облегчают образование фермент-субстратного комплекса, в других способствуют присоединению кофермента к апоферменту, либо присоединяются к аллостерическому центру фермента и изменяют его третичную структуру, в результате чего субстратный и каталитический центры приобретают наиболее выгодную для осуществления катализа конфигурацию.

Следует различать металлы-кофакторы и металлы-активаторы ферментов. Кофакторы могут прочно связываться с белковой частью фермента, что же касается активаторов, то они легко отделяются от апофермента. Кофакторы входят в состав фермента и являются обязательными участниками каталитического акта; в их отсутствие фермент неактивен. Активаторы усиливают каталитическое действие, но их отсутствие не препятствует протеканию ферментативной реакции.

Ингибиторы тормозят действие ферментов. Ингибиторами могут быть как эндогенные, так и экзогенные вещества. Различают обратимое и необратимое ингибирование. Если ингибитор вызывает стойкие изменения пространственной третичной структуры молекулы фермента или модификацию функциональных групп фермента, то такой тип ингибирования называется необратимым. Чаще, однако, имеет место обратимое ингибирование, поддающееся количественному исследованию на основе уравнения Михаэлиса–Ментен.

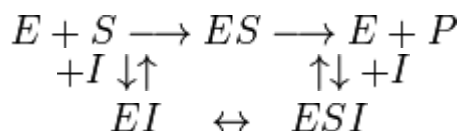
Обратимое ингибирование разделяют на **конкурентное** и **неконкурентное** в зависимости от того, удастся или не удастся преодолеть торможение ферментативной реакции путем увеличения концентрации субстрата. При взаимодействии фермента с конкурентным ингибитором изменяется значение константы Михаэлиса (K_m) фер-

ментативной реакции. При **конкурентном ингибировании** ингибитор (I) связывается с активным центром фермента и конкурирует за него с субстратом. Конкурентный ингибитор обычно структурно похож на субстрат, однако фермент неспособен катализировать реакцию в присутствии ингибитора из-за отсутствия у последнего необходимых функциональных групп. Схема конкурентного ингибирования выглядит следующим образом:



Неконкурентный ингибитор не имеет структурного сходства с субстратом и поэтому не мешает связыванию субстрата с ферментом. Он способен присоединяться как к свободному ферменту, так и к фермент-субстратному комплексу с одинаковой эффективностью. Ингибитор вызывает такие конформационные изменения, которые не позволяют ферменту превращать субстрат в продукт, но не влияют на сродство фермента к субстрату.

Схема неконкурентного ингибирования выглядит следующим образом:



При взаимодействии фермента с неконкурентным ингибитором не изменяется значение константы Михаэлиса (K_m), а изменяется значение максимальной скорости (V_{max}) ферментативной реакции.

2.5. Классификация и номенклатура ферментов

Международный союз биохимии и молекулярной биологии в 1961 г. разработал систематическую номенклатуру, согласно которой все ферменты разбиты на шесть основных классов в зависимости от типа катализируемой химической реакции.

Каждый фермент имеет общепринятое рабочее название и систематическое, применяемое для однозначной идентификации фермента. Рабочие названия образуются из объединения названия субстрата, типа реакции и окончания «-аза». Например: ЛАКТАТ + ДЕ-

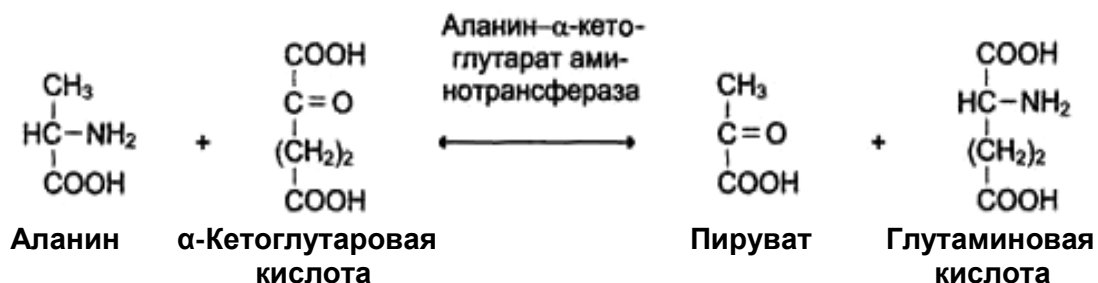
ГИДРОГЕНИзация + АЗА = ЛАКТАТДЕГИДРОГЕНАЗА. Систематическое название фермента формируется следующим образом: название субстратов + название типа химического превращения + аза. Та же лактатдегидрогеназа будет иметь систематическое название «L-ЛАКТАТ:НАД⁺ ОКСИДОРЕДУКТАЗА».

Каждый из шести классов ферментов имеет свой порядковый номер, строго закрепленный за ним.

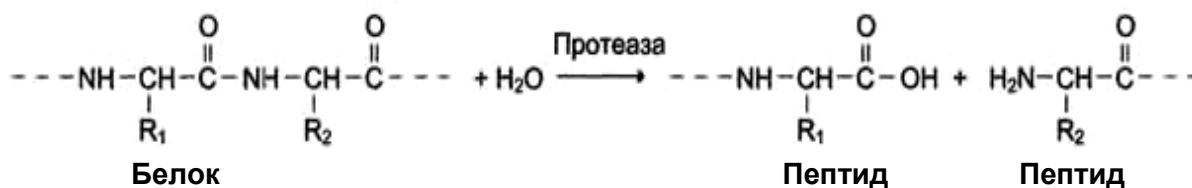
I. **Оксидоредуктазы** – ферменты, катализирующие окислительно-восстановительные реакции с участием двух субстратов (перенос электронов или атомов водорода с одного субстрата на другой). К числу оксидоредуктаз относятся дегидрогеназы, участвующие в энергетических процессах. В этот подкласс входят ферменты, катализирующие реакции дегидрирования (отщепления водорода). Все ферменты этой группы обладают высокой субстратной специфичностью. Пример реакции:



II. **Трансферазы** – ферменты, которые катализируют обратимые реакции внутримолекулярного или межмолекулярного переноса атомов или группы атомов. Подразделяются в зависимости от переносимой группы: аминотрансферазы, ацилтрансферазы, метилтрансферазы, фосфотрансферазы (киназы). Пример реакции:



III. **Гидролазы** – ферменты, катализирующие реакции гидролиза, т.е. реакции расщепления веществ с присоединением элементов воды по месту расщепляемой связи. Пример реакции:

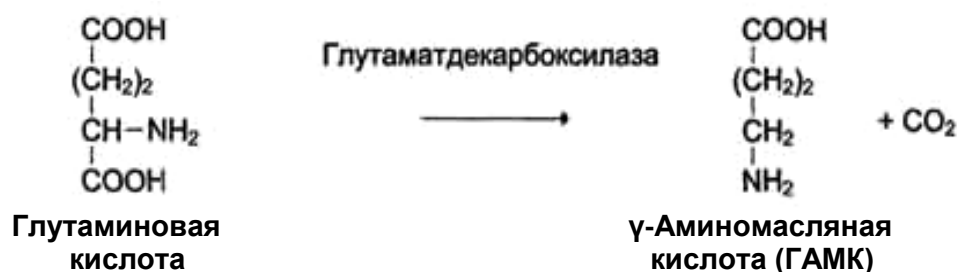


Наименование ферментов составляют по формуле «субстрат-гидролаза» или прямым присоединением к названию субстрата суффикса «аза», например протеаза, липаза, фосфолипаза, рибо-нуклеаза. Для отдельных классов гидролаз применимы специальные термины, характеризующие гидролиз определенной химической связи: эстеразы, фосфатазы и др.

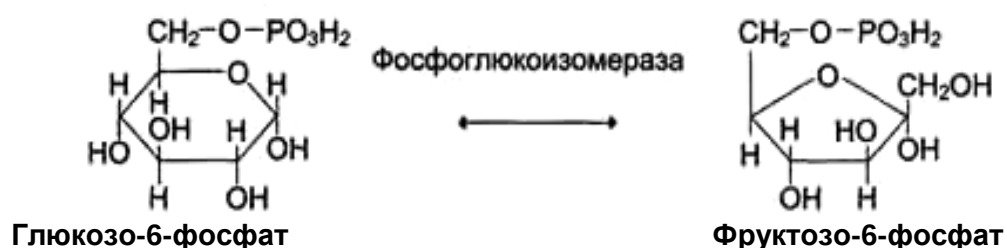
Гидролазы широко представлены в живых организмах. К ним относятся ферменты, участвующие в переваривании белков, углеводов и липидов в желудочно-кишечном тракте (протеазы, гликозидазы и липазы соответственно). Многие гидролазы применяются в пищевых технологиях.

IV. **Лиазы** – ферменты, катализирующие отщепление от субстратов негидролитическим путем определенной группы или присоединение молекулы воды по двойной связи. При отщеплении могут элиминироваться CO_2 , H_2O , NH_2 , SH_2 и др.

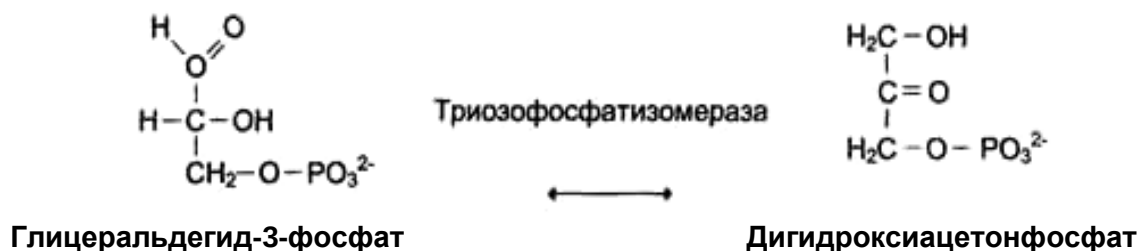
Пример реакции:



V. **Изомеразы** – ферменты, которые катализируют различные внутримолекулярные превращения. Подразделяют в зависимости от типа реакции изомеризации. Например, фермент фосфоглюкоизомераза катализирует изомерные превращения гексоз:

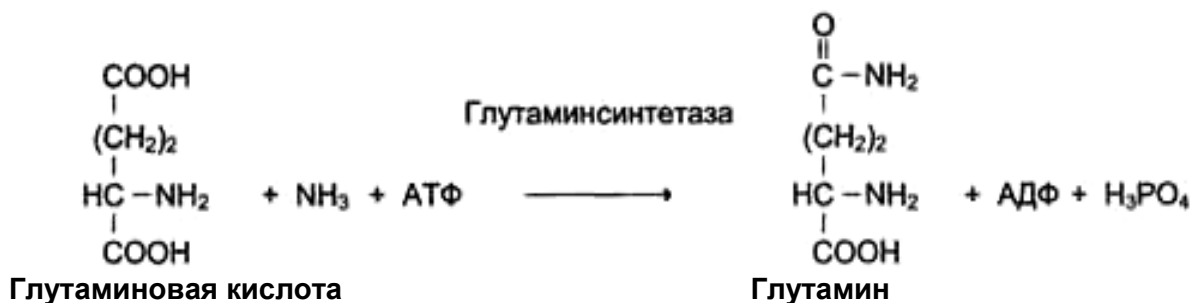


Изомеразы могут катализировать внутримолекулярные окислительно-восстановительные реакции, осуществляя взаимопревращения альдоз и кетоз, или перемещения двойных связей внутри молекулы. Пример реакции:

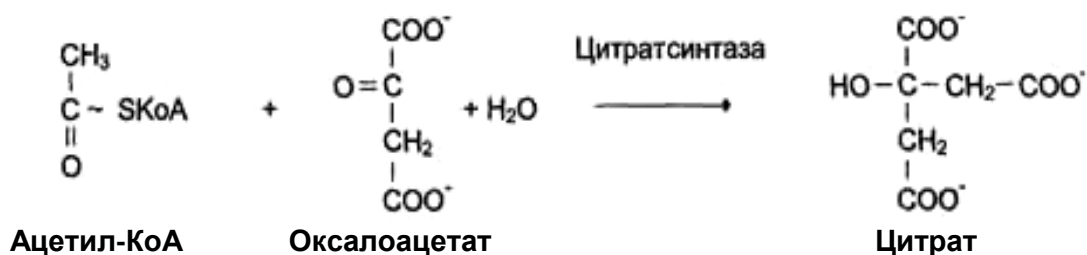


Когда изомеризация состоит во внутримолекулярном переносе группы, фермент называют «мутазой».

VI. **Лига́зы (синте́тазы)** – ферменты, которые катализируют реакции присоединения двух молекул с образованием ковалентной связи. Этот процесс энергозависимый и сопряжен с разрывом фосфоэфирной связи в молекуле АТФ или с разрывом макроэргических связей других соединений. При использовании энергии гидролиза АТФ ферменты называют лигазами, или **синте́тазами**. Пример реакции:



Если источником энергии служит любое другое макроэргическое соединение, кроме АТФ, ферменты называют **синтазами**. Пример реакции:



Разделение ферментов на классы строгое и не допускает произвольного изменения номеров. Каждый класс состоит из многочисленных подклассов и подподклассов с учётом химической группы субстрата, превращение которой катализирует фермент, донора и акцептора преобразуемых группировок и т.д. Например, гидролазы (класс 3) по типу гидролизуемых субстратов делятся на ферменты, катализирующие гидролиз эфиров карбоновых кислот (подкласс 3.1), гликозидов (подкласс 3.2), простых эфиров и тиоэфиров (подкласс 3.3), пептидов (подкласс 3.4) и т.д. В свою очередь подклассы делятся на подподклассы, а внутри подподклассов каждый фермент получает порядковый номер.

Номер фермента состоит из четырех групп цифр, разделенных точками. Первая цифра обозначает отнесение фермента к классу, вторая – к подклассу, третья – к подподклассу, четвертая – порядковый номер фермента. Например, номер фермента глюкозооксидазы по классификации РФ – КФ 1. 1. 3. 4.

2.6. Применение ферментов в пищевых технологиях

В пищевых технологиях используют в основном ферменты, присутствующие в пищевом сырье, которые поступают в организм человека при потреблении свежих фруктов и овощей, орехов, молока, сброженных и консервированных продуктов. В пищевых продуктах ферментов содержится мало: миллиграммы на килограмм продукта. При кулинарной и технологической обработке пищевых продуктов ферменты, как правило, инактивируются.

В кондитерском производстве применяется *инвертаза* дрожжей, превращающая сахарозу в глюкозу и фруктозу, предотвращая кристаллизацию сахарозы при высоких ее концентрациях.

В пивоварении для замены солода используют *амилазы*. Эти ферменты находят свое применение также при производстве патоки и растворимого крахмала. В хлебопечении амилазы на 30 % ускоряют процесс созревания теста, улучшают качество хлеба, предотвращая процесс черствения.

При переработке молока ферменты используют в нескольких технологических процессах. При производстве сыра одной из основных стадий является коагуляция молока, которая осуществляется при помощи *ренина*.

Целлюлазы используют при приготовлении растворимого кофе, а также при обработке цитрусовых. **Кислая липаза** применяется в хлебопечении; она катализирует процесс образования моноглицеридов, препятствующих очерствению хлеба.

Ферменты – вещества белковой природы и поэтому неустойчивы при хранении, а также чувствительны к тепловым воздействиям. Кроме того, ферменты не могут быть использованы многократно из-за трудностей в отделении их от реагентов и продуктов реакции. Решить эти проблемы помогает создание **иммобилизованных ферментов**. Термин «иммобилизованные ферменты» узаконен в 1971 г. и означает любое ограничение свободы передвижения белковых молекул в пространстве. Имобилизовать ферменты можно связыванием с нерастворимыми носителями, а также присоединением к растворимому полимеру. Для получения иммобилизованных ферментов используются как органические, так и неорганические носители, к которым предъявляются определенные требования, включающие как физико-химические, так и экономические характеристики. Для иммобилизации ферментов наиболее широко используются природные полисахариды и синтетические носители полиметильного типа.

Преимущества иммобилизованных ферментов перед нативными предшественниками:

- гетерогенный катализатор легко отделим от реакционной среды, что дает возможность остановить реакцию в любой момент, использовать фермент повторно, а также получать чистый от фермента продукт;

- ферментативный процесс с использованием иммобилизованных ферментов можно проводить непрерывно, регулируя скорость катализируемой реакции и выход продукта;

- модификация фермента целенаправленно изменяет его свойства, такие как специфичность (особенно в отношении макромолекулярного субстрата), зависимость каталитической активности от pH, ионного состава и других параметров среды, стабильность к денатурирующим воздействиям;

- можно регулировать каталитическую активность иммобилизованных ферментов путем изменения свойств носителя действием физических факторов, таких как свет и звук.

Промышленные процессы с применением иммобилизованных ферментов внедрены, прежде всего, в пищевую и фармацевтическую промышленность. В пищевой промышленности с участием иммоби-

лизованных ферментов идут крупномасштабные процессы получения глюкозы, яблочной и аспарагиновой кислоты, оптически активных L-аминокислот, диетического безлактозного молока, сахаров из молочной сыворотки и др.

Глюкозоизомераза, иммобилизованная на целлюлозном носителе, применяется для получения глюкозо-фруктозных сиропов с преимущественным содержанием фруктозы.

Крупномасштабным производством является получение глюкозы из крахмала с использованием иммобилизованной **амилоглюкозидазы** в проточных перемешиваемых реакторах.

Для просветления пива используют **протеиназы**, в частности папаин, иммобилизованный на хитине.

Для удешевления процесса производства сыра в ряде случаев применяют бактериальные **реннины**, иммобилизованные на нерастворимых носителях.

Отходом при производстве сыра является молочная сыворотка, содержащая большое количество лактозы. Последняя содержит галактозу и глюкозу, представляющую большую пищевую ценность. Однако получение глюкозы из лактозы при помощи растворимой лактазы нетехнологично, поэтому был разработан метод гидролиза лактозы при помощи иммобилизованной на ацетилированной целлюлозе **лактазы**. Для стабилизации молока его обрабатывают **протеиназами**. Так, обработанное иммобилизованным **трипсином** молоко меньше подвержено окислению и в течение двух недель не утрачивает своего вкуса.

Применение иммобилизованных ферментов в промышленности получило название **инженерной энзимологии**. Примеры свидетельствуют об огромных возможностях инженерной энзимологии в различных областях народного хозяйства. Например, иммобилизованная **β -галактозидаза**, присоединенная к магнитной стержню-мешалке, позволяет получить диетический молочный продукт, который могут потреблять люди с наследственной непереносимостью лактозы. Обработанное таким образом молоко, кроме того, хранится в замороженном состоянии значительно дольше и не подвергается загустеванию.

В настоящее время налажено промышленное производство генетически модифицированных микроорганизмов-продуцентов **рекомбинантных ферментов**. Например, ген, ответственный за выра-

ботку фермента химозина, выделенный из эукариотического организма, внедряют в геном бактерии *Escherihia coli*, которая становится продуцентом данного фермента. Бактерии *Bacillus subtilus* используют как продуценты рекомбинантного фермента ацетолактатдекарбоксилазы, который находит применение в пивоваренной, спиртовой и винодельческой промышленности.

Рекомбинантные ферменты отличаются высокой чистотой, что имеет особое значение в пищевых технологиях. Например, использование свободных от протеазной активности амилаз в хлебопечении позволяет улучшить реологические свойства теста, поскольку не происходит разрушения структуры белков клейковины.

Продолжается поиск новых возможностей использования ферментов в пищевой промышленности. Основными направлениями исследования являются:

- модификация свойств индивидуальных ферментов с целью повышения их активности и удешевления целевых продуктов;
- скрининг новых микроорганизмов-продуцентов ферментов;
- получение новых рекомбинантных ферментов с заданными свойствами;
- применение ферментативных реакций для получения ценных пищевых ингредиентов и биологически активных веществ;
- разработка пищевых нанотехнологий с использованием ферментов.

Современные методы модификации ферментов позволяют увеличивать стойкость ферментов к действию различных химических реагентов и ингибиторов, рН, температурному воздействию; изменять рН оптимума ферментов, их субстратную специфичность и связывающие свойства; регулировать предпочтения определенных металлов-кофакторов и каталитические свойства ферментов.

Вопросы и задания для самопроверки

1. Дайте определение ферментов.
2. Приведите общие свойства и отличия ферментов от катализаторов небелковой природы.
3. Расскажите о строении ферментов.
4. Охарактеризуйте активный центр фермента. Что такое аллостерический центр фермента? Ответ иллюстрируйте схемой.
5. В чем состоят функции контактного и каталитического участков активного центра фермента?
6. Приведите схему, демонстрирующую механизм катализа.
7. В чем отличие энергии активации ферментативной реакции?
8. Опишите теорию ферментативного катализа Михаэлиса – Ментен.
9. Приведите график зависимости скорости ферментативной реакции от концентрации фермента.
10. Опишите график зависимости скорости ферментативной реакции от концентрации субстрата.
11. Опишите физический смысл константы Михаэлиса.
12. Какая зависимость позволяет графически определить константы Михаэлиса?
13. Нарисуйте и прокомментируйте график зависимости скорости ферментативной реакции от концентрации фермента.
14. Приведите уравнение Лайнуивера–Бэрка как результат преобразования уравнения Михаэлиса–Ментен.
15. Какие кинетические характеристики ферментативной реакции можно определить по графику уравнения Лайнуивера–Бэрка?
16. Назовите принцип международной классификации ферментов.
17. Дайте общую характеристику ферментов класса оксидоредуктаз.
18. Дайте общую характеристику ферментов класса трансфераз.
19. Дайте общую характеристику ферментов класса гидролаз.
20. Дайте общую характеристику ферментов класса лиаз.
21. Дайте общую характеристику ферментов класса изомераз.
22. Дайте общую характеристику ферментов класса лигаз.
23. Приведите примеры использования гидролаз в молочной промышленности.

24. Приведите примеры использования гидролаз в хлебопечении.

25. Приведите примеры использования гидролаз в переработке мяса.

26. Какие ферменты используются для получения глюкозы из крахмала?

27. Что такое иммобилизованные ферменты?

28. Какие носители используют для иммобилизации ферментов?

29. Приведите примеры использования иммобилизованных ферментов в пищевых технологиях.

30. Что такое рекомбинантные ферменты?

3. НУКЛЕИНОВЫЕ КИСЛОТЫ

3.1. Химическое строение и функции азотистых оснований, нуклеозидов, нуклеотидов и нуклеиновых кислот

Нуклеиновые кислоты играют основную роль в передаче генетической информации и управлении процессами биосинтеза белка в организме.

Нуклеиновые кислоты – это высокомолекулярные соединения с молекулярной массой от 20 тысяч до миллиардов дальтон, полимерные цепи которых построены из мономерных звеньев – **нуклеотидов**. В состав нуклеотидов (рис. 30) входят: сахар (рибоза или дезоксирибоза), остаток фосфорной кислоты (фосфат) и азотсодержащие гетероциклические основания – пурины (гуанин и аденин) и пиримидины (цитозин, тимин, урацил):

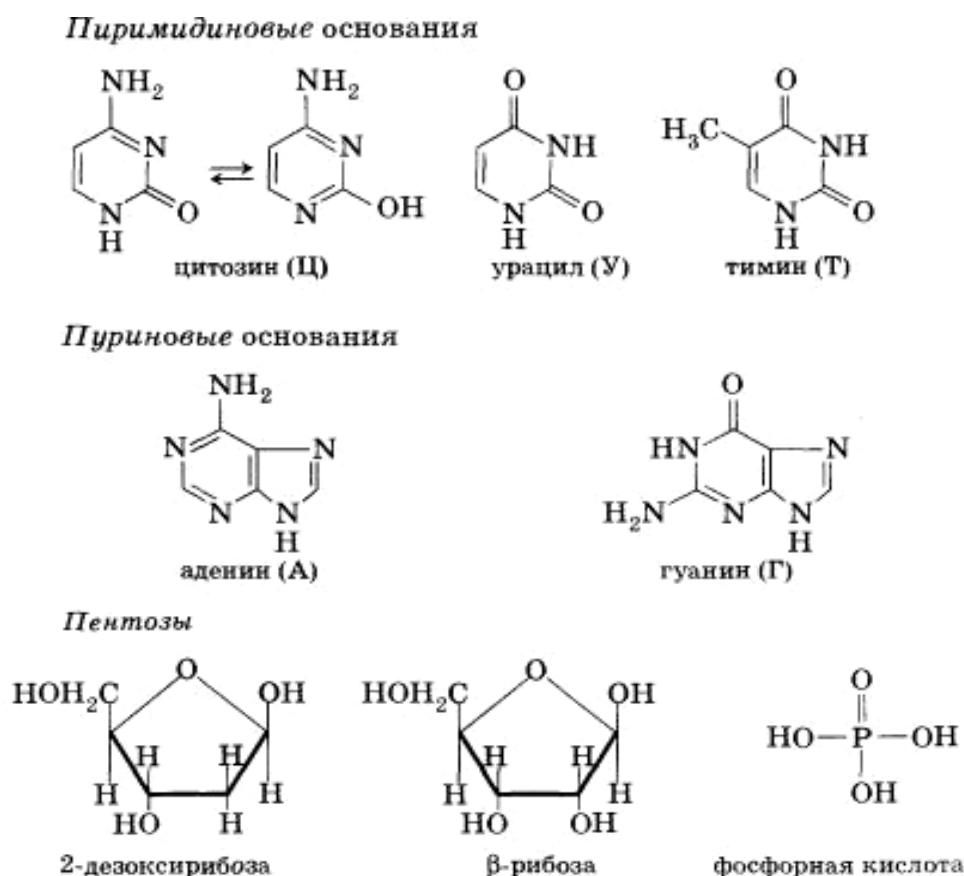


Рис. 30. Составные части нуклеотидов

Сахара вместе с азотистым основанием образуют **нуклеозиды**, которые называются соответственно аденозин, гуанозин, тимидин, цитидин, уридин (рис. 31):

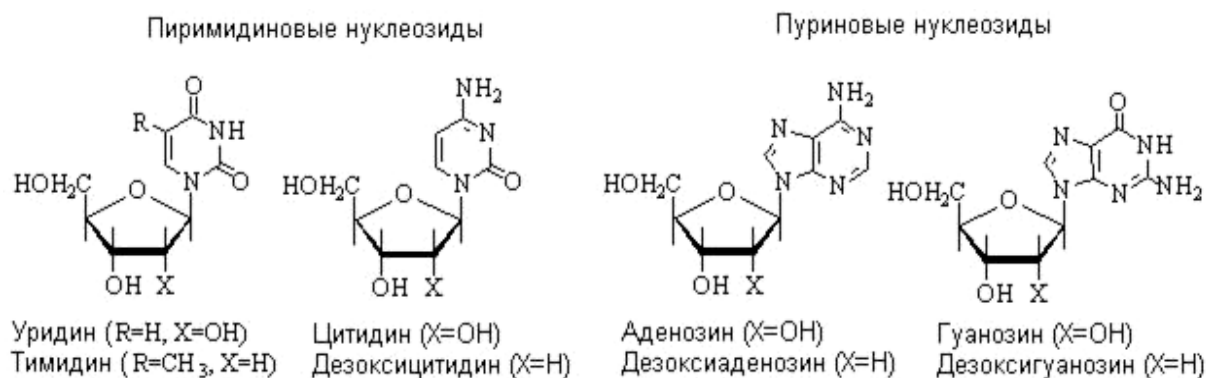


Рис. 31. Строение нуклеозидов

Если к нуклеозидам присоединены один, два или три фосфорных остатка, то вся эта структура называется соответственно нуклеозидмонофосфатом, -дифосфатом или -трифосфатом, или **нуклеотидом** (рис. 32):

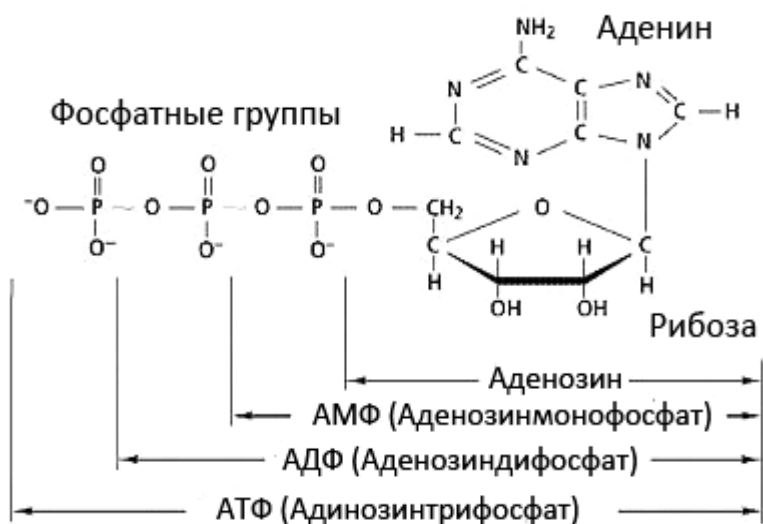


Рис. 32. Строение нуклеотидов: аденозинмонофосфат, -дифосфат и -трифосфат

ДНК является полимером **дезоксирибонуклеотидов**, РНК – полимером **рибонуклеотидов**. Эти приставки указывают на структуру сахара, входящего в состав нуклеиновой кислоты (рис. 33):

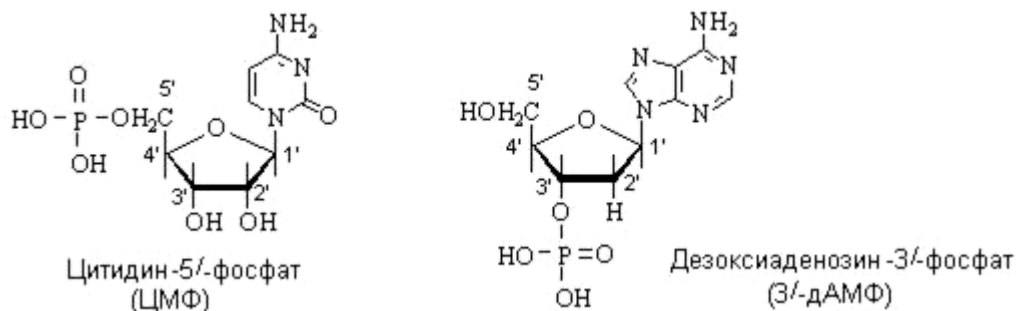


Рис. 33. Нуклеотиды

Номенклатура нуклеозидов является основой для названия соответствующих нуклеотидов, в свою очередь нуклеозиды именуются по названиям входящих в их состав гетероциклических оснований. Буквенное обозначение нуклеотидов в полинуклеотидной цепи соответствуют обозначению входящего в его состав гетероциклического основания (табл. 9).

