



БИОЛОГИЧЕСКИЙ
ФАКУЛЬТЕТ
МГУ ИМЕНИ
М.В. ЛОМОНОСОВА

teach-in
ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

МОЛЕКУЛЫ В ПИЩЕВЫХ ЦЕПЯХ: ОТ РАСТЕНИЙ ДО ЧЕЛОВЕКА

ЧУБ
ВЛАДИМИР ВИКТОРОВИЧ

БИОФАК МГУ

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН
СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ. РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ
СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ.
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ
НА [VK.COM/TEACHINMSU](https://vk.com/teachinmsu).

ЕСЛИ ВЫ ОБНАРУЖИЛИ
ОШИБКИ ИЛИ ОПЕЧАТКИ,
ТО СООБЩИТЕ ОБ ЭТОМ,
НАПИСАВ СООБЩЕСТВУ
[VK.COM/TEACHINMSU](https://vk.com/teachinmsu).



БЛАГОДАРИМ ЗА ПОДГОТОВКУ КОНСПЕКТА
СТУДЕНТА ФИЛОСОФСКОГО ФАКУЛЬТЕТА МГУ
КУДБА ВЛАДИСЛАВА НОДАРИЕВИЧА



Содержание

Лекция 1. Молекулы в пищевых цепях.	8
Растения и мы	8
Происхождение культурных растений	11
Лекция 2. Углеводы.	21
Углеводы в промышленности	22
Фотосинтез как источник углеводов	23
Пластиды высших растений	24
Темновая фаза фотосинтеза	27
Лекция 3. Углеводы. Продолжение.	40
Фотодыхание и способы его протекания	40
Дневной ход фотосинтеза	45
С-4 фотосинтез	46
Эволюция С-4 фотосинтеза	55
Лекция 4. Углеводы. Часть третья.	58
Растения с САМ-метаболизмом	58
Пластичность фотосинтеза	59
Транспорт фотоассимилятов	62
Углеводы в организме человека	73
Лекция 5. Растения – источники крахмала.	77
Пищевые злаки	77
Клубни с пищевой ценностью	84
Лекция 6. Растения – источники крахмала. Продолжение.	90
Луковицы как источник крахмала	90
Корни как источник крахмала	90
Деревья как источник крахмала	94
Соплодия фиги	102
Лекция 7. Сахароносные растения.	106
Сахарный тростник	106
Сахарный сорго и сахарный клён	112
Свекловичный сахар	114
Пальмовый сахар	118
Лекция 8. Синтез жирных кислот у растений.	121

Липиды как продукт фотосинтеза	121
Основные масличные культуры	129
Масличные и орехоплодные растения	132
Лекция 9. Масличные и орехоплодные растения. Продолжение.	148
Подсолнечник однолетний	148
Сафлор красильный	154
Масличные растения семейства крестоцветных	156
Лён обыкновенный	163
Хлопчатник обыкновенный	167
Масло как отходный продукт растительного производства	169
Технические масла	169
Лекция 10. Дыхание растений.	176
Гликолиз	176
Окислительный пентозофосфатный цикл (шунт)	184
Цикл Кребса	186
Глиоксилатный цикл	191
Лекция 11. Электрон-транспортная цепь митохондрий.	196
Электрон-транспортная цепь митохондрий (ЭТЦ)	196
Альтернативная оксидаза	201
Лекция 12. Растения – источники витамина С.	205
Проблема цинги и её решение	206
Пищевые источники витамина С	210
Цитрусовые	219
Розовые	227
Лекция 13. Минеральное питание.	239
Минеральное питание растений	239
Накопление различных элементов	239
Убывающее плодородие и теория возврата	242
Синтетическая среда Кнопа	243
Азот	246
Нитрификация	247
Накопления калийной селитры и изобретение пороха	248
Накопление натриевой селитры	250
Промышленная фиксация азота	251
Поступление азота в наземные биоценозы	252
Лекция 14. Азот в растениях.	254

Нитраты и аммоний в растениях	254
Метаболизм нитрата на клеточном уровне	257
Нитритредуктаза	258
Фиксация атмосферного азота	264
Симбиотическая фиксация азота	265
Взаимное узнавание бактерии и растения-хозяина	266
Нитрогеназа	269
Фосфор	272
Лекция 15. Зернобобовые растения.	275
Усвоение белков	275
Семейство бобовых	278
Бобовые культуры	285
Кормовые культуры и сидераты	297
Лекция 16. Метаболизм серы.	304
Разнообразие форм серы	304
Включение сульфата в метаболизм	306
Пути образования сероводорода	309
Глутатион	311
Аскорбат-глутатионовый цикл	313
Лекция 17. Транспорт ионов.	318
Клеточная стенка	318
Ионообменные свойства	323
Трансмембранный транспорт	327
Лекция 18. Трансмембранный транспорт.	334
Разновидности транспортёров	334
Ионные каналы	337
Порины	340
Транспорт по плазмодесмам	342
Лекция 19. Водный обмен.	346
Вода в растительной клетке	346
Термодинамический потенциал воды	347
Осмотические явления	348
Плазмолиз	353
Динамические показатели потока воды	356
Пути движения воды	360
Устьица	363

Лекция 20. Каротиноиды: превращения молекул в пищевых цепях.	368
Метод хроматографии	368
Изопреноиды	369
Каротины	373
Ксантофиллы	376
Лекция 21. Каротиноиды. Часть вторая.	380
Хлоропласт	380
Каротиноиды и фотосинтез	382
Каротиноиды в цветках и плодах	384
Апо-каротиноиды	388
Лекция 22. Сигнальные вещества растений.	391
Абсцизовая кислота	391
Состояние покоя у растений	393
Физиологический покой семян	394
Абсцизовая кислота в сельском хозяйстве	395
Открытие стриголактонов	395
Разнообразие и биосинтез стриголактонов	399
Лекция 23. Каротиноиды у водных животных.	403
Каротиноиды ракообразных	403
Каротиноиды морских обитателей	404
Каротиноиды рыб	406
Каротиноиды у птиц	408
Каротиноиды у человека	411
Лекция 24. Фенольные соединения. Часть первая.	417
Шикиматный путь	417
Антоцианы	419
Петуния как модельное растение	420
Окраска в разных частях растения	423
Флавонолы (Р-активные вещества, биофлавоноиды)	427
Чай	429
Лекция 25. Фенольные соединения. Часть вторая.	432
Этапы производства чая	432
Полифенолоксидазы	433
Традиции чаепития	435
Иван-чай	435
Виноделие	436

Проантоцианидины	436
Лигнин	438
Летучие фенольные соединения	442
Беталаины	444
Цикл кофейной кислоты и биолюминесценция	446
Лекция 26. Алкалоиды.	448
Протоалкалоиды	450
Истинные алкалоиды	452
Псевдоалкалоиды	454
Кофеин	455
Процесс производства кофе	458
Лекция 27. Алкалоиды. Продолжение.	461
Орехи кола	461
Гуарана	462
Матэ	462
Кудинча	464
Какао	465
Вторичный метаболизм: цианогенные гликозиды	467
Гликозинолаты	470
Аллиины	473
Анемонин	474
Лекция 28. Генетическая модификация растения: современное положение и перспективы.	475
Эволюция человека и его биохимического окружения	475
Устойчивость к вредителям	476
Устойчивость к вирусам	480
Устойчивость к гербицидам	480
Улучшение потребительских качеств и технологий выращивания, уборки и продажи	483
Негниющие томаты	485
Изменение окраски цветов	486
Увеличение продуктивности	486
Ускорение цветения	488
Plant Science в действии	489
Модификация растительных жиров	491
Патентование достижений селекции	492

Лекция 1. Молекулы в пищевых цепях.

Сегодня мы начинаем необычный курс о **молекулах в пищевых цепях**. Мы все состоим из молекул, которые превращаются: какие-то поглощаются, другие выделяются, и в организме с ними что-то происходит. Задача нашего курса – *посмотреть, как рождаются молекулы* (это часто происходит в других организмах), а также *проследить, что же с ними происходит в биосфере в целом* (и в человеке, в частности). У всякого курса есть своё начало. Нужно сказать, что две книги повлияли на создание этого курса: «Плоды Земли» *Г. Франке, К. Хаммера, П. Ханельта*, а также «Тропические и субтропические лекарственные растения» *Д. Муравьёвой и А. Гаммермана*. По замыслу этого курса, понятное дело, хотелось *осветить разнообразие плодов*, а с другой стороны, *охватить молекулы, содержащиеся в этих плодах*.

Растения и мы

Многими молекулами, которые мы поглощаем, мы обязаны растениям, с которыми мы тесно связаны. С одной стороны, можно говорить о том, что *человек должен стремиться к экологическому миру с природой* (быт человека идеально вписан в природный ландшафт). Но такой способ хозяйствования способен поддерживать очень *низкую плотность населения*. Человек начал довольно давно окультуривать дикие растения, и в районе Междуречья известны древние земледельческие культуры (Рис. 1.1.).

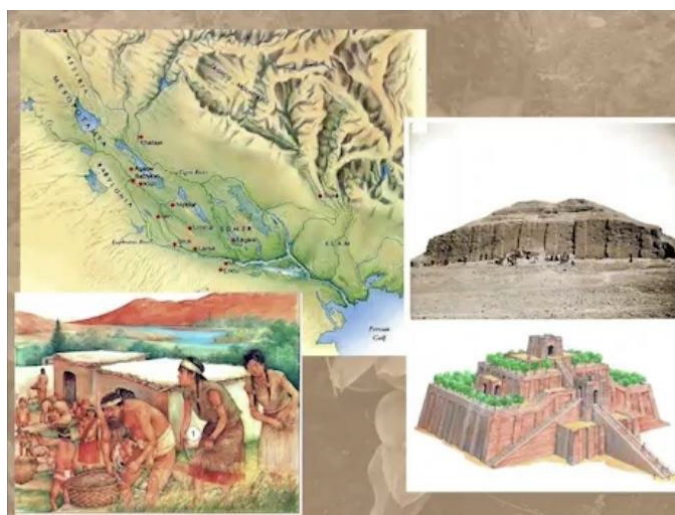


Рисунок 1.1. Междуречье Тигра и Евфрата

Когда человек окультурил растения, в его жизни произошло много изменений:

- Стабилизация границ «кормовой территории» - наделы
- Зернохранилища, одомашнивание дополнительных видов животных

- Появление «стенки» - *полис, изменение социальной структуры*
- *Уменьшение разнообразия растений, монокультура и нестабильность урожая*
- *Увеличение численности населения*
- *Развитие математики (геометрия, арифметика, астрономия)*
- *Изобретение письменности*

Если до земледелия человек изредка лепил фигурки из глины, обжигаемые в костре, то для хранения урожая появляется **керамика** (различные сосуды для хранения). Для защиты от грызунов в Месопотамии и Древнем Египте использовали *кошку*. В Риме вместо кошек использовали *мелких неядовитых змей*. На Руси пытались одомашнивать *ласку* и *хорька*, а к 16-17 веку на территорию России попала кошка. Большое количество пищи притягательно также для соседних *кочевых племён*. Для охраны зернохранилищ разрабатывались **меры защиты: войско, стены**. Появляется **полисная структура**. Разнообразие растений уменьшается в ходе *заболеваний, вредителей, резких погодных условий*, и человечество знакомится с **голодом вследствие неурожая**. Тем не менее, **плотность населения** в земледельческом обществе (особенно, в городах) сильно **увеличивается**. Это сразу же отражается на других сторонах жизни: скученность населения способствует **распространению разных инфекций**. Второе неожиданное следствие – некоторое **уменьшение черепной коробки**. Тем не менее, приходится взывать к **математике**, благодаря которой *высчитываются посевные сроки*, а также *складывается, делится, распределяется урожай*. В конце концов, развивается **жречество и астрономия**. Также была изобретена **клинопись**, которая нужна в первую очередь для урегулирования общественных расчётов собственности.

Когда человечество только начало окультуривать растения, оно столкнулось с **множеством проблем**. Во-первых, *растительная пища была несъедобной* (отсутствие ферментов для переваривания). Кроме того, растения имели *множество защитных механизмов*, которые были со временем устранены в ходе культивации. Введение нового белка у части населения вызывало аллергические реакции, но со временем новые варианты пищи также вошли в иммунитет. В 1960-е годы в Европу хлынула продукция из сои. Это вызвало рост **аллергических заболеваний**. Могут быть и стёртые реакции на растительные белки, например, **целиакия** (непереносимость глютена). Даже в развитой Японии примерно 10% населения страдают *неперевариваемостью белка риса*.

В современном мире ведётся пропаганда **вегетарианства**. Основной упор делается на то, что *белковый состав растений может приблизиться к мясу*. Например, *белок сои* содержит *незаменимые аминокислоты* в пропорции, соответствующей мясному белку. Если белок неполноценен, то лишние аминокислоты не усваиваются в организме. Оказывается, есть две группы растений, которые взаимно дополняют друг друга: у **бобовых** очень мало *аминокислот, содержащих серу*, в отличие от **злаковых**, у которых, однако, *не хватает некоторых органических кислот*, которыми богаты

бобовые. Если смешать вместе злаки и бобы, то суммарный белок приблизится к мясной диете. Можно ли целиком переключаться на растительную пищу – большой вопрос. Она не совсем полноценна, поскольку в ней *не содержится витамин B12* и *слабо усваиваются витамины группы B*. Кроме того, из растительной пищи *слабо усваиваются элементы минерального питания* (железо, кальций), и приходится пополнять вегетарианскую диету искусственными препаратами. А без этих мер очень быстро случается **малокровие** (недостаток выработки гемоглобина). Поэтому земледельцы не отказываются от продуктов животного хозяйства. Даже в Индии, к примеру, священная корова даёт *молоко*. В некоторых местах считается, что курица сама отдаёт *яйца*. А где-то в качестве животного белка используются *личинки насекомых*.

В конце концов, глядя на строение человека, можно понять, что мы *всеядные существа*: длина кишечника человека приспособлена для смешанной пищи. Наконец, повсеместное *введение земледелия выгодно жрецам и сборщикам подати*. Это позволило отдельному классу людей заниматься **интеллектуальным трудом**. В Месопотамии очень ценилось **биоразнообразие растений**. При царе *Тиглатпаласаре I* в войске было несколько человек, которые занимались поиском новых сортов и видов растений. Был также создан уникальный проект **висячих садов Семирамиды**, которые предполагали развитую *систему ирригации и множество садовников*. Там было сосредоточено много разных растений, в том числе, из горной местности. Постепенно *растения также попадают в законы*. В «Законах Хаммурапи» сказано, что за срубленное дерево в чужом саду следует заплатить полмины серебра.

Во всех уголках земли создаются *разнообразные сады*. В частности, средневековый **монастырский сад** служил прежде всего *утилитарным целям* (Рис. 1.2.). Монахи занимались врачеванием, поэтому добывали *лекарственные растения*. Приходилось *высаживать растения* группами по свойствам. Средневековые **монархи регламентировали высаживание растений**. *Карл Великий* издал свод для управителей провинций, в котором было упомянуто, *что из растений надлежит выращивать*. В частности, было сказано, что *молодило* необходимо выращивать на кровлях крыш. В Средние века считалось, что это растение – борода громовержца, поэтому растение, высаженное на крыше, уберёжет строение от молний. Также Карл Великий ежегодно собирал из разных провинций *пэров с отчётами о ботанических результатах*.



Рисунок 1.2. Лекарственный сад монастыря

В России одним из наиболее просвещённых в этом направлении правителей был *Алексей Михайлович*. При нём расцвели разнообразные **аптекарские огороды**. В Москве выращивались самые разнообразные культуры: *персики, огурцы, арбузы, дыни*, и многие другие. Пожалуй, самый известный аптекарский огород (на Проспекте Мира – филиал Ботанического сада МГУ) был заложен в Подмоскowie по указу *Петра I*. Исходно он располагался у стен Кремля. Перед войной со шведами император перенёс сад за черту города. При Екатерине этот сад вошёл в состав Московского Университета.

Происхождение культурных растений

Одна из больших загадок – это то, откуда же взялись культурные растения. Для того, чтобы это понять, пришлось заглянуть в книги. В частности, к юбилею *Н. Вавилова* были изданы основные его научные труды о *происхождении культурных растений* и *теоретических основах селекции*. Для того, чтобы рассказать об этой теме, необходимо затронуть личность самого *Николая Вавилова*. Он был не просто учёным, но и крупным организатором науки: организовал и возглавил *Всесоюзный институт растениеводства*, а также числился в составе ЦИК (хотя и был беспартийным). Кроме того, он занимался *генетикой* и *востоковедением*.

Николай Вавилов родился в выдающейся семье купца и промышленника, который стремился дать максимальное образование своим детям. После Революции Ивану Ильичу пришлось уехать за границу. Однако, все дети Вавилова в той или иной мере прославились на поприще науки. В частности, *Сергей Вавилов* был выдающимся физиком и возглавлял АН СССР в послевоенные годы. Одна из сестёр была главным эпидемиологическим врачом Москвы, а другая – погибла во время исследований сыпного тифа. Отец отдал Вавилова в *реальное училище*, которое характеризовалось хорошей подготовкой по *естественнонаучному блоку*: биологии, химии, математике, медицине. Когда Вавилов поступал в ВУЗ, он подал документы в МГУ. Но для студентов МГУ была обязательной *латынь*, которой Николай Иванович не знал. Тогда Вавилов

поступил в *Московский сельскохозяйственный институт* (сейчас это Тимирязевская академия), где была свободомыслящая профессура. В частности, академик Прянишников писал о Вавилове, что он – *гениальный человек, значение которого ещё не понятно его современникам*. Как мы видим, слова Прянишникова оказались пророческими.

Дипломная работа Вавилова была связана с выведением растений, устойчивых к различным заболеваниям. В частности, он собственноручно разработал некую *шкалу оценки заболеваемости ржавчиной у злаков* (Рис. 1.3.). Один из образцов оказался выдающимся. Это была так называемая *персидская пшеница*, которая оказалась особенно устойчивой к мучнистой росе.



Рисунок 1.3. Иммунитет растений (по шкале Вавилова)

Нужно сказать, что интерес к заболеваниям был далеко не праздным. Французский учёный *А. де Бари* открыл жизненные циклы очень многих возбудителей заболеваний. Одним из его открытий было обнаружение полного жизненного цикла ржавчины, которая начинается с поражения листьев барбариса и продолжается плодоношением, которое может переместиться на злаки, и в течение года она поражает их своими спорами (рис. 1.4.). Ржавчина может разлетаться на сотни километров. Её споры защищены пигментами от ультрафиолета. Дальше ржавчина готовится к зиме, совершая предзимние спороношения, и после зимовки развиваются новые споры, которые опять заражают растения.

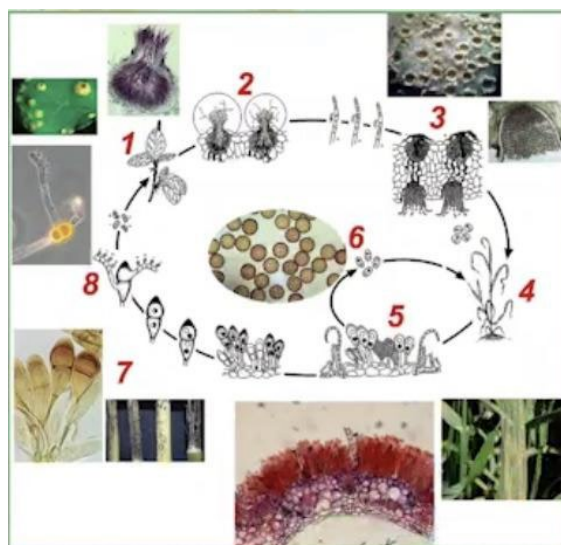


Рисунок 1.4. Жизненный цикл ржавчины

Самое известное открытие де Бари – открытие **возбудителя картофельной чумы** (*фитофтороз*). Дело в том, что вместе с посадочным материалом споры возбудителя были завезены в Европу. Он начал поражать растения картофеля. Сначала заболевание охватило портовые города, а дальше картофельные поля по всей Франции начали заражаться им. Ситуация оказалась настолько серьёзной, что летние каникулы Академии наук были прерваны: учёные были мобилизованы для борьбы с картофельной чумой. Де Бари удалось предложить некоторые меры борьбы, в частности, *бордосскую жидкость* (изобретена в городке Бордо). В дальнейшем, заболевание перекинулось на Британские острова. Для *Ирландии* это обернулось поражениями картофеля на огромной территории. В связи с этим начался *голод*. Многие ирландцы перебрались в США (порядка 4 млн человек), а многие (тоже порядка 4 млн человек) умерли от голода. Рост цен вызывал *недовольства*, и уже в 1848 году по Европе прокатился *ряд революций*.

Нужно сказать, что А. де Бари изучал также **спорынью**, которая поражает очень многие виды злаков. «Рожки» спорыньи содержат достаточно *токсичные алкалоиды*, которые, с одной стороны, *вызывают галлюцинации*, а с другой – в больших количествах *могут быть смертельными*. Считается, что Средневековая Европа пострадала от спорыньи примерно в тех же масштабах, что и от чумы. Единственным способом борьбы со спорыньей было *очень длительное хранение муки*. Де Бари предложил методы борьбы, которые позволили положить конец распространению этого растительного заболевания.

Казалось бы, современная наука может защитить нас от чего угодно. Но в 1999 году в Уганде началось распространение **новой расы ржавчины** (Uganda-99), настолько сильной, что сорта пшеницы погибали на 87%. Вначале она охватила *Уганду*, а затем начала переноситься в *соседние страны*. К 2010-м годам она появилась уже в районе *Ирака*. Ожидается её *распространение в Индию и Казахстан*. Селекционеры стараются

действовать на опережение: они начали скрещивать пшеницу с дикими видами, чтобы получить гены устойчивости к ржавчине. Конечно, обо всех негативных последствиях этих поражений знал Н. Вавилов. Когда Вавилов изучил персидскую пшеницу, он мечтал побывать в местах её происхождения. В дальнейшем ему удалось исколесить земной шар: он объездил *Европу*, кроме того побывал в *Персии*, на *Кавказе*, в *Памире* и *Афганистане*, в *Японии*, *США*, странах *латинской Америки*. Поэтому Вавилов позже возглавлял Российское географическое общество. Первая поездка Вавилова в **Иран** была связана с военными действиями Первой мировой войны (закавказский фронт противостояния с Турцией), в ходе которых войска страдали от недомоганий. В Персии Вавилов очень быстро установил, что *в хлеб попадает что-то похожее на спорынью и поражает* растение *плевел*. Вавилов рекомендовал кормить армию привозным зерном: были налажены поставки, и с проблемой удалось справиться.

Дальше Вавилов искал свою знаменитую *персидскую пшеницу*. Но в Персии она, несмотря на все усилия, *не обнаружилась*. Но Вавилов общался с местными земледельцами и отсылал образцы в будущий институт растениеводства. Он легко находил с местным населением, разучивал какие-то слова сам и записывал названия орудий труда в своих заметках. Поэтому он, в частности, стал *востоковедом*, и его заметки легли в основу изучения многих народностей.

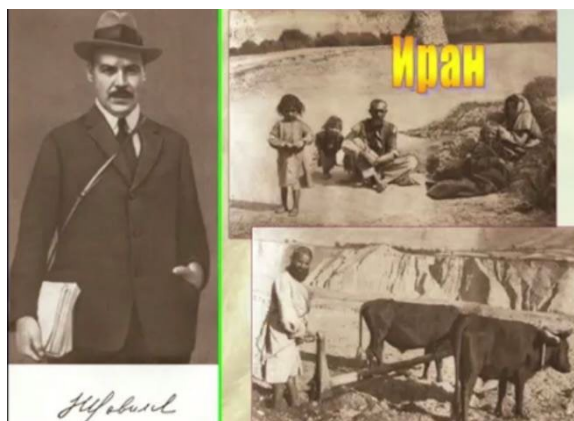


Рисунок 1.5. Николай Вавилов в Иране

Вслед за Персией, он обогнул Каспий с юга и оказался в *Афганистане*, в *Бухарском эмирате*. Его принимал сам эмир, который учился в Санкт-Петербурге и дал своих провожатых для посещения труднодоступных владений. Когда установилась советская власть, Афганистан был одним из первых государств, которое признало СССР. Вавилов воспользовался дипломатическим положением для посещения страны с *экспедицией*, которая прошла вплоть до окрестностей Кабула и британских владений в Пакистане.

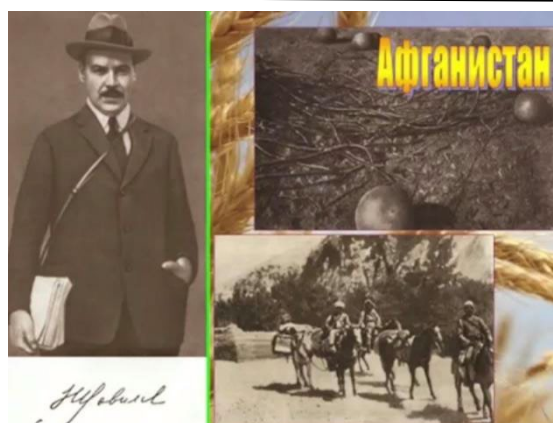


Рисунок 1.6. Николай Вавилов в Афганистане

Ещё одна страна, в которой побывал Вавилов – это **Абиссиния**, находящаяся далеко от моря в гористой местности. Путь туда лежал через итальянское Сомали. Там Вавилов запечатлел множество видов обработки крупы, способов хранения и переноски зерна, и, кроме того, ему удалось собрать огромное разнообразие образцов пшеницы.

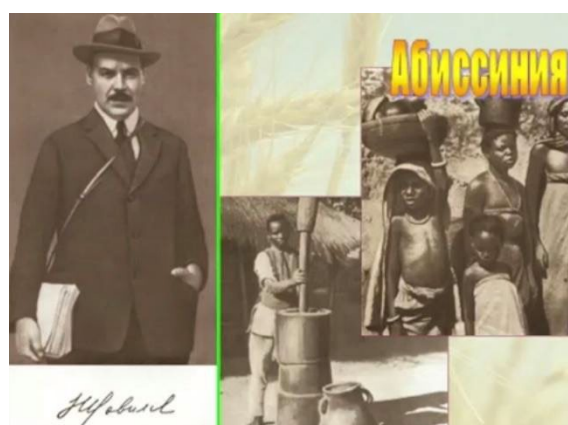


Рисунок 1.7. Николай Вавилов в Абиссинии

Вавилов много и часто бывал в Европе и знакомился с выдающимися деятелями науки. Его мечтой было знакомство с Эрнстом Геккелем – выдающимся пропагандистом учения Дарвина. Кроме того, Геккель изучал радиоларий Средиземного моря. Наконец, он знаменит так называемым биогенетическим «законом» Геккеля, который гласит, что *в процессе развития организм повторяет эволюцию своего вида* и проходит ряд стадий, соответствующих предковым формам. В дальнейшем оказалось, что это совсем не так. Геккель рисовал не реальные зародыши, а то, как он их себе представлял. Только в 20-м веке удалось развеять эту мистификацию. Кроме того, Вавилов был знаком с английским генетиком Уильямом Бэтсоном и исследователем мозга Оскаром Фогтом. В конечном итоге, Фогт организовал целый институт, который занимался в первую очередь мозгом

Ленина. А одной из идей Бэтсона была идея **гомеозиса**, когда у мухи вместо двух крыльев появляется четыре крыла (возникающие из жужелиц).

Самое главное, что было привезено Вавиловым из европейских поездок – это некоторое новое представление о том, как следует относиться к разным признакам, встречающимся у организмов. Прежде считалось, что всё разнообразие признаков открывается благодаря удачному стечению обстоятельств. У Вавилова родилась идея, что можно составить нечто близкое к таблице Менделеева, но для живых существ, чтобы понять, нет ли пропущенных форм, которые должны обнаружиться в природе. Например, всем известна кошка в разных цветовых вариациях. А дальше мы смотрим на тигра, у которого тоже должна быть какая-то цветовая вариация, и представителей некоторых цветов мы ещё не обнаружили (хотя предполагается, что мы должны открыть их). Иными словами, **разглядывая ряд форм одного вида, можно предполагать, какие формы могут встретиться у другого вида**. Эта идея была сформулирована как закон гомологических рядов изменчивости:

- *Виды и роды, генетически близкие, характеризуются сходными рядами наследственной изменчивости с такой правильностью, что, зная ряд форм в пределах одного вида, можно предвидеть нахождение параллельных форм у других видов и родов*. Чем ближе генетически расположены в общей системе роды и линнеоны, тем точнее их сходство в рядах изменчивости.
- *Целые семейства растений в общем характеризуются определённым циклом изменчивости, проходящей через все роды и виды, составляющие семейство*.

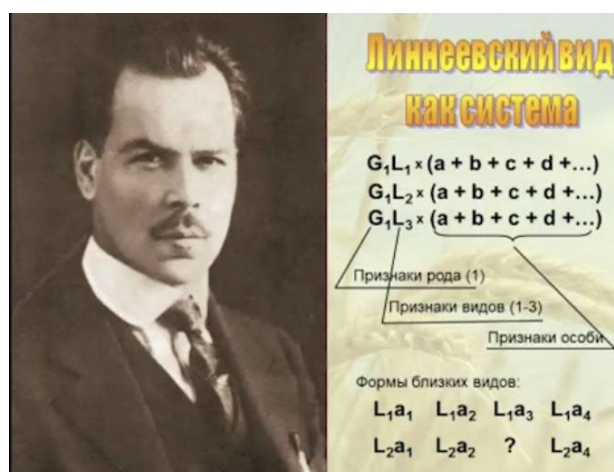


Рисунок 1.8. Линнеевский вид как система

Более того, если мы начнём скрещивать формы одного вида и другого, то признаки должны вести себя сходным образом. Например, для злаков Вавилов выделил два состояния: **безостое** (нет выростов) и **остистое** (много выростов). При скрещиваниях, если есть какой-то ценный признак у остистых видов, его пытаются скрестить с безостым

для того, чтобы получить промышленную безостую пшеницу. Оказалось, что *безостый вариант* – это **доминантный признак**. Помимо пшеницы, этот признак является превалирующим у *ячменя*.

Конечно же, Вавилов отдельно занимался *проблемой происхождения культурных растений*. Ещё до него *А. де Кондоль* высказал идею о том, что в природе должны встречаться предковые формы культурных растений. Действительно, многие растения были окультурены из диких видов, и у многих из них есть исходные ареалы. Но здесь есть проблема: в случае беотийской пшеницы имеет место очень узкий ареал, но дикий ячмень, в частности, имеет *очень широкий ареал* (от Северной Африки до Китая). Где на этом пространстве произошло окультуривание – это сложный вопрос. Вторая не менее существенная проблема заключается в том, что *многие виды неизвестны в дикой природе*. Поэтому нахождение неких форм в природе не есть единственный признак происхождения видов. Вавилов предполагал, что в **центре происхождения** должны обитать *высокоспециализированные возбудители заболеваний и вредители*, которые характерны для конкретного культурного вида. Кроме того, там же должны находиться и *гены устойчивости* (совместная эволюция).

Ещё одна идея Вавилова состоит в том, что в центре происхождения должно встречаться огромное разнообразие форм культурных растений (по мере удаления от центра, разнообразие падает). В частности, в США ассортимент пшеницы достаточно однороден, а в Персии находится очень много разнообразных сортов. Также, например, в Индии наблюдается широкий спектр сортов кукурузы, различающихся по ряду признаков. А в Китае только недавно появился путём селекции и мутаций ряд кукурузных сортов (на основе рецессивных генов), которых прежде там не было. Поэтому Вавилов разделял **центр первичного разнообразия** и **центр вторичного разнообразия**. В первом случае *признаки представлены доминантными аллелями генов*.

Стоит сказать, что на степень разнообразия культурных растений влияет целый ряд факторов:

1. **Разноплеменный состав местности**
2. **«Проедание» семенного фонда** – эффект «бутылочного горлышка»
3. **Политический запрет на выращивание растений**
4. **Монополизация рынка и вытеснение старых сортов** (современный фактор)

О центре происхождения может говорить и культурный компонент, а именно то, как называют растение те или иные народы (Рис. 1.9.). В выдержках из афганских записей Вавилова содержатся названия ряда растений у представителей нескольких языковых народностей. В частности, для *гороха, пшеницы и винограда* два неродственных языка (*таджикский* и *пушту*) имеют довольно схожие названия. Это

может означать, что они получили эти растения от одного и того же народа, или же, что позаимствовали их друг у друга. Для того, чтобы понять, родственные языки или нет, используются некоторые *опорные слова* (которые не заимствуются). Таким образом, Вавилов пытался установить родство языков.

По-русски	По-таджикски (фарси, язык иранской группы)	По-кафирски	На пушту (наречие окрестностей Кабула)
Ячмень	Джоу	Рити	Урбуш
Горох	Мушунг	Джум	Мушунг
Пшеница	Гэдум	Гум	Генум
Виноград	Ангур	Дерус	Ангур
Лето	Табистан	Зувар	Улей
Солнце	Авгуб	Сун	Еамар
Мальчик	Баче	Мьядра	Шеза

Рисунок 1.9. Названия растений у разных народов

Интересно, что культуры бывают разными. В частности, Вавилов мечтал обогатить генофонд ржи. Но в путешествиях по миру оказалось, что *рожь специально не возделывают*. Она попадает в посевах как *сорное растение*. Вавилов даже описал приём, когда после уборки урожая земледельцы выходят с вениками, подметают поле для того, чтобы вымести остатки колосков ржи. Но интересно, что в горных высотах примесь ржи в посевах сравнительно невелика. Уже на средней полосе – это 25%, а на верхней границе культивирования ячменя и пшена примесь составляет 41%. Вавилов предположил, что рожь – это **вторичное культурное растение**, которое изначально было сорняком, а дальше двигалось в области с более суровым климатом (культура возникла на поле). И здесь, когда не выростала пшеница, приходилось есть рожь, и происходил отбор ржи на урожайность. Нужно сказать, что часто крестьяне в России пытались высаживать *смесь ржи и пшеницы* в надежде на то, что при суровой зиме урожай даст рожь. Если мы посмотрим на другие культуры, то окажется, что, например, *овёс исходно засорял полбу*. Видимо, в каких-то местах перешли к выращиванию овса, который оказался устойчивее полбы, и в дальнейшем он распространился в более суровые места обитания. *Укроп, кинза, томат* (засорял посева физалиса) и *морковь* исходно также были сорняковыми растениями.

Ещё один подход, который использовал Вавилов для исследования видов растений – **цитогенетический подход**. Он придавал большое значение числу хромосом, содержащихся в геномах. Ему удалось показать, что некоторые формы культурных растений имеют большее количество хромосом, чем исходные дикие формы. В дикой природе можно найти *алычу* и *тёрн*, которые дали гибрид в виде *сливы домашней* с улучшенными вкусовыми качествами. Вавилов даже поручил одной из своих сотрудниц воспроизвести сливу путём этой гибридизации. Опыт оказался успешным, и это подтвердило изначальное предположение. По похожей схеме селекционерами была получена *земклуника* – гибриды *земляники* и *клубники*. Ещё одна из историй – история

Мичурина в скрещивание были вовлечены растения из Европы и Сибири (преимущественно, горные ягодные растения), и было создано много новых сортов *рябины, чёрной смородины, крыжовника, жимолости, облепихи*. Благодаря этому возник **европейско-сибирский центр разнообразия**, который не описан в работах Вавилова.

В конце 19 – начале 20 века сходные процессы происходили в Северной Америке. Здесь наконец возник **североамериканский центр культурных растений**, который характеризуется промышленной *ежевикой* и *клубникой* с очень крупными ягодами, а также *зимостойкий виноград*. А в Новой Зеландии и Австралии занялись селекцией *эвкалиптов, чайного дерева* и *киви* (актинидии китайской). Соответственно, эти успехи приурочены к **австралийско-новозеландскому центру**.

Конец жизни Вавилова был омрачён тем, что в СССР началась борьба с генетикой, инициированная *Т. Лысенко*. В конце концов, это привело к аресту Вавилова в 1940-м году. Вавилов умер в тюрьме от голода в 1943 году. Тем не менее, будучи в заключении, он писал большой труд под названием «Культурная флора СССР». До последнего дня он считал просвещение и науку очень важным делом. Нужно сказать, что дело Вавилова было продолжено, особенно в США. Базируясь на его «Основах селекции» и принципах, изложенных в книгах Вавилова, селекционер *Н. Э. Борлауг* вывел *новые сорта хлебных злаков, адаптированных к разным климатическим условиям*. Благодаря его усилиям, проблема голода для европейских стран была решена. Эта заслуга была даже отмечена *Нобелевской премией Мира* 1970 года.

Лекция 2. Углеводы.

Эта лекция будет посвящена **углеводам**. Это вещества, у которых в составе имеются *углерод, водород и кислород*, причём соотношение между двумя последними описывается как 2 к 1 ($C_nH_{2n}O_n$). Углеводы достаточно разнообразны, и биохимики делят их на группы в зависимости от того, *сколько имеется атомов углерода* в составе. Например, если атомов углерода 3, то это **триоза** (в частности, *глицеральдегид* $C_3H_6O_3$). Если 4 атома углерода, то это **тетроза** (в частности, *эритроза* $C_4H_8O_4$). **Пентозы** имеют соответственно 5 атомов углерода (*рибоза* $C_5H_{10}O_5$), **гексоза** – 6 атомов (*глюкоза, фруктоза, галактоза*), **гептоза** – 7 атомов (*седогеиптулоза*). Все эти молекулы относятся к **моносахаридам**. Из них можно собирать более сложные молекулы, используя два разных моносахарида. Тогда получится **дисахарид** (например, *сахароза* и *лактоза*). Также можно составить **трисахариды, тетрасахариды** и так далее, пока мы не придём к углеводам полимерной природы – **полисахаридам** (*крахмал, целлюлоза, гликоген*).

Основой для производства углеводов оказывается **процесс фотосинтеза**. Если посмотреть на уравнение фотосинтеза (Рис. 2.1.), то в левой его части *углекислый газ* и *вода при участии света* образуют *абстрактную гексозу* (некий сахар) и побочный продукт в виде *кислорода*.

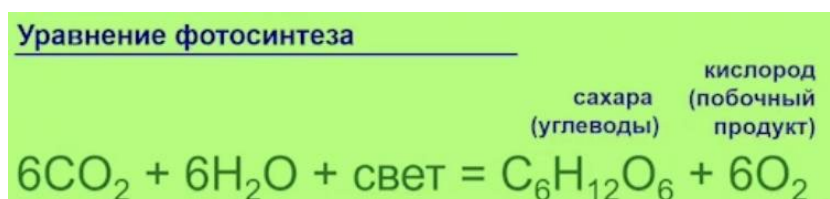


Рисунок 2.1. Уравнение фотосинтеза

Если мы посмотрим на углеводы, их роль в питании человека довольно велика. По сути, человек в основном потребляет углеводы. Мы видим условное изображение начала 20 века, отмечающее нормы потребления английской семьи рабочего за неделю и нижегородской семьи рабочего за неделю (Рис. 2.2.). *Сахар* на картинке – это чистая сахароза. Но кроме того есть *картофель, мука, хлебобулочные изделия, разнообразные крупы, каши* и так далее – всё это продукты, содержащие по большей части **крахмал**. В целом на **углеводы** приходится 47 фунтов, а на **белок** – всего 3,5 фунта. Остальную часть составляют **витамины, липиды** и **источник алкалоидов**.

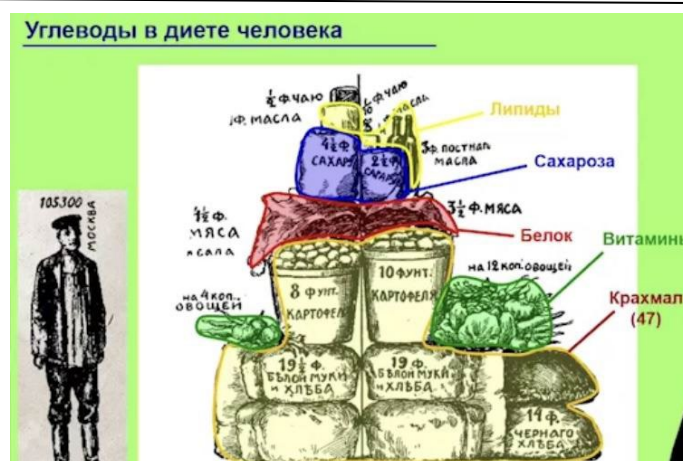


Рисунок 2.2. Углеводы в диете человека

Как эта норма поменялась за 20-й век? В начале 21 века мы по-прежнему потребляем много углеводов. При этом *потребление сахарозы выросло вдвое, а потребление крахмала сократилось почти вдвое*. Наряду с этим *выросло в 3 раза потребление белка* и *снизилось потребление растительного масла*. Ещё раз подчеркнём, что основу диеты человека до сих пор составляют углеводы.

Продукты	Потребление на душу населения в год в России	Семья из 3 чел. в неделю	Преобладающее вещество
Сахар	39 кг/год	5 фунтов (2,5 фунта)	Сахароза
Хлебобулочные изделия	116 кг/год	14,9 фунтов (33 фунта)	Крахмал
Картофель	90 кг/год	11,5 фунта (10 фунтов)	Крахмал
Мясные продукты	70 кг/год	9 фунтов (3 фунта)	Белок
Растительное масло	14 кг/год	1,8 фунта (3 фунта)	Липиды
Овощи	107 кг/год	13,7 фунта	Витамины
Фрукты	61 кг/год	7,8 фунта	Витамины

Рисунок 2.3. Таблица потребления за 21-й век и 20-й век (в скобках)

Углеводы в промышленности

Углеводы используются не только как пища, но и для придания определённых свойств продуктам. Прежде всего, это *разнообразные загустители (пектиновые вещества)*. Если выжать сок из красной или чёрной смородины, то при определённых условиях эти вещества образуют *желе*. Можно упарить пектиновые вещества, и тогда получится *повидло*. Далее можно сгустить этот продукт с получением форм *пастилы*. Один из знаменитых полимеров, добываемых из водорослей – это **агар-агар**, который входит, например, в состав *мармелада*. Кроме того, углеводы используются в форме

камеди, которая загущает самые разные продукты. Загустители используются в составе *мороженого, соусов, соков, молочных продуктов, косметики, особых сортов хлеба*.

Углеводы важны не только для человека. Они также составляют основу питания многих животных. *Корова* на лугу питается травой, в состав которой входит *крахмал*. Но у коровы (как и у многих жвачных) имеется особенность – *переваривать целлюлозу* в желудке. Большинство животных (которые не могут переварить целлюлозу) кормятся за счёт комбикормов с содержанием *крахмала*. Один из самых дешёвых источников крахмала – это **кукуруза**. Соответственно, в комбикорм добавляется кукуруза, которая составляет его *энергетическую основу*.

Один из самых представленных на планете полимеров – это **целлюлоза** (клетчатка), которая составляет основу древесины. С одной стороны, *древесина применяется в качестве стройматериала*, а с другой стороны, из неё добывается более-менее чистая *целлюлоза для целлюлозно-бумажной промышленности* (бумажные изделия). Кроме того, ценятся *натуральные волокна чистой целлюлозы*, которые содержатся в *хлопчатнике*. Наконец, из углеводов можно химическим и биологическим путём получить что-то дополнительное. Например, целлюлозу перерабатывают с помощью *гидролиза*, получая *мономеры глюкозы*, которую сбраживают и дистиллируют. Таким образом, получается **технических спирт**. Понятно, что сбраживать можно не только опилки, но также и другие углеводсодержащие продукты. В частности, *ячмень*, богатый крахмалом, в процессе осоложивания даёт **солод**, который приводит к ряду алкогольных напитков.

Фотосинтез как источник углеводов

Основную массу углеводов человечество получает из растений. Напомним себе ещё раз, что **углеводы** – это непосредственный продукт фотосинтеза. Если посмотреть, где происходит фотосинтез в клетке, то мы обнаружим органеллы, которые называются **хлоропластами**. Хлоропласт окружён оболочкой из *двух мембран* (наружной и внутренней), вторая из которых даёт множественные складки, образующие *систему тилакоидов*. Далее тилакоиды могут укладываться в стопки, образуя *граны*. Стопки соединены между собой протяжёнными тилакоидами – *ламеллами*. Наконец, пространство между гранами, где и будет происходить фиксация и выработка углеводов – это *stroma*. Если посмотреть, насколько важен для растения процесс фотосинтеза, то нужно оценить исходные «капиталовложения» в этот процесс. Перед нам **клетка одноклеточной водоросли** (Рис. 2.4). Зелёным окрашен *хроматофор* (в нём крахмальные гранулы). Оказывается, что в таких *пластидах* может содержаться до 60% *белков* клетки. До 70% *липидов* (жиров) укладываются в состав мембран тилакоидов. Весь *крахмал* образуется исключительно в пластидах. Наконец, растение складывает в пластиду *железо* и разнообразные *микроэлементы* (азот, фосфор и другие). Иными

словами, клетка должна добыть много разных веществ и собрать их в хлоропласте для того, чтобы запустился процесс фотосинтеза.



Рисунок 2.4. «Издержки на фотосинтез»

Далее приходит *углекислый газ*, и с помощью *энергии солнечного света* происходит **фотосинтез**. Если в общем уравнении мы видим обобщённую гексозу, то на самом деле в процессе фотосинтеза получаются **сахарофосфаты**, которые могут быть использованы для каких-то процессов в организме растения. В частности, они задействуются на производство запасов *крахмала* в пластидах. Крахмалом поделиться невозможно, и его «зерно» не перемещается из пластиды в другие части клетки. На мембране хлоропласта идёт достаточно тонкий процесс: сахарофосфаты обмениваются на фосфаты. *Уровень фосфора* нужно поддерживать на достаточно высокой планке для протекания фотосинтеза. Поэтому, когда днём идёт фотосинтез, хлоропласт должен *получить фосфат*, прежде чем *отдаст сахарофосфат* вовне.

Пластиды высших растений

Разнообразие пластид не исчерпывается хлоропластами. Пластиды возникают из некоей **пропластиды**, которая находится в *активно-делящихся клетках*. Это пластида со слабо выраженной внутренней системой мембран, но зато там много *биохимически активной стромы*. Там находится *геном пластид*, синтезируются новые белки, и пропластида делится достаточно быстро. Если дальше клетка идёт в лист и дифференцируется в *зелёную* и *поверхностную* клетки, то в ней возникают **хлоропласты** и **лейкопласты** соответственно. Для долговременного *хранения крахмала* возникают **амилопласты** (а в хлоропластах крахмал может храниться только 2-3 дня). В условиях слабого освещения пропластиды переходят в **этиопласты** (которые могут дальше трансформироваться в хлоропласты). **Хромопласты** окрашивают растение в яркие цвета и служат для привлечения опылителей. Наконец, при старении листа хлоропласт разбирается, и из него забирают питательные вещества, и остаются только каротиноиды – это **геронтопласт**. Кстати, пластиды очень пластичны и могут переходить друг в друга.

Нужно отметить при этом, что в клетке в каждый момент есть только единственный тип пластид. *Образование крахмала* приурочено к тканям, которые занимаются фотосинтезом (то есть в тех тканях, в которых были *пластиды* – хлоропласты или амилопласты). Даже в химерном растении (Рис. 2.5.) есть очень малый процент *зелёных клеток* в полосках, которые «кормят» всё растение. Если провести простой эксперимент, сварив это растение в спирту, чтобы удалить хлорофилл и пигменты, а дальше обработав его йодом, то мы выявим, что *синее прокрашивание* (маркирующее крахмал) характерно для этих полосок. Они не только успевают накормить растение, но также успевают за день накопить часть крахмала для себя.



Рисунок 2.5. Образование крахмала

Конечно, **фотосинтез** – это самая главная и важная функция пластид. Но кроме того у пластид есть ещё несколько функций:

- **Синтез** всех жирных кислот, многих аминокислот, оснований ДНК и РНК.
- **Восстановление** нитритов и сульфатов
- **Запас** (крахмала) – временный (в хлоропластах), долгосрочный (в амилопластах)
- **Экологические**: окраска плодов, цветков (хромопласты), летучие душистые вещества
- **Регуляторные**: синтез гиббереллинов, абсцизовой кислоты, стриголактонов, апокаротиноидов

В пластидах происходит огромное разнообразие биохимических процессов. По сути, это своего рода «фабрики» горячих и вредных производств растительной клетки. Например, могут появляться *фенольные соединения, свободные радикалы, аммиак, сероводород* и так далее. Только когда получается более-менее *полезный продукт*, его можно будет *транспортировать через мембрану* в другие части клетки. Поэтому даже те растения, которые отказались от фотосинтеза, никогда не отказываются от остальных пластид (потому что на них завязаны все остальные функции).

Процесс фотосинтеза условно разделяется на две половины:

1) **Световая фаза:** происходит с участием света на мембранах тилакоидов.

2) **Темновая фаза:** происходит (обычно) днём в строме хлоропластов (иногда с участием цитоплазмы, вакуолей и митохондрий, и не нуждается в свете).

Если посмотреть, что происходит в световой части фотосинтеза, то центральным местом, в котором происходит *преобразование световой энергии в энергию химических связей* (в энергию движения электронов) является **реакционный центр** двух типов: **ФС I** и **ФС II** (Рис. 2.6.). Они также названы пигмент 680 и пигмент 700 из-за тех максимумов поглощения, которые присущи определённым длинам волн в красной области. Соответственно, для возбуждения реакционного центра необходимо, чтобы *квант света* через множество разных молекул хлорофилла *мигрировал до реакционного центра*. Это приводит к тому, что реакционный центр приводит в движение электрон, который отдаётся акцептору. В фотосинтезе есть два принципиальных момента, когда электрон приводится в движение. И дальше в клетке организуется **электрон-транспортная цепь**, которая объединяет воедино ФС I и ФС II. В конце концов, поток электрона начинается от кислорода, пробегает через два реакционных центра и оседает на некоем накопителе – **НАДФ+Н**. Накопление протонного градиента можно преобразовать в **АТФ**, который обеспечивает энергией множество других процессов. Таким образом, итогом световой фазы оказывается продукция кислорода (в качестве побочного продукта), накопление восстановителя и энергии.

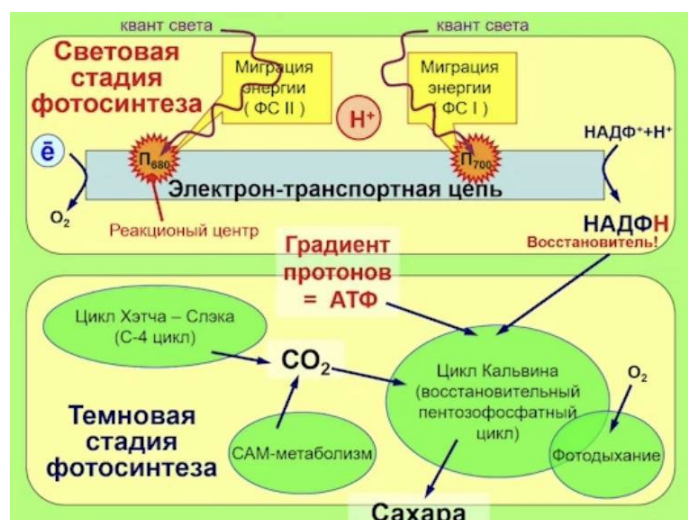


Рисунок 2.6. Фазы фотосинтеза

После «выключения» света на несколько минут хватает запасов НАДФН и АТФ, которые быстро расходуются, и темновая фаза в темноте прекращается. Восстановитель и накопитель энергии нужны для *переработки углекислого газа*. Сначала он фиксируется в **цикл Кальвина**. А далее из него получаются **фосфосахариды**. Кроме того, для фиксации углекислого газа иногда используются дополнительные циклы. В частности,

цикл Хэтча-Слэка, в котором участвует цитоплазма. В других условиях клетки переходят на **САМ-метаболизм** – единственную *часть фотосинтеза*, которая может полноценно *идти ночью*. И, наконец, к темновой фазе фотосинтеза относится **фотодыхание**, которое частично смыкается с циклом Кальвина, но отличается тем, что происходит *поглощение кислорода и выделение углекислого газа*.

Нужно подчеркнуть, что процесс фотосинтеза объединяет три особенности жизни растений:

- Поступление энергии в виде квантов света (которая используется для метаболизма) => **фототрофность**
- Использование электрона, который отрывается от воды => **литотрофность**
- Поступление углекислого газа, из которого можно сделать все необходимые молекулы для жизни растительной клетки => **автотрофность**

Соответственно, мы видим, что растения сильно отличаются от человека. Мы не можем ни использовать энергию света, ни отнимать электроны из воды, ни перерабатывать углекислый газ в углерод.

Темновая фаза фотосинтеза

Темновая фаза фотосинтеза была открыта *М. Э. Кальвином* и *Э. Бенсоном*. Сначала они работали на *одноклеточных водорослях* (*chlorella, scenedesmus*), и эта модель оказалась удачной. Здесь клетки отделены друг от друга, и они добавляли меченый углерод, который быстро проникал в клетки, не создавая эффект диффузии. Установив закономерности здесь, они исследовали схожий процесс у *шпината*, и в результате открыли то, что называется **циклом Кальвина-Бенсона**. Открытие связано с техническим прогрессом, который случился не на пустом месте. В 1946 году после ядерной бомбардировки Хиросимы и Нагасаки, учёные задумались над тем, как радиоактивные изотопы влияют на живые существа. Соответственно, в Беркли (штат Калифорния) была создана радиологическая лаборатория в трёх отделениях: 1) физики, 2) химии и 3) биологи.

Поначалу дело продвигалось не очень хорошо. Нужно было *добыть некий меченый углекислый газ*. Тогда был известен **изотоп углерода С-15** – сравнительно короткоживущий изотоп (период полураспада – 20 минут). За это время *физики* должны набрать нужное количество изотопа, *химики* должны внедрить его в молекулу углекислого газа, а *биологи* – обработать ими водоросли. Понятно, что в таких условиях результаты были достаточно скромными. Прогресс был связан с открытием **изотопа углерода С-14**, который обладал радиоактивностью и *длительным периодом полураспада*. Эксперимент состоял в том, что химики синтезировали меченый **бикарбонат**. Также нужны были *яркий свет, ванночки с водой* для отсеивания теплового излучения и колбы с *одноклеточными водорослями*. Открывался один из кранов,

который *подавал меченый бикарбонат*, а через некоторое время открывали второй кран, который подавал кипящий спирт, мгновенно *останавливая ферментативные процессы*. Идея эксперимента состояла в том, что *если добавить метку и держать крайне мало, то она успевает попасть в ограниченный круг молекул*. Если увеличить время действия метки, то увеличивается спектр соединений, в которые она попадает. В конце концов, можно построить некий **биохимический процесс**, ориентируясь на время появления метки в соединениях.

Дальше выделяли *сахара*, наносили их на *двумерную хроматограмму*, разгоняли их в двух направлениях и прикладывали к *рентгеновской плёнке*. Её помещали в холодильник на неделю для проявления **радиоактивных пятен**. Сами первичные данные удалось получить довольно быстро, но на их расшифровку ушло в общей сложности 12 лет работы и привело к Нобелевской премии. В результате был получен *сложный цикл*, состоящий преимущественно из *углеводов*. Если рассмотреть **цикл Кальвина**, в нём можно выделить три принципиальные стадии (Рис. 2.7.):

1) Реакция *фиксации углекислого газа*, относимая к **фазе карбоксилирования** (обозначена зелёным)

2) Две реакции, которые приводят к *восстановлению углеводов с уровня кислоты*, относимая к **фазе восстановления** (обозначена фиолетовым цветом)

3) **Фаза регенерации углеводных скелетов** (обозначена жёлтым цветом)

Всё это вместе образует **восстановительный пентозофосфатный цикл** (ВПЦ). Ещё одно название этого цикла – **C-3 фотосинтез**. После того, как в течение нескольких секунд удерживается метка углекислого газа, она попадает в трёхуглеродное соединение. В фазе карбоксилирования принимает участие *рибулёза-1,5-бифосфат*, к которой присоединяется *углекислый газ*, и получается *шестиуглеродное соединение*, которое распадается с образованием *двух молекул фосфоглицериновой кислоты*. Занимается этим специальный фермент (*RubisCO*).



Рисунок 2.7. Цикл Кальвина

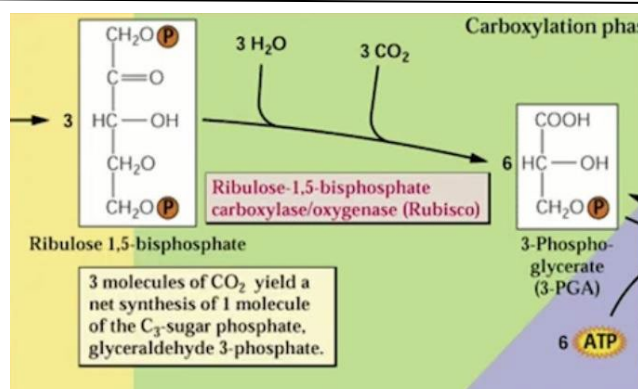


Рисунок 2.8. C-3 фотосинтез

RubisCO – это главный фермент на Земле (10 млн тонн). Это достаточно крупный фермент, который состоит из восьми *каталитических единиц* (окрашенных в красный цвет), по бокам которых располагаются малые *регуляторные субъединицы* (тоже восемь – окрашены зелёным). Нужно сказать, что этот фермент отличается несколькими важными особенностями. Во-первых, он *работает с углекислым газом*. Углекислый газ – это незаряженная молекула, которая в процессе эволюции теряла объёмы присутствия. Сейчас *углекислый газ «узнаётся» ферментом очень хорошо*, и при этом за точность узнавания приходится платить: *RubisCO является одним из самых медленных ферментов*. Например, фермент *каталаза* (который обезвреживает перекись водорода) за одну секунду успевает сработать 10 млн раз, а *RubisCO* срабатывает всего 3 раза в секунду. Для того, чтобы обеспечить приемлемую скорость фиксации углекислого газа, нужно накапливать этот фермент в больших количествах. Вспомним, что в хлоропластах накапливается до 70% *клеточного белка* – это и есть *запасы фермента*. При этом, оказалось, что заменить его другими ферментами не получается. Остальные карбоксилазы работают так, что если мы захотим сделать углевод, то сначала углекислый газ присоединится, а затем его придётся отсоединять (только тогда будут образовываться нормальные молекулы). Соответственно, **RubisCO** – *ключевой фермент цикла Кальвина*.

Рибулозо-1,5-бисфосфаткарбоксилаза-оксигеназа (RubisCO) самый главный фермент на планете Земля (10 млн. тонн!)

Субъединичная структура RubisCO

М.п. ~560 kDa, 8L (55 kDa), 8S (15 kDa)
 $K_{mCO_2} = 12 \mu M$
 $K_{mO_2} = 250 \mu M$
 $K_{m^{2+}} = 40 \mu M$

RubisCO

Рисунок 2.8. RubisCO

Более того, этот фермент *работает с погрешностью*, которая имеет свою константу распознавания, но в разных условиях действует с разной степенью эффективности. В общем, RubisCO – фермент, который заменить нельзя. Генные инженеры пробуют улучшить его, чтобы снизить эффект взаимодействия с кислородом. Этот процесс возможен в случае *нескольких мутаций* в разных частях белка, которые лежат близко к каталитическому центру. Но за это придётся *заплатить скоростью реакции*. Поэтому выигрыш здесь довольно относительный. Таким образом, **RubisCO** – это самый распространённый белок на Земле.

Этот фермент имеет две взаимоисключающие каталитические активности (Рис. 2.9.).

- 1) **Карбоксилирование** (к углеродному скелету присоединяется углекислый газ)
- 2) **Оксигенирование** (кислород атакует углеродный скелет)

Эти процессы оба происходят в растительной клетке, и один из них ведёт в *цикл Кальвина*, а другой ведёт к *фотодыханию*. Таким образом, один и тот же фермент может поглотить как углекислый газ, так и кислород.



Рисунок 2.9. Каталитические активности RubisCO

RubisCO имеет **регуляторные субъединицы**, чтобы правильно отрегулировать свою активность (Рис. 2.10.). Темновая фаза осуществляется в дневное время, поэтому нужно, чтобы *фермент активизировался утром и деактивировался в вечернее время*. pH оптимум лежит в щелочных условиях (около 8), которые наступают в строме с восходом солнца (протоны уходят в тилакоиды). Необходимо также, чтобы рядом с каталитическим центром состоялось **карбамоилирование лизина**: специфический остаток лизина должен присоединить углекислый газ (с дополнительным включением иона магния). Концентрация магния в строме оказывает регуляторное действие на фермент. Наконец, RubisCO может связываться со своим субстратом, которое является достаточно прочным. Поэтому для начала процесса карбоксилирования необходимо

утром удалить субстрат с помощью активазы RubisCO. Кроме того, это удаление зависит от теоредоксиновой системы (подающей сигнал о наступлении утра).

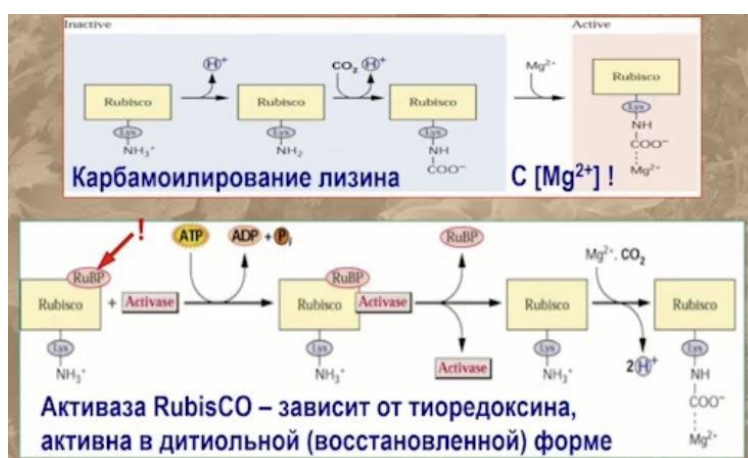


Рисунок 2.10. Регуляция работы RubisCO

Регуляция работы RubisCO отличается у разных растений, и у некоторых водорослей ночью синтезируется особый ингибитор – карбоксиарабинитолфосфат (Рис. 2.11.). Некоторые растения озабочены тем, чтобы специально производить данный ингибитор, который приостанавливает действие фермента в ночное время.



Рисунок 2.11. Карбоксиарабинитолфосфат

Теперь мы от фазы карбоксилирования можем перейти к фазе восстановления (Рис. 2.12.). Она означает, что нужно либо убрать кислород, либо довести дополнительный водород. Для этого необходима энергия, и мы видим, как углекислый газ с двумя атомами кислорода нужно возбудить определенным образом. Используется энергия АТФ, и фосфатная группа перебрасывается в первое положение, с образованием 1,3-дифосфоглицерина. Соответственно, на следующем этапе уже используется восстановитель (НАДФН), и кислород уходит в состав в составе воды, а

фосфор отщепляется, и кислородная группа превращается в альдегидную. Таким образом, образовывается первый углевод – **фосфоглицериновый альдегид**.

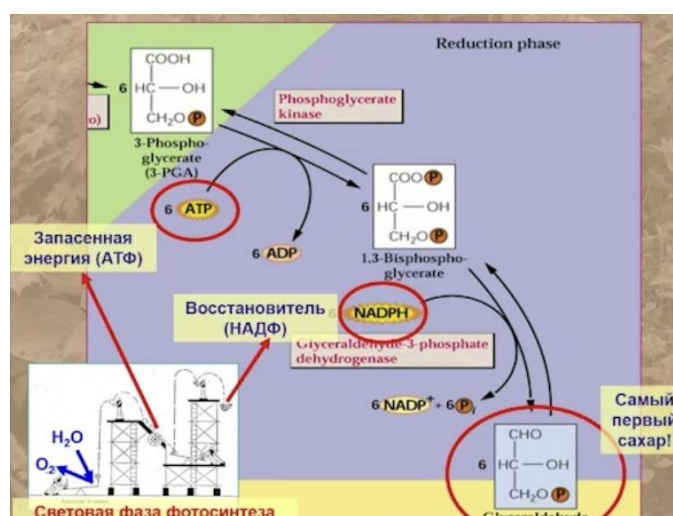


Рисунок 2.12. Фаза восстановления

Казалось бы, цель достигнута, и вещество из кислоты стало углеводом. Но *фосфоглицериновый альдегид может выходить в цитоплазму в обмен на фосфат*. Там он может пройти по обратному пути, превратившись в кислоты, которая с помощью такого же обмена на фосфат может отправиться обратно в хлоропласт. Таким образом, *вещества могут проходить по кругу, и будет протекать, с одной стороны, растрата АТФ и восстановителя, а с другой стороны, их образование*. Поэтому в дневное время суток в клетке наблюдается избыток как восстановителя, так и энергетического запаса. В принципе, *фосфоглицериновая кислота может изомеризоваться в фосфоенолпируват и пировиноградную кислоту, которая используется для биосинтеза липидов*. Некоторые водоросли используют липиды для *повышения плавучести* в течение ночи (накопление липидов в пластоглобулах).

Очень важно, чтобы фаза восстановления была правильно отрегулирована. Оказывается, что оба фермента (отвечающие за фосфорилирование и восстановление) активируются светом через теоредоксиновую систему.

Затем наступает **фаза регенерации** до пятиуглеродных скелетов кажется достаточно сложной (Рис. 2.13.). Как из 3-углеродных получить 5-углеродные скелеты? Подсчёт подсказывает, что нужно взять *пять 3-углеродных скелетов*, из которых на выходе получится *три молекулы с 5-углеродными скелетами*. Перегруппировки происходят два раза. Сперва – объединение углеродных скелетов (в C6-скелет), далее выбрасывается фосфор, и происходит обмен фрагментами так, чтобы получилось C5-соединение (в остатке оказывается тетроза). А далее всё повторяется ещё раз: ещё раз происходит объединение скелетов (в C7-скелет), далее выбрасывается фосфор, и C7 и C3

обмениваются так, что получаются два C5-скелета. Стоит отметить, что почему-то *рибулоза никогда не получается в результате этих перегруппировок* (приходится осуществлять дополнительную изомеризацию). Синим цветом обозначены реакции, которые принципиально обратимы, поэтому в клетке устанавливается *равновесие* (с помощью ферментов). *Выбрасывание фосфата в двух местах является необратимым*, что позволяет циклу Кальвина течь в определённом направлении.

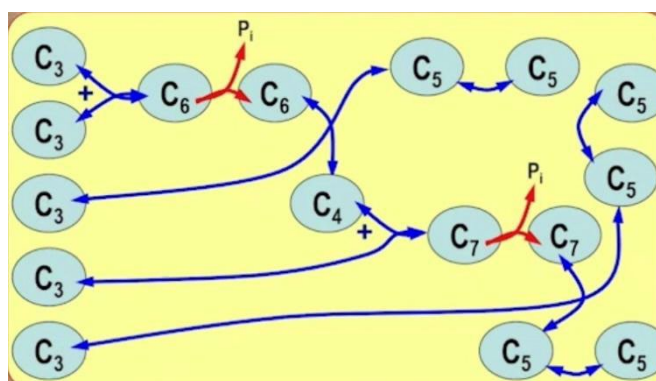


Рисунок 2.13. Фаза регенерации: общая схема перегруппировок

Можно посмотреть на эту фазу графически (Рис. 2.14.). Снизу почти всегда приделана *фосфорная группа*. Далее, как правило, сверху, расставляется *альдегидная группа* и *кетонная группа* – пониже. В реакциях объединения обязательно образуется углеродный скелет с кетоном. Под кето-группой находится *ОН-группа*, расположенная налево от скелета. Остальные группы располагаются направо от скелета. Обратить внимание нужно на «наследство» **дигидроксиацетонфосфата (ДГАФ)** – кетонные группы, которые на последнем этапе должны перевернуться *направо*. Можно также обратить внимание на «наследство» **седогептулозы (Сг-7-Ф)** – кетонные группы, которые переворачиваются направо. Наконец, можно посмотреть на последовательное удлинение молекул. От 3-х атомов углерода мы переходим к 5 атомам углерода в составе **рибоза-5-фосфата**.

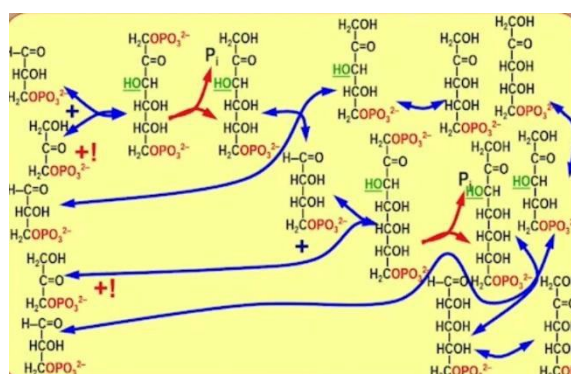


Рисунок 2.14. Графическое изображение фазы регенерации

Таким образом, когда мы рассмотрели детали фазы регенерации в общем плане, можно теперь обозначить основные превращения углеводов друг в друга в процессе цикла Кальвина. Сначала мы находимся на уровне *триоз*: **фосфоглицериновый альдегид** может изомеризоваться в **дигидроксиацетонфосфат**, а дальше ещё одна молекула фосфоглицеринового альдегида будет объединяться во **фруктозу** (Рис. 2.15.). Это соединение неустойчиво и находится в равновесии с двумя исходными триозами. Это «*входные ворота в гексозы*».

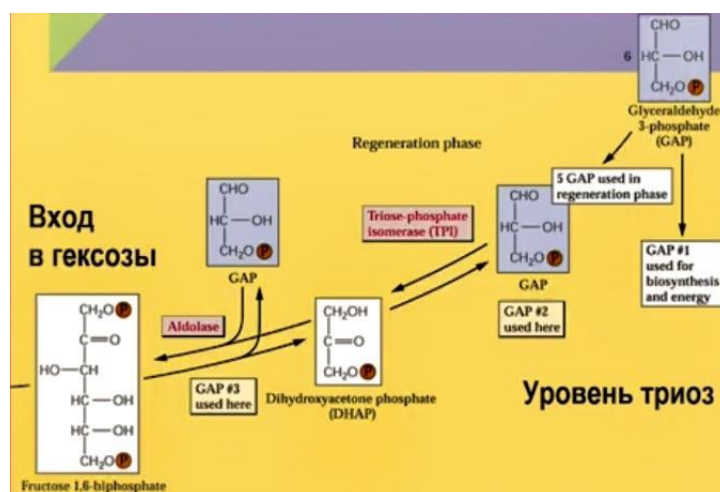


Рисунок 2.15. Фаза регенерации: образование фруктозо-1,6-бисфосфата

Для этого необходима необратимая реакция, которая понижает концентрацию фруктозо-1,6-бисфосфата в пользу **фруктозо-6-фосфата**, которая является *стабильным углеводным соединением* (Рис. 2.16.). Фруктоза может в принципе обратно фосфорилироваться с помощью АТФ (тогда цикл пойдёт по окислительному сценарию). Здесь важно отрегулировать действие двух ферментов. Фосфорилирующий фермент **фруктоза-1,6-бисфосфатаза** регулируется солнечным светом (*активна на свету*), а противоположный фермент, **фосфофруктогеназа** включается *только в темноте*. Если в цикле Кальвина всё проходит хорошо, то образуется некоторый избыток гексоз. И тогда фруктоза может превращаться в **глюкоза-6-фосфат**, и с помощью энергии АТФ и дальнейшего преобразования, может получаться **АДФ-глюкоза**, которая направляется на синтез крахмала. Таким образом, фруктоза – это центральный узел, от которого могут расходиться ветки в сторону *гликолиза, цикла Кальвина, окислительного пентозофосфатного пути и накопления крахмала*.

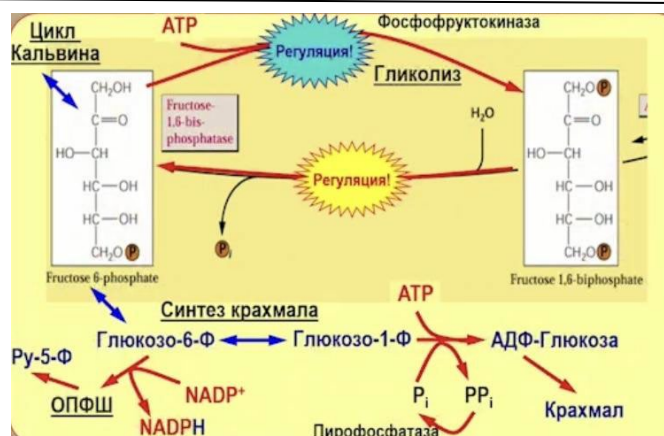


Рисунок 2.16. Фаза регенерации: образование фруктозо-6-фосфата

Дальше осуществляется **транскетолазная реакция**, когда С3-скелет фосфоглицеринового альдегида обменивается с фруктозо-6-фосфатом с образованием **ксилозулы-5-фосфата** и **эритрозо-4-фосфата**.

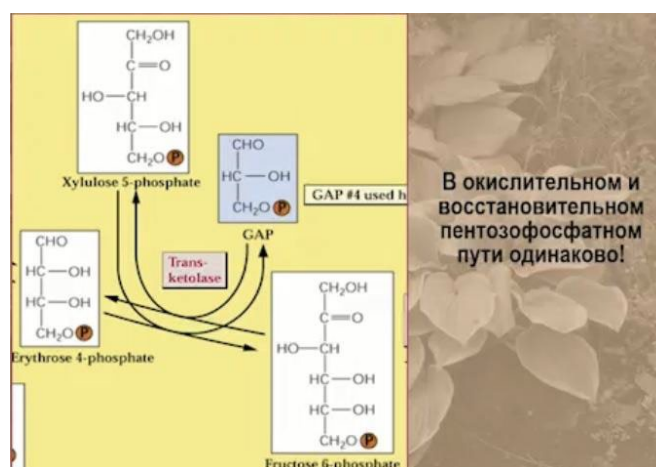


Рисунок 2.17. Фаза регенерации: первая транскетолазная реакция

Дальше последует также реакция объединения **эритрозо-4-фосфата** с **дегидроксиацетонфосфатом**, в результате чего образуется **седогептулёзо-1,7-бифосфат**, которая находится в **равновесии** с исходными соединениями. Для того, чтобы цикл протекал в одну сторону, фермент, который дефосфорилирует, активируется на свету, делая **реакцию необратимой**.

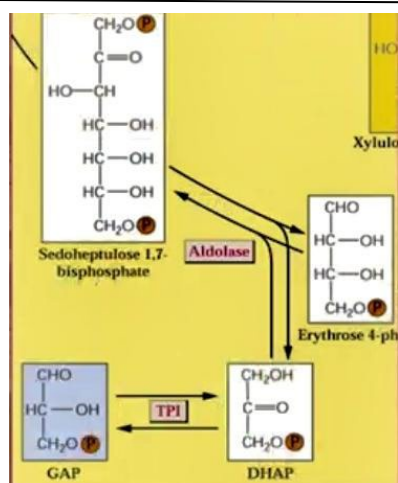


Рисунок 2.18. Фаза регенерации: образование седогептулёзо-1,7-бифосфата

Дальше мы видим похожий процесс обмена с получением **рибозо-5-фосфата** и **ксилулозо-5-фосфата**. В конце концов, кому-то необходимо *перебросить альдегидную группу в кетон* (рибозе), а кому-то нужно *перебросить ОН-группу слева-направо* (ксилулозе). В результате получается **рибулоза-5-фосфат**. Для получения **рибулёзо-1,5-бисфосфата** нужен дополнительный фосфат. Из световой фазы приходит АТФ, передаёт фосфат в первое положение, и реакция совершается.

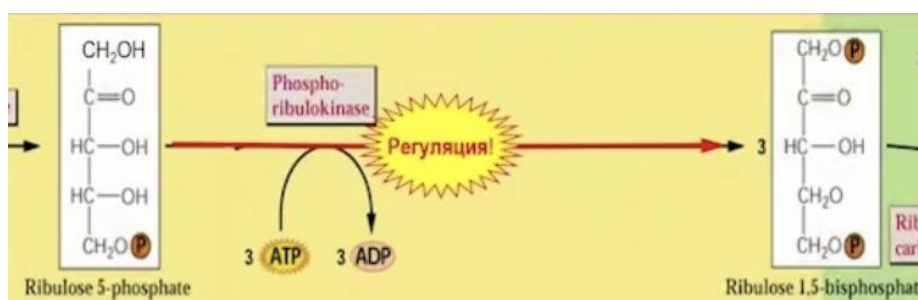


Рисунок 2.19. Фаза регенерации: образование рибулёзо-1,5-бисфосфата

Если посмотреть на цикл Кальвина в обобщённом виде (Рис. 2.20.) и увидеть ферменты, осуществляющие необратимые реакции (выделены красным), то среди этих реакций окажутся четыре реакции: 1) *использование АТФ для активации рибулёзы* и 2) *RubisCO* и *две реакции дефосфорилирования*. Естественно, эти реакции подвергаются наиболее сильному регулированию (все эти ферменты активируются на свету). Кроме того, в светлое время суток активными становятся *использование АТФ* и *НАДФН*.

Дальше необходимо во что-то превратить избыток продуктов цикла Кальвина для того, чтобы образовались так называемые **фотоассимиляты** в растительной клетке:

- **Пластиды:** крахмал, липиды
- **Вакуоль:** сахароза, раффинозы (раффиноза, стахиоза, вербаскоза, аюгоза, умбеллифероза и другие), полифруктаны
- **Клеточная стенка:** целлюлоза, гликаны (маннаны, ксилоглюканы, арабиноксиланы и другие), пектины (гелактуронаны, рамногалактуронаны).

Стоит акцентировать внимание на том, что из пластиды (из зелёного хлоропласта) выходит *фосфоглицериновый альдегид* (и другие *фосфотриозы*), который составляет обменный пул между стромой хлоропласта и наружной частью (цитозолем растительной клетки). Какая же судьба ждёт эти триозы (Рис. 2.22.)? Мы видим, что превращения очень похожи с тем различием, что в хлоропласте глюкозо-1-фосфат активируется с помощью АДФ с образованием АДФ-глюкозы, а в цитозоле ту же роль выполняет уридиндифосфат, который приводит к образованию УДФ-глюкозы. Первый продукт идёт на синтез крахмала, а второй – на синтез различных полисахаридов.



Рисунок 2.22. Образование крахмала и сахарозы

Кроме того, в цитозоле имеются УДФ-ксилоза, УДФ-галактоза, УДФ-арабинофураноза, УДФ-галактуроновая кислота, и так далее. То есть, когда необходимо соединить несколько молекул углеводов друг с другом, приходится *сначала активировать их*, а затем *переносить активированный остаток сахара на другие соединения*. Набор сахаров в цитозоле заметно выше, чем тот запас, который содержится в пластидах. **Синтез крахмала** в пластидах можно разделить на несколько этапов. Крахмальное зерно имеет некий *центр*, и далее в виде *концентрических слоёв* крахмал откладывается, постепенно вырастая зерно. Чередуются *полукристаллическая укладка* и *аморфная укладка*. Соответственно, закономерно будут чередоваться **участки амилозы** (*линейная цепь*) и **участки амилопектина** (*разветвлённая цепь*). Синтез

начинается с того, что, с одной стороны, *крахмалсинтаза* (SS) удлиняет линейную часть (образуя амилозную компоненту), а с другой стороны, *ветвящие ферменты* (BE) сажают глюкозу в боковые положения (образуя амилопектиновые ветви). Но при этом некоторые ветвления приходится снимать, чтобы не возникало стерических препятствий синтезу амилозы. Этим занимаются *дополнительные ферменты* (ISA). Что из этого следует с точки зрения человека? Если крахмал образуется слабо, то накапливается много растворимых сахаров. Это бывает важно, в частности, в консервной промышленности. В случае с **кукурузой** и **горохом** используются именно *те сорта, у которых нарушена работа ветвящих ферментов* (и крахмал состоит в основном из амилозы). Поэтому зёрна накапливают *большее количество растворимых сахаров*, что даёт преимущество для консервирования. Кукуруза с такими свойствами ещё называется **амиломанс**, потому что сегодня существует потребность химической промышленности в биоразлагаемых полимерах. С разветвлённым крахмалом работать довольно сложно. А амилозу можно модифицировать и получать *биodeградируемые пластмассовые соединения*. Таким образом, в зависимости от протекания синтеза крахмала, получают разные продукты, имеющие специфичную ценность для пищевой промышленности.

Синтез целлюлозы (Рис. 2.23.) происходит *на поверхности клетки* (на плазматической мембране). Идёт он в основном на **сахарозе**, которая приходит на поверхность, где есть иммобилизованная сахарозо-синтазная единица. *Синтез сахарозы* в цитозоле оказывается *обратимым*, и здесь образуется *равновесие между УДФ-глюкозой и сахарозой*. Если сахароза перенесла глюкозу на *субъединицу*, то из неё образуется **фруктоза** (которая идёт в цитоплазму для нового преобразования в сахарозу), а если глюкоза поступает в *каталитическую единицу*, то получается нить **целлюлозы**. Целлюлоза образует водородные связи, которые не нужны до определённой поры. Для этого *поровые единицы* держат нить, чтобы она *реагировала только с белком*. *Кристаллизационные субъединицы* нужны для сближения нитей целлюлозы настолько, чтобы они образовывали **микрофибриллу целлюлозы**.

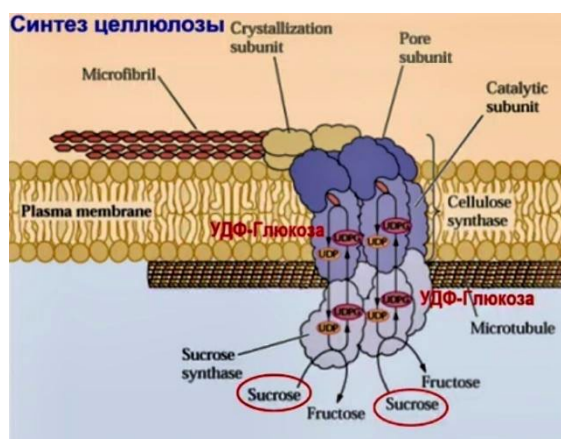


Рисунок 2.23. Синтез целлюлозы

Лекция 3. Углеводы. Продолжение.

Мы возвращаемся к главному ферменту на планете – **RubisCO** для того, чтобы подчеркнуть ещё одну активность. Она обладает *сродством с кислородом* и может вступать с ним в реакцию. Если посмотреть **константы Михаэлиса** для *углекислого газа* и *кислорода*, то видно, что последний нужен в гораздо большей концентрации (то есть, *сродство с углекислым газом гораздо сильнее*). Но тем не менее, иногда возникают такие условия, когда фермент включает скорее *оксигеназную реакцию*. Соответственно, пятиуглеродный скелет распадается на два фрагмента: C2-фрагмент и C3-фрагмент. Судьба **фосфоглицерата** понятна: он уходит в цикл Кальвина. А **фосфогликолат** начинает собой сложный процесс фотодыхания (поглощение кислорода с помощью того же фермента, который должен фиксировать углекислый газ). Фосфогликолиевая кислота достаточно сильная, и *C2-фрагмент оказывается высокотоксичным*, поэтому клетка вынуждена придумать что-то, чтобы избежать или фотодыхания, или как-то *утилизировать этот фрагмент*.

Фотодыхание и способы его протекания

Разные организмы борются с фотодыханием по-разному. Если мы рассмотрим зелёные водоросли (или цианобактерии), то у них RubisCO собрана в карбоксисомы (тёмные плотные пятна среди цитоплазмы). Структура субъединиц достаточно плотная и квази-кристаллическая, а сверху покрыта **карбоангидразой**. Здесь существует специфический механизм концентрирования углекислого газа (Рис. 3.1.). Одна из изоформ карбоангидразы ассоциирована с мембраной и прилежит к наружной части клетки (где устанавливается равновесие между углекислым газом, водой и бикарбонат ионом). Дальше бикарбонат ион уходит к центру и разлагается карбоангидразой, при этом *выделяющийся углекислый газ тут же поглощается RubisCO*. Этот механизм позволяет бороться с фотодыханием.

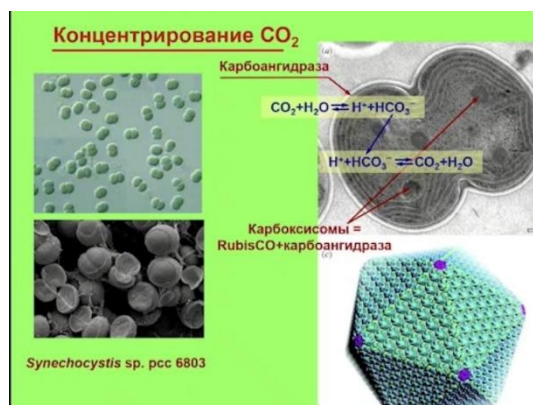


Рисунок 3.1. Концентрирование CO₂.

Фотодыхание всё равно может случаться. Это бывает в ситуациях *недостаточного доступа к углекислому газу, и токсичный продукт нужно* каким-то образом *инактивировать*. У цианобактерий есть несколько вариантов. Один из них – сначала получить **гликолевую кислоту** (поскольку фосфор нужен клетке) и **окислять гликолат различными способами** (Рис. 3.2.). В частности, с помощью *НАД*, превратив его в **глиоксилат**. Он окисляется кислородом с помощью глиоксилатоксидазы с образованием **щавелевой кислоты**. Она является одной из самых сильных органических кислот, поэтому с помощью фермента удаляется один углекислый газ – получается **муравьиная кислота**. Этот токсичный продукт в свою очередь утилизируется с помощью **форматдегидрогеназы**. Таким образом, *C2-фрагмент полностью превращается в углекислый газ* (100% углерода теряется) и оказывается *обезвреженным*.

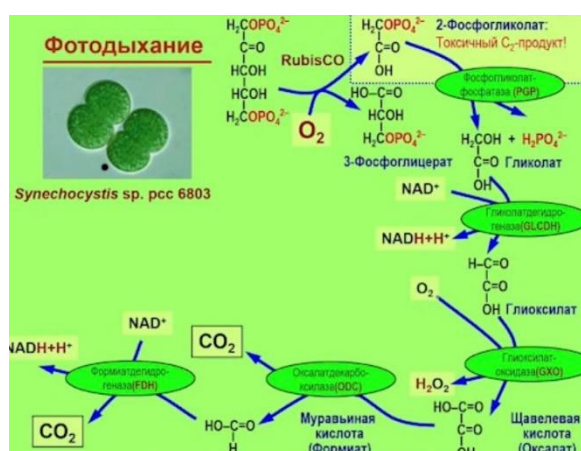


Рисунок 3.2. Фотодыхание

Клетка старается понизить концентрацию токсичных кислот, и они могут выходить в наружную среду, в раствор (этим пользуются одноклеточные водоросли). Далее за дело взялись молекулярные генетики и решили получить *мутанты*, которые не могут окислять глиоксилат с помощью кислорода. Предполагалось, что клетка должна пострадать от накопления глиоксилата. Оказалось, что здесь включается второй (запасной) механизм (Рис. 3.3.): **глиоксилат-карбоксилигаза** берёт две молекулы глиоксилата и превращает их в **семиальдегид тартроновой кислоты**, и при этом *теряется углекислый газ* (25% углерода теряется). Для восстановления используется **НАДН** и после фосфорилирования семиальдегид превращается в **фосфоглицерат** (который дальше может вступить в реакции цикла Кальвина).

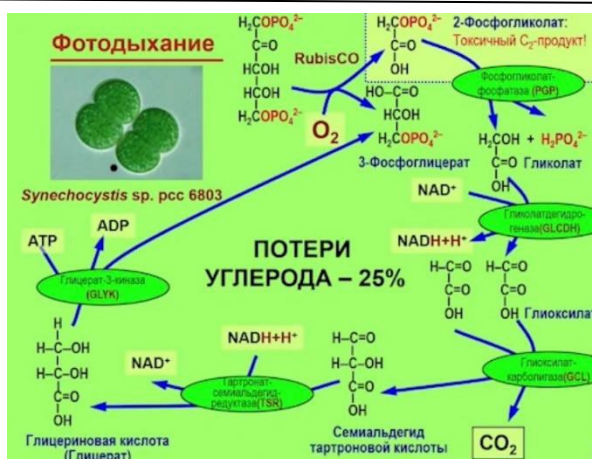


Рисунок 3.3. Фотодыхание: альтернативный механизм

Что же произойдёт, если мы получим *двойные мутанты*? Тогда цианобактерии пытаются задействовать третий путь (Рис. 3.4.). Для этого нужно *переаминировать глиоксилат*, который превращается в аминокислоту **глицин**, которого образуется настолько много, что *требует утилизации*. Отчасти он претерпевает *переаминирование глутаматом*, а отчасти – *переаминирование серином*. Таким образом, получается две молекулы глицина, и **глициндегидрогеназный комплекс** разлагает глицин до углекислого газа и аммиака, и остаётся *C1-фрагмент (метилен)*, который приклеивается **тетрагидрофолату** как к кофактору. Получается *удлинение* молекулы глицина до *C3-скелета* (с получением **серина**). Серин переаминируется и превращается в **гидроксипируват**, который восстанавливается с получением **глицериновой кислоты**, которая фосфорилируется. Таким образом, опять же, *из 4-х атомов углерода 3 удаётся вернуть обратно*.



Рисунок 3.4. Фотодыхание: «третий путь»

Если рассмотреть, как это происходит у растений, то окажется, что последний вариант характерен для высших растений и многих эукариот. В принципе, если взять глубоководные водоросли, то окажется, что процесс фотодыхания делится между двумя компартментами: часть процессов происходит в пластидах, а другая часть – в митохондриях (Рис. 3.5.). Обратите внимание, что здесь окисление гликолата до глиоксилата происходит с помощью НАДН. Однако, в процессе эволюции в какой-то момент возникли неблагоприятные условия (порядка 800-600 млн. лет назад): обширное похолодание и оледенение. И возникла новая ниша для проживания водорослей. С одной стороны, глубоководные водоросли были привычны к затемнению, а с другой стороны, появились лужи на поверхности льда:

- снижена солёность (опреснение)
- условия атмосферы, насыщенной кислородом
- богатая светом среда



Рисунок 3.5. Фотодыхание у глубоководных водорослей

Соответственно, и функция фотодыхания должна была преобразоваться для выживания клетки. Это преобразование позволило сделать следующий эволюционный «шаг», и после того, как растения привыкли к пресной воде и интенсивному свету, можно было перейти к «завоеванию суши». Здесь случается **ароморфоз** – биохимическая предпосылка выхода на сушу, и одна из веток эволюции приведёт к **наземным высшим растениям**. В чём же состоят эти преобразования? Если раньше у глубоководных водорослей было мало вариантов борьбы с активным кислородом, то по мере выхода на сушу этот аппарат усилился возросшей ролью **пероксисом** (она может включать кислород в метаболизм). Кроме того, также появляется **медь-цинк-содержащая супероксиддисмутаза**, которая защищает пластиду и цитозоль. Ну и пероксисома вклинивается между пластидой и митохондрией, и возникает новый вид фотодыхания.

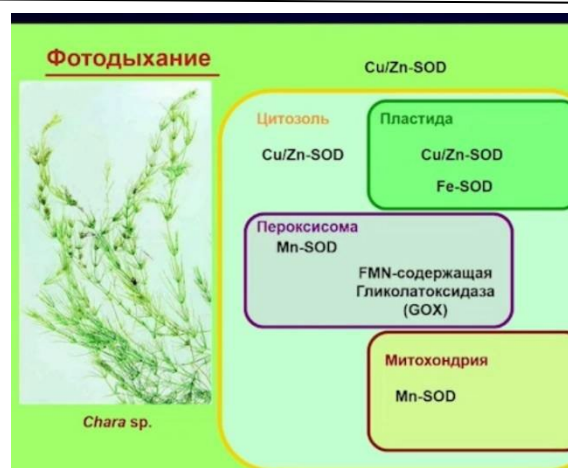


Рисунок 3.6. Cu/Zn-SOD

Если мы видим в клетке собравшиеся вместе *пероксисому*, *хлоропласт* и *митохондрии*, то это означает, что в клетке начался процесс фотодыхания (Рис. 3.7.).



Рисунок 3.7. Фотодыхание у Streptophyta

Суммарно процесс фотодыхания предполагает, что кислород поглощается не только *RubisCO*, но какой-то его процент превращается в перекись (разлагаемая каталазой) и поглощается в *пероксисомах*. Дальше после глиоксилата процесс переходит в *митохондрию*, и происходит *переаминирование* с поступлением *глицина*. Там работает *глицин-дегидрогеназный комплекс*, который составляет до 30% от общего белка митохондрий. Стоит отметить, что в качестве побочного продукта, кроме **углекислого газа**, образуется **аммиак**. Это токсичное соединение, которое должно быть переработано. Аммиак направляется в хлоропласт, где превращается в **глутамат**, который идёт на переаминирование в *пероксисому*. Таким образом, тесный контакт трёх органелл необходим для обмена несколькими токсичными продуктами с целью их переработки.

открытости устьиц и освещения. Понятно, что ночью он фактически не происходит, а днём он должен претерпевать некоторую динамику усиления и ослабления (Рис. 3.9.). В начале дня слабое освещение, и надо ещё *накопить продукты* для ускорения цикла Кальвина. Далее *в середине дня наступает пик*, а после следует *вечерний спад*. Это то, что характерно для гумидных климатических зон. Бывают и другие климаты, где уже не так много воды – аридная зона, и в середине дня возникают условия *экономии воды*. Следовательно, тогда в середине дня происходит *прикрывание устьиц*, чтобы снизить потери на испарении. При этом ухудшается поступление углекислого газа, и возникают потери углерода в процессе фотодыхания. Жизнь человека в таких условиях (Испания, Италия) подразумевает, что основные пики активности распределены на два периода суток.

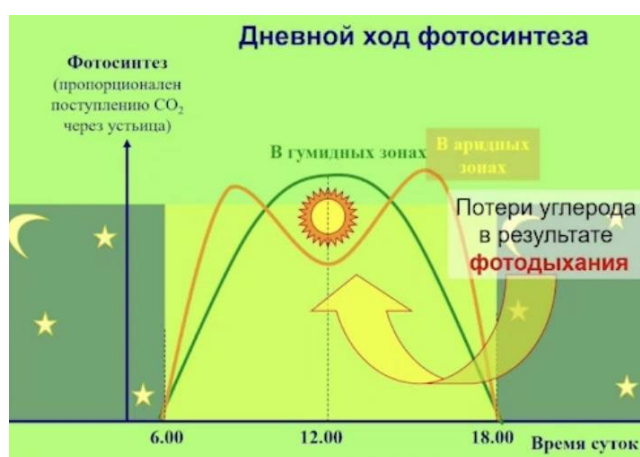


Рисунок 3.9. Дневной ход фотосинтеза

С-4 фотосинтез

В этих условиях растения приспосабливаются к потерям воды и при этом пытаются осуществлять фотосинтез. Такой биохимической адаптацией является **С-4 фотосинтез**, характерен для многих неродственных растений (кукурузы, амаранты и так далее). Нужно сказать, что такой фотосинтез открыл *Ю. С. Карпилов*. Он работал на селекционной станции в Молдавии и выписал себе метку изотопов, которые стал давать разным растениям, и обнаружил странную картину: если экспонировать 15 секунд листья кукурузы с меченной углекислотой, то около 60% метки оказывается в яблочной кислоте. Карпилов считал, что клетки кукурузы кооперируются определенным образом для осуществления «кооперативного фотосинтеза». В свете Нобелевской премии, которую получил *Кальвин*, открытие Карпилова не было воспринято всерьез. Но через 6 лет в Австралии *Хэтч* и *Слэк* изучали *сахарный тростник* и показали то же самое: в первые секунды метка распределяется на *яблочную кислоту* (они показали последовательность метаболитов). После публикации их результатов в Москве вспомнили об открытии Карпилова, которого назначили руководителем лаборатории в

Пушино. Хэтч и Слэк приезжали в Ленинград в 1972 году на Всемирный ботанический съезд, где познакомились с Карпиловым и признали его первенство. Поэтому официальное название открытого цикла – **цикл Карпилова-Хэтча-Слэка**.

При C-4 фотосинтезе первый продукт фиксации – это **C-4 кислота** (или *яблочная* кислота, или *аспарагиновая*, поскольку *щавелево-уксусная* кислота никогда не накапливается в высокой концентрации и быстро превращается). При этом молекула-акцептор – это **фосфоенолпируват (ФЕП)**. Данный вид фотосинтеза обнаружен у 13 семейств и более 500 видов независимых растений. Говоря о «**кооперативном фотосинтезе**», Карпилов опирался на анатомическое строение листа кукурузы. Оно очень существенно отличается от строения листа C-3 растений:

- 1) Нет дифференцировки на столбчатый и губчатый мезофилл
- 2) Клетки вокруг пучков увеличены (обкладка), напоминают «корону» на срезе (нем. Kranz – корона)
- 3) У хлоропластов клеток обкладки нет гран, они расположены вдоль стенок, прилежащих к мезофиллу

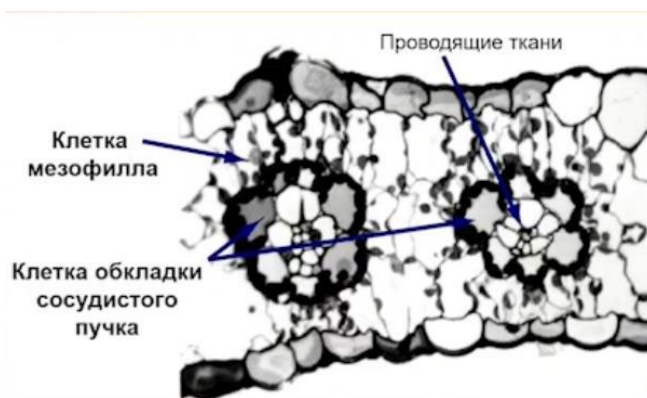


Рисунок 3.10. Строение листа кукурузы

У кукурузы мы можем увидеть дифференцировку хлоропластов. С одной стороны, здесь в клетках мезофилла встречаются хлоропласты с гранами, а в хлоропластах обкладки – гран нет. С точки зрения функции это означает, что хлоропласт мезофилла в световой фазе фотосинтеза образует довольно много НАДФН (с образованием кислорода). Во внутреннем хлоропласте гран не видно – это означает выработку АТФ (а восстановитель и кислород не образуются). Кранц-анатомия в принципе бывает достаточно разнообразной. Обычно происходит деление листа на биохимические ячейки, обслуживающие жилку. Бывает и более сложная структура, но это не отменяет крупных клеток обкладки и клеток мезофилла, которые прилежат и осуществляют «кооперацию».

Нужно сказать, что некоторые *суккулентные растения* могут переходить на С-4 фотосинтез, и у них могут возникать *дополнительная водоносная паренхима*. Особенно это характерно для *солончаковых растений* (чтобы не пускать соль к фотосинтетическим клеткам). Хотя мы тоже можем выделить клетки мезофилла, клетки обкладки (зелёные клетки делятся на *наружную и внутреннюю хлоренхиму*). Можно увидеть, что варианты строения листа С-4 достаточно разнообразны (Рис. 3.11.).

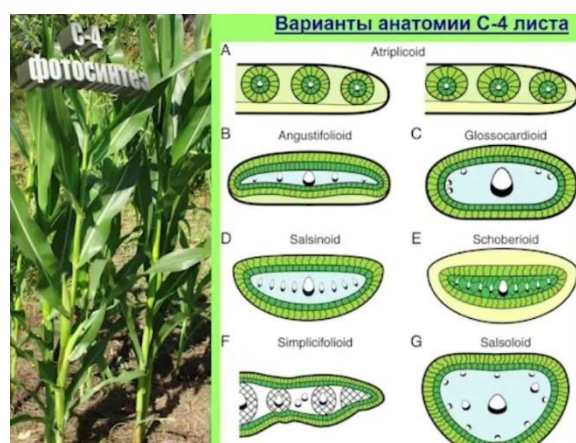


Рисунок 3.11. Варианты строения С-4 листа

Ключевой фермент, который работает в ходе С-4 фотосинтеза – это **фосфоенолпируваткарбоксилаза (ФЕП-карбоксилаза)**. Обратите внимание, что она не может работать с кислородом. Это достаточно быстрый фермент: успевает обработать *десятки тысяч молекул в секунду*. **Фосфоенолпируват** закреплён на каталитическом центре белка, а далее происходит сближение с *бикарбонат ионом*, и по определённым механизмам завязывается связь углеродных молекул (с выпуском фосфора), и получается самое первое соединение – **щавелево-уксусная кислота**.

Если сравнить *ФЕП-карбоксилазу* с *RubisCO*, то окажется, что они имеют довольно много различий (Рис. 3.12.):

Рибулзобисофосфат-карбоксилаза/оксигеназа (RubisCO)	Фосфоенопируват-карбоксилаза (PEPC)
Локализована в хлоропластах (у С-4 растений – в обкладке)	Локализована в цитоплазме (у С-4 растений – в мезофилле)
Субстраты: рибулзобисфосфат, углекислый газ и кислород!	Субстраты: фосфоенолпируват, гидрокарбонат-ион
Оптимум: pH = 8.0 – 8.5 t° = 20°C	Оптимум: pH = 8.0 t° = 28-32°C
Ингибирование: рибулзобисфосфат	Ингибирование: оксалоацетат (ЩУК), малат (яблочная кислота)
Активация: CO ₂ , Mg ²⁺ , RubisCO-активаза, тиоредоксин (не прямо)	Активация: Mg ²⁺ , киназа ФЕП-карбоксилазы (суточная динамика)
Дискриминирует изотопы углерода, предпочитая ¹² C	Не дискриминирует изотопы углерода

Рисунок 3.12. Различия ФЕП-карбоксилазы и RubisCO

Изотопная смесь оказывается, таким образом, близка к той смеси, которая присутствует в кислороде и углекислом газе. Почему это важно? Это позволяет нам понять, например, чем питались наши далёкие предки. От растений изотопы переходят к животным, и пищевая цепочка наполняется тем же изотопным составом, что и воздух. Примерно 60% пищи составляли растения и обитатели *саванны*, а 40% приходилось на *окраины тропического леса* (где преобладает более лёгкий изотопный состав и С-3 фотосинтез). Очень важно различать изотопы для криминалистики. Например, бывает такая неприятность, как **фальсификация алкоголя**. В Европе и России алкоголь производится либо из *пшеницы*, либо из *картофеля* (С-3 растения). Спирт отличается более *лёгким изотопным составом*. А, например, *ром* производится из сахарного тростника, и здесь *изотопный состав окажется более тяжёлым*. Анализируя этот состав, можно определить, из чего сделана та или иная партия алкоголя.

Активация **RubisCO** происходит по внутренним часам растения: в подходящее время посылаётся сигнал для **ФЕП-карбоксилазы**, она становится *активной* и начинает *фосфорилирование*. Ночью (субъективной) же происходит декарбоксилирование, и фермент становится менее активным. Таким образом, сигналы идут от внутренних часов, и это приводит к включению или выключению фермента. Зачем же нужен кооперативный фотосинтез? Оказывается, что клетки мезофилла отличаются от клеток обкладки тем, что они выполняют разные биохимические функции. В частности, *клетки мезофилла ближе к щелям устьиц*, и через них проникает **углекислый газ**. Он превращается в **бикарбонат**, который служит основой для *ФЕП-карбоксилазной реакции*. Скорость реакции с **карбоангидразой** настолько высока, что лист поглощает углекислый газ примерно с той же скоростью, как и стакан с крепкой щёлочью (растворимость возрастает). Далее осуществляется превращение его в **С-4 кислоту**, которая поступает в *клетку обкладки*, где должен осуществиться процесс

декарбоксилирования: C-4 кислота превращается в C-3 кислоту, и из неё добывается тот же углекислый газ, который был зафиксировать в мезофилле. C-3 кислота превращается в ФЕП, и цикл замыкается (Рис. 3.13.).

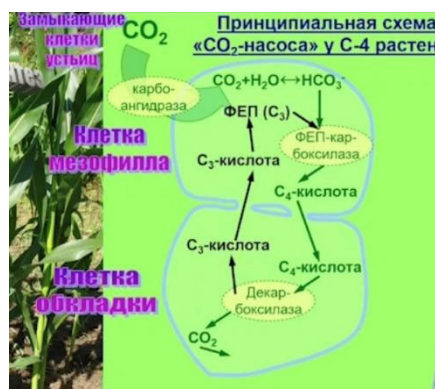


Рисунок 3.13. Принципиальная схема «CO₂-насоса» у C-4 растений

Углекислый газ поступает в *цикл Кальвина*, из него вычерпываются *углеводы* и *иные элементы*, которые отправляются далее на нужды растения. Однако, анатомические особенности подсказывают, что кроме этого «потока» углерода, происходит ещё и **концентрация углекислого газа в клетках обкладки** (до такой степени, что RubisCO перестаёт заниматься фотодыханием). Достигается это за счёт того, что одну клетку обкладки обслуживает 5-7 клеток мезофилла. Можно сказать, что это такой принцип, согласно которому в обкладке создаются *условия для протекания цикла Кальвина*. Для того, чтобы углекислый газ не диффундировал обратно, часто происходит образование дополнительных структур. Например, **суберинизация** на границах между обкладкой и мезофиллом. Это позволяет *сдерживать диффузию* (уходит в мезофилл от 5 до 20% углекислого газа, но ФЕП-карбоксилаза будет загонять его обратно).

C-4 цикл представляет из себя своеобразный *конструктор*, состоящий из определённых «деталей» (Рис. 3.14.). Есть обязательный элемент цикла – **ФЕП-карбоксилаза**. Вариабельные элементы цикла – это *реакции декарбоксилирования*. Имеется серия так называемых **малатдегидрогеназ** (НАДФ-зависимая и НАД-зависимая), а также **ФЕП-карбоксикиназа**. При этом, во всех вариантах происходит выделение углекислого газа. Если мы посмотрим, где расположены соответствующие ферменты, то окажется, что в *хлоропласте* – НАДФ-зависимая малатдегидрогеназа, в *митохондри* – НАД-зависимая малатдегидрогеназа, а в *цитоплазме* – ФЕП-карбоксикиназа. То есть, растение может устроить декарбоксилирование в разных местах.

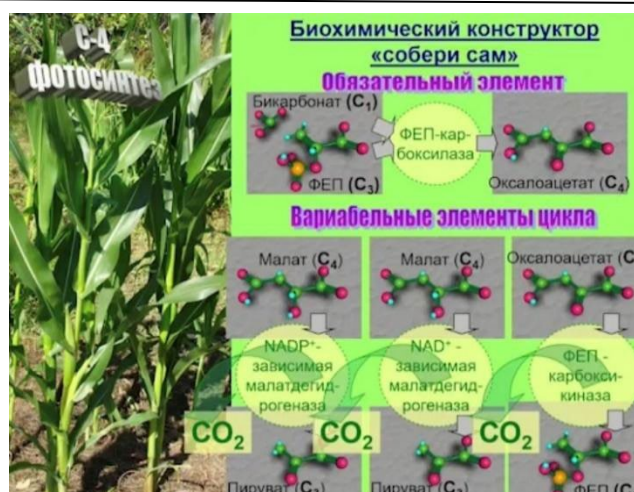


Рисунок 3.14. «Биохимический конструктор» C-4 фотосинтеза

Варьируются также и обменные продукты, которые могут переходить из клетки в клетку. Например, есть вариант, когда идёт **обмен аминокислотами** (аспартат на аланин). Но можно также осуществлять **обмен кислотами** (яблочную кислоту на пировиноградную: малат на пируват). Могут различаться и варианты обмена C-3 и C-4 продуктами. Два варианта обмена на 3 варианта ферментов теоретически дают шесть вариантов цикла. Тем не менее, в природе реализуются только три из них. Опираются эти циклы на морфологические и биохимические особенности, отличаются экспортным продуктом фиксации CO₂ и ферментами декарбоксилирования.

Самый простой – **НАДФ-зависимый МДГ путь** (*кукурузный вариант*). Обязательный элемент – ФЕП-карбоксилаза, которая превращает ФЕП в щавелевую кислоту. Декарбоксилирование происходит в хлоропласте: малат превращается в углекислый газ и пируват (с параллельным восстановлением НАДФ). А смыкается этот цикл получением **оксалоацетата** (структурно похожий на малат, с кето-группой вместо двух атомов водорода), а декарбоксилирующему ферменту необходим **малат**. Для того, чтобы оксалоацетат превратился в малат, необходимо, чтобы *восстановитель привесил два водорода* (Рис. 3.15.).

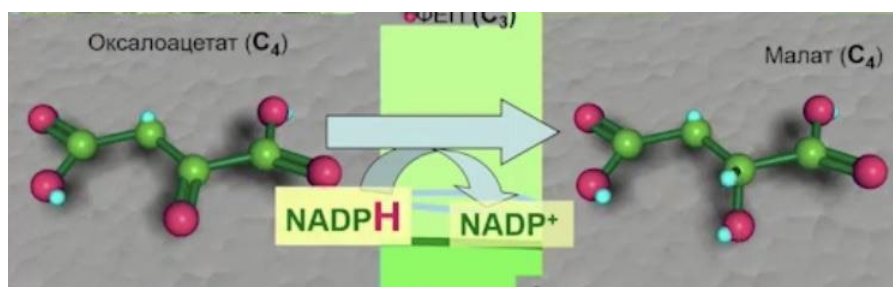


Рисунок 3.15. Образование малата

Это происходит в хлоропласте клеток мезофилла. Там расходуется НАДФН, **оксалоацетат** превращается в **яблочную кислоту**, которая отправляется в соседний хлоропласт. **Пируват** выходит из обкладки и заходит в хлоропласт мезофилла, превращаясь в **ФЕП**, и *цикл замыкается*. Так происходит **сопряжение карбоксилирования в одной клетке с декарбоксилированием в другой клетке**. Здесь работает *углеродный CO₂-насос*, который поставляет углерод для *цикла Кальвина* (с образованием сахаров). Но параллельно идёт ещё один процесс – **транспорт восстановительных эквивалентов**. Они тратятся в *хлоропластах клеток мезофилла*, далее попадая в *хлоропласты клеток обкладки*. Это позволяет хлоропластам клеток обкладки не синтезировать свой собственный НАДФН. Соответственно, мы видим различие в структуре: верхний хлоропласт нагружен (выделяет кислород, образует НАДФН), а нижний создаёт условия менее вероятного фотодыхания.

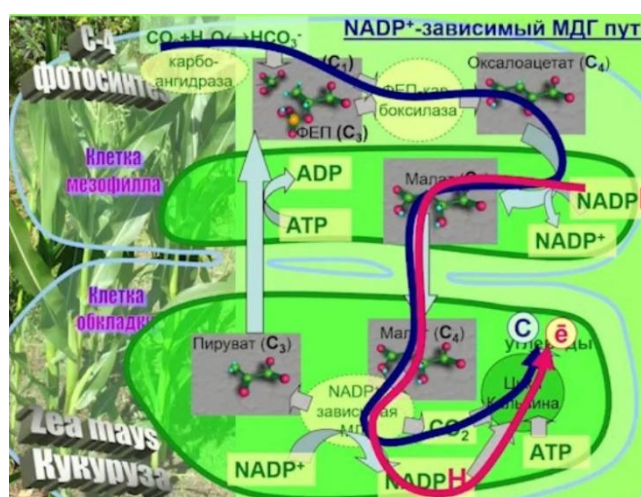


Рисунок 3.16. НАДФ-зависимый МДГ путь

Достаточно удалить из названия пути одну букву, как мы поменяем локализацию декарбоксилирования, и это станет **НАД-зависимый МДГ путь**. Обязательный компонент тот же самый: здесь **карбоксилаза** должна произвести **оксалоацетат**. Декарбоксилирование теперь происходит в *митохондриях*. **Малат** с участием **НАД** окисляется и выделяет **углекислый газ**, который поступает в *цикл Кальвина* и вместе с восстановителями участвует в *синтезе углеводов*. Вдобавок к этому, клетки ещё обмениваются аминокислотами: **аспартат** на **аланин**. Аспартат отличается от **оксалоацетата** тем, что на месте *кето-группы* у него находится *аминогруппа*.

Это означает, что необходима реакция, в которой оксалоацетат превратится в аминокислоту. Такая реакция – **трансаминирование**. Для того, чтобы пируват превратить в аланин, необходимы примерно те же процессы. **Аспартат** уходит в клетку обкладки, трансаминируется и превращается обратно в **оксалоацетат**. Поскольку необходим малат, то его необходимо восстановить. **Пируват** трансаминируется,

происходит переход в клетку мезофилла, а там **аланин** трансаминируется и переходит обратно в **пируват**, и *фосфорилируется*. Так замыкается цикл.

Стоит также сказать, что ситуация со строением здесь зеркальная: внутри обкладки будут находиться *гранальные хлоропласты*, а в мезофилле – *хлоропласты без гран*.

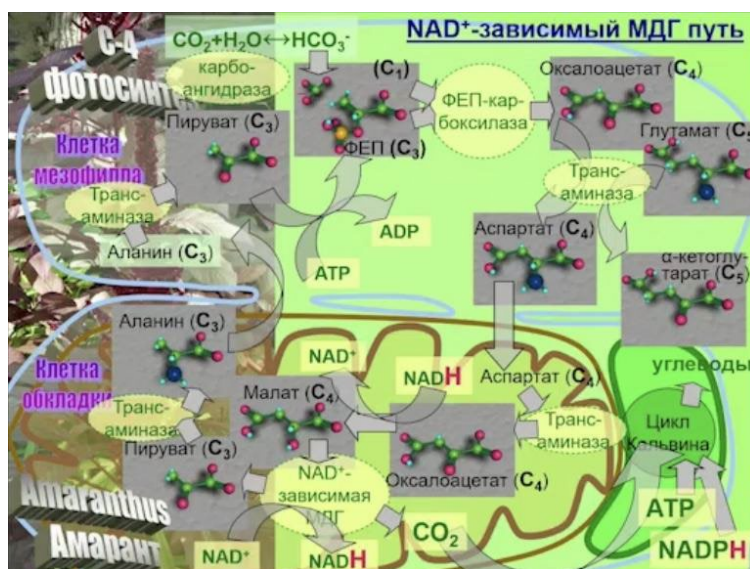


Рисунок 3.17. НАД-зависимый МДГ путь

Наконец, для некоторых видов просо характерен **ФЕП-карбоксикиназный** путь. Здесь реакции, которые имели место в предыдущем пути, пополняются ещё одной декарбоксилирующей реакцией, которая проходит в цитоплазме. **Оксалоацетат** трансаминируется до **аспартата**, дальше он проникает в *клетку обкладки* и там трансаминируется до **оксалоацетата**. Здесь происходит карбоксилирующая реакция с помощью **ФЕП-карбоксикиназы** с образованием углекислого газа, который подпитывает цикл Кальвина. **Фосфоенолпируват** может без всяких проблем перейти в *клетку мезофилла* и участвовать в цикле.

Второй вариант – *половина оксалоацетата* отправляется в хлоропласт мезофилла, восстанавливается до **малата**, который переходит в *митохондрию*, где его декарбоксилирует НАД-зависимый малик-энзим. Он превращается в углекислый газ, который также идёт на подпитку цикла Кальвина. **Пируват** трансаминируется, превращается в **аланин**, который уходит обратно, где из него трансаминазной реакцией получается **пируват**, который фосфорилируется в **ФЕП**. Эта биохимическая адаптация (дополнительная реакция декарбоксилирования) позволяет растению выживать в чуть более засушливых условиях, чем кукуруза.

Поскольку хлоропласты в обеих клетках занимаются восстановлением (в мезофилле – восстановлением оксалоацетата, в клетках обкладки – циклом Кальвина), в обоих случаях должны быть граны.

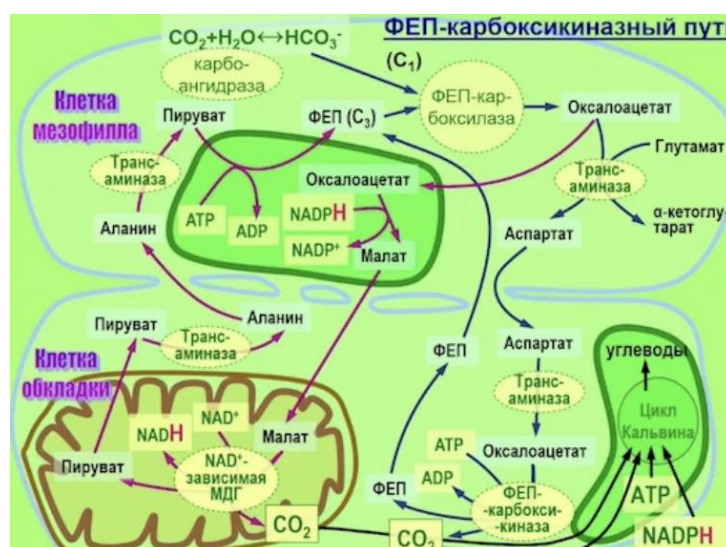


Рисунок 3.18. ФЕП-карбоксикизный путь

Каковы же итоги C-4 фотосинтеза (Рис. 3.19.)?

1. Сочетают C₄ и C₃ биохимические циклы
2. Кранц анатомия, часто – диморфизм хлоропластов
3. Подавлено фотодыхание
4. Высокая продуктивность
5. Приспособлены к обитанию в жарких, засушливых условиях и при засолении



Рисунок 3.19. Обобщение путей C-4 фотосинтеза

Если мы рассмотрим концентрацию углекислого газа, при которой могут жить растения C-3 фотосинтеза, то можно поставить следующий эксперимент. Поддерживать углекислый газ на определённых уровнях и измерять его фиксацию. При нулевой

концентрации растение может только дышать и выделять углекислый газ. Если дать хорошую концентрацию, то будет положительная фиксация (и в какой-то момент кривая пересечёт ось): **суммарное поглощение будет равно 0** (выделение и поглощение сбалансированы). Если мы посмотрим на растения С-4 фотосинтеза, то у них фотосинтез гораздо более резко растёт, соответственно, мы видим выход на плато. Точки, где график пересекает ось концентрации углекислого газа, называются **углекислотными компенсационными пунктами** (у С-3 растений в 5-10 раз больше).

Эволюция С-4 фотосинтеза

Эволюция С-4 фотосинтеза связана с понижением концентрации углекислого газа. Это благоприятствует **фотодыханию**: поглощается кислород, и *надо как-то уберечь углекислый газ* от улетучивания в атмосферу. Для этого растение начинает заниматься так называемым С-2 циклом (Рис. 3.20.). Это фотодыхание, в результате которого получается С-2 продукт. Он трансаминируется в глицин, однако, он отправляется в обкладку, где ближе к центру жилок стоят *митохондрии*, у которых есть **глицин-дегидрогеназный комплекс**. Он выделяет углекислый газ, и хлоропласты могут обогатиться им. Получается, что начало фотодыхания происходит с поглощением кислорода в клетках мезофилла, которые объединяются по углекислому газу, выделяемому по середине. **Серин** возвращается обратно, превращается в **фосфоглицериновую кислоту**, которую отдают хлоропластам мезофилла.

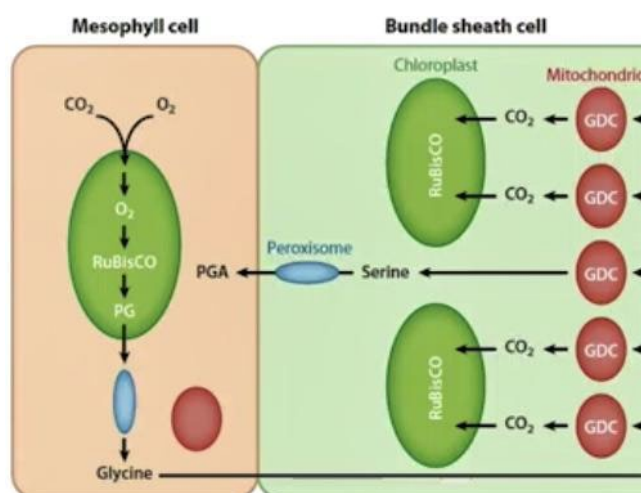


Рисунок 3.20. С-2 цикл

Оказывается, что С-4 цикл сопряжён со множеством разных изменений. В частности, возникла *прото-Кранц-анатомия*. Отправка части продуктов внутрь и возникновение С-2 цикла сопряжено с увеличением размеров клетки обкладки. Дальше идёт *честный С-2 цикл*, когда полностью из митохондрий в клетках мезофилла *исчезает глицин-декарбоксилазный комплекс*, и мы видим, что митохондрии собраны рядом с проводящим пучком (очень глубоко внутри листа). Выделяется углекислый газ, который

подхватывается хлоропластами здесь же, и частично продукт возвращается в клетку мезофилла. Далее происходит *обеднение RubisCO клеток мезофилла. Фотодыхание снижается* за счёт того, что фермент присутствует в незначительном количестве. Возникает С-3 цикл, активируется *ФЕП-карбоксилаза в клетках мезофилла*. Наконец, финальный вариант – *RubisCO полностью отключается в клетках мезофилла, сосредотачиваясь полностью в клетках обкладки, и фотодыхание подавлено (С-2 цикл незначителен)*.

Если посмотреть, какими *изменениями* сопровождается **переход С-3 на С-4**, то можно увидеть, что здесь есть много разных вариантов (Рис. 3.21.). В связи с этим становится понятно, что *сделать из С-3 растение С-4 растение* (пусть даже генно-инженерными способами) *очень сложно*. Необходимо *специализировать ферменты, увеличить клетки обкладки и плотность жилок* (не до конца изученные процессы), *изменить чувствительность устьиц к углекислому газу*, и так далее.

Эволюция С-4					
Признак	С-3	Переходный Тип I	Переходный Тип II	С-4 like	С-4
Увеличенные клетки обкладки	нет	есть	есть	есть	есть
Фотодыхательный цикл концентрирования CO ₂	нет	есть	есть	есть	есть
Увеличение активности ФЕП-карбоксилазы	нет	нет	есть	есть	есть
Активный С-4 цикл	нет	нет	нет	есть	есть
RubisCO в мезофилле	есть	есть	есть	есть	нет
Увеличение плотности жилок	нет	увелич.	увелич.	Сильно увел.	Сильно увел.
Увеличение эффективности водного обмена	нет	нет	нет	увел.	увел.
Устьичная регуляция CO ₂ внутри листа	нет	нет	нет	есть	увел.

Рисунок 3.21. Переход С-3 на С-4 фотосинтез

Вернёмся к разнообразию климата. Есть *климат влажный*, есть *климат с сиейстой*, и, наконец, есть климат, когда днём экстремально жарко и сухо. Там *устьица растений открываются в ночное время*. Некоторые пустынные растения не просто закрывают устьица, но и *складывают листовые пластины ребром к солнцу*, и даже ветки стараются отодвинуть в другую сторону. Так же и люди в таких условиях днём спят в юртах, а перемещаются в тёмное время суток (активность сосредоточена на ночных часах). В таких условиях фотосинтез должен как-то адаптироваться, чтобы *поглощать углекислый газ в ночные часы*. Иногда нет возможности открыть устьица даже ночью. Тогда *растение внутрь себя, в межклетники «выдыхает» углекислый газ*,

перификсирует его в виде органики и запускает процесс фотосинтеза в дневное время суток. Такие адаптации фотосинтеза характерны для *растений пустынь*. А *растения, живущие на солончаках*, сталкиваются с другой проблемой – засолённость воды. Поглощение и испарение солёной воды приводит к *накоплению соли в организме*. Соль неблагоприятна для жизни растительной клетки, поэтому такие *растения открывают устьица только в ночное время* для того, чтобы *испарение снизилось*, и накопление соли происходило медленнее. Казалось бы, в тропических лесах дожди бывают каждый день, и можно открывать устьица всё время. Однако, в частности, *орхидеи* сталкиваются с низкой влажностью субстрата (эпифиты, наскальные растения). Они живут на коре деревьев, а кора быстро намокает и быстро сохнет. Поэтому у орхидеи есть *довольно мало времени на поглощение влаги*. Многие *эпифитные растения* переходят на **САМ-метаболизм**. Наконец, *растения, живущие на каменистой или пересыхающей почве*, тоже сталкиваются с такой проблемой.

САМ-метаболизм назван в честь семейства *толстянковых* (Crassulaceae Acid Metabolism). Здесь происходит *временное разделение фиксации CO₂ ФЕП-карбоксилазой и цикла Кальвина*. ФЕП-карбоксилаза работает *ночью*, а цикл Кальвина – *днём*. Впервые это явление наблюдал военный врач *Б. Хейн*, который долгое время жил в Индии. Он брал лист растения семейства толстянковых, жевал его и записывал ощущения. Дальше он переехал в Британию и написал в Королевское общество письмо, в котором указал, что с утра листья *бриофиллума* столь же *кислы*, как щавель. Однако, в течение дня они становятся *пресными*. К концу дня листья приобретают *горьковатый* привкус. Ночью, по-видимому, происходит фиксация газа, из-за чего накапливаются кислоты, которые под действием света разлагаются.

Ночью (согласно биологическим часам) устьица открываются, и САМ-растения запускают некий процесс. **ФЕП-карбоксилаза** производит **уксусную кислоту**, которая *восстанавливается* и отправляется в *вакуоль*. Нужно сказать, что у многих растений очень *крупные вакуоли*. Это способствует *накоплению большого количества малата и воды*. Дальше в предутренние часы ферменты выключаются, устьица закрываются, и понижаются концентрации основных участников реакции (за исключением малала, который накопился за ночь). **Малат** в течение дня выходит из вакуоли в *хлоропласт*. Здесь он декарбоксилируется **НАДФ-зависимой МДГ**, с выделением **углекислого газа** и образованием **пирувата**. Из него можно сделать *сахар* (и накопить *крахмал*), а углекислый газ уходит в *цикл Кальвина*. Такой путь метаболизма характерен, например, для семейства *кактусовых*.

Если мы посмотрим, в каких семействах возник САМ-метаболизм, то увидим, что многие неродственные растения параллельно, в процессе эволюции, перешли к нему, используя *разные варианты дневного декарбоксилирования* (в зависимости от таксонов). Накопление яблочной кислоты в вакуоли стартует с открытием устьиц, и малат

накапливается до определённого уровня. Он начинает выходить обратно в цитоплазму, ингибируя ФЕП-карбоксилазу, которая перестаёт поглощать углекислый газ. Когда всходит солнце, малат идёт на убыль, и часам к двум дня *малат исчерпывается*, и остаток дня *растение гоняет световую фазу фотосинтеза «вхолостую»*.

Лекция 4. Углеводы. Часть третья.

Растения с САМ-метаболизмом

Одно из растений с САМ-метаболизмом, которое имеет *промышленное значение* – это *голубая агава*. Она обитает в Южной и Центральной Америке, преимущественно в горных регионах. Это растение используется в первую очередь для производства *алкогольных напитков*. Нужно сказать, что *агава цветёт один раз в жизни*, а в дальнейшем розетка погибает, и рассеиваются семена. Для того, чтобы почтить богиню плодородию *Майягуэль*, индейцы срезали веточки, подставляли сосуды и собирали сладкую жидкость, которая сбраживалась и задействовалась в *ритуальных целях*. У ацтеков действовал очень суровый закон, который запрещал испытание напитка из агавы до 70 лет. Хотя понятно, что крепость напитка составляла не больше 10-12 градусов. Всё очень поменялось, когда на континент прибыли испанцы, которые поняли, что *жидкость агавы можно дистиллировать* и получать *более крепкие напитки*. В Мексике несколько штатов сейчас имеют право производить подлинную текилу.

Период **уборки урожая** подразумевает удаление *жёстких листьев*, которые находят применение в качестве *текстильного материала*: из них вырабатывают нить, которую добавляют в джинсовое волокно (около 5%). Для текилы – это отходное производство, а то, что необходимо собрать – **пинья** («шишка» по-испански, очищенный от листьев стебель агавы). Далее продукт отвозят на фабрику, и начинается процесс ферментации и дистилляции. Далее **текилу** могут разливать сразу («серебряная» текила), а могут хранить в бочках (более ценная). Есть также другие варианты напитков, в частности, *мескаль*, для которого сбраживается масса кактуса.

Отчего же такая особенность, что растение отдаёт все свои ресурсы на образование одного единственного соцветия? У агавы есть близкий родственник *юкка*, которая *цветёт многократно*. Дело в том, что в процессе эволюции в период расхождения родов агава и юкка выбрали разные стратегии опыления. Агава сделала ставку на *летучих мышей*. Юкка избрала опылителем *юкковую моль*, которая является её вредителем. Юкка производит *очень много цветков с большим количеством завязей* так, что моль выедает часть семян, а другой части хватает для размножения растения. Ресурсов при этом тратится не очень много, поэтому *юкка может многократно цвести*

в течение жизни. Агаву тоже можно выращивать много лет, благодаря тому, что *развивающееся соцветие регулярно выламывают* (предотвращая цветение агавы).

Таким образом, мы познакомились с тремя типами метаболизма (Рис. 11.1.). Это типичный для цикла Кальвина **С-3 метаболизм**, который проходит днём в клетках мезофилла. У растений с **С-4 метаболизмом** внутри листа есть два типа клеток, осуществляющих соответственно двойную фиксацию и декарбоксилирование углекислого газа. Наконец, у растений с **САМ-метаболизмом** в одной и той же клетке ночью происходит первичная фиксация, а днём декарбоксилируется углекислый газ, попадая в цикл Кальвина. Стоит отметить, что эти три типа совершенно отличаются по расходам воды. **Транспирационный коэффициент** для С-3 составляет 400-1000, для С-4 – 150-350, для САМ – около 50. За экономичность САМ-растению приходится платить низкой скоростью роста.

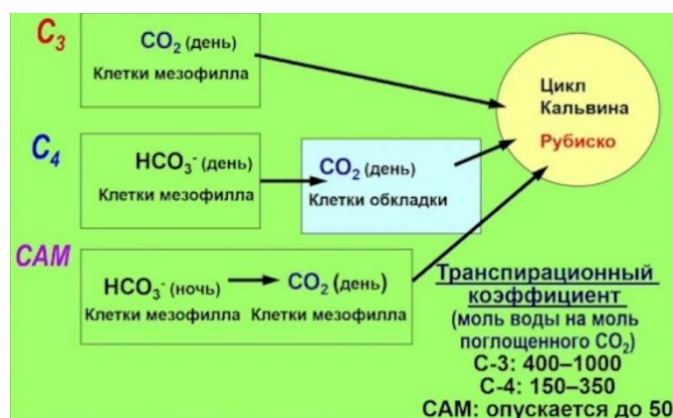


Рисунок 4.1. Схема ассимиляции CO₂ у растений с разным типом ФС

Пластичность фотосинтеза

В своё время мы на кафедре физиологии растений тоже изучали САМ-растения. Оказалось, что характерное для толстянковых изменение вкуса в течение дня в случае *каланхоэ* не происходило. Дело в том, что САМ-растения бывают **факультативными** (забывают о САМ-метаболизме, попадая в удобные условия) и **облигатными**. Одно из самых известных факультативных САМ-растений – это «*хрустальная трава*» (*mesembryanthemum crystallinum*). Оно очень не любит соль, и при поливе раствором NaCl быстро теряет корни. Это служит сигналом для того, что нужно срочно зацвести и готовить семена (и экономить воду), и происходит перестройка фотосинтеза на САМ-метаболизм.

Оказывается, что *разные части растения могут по-разному адаптироваться к засухе*. Например, есть растения, которые образуют крупные листовые пластинки, но к фотосинтезу способен и стебель. Тогда может возникнуть ситуация, что анатомия листа предполагает либо С-3, либо С-4 фотосинтез. В случае засухи растение избавляется от

листьев, а стебель начинает переходить на *CAM-метаболизм*. Пожалуй, самый необычный пример – растение *climacoptera crassa* (семейства маревых) – обитатель солончаков Средней Азии (Рис. 4.2.). На ней были произведены исследования, которые показали, что ранневесенние листья быстро наращивают объём (соответствует динамике *C-3 растений*). Когда в начале сезона воды достаточно, углекислый газ фиксируется во внутренней хлоренхиме. Однако, по мере усиления засухи происходит *подключение C-4 фотосинтеза* с первичной фиксацией углекислого газа во внешней хлоренхиме. Когда влаги становится ещё меньше, растение переключается в *чистый C-4 режим*. Во время суровой засухи добавляется *CAM-метаболизм*. Устьица растения бывают открыты круглосуточно (фиксируется углекислый газ). Скорость роста листа при этом сильно падает, но такое растение может расти в целом гораздо быстрее за счёт сочетания разных типов метаболизма (развивая *несколько разных генераций листьев*).

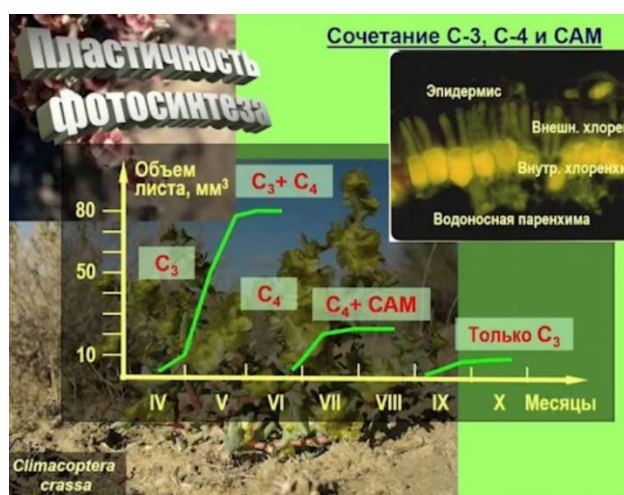


Рисунок 4.2. Сочетание C-3, C-4 и CAM-метаболизма

Оказывается, что и кукуруза (хотя и считается облигатным C-4 растением) может переходить на *фиксацию по C-3-механизму* (Рис. 4.3.). Это случается тогда, когда растение подкармливают избытком *аммония*, который из-за своей токсичности требует скорой переработки в аминокислоты. Поэтому клетки мезофилла фиксируют углекислый газ, но дальше щавелево-уксусная кислота переаминируется в аспартат (для этого используется как раз аммоний). Для того, чтобы фотосинтезировать, углекислому газу придётся преодолеть слой мезофилла и попасть непосредственно к RubisCO. Такое растение более *требовательно к воде*, чем то, которое имеет другие *источники азота*. Соответственно, меняется структура хлоропластов, *C-4 фотосинтез размыкается*, и часть листа переходит в *C-3-режим*. Оказывается, также, что и тип декарбоксилирования (и обменные продукты) тоже сильно зависят от азотного обмена. Например, растение *амаранта*, которое *в середине своего развития* обменивает аспартат на аланин, *к концу развития* отдаёт весь азот семенам (и фотосинтез переходит к обмену малата на пировиноградную кислоту).