Таблица 9

Составные части ДНК и РНК

Компоненты		ДНК	РНК
Сахар		2'-дезоксирибоза	Рибоза
Гетероциклические основания	пуриновые	Аденин (А) Гуанин (Г, G)	Аденин (А) Гуанин (Г, G)
	пиримидиновые	Цитозин (Ц, C) Тимин (Т)	Цитозин (Ц, C) Урацил (У, U)

Отличия в первичной структуре ДНК и РНК рассмотрены выше. Каждая цепь нуклеиновой кислоты построена из звеньев четырех сортов нуклеотидов, причем последовательность звеньев в цепи может быть совершенно произвольной.

3.2. Комплементарность азотистых оснований

Азотистые основания нуклеотидов способны формировать парные комплексы гуанин – цитозин, аденин – тимин (в ДНК) или аденин – урацил (в РНК) при взаимодействии цепей нуклеиновых кислот (рис. 34):

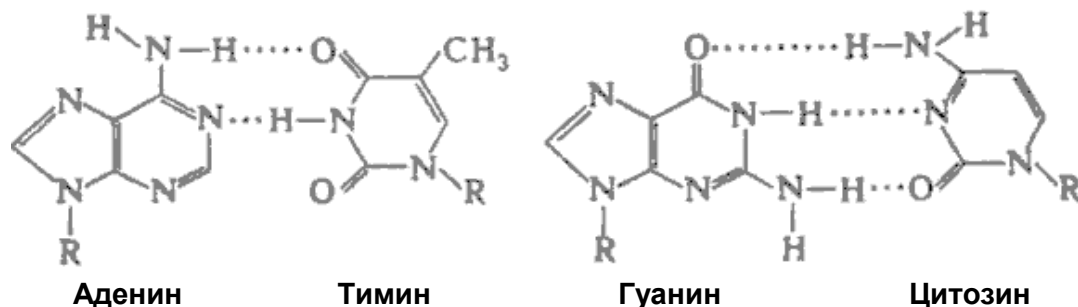


Рис. 34. Комплементарность азотистых оснований

Принцип комплементарности – это строгое соответствие азотистых оснований в ДНК, в котором аденин соединяется с тимином двумя водородными связями ($A=T$), а гуанин соединяется с цитозином тремя водородными связями ($G\equiv C$).

Такое взаимодействие играет ключевую роль в ряде фундаментальных процессов хранения и передачи генетической информации: репликации ДНК, обеспечивающей передачу генетической информации при делении клетки, транскрипции ДНК в РНК при биосинтезе белков, хранении генетической информации в двухцепочечной ДНК и процессах репарации ДНК при ее повреждении.

Нуклеотидный состав ДНК подчиняется **правилам Э. Чаргаффа**:

1. Количество аденина (А) равно количеству тимина (Т), а количество гуанина (Г) – количеству цитозина (Ц):

$$A = T, G = C$$

2. Количество пуринов равно количеству пиримидинов:

$$A + G = T + C$$

Нуклеотидный состав РНК подобным правилам не подчиняется.

3.3. ДНК: особенности строения и структурной организации

Молекула ДНК состоит из двух полимерных цепей, образующих правовинтовую, регулярную (витки имеют практически одинаковые

размеры) двойную спираль. Обратите внимание на **направленность** в молекулах нуклеиновых кислот: молекула имеет 5'- и 3'-концы в соответствии с нумерацией атомов в молекуле рибозы (рис. 35).

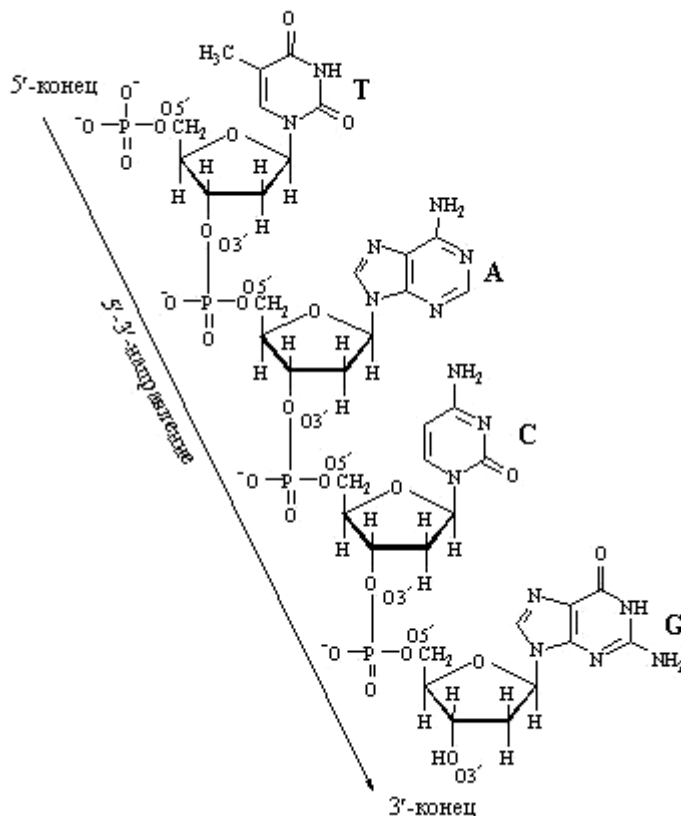


Рис. 35. Схема строения одинарной цепи ДНК
(стрелкой показано направление, в котором происходит биосинтез цепи ДНК)

Принципы построения молекулы ДНК:

1. **Нерегулярность.** Существует регулярный сахарофосфатный остов. К каждому остатку сахара присоединены азотистые основания. Их чередование нерегулярно.

2. **Антипараллельность.** ДНК состоит из двух полинуклеотидных цепей, ориентированных антипараллельно: 3'-конец одной расположен напротив 5'-конца другой.

3. **Комплементарность (дополнительность).** Напротив каждого азотистого основания одной цепи находится строго определенное азотистое основание другой цепи, причем одно из них пурин, другое – пиримидин.

4. **Наличие регулярной вторичной структуры.** Вторичная структура ДНК представляет собой двуспиральную молекулу, полинуклеотидные цепи которой антипараллельны и связаны между собой водородными связями между комплементарными основаниями. Один виток спирали равен 3,4 нм и содержит 10 пар нуклеотидов.

Две комплементарные антипараллельно расположенные полинуклеотидные цепи образуют правые спирали с общей осью (рис. 36).

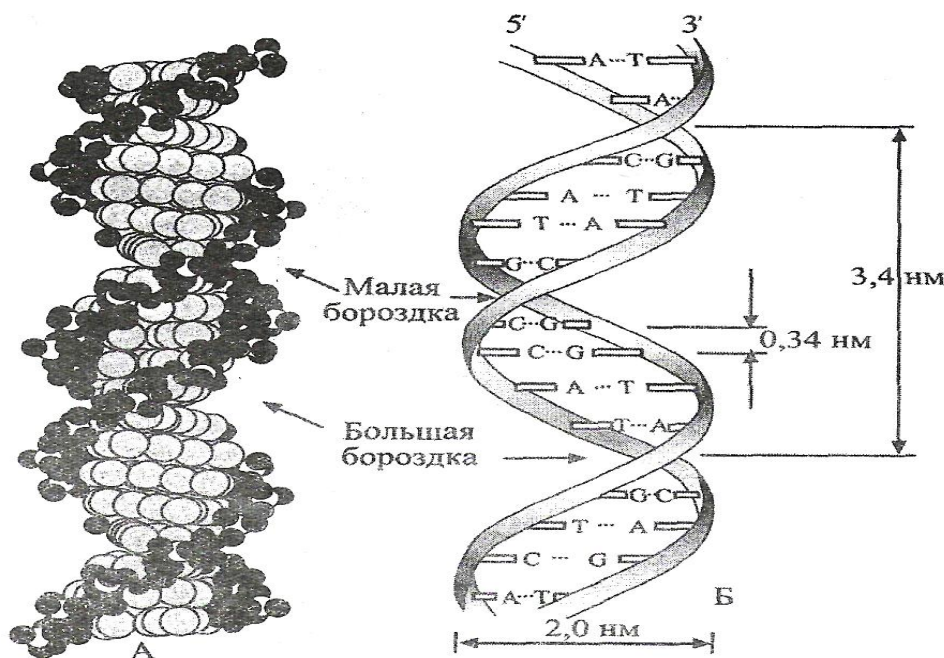


Рис. 36. Схема вторичной структуры ДНК

Модель структуры ДНК, предложенная в 1953 г. Дж. Уотсоном и Ф. Криком, объяснила кодирование генетической информации, мутационную изменчивость и воспроизведение генов, которые представляют собой участки молекулы ДНК. Комплементарность цепей и последовательность нуклеотидов – химическая основа функций нуклеиновых кислот: хранение, воспроизведение, передача наследственной информации и биосинтез белка.

В средней эукариотической клетке общая протяженность геномной ДНК составляет около 2 м, диаметр ее ядра всего ~10–20 мкм. Сегодня известно, что упаковка ДНК (рис. 37) в ядре эукариотической клетки осуществляется в несколько этапов. Сначала двойная спираль ДНК (а) укладывается в нуклеосомы (б), затем нуклеосомная нить складывается в так называемую фибриллу (в), соленоид или зиг-

загообразную нить (г), что обеспечивает дополнительную компактизацию. Последний фрагмент рисунка – хромосома (д):

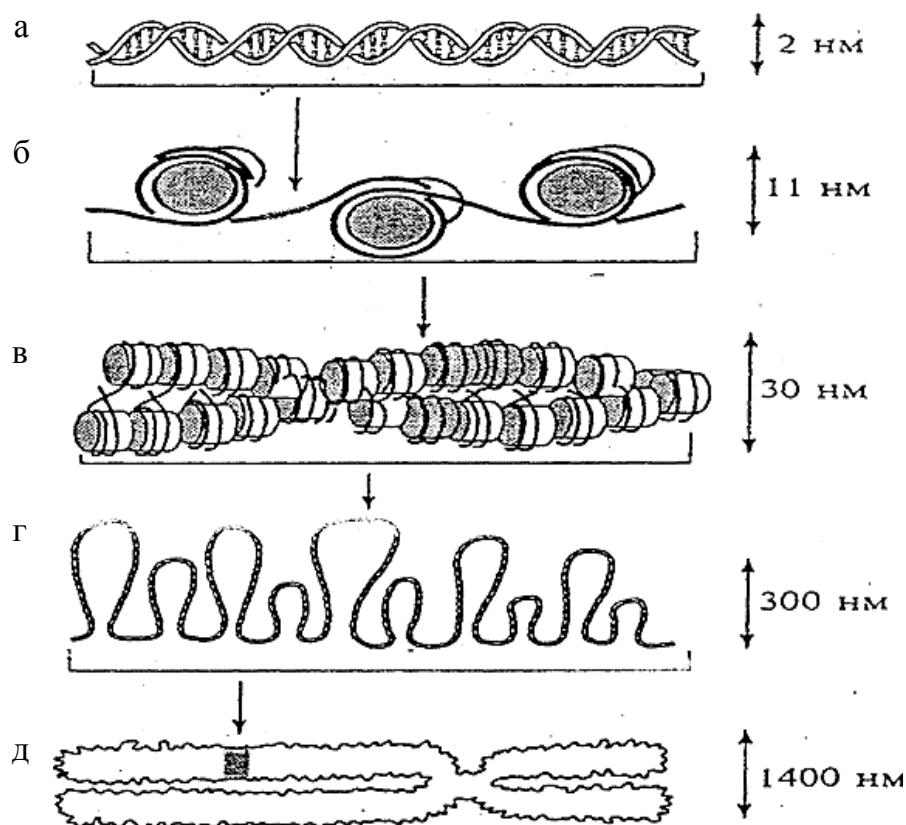


Рис. 37. Пространственная упаковка ДНК:
а – д (см. пояснения в тексте)

Далее фибрилла организуется в большие (50 и более тысяч пар нуклеотидов) петли, концы которых закрепляются на белковом скелете ядра. Таким образом, происходит упаковка ДНК одной хромосомы, однако геном эукариотической клетки разделен на несколько хромосом. Например, в клетках плодовой мушки дрозофилы имеются четыре пары хромосом, в клетках человека – 46. Индивидуальные хромосомы можно увидеть под микроскопом только во время митоза.

3.4. РНК: виды и особенности строения

РНК клетки различаются составом, функциями, размером и локализацией. Все клеточные организмы используют для синтеза

белков рибонуклеиновые кислоты (РНК). Выделяют три вида РНК: матричную (информационную) РНК – мРНК (иРНК), транспортную РНК – тРНК, рибосомную РНК – рРНК. Все виды РНК представляют собой неразветвленные одноцепочечные полинуклеотиды, которые несут специфическую пространственную конформацию. Информация о строении всех видов РНК хранится в ДНК.

Наиболее хорошо изученными являются **транспортные РНК (тРНК)**, которые содержат обычно от 76 до 85 нуклеотидов и имеют молекулярную массу от 25000 до 30000 D. На долю тРНК приходится около 10 % от общего содержания РНК в клетке. Отвечает тРНК за транспорт аминокислот к месту синтеза белка – к рибосомам. В клетке встречается около 30 различных тРНК. Каждая тРНК имеет характерную только для нее последовательность нуклеотидов, но все тРНК имеют общую вторичную и третичную пространственные структуры.

Рибосомная РНК (рРНК) содержит от 3000 до 5000 нуклеотидов. На долю рРНК приходится 80–85 % от общего содержания РНК в клетке. В комплексе с рибосомными белками рРНК образует рибосомы – органеллы, осуществляющие синтез белка.

Информационные (матричные) РНК разнообразны по содержанию нуклеотидов и молекулярной массе (до 30000 нуклеотидов). На их долю приходится до 5 % от общего содержания РНК в клетке. Функции мРНК заключаются в переносе генетической информации от ДНК, которая находится в ядре, к рибосомам, находящимся в цитоплазме. мРНК является матрицей для биосинтеза молекулы белка в клетке. Более подробное знакомство с особенностями строения и функцией нуклеиновых кислот предстоит далее в Части 3 «Основы молекулярной биологии».

Вопросы и задания для самопроверки

1. Напишите формулы пуриновых оснований, которые входят в состав нуклеиновых кислот.
2. Напишите формулы пиримидиновых оснований, которые входят в состав нуклеиновых кислот.
3. Напишите формулы углеводов, которые входят в состав нуклеиновых кислот.
4. Напишите формулу остова молекулы ДНК.

5. Напишите формулу остова молекулы РНК.
6. Составьте формулы нуклеозидов, входящих в состав ДНК.
7. Составьте формулы нуклеозидов, входящих в состав РНК.
8. Составьте формулы нуклеотидов, которые отличаются в ДНК и РНК.
9. Напишите формулы комплементарных оснований аденина и тимина и укажите положение водородных связей между ними.
10. Напишите формулы комплементарных оснований гуанина и цитозина и укажите положение водородных связей между ними.
11. Сформулируйте правила комплементарности Чаргаффа.
12. Напишите фрагмент молекулы ДНК, состоящий из четырех нуклеотидов.
13. Какими связями удерживаются полинуклеотидные цепи в двухспиральной молекуле ДНК?
14. Объясните направленность молекулы нуклеиновой кислоты. Ответ иллюстрируйте схемой.
15. Перечислите основные принципы построения молекулы ДНК.
16. Опишите модель структуры ДНК, предложенную в 1953 г. Дж. Уотсоном и Ф. Криком.
17. Перечислите уровни упаковки ДНК в ядре эукариотической клетки.
18. Какие белки участвуют в формировании третичной структуры молекулы ДНК?
19. Какие РНК функционируют в клетке? Укажите их размеры и функции.
20. Перечислите отличия в первичной, вторичной и третичной структурах молекул ДНК и РНК.

Задания для самостоятельной работы

1. Напишите нуклеотидную последовательность, комплементарную заданной:

№	Варианты заданий
1	(5') – ATG AAA TTA CGT GCA CGA CGC TGA – (3')
2	(5') – AUG UUA GCA UAU CGU GGG CCG UAG – (3')
3	(5') – CGT ATT AAA ATG GCA TTT AAT TAA – (3')
4	(5') – AAA GCG CUU UGA AUG UUU CGU GCA – (3')
5	(5') – ATG CGT GCT GCA AAA TTT CTG TAT – (3')
6	(5') – TAT CGT GGG CCG TAG ATG TTA GCA – (3')
7	(5') – CGA AUU AAU UAA AAA CGU GCA UUU – (3')
8	(5') – TTT CTG ATG CGT GCT TAT GCA AAA – (3')
9	(5') – ATG AAA GCG CTT TGA TTT CGT GCA – (3')
10	(5') – UCU CAG AUG CGC GCU UAU GCA AAA – (3')

2. К какому полинуклеотиду относится заданная последовательность – к ДНК или к РНК?

3. Сколько пиримидиновых и пуриновых оснований содержится в заданной и комплементарной последовательностях?

4. Составьте схему комплементарного взаимодействия между основаниями первого триплета заданной и комплементарной последовательностей.

4. ВИТАМИНЫ И МИНЕРАЛЬНЫЕ ВЕЩЕСТВА – НЕЗАМЕНИМЫЕ ФАКТОРЫ ПИТАНИЯ

4.1. Общая характеристика витаминов

Витамины (от лат. *vita* жизнь) представляют собой группу низкомолекулярных органических соединений разнообразной химической структуры, жизненно необходимых для нормальной жизнедеятельности организма.

Развитие учения о витаминах связано с именем отечественного врача Николая Ивановича Лунина (1853–1937). Он пришел к заключению, что, кроме белков, жиров, молочного сахара, солей и воды, животные нуждаются в дополнительных веществах, незаменимых для питания. В своей работе «О значении минеральных солей в питании животных» Лунин писал: «...представляет большой интерес исследовать эти вещества и изучить их значение для питания».

Однако история открытия витаминов началась задолго до этого: в 1757 г. Джеймс Линд доказал благотворное воздействие потребления фруктов на излечение цинги. В 1794 г. британский военноморской флот признал полезность соков цитрусовых и начал снабжать ими экипажи, отправлявшиеся в длительное плавание.

В конце девятнадцатого и начале двадцатого веков Христиан Эйкман и Фредерик Гоуленд Хопкинс обогатили знания о питании важными наблюдениями и открытиями. В странах Азии было широко распространено заболевание бери-бери (полиневрит). Оно являлось такой же серьезной проблемой для японских моряков, как цинга для английских. В 1901 г. Х. Эйкман предположил, что заболевание бери-бери обусловлено нехваткой в рационе питания специфического питательного вещества, содержащегося в некоторых пищевых продуктах. Исследования, проведенные Эйкманом, положили начало открытию методов лечения многих болезней, связанных с недостатком каких-либо веществ в пище. Независимо от Х. Эйкмана Ф.Г. Хопкинс описал цингу и рахит как заболевания, связанные с диетическими факторами, и назвал эти необходимые вещества «добавочными факторами».

Основываясь на трудах предшественников, Казимеж Функ в 1911 г. выделил из рисовых отрубей соединение тиамин, способное исцелять голубей от бери-бери, и еще одно активное соединение, ныне известное как никотинамид, или витамин В₃. Для обоих веществ Функ предложил название «витамины» (от вита – жизнь и амины –

группы химических соединений, к которой принадлежали эти вещества).

В 1929 г. Ф.Г. Хопкинс поделил Нобелевскую премию по физиологии и медицине с Х. Эйкманом «за открытие витаминов, стимулирующих процессы роста». В Нобелевской лекции «Начало истории исследования витаминов» («*Earlier History of Vitamin Research*») Ф.Г. Хопкинс напомнил своим слушателям, что в его статье за 1912 г. было отмечено наличие «необходимых пищевых продуктов, не рассматривавшихся основательно как предмет физиологической необходимости». Ф.Г. Хопкинс отдавал должное Казимежу Функу за его вклад в исследование витаминов, вместе с тем отмечая свое первенство в осмыслении истинной роли выявленных фактов.

Суточная потребность в витаминах невелика, но при недостаточном или избыточном поступлении витаминов в организме наступают характерные и опасные патологические состояния. **Авитаминоз** – комплекс симптомов, развивающихся в организме в результате достаточно длительного полного или почти полного отсутствия одного или нескольких (полиавитаминоз) витаминов. **Гипо- и гипервитаминозы** – болезни, вызванные, соответственно, недостаточным или избыточным поступлением витамина или нескольких витаминов (полигипо- и полигипервитаминозы).

Недостаток витаминов приводит к снижению работоспособности, чувству слабости, потере аппетита, быстрой утомляемости, ослаблению сопротивляемости организма к заболеваниям. Особенно большой вред наносит отсутствие одновременно нескольких витаминов. Физиологическая потребность в витаминах индивидуальна для каждого организма и зависит от пола, возраста, состояния здоровья и характера трудовой деятельности человека.

В организмах млекопитающих большинство витаминов не синтезируется, а некоторые синтезируются кишечной микрофлорой или тканями в недостаточных количествах, поэтому большинство витаминов поступает в организм человека с пищей.

Растительное сырье является очень ценным источником витаминов для организма человека, его использование практически исключает возможности передозировки и возникновения побочного действия, которые неизбежны при длительном и неконтролируемом употреблении синтетических витаминных препаратов. Пищевая ценность овощей, плодов и ягод во многом определяется наличием в них витаминов.

4.2. Классификация витаминов

Для обозначения каждого витамина существует буквенное латинское обозначение (например, витамины группы В). Отдельные витамины могут быть представлены группой соединений, близких по химическому строению и проявляющих близкую биологическую активность.

Классификация витаминов по физико-химическому признаку (растворимости в воде и гидрофобных растворителях) подразделяет витамины на две группы – **водорастворимые** и **жирорастворимые**.

Однако мощное развитие биохимии в 60–90-е годы прошлого века привело к расшифровке метаболической роли и молекулярных механизмов действия практически всех известных водо- и жирорастворимых витаминов, что позволило предложить систему **функциональной классификации** по характеру их специфических функций в процессах жизнедеятельности. В соответствии с этой классификацией витамины можно разделить на три основные группы.

В первую, самую многочисленную, входят витамины, из которых в организме образуются **кофакторы** и **простетические группы** различных ферментов. К ним относятся витамины В₁ (тиамин), В₂ (рибофлавин), В₆ (пиридоксин), В₁₂ (кобаламин), РР (ниацин), фолиевая кислота, пантотеновая кислота, биотин (витамин Н) и витамин К.

Входя в состав каталитических центров ферментов, витамины принимают участие в осуществлении многих важнейших процессов обмена веществ: энергетическом обмене (тиамин и рибофлавин), биосинтезе и превращениях аминокислот (витамины В₆ и В₁₂), жирных кислот (пантотеновая кислота), пуриновых и пиримидиновых оснований (фолиевая кислота), образовании целого ряда физиологически активных соединений (ацетилхолина, стероидов) и др.

Другую группу образуют **витамины**, активные формы которых обладают **гормоноподобной активностью**. К ним относится витамин D, активный метаболит которого, 1,25-диоксивитамин D, функционирует как биорегулятор в процессах обмена кальция. К этой же группе следует отнести и витамин А, регуляторной формой которого является ретиноевая кислота, играющая важную роль в процессах роста и дифференцировки эпителиальных тканей.