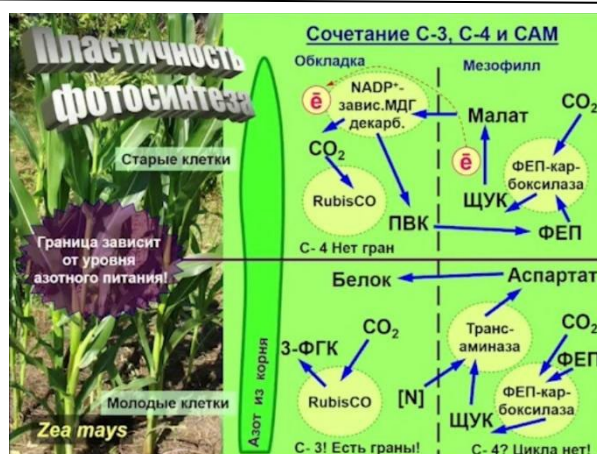


Рисунок 4.3. Влияние азотного обмена на механизм фотосинтеза

Наконец, существуют растения, обитающие в прибрежных зонах и время от времени испытывающие затопление. В частности, растение *lobelia* развивает надводные листья, покрытые плотной кутикулой. Она замедляет газообмен, и при затоплении прямо забрать углекислый газ из воды уже не получается. Тогда организуется особый цикл, когда часть сахаров отправляется в корень, превращаются в ФЕП, происходит карбоксилирование, и яблочная кислота отправляется обратно в лист для того, чтобы декарбоксилироваться и поступить в цикл Кальвина. Это также может быть аспартат (в зависимости от насыщения азотом). Таким образом, гетеротрофный орган (корень) помогает листу фиксировать углекислый газ (Рис. 4.4.). Даже у С-3 растений эта фиксация частично развита. Наконец, если под корень закладывать органические удобрения, то происходит интенсивное дыхание бактерий в почве, и корень будет захватывать углекислый газ из почвы. Всё это с разных сторон иллюстрирует **пластичность фотосинтеза**, который подстраивается под внешние условия и источники углекислого газа.

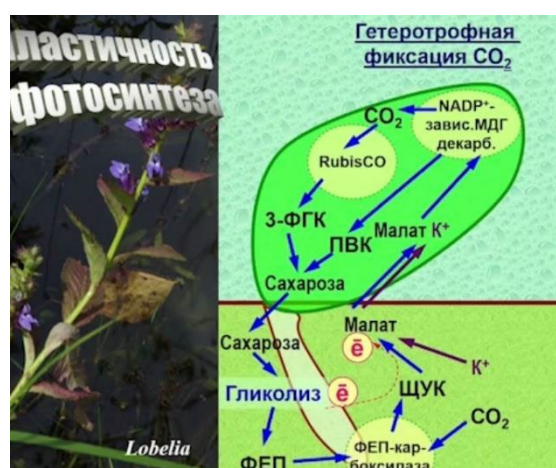


Рисунок 4.4. Гетеротрофная фиксация CO₂

Необычный вариант САМ-метаболизма был обнаружен у *полушников* – растений, живущих в водоёмах на разной глубине (полуводный или водный образ жизни). Эти растения изучал Дж. Кили в Мексике, где лужи обладают *высокой кислотностью* и днём хорошо прогреваются (растворимость газов падает). Исследователь занимался не фотосинтезом, а экологическим предположением, что растение в таких условиях испытывает кислородный стресс (переходя на альтернативные типы дыхания). Оказалось, что с дыханием всё в порядке, а содержание **яблочной кислоты** резко меняется: *ночью возрастает, а в течение дня падает*. Поэтому ночью растение накапливает **малат**. Кили послал статью в журнал *Nature*, где ему ответили, что САМ-метаболизма у водных растений не бывает. Ещё несколько журналов не приняли его результаты, и в 81-м году «Американский журнал ботаники» решился опубликовать его статью. 20 лет спустя журнал *Science* опубликовал обзор, в котором признавалось открытие Кили. Он продолжил исследования на других схожих растениях и выдвинул предположение, что через САМ-метаболизм растения вышли на сушу. Здесь есть, однако, разница с *пустынными растениями*, у которых ФЕП-карбоксилаза обязательно выключается в течение дня. У *водных растений* фиксация углекислого газа происходит и в течение дневного времени (фермент работает постоянно).

Транспорт фотоассимилятов

Итак, в процессе фотосинтеза произошёл синтез углеводов (фотоассимиляты), которые необходимо направить в другие части растения. Можно сказать, что в этом плане у растений есть **органы-доноры** и **органы-акцепторы**. Иногда они разнесены достаточно далеко, а иногда находятся очень близко. Например, у *пшеницы* есть **флаговый лист** (сразу под соцветием), и *сахара*, которые синтезировались в нём, направляются на формирование урожая. Уже следующий лист отдаёт свои сахара вниз в соломину, и они идут на *построения тела растения*. Здесь важным показателем является **распределение фотоассимилятов** как *соотношение урожая и ненужного отхода* соломы. Если отрезать флаговый лист или укоротить его, урожай резко падает (несмотря на то, что остальные листья продолжают фотосинтез). Другой пример – *хурма*, имеющая плод с *большими зелёными чашелистиками*. Если их повредить, то ягода набирает гораздо меньший объём. Более того, важен и фотосинтез в самих плодах. Так, если затемнить полностью *листья томата*, то развитие плода останавливается на 20% потенциальной массы. Таким образом, у растений заранее размечены органы-доноры и органы акцепторы фотоассимилятов.

Транспорт начинается с того, что **хлоропласт** должен поделиться с цитозолем некоторыми продуктами, которые бывают достаточно стандартными (Рис. 4.5.). С одной стороны, на мембране у хлоропласта есть *транслокатор*, обменивающий *фосфат* на *тризофосфаты*. У C-3 хлоропластов это фосфоглицериновый альдегид и фосфоглицериновая кислота, а список веществ, которые проходят через транслокатор у

C-4 растений расширяется *ФЕП*, кислотами и другими *триозофосфатами*. Если это ночной хлоропласт, то появляются дополнительные возможности экспортировать оттуда *гексозу*. При этом в цитоплазме происходит **глюконеогенез** (Рис. 4.6.). Его продукт, **сахароза**, должна либо *накопиться в вакуоли* (и её концентрация в цитозоле снижается), либо *экспортироваться в другие клетки*. Поэтому основная проблема заключается не в синтезе необходимых веществ, а в их правильно организованном транспорте.

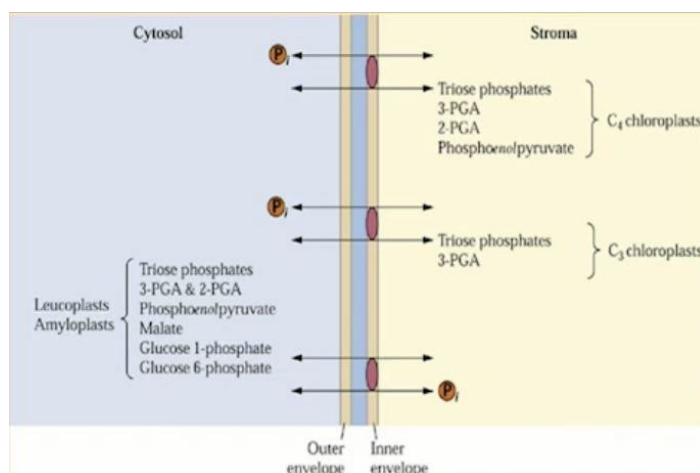


Рисунок 4.5. Транспорт продуктов фотосинтеза через хлоропластовую мембрану

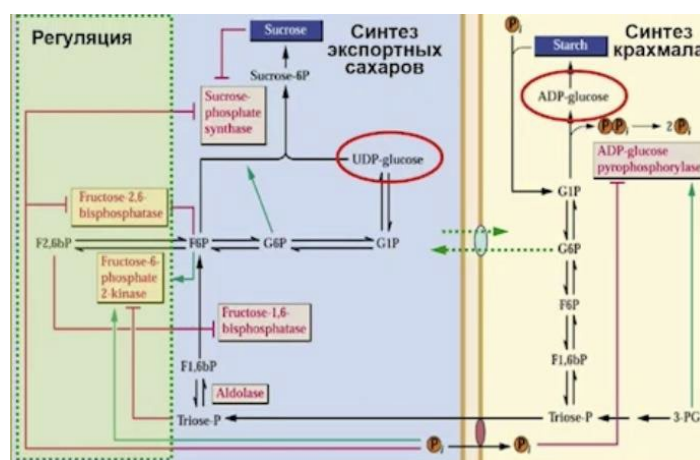


Рисунок 4.6. Образование крахмала в пластидах и сахарозы в цитозоле

Нужно сказать, что пластиды используют **АДФ-глюкозу** для того, чтобы активировать сахара и строить полимерные звенья. Цитозоль использует для активации **УДФ-глюкозу** (а также разные другие сахара). Далее необходимо произвести так называемую **загрузку флоэмы** (Рис. 4.7.). Каждая *жилка листа* пролегает в конкретном месте, и *окружающие её клетки* должны *передать* в неё свои *продукты фотосинтеза*. Сахароза, нарабатываемая в *зелёных клетках*, должна поступить в *клетки-спутницы*, которые перемещают её в общий поток флоэмы для осуществления *транспорта*. Далее

происходит **разгрузка флоэмы** – обратный процесс. Один из интересных вопросов – *насколько проницаемы плазмодесмы клеток-спутниц и флоэмных элементов*. Это изучается с помощью **полимеров-декстранов**, к которым прикрепляют *метку*, а дальше впрыскивают в ситовидный элемент, смотря насколько быстро распространяется краска в ту или иную сторону.

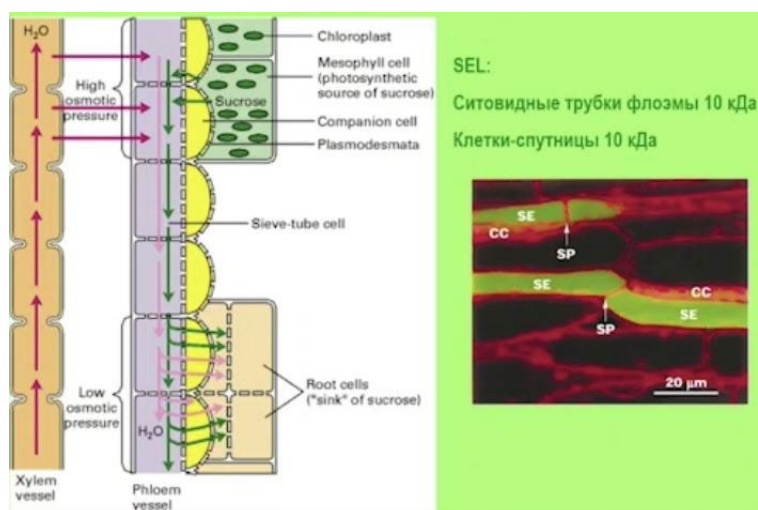


Рисунок 4.7. Загрузка и разгрузка флоэмы

Для того, чтобы сахар пошёл против *градиента концентрации* (во флоэме она достаточно высока, по сравнению с листом), необходимо, чтобы *клетка-спутница осуществила работу по концентрации сахаров*. Во-первых, эти клетки *гораздо крупнее*, чем во флоэме. Кроме того, оказывается, что в них *очень много митохондрий*. Явлением заинтересовались, и в 80-е годы было проведено исследование в *лаборатории Гамалеи*: клетку резали на разных уровнях и составляли объёмную реконструкцию для того, чтобы понять пространственную организацию митохондрий. Оказалось, что они образуют *единую сеть (хондриом)*, и такая же структура наблюдается в *клетках сердечной мышцы*. Сердечная мышца проводит кровь по организму, и ей требуется *очень много энергии*. Для того, чтобы **привести в движение соки растения во флоэме**, нужно не меньше энергии.

Апопластическая и симпластическая загрузка флоэмы – это два физиологических варианта, каждый из которых имеет свои достоинства и недостатки. Дело в том, что растение может использовать два пути для собирания продуктов фотосинтеза в проводящую систему:

1. Гетеробарический лист:

- 1) *Разгрузка ксилемы по апопласту*
- 2) *Загрузка флоэмы по симпласту*

2. Изобарический лист:

- 1) Разгрузка ксилемы по симпласту
- 2) Загрузка флоэмы по апопласту

В первом варианте *по ксилеме приходит раствор*, который распределяется по межклетникам (по **апопласту**), который выполняет функцию разгрузки. Продукты фотосинтеза можно собирать от клетки к клетке, не выпуская их в *апопласт*. В конце концов, сахара собираются в *клетках-спутницах* и дальше в *ситовидных элементах*. Оказывается, что если *клетка находится очень далеко* от проводящего элемента, то *концентрация сахаров в ней сравнительно невысокая*. Затем она передаёт их соседу, который увеличивает концентрацию, и так далее. Такая ситуация обуславливает разницу осмотического давления в разных частях листа, поэтому лист называется **гетеробарическим**.

Второй вариант реализуется, когда *раствор приходит по ксилеме* в окружающие *крупные клетки*. Они не впитывают воду, а занимаются *пиноцитозом*. Таким образом, *разгрузка ксилемы идёт внутрь клеток (по симпласту)*, и вещества распределяются дальше между остальными клетками листа. Сахар собирается во внешнем пространстве: каждая синтезирующая клетка выдаёт сахар в наружный раствор, а *клетка-спутница* подбирает его и передаёт во *флоэму*. Таким образом, *загрузка флоэмы* осуществляется через **апопласт**. *Концентрация сахара при этом везде одинаковая*, следовательно, *давление не различается*, поэтому лист называется **изобарическим**.

Для того, чтобы исследовать, что течёт по флоэме, используют так называемую **афидную методику**. *Тля* в силу особенностей питания *протыкает наружные ткани*, стараясь присосаться к ситовидному элементу. Тля перерабатывает сахара, а избыток их выдаётся наружу в виде медвяной росы. Был придуман вариант, когда тлю отрезают от хоботка, на который можно надеть очень тонкую трубку и собрать то, что течёт по флоэме. Этой методикой удалось установить, что *в разных частях стебля потоки направлены к разным органам*. Более того, были эксперименты, когда пробовали перекинуть содержимое одного ситовидного элемента в другой.

Что же удалось установить с помощью афидной методики? Оказалось, что преимущественный компонент флоэмного сока – это **сахара** (10-30%) в виде вязкого раствора (Рис. 4.8.). Кроме того, можно увидеть, что здесь достаточно много **аминокислот**, хотя в ксилеме их значительно меньше. Неорганические соли поднимаются по ксилеме вверх и опускаются по флоэме вниз. Главную роль здесь играет **калий**, при нехватке которого *движение потока замедляется*. **Осмотическое давление** в ситовидных элементах *флоэмы* может достигать 3 МПа (нужна особо прочная клеточная стенка), в то время как в *ксилеме* оно обычно не превышает 0,2 МПа. Наконец, **pH флоэмы** обычно достигает 8 (ближе к щелочи), а *ксилемы* – 5,5 (скорее

кислая среда). Перепад рН (протонного градиента) может обеспечить и *поддерживать высокую концентрацию* веществ, перемещающихся по флоэме вниз.



Рисунок 4.8. Строение флоэмы и состав флоэмного и ксилемного экссудата

Дальше всё зависит от конкретного варианта загрузки флоэмы. В частности, при симпластическом варианте (Рис. 4.9.) для получения большего количества сахаров, не выходя за пределы клеток развиваются *крупные плазмодесменные поля*. А клетка-спутница имеет *толстую стенку* (в условиях повышенного осмотического давления). Наконец, развит *хондриом*, и есть *специфические ферменты клеток-спутниц*, отсутствующие в окружающих клетках мезофилла. Соответственно, в этом варианте из клетки в клетку поступают растворы в форме **везикул**, и *основную энергию* клетка тратит на везикулярный транспорт.



Рисунок 4.9. Симпластическая загрузка флоэмы

Оказывается, что по флоэме течёт смесь самых разных фотоассимилятов. Они представляют собой в большей части сахара из семейства раффиноз (Рис. 4.10.).

Раффиноза построена по следующему принципу: есть *сахарозная часть*, к которой присоединён *остаток галактозы*. Впервые она была выведена из *сахарной свёклы* в 1876 году. Тогда свёкла приобретает промышленную популярность, и рафинад получается путём *кристаллизации сахарозы*. Оказалось, что есть и другие представители этой группы. В частности, из *частеца* был выделен сахар, который назвали **стахиоза** (присоединены 2 молекулы галактозы – тетрасахарид). Из *verbascum thapsus* была выделена **вербаскоза** (3 молекулы галактозы). Есть в этом списке и сахара более высоких порядков.



Рисунок 4.10. Транспортные формы сахаров

Любопытно, что сахара группы раффиноз не перевариваются в человеческом организме, поскольку *нет соответствующих ферментов*, которые способны отделить галактозы от сахарозы. Соответственно только на этапе *толстого кишечника* они становятся добычей микрофлоры с *выделением газов*. Поэтому за содержанием раффиноз в пище необходимо следить. С другой стороны, раффинозы иногда используются как *подсластители*. Наконец, *растворы раффиноз* обладают хорошими *водоудерживающими свойствами*, поэтому их используют в *косметической промышленности* (средства ухода за кожей). Образуются раффинозы следующим образом: в зелёной клетке мезофилла образуется **сахароза** и ещё один сахар (**галактоза**), соединённый со спиртом (инозитом). Галактоза с инозитом называется **галактинолом**. Он с сахарозой поступает в *клетку-спутницу*, и галактоза переходит на сахар с образованием **раффинозы**, а инозит уплывает обратно в клетку мезофилла. Селективный барьер между *мезофиллом* и *клеткой-спутницей* пропускает *очень мелкие молекулы*, а барьер между *клетками-спутницами* и *ситовидным элементом* – пропускает *более крупные молекулы*. Низкомолекулярные сахара легко проходят через плазмодесмы, и, крупнее, не могут вернуться сквозь эти же «ворота» обратно, поэтому идут дальше (Рис. 4.11.).



Рисунок 4.11. Роль промежуточных клеток в симпластической загрузке флоэмы: «полимеризационная модель».

Соответственно, кроме продуктов фотосинтеза, сюда поступает смесь разнообразных *аминокислот*, которые также плывут по ситовидному элементу. Некоторые семейства имеют свои особенности. Например, *семейство розоцветных* добавляет в систему жидкости **сорбит**, использующийся как транспортный агент (30-40%). Мы видим графическое представление синтеза *раффинозы*, *стахиозы* и разные *селективные барьеры* (Рис. 4.12.). Кроме ловушки для сахаров, это решает ещё и осмотические проблемы. Дело в том, что *раствор моносахаридов* и *раствор тетрасахаридов* обладают разным осмотическим давлением (при синтезе падает). Таким образом, можно загрузить флоэму ещё сильнее без риска повышения давления.

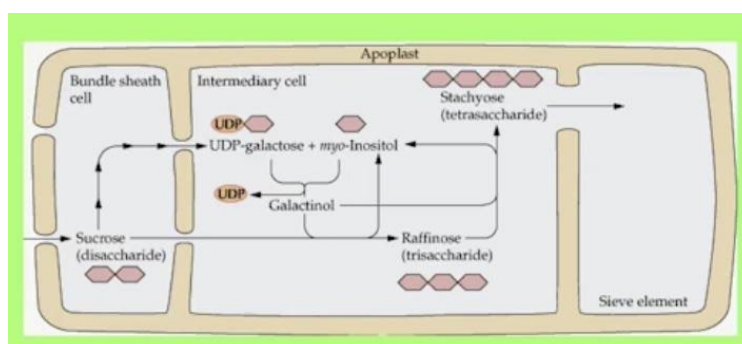


Рисунок 4.12. Селективные барьеры при синтезе полисахаридов

При **апопластической загрузке** все клетки выдают сахарозу *наружу*, и нужно поглощать сахар из *внешней среды*. Для увеличения площади поглощения *мембрана* становится *складчатой*, а *клеточная стенка* – *толстой*. Основная трата энергии в данном случае – транспорт через мембрану протонов, для того, чтобы потом забрать вместе с протонами сахарозу. Чем более *щелочная среда* в клетках, тем *больше градиент протонов* (следовательно, больше сахарозы можно собрать). Сахароза фильтруется дважды: *первый раз*, когда выходит из клеток мезофилла в окружающий апопласт (через мембрану), а *второй раз*, через сахарозно-протонный переносчик, который закачивает сахар внутрь клеток.



Рисунок 4.13. Апопластическая загрузка флоэмы

Что же влияет на то, какой вариант загрузки использует растение? С одной стороны, всё очень зависит от жизненной формы. В целом, в большинстве случаев **апопластическая загрузка** характерна для *трав*, а **симпластическая загрузка** – для *деревьев* и *кустарников*. Но есть и исключения. Например, *семейство губоцветных* или *семейство тыквенных* (которые когда-то начинали свою жизнь в тропической зоне в форме кустарников и деревьев).

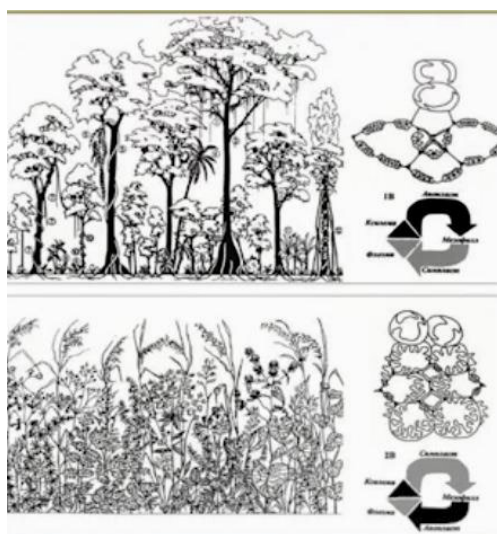


Рисунок 4.14. Апопластическая и симпластическая загрузка у растений

Второй фактор – это **температура** и **увлажнение**. Дело в том, что растения с **симпластической загрузкой** очень страдают от температур около $+4$ градусов (перемещение по плазмодесмам закрывается). Поэтому при продвижении в *тундровые* и *арктические* районы приходится использовать *мембрану* для транспорта. А в *жарких* и *влажных* условиях тропических лесов будут *симпластические варианты* загрузки. В

условиях *недостаточной влажности* многие С-4 и САМ растения также переходят на *апопластический вариант*. Здесь нужно вспомнить, что бывают разные взаимоотношения между клетками. Например, мезофилл должен быть связан с обкладкой плазмодесмами. С другой стороны, ситовидный элемент должен быть связан с клеткой-спутницей. Контакт клеток обкладки и клеток-спутниц может быть разным: через плазмодесмы, или апопластический.



Рисунок 4.15. Температурный фактор загрузки

Наконец, после того, как осуществился транспорт, флоэма должна разгрузиться. Мы видим пример разгрузки в *созревающем винограде* (Рис. 4.16.). На *раннем этапе* ягода растёт, соответственно, она должна получать *сахара для роста, энергии и запасаения*. Сахарозный транспортёр отдаёт сахарозу, которая частично попадает в вакуоль, где превращается в *глюкозу и фруктозу*. Кроме того, идёт *активное использование малата для дыхания*, которое даёт *энергию*, идущую на *рост*. Рост осуществляется за счёт того, что *вода попадает в клетку ягоды*, и эта клетка начинает расти при увеличении вакуоли. На *позднем созревании* необходимо больше сахара, и для этого начинает работать *протонная помпа*, и сахароза забирается снаружи вовнутрь, усиливая *накопление*. Наконец, полностью *созревшая ягода* перекрывает поток воды и сахарозы, и начинается частичная потеря воды («заизюмливание»).



Рисунок 4.16. Разгрузка флоэмы в созревающих ягодах винограда

Ягода винограда является запасником сахаров для людей. Для себя же виноград запасает совершенно другие вещи. В частности, запасается *крахмал* в пластидах (амилопластах). Однако, сахара могут накапливаться также и в *вакуолях* в виде **полифруктанов**. Самый известный из них – **инулин**, который содержится в клубнях *топинамбура* (также в клубнях других *сложноцветных*). С одной стороны, считается, что *инулин состоит из фруктозы*. Однако, в человеческом организме *нет ферментов, расщепляющих энулин*, поэтому он достанется микрофлоре толстого кишечника. Наконец, инулин находит применение в качестве *косметического средства*, обладающее *увлажняющими и водоудерживающими свойствами*.

Синтез полифруктанов идёт примерно так же, как и синтез раффиноз. Затравкой служит обычно сама **сахароза**, к которой в разных местах присоединяется **фруктоза**. Мы видим растущую цепь **фруктана** (к которой привешивается *дополнительная фруктоза, с освобождением глюкозы*). Дальше она превращается в **АДФ-глюкозу**, подхватывает вторую молекулу фруктозы, с сахарозы снимается ещё одна фруктоза, и фруктан удлиняется ещё на одну единицу (Рис. 4.17.). Соответственно, здесь работает некая *группа ферментов*, которая ответственна за *удлинение цепочки*. Когда необходимо использовать полифруктаны, растение вырабатывает *иные ферменты*, которые осуществляют *обратную реакцию*: по одной фруктозе цепь фруктана укорачивается до исходной сахарозы.

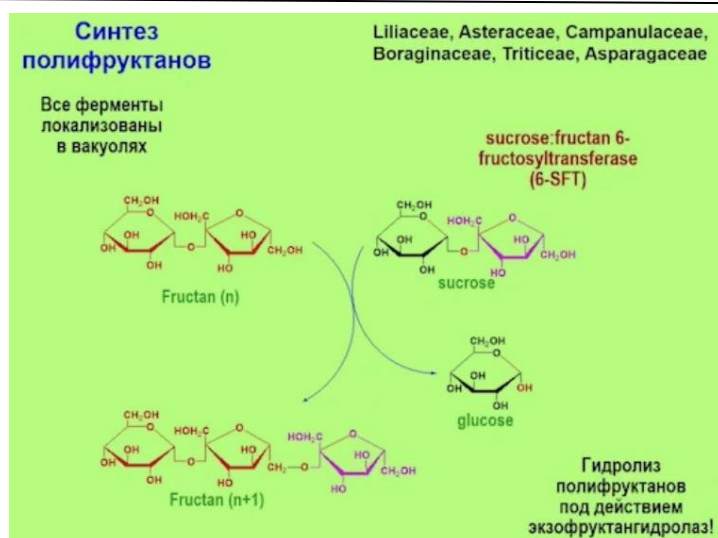


Рисунок 4.17. Синтез полифруктанов

В зависимости от того, куда будет присоединена фруктоза, фруктаны делятся на ряд групп. У всех из них исходным компонентом является **сахароза**. Можно прикреплять фруктозу в *б*-м положении, а можно в *з*-м. Кроме того, можно *сажать* фруктозу на глюкозу, а также *ветвить* фруктан с получением различных **бифруктоз**. *Инулин* относится к полифруктанам *кестозного типа*, а есть также вещества, которые накапливают, к примеру, *злаки*, для себя – среди них **граминан**. Могут быть фруктаны *неокестозного* типа, характерные для *семейства лилейных*. Поскольку злаки умеют синтезировать полифруктаны, иногда они используют их в очень специфических целях. Пока зерновка растёт, в ней содержание крахмала невелико. Тем не менее, резерв сахаров создаётся за счёт высокого содержания фруктанов. На начальном этапе развития (7 дней после опыления) активность соответствующих ферментов достаточно высока. Дальше по мере развития она снижается. Зато активируются гидролизующие энзимы, соответственно, фруктаны разбираются. Если *в начале преобладают фруктаны* (мало крахмала), то затем после обмена сахарами, *содержание крахмала возрастает* (фруктанов мало). Оказывается, что в начале наблюдается **высокая степень полимеризации** (до 35 остатков фруктана), которая в дальнейшем *снижается* (около 10 остатков), а в позднем развитии можно говорить уже только о *сахарозе* и самых коротких фруктанах.

Оказывается, что запас можно сделать не только в *пластидах* (крахмал) и *вакуолях* (полифруктаны), но также и в *клеточных стенках*. Примером служит хурма (если раскрыть её семя, виден *плотный и жёсткий эндосперм* и зародыш), а также финиковая пальма (маленький зародыш в окружении *эндосперма, заполненного полигликанами*). **Гликаны** и **пектины** клеточной стенки могут *гидролизироваться* с образованием **моносахаридов**. Дальше растение способно разрушать эти пектины:

зародыш начинает выделять ферменты, сахара разлагаются и поглощаются клетками и используются для метаболизма.

Углеводы в организме человека

В самом начале цикла, когда мы говорили об **углеводах**, мы сказали, что они составляют основу рациона человека. Действительно, они приносят много энергии, поступая в форме **крахмала**, **сахарозы** и других соединений. Усвоение крахмала начинается уже в *ротовой полости*, и слюнные железы выделяют **амилазы**, которые занимаются разрушением крахмала на обрезки: глюкозу, мальтозу, изомальтозу. Есть поверье, что, *если долго жевать хлеб, он становится сладким*. Это как раз и есть *эффект действия амилаз*. В поговорке про *хлеб да соль* тоже заложен смысл: оказывается, что *амилазы*, вырабатываемые человеком, *активируются хлоридом натрия*, поэтому посоленный хлеб будет лучше обрабатываться. Если мы посмотрим более широкий животный мир, то окажется, что вообще-то не все животные привыкли питаться крахмалом. Например, *в слюне хищников нет амилазы*. Более того, есть народы, которые долго живут в обществе *рыболовов* и *охотников*, а есть те, которые живут в *земледельческом укладе*. Оказывается, у них разное количество генов амилазы, которые обслуживают слюнные железы (у земледельцев количество амилаз на ген гораздо выше).

Что же делать остальным животным, которые не вырабатывают амилазу в составе слюны? Им тоже нужно переработать крахмал, и это происходит за счёт *амилаз*, которые вырабатываются в *поджелудочной железе*: пища, которая попала в желудок, начинает перевариваться с помощью амилаз. Если это *изомальтоза*, то на поверхности клеток тонкого кишечника есть ферменты **изомальтаза** и **сахараза**. Бывают люди, у которых *сахараза генетически повреждена*, тогда сахароза проходит не переваренной в толстый кишечник, где встречается с микрофлорой.

Крахмал, в зависимости от того, *насколько он подвержен действию ферментов*, делится на **доступный** и **резистентный**. Последний устроен так, что к нему *довольно сложно подобраться ферментам*. Одна из причин – это окружение, в котором находится крахмал. Например, *крахмал риса* является более-менее свободным и находится в мелких крахмальных гранулах. А вот *крахмал бобовых* растений дополнительно укрыт мембранами пластиды, и, кроме того, бобовые часто вырабатывают *ингибиторы амилаз*. Такие гранулы оказываются плохо перевариваемыми. Дальше резистентный крахмал попадает в толстый кишечник, где переваривается микрофлорой. Второй вариант резистентного крахмала связан с **амилозой** и **амилопектином**. Амилоза очень *плотно уложена в квазикристаллические слои*, а амилопектин, наоборот, *очень рыхлый*. Если крахмал состоит в основном из амилозы, он переваривается плохо, в силу своей структуры (ферментам трудно добраться). Рыхлая же структура позволяет ферментам добраться во все уголки крахмала (легко переваривается). Самый удивительный продукт, который состоит почти целиком из амилозы – это *фунчоза* («стеклянная лапша»),

которая изготавливается из *семян маша* (бобовые), которые размалывают, и часть гранул заваривают, а из другой части делают массу, которую выдавливают в горячую воду. Поскольку здесь в основном амилоза, полоски не склеиваются друг с другом. Дальше, для обеспечения набухания крахмала, сначала *замораживают нити фунчозы* в холодильнике, а потом *подвергают лиофильной сушке*. Кстати, фунчозу пытаются подделать, используя вместо бобов маша крахмал из кукурузы. Диаметрально противоположный пример – это *крахмал, содержащийся в клубнях маниока*. Этот крахмал сильно *богат амилопектинами*, поэтому каша, приготовленная из маниока, *легко усваивается* и является диетической.

Третья причина, по которой крахмал может стать резистентным: *крахмал*, по мере приготовления, *сначала расходуется по молекулам*, а затем (при охлаждении) *слипается обратно* (образуются протяжённые амилозные участки). Это характерно, например, для картофеля (*горячий картофель гораздо приятнее и лучше усваивается*). Наконец, бывает химическая модификация крахмала, приводящая к его резистентности, осуществляемая в пределах *пищевой промышленности*.

Другие животные, в частности, *травоядные*, способны *переваривать более широкий спектр углеводов*. Самый главный пример – *жвачные животные*, которые переваривают крахмал примерно в том же режиме, что и человек. Процесс начинается в ротовой полости (со слюны), заканчивая тонким кишечником. Но они также могут *переваривать целлюлозу*, за счёт сложно устроенного желудка, когда после пищевода углеводы попадают в так называемый *рубец*. Рубец заселён *специфическими микроорганизмами*, которые способны *расщеплять целлюлозу* до отдельных глюкозных остатков. Корова может *выплёвывать и заново пережёвывать травяную массу* несколько раз, и по итогу она проходит через *складчатую часть желудка*, попадая в *сычуг*, где начинается ферментное выделение. Сюда же можно отнести и стальных жвачных животных (коз, верблюдов, овец и других). Экологи бьют тревогу по поводу поголовья коров, поскольку в рубце также осуществляется *выработка метана*. Корова отчасти вносит свой вклад в процесс изменения климата, выделяя метан.

На самом деле, не только мы, но и растения, хотят переварить свои углеводы. Мы рассмотрим, как мобилизуется крахмал у злаков. Он сосредоточен в *эндосперме*, в его центральной части. Живых клеток здесь нет, и фактически это пространство, плотно набитое крахмальными гранулами, готовое к перевариванию. Крахмалистый эндосперм окружён *алейроновым слоем* – в этой части сосредоточен основной белок семени злаков. Далее следуют *покровные ткани* (семенная кожура, слипшаяся с околоплодником), и к эндосперму плотно прилегает *«щиток» зародыша*. Зародыш очень специализирован (Рис. 4.18.): там есть корневой полюс, корешок, покрытый *колеоризой*, а сверху почка укрыта *колеоптилем*. Щиток впитывает питательные вещества, а кроме того, может посылать сигналы.



Рисунок 4.18. Структура зародыша злаков

Представим себе, что в сухую зерновку начинается *поступление воды*, которая мобилизует синтез *гормона гибберелина*, активная форма которого высвобождается из зародыша и устремляется к *алеяроновому слою*. Там из запасного белка создаются *ферменты, переваривающие крахмал*. **Амилазы** действуют на крахмал, который разлагается на **мальтозу** и **глюкозу** и *впитывается щитком зародыша* (Рис. 4.19.). Один из промышленно важных процессов – это получение *солода*. Это достаточно древний продукт, с которым земледельцы познакомились, поскольку хранили урожай в «урожайных ямах» и глиняных сосудах (старались не допускать попадание воды). Время от времени *запас подмокал*, зерновки начинали расти и приобретали *сладковатый вкус*. Там было достаточно много разных микробов, и перед употреблением *солод варили в воде*. Оказалось, что жидкость достаточно сладкая, и при долгой варке образуется *тёмная карамельная масса*, которая подвергается брожению и используется при изготовлении *пива*. В общем-то, степень перевариваемости зависит от алейронового слоя и от того, насколько сильно зародыш посылает сигналы в форме гибберелина. Даже придумали **специальный метод**, когда зерновки замачивали в растворе *гибберелина*, и *алеяроновый слой начинал выделять амилазу*, даже если зародыш утрачен.



Рисунок 4.19. Мобилизация крахмала у злаков

Если посмотреть, что происходит с солодом дальше, то мы увидим, что его можно прогревать на сковороде для *карамелизации сахаров*. В зависимости от этого, может получиться светлый напиток или тёмный. Марка солода зависит в том числе от степени карамелизации. При этом процессе происходит соединение глюкозы с аминокислотами и белками, которые присутствуют в растительном объекте. Аминогруппа соединяется с кето-группой глюкозы с образованием *основания Шиффа*, и молекулы склеиваются друг с другом. Далее активируется *процесс окисления*, получается *тёмный окрас* и *чёрная густая карамель*. Однако, в некоторых областях производства, наоборот, с карамелизацией приходится бороться. Например, в производстве *чипсов*. Если в картофеле много растворимых сахаров, то при изготовлении чипсов они темнеют и теряют товарный вид. Такие сорта картофеля не подходят для производства чипсов. Для этого используются *сорта, селекционно отобранные по низкому содержанию сахаров*.

Лекция 5. Растения – источники крахмала.

Пищевые злаки

На предыдущих лекциях мы разобрали процесс фотосинтеза и то, как протекает образование углеводов. А сегодня мы поговорим о тех растениях, которые служат источниками углеводов (в частности, самого ценного в нашем питании – **крахмала**) и о том, как человек использует их в пищу. С одной стороны, человечество окружено самыми разнообразными растениями, и **пищевые злаки** – одни из самых важных. *Ячмень, пшеница, рис, кукуруза* – всё это растения, с которыми человечество знакомо очень давно. Плод злаков представляет из себя **зерновку** (Рис. 5.1.) – довольно специализированный тип плода, в котором имеется разделение на *запасающую часть* (крахмалистый эндосперм) и *зародыш*. Почечка и корешок никогда не бывают свободными и одеты сверху двумя колпачками (*колеоптилем* и *колеоризой*). *Щиток* впитывает разные питательные вещества с крахмалистой части и поставляет их зародышу. Снаружи зерновка имеет два сросшихся слоя: *околоплодник* и *семенную кожуру*. На момент созревания зерновки эндосперм состоит из мёртвых клеток, и единственный оставшийся живой слой – это *алеуроновый слой* (в нём сосредоточены запасные белки).

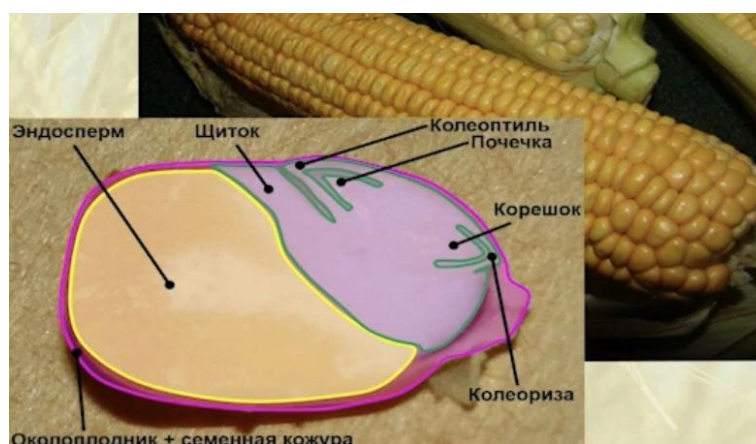


Рисунок 5.1. Строение зерновки

Пищевая ценность разных злаков неодинакова, но если мы посмотрим на их химический состав, то пропорция содержания одних и тех же элементов в них в целом аналогична (Рис. 5.2.). Так, например, **углеводы** составляют более половины общего состава зерновок (до 70%). Лиловые столбики демонстрируют содержание разных **белков**: у каждого растения есть свои запасные белки. Самый известный в современном мире белок – это **глютен** (клейковина, глютенин), который легко получить из *пшеничной муки*. Пшеница может служить источником пищевого заболевания под названием

целиакция (непереносимость пшеничного белка). Непереносимость выявить достаточно сложно. Близкие к глютену белки **секалин** и **гиадин** содержатся во *ржи*. С *овсом* дело обстоит иначе: есть сорта, в которых белки достаточно похожи на глютен, а есть те, в которых они отличаются. А вот *кукуруза*, *рис* и *просо* являются достаточно дальнеродственными пшенице, поэтому их белки безопасны для людей с целиакией. Таким образом, оказывается, что польза и опасность злаков зависят от особенностей конкретного вида.



Рисунок 5.2. Химический состав зерновок

Следующая часть диаграммы – содержание **жиров**. Богаты липидами в первую очередь *кукуруза* (кукурузное масло), *просо* и *овёс*. Поэтому при долгом хранении этих культур зёрна окисляются, приобретая неприятный привкус. Основной состав липидов сосредоточен в зародыше: кукурузное масло получается в основном из них, а в муку попадает незначительное количество липидов. Следует обратить внимание на волокнистость: чем меньше волокон остаётся в муке, тем это более мягкий и нежный продукт. Мы видим, что *пшеница*, *кукуруза* и *рожь* – довольно *мягкие* культуры, а *ячмень*, *перловка* и *просо* – более *грубые* культуры.

Нужно сказать, что *самым древним растением, которое человек использует в пищу*, является, пожалуй, **ячмень**. На стоянках человека 23 тысячи лет назад обнаруживают зернотёрки, на которых присутствуют остатки зёрен дикого ячменя. В культуру он введён порядка 10-17 тысяч лет назад на Ближнем Востоке. Нужно сказать, что в этом же регионе с более широким ареалом растёт *дикий ячмень*, который очень близок ячменю обыкновенному. Для того, чтобы произошла **доместикация**, нужно было отобрать формы с *неломким колосом*. После окультуривания, ячмень начинает двигаться вместе с человеком: быстро достигает Европы, Китая, и быстро культивируется в Старом свете, а с открытием Америки – распространяется и там. У ячменя есть особенность, по

которой его легко опознать: *колоски сидят по три* (зерновка и два стерильных колоска, расположенные по бокам). Эти формы дали начало *двурядному ячменю*. Однако, в процессе селекции были также получены формы с *тремя плодущими колосками – шестирядный ячмень*. Для получения перловой крупы ячмень частично *шлифуют*. Такая крупа напоминает *перлы* (жемчуг). В современном мире также выращивают *голозёрные формы ячменя*, у которых *цветковые чешуи не прирастают к зерновкам*. Перловая крупа находит применение в виде *перловой каши*, а также *солода*. Во втором случае при проращивании зерновой начинается гидролиз крахмала. В какой-то момент этот процесс останавливают, а зерновки вываривают в горячей воде с получением разных марок солода.

В том же регионе были окультурены и разные виды **пшеницы**. Причём, часто *дикие виды пшеницы* обитают в местах стоянок древнего человека. Самая примитивная культура – *пшеница-однозернянка* (полба), из которой делают *булгур*. Она была введена в культуру порядка 10 тысяч лет назад. Хромосомное число 14 свидетельствует о том, что здесь имеется только хромосомный набор одного вида. Полбу обычно используют в виде каши (до 13% белка), и её белок отчасти отличается от глютена. По-видимому, в древности зёрна были очень жёсткими, и их приходилось отваривать часами. *Твёрдые пшеницы* находятся в археологических раскопках 10-12 тысячелетней давности в том же районе. Как утверждают генетики, произошёл процесс **гибридизации** между пшеницей *урарту* и одним из *сорных злаков* (*aegilops speltoides*), соответственно, сошлись два набора по 14 хромосом. Когда *Н. Вавилов* изучал разнообразие форм твёрдой пшеницы, он обратил внимание на Переднюю Азию и Эфиопию. Твёрдая пшеница названа так из-за *высокого содержания белка* (16%, *высокое содержание клейковины*). Для растирания твёрдых пшениц использовались зернотёрки, а в Древнем Риме добавляли к зерновке немного тонкого песка. Соответственно, зерновка размалывалась лучше, и хлебом из такой муки кормили простой люд, легионеров и рабов. В разных регионах обращали внимание на разные признаки, и внутри твёрдых пшениц можно выделить *пшеницу тучную* (ветвистость колоса) и *пшеницу польскую*. Обилие клейковины (глютена) позволяет делать тесто очень тонким (лаваш, пицца). В Италии также любят различные изящные макаронные изделия: это тоже возможно благодаря глютену. Наконец, твёрдые варианты манной крупы делают из твёрдых пшениц. Нужно сказать, что твёрдая пшеница довольно капризна: она требует более-менее тёплого лета (Поволжье, Западная Сибирь), поэтому наша страна является одним из крупных поставщиков пшеницы на мировой рынок.

Более урожайная и податливая к обработке – **мягкая пшеница**. Она содержит порядка 11% белка (и ниже). Нужно сказать, что эта пшеница *никогда не росла в дикой природе*. Первые археологические находки в Анатолии датируются 7 тысячелетием назад. Она содержит уже 3 генома: 14 хромосом урарту, 14 хромосом *aegilops* и 14 хромосом *taushii* (всего 42). Мягкая пшеница в основном идёт на получение мягкого

хлеба: клейковины достаточно для формирования рыхлой пористой структуры. Большую роль в производстве хлеба сыграло изобретение *водяных мельниц*. При просеивании образуется второй компонент муки – *отруби* (размолотые околоплодник и зародыш), которые богаты жиром и волокнами. Иногда их используют в диетическом питании. В большом количестве отруби также входят в состав комбикорма.

Есть виды пшениц, которые известны только в конкретных местах возделывания (**эндемичные виды**). В частности, это *комплекс пшениц зандури*, который выращивают в Грузии: *пшеница Тимофеева* вобрала в себя геном однозернянки и *aegilops*. Кроме того, на этих же полях возник гибрид: добавился дополнительный геном однозернянки (пшеница Жуковского). Таким образом, есть учетверённый хромосомный набор А, и два набора G (42 хромосомы). Зандури используется для производства *крупы* и *муки*. По истории пшениц мы видим, что они *достаточно легко гибридизируются* друг с другом и с иными злаками. Один из гибридов, **тритикале**, получен скрещиванием пшеницы с рожью *V. Римпау* в 1888 году. Он получил плодовитый гибрид, обладавший свойствами *зимостойкости, устойчивости к заболеваниям и повышенной урожайности* (90-200 ц/га). К сожалению, глютенное содержание этого вида совершенно не годится для полноценной выпечки хлеба, поэтому такое зерно идёт преимущественно на *откорм скоту и птице*.

Близок к пшенице **пырей**, имеющий многолетние формы. *Н. Цицин* начал работать с такими гибридами в 50-х годах. Он скрещивал их с пшеницей, и впоследствии была получена *trititrigia cziczini*. Первая исходная идея заключалась в том, что пшеница будет многолетней культурой. Но оказалось, что первые гибриды (которые оказались многолетними) были нетехнологичными: поле не перепахивалось, и достаточно быстро заполнялось сорняками, которые вытесняли пшеницу. В дальнейшем были предприняты дополнительные эксперименты по гибридизации, и теперь существуют *однолетние сорта с высокой урожайностью*. **Ячмень** в этом вопросе стоит особняком. Пытались получить *гибрид ячменя с рожью*, но промышленно значимых результатов пока не достигнуто.

В Уганде в 1999 году возникла раса грибной ржавчины, которая повреждала до 80% посевов пшеницы. К 2007 году она достигла Ирана, и продолжила своё распространение. Оказалось, что современные промышленные сорта имеют очень мало предков. Зато к ржавчине оказался устойчив один из видов *aegilops*. Теперь производят повторные скрещивания пшеницы с ним, для получения *устойчивых к заболеванию сортов*.

Рис – тоже достаточно древняя культура. Человек стал использовать этот водный злак достаточно давно. Самым первым центром окультуривания риса была долина Янцзы 4,5-8,5 тысяч лет назад. Дальше культура продвигалась через Бирму в Индокитай и достигла Индии, где также обнаружены следы древней культуры риса. Дальше рис

перебрался в Японию, где отбирались скороспелые расы (хотя в нормальных условиях рис даёт 3 урожая в год). Рис – трудоёмкая культура, которая во-многом основана на *ручном труде*. Кроме того, рис является *заливной культурой* (созревает под водой). Нужно сказать, что для горных районов разработаны *незаливные сорта*, которые не нуждаются в таком тщательном уходе. В нашей стране рис выращивается на Крымском полуострове, в Краснодарском крае.

Рис, как и другие злаки, одет плёнками, и для того, чтобы съесть зерновку, приходится *полировать* его. Это отражается на химическом составе: дело в том, что зародыш (алеироновый слой) содержит *витамины В*, и при длительном употреблении шлифованного риса образуется нехватка. Поэтому впервые *авитаминозы* этой группы были выявлены у людей, питающихся исключительно рисом. Одна из мер – попытка есть нешлифованный рис. Кроме того, есть формы риса, предназначенные для разных целей. Цветовые варианты отличаются по накоплению некоторых фенольных соединений (проантоцианидинов), которые окисляются и превращаются в коричневый цвет. Есть совсем тёмный рис, а также разные сорта бурых оттенков.

Существует множество форм риса, отличающихся по *качеству крахмала*. В частности, иногда нужно, чтобы рис был *рассыпчатым*. Тогда это рис с высоким содержанием *амилозы* (неразветвлённого крахмала). Чтобы рис был *клейким*, нужно повышенное содержание *амилопектина*. Он придаёт *склеивающее* свойства зёрнам. Это используется для изготовления *суши*. Нужно сказать, что гликемический индекс выше у клейких сортов.

Если предыдущие злаки относились к *C3-фотосинтезу*, то **кукуруза** относится к *C4-фотосинтезу*. Это позволяет ей довольно быстро наращивать биомассу, которая, однако, оказывается *обеднённой белками*. Возможно, этот недостаток компенсируется *повышенным накоплением липидов*. Исходно эта культура возникла в Центральной Америки. В Районе Мехико есть археологические находки 10 тысячелетней давности. Нужно сказать, что самый близкий дикий родич кукурузы – это **теосинте** (10 хромосом). Дальше следуют формы кукурузы с малым количеством зёрен. Человек отбирал всё более крупные зёрна и большие початки, и в результате мы имеем современный вид кукурузы. Нужно сказать, что сама *кукуруза в дикой природе не встречается*. Её хромосомный набор составляет 20, и, по-видимому, он представляет из себя *удвоенный геном*.

Мы видим наглядное представление о том, как могла идти эволюция кукурузы по мере отбора человеком (Рис. 5.3.). Действительно, если посмотреть, какие варианты кукурузы выращивают индейцы Америки, то можно найти очень большое разнообразие в том числе более *архаичных форм*. Тенденция склоняется к увеличению объёмов початков и зерновок в *промышленных формах*.



Рисунок 5.3. Кукуруза

В употреблении кукурузы есть некая особенность. Кукурузные зёрна перед использованием *вымачивали в растворе древесной золы* для того, чтобы подвергнуть их так называемой **никстамализации** (nixtamalization). Это означает пропитку зерна щелочным раствором. Кукуруза бедна клейковиной, поэтому из неё не получается такого пышного хлеба, но получаются плоские лепёшки – *тартильи*. При процессе обработки щёлочью с одной стороны *меняется качество крахмала* (он частично процессируется и меняет конформацию на более доступную), а также *вкусовые свойства и аромат продукта*. Наконец, оказывается, что витамин В3 (ниацин) в необработанной кукурузе плотно связан с клеточными стенками, а обработка позволяет высвободить его для пользы. По-видимому, термическая обработка привела к открытию ещё одного эффекта – *эффекта попкорна*. У таких растений особенно плотная и прочная оболочка зерновки. Это не позволяет зерну высохнуть до конца. При бросании такого зерна в огонь получается, что вода внутри находится в перегретом состоянии. Тогда возникает *повышенное давление*, околоплодник лопается, и вода резко переходит в пар, образуется множество полостей-пузырьков, и крахмальная масса застывает в этой форме. Говорят, что впервые попкорн увидел ещё *Х. Колумб*.

Популярность набирают также *начос* – плоские маленькие тартильи, изрезанные и высушенные (аналог чипсов). Конечно же, находят также применение незрелые зёрна кукурузы (сахарных сортов) с *низким содержанием крахмала*, но с *высоким содержанием растворимых сахаров* – для *консервирования* и других целей. Из-за высокой урожайности кукуруза используется для получения *комбикорма* (основной кормовой злак планеты). Это могут быть размолотые зерновки, а также зелёная масса и силос. **Кукуруза** – это промышленный источник крахмала, используемого для производства *клея* или же *биоразлагаемых полимеров*. Кроме того, гидролизированный крахмал используется для получения *corn-syrup* – компонент, задействованный в

пищевой промышленности. Сироп можно сбродить и получить *спирт*, который может быть *био дизелем* или *спиртным напитком*.

Рожь относится к так называемым **вторичным культурам**. Дело в том, что она встречалась на полях *ячменя*, *пшеницы*, и находки ржи среди зёрен нормальных злаков, культивируемых человеком, относятся к периоду 13 тысяч лет назад. У местных народов название ржи переводится часто как *сорняк*, и при сборке урожая её семена даже старались вымести с поля. Однако, при продвижении культуры на север, оказывалось, что рожь более устойчива и зимостойка. При доместикации произошло примерно то же самое, что и в случае ячменя: ломкость колоса уменьшилась, дальше увеличились зерновки, и в конце концов рожь стала использоваться как *примесь к пшеничной муке* для выпечки хлеба. Хлеб из ржаной муки получается более тяжёлым. Кроме того, ржаная мука *богата растворимыми сахарами*. Они карамелизуются при выпечке, и этим обусловлены *тёмные оттенки* хлеба. Рожь также используется для получения *солада*.

Примерно такая же судьба была и у **овса**, который *засорял посеvy полбы*. Овёс стерильный – это сорняк, типичный для Малой Азии и Палестины. Дальше случилось распространение основных культур, и по мере снижения их урожайности овёс стал давать собственный урожай. В конце концов, были выведены формы *овса византийского*, который сейчас культивируется достаточно ограниченно: в Греции и Турции. При скрещивании его с сорняковым овсом получился современный *посевной овёс*, у которого хромосомный набор составляет 42. Опять же, селекция шла на увеличение размеров зерновок, а также на то, чтобы не было излишнего опушения. Зёрна овса, помимо белков и крахмала, содержат жиры, поэтому раздавленные, они использовались в качестве *корма для лошадей*. Овёс особенно часто также отваривается для собак. Мы также употребляем овёс в качестве *овсяной каши* или *печенья*.

Наконец, есть целая группа так называемых **просяных культур**. У нас в стране наиболее известно **просо**. Оно было введено в культуру порядка 10 тысяч лет назад в Северном Китае. Просо очень ценилось кочевниками за то, что не нужно перевозить большие объёмы зерна для посева. Поэтому отбор шёл не на крупность зерновок, а на их число: они должны были быть мелкими, компактными и плодовитыми. Для сравнения, у пшеницы довольно высокие затраты на посев. Просяные культуры используются примерно так же, как и другие злаки: сначала нужно удалить жёсткие плёнки. Это достигается путём *шлифования*. В дальнейшем изготавливают *просяную кашу*, или используют для *откорма птицы*. Культура просо является засухоустойчивой, и кочевники очень часто засаживали поле, оставляли его, а на весенней влаге просо успевало закрепиться и дорасти до урожая. Дальше, когда урожай поспевал, кочевники возвращались и собирали его. В качестве просяных культур использовались и другие злаки, включая виды *сорго* и другие виды рода просо. Некоторые злаки тоже *вымачивают в щелочном растворе* для повышения питательной ценности. Просо тоже

относится к *C4*-злакам, как и кукуруза, что обеспечивает ей бурный рост. Но, с другой стороны, это довольно *теплолюбивая культура*, которая не продвигается далеко в северные регионы.

Клубни с пищевой ценностью

Углеводы могут накапливаться как запасные вещества не только в семенах и плодах, но также в *вегетативных частях* разных растений. В частности, человечество выращивает довольно много **клубневых растений**, у которых основным питательным веществом оказывается крахмал: *картофель, таро, арроурут, стахис, топинамбур*. Для того, чтобы понять, какая часть растения что накапливает, нужно разобраться в его строении (Рис. 5.4). Растение делится в месте корневой шейки на две части: 1) **побеговую систему** (выше) и 2) **корневую систему** (ниже). Главный побег и главный корень возникают из зародышевой почечки или корешка. Кроме того, есть точки роста – **апикальная меристема** главного корня, и боковые корни отходят от главного корня. У семенных растений бывают **семядоли**, и есть так называемый **семядольный узел** и подсемядольное «колено». В узлах настоящих листьев развиваются почки, и от семядольного узла до ближайшего узла настоящего листа участок называется **эпикотилем**. В пазухах листьев развиваются **пазушные почки**, растут **междоузлия**, и растение вырастает в полноценном объёме.



Рисунок 5.4. Строение растения

Очень долго человечество не разбиралось в том, что находится у растения под землёй. Впервые решить эту трудность решился немецкий ботаник *И. Ф. Тило Ирмиш*. Он написал труд по *сравнительной морфологии подземных частей*, где особое внимание было уделено клубням и луковичам. Он выделил эталонные запасяющие органы, которые могут быть представлены **корневищем** (вытянутая структура, накапливающая

питательные вещества), **клубнем** (укороченным образованием, не покрытым плёнками), или **клубнелуковицей** (покрыта дополнительной плёнкой).



Рисунок 5.5. Эталонные запасающие органы растений

Первое растение, с которым мы познакомимся, одно из самых важных крахмалоносных растений на планете – это **картофель**. У картофеля под землёй образуются боковые побеги, которые удлиняются – *столоны*. Они нужны для того, чтобы новые клубни образовывались на некотором расстоянии от материнского растения, что способствует вегетативному расползанию и расселению картофеля. Это осложняет хозяйство, поэтому современные сорта стараются выводить с *укороченными столонами*, чтобы клубни располагались компактно и удобно для сборки. Картофель относится к *семейству паслёновых* и был окультурен в Южной Америке, где встречаются и дикие представители этого рода, которые используются в современной селекции.

Н. Вавилов также организовывал экспедиции за картофелем, откуда были привезены формы, *устойчивые к фитофторозу*. Соответственно, эти сорта получены путём *гибридизации* с дикими видами картофеля. В Боливии найдены дикие предки картофеля, которые присутствуют в культуре уже порядка 10 тысяч лет. Стоит сказать, что клубни бывают разными по размеру и могут достигать до полуметра в длину и килограмма по весу. Урожайность картофеля выше, чем у злаков – 170 ц/га, но если учесть, что в нём довольно много воды, то за вычетом урожайность, наверное, будет в целом ниже. Мы видим, что из стран, которые производят картофель, лидирует Китай и Индия, а также Россия, Украина и США.

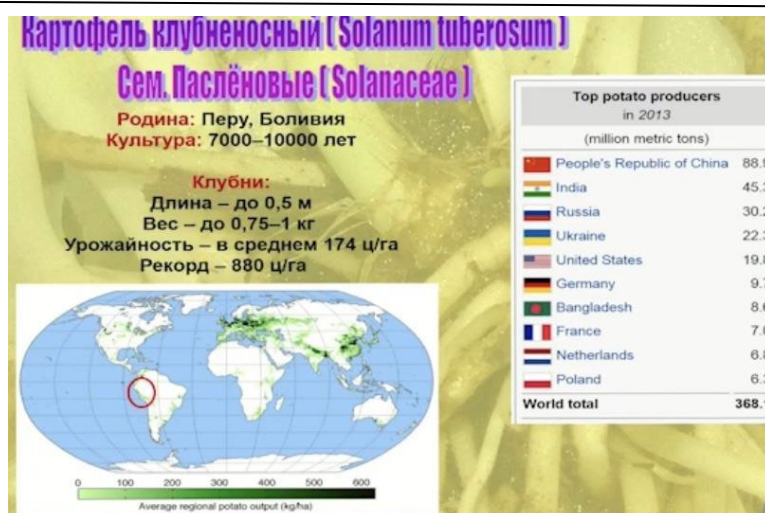


Рисунок 5.6. Картофель клубненосный

Картофель попал в Европу достаточно рано, ещё во времена, когда испанцы осваивали Южную Америку. Однако, к нему относились с пренебрежением, используя его в качестве кормового растения. Но вот участник франко-прусской войны *А.-О. Пармантье* попал в плен, где попробовал кормовой картофель. Пармантье понял, что это растение – очень перспективное. Когда он вернулся во Францию, он решил организовать целую *рекламную кампанию по внедрению картофеля* в обиход. Пармантье засадил окрестности Парижа картофелем и выставил дневную стражу на полях. В результате, крестьяне и фермеры пробрались на поле ночью и пересаживали картофель к себе на огороды. Кроме того, он устраивал *картофельные мероприятия*, в частности, дарил букет картофельных цветов императрице, что неминуемо повлияло на *популярность картофеля*. К Пармантье даже приезжал президент США Линкольн, и для приёма было специально приготовлено *множество блюд из картофеля*. В конце концов, французы распробовали картофель, который постепенно стал вытеснять топинамбур и делаться основной культурой.

В нашей стране выращивание картофеля началось с Петра I. При нём были изданы специальные руководящие указания, и вместе с семенным материалом высылались *инструкции по хранению, возделыванию и использованию картофеля*. Но народ не всегда понимал, что делать с этим диковинным растением, поэтому случались *отравления соланином*. Стоит вспомнить, что в картофельной кожуре в наибольшем количестве встречается **соланин** (Рис. 5.7.), от которого сегодня избавляются чисткой клубней. На этой почве даже вспыхивали *картофельные бунты*. В дальнейшем Вольное императорское экономическое общество занялось схожей рекламной кампанией, нацеленной на популяризацию картофеля, что привело к распространению культуры в России. Более того, в регионах, где достаточно влажное лето, картофель нашёл вторую

родину и стал заменять хлебные злаки, которые в этих условиях часто болели и не давали богатого урожая.

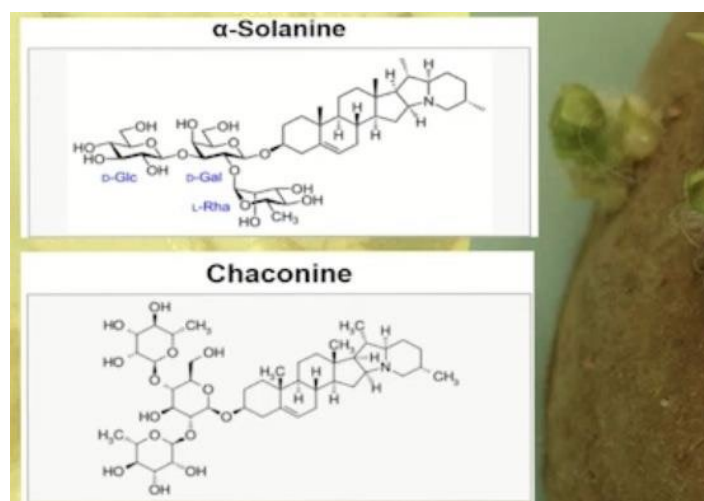


Рисунок 5.7. Соланин

Картофель содержит довольно много воды – порядка 80%, 17% углеводов (из которых почти полный объём составляет крахмал), 2% белка (хорошо усваивающегося) и незначительное количество жиров. Это хороший калорийный продукт для тех, кто расходует много энергии. Кроме того, в существенных количествах в картофеле содержится *витамин В6* и *витамин С* (в случае сырого картофеля). В современном мире созданы разные сорта картофеля, заметно отличающиеся по окраске. Традиционный картофель – с *белой мякотью*, но есть и формы, в которых *желтизну мякоти придают каротиноиды* (бета-каротин), а *коричневая окраска обусловлена антоцианами*. Существуют дикие формы картофеля, у которых клубни накапливают очень большое количество антоцианов. По вкусу они мало отличаются от стандартного картофеля, но привлекают *яркой расцветкой*.

Кроме окраски, селекционеры волнуют и другие признаки. Например, в пищевой промышленности производятся *чипсы* и *картофель фри* в больших количествах. Здесь важным является *низкое содержание растворимых сахаров*. Глюкоза карамелизуется при поджаривании, что даёт тёмный оттенок продукту. Для производства чипсов также важно, чтобы клубни были большие и выровненные – *технологичность*. К пюре предъявляются другие качества. Здесь важна *рассыпчатость крахмала*, и очень большое количество картофеля перерабатывается в сухой концентрат пюре. Есть специальные сорта, предназначенные для производства сухой быстрозавариваемой массы. Наконец, есть сорта картофеля, которые лучше всего пригодны для варки в составе супов. Для этого необходимо, чтобы картофель был наваристым, и селекция идёт на *подъём содержания белков*. Нужно сказать, что картофель также является *кормовой культурой*,

и из него, также, как и из кукурузного крахмала, можно изготавливать *алкогольные напитки*.

Есть и экзотические тропические растения, богатые крахмалом. Например, **арроурт**, название которого означает «стрела-корень». Это растение относится к *семейству марантовых*. Популярность арроурта была связана с тем, что Британия оккупировала Индию, и в какой-то момент начали выращивать *маранту*. Соответственно, разрабатывались способы употребления её крахмала. Фактически, это не клубни, а *удлинённые отрезки корневища*, которые имеют *пищевое* и *техническое значение*.

Одно из очень давно используемых человеком растений – **таро**. Отследить его культуру очень сложно, поскольку его клубни не сохраняются в археологических остатках. Но расселение таро от Юго-Восточной Азии до Нила показывает, что человек переносил это растение с собой. Таро относится к *семейству ароидных*. Это можно увидеть при цветении: соцветие-початок с достаточно крупным покрывалом. Не все виды таро дают семена, но зато многие дают *мелкие дочерние клубни*. Таро – это растение *болотистых мест*, поэтому при выкапывании какая-то часть клубней остаётся и прорастает дальше. Таким образом, с одного и того же места *можно собирать таро многократно*. Кроме того, болотистые места как правило не заняты другими культурами, и можно использовать под хозяйственные цели дополнительные (не самые ухоженные) территории. Из Юго-Восточной Азии не менее, чем на протяжении двух тысяч лет происходило распространение этой культуры. Традиционно она выращивается в тропических странах, таких как *Нигерия, Китай, Камерун, Гана* и так далее. Помимо пищевой, есть также *декоративная форма* таро. Монументальные образцы таро оказываются выигрышными декоративными растениями. Рекордные показатели роста составляют 50 см длины клубня и вес – до 4 кг. *Невысокая урожайность* (120 ц/га) искупается тем, что таро – *малозатратная культура*, используемая многократно.

Преобладающие хромосомные числа – 28 и 42, но очень часто у разных форм таро *сильно варьируется число хромосом*. Если охарактеризовать *пищевую ценность*, то крахмал из таро оказывается одним из самых быстроусваиваемых (в нём повышенное содержание амилопектина). Это позволяет использовать клубни таро в разных способах приготовления: варке, жарке и технологиях получения промышленного крахмала. Точно также, как у картофеля, есть сорта с фиолетовыми клубнями (накапливающими большое количество антоцианов).

Кислица клубневая (улююка) имеет, в отличие от таро, ещё более узко-региональное распространение. Её можно встретить в *Колумбии, Чили, Перу, Боливии*. Это достаточно урожайное растение принадлежит *семейству кисличных*. Местное население использует его как источник крахмала. **Стахис** (чистец клубневой) из *семейства губоцветных* используется в качестве пищевого растения многократного

применения. Крахмалом эти клубни не богаты, но накапливают *значительное количество растворимых сахаров* – раффиноз (в частности, стахиозу), поэтому скорее имеют значение экзотической овощной культуры для диетического питания.

Наконец, **топинамбур**, относимый к семейству сложноцветных, активно используется североамериканскими индейцами. Это достаточно урожайная и зимостойкая культура, обладающая сравнительно небольшой пищевой ценностью из-за *низкого содержания крахмала*. Основной накапливаемый углевод – полифруктан *инулин*, который не переваривается в нашем организме. Цветёт топинамбур ближе к августу, и примерно в это время начинается образование клубней. Семян он практически не завязывает, зато клубни могут разноситься мышами на довольно большие расстояния от места посадки.

Лекция 6. Растения – источники крахмала. Продолжение.

Луковицы как источник крахмала

Луковицы – это такие образования, в которых основную запасную роль играют либо видоизменённые листья, либо их основания. Стебель представлен донцем. Многие луковицы накапливают *разнообразные углеводы*, в частности, *крахмал*. Есть регионы, где встречается много луковиц, и человек научился использовать их именно в качестве такого источника. Ещё *Крашенинников* в «Описание земли Камчатки» характеризовал нравы местных народов, которые использовали для зимних запасов луковицы *рябчика камчатского* и *лилии-саранки* (Рис. 6.1.). Их выкапывали осенью, промывали, сушили, и из них готовились *каши, богатые крахмалом*. В условиях бедной флоры Камчатки эти растения в скором времени стали редкими, и в данное время они даже занесены в «Красную Книгу» России. Сходная судьба у *кандыка японского*, из которого японцы готовили блюдо *катакури*.



Рисунок 6.1. Растения семейства лилейных

Корни как источник крахмала

Продолжая тему растений, обеспечивающих крахмалом людей, также можно сказать и о дикорастущих видах орхидей, у которых используются **корни**. Мы видим корень *салепы*, который до сих пор ценится в Турции как *пищевое* растение. Кроме того, он также считается *лекарственным* растением. Стоит отметить, что это и подобные

растения очень плохо воспроизводятся в природе, и популяции оскудевают. Поэтому растения из группы орхидных охраняются.