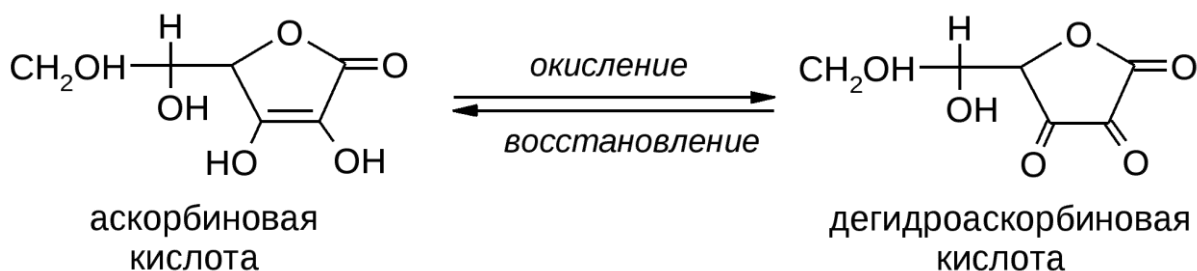
К третьей группе можно отнести **витамины-антиоксиданты**: аскорбиновую кислоту (витамин С) и витамин Е (токоферолы), входя-

щие в систему антиоксидантной защиты организма от повреждающего действия активных, свободнорадикальных форм кислорода. В эту же группу можно включить также многочисленные каротиноиды, в частности бета-каротин, ликопин, лютеин и другие, которые, независимо от наличия или отсутствия у них способности превращаться в организме в витамин А, обладают собственной, не связанной с этим превращением антиоксидантной активностью, важной для организма. Антиоксидантной активностью обладают и многие биофлавоноиды.

В дальнейшем изложении мы будем придерживаться традиционной классификации, подразделяющей витамины на водорастворимые и жирорастворимые с указанием их роли в процессах жизнедеятельности.

4.3. Водорастворимые витамины

4.3.1. Витамин С (аскорбиновая кислота)



Аскорбиновая кислота играет фундаментальную биохимическую и физиологическую роль в организме, способствуя нормальному развитию соединительной ткани, процессов регенерации и заживления, повышению устойчивости к различным видам стресса, поддержанию процессов кроветворения и нормального иммунного статуса.

Витамин С – мощный антиоксидант. Он играет важную роль в регуляции окислительно-восстановительных процессов, оказывает защитное действие на пантотеновую и никотиновую кислоты, способствует ферментативному превращению фолиевой кислоты в ее активные, коферментные формы.

Аскорбиновая кислота также регулирует свертываемость крови, нормализует проницаемость капилляров, она необходима для кроветворения, оказывает противовоспалительное и противоаллергическое действие. Витамин С является фактором защиты организма от послед-

ствий стресса, увеличивает устойчивость организма к инфекциям. Имеется много теоретических и экспериментальных предпосылок для применения витамина С с целью профилактики раковых заболеваний.

Для растений витамин С также очень важен – он выступает как антиоксидант, помогающий растениям противостоять засухе, озону и активному ультрафиолетовому излучению. При длительном хранении овощей, фруктов и ягод их витаминная ценность снижается. Сохранность витамина С зависит также от способа кулинарной обработки продуктов.

Организм человека не может запастись витамином С, поэтому необходимо постоянно получать его дополнительно. Поскольку он водорастворим и подвержен действию температуры, приготовление пищи с термической обработкой его разрушает.

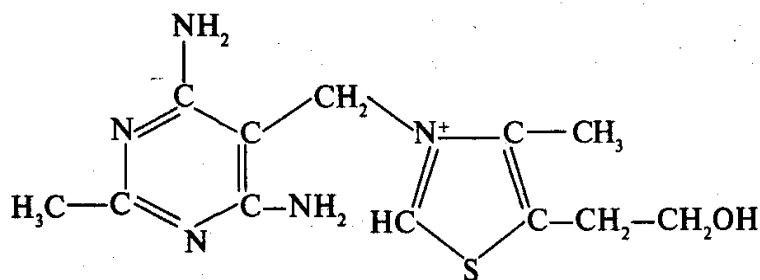
Суточная потребность в аскорбиновой кислоте для взрослых людей при благополучных бытовых и климатических условиях составляет примерно 70–80 мг. К факторам, повышающим потребность в этом витамине, относятся: курение, тяжелая физическая нагрузка, нервно-эмоциональный стресс, беременность, кормление грудью, реабилитация после тяжелых заболеваний, операций, необходимость укрепления иммунной системы организма.

Из пищевых продуктов источником витамина С являются шиповник, черная смородина, сладкий перец, стручковый горох, облепиха, садовая земляника, лимон. Витамин С содержится в зеленом луке, пряной зелени, в свежей белокочанной капусте, картофеле.

Витамин С обладает высокой чувствительностью к условиям технологической обработки. Измельчение, растирание овощей, фруктов, ягод и прочие операции, предшествующие тепловой обработке, сопровождаются значительными потерями аскорбиновой кислоты.

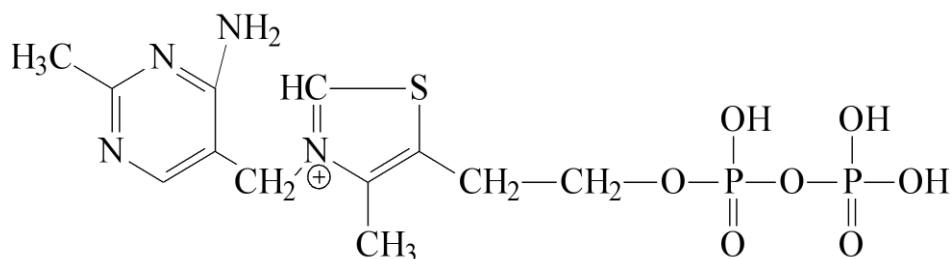
4.3.2. Витамин В₁ (тиамин)

Структура витамина включает пиримидиновое и тиазоловое кольца, соединенные метановым мостиком:



Тиамин

Биологическая роль витамина В₁ проявляется в коферментной форме (тиаминдифосфат, ТДФ):



Тиаминдифосфат, ТДФ

ТДФ входит в состав ферментов и ферментных комплексов, участвующих в превращениях углеводов.

При недостаточности тиамина нарушается обмен углеводов, а также нарушение водного обмена (задержка воды в организме, появление отеков). Наиболее значительные патологические изменения при недостаточности тиамина развиваются в пищеварительной, нервной и сердечно-сосудистой системах.

Недостаток тиамина может возникнуть при однообразном питании очищенным рисом, продуктами из муки высокого помола, бедной тиамином.

Недостаточность витамина В₁ относится к так называемым болезням цивилизации. Основными причинами ее являются, с одной стороны, возрастающее потребление хлебных изделий из пшеничной муки высшего и первого сортов, бедных тиамином, а с другой – высокое потребление сахара и кондитерских изделий, увеличивающих легковсасываемую углеводную часть пищевого рациона, что приводит к повышению потребности организма в тиамине.

Потребность в тиамине зависит от ряда факторов внешней и внутренней среды, в частности, от характера питания. Например, белки высокой биологической ценности обладают известным тиаминсохраняющим действием. Избыток углеводов в пище, наоборот, повышает расход тиамина.

На потребность в тиамине у взрослых оказывает влияние уровень физической активности. Суточная потребность в тиамине взрослого человека составляет 0,6 мг на 1000 ккал суточного рациона, или от 1,5 до 2,5 мг в зависимости от энергозатрат. Было обнаружено уве-

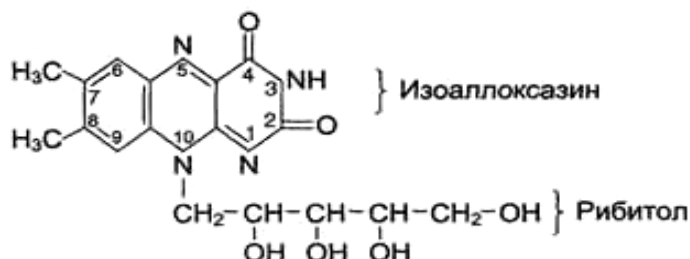
личение потребности в тиамине при различных видах труда с большой физической нагрузкой в условиях повышенной и пониженной температуры воздуха. Кроме значительной физической нагрузки, на потребность в тиамине оказывает влияние нервно-психическое напряжение, когда даже при сравнительно небольших энергозатратах требуется достаточно высокое содержание в пищевом рационе витаминов, прежде всего группы В.

Из пищевых продуктов наиболее богаты витамином В₁ хлеб и хлебобулочные изделия из муки грубого помола или витаминизированной муки; крупы, особенно гречневая, овсяная, пшенная; зерновые и бобовые; печень, нежирная свинина. Богаты тиамин пивные дрожжи и пшеничные зародыши.

Наиболее богаты этим витамином горох, фасоль, морковь, капуста, клубни картофеля, плоды томатов, яблоки, зерна пшеницы, ржи и овса, особенно их зародыши и проростки. Основным источником витамина В₁ является хлеб из ржаной или пшеничной муки грубого помола. Молоко и молочные продукты бедны тиамин. При кулинарной обработке потери витамина В₁ невелики, но в щелочной среде (при добавлении соды) он сильно разрушается. Про запас в организме не накапливается.

4.3.3. Витамин В₂ (рибофлавин)

Рибофлавин состоит из изоаллоксазина и спирта рибитола:



Биологическую роль рибофлавин проявляет в составе большого числа важнейших окислительно-восстановительных ферментов (дегидрогеназ).

Производные рибофлавина – коферменты флавиномононуклеотид (ФМН) и флавинадениндинуклеотид (ФАД) (рис. 38).

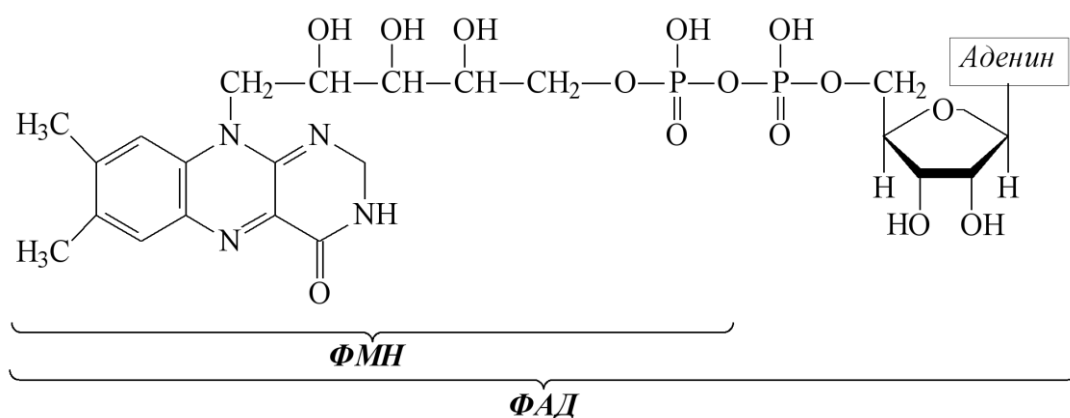


Рис. 38. Схема строения коферментов дегидрогеназ флавинмоноклеотида (ФМН) и флавинадениндуклеотида (ФАД)

Коферменты функционируют как промежуточные переносчики электронов и протонов, отщепляемых от окисляемого субстрата.

Рибофлавин играет большую роль в обмене железа: он необходим для включения в гемоглобин железа, отложенного в депо и получаемого с пищей. При недостаточности рибофлавина развивается анемия. Рибофлавин участвует в обеспечении светового и цветового зрения и в этих реакциях тесно связан с витамином А. Он повышает темновую адаптацию и остроту зрения, необходим для функционирования палочкового аппарата сетчатки. Рибофлавин предохраняет слизистые оболочки глаза от раздражающего действия коротковолновых лучей. Существует тесное взаимодействие между рибофлавином и другими витаминами группы В, а также аскорбиновой кислотой.

Внешними проявлениями недостаточности витамина В₂ служат поражения слизистой оболочки губ с вертикальными трещинами. При недостаточности рибофлавина развиваются также изменения со стороны органов зрения: светобоязнь, конъюнктивит, кератит.

Основными причинами недостатка рибофлавина у человека являются: недостаточное потребление молока и молочных продуктов, являющихся основным источником этого витамина; хронические заболевания желудочно-кишечного тракта. Утилизация рибофлавина в организме нарушается также при недостаточном потреблении белка.

Потребность в рибофлавине зависит от суммарных энерготрат. Для мужчин рекомендуемые суточные нормы потребления этого витамина составляют (по мере увеличения физической активности) 1,5–2,4 мг,

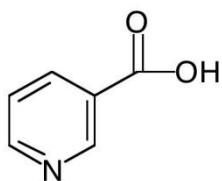
для женщин 1,3–1,8 мг.

Из пищевых продуктов к источникам рибофлавина относятся: яйца; молоко и молочные продукты, особенно творог; мясо, печень и почки; гречневая крупа; дрожжи. Очищенный рис, макаронные изделия и белый хлеб бедны рибофлавином.

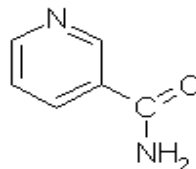
При термической кулинарной обработке В₂ разрушается слабо, но не переносит ультрафиолетового облучения, переходя при этом в неактивное вещество. Наиболее эффективен в комбинации с витамином В₁. Про запас в организме человека не накапливается.

4.3.4. Витамин В₃ (витамин РР, ниацин)

Ниацин (витамин РР, от англ. *pellagra preventing* – предупреждающий пеллагру) – группа соединений, важнейшими представителями которой являются никотиновая кислота (пиридин-3-карбоновая кислота) и никотинамид, обладающие одинаковой витаминной активностью.



Никотиновая кислота



Никотинамид

Основная биологическая функция витамин РР – участие в различных окислительно-восстановительных процессах организма. Никотиновая кислота в организме входит в состав никотинамидадениндинуклеотида (НАД⁺) (рис. 39) и его фосфорилированного аналога НАДФ⁺, выполняющих функции коферментов различных дегидрогеназ (оксидоредуктаз).

Дефицит витамина в организме возникает при воздействии комплекса факторов: низкого содержания в пище или потреблении зерновых продуктов, содержащих никотиновую кислоту в неусвояемой форме; недостаточного содержания триптофана при потреблении белка с несбалансированным составом аминокислот.

При недостатке витамина В₃ в рационе питания возникают

раздражительность, подавленное настроение, головная боль и другие болезненные симптомы. Он необходим в повышенном количестве работникам умственного труда. Основное проявление недостаточности никотиновой кислоты у человека – пеллагра. Острая форма пеллагры протекает тяжело и сопровождается симптомами со стороны центральной нервной системы и психики (энцефалопатия).

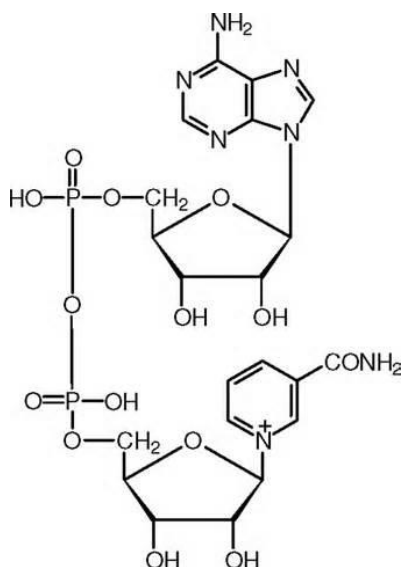


Рис. 39. Схема строения кофермента дегидрогеназ никотинамидадениндинуклеотида (НАД⁺)

Никотиновая кислота и никотинамид не только поступают с пищей, но могут образовываться в организме за счет эндогенного синтеза из триптофана. При этом из 60 мг L-триптофана образуется 1 мг никотиновой кислоты. В соответствии с этим потребность человека (и животных) принято выражать в ниациновых эквивалентах: 1 ниациновый эквивалент равен 1 мг никотиновой кислоты, или 60 мг L-триптофана.

Потребность в ниацине составляет: для мужчин (по мере увеличения энерготрат) от 16 до 28 мг ниацин-эквивалентов, для женщин, соответственно, от 14 до 20 мг. У детей в течение первого года жизни потребность в ниацине возрастает с 5 до 7 мг, а к 10 годам достигает 15 мг ниацин-эквивалентов.

Никотиновая кислота и ее амид широко распространены в продуктах растительного и, особенно, животного происхождения. В растительных продуктах значительная доля ниацина представлена никотиновой кислотой. Ею богаты рисовые отруби, пшеничные зародыши. В ку-

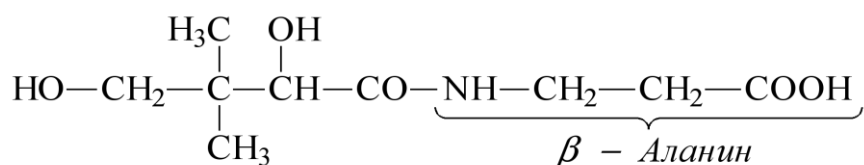
курузе и других зерновых культурах никотиновая кислота находится в связанной, неусвояемой форме (ниацитин) и освобождается полностью только после гидролиза щелочью. Источниками витамина РР служат бобовые (зеленый горох, чечевица, фасоль, соя), арахис, шпинат, томаты, картофель, грибы, хлеб из муки грубого помола.

Ниацин содержится во всех дикорастущих ягодах. Больше других содержат ниацин черника, шиповник, облепиха, малина.

В продуктах животного происхождения ниацин представлен никотинамидом, входящим в состав никотинамидных коферментов. Высоко содержание ниацина в мясных продуктах, печени, почках, рыбе. Молоко бедно ниацином, но, с учетом содержания триптофана, служит хорошим источником ниациновых эквивалентов. Этим объясняется защитное действие молока от пеллагры при использовании в пищу кукурузы.

4.3.5. Витамин В₅ (пантотеновая кислота)

Пантотеновая кислота по химической природе – дипептид, состоящий из остатков пантоевой кислоты и аминокислоты β-аланина.



Пантоевая кислота

Термин «пантотеновая кислота» происходит от греческого слова, означающего «вездесущий», так как она была обнаружена в значительном количестве в растительных и животных тканях.

Пантотеновая кислота, попадая в организм, превращается в пантеин – составную часть коэнзима А (КоА), который играет важную роль в метаболических процессах. Коэнзим А – одно из немногих веществ в организме, участвующих в метаболизме и белков, и жиров, и углеводов.

От обеспеченности организма пантотеновой кислотой зависит деятельность некоторых эндокринных желез. Например, витамин В₅ стимулирует производство гормонов надпочечников – глюкокорти-

коидов, что делает его средством для лечения таких заболеваний, как артрит, колит, аллергия и болезни сердца. Он играет важную роль в формировании антител, способствует усвоению других витаминов, а также принимает участие в синтезе нейромедиаторов (биологически активные вещества, посредством которых осуществляется передача импульса между нейронами).

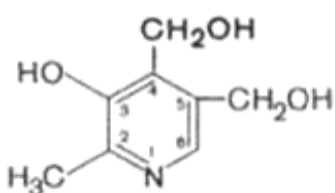
При дефиците пантотеновой кислоты в рационе питания возникают слабость, утомляемость, депрессия, головная боль, тахикардия, гипотензия, анемия, анорексия.

Примерная суточная потребность взрослого человека в пантотеновой кислоте составляет 10–15 мг, или 4–5 мг/1000 ккал. Суточная потребность человека в пантотеновой кислоте удовлетворяется при нормальном смешанном питании, так как пантотеновая кислота содержится в очень многих продуктах животного и растительного происхождения (дрожжи, икра рыб, печень крупного рогатого скота, яичный желток, зелёные части растений, молоко, морковь, капуста и т. д.).

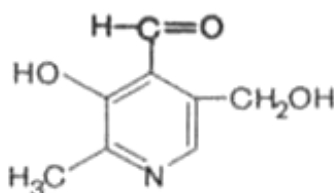
Пантотеновая кислота синтезируется в организме человека кишечной микрофлорой.

4.3.6. Витамин В₆

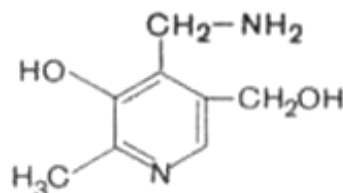
Витамин В₆ включает группу трех родственных соединений, обладающих сходной биологической активностью: пиридоксин, пиридоксаль и пиридоксамин (отличаются наличием спиртовой, альдегидной или аминной группы).



Пиридоксин



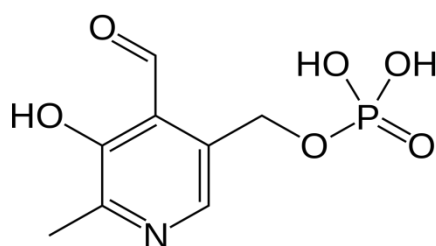
Пиридоксаль



Пиридоксамин

В организме эти соединения находятся преимущественно в фосфорилированной форме пиридоксинфосфата, пиридоксальфосфата или пиридоксаминфосфата.

Все перечисленные формы витамина В₆ в организме человека превращаются в коферментную форму – пиридоксальфосфат:



Пиридоксальфосфат

Пиридоксальфосфат входит в состав многочисленных ферментов, под контролем которых находятся важнейшие реакции обмена азотистых соединений, в частности, декарбоксилирование и трансаминирование аминокислот.

Витамин В₆ принимает активное участие в обмене триптофана. Участвует во многих аспектах метаболизма макроэлементов, синтезе неромедиаторов, синтезе и функции гемоглобина, липидном синтезе, глюконеогенезе, экспрессии генов.

К проявлениям В₆-витаминной недостаточности у взрослых людей следует отнести: поражения слизистой рта (стоматит); дерматит, повышенную нервную возбудимость, депрессию, бессонницу, тошноту.

Рекомендуемые суточные нормы потребления витамина В₆ установлены для мужчин на уровне 2 мг, для женщин – 1,8 мг. Для детей первого года жизни суточная норма потребления витамина В₆ составляет от 0,4 до 0,6 мг; к 17 годам она достигает 2 мг для юношей и 1,6 мг для девушек. Потребность в витамине В₆ зависит от содержания белка в питании.

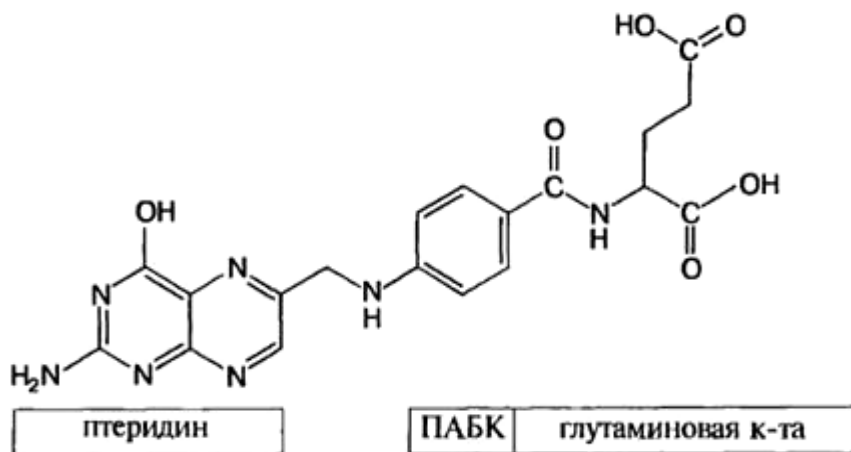
Из пищевых продуктов источником витамина В₆ служат мясо, печень, рыба, яйца (преимущественно желток), пшеничная мука, картофель, морковь, дрожжи.

При термической обработке пиридоксин разрушается на 20–35 %, при замораживании сохраняется лучше.

4.3.7. Витамин В₉ (фолиевая кислота, фолацин)

Фолацин (от лат. *folium* – лист и англ. *acid* – кислота) – группа родственных соединений, обладающих биологической активностью фолиевой кислоты. Важнейшими представителями этой группы яв-

ляются сама фолиевая кислота (химическое название: птероил-пара-аминобензоил-глутаминовая кислота), ее многочисленные коферментные формы, а также их ди- и полиглутаматы.



Фолиевая кислота принимает участие в обмене веществ, в производстве ДНК, играет важную роль в синтезе иммунных клеток крови, нормализует функцию пищеварительного тракта. При недостатке фолацина страдают прежде всего ткани, для которых характерен интенсивный синтез ДНК.

Рекомендуемые нормы потребления составляют (мкг/сут.): для детей до 6 месяцев – 40, от 6 до 12 месяцев – 60, до 3 лет – 100; для взрослых мужчин и женщин – 200. Дополнительный профилактический прием этого витамина необходим для беременных и кормящих женщин.

Из пищевых продуктов источником фолиевой кислоты служат зеленые овощи и фрукты. Богаты фолиевой кислотой печень и почки. В мясе, яйцах и молоке фолиевой кислоты мало. Основным источником этого витамина в питании является хлеб. За счет хлеба удовлетворяется около 50 % его потребности в витамине В₉. Наибольшую ценность как источник фолиевой кислоты представляют некоторые ягоды: рябина, шиповник, земляника, малина. Наиболее богаты витамином В₉ ягоды земляники и крыжовника.

Фолиевая кислота и ее коферментные формы – соединения довольно неустойчивые: они могут легко разрушаться при технологической и кулинарной обработке пищи. Особенно легко разрушается фолиевая кислота в овощах, при длительной варке которых потери фолацина могут достигать 80–95 %.

4.3.8. Витамин В₁₂ (кобаламин)

Витамин В₁₂ (кобаламин) представляет собой группу родственных соединений – производных коррина, обладающих биологической (витаминной) активностью цианкобаламина. Важнейшими представителями этой группы являются цианкобаламин, оксикобаламин, метилкобаламин и S-дезоксиаденозилкобаламин.

Оксикобаламин является одной из природных форм витамина В₁₂, в виде которой он транспортируется белками крови и депонируется в организме. Метилкобаламин и 5-дезоксиаденозилкобаламин являются коферментными формами витамина В₁₂.

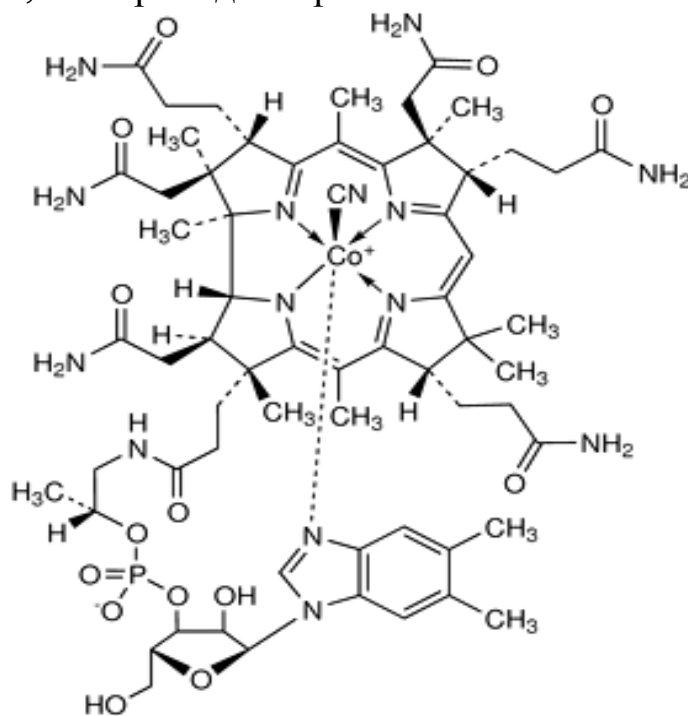
В организме человека и животных витамин В₁₂ не образуется. Витамин В₁₂ вырабатывается микроорганизмами в пищеварительном тракте любого животного, птицы или рыбы, мясо которых употребляется людьми в пищу, а также в пищеварительном тракте человека. Поступающий в организм с пищей витамин В₁₂ всасывается в тонком кишечнике после соединения в желудке с так называемым «внутренним фактором» Кастла. Этот гликопротеин образует с витамином В₁₂ комплекс, который обеспечивает всасывания витамина. В отсутствие «внутреннего фактора» Кастла всасывание витамина В₁₂ не происходит. После поступления в кровь комплекс распадается и свободный кобаламин образует комплексы с α- и β-глобулинами, которые транспортируют его к тканям. В тканях кобаламин превращается в свои активные формы – метилкобаламин и дезоксиаденозилкобаламин – коферменты ряда ферментов.