Корневая система растений, как мы помним, представлена *главным* и *боковыми* корнями, а также *придаточными* корнями (которые возникают на стеблях и реже – на листьях). Нужно сказать, что у многих растений эти адвентивные корни утолщаются и превращаются в **корнеклубни**. Соответственно, есть даже целая группа растений, корнеклубни которых используются в пищу. Одно из них – **батат**. Чемпионом по производству батата оказывается Китай. Тем не менее, родиной батата является Центральная и Южная Америка, где он известен уже 8-10 тысяч лет. Батат является корнеклубнем растения *ipomoea* из семейства *вьюнковых*. Нам известны другие виды ипомеи, известные как декоративные лианы. Батат же выращивают на полях, где он свободно стелется. Урожайность батата составляет 132 ц/га, а длина клубней – до 30 сантиметров. У батата есть сорта, различающиеся по цвету мякоти и кожуры. Говорят, что из европейцев с бататом впервые познакомился *Х. Колумб*, когда индейцы принесли ему разнообразные плоды.

Цикл выращивания батата начинается с посадки клубней: на клубнях батата просыпаются и развиваются *адвентивные почки*. Нужно сказать, что у многих растений семейства *вьюнковых* развиваются придаточные корешки. В дальнейшем происходит развитие листовой массы, растение может цвести. При этом на стеблях образуются придаточные корни, которые утолщаются (особенно подземные). Поскольку лиана достаточно длинная, то особенностью выращивания батата являются *очень широкие междурядья*. Растение должно застелить собой большую площадь, тогда оно будет давать хороший урожай. Обратим внимание на то, что батат способен регенерировать: корнеклубни выдают новые почки.



Рисунок 6.2. Батат

Батат из Америки распространился в дальнейшем во многие тропические страны. Однако, и в зоне нашего климата есть возможность выращивать батат. Селекция батата разворачивается в разных направлениях. С одной стороны – это разнообразная окраска мякоти (либо каротином – *оранжевые клубни*, либо антоцианами – *фиолетовые клубни*). В зависимости от того, сколько питательных веществ потратило растение на пигментацию, наблюдается разное содержание крахмала: так *сорта с белой мякотью более насыщены крахмалом* и по вкусу приближаются к картофелю, в то время как яркие сорта напоминают по вкусу скорее морковь.

Кроме того, в последнее время стали популярны **декоративно-лиственные формы батата**, которые часто задействуются в городском озеленении: получены сорта *с бурой, бронзовой, жёлтой, зелёной листвой*. Обычный способ выращивания – *обвивание опоры* (как лиана). Образование клубня происходит на коротких днях, и в дальнейшем клубни убирают на хранение и делают рассаду на следующий год. В принципе, в теплице батат можно размножать и *черенкованием* с получением маточного растения.



Рисунок 6.3. Декоративный батат

Один из самых выращиваемых корнеклубней – это **маниок**, у которого есть и другие названия: *тапиока, юкка, кассава*. Исходно он родом из Бразилии, где известен в культуре порядка 6-7 тысяч лет. Оттуда он в дальнейшем вышел в Карибский бассейн. Европейцы же развезли его практически по всем тропическим странам. Урожайность маниока составляет 120 ц/га, хотя рекордные показатели не так высоки. Корнеклубни бывают до метра длиной и весом до 15 кг.

Среди стран, производящих маниок, лидирует Нигерия, далее следуют Индонезия и Таиланд. В основном, это страны тропической зоны, где маниок чувствует себя замечательно: ему не нужно много влаги, и он легко входит в состояние покоя и может несколько лет расти на одном месте. Маниок относится к *семейству молочайных*, и если посмотреть на общемировой урожай, можно сказать, что это самое популярное

молочайное растение, которое уступает по объёмам урожая только картофелю. Если посмотреть также на пищевую ценность, то маниок стоит на третьем месте после риса и кукурузы и содержит приличное количество *крахмала* – 37,8 грамм на 100 грамм (это очень высокий показатель для клубней). Также маниок содержит некоторое количество *растворимых сахаров, белки, жиры и волокна* в незначительном количестве. Надо отметить, что *листья маниока* используются в качестве *дополнительного источника белка* в диете.

Используются человеком все части маниока. *Корнеклубни* идут на производство еды (крупа), *стебли* – на отопление и хозяйственные нужды, *листья* используются в кулинарии. Биохимическая особенность маниока состоит в наличии **цианогенных гликозидов**. Нужно сказать, что они начинают выделять **синильную кислоту** в ситуации, когда корень каким-то образом повреждён. По содержанию цианогенных гликозидов маниок делится на *сладкие сорта* (содержание низкое) и *горькие сорта* (содержание высокое). Перед употреблением клубни обычно тщательно вымачиваются в воде. Употребление маниока достаточно разнообразно. В Индонезии делают *бунтил* (аналог голубцов), представленный сушёными анчоусами, запечёнными в листьях маниока. Сами клубни используются в *жареном виде*, либо в виде *каши* или *пюре*.



Рисунок 6.4. Цианогенные гликозиды в составе маниока

Ямс относится к *семейству диоскорейных* – однодольных растений. Нужно сказать, что в каждом регионе обитания люди окультурили свой вид диоскорей: в Африке – *белый, жёлтый и луковиценосный ямс*, в Азии и Индонезии – *крылатый, съедобный ямс*, в Китае – *китайский, японский горный и корейский ямс*, а в Южной Америке – *dioscorea trifida*. Нигерия производит больше всего ямса, культура которого является довольно распространённой. Лиана ямса имеет сердцевидные листья, мелкие цветки, собранные в кисти, а под землёй развивается *корнеклубень* неправильной формы. При урожайности в 1-2 ц/га, длина клубней может достигать 2,5 метров, а вес – 70 килограмм, что позволяет накапливать достаточно много крахмала и других веществ. Ямс находят

широкое применение в пище, являясь *аналогом картофеля* в африканских странах. У ямса тоже есть некий фактор пищевого риска – **диоскорин** (алкалоид). Поэтому перед использованием ямс, также, как и маниок, должен проходить стадию предварительной обработки. Из ямса готовят жаркое, каши, пюре – богатую крахмалом пищу.

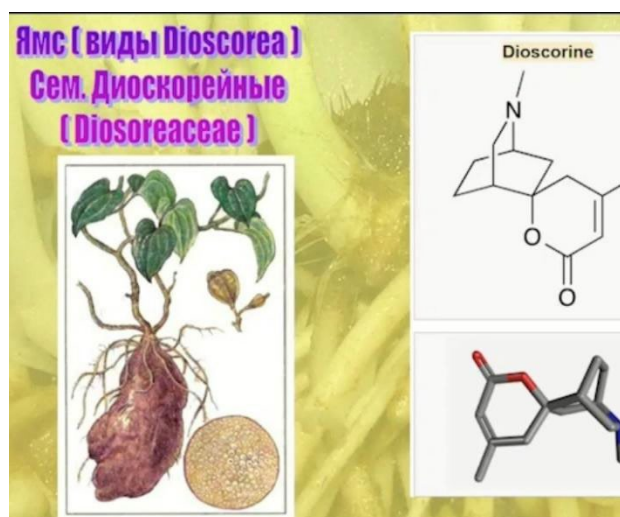


Рисунок 6.5. Диоскорин в составе ямса

Из видов, малоизвестных за пределами выращивания, можно упомянуть **арракача**, которое относится к *семейству зонтичных*. Это *отдалённый родственник моркови и сельдерея*, поэтому иногда его называют креольским сельдереем. На самом деле, это горное растение, которое растёт в природе на высоте от 600 до 3000 метров. В дальнейшем оно было окультурено в пределах Западных Анд, а потом распространилось по Карибскому бассейну на Север, и до Чили и Аргентины – на Юг. Это растение внешне напоминает морковь: есть сорта с белой, жёлтой, фиолетовой мякотью. Арракача отличается *высоким содержанием крахмала*: 23 грамма углеводов на 100 грамм продукта. Выращивается арракача в основном в Колумбии, но также и в окружающих странах: Бразилии, Венесуэле, Эквадоре.

Деревья как источник крахмала

Необычный источник крахмала – это **деревья**. В деревьях есть разные части, которые могут давать крахмал. Самый непривычный для нас источник крахмала – **дуб**, который относится к *семейству буковых* и широко распространён в Западной Европе, России и в Америке. Дуб достигает очень большого возраста и являются почитаемыми растениями прежде всего потому, что даёт жёлуди (такой тип плода с довольно плотной оболочкой). Надо сказать, что **жёлудь** – это сухой невскрывающийся односемянный плод с одревесневшим *околоплодником* и деревянистой *плюской* побегового происхождения. Жёлудь отваливается от плюски или отваливается вместе с ней. Поражение дуба

партеногенетической орехотворкой доказало, что «чешуйки» на плюске – это *видоизменённые листья*.

Дуб является растением, которое кормит очень многих обитателей леса, начиная с *грызунов* и *птиц*, заканчивая *кабанами*. Наши предки тоже употребляли в пищу жёлуди дуба, богатые крахмалом. Но у желудей есть недостаток – высокое содержание **дубильных веществ**, которые придают им горький вкус. Поэтому был придуман способ – *вымачивать жёлуди* несколько дней в сменяющейся воде для того, чтобы они стали более съедобными. Далее жёлуди можно высушить и *растолочь в муку*. Кстати, в Америке можно встретить дубы со сладкими желудями (низкое содержание дубильных веществ). Во время экономической блокады гитлеровской Германии возник дефицит кофе. Тогда был изобретён так называемый *желудёвый кофе*: жёлуди поджаривали, размалывали и заваривали. Стоит сказать, что дуб во все времена ценился и почитался благодаря своей применимости.

Каштан настоящий также является объектом поклонения в местах своего произрастания. Он, как и дуб, относится к семейству буковых и даёт продукт в виде желудей. Но если у дуба на одну плюску приходится один жёлудь, то у каштана колючая плюска содержит как правило три жёлудя. Каждый жёлудь развился из отдельного цветка. Каштаны *богаты крахмалом* и почти не содержат дубильных веществ, поэтому они пригодны непосредственно к употреблению: *печёный каштан* позволяет отлично усваивать крахмал.

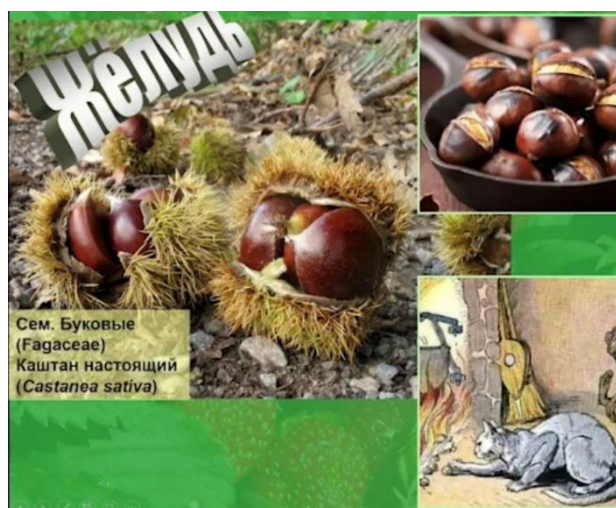


Рисунок 6.6. Жёлудь каштана

Ну а типовой род семейства буковых, **бук лесной** – это крупное дерево с удлинёнными листьями, острыми почками. Цветёт он невзрачно и в конце сезона даёт двойные плоды, заключённые в общей плюске. Они являются малоизвестным продуктом питания, но на рынках Краснодара или Сочи можно встретить так называемые

«чинарики» – *богатые крахмалом жёлуди*, которые жарят и употребляют в пищу. Таким образом, мы видим, что семейство буковых даёт довольно много крахмалистых плодов. Эти растения очень урожайны и кормят не только человека, но и многих представителей животного мира.



Рисунок 6.7. Плоды бука

С буком связано название *буковой пшеницы*, но на самом деле это растение более привычно под названием **гречиха**. Если мы посмотрим на гречишное зерно и буковый «чинарик», то оказывается, что они имеют сходную треугольную форму. Плодом гречихи является **орешек** – сухой нескрывающийся односемянный плод. Впервые гречиха была введена в культуру в китайской провинции Юннань не менее 6000 лет назад. Далее через Северную Индию и Тибет она попала в Византию, где стала едой простого люда. В дальнейшем, гречиха попала на Русь через греков – отсюда **гречка** (греческая крупа). Сейчас *гречневая каша* у нас – один из любимых источников крахмала. Россия является главным производителем гречихи, но кроме того, она популярна в Китае, на Украине, в США и других странах.

Стоит отметить, что гречка является значимым источником углеводов: на 100 грамм крупы приходится 65 грамм углеводов и 12 грамм белка, а также существенное количество пищевых волокон. Нужно сказать, что гречишная мука используется для создания *безглютеновых продуктов*. Коричневая окраска обусловлена тем, что в гречихе содержится достаточно много *P-активных веществ* (биофлавоноидов): **рутина**, **фагопирина**. Это позволяет использовать гречиху как *лекарственное средство*, укрепляющее стенки сосудов, улучшающее кровотворение, а также как вещество антистрессового и антисклеротического действия. Другой компонент гречихи, **лецитин**,

является сильным *эмульгатором*, который активно задействуется в пищевой промышленности.

В возделывании гречихи есть некоторая важная особенность – гречиха нуждается в перекрёстном опылении. В норме у цветка есть две формы: у *первой формы* высоко посажены рыльца, а тычинки довольно мелкие, а у *второй формы* рыльца спрятаны внизу, а тычинки оказываются наверху. Опыление возможно только между этими двумя видами цветка. Селекционеры работают над тем, чтобы гречиха могла опылять себя сама, без посредничества пчёл. Но гречиха выращивается также и для получения *мёда*. Цельные орехи гречки называются *ядрица*. После уборки урожая гречку термически обрабатывают. Нам привычна или пропаренная гречка, которая имеет светло-коричневый цвет, либо жареная гречка, цвет которой становится более тёмным. В Европе в магазинах можно встретить *зелёную гречку*. Для производства пищи также используют *продел* (осколки орешков ядрицы) и *муку*. Интересно, что во многих странах гречиху воспринимают в качестве *чайного напитка*.



Рисунок 6.8. Преобразование урожая гречихи

В случае **саговой пальмы** крахмал представлен не в плодах, а в *стволах* растений. Саговая пальма растёт в Индонезии, где местное население обрабатывает пальму для добычи крахмала. Пальму срубают, распиливают и долбят древесину. После этого, в холодной воде вымывают крахмал, который сушат, комкают и преобразуют в крупу **саго**. Саговая крупа является повседневной пищей местного населения, но в больших масштабах производить эту крупу сложно. Поэтому придуман промышленный способ скатывания кукурузного крахмала в шарики, выдаваемые за саго.

Саговую пальму часто путают с **саговниками**. Это голосеменные растения, относящиеся к *цикадовым*. Но саговники несъедобны, поскольку содержат *очень много фенольных соединений*, а также *алкалоиды*, которые оказывают пагубное воздействие на

сердце и нервную систему. Единственное сходство проявляется во внешнем виде: листья саговника напоминают листья саговой пальмы.

Одно из деревьев, кормящих все тропические страны – это так называемое **хлебное дерево** из семейства *тутовых*. Нужно сказать, что хлебное дерево происходит из региона Океании и Индонезии от одного из видов *atrocarpus*, обитающего в дикой природе. Другие виды тоже используются в пищу и обладают сходными свойствами, но отличаются довольно крупными семенами. Далее происходило расселение человека, который брал атрокарпус вместе с собой, выводя из него культурную форму, *лишённую семян*. Соответственно, без участия человека культура распространяться не может.



Рисунок 6.9. Ареалы произрастания атрокарпуса

Образцовым местом обитания хлебного дерева можно назвать остров Таити, из которого европейцы решили вывезти его и расселить по тропикам. Для этого был снаряжён корабль-оранжерея «Баунти» под командованием *У. Блая*. Экспедиция прибыла на остро для *сбора саженцев хлебного дерева*. Однако, в ходе путешествия команда подняла бунт (поскольку был урезан водный паёк) и высадила капитана. Для избежания наказания команда причалила к одному из островов Полинезии, где ассимилировалась с местным населением. Однако, Блай не успокоился с потерей судна и уже через несколько лет снарядил новую экспедицию на Таити, где собрал много саженцев и доставил их в Британские колонии.

Нужно сказать, что хлебное дерево является *достаточно сытным*. Оно содержит до 27% углеводов (в том числе, 11% растворимых сахаров, а остальная часть приходится на диетические волокна и крахмал). Содержание жира и белка незначительно, и хлебное дерево, помимо *источника энергии*, является *важным источником витаминов (С и В1)*. Кроме того, в составе присутствуют разнообразные *минералы* (например, калий). Для хлебного дерева характерно явление **каулифлории**: цветки располагаются на толстых крупных ветвях. Соцветия имеют множество мельчайших цветков, которые разрастаются в сочные и достаточно крупные плоды

К тому же роду атрокарпус относится так называемый **джекфрут**. Его трудно отнести к крахмалоносным растениям: это скорее *фрукт* и *источник растворимых сахаров*, обладающий приятным вкусом. Происходит он из Юго-Восточной Азии и Индонезии. Название его – переделанное на английский манер местное название плода – **чакка**. У джекфрута съедобны разные части: с одной стороны, это обширная сочная *брактя*, под которой располагается *околоплодник* и *семя*. Обычно туристам предлагается *сочная часть соплодия*, но местное население ценит также и *семена*: с них счищают шкурку и поджаривают (или отваривают) в пищу. Семена джекфрута, будучи сытным продуктом, употребляются в периоды между урожаями риса.

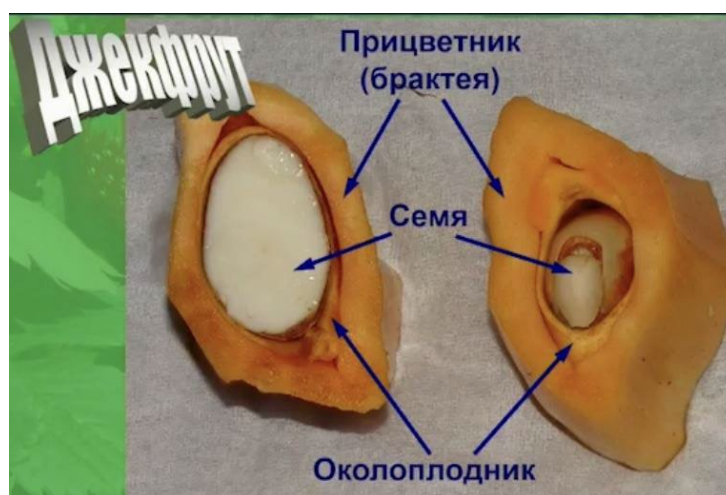


Рисунок 6.10. Джекфрут

Из того же региона происходит и **банан**, который обнаруживается в археологических раскопках, датированных 10 тысячами лет. Человек при окультуривании использовал сначала дикие бананы, которые имеют семена. Первые письменные упоминания о банане известны из *Риг Веды* (древнеиндийский текст) 3500 лет назад. Банан произошёл путём *гибридизации двух диких видов*: *musa palbisiana* и *musa acuminata*. При этом разные формы банана получили разное генетическое наследие, обусловившее разнообразие выращиваемых форм банана. На первом месте по объёмам добычи бананов находится Индия, за которой следуют Китай, Филиппины и Колумбия.

Растение банана многие ошибочно относят к деревьям. На самом деле, это трава. Более того, то, что мы видим в виде ствола – это вытянутые основания листьев. Такая структура называется ложным стволом. Ложный ствол формирует на макушке соцветия, заканчивая рост. Соцветие состоит из *женских цветков* в основании, далее, в середине соцветия имеются *обоеполые цветки*, и самая верхняя часть соцветия даёт только *мужские цветки*. Поэтому, когда связка бананов созревает, верхушка не несёт плодов.



Рисунок 6.11. Происхождение банана

Бананы расположены группами на соцветии, которые удобно собирать. В природе бананы *цветут в один и тот же сезон года*, и после плодоношения у них наступает либо стадия *покоя*, либо *медленное формирование новых стеблей*. При **доместикации** этот признак был изменён, и современные бананы *дают боковые побеги сразу*. Это позволяет сделать плодоношение бананов практически непрерывным.



Рисунок 6.12. Цветки банана

Нужно сказать, что в пищу идут не только сами *плоды*, но и *соцветия* (макушечная часть) в качестве «овоща» для салатов. *Листья* банана часто используются для упаковки съедобных изделий (заворачивают сладости, пряча от насекомых) и одноразовой посуды. Надо отметить, что современные бананы *лишены семян*. Но бессемянность бывает разной, и один из сортов, «дамские пальчики» на срезе несёт небольшие семена. При введении в культуру был отобран признак образования плодов без семян: семена завязались, но остановились в развитии. В принципе, есть научный метод выделения этих семян и доращивания их в пробирках. В природе такие семена

оппадают со связки бананов. Этот признак также был отмечён человеком в процессе селекции.

Второй случай, когда семян не будет совсем – это *нечётное число наборов хромосом*. Один из самых популярных сортов, Cavendish, получен путём гибридизации так, что в нём *три генома*. Соответственно, мейоз (при попытках образовать пыльцу или семязачатки) нарушается, и семена не образуются вовсе. Современные бананы возникли путём гибридизации двух исходных видов. Соответственно, их геномы обозначаются А и В. И представители бананов разных групп несут *разное количество геномов от разных предков*:

- AA – Ladies Fingers
- AAA – Cavendish
- AAAA
- AAAB – Goldfinger
- AAB – африканские сорта и плантаны
- AABB – Pisang Awak dwarf
- ABB – Blue Java
- AB
- BB – m. Balbiana

Одна из форм банана, которая практически не доходит до российского потребителя – это так называемые **плантаны**. Это бананы с *высоким содержанием крахмала* и пониженным содержанием растворимых сахаров. Они находят самое разное применение в виде *пюре, каш, супов и жаркого*. Наконец, можно посмотреть на общую пищевую ценность бананов. Мы видим порядка 23 грамм углеводов на 100 грамм, а также 12% сахаров, около 3% волокон и 1% белка. Кроме того, в бананах содержится приличное количество *витамина В6* и минерал *калий*. Калий в банане содержится в радиоактивной форме, правда в малом количестве. Один съеденный банан покрывает примерно один процент допустимой дозы радиации в день.

Совершенно не пищевое растение, но тем не менее, широко выращиваемое и используемое человеком – **банан текстильный** или **абака**. Это растение обитает на Филиппинах, и из разделанных стеблей его производят так называемую *манильскую пеньку*. Первичный этап обработки предполагает *выделение волокон* из оснований листьев, их промывку и сушку. Далее на фабрике её формируют, вычёсывают и скручивают в канаты. В данное время из текстильного банана производят также *манильскую бумагу* (коричневатого оттенка), которая оказывается достаточно плотной.



Рисунок 6.13. Банан текстильный

Соплодия фиги

Отдалённый родственник хлебного дерева – **фикус**, относимый к *семейству тутовых*. Это растение богато растворимыми сахарами и составляло основу питания Средиземноморья. Очень ценилось *соплодие фига* (сиконий) – результат развития целого соцветия. Плоды – это *мелкие орешки*, хрустящие на зубах при употреблении инжира. Необычная форма оси соцветия обусловлена тем, что в фикусы привязаны в своей биологии к специфическим опылителям – *осам бластофагам*. Они называются так, потому что личинки ос пожирают недоразвитые цветки. Осы используют фигу в качестве своеобразного улья. Произошла совместная эволюция, и специально для ос внутри фиги имеются цветки с *коротким столбиком*. Для того, чтобы отложить яйца, оса протыкает столбиковую часть, и яйцо оказывается внутри стерильного женского цветка. А для размножения растения служат женские цветки с *длинным столбиком*. Кроме того, у фикуса есть также и мужские цветки, которые не повреждаются осами. Личинки созревают, вылетают из фиги, и к моменту полного развития фиги никаких ос в ней не остаётся.

Если для самой *шелковицы* характерны соплодия из отдельных цветков, то далее предполагается *уплощение соцветия* и его *изгибание* с получением фиги.

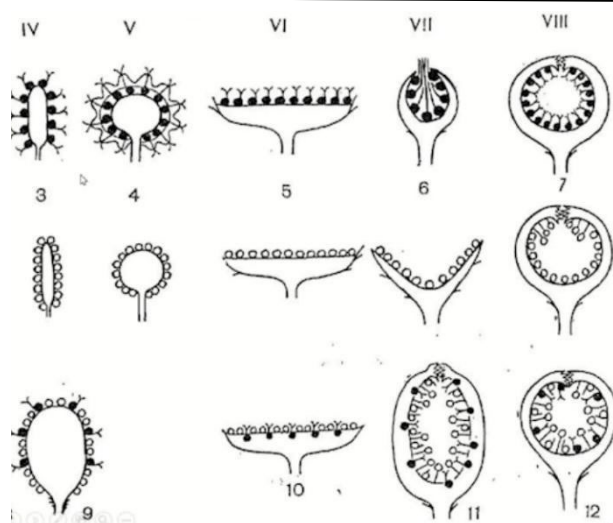


Рисунок 6.14. Эволюция соцветия у семейства тутовых

Цикл размножения осы и цикл размножения фикуса очень тесно связаны друг с другом. Тропические виды фикуса *опыляются один раз в сезон*, следовательно, новые плоды фиго закладываются в тот момент, когда осы вылетают из старых фиг. Для каждого рода фикусов характерна своя оса. Поэтому далеко не всегда удастся получить урожай с фикуса, даже если он дал соцветия.

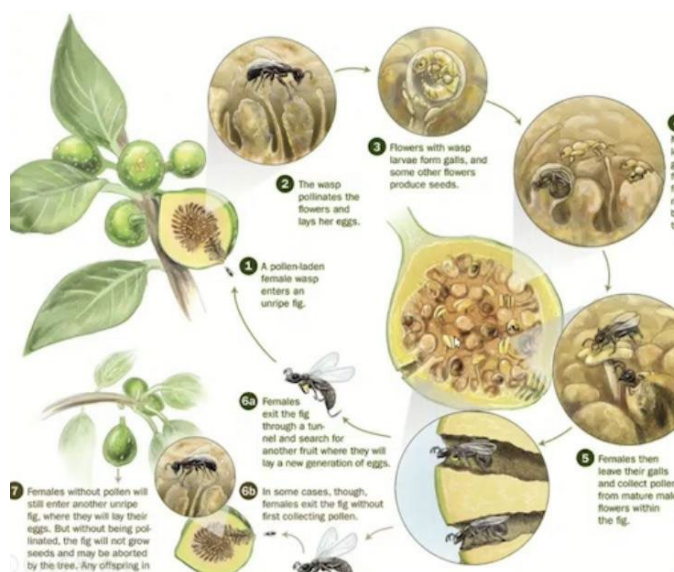


Рисунок 6.15. Цикл размножения фикуса и осы

В разных странах для питания используются разные виды фикуса. Вьетнамский *фикус glomeratus* имеет соплодия на боковых веточках толстых стволов в виде гроздьев. По созреванию, плоды становятся сладкими и достаточно питательными. Но самый знаменитый из семейства тутовых фикус – это **инжир** (*ficus carica*). Он имеет характерные фиговые листья с лопастями. Нужно сказать, что инжир содержит млечный

сок (латекс), который вызывает у некоторых людей кожные реакции. Кроме того, инжир является листопадным видом, который на зиму теряет листья. Культура инжира достаточно древняя, и исходно начиналась она в районе современного Ирана, Турции, и в дальнейшем распространилась по миру.

В древности инжир назывался *винной ягодой*. Дело в том, что созревание инжира происходит очень быстро: соплодие размягчается и опадает с дерева. Если не успеть сорвать его на ветке, он непременно разобьётся при падении на землю. Хранить его тоже невозможно – его следует есть почти сразу же, иначе начнётся брожение. В древности из инжира даже готовили алкогольные напитки. Сейчас селекция инжира идёт в том направлении, чтобы *плоды были более крупными, не опадали и дольше хранились*. Второе направление селекции – *повышение самоплодности* (для того, чтобы инжир мог завязывать соплодия даже без участия ос-бластофагов).

У инжира довольно сложные отношения со своей осой. Это связано прежде всего с тем, что он выдвинулся в северные регионы – в Грецию, на Кавказ. Для того, чтобы приютить свою осу, инжир делает *специальные фиги для зимовки* («козьи фиги», которые не дают урожая), в которых оса откладывает свои яйца и зимует. Ранней весной образуется *вторая генерация фиг* (плодущих). Для того, чтобы оса смогла их опылить, греки осуществляли процедуру **капрификации**: ветки с «козьими фигами» привязывали к ветвям с апрельскими фигами. В козьих фигах были мужские цветки, из которых оса перебиралась на нормальные фиги, опыляя их. Дальше фиги созревают примерно в середине лета, и в это же время возникает *третья генерация фиг* (которая нужна для того, чтобы оса дожила до ноября), которая характеризуется образованием «козьих фиг» на зиму. Таким образом, инжир трижды за сезон образует фиги, и два раза из них получается урожай. Содержание *растворимых сахаров настолько высоко*, что при сушке инжира сироп выступает на поверхность, и в нём *кристаллизуется глюкоза*. Поэтому правильно высушенные плоды инжира как бы покрыты *белым налётом*.

Кроме *смоковницы*, в Средиземноморье также распространён вечнозелёный **фикус-сикомор** (*figus sycomorus*). Он родом из Эфиопии, и, в отличие от инжира, он *менее сладок* и водянист. Но за счёт того, что *плодов у сикомора очень много*, он служил пищей для бедняков. Если внимательно посмотреть греческий текст Библии, сикомор и смоковница там не пересекаются. Сикомор из верховий Нила распространился по Египту, и после этого его стали выращивать в Палестине. Нужно сказать, что все фикусы образуют *довольно много семян*, которые разносятся птицами. В дальнейшем, фикусы могут укореняться в самых неожиданных местах и даже становиться *инвазивными растениями*. В частности, в Палестину был завезён *декоративный фикус Бенджамина*, который натурализовался и начал заселять новые ареалы. Инжир вырастает даже в трещинах асфальта, между камнями скал и в расщелинах домов.

Наконец, типовым родом семейства является **шелковица** (*morus*), которая тоже использовалась местным населением в качестве *заменителя хлеба*. Её сушили, разминали, сушили, и использовали для *изготовления каши и выпечки лепёшек*. Здесь содержание крахмала было незначительным, и основной питательный объём представлен *растворимыми сахарами*. Русское название шелковицы связано с *тутовым шелкопрядом* – бабочкой, которая была окультурена в Китае. Поэтому шелковица выращивается в основном ради листьев, которыми откармливают тутового шелкопряда. Но не стоит забывать, что в древние времена шелковица всё же была хорошим пищевым подспорьем.

Лекция 7. Сахароносные растения.

Сегодня речь пойдёт о втором значительном углеводе на планете – **сахарозе**. Сахароза – это основной транспортный сахар у растений. Если разобраться, откуда человечество узнало о сахаре, то станет понятно, что *из сока* самых разных растений. И нужно сказать, что исходное слово происходит от санскритского слова *sarkara*, что означает «сахарная голова».

Этот корень мы видим и в дальнейших заимствованиях в других языках. По сути, все регионы, примыкающие к Индии, позаимствовали сахар. Что касается **сахарозы** (Рис. 7.1.), то это дисахарид, который состоит из остатков альфа-глюкозы и бета-фруктозы.



Рисунок 7.1. Сахароза

Сахарный тростник

В основном сахар получали *упариванием соков* разных растений. Полученный сахарный сироп заливали в форму и далее нарезали на куски. Это был *древний вид сладкого*, которым торговали в пределах регионов, близких к Индии. Нужно сказать, что основным растением, из которого добывали сахар, был **сахарный тростник**. В диком виде он растет на Новой Гвинее уже как минимум 10 тысяч лет. Местные люди используют стебли в качестве сладкого лакомства и кроме того, для *откорма домашних животных*.

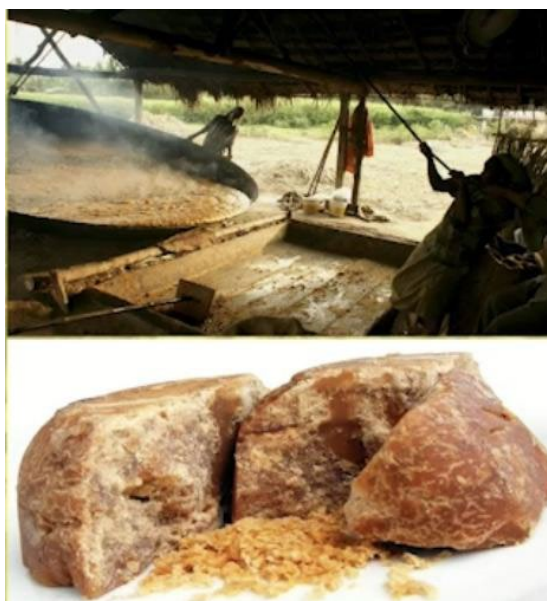


Рисунок 7.2. Получение сахара

В дальнейшем люди начали переносить это растение из Новой Гвинеи как очень ценное и полезное в хозяйстве в другие регионы. В Малайзию сахарный тростник попал около 5,5 тысяч лет назад, и при *колонизации* островов Тихого океана распространился достаточно широко. Около 3000 лет назад сахарный тростник получили Индия и Китай. Здесь обитали свои виды рода *saccharum*, и тростник вобрал в себя их геномы. В результате скрещивания появились новые *гибридные формы*. Ну а дальнейшему продвижению сахара на Восток способствовало *распространение Ислама*. Соответственно, из Индии и Пакистана сахарный тростник начал распространяться в Месопотамию, в долину Нила, и соприкоснулся с Европой. В 1400 году европейцы занесли его на Канары. А *Х. Колумб* во время своих экспедиций занес его в Карибский бассейн около 1500 года.



Рисунок 7.3. Распространение сахарного тростника

В дальнейшем сахарный тростник стал культивироваться во всех приемлемых областях планеты, где было *достаточное тепло и влажно*. Тростник был настолько ценным, что ещё в 17 веке Франция обменяла «несколько акров снега» на Гваделупу и Мартинику: передача большей части Канады под Британскую корону. Соответственно, два региона, доставшиеся Франции, обеспечивали *производство сахара*. Эта история показывает, насколько важными для экономики были *уникальные биологические свойства сахарного тростника*.

Кстати, данное растение очень ценится не только человеком, но и животными. Можно сказать, что **сахарный тростник** – это одно из самых эффективно фотосинтезирующих растений планеты. Примерно 1% солнечной энергии преобразуется в биомассу сахарного тростника. Этому способствует то, что он является C4-растением (быстрорастущим, эффективно использующим углекислый газ). Соответственно, и урожайность тростника составляет 60-70 тонн / га. В чем же нуждается сахарный тростник? В *повышенном содержании калия и воды*, поскольку для объёма биомассы необходимо *интенсивное питание и увлажнение*. При меньших показателях растение тоже вырастает, но даёт меньший урожай.

Ещё одна особенность сахарного тростника – то, что он *может использовать атмосферный азот, вступая в симбиоз с бактериями gluconacetobacter diazotrophicus*. В отличие от клубеньков бобовых растений, она живет *между клетками сахарного тростника* (Рис. 7.4.). Соответственно, растение обильно подкармливает продуктами фотосинтеза бактерии, которые, в свою очередь, фиксируют атмосферный азот, используемый растением. Это позволяет *снизить количество азотных удобрений*, поскольку плантации тростника могут обеспечивать себя азотом сами.

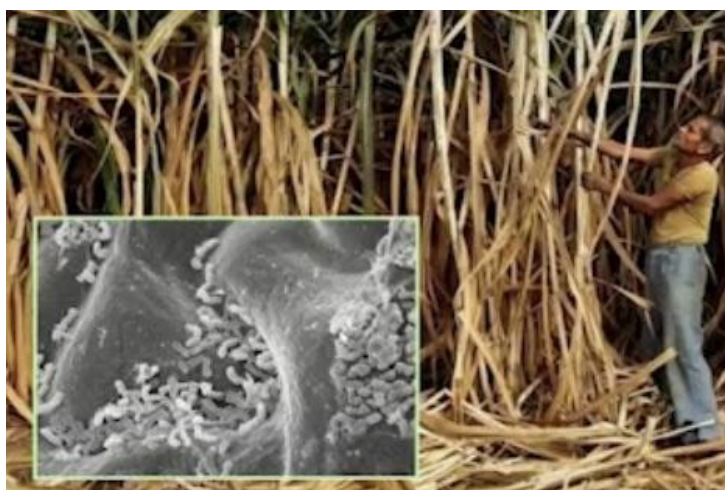


Рисунок 7.4. *Gluconacetobacter diazotrophicus*

Основная картина мирового производства сахара отражает ситуацию, в которой лидерами выступают *Бразилия и Индия*, а дальше следуют остальные страны (Рис. 7.5.).



Рисунок 7.5. Мировое производство тростникового сахара

Сахарный тростник достаточно легко размножается *черенкованием стебля* (Рис. 7.6.). Через короткое время при хорошем увлажнении образуются корни, из боковых почек образуются новые стебли, и на плантации появляются новые маленькие растения. При закладке тростниковой плантации сначала делают бороздки, куда люди раскладывают стебли растений, которые потом засыпаются землёй. И уже в сезон дождей или при ирригации они будут расти. *Плантация эксплуатируется недолго*, примерно в течение 5 лет, при постепенном спаде урожая. Затем закладываются новые плантации.



Рисунок 7.6. Размножение сахарного тростника

Самый сложный процесс – это уборка урожая, осуществляемая *вручную* (сафра). Для сафры используют специальный *нож-мачете*, которым подрубаются стебли растения. Один хороший работник может собирать до 500 килограмм в час. Ради этой цели приходилось перемещать значительные массы населения. В Карибском бассейне культура сахарного тростника появилась после Колумба. Была осуществлена политика

привлечения местных индейцев для работы на плантациях. При этом местное население достаточно быстро сокращалось, рабочих рук не хватало, и начала процветать работорговля через Африку.

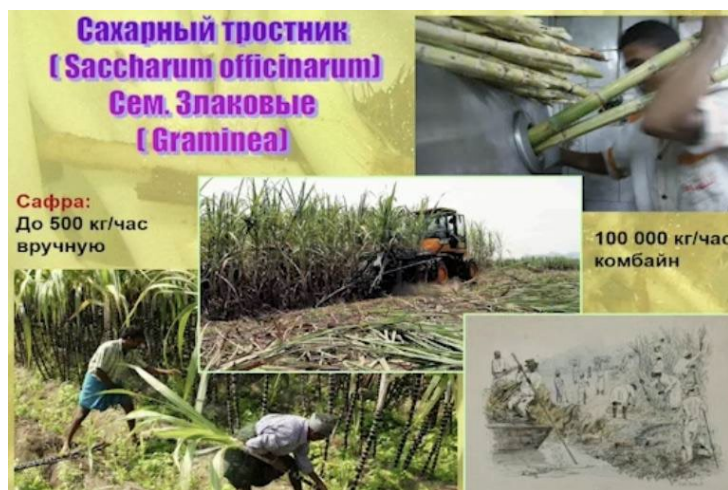


Рисунок 7.7. Уборка урожая тростника

В дальнейшем выращивание сахарного тростника получило экономическое развитие на территории Мексики. Но здесь, в отличие от испанцев, Э. Кортес применял другую стратегию возделывания сахарного тростника. Он также привлекал местных индейцев к уборке урожая, но не на постоянной основе, а в качестве *временной и поочерёдной повинности*. В Бразилии, напротив, непрерывный труд приводил к быстрому истощению населения и завозу рабов. То же было характерно и для южных штатов Америки. В современном мире машины частично заменяют человека в процессе собирания урожая сахарного тростника. Комбайн способен обрабатывать до 100 тонн тростника в час. Затем тростник отправляется на переработку, где специальные устройства выжимают из него сок, который выпаривают с получением коричневатой массы (сахар-сырец).

Однако, *сахар-сырец* затем нуждается в дальнейшей обработке для того, чтобы попасть на прилавки магазинов (Рис. 7.8.). Его привозят в более развитые страны на фабрики, где его подвергают *очистке* и превращают в *рафинад*. Сахар подплавляют, добавляют *известь* (гидроксид кальция) для избавления от примесей: органические соли связываются с кальцием и выпадают в осадок. Потом известь нужно удалить из раствора. Для этого используется два метода: либо добавляют *фосфорную кислоту*, и тогда в осадок выпадает *фосфат кальция*, увлекая за собой примеси, либо пропускают через раствор *углекислый газ*, и тогда выпадает *карбонат кальция* вместе с примесями. Таким образом, сахар-сырец осветляется. Далее его нужно *отфильтровать* от солей кальция. После этого коричневатый раствор необходимо *обесцветить*. При этом используется либо активированный уголь, либо сернистый газ. В дальнейшем сахарный раствор

концентрируют, упаривают и отправляют на кристаллизацию. Соответственно, возникает очищенная *рафинированная масса*, а также некоторый процент вязкой массы (**моласса**), которую перерабатывают путём брожения в *спирт, ром, лимонную и уксусную кислоты* и многие другие продукты.



Рисунок 7.8. Технологические этапы производства сахара

На сахароваренных плантациях моласса была отходом от производства, и *работников из числа местного населения часто кормили ею* как наиболее дешёвым источником углеводов. Поскольку *моласса была преобладающим продуктом питания*, возникали разнообразные **авитаминозы**. Благодаря этим плантациям, врачи стали исследовать витаминные механизмы и изучать, чего не хватает организму человека. В частности, были исследованы *витамины группы В*. Уже в 30-е годы 20-го века на плантациях стали распространяться *грядки с овощами* для пополнения рациона необходимыми веществами.

Ещё один отход сахарного производства – так называемая **багасса** (Рис. 7.9.). Это *выжимки, оставшиеся от стеблей сахарного тростника*, которые богаты целлюлозой (до 50%), сшивочными гликанами, лигнином, золой, а также воском (на поверхности). В 1840 году фармацевт *Авеквин* из США показал впервые, что из багассы можно добывать **тростниковый воск**. К началу 20-го века было организовано масштабное производство воска, который заменял *пчелиный воск*. До 1917 года его поставляли в Россию для *производства свечей*. В современном мире тростниковый воск используется как *добавка к жевательной резинке*, а в медицине в качестве *добавки, снижающей уровень холестерина*. Тростниковый воск, попадая в организм, не переваривается и служит безопасным наполнителем. Кроме того, тростниковый воск используется в технических целях как *смазочный материал*.

Нужно сказать, что тростниковый сахар даёт и другие отходные продукты: *оксиды серы, азота, угарный газ*, которые вылетают в атмосферу. Возможно, отчасти поэтому активно рекламируется *неочищенный сахар-сырец*. Считается, что он более богат по химическому составу и дешевле в производстве (хотя на рынке его цена выше). Сама багасса находит разнообразное применение: она используется для *прокорма сельскохозяйственных животных*, как *биотопливо*, как *мульчирующий материал*, как сырьё для *изготовления бумаги*, а также при *производстве наноцеллюлозы*. Можно сказать, что в современном мире сахарный тростник используется практически без остатка.



Рисунок 7.9. Тростниковая багасса

Сахарный сорго и сахарный клён

В США в районе 1850 года была *война между северными и южными штатами*. В это время северные штаты испытывали *дефицит сахарного тростника*. Остро встал вопрос об альтернативном получении сахара. В определённых масштабах даже начали возделывать **сахарный сорго**. Это просяная культура, о которой мы говорили, когда изучали *крахмалосные растения*. Сорго даёт богатые крахмалом плоды. Однако, некоторые формы сорго содержат *довольно много сахара в стеблях*. Сорго является экономически выгодным растением: оно может давать урожай в более сухих условиях. Оно относится к C4-растениям, однако, с другим механизмом метаболизма, основанным больше на *обмене аминокислотами*. Родина сорго – Эфиопия, где разнообразие сорго достаточно высоко. Используют его уже более 8000 лет. Для производства сахара были отобраны соответствующие формы. И вначале выработка кристаллической формы не удавалась. Дело в том, что *богатство азотистыми веществами* затрудняет процесс. Поэтому надо *дополнительно проводить очистки*. Этот сахар карамелизуется при варке, приобретая густой коричневый оттенок, поэтому изначально использовали *сироп сорго*. В дальнейшем технология была отработана, и из сорго начали добывать настоящий **кристаллический сахар**.

Вскоре после победы Севера восстановилось поступление тростникового сахара, и плантации сорго были вытеснены. Одновременно, поскольку в Северной Америке было *отменено рабство*, а труд на плантациях требовал рабочих рук, фермеры пошли по стратегии *поиска наёмных работников* из Индии и Китая.

Ещё одно растение, которое тоже возникло на экономическом горизонте в связи с этой же войной – это **сахарный клён**. Помимо сахарного сорго, обратили внимание на дерево, произрастающее в дикой природе Северной Америки и Канады. Индейцы использовали упаренный сок клёна в качестве сладости. По весне, после снеготаяния, кленовые *листья могут давать сок*, который в дальнейшем перерабатывают в **кленовый сироп**. Одно дерево даёт примерно 40 литров сока, из которых образуется примерно 1 литр сиропа. В современном мире в Канаде даже есть традиция проведения Фестиваля кленового сиропа, когда весной люди едут на природу, собирают и кипятят сок клёна, изготавливают сладости в виде «петушков». Кленовый сироп стал популярным и важным для национальной экономики, что кленовый лист даже попал на флаг Канады (Рис. 7.11.).



Рисунок 7.10. Сахарный клён



Рисунок 7.11. Флаг Канады

Кленовый сироп содержит множество посторонних веществ, которые препятствуют выработке кристаллического сахара. Поэтому практически никогда кленовый сахар не встречается в виде рафинада. Во время войны Севера и Юга в традиционной канадской кухне появились блюда, где вместо кристаллического сахара мог использоваться сироп.

Свекловичный сахар

Европа некоторое время тоже оставалась без доступа к сахарному тростнику, и, соответственно, без сахара. Европейцам хотелось заполучить своё сахароносное растение, которое могло бы обеспечить нужды населения этого региона. Целая плеяда учёных трудилась над тем, чтобы в конце концов появился так называемый **свекловичный сахар**. *Андреас С. Маркграф* в 1747 году впервые выделил из кормовой свеклы 1,3-1,8% сахарозы. Ему удалось показать, что полученный сахар полностью идентичен тростниковому. Этот успех тогдашней химии заставил задуматься о том, что был найден потенциальный альтернативный источник сахара. В 1801 году *Франц Ашард* организовал первый сахарный завод в Нижней Силезии. Кроме того, он же занимался *селекцией сахарной свеклы на повышение сахаристости*: сказалось изменение формы корнеплода, позволившее получить сорта, у которых содержание сахарозы достигло 6%. Этот сорт назывался **белой силезской сахарной свеклой**. В скором времени *Яков Есипов* открыл под Тулой сахароваренный завод, использующих свеклу в качестве сырья. В конце концов, *Жан-Батист Кверюэль* в 1811 году изобрёл промышленный способ выработки сахара из свеклы (включая стадии очистки и кристаллизации).



Рисунок 7.12. Основные вехи открытия свекловичного сахара

В дальнейшем селекция сахарной свеклы привела к тому, что содержание сахарозы дошло до 20%. Сахарная свекла – это одна из разновидностей свеклы обыкновенной, которая была родом из Средиземноморья. Она обитает в климате без

суровых зим. Этому летнему растению комфортно на побережье Европы, Северной Африки, на Атлантическом побережье, в условиях сравнительно *мягкого климата*. Изначально это растение морских песков, которое воспринимает некоторое засоление почвы как благоприятное.

Европейцы исторически использовали свеклу в разных вариантах, и селекция осуществлялась по разным путям. С одной стороны, свекла используется как *овощное растение*, где изначально, по-видимому, *использовались листья*. Листовые разновидности свеклы называются **мангольдами**: *мангольд листовой* (хорошо развитый лист) и *мангольд черешковый* (утолщенный черешок). Кроме того, хотелось получить овощное растение с корнеплодом, и селекция шла по пути *изменения объема и качества корнеплода*. В ранних формах свеклы можно было встретить зоны в виде колец, а в более современных сортах прокрашивание уже более равномерное. Такие сорта, правда, совершенно не годятся для производства сахара, поскольку *окрашенные части содержат много азота*. Соответственно, взгляд упал в первую очередь на **кормовую свеклу**. Она представлена корнеплодами, которые накапливают *меньше окрашивающих веществ*. Именно она стала основой для получения промышленного сахара. Нужно сказать, что в сахарной свекле *распределение сахара и других веществ неравномерно*. Ближе к макушке накапливаются азотистые вещества – эта часть загрязняет исходный продукт, поэтому от неё стараются избавляться (верхние части срезают и используют в качестве корма для скота). *Максимальная концентрация сахарозы* наблюдается в *нижней части корнеплода*.

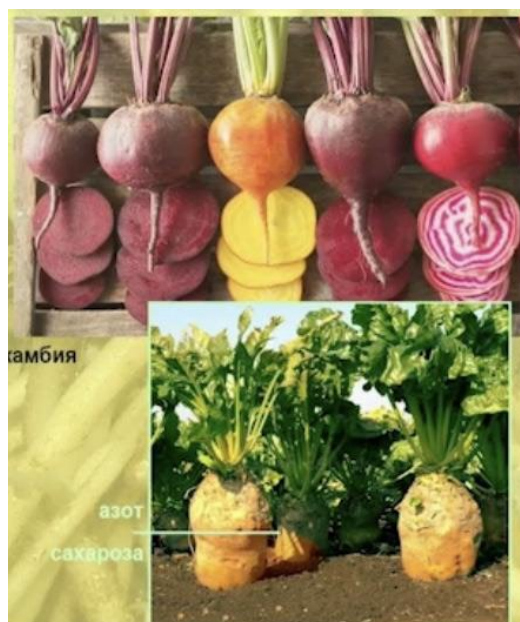


Рисунок 7.13. Разновидности свеклы

Сахарная свекла отобрана на *форму корнеплода*, а также на его *урожайность* и *скорость роста*. Поэтому за сезон сахарная свекла успевает заложить 8-12 колец камбия (в то время как овощная и кормовая свекла способны дать до 6 колец камбия). *Урожайность сахарной свеклы* также *достаточно высока* – это 200-300 центнеров с гектара. Из этого объёма получается примерно 40-50 центнеров сахара-сырца.

Сахарная свекла принадлежит к *семейству маревых*. Для них характерны определённые особенности. Поскольку это *двулетнее растение*, оно зацветает на второй год, и благодаря отбору на мощность корнеплода, растение вымётывает *очень высокие соцветия*, которые достигают 2 метров. Поэтому ботаники выделили сахарную свеклу в отдельный вид *altissima* («высочайшая»). Соцветие состоит из цветков с невзрачным *травянистым околоцветником*, а цветки собраны в образования, которые в дальнейшем дадут *соплодия в виде «клубочков»*. Клубочек состоит из нескольких плодов-орешков, окутанных высохшим остатком околоцветника. Соответственно, в одном клубочке бывает, как правило, *несколько зародышей*. И это оказывается достаточно существенной проблемой в свекловодстве. Дело в том, что *клубочек свеклы при посеве прорастает несколькими растениями*. А для получения хорошего урожая требуется проведение процедуры прореживания, которая является ручной: человек должен *выдернуть лишние растения*.



Рисунок 7.14. «Клубочки» сахарной свеклы

Поэтому одним из актуальных направлений селекции сахарной свеклы является получение односемянных клубочков. Сахарная свекла является культурой, которая требует *достаточного азотного питания* и *плодородных почв*. Соответственно, она выращивается ближе к *чернозёмному поясу* планеты. Она очень отзывчива на удобрения. В течение сезона происходит выращивание, а уборка урожая начинается, когда отмирают нижние листья, а верхние начинают светлеть. Это означает, что пошёл отток сахарозы и продуктов фотосинтеза из листьев в корнеплоды. В расчёт также идут погодные факторы: *лучше убирать свеклу сухой* (это будет снижать загрязнённость

корнеплода). Уборка осуществляется в основном с помощью комбайнов: более современные машины отделяют верхушки с листьями от основного корнеплода.



Рисунок 7.15. Уборка урожая сахарной свеклы

В дальнейшем свекла поступает на фабрику, где её *промывают* и *превращают в стружку* (Рис. 7.16.). После этого её обрабатывают горячей водой, и происходит экстракция свекловичного сахара. В дальнейшем этот сахар подвергается очистке примерно так же, как полученный из сахарного тростника.



Рисунок 7.16. Этапы обработки сахарной свеклы

Технологический процесс производства предполагает *очистку* свеклы от примесей гидроксидом кальция. Затем пропускают через раствор углекислый газ, с выпадением в осадок карбоната кальция. Часто эта масса осадка используется в качестве *сельскохозяйственного удобрения*. После этого происходит избавление от окрашенных примесей (*деколорация* активированным углём или сернистым газом), и затем

полученный *сироп фильтруется* и отправляется на *кристаллизацию*. В результате образуется *рафинад* и *моласса*.

Надо сказать, что от сахарной свеклы образуется также такой отходный продукт, как **жом**. Жом богат *пектиновыми веществами*, и, кроме того, можно изготавливать из него *основу для комбикорма*. Поэтому сахарная свекла не утратила своего кормового значения. Основные области возделывания сахарной свеклы показаны на карте зелёным цветом (Рис. 7.17.): обычно это тёплая умеренная зона Европы и США. На сегодняшний день Россия оказывается основной страной-производителем свекловичного сахара, за ней следуют США, Германия, Франция и Турция.



Рисунок 7.17. Области производства сахарной свеклы

Пальмовый сахар

Из растений, которые имеют *локальное значение* при производстве сахара, нужно указать на *пальмы*. Одна из таких пальм, **кариота** («рыбий хвост») обитает в пространствах от Индии до Индонезии и Филиппин. Все её виды используются человеком для добычи *пальмового сока*. Пальма кариота характерна тем, что *очень обильно плодоносит* (это фактически сорняк тропиков). Но при этом она *цветёт один раз в жизни*, давая множество семян, а после этого истощается и погибает. Человек не даёт пальме цвести и *подрезает соцветия* до того, как они оказались в полном роспуске, и добывает сахара, которые идут вместе с соком по растению к соцветию.



Рисунок 7.18. Пальма кариота

Пальму широко используют в разных тропических странах. Например, на Цейлоне в Индии из неё добывают **пальмовый сахар** (jaggery), делая из него сладкие ломтики (Рис. 7.19.). Производство jaggery подразумевает, что упаренный и частично кристаллизованный сироп выливают в некоторую форму, где он застывает. Аналогичное использование находит и **сахарная пальма** *arenga pinnata*, которая, в отличие от кариоты, имеет перистые листья. Эта пальма *может цвести несколько раз*, и развивающиеся соцветия также подрезают для добычи пальмового сока.



Рисунок 7.19. Производство jaggery

От Западной Африки до Южной Азии обитает пальма под названием **пальмира** (Рис. 7.20.). В отличие от двух предыдущих пальм, у неё пальчатые листья, расходящиеся от одной точки дольками. Сборщики сока работают на большой высоте. Нужно сказать, что очень многие другие пальмы (финиковая, кокосовая) могут использоваться для добычи пальмового сока, из которого производится **пальмовый сахар**. Производство пальмового сахара сродни искусству и предполагает определённую технологию:

- В течение двух дней соцветие перевязывают на расстоянии 2-5 см и выстукивают
- На третий день соцветие укорачивают и продолжают выстукивать
- С 6 по 12 день подрезают кончики соцветия на 2 мм
- С появлением капель сока выстукивание прекращают, отклоняют соцветие вниз и собирают сок в сосуды
- Дважды в день сок собирают
- Через 45-50 дней соцветие перестаёт давать сок
- Урожайность составляет 300-400 литров сока с дерева (примерно 30-70 кг готового сахара)

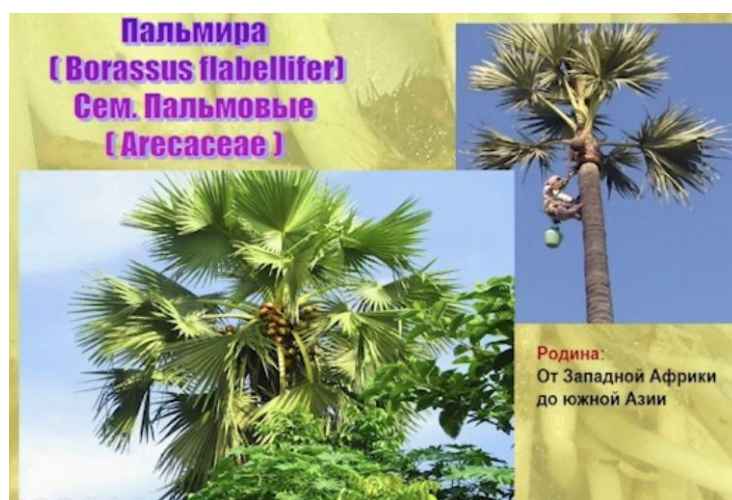


Рисунок 7.20. Пальмира

Лекция 8. Синтез жирных кислот у растений.

Растения на планете являются не только производителями углеводов, но также они могут синтезировать **жирные кислоты**. Если мы посмотрим в целом на объёмы липидов, то окажется, что они *содержатся в основном в биомассе растений*. Поэтому мы можем рассматривать липиды как один из продуктов фотосинтеза. В пластидах содержится до 70% жиров (Рис. 8.1.).



Рисунок 8.1. Содержание веществ в пластидах

Липиды как продукт фотосинтеза

У некоторых *водорослей* отложения липидов видны даже в течение суток (Рис. 8.2.) как *внутри самих пластид* (тогда говорят о **пластоглобулах** – в строме), так и в *цитоплазме* (тогда говорят об **олеосомах**). Олеосомы меняют *плавучесть водорослей*, и благодаря липидам водоросли могут подниматься в верхние слои воды, а по мере их расходования – опускаться на глубину. И нужно сказать, что липиды, в отличие от крахмала (углеводов), обладают меньшей плотностью. Поэтому многие растения, которым нужно перемещаться на далёкие расстояния, нуждаются в компактном запасе углерода и предпочитают накапливать липиды.



Рисунок 8.2. Пластоглобулы и олеосомы

Давайте посмотрим на начальную реакцию фотосинтеза, которую осуществляет RubisCO. Углекислый газ плюс рибулоза-бисфосфат дают *две фосфоглицериновых кислоты*, и для того, чтобы пойти в сторону липидов, нужно не восстанавливать, а доводить это каким-то образом до *пирувата*. Происходит это через *2-фосфоглицериновую кислоту* и *фосфоенолпируват*. В дальнейшем пируват превращается в **ацетил-коэнзим-А**. Эта молекула является начальной в биосинтезе липидов. Далее происходит *повторное карбоксилирование с участием АТФ*, и ацетил-коэнзим-А превращается в **малонил-коэнзим-А**. Он также является необходимым элементом синтеза жирных кислот.

Дальше всё идёт по пути, которые у пластид и прокариот примерно совпадают, и остаток малонила может переноситься на так называемый **ацил-переносящий белок (АСР)**. У этого белка имеется *фосфопантотенильная «рука»* (примерно такая же группировка, как у коэнзима-А), которая ковалентно пришта к белку и используется для переноса веществ в целях удлинения цепей. Реакция с перенесением ацетила на ацил-переносящий белок тоже идёт, но её значение для синтеза жирных кислот, по-видимому, невелико. Дальше либо ацетил-АПБ, либо ацетил-коэнзим-А реагируют с малонил-АПБ, и при этом удлиняется цепь до *4-х атомов углерода*. Получается так называемый **кетацил-АПБ**. Затем расходуются продукты световой фазы в виде накопленных восстановительных эквивалентов (НАДФН), соответственно, кето-группа превращается в гидроксигруппу. Дальше необходимо эту группу дегидратировать, с получением **транс-еноил-АПБ**. И, в конце концов, *двойную связь необходимо восстановить* за счёт продуктов фотосинтеза. Получается **ацил-АПБ**, который имеет *на два атома углерода больше*, чем ацетил-коэнзим-А. В дальнейшем всё это возвращается в исходную точку, и реакция прокручивается вновь, добавляя на каждом витке по 2 атома углерода.

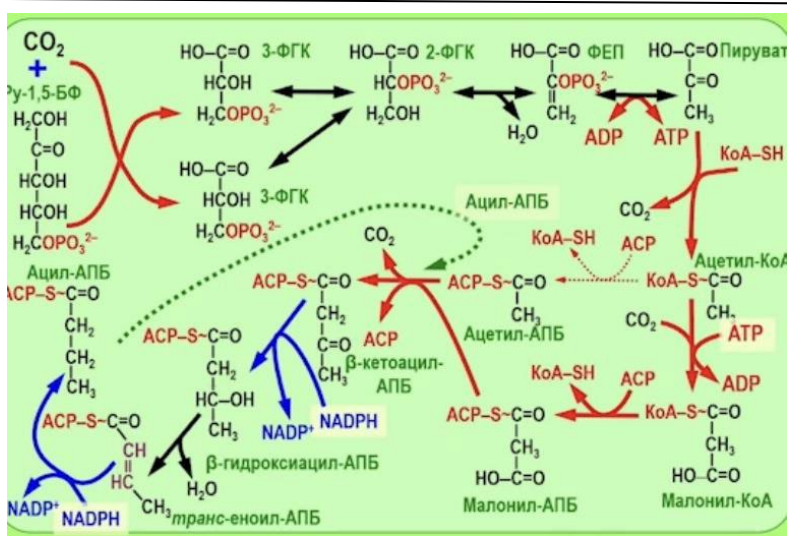


Рисунок 8.3. Синтез жирных кислот в хлоропластах

Нужно сказать, что ацетил-коэнзим-А может карбоксилироваться в двух компартментах (Рис. 8.4.). С одной стороны, в **пластиде**, где должны собраться *четыре разных белка*, объединённые в единый комплекс. Это будет мультиединичный комплекс прокариотического типа. Во-первых, должна быть **биотин-карбоксилаза**, которая отвечает за синтез биотина. Во-вторых, есть **биотин-переносящий белок**, где биотин получает CO₂, который в дальнейшем будет переноситься на ацетил-коэнзим-А. Он будет при этом превращаться в **малонил-коэнзим-А**. **Карбоксил-трансфераза** составлена из *альфа- и бета-субъединиц*. Альфа-субъединица закодирована в *пластидном геноме*, а остальные части – *ядерного кодирования*. Малонил-коэнзим-А расходуется в пластидах в основном на синтез жирных кислот.

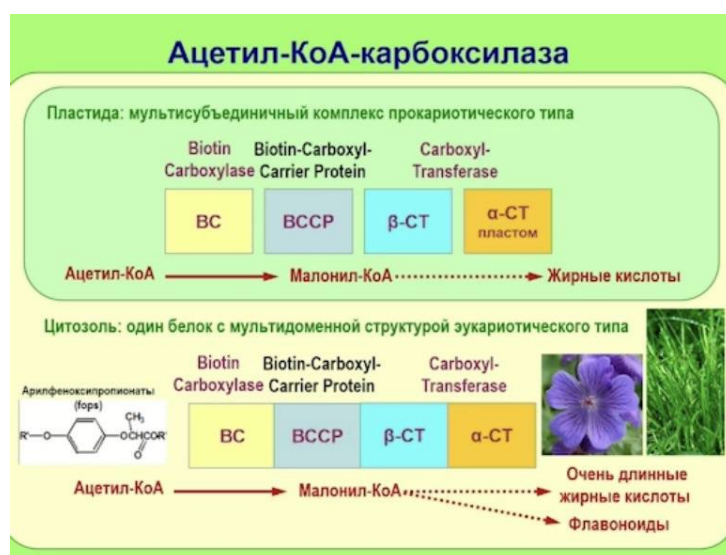


Рисунок 8.4. Ацетил-КоА-карбоксилаза

Нужно сказать, что некоторые растения (например, *злаковые* или *гераниевые*) потеряли альфа-субъединицу из пластидного генома, и им приходится пользоваться другим вариантом карбоксилирования, который осуществляется в **цитозоле**. Здесь имеется **один большой белок**, составленный из отдельных доменов, которые повторяют те же самые активности, которые наблюдаются в составе мультиединичного комплекса в пластиде. Химизм реакции, соответственно, тоже очень сходный. В цитоплазме эти реакции используются для синтеза очень длинных жирных кислот (там, где количество атомов углерода заходит за 20), но кроме того **малонил-коэнзим-А** является предшественником для **флавоноидов**.

Стоит отметить, что эти два варианта развёртывания синтезирующих схем чувствительны к разного рода *ингибиторам*. В частности, ингибитор цитозольной формы, **арилфеноксипропионат** – это вещество, которое дало начало целому классу гербицидов под названием **fops**. Они используются для *селективного уничтожения злаков в посевах двухдольных культур*, пользуясь тем, что у злаков и цитозольная, и пластидная формы используют одинаковый *эукариотический способ синтеза малонил-коэнзима-А*.

После получения малонил-коэнзима-А необходимо синтезировать жирные кислоты. Они синтезируются также комплексом, который состоит из отдельных субъединиц и находится в строме пластиды. Соответственно, здесь есть несколько ключевых ферментов (Рис. 8.5.). Из них один из начальных – это так называемая **кетацил-АПБ-синтаза**. Их несколько типов, и они используются для разных реакций. Для начальной реакции объединения малонил-АПБ с ацетил-коэнзимом-А служит своя синтаза, для удлинения цепи до C16 – другая, а для достижения C18 длины – третья. Мы видим ключевую реакцию, которая при этом происходит. То есть малонил-АПБ соединяется с ацил-АПБ, дальше углекислый газ удаляется, цепь удлиняется на 2 атома справа, и затем необходимо восстановление цепи. Следующий фермент в комплексе, **кетацил-АПБ-редуктаза**, должна превратить кето-группу в гидроксигруппу (с расходом НАДФН из световой фазы фотосинтеза). Получается **гидрокси-ацил-АПБ**, который дегидратируется с помощью соответствующего фермента до **транс-еноила-АПБ** (двойная связь восстанавливается особым ферментом). Получается **ацил-АПБ** с удлинённым на 2 атома углерода скелетом. И он может повторять наращивание до определённого предела. В хлоропластах обычно преобладающими формами оказываются C16 и C18 жирные кислоты.



Рисунок 8.5. Синтаза жирных кислот

Каждая из жирных кислот имеет тривиальное название в зависимости от того объекта, из которого она была выделена (Рис. 8.6.). Например, **лавровая кислота** была выделена из семян лавра плодородного (12 атомов углерода). Из восковницы была выделена **миристиновая кислота** (14 атомов углерода). **Пальмитиновая кислота** была выделена из пальмового масла (16 атомов углерода). Процесс удлинения заканчивается тем, что в хлоропластах начинает действовать **стеарил-АПБ-десатураза (SAD)**, которая внедряет первую сус-связь, превращая стеариновую кислоту в **олеиновую кислоту (C18)** – первую ненасыщенную жирную кислоту.

При этом принцип образования скелета и принцип его десатурации не совпадают. Если скелет наращивается ближе к концу с прикрепленным АПБ, то десатураза работает с хвоста молекулы. Соответственно, реакция десатурации состоит в том, что фермент *отсчитывает 9 атомов и внедряет двойную связь*. Получается так называемая **Омега-9 ненасыщенная жирная кислота**. Поскольку это происходит в пластиде, есть возможность использовать фотосинтетический редокс-агент **ферредоксин**. Он из окисленного состояния переходит в *восстановленное*, два атома уходят, и образуется cis-двойная связь. Дальнейшие реакции происходят уже в составе самих жирных кислот. С одной стороны, есть липиды, которые будут образовываться в *пластидах*. И здесь пластиды выражают своё предпочтение, куда и какую кислоту вставить (Рис. 8.6.). Если мы посмотрим, здесь к фосфоглицерину присоединяется две жирных кислоты: зелёная (в SN-1-м положении) и фиолетовая (посередине молекулы). Так вот, пластидам важно, чтобы *во втором положении* стояли преимущественно C16-жирные кислоты, а *в первом положении* – C18-жирные кислоты. Соответственно, дальше происходит десатурация именно по пальмитиновой кислоте: сначала в омега-9, затем в омега-6 и в омега-3 положениях. Получается некий пул липидов, характерных именно для пластид.

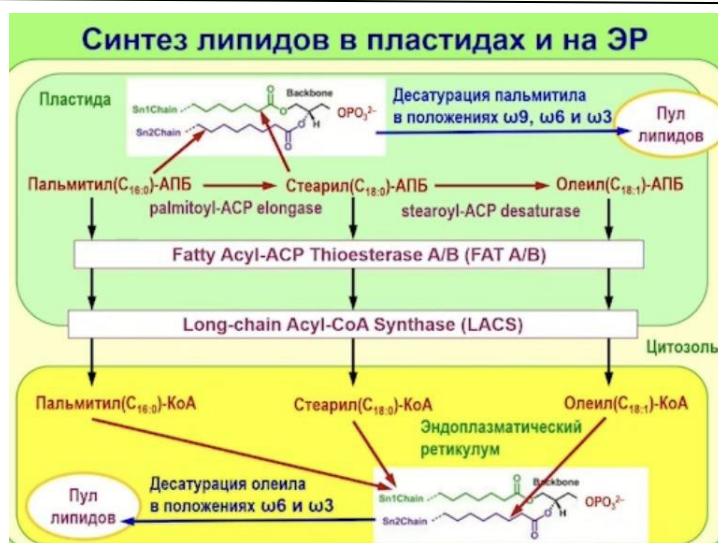


Рисунок 8.6. Синтез липидов в пластидах и на ЭР

В *цитозоле* происходит немного другой процесс, поскольку с ацил-переносящим белком цитозоль работать не может (более привычен коэнзим-А). Сначала нужно отделить жирную кислоту от ацил-переносящего белка (этим занимаются **тиоэстеразы-ацил-АПБ жирных кислот – FAT**). Соответственно, высвобождается белок, и жирная кислота оказывается в свободном состоянии. Дальше действуют **длинноцепочечные ацил-коэнзим-А-синтазы (LACS)**, которые прикрепляют коэнзим-А к ацильному остатку. Получаются **пальмитил-КоА, стеарил-КоА и Олеил-КоА** – все они выходят через цитозоль в **эндоплазматический ретикулум**, где вставляются в состав липидов. Однако, здесь происходит обратная картина (по сравнению с тем, что мы наблюдали в пластиде): *олеиновая кислота встает во второе положение, а в первое положение может вставать любая кислота в наличии.*

Поскольку олеиновая кислота уже **Омега-9** ненасыщенная, то осталось десатурироваться в положениях **6 и 3**. Далее готовые липиды отправляются в пул для **строительства мембраны**. Пул липидов ретикулума и пул липидов пластид могут обмениваться между собой. По соотношению жирных кислот в первом и во втором положении можно судить о том, какие процессы произошли в **эндоплазматическом ретикулуме** и что **пластида** смогла обеспечить сама себе.

Далее мы видим, как происходит последовательная десатурация олеиновой кислоты (C18) с превращением в **линолиевую кислоту** (из льняного масла): в **6-м** положении внедрилась **двойная cis-связь**, и получилась жирная кислота, которая **незаменима в нашей диете** (Рис. 8.7.). Дело в том, что организм человека способен десатурировать по **9-му** положению (поэтому олеиновая кислота заменима), а вот по **6-му** положению – уже не способен. Следовательно, с пищей обязательно должна поступать **Омега-6 ненасыщенная линолиевая кислота**. Следующая кислота –

линоленовая кислота, и в неё внедряется третья двойная связь в 3-м положении (Омега-3,6,9-полиненасыщенная жирная кислота). Она также незаменима в питании, и из неё в нашем организме вырабатывается очень длинная арахидоновая кислота (C20), которая содержит 4 ненасыщенные связи в *cis*-положении. Из неё синтезируется множество важных для организма соединений.

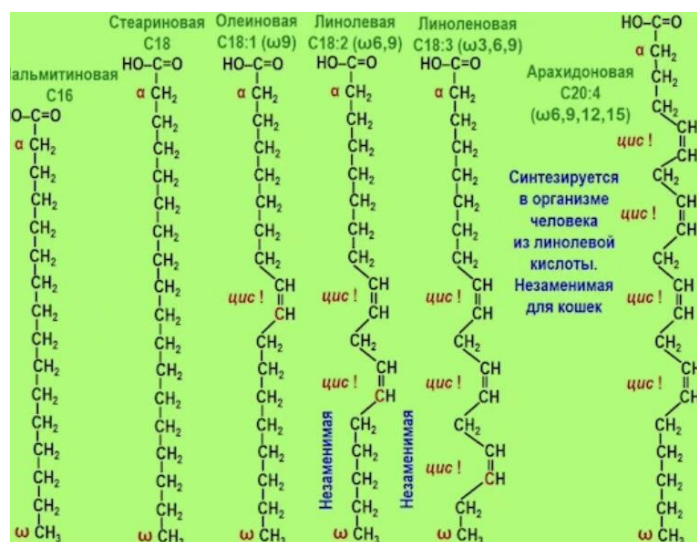


Рисунок 8.7. Десатурация олеиновой кислоты

Если пищевая привычка человека включает потребление растительной пищи, то, например, *хищники питаются мясом* (продуктом, в котором арахидоновая кислота уже наработана). Если кошку кормить льняным маслом, то она не сможет сделать себе арахидоновую кислоту (она оказывается незаменимой для кошки). Надо обратить внимание, что доля липидов в питании человека довольно весомая. Они поставляют примерно 20% энергетической потребности человека. Если посмотреть в масштабах планеты, человечество производит 203 миллиона тонн растительного пищевого масла.

Если посмотреть, зачем же нам нужны эти компоненты, то окажется, что они выполняют ряд функций. В частности, *энергообеспечение* подразумевает, что ненасыщенные и насыщенные жирные кислоты окисляются в ходе дыхания (с выделением энергии). Давайте перечислим эти компоненты:

1. Насыщенные жирные кислоты
2. Мононенасыщенные жирные кислоты
3. Полиненасыщенные жирные кислоты

- Витамин F [fat]: Омега-3,6,9 / синтез более длинных жирных кислот (C20+), далее синтез эйкозаноидов (простагландинов, лейкотриенов): иммунитет, заживление ран, рост тканей, нейромедиаторы, и прочее

4. **Токоферол** (витамин Е – Рис. 8.8.): изопреноид + фенол (от греческого – «потомство», «деторождение» и «несу»)

5. Каротины (провитамин А)

Таким образом, мы знаем, что потребность в жирных кислотах достаточно велика. Например, потребность в незаменимой **линолевой кислоте** может составлять от 10 до 17 грамм в день, а потребность в **линоленовой кислоте** существенно ниже. *Пищевая ценность растительного масла* определяется соотношением линолевой и линоленовой кислот (в пользу линолевой). Далее у нас в организме происходит синтез более длинных жирных кислот, а также **эйкозаноидов** (это молекулы, получающиеся при окислении осколков кислот), которые выполняют много разных ролей. Например, *простогландины* (выделенные из секрета простаты) контролируют *иммунные реакции*, а также *восстановительные процессы* после повреждений. Кроме того, эйкозаноиды контролируют *рост клеток ткани*, могут использоваться во множестве других функций. Это означает, что с пищей обязательно должен поступать витамин F для синтеза арахидоновой кислоты, обеспечивающей все перечисленные выше физиологические процессы.

Семена растений очень часто содержат также **токоферол** – вещество, получающееся путём конденсации фенольного соединения с изопреноидным хвостом. Как оказалось, если мышей кормить пищей без токоферола, у них резко снижается плодовитость. Соответственно, этот витамин был назван **витамином Е**. Наконец, желтоватая окраска растительного масла (варьирующаяся по интенсивности в зависимости от масла) обуславливается **каротином**. Таким образом, липиды играют в жизни человека важную роль.

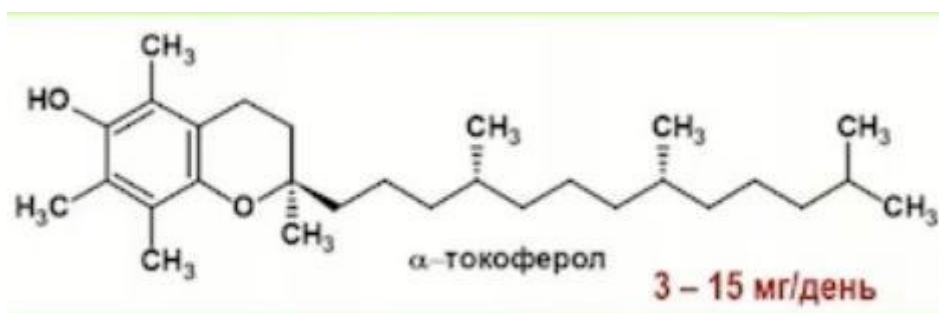


Рисунок 8.8. Токоферол

Более того, многие *хозяйственные животные* (которых мы также используем в пищу в виде мяса, молока) тоже употребляют растительную пищу, поглощая компоненты растительных масел, которые таким образом входят в состав *животных жиров*. В зависимости от особенностей питания того или иного животного, помимо основного набора, могут встречаться также дополнительные компоненты, образующиеся

путём преобразования растительных липидов. Но тем не менее, основа любого масла (жира) определяется тем, что синтезировали растения.

Основные масличные культуры

Если посмотреть, что же производит человечество и в каком количестве, то окажется, что больше всего на данный момент производится **пальмового масла** (Рис. 8.9.). Его получают более 70 миллионов тонн. От него отстаёт **соевое масло**, затем идёт **рапсовое, подсолнечное, пальмоядерное, арахисовое, хлопчатниковое и оливковое масла**. Рядом видны и дополнительные столбики, которые показывают, сколько площади отводится под соответствующие культуры. И мы видим, что несмотря на огромную продуктивность пальмового масла, площадь, назначенная под пальму, сравнительно небольшая: порядка 10 миллионов гектаров. Если же мы возьмём сою, то площадь её выращивания очень велика.

Стоит сказать, что **соя**, к счастью, выращивается не только и не столько на масло. Основное назначение сои – это белок, и масло вырабатывается скорее в качестве дополнения. **Рапс**, по сравнению с соей, является гораздо более выигрышным растением в плане производства масла (для умеренной зоны): 0,6 тонн на гектар в год.

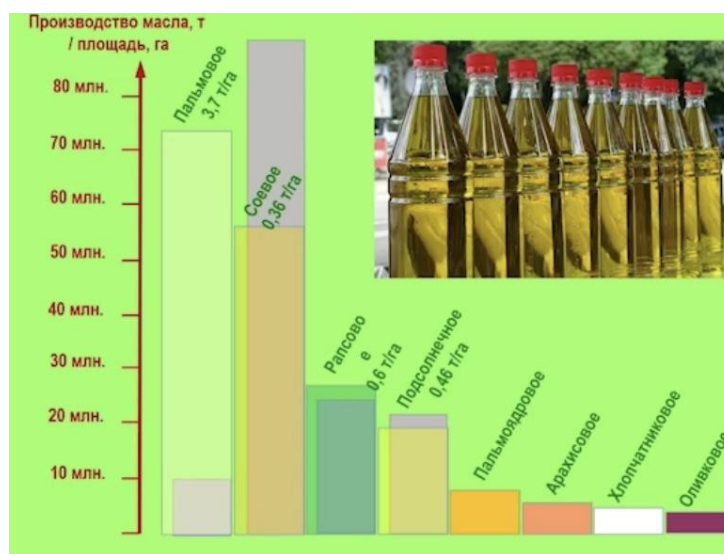


Рисунок 8.9. График производства основных масличных культур

Растительное масло обладает тем недостатком, что чаще всего оно бывает жидким, а в кулинарии есть потребность в более твёрдых формах при приготовлении определённых блюд. Поэтому человечество неоднократно предпринимало попытки *сделать из более дешёвых компонентов* (в частности, из смеси животных и растительных жиров) *твёрдые масла*, которые сперва нужно дезодорировать, а затем добавлять ароматизаторы. Получается продукт под названием **маргарин**. Маргарин – это *комбинированный продукт*, в который могут входить и животные, и растительные жиры,

причём часто наряду с водной фракцией, солью, сахаром и регуляторами кислотности. Чтобы как-то справиться с жидким растительным маслом, *Поль Сабатье* придумал способ гидрогенизации растительных жиров. Оказывается, что масло, которое содержит много стеариновой и пальмитиновой кислоты, является более твёрдым. Например, кокосовое масло при температуре 20-25 градусов превращается в твёрдую массу (температура плавления – около 32 градусов). И наоборот, если много ненасыщенных жирных кислот, тогда масло становится текучим. Идея заключалась в том, чтобы восстановить двойные связи. Сабатье предложил в качестве катализатора *порошковый никель*. В присутствии водорода под давлением происходит гидрогенизация, и олеиновая кислота превращается обратно в стеариновую (твёрдый гомогенизированный продукт).

Всё было хорошо, за исключением того момента, что *катализатор устанавливает равновесие не стереоспецифически*. Иными словами, он не может весь продукт перевести из предельного состояния без двойных связей в предельное состояние с двойными связями. В живом организме всегда фермент чувствует, как правильно уложить молекулу, и мы имеем дело именно с *cis*-формой кислот. Никелевому катализатору безразлично, в какую сторону производить укладку, и наряду с равновесием в сторону *cis*-жирных кислот, идёт также равновесие в сторону *транс*-жирных кислот. Транс-связь показана на 9-м атоме, но никель может и в любом другом месте внедрить *cis*-связь. В определённых марках маргарина *содержание транс-жиров в максимуме достигало 25-30%*.

Cis-связь является природной, и когда в организм попадают жирные кислоты с этим типом связей, он может постепенно метаболизировать их без остатка. С транс-связями всё обстоит гораздо сложнее. Доходя до *транс*-связи, ферменты организма не могут преступить эту «границу», и оставшаяся часть жирной кислоты остаётся недоокисленной. *Транс-жиры направляются в жировую ткань* в качестве избыточного балласта, который нельзя переварить. Конечно, со временем эти транс-жиры выводятся из организма в виде смазки, желчи и других веществ, но в целом их *накопление является нежелательным для организма*. Поэтому сейчас стараются отказаться от никелевых катализаторов и перейти к более щадящим методам гидрогенизации растительных жиров. В современных видах маргарина *содержание транс-жиров не превышает 2-3%*.

Нужно сказать, что маргарин тоже имеет свою историю. Сначала он начал массово производиться в США, и это сразу вызвало беспокойство производителей сливочного масла. Тут же стали приниматься различные законы, ограничивающие распространение маргарина. В частности, *запрещалось подкрашивать маргарин*. Но производители маргарина начали выпускать *отдельные флаконы с краской* для тех, кто хочет получить продукт более сливочного цвета. В Европе же потребление маргарина возросло в связи с Первой и Второй мировой войнами, когда он оказался хорошей

дешёвой альтернативой сливочному маслу. В советское время спрос на маргарин вырос значительно. Однако, в 90-е годы *система ГОСТа* сошла на нет, и в производстве маргарина появилось понятие «*технические условия*», которые позволили скрывать производственные манипуляции. Стали размешивать маргарин со сливочным маслом, качество продукта сильно упало, и данный рынок дискредитировал себя в значительной мере. Государство было вынуждено вмешаться и внести новые стандарты, которые обязывали производителей указывать все добавки и примеси.

Содержание полиненасыщенных жирных кислот вызывает дополнительное явление. По двойным связям может происходить **окисление жирных кислот**, и при этом жирные кислоты проявляют **склонность к свободной полимеризации** (Рис. 8.10.). Оказывается, что жирные кислоты связаны друг с другом *ковалентными связями* и образуют **плотную плёнку на поверхностях**. Эта плёнка играет *защитную роль*, и древние народы добывали *из льна высыхающее масло*. В нём очень *высокое содержание линолевой и линоленовой кислот* (до 70%), и на воздухе оно начинает превращаться в тонкую плёнку. Это был первый пример **олифы**, которую использовали для *покрытия разных деревянных поверхностей* для защиты от влаги. Кроме того, добавляя пигменты, придумали также **масляные краски**. Наряду со льняным маслом, таким свойством обладает также **конопляное масло** (до 60%).

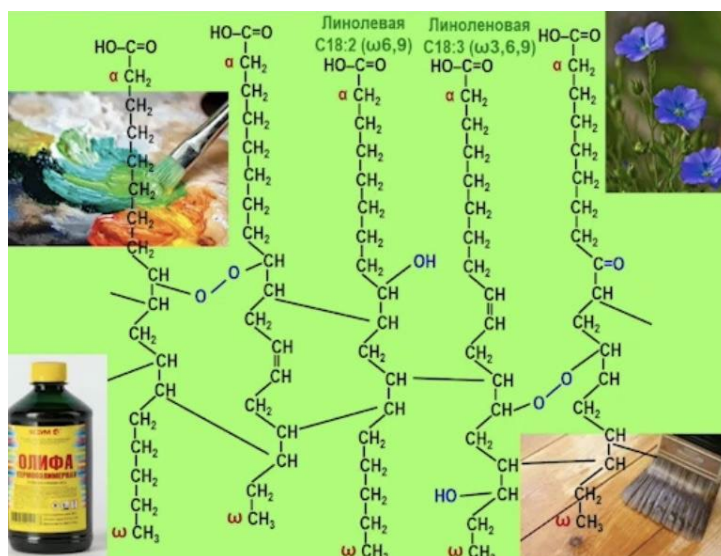


Рисунок 8.10. Свободная полимеризация жирных кислот

Другие масла относятся к **невысыхающим**. Примером может служить **подсолнечное масло**. Если нанести его на какую-то поверхность, то оно так и останется липким, частично конденсируясь. Но из-за *высокого содержания мононенасыщенных и алифатических жирных кислот* такое масло *высохнуть окончательно не может*. Такие масла ценятся в том числе в **технических целях**.

Жирыные кислоты везде одинаковы. Жиры – это не летучие соединения, вещества без цвета, вкуса и запаха. Совершенно непонятно, когда мы имеем дело с конкретным маслом, почему мы ощущаем определённый вкус и запах. Оказывается, что вкус – это сложноконпонентное явление. На диаграммах показано содержание разных веществ в душистой части масла (Рис. 8.11.). Благодаря им мы отчётливо чувствуем запах и привкус конкретного масла. Например, в **масле сезама** очень много летучих фенолов и альдегидов. С другой стороны, **оливковое масло** богато спиртами и эфирами, и именно такая композиция придаёт ему свои вкусовые особенности. Более того, в масле обязательно остаются некие *водорастворимые примеси*. В промышленности есть два типа масла: **натуральное** (выжимается, с сохранением исходных душистых веществ) и **рафинированное** (летучие примеси удаляются).

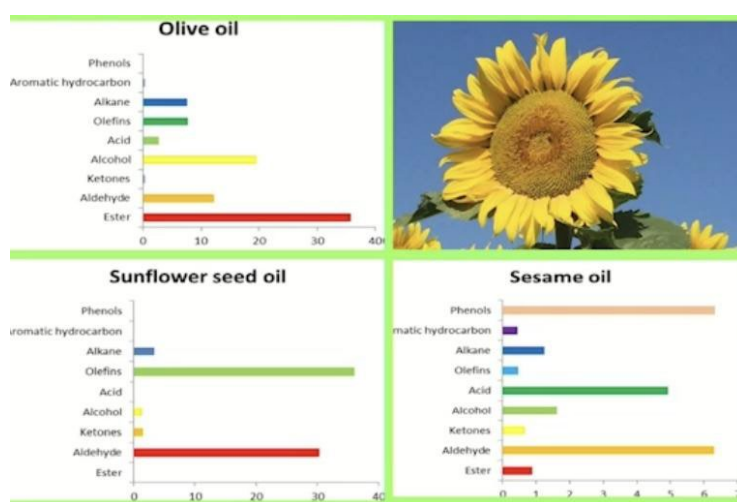


Рисунок 8.11. Чем пахнет масло?

Масличные и орехоплодные растения

Теперь мы перейдём к рассмотрению тех растений, которые дают те или иные липиды. Если речь идёт о массовом производстве масла, то говорят о **масличных культурах**. Но есть также растения, семена которых богаты маслом, тогда говорят об **орехоплодных растениях**. Но надо учесть, что эта граница весьма условная, и те, и другие растения накапливают масло и используются в питании. Само слово «масло» в европейских языках заимствуется от названия *маслины* (Рис. 8.12.). **Маслина европейская** – растение, которое обитает в Средиземноморье. К роду маслин относится 35 видов субтропических и тропических деревьев, как правило, вечнозелёных и распространённых в Старом свете: в Европе, Азии, Африке, и только один из видов доходит до Австралии. Если мы посмотрим, как часто использовалась маслина человеком (а это обнаруживается по косточкам, найденным на древних стоянках человека), то можно сказать, что 6-7 тысяч лет назад в Месопотамии уже употребляли в пищу маслины.



Рисунок 8.12. Маслина европейская (*Olea europaea*)

Хотя, если посмотреть на отпечатки листьев маслины, она обитала на этих территориях и 35-40 тысяч лет назад. В общем, это достаточно давнее растение. Название *olea* и *елей* (по-гречески) – это однокоренные слова, переходящие из языка в язык, обозначая *растительное масло*. И действительно, маслина была первым растением, из которого масло выжималось очень хорошо. Плод маслины – это своеобразная **костянка**. Вокруг семени возникает *плотный околоплодник* (косточка – эндокарп) и *съедобная часть* (мякоть – мезокарп), в которой накапливается много растительного масла. Сверху маслина покрыта *тонкой плёнкой* (экзокарп, защищающий плод от высыхания).

Маслина относится к своему собственному семейству (*маслиновые*), и у неё довольно много известных родственников. В частности, к этому же семейству относится **жасмин, сирень** – душистые растения. Когда цветёт маслина, воздух наполняется *ароматом* (поскольку это насекомоопыляемое растение). В дальнейшем, в течение года, развиваются плоды, чтобы к зиме можно было их употребить. Особый толчок в разведении маслин был сделан в Древней Греции. Греки очень ценили маслины, и город Афины даже был посвящён *Афине Палладе*. Во время основания города богиня и Посейдон стали спорить о том, кому будет принадлежать город. Они решили принести жителям свои дары. Посейдон преподнёс ручей с солёной водой, а также диких лошадей. Афина сделала коней послушными и домашними, и, кроме того, вырастила оливковую ветвь. Жители решили проголосовать на референдуме. По преданию, все мужчины отдали голос за Посейдона, а женщины – за Афины. Женщин оказалось ровно на одну больше, поэтому город назвали *Афины*, а также построили *Парфенон* и храм Посейдона.

Дальше греки колонизировали Средиземноморье и везде на своём пути несли оливу. Она размножается *черенкованием*, поэтому легко переносится на новые места обитания. Уборка урожая оливок подразумевает сбивание плодов с ветвей. Дальше их собирают внизу и перерабатывают.



Рисунок 8.13. Греческая колонизация Средиземного моря

Для того, чтобы выжать масло, плоды должны хорошо созреть (чёрные плоды с мягкой консистенцией). Их складывали в прессы для холодного отжима и катали тяжёлый жёрнов по размятым костянкам. Считалось, что нужно толочь плоды не менее 40 минут. Такая выжимка с применением исключительно механических средств называется *virgin*. При этом масло не всегда получалось хорошим, и забракованное масло считалось лампадным (технического назначения). Бывает также рафинированное оливковое масло (дезодорированное за счёт пара).

Плиний писал о том, что «есть две жидкости, которые приятны для тела: *оливковое масло* для приёма снаружи, а *вино* для употребления внутрь». Обе жидкости дают деревья. Кроме этого точного замечания по употреблению, стоит отметить большое содружество между оливой и виноградной лозой. Дело в том, что в Античности не знали плотных пробок, и был риск появления в вине гриба. Поэтому *в амфоры с вином наливали сверху тонкий слой оливкового масла*. С другой стороны, вино время от времени прокисало, и получался *винный уксус*, который *использовали для консервирования олив*. Таким образом, способы применения этих растений пересекались между собой в хозяйстве.



Рисунок 8.14. Получение оливкового масла

Есть история, которая связана с древним философом *Фалесом Милетским*. Жители города обвинили его в том, что он не занимается полезным трудом, помимо того, что чертит свои *наблюдения за звёздами*. Но он, можно сказать, в результате своих наблюдений и вычислений, построил *математическую модель плодоношения оливы*: с какой периодичностью и с какими явлениями сопряжён большой урожай. Он предугадал урожайный год и скупил все прессы для выжимки масла до начала урожая. Когда жителям после сборки урожая понадобились прессы, Фалес установил высокие цены на аренду. Тем самым, он показал, как увлечения математикой могут быть практически эффективными и монетизированными.

Оливковое масло использовалось в гигиенических целях. Древние греки и римляне не знали мыла, поэтому *способом очистить кожу* от жирных примесей было *натираание оливковым маслом* с последующим смыванием горячей водой. Далее оно начало также использоваться в разных религиозных церемониях. Например, когда говорят о «*помазании на царство*», то это означает, что голову монарха окропили елеем (оливковым маслом). Кроме того, оливковое масло несло людям свет. Существовало множество конструкций лампад (керамических, бронзовых): в сосуд наливали оливковое масло, вставляли фитиль и поджигали.



Рисунок 8.15. Применение оливкового масла

Интересно, что маслина была современницей самых разных исторических событий. Здесь не лишним будет сказать, как стареет дерево маслины. Ствол стареющего дерева начинает рассыпаться на отдельные части. Центральная часть ствола постепенно осыпается, а живая внешняя часть постепенно округляется и становится отдельными стволами с образованием пнёвой полости. В конечном счёте, ствол расходуется в виде круга, и несмотря на кучу иссохшей древесины, *новые стволы и ветки могут продолжать расти дальше*. Предельный возраст жизни оливкового дерева насчитывает около 3,5 тысяч лет. Можно предположить, что современные оливы в Гефсиманском саду когда-то были *свидетелями событий, которые происходили в библейские времена*. На картине *А. Куинджи* изображён Христос, а по сторонам от него стоят оливковые деревья (Рис. 8.17.).



Рисунок 8.16. Старое дерево маслины



Рисунок 8.17. «Христос в Гефсиманском саду», 1901, А. Куинджи

Маслина была и остаётся очень важным экономически растением. Недаром многие государства старались специально заводить производство маслины, и Россия не была исключением. В 1812 году был организован императорский Никитский ботанический сад, и в нём была целая программа для интродукции новых культур, в числе которых была и маслина. Для разведения сада из разных мест Крыма на лошадях привозили самые разные *почвы*, засыпали карманы между расселинами гор, создавая *искусственные грядки*. В них высаживались разнообразные *растения преимущественно субтропической зоны*. Удивительно, но среди них сохранилась маслина возрастом в 700 лет. Никитский сад стал питомником прежде всего для дворян, которые стали создавать промышленные плантации. Одна из таких плантаций 19 века – плантация *Артека*. В настоящее время её реставрировали и восстановили, и теперь с маслинных деревьев Артека ежегодно собирается урожай.



Рисунок 8.18. Никитский ботанический сад

Многие спрашивают, чем **оливки** отличаются от маслин. Об их различии говорят скорее языковая привычка. На самом деле это *обозначения одного и того же плода*. Если поехать в Средиземноморье, то окажется, что есть несколько сезонов сбора маслин, и они всё же отличаются по степени зрелости. Самый ранний урожай собирают в *октябре* (зелёные плоды, которые идут на употребление в целом виде), второй этап – в *ноябре* (белые или «золотые» плоды), затем в *декабре* (когда плоды уже чёрные), и, наконец, те плоды, которые провисели до *января*, уже можно считать вялеными (с рыхлой мякотью).

У оливки есть одна неприятная особенность: её совершенно невозможно есть в сыром виде, поскольку плоды содержат *очень горькое вещество* – **олеуропеин**, горький гликозид (до 15% сухого веса). *Глюкоза* придаёт ему растворимость, а *производные еленоловой кислоты и гидрокситирозол* придают ему горечь. В январе при созревании собственные ферменты плода разрушают олеуропеин. Это **состояние физиологической спелости**, до которого люди, как правило, не доводят. Тем не менее, есть специальные сорта маслин, когда предварительно завяливают плоды с добавлением соли, и в условиях собственной ферментации горечь уходит. Как же быть, если хочется полакомиться недостаточно дозревшими маслинами? Тогда применяют технику **длительного вымачивания в соляном растворе**. Там начинают развиваться *бактерии и дрожжи*, которые обеспечивают процесс брожения, в ходе которого олеуропеин разрушается. Временами проводят *смену рассола*.

Однако в большой промышленности так долго осуществлять обработку совершенно нерентабельно. Поэтому в современном мире применяют более скоростные технологии, в частности, **обработку щёлочью**. Плоды вымачивают в 1,3% едком натрии, и за счёт этого гликозидные связи частично разрушаются. Кроме того, растворимость олеуропеина возрастает, и он легче вымывается из плодов. И далее происходит стабилизация регулятором кислотности (лимонной кислотой), что даёт на выходе оливки без горечи.

Кроме того, иногда собирают недозрелые оливки, которые нужно равномерно прокрасить. Тогда в рассол добавляют **соли железа** (*цитрат* или *глюконат*), и олеуропеин и фенольные соединения в сочетании с железом дают *фиолетовое окрашивание* (Рис. 8.19.). Наконец, если не хотят менять цвет, то применяют метод **искусственной аэрации**. Сначала создают *искусственное разряжение* (чтобы межклетники набухли, и оттуда ушёл воздух), а затем *давление снимают*, и рассол быстро проникает внутрь плода. Потом повторяют процедуру, и получается, что внутрь плода попадает достаточно много кислорода, который взаимодействует с олеуропеином (от этого темнеет плод). Таким образом, производится *искусственное созревание*, ещё более скоростное, чем обработка щёлочью. Таким образом, промышленные методы используются наряду с традиционными способами обработки.



Рисунок 8.19. Выведение горечи из плодов оливы

Если посмотреть на жирнокислотный состав, как и следует из названия, самая основная кислота в данном случае – **олеиновая кислота** (Омега-9), содержание которой доходит до 83%. Можно обратить внимание на Омега-6 и Омега-3 ненасыщенные кислоты (**линолевую** и **линоленовую**), проценты содержания которых тоже достаточно хороши: примерно 20% и 2% соответственно. Наконец, полностью насыщенные кислоты по содержанию варьируются на уровнях ниже, чем вышеперечисленные кислоты. Кроме того, сохраняется **остаток олеуропеина**, придающий лёгкую нотку горчинки оливковому маслу. В оливковом масле также много **витамина К** и **Е** (особенно в масле зелёного цвета, выжатом из незрелых маслин). По производству маслин на первом месте находится Испания, а дальше следуют страны средиземноморского бассейна: Португалия, Турция, Греция, Италия.

Маслина европейская (Olea europaea) Сем. Маслиновые (Oleaceae)

Olive oil production – 2019/20

Country	Production (tonnes)
Spain	1,125,300
Portugal	366,000
Tunisia	350,000
Greece	275,000
Turkey	225,000
Morocco	145,000
Italy	140,500
World	3,207,000

Жирная кислота	Тип	Содержание
Олеиновая	C 18:1 (ω9)	55 – 83%
Линолевая	C 18:2 (ω6, ω9)	3,5 – 21%
Пальмитиновая	C 16:0	7,5 – 20%
Стеариновая	C 18:0	0,5 – 5%
Линоленовая	C 18:3 (ω3, ω6, ω9)	0 – 1,5%

Содержит:
0,5% фенольных веществ (олеуропеин и др.)
Токоферол (вит. Е) 14 мг%
Филлохинон (вит. К) 60 мг%

Рисунок 8.20. Объёмы производства маслин

Маслины – не такое безобидное растение, как могло бы показаться. Дело в том, что она *очень легко дичает*, и даже в Средиземноморье есть дикие растения, которые выросли в местах, куда их принесли животные или птицы. В Австралии ситуация ещё более сложная, поскольку там растения более уязвимы. Сплошная заросль маслины может вытеснять аборигенные виды. Маслина накапливает жирные вещества в мякоти плода. Это нужно для распространения и выживания плодов. Похожая стратегия наблюдается у растения *семейства лавровых* – у **авокадо**. Латинское его название *Persea americana* говорит нам, что растение происходит с американского континента. Надо сказать, что его обнаружили в археологических остатках трёхтысячелетней давности в долине реки Текуан в Мексике. На самом деле, виды рода *Persea* распространены достаточно широко в Центральной и Южной Америке. По-видимому, человек издревле использовал дикорастущие плоды, а позднее стал их культивировать.

В родном ареале авокадо считается очень *дешёвым калорийным продуктом*, содержащим *преимущественно жиры*. Урожайность его может достигать 150-200 килограмм с дерева. Плод авокадо представляет из себя *односемянную ягоду*, покрытую сверху коричневой семенной кожурой. При этом вся мякоть плода мягкая, а шкурка-экзокарп достаточно твёрдая. Принято дожидаться созревания авокадо, которое относится к климактерическим деревьям: созревание на дереве происходит очень быстро, после чего плоды быстро портятся. Семенная кожура, а также кожура плода и листья содержат *ядовитое жирорастворимое вещество* – **персин**, направленное на то, чтобы *защитить растение от патогенных грибов и бактерий*. Общая рекомендация состоит в том, чтобы не использовать семена и шкурку в пищу.

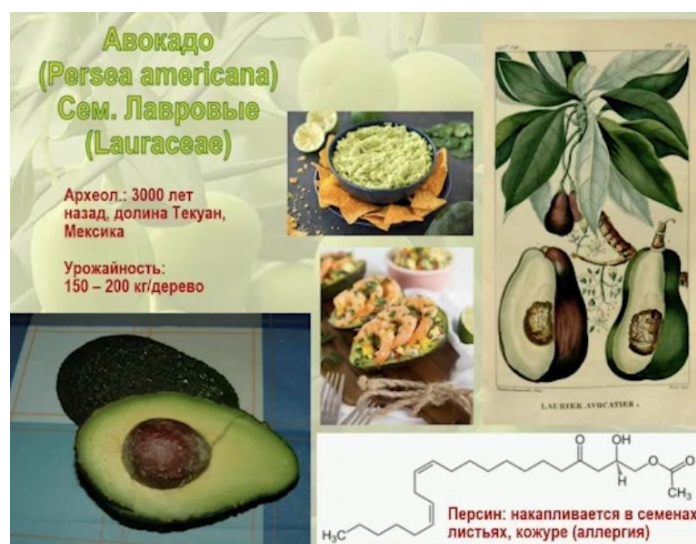


Рисунок 8.21. Авокадо

В местной кухне авокадо широко используется. Одно из традиционных применений – соус **гуакамоле** из мягкого авокадо с добавлением перца, соли и специй.

Кроме того, из авокадо готовят различные салаты, употребляют в сыром виде, и так далее. Стоит сказать, что исходно этот плод был пищей бедняков.

Из крупных деревьев, которые растут в Старом свете, начнём обзор с **грецкого ореха** из семейства ореховых (Рис. 8.22.). Это ветроопыляемое растение, у которого бывают мужские и женские цветки. Мужские собраны в «серёжки», а женские – в небольшие соцветия по несколько цветков. Соответственно, для ореха характерно ветроопыление. В природе ореховые леса встречаются в Киргизии, в Тянь-Шане, на территории Ирана, в Закавказье. Во время урожая орехов местные жители собирают урожай с одних и тех же деревьев, которые стали кормовыми. Из исходного региона распространения грецкий орех стал продвигаться дальше и, в зависимости от того, из чьих рук очередной народ получал его, он имел разные названия. Так древние греки считали его персидским орехом, а на латыни это был галльский орех (или орех Юпитера). Немцы и англичане называют его иностранным орехом, а в США, которые получали его из метрополии, прижилось название «английский орех». Русское название происходит от старинного названия области Валахия («волошский орех»), а также от греков, торговавших с русскими (греческий орех).



Рисунок 8.22. Грецкий орех

широте Москвы в Ботаническом саду МГУ есть третья генерация грецких орехов, которые полностью устойчивы к местному климату. Плоды грецкого ореха – это своеобразные **костянки** (псевдомономерные). Сверху плод покрыт *мякотью*, которая растрескивается в конце созревания. Соответственно, в сентябре *центральная часть* (эндокарп с семенем) *выпадает*, и в этот момент люди собирают урожай. Однако, всякий, кто собирал грецкий орех, знает, что на руках часто возникают *коричневые пятна*. Это связано с тем, что во всех частях растений содержится довольно много фенолов. Это **хиноны**, из которых преобладает **нафтохинон юглон**. Тем не менее, там

есть и другие родственные соединения. В частности, **флавоноиды**, которые при окислении кислородом воздуха дают коричневую окраску. Содержание хинонов также придаёт определённую горечь плодам, поэтому незрелые плоды грецкого ореха никто не употребляет. Соответственно, *при созревании фенолы окисляются*. Семенная кожура по мере созревания становится коричневой (исходно белая).

По химическому составу того, что входит в грецкий орех, можно увидеть, что здесь много самых разнообразных соединений. В основном это *жирное масло*, которое может составлять 60-70% от общей массы. Кроме того, грецкий орех – это источник *растительного белка*. *Углеводов* там содержится мало, но присутствуют *витамины А, К, Р-активные вещества*, а также уже знакомые нам *жирные кислоты*.

Грецкий орех широко используется в *кулинарии Кавказа*. В грузинской кухне орех добавляют в самые разные блюда: в соусы, мясные блюда, сладости. Но помимо вкуса, *юглон* обладает ещё одной особенностью: **аллелопатическим действием**. Поэтому под грецким орехом могут выжить лишь немногие травы. Осенью образуется опавший слой из широких листьев, и *юглон вымывается из них в почву*. В этой почве не могут прорасти другие растения. Таким образом, грецкий орех способен удерживать монокультурный мини-ареал. Наконец, фенольные соединения достаточно долго служили для того, чтобы изготавливать **краски** для кожи и других изделий.

С другой стороны, все слышали о **варенье из грецкого ореха**, когда используется *мякоть незрелых плодов*. Конечно, из-за высокого содержания юглона простым отвариванием плодов в сиропе не обойтись. Поэтому придумали несколько иную схему, сродни тому, что проделывают с оливками. Сначала *мякоть вымачивают в известковом растворе*, в результате чего уходит горечь. Затем *промывают её в воде*, и только после этого готовят варенье. Таким образом, грецкий орех оказывается многоплановым в биохимическом плане растением, дающим пропитание многим народам. Более того, грецкий орех у народов Кавказа считается одним из священных деревьев.

Американский родственник нашего ореха – это **пекан** (или *Carya Illinoensis*). Как следует из названия, он происходит из штата *Иллинойс*, однако ареал охватывает несколько штатов на Юго-Западе США. Исходно индейцы использовали дикорастущие плоды пекана. Он, в отличие от грецкого ореха, расщёлкивается на четыре части. Мякоть его более плотная и напоминает раскрытие коробочки. Высвобождается *центральная часть*, которая схожа с грецким орехом. По диетическим свойствам пекан близок к грецкому ореху, однако он более теплолюбив и пока что в Подмосковье успешно не культивируется.

В конце концов, сборы с диких растений перестали удовлетворять потребности людей, и в конце 19 века в штатах *Техас* (позиционируется как символ штата), Нью-Мехико и Джорджия начали закладывать *первые плантации пекана*. Сейчас его

культивируют также в Европе, в Крыму, на Кавказе, в Казахстане и других субтропических областях. В Техасе, кстати, есть даже специальный праздник, посвящённый pekanу, в который выпекают pekanовый пай.



Рисунок 8.23. Пекан

В европейских лесах произрастает **орех обыкновенный** (лещина – лесной орех). Он принадлежит к *семейству берёзовых*. Отчасти есть некоторое сходство в строении соцветий, поскольку лесной орех тоже *опыляется ветром*. Настоящий плод – **орех**, не имеющий мякоти (стенка плода твёрдая). Это *сухой невскрывающийся плод*, который укрыт *травянистой плюской*. Более южная форма ореха относится к так называемому **фундуку**. В нашей стране в 20 веке велась селекция именно на осеверение культуры, и в Ивантеевском институте были созданы *крупноплодные урожайные сорта*. К сожалению, сейчас эти плантации находятся без достаточного ухода. Тем не менее, в Европе и на Кавказе эти растения выращивают специально для плодов, а семена используют для разнообразных десертов, блюд и добавляют в шоколад.

Из знаменитых орехоплодных культур также всем известен **кешью** (или **акажу**). Это растение из *семейства сумаховых*, обитающее в природе в Бразилии. Современный же культурный ареал обитания указывает на то, что в Бразилии его выращивают в незначительной мере, зато активно культивируют во Вьетнаме, Индии и других странах. Кешью введён в культуру ещё *португальскими колонизаторами* в 16 веке. Они занесли его в Африку, откуда он попал в Индонезию и Юго-Восточную Азию.

Любопытно строение этого растения. Оно цветёт невзрачными многочисленными цветками, а дальше под семенем развивается очень *толстая и душистая плодоножка* кисло-сладкого вкуса. Само семя одето *плотной кожурой*, которая дополнительно содержит вместилище для очень терпкого ядовитого масла – **терпентина**. Поэтому

продают уже *очищенные плоды*. Химический состав отображает присутствие *углеводов* в достаточном количестве, а также *высокое содержание жиров* (порядка 40-45%, причем как насыщенные, так и ненасыщенные кислоты) и внушительный перечень *витаминов*. И если обращать внимание на химический состав по микроэлементам, то можно сказать, что орехи кешью богаты *медью* и *цинком*.



Рисунок 8.24. Кешью или Акажу

В средней Азии (Иране, Афганистане) находится родина **фисташки настоящей** (*Pistacia vera*) из *семейства сумаховых*. Это растение, привыкшее к засушливому жаркому климату с влажной весной и концом зимы. Оно сначала использовалось местным населением в диком виде. Археологические раскопки показывают, что его использовали уже 6,5 тысяч лет назад. Но уже в 1-м веке нашей эры римляне добрались до Месопотамии и решили ввести фисташку в культуру. Они разнесли её фактически по всему Средиземноморью, где она нашла благоприятные условия.

У фисташки тоже употребляются **семена**. Чтобы плоды вскрылись, их немного прожаривают. Употребляются семена как в солёном, так и в сладком виде. Даже ведётся специальная *селекция* на то, чтобы внутренняя часть плода не срасталась полностью. При этом есть фисташки как с *красной*, так и с *зелёной семенной кожурой*. Среди производителей фисташки лидирует Иран, но от него не сильно отстаёт США, а затем следуют Китай, Турция, Сирия и другие страны.



Рисунок 8.25. Фисташка настоящая

Семейство розоцветных тоже дало несколько орехоплодных растений, в частности **миндаль**. Теперь он официально принадлежит к *роду сливовых*, хотя когда-то его относили в отдельный род **Amygdalus**. Это исходно греческое название, которое перешло в европейские языки с некоторыми искажениями. Предполагают, что мы позаимствовали название «миндаль» от западных славян. В слове *almond* также наблюдается схожий корень. В природе он встречается примерно там же, где и фисташка: в Передней и Средней Азии. Кроме того, он произрастает в Средиземноморье. Культурная история миндаля датируется Бронзовым веком. Нужно сказать, что в старину культивирование миндаля было довольно необычным. Среди массива леса освобождали небольшую поляну, на которой выращивали несколько растений миндаля. Такие насаждения можно встретить время от времени в Крыму. Такой сад, характерный для крымских татар, назывался **чаиром**.

Отметим, что миндаль делится на две группы: **горький миндаль** (содержит цианогенные гликозиды) и **сладкий миндаль** (без горечи). Если старые формы обладают плотной косточкой, то сейчас *селекция* идёт в направлении более мягких эндокарпов. Как и положено сливам, плод миндаля – это **костянка**, правда сухая и растрескивающаяся. Тем не менее, у неё также есть *кожица* (экзокарп), *сочная часть* (мезокарп) и *косточка* (эндокарп). То, что мы употребляем в пищу – это фактически *семена растения*.



Рисунок 8.26. Миндаль

Одна из *проблем возделывания миндаля* – это **самонесовместимость**. Это означает, что если вы посадите одно дерево или насаждение из деревьев одного сорта, то *опыления не произойдёт*. Необходимы *деревья нескольких сортов* и *активность пчёл* для того, чтобы растения миндаля завязали плоды. В суровом климате в урожайность миндаля вмешиваются *возвратные заморозки*. Миндаль *цветёт очень рано в сезоне*, и в

случае возобновления холодов завязи могут погибнуть. Тем не менее, в некоторых районах миндаль очень успешно выращивается. В частности, лидирует в производстве миндаля США, за которыми следует Испания, Иран, Турция, Марокко и другие страны. Из миндаля делают самые разнообразные блюда и десерты. Самое знаменитое миндальное лакомство – это **марципан**.

Сходное применение находит **абрикос**. Отходным элементом его производства являются *косточки*, которые тоже могут быть *сладкими* или *горькими*. В Средней Азии даже была придумана специальная технология удаления цианогенных гликозидов из горьких косточек. *Центральную часть плода вместе с семенами вымачивают в соляном растворе*, который проникает внутрь. Дальше их бросают на раскалённые угли, и за счёт того, что вода проникла внутрь, происходит вскипание, и косточка приоткрывается. Она сверху покрыта золой, и кроме того, происходит частичное прожаривание, в ходе которого улетучиваются горькие вещества. Из семян абрикоса, как и из других орехоплодных растений, делают пасту **урбеч**. Там присутствуют и белки, и фенольные соединения, и, конечно, масса жирных кислот.



Рисунок 8.27. Абрикос

Есть растения, которые так и *не удостоились культуры*, и собирают их исключительно в дикой природе. Так к *семейству сапотовых* относится **аргания колючая** (*Argania spinosa*). Она родом из Марокко. В центральной части плода аргании содержится *семя, богатое жирами*. Арганию собирают не только люди, но и, например, козы, которые умеют забираться на деревья и раскусывать плоды растения. Жирные семена издавна используются местным населением, но в последнее время развивается добыча семян для производства масла на экспорт в *косметических* и *кулинарных целях*. Аргания оказывается дорогим продуктом, основанным целиком на *ручном труде*.



Рисунок 8.28. Аргания колючая

После сбора плоды разбивают молотком, отделяя семена от скорлупы. Далее семена размалывают с помощью жерновов, и за счёт фильтрации и отстаивания получают **аргановое масло**. Согласно статистике, с одного дерева можно собрать 6-8 килограмм плодов. На 100 килограмм урожая приходится 5 килограмм косточек, которые превращаются в 1-2 литра масла, что равняется объёму, собранному с 6-7 деревьев в результате полутора дней *ручного труда женщин*. Аргановое масло идёт на производство косметики, а также в пищу (очень дорогое масло). Годовое производство аргании составляет всего 17800 тонн. При этом нельзя сказать, что химический состав арганового масла сильно отличается от других масел в основных компонентах.

Наконец, **бразильский орех** – это дерево, которое до сих пор не поддаётся культивированию и собирается в диких лесах Бразилии, Боливии и Перу. Он относится к *семейству лецитисовых*, для которых характерны необычные асимметричные цветки. Тычинки цветка образуют камеру, внутри которой располагаются пестики. Дальше, после завязывания плода, образуются *круглые плоды на крупных ветвях*, после чего сборщики собирают их, вскрывают, расчищая семена. Из диетических особенностей бразильского ореха можно отметить *высокое содержание селена* и неплохие пропорции полиненасыщенных жирных кислот.

Лекция 9. Масличные и орехоплодные растения. Продолжение.

В прошлый раз мы преимущественно говорили о древесных масличных растениях (туда же входили и орехоплодные), а сегодня речь пойдёт о *травянистых растениях*.

Подсолнечник однолетний

Конечно, самым главным и важным таким растением для нашей страны является **подсолнечник**, из которого делается *подсолнечное масло*. Само название цветка было дано ещё индейцами древней Америки за то, что цветок как бы *следит за направлением солнца* (определяет точный азимут солнца даже сквозь завесу туч). Это явление называется **азимутальный гелиотропизм**. Более того, за ночь растение успевает повернуть соцветие так, чтобы оно опять было ориентировано к солнцу. Такая особенность легла в основу культа Бога Солнца в Мексике, которого изображали в виде подсолнечника (Рис. 9.1.).



Рисунок 9.1. Культ Бога Солнца

В природе подсолнечник встречается на Великих Равнинах в США в диком виде. Введён в культуру примерно 5000 лет назад, когда он начинает использоваться в *ритуальных, декоративных и пищевых целях*. Нужно сказать о некоторых биологических особенностях подсолнечника. Его соцветие – это *корзинка*, и для привлечения насекомых имеются довольно *крупные краевые цветки* (так называемые ложноязычковые женские цветки). В центре же расположено *обоеполые трубчатые*

цветки, которые необходимо опылить. Подсолнечник выделяет довольно *много нектара*, и дальше развивается **плод-семянка**.

Подсолнечник стал известен европейцам довольно скоро и уже в 1510-м году пересёк Атлантику и поселился в ботаническом саду Мадрида. Тогда у Испании были владения в Голландии, и *Матиас де Лобель* в 1576 году дал первое ботаническое описание подсолнечнику. Дальше растение начало распространяться, и в 16-м веке попало на территории Италии, Франции и Германии. В 17-м веке он начал набирать популярность в Британии, где даже отмечено необычное пищевое использование подсолнечника: молодые ещё не затвердевшие корзинки отваривали, вымачивали в уксусе и ели наподобие артишоков. И в 18-м веке подсолнечник привозят в Россию по приказу Петра I.



Рисунок 9.2. Распространение подсолнечника

Пётр I впервые увидел подсолнечник в Голландии. Далее произошло распространение растения по России, где оно было интересно в виде дешёвого лакомства. В связи с этим пошла *селекция на укрупнение семян*. В 1829 году крепостной крестьянин графа Шереметьева *Даниил Бокарёв* изобрёл некий метод выжимания масла из семечек подсолнечника: самодельный *вращательный пресс*. Буквально через 4 года его нашёл купец, который понял перспективность подсолнечного масла. И уже в 1833 году Бокарёв вместе с этим купцом открывают *маслобойную фабрику* на конной тяге.

Второе название подсолнечного масла – **постное масло**, потому что его можно было есть в пост. Оливковое масло было доступно далеко не всем, а дешёвый аналог становился достаточно популярным среди народа. В дальнейшем стали расширяться плантации подсолнечника, и *отбор пошёл на получение масличных сортов*. И если **грызовые сорта** предполагали *большие зёрна* и *тонкую скорлупу*, то **масличные сорта** имеют *мелкие семянки*, но *накапливают много масла*. В Советском Союзе *В. С.*

Пустовойт создал целую школу селекции подсолнечника. Мелкие семена чёрного цвета – это не простые признаки. Дело в том, что подсолнечник имеет много разных врагов. В частности, **подсолнечниковая огнёвка** – это бабочка, которая откладывает яйца в корзинку подсолнечника, и дальше гусеницы пожирают семянки, нанося урон урожаю. Пустовойт обратил внимание на то, что сорта с полосатыми и белыми семенами лучше поражаются вредителем, чем *сорта чёрного интенсивного окраса*. Вторая угроза – это **заразиха подсолнечниковая**, паразитическое растение с очень мелкими семенами. Оно поселяется на корнях подсолнечника, начинает отнимать его питательные вещества, снижая урожайность. Пустовойт придумал приём отбора на провокативном фоне: он взял экспериментальную площадку, густо засадил её семенами заразихи и стал отбирать растения, которые по тем или иным причинам выжили на этом поле. Последовательно скрещивая их, он вывел сорта, устойчивые к заразихе. Проблема была на какое-то время решена, но заразиха начинает возвращаться на поля вновь. Наконец, существует заболевание **ржавчина подсолнуховая**, из-за которой на листьях появляются ржавые точки. Особо зелёные сорта также использовались для селекции на устойчивость подсолнечника. Таким образом, все признаки современного подсолнечника неслучайны и подобраны так, чтобы минимизировать угрозы для урожая.

Плод подсолнечника, как мы уже сказали, называется **семянкой**. У него есть *околоплодник* (шелуха). Он имеет сложную структуру Чёрный слой (*экзокарп*) накапливает фенольные соединения. Дальше следуют похожий на пористую ткань *мезокарп* и внутренняя выстилка (*эндокарп*). Эти слои составлены в основном из целлюлозы и других полимеров и практически не содержат масла. Масло сосредоточено в *зародыше*, покрытом тонкой семенной кожурой. Соответственно, в зародыше *две семядоли*, есть *корешок* и *почечка* – строение, типичное для двудольных растений.



Рисунок 9.3. Семянка подсолнечника

Для того, чтобы получить масло, необходимо сначала **обрушить семена** (Рис. 9.4.). По ним бьют молотилками таким образом, чтобы семянка треснула. Дальше

Рисунок 9.4. Схема производства подсолнечного масла

Теперь мы можем посмотреть на состав подсолнечного масла. Мы видим, что оно достаточно богато незаменимой омега-6 *линолевой кислотой*, концентрация которой может достигать до 62%. Наряду с этим присутствует *линоленовая кислота* (до 1%). Кроме того, содержится также некоторое количество насыщенных жирных кислот: *пальмитиновой* и *стеариновой*. Ведётся селекция на содержание разных жирных кислот:

- 1) **Высокоолеиновые сорта:** до 82% олеиновой кислоты
- 2) **Высоколинолевые сорта:** до 69% линолевой кислоты
- 3) **Среднеолеиновые сорта:** до 65% олеиновой кислоты
- 4) **Высокостеариновые сорта:** до 18% стеариновой кислоты

Конкретный состав масла, конечно же, очень зависит от конкретного сорта и направления селекции. В нерафинированном подсолнечном масле довольно высокое содержание *витамина E* (токоферол) – до 46-60 мг%. В это же время содержание *витамина K* (филлохинон) в подсолнечном масле ниже, чем в оливковом, и составляет всего 5,4 мг%. Если посмотреть на страны-производители подсолнечного масла, то видно, что в России, где был придуман способ отжима, его производится больше всего. Регионы возделывания подсолнечника – это в основном *умеренные* (иногда субтропические) *зоны* с тёплым климатом и достаточным увлажнением.

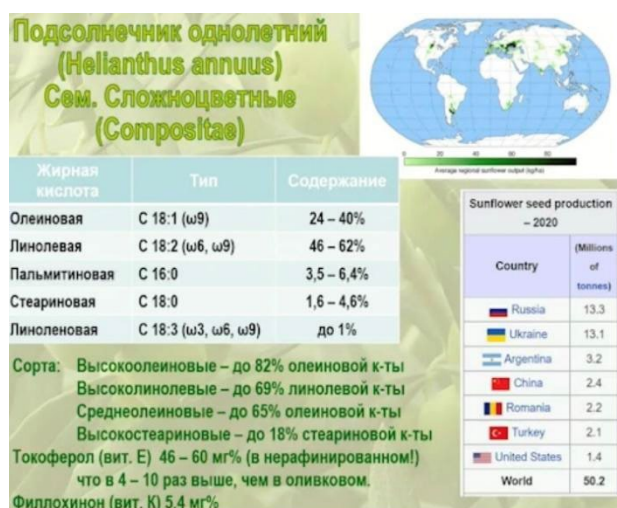


Рисунок 9.5. Состав подсолнечного масла и регионы его производства

До того, как было изобретено подсолнечное масло, к подсолнечнику относились как к *декоративному растению*. Художник *В. Ван Гог* приобрел известность после представления картины «Подсолнухи» (1887 год) на выставке в Париже. В дальнейшем живописец написал ещё много картин с подсолнечником. Другой художник *П. Гоген* приезжал в гости к Ван Гогу и даже изобразил его во время написания очередной

картины с подсолнечниками (Рис. 9.6.). Спрашивается, что же рисовал Ван Гог? Если обратить внимание на изображение, то можно заметить, что там имеются как *махровые корзинки*, так и *немахровые*. Он рисовал популярный тогда декоративный сорт Лозанна. В 21 веке стали разбираться, с чем же связана махровость. Были собраны современные сорта подсолнечника с разными цветками (Рис. 9.7.).



Рисунок 9.6. Картины В. Ван Гога и П. Гогена

Видно, что набор цветков нормального подсолнечника содержит *трубчатые цветки* и *небольшое количество краевых*. Густомахровый подсолнечник содержит также *двугубые цветки*. Наконец, подсолнечник, у которого по краю корзинки формируются *ворончатые цветки*.



Рисунок 9.7. Эволюция зигоморфности

Дальше стали исследовать молекулярные основы, и выяснилось, что есть определённый ген, который отвечает за то, чтобы цветки имели длинные яркие лепестки. Этот ген в норме работает только в краевых цветках (узкая полоска экспрессии по краю корзинки). В случае махрового растения ген проявляется сразу во всех цветках (Рис. 9.8.).

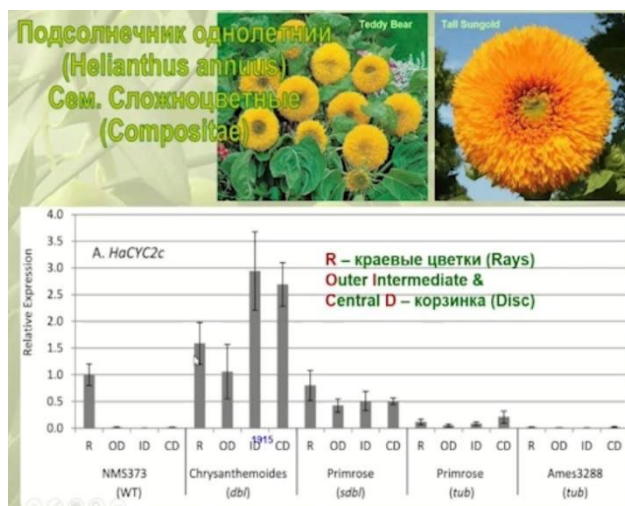


Рисунок 9.8. Присутствие гена, отвечающего за длину цветков

Наконец, жизнь подсолнечника невозможна без пчёл. На время цветения на плантации вывозят ульи для опыления подсолнечника, и пчёлы в течение пары недель собирают урожай мёда. Мёдопродуктивность подсолнечника составляет 10-60 кг/га. Подсолнечниковый мёд имеет жёлтый насыщенный цвет, слегка терпкий вкус с кислинкой, слабый цветочно-фруктовый аромат. Через 2 месяца начинается кристаллизация и загустевание. Данный мёд характеризуется высоким содержанием воды, поэтому требует правильного хранения.

Сафлор красильный

Близкий родственник подсолнечника – это **сафлор красильный**. Он относится к тому же семейству сложноцветных. У него похожим образом устроены семянки, которые, однако, гораздо более мелкого размера. Сафлор в природе растёт на Кавказе, в Средней Азии, на Ближнем Востоке, в Египте. В дальнейшем он распространился и по другим регионам. Стоит также отметить, что он быстро дичает в местах бывшего возделывания.



Рисунок 9.9. Сафлор красильный

Чем это растение ценно? В первую очередь, своими яркими цветками, которые, с одной стороны, до сих пор используют в качестве *фальсификата шафрана*, а с другой стороны – для *покраски тканей*. Об использовании сафлора говорят находки в Месопотамии примерно 4,5 тысячелетней давности. И в Древнем Египте он использовался достаточно широко уже к 1900 году до нашей эры.

Впоследствии удалось добыть из сафлора и **масло**. Если посмотреть на состав, здесь нас ждут сюрпризы. Основными жирными кислотами оказываются С16, С18 кислоты. А здесь мы видим даже **арахионовую кислоту**, у которой 20 атомов углерода. Это означает, что такое масло гораздо *более диетически ценное*, по сравнению с другими маслами. Поэтому такое масло используется в *медицине* (понижает вредный холестерин), а цветки – как *фиточай*. Яркая красная окраска обусловлена пигментом **картамином** (сложной фенольной природы). Эта краска безвредна для человека, поэтому она используется в косметике и пищевой промышленности. Если мы посмотрим, какие страны производят сафлор в самых больших количествах, то в современном мире на первое место вышел Казахстан. Дело в том, что в Казахстане очень много *засоленной земли*, на которой не хватает воды, и *другие маслические культуры там расти не смогут*. Сафлор оказался выгодной альтернативой. Остальные республики из Средней Азии также присматриваются к выращиванию сафлора. По добыче на втором месте находится США, а затем следуют Мексика, Индия и Турция.



Рисунок 9.10. Химический состав сафлора

Масличные растения семейства крестоцветных

Целую плеяду масличных растений дало *семейство крестоцветных*. Одно из таких растений, известное нам по салатной специфике – **руккола (индау)**. Оно исходно выращивалось не только в качестве *пряной зелени*, но также и для *получения масла из семян*. В природе оно встречается в Европе, Северной Африке, Центральной Азии и на Ближнем Востоке. Уже римляне знали об использовании рукколы в качестве салатной зелени и приправы. В общем, это было достаточно перспективное растение для выращивания в субтропической зоне.

В Пакистане и Индии из рукколы выжимают так называемое **taramira oil** – острое масло (из-за *высокого содержания глюкозинолатов*). Оно служит *заправкой для салатов*, а также используется при *разогревающем массаже*. С этого растения мы начали потому, что латинское название **эрука** отсылает к так называемой **эруковой кислоте** (Рис. 9.11.). Это очень длинная жирная кислота, у которой имеется 22 атома углерода с одной связью (омега-9 жирная кислота). Эруковая кислота составляет основу масла многих крестоцветных растений, и руккола является растением, из которого она впервые была выделена.



Рисунок 9.11. Эруковая кислота

В дальнейшем с жирами эруковой кислоты были проведены разнообразные эксперименты. В частности, если крыс долго кормить эруковой кислотой, то происходит *жировое перерождение сердечной мышцы* с пагубным влиянием на сердечно-сосудистую систему. Эти данные в дальнейшем не подтвердились на приматах и человеке. Тем не менее, есть некоторое общее предостережение о том, что эруковой кислоты *нельзя употреблять больше 50 мг в день* на человека.

Если смотреть на мировое производство, то важнейшим источником масла оказывается также **рапс** (Рис. 9.12.) – представитель этого же *семейства крестоцветных* и *рода капусты*. Как оказалось, он не встречается в природе, а был *произведён в культуре*. Когда стали анализировать его геном, увидели, что 20 хромосом пришло от **сурепицы**, а 18 – от обычной огородной **капусты**. Этот гибрид возник случайно примерно 6000 лет назад и в дальнейшем распространился по многим странам. Мы знаем его как рапс, но на самом деле есть и другие разновидности. В частности, его ценили не только за семена и листья, но и выращивали в качестве *корнеплода* – **брюквы**, которая является достаточно *высокоурожайной культурой* (даёт порядка 300-400 центнеров с гектара).

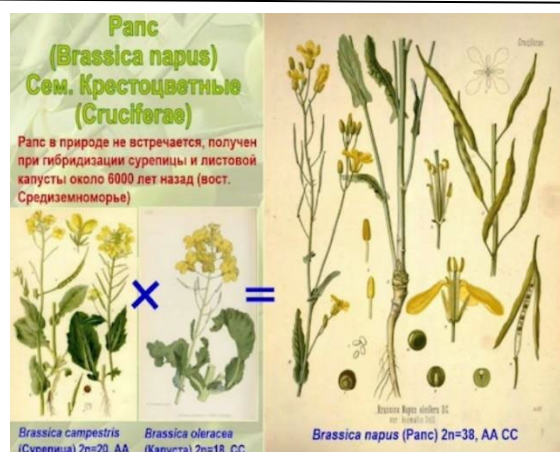


Рисунок 9.12. Панс

Брюква была прежде популярна в Европе и в России как *овощное* и *кормовое растение*. Кроме того, есть также и *листовая форма с особо острым вкусом* – **сибирская капуста**. Уже 4000 лет назад рапс выращивали в Индии. Он был известен в Древнем Риме, распространился до Китая и Японии порядка 2000 лет назад. В центральной Европе рапс вошёл в культуру с 14 века. Причём в те времена была довольно высокая конкуренция между крестоцветными растениями, и рапс тяготел к северо-западной Германии и Нидерландам. В других районах выращивали преимущественно капусту или горчицу в похожих целях (в качестве масличного растения).

Из-за *высокого содержания глюкозинолатов* масло получалось *горькое* (хотя содержание **эруковой кислоты** доходит до 54%), поэтому использовалось в основном в технических целях: *для освещения* или в качестве *смазочной жидкости*. В пищу такое масло использовалось только бедным населением. В дальнейшем рапс перенёсся на земли Северной Америки и начал активно выращиваться в Канаде. В связи с двумя мировыми войнами и нарушением связей с тропиками рапсовое масло стало выгодным заместителем. Но уже в 1950-е годы возник вопрос о его применении. В дело вступили селекционеры, и в 1974 году был получен так называемый **нулевой рапс** (в котором была значительно снижена доля эруковой кислоты – до 2%). А в 1981 году появился **00-рапс** (где содержание эруковой кислоты упало до 0,1-1,5%, наряду со снижением горечи). На этом селекция не остановилась, и был получен **+0-рапс** (с повышенным содержанием эруковой кислоты при низком содержании глюкозинолатов). Эруковая кислота находит применение в *синтезе многих полимеров* (хорошее сырьё для химической промышленности), и, кроме того, в *биодизеле*. В настоящее время ведутся работы над созданием **000-рапса**, чтобы сократить максимально содержание эруковой кислоты, глюкозинолатов и количество пищевых волокон. В качестве рекламного хода была придумана торговая марка *Canola* от слов «канадское масло с низкой кислотностью».



Рисунок 9.13. Canola

Рапс выращивается в двух режимах: он может быть **яровым** или **озимым**. Если смотреть на урожайность, то в яровом варианте рапс даёт до 20 ц/га, а озимые сорта могут давать до 50 ц/га (в случае гибридных вариантов). Последние оказываются более *экономически выигрышными*, хотя и содержат больше рисков при выращивании. В первой половине августа *высевают семена* для того, чтобы прошло примерно 100 дней до наступления первых морозов. Дальше всё зависит от обстоятельств климата и погоды, хотя надо отметить, что современные виды рапса *достаточно зимостойкие* (выдерживают до -19 градусов без снега и до -22 при снеговом покрове). Зимовка нужна для **индукции цветения**, и дальше из розетки начинает возникать цветонос. Поскольку *цветение* происходит на запасах, которые были в корне с прошлого года, то оно *наступает довольно рано* – в первой половине мая – и длится примерно в течение месяца. Рапс относится к культурам, которые рано освобождают под собой поле. В первой половине июля это поле уже убирают с помощью комбайнов, и урожай направляется на выжимку масла.



Рисунок 9.14. Урожайность рапса

Крестоцветные культуры, несмотря на свою горечь, служат объектом нападков очень многих вредителей и болезней (Рис. 9.15.). Их поражают и *жуки*, и *двукрылые*, различные иные насекомые, *слизни*, *склеротиния* и многие другие угрозы. Поэтому буквально с момента посева рапс начинают обрабатывать химикатами. Семена дражируют и покрывают специальной глазурью, в состав которой входят *инсектицидные* и *фунгицидные агенты*. Кроме того, поле дополнительно обрабатывается *пестицидами*, и, конечно, выращивание рапса в промышленных масштабах наносит определённый ущерб экологии.