В форме коферментов витамин В₁₂ участвует в синтезе метионина и нуклеиновых кислот, при взаимодействии с фолиевой кислотой ускоряет образование эритроцитов, обеспечивает регенерацию нервных тканей (волокон), нормализует функцию печени. Витамин В₁₂ участвует в обмене жиров в качестве протектора КоА.

Недостаток витамина В₁₂ приводит к тяжелым нарушениям процессов кроветворения, поражению нервной системы и органов пищеварения. Со стороны пищеварительного тракта наблюдаются потеря аппетита, нарушение моторики кишечника.

Основной причиной недостаточности витамина В₁₂ часто являются нарушения его всасывания. Недостаточность витамина В₁₂ имеет алиментарный характер и развивается при длительном отсутствии в рационе продуктов животного происхождения, в частности

у вегетарианцев, что приводит к развитию анемии.



Цианокобаламин

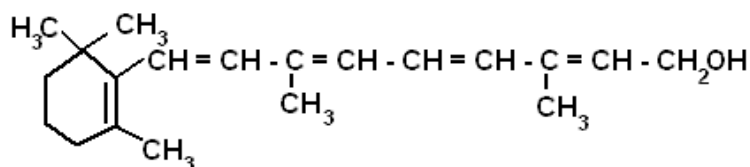
Обычно запасов витамина в печени человека вполне достаточно, чтобы предохранить от развития авитаминоза В₁₂ в течение 1–2 лет. Суточная потребность взрослого человека составляет 2–3 мкг, детей – 0,5–2 мкг. Рекомендуемые нормы потребления должны быть достаточными не только для предупреждения анемии, но и для создания запасов витамина в печени.

Из пищевых продуктов основным источником кобаламина для человека являются продукты животного происхождения: мясо, печень, почки, творог, сыр. В растительных продуктах содержится очень малое количество этого витамина.

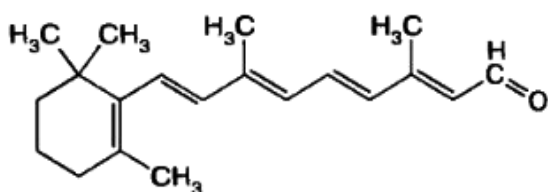
4.4. Жирорастворимые витамины

4.4.1. Витамин А (ретинол)

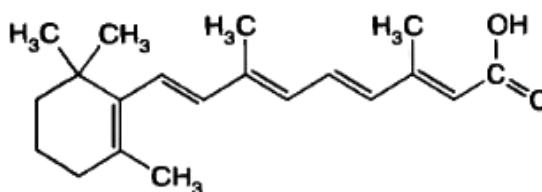
К витаминам группы А относятся ретинол, ретиналь, а также ретиноевая кислота:



ретинол

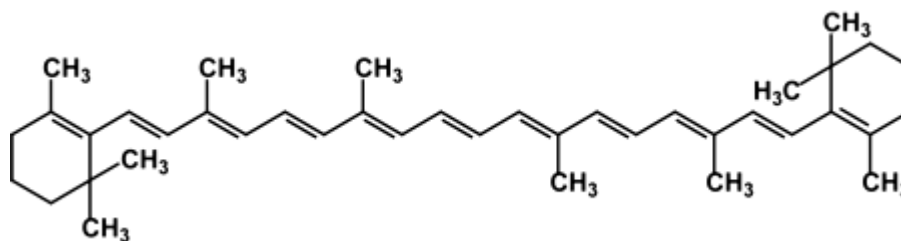


ретиаль



ретиновая кислота

В животных тканях ретинол чаще всего встречается в виде сложного эфира с пальмитиновой кислотой – ретинилпальмитата. В растительных тканях он встречается, главным образом, в виде провитамина – каротиноидов:



бета-каротин

К ним относятся альфа- и бета-каротины, ликопин, лютеин и многие другие. Активность бета-каротина в два раза выше остальных. Каротиноиды впервые были выделены из моркови; от латинского названия этого корнеплода (*Carota*) они и получили свое название.

Роль витамина А в организме связана с процессами размножения и роста, дифференцировки эпителиальной и костной тканей, поддержания иммунологического статуса и функции зрения. Необходимость витамина А для процессов зрения определяется его участием в построении зрительного пигмента родопсина. Ресинтез родопсина и увеличение его содержания в сетчатке обеспечивают адаптацию глаза к пониженной освещенности (темновая адаптация).

Витамин А и каротиноиды играют важную роль в профилактике злокачественных новообразований, а в сочетании с витаминами С,

Р и группы В его назначают для лечения и профилактики лучевых поражений.

Всасывание витамина А и каротина происходит в тонком кишечнике с участием желчи, обеспечивающей их эмульгирование. Основным депо витамина А в организме является печень, содержащая значительные количества этого витамина, главным образом в форме ретинилпальмитата.

Недостаточность витамина А приводит к тяжелым нарушениям со стороны многих органов и систем. Особенно характерны поражения кожных покровов (сухость кожи), дыхательных путей (склонность к ринитам, бронхитам, пневмониям), желудочно-кишечного тракта (нарушение желудочной секреции, склонность к гастритам, колитам), мочевыводящих путей. Легкие и умеренные формы недостаточности витамина А сопровождаются нарушениями темновой адаптации, конъюнктивитами и сухостью роговицы. Тяжелые формы дефицита могут приводить к слепоте. Нарушения барьерной функции эпителия ведут к резкому снижению устойчивости к инфекциям.

Запасы витамина А в печени способны в течение довольно длительного времени поддерживать концентрацию ретинола в организме в пределах нормы.

Рекомендуемые нормы суточного потребления витамина А в мкг ретинолового эквивалента (1 мкг ретинолового эквивалента равен 1 мкг ретинола, или 6 мкг бета-каротина) составляют: для мужчин в возрасте от 18 до 60 лет – 1000 мкг и для женщин 800–1000 мкг. Усиленное физическое напряжение повышает потребность в витамине А до 2–2,5 мг ретинолового эквивалента в сутки.

Витамин А широко распространен в природе. В растительных тканях он встречается, главным образом, в виде провитамина – каротиноидов, большая часть которых превращается в организме в витамин А. Среди каротиноидов наиболее распространен β -каротин, на который приходится 40–90 % всех каротиноидов. Он локализован в зеленых частях растений, а также в плодах и овощах, имеющих оранжевый цвет, в водорослях, грибах. Степень усвоения каротина из растительной пищи зависит от полноты разрыва клеточных оболочек. Каротин, содержащийся в пюре из моркови, усваивается лучше, чем из целой вареной и сырой моркови.

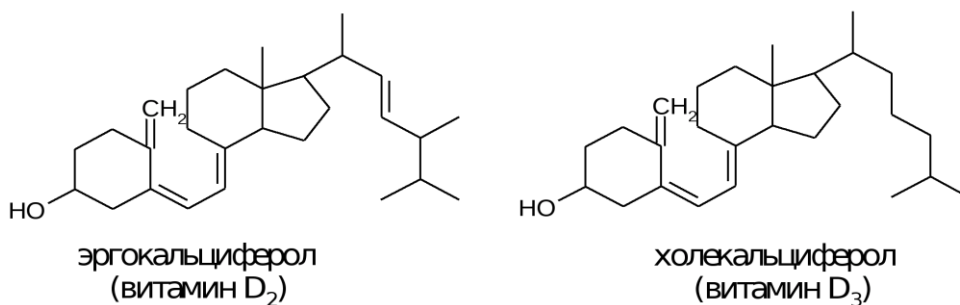
Наиболее богаты каротином морковь, зелень лука репчатого, клубни картофеля сортов с желтой мякотью, стручки гороха, листья

свеклы столовой, сельдерей, спелые плоды томатов, перец красный, капуста брюссельская, сливы, яблоки. Дикорастущие ягоды с интенсивной желтой окраской мякоти богаты каротиноидами, в том числе β -каротином, наиболее эффективно превращающимся в организме человека в витамин А. Основными накопителями β -каротина являются облепиха, боярышник, шиповник.

Каротин и ретинол разрушаются в значительной степени под влиянием теплоты, света, воздуха, нейтральной или щелочной среды. Весьма важна правильная тепловая обработка пищевых жиров. Их перегревание приводит к образованию пероксидов и эпоксидов, способствующих разрушению витамина А и наряду с этим токсически влияющих на организм, вплоть до проявления канцерогенного эффекта.

4.4.2. Витамин D (кальциферолы)

Кальциферолы образуются в результате фотоизомеризации соответствующих провитаминов под действием ультрафиолетового излучения. Провитамином холекальциферола является 7-дегидрохолестерин, образующийся в организме из холестерина; провитамином эргокальциферола – эргостерин.



Основные функции кальциферолов в организме связаны с поддержанием гомеостаза кальция и фосфора, осуществлением процессов минерализации и ремоделирования (перестройки) костной ткани.

Типичным симптомом недостаточности витамина является рахит, начинающийся с 2–4-го месяца жизни ребенка и продолжающийся до 1,5–2 лет. В условиях умеренного и, особенно, северного климата главной причиной рахита является недостаточность солнечного облучения ребенка. Другой причиной рахита является недостаток витамина D в питании. Недостаточность витамина D у взрослых

проявляется изменениями диафиза костей. Витамин D необходим для обеспечения роста и минерализации костей и зубов в младенческом и детском возрасте, поддержания их в здоровом состоянии в дальнейшей жизни человека с учетом повышения потребности в этом витамине во время беременности, кормления грудью и при инфекционных заболеваниях.

Дефицит витамина D – явление очень распространенное и может вызвать проблемы роста клеток органов, наибольшим из которых является кожа.

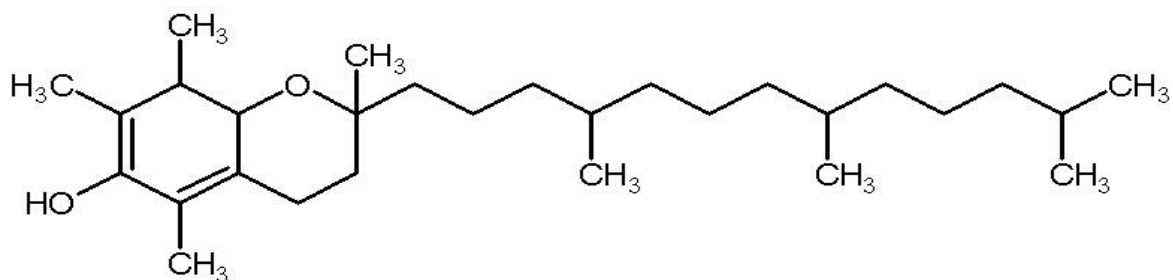
Потребность человека в витамине D составляет 10 мкг в сутки. Витамин D встречается, главным образом, в продуктах животного происхождения. Им богат жир печени трески, тунца и других рыб. В растительных продуктах он встречается весьма редко и в очень малых количествах, чаще всего в виде провитамина – эргостерина. При кулинарной обработке сохраняется.

Профилактика D-витаминной недостаточности достигается регулярной инсоляцией, а при ее недостатке – путем приема витаминных препаратов, содержащих физиологические дозы витамина D.

Длительное применение витамина нередко вызывает побочные явления: головные боли, чувство усталости, слабости, тошноту, отсутствие аппетита или его повышение, жажду; иногда наблюдаются кровоизлияния в сетчатку глаза, психозы, серьезные поражения почек (отложение в них кальция). Необходимо помнить, что витамин D при употреблении в повышенных количествах может проявлять сильное токсическое действие.

4.4.3. Витамин E (токоферолы)

Витамин E в природе существует в восьми различных изомерных формах, отличающихся биологической активностью и функциями в организме.



Токоферол

Участвует в биосинтезе гема и белков, тканевом дыхании и других процессах метаболизма в клетках. Стимулирует мышечную деятельность и функции половых желез, способствует накоплению во внутренних органах всех жирорастворимых витаминов. Витамин Е регулирует процессы липолиза и липогенеза, обладает противовоспалительными свойствами, является универсальным стабилизатором клеточных мембран, тормозит окисление витамина А и каротина, предупреждает образование вредных токсичных продуктов окисления в тканях.

Суточная потребность взрослого человека – 10–30 мг. При недостаточности токоферола в организме наступают дегенеративные изменения мышцы сердца, скелетной мускулатуры, нервных и печеночных клеток, повышается проницаемость кровеносных капилляров.

Токоферол синтезируется только растениями. Исключительно богата ими облепиха – до 18 мг/100 грамм в плодах и в десятки раз больше в масле. Богаты токоферолами шиповник, боярышник, рябина обыкновенная. В основном содержится в растительных маслах (подсолнечном, льняном, арахисовом, соевом, кунжутном и др.) и зеленых частях растений. Значительное количество витамина Е содержится также в облепиховом масле, плодах морошки, аронии черноплодной.

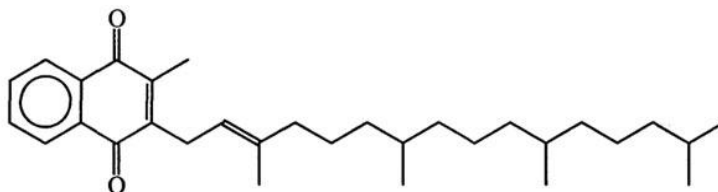
Токоферолы обладают высокой устойчивостью, не разрушаются при нагревании до 170 °С.

4.4.4. Витамин К (филлохинон, менахинон)

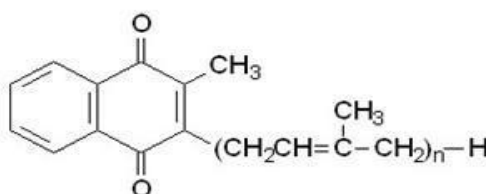
Витамин К – групповое название для ряда производных 2-метил-1,4-нафтохинона, сходного строения и близкой функции в организме. *Филлохинон* (также именуемый витамином К₁) содержит 4 изопреноидных звена, одно из которых является ненасыщенным. Витамин К₂ (*менахинон*) существует в нескольких формах, продуцируется бактериями в кишечнике, поэтому его недостаточность проявляется редко, преимущественно при *дисбактериозах*.

Биологическая роль обусловлена участием его в процессе свертывания крови. Способствует образованию протромбина в печени, усиливает двигательную функцию желудочно-кишечного тракта, обладает антимикробным и антибактериальным действием. Участву-

ет в обмене веществ в костях и в соединительной ткани, а также в здоровой работе почек, обеспечивая усвоение кальция и взаимодействие кальция с витамином D.



K₁ – филлохинон



K₂ – менахинон ($n = 4, 6, 7$)

Недостаток витамина К приводит к слабой свертываемости крови. Дефицит витамина К может развиваться из-за нарушения усвоения пищи в кишечнике.

Витамин К обнаружен в зеленых листовых овощах, в крестоцветных – белокочанной капусте, цветной капусте, брокколи и брюссельской капусте; в крапиве, пшеничных отрубях, злаках, в некоторых фруктах, в мясе; в молоке и молочных продуктах; яйцах; сое и продуктах из нее. Значительное количество витамина К содержит оливковое масло.

Суточная потребность взрослого человека – 2 мг. Поступает в организм с пищей, частично образуется микрофлорой кишечника. Синтетический аналог витамина К – викасол (*Vikasolum*) применяется как кровоостанавливающее средство при кровотечениях.

Наиболее богаты витамином К растения пастушьей сумки, горца перечного и почечуйного, крапивы двудомной, тысячелистника обыкновенного, моркови, шпината, плоды томатов и рябины, листья каштана конского, хвоя сосны и ели, ягоды клюквы, черной смородины и голубики. В ягодах он содержится в форме K₁. Больше других ягод витамин K₁ накапливают рябина, черная смородина, шиповник, черника.

4.5. Минеральные вещества

Организм человека состоит на 60 % из воды, 34 % приходится на органические вещества и 6 % – на неорганические. Основными компонентами органических веществ являются углерод, водород, кислород, в их состав входят также азот, фосфор и сера. В неорганических веществах организма человека обязательно присутствуют 22 химических элемента: Ca, P, O, Na, Mg, S, B, Cl, K, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Cr, Si, I, F, Se. Например, если вес человека составляет 70 кг, то в нем содержится (в граммах): кальция – 1700, калия – 250, натрия – 70, магния – 42, железа – 5, цинка – 3.

Минеральные вещества имеют большое значение для жизнедеятельности организма человека; они входят в состав тканей, участвуют в обмене веществ, в образовании ферментов, гормонов, пищеварительных соков. ***Минеральные вещества, как и витамины, часто действуют как коферменты при катализе химических реакций, происходящих в организме.*** Они представляют собой жизненно необходимые компоненты питания, обеспечивающие нормальную жизнедеятельность и развитие организма. Недостаток или отсутствие отдельных элементов в организме приводит к тяжелым заболеваниям.

По количественному содержанию в организме минеральные вещества делят на макро- и микроэлементы. Если массовая доля элемента в организме превышает 10^{-2} %, то его следует считать макроэлементом. Доля микроэлементов в организме составляет 10^{-3} – 10^{-5} %. Если содержание элемента ниже 10^{-5} %, его считают ультрамикроэлементом.

К ***макроэлементам*** относятся кальций, фосфор, железо, калий, натрий, магний, сера, хлор и др. Кальций, фосфор и магний участвуют в образовании костной ткани. Фосфор, кроме того, принимает участие в дыхании, двигательных реакциях, энергетическом обмене, активировании ферментов.

Источником фосфора являются мясо, рыба, яйца, сыр. Суточная норма потребления фосфора около 1600 мг.

Кальций находится в продуктах в виде соединений с кислотами и белками. Содержится в молоке и молочных продуктах, желтке яиц, рыбе, салате, шпинате, петрушке. Суточная норма потребления кальция около 800 мг.

Кальций и фосфор хорошо усваиваются организмом при соотношении в продуктах 1:1,2 или 1:1,5.

Магний нормализует возбудимость нервной системы, стимулирует перильстатику кишечника и повышает выделение желчи. Содержится в крупах, бобовых, орехах, рыбе. Суточная норма потребления магния около 500 мг.

Железо участвует в процессе кроветворения, около 70 % железа содержится в гемоглобине. Источником железа служат мясо, печень, почки, яйца, рыба, виноград, земляника, яблоки, капуста, горох, картофель и др. Суточная норма потребления железа – 15 мг.

Калий и натрий участвуют в регулировании водообмена в организме. В плазме крови около 16 мг % калия. Суточная норма потребления калия – 2–3 г.

Сера входит в состав белков.

Хлор необходим для образования желудочного сока.

Потребность организма в натрии и хлоре удовлетворяется в основном за счет потребления поваренной соли.

Потребность организма в микроэлементах и их содержание в продуктах ничтожно малы. В то же время дефицит минеральных веществ связан с тяжелыми симптомами (табл. 10).

К **микроэлементам** относятся медь, кобальт, йод, марганец, фтор и др. Медь и кобальт способствуют образованию гемоглобина крови. Функции меди связаны с функциями железа. Кобальт участвует в каталитической функции витамина В₁₂. Суточная норма потребления меди составляет 2–5 мг.

Йод необходим организму для нормальной работы щитовидной железы. Им богаты морская рыба, водоросли, ракообразные, моллюски, яйца, лук, хурма, салат, шпинат. Суточная норма потребления йода – 100–150 мкг.

Марганец и фтор способствуют формированию костей.

В сравнительно больших количествах микроэлементы содержатся в желтке яйца, говяжьей печени, мясе, рыбе, картофеле, свекле, моркови.

Минеральные вещества иначе называют зольными элементами, так как после сжигания продукта они остаются в виде золы. В растительных и животных продуктах содержатся практически все зольные элементы, встречающиеся в природе, однако количество их различно. Зольность служит показателем качества при определении сорта муки и крахмала, характеризует также степень чистоты продукта (сахар, какао-порошок).

**Характерные симптомы дефицита химических элементов
в организме человека**

Дефицит элемента	Типичный симптом
Ca	Замедление роста скелета
Mg	Мышечные судороги
Fe	Анемия, нарушение иммунной системы
Zn	Повреждение кожи, замедление роста, замедление полового созревания
Cu	Слабость артерий, нарушение деятельности печени, вторичная анемия
Mn	Бесплодие, ухудшение роста скелета
Mo	Замедление клеточного роста, склонность к кариесу
Co	Злокачественная анемия
Ni	Учащение депрессий, дерматиты
Cr	Симптомы диабета
Si	Нарушение роста скелета
F	Кариес зубов
I	Нарушение работы щитовидной железы, замедление метаболизма
Se	Мышечная (в частности, сердечная) слабость

Суточная потребность взрослого человека в минеральных веществах составляет 13,6–21 г. Избыток микроэлементов вызывает отравления организма. Соли меди, свинца, олова могут попадать в продукты при их изготовлении в результате растворения металлической аппаратуры кислотами, а также ее истирания. Поэтому содержание в продуктах меди, олова ограничивается стандартами; свинец, цинк, мышьяк не допускаются.

Вопросы для самопроверки

1. Изложите краткую историю открытия витаминов.
2. Приведите классификацию витаминов по растворимости
3. Приведите классификацию витаминов по функциям в организме.
4. Дайте определение гипо-, гипер- и авитаминоза.
5. В чем причины гипо- и авитаминозов и каковы их последствия?
6. Охарактеризуйте строение водорастворимых витаминов (В₁, В₂, В₃, В₅, В₆, В₁₂).
7. Какие витамины обладают коферментной функцией?
8. Охарактеризуйте строение жирорастворимых витаминов (А, Е, D, К).

9. Назовите витамины, дефицит которых вызывает следующие заболевания: а) бери-бери; б) пеллагра; в) цинга; г) рахит; д) анемия.

10. В чем состоит биологическая роль: а) витамина С; б) пантотеновой кислоты; в) витамина К; г) витамина РР; д) витамина В₁₂?

11. Какие нарушения происходят в организме при недостаточности: а) витамина А; б) фолиевой кислоты; в) витамина Е; г) витамина В₁; д) витамина D?

12. Перечислите витамины, которые синтезируются в организме человека.

13. Назовите витамины, которые синтезируются микрофлорой кишечника человека.

14. Назовите витамины, которые являются наиболее эффективными природными антиоксидантами.

15. Перечислите минеральные вещества, которые входят в состав биологических тканей.

16. Опишите функции минеральных веществ в организме.

17. Как классифицируют минеральные вещества по количественному содержанию в организме?

18. Укажите пищевые источники макроэлементов.

19. Укажите пищевые источники микроэлементов.

20. Какова суточная потребность человека в минеральных веществах?

21. Какие минеральные вещества являются токсикантами?

22. Опишите роль железа в организме человека.

23. Какие микроэлементы необходимы для роста организма?

24. Дефицит какого микроэлемента вызывает слабость сердечно-сосудистой системы?

25. Какие минеральные вещества участвуют в передаче нервных импульсов?

26. Какие минеральные вещества участвуют в регуляции водно-солевого обмена?

27. Дефицит каких микроэлементов вызывает склонность к каприесу?

28. Дефицит какого микроэлемента вызывает нарушение работы щитовидной железы и замедление метаболизма?

29. Дефицит какого микроэлемента вызывает злокачественную анемию?

30. Каково рекомендуемое соотношение кальция и фосфора в пище и каковы последствия в их недостатке?

5. УГЛЕВОДЫ

5.1. Биологические функции углеводов

Термин «углеводы» был предложен в XIX столетии для природных соединений, элементный состав которых можно выразить общей формулой $C_m(H_2O)_m$. Это правило не является точным, однако указанное определение позволяет наиболее просто охарактеризовать класс углеводов.

Углеводы выполняют в организме важные функции.

Энергетическая. В качестве основного энергетического источника в организме используется свободная глюкоза или запасы углеводов в виде гликогена. При окислении 1 г углеводов выделяется 17 кДж энергии (4,1 ккал).

Структурная. Углеводы (рибоза, дезоксирибоза) участвуют в построении нуклеиновых кислот, входят в состав некоторых ферментов а также содержатся в гликопротеинах и гликолипидах. Отдельные углеводы являются компонентами клеточных мембран. Производные глюкозы (глюкуроновая кислота, глюкозамин и т.д.) представляют составную часть полисахаридов и сложных белков хрящевой и соединительной тканей.

Защитная. Углеводные компоненты содержатся в иммуноглобулинах и участвуют в поддержании иммунитета. Гетерополисахариды находятся в веществах, покрывающих поверхность сосудов, бронхов, пищеварительного тракта, и защищают от проникновения бактерий, вирусов, а также от механических повреждений.

Резервная. В животных организмах углеводы являются запасным ресурсом в скелетных мышцах, печени и других тканях в виде гликогена. Крахмал является резервным полисахаридом растений.

Регуляторная. Клетчатка пищи не расщепляется в кишечнике, но активирует перистальтику кишечника, ферменты пищеварительного тракта, усвоение питательных веществ.

Строение углеводов подробно рассматривается в курсе органической химии, поэтому в учебном пособии приведены краткие сведения о тех представителях этого важного класса природных веществ, которые значимы для понимания предмета биохимии и связаны с пищевыми технологиями.

5.2. Классификация и строение углеводов

Классификация углеводов основана на их структуре: в зависимости от сложности молекулы они разделяются на моносахариды и их производные, олигосахариды и полисахариды (рис. 40).



Рис. 40. Классификация углеводов

5.2.1. Моносахариды: строение

Моносахариды содержат альдегидную или кетонную группы и несколько спиртовых гидроксильных групп. По числу атомов углерода различают низшие моносахариды (триозы и тетрозы; они содержат в цепи соответственно 3 и 4 атома углерода), обычные (пентозы и гексозы) и высшие (гептозы, октозы).

Стереохимия моносахаридов хорошо иллюстрируется линейными формулами, в которых группа ОН у последнего асимметрического атома углерода располагается справа от вертикальной черты, обозначающей углеродную цепь, если моносахарид имеет D-конфигурацию, и слева, – если он имеет L-конфигурацию. Общее число изомерных альдоз равно 2^n , где n – число асимметрических атомов углерода в молекуле. В водном растворе в большинстве случаев преобладают циклические пиранозные формы. Строение важнейших представителей моносахаридов гексоз приведено на рис. 41.