Рисунок 9.15. Некоторые вредители и заболевания рапса

Рапс нуждается в перекрёстном опылении, поэтому одно растение не сможет дать потомство (своя пыльца не может опылять собственные рыльца). Рапс является культурой, которая неизбежно связана с пчёлами. На время цветения на поля помещают ульи, и пчёлы производят **рапсовый мёд** продуктивностью до 80 кг/га. Надо отметить, что в этот период года очень мало растений массово цветут, подобно рапсу. Рапсовый мёд имеет *горьковатый привкус*, *светлый оттенок*, *быстро кристаллизуется*, но *не твердеет* после кристаллизации. Нуждается в правильном хранении из-за высокого содержания воды. Применение пестицидов и одновременно необходимость в пчёлах вызвало в последние годы довольно неприятное явление: пчёлы стали отравляться при посещении рапсовых плантаций. Оказалось, что дело даже не в мёде, а в воде, которая выделяется из ранних побегов рапса.

Мы с вами видим жирнокислотный состав Canola (Рис. 9.16.). Соответственно, содержание эруковой кислоты составляет всего 0,1-2%. Более высоко содержание *олеиновой* (61%) и незаменимых *линолевой* (21%) и *линоленовой* (9-11%) *кислот*. Содержание *предельных жирных кислот* при этом – достаточно низкое (2-4%). Как следует из названия Canola, первое место в мире по производству рапса занимает Канада, от которой не сильно отстаёт Китай, за которым следует Индия и другие страны.

Культура рапса оказывается самой перспективной и выигрышной масличной культурой для прохладной умеренной зоны, а по урожайности даже превышает подсолнечник.



Рисунок 9.16. Химический состав и добыча рапса

Рапсовое масло находит применение для производства маргарина, в готовке, а также в технической сфере. Одной из технических функций рапсового масла можно считать производство биодизеля (Рис. 9.17.). Сейчас природоохранные организации и правительства заинтересованы в сохранении запасов ископаемого природного топлива и замене их на альтернативные возобновляемые ресурсы. Биодизель представляет собой смесь компонентов растительного происхождения. Поначалу он был получен достаточно грубо: смешивали рапсовое масло со спиртом, эмульгировали их и подавали в двигатель. Оказалось, что такой биодизель выводит двигатель из строя достаточно быстро. При сгорании рапсового масла образуется сажа, которая начинает забивать детали. Поэтому сейчас направление развития биодизеля преобразуется для того, чтобы избежать таких эффектов.

Первый этап предполагает **выжимку масла** (кроме сырого масла можно использовать жиросодержащие отходы). Затем полученное масло *рафинируется, переэтерифицируется* спиртами, и таким образом возникает смесь из будущего биодизеля и растворов, содержащих глицерин. Последний очищается и направляется на другие нужды, а биодизель заправляют в транспортные средства. Такое топливо сравнительно безопасно для окружающей среды. С этим связан *малый срок хранения* биодизеля. У биодизеля большая температура воспламенения, что означает *меньшую пожароопасность*, чем привычный бензин. Но есть и недостаток: *биодизель плохо работает при низких температурах* (начинают выпадать воска, масло становится вязким). Стоит также помнить, что объём произведённого биодизеля (расширение площадей, отведённых под рапс) прямо пропорционален притеснению посевов других растений.



Рисунок 9.17. Производство биодизеля

Ещё одно крестоцветное растение, которое даёт растительное масло – это **горчица белая**. Она распространена в Европе, Передней и Средней Азии. Она сравнительно *не горькая* относительно русской горчицы. Её **семена** идут на производство *горчицы*, а **масло**, хорошо сохраняющееся, *используется в кулинарии*. Например, бывает *горчичная сушка*, которая выпекается с использованием горчичного масла. Если сравнивать с рапсом, то горчица является лучшим **медоносом**: может давать до 340 килограмм мёда с гектара. Наконец, горчицу выращивают для **сидерации**. Так высокое содержание глюкозинолатов позволяет *использовать биомассу горчицы для обеззараживания почвы*. Летучее горчичное масло *убивает нежелательных микробов*, других обитателей почвы. А после перегнивания горчицы почва пополняется также и *удобрением*.



Рисунок 9.18. Горчица белая

Последнее *крестоцветное растение*, с которым мы познакомимся – это **рыжик** (*Camelina sativa*). Он назван так потому, что цвет его семян – *ярко-рыжий*. Растение содержит *много каротиноидов*, поэтому рыжиковое масло получается *ярко-жёлтых* или *оранжеватых оттенков*. В культуре Европы и Греции он известен с 3000 лет назад, причём его часто находят в посевах льна (рыжик был *сорняком*). В дальнейшем на него обратили внимание как на *масличное растение*, и с 5-го века нашей эры его возделывают в долине Рейна. Он хорош тем, что является *яровой культурой* (даёт урожай в год засеивания), притом достаточно *скороспелой* (урожай можно получить примерно за 100 дней).



Рисунок 9.19. Рыжик

В течение длительного периода, вплоть до 1940-х годов рыжик оставался одной из важнейших масличных культур в Европе. Урожайность его достигала 27 ц/га. Химический состав масла содержит довольно мало *эруковой* (2,8%), пальмитиновой и стеариновой кислот (в сумме 10-11%), но достаточно много ненасыщенных жирных кислот (*линолевой* и *линоленовой*). В супермаркете можно найти рыжиковое масло, которое используется в *салатных заправках* и иных кулинарных целях.

Лён обыкновенный

Следующее важное масличное растение – **лён обыкновенный**. В природе он не встречается, в диком виде есть только его близкий родственник – *лён двулетний*. По-видимому, именно от этого вида произошёл культурный вид. Лён очень ценился за свои волокна и культивируется в Месопотамии, Палестине и Сирии уже не менее 5000 лет. Постепенно эта культура стала распространяться и в другие регионы. В Древнем Египте известны самые древние ткани, сделанные из льна. Мумии заворачивали в льняные полотнища. Поэтому даже сохранились сцены уборки льна: стебли нужно аккуратно

вырвать и подвергнуть определённой обработке. Поскольку лён использовался для *погребальных обрядов*, был *сакральным растением*, связанным с культом мёртвых.

Надо отметить, что лён использовался двойко: с одной стороны, как **техническая культура** (текстиль), а с другой – как **масличная культура**. В связи с этим направления селекции разошлись, и на фресках видно уборку *льна-долгунца* – растения выше 70 см, которое ветвится в верхней части стебля и даёт совсем немного цветков (Рис. 9.20.). Соответственно *урожайность крайне невысока*, но зато *высока однородная плотность посадки*. Если же нужно получить больше семян, то приходится использовать другую стратегию: отобрать растения, где больше цветков. *Лён-кудряш* как раз даёт до 80 цветков, каждый из которых даёт коробочку. Понятно, что ветвление начинается снизу, и растение не достигает такой высоты, как лён-долгунец. При этом создать такое растение, которое было бы одновременно пригодно и для масличного производства, и для технических целей, пока не удалось.



Рисунок 9.20. Лён обыкновенный

Можно посмотреть на классическое техническое использование льна. Его *вязали в снопы*, после чего *размачивали* в воде, слегка *подсушивали*. Затем лён *мяли*, чтобы он хорошо *расплющился*. После того, как лён *размят*, необходимо его *прочесать*, удалив промежуточные склеивающие волокна части. Таким образом получалась *основа для прядения*. Далее *задействовались прялка*, и готовые нити отправляли на *ткацкий станок* для получения **льняной ткани**. Как видно, технология была достаточно сложной, с большой долей ручного труда. После Второй мировой войны лён *начал вытесняться хлопком*, поскольку хлопчатник стали возделывать шире. Хлопок был менее трудоёмким в плане обработки, и посевы под лён постепенно сокращались.



Рисунок 9.21. Техническое использование льна

Лён создаёт уникальные экологические условия густого травостоя, и в этом состоянии высокой конкуренции могут ужиться со льном немногие растения. Есть даже понятие «сорняки льна», когда речь идёт о растениях, способных выдержать густой высокий покров со стороны конкурента. Один из них – это вышеупомянутый **рыжик**, который сначала находился в посевах льна. Для того, чтобы пересеяться вместе со льном, рыжику пришлось *вырастить свои семена примерно в том же размере, что семена льна*. При уборке урожая, таким образом, семена рыжика тоже попадали в общий объём льняных семян. Таким же образом действовал и **куколь** – яркое растение с розовыми цветками, а также **горец** и **турица льновая**. *Linicola* – это особая когорта сорняков, которые сопутствуют именно льняным посевам. Понятно, что при сокращении посевов льна многие из этих растений стали довольно редкими.

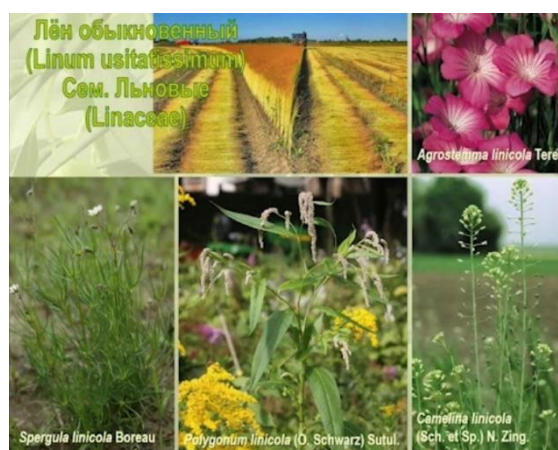


Рисунок 9.22. Сорняки льна

У дикого льна есть особенность – цветки двух типов: одни из них – с высоко посаженными рыльцами и короткими тычинками (**длинностолбиковая раса L**), а другие

– с низко посаженными рыльцами и длинными тычинками (**короткостолбиковая раса S**). Для того, чтобы завязались семена, необходимо перекрёстное опыление между двумя этими видами цветков: пыльца с коротких тычинок должна попасть на короткие столбики, а пыльца с длинных тычинок – на длинные столбики. Однако, у *культурного льна* эту проблему удалось преодолеть, и он стал самоопыляемым растением. Поэтому теперь льну *совершенно не нужно опыление*, и несмотря на буйное цветение синим цветом, лён оказывается совершенно *непривлекательным для пчёл*.



Рисунок 9.23. Самонесовместимость дикого льна

В итоге получается льняное семя, которое издавна используется в медицине, поскольку *в семенной кожуре содержится много слизи*. Если замочить или отварить льняное семя, то слизь выходит в отвар, с получением клейкой жидкости, похожей на кисель. Эта смесь используется как *смягчающее и обволакивающее средство при различных желудочных заболеваниях*. Она обладает *отхаркивающим и слабительным эффектом*, и, кроме того, является *сорбентом* при отравлениях. Отвар семян льна также может использоваться *при диабете для регуляции уровня сахара*. В последнее время достаточно популярным стало *добавлять семена в кулинарные изделия*.

В виде отвара никакие жирные масла, конечно, не усваиваются. И чтобы добыть **льняное масло**, нужно проделать примерно те же процедуры, что и в случае рапса: *подогреть, размять, пустить под пресс, экстрагировать*, и так далее. Если мы посмотрим на содержание жирных кислот, то здесь обращает на себя внимание высокое содержание *линоленовой кислоты* (почти 60%). Кстати, горечь льняного масла уходит при нагревании и жарке. Соответственно, в составе присутствуют и другие жирные кислоты: *олеиновая, линолевая* и другие. Что касается производства, то в нашей стране до сих пор производится больше всего льна на текстиль. Специально для производства льняного масла лён выращивают также Казахстан, Канада, Китай и другие страны.

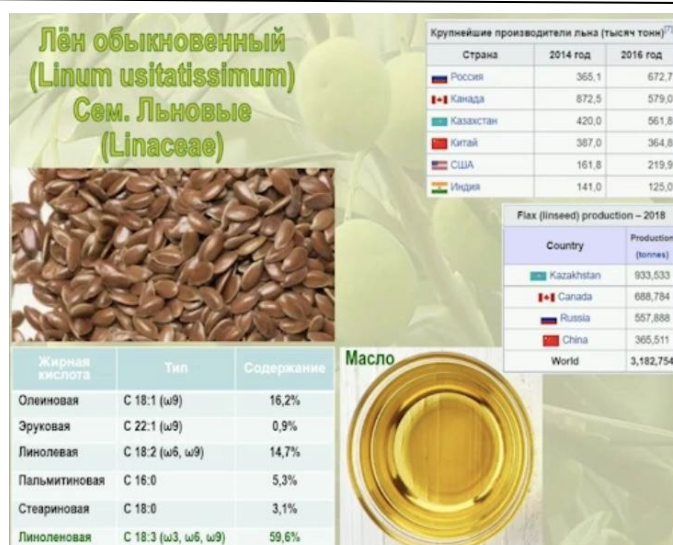


Рисунок 9.24. Кислотный состав льняного масла и мировая добыча

Масло льна кулинарного применения почти не находит, но зато оно очень ценно в техническом плане. Если его *нагреть* 12 часов при температуре +300 градусов, то происходит *обезвоживание*, после чего добавляют 3% *сиккатива* (окислы металлов). В присутствии этих веществ масса льна превращается в **олифу** – состав, который высыхает в течение суток при комнатной температуре. Получается тонкая водостойкая плёнка, которая служит для покрытия древесных предметов, а также в качестве *основы* для *масляных красок*. В 1860 году Ф. Э. Уолтон изобрёл композитный материал **линолеум** исходно из *джутового волокна*, которое формовали в виде текстиля. Джутовую ткань *пропитывали льняной олифой*. Кроме того, туда добавляли *крошку пробкового дерева*. Фактически это был базисный материал для производства напольных покрытий.

Хлопчатник обыкновенный

Ещё одна техническая культура, которая используется в основном в виде волокон – это **хлопок-упланд**. Его родина – в Центральной Америке, Мексике и на севере Южной Америки. По данным раскопок, хлопчатником (в основном, волокнами, окружающими семена) пользовались индейцы уже 5500 лет назад в долине реки Теуакан. Сами семена хлопчатника содержат до 25% масла, правда сначала было не ясно, как его извлекать. Поэтому в крупных хлопковых производствах вплоть до 19 века эти семена были скорее отходом от производства. Наконец в 1857 году в США был изобретён *аппарат для очистки семян от кожуры*. Таким образом началось производство хлопкового масла.



Рисунок 9.25. Хлопчатник обыкновенный

Если мы посмотрим на содержание жирных кислот, то можно сказать, что здесь довольно много ненасыщенных кислот (линолевой, линоленовой), но присутствует также изопреноид **госсипол** в минимальной концентрации (0,05%), вызывающей, тем не менее, определённые опасения. Семена накапливают его не случайно, а для защиты от вредителей. Поэтому хлопковое масло иногда применяют для *опрыскивания плодовых садов от насекомых*. Госсипол не слишком благоприятно воздействует на организм человека, и при регулярном потреблении хлопкового масла происходит снижение плодовитости у мужчин. В Китае даже были проведены специальные исследования, которые позволили выделить *госсипол для потребления в виде таблеток в качестве контрацептива*.

Жирная кислота	Титр	Содержание
Олеиновая	C 18:1 (ω9)	23 – 29%
Линолевая	C 18:2 (ω6, ω9)	45 – 50%
Миристиновая	C 14:0	1,5 – 3,5%
Пальмитиновая	C 16:0	20 – 33%
Стеариновая	C 18:0	1,1 – 2,7%
Арахидоновая	C 20:4	1%
Линоленовая	C 18:3 (ω3, ω6, ω9)	1%
Госсипол	изопреноид	0,05%

Рисунок 9.26. Кислотный состав хлопкового масла

Давайте перечислим характеристики хлопкового масла, обуславливающие его использование:

1. В пищу идёт *рафинированное масло* (в нём содержание госсипола, конечно, ниже)
2. Полувывсыхающее масло, *не годится для олифы*
3. *Производство мыла* (плохо высаливается)
4. *Производство гидрогенизированных жиров* (маргарин)

Нужно сказать, что производство хлопкового масла примерно пропорционально урожаю самого хлопка, поскольку оно является отходом от основного производства. Китай и Индия поставляют самую большую долю хлопкового масла.

Масло как отходный продукт растительного производства

Отходы производства возникают в разных неожиданных сферах хозяйства. Например, при производстве вина остаётся очень много **виноградных косточек**. Раньше их просто выбрасывали, а теперь стараются каким-то образом переработать. Оказывается, что семена винограда содержат 10-20% жирного масла (в основном олеиновую и линолевую кислоты). Для отжима задействуется *прессование с предварительной обработкой ферментами для размягчения сырья*. При этом надо отметить, что виноградное масло является скорее продуктом роскоши, в силу *дороговизны обработки*.

В случае производства **кукурузной муки** также остаётся весьма существенный *отходный материал*, связанный с тем, что в муку не попадают наружные ткани зерновки и зародыш. В муку попадает только *эндосперм*, а то, что называется *перикарпом* и *зародышем* – это отруби. В зерновке содержится 5,8-7,9% жирного масла, и если они попадут внутрь муки, то масло со временем окисляется и прогоркнет. Поэтому стараются всячески избавиться от зародышей. Поэтому из них получают **кукурузное масло**, жирнокислотный состав которого является довольно *средним по содержанию жирных кислот* и приближается по диетическим свойствам к подсолнечному маслу. На первых местах по производству кукурузного масла находятся США, Китай, Бразилия, за которыми следуют другие страны.

Технические масла

Теперь поговорим немного о маслах исключительно технического применения. В частности, есть растение африканского происхождения, которое затем распространилось почти по всем тропическим странам – **клещевина** из *семейства молочайных* (Рис. 9.27.). На родине она вырастает в виде довольно *крупного кустарника*. Она непрерывно цветёт и образует *плоды с семенами* (коробочки с выростами). Семена напоминают хорошо насосавшегося клеща. Отсюда её латинское название *ricinus* и его русский перевод. Ещё

6000 лет назад клещевину выращивали в Древнем Египте, где ей находили *техническое применение*. Из семян добывали **касторовое масло** (от castor – «бобр»), которое задействовало для смазки, в лампадах и в медицинских целях. В пищу оно непригодно. Дело в том, что в состав этого масла входит так называемая **рициноленовая кислота** (85-95%), в составе которой имеется дополнительная гидроксильная группа, которая не даёт молекулам плотно прижаться друг к другу. Получается, что это масло обладает *большой текучестью и сродством ко многим поверхностям*. Касторовое масло наощупь напоминало такой продукт, как **бобровая струя** (продукт мускусных желёз бобра), которая использовалась в *медицине и парфюмерии*.



Рисунок 9.27. Клещевина

Касторовое масло оказывается *уникальным смазочным материалом*. Оно сильно *снижает трение*, что использовалось в авиации: добавлялось в топливо. Двигатель при этом хорошо смачивался, и присадка к бензину позволяла *развивать авиационную промышленность*. Поэтому вплоть до Второй мировой войны каждая страна старалась освоить производство касторового масла. У нас в стране на Юге клещевина может расти в однолетней культуре и давать некоторый урожай. Кроме того, **гидрогенизированный касторовый воск** использовался для *создания полиролей, блестящих поверхностей, смазки техники*, а также в *косметике*. Лёгкая *текучесть касторового масла* позволяет производить из него **биодизель**, застывающий при низких температурах (альтернатива рапсовому биодизелю).

Во второй половине 19 века было изобретено так называемое **turkey red oil** («турецкое красное масло») – *добавка в красильной промышленности*, которую получали *добавлением серной кислоты* к касторовому маслу. Смесь улучшает отбеливание, крашение и другие виды тканевой обработки. Также в 19-м веке были получены **сульфатированные производные рициноленовой кислоты** – прототип современных

детергентов. В начале 20 века это было хорошо известное *моющее средство*. Наконец, *рициноленовая кислота* задействуется в **производстве нейлона**.

Большие потребности есть и у других отраслей производства:

- *Целлюлозно-бумажная промышленность и производство сахара*: эмульгатор
- *Производство мыла и косметики*: защищает кожу независимо от влажной или жирной среды
- *Смачиватели*: улучшающая добавка
- *Производство пестицидов*: эмульгатор, «прилипающий» агент
- *Кожаные изделия*: смягчающий и увлажняющий агент
- *Производство красок и чернил*: смачивающая добавка
- *Производство алкоголя*: пеногаситель в процессе брожения

Если мы посмотрим на страны-производители касторового масла, то это, в первую очередь, Индия, лидирующая с большим отрывом, а за ней следуют другие страны с тёплым климатом, позволяющим выращивать клещевину в многолетнем режиме.

В семенах клещевины содержится *смертельно ядовитый белок* – токсический альбумин **рицин**. Семена её поэтому несъедобны. При *рафинировании касторового масла горячим паром* белок денатурирует, и его ядовитые свойства нивелируются. При этом касторовое масло *используется в качестве слабительного*. На самом деле, это средство было известно ещё в Древнем Египте. Например, людям, склонным к полноте, прописывали хотя бы один раз в неделю употреблять касторовое масло. При переваривании *высвобождается рициноленовая кислота*, которая действует на клетки кишечника, и *замедляется всасывание калия, натрия и хлора*. Соответственно, в кишечнике *застаивается вода*, что приводит к слабительному эффекту. Другое дело, что слабительный эффект касторового масла также использовали для наказания детей и взрослых. В Британской Индии касторкой поили солдат-дезертиров, а в фашистских режимах Италии и Испании касторовое масло применяли для унижения политических оппонентов.

Стоит сказать, что Индия не просто выжимает из семян клещевины масло, но использует также и **листья** растения. Несмотря на ядовитость, *этими листьями питается бабочка* из семейства сатурнит. Она производит так называемый **«ассамский шёлк»**. Если при производстве шёлка из тутового шелкопряда коконы ошпаривают горячим паром и отматывают по ниточке, то в данном случае наблюдается более гуманная технология: *ждут, когда бабочка сама выйдет из кокона*. Из коконов *надёргивают нити, прядут их*, создавая *шёлковую ткань*. Этот шёлк является более грубым, однако, некоторые касты *монахов* Индии считают, что нельзя обижать живые существа и в связи с этим носят одежду из «ассамского шёлка».

Непосредственный родственник клещевины из семейства молочайных – **тунг Форда**. Это растение, распространённое в Китае. Оно находит применение у местного населения довольно давно и впервые упоминается в трудах Конфуция (500-600 гг. до н.э.). *Марко Поло* ещё в 13-м веке писал, что у китайцев есть специальный состав из **тунгового масла**, которым они *промазывают днища кораблей* для повышенной водостойкости. Тунговое масло получается из семян, которые содержат до 70% жирного масла. Оно абсолютно *несъедобно*. Виной тому **элеостеариновая кислота**. С одной стороны, это C18-кислота с тремя двойными связями. Но если мы посмотрим, где они расположены, то окажется, что это 5-е и 7-е положения. Можно сказать, что это *изомер линоленовой кислоты*. В опытах на крысах было показано, что нехватка линоленовой кислоты не восполняется элеостеариновой кислотой. Если посмотреть на содержание этой кислоты в тунговом масле, то оно доходит до 82%. В целом, это масло практически целиком состоит из ненасыщенных жирных кислот, причём степень ненасыщенности даже выше, чем у льняного масла. Это означает, что из тунгового масла получается самая лучшая **олифа** на Земле. При этом тунговое масло не только образует плёнку, но и хорошо впитывается и укрепляет материал изнутри. Тунговое масло часто входит в состав разных красок в сочетании с пигментами. Наконец, *бумага, пропитанная тунговым маслом, приобретала прочность и водостойкость*. Поэтому китайские зонтики делали и продолжают делать из бумаги.

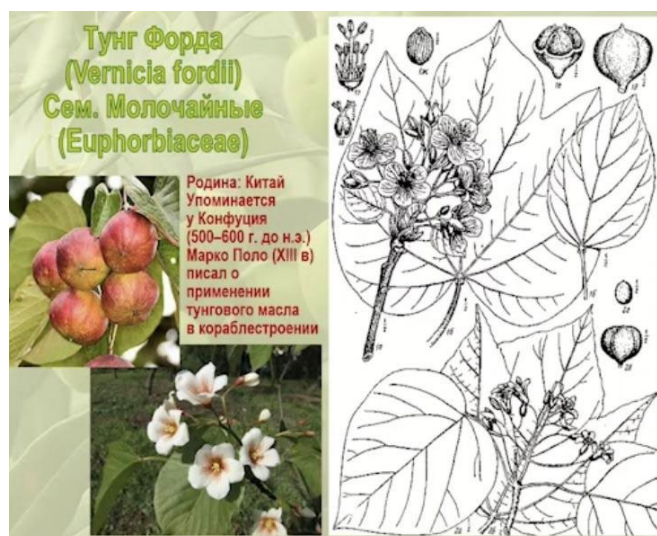


Рисунок 9.28. Тунг Форда

Несмотря на название **сезам индийский** (Рис. 9.29.), на самом деле родина этого растения – это районы Африки (Эфиопия, территория вокруг Сахары). Введён он в культуру достаточно давно, более 5500 лет назад. По-видимому, первой зоной активного культивирования стала Индия, и она же стала основным поставщиком сезама в Междуречье, откуда культура распространилась на Запад и дошла до Египта. Само

название «сезам» произошло из древнеаккадского «самассаму». Дальше название было позаимствовано греками и римлянами.

Сезам известен нам по сказкам, самая знаменитая из которых – «Али-Баба и сорок разбойников». Русское название происходит от персидского «кунгут» (**кунжут**). Из семян кунжута готовится *жирная паста тхина*, которая находит разнообразное *кулинарное применение*.



Рисунок 9.29. Сезам индийский

В уборке кунжута есть особый момент – необходимость собрать растение до того, как коробочки раскрылись. Но если собрать слишком рано, то коробочки будут зелёными и не смогут раскрыться. Поэтому урожай сезама в тропических странах иногда сопровождается ритуалом складывания стеблей в пучки и укладывания их на подстилку. Ждут, когда семена высыплются, сопровождая это фразой «Сезам, откройся!». Если всё хорошо, то коробочка сезама дозревает в этой копне и раскрывается, высвобождая семена. Мировое производство кунжута отражает лидерство Судана, Мьянмы, Индии, Нигерии и Китая.

В принципе, кунжутное масло *обладает хорошими ненасыщенными свойствами* (41% линолевой кислоты), но нельзя сказать, что оно имеет выдающееся диетическое значение. Тем не менее, *кунжутное масло приятно пахнет*, как и сами семена, которые используют для *посыпки хлебобулочных изделий и приготовления халвы*. В Китае распространено также *масло из поджаренного кунжута*. Само масло считается праздничным и *достаточно дорогим*.

Наконец, упомянем масло, связанное с пальмами. Одна из самых знаменитых пальм – **кокосовая пальма** (Рис. 9.30.), родиной которой скорее всего является Юго-Восточная Азия и Малайзия. Дальше человечество расселилось по островам, заселило Полинезию и Мадагаскар, везя с собой и сажая по пути следования пальму. Во многих источниках написано, что кокосовая пальма может ронять плоды в воду, и морские

течения выбрасывают их на новые места, где они прорастают. Но это возможно лишь на очень небольших расстояниях. На фотографии *Тур Хейердал*, который, путешествуя на плоту, специально захватил с собой кокосовые орехи (часть которых он привязал к плоту, а другую часть хранил в отрыве от воды). Выяснилось, что в кокосе при контакте с морской водой очень быстро начинается процесс гниения. Таким образом он сделал вывод, что люди развозили орехи кокоса сами, чтобы кокос расселялся в нужных регионах.

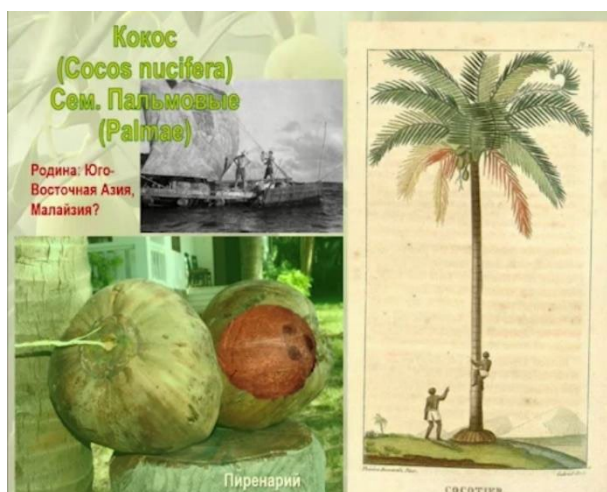


Рисунок 9.30. Кокос

Что такое плод кокоса с ботанической точки зрения – не очень понятно. Это **пиренарий**, у которого есть *наружная твёрдая часть, волокнистая часть копры и внутренний эндоскарп*, в котором остаются три отверстия. Соответственно при производстве кокосового масла необходимо счистить копру и оставить центральную часть, в которой находится **эндосперм**. Исходно он жидкий (мало жира), и тогда говорят о *кокосовой воде*. В дальнейшем начинается *накопление жиров*, и вода мутнеет, одновременно с чем вдоль стенок выстраиваются клетки с клеточными стенками (*растёт та часть, которая называется копррой*).

Пальмовое масло добывается несколькими разными способами. Один из них – *расслоение густого кокосового молока* так, чтобы часть из него превратилась в масло. Но это довольно трудоёмкий процесс, связанный с ручным трудом, поэтому сейчас *берут копру, сушат её, размельчают, подогревают и прессуют*. Оно также бывает *рафинированным и нерафинированным* и производится в основном в тропических странах в небольших количествах.

Если посмотреть на жирнокислотный состав, то окажется, что преобладают в нём *лавровая, миристиновая, пальмитиновая, стеариновая, каприловая* и другие *кислоты*. Иными словами, это кислоты, не содержащие двойных связей. На долю *ненасыщенных жирных кислот* приходится около 10%. Это обилие полностью насыщенных жиров

придаёт особое свойство кокосовому маслу: оно *твердеет при комнатной температуре*.
Здесь *не хватает омега-6, а тем более омега-3 жирных кислот*, поэтому с точки зрения
незаменимых жирных кислот кокосовое масло не представляет особой ценности для
питания (хотя вполне годится в качестве *источника энергии*).

Лекция 10. Дыхание растений.

Дыхание – достаточно сложный процесс как у растений, так и у животных. Оно служит нескольким целям:

1. **Окисление органических веществ** (углеводы, липиды, белки). Регуляция *RedOx-статуса клетки*. Достаточно часто в процессе фотосинтеза образуется очень много *восстановителей*, которые нужно *окислять*.
2. **Энергообеспечение** (*субстратное и мембранное фосфорилирование*).
3. **Создание разнообразных углеродных скелетов для биосинтеза** (автотрофность).
4. **Термогенез**.
5. **Окислительная детоксикация**. Многие вредные вещества, попадающие в растения, окисляются и хранятся в вакуоли в обезвреженном виде.



Рисунок 10.1. Уравнения фотосинтеза и дыхания

В случае уравнения фотосинтеза мы видим образование сахаров и побочного продукта в виде *кислорода*, а в случае **дыхания** мы видим также образование энергии, которая может быть *запасена* или *превращена в тепло* (Рис. 10.1.). Уравнения фотосинтеза и дыхания как бы противоположны друг другу.

Гликолиз

Самые начальные стадии дыхания были названы **гликолизом**. Это та часть дыхания, которая не требует кислорода для протекания. *Гликос* отсылает к сахарам, а *лизис* – к разрушению. Действительно, когда человек чем-то питается, в организме повышается содержание глюкозы. Клетки питаются глюкозой, поглощают её и используют при метаболизме, в качестве запаса и для гликолиза. Соответственно, исторически гликолиз был сначала изучен на дрожжах, затем на животных и растениях.

Начнём с классического варианта, когда в клетке присутствует **глюкоза**, которая должна как-то вовлечься в метаболизм. Для того, чтобы это произошло, необходима её

активация. В 6-е положение должен внедриться *остаток фосфорной кислоты*, и глюкоза превращается в **глюкоза-6-фосфат**. При этом мы потратили АТФ – это расходная часть «бюджета». Далее глюкоза преобразуется во **фруктозу** (процесс обратимый). Фруктоза фосфорилируется повторно в первом по положению атоме, поэтому молекула **фруктозы-1,6-бисфосфата** находится в некотором напряжении, которое приводит к разрыву. Верхняя часть с кетоном превращается в **дигидроксиацетонфосфат**, а нижняя – в **фосфоглицериновый альдегид**. Таким образом, мы с уровня *гексоз* опустились до *триоз*, которые будут подвергаться дальнейшему *окислению*. Единственная реакция, сопровождающаяся окислением – это превращение альдегида в кислоту. Образуется **дифосфоглицериновая кислота**, при этом на молекуле появляется второй остаток фосфорной кислоты. За счёт окисления удаётся завязать связь, которая богата энергией. Энергия перебрасывается в АТФ, а кислота становится **фосфоглицериновой**. Далее происходит изомеризация, и фосфорная группа перекидывается на второй атом (**2-фосфоглицериновая кислота**). Это некий подготовительный этап для создания **фосфоенолпирувата**. Он отдаёт свой фосфат на АТФ и превращается в **пируват**. На этом заканчивается гликолиз. При этом заметим, что есть два пункта, где пришлось *потратить энергию*: это АТФ для фосфорилирования глюкозы и фруктозо-6-фосфата. Соответственно, энергетический выигрыш образуется при разделении бисфосфата на две ветки. В сумме оказывается, что 4 АТФ в плюсе и 2 АТФ в минусе.

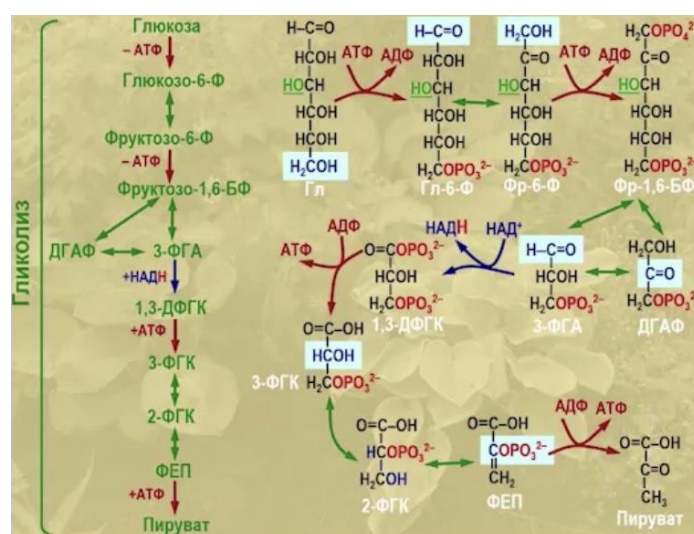


Рисунок 10.2. Гликолиз

Впервые этот процесс подробно изучил *Пастер*, который исследовал брожение (куда отправляется пируват). Выяснилось, что есть некая **точка содержания кислорода в среде** (0,2% – точка Пастера), и если кислорода меньше, то начинается процесс *брожения*. Если же кислорода больше, то клетка может переключаться на аэробное дыхание. Тогда можно задуматься о цене НАДН. При окислении в максимуме она может

дать ещё 3 молекулы АТФ. Соответственно, можно добавить к этому балансу дополнительный багаж из 6 молекул (+2 имеющиеся) = 8 молекул АТФ.

Гликолиз растений отличается от животных тем, что у них основным перемещающим сахаром оказывается не глюкоза, а **сахароза** (Рис. 10.3.). Соответственно, она сначала должна превратиться в *моносахариды*, которые потом как-то участвуют в метаболизме. У растений гликолиз в основном идёт в двух компартментах – в *цитозоле* и в *пластидах*. В *пластидах*, возможно с другими задачами, в *хлоропластах* – как правило в темноте. Обнаружены некоторые ферменты гликолиза (ядро, митохондрии). В пластидах исходным продуктом мобилизации является крахмал Конечный продукт гликолиза у растений – не только **пируват** (пировиноградная кислота), но и **малат** (яблочная кислота). Мы видим субстратный вариант, где удаётся фосфорилировать одну сахарозу на 8 АТФ, при расходе 4 АТФ, а 4 НАДН при окислении дают прибавку в виде АТФ.

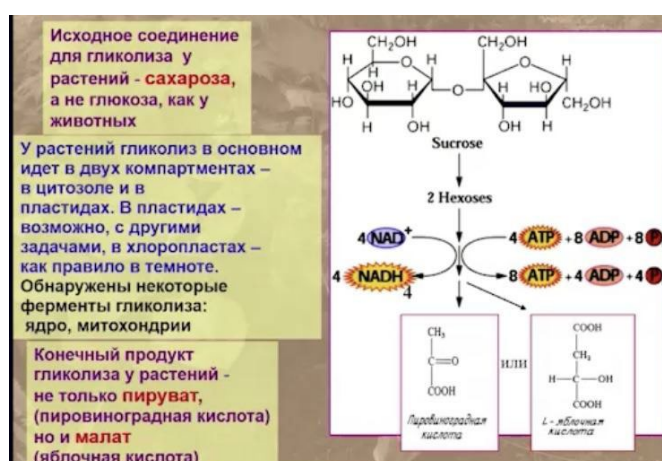


Рисунок 10.3. Гликолиз растений: общая схема

Мобилизация сахарозы у растений имеет свои особенности (Рис. 10.4.). Мы помним, что у животных сахароза просто должна *распасться* в тонком кишечнике и будет поглощаться. У растений может происходить подобный процесс (задействуется фермент *инвертаза*), и с участием воды происходит *распадение на глюкозу и фруктозу*. Однако, у растений в цитоплазме много другого *носителя энергии* – **пирофосфата**. Он тоже может использоваться для *активирования* молекулы глюкозы. Сахароза при этом вступает во взаимодействие с *сахарозосинтазой* и *УДФ*, и энергия гликозидной связи частично расходуется на получение **УДФ-глюкозы**. Она, с помощью пирофосфата образует **УТФ** и **глюкозо-1-фосфат**. Таким образом, у нас фосфорилировалась глюкоза, и взамен потраченного пирофосфата мы имеем УТФ. В расходной части могут быть разные варианты: использовать одну молекулу АТФ и пирофосфат, или две АТФ. В результате получается глюкозо-1-фосфат (глюкоза фосфорилирована не там, где надо), и

специальный фермент *фосфоглюкомутаза* перекидывает фосфат в шестое положение. После изомеризации получается **фруктозо-6-фосфат**, который участвует в гликолизе.

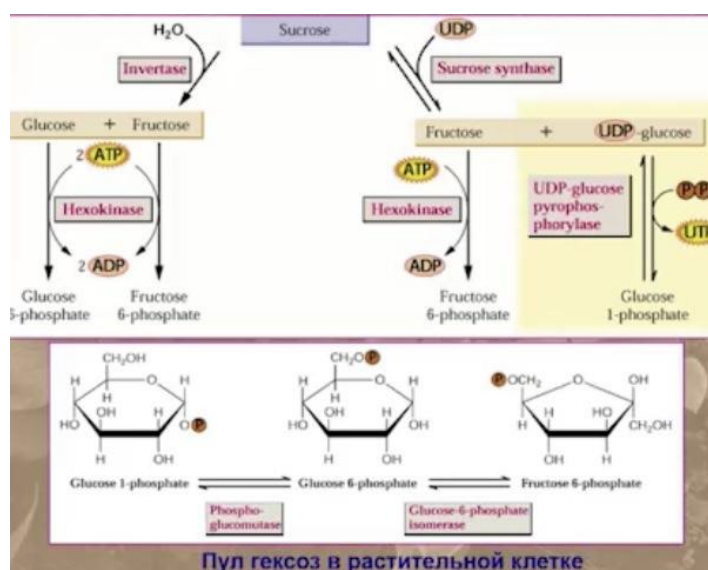


Рисунок 10.4. Варианты образования фосфорилированных гексоз

Дальше фруктозо-6-фосфат может фосфорилироваться (Рис. 10.5.). У растений это происходит двумя способами в цитоплазме. Один – схожий с животными, с помощью АТФ, а другой – собственный вариант, с помощью *пирофосфата* (задействуется пирофосфат-зависимая *фруктозофосфаткиназа*). Есть обратная реакция, когда фруктозо-1,6-бисфосфат необратимо теряет фосфат, превращаясь во фруктозо-6-фосфат. Путь вниз называется **гликолизом**, а путь вверх – **глюконеогенезом**. Эта реакция используется, например, при *синтезе транспортных сахаров* растительной клетки.

Следующая реакция распада фруктозо-1,6-бисфосфата обратима, и приводит к переходу в пул триоз. Триозы могут идти по тому же пути, что и у животных: окисляться НАДН, передавать энергию АТФ, превращаться в кислоту. Однако, может быть и второй вариант (когда растение находится в условиях недостатка фосфора): тогда задействуется *нефосфорилирующая дегидрогеназа* глицеральдегида, которая превращает его в кислоту (без образования АТФ). Животные стараются идти по пути образования АТФ, а растения могут ничего не приобрести в плане энергии. Следующая пара реакция аналогична у растений и животных. Последняя реакция: **ФЕП** передает фосфат АТФ, превращаясь в **пируват**. У растений при недостатке фосфора *ФЕП-фосфатаза* отщепляет фосфор, который превращается в пируват. Нужно сказать, что у растений есть ещё и дополнительные варианты: ФЕП может *карбоксилироваться* с образованием **малата**.

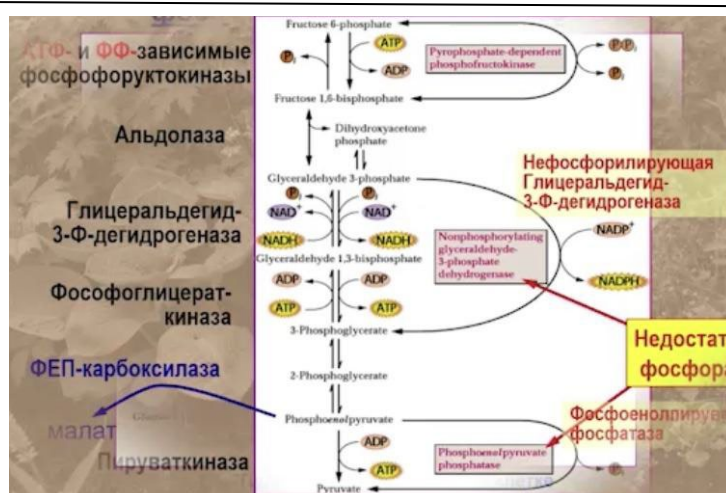


Рисунок 10.5. Стадии гликолиза и их «шунты» у растений

Время от времени растения (иногда и дрожжи) попадают в ситуацию, когда гликолиз прошёл, образовались *пируват* и *АТФ*, и, соответственно, образовался *НАДН восстановленный*. Окислить его некому, и приходится изобретать некие пути, которые должны как-то превратить его в нечто восстановленное. Здесь, опять же, есть несколько вариантов. Во-первых, использование непосредственно **лактатдегидрогеназы**, чтобы пируват превратить в **лактат** (молочную кислоту). Она возникает, в частности, в *мышцах*, при напряжённой работе (когда они недостаточно снабжаются кровью). Она вызывает чувство усталости в мышцах. У растений она выделяется при *нехватке кислорода*. Например, если затопить корни, они начинают выделять лактат. Молочная кислота очень кислая, и очень скоро происходит *закисление цитоплазмы*. Поэтому вслед за молочнокислой веткой брожения включается вторая ветка брожения. Она начинается с декарбоксилирования пирувата (с помощью **пируватдекарбоксилазы**), и при этом получается **ацетальдегид**, который с затратой восстановителя превращается в **этанол**. Этим занимается **алкогольдегидрогеназа**.



Рисунок 10.6. Активация брожения при анаэробии

Растения не очень-то любят этанол, поэтому есть ещё запасной вариант, когда восстановитель можно потратить в других реакциях. Здесь уже задействуется **ФЕП-карбоксилаза** (у всех растений) при фосфорилировании ФЕП и превращении его в **оксалоацетат**. Он тратит восстановитель с получением **малата** (работает **малат-дегидрогеназа**). Вроде бы, на входе была сахароза, а на выходе получается один из трёх продуктов (лактат, этанол или малат). Малат является самым *безобидным продуктом*, который может накапливаться в корне, сбрасываться в окружающую среду.

Как и люди, растения живут в разных экологических условиях. Например, для *риса* характерно то, что он прорастает даже под слоем воды на плантациях и более устойчив к аноксии. *Овёс* же требует хорошей аэрации и снабжения кислородом. Если мы добавляем возрастающие концентрации спирта к рису, мы видим, что рис вырастает точно так же, как в контрольном варианте (Рис. 10.7.). В случае овса, даже низкие концентрации спирта вызывают уменьшение роста. Какие концентрации считаются высокими и низкими? Высокими (токсичными) в данном случае считаются концентрации *1% спирта*.

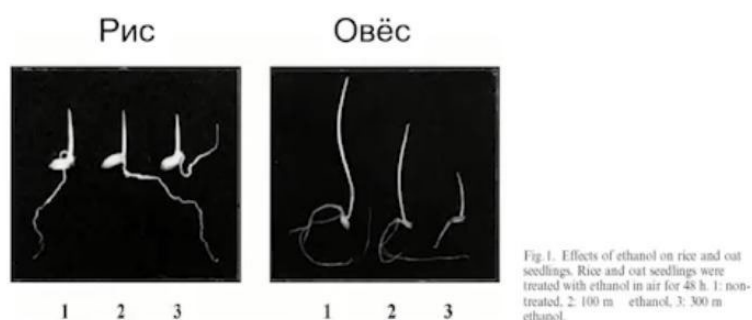


Рисунок 10.7. Растения проявляют разную устойчивость к этанолу

Финальная реакция, которая осуществляется перебросом фосфорной группы с ФЕП на АТФ, с получением **пирувата**, в цитоплазме растений оказывается необратимой. Это большая неприятность, потому что иногда нужно из пирувата сделать сахара. Поскольку эта реакция необратима, приходится прибегать к дополнительным вариантам. Согласно одному из них, **пируват** отправляется в *митохондрию*, где с *затратой АТФ* присоединяет *углекислый газ*, и получается **оксалоацетат**. Он частично восстанавливается до **малата**, который покидает митохондрию. В цитоплазме малат превращается обратно в оксалоацетат, и **ФЕП-карбоксикиназа** за счёт *энергии АТФ* присоединяет *фосфорную группу* и *отщепляет углекислый газ*, что приводит к образованию **ФЕП**. Таким образом, обходной путь оказывается весьма длинным, осуществляется через разные метаболиты с энергетическими затратами.



Рисунок 10.8. Обращение пируваткиназной реакции

Если посмотреть на то, как отрегулирован гликолиз, то мы внимем в его смысл у растений и животных (Рис. 10.9.). У животных основная задача – добыть больше энергоносителя (АТФ). Мы видим регуляцию одной из ключевых реакций гликолиза (фосфофруктокиназная реакция), которая тормозится в том случае, если уже добыто много АТФ. Но если уровень АТФ понижается, и становится много АДФ, то эта реакция, наоборот, стимулируется. В пластидах растений эта реакция также в основном направлена на получение энергии. Если же мы посмотрим на цитозоль растений, то здесь будет несколько иная регуляция. Здесь ключевая реакция будет тормозиться продуктом (ФЕП), а для того, чтобы фосфат оказался на фосфотриозах, реакция будет стимулироваться. Таким образом, здесь стоит другая задача – отрегулировать соотношение шестиуглеродных и трёхуглеродных сахаров.

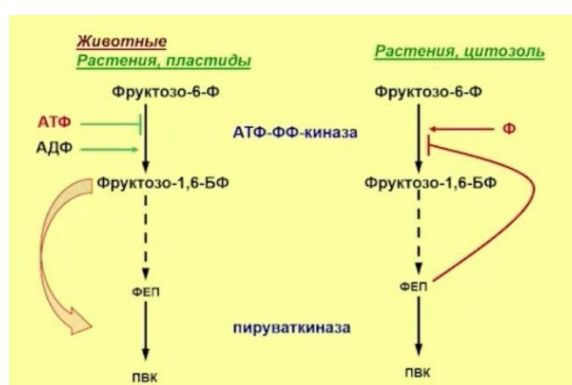


Рисунок 10.9. Регуляция гликолиза

Ключевой регулятор этого процесса – это **фруктозо-2,6-бисфосфат**. Мы видим фосфор во втором и в шестом положении (Рис. 10.10.).

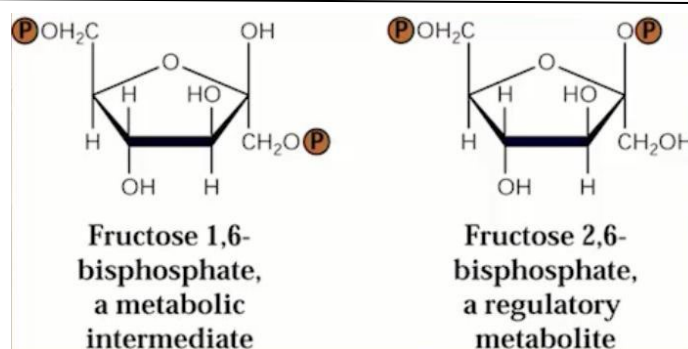


Рисунок 10.10. Фруктозо-2,6-бисфосфат – регуляторная молекула эукариот

Когда он возникает? В том случае, если в клетке накопилось очень много гексоз. Раз фруктозо-6-фосфата много, он должен оказать своё *регуляторное действие*, и **фруктозо-6-фосфат-2-киназа** начинает активироваться. Тогда же фруктозо-6-фосфат фосфорилируется не обычным способом (для гликолиза), а специфическим образом, образуя **фруктозо-2,6-бисфосфат**. Он, в свою очередь, регулирует **пирофосфат-зависимую ФФн-ФФК**, и ускоряется реакция затраты фруктозо-6-фосфата. Где же *тормозится* Фр-6-Ф-2-киназа? На уровне *триоз*. Обратите внимание, что сюда же идёт регуляция от триоз (ФЕП, ФГК). Если много триоз, у растений может быть совершенно противоположная реакция – накопление гексоз. Нужно взять **фруктозо-1,6-бисфосфат**, снять фосфат и сделать необратимую реакцию в сторону *гексоз*. Этим занимается **фосфатаза**, которая, с одной стороны, *ингибируется Фр-2,6-Бф*. С другой стороны, здесь подключается много **АТФ** для ускорения образования гексоз, сахаров и запасов. Наоборот, **АДФ-накопление тормозит** работу фосфатазы и заставляет её идти в сторону *гликолиза*. Наконец, есть **Фр-2,6-Бф-2-фосфатаза**. Понятно, что уровень регуляторных молекул должен регулироваться. Соответственно, она активируется уже в тех обстоятельствах, когда нужно, чтобы гликолиз пошёл вспять, в сторону **глюконеогенеза** (и накопились гексозы). Важно отметить, что не энергия, а соотношение углеродных скелетов играет здесь решающую роль.

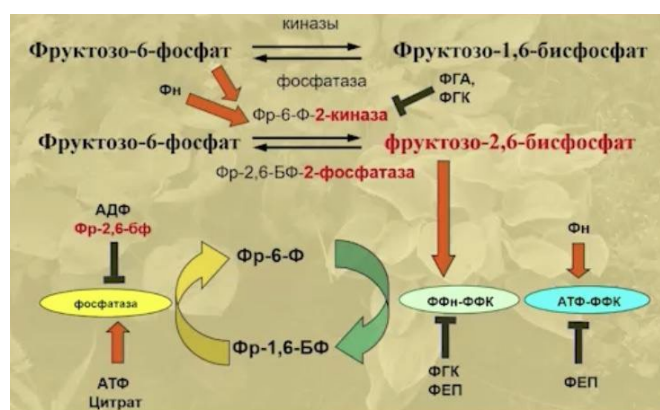


Рисунок 10.11. Ключевое место регуляции гликолиза: отношение С6/С3

Окислительный пентозофосфатный цикл (шунт)

Ещё большее разнообразие углеродных скелетов можно получить в **окислительном пентозофосфатном цикле (шунте)**. Шунт – это некоторая переемычка, которая позволяет течь жидкостям в обход привычного процесса. Перед нами гликолиз, и синим выделены те метаболиты, которые являются общими для *гликолиза* и *пентозофосфатного пути* (Рис. 10.12.). Шунтирование может происходить на уровне этих продуктов. Сначала мы видим необратимую реакцию **окисления глюкозы**. Далее из **С6-сахара** образовался **С5-сахар** (рибулёзо-5-фосфат, который мы помним по реакции *фотосинтеза* по циклу Кальвина), который изомеризуется и образует **С5-продукты**. Далее происходит *обмен скелетами*, и образуются также **С3, С4, С6, С7-сахара**. Этот цикл, таким образом, шунтирует гликолиз, может возвращать продукты в гликолиз, а может осуществлять дальнейшее преобразование продуктов. При этом *теряется углекислый газ*, в присутствии восстановителя **НАДФН**. Смысл этого пути, который есть у всех *эукариот*, состоит в том, чтобы создать разнообразие углеродных скелетов сахаров (особенно **пентозы**, которые участвуют в размножении ДНК).



Рисунок 10.12. Окислительный пентозофосфатный шунт

Окислительный пентозофосфатный путь *не приводит к выходу энергии*. Второй момент говорит об образовании *восстановителя другого рода – НАД-фосфата восстановленного*. НАДН подлежит дальнейшему окислению кислородом и будет потрачен на *энергию*. НАДФН будет потрачен на *синтетические процессы*. Две функции можно охарактеризовать как выработку восстановителя и выработки углеродных скелетов определённой длины.

Первые две реакции пентозофосфатного цикла являются *необратимыми* (Рис. 10.13.). Они могут протекать в цитозоле или пластидах. Первая из них – *окисление*

глюкозо-6-фосфата (верхняя *альдегидная* группа превращается в *кислотную*) с получением **фосфоглюконовой кислоты**. Она дальше *окислительно декарбоксилируется* (ещё одна *НАДФН* образуется, *углеродный скелет укорачивается*), и получается **рибулозо-5-фосфат**. Соответственно, эти две реакции по сути являются «воротами» в пентозофосфатный цикл.

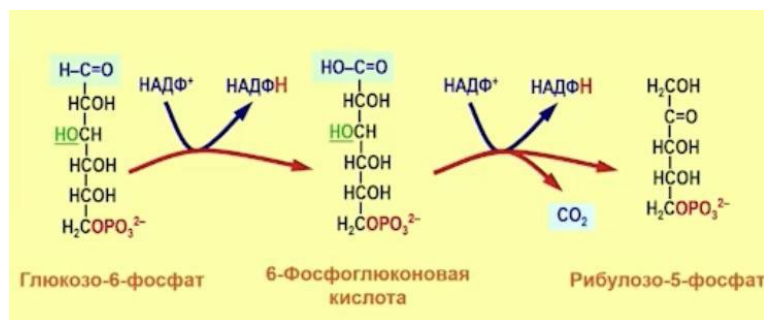


Рисунок 10.13. Необратимые реакции пентозофосфатного цикла

Дальше не образуется АТФ, а происходит *переброска фрагментов с одной молекулы на другую* (Рис. 10.14.): 5 + 5 превращается в 7 + 3. Дальше они могут обменяться ещё раз: 4 + 6.

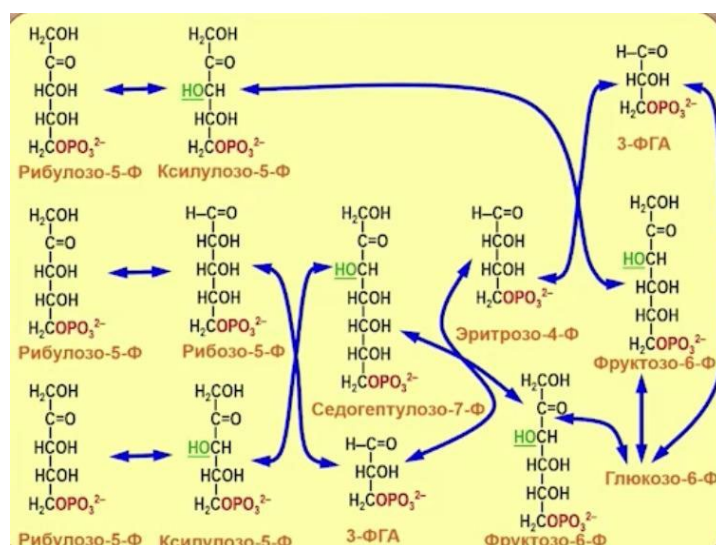


Рисунок 10.14. Превращения пентозофосфатного цикла

Пентозофосфатный цикл является таковым только условно, поскольку **рибозо-5-фосфат** может использоваться на синтез *РНК, ДНК, НАД, НАДФ, коэнзима А* и других соединений. То есть, можно провести первые две реакции, *изомеризовать* всё в рибозу, и начать изымать её из цикла, тогда остальные реакции становятся не нужны. Второй момент – это *изомеризация ксилулозо-6-фосфата* с образованием *ксилозы* (*ксилогликанов клеточной стенки*). Наконец, *эритрозо-4-фосфат* может дальше направляться в *пластиды* (*шикиматный путь: синтез фенольных соединений*). Таким

образом, можно завершать цикл на определённом этапе, а промежуточные его продукты использовать для конкретных биосинтетических целей.

Цикл Кребса

Ещё один важный компонент дыхания – это **аэробная стадия**, которая включает в себя **цикл Кребса** с образованием очень *большого* числа *восстановителей*. После этого, восстановители должны *обязательно окислиться* кислородом и израсходованы. Немецкий биолог *Г. Кребс*, исследуя процессы дыхания, изучал *летательную мышцу голубя*. Биохимия процессов, которые происходят в этой мышце, натолкнула Кребса на открытие цикла, в котором *вещества превращались друг в друга*.

Цикл Кребса происходит в *митохондриях*, и большая часть его реакций происходит в *растворимой гидрофильной фракции* (**матрикс митохондрий** – Рис. 10.15.).



Рисунок 10.15. Растительные митохондрии

Если посмотреть на окислительно-восстановительные итоги, то пируват на начальном этапе окисляется, с образованием НАДН (Рис. 10.16.). Ещё три НАДН образуется при окислении цитрата (лимонной кислоты). Дальше образуется АТФ субстратным путём, а также одна молекула ФАДН₂. Если мы просуммируем, то в цикле Кребса на 1 гексозу (или 2 пирувата) образуется 8 НАДН (16 АТФ), 2 ФАД (4 АТФ), 2 АТФ (субстрат) и 6СО₂. НАДН, как мы понимаем, может преобразовываться в АТФ (путём субстратного фосфорилирования).

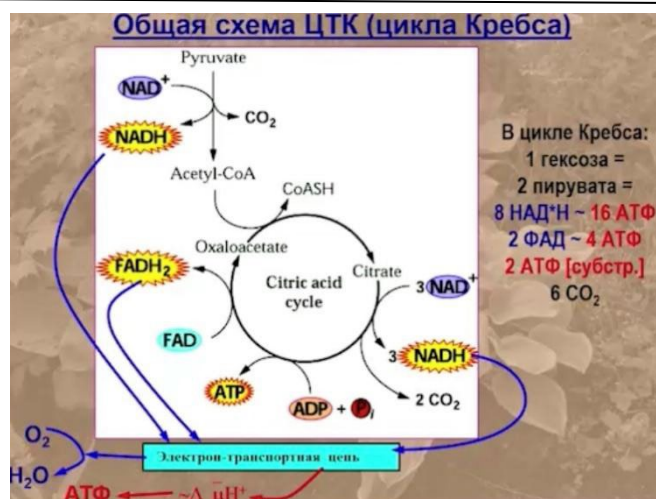


Рисунок 10.16. Общая схема ЦТК (цикла Кребса)

Самый начальный этап начинается в **пируватдегидрогеназном комплексе**. Он состоит из *трёх* белков, показанных разными цветами (Рис. 10.17.), которые собираются в сложный мультисубъединичный набор вместе с *пятью коферментами* (тиаминпирофосфат, липоевая кислота, НАДН и другие восстановительные агенты).

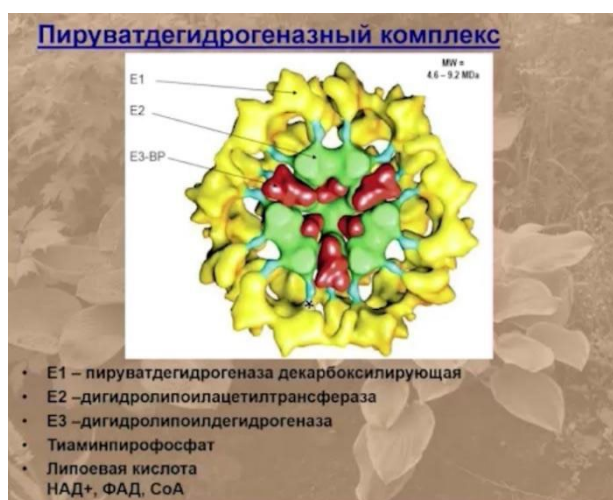


Рисунок 10.17. Пируватдегидрогеназный комплекс

На начальном этапе цикла тиамин осуществляет реакцию декарбоксилирования. **Пируват** лишается углекислого газа, и **тиамин** присоединяет остаток **ацила**. Далее этот *двухуглеродный скелет* перебрасывается на **окисленную липоевую кислоту** (размыкается дисульфидный мостик). Чтобы *замкнуть кислоту обратно*, нужно *убрать ацильный радикал* (который переносится на **коэнзим А**, у которого есть своя сера), и получается **ацетил-коэнзим А**. Финальный этап – забор водорода **ФАД**-ом, превращение его в *восстановленную* форму, и водород переносится на **НАД**, с

образованием **НАДН** и освобождением протона. После этого комплекс готов реагировать с новой молекулой пирувата.

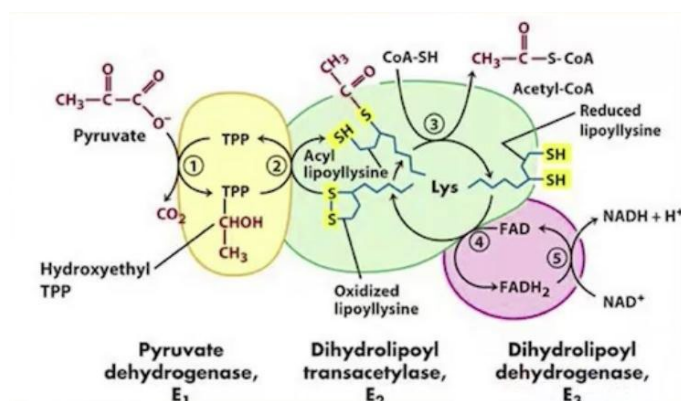


Рисунок 10.18. Пируватдегидрогеназный комплекс: реакции

Коэнзим А – достаточно сложная длинная молекула (Рис. 10.19.). Она основана на **аденозине** (основание – **аденин**), с включением **рибозы** (С5-сахара) и **пирофосфатной группы**, а также присоединением **пентоевой кислоты**, **аланина** и **цистеамин**. Связь между серой и углеродом оказывается **макроэргической**. Она **более энергетически выгодна**, чем связь типа углерод-углерод. Поэтому **ацетил-коэнзим А** оказывается удобным носителем, который может присоединить ацильную группу куда угодно.

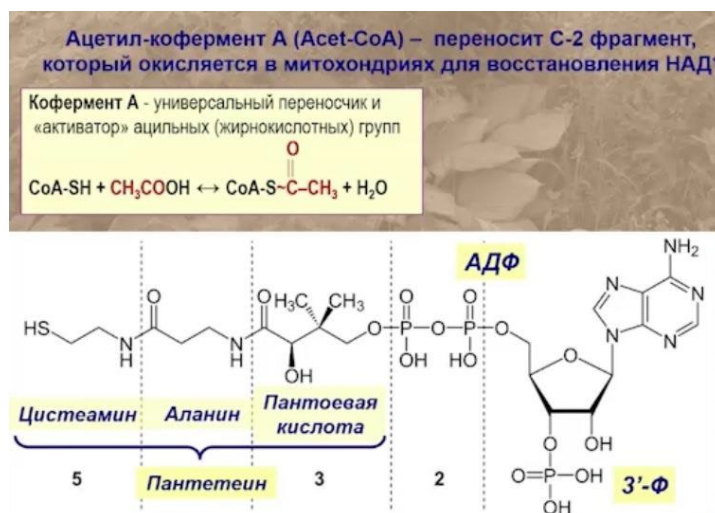


Рисунок 10.19. Ацетил-кофермент А переносит С2-фрагмент, который окисляется в митохондриях для восстановления НАДН

В частности, в первой реакции это и происходит (Рис. 10.20.). Если мы возьмём **оксалоацетат**, то происходит необратимое образование **цитрата** (с помощью **цитратсинтазы**). На следующем этапе, в результате присоединения воды *перемещается*

гидроксильная группа. Таким образом, цитрат превращается в **изолимонную кислоту**. Занимается процессом **аконитаза** (поскольку промежуточный продукт с двойной связью называется **цис-аконитовой кислотой**). Следующий этап – **изоцитратдегидрогеназная реакция**: **углекислый газ** удаляется из верхнего положения, и при этом образуется **НАДН** и **альфа-кетоглутарат**. Альфа-кетоглутарат дегидрогеназный комплекс (работает по сходному механизму с пируватдегидрогеназным комплексом) декарбоксилирует альфа-кетоглутарат, и образуется **сукцинил коэнзим А** (остаток янтарной кислоты). Здесь есть несколько вариантов. У растений это – образование **АТФ**, а у животных это – синтез **ГТФ**. Единственная реакция, которая осуществляется на мембране – это реакция **окисления сукцината сукцинат-дегидрогеназным комплексом**. Реакция необратима, и происходит образование **фумаровой кислоты** (фумарат). **Фумараза** – это фермент, который осуществляет присоединение воды, с образованием **малата**. Далее малат превращается в **оксалоацетат** с образованием дополнительного **НАДН**.



Рисунок 10.20. Цикл трикарбоновых кислот

Соответственно, цикл замкнулся, и произошёл полный вариант оборота. С одной стороны, он называется **циклом Кребса** (в честь первооткрывателя), а с другой стороны – это **цикл трикарбоновых кислот**, поскольку здесь участвуют **цитрат**, **цис-аконитовая кислота** и **изоцитрат**. Обратите внимание на итоги. В результате декарбоксилирования пирувата на начальном этапе теряется первый CO_2 , дальше происходит ещё две декарбоксилазные реакции, и в результате **пируват полностью превращается в углекислый газ**. Также мы видим 3 **НАДН** (+1 **НАДН** за счёт окисления пирувата) и **ФАДН** (за счёт окисления сукцината). Если мы очень внимательно посмотрим на **количество выделившегося кислорода**, то окажется, что его больше, чем в пирувате. Откуда же он взялся? Оказывается, что здесь большую роль играет **вода**, которая присоединяется в нескольких местах цикла.

У растений цикл трикарбоновых кислот тесно связан с некоторыми другими процессами. Когда мы рассматривали **C4-фотосинтез**, то всё обсуждение велось вокруг *малата* и *оксалоацетата* – понятное дело, что это метаболиты, непосредственно связанные с фотосинтезом. Любые *кетокислоты* (пируват, альфа-кетоглутарат и другие) могут *трансаминироваться* и превращаться в соответствующие *аминокислоты*, составляющие основу **азотного метаболизма**. Наконец, *сукцинат* связывает цикл трикарбоновых кислот с **глиоксилатным циклом**, а через *малат* он может быть связан также с **гликолизом** и **глюконеогенезом**. Соответственно, **цикл Кребса** далеко не всегда **разворачивается полностью**, а может идти частично по конкретному сценарию.

В частности, если всё время удалять *альфа-кетоглутарат*, то скажется нехватка *оксалоацетата*, поскольку цикл не доходит до конца. Но **цикл нужно подпитывать**, и для этого есть ряд вариантов. С одной стороны, если в ходе гликолиза наработалось достаточно пирувата, то он может проникать в митохондрии и превращаться в **ацетил-коэнзим А** и вовлекаться в цикл Кребса (Рис. 10.21.). С другой стороны, есть **пируват-карбоксилаза**, которая может превращать пируват в **оксалоацетат**. В свою очередь, **ФЕП** может уходить в **оксалоацетат**, который превращается в **малат** и подпитывает цикл Кребса в другой точке. Соответственно, продукты гликолиза делятся на **две ветки**: *пируватную* и *малатную*.

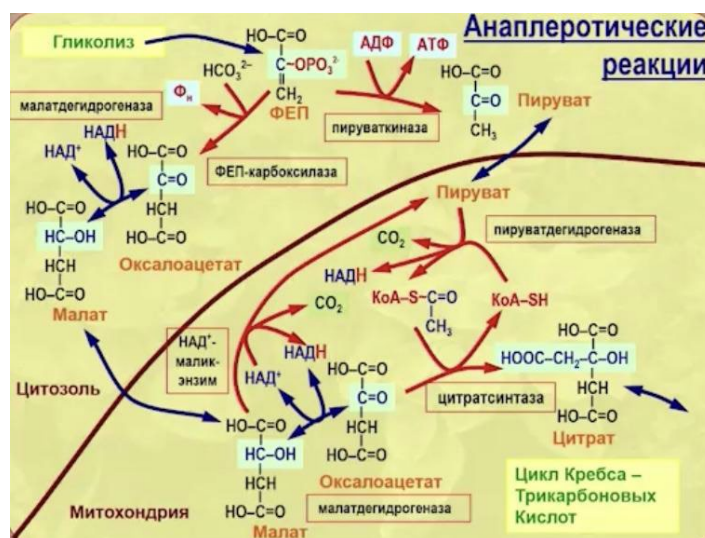


Рисунок 10.21. Анаплеротические реакции

Может быть и другой сюжет: в растении не хватает пирувата, а малата – очень много. Тогда **малат** попадает в *митохондрию*, где встречается с **малик-энзимом**. Соответственно, происходит **декарбоксилирование**, и часть малата превращается в **пируват**. Эти реакции, которые позволяют из одного метаболита сделать другой, называются **анаплеротическими реакциями** (реакции пополнения).

Глиоксилатный цикл

Глиоксилатный цикл нужен для того, чтобы утилизировать то, что образуется при окислении жирных кислот (ацетил-коэнзим А). Протекает он в разных местах у растений и животных. В *растениях* он приурочен к *глиоксисомам* (производным пироксисом, отличающимся ферментным составом), а у *животных* начальные этапы реакции протекают в *митохондриях*.

Конверсия жиров в углеводы включает три этапа:

1. Распад жиров и бета-окисление жирных кислот.
2. Глиоксилатный цикл в глиоксисомах.
3. Глюконеогенез.

Соответственно, эти реакции призваны сделать из жиров сахара. Если у животных накоплено большое количество жира, а углеводы почему-то не поступают, то в конце концов жиры начнут окисляться – это плохой путь. Растения же довольно часто так поступают. *Липиды* в растениях *накапливаются*, с одной стороны, в *пластидах* (**пластоглобулы**). Но если речь идёт о *запасающих органах*, то они накапливаются в **олеосома** (Рис. 10.22.). Они расположены в цитоплазме и содержат оболочку, слабо насыщенную белками. Это *белки-олеозины*, которые встроены в монослой, окружающий липидную каплю. По границам расположены **фосфолипиды** (имеющие гидрофильные свойства), а внутри располагаются гидрофобные **триацилглицериды** (из которых добываются различные растительные масла). В конце концов, олеосому можно *перемещать* или *разобрать*. В мембрану начинает вторгаться множество ферментов, которые занимаются разными реакциями. С одной стороны, это **триацилглицеридлипазы** (разбирают липиды на отдельные жирные кислоты и глицерин), **фосфолипазы** (призваны разобрать наружную оболочку из фосфолипидов, окисляя её до новых производных), и, наконец, **липоксигеназы** (занимаются окислением ненасыщенных жирных кислот по двойным связям).

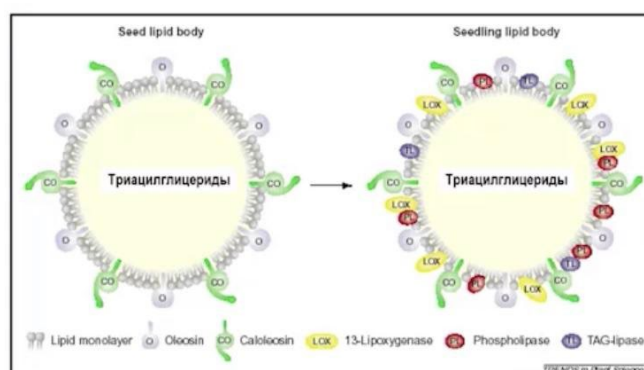


Рисунок 10.22. Олеосомы: изменения ферментного состава

Здесь мы видим бета-окисление жирных кислот, как оно происходит в глиоксисомах (Рис. 10.23.). Мы видим довольно длинную *жирную кислоту* (C16). Она присоединяется к **коэнзиму А** и *активируется*. Далее происходит *окисление бета-атома*, который должен превратиться в *кислотную группировку* (+2 кислорода). У *растений* это происходит за счёт **кислород-зависимых ФАД-содержащих ферментов**. ФАД становится ФАДН₂, и водород скидывается на **перекись**, которая обезвреживается присутствующей **каталазой**. Параллельно происходит перебрасывание водорода на НАДН (с возникновением порции восстановителей). У *животных* эта кислород-зависимая часть процесса отсутствует, а происходит **НАДН-зависимое бета-окисление**.

После окисления бета-атома происходит *разрыв связей между альфа- и бета-атомом*, и получается **ацетильная группа**, которая уходит в виде **ацетил-коэнзима А**. Жирная кислота укорачивается на два атома углерода (становится C14). На втором этапе ФАД и НАДН участвуют в окислении, ФАД перебрасывает свой водород на кислород, получается перекись, которая обезвреживается. Альфа- и бета- связь разрушается, и образуется ещё один **ацетил-коэнзим А**. Далее происходит ещё одно укорочение молекулы до C12, C10, до тех пор, пока не останется просто один **ацетил-коэнзим А**. Кроме накопления коэнзима А, происходит накопление восстановителей (НАДН).

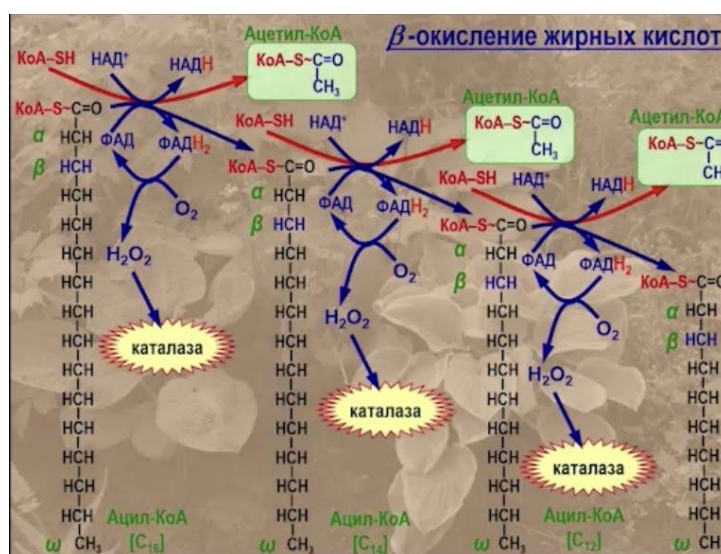


Рисунок 10.23. Бета-окисление жирных кислот

Таким образом, после бета-окисления нужно *быстро утилизировать ацетил-коэнзим А*. Его нужно регулярно *освобождать от ацетила*, и соответственно, следующий цикл, который идёт в глиоксисомах – **глиоксилатный цикл** – происходит как раз с этой целью.

- Наличие глиоксилатного цикла обуславливает *возможность превращения жиров в углеводы*.

- Окисление жирных кислот сопровождается *образованием пероксида водорода*, который разрушается каталазой. В этом состоит отличие *пероксисомального окисления* жирных кислот от *митохондриального*, в котором электроны переносятся в дыхательную цепь митохондрий, а *пероксид в существенной концентрации не образуется*. В растениях митохондриальное окисление жирных кислот происходит, но его *интенсивность крайне низкая*.
- Процессы, связанные с глиоксисомой, обеспечивают *взаимодействие клеточных компартментов*.

Глиоксилатный цикл опирается на некий ключевой компонент – **глиоксилат**. Раз цикл призван *утилизировать ацильную группу*, то она должна присоединиться к глиоксилату: получается молекула, содержащая *четыре молекулы углерода*. Коэнзим А высвободился, а в результате получился **малат**. Следующий фермент, **малатдегидрогеназа**, превращает малат в **оксалоацетат** с образованием дополнительного восстановителя **НАДН**. Следующая реакция необратима и идёт с помощью второй молекулы ацетила: **ацетил-коэнзим А** присоединяет к оксалоацетату дополнительный ацил, и получается **цитрат** (лимонная кислота). Занимается этим **цитратсинтаза**. Далее **аконитаза** занимается переброжкой ОН-группы из одного положения в другое, и **изоцитратлиаза** разрывает изоцитрат на два компонента: С4-фрагмент и глиоксилат. В обороте цикл запирают целых три необратимые реакции: *изоцитратлиазная, малатсинтазная и цитратсинтазная*. Остальные реакции обратимы, соответственно, в итоге мы израсходовали **2 ацетил-коэнзима А** и получили С4-продукт **сукцинат**, который дальше направится в митохондрии. Некоторые считают, что глиоксилатный цикл является сокращением цикла Кребса. Но это совпадение реакций – скорее жизненная необходимость, нежели попытка использовать цикл Кребса в иных целях. Если посмотреть, где расположены ферменты, то окажется, что *необратимые реакции* идут в **глиоксисомах**, а *обратимые* – в **цитозоле**. Таким образом, чтобы стать глиоксисомой, необходимо в хорошем количестве содержать сразу три фермента: **цитратсинтазу, малатсинтазу и изоцитратлиазу** (Рис. 10.24.).



Рисунок 10.24. Ферментный состав глиоксисомы

Митохондрия здесь осуществляет только две реакции: *окисление сукцината до фумарата*, который *превращается в малат*, выходящий из митохондрий. Таким образом, цикл трикарбоновых кислот задействуется очень фрагментарно. Но для мобилизации липидов растительной клетки необходимо *липидное тело* (олеосома), *глиоксисома* и *митохондрия*. Причём обмен метаболитами настолько интенсивен, что нужен плотный контакт между ними (Рис. 10.25.). Митохондрия превращает **сукцинат** в **фумарат**. Далее фумарат превращается в **малат**. А малат может превращаться в **оксалоацетат**, который в результате ФЕП-карбоксикиназной реакции трансформируется в **ФЕП**. Далее глюконеогенез идёт по намеченному маршруту.

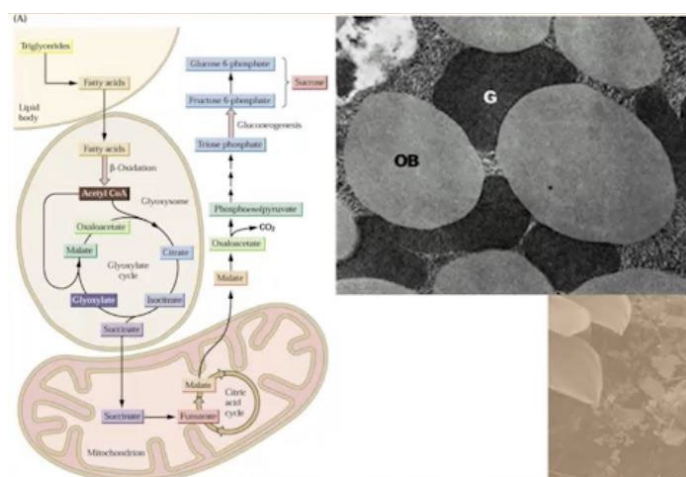


Рисунок 10.25. Последующий глюконеогенез: кооперация органелл

Можно обратить внимание ещё на один аспект, который характерен для липидов как запасов веществ. Оказывается, что из четырёх атомов углерода один придётся выбросить, и только *три оставшихся углерода будут участвовать* в виде ФЕП в глюконеогенезе. Примерно четверть запаса сгорает в ходе преобразования липидов в сахара. Тем не менее, растения принимают эти условия, поскольку этот путь обеспечивает достаточно лёгкий способ запасания веществ в семенах (липиды компактны и гидрофобны). С другой стороны, *можно накапливать крахмал* и другие сахара. Но в этом случае, на единицу накопленного углерода приходится запасть *существенное количество воды*. Этот способ оказывается не очень экономичным с точки зрения веса и объёма. Другого пути, кроме как заняться *гликолизом* (и образовать **пируват**, а из него – **ацетил-коэнзим А**), в общем-то, и нет. Здесь расходы оказываются выше: на одну гексозу оказывается два ацильных радикала, и два CO_2 придётся выбросить. То есть, сгорает треть запаса. Но это тоже – необходимая часть метаболизма. Нужно понять, что запасы углерода конвертируются друг в друга, но любая конверсия протекает с потерей углекислого газа в разных процессах.

Если мы посмотрим на *жизнь проростка*, то увидим, что сначала он накапливает много *липидов*. Дальше они мобилизуются и превращаются в *сахара*, и семя прорастает.

Дальше *семядоли* могут выходить на поверхность, происходит *озеленение*, и, наконец, превращение в *листья*, которые будут заниматься **фотосинтезом** (Рис. 10.26.). При этом *повышается активность трансаминаз*, но, с другой стороны, *снижается активность малатсинтазы, цитратсинтазы и изоцитратлиазы*.



Рисунок 10.26. От глиоксисом к пероксисомам

В дальнейшем, в качестве энергетического результата, получается *довольно много восстановителей*, которые уходят на то, что называется **электрон-транспортной сетью митохондрий**. Она есть и у *животных*, и у *растений* (и у представителей других царств). Эта цепь предназначена для того, чтобы утилизировать два типа восстановителей: НАДН, окисление **сукцината** (на сукцинат-дегидрогеназном комплексе). В дальнейшем эти электроны поступают в цепь и по ходу осуществляют полезную работу – переносить протоны через мембрану. Перепад в протонах используется для синтеза АТФ. Таким образом, дыхание растительной клетки направлено на то, чтобы электроны с органических веществ (добытые в ходе гликолиза и цикла Кребса) попали на НАДН, с которого перешли в электрон-транспортную цепь и на кислород.

Лекция 11. Электрон-транспортная цепь митохондрий.

Электрон-транспортная цепь митохондрий (ЭТЦ)

В прошлый раз мы говорили о том, что в *процессе дыхания накапливается очень много восстановителей*. Все они являются *носителями электрона*. Передача электрона происходит так, как если бы строители передавали друг другу кирпичи. Эти молекулы-передатчики организуются в так называемую электрон-транспортную цепь, которая находится в *митохондриях*.

Если условно изобразить ЭТЦ у растений и животных, то в её составе есть, во-первых, комплекс **НАДН-дегидрогеназа**. Кроме того, есть комплекс **сукцинат-дегидрогеназа**. Далее следует пул **убихинонов**. Затем электрон попадает на третий комплекс, который передаёт его на **цитохром-С**. Оттуда электрон перебрасывается на **четвёртый комплекс**, где происходит захват кислорода и образование воды. В такой организации осуществляется полезная работа: при передаче электрона выделяется *энергия*, которая служит для *создания протонного градиента*. У растений есть свои дополнения к этой цепи. Растения умеют брать восстановители не только изнутри митохондрий, но и извне, например, то, что образовалось в ходе гликолиза. Здесь находятся **альтернативные дегидрогеназы**. То же самое может происходить и с внутренней стороны мембраны, однако, стоит сказать, что в обоих этих случаях протон не переносится. Кроме того, здесь же имеется **альтернативная оксидаза**, которая может *превращать кислород в воду*, получая электрон из пула убихинонов (протон не переносится). В конце концов, накопленный протонный градиент используется в синтезе АТФ.

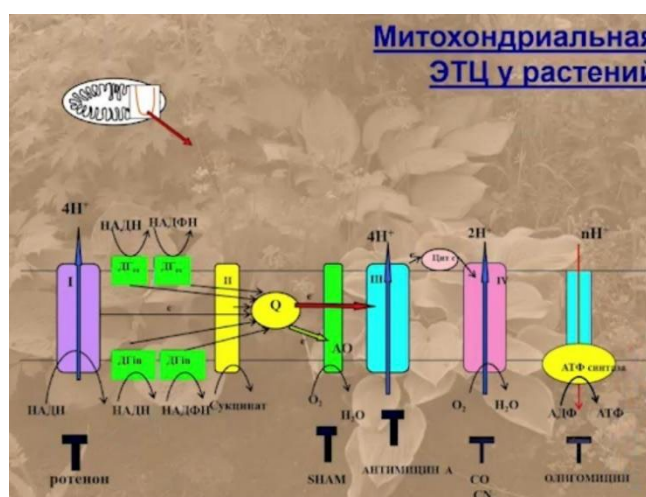


Рисунок 11.1. Митохондриальная ЭТЦ

Можно посмотреть теперь, как эта система пространственно встроена в мембрану (Рис. 11.2.). Всё это изображено, согласно данным *рентгеноструктурного анализа*.

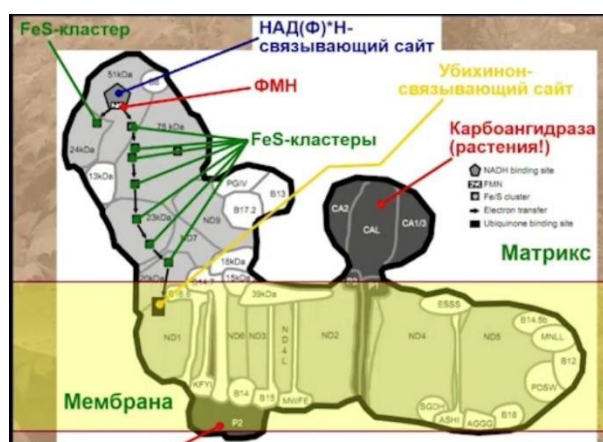


Рисунок 11.2. Митохондриальная ЭТЦ: локализация в мембране

Если посмотреть, что происходит с потенциалом, то стоит сказать, что НАДН – *хороший восстановитель*. Дальше при передаче на убихиноны электронный потенциал снижается, а *финальный акцептор* (кислород) оказывается положительным. Можно обратить внимание, что комплексы 1 и 2 находятся на разных энергетических уровнях. Теперь охарактеризуем отдельно комплексы. Первый из них, **НАДН-дегидрогеназный комплекс** похож на старый башмак. В матриксе митохондрий торчит его голенище, а подошва плавает в мембране. В этот комплекс входит *множество разных субъединиц* (временно или постоянно ассоциированных), поэтому его было достаточно сложно изучать. Если посмотреть на его структуру, то окажется, что общий принцип работы (у растений и животных) состоит в том, что в молекулу встроены **флавиномононуклеотид** (связывающийся с НАДН или НАДФН). Происходит первая переброска электронов. Далее они выдаются на цепочку *железосерных кластеров*, и продвижение протона идёт по комплексу вместе с *изменением его конформации*. В конце концов, он попадает на **убихиноны**, и путь электрона на этом заканчивается. Особенность растительного варианта этого комплекса состоит в том, что он имеет «пряжку» из фермента **карбоангидразы**, чья роль велика: он восстанавливает *равновесие между углекислотой и углекислым газом*. Это позволяет держать приличную концентрацию бикарбоната. А в межмембранное пространство торчит ещё и «каблук» в виде ещё одного фермента - **галактонолактондегидрогеназы**.

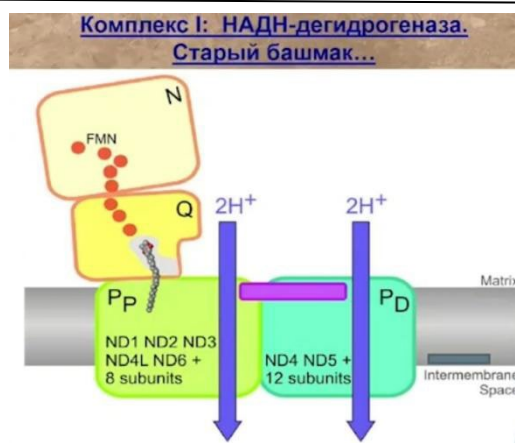


Рисунок 11.3. НАДН-дегидрогеназный комплекс у растений

При работе комплекса по мере передачи электрона через железосерные кластеры конформация меняется таким образом, что подошвенная часть может захватить протоны из матрикса и выдать их в межмембранное пространство. В состав этого комплекса входит **флавиномононуклеотид**. Здесь мы с вами вспоминаем про **флавиновое ядро**, которое работает как *двухэлектронный передатчик*. **Железосерные кластеры** устроены по-разному (Рис. 11.4.). Все эти кластеры, несмотря на различные формы, переносят по *одному электрону*.



Рисунок 11.4. Железосерные белки: перенос одного электрона

Первый комплекс вместе с альтернативными дегидрогеназами пополняет пул убихинонов электронами. Соответственно, восстановленность убихинонов повышается. Примерно то же самое делает и второй комплекс, только в данном случае электроны берутся с **янтарной кислоты** (сукцината), которая окисляется и превращается в **фумарат**. Электроны идут на **флавинадениндинуклеотид**, а дальше – на **железосерные центры** и пул убихинонов.

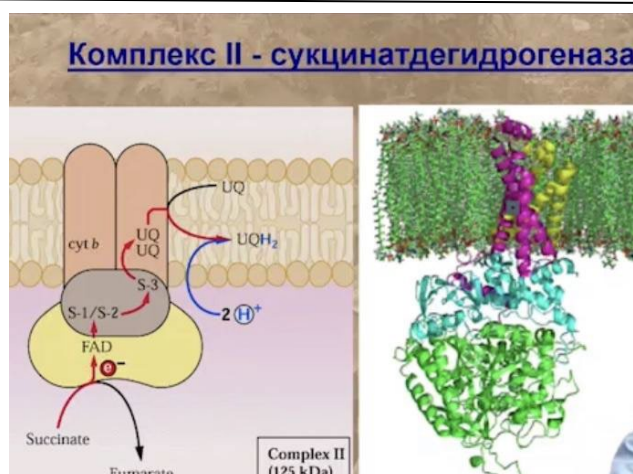


Рисунок 11.5. Сукцинатдегидрогеназный комплекс у растений

Ещё раз обратимся к структуре **убихинонов**. Видно, что присутствует *ароматическое ядро*, к которому прикреплены два кислорода. При восстановлении сначала *один кислород получает восстановление* (семихинонная форма – нестабильна). Тогда к молекуле присоединяется *два протона*, и получается **убихинол**. Возможен и обратный процесс, в котором при окислении отдаётся два электрона.

Далее убихинон связывается с цитохром-BC комплексом. Здесь в составе есть и **цитохром В**, и **цитохром С** (Рис. 11.6.). Очень важную роль играет железосерный центр, где образуется хороший *перепад энергии*. Это создает *напряжение молекулы*, что позволяет *передать электрон против электрохимического градиента* на второй центр. Электроны раздаются попарно. После полного восстановления убихинон открепляется и может занять место с другой стороны мембраны. Такое вот превращение убихинона в убихинол и обратно – называется **Q-циклом**. Третий комплекс, таким образом, помогает забирать *дополнительные протоны из матрикса* и выдавать их в *межмембранное пространство*.

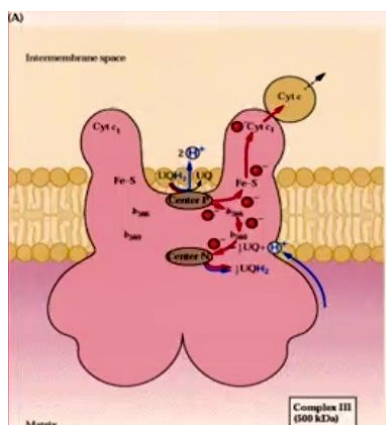


Рисунок 11.6. Комплекс III у растений

В итоге значительно повышается производительность электрон-транспортной цепи. На каждую молекулу окисленного убихинола мы можем получить возврат в виде протона. **Цитохром-С** – это маленький белок, содержащий *гемовое железо*. Он забирает на себя электрон и передаёт его на комплекс IV (цитохромоксидазу). Он содержит **атомы меди а и b**, **цитохром А** и **цитохром А3** (он координируется с кислородом, а с другой стороны, кислород координируется с атомом меди b. Соответственно, **кислород** удерживается, и к нему поступают *4 электрона* от цитохрома, после чего он превращается в *воду*. Очень условно можно разбить этот комплекс на две части: в одной из них будет Cu-a, а с другой стороны – гемовое железо и Cu-b, и несколько каналов, по которым могут двигаться протоны. Таким образом, при работе электрон-транспортной цепи накапливается протонный градиент.

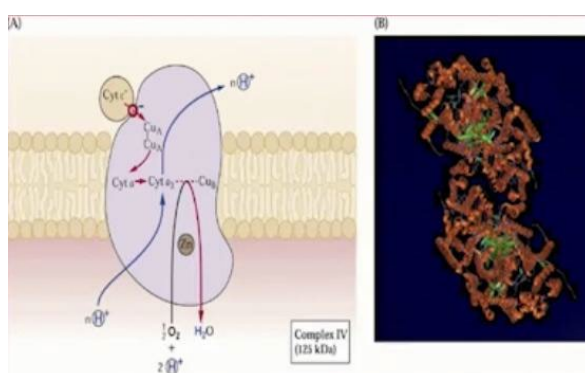


Рисунок 11.7. Комплекс IV у растений

На что здесь можно обратить внимание? На **цианид**, который может становиться на место кислорода в комплексе IV и полностью блокировать его работу. Следовательно, это сильный *дыхательный яд*, который действует быстро и цепко. Для *животных* цианид *смертелен*, а у *растений* есть *альтернативная оксидаза*, нечувствительная к цианиду. Второй *ингибитор* (послабее) – это **угарный газ**, который также усложняет работу IV комплекса, но может вымываться со временем. Поэтому дыхание у растений разделяют на две компоненты: цианид-чувствительные и цианид-нечувствительные.

На самом деле, в мембране комплексы располагаются не совсем рассеянно. Они имеют тенденцию собираться в **суперкомплексы**. В клетке очень часто 1,3 и 4 комплексы *собираются вместе (респирасома)* – это сильно сокращает путь диффузии. Соответственно, получается, что эти комплексы собираются так для наиболее быстрой и эффективной передачи НАДН кислороду (Рис. 11.8.). И, наконец, АТФ-синтазные комплексы тоже собираются в суперкомплексы.

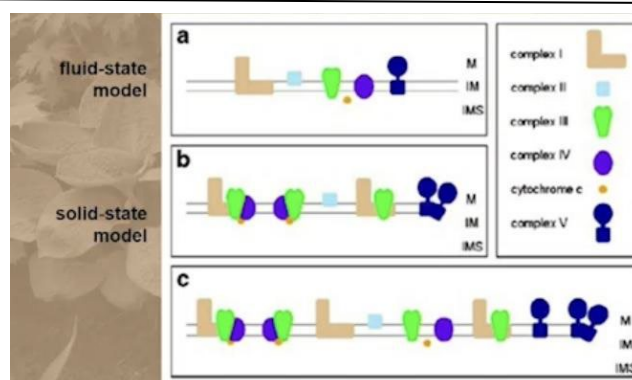


Рисунок 11.8. Митохондриальная ЭТЦ у растений: суперкомплексы

То же самое можно сказать и о грибовидных телах: они собираются в комплексы под некоторым наклоном, мембрана в этом месте *выгибается* (и оказывается складчатой). Самосборка комплексов подразумевает *увеличение мембраны по площади*, что создаёт выгодные условия для повышения протонного градиента.

Альтернативная оксидаза

Теперь скажем несколько слов об **альтернативной оксидазе**. У растений она широко используется для разных физиологических процессов. Обычно она плавает в мембране ассоциированно (в виде димера). В мембрану погружена *гидрофильная часть*, а также есть *гидрофобная часть* и **железооксоцентр** (железо находится в непрочном окружении аминокислотных остатков). Регуляция активности осуществляется через **SS-мостик** (Рис. 11.9.). Если он *замкнут*, то альтернативная оксидаза *не работает*. Размыкание происходит при привешивании *дополнительных водородов*. Соответственно, АО *включается* тогда, когда *восстановителей очень много*.

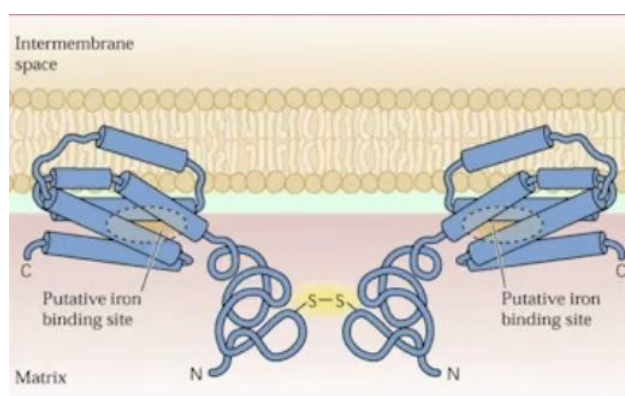


Рисунок 11.9. Альтернативная оксидаза

АО обнаружена у кишечной палочки, у многих других бактерий, у возбудителей тропических заболеваний, а также у водорослей и семенных растений. Но впервые она была получена при изучении **термогенеза** у *шаманской линии*. Это растение живёт в

горных лесах Гималаев, а также в лесах Кавказа (*аройник*). Для них характерна одна стратегия опыления. Структура соцветия показывает, что сверху есть *стерильный придаток* (сильно утолщен). Обычно он привлекает насекомых *падальщиков*. Для этого *разогревается* верхняя часть початка. *Первый термогенный эпизод* – поздняя ночь (ближе к полуночи). Опылители слетаются и пытаются пролезть внутрь к нектару. Здесь их встречают *щетинки*, направленные вниз. Соответственно, насекомое оказывается в ловушке. Здесь ему предоставлен *нектар* и *убежище*. Кроме того, початок выделяет половые *феромоны* насекомых. Соответственно, проведя день внутри, насекомое должно выбраться наружу. Здесь происходит *второй термогенный эпизод* – разогреваются тычинки, пыльники трескаются, и сюда же высыпается пыльца. Насекомые перемазывают пыльцой себя и женские цветки, щетинки усыхают, и насекомое освобождается. Это происходит ранним вечером. Очень большую роль в подогревании початка играет как раз **альтернативная оксидаза**: энергия растрачивается на *тепловое движение молекул*.

- Термогенез в цветках некоторых растений связан с **терморегуляцией** (борьба с низкой температурой). АО активируется у подснежников, и несмотря на околонулевую температуру, цветки разогреваются.
- При понижении температуры воздуха температура цветка остаётся постоянной, а *скорость поглощения кислорода возрастает*. При повышении температуры воздуха *скорость дыхания падает*.

На Дальнем Востоке тоже есть растение *symplocarpus* с похожей стратегией привлечения. Только здесь початок разогревается (не захватывая насекомых) для борьбы с заморозками (чтобы цветение прошло успешно). А после цветения начинается отрастание зелёных листьев. Мы видим, что при привлечении разогревается *стерильная часть початка*, а при отпуске насекомого разогревается *область пыльцы* (Рис. 11.10.).

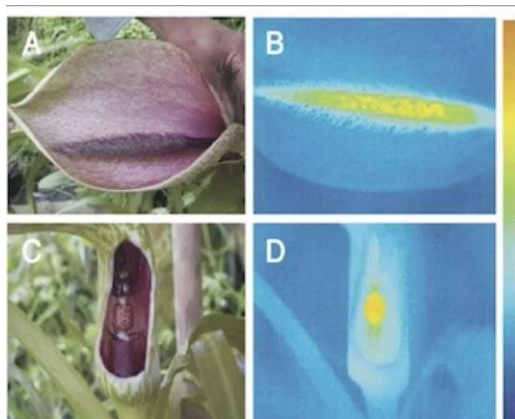


Рисунок 11.10. Початок ароидных во время термогенных эпизодов

Центральным является **железооксоцентр**, где ассоциированы *два атома железа*. В процессе цикла железо должно *захватить кислород*, который *восстанавливается* при участии **убихинона**. Второй убихинон проводит *дополнительное восстановление* (появляется ОН-группа), и далее производится **вода**, а комплекс переходит в исходное состояние. Существует несколько моделей для обозначения того, для чего нужна **альтернативная оксидаза**. По одной из них, АО служит «аварийным сливом», когда *очень много электронов накопилось в пуле убихинонов* (при нормальном количестве электроны оттекают через 3-й комплекс). Вторая модель – *регуляторная*. Растения контролирует поток через комплексы 3,4 через АО: если надо больше энергии АТФ, то приоткрывается возможность в сторону цитохрома, а если нужно согреться, включается АО.

АО регулируется несколькими факторами. В частности, если подтормаживается цикл Кребса (а это можно узнать по накоплению **цитрата**, который приводит к накоплению **НАДФН**). Восстановитель восстанавливает *дисульфидную связь*, и происходит *активация АО*. Кроме того, подтормаживание цикла трикарбоновых кислот можно определить по накоплению **пирувата**. Эта обратная связь позволяет «подстегнуть» электрон-транспортную сеть, если цикл затормозился. Есть и более сложные механизмы активации. В частности, *изменение RedOx-статуса*, накопление *очень большого количества восстановленного НАДФН*, или *появление активных форм кислорода* в дальнейшем активируют АО и гены, которые ответственны за её биосинтез (Рис. 11.11.).

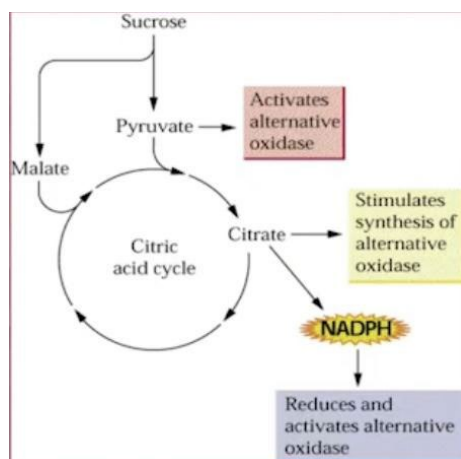


Рисунок 11.11. Регулирование синтеза и активности АО

Нужно сказать, что **термогенез** – очень *дорогостоящая* для растений функция. В початках в разогревающейся части накапливается **крахмал**, который выгорает, дав тепло. После растраты энергии початок отмирает, как и тычинки. Но кроме того, АО бывает нужна для того, чтобы **противостоять вирусам**. Было показано, что АО спасает от *вируса табачной мозаики*, и растения, которые пользуются ею, могут сдерживать

развитие инфекции. Напротив, мутация по АО вызывает повышенную чувствительность к вирусам. Часто АО активируется **при стрессовых условиях**. Наконец, АО активируется при **созревании некоторых плодов**. Например, пуск созревания бананов сопровождается активацией АО. Это важно для *испарения летучих веществ*.

Обобщая это, мы можем сказать, что у растения, по сравнению с человеком, гораздо больше вариантов протекания электронов по электрон-транспортной цепи. Иногда это связано с тем, что нужно *израсходовать восстановители*, адекватно *отреагировать на изменившиеся условия* или *осуществить подогрев*. ЭТЦ оказывается очень удобным механизмом, который позволяет конвертировать энергию электронов в энергию АТФ (при окислении). Но он, конечно же, несопоставим с теми порциями энергии, которые добываются при гликолизе и в цикле Кребса.

Лекция 12. Растения – источники витамина С.

В процессе дыхания растения образуют разнообразные метаболиты и органические кислоты. Один из продуктов – **аскорбиновая кислота** (витамин С). Ещё раз возвращаясь к распределению разных продуктов в питании человека, следует обратить внимание на ту часть, которая представлена *овощами, фруктами и зеленью*. Если посмотреть, из чего состоит *фруктовый сок*, то у разных растений его состав будет довольно отличающимся. Тем не менее, можно выделить важную часть в виде растворимых сахаров (придают сладость) и органические кислоты. В процессе дыхания (в цикле Кребса) образуются лимонная и яблочная кислоты, которые могут накапливаться в вакуолях, повышая кислотность сока. Наш язык воспринимает пропорцию между растворимыми сахарами и кислотами, и создаётся общее впечатление от вкуса.

Содержание лимонной кислоты в *лимоне* очень высокое (до 8%), что наряду с яблочной кислотой в составе может обуславливать рН на уровне 2,2. При этом содержание растворимых сахаров невелико. В *яблоке*, как и следовало ожидать, довольно много яблочной кислоты (3,7-6,8%), а лимонная кислота присутствует в незначительном количестве. В целом, яблоко слаще лимона. Если мы посмотрим на *грушу*, то окажется, что у неё очень низкое содержание растворимых кислот, а сахаров может быть даже меньше, чем у яблока. Тем не менее, груша кажется нам более сладкой, потому что пропорция между сахарами и кислотами перевешивает в пользу первых. То же самое можно сказать и о *винограде*, где накопление сахара (большая часть которого приходится на глюкозу) бывает достаточно существенным (до 15,5%). При этом наблюдается незначительное количество кислот. Но здесь нас ожидает сюрприз, поскольку в винограде появляется так называемая виннокаменная кислота (до 1%). Для сравнения, *гранат* тоже кажется нам довольно кислым, поскольку там высокая доля лимонной кислоты (до 10%).

Стоит обратить внимание на содержание *аскорбиновой кислоты*. Самое большое её количество – в лимонном соке (53 мг%). Как правило, в состав сока входят также разнообразные минеральные элементы, в частности, *калий* и *железо* (которым также богат лимон). Можно сказать, что при производстве соков обычно используются *концентраты*, которые нормализуются при разбавлении водой, пастеризации и стерилизации. Однако, здесь тоже бывают свои хитрости, и иногда для разбавления сока используют **синтетическую яблочную кислоту**. Тогда в его составе бывает не *только l-изомер*, но и *d-изомер* примерно в равных количествах.

Состав фруктового сока

Дыхание:

- Лимонная кислота (цитрат)
- L-Яблочная кислота (малат)



Вещества	Лимон	Яблоко	Виноград	Гранат
Растворимые сахара	2,5%	10,4%	15,48%	13,6%
Волокна	2,8%	2,4%	0,9%	4%
Липиды	0,3%	0,17%	0,16%	1,17%
Белок	1,1%	0,26%	0,72%	1,67%
Лимонная кислота	6 – 8%	0,125%	0,04%	6 – 10%
Яблочная кислота	4 – 5%	3,7 – 6,8%	0,18%	0,3 – 0,4%
Виннокаменная кислота	–	–	0,7 – 1%	0,005%
Аскорбиновая кислота	53 мг%	4,6 мг%	3,2 мг%	10 мг%
Калий	138 мг%	107 мг%	191 мг%	236 мг%
Железо	0,6 мг%	0,12 мг%	0,36 мг%	0,3 мг%

Рисунок 12.1. Состав фруктового сока

Наиболее дешёвым оказывается виноградный сок, который часто используется для фальсификации. Соответственно, более ценные соки разводят виноградным, добавляя соответствующие кислоты. Тогда в смеси может быть найдена виннокаменная кислота. Поэтому профиль сахаров играет очень важное значение не только с точки зрения потребителя, но и с позиции товароведа, поскольку даёт возможность понять, насколько естественно или искусственно была получена та или иная смесь.

Проблема цинги и её решение

Если очень длительно исключать из диеты овощи и фрукты, то возникает такое заболевание, как цинга. Она часто встречалась в морских плаваниях, когда экипаж месяцами мог находиться без достаточного рациона зелени. Причины заболевания были неизвестны, и о её природе были разные смутные слухи. Кроме того, цинга возникает в полярных экспедициях или в таких изолированных местах, где диету невозможно пополнить зеленью. В своё время мореплаватель *Дж. Ланкастер* на корабле *Red Dragon* заметил, что с присутствием в диете лимона команда чувствовала себя хорошо, по сравнению с другими кораблями экспедиции, на которых фруктов не было. Значение этой разницы легко осознать, если взглянуть на статистику: за период со Средних веков до Нового времени цинга унесла больше жизней, чем боевые сражения.



Рисунок 12.2. Цинга

При заболевании цингой, с одной стороны, появляются пятна на коже, повышается кровоточивость дёсен (характерно выпадение зубов), кожи и слизистой. С другой стороны, кожа становится сухой, возникают боли и деформации суставов. Всё это сопровождается общей слабостью, повышенной восприимчивостью к различным инфекциям и депрессией.

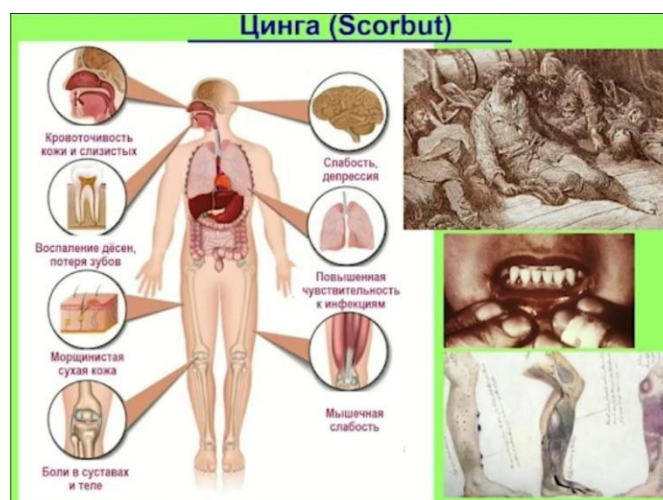


Рисунок 12.3. Симптоматика цинги

Впервые клинический эксперимент с цингой провёл врач Дж. Линд, который в 1747 году во время морской экспедиции взял 12 моряков, заболевших цингой, и стал лечить их в соответствии с имеющимися представлениями о природе болезни. Считалось, что разлагается хрящевая и кожная ткань, и остановить этот процесс можно с помощью **кислот**. Линд взял разные источники кислот: *кислый сидр, купорос, уксус, морская вода, апельсин, лимон, пряная паста или ячменная вода*. Он выделил 6 групп, которым давалось что-то из данного списка, и наблюдал за течением болезни.

Обнаружилось, что *диета из 2 апельсинов и лимона в день* ставит моряков на ноги, с отступлением цинги. Некоторое улучшение наблюдалось у пациентов, которые принимали яблочный сидр. Во всех остальных случаях моряки продолжали болеть. Во всяком случае, Линд установил средство от цинги, которым оказались **разнообразные цитрусовые**. Далее он написал большой трактат о цинге, после чего британцы обратили внимание на предложенное врачом решение.



Рисунок 12.4. Экспериментальное лечение цинги

Когда русский царь Пётр I осваивал корабельное дело, он устраивал диету моряков по голландскому образцу. Соответственно, на отечественном флоте выдавались *лимоны*. А, например, в немецком флоте использовали *квашеную капусту*. Американцы добавляли в рацион моряков *клюкву*. Вообще, в разнообразных полярных экспедициях использовались и другие варианты продуктов. Например, хвоя пихты, ели, сосны, лиственницы оказывается отличным средством против цинги. Первооткрыватель Канады Ж. Картье во время своей зимовки был научен индейцами, что нужно пить напиток из хвойных игл. Кроме того, в экспедициях также проращивали горох и употребляли сырой картофель. Крайнее средство – свежая медвежья кровь или сырое мясо птиц.

Доказать, что цинга вызывается дефицитом определённого вещества, удалось *Альберту Сент-Дьёрди*, который сначала выделил действующее противоцинготное вещество в 1928 году, а в 1931 году он доказал, что это действующее вещество и есть **витамин С**. В 1932 году совместно с другими учёными он определил структуру **аскорбиновой кислоты**. В 1937 году Сент-Дьёрди получил Нобелевскую премию за выдающееся открытие.

Нужно сказать, что вначале у него были не очень надёжные источники аскорбиновой кислоты, но в дальнейшем он обратил внимание на *сладкие перцы*, благодаря которым он смог выделить довольно много аскорбиновой кислоты, чтобы

передать её в другие лаборатории для исследования её свойств и структуры. Животное, на котором ставили эксперименты по вызыванию цинги – морская свинка. Оказалось, что все симптомы цинги зависят от определённых свойств аскорбиновой кислоты в животном организме:

- Синтез коллагена (кожа, хрящевые ткани)
- Синтез серотонина (нейромедиатор)
- Образование желчных кислот из холестерина (усвоение липидов)
- Улучшает усвоение железа
- Стимулирует иммунную систему (интерферон)

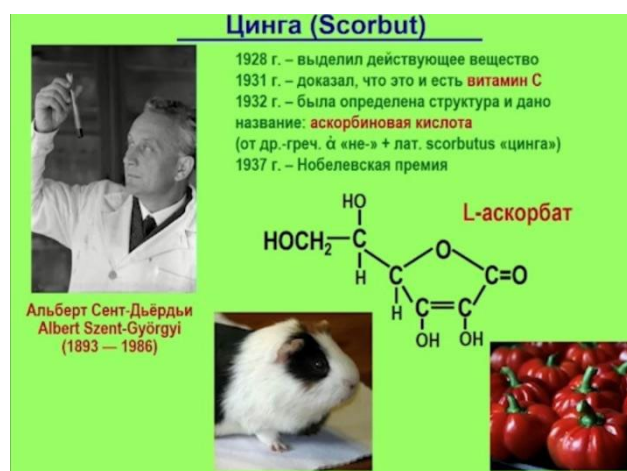


Рисунок 12.5. L-аскорбат

Кроме установленных свойств, есть ещё множество идей и соображений, которые возникали при изучении аскорбиновой кислоты, но так и не подтвердились.

При установлении блокады Ленинграда, учёные первым делом на заседании городского совета предостерегли от нехватки овощей. Овощи были брошены на полях, а хранилища оказались пустыми. Соответственно сотрудники витаминного института предложили хвою в качестве стандартного источника витамина С. Согласно их методике, нужно было собрать хвойные ветки, отделить хвою от жёстких частей, тщательно растереть её, и затем экстрагировать её, с добавлением кислот, и фильтровать, получая витаминный «коктейль». Таким образом, наряду с общей проблемой голода, пытались параллельно решать ещё более острую проблему цинги. Были организованы женские отряды по сбору хвои.



Рисунок 12.6. Борьба с цингой в блокадном Ленинграде

Оказалось, что если просто залить иглы водой и порезать их, экстракция происходит довольно слабо. Поэтому необходимо было именно тщательно растирать хвойное сырьё. От половины стакана до целого стакана такого напитка покрывало суточную норму витамина С. В детских учреждениях было рекомендовано наряду с этим варить супы из *пророщенного гороха*. Хотя с момента открытия аскорбиновой кислоты прошло всего несколько лет, знания уже успели широко распространиться и дали возможность блокадникам преодолеть угрозу цинги.

В дальнейшем коллективу исследователей во главе с *Александром Шмидтом* была присуждена Сталинская премия 1951 года за осуществление промышленного синтеза аскорбиновой кислоты в СССР. Учёные стремились решить проблему авитаминоза в рамках целой страны. Есть история Норильска, когда заключённым тоже не хватало витамина С, и один из них, будучи химиком-технологом, организовал производство хвойного напитка. Это позволило обеспечить бесперебойную работу норильского комбината.

Пищевые источники витамина С

С точки зрения содержания аскорбиновой кислоты чемпионом является *терминалия Фердинанда*, которая содержит в своих плодах 1-5,3 грамма витамина С на 100 грамм. *Лимоны* и другие *цитрусовые* содержат порядка 50-60 мг% аскорбиновой кислоты. Для удовлетворения суточной потребности необходимо от 100 до 200 грамм цитрусовых съедать ежедневно. Но мы можем видеть, что *сладкий перец* (с которым работал Сент-Джёрджи) содержит до 400 мг% аскорбиновой кислоты, что в 8 раз выше, чем в лимонах. Хорошее содержание витамина С наблюдается также в *шиповнике* и *облепихе*. Наконец, *сырой картофель* содержит 20 мг% кислоты.

ГМФ высвобождается, получается *галактозо-1-фосфат*, затем сама *галактоза*, которая окисляется за счёт НАД⁺, и, наконец, *галактоно-1,4-лактон* – замкнутая окисленная структура. В дальнейшем она должна взаимодействовать с белками электрон-транспортной сети (в частности, с *галактонолактондегидрогеназой*, которая ассоциирована с первым комплексом в митохондриях). Именно с этой точки берёт старт образование аскорбиновой кислоты, которая попадает в *цитозоль, хлоропласты* и другие части клетки.

Второй вариант синтеза реализуется при созревании плодов. Дело в том, что в твёрдых зелёных плодах довольно *много пектинов* в клеточных стенках. При созревании происходит *размягчение стенок*, и *пектины начинают разрушаться*. Здесь работают *пектиназы*, и пектиновые вещества, представленные производными галактуроновой кислоты, гидролизуются до *метилгалактуронатов*. Они из внешней среды через мембрану проникают в цитоплазму. Дальше метиловый эфир разрушается, получается *галактуроновая кислота*, которая восстанавливается до *альдегида*, и за счёт *альдонолактоназы* превращается в *галактонолактон*, окисляемый в электрон-транспортной сети митохондрий. Это своего рода укороченный путь, который позволяет растениям достичь одновременно двух целей: с одной стороны, *размягчается клеточная стенка* (удобно для переносчика семян и плодов), а с другой – *повышается пищевая ценность плодов* (насыщенность веществами).



Рисунок 12.9. Синтез аскорбиновой кислоты: вариант 2

На следующем рисунке (Рис. 12.10.) мы видим обобщённый процесс с указанием локализации. В центральной колонке изображён цитозольный процесс: первая реакция – гликолиз, с последующим ответвлением на маннозу до галактонолактона. Он следует в митохондрии, и на внешней мембране окисляется до аскорбиновой кислоты. Левая ветка представляет из себя продукты деградации клеточной стенки: *метил-*

галактуроновая кислота (которая тоже может доходить до стадии галактонолактона). Есть ещё дополнительные варианты, которые позволяют использовать данные компоненты для биосинтеза клеточной стенки (в частности, через гулоновую кислоту). Пунктиром показано проникновение аскорбиновой кислоты в хлоропласт, где её содержание примерно в 10 раз выше, чем в цитоплазме. Это необходимо для борьбы с активными формами кислорода.



Рисунок 12.10. Синтез аскорбиновой кислоты: обобщённый вид

Далее мы видим совокупность разнообразных вариантов превращения глюкозы в аскорбиновую кислоту (Рис. 12.11.). При этом основной растительный путь показан зелёным цветом и идёт через активацию с помощью ГТФ. Для животных (млекопитающих) характерна активация за счёт УТФ, которая показана синим цветом. Этот путь ведёт к образованию УДФ-глюкозы, которая окисляется до глюкуроновой кислоты, служащей предшественником для синтеза аскорбиновой кислоты. Один из характерных компонентов, гулоновая кислота, превращается в гулонолактон, который, в свою очередь, образует аскорбиновую кислоту. У растений данный путь тоже существует.



Рисунок 12.11. Различные варианты превращения глюкозы в аскорбиновую кислоту

Стоит обратить внимание, что млекопитающие могут сами для себя производить аскорбат. Происходит это в большей степени в почках. Но существуют виды, лишённые этой возможности. К ним относится человек, разнообразные обезьяны, морская свинка и летучие мыши, питающиеся плодами. В диете этих представителей довольно много фруктов, богатых витамином С, поэтому селективного преимущества они не лишены. С другой стороны, при длительном отсутствии необходимого поступления аскорбиновой кислоты, у этих видов существует риск цинги.



Рисунок 12.12. Виды, не вырабатывающие собственную аскорбиновую кислоту

Нужно сказать, что даже люди неоднородны в этом плане, и в популяции находятся люди, способные если не к синтезу, то к очень разумному расходованию витамина С. В частности, один из спутников Ф. Магеллана в путешествии так и не заболел цингой, в то время, когда другие члены экипажа были ей подвержены.

С другой стороны, отсутствие возможности синтезировать аскорбиновую кислоту может быть своего рода эволюционным «грузом», закрепившимся в некоторых линиях птиц или рыб. Например, существуют *сорокопут* и *личинкоед*, которые поедают насекомых, и, тем не менее, не производят собственный аскорбат.

Что же происходит с самой аскорбиновой кислотой в разных организмах? Если мы возьмём *растения*, то увидим, что она вступает в некий цикл. В рамках этого цикла она может частично окислиться (превратиться в радикал) при работе *аскорбат-пероксидазы*, когда один кислород забирает дополнительный протон, с получением *монодегидроаскорбата*. Он может восстанавливаться за счёт НАДФН обратно в аскорбиновую кислоту. Фактически можно расходовать восстановители на то, чтобы убрать из организма перекиси.

При более глубоком окислении монодегидроаскорбат окисляется до *дегидроаскорбата*. Кислород здесь уже полностью потерял протоны, и превращение обратно в аскорбиновую кислоту может осуществляться за счёт глутатионовой системы: две молекулы глутатиона замыкают SS-мостик, и водород с серой переносятся обратно на кислород, с получением витамина С. Сам же глутатион за счёт *глутатионредуктазы* и НАДФН может восстанавливаться до двух молекул свободного глутатиона. Такой цикл позволяет расходовать ряд восстановителей для борьбы с активными формами кислорода.

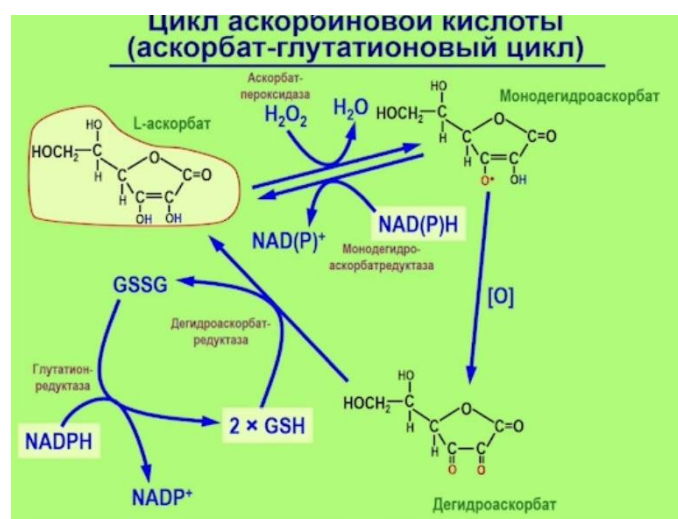


Рисунок 12.13. Цикл аскорбиновой кислоты

Кроме того, аскорбиновая кислота в растениях может подвергаться деградации. Один из вариантов – это её **расщепление на две неравные части**: *щавелевую кислоту* (достаточно мощную и активную) и *треоновую кислоту*. Первая отправляется в вакуоль и накапливается там в виде *оксалата кальция*. Кроме того, аскорбиновая кислота может преобразовываться сложным образом в *виннокаменную кислоту*. Это характерно для

определённых видов растений. В частности, при длительном хранении вина на стенках бочек скапливаются кристаллы или выпадает аморфный осадок, который можно перерастворить в горячей воде, с получением «винного камня». Эти окрашенные или белые кристаллы представляют собой смесь калийных солей винной кислоты (гидротартрат или тартрат).

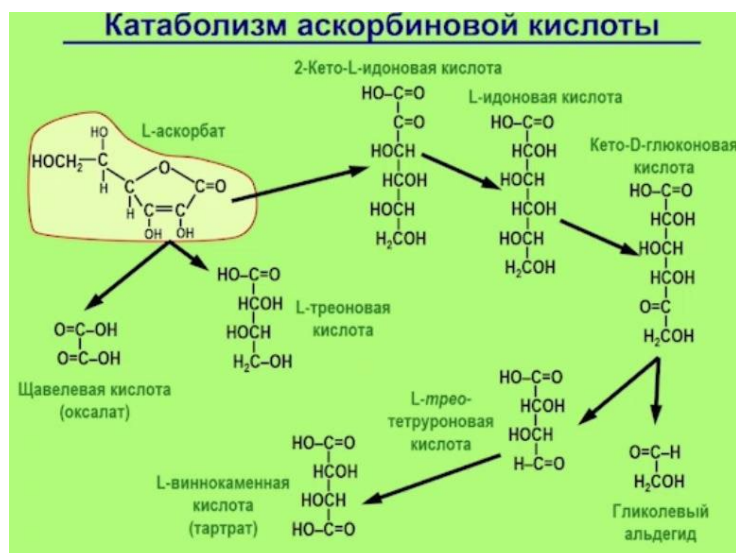


Рисунок 12.14. Катаболизм аскорбиновой кислоты

Тартраты находят разнообразное применение в пищевой промышленности:

- Мороженое
- Искусственный мёд
- Лимонады
- Безалкогольные напитки
- Желе
- Мармелад
- Кондитерские изделия
- Стабилизация кремов и пен
- Подкисление вина

Характерно также и другое применение винного камня:

- Для исправления вкуса лекарств
- В качестве хелатора в удобрениях
- Для очистки металлических поверхностей перед пайкой
- Сурьмяно-калиевая соль – рвотное средство
- В малых дозах – отхаркивающее в сиропах от кашля

Винный камень (тартраты калия)

$$\begin{array}{c}
 \text{K}-\text{O}-\text{C}=\text{O} \\
 | \\
 \text{HO}-\text{C}-\text{OH} \\
 | \\
 \text{HO}-\text{C}-\text{OH} \\
 | \\
 \text{HO}-\text{C}=\text{O}
 \end{array}$$

Гидротартрат калия, E336ii



Wine Diamond



L-виннокаменная кислота (тартрат)

$$\begin{array}{c}
 \text{HO}-\text{C}=\text{O} \\
 | \\
 \text{HO}-\text{C}-\text{OH} \\
 | \\
 \text{HO}-\text{C}-\text{OH} \\
 | \\
 \text{HO}-\text{C}=\text{O}
 \end{array}$$

$$\begin{array}{c}
 \text{K}-\text{O}-\text{C}=\text{O} \\
 | \\
 \text{HO}-\text{C}-\text{OH} \\
 | \\
 \text{HO}-\text{C}-\text{OH} \\
 | \\
 \text{K}-\text{O}-\text{C}=\text{O}
 \end{array}$$

Тартрат калия, E336i

Тартраты натрия, E335:

- разрыхлители в выпечке

Виннокаменная (винная) кислота, E353:

- мороженое
- искусственный мёд
- лимонады
- безалкогольные напитки
- желе
- мармелады
- кондитерские изделия
- стабилизация кремов и пен
- подкисление вин

Другие применения:

- для исправления вкуса лекарств
- хелатор в удобрениях
- для очистки металлических поверхностей перед пайкой
- сурьмяно-калиевая соль – рвотное
- в небольших дозах – отхаркивающее в сиропах от кашля

Рисунок 12.15. Винный камень (тартраты калия)

Оксалат кальция накапливается в вакуоли в виде различных кристаллов. Два варианта накопления: **друзы** – оформленные кристаллы с центрами, тонкие иглы – **рафиды**. Если человек употребляет большое количество пищи с оксалатом кальция, то язык быстро задубляется. Так растение *монстера лаковая* обладает приятным сладким вкусом плодов, которые содержат много оксалата кальция в форме рафид. Друзы оксалата кальция накапливаются в разных видах *ревеня* во время цветения.

Оксалат кальция



$$\begin{array}{c}
 \text{O}=\text{C}-\text{OH} \\
 | \\
 \text{O}=\text{C}-\text{OH}
 \end{array}$$

Щавелевая кислота (оксалат)







Рисунок 12.16. Накопление оксалата кальция

С оксалатом кальция можно также столкнуться и в *щавеле* (щавелевая кислота). Причём в начале сезона щавель накапливает яблочную, лимонную и аскорбиновую кислоту, а при вымётывании цветоносов процесс сменяется накоплением в сторону щавелевой кислоты. У *конского щавеля* это накопление настолько интенсивно, что неприятный привкус делает его непригодным для употребления в пищу человеком.

Щавелевая кислота, наряду с виннокаменной, встречается в *листьях винограда*. В ходе приготовления долмы виноградные листья отмачиваются, но часть оксалата кальция остаётся. Кроме того, некоторые сорта винограда содержат рафиды оксалата кальция. Кроме того, присутствие оксалата кальция характерно для *семейства кисличных* и для *карамболы*. В целом же потребление щавелевой кислоты может быть не очень полезным для людей, склонных к образованию камня. Но стоит обратить внимание на то, что и *щавелевая*, и *виннокаменная кислота* – это продукты деградации аскорбиновой кислоты.

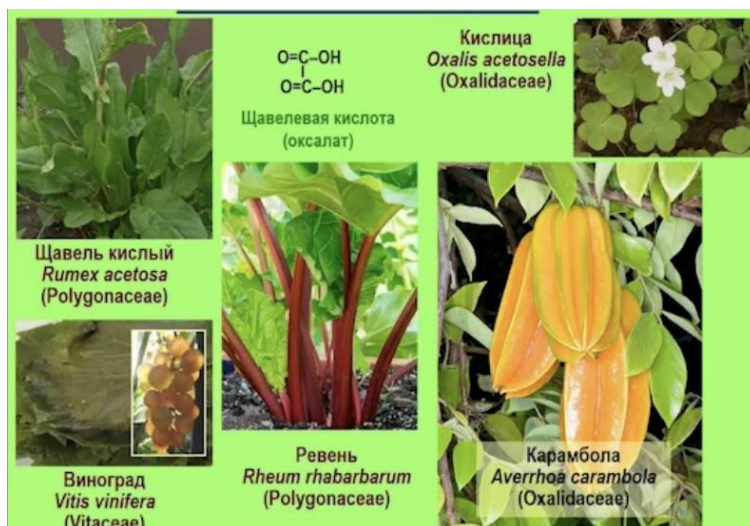


Рисунок 12.17. Оксалат кальция в растениях

Если мы посмотрим на мировое производство фруктов, то окажется, что человечество не всегда обращает внимание на то, насколько оно богато витамином С. Самая большая доля производимых фруктов – это *бананы*, на которые приходится ничтожная доля аскорбиновой кислоты (8,7 мг%). Соответственно, для получения суточной нормы потребуется полкилограмма бананов. С другой стороны, в *яблоках* содержания витамина С даже ниже, чем у банана. У *винограда* аскорбиновая кислота превращается в виннокаменную кислоту, поэтому содержание первой ещё ниже, чем у яблок. *Дыня* содержит довольно высокие концентрации витамина С, поэтому она может служить надёжным источником, наряду с *цитрусовыми* (апельсин, мандарин) и ананасом. В то же время *представители розоцветных* (груши, персики, сливы, вишня) содержат небольшие концентрации витамина С, а *манго* имеет средний уровень содержания.



Рисунок 12.18. Мировое производство фруктов

Цитрусовые

Поскольку само изучение цинги прямо опирается на диетические свойства цитрусовых плодов, то следует подробнее разобрать *род цитрус*. Плод цитрусовых называется **гесперидий** (померанец). Согласно древнегреческому мифу, в саду Геспер находились самые вкуснейшие яблоки, и Геракл должен был принести их в дар Афине. Для такого плода характерны следующие детали. С одной стороны, есть *кожура* (цедра), которая неоднородна: содержит волокнистый и богатый пектинами слой – альbedo (пресный и безвкусный) а также ароматный слой – *флаведо*, где накапливаются эфирные масла. При очистке плода *эфиромасличные вместилища* лопаются и выстреливают капельками масла на поверхность. Это создаёт отпугивающий эффект для насекомых.

Внутренняя часть гесперидия состоит из отдельных *стенок-плодолистиков*, в которых находятся *соковые мешочки*. Они начинают своё развитие с периферии плода. Дальше по мере созревания они растут, и в какой-то момент их содержимое лизируется. На центральной колонке имеются *семена* (у культурных сортов *семян часто не бывает*). Соответственно, расчёт на приматов, которые чистят плоды, поедают их вместе с семенами и распространяют их в новые места.

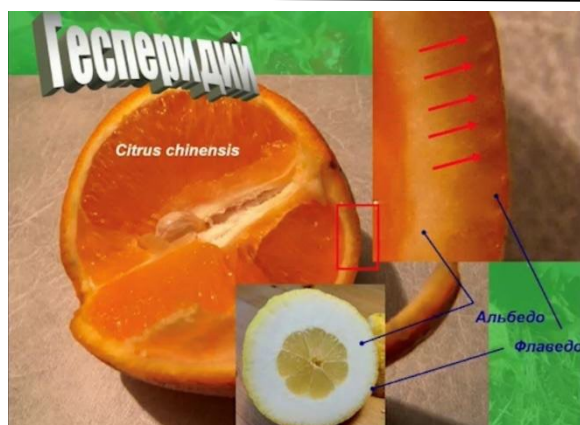


Рисунок 12.19. Структура гесперидия

Померанец мог возникнуть из других типов плодов семейства рутовых. Если мы посмотрим на то, как они устроены у других представителей, то окажется, что здесь встречается **многолистовка** (как у ясенца), **коробочка** (как у руты) и собственно **гесперидий** (как у цитрона), когда каждый плодолистик представлен отдельным выростом (которые пока ещё не срослись). Плодолистиков может быть *один круг*, и тогда мы видим один ряд долек, а может быть *два и более кругов*. Это так называемые *пупочные апельсины*.



Рисунок 12.20. Эволюция плода у рутовых

Нужно сказать, что по кислотности чемпионом является *лимон*, за которым следует *лайм*, *грейпфрут* (где действие кислоты умиряется присутствием сахаров) и *апельсин*. Но если посмотреть по мировому уровню добычи, то апельсин является безусловным лидером среди цитрусовых. Лимон и лайм, несмотря на то, что они являются важнейшими источниками витамина С, по уровню производства находятся на третьем месте после мандаринов.



Рисунок 12.21. Кислотность и мировое производство цитрусовых

Родина цитрусовых – это юг Гималаев, Бирма, южная часть Китая (горные районы) с переменным увлажнением. Здесь обитают наиболее древние представители, из которых можно выделить отдельный род *понциус трифолиата* (который раньше относили к цитрусовым), имеющий тройственные листочки и многочисленные колючки. Он используется как *подвой для других цитрусовых*, например, на Кавказе. Путём эволюции, соответственно, возникло также несколько диких видов цитрусовых: *цитрон*, *помело* и *дикий мандарин*. Они составляют основу генетического разнообразия своего рода.



Рисунок 12.22. Исходные дикие виды цитрусовых

Остальные цитрусовые получились в результате **межвидовой гибридизации**. Нужно сказать, что апельсин не встречается в дикой природе и представляет собой смесь мандарина и помело. В нём примерно 50/50 особенностей обоих «родителей»: он *более крупный и жёсткий*, чем мандарин, но *более сладкий*, чем помело. Апельсин в

дальнейшем скрещивался с мандарином, и получилась форма под названием *Клементин*. Апельсин скрещивался с помело с образованием *грейпфрута*. Кроме того, для образования *лимона* потребовались мандарин, цитрон и помело. Существуют также и более экзотические фрукты, такие как *лимон Волкамера*, *лимон Битруни*, *лумия* и другие.

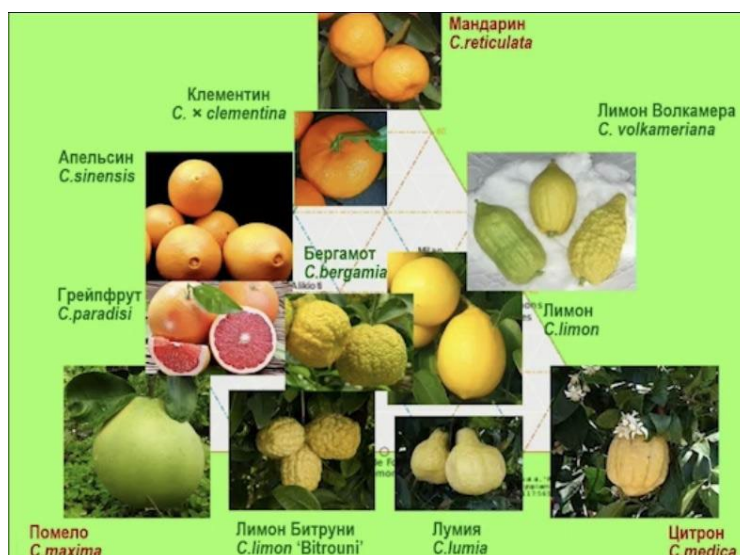


Рисунок 12.23. Видовое разнообразие цитрусовых

Самым древним цитрусовым, с которым познакомилось Средиземноморье, был **цитрон**. Этому способствовало наличие очень *толстой цедры* и *крупных семян*, что обусловило возможность длительной и дальней транспортировки. При сухопутной торговле он достаточно быстро распространился по побережью Средиземного моря и культивировался там уже 3,5 тысячи лет назад. Первое его описание мы встречаем у греческого ботаника *Теофраста*, а позже у *Плиния*. Это была значимая культура, которая находила применение в первую очередь в качестве *лекарства*, а затем в *парфюмерии* и *религиозных обрядах*.