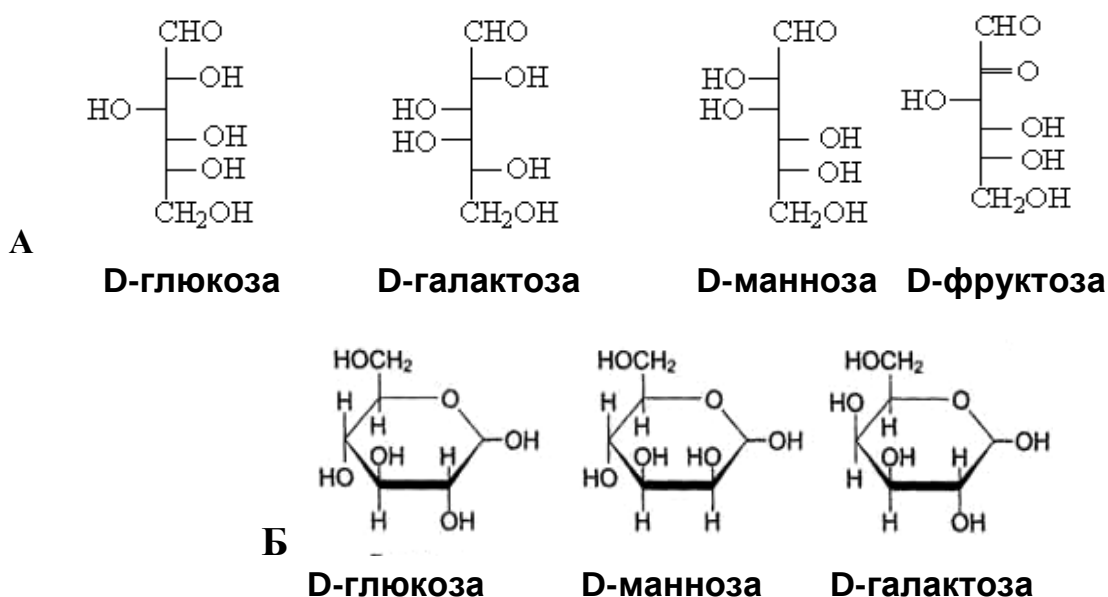
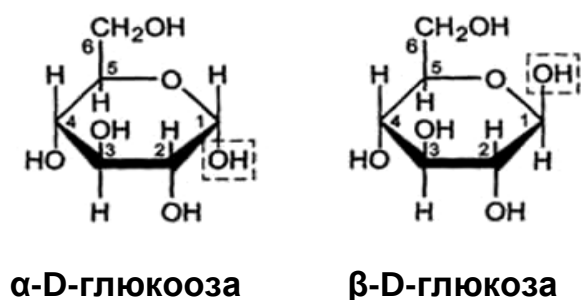


Рис. 41. Структура наиболее распространенных моносахаридов гексоз:
А – в линейной ациклической оксоформе;
Б – в циклической пиранозной форме

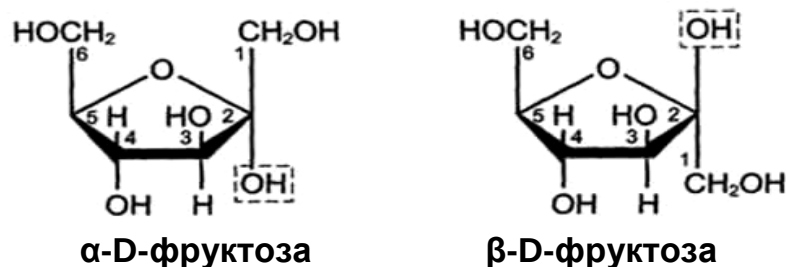
В пище человека (фрукты, мёд, соки) содержится небольшое количество моносахаридов, в основном глюкоза и фруктоза.

Глюкоза является альдогексозой. Циклическая форма глюкозы термодинамически предпочтительна. Как и все гексозы, глюкоза имеет 4 асимметрических углеродных атома, обуславливающих наличие 16 стереоизомеров, наиболее важные из которых D- и L-глюкоза. В организме млекопитающих моносахариды находятся в D-конфигурации.



При образовании циклической формы моносахарида образуются еще 2 изомера (α- и β-изомеры), называемые аномерами. OH-группа α-D-глюкозы располагается ниже плоскости кольца, а OH-группа β-D-глюкозы – над плоскостью кольца:

Фруктоза является кетогексозой, кетогруппа находится у второго углеродного атома (см. рис. 41). Фруктоза так же, как и глюкоза, существует в циклической форме, образуя α - и β -аномеры:



5.2.2. Основные химические реакции моносахаридов

Моносахариды – полифункциональные соединения благодаря наличию в их молекулах гидроксильных, альдегидных и кетонных групп. Каждая из групп имеет характерные реакции, но все они вступают в реакции окисления – восстановления. Наибольшее биологическое значение имеют реакции, представленные на примере D-глюкозы (рис. 42).

Например, при мягком окислении альдоз под действием бромной воды затрагивается только карбонильная группа и образуются **гликоновые кислоты**, которые очень легко образуют пяти- и шестичленные лактоны.

В природе широко распространены **гликуроновые кислоты**. В лабораторных условиях они могут быть получены только многостадийным синтезом, так как окисление спиртовой группы требует предварительной защиты альдегидной группы. Гликуроновые кислоты входят в состав полисахаридов (пектиновые вещества, гепарин). Важная биологическая роль D-гликуроновой кислоты состоит в том, что многие токсичные вещества выводятся из организма с мочой в виде растворимых глюкуронидов.

При восстановлении карбонильной группы моносахаридов образуются многоатомные спирты – полиолы (глюкоза – сорбитол, манноза – маннитол, ксилоза – ксилитол, рибоза – рибитол). Спирт рибитол входит в состав витамина B₂.

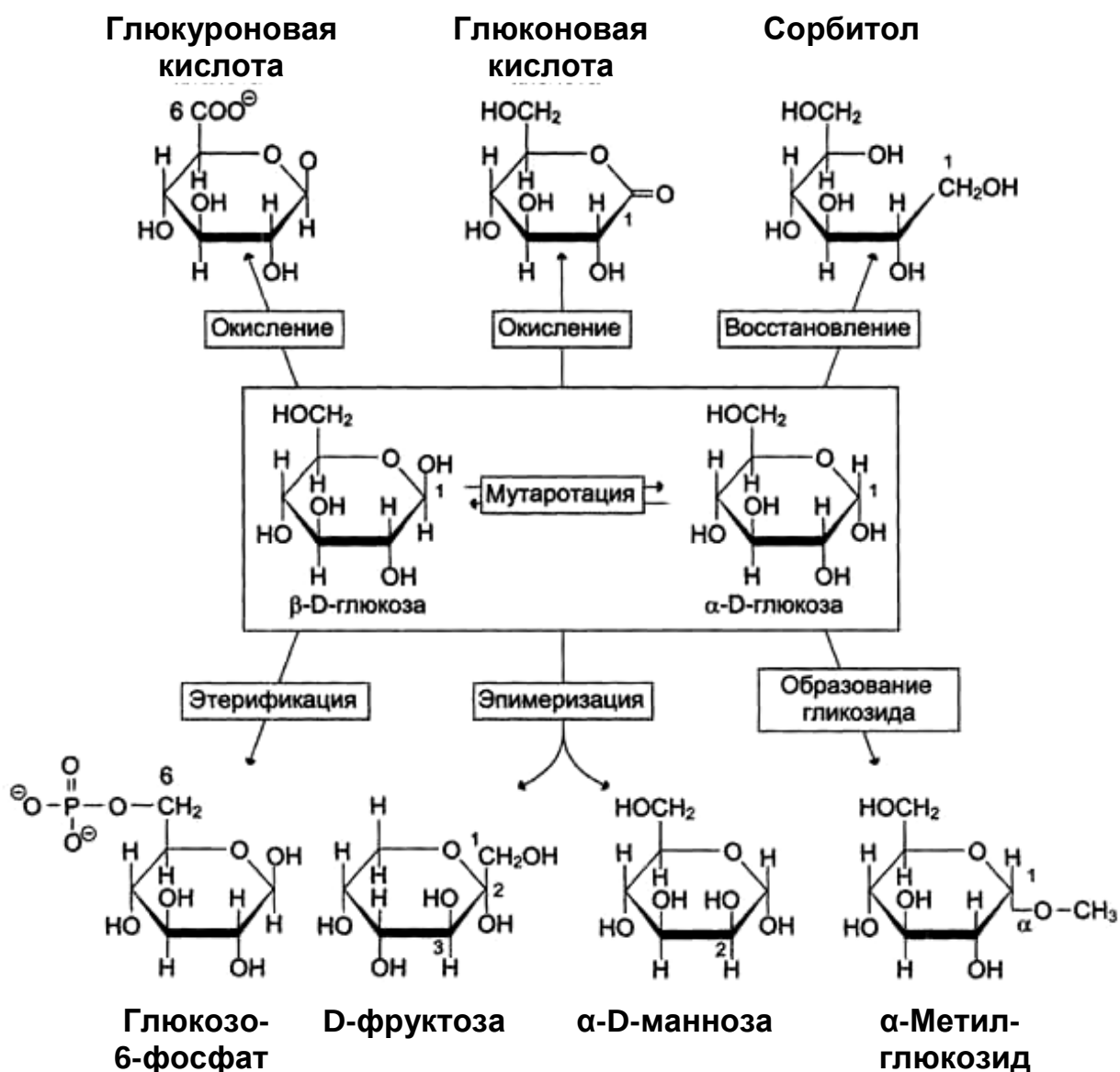


Рис. 42. Химические реакции моносахаридов на примере глюкозы

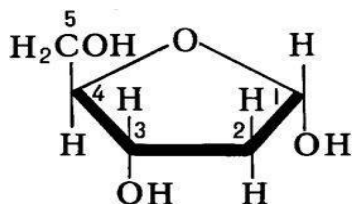
Мутаротация, или **аномеризация**, – взаимопревращение аномерных форм моносахаридов. α - и β -Формы аномеров находятся в растворе в состоянии равновесия. При достижении этого равновесия происходит размыкание и замыкание пиранового кольца и, соответственно, изменение расположения Н- и ОН-групп при первом углеродном атоме моносахарида.

5.2.3. Функциональные производные моносахаридов

Производные моносахаридов, которые содержат другие функциональные группы, или атом Н вместо одной или нескольких гидро-

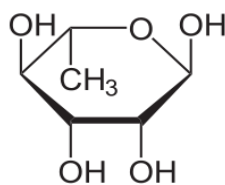
кисильных групп. Известно несколько групп моносахаридов, отличающихся набором функциональных групп или структурой углеродной цепи.

Дезоксисахара (одна или несколько групп OH замещены на атомы H). **2-Дезоксирибоза** входит в состав ДНК:



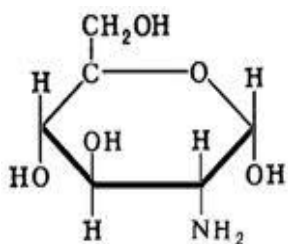
2-Дезоксирибоза

Рамноза (6-дезоксi-β-D-манноза) входит в состав гетерополисахаридов, например, камедей:

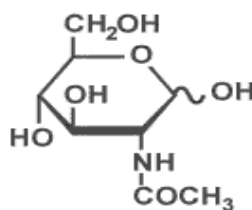


Рамноза

Аминосахара (одна или несколько групп OH замещены на аминогруппы). **α-D-Глюкозамин** – вещество, вырабатываемое хрящевой тканью суставов, служит компонентом хондроитина и входит в состав синовиальной жидкости:



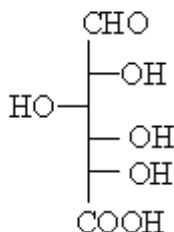
α-D-Глюкозамин



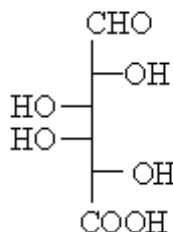
N-Ацетил α-D-глюкозамин

N-Ацетил-глюкозамин (мономер главного структурного компонента клеточной стенки грибов – хитина). Входит в состав структурного полисахарида клеточной стенки бактерий – муреина.

Уроновые кислоты. Моносахариды (альдозы), молекулы которых вместо первичной спиртовой группы содержат карбоксильную группу.



**Глюкуроновая
кислота**

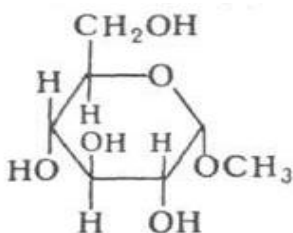


**Галактуроновая
кислота**

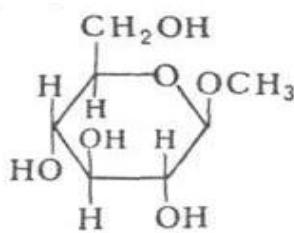
Названия уроновых кислот происходят от названия соответствующих альдоз путем прибавления к корню окончания «уроновая кислота», например, глюкоза – глюкуроновая кислота, галактоза – галактуроновая кислота. Входят в состав биополимеров растительного и животного происхождения.

О- и N- гликозиды. Полуацетальный гидроксил отличается большей реакционной способностью, чем остальные, и может замещаться другими группировками в реакциях со спиртами, фенолами, карбоновыми кислотами, аминами.

Продукт реакции называют О-гликозидом, если связь осуществляется через кислород. Природные О-гликозиды, большинство из которых образуется в результате жизнедеятельности растений, существуют преимущественно в β-форме.



О-гликозид (α-форма)

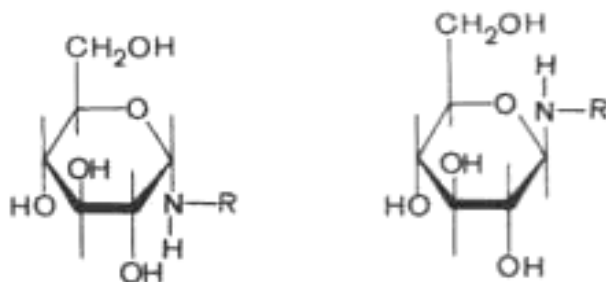


О-гликозид (β-форма)

Гликозидная связь имеет важное биологическое значение, потому что именно с помощью этой связи осуществляется ковалентное связывание моносахаридов в составе олиго- и полисахаридов.

При образовании О-гликозидной связи аномерная ОН-группа одного моносахарида взаимодействует с ОН-группой другого моносахарида.

Аномерная ОН-группа моносахарида может взаимодействовать с NH₂-группой других соединений, что приводит к образованию N-гликозидной связи:



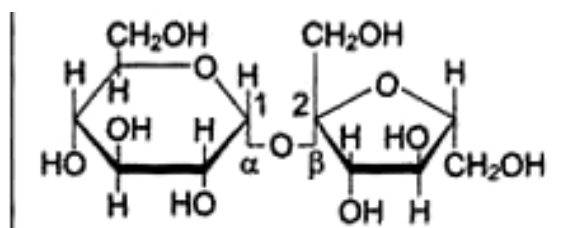
N-гликозид (α-форма) N-гликозид (β-форма)

Подобная связь присутствует в нуклеотидах и гликопротеинах.

5.2.4. Олигосахариды

Молекулы данных веществ состоят из нескольких, двух или трех, простых составляющих. Наиболее распространены дисахариды. К этой группе относятся сахароза, мальтоза, лактоза, изомальтулоза, лактулоза.

Сахароза (α-D-глюкопиранозил-β-D-фруктофуранозид) – невосстанавливающий дисахарид, состоящий из остатков глюкозы и фруктозы, соединенных 1,2-гликозидной связью.

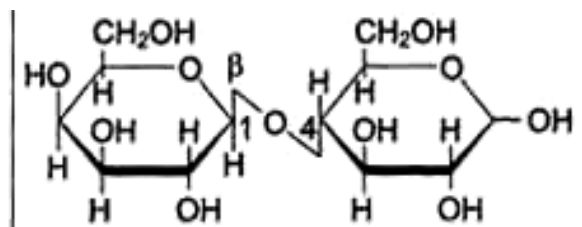


Сахароза

В сахарозе обе аномерные ОН-группы остатков глюкозы и фруктозы участвуют в образовании гликозидной связи, следовательно, сахароза не относится к восстанавливающим сахарам.

Сахароза выделяется из сахарного тростника и сахарной свеклы в промышленных масштабах в очень больших количествах.

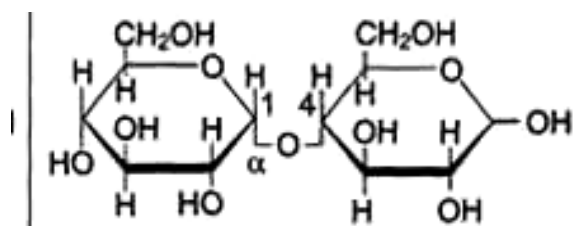
Лактоза (4-β-D-галактопиранозил-D-глюкопираноза) – это второй по популярности представитель дисахаридов, состоящий из глюкозы и галактозы. Является основным дисахаридом молока (молочный сахар):



Лактоза

Аномерный атом углерода остатка глюкозы не участвует в образовании гликозидной связи, поэтому лактоза относится к восстанавливающим сахарам.

Мальтоза (4-α-D-глюкопиранозил-D-глюкопираноза) – солодовый сахар, продукт частичного гидролиза крахмала:

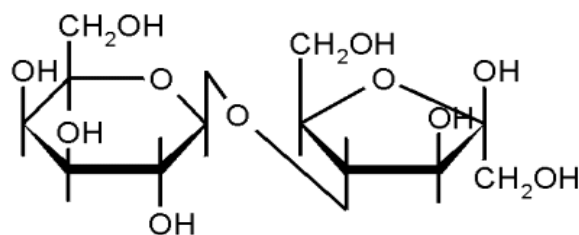


Мальтоза

Мальтоза состоит из двух остатков D-глюкозы, соединённых α-1,4-гликозидной связью, и является восстанавливающим сахаром.

Изомальтулоза (6-α-D-глюкопиранозил-D-фруктофураноза) – дисахарид, состоящий из остатков глюкозы и фруктозы, соединённых α-1,6-гликозидной связью. По своему химическому составу изомальтулоза состоит из тех же основных структурных фрагментов, что и сахароза. В природе изомальтоза встречается в составе таких объектов, как пчелиный мед (до 0,7–1 %), сахарный тростник и др.

Лактулоза (4-β-D-галактопиранозил-D-фруктофураноза) – неприродный дисахарид, состоящий из остатков молекул галактозы и фруктозы, синтетический стереоизомер молочного сахара – лактозы.



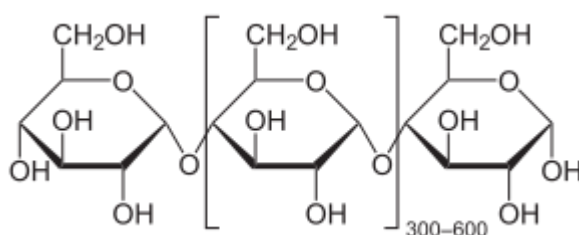
Лактулоза

Лактулоза и изомальтулоза широко используются как пищевые добавки при создании функциональных продуктов. Относятся к числу самых известных **пребиотиков** – неусваиваемых компонентов пищи, способных благоприятно влиять на здоровье человека путем селективной стимуляции роста и активности одного или нескольких родов полезных бактерий.

5.2.5. Полисахариды

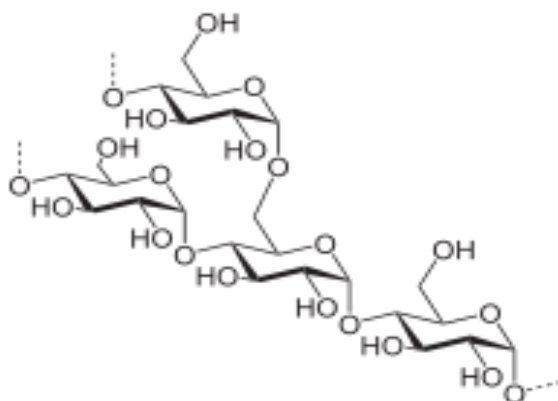
Крахмал является запасющим полисахаридом растительных клеток. Состоит из двух полисахаридов – *амилозы* и *амилопектина*, элементарным звеном в которых является остаток α -D-глюкопиранозы.

Амилоза представляет собой линейный полисахарид, у которого остатки глюкозы соединены друг с другом α -1,4-гликозидной связью. В зависимости от вида растения молекулярная масса амилозы составляет $1,5-5 \cdot 10^5$ а.е.м.



Амилоза

Амилопектин является разветвленным полисахаридом, у которого имеются достаточно длинные и тоже разветвленные боковые цепи, присоединенные к основной цепи α -1,4- и α -1,6-гликозидными связями.



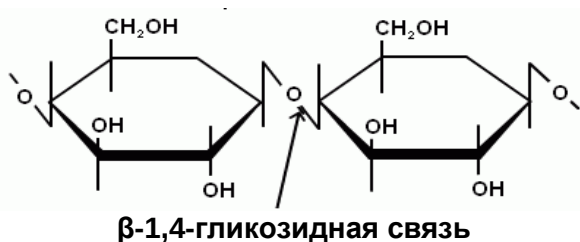
Амилопектин

Молекулярная масса амилопектина составляет 10^6 – 10^9 а.е.м.

Крахмал и его производные широко используются для пищевых целей в качестве углеводных продуктов, студнеобразователей, загустителей, эмульгаторов. Как основной вид сырья крахмал применяется в производстве этанола и других продуктов микробиологической переработки. Крахмал и его модификации нашли широкое применение и в технических целях.

В качестве сырья для производства крахмала используются клубнеплоды (картофель, батат, маниока) и зерновые культуры (кукуруза, рис, пшеница, сорго).

Целлюлоза – наиболее распространенное вещество в живой природе. Является структурным компонентом всех растительных клеток. Целлюлоза представляет собой линейный полисахарид, цепь которого построена из звеньев β -D-глюкопиранозы, соединенных β -1,4-гликозидными связями:



Целлюлоза

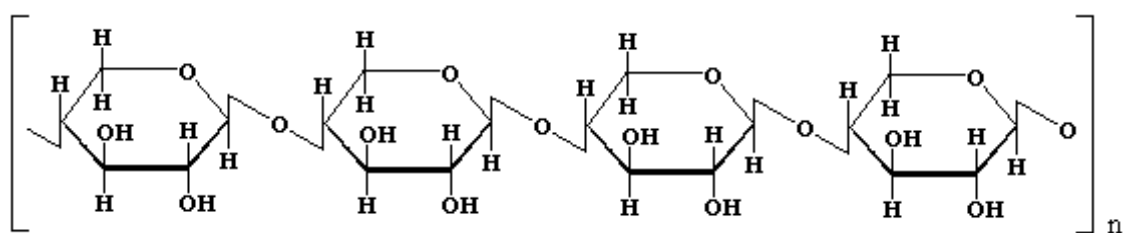
Мономерным звеном в макромолекуле является остаток дисахарида *целлобиозы*.

Широко используется в различных сферах производства, основное направление ее применения – производство бумажных и текстильных изделий.

Гемицеллюлозы. Нецеллюлозные полисахариды, являющиеся структурными компонентами клеточной стенки растений.

Макромолекулы гемицеллюлоз разветвлены и построены из пентоз (ксилозы, арабинозы) или гексоз (маннозы, фруктозы); степень полимеризации составляет 50–300; молекулярная масса значительно меньше, чем у целлюлозы. Полисахариды отличаются разнообразными свойствами, что обусловлено различным расположением звеньев в полимерной цепи, типом связи между остатками моносахаридов, степенью и характером ветвления звеньев, величиной молекулярной массы и содержанием различных функциональных групп.

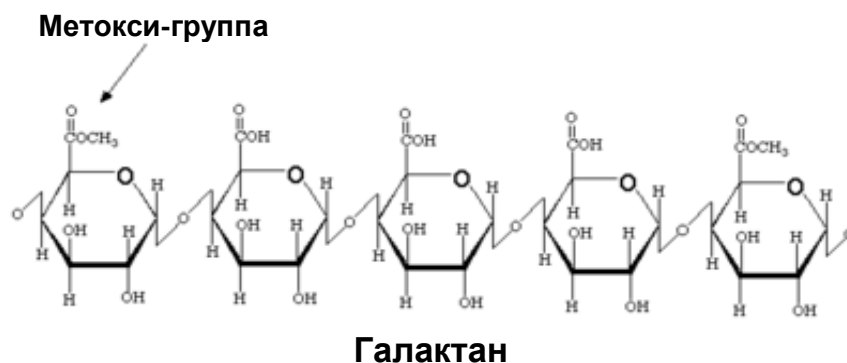
В состав отдельных растений входит, как правило, несколько различающихся по строению гемицеллюлоз. Наиболее распространены в растениях ксиланы.



β-1,4-Ксилан

Пектиновые вещества. Осуществляют в растениях структурную и ионообменную функции, регулируют водный обмен, участвуют в процессах роста и растяжения растительных клеток.

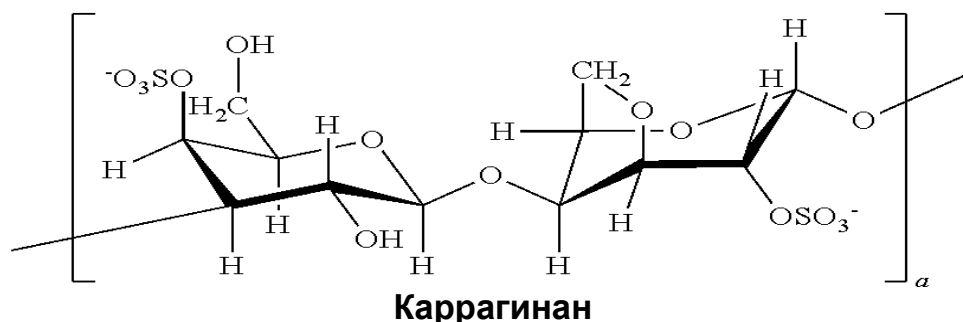
Пектиновые вещества по химической природе являются кислыми полисахаридами. Основой пектиновых веществ является молекулярная цепь, состоящая из остатков D-галактуроновой кислоты, соединенных 1,4-α-гликозидной связью (галактан). Пектины из разных растительных источников обладают отличающейся степенью этерификации карбоксильных групп.



Пектиновые вещества являются природными ионообменными материалами. Это определяет их функциональное свойство как компонента пищи: способность к выведению из организма ксенобиотиков – тяжёлых металлов и радионуклидов.

Во влажной атмосфере пектины могут сорбировать до 20 % воды. В избытке воды они растворяются. Все пектины в зависимости от их свойств можно условно разделить на две группы – пектины-студнеобразователи (цитрусовый, яблочный) и пектины-комплексобразователи (свекловичный, подсолнечный), что определяет области их использования в пищевой и фармацевтической промышленности.

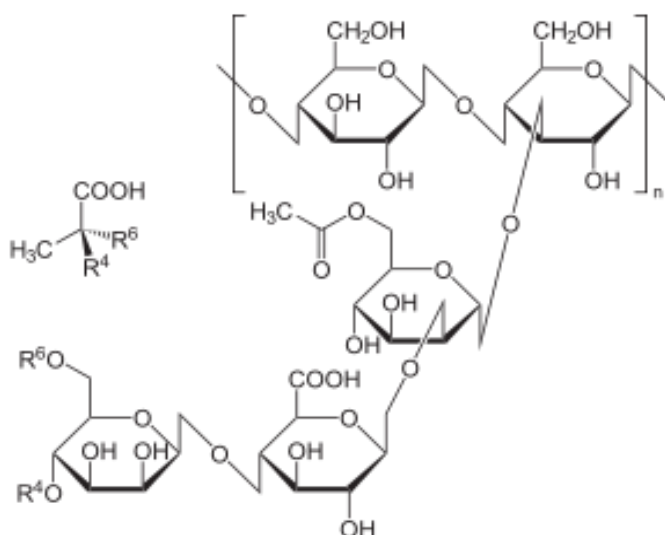
Каррагинаны. Линейные полисахариды, состоящие из сульфатных эфиров галактозы и получаемые из красных морских водорослей.



Название получено от одного из видов водорослей, произрастающих около берегов Ирландии. Студенистые экстракты из водоросли «ирландский мох» использовались в качестве пищевых добавок в течение сотен лет. Это природные загустители, желеобразующие компоненты и стабилизаторы консистенций, широко применяющиеся в пищевой промышленности.

Камеди (гумми). Камеди – это растительные полимеры моносахаридов глюкозы, галактозы, арабинозы, рамнозы, глюкуроновых кислот. Например, ксантановая камедь по химической природе представляет собой полисахарид, полученный путем ферментации с использованием бактерии *Xanthomonas campestris*. Главная цепь полимера идентична молекуле целлюлозы. Ответвления представляют собой остатки молекул глюкозы, маннозы, глюкуроновой кислоты, а также пироватные (пировиноградные) и ацетильные группы.

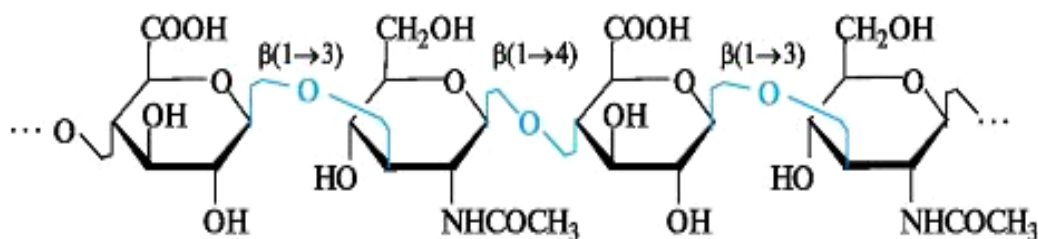
Ксантановая камедь используется в пищевых системах в качестве загустителей, гелеобразователей и стабилизаторов. Камеди являются главным компонентом сока, выделяемого растениями при механических повреждениях коры.



Ксантановая камедь

Наиболее известные разновидности камеди: гуммиарабик, агар-агар, альгиновые кислоты, ксантан, трагакант.

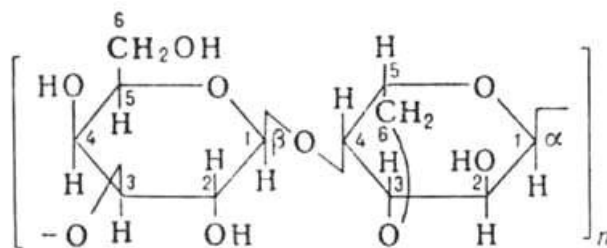
Гиалуроновая кислота. Гиалуроновая кислота представляет собой поли-(2-ацетида-2-дезоксид-D-глюко)-D-глюкуроногликан, т. е. полимер, состоящий из остатков D-глюкуроновой кислоты и N-ацетил-D-глюкозамина, соединенных поочередно β -1,4- и β -1,3-гликозидными связями. Молекула гиалуроновой кислоты может содержать до 25 000 таких дисахаридных звеньев.



Гиалуроновая кислота

Является одним из основных компонентов внеклеточного матрикса, содержится во многих биологических жидкостях (слюне, синовиальной жидкости и др.). Является важным компонентом суставного хряща. Входит в состав соединительной, эпителиальной и нервной тканей.

Агароза. Природный линейный полисахарид, получаемый из агар-агара. Образован из чередующихся остатков β -D-галактопиранозы и 3,6-ангидридо- α -L-галактопиранозы, объединённых β -1 $\rightarrow$ 4 связью.



β -D-Галактопираноза 3,6-Ангидро- α -L-галактопираноза

Обладает ярко выраженным свойством к формированию гелей. Точка плавления 95 °С, точка образования геля 45 °С. Используется в методе электрофореза для разделения нуклеиновых кислот.

5.3. Номенклатура углеводов

Для записи структуры олиго- и полисахаридов в научных публикациях при отображении остатков моносахаридов используют латинскую трехбуквенную символику. Обозначения, принятые для важнейших моносахаридов и их производных, представлены в табл. 11.

**Сокращенная форма записи наиболее распространенных моносахаридов
и их производных**

Название моносахарида	Трехбуквенная символика	Название производных моносахаридов	Трехбуквенная символика
Арабиноза	Ara	Глюкуроновая кислота	GlcA
Фруктоза	Fru	Галактозамин	GalN
Фукоза	Fuc	Глюкозамин	GlcN
Галактоза	Gal	N-ацетилгалактозамин	GalNAc
Глюкоза	Glc	N-ацетилглюкозамин	GlcNAc
Манноза	Man	Идуоновая кислота	IdoA
Рамноза	Rha	Мурамовая кислота	Mur
Рибоза	Rib	N-ацетилмурамовая кислота	Mur2Ac
Ксилоза	Xyl	N-ацетилнейраминовая кислота	Neu5Ac

Таким образом, молекулу полисахарида целлюлозы можно записать как $[-\text{Glc}(1 \rightarrow 4) -]_n$, а молекулу хитина как $[-\beta\text{GlcNAc}(1 \rightarrow 4) -]_n$.

Вопросы и задания для самопроверки

1. Приведите классификацию углеводов.
2. Перечислите и охарактеризуйте функции углеводов в природе.
3. К какому оптическому ряду относятся природные сахара?
4. Опишите химические свойства природных моносахаридов.
5. Напишите формулы и назовите продукты окисления глюкозы.
6. Напишите формулу и назовите продукт восстановления глюкозы.
7. Напишите формулу О-метилгликозида галактозы.
8. Напишите формулу N-гликозида рибозы с тиминном.
9. Напишите формулу фруктозо-6-фосфата.
10. Напишите формулу производного глюкозамина, являющегося мономером хитина.
11. В чем состоит различие α - и β -аномеров? Покажите это на примере глюкозы.
12. Напишите формулы альдоз пентоз и укажите их биологическую роль.
13. Напишите формулы гексоз альдоз. Опишите их биологическую роль и природные источники.

14. Напишите формулу гексозы кетозы. Опишите ее биологическую роль и природные источники.

15. Охарактеризуйте молочный сахар: строение, свойства, природные источники.

16. Охарактеризуйте солодовый сахар: строение, свойства, природные источники.

17. Охарактеризуйте свекловичный сахар: строение, свойства, природные источники.

18. Приведите структурные формулы целлобиозы, мальтозы и трегалозы; укажите их различия.

19. Перечислите восстанавливающие дисахариды, напишите их формулы и обоснуйте свойство.

20. Приведите пример невосстанавливающих дисахаридов, напишите их формулы и обоснуйте свойство.

21. Перечислите наиболее важные гомополисахариды.

22. Опишите состав и строение структурного полисахарида растений.

23. Назовите и опишите запасующий полисахарид растений.

24. Назовите и опишите запасующий полисахарид животных.

25. Что общего и в чем различия в строении амилозы и целлюлозы?

26. В чем состоит роль клетчатки и пектинов в питании?

27. Назовите природные гетерополисахариды, используемые в пищевых технологиях. Укажите их состав.

28. Назовите и опишите состав полисахарида, используемого в гель-электрофорезе.

29. Дайте характеристику гетерополисахаридов, объединенных названием камеди.

30. Какие гликозидные связи не гидролизуют ферменты пищеварительной системы животных и человека?

Задания для самостоятельной работы

Задания 1–4. Напишите формулы, назовите и запишите трехбуквенной символикой:

1. Восстанавливающие дисахарид, являющийся мономером крахмала. Опишите природу восстанавливающих свойств.

2. Восстанавливающий дисахарид, являющийся мономером гликогена. Опишите природу восстанавливающих свойств.

3. Восстанавливающий дисахарид, являющийся мономером пектина. Опишите природу восстанавливающих свойств.

4. Четыре важнейшие гексозы. Характеристика их сходства, различия и нахождение в природе.

5. Какое явление называется мутаротацией? Объясните это явление на примере глюкозы.

6. Назовите и укажите состав запасящего полисахарида животных организмов. Напишите формулу мономерного звена, назовите и запишите трехбуквенной символикой.

7. Напишите формулы, назовите и запишите трехбуквенной символикой четыре важнейшие пентозы и охарактеризуйте их сходство, различия и нахождение в природе.

8. Напишите формулы и назовите важнейшие гексозы альдозы и охарактеризуйте их сходство и различия.

9. Соедините линией соответствующие понятия и их определения:

Глюкоза	Полисахарид резервный животный
Мальтоза	Дисахарид
Рибоза	Альдогексоза
Инулин	Альдопентоза
Гликоген	Полифруктозид
Сахароза	$[\beta\text{Glc}(1\rightarrow4)]_n$
Фруктоза	

10. Соедините линией соответствующие понятия и их определения:

Сахароза	Полисахарид резервный растительный
Крахмал	Дисахарид
Амилпектин	$[-\beta\text{GlcNAc}(1\rightarrow4)-]_n$
Амилоза	Кетогексоза
Целлюлоза	$[\alpha\text{Glc}(1\rightarrow4)]_n$
Фруктоза	Растительная полиглюкоза
Хитин	Разветвленная растительная полиглюкоза

6. ЛИПИДЫ

Липиды – большая группа низкомолекулярных веществ, имеющих разнообразное химическое строение и объединенных общими признаками. Липиды нерастворимы в воде, т.е. гидрофобны, растворимы в неполярных органических растворителях, таких как хлороформ, бензол, эфиры. Липиды содержат в составе молекул высшие углеводородные (алкильные) радикалы, которые и придают им липофильность.

Липиды существенно различаются по своей химической структуре и функциям. Поэтому трудно дать единое определение, которое подошло бы для всех соединений, относящихся к этому классу.

6.1. Биологические функции липидов

Липиды играют важнейшую роль в процессах жизнедеятельности. Функции липидов разнообразны.

Структурная. Фосфолипиды являются одним из основных компонентов биологических мембран, следовательно, участвуют в передаче нервного импульса, создании межклеточных контактов.

Регуляторная. В состав триацилглицеролов (жиров) входят незаменимые (эссенциальные) факторы питания – полиненасыщенные жирные кислоты, являющиеся предшественниками гормонов. Стероидные гормоны функционируют в растительных и животных организмах.

Энергетическая. Жирные кислоты являются эффективным источником энергии как при непосредственном использовании, так и в форме запасов жировой ткани. Углеводородные радикалы жирных кислот содержат богатые энергией CH_2 -группы, при окислении которых выделяется больше энергии, чем при окислении углеводов, в которых атомы углерода уже частично окислены ($-\text{HCOH}-$).

Транспортная. Пищевые жиры содержат жирорастворимые витамины и обеспечивают их усвоение в организме.

Защитная. Жиры создают термоизоляционные покровы у животных и растений, защищают органы и ткани от механических воздействий. Воски создают защитные оболочки на растениях, предохраняя от инфекций и поддерживая водный баланс.

6.2. Классификация липидов

Существует несколько классификаций липидов. Наибольшее распространение получила классификация, основанная на структурных особенностях липидов (рис. 43). Липиды подразделяются на омыляемые и неомыляемые. Группа неомыляемых липидов включает циклические *стерины* (например, холестерин) и *стероиды* (эстрадиол, тестостерон и др.).

Определяющим признаком для дальнейшей классификации омыляемых липидов является состав компонентов, образующихся при гидролизе. Структурные компоненты омыляемых липидов связаны сложноэфирной связью, поэтому они легко гидролизуются в воде под действием оснований или ферментов.

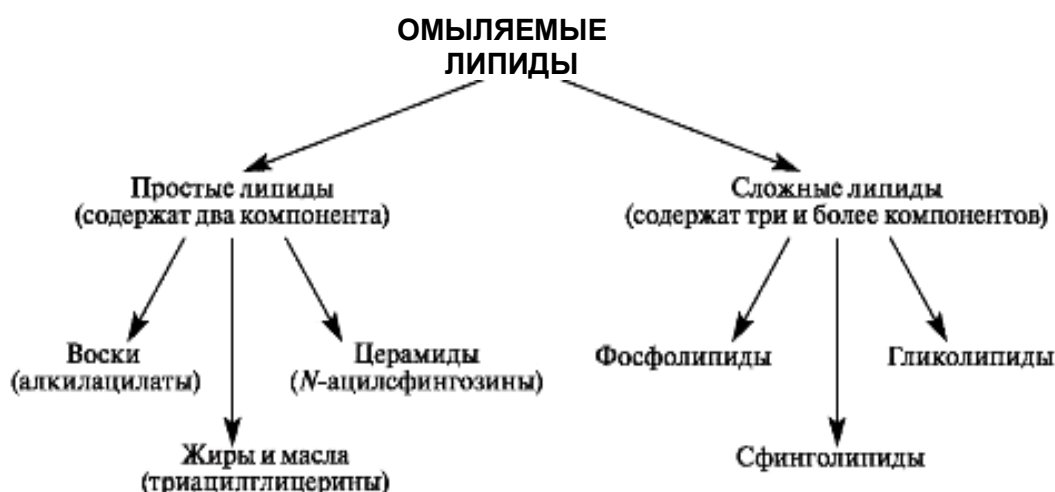


Рис. 43. Общая классификация липидов

Простые липиды представляют собой сложные эфиры жирных кислот с различными спиртами.

Сложные липиды также являются сложными эфирами жирных кислот со спиртами, но дополнительно содержат и другие группы.

Структурное многообразие омыляемых липидов определяется жирными кислотами, входящими в их состав.

6.3. Классификация и особенности строения природных жирных кислот

В природе обнаружено свыше 200 жирных кислот, однако в тканях человека и животных в составе простых и сложных липидов найдено около 70 жирных кислот, причем более половины из них в небольших количествах.

Значительное распространение имеют около 20 жирных кислот. Все они содержат четное число углеродных атомов, главным образом от 12 до 24. Нумерацию углеродных атомов в молекуле жирной кислоты начинают с атома углерода карбоксильной группы. Примерно 3/4 всех жирных кислот являются непредельными (ненасыщенными), т.е. содержат двойные связи. В составе жиров преобладают кислоты, имеющие C_{16} и C_{18} (предельные: пальмитиновая, стеариновая; непредельные: олеиновая, линолевая, линоленовая).

Ненасыщенные жирные кислоты человека и животных, участвующие в построении липидов (олеиновая, линолевая, линоленовая), обычно содержат двойную связь между 9-м и 10-м атомами углерода (рис. 44):

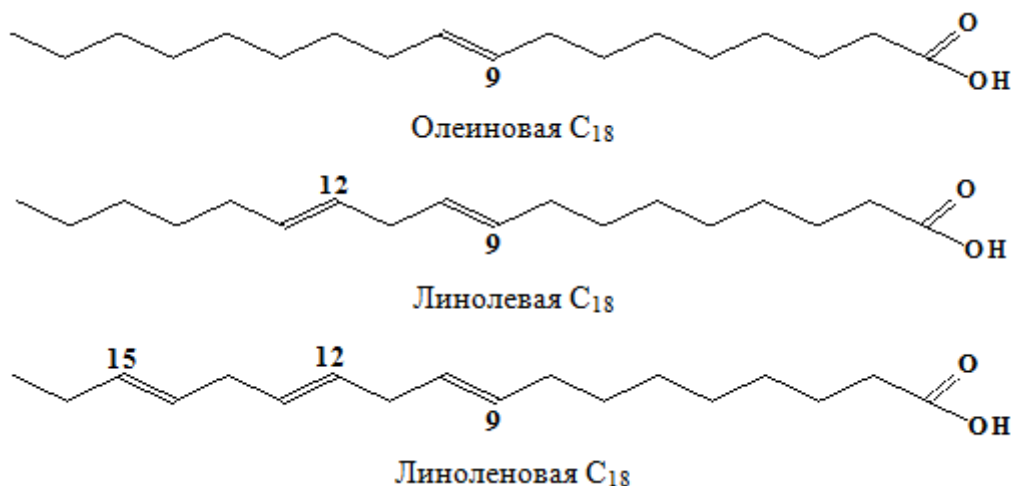


Рис. 44. Ненасыщенные жирные кислоты

Дополнительные двойные связи чаще бывают на участке между 11-м атомами углерода и метильным концом цепи (линолевая, линоленовая). В полиненасыщенных жирных кислотах двойные связи являются «изолированными», т.е. между ними всегда имеется метиленовая группа ($-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$). Природные ненасыщенные

жирные кислоты имеют *цис*-конфигурацию.

Свободные жирные кислоты встречаются в очень небольшом количестве. В основном они находятся в составе других липидов. При этом они связаны с другими компонентами липидов сложноэфирной связью.

Систематическое название жирной кислоты чаще всего образуется путем добавления к названию углеводорода окончания **-овая**. Насыщенные кислоты при этом имеют окончание **-ановая** (например, гексадекановая кислота – систематическое название, пальмитиновая кислота – тривиальное название), а ненасыщенные кислоты – **-еновая** (например, октадекадиеновая кислота – систематическое название, линолевая кислота – тривиальное название). Количество и положение двойных связей в ненасыщенных жирных кислотах часто обозначают с помощью цифровых символов: где первая цифра – число углеродных атомов, вторая – число двойных связей, а следующие цифры – номера ближайших к карбоксилу углеродных атомов, вовлеченных в образование двойной связи (табл. 12).

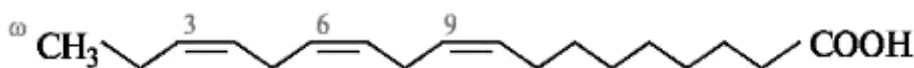
Таблица 12

Номенклатура жирных кислот

№ п/п	Тривиальное название	Систематическое название	Сокращенное название
1	Масляная	Бутановая	C4:0
2	Капроновая	Пентановая	C5:0
3	Каприловая	Октановая	C7:0
4	Каприновая	Декановая	C10:0
5	Лауриновая	Додекановая	C12:0
6	Миристиновая	Тетрадекановая	C14:0
7	Пальмитиновая	Гексадекановая	C16:0
8	Стеариновая	Октадекановая	C18:0
9	Пальмито-олеиновая	Гексадеценовая	C16:1(9)
10	Олеиновая	Октадеценовая	C18:1 (9)
11	Линолевая	Октадекадиеновая	C18:2 (9,12)
12	Линоленовая	Октадекатриеновая	C18:3 (9,12,15)
13	Арахидоновая	Эйкозатетраеновая	C20:4 (5,8,11,14)
14	Тимнодоновая	Эйкозапентаеновая	C20:5 (5,8,11,14, 17)
15	Клупанодоновая	Докозапентаеновая	C22:5 (7,10,13,16,19)
16	Цервоновая	Докозагексаеновая	C22:6 (4,7,10,13,16,19)
17	Эруковая	Докозеновая	C22:1 (13)

Наиболее часто присутствуют в пище линолевая кислота с двумя двойными связями (омега-6) (см. рис. 44) и линоленовая ки-

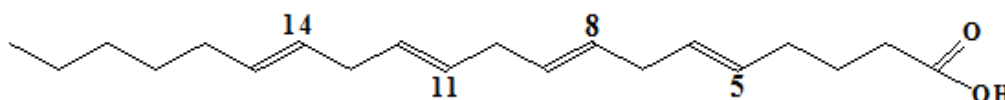
слота с тремя двойными связями (омега-3):



Линоленовая кислота 18:3 ω-3

Порядковый номер указывает на положение ближайшей двойной связи к метильной группе (омега-группе) углеводородного радикала. Эти кислоты не синтезируются в организме и являются незаменимыми (эссенциальными) факторами питания. При недостатке поступления в организм незаменимых жирных кислот и, тем более, при их полном отсутствии наступает обширный комплекс расстройств функций организма, называемый синдромом недостаточности незаменимых жирных кислот.

Особая роль в организме принадлежит 20-углеродным (эйкозановым) ПНЖК – предшественникам целой группы биологически активных соединений, которые относятся к гормонам местного действия – эйкозаноидам. Арахидоновая кислота является предшественником образования одной из групп этих гормонов – простагландинов, которые регулируют физиологические функции тех клеток, в которых они образуются.



Арахидоновая кислота 20:4

Научные исследования доказали, что омега-3 жирные кислоты требуются для нормального функционирования мозга, поскольку быстро обеспечивают приток энергии, необходимой для передачи импульсов, передающих сигнал от клетки к клетке. Это позволяет повысить мыслительные способности, а также сохранять в памяти информацию и быстрее извлекать ее по мере необходимости.

Исследователи классифицируют жирные кислоты не только по степени насыщенности, но и *по длине*.

Жирные кислоты короткой цепи всегда насыщенные. Бутановая кислота C4 встречается, в основном, в коровьем молочном жире, каприновая кислота C6 встречается, в основном, в козьем молочном жире. Эти жирные кислоты обладают противомикробными свой-

ствами, т. е. защищают нас от вирусов, грибков и болезнетворных бактерий в желудочно-кишечном тракте. Они не подвергаются воздействию солей желчных кислот, а усваиваются напрямую в целях быстрого извлечения энергии.

Жирные кислоты средней цепи (C8 – C12) встречаются, в основном, в молочном жире и тропических маслах. Подобно жирным кислотам короткой цепи, эти жиры обладают противомикробными свойствами, легко усваиваются для быстрого извлечения энергии.

Жирные кислоты длинной цепи (C14 – C18) могут быть насыщенными, мононенасыщенными и полиненасыщенными (см. табл. 12). Стеариновая кислота встречается, в основном, в жире говядины и баранины. Олеиновая кислота – основной компонент в оливковом масле. Пальмитолеиновая кислота встречается исключительно в животных жирах и обладает высокими противомикробными свойствами. Линолевая и линоленовая кислоты содержатся во многих растительных маслах, например, в льняном (55 %), облепиховом (32 %), конопляном (20 %), соевом (5 %).

Организм неспособен производить линолевую и линоленовую кислоты, поэтому их называли «незаменимыми». Эти кислоты организм получает из растительных масел пищи. Неспаренные электроны двойных связей приводят к высокой химической активности, особенно омега-3 линоленовой кислоты. Жиры с полиненасыщенными жирными кислотами нельзя нагревать или использовать для жарки, поскольку они легко подвержены прогорканию.

Жирные кислоты с очень длинной цепью (C20 – C24) обычно бывают высоконенасыщенными, с четырьмя, пятью или шестью двойными связями. Наиболее важные жирные кислоты очень длинной цепи приведены в табл. 12. Все они, за исключением докозагексаеновой, участвуют в образовании простагландинов. Докозагексаеновая и арахидоновая кислоты играют важную роль в функционировании нервной системы.

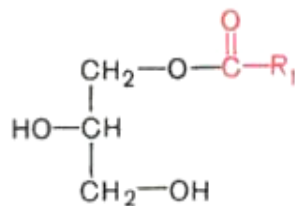
6.4. Строение и физико-химические свойства отдельных групп липидов

6.4.1. Ацилглицеролы

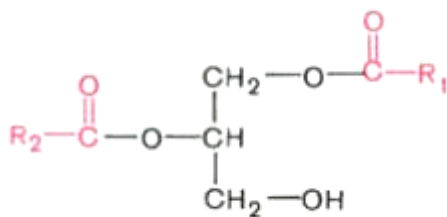
Ацилглицеролы (нейтральные липиды, жиры) представляют собой сложные эфиры трехатомного спирта глицерина и высших

жирных кислот.

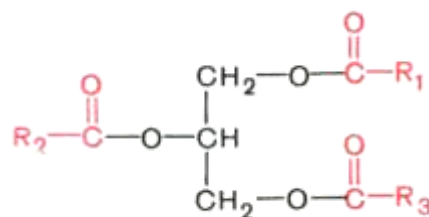
Если жирными кислотами этерифицированы все три гидроксильные группы глицерина (ацильные радикалы R_1 , R_2 и R_3 могут быть одинаковы или различны), то такое соединение называют триглицеридом (триацилглицерол), если две – диглицеридом (диацилглицерол) и, наконец, если этерифицирована одна группа, – моноглицеридом (моноацилглицерол):



Моноглицерид
(моноацилглицерол)



Диглицерид
(диацилглицерол)



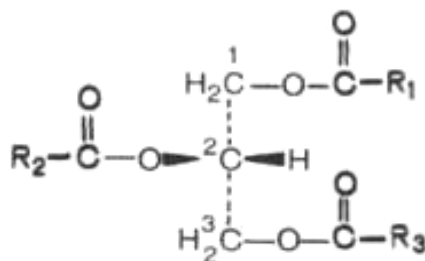
Триглицерид
(триацилглицерол, ТАГ)

Растительные и животные жиры, в основном, содержат триглицериды, но под действием естественных ферментов (липазы) они гидролизуются до моно- и диглицеридов и свободных жирных кислот.

Жирные кислоты в триглицеридах могут быть насыщенными и ненасыщенными. Из жирных кислот чаще встречаются пальмитиновая, стеариновая и олеиновая кислоты. Если все три кислотных радикала принадлежат одной и той же жирной кислоте, то такие триглицериды называют простыми, если разным жирным кислотам, то смешанными. Названия смешанных триглицеридов образуются в зависимости от входящих в их состав жирных кислот, при этом цифры 1, 2 и 3 указывают на связь остатка жирных кислот с соответствующей спиртовой группой в молекуле глицерина. Перечисляются названия радикалов жирных кислот начиная с первого (верхнего) углеродного

атома глицерола, например, пальмитоил-линоленоил-олеоилглицерол.

В пространственной структуре триглицерида крайние «глицериновые» атомы углерода становятся уже неравнозначными, если их гидроксилы ацилированы разными жирными кислотами:



В молекуле природного жира содержатся разные жирные кислоты: как правило, в позициях 1 и 3 находятся более насыщенные жирные кислоты, а во второй позиции – полиненасыщенная кислота.

Жирные кислоты определяют физико-химические свойства жиров. Температура плавления жиров повышается с увеличением числа и длины остатков насыщенных жирных кислот. Напротив, чем выше содержание ненасыщенных жирных кислот или кислот с короткой цепью, тем ниже точка плавления. Животные жиры (сало) обычно содержат значительное количество насыщенных жирных кислот (пальмитиновой, стеариновой и др.), благодаря чему при комнатной температуре они твердые (табл. 13).

Таблица 13

Состав и температура плавления некоторых пищевых жиров

Жиры	Температура плавления, °С	Насыщенные кислоты, %	Ненасыщенные жирные кислоты, %				
			18:1	18:2	18:3	20:4	20:5
Молочный	+(28–33)	52–70	27–40	3–5	<1	сл.*	–
Свиной	+(36–46)	37–45	37–50	8–10	1	сл.*	–
Говяжий	+(44–51)	53–60	42–43	3–5	<1	–	–
Бараний	+(46–55)	55–65	36–43	3	0	–	–
Рыбий	–(2–7)	16–20	20–22	2	3	3	6–8
Масла							
Подсолнечное	–(16–19)	10–12	21–34	51–68	2	–	–
Оливковое	(0–6)	10–19	64–85	4–14	<1	–	–
Кукурузное	–(10–20)	10–14	38–40	43–47	<3	–	–

*Кислоты, присутствующие в небольших количествах.

Жиры, содержащие преимущественно насыщенные кислоты, являются твёрдыми (говяжий, бараний жиры), а содержащие большое

количество ненасыщенных кислот – жидкими. Жидкие жиры или масла обычно имеют растительное происхождение. Так, в конопляном масле 95 % всех жирных кислот приходится на долю олеиновой, линолевой и линоленовой кислот и только 5 % – на долю стеариновой и пальмитиновой кислот.

Из животных пищевых жиров наиболее насыщен бараний жир, который практически не содержит незаменимых кислот. Ценными пищевыми жирами являются рыбий жир и растительные масла, содержащие незаменимые жирные кислоты. В организме рыб полиеновые жирные кислоты омега-3 и омега-6 также не синтезируются, рыбы получают их с пищей (водоросли, планктон).

Химические свойства жиров проявляются в их способности к омылению, прогорканию, высыханию и гидрогенизации. Глицериды способны вступать во все химические реакции, свойственные сложным эфирам.

Наибольшее значение имеет реакция омыления, в результате которой из триглицеридов образуются глицерол и жирные кислоты. Омыление жира может происходить как при ферментативном гидролизе, так и при действии кислот или щелочей.

Прогоркание жиров чаще всего связано с окислением ненасыщенных жирных кислот кислородом воздуха, который может присоединяться по месту двойных связей, образуя перекиси.

Жидкие жиры в тонком слое ведут себя на воздухе по-разному: одни остаются без изменения жидкими, другие, окисляясь, постепенно превращаются в прозрачную смолоподобную эластичную пленку – линоксин, нерастворимую в органических растворителях. Масла, не образующие пленку, называются **невывсыхающими**. Главной составной частью в таких маслах являются глицериды олеиновой кислоты (с одной двойной связью). Масла, образующие плотную пленку, называются **высыхающими**. Главной составной частью в таких маслах являются глицериды линоленовой кислоты (с тремя двойными связями). Масла, образующие мягкие пленки, называются **полувывсыхающими**. Главной составной частью в таких маслах являются глицериды линолевой кислоты (с двумя двойными связями). Способность некоторых масел к высыханию широко используется в лакокрасочной промышленности. Для медицины, наоборот, представляют интерес масла невымсыхающие, поскольку они используются для парентерального введения лекарственных средств.

По месту двойных связей, помимо галогенов, легко присоеди-

няется также водород. В результате такого присоединения жирные кислоты из ненасыщенных переходят в насыщенные; жиры при этом приобретают плотную консистенцию. Реакция *гидрогенизации* широко используется для получения плотных жиров из растительных масел. Среди них имеются пищевые жиры (маргарин, саломас) и жиры, используемые в фармации (основы для мазей и суппозиториев) и косметике.

Для идентификации жиров и определения их качества используют жировые числа (жировые константы).

Число омыления – количество мг гидроксида калия (KOH), которое требуется для омыления 1 г жира. Зависит от молекулярной массы входящих в состав молекулы жира жирных кислот: чем больше молекулярная масса, тем меньше значение числа омыления.

Йодное число – показатель, характеризующий неопределенность жирных кислот, входящих в состав жира. Оно выражается в процентах йода, эквивалентного галогену, присоединяющемуся к 100 г жира. Йодное число широко применяется для определения вида жира, способности его к «высыханию», расчета количества водорода, необходимого на его гидрогенизацию.

Кислотное число – количество мг гидроксида калия (KOH), затраченного на нейтрализацию свободных жирных кислот, содержащихся в 1 г жира. Характеризует количество свободных жирных кислот, содержащихся в жире. Учитывая, что хранение пищевых продуктов всегда сопровождается гидролизом входящих в их состав жиров и масел, по величине кислотного числа можно судить об их качестве.

Перекисное число – количество граммов йода, выделенное из йодистого калия перекисями, содержащимися в 100 г жира. Свежий жир имеет перекисное число 0–0,05; жир сомнительной свежести – 0,06–0,1; жир испорченный (технический) – более 0,1.

Объективное представление о свежести жира и степени протекающих в нем изменений можно получить при комплексном определении кислотного и перекисного числа.

Число рефракции – число, определяемое по специальным таблицам по показателю преломления жира, измеренному на рефрактометре. Показатель преломления и число рефракции тем выше, чем больше содержится в жире триглицеридов ненасыщенных кислот. Например, масло какао имеет показатель преломления 1,457, мин-

дальное – 1,470, льняное – 1,482.

С помощью констант можно определить природу содержащихся в масле свободных жирных кислот. Так, по числу Рейхерта–Мейсля можно судить о количестве летучих растворимых в воде кислот, а по числу Поленске – о количестве летучих кислот, нерастворимых в воде.

Число Рейхерта–Мейсля – количество миллилитров 0,1 М раствора едкого кали, необходимое для нейтрализации летучих растворимых в воде жирных кислот, полученных при строго определенных условиях из 5 г жира.

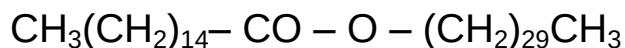
Число Поленске – количество миллилитров 0,1 М раствора едкого кали, необходимое для нейтрализации нелетучих нерастворимых в воде жирных кислот, полученных при строго определенных условиях из 5 г жира. Устанавливают его вслед за определением летучих кислот в той же навеске жира. Выпавшие жирные кислоты переводят в спиртовой раствор и титруют 0,1 М спиртовым раствором едкого калия.

К числу летучих кислот относятся масляная, капроновая, каприловая и каприновая кислоты. Из них растворимы в воде масляная и капроновая, нерастворимы – каприловая и каприновая.

6.4.2. Воски

Воски – сложные эфиры высших жирных кислот и высших одноатомных или двухатомных спиртов с числом углеродных атомов от 16 до 22. Воски бывают растительные, животные, ископаемые и синтетические.

Воски могут входить в состав жира, покрывающего кожу, шерсть, перья. В растениях среди липидов, образующих пленку на поверхности листьев и плодов, 80 % составляют воски. Сложный эфир пальмитиновой кислоты и мирицилового спирта (мирицилпальмитат) входит в состав пчелиного воска:



Мирицилпальмитат

Известно также, что воски являются нормальными метаболитами некоторых микроорганизмов. Природные воски (например, пче-

линый воск, спермацет, ланолин) обычно содержат, кроме указанных сложных эфиров, некоторое количество свободных жирных кислот, спиртов и углеводов.

Воски применяют в разных отраслях народного хозяйства. Они входят в состав политур, защитных композиций для металлов, тканей, бумаги, кож, дерева. Применяются как компоненты мазей в косметике и медицине и т.д.

6.4.3. Фосфолипиды

Фосфолипиды – это липиды, содержащие, помимо жирных кислот и спирта, остаток фосфорной кислоты. В их состав часто входят азотистые основания и другие компоненты.

Глицерофосфолипиды являются производными фосфатидной кислоты. В их составе содержатся глицерин, жирные кислоты, фосфорная кислота и обычно азотсодержащие соединения (рис. 45):

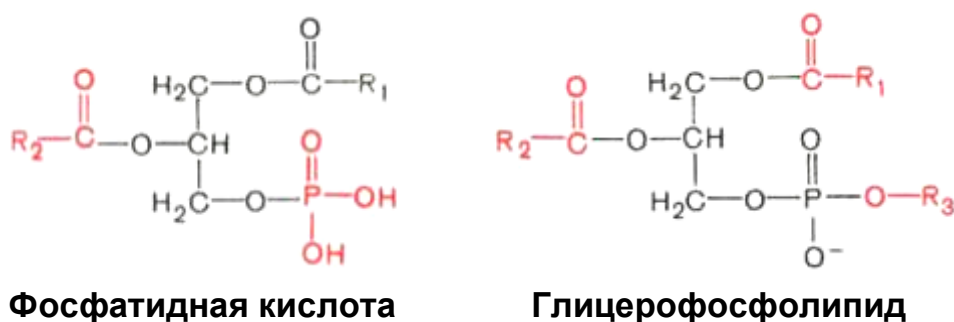


Рис. 45. Общая формула глицерофосфолипидов:

R_1 и R_2 – радикалы высших жирных кислот;

R_3 – радикал азотистого соединения

Все глицерофосфолипиды являются амфифильными соединениями: одна часть молекулы (неполярные радикалы R_1 и R_2) обнаруживает резко выраженную гидрофобность, тогда как другая полярная часть молекулы гидрофильна. В качестве гидрофильных (полярных) группировок выступают остатки фосфорной кислоты и азотистого основания («головка»), а гидрофобных (неполярных) – углеводородные радикалы («хвосты»). Это позволяет при нахождении в толще водной среды образовывать бислой – двойной слой фосфолипидных молекул, где гидрофильные головки с обеих сторон соприкасаются с водой, а гидрофобные хвосты находятся внутри бислоя и защищены

от контакта с водой (рис. 46).

Амфифильность определяет многие физические и химические свойства фосфолипидов, например, способность формировать липосомы и биологические мембраны (липидный бислой). «Хвосты» контактируют с липидным окружением, а «головки» – с водным, так как неполярные жирные хвосты не могут соприкасаться с водой.

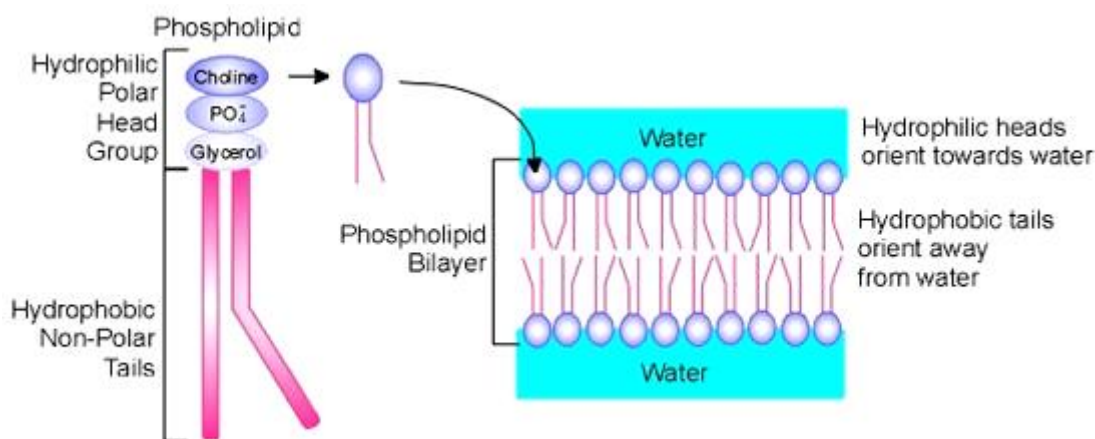


Рис. 46. Амфифильный характер фосфолипидов и двойной слой фосфолипидных молекул

Фосфолипиды способны также формировать мицеллы и липосомы. Они представляют собой замкнутые пузырьки, состоящие из одинарного (мицеллы) или двойного слоя фосфолипидов (рис. 47):

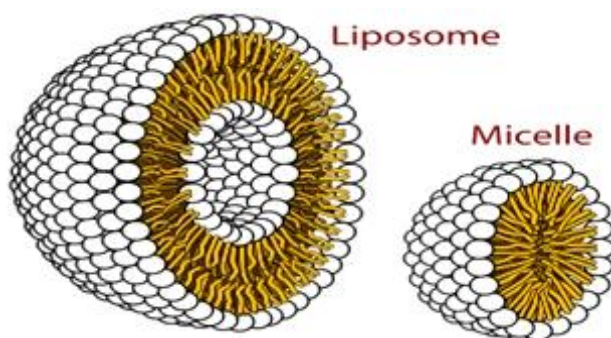
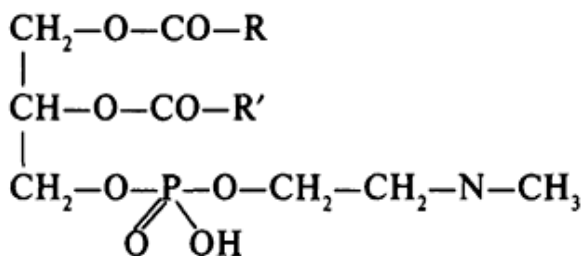


Рис. 47. Схематичное изображение липосомы и мицеллы

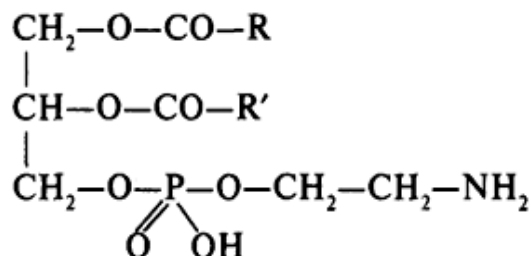
Во внутренний водный объем липосом можно включать лекарства, пептиды, белки, нуклеиновые кислоты, что создает возможность практического применения липосом в качестве средства доставки веществ в определенные органы и ткани. Это нашло применение в медицине, фармацевтике, генетической инженерии, пищевой

промышленности.

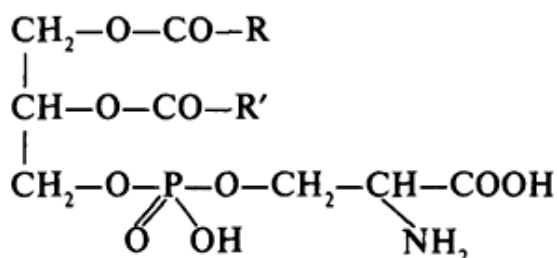
Существует несколько групп (подклассов) глицерофосфолипидов. В зависимости от характера азотистого основания R_3 глицерофосфолипиды подразделяют на фосфатидилхолины (лецитины), фосфатидилэтаноламины (кефалины) и фосфатидилсерины.



Лецитин

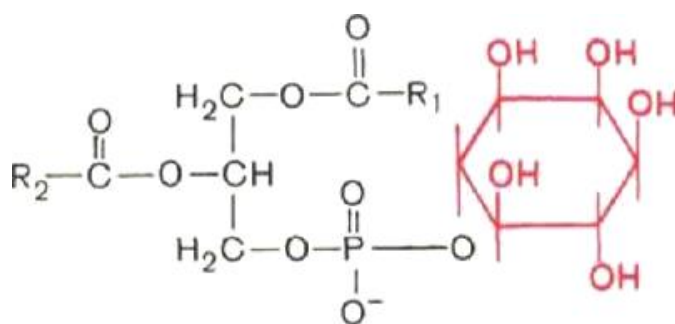


Кефалин



Фосфатидилсерин

В состав некоторых глицерофосфолипидов вместо азотсодержащих соединений входит не содержащий азота шестиуглеродный циклический спирт инозит, называемый также инозитолом. Эти липиды называются фосфатидилинозитолами.



Фосфатидилинозитол

Фосфолипиды – обязательные компоненты растений. Состав жирных кислот фосфолипидов и ацилглицеролов, выделенных из одного и того же сырья, неидентичен. Так, в высокоэруковых сортах рапсового масла содержится около 60 % эруковой кислоты, в фосфо-

Фосфолипиды пищевых продуктов различаются по химическому составу и биологическому действию. В пищевых продуктах в основном встречаются лецитин и кефалин. Эти две группы глицерофосфолипидов метаболически связаны друг с другом и являются главными липидными компонентами клеточных мембран. Лецитин участвует в регулировании холестерина обмена, предотвращает накопление холестерина в организме, способствует выведению его из организма (проявляет так называемое липотропное действие).

6.4.4. Сфингофосфолипиды, гликофинголипиды

$$\begin{array}{c}
 \text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_{12}\text{CH}_3 \\
 | \\
 \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\
 | \\
 \text{H}-\text{C}-\text{NH}_2 \\
 | \\
 \text{CH}_2\text{OH}
 \end{array}$$

Сфингозин

$$\begin{array}{c}
 \text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_{12}\text{CH}_3 \\
 | \\
 \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\
 | \\
 \text{H}-\text{C}-\text{N}-\text{C}(=\text{O})-\text{CR} \\
 | \qquad \quad | \\
 \text{CH}_2\text{OH} \quad \text{Остаток} \\
 \qquad \quad \text{жирной} \\
 \qquad \quad \text{кислоты}
 \end{array}$$

Церамид

$$\begin{array}{c}
 \text{HC}=\text{C}(\text{CH}_2)_{12}\text{CH}_3 \\
 | \\
 \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\
 | \\
 \text{H}-\text{C}-\text{N}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(\text{CH}_2)_{12}\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_2)_{12}\text{CH}_3 \\
 | \qquad \quad | \qquad \quad | \\
 \text{CH}_2\text{OPO}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3
 \end{array}$$

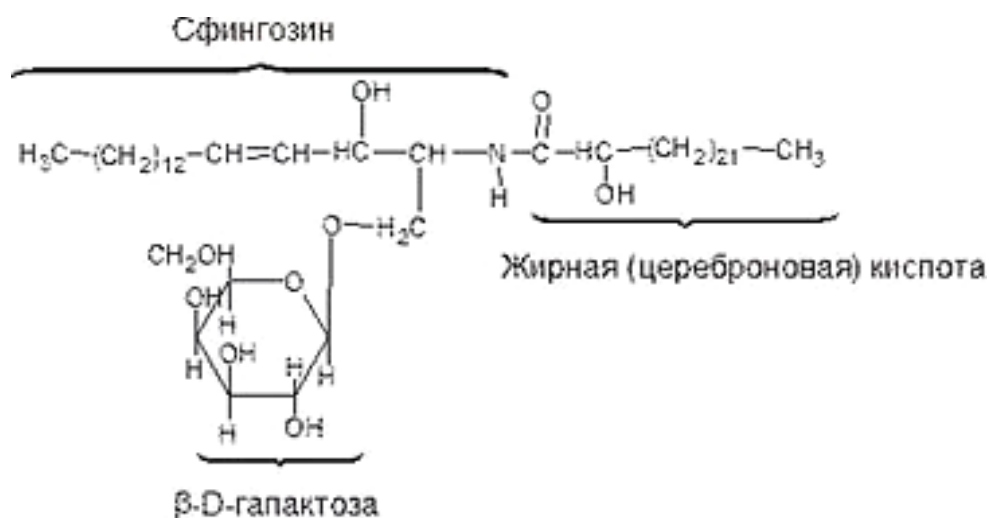
Сфингомиелин

Н-ацетилсфингозин

Сфингомиелин представляет собой единственный фосфолипид, основа которого не включает глицериновый остаток.

Гликофинголипиды также являются производными церамида и содержат один или несколько остатков сахаров.

Галактозилцерамид – главный гликофинголипид мозга и других нервных тканей, но в небольших количествах он встречается и во многих других тканях.

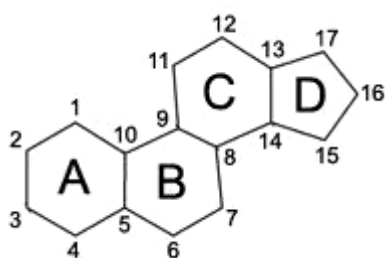


Галактозилцерамид

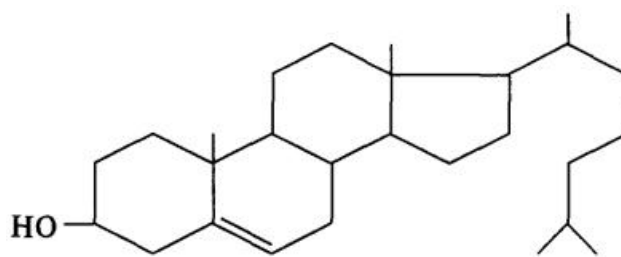
Сфинголипиды широко распространены в природе, в значительных количествах присутствуют в клетках нервной системы животных и человека. Гликофинголипиды, являющиеся компонентами наружного слоя плазматической мембраны, могут участвовать в межклеточных взаимодействиях и контактах. Некоторые из них являются веществами, определяющими группы крови.

6.4.5.Стероиды

Стероиды являются производными циклопентанпергидрофенантрена, содержащего три нелинейно конденсированных циклогексановых кольца (А, В и С) и цикlopentanовое кольцо (D). Один из важнейших представителей стероидов – **холестерин** (холестерол):



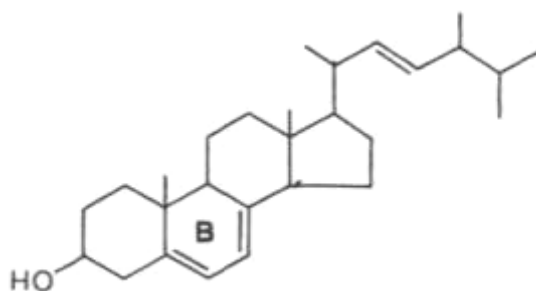
**Циклопентан-
пергидрофенантрен**



Холестерол

Сложные эфиры холестерина являются его запасной формой. Холестерин является предшественником всех остальных стероидов: половых гормонов (тестостерон, эстрадиол и др.), гормонов коры надпочечников (кортикостероиды), желчных кислот, витамина D.

Холестерин находится в животных, а не в растительных жирах. В растениях и дрожжах содержатся близкие по структуре к холестерину соединения, в том числе эргостерин:



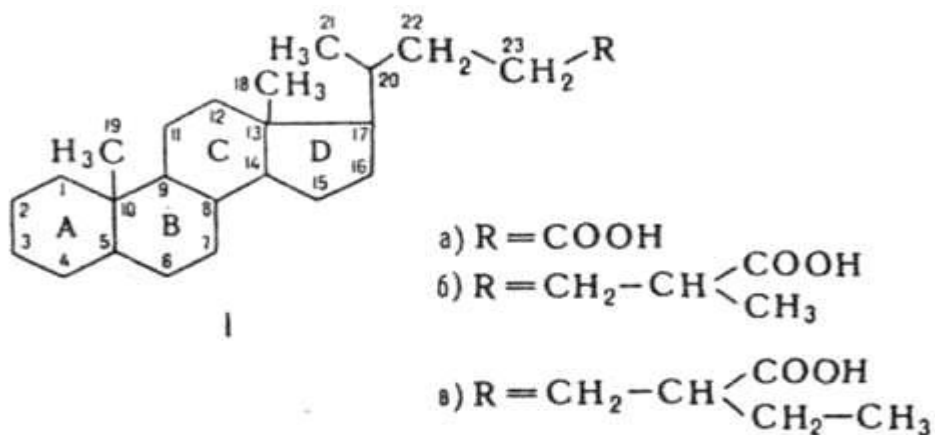
Эргостерин

Эргостерин – предшественник витамина D. После воздействия на эргостерин УФ лучами он приобретает свойство оказывать противорахитное действие (при раскрытии кольца В).

Важными представителями стероидов являются желчные кислоты. Натриевые соли желчных кислот – хорошие эмульгаторы. Эмульгируя жиры, они способствуют их всасыванию и перевариванию благодаря способности образовывать мицеллярный раствор липидов в водной среде.

Молекулы большинства желчных кислот включают 24 атома углерода. Однако встречаются желчные кислоты, молекулы которых имеют 27 или 28 атомов углерода. Структура доминирующих желчных кислот отличается у различных видов животных. В желчных ки-

слотах млекопитающих характерно наличие в молекуле 24 атомов углерода, у некоторых земноводных – 27 атомов. Почти все желчные кислоты – производные холановой кислоты (формула Ia):



Наиболее распространены ее моно-, ди- и тригидроксизамещенные производные, содержащие 24 атома углерода; известны также ди-, три- и тетрагидроксизамещенные желчные кислоты, содержащие 27 (Iб) и 28 (Iв) атомов углерода.

6.5. Биологические мембраны

Все живые клетки отделены от окружающей среды клеточной мембраной. Для эукариотов характерно образование внутри клеток субклеточных органелл, ограниченных мембранами, например, ядро и митохондрии. Мембраны включают активные биохимические системы, отвечающие за избирательный транспорт веществ внутрь и наружу клетки, связывание гормонов и других регуляторных молекул, протекание ферментативных реакций, передачу импульсов нервной системы и т.д. Мембраны – активные биохимические системы, играющие ключевую роль в процессах жизнедеятельности. Существуют различные типы мембран, отличающиеся по выполняемым функциям. Функции мембран обусловлены их строением.

6.5.1. Функции мембран

Барьерная функция: отделяют клетку от окружающей среды и разделяют внутренний объем клетки на сравнительно изолирован-

ные «отсеки» (compartments).

Транспортная функция: обеспечивают селективный транспорт веществ, создают неравновесное распределение ионов между клеткой и внеклеточной средой.

Рецепторная функция. Интегрированные в определенном порядке белки участвуют в процессах «узнавания» других клеток и чужеродных белков, рецепции света и механических воздействий.

Энергообразующая функция. Белковые ансамбли ферментов образуют системы переноса электронов, запасания энергии в форме АТФ, регуляции внутриклеточных процессов гормонами, поступающими извне, и внутриклеточными медиаторами.

Метаболическая функция. Большинство ферментов связано с мембранами.

6.5.2. Химический состав мембран

Мембраны состоят из липидных и белковых молекул, относительное количество которых у разных мембран варьирует: от 1/5 белок + 4/5 липиды до 3/4 белок + 1/4 липиды. Углеводы содержатся в форме гликопротеинов, гликолипидов и составляют 0,5–10 % вещества мембраны.

Основная часть липидов в мембранах представлена **фосфолипидами, гликолипидами и холестерином**. Это **амфифильные** липиды, образующие двухслойную структуру. Все взаимодействия имеют нековалентный характер. Два монослоя сориентированы так, что образующаяся структура двойного слоя имеет внутреннюю неполярную часть и две полярные поверхности.

Белки мембран включены в липидный бислой двумя способами. **Периферические (поверхностные) мембранные белки** связаны с гидрофильной поверхностью липидного бислоя. **Интегральные мембранные белки** погружены в гидрофобную область бислоя (рис. 48). Поверхностные белки гидрофильными радикалами аминокислот связаны с гидрофильными группами липидного бислоя. Интегральные белки могут располагаться по обеим сторонам мембраны. Погруженная часть интегральных белков содержит большое количество аминокислот с гидрофобными радикалами, которые обеспечивают гидрофобное взаимодействие с липидами мембран. Часть мембранных белков ковалентно связана с моносахаридными остатками или олигосаха-

ридными цепями и представляет собой *гликопротеины*. Каждый тип клеток имеет индивидуальное строение мембраны, которая определяется, в основном, *гликопротеинами*.

Белки участвуют в обеспечении транспорта определенных молекул внутрь клетки или из нее, осуществляют структурную связь цитоскелета с клеточными мембранами или же служат в качестве рецепторов для получения и преобразования химических сигналов из окружающей среды.

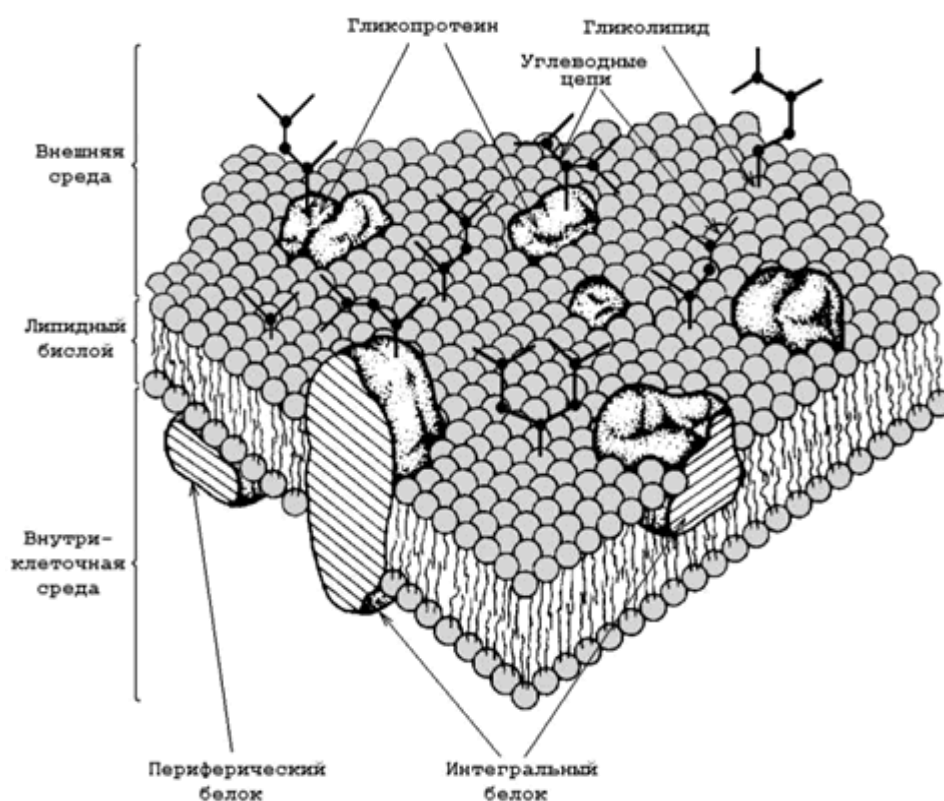


Рис. 48. Схема строения клеточной мембраны

Липидный состав монослоев различен. Например, в плазматической мембране эритроцитов фосфатидилхолины преобладают в наружном слое, а фосфатидилсерины – во внутреннем слое мембраны. Углеводные части белков и липидов располагаются на наружной части мембраны. Кроме того, поверхности мембраны отличаются по составу белков. Степень такой асимметрии мембран различна у разных типов мембран и может меняться в процессе жизнедеятельности клетки и ее старения.

6.5.3. Свойства мембран

Все клеточные мембраны представляют собой подвижные **текучие структуры**, поскольку молекулы липидов и белков не связаны между собой ковалентными связями и способны достаточно быстро изменять конфигурацию мембраны.

Мембраны – структуры очень **динамичные**. Они быстро восстанавливаются после повреждения, а также растягиваются и сжимаются при клеточных движениях.

Разветвленные цепи гликопротеинов, выступающие из клеточной мембраны, участвуют в **распознавании факторов** внешней среды, а также во взаимном **узнавании** родственных клеток. С распознаванием связана и **регуляция транспорта** молекул и ионов через мембрану. Сахара, таким образом, могут функционировать как информационные молекулы (подобно белкам и нуклеиновым кислотам). В мембранах содержатся также специфические **рецепторы**, переносчики электронов, преобразователи энергии, ферментные белки.

Все природные мембраны **асимметричны**, т. е. одинаковые молекулы липидов находятся на наружной и внутренней поверхности в различных концентрациях. Свойство асимметрии присуще и расположению мембранных белков.

Важнейшим свойством мембраны является также **избирательная проницаемость**. Это свойство определяет плазматическую мембрану как осмотический барьер. Максимальной проникающей способностью обладает вода и растворенные в ней газы; значительно медленнее проходят сквозь мембрану ионы. Диффузия воды через мембрану называется **осмосом**.

Подвижность (жесткость) и **текучесть** мембран также зависят от ее состава. Повышенная жесткость обусловливается увеличением соотношения насыщенных и ненасыщенных жирных кислот, а также холестерина. Физические свойства мембран зависят от расположения белков в липидном слое. Липиды мембран способны к диффузии в пределах слоя параллельно поверхности мембраны (латеральная диффузия). Белки тоже способны к латеральной диффузии. Поперечная диффузия в мембранах сильно ограничена.

6.5.4. Мембранный транспорт

Транспорт веществ внутрь и наружу клетки, а также между цитоплазмой и различными субклеточными органеллами (митохондриями, ядром и т.д.) обеспечивается мембранами. Транспортные свойства мембраны характеризуются **полупроницаемостью**: некоторые соединения могут проникать через нее, а другие – нет.

Одна из главных функций мембран – регуляция переноса веществ. Существуют два способа переноса веществ через мембрану – **пассивный** и **активный** транспорт.

Пассивный транспорт (диффузия) происходит, если вещество движется через мембрану из области с высокой концентрацией в сторону низкой концентрации (т.е. по градиенту концентрации этого вещества) без затраты клеткой энергии. Различают два типа диффузии – **простую** и **облегченную** (рис. 49).

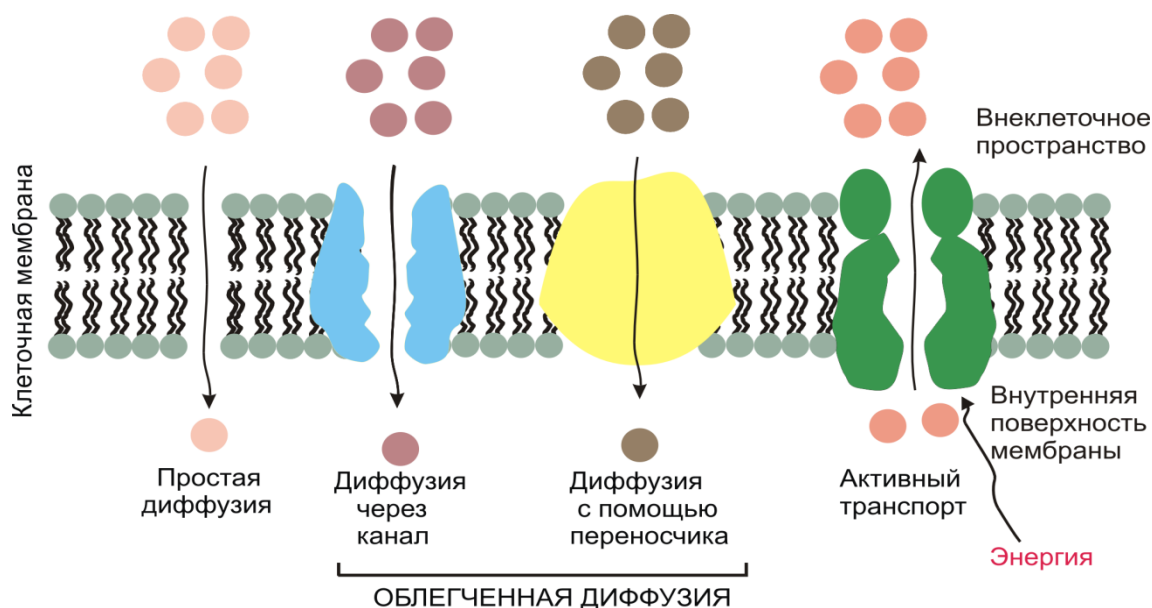


Рис. 49. Способы переноса веществ через мембрану

Простая диффузия характерна для небольших нейтральных молекул (H_2O , CO_2 , O_2), а также гидрофобных низкомолекулярных органических веществ. Эти молекулы могут проходить без какого-либо взаимодействия с мембранными белками через поры или каналы мембраны до тех пор, пока будет сохраняться градиент концентрации.

Облегченная диффузия характерна для гидрофильных молекул, которые переносятся через мембрану также по градиенту концентрации, но с помощью специальных мембранных белков-переносчиков.

Для облегченной диффузии характерна высокая избирательность, так как белок-переносчик имеет центр связывания, комплементарный транспортируемому веществу, и перенос сопровождается конформационными изменениями белка.

Активный транспорт сопряжен с затратами энергии и служит для переноса веществ против их градиента концентрации. Он осуществляется специальными белками-переносчиками, образующими так называемые **ионные насосы**. Наиболее изученным является натрий-калиевый ионный насос в клетках животных, активно выкачивающий ионы Na^+ наружу, поглощая при этом ионы K^+ . Благодаря этому в клетке поддерживается большая концентрация K^+ и меньшая Na^+ по сравнению с окружающей средой. На этот процесс затрачивается энергия АТФ. Также происходит регуляция концентрации Mg^{2+} и Ca^{2+} .

В отличие от ионов и мономеров макромолекулы белков, нуклеиновых кислот, полисахаридов или еще более крупных частиц сквозь клеточные мембраны не проходят. Механизмы, с помощью которых клетки могут усваивать такие вещества или удалять их из клетки, отличаются от механизмов транспорта ионов и полярных соединений.

Транспорт макромолекул, их комплексов и частиц внутрь клетки происходит посредством **эндоцитоза**. При эндоцитозе (*эндо...* – внутрь) определенный участок плазмалеммы захватывает и как бы обволакивает внеклеточный материал, заключая его в мембранную вакуоль, возникшую вследствие втягивания мембраны. В дальнейшем такая вакуоль соединяется с лизосомой, ферменты которой расщепляют макромолекулы до мономеров (рис. 50). Поглощение жидкости и растворённых в ней веществ с помощью небольших пузырьков называется **пиноцитоз**. Усвоение веществ механизмом эндоцитоза (пиноцитоза) характерно для всех клеток.

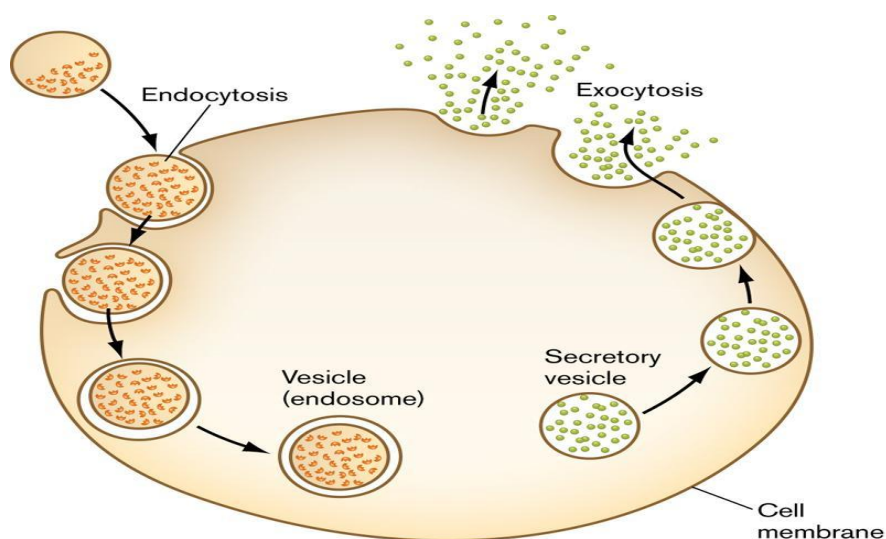


Рис. 50. Транспорт макромолекул внутрь клетки посредством эндоцитоза и экзоцитоза

Процесс, обратный эндоцитозу, – **экзоцитоз** (экзо... – наружу). Макромолекулы, например белки плазмы крови, пептидные гормоны, пищеварительные ферменты, белки внеклеточного матрикса синтезируются в клетках и затем секретируются в межклеточное пространство или кровь. Но мембрана непроницаема для таких макромолекул или комплексов, их секреция происходит путем экзоцитоза. Особенность экзоцитоза в том, что секретируемые вещества локализуются в пузырьках и не смешиваются с другими макромолекулами или органеллами клетки.

В ходе экзоцитоза содержимое секреторных пузырьков выделяется во внеклеточное пространство, когда они сливаются с плазматической мембраной. Пузырек подходит к цитоплазматической мембране, сливается с ней, а его содержимое выделяется во внеклеточную среду.

Вопросы и задания для самопроверки

1. Приведите классификацию липидов.
2. В чем состоит биологическая роль отдельных классов липидов?
3. Напишите общую формулу и дайте краткую характеристику физико-химических свойств жиров.
4. Напишите формулы наиболее распространенных предельных жирных кислот, входящих в состав ТАГ.
5. Напишите формулы наиболее распространенных непредельных жирных кислот, входящих в состав ТАГ.
6. Какие жирные кислоты являются незаменимыми факторами питания?
7. Какая жировая константа позволяет судить о молекулярной массе жирных кислот, входящих в состав жира?
8. Какую информацию содержит кислотное число жира?
9. Какая жировая константа содержит информацию о непредельности жира?
10. Какие вещества образуются в результате окислительного прогоркания жиров?
11. Какая жировая константа позволяет судить о протекании

окислительного прогоркания жиров?

12. Напишите структурную формулу холестерина и кратко охарактеризуйте его биологические функции в организме.

13. Напишите структурную формулу лецитина и кратко охарактеризуйте его биологические функции в организме.

14. Напишите структурную формулу кефалина и кратко охарактеризуйте его биологические функции в организме.

15. Нарисуйте схему строения биологической мембраны и приведите краткую характеристику компонентов.

16. Нарисуйте схему мицеллы и укажите, какие липидные вещества образуют эти частицы.

17. Нарисуйте схему липосомы и охарактеризуйте практическое использование липосом.

18. Опишите строение и биологическую роль желчных кислот.

19. Как осуществляется активный транспорт веществ в клетку?

20. Как происходит транспорт макромолекул, их комплексов и частиц из клетки и внутрь клетки?

Задания для самостоятельной работы

Вариант 1

1. Напишите уравнение реакции гидрирования линоленоарахидоноолеина. Какова консистенция исходного и образовавшегося жиров? Какие соединения образуются при омылении полученного ТАГ? Рассчитайте число омыления для этого ТАГ.

2. Дайте сравнительную характеристику двух масел, если Вам известны их йодные числа: 80–85 и 119–144. Какое из них относится к высыхающим маслам и почему?

Вариант 2

1. Напишите химическую формулу пальмитоолеостеарина. Какие соединения образуются при омылении этого ТАГ? Рассчитайте число омыления для этого ТАГ.

2. Дайте сравнительную характеристику двух масел, если Вам известны их йодные числа: 80–85 и 103–112. Какое из них относится к полувсыхающим маслам и почему?

Вариант 3

1. Напишите химическую формулу олеоарахидонстеарина. Какие соединения образуются при омылении этого ТАГ? Рассчитайте число омыления для этого ТАГ.

2. Дайте сравнительную характеристику двух масел, если Вам известны их йодные числа: 80–85 и 119–144. К каким группам эти масла относятся – высыхающим, полувсыхающим, невысыхающим? Ответ обоснуйте.

Вариант 4

1. В составе горчичного масла встречаются такие кислоты, как олеиновая, арахионовая, линоленовая. Напишите структурную формулу триглицерида, составленного из этих кислот. Рассчитайте число омыления для этого ТАГ. Какие соединения образуются при омылении этого ТАГ?

2. Дайте сравнительную характеристику двух масел, если Вам известны их йодные числа: 96–103 и 119–144. Какое из них относится к невысыхающим маслам и почему?

Вариант 5

1. Пищевое масло, полученное из семян арахиса, может содержать триглицериды, образованные олеиновой и арахионовой кислотами в соотношении 1:2 (13). Приведите формулы всех изомерных ТАГ. Как превратить это жидкое масло в твердое? Напишите уравнение реакции. Рассчитайте число омыления ТАГ. Какие соединения образуются при омылении этого ТАГ?

2. Дайте сравнительную характеристику двух масел, если Вам известны их йодные числа: 93–102 и 169–192. Какое из них относится к невысыхающим маслам и почему?

Вариант 6

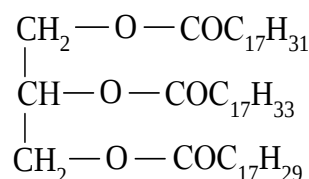
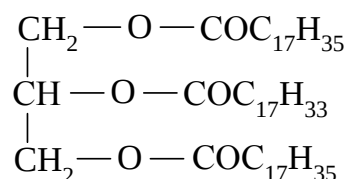
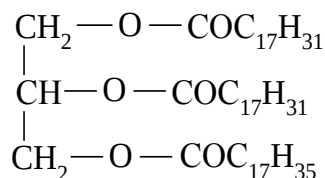
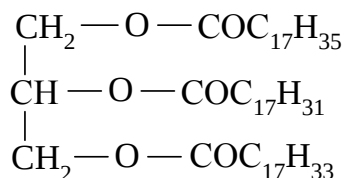
1. Напишите формулы всех изомерных триглицеридов, содержащих остаток стеариновой и два остатка олеиновой кислот. Назовите продукты. Какова консистенция изомерных жиров? Рассчитайте число омыления ТАГ. Какие соединения образуются при омылении этого ТАГ?

2. Дайте сравнительную характеристику двух масел, если Вам известны их йодные числа: 93–102 и 131–143. Какое из них относится

к высыхающим маслам и почему?

Вариант 7

1. Выберите и назовите жир, который имеет: а) самую высокую температуру плавления; б) самое высокое число омыления; в) самое высокое йодное число. Обоснуйте свой выбор.



2. Дайте сравнительную характеристику двух масел, если Вам известны их йодные числа: 81–90 и 140–175. К каким группам эти масла относятся – высыхающим, полувсыхающим, невымсыхающим? Ответ обоснуйте.

Вариант 8

1. Напишите формулы всех изомерных триглицеридов, содержащих остатки стеариновой, пальмитиновой и арахионовой кислот. Назовите все изомеры. Рассчитайте число омыления для этого ТАГ.

2. Дайте сравнительную характеристику двух масел, если Вам известны их йодные числа: 93–102 и 131–143. Какое из них относится к высыхающим маслам и почему?

Вариант 9

1. В состав льняного и конопляного масел входят триглицериды, содержащие остатки линолевой, олеиновой или линоленовой кислот. Напишите структурную формулу линоленодиолеина. Напишите схему процесса получения твердого жира из этого масла и назовите продукт реакции. Рассчитайте число омыления для этого ТАГ.

2. Дайте сравнительную характеристику двух масел, если Вам известны их йодные числа: 80–85 и 111–131. К каким группам эти масла относятся – высыхающим, полувсыхающим, невымсыхающим?

щим? Ответ обоснуйте.

Вариант 10

1. Один из трех основных триглицеридов хлопкового масла – пальмитоолеинолинолеин. Напишите структурную формулу этого вещества. Какие масла называются высыхающими и как они используются?

2. Дайте сравнительную характеристику двух масел, если Вам известны их йодные числа: 80–85 и 119–144. К каким группам эти масла относятся – высыхающим, полувсыхающим, невысыхающим? Ответ обоснуйте.

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ К ВЫПОЛНЕНИЮ КОНТРОЛЬНОЙ РАБОТЫ СТУДЕНТАМИ ЗАОЧНОГО ОБУЧЕНИЯ

Дисциплина «Основы биохимии и молекулярной биологии» изучается студентами бакалавриата заочной формы обучения на II курсе в рамках образовательной программы «Пищевая биотехнология» направления 19.03.01 Биотехнология.

При изучении дисциплины «Основы биохимии и молекулярной биологии» предусмотрено выполнение одной контрольной работы.

Выполнение работы предусматривает самостоятельную работу студента с печатными и электронными учебниками и учебными пособиями, рекомендованными в Списке литературы.

Для выполнения работы необходимо иметь представление о строении, биохимических свойствах и метаболических путях превращения основных классов биомолекул живой клетки (часть 1). Следует изучить основы биоэнергетики и процессов метаболизма основных пищевых веществ, а также интеграции и регуляции процессов метаболизма в живых организмах (часть 2).

Контрольная работа включает задания по разделам, в каждом из которых приведено десять вариантов. Выполняется один из приведенных вариантов, выбор которого определяется последней цифрой номера зачетной книжки (шифра).

Ответы на поставленные вопросы должны быть краткими, ясными, исчерпывающими и содержать обоснования излагаемых положений. В работе не должно быть грамматических и синтаксических ошибок. Обязательным условием является написание необходимых химических формул и схем. Не рекомендуется вклеивать ксерокопии рисунков и таблиц из учебников или сети Интернет.

Допускается выполнение текстовой части на компьютере в редакторе Microsoft Word, формулы должны быть вписаны от руки. Текст должен быть отформатирован и выровнен с соблюдением интервалов (1,5), отступов (1,25), шрифт Times New Roman, кегль 14.

В конце контрольной работы следует привести ссылки на источники информации, которые использовались при ее выполнении. Работа подписывается студентом.

Выполненная контрольная работа дает право допуска к экзаменационной сессии. При сдаче экзамена студент должен иметь ее при себе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Комов В.П., Шведова В.Н.** Биохимия: Учебник. – М.: Дрофа, 2008. – 638 с.
2. Биохимия: Учебник/Под ред. А.С. Северина. 2-е изд., испр. – М. : ГЭОТАР-Медиа, 2006. – 784 с.
3. **Березов Т.Т., Коровкин Б.Ф.** Биологическая химия. – М.: Медицина, 1998. – 704 с.

Интернет-ресурсы

1. Новости в науке: <http://www.vesti-nauka.ru>
2. Новости в науке: <http://www.lenta.ru/science>
3. Наука, новости науки и техники для студентов: <http://www.sci-lib.com>
4. Наука, новости <http://www.biomolecula.ru>
5. Российское образование – Федеральный портал: <http://www.edu.ru>
6. Информационный портал «Пищевик» <http://mppnik.ru/>
7. Электронные книги по пищевой промышленности: <http://www.twirpx.com/files/food/quality/>
8. Медицинская биохимия: [.http://www.volgmed.ru/biochem/301/edu-libr-d.php](http://www.volgmed.ru/biochem/301/edu-libr-d.php)
9. Каталог научно-образовательных ресурсов МГУ <http://www.protein.bio.msu.ru/biokhimiya/index.htm>
10. Поиск электронных книг, публикаций, ГОСТов на сайтах научных библиотек. <http://www.tusearch.blogspot.com>
11. Биохимия. Справочник (он-лайн): <http://www.humbio.ru/humbio/biochem/000b6185.htm>
12. <http://www.studfiles.ru/preview/4597043/>
13. http://www.zest-for-life.ru/staty/classify_fats.php

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	3
Строение клетки	7
1. Аминокислоты, пептиды, белки	13
1.1. Строение, классификация и физико-химические свойства протеиногенных аминокислот	13
1.2. Пептиды.....	17
1.3. Белки.....	19
1.3.1. Элементный состав и молекулярная масса белков	19
1.3.2. Структурная организация белковой молекулы.....	19
1.3.3. Денатурация и ренатурация белков	26
1.3.4. Классификация белков	28
1.3.5. Свойства белков	33
1.3.6. Биологическая ценность белков	38
Вопросы и задания для самопроверки	39
Задания для самостоятельной работы.....	40
Задание 1	40
Задание 2	41
2. Ферменты.....	42
2.1. Химическая природа и строение ферментов.....	42
2.2. Механизм действия ферментов.....	47
2.3. Основы кинетики ферментативных реакций	48
2.4. Основные свойства ферментов	52
2.4.1. Отличие от неорганических катализаторов	52
2.4.2. Специфичность действия ферментов.....	53
2.4.3. Термолабильность ферментов	54
2.4.4. Влияние pH среды на активность ферментов	54
2.4.5. Влияние активаторов и ингибиторов на активность ферментов	56
2.5. Классификация и номенклатура ферментов	57
2.6. Применение ферментов в пищевых технологиях	61
Вопросы и задания для самопроверки	65
3. Нуклеиновые кислоты.....	67
3.1. Химическое строение и функции азотистых оснований, нуклеозидов, нуклеотидов и нуклеиновых кислот	67
3.2. Комплементарность азотистых оснований.....	70
3.3. ДНК: особенности строения и структурной организации	70

3.4. РНК: виды и особенности строения	73
Вопросы и задания для самопроверки	74
Задания для самостоятельной работы.....	76
4. Витамины и минеральные вещества – незаменимые факторы питания	77
4.1. Общая характеристика витаминов	77
4.2. Классификация витаминов.....	79
4.3. Водорастворимые витамины.....	80
4.3.1. Витамин С (аскорбиновая кислота)	80
4.3.2. Витамин В ₁ (тиамин)	81
4.3.3. Витамин В ₂ (рибофлавин)	83
4.3.4. Витамин В ₃ (витамин РР, ниацин)	85
4.3.5. Витамин В ₅ (пантотеновая кислота).....	87
4.3.6. Витамин В ₆	88
4.3.7. Витамин В ₉ (фолиевая кислота, фолацин).....	89
4.3.8. Витамин В ₁₂ (кобаламин).....	91
4.4. Жирорастворимые витамины.....	92
4.4.1. Витамин А (ретинол)	92
4.4.2. Витамин D (кальциферолы)	95
4.4.3. Витамин Е (токоферолы).....	96
4.4.4. Витамин К (филлохинон, менахинон)	97
4.5. Минеральные вещества	99
Вопросы для самопроверки.....	101
5. Углеводы	103
5.1. Биологические функции углеводов.....	103
5.2. Классификация и строение углеводов	104
5.2.1. Моносахариды: строение	104
5.2.2. Основные химические реакции моносахаридов.....	106
5.2.3. Функциональные производные моносахаридов	107
5.2.4. Олигосахариды	110
5.2.5. Полисахариды.....	112
5.3. Номенклатура углеводов	117
Вопросы и задания для самопроверки	118
Задания для самостоятельной работы.....	119
6. Липиды.....	121
6.1. Биологические функции липидов.....	121
6.2. Классификация липидов.....	122

6.3. Классификация и особенности строения природных жирных кислот.....	123
6.4. Строение и физико-химические свойства отдельных групп липидов.....	126
6.4.1. Ацилглицеролы	126
6.4.2. Воски	131
6.4.3. Фосфолипиды	132
6.4.4. Сфингофосфолипиды, гликосфинголипиды	135
6.4.5. Стероиды.....	136
6.5. Биологические мембраны.....	138
6.5.1. Функции мембран	138
6.5.2. Химический состав мембран	139
6.5.3. Свойства мембран	141
6.5.4. Мембранный транспорт.....	142
Вопросы и задания для самопроверки	144
Задания для самостоятельной работы.....	145
Методические указания к выполнению контрольной работы студентами заочного обучения	149
Список литературы.....	150

Скворцова Наталья Николаевна

ОСНОВЫ БИОХИМИИ И МОЛЕКУЛЯРНОЙ БИОЛОГИИ

Часть I. Химические компоненты клетки

Учебное пособие

Ответственный редактор
Т.Г. Смирнова

Редактор
Р.А. Сафарова

Компьютерная верстка
Д.Е. Мышковский

Дизайн обложки
Н.А. Потехина

Подписано в печать 30.05.2016. Формат 60×84 1/16
Усл. печ. л. 9,07. Печ. л. 9,75. Уч.-изд. л. 9,56
Тираж 100 экз. Заказ № С 26

Университет ИТМО. 197101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр., 49

Издательско-информационный комплекс
191002, Санкт-Петербург, ул. Ломоносова, 9