Рисунок 12.24. Цитрон

Само название «цитрус» или «цитрон» близко к названию кедра – *цедр*. Дело в том, что аромат цитрусовых напоминал аромат кедра. Другой формой цитрона является так называемая «**рука Будды**», широко используемая в соответствующей религии. Однако, она лишена соковых мешочков и семян, поэтому имеет исключительно культовое значение.

Мандарин или *Citrus reticulata* (сетчатый) назван так за то, что при счищении цедры остаётся белая *сеточка*, обнимающая соковые дольки. Мандарин плохо транспортируется и относится к быстро созревающим плодам. Поэтому долгое время он был известен в пределах своей родины – Китай и Север Вьетнама, откуда впоследствии распространился по региону, в Корею и на Японские острова.



Рисунок 12.25. Мандарин

Его дважды вводили в культуру: с одной и с другой стороны (с Севера и с Юга) горного массива Нанлиня. При этом было получено две группы сортов мандарина. Но кроме того, мандарин стал скрещиваться с другими формами, и некоторые из них возникли достаточно далеко от своей родины. В частности, **танжерин** и **клементин** возникли в Алжире. Что касается последнего, то даже существует история о французском миссионере *Клементе Родье*, который впервые из европейцев обнаружил их и стал распространять. В Японии популярной является сорт мандарин **Сатсума**. Один из знаменитых, хотя и несъедобных мандаринов – это **померанец** (бригадия), эфирное масло которого находит применение в парфюмерии. Кроме того, на основе померанца разводят другие культурные цитрусовые. Абсолютным лидером в производстве мандаринов в мире является Китай, за которым с большим отрывом следуют Испания, Турция, Марокко и Египет.

Апельсин возник при *гибридизации мандарина и помело*, и получил промежуточные характеристики. Он упоминается в китайской литературе в 4 веке до н.э., будучи уже в то время распространённым культурным видом. Дальше во время колонизации Испании мавры принесли с собой в Андалузию культуру апельсинов. В первое же плавание в Карибский бассейн *Х. Колумб* берёт с собой многие цитрусовые, и уже с 15 века апельсин попадает на Карибские острова. И уже с 17 века апельсиновые плантации начинают строить по всей Европе. Учитывая *противоцинговые свойства* цитрусовых, апельсин сразу становится стратегически важным продуктом.

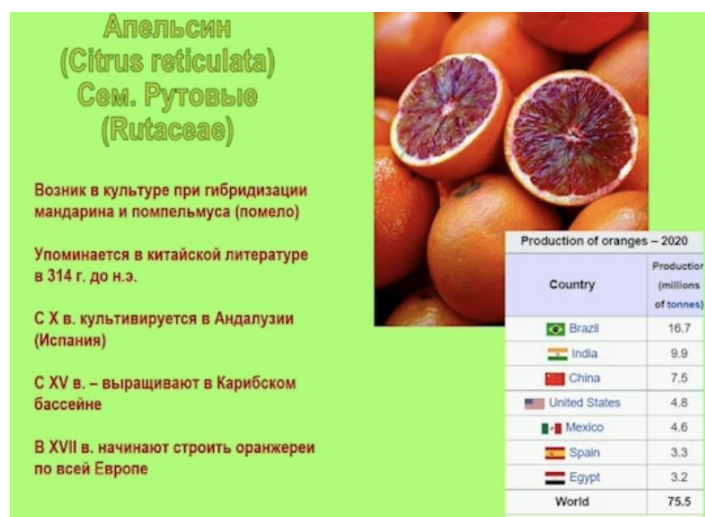


Рисунок 12.26. Апельсин

Удивительным вариантом является **красный сицилийский апельсин**. Он возник на Юге Италии, в Сицилии, а затем в Испании. Характерной особенностью этих апельсинов заключается в том, что они накапливают *дополнительные антоцианы*, которые придают соковым мешочкам яркую *красную расцветку*. Оказывается, что красная окраска получается на достаточно позднем этапе развития – в момент

поспевания. Красный цвет наблюдается при зимнем охлаждении после прохладной осени. В производстве апельсинов лидирует Бразилия, не только в виде плодов, но и в виде концентрированного сока, который нормализуется и разливается непосредственно в странах-потребителях. С отрывом дальше следуют Индия, Китай, США, Мексика, Испания и Египет.

Лимонов в мире производится значительно меньше, и лидирует в этой добыче Индия. Лимон также является *гибридным видом*, возникшем в культуре после *скрещивания мандарина и цитрона*. Его издревле культивируют в индийском штате Ассам, а также в Бирме и Китае. Со 2 века н.э. лимон известен в Римской Империи, где ему не придавали особого значения. В 10-м веке лимон распространяется по арабскому миру, а к 18 веку лимоны вводятся повсеместно в *рацион моряков*, получая стратегическое значение. Современное же использование лимона предполагает роль вкусовой добавки в кондитерские изделия, окисление напитков и так далее.



Рисунок 12.27. Лимон

Грейпфрут также возник далеко от родины цитрусов, на острове Барбадос в Карибском море, где впервые был описан ботаниками в 1750 году. Его удалось произвести при спонтанной *гибридизации апельсина и помело*. В Карибском бассейне он назывался «*запретным плодом*», поэтому ему позже было дано название *citrus paradisi* (райский). В дальнейшем название *grapefruit* ему дали за то, что его гесперидии расположены плотно и напоминают виноградную гроздь. Это название оказалось более выигрышным в коммерческом плане.

Грейпфрут обладает выраженным *горьковатым вкусом*. Дело в том, что в нём содержится *гликозид нарингин*. Особая горечь сосредоточена в цедре в альbedo и в плёнке. Поэтому для поедания грейпфрута была даже изобретена специальная процедура: его разрезали поперёк и с помощью особого ножа выковыривали соковые

мешочки. В принципе, **нарингинин** – вещество хорошее, и при отщеплении от него молекулы сахара получают *P-активные вещества*, которые укрепляют стенки сосудов. Однако есть и обратная сторона медали: нарингинин *взаимодействует с цитохром-оксидазами группы P450*. Эти оксидазы могут окислять лекарственные препараты, попадающие в организм человека. Другой момент состоит в том, что в эфирном масле грейпфрута содержится **бергамотин** – фотосенсибилирующий фактор, поэтому при попадании сока на кожу могут возникать раздражения.



Рисунок 12.28. Грейпфрут

Среди стран-производителей грейпфрута лидирует Китай, от которого сильно отстают Вьетнам, США, Мексика и другие страны. В целом мировое производство грейпфрута достаточно невелико. В качестве дополнительного селекционного достижения можно упомянуть **свити** – более сладкий вариант *гибридизации грейпфрута с помело*.

Наконец, нужно сказать, что бергамотин содержится также в эфирном масле **лайма**. Он возник в Азии при *гибридизации цитрона и папедо*. Однако в тропиках под названием лайм могут встретиться многие цитрусовые, которые не имеют общего происхождения. В том числе, туда могут относиться, в частности, **кумкваты**. Эти и многие другие малоизученные цитрусовые произрастают в Китае.



Рисунок 12.29. Лайм

Розовые

Следующее семейство, богатое витаминами – *семейство розовых* (или, как их прежде называли – розоцветные). Они образуют самые разнообразные плоды, и одним из вариантов является *плод сливы*. Для неё характерна внутренняя косточка (*эндокарп*) из твёрдой ткани, защищающей семя, мягкая и сочная часть (*мезокарп*), и, наконец, кожица (*экзокарп*). Такое строение характерно для многих розоцветных, например, для вишни или сливы.



Рисунок 12.30. Сравнение плодов манго и сливы

Если мы посмотрим на содержание витамина С, то в этих культурах оно не слишком высокое (7-10 мг%). Костянку можно преобразовать, если увеличить количество пестиков. Иногда у *вишни* в качестве аномалии встречаются множественные костянки. Цветоложе в виде *многокостянки* характерно, в частности, для *костяники* –

лесной ягоды, в каждой костянке которой есть своё семя. Классическая многокостянка – это плод *малины*. Здесь многокостянки легко отделяются от цветоложа. Каждая отдельная деталь плода – это результат развития одного пестика. Заметьте, что структура плода идентична сливе или вишне.



Рисунок 12.31. Костянка



Рисунок 12.32. Многокостянка



Рисунок 12.33. Плод малины

К роду малина относится не только костяника и малина, но также и многие другие ягоды: *морошка*, *ежевика*, *княженика* (Рис. 12.34.). И здесь нас ожидает сюрприз: если малина – умеренный источник витамина С (26 мг%), то в морошке может находиться до 200 мг% аскорбиновой кислоты. Стоит сказать, что только на *женских* экземплярах морошки вызревают такие питательные костянки. Ежевика отличается от малины тем, что у неё отдельные элементы плода не отделяются от цветоложа. В культуре ежевики много видов, в том числе скрещенных с малиной. Селекция идёт на укрупнение плода и увеличение урожая.



Рисунок 12.34. Род малиновых

У розоцветных есть такое образование в цветке, которое называется **гипантий** – часть цветоложа, к которому крепятся тычинки, чашелистики и лепестки. В дальнейшем приплоде гипантий разрастается, становится более-менее сочным и накапливает большое количество витаминов.

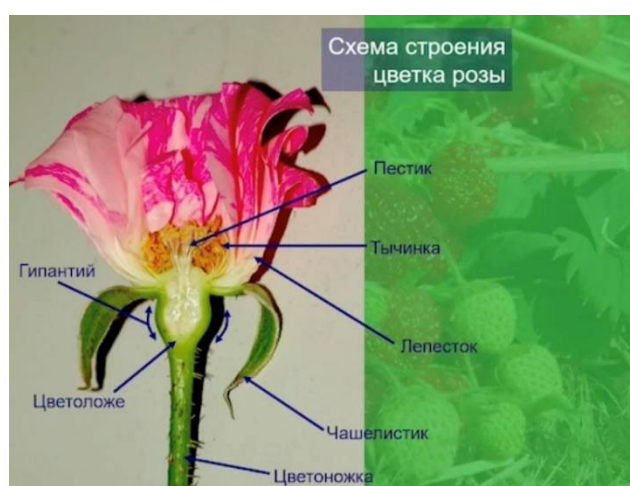


Рисунок 12.35. Схема строения цветка розы

Часть цветоложа (у шиповника) превращается в отдельные орешки, где гипантий – обширная часть, в которой содержится основная доля витамина С – до 426 мг%. Такой тип ложного плода называется **цинародий** – многоорешек на вогнутом цветоложе.



Рисунок 12.36. Цинародий

Однако, цветоложе может располагаться и иначе: оно может быть *выпуклым*, и на нём тоже располагаются орешки. Такой плод называется **земляничина** (фрага). Два основных представителя – *земляника альпийская* (с белыми плодами) и *дюшиная индийская* (с жёлтыми лепестками). Здесь тоже нужно сказать, что земляничина – хороший источник витамина С, не уступающий цитрусовым (до 60 мг%). В мире производится довольно много *садовой земляники* и *земляники ананасной* – гибридного вида, полученного во Франции и отселектированного на большую урожайность. Больше всего выращивает Китай, за которым следуют США и другие страны. В нашу страну земляника обычно поступает из наших собственных южных регионов (Краснодарский, Ставропольский края), либо из Египта, Турции и Испании. При этом земляника делится на ряд сортов *однократного плодоношения* и *ремонтантные* (непрерывно растут и цветут). Для получения урожая земляники необходимо *опыление*, осуществляемое *насекомыми*. В тепличных хозяйствах с этой целью занимаются *шмелеводством*.



Рисунок 12.37. Земляничина

Яблоко – такой ложный плод, который образован в основном стенками цветоложа. Гипантий играет сравнительно небольшую роль в формировании яблока. *Классическая яблоня* при этом не является достаточным источником витамина С, хотя имеет в составе многие другие полезные вещества. То же самое можно сказать и про *айву* – плод яблока с более плёнчатými стенками, одевающими семена.



Рисунок 12.38. Яблоко

Надо сказать, что яблоки бывают разных размеров, и, пожалуй, самые мелкие яблоки можно встретить у *рябины*, которая имеет ряд съедобных сортов с достаточно хорошей концентрацией витамина С: *невежинская*, *бурка*, *гранатная*, *Кёне* (Рис. 12.39). Классический сорт невежинской рябины характеризуется отсутствием горечи. Наконец, есть рябины, пока не охваченные селекцией, но очень богатые витамином С: рябина Кёне содержит до 200 мг% (в 4 раза выше, чем цитрусовые).



Рисунок 12.39. Сорта рябины

Наконец, можно преобразовывать многоорешек через цинародий в другой плод, напоминающий яблоко – **пиренарий**. Здесь отдельные орешки погружены в мякоть цветоложа. Иногда орешек остаётся совсем один, и тогда можно сказать, что яблоко имитирует костянку. Таким образом, розоцветные имеют самые разные плоды с варьирующимся содержанием аскорбиновой кислоты.



Рисунок 12.40. Пиренарий

Представители *семейства крыжовниковых*, в частности, *чёрная смородина*, содержат довольно высокие концентрации витамина С – до 200 мг%. В принципе, её культивируют не так давно, но она широко распространена по Европе, начиная от Западной Европы, заканчивая Сибирью Дальним Востоком. Вначале она произрастала диким образом, но затем на неё стали обращать внимание селекционеры (например, *Мичурин*), и она стала типичной садовой культурой. В Великобритании её расценивали

как замену лимонам, особенно во время морских войн, и даже правительственная программа подразумевала массовое выращивание чёрной смородины.



Рисунок 12.41. Семейство крыжовниковые

Дикие ягоды очень отличаются по содержанию витамина С. Так представители семейства вересковых, в частности, черника, голубика, брусника и клюква почти не содержат его (от 3 до 30 мг%). В США производству клюквы способствует также тот факт, что там обитает так называемая клюква крупноплодная, которая, в отличие от нашей клюквы, не тонет в воде. Поэтому для уборки урожая плантации заливают водой, после чего ягоды сгребают в одно место.



Рисунок 12.42. Семейство вересковые

Плод ягоды характерен и для семейства актинидиевых, из которых на рынке хорошо представлены киви. Киви – это актинидия китайская, которая исходно росла в дубовых лесах на Юге Китая. Там она не обратила на себя особого внимания до тех пор,

пока растение не перевезли в Новую Зеландию. Там растение прижилось и полюбилось, и началось скрещивание разных видов актинидии с китайским образцом. В результате получились довольно крупные плоды с *высоким содержанием витамина С* (90 мг% - в 2 раза больше, чем у цитрусовых). Плоды были названы в честь местной птицы киви. Стоит сказать, что в России на Дальнем Востоке есть свои представители актинидиевых, в частности, *актинидия коломикта*, в которой содержание аскорбиновой кислоты составляет 1500-1600 мг%. Сейчас также идет процесс создания новых сортов: среди мужских экземпляров идет селекция на эффективность опылителя, а среди женских экземпляров – на вкус, сроки созревания, форму плода и урожайность.



Рисунок 12.43. Семейство актинидиевых

Витамин С содержится также и в *ананасах*, причём в свежих плодах его примерно столько же, сколько и в цитрусовых. Исходно ананас обитал в Амазонии и присутствует в культуре уже более 4 тысяч лет. *Х. Колумб* в ходе знакомства с туземцами увидел соплодия ананаса, после чего началось его распространение. В основном, поскольку Бразилия была португальской колонией, ананас распространился по тропикам и Индии. В 17 веке был произведён первый опыт тепличного выращивания ананаса в Голландии, и весь 18 век, вплоть до конца 19 века ананасы считались *элементом роскоши*.

Из физиологических особенностей ананаса стоит упомянуть, что это типичное САМ-растение, которое выдерживает засуху. Это позволяет выращивать ананасы в довольно сухом климате. Но дальше необходимо заставить его цвести вне сезона. Ананас набирает розетку листьев, и когда она становилась достаточно густой, использовали следующий приём: ананас выдёргивали из горшка, подвешивали вниз макушкой и оставляли. Растение испытывало *стресс*, выделяло *этилен*, после чего ананас возвращали в горшок, и происходило цветение. Понятно, что на плантациях такой метод не годится, и стали придумывать иные варианты. Например, было замечено, что если *дымить нефтепродукты* (например, плашки с мазутом), то ананас начинает интенсивно

цвети. Это возможно потому, что при горении мазута выделяются некоторые *порции этилена*, которые стимулируют цветение. Были придуманы и другие методы добычи этилена, например, *поливание грядок карбидной водой*. Карбид при взаимодействии с водой выделяет ацетилен, который преобразуется в почве в этилен. Сейчас уже существуют более компактные и эффективные химические средства, которыми опрыскивают плантации для ускорения цветения. Таким образом, сегодня отработана технология круглогодичного цветения ананаса, независимо от климатических условий.

В конце 19 века с развитием *парового судоходства* ускорилось время поставки ананасов из тропических стран в северные широты, и ананас стал более массовым продуктом. Кроме того, этому поспособствовало развитие *консервной промышленности*. Свежий ананас содержит фермент **бромелаин**, который действует на белки, переваривая их. Поэтому свежий ананас постепенно вызывает на языке чувство дубения, поэтому много ананаса употреблять не рекомендуется. В принципе, бромелаин *способствует пищеварению* и усвоению мясных (белковых) продуктов. Это свойство активно используется в колбасном производстве, когда фарш активно обрабатывают соком ананасов для смягчения. Сейчас в тропиках ананас не считается экзотическим фруктом.



Рисунок 12.44. Ананас

Представители *семейства миртовых* тоже дали миру вкусные и душистые плоды. В частности, *фейхоа*, родиной которого является Бразилия. Содержание витамина С в нём умеренное, хотя общее содержание кислот довольно высоко. Но если мы возьмём близкого родственника *гуайаву*, то окажется, что содержание аскорбиновой кислоты здесь уже в разы выше – до 200 мг%. Родиной гуайавы является Центральная Америка (Перу).



Рисунок 12.45. Гуайава

Есть также несколько видов, которые имеют локальное значение. В частности, существует *аннона чешуйчатая*, плоды которой, к сожалению, совершенно не переносят транспортировку. Это умеренный поставщик витамина С, а мякоть его плода имеет сладковатый вкус. Также не выносит транспортировку *аннона колючая* (сирсак), в которой содержание витамина С ещё меньше, однако, при более крупном размере плода. Вкус её напоминает сметану с сахаром.



Рисунок 12.46. Аннона чешуйчатая

Из необычных плодов, у которых едят, как ни странно, не сам плод, а семенные покровы, можно упомянуть *гранат*. Внутри него, на плацентах расположены семена, окружённые сочной семенной кожурой. Гранат является умеренным поставщиком витамина С и ценится скорее за наличие фенольных соединений.

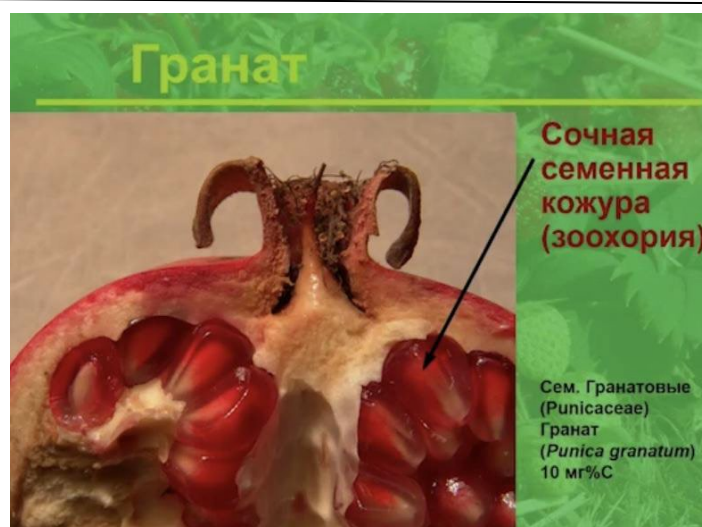


Рисунок 12.47. Гранат

Некоторые растения съедобную часть формируют из разрастающегося вторичного покрова семени – **ариллуса**. У некоторых видов ариллус бывает сочным и вполне съедобным. Пожалуй, самым известным примером является *личи*, активно добываемый в Китае. Сверху личи покрыт тонкой кожистой плёнкой (стенкой плода), под которой скрывается ароматный слой ариллуса с содержанием витамина С до 28 мг%. Личи – это легендарное растение в китайской культуре, поскольку ассоциируется с *драконьим глазом*. Одна из императриц очень полюбила этот плод, что стоило жизни многим садовникам, поскольку растение цветёт на Юге и погибает на Севере. Император выписывал всё новых садовников, которые не справлялись с задачей и были казнены. В конечном счёте растраты на добычу личи для императорского стола обернулись экономическим кризисом и упадком царства. Сейчас же личи выращивается во всех местах Китая.



Рисунок 12.48. Ариллус

Ариллус употребляется в пищу и у *рамбутана*, стенка плода которого покрыта спутанными выростами. В момент созревания стенка плода лопается, обнажая семя, у которого есть плотный сочный слой. Рамбутан обладает выраженным сладким вкусом. Схожее использование находит и *лонган*, имеющий гладкую стенку плода и достаточно хорошее содержание витамина С (55-63 мг%). Наконец, *маракуйя* в своих сочных ариллусах содержит до 30 мг% аскорбиновой кислоты, поэтому её сок ценится достаточно высоко на рынке фруктов.



Рисунок 12.49. Рамбутан

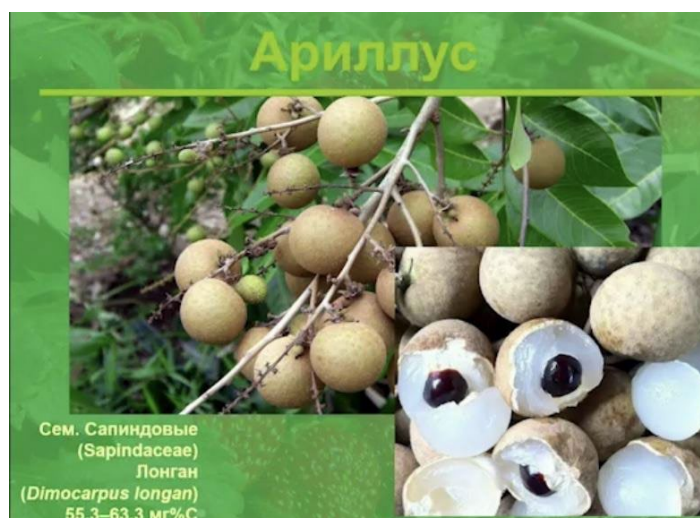


Рисунок 12.50. Лонган

Лекция 13. Минеральное питание.

Минеральное питание растений

Человечество давно догадывалось о том, что очень *важным органом для питания растений* оказывается **корень**. Более того, наблюдения за *почвой* показывали, что она бывает *тучной, жирной, чёрной, приятной на ощупь* – и это положительно сказывается на урожае. Думали, что растение откусывает почву, переваривает её, и это способствует положительному эффекту. *Аристотель* писал так, что растение – это перевернутое животное, у которого кишки вывернуты наружу и воткнуты в почву. На самом деле, можно задуматься над тем, насколько же важны минеральные вещества для растений (Рис. 13.1.). Можно прибегнуть к простой процедуре: высушить и сжечь органическую массу, и посмотреть состав её золы. Мы видим, что в *злаках, плодах и листьях* растений большую долю составляет **калий**. Кроме того, попадаетея **натрий, кальций и магний**. Далее идёт в меньших количествах **железо, фосфор, кремний, хлор, никель, ртуть, кобальт** и так далее (в следовых количествах). Стоит учитывать при этом, что количество не всегда пропорционально той роли, которое играет вещество в жизни растения.



The image shows a collection of fruits (apples, oranges) on the left and a 3D title 'ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ РАСТЕНИЙ' (Chemical composition of plants) on the right. Below the image is a table with 4 columns: 'Вещество' (Substance), 'Рожь, зерновка' (Rye, grain), 'Яблоня, плод' (Apple, fruit), and 'Капуста, листья' (Cabbage, leaves). The rows list various chemical compounds and their percentages in the ash of each plant type.

Вещество	Рожь, зерновка	Яблоня, плод	Капуста, листья
Всего золы	2.9%	1.44%	20.82%
K ₂ O	32.1%	35.7%	23.1%
Na ₂ O	1.5%	26.2%	8.9%
CaO	2.9%	4.1%	28.5%
MgO	11.2%	8.7%	4.1%
Fe ₂ O ₃	1.2%	1.4%	1.2%
P ₂ O ₅	47.7%	13.7%	3.7%
SO ₃	1.3%	6.1%	17.4%
SiO ₂	1.4%	4.3%	1.9%
Cl	0.5%	следы	12.6%

Рисунок 13.1. Содержание минеральных веществ в растениях

Накопление различных элементов

Бывают в природе и случаи неожиданного накопления того или иного соединения. Таким примером можно считать *orites excelsa* из Австралии, которая накапливает **алюминий**. Алюминий – слаборастворимый элемент, распространённый в почве. Но на кислых почвах его подвижность возрастает, и растение накапливает его

(79% в золе). По-видимому, алюминий придаёт неприятный привкус, следовательно, это может считаться *защитной стратегией*. Но также алюминий накапливается в *чае* вместе со фтором (до 27%). В этом случае мы не чувствуем привкуса, более того, зелёный чай рекомендуется для укрепления эмали.



Рисунок 13.2. Накопление алюминия

С накоплением **фтора** также есть интересные истории. Если чайный куст накапливает его в приятной форме, то около 40 видов растений из саванновой зоны накапливают фтор в органической форме **монофторуксусной кислоты**, которая оказывается сильным ядом. С одной стороны, *фермеры стараются не пасти скот* в районах распространения этих растений. С другой стороны, биомассу собирают, варят из неё *кашу и оставляют для грызунов* (которые наедаются её и погибают).



Рисунок 13.3. Накопление фтора

Некоторые растения накапливают **никель**. *Sebertia acuminata*, в частности, содержит 26% никеля в *млечном соке* (который приобретает синевато-зеленоватый оттенок). Высокие концентрации никеля также ядовиты и, по-видимому, используются растениями для защиты от поедания и инфекций. Нужно отметить, что **Новая Каледония** – остров в Тихом океане, где никель присутствует всюду. Отсюда и

уникальная флора острова, за счёт того, что его обитатели должны были приспособиться к никелевым концентрациям в почве и воздухе.



Рисунок 13.4. Накопление никеля

Также растения накапливают **селен** в разной форме. Например, многие американские *астрагалы* накапливают селен в форме **селенометилцистеина** – аминокислоты, которая *встраивается в белки* травоядных животных в момент их синтеза и *нарушает их структуру* (для животных полезен **селеноцистеин**). Таким образом, с помощью селена растение защищается от животных. Кстати, *чеснок* как раз содержит селен в составе селеноцистеина, и зубчик чеснока покрывает суточную норму потребления селена для человека. В любом случае, избыток селена вреден.



Рисунок 13.5. Накопление селена



Рисунок 13.6. Чеснок

Убывающее плодородие и теория возврата

Поскольку мы говорили о зольных элементах, то можно было понять, что растения берут их из почвы. Когда в 19 века устанавливали законы сохранения (в частности, законы сохранения в химии), то стали задумываться, как они действуют в глобальном масштабе (например, на поле, где растёт урожай). Первым об этом задумался немецкий химик *Ю. Либих*, который много занимался *проблемами питания*. Он был первым, кто получил **ледяную уксусную кислоту**, которую он намазал на руку, заработав ожог. Что же придумал Либих? Он понял, что вместе с каждым урожаем с поля выносятся зольные элементы. Оказывается, что *в поле постепенно уменьшается количество полезных элементов*. Это предположение легло в основу **теории убывающего плодородия**. Значит, нужно как-то *восполнять плодородие почвы* – предположил Либих, написав статью в 1840 году. А уже в 1860 году немецкая химическая промышленность стала предлагать *искусственные минеральные удобрения*. Кроме того, Либих придумал образ «бочки Либиха», который отображает то, что наиболее важно для растений в поле: когда наливаются бочка по тому или иному уровню элемента, то урожай можно получить по тому из них, который находится в минимуме. Если не хватает фосфора, то сколько бы калия мы не добавляли, урожайность не восстановится. Соответственно, мы добавляем фосфор, но тогда скажется нехватка калия. Далее придётся добавлять и другие оставшиеся элементы, для заполнения условной «бочки» полезных веществ.

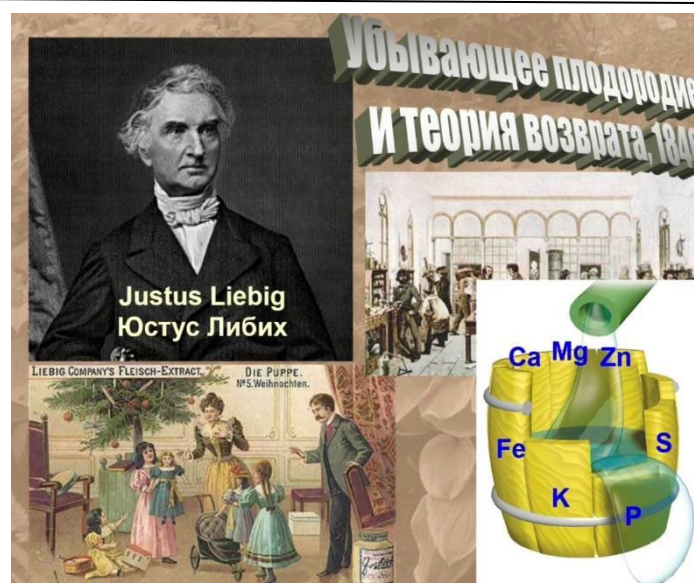


Рисунок 13.7. Эксперименты Ю. Либиха

У Либиха не было никаких представлений о том, что из этих элементов реально необходимо растениям. Кроме того, он считал, что из атмосферы прилетает вода, углекислый газ, а также *азот* (в чём он заблуждался). Нужно сказать, что Либих также занимался питанием человека. Он понял, что один из важных компонентов питания, **белки**, можно *разобрать на отдельные аминокислоты*, которые следует давать человеку. Он увлёкся этой теорией и открыл в Южной Америке комбинат по производству *экстракта из мяса*. Фактически, он стоял у истоков производства так называемых бульонных кубиков (мясных концентратов). Правда в производстве экстракта использовалось не цельное мясо, поэтому он оказывался обеднённым несколькими незаменимыми аминокислотами. Этот завод закрылся только в 1960 году. Либих также побывал в России при открытии курортов Кисловодска, попробовал природный *Нарзан* и понял, что *не сможет в условиях лаборатории воссоздать подобный минеральный состав*.

Синтетическая среда Кнопа

Самый заметный прорыв осуществил скромный исследователь *В. Кноп*. Самый известный его вклад – это эксперимент с полностью **синтетической средой**, в которой содержались *элементы минерального питания*. И он смог в 1858 году в такой среде *вырастить растение «от семян до семян»*. Это означало, что в среду добавлено всё, что необходимо для жизни растений. Именно этот метод положил начало *гидропонике* и *аэропонике*, и исследованиям того, что необходимо растениям. В состав **среды Кнопа** входят *калий, кальций, фосфат, магний, сера и железо* (Рис. 13.8.). Кноп не учёл только то, что в самих солях содержались *примеси других веществ*, и для составления состава нужно *тщательно очищать реактивы*.

Вещество	Концентрация г/л
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	1.00
KNO_3	0.25
KH_2PO_4	0.25
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.125
FeCl_3	0.025

Рисунок 13.8. Микроэлементы в составе среды Кнопа

В результате опытов по удалению того или иного элемента из среды, можно получить симптомы дефицита. Это важно для разных культур, потому что с нехваткой микроэлементов часто связаны болезни растений. Например, мы говорили о калии, при нехватке которого лист чернеет, и лопаются жилки. **Калий** приурочен к процессам циркуляции разных жидкостей (транспорта продуктов фотосинтеза), поэтому его дефицит сразу бьёт по проводящей системе растения. **Фосфор** входит в состав ДНК, и, если его не хватает, клетки плохо делятся, и лист становится более мелким и бронзовым по цвету, а также падает урожайность растения. Дефицит железа проявляется в так называемом *межжилковом хлорозе*. **Железо** нужно для фотосинтеза (большая доля направляется в хлоропласт), и если его не хватает, то в удалённых клетках между жилками хлоропласты желтеют. Дефицит цинка выглядит как бронзовение и уменьшение листа. **Цинк** используется для биосинтеза белка и регуляции генома, а также для борьбы с активными формами кислорода. **Кальций** в основном сосредоточен в клеточной стенке. Дефицит кальция сказывается на хрупкости листа и его деформации.



Рисунок 13.9. Признаки дефицита К и Р



Рисунок 13.10. Признаки дефицита Fe, Zn, Ca

Дефициты **магния** и **марганца** похожи. Возникает так называемый краевой ожог листа. Магний используется в первую очередь для синтеза АТФ, а также для фотосинтеза в хлорофилле. В случае марганца наблюдается ещё и почернение листа, поскольку он участвует в обезвреживании активных форм кислорода. Наконец, дефицит **меди** проявляется в виде желтеющих секторов в ткани листа. Но нужно сказать, что очень многие микроэлементы практически никогда не бывают в дефиците. Дефицит создаётся или в искусственных условиях, или в условиях, когда растение *почему-то не может добыть их из почвы с помощью корня*.



Рисунок 13.11. Признаки дефицита Mg, Mn, Cu

Если перечислить, какие элементы нужны для жизни растений, то их условно можно разделить на три группы:

1. **Безусловно необходимые микроэлементы:** *N, S, P, K, Mg, Ca* (макроэлементы); *Fe* (макро/микроэлемент); *B, Mn, Zn, Cu, Mo, Cl, Ni* (микроэлементы).
 2. **Биогенные элементы** (не считаются элементами минерального питания): *C, H, O*.
 3. **Полезные элементы:** *Si* (злаки, осоки, хвощи и другие); *Na, Cl* (галофиты, свекла).
- Для человека нужны: *J, Co, Se, F*.

Кроме *необходимых элементов*, без которых растение не выживет, есть *полезные элементы*, присутствие которых не является критически важным, но положительно сказывается на жизни растений. Если мы посмотрим на перечень у животных, то макроэлементы и железо – совпадут. А если мы возьмём перечень микроэлементов, то окажется, что у животных спектр необходимых элементов выше. Что касается человека, то здесь необходимо также присутствие в пище специфических элементов, не нужных растениям: *йода*, *кобальта* (в составе витамина В12), *селен* (в составе селеноцистеина) и *фтор* (часто из раствора, вместе с пищей).

Центральными элементами, потребность в которых наиболее велика, являются **азот, фосфор и калий** (N, P, K). Именно по содержанию этой троицы определяют общую *плодородность почвы*. Под руководством почвоведа *Д. Прянишникова* в СССР в 30-е годы составлялась **почвенные карты**, в соответствии с которыми давались рекомендации хозяйствам о внесении тех или иных удобрений в соответствующих количествах.

Азот

Само название **азот** представляется довольно курьёзным, поскольку оно означает «*безжизненный*». И когда его открывали, оказалось, что в атмосфере, состоящей исключительно из азота, дышать невозможно. Но впоследствии, оказалось, что **азот** – это один из самых важных для жизни на Земле элементов. В ценности азота для биосферы можно убедиться, зайдя в супермаркет. Бывают растения, богатые и бедные азотом. На полке вы видите это по разнице в цене. Если взять крахмалсодержащий *рис* или *перловку* – то цена будет ниже. Но если взять *фасоль* или *сою*, то цена оказывается выше. Если этот азот ещё и в животной форме (мясные и молочные продукты), то цена на эти продукты поднимается ещё выше. Это означает, помимо всего прочего, что азот играет огромную косвенную роль в питании.

Возникает вопрос, насколько азот в атмосфере доступен растениям. Этим вопросом занимался современник Либиха *Ж.-Б. Буссенго*, который поставил эксперимент на растениях. Он взял горшок, прокалил песок (чтобы оттуда ушли все соединения азота), дальше разделил семена на две части, определил содержание азота в семенах до начала опыта. Дальше он вырастил растения в среде, где был доступен только атмосферный азот, и измерил содержание азота после опыта. Оказалось, что в семенах до эксперимента и после эксперимента – примерно одинаковое количество азота. Это означало, что азот из воздуха не пригоден для минерального питания растений. В дальнейшем, полив растения *солями азотной кислоты*, Буссенго установил, что именно в такой форме азот становится доступен растениям. Он опроверг Либиха, который считал, что растения могут фиксировать его из воздуха.

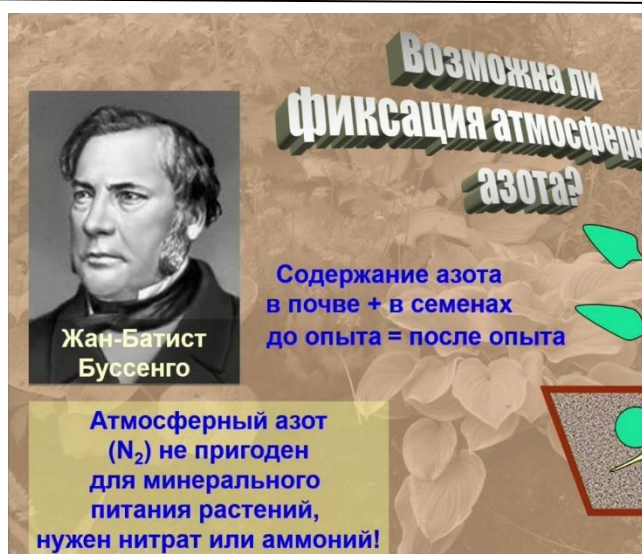


Рисунок 13.12. Ж.-Б. Буссенго

Нитрификация

Тем не менее, азот присутствует в биосфере и превращается в разных процессах в *разные степени окисления азота*. В частности, есть процесс **окисления солей аммония** (сначала в соли *азотистой кислоты*, а затем, в соли *азотной кислоты*), который открыл голландский микробиолог *М. Бейеринг*, который изучал почвенных бактерий. Сначала появлялись *нитриты*, а потом – *нитраты*. Первое превращение осуществляли **нитрозобактерии**, а второе – **нитробактерии**. Они всегда живут вместе, и превращение происходит достаточно быстро, так что нитрит практически не накапливается. Так происходит переработка многих растительных и животных остатков. Много аммиака образуется в *процессе разложения*, и его можно превратить в соли азотной кислоты. Сам процесс получил название нитрификации.

Она используется этими организмами для добычи энергии. Соответственно, есть **электрон-транспортные сети**, которые начинаются с *окисления* той или иной формы *азота*, из которых *отнимаются электроны*, которые в конце концов, за счёт повышения протонного градиента, приводят к производству **АТФ**. Фактически, здесь окисление азота служит для энергообеспечения группы нитрифицирующих бактерий.

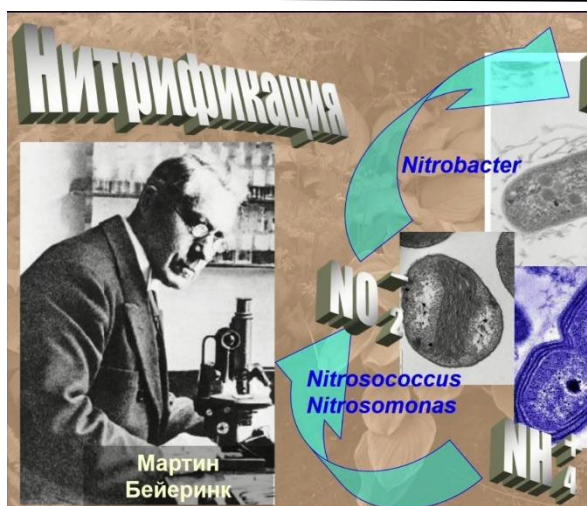


Рисунок 13.13. Эксперименты М. Бейеринка

Накопления калийной селитры и изобретение пороха

В природе *нитрат* очень хорошо растворим, и из почвы он поглощается корнями растений или вымывается дождями. Тем не менее, местами возникают *специфические условия*, где возможны **накопления калийной селитры** (нитрата калия). Оказывается, что, например, в Азии очень распространены *летучие мыши*, которые питаются растительной пищей, богатой калием и азотом. Эти мыши собираются в пещерах, где скапливается достаточное количество *гуано* – (экскрементов). Гуано заселено нитрифицирующими бактериями, и *нитрификация происходит в аэробных* (относительно сухих) *условиях*. Растворённые нитраты образуют *блестящие корки*, которые оказались кристаллами калийной селитры.



Рисунок 13.14. Накопление залежей калийной селитры

Нужно было как-то использовать эту селитру. То ли в Индии, то ли в Китае был изобретён так называемый **дымный порох**: *калийную селитру смешивали с серой и древесным углём*, получая горючую смесь. Изначально этот порох использовался для *ритуальных целей* отпугивания духов. Недаром, в Китае на свадьбы зажигают особенно много таких петард. Китайское правительство даже ввело меры регулирования сжигания этих смесей (из-за которых портится воздух). Постепенно, использование калийной пороха приобрело и *военные цели*. Мушкетёры династии Минь уже изобрели стволы, которые набивались порохом и *могли выстреливать*. Кроме того, была изобретена *колесница с ракетами*, к которым приделывались копья.



Рисунок 13.15. Изобретение дымного пороха

От китайцев порох переняли арабы, которые распространили его дальше на территорию Европы во время завоеваний. Нужно сказать, что *распространению пушек с порохом* очень способствовал Папа Римский. Церковь объявила запрет на использование греческого огня, и страны, которые находились под патронажем Ватикана, перешли на **огнестрельное оружие**. Соответственно, возникли *большие потребности в калийной селитре*. Тогда возник некий метод получения селитры на месте из навоза крупного рогатого скота (Рис. 13.16.). Объявились **селитряных дел мастера**, которые на дно ямы складывали хворост, навоз и древесную золу слоями в несколько уровней. Дальше яму поливали определённым образом, защищали крышей, время от времени перемешивали, и через некоторое время аммоний перерабатывался в нитрат. Для получения селитры нитрат складывали в чан с горячей водой, он растворялся, и после фильтрации и упаривания происходила кристаллизация калийной селитры, которые сушили и разламывали медными жерновами. В конце концов, селитра должна была быть *сладковатой*, тогда она *годилась на производство пороха*.



Рисунок 13.16. Получение калийной селитры

Возникает вопрос, а куда же тратить этот навоз? Можно вывезти его на поля для удобрения почвы, а можно зарядить им пушки. Очень долгое время человечество воевало «взаймы» для биосферы. Поэтому это породило серьёзную дилемму для человека. В частности, *Наполеон* сделал выбор в сторону завоеваний. В связи с этим в Западной Европе произошло *снижение урожаев*, которое породило рост недовольства (и цен на продукты питания) и *ухудшение снабжения армии*.

Накопление натриевой селитры

Очень остро стоял вопрос обнаружения запасов селитры. Оказывается, можно найти альтернативу. Это места, где скапливаются *экскременты птиц*, которые питаются *морской рыбой* (пища, богатая азотом) и летят на острова, где в относительно сухих условиях происходит нитрификация экскрементов.



Рисунок 13.17. Накопление залежей натриевой селитры

В итоге получалась **натриевая селитра**. Нужно сказать, что была даже целая программа в США, когда разрабатывались *залежи гуано* по ряду островов в океане. Оказалось, что в мире есть страна, где находится естественное большое накопление натриевой селитры – *Чили*. Она находится на берегу моря, соответственно, в прибрежных районах образовалось множество залежей. Чили стала крупным поставщиком селитры. За период 1812 года было вывезено около 1000 тонн чилийской селитры. Распределение стран по добыче селитры до 1913 года показывает, что лидирует *Чили*, за которой следует *Германия* и *Великобритания*.



Рисунок 13.18. Чилийская селитра

Промышленная фиксация азота

Правительства по всему миру озабочены тем, чтобы как-то взять азот из атмосферы и превратить его в нитрат. Объявляются гранты и премии для изобретения соответствующих способов. В один момент *Ф. Габером* был открыт процесс, при котором нужно взять азот и водород, сдавить при высоком давлении, и на губчатом железе эта смесь превращается в аммиак. Габер был репрессирован нацистской властью, и промышленным производством занялся *К. Бош*. Мы видим схему промышленной фиксации азота на рисунке (Рис. 13.20.). Е – колонна, где сжатая смесь прогоняется над разогретым губчатым железом, F – нагревательная труба для добычи тепла, G – танки со сжиженным аммиаком, С – цех по производству солей аммония.



Рисунок 13.19. Реакция Габера по образованию аммиака

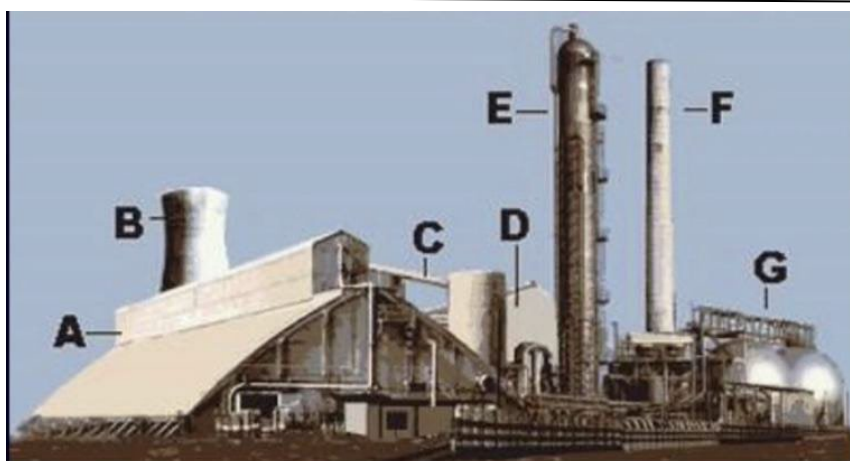


Рисунок 13.20. Завод для фиксации азота

Это открытие и его технологическая адаптация резко меняет картину добычи селитры в мире (Рис. 13.21.). К 1934 году Германия выходит на первое место по производству азота. Также возросли доли добычи других стран (США, Японии, России и других). Впоследствии, англо-чилийское залежное производство терпит фиаско и забрасывается.

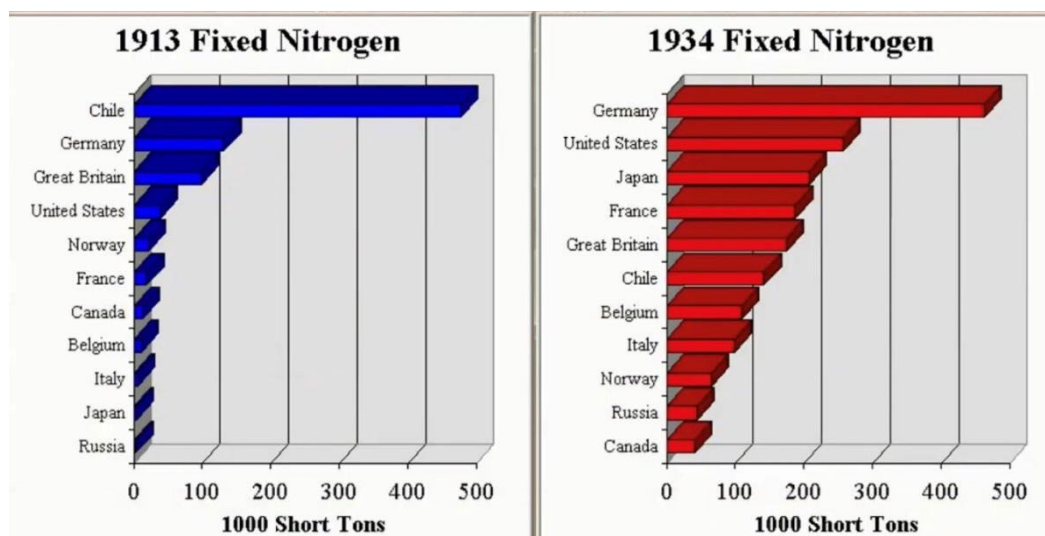


Рисунок 13.21. Мировая фиксация азота 1913/1934 гг.

Поступление азота в наземные биоценозы

Если мы посмотрим, как поступает азот со временем в наземные биосистемы, то увидим, что есть некоторые постоянные элементы (Рис. 13.22.). Например, поле клевера может постоянно обеспечивать 20-25% фиксированного азота. Доля минеральных удобрений выросла со временем лишь незначительно. Существенный рост за вторую половину 20 века показала промышленная фиксация азота (около 50% азота).

Оставшуюся долю занимают **бактерии**, занимающиеся фиксацией азота. Это означает, что каждый второй атом азота в нашем организме добыт на химической фабрике.



Рисунок 13.22. График поступления азота в наземную среду

Лекция 14. Азот в растениях.

Нитраты и аммоний в растениях

В природе образуется **нитрат**, а также **аммоний**. Они находятся в почве и должны каким-то образом переработаться в растениях. Нужно сказать, то, что доступными формами азота являются нитрат и аммоний, установил *Ж.-Б. Буссенго*. Когда он добавлял эти элементы в растения, то оказывалось, что они включаются в организм с повышением содержания белков, аминокислот и других соединений. Впрочем, если попадают *окислы азота из атмосферы*, то растение попытается переработать и усвоить и их.

Окисленный азот – это нитраты, *восстановленный азот* – это аммоний. Они поступают из почвенного раствора. Нужно сказать, что нитрат *не токсичен* для растений. Он *поднимается по корням и ксилеме*, и может *откладываться в листьях* (в вакуолях) и служить временным запасом азота. Аммонийный азот, напротив, достаточно *токсичен*, поэтому растения предпочитают *не транспортировать* его, а *прямо в корнях преобразовывать в аминокислоты*. Однако, если аммония будет слишком много, то растение не справится с синтезом, и частично он может пойти вверх по ксилеме в листья. Нитрат также может превращаться в аммоний в растениях (двухступенчатый процесс восстановления нитрата). Аминокислоты могут оттекать к другим органам через флоэму (может происходить *круговорот аминокислот*). Наконец, аминокислоты могут превращаться в белки и другие кислоты, которые могут распадаться обратно. Таким образом, азот совершает кругооборот в растении.



Рисунок 14.1. Поступление нитрата и аммония из почвы

Восстановление нитрата в растениях происходит в *цитоплазме* достаточно *медленно*. Занимается этим фермент **нитратредуктаза**, превращая нитрат в **нитрит** (исчезает один кислород). Для этого необходим **НАДН восстановленный**, который обычно поступает из *гликолиза*. Нитрит – достаточно токсичный продукт, поэтому он достаточно быстро восстанавливается в *пластидах*, где появляется **аммоний** с помощью

нитритредуктазы. Нитритредуктаза же может использовать электроны, которые поступают через *ферредоксин* от *световой фазы фотосинтеза*. Соответственно, нитратредуктаза находится в цитоплазме, работая как *димер*, и содержит внутри себя другие *коферменты* и *кофакторы*: **ФАД, Гем, молибдоптерин**. Основная реакция – это восстановление нитрата до нитрита, однако, при встрече с нитритом фермент превращает его в **окись азота**. Последняя играет в основном сигнальную роль (в том числе, у животных), вызывая расслабление гладкой мускулатуры. У растений она может регулировать защиту от стресса, закрытие/открытие устьиц и так далее. Но в высоких концентрациях она вредоносна, поскольку реагирует с белками, основаниями нуклеиновых кислот и может вызывать мутации и повреждения. Если этому ферменту попадается **хлорат**, то он превратится в **хлорит**, который является *сильным окислителем*. Это позволяет использовать хлорат как *дешёвый гербицид*. Хлораты используются в промышленности, где нужно убрать растительность. Фермент этот не самый крупный (Рис. 14.2.), но он делится на несколько доменов. Один из них содержит **ФАД** (стандартный переносчик электронов), другой содержит **железо**, представленное в форме **Гема** (ковалентно связанный с белком – *цитохром*), а третий содержит **молибденовый кофактор** (в составе которого есть *атом молибдена*, катализирующий превращение нитрата в нитрит).



Рисунок 14.2. Нитратредуктаза

Таким образом, получается электрон-транспортная цепь внутри одного белка. При этом он, как мы помним, работает в виде *димера*. **Молибденовый кофактор** синтезируется из **молибденовой кислоты** и содержит *молекулу птерина* (Рис. 14.3.). Молибдоптерин входит в состав различных ферментов: **нитратредуктазы, сульфитоксидазы, альдегидоксидаз** (в том числе окисляющей АБАльдегид до АБК), а также **ксантиндегидрогеназы**. Потребности в молибдене резко возрастают при нитратном питании.

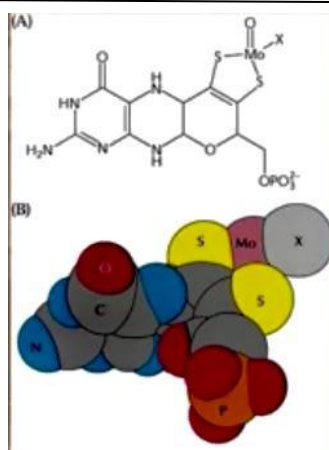


Рисунок 14.3. Молибденовый кофактор

Нитратредуктаза должна очень чётко и быстро реагировать на меняющиеся концентрации нитрата. Если нужно срочно прекратить действие фермента, то происходит *фосфорилирование серина*, расположенного между цитохромным и молибденовым доменами. Соответственно, **киназа нитратредуктазы** сажает туда *фосфатную группу*, которую необходимо *стабилизировать* (для этого служит **14-3-3-белок**). Таким образом фермент инактивируется. Необычность здесь проявляется в том, что *другие ферменты активируются при фосфорилировании*, а нитратредуктаза – наоборот, выключается. Для того, чтобы привести её в активное состояние, *14-3-3-белок должен уйти*, и должна подействовать **фосфатаза**, удаляющая фосфат. Поток электронов восстанавливается, и фермент начинает работать.

Долговременная регуляция осуществляется **изменением уровня транскрипции**. Нужно сказать, что сам *белок нитратредуктазы живёт сравнительно недолго*, и для поддержания хорошего уровня нужно, чтобы *ген* всё время нарабатывал *транскрипт*, который превращается в *фермент*. Соответственно, на транскрипционном уровне есть ряд факторов, повышающих или понижающих активность нитратредуктазы:

- *Поступление нитрата (активация фермента)*
- *Свет (достаточно восстановителей для восстановления нитрата)*
- *Глутамин (переработано достаточно нитрата, нужно выключить фермент)*
- *Углеводы (удерживать баланс углеводов и азота)*

Соответственно, на уровне трансляции и пост-трансляции всё зависит от *количества белка и доступности субстратов*. На графике видно, что при добавлении нитрата в среду концентрация нитратредуктазы резко возрастает, а в дальнейшем снижается до стационарного уровня (Рис. 14.4.). Волна нитрата вызвала волну фермента. В течение суток есть также некоторые колебания фермента. Как правило, в середине дня активность фермента низкая, а возрастание происходит к вечеру и особенно – к раннему утру.

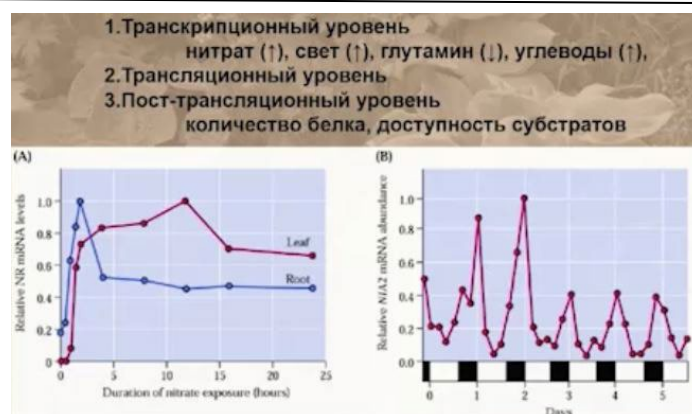


Рисунок 14.4. Изменение активности нитратредуктазы

Метаболизм нитрата на клеточном уровне

Нитраты распределяются по растению (Рис. 14.5.). С одной стороны, они должны *попасть в клетку*. Для этого служат **нитрат-транспортёры**. Нитрат заряжен отрицательно, и для попадания внутрь нужно захватить два протона: суммарный заряд будет +1, и белок будет переноситься через мембрану. Небольшое количество нитрата поступает в **ядро**, а дальше включается в работу целый ряд генов для того, чтобы затем переработать нитрат. *Основные же потоки нитрата* направляются в **транспорт** (так называемый **транспортный пул нитрата** из клетки в ксилему), либо в **вакуолярный пул**, или же в **метаболический пул** (который определяется активностью фермента).

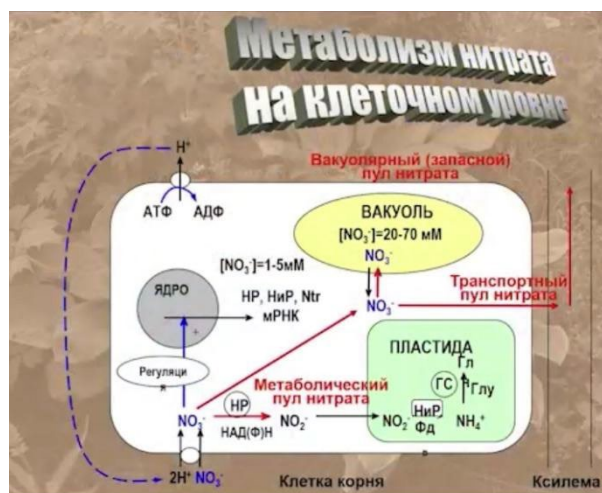


Рисунок 14.5. Метаболизм нитрата в клетке

Нитрат накапливается в вакуолях и может выполнять две основные функции:

1. Запас азота
2. Поддержание осмотического давления

Есть растения, которые являются лидерами по накоплению нитрата. Одно из них называется *nitraria retusa* (селитрянка), обитающая на засоленных почвах. Эти растения привычны к высокой концентрации соли, и здесь нитраты способствуют поддержанию осмотического давления. В старину это растение использовали для изготовления пороха. Кроме того, усилению накопления нитрата способствует ряд факторов:

1) **Избыточное удобрение**

2) **Плохое освещение**

3) **Группа особого риска: корнеплодные растения с переработкой нитрата только в листьях (свёкла)**

Есть также и сравнительно безопасные в плане нитрата растения: деревья и кустарники с переработкой нитрата только в корнях (яблоня, груша, вишня, черника, цитрусовые и так далее), а также **сухие плоды** (злаки, бобовые, подсолнечник и так далее). Попадая в организм человека, опасность составляют не сами нитраты, а восстановленные формы азота, которые могут возникнуть в кишечнике при взаимодействии с микрофлорой. Здесь многое зависит от состава микрофлоры и количество поступившего в организм нитрата.

Нитрит, если он накапливается в больших количествах, может вызывать мутagenный эффект. Известны такие действия **азотистой кислоты**, в кислых условиях реагирующей с NH_2 -группами. Азот становится газообразным, далее уходит вода, и на месте NH_2 -оказывается OH -группа. Соответственно, если это белок, то может разве что смениться конформация, а для **ДНК** эта замена может сказаться мутациями при репликации (когда на место одного основания может встать другое). Кроме того, нитрит, при участии нитритредуктазы превращается в **окись азота** (которая может давать начало высокотоксичным активным формам азота). Поэтому накопление нитрита крайне нежелательно. Он достаточно быстро попадает через мембрану хлоропласта в строму – это важно для его дальнейшей переработки.

Нитритредуктаза

Нитритредуктаза отличается одной буквой, но с точки зрения локализации – она находится в пластидах, работает в форме мономера и содержит несколько кофакторов: **железосерные центры** ($4\text{Fe}-4\text{S}$) и **сирогем**. Железо находится в порфириновом окружении. Реакция, которую совершает нитритредуктаза (Рис. 14.6.): *нитрит* (при участии ферредоксина восстановленного) *превращается в аммоний*, при этом ферредоксин *окисляется*, а побочным продуктом является *вода*. В составе нитритредуктазы выделяют **железосвязывающий домен, железосерные центры и сирогем**.



Рисунок 14.6. Нитритредуктаза

В освещённом зелёном листе *источником электронов* оказывается световая фаза фотосинтеза. Происходит распад и окисление воды, она превращается в кислород и протоны, а *электроны* идут на разные процессы (в том числе 5% на преобразование нитрита в аммоний). **Аммоний** сам по себе тоже является *токсичным веществом*. В частности, он **способен снимать протонный градиент**, накапливаемый клеткой на мембранах. В частности, клетка может с помощью протонной АТФазы переносить протоны наружу. В клетке устанавливается равновесие в пользу аммония, но тем не менее, сколько-то **аммиака** образуется. Он может *пройти через мембрану* (не заряжен) и *связаться с протоном* и образовать равновесие. Получается, что *ион аммония образовался снаружи* (и протонный градиент частично оказывается снят).

Кроме того, **аммоний нарушает гидратные оболочки белков** и других биологических молекул. В частности, биохимики знают, что один из способов очистки белков – создание *высокой концентрации сульфата аммония*. Таким образом, при повышении концентрации аммония *белки снижают свою растворимость, меняют конформацию и перестают выполнять свою функцию* => Поэтому растение старается бороться с аммиаком и аммонием. Для этого есть несколько путей ассимиляции аммония (Рис. 14.7.). Первый фермент, связанный с этим – **глутаматдегидрогеназа**, расположенная в митохондриях. Она включает аммоний в скелет альфакетоглутарата, частично восстанавливает его, с получением **глутаминовой кислоты**. Позже была обнаружена, в частности, **глутаминсинтетаза**, которая присоединяет к глутаминовой кислоте ещё один аммоний, с получением **глутамина**. С глутамина азот переносится на альфакетоглутарат с помощью **аминотрансферазы**, и на выходе получается **глутаминовая кислота**. Этот путь реализуется в *пластидах*, а первый – в *пластидах или цитозоле*. Таким образом, мы имеем два пути: **ГДГ путь** и **ГС/ГОГАТ путь**.

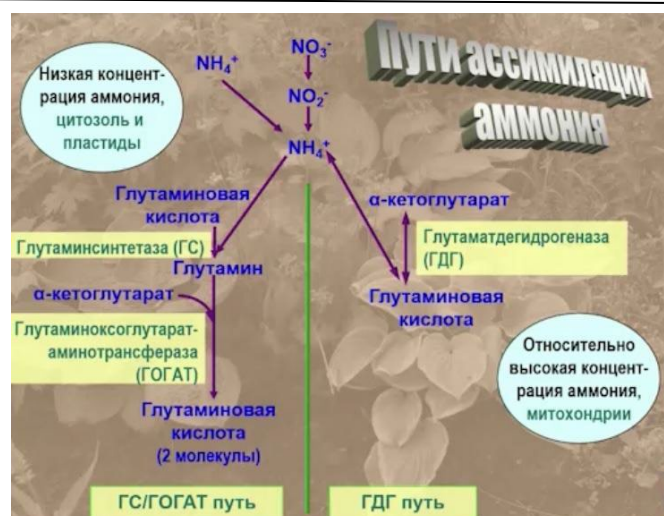


Рисунок 14.7. Пути ассимиляции аммония

Глутаматдегидрогеназа находится в *митохондриях* и осуществляет *обратимые реакции*. Аммоний в митохондриях может возникать в процессе *фотодыхания*. Обратите внимание, что *константа Михаэлиса* достаточно высокая. Аммоний встречается с альфакетоглутаратом, дальше восстанавливается *кислород* (с помощью НАДН) с образованием *воды*. Чтобы восстановить аммоний, необходим некий восстановитель. Если НАДН не хватает, то глутаматдегидрогеназа будет осуществлять обратную реакцию: забирать электроны из глутамата и переносить их в ЭТЦ дыхания через НАДН. Это означает, что накопление глутамата в клетке может служить субстратом для дыхания. Правда при этом как раз и происходит образование побочного продукта в виде аммония. Система очень ненадёжная, и концентрации аммония могут быть достаточно высокими, так что цитоплазме и пластидам приходится поступать по-другому.

Глутаминсинтетаза расположена в *цитоплазме* (одна из изоформ), а другая изоформа – в *пластидах*: **ГС1** и **ГС2**. Соответственно, *цитозольный фермент* берёт аммоний и глутамат, и ОН-группа заменяется на аммоний. Восстановление не требуется, необходимо только потратить энергию для того, чтобы связь установилась (задействуется АТФ). *Пластидный фермент* находится внутри пластид и осуществляет точно такую же реакцию. Преобладание той или иной формы фермента зависит от того, где образуется аммоний. В частности, в *пластидах* приходится перерабатывать *то, что образовалось при восстановлении нитритов*. А *цитозольный фермент* встречается с *тем, что поступает из внешней среды*.



Рисунок 14.8. Глутаминсинтетаза

Есть аналог глутамата – **глүфосинат**, который ингибирует глутаминсинтетазу (Рис. 14.9.). Он похож на глутаминовую кислоту, но на конце вместо углерода имеет фосфор. Это вещество связывается с ферментами необратимо, и процесс усвоения аммония нарушается. При добавлении глүфосината растения будут погибать от накопления аммиака и аммония. Торговое название этого *гербицида* – «Basta» и «Liberty», и производит его в основном компания Bayer. Надо заметить, что гербицид широкого спектра действия, который, однако, мало распространён в России.

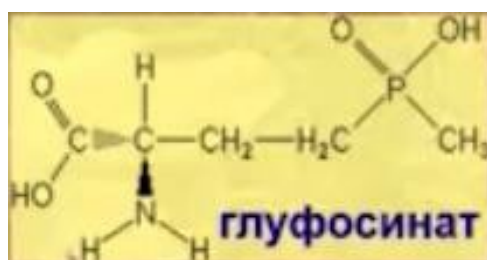


Рисунок 14.9. Глүфосинат

Следующий фермент – это **глүтаминоксоглүтарат-аминотрансфераза**. Она берёт *две молекулы оксоглүтарата* и *переносит аминокгруппу*. Этот фермент всегда находится в пластидах. Есть две формы: **Фд-ГОГАТ** (в зелёных тканях – при световой стадии) и **НАДФ-ГОГАТ** (в корнях). В листе *ферредоксин-зависимый ГОГАТ* берёт два одинаковых углеродных скелета, преобразуя их в *две молекулы глүтамата*. Ферредоксин (как восстановитель) использует электроны от **световой фазы фотосинтеза**. *ГОГАТ в лейкопластах* осуществляет такую же реакцию, только в качестве восстановителя используется *НАДФН*, который берётся из **окислительного пентозофосфатного пути** (соответственно, пластида должна получать достаточное количество углеводов).



Рисунок 14.10. Две формы ГОГАТ

Глутаминсинтетаза и ГОГАТ образуют между собой тандем, который можно назвать **ГС/ГОГАТ циклом**. Обратите внимание, что сродство ГС к аммоний очень высокое. Включение её позволяет существенно снизить концентрацию аммония в клетке. Соответственно, на первом этапе аммоний ассимилируется, попадает на углеродный скелет глутамата с образованием глутамина. Дальше азот перебрасывается на альфакетоглутарат. Цикл Кребса должен всё время поставлять вещество, чтобы поступали восстановители, и один из глутаматов может утекать из реакции. Второй глутамат необходимо вернуть, чтобы он подхватил новый атом азота. Можно отследить путешествие атома азота внутри цикла.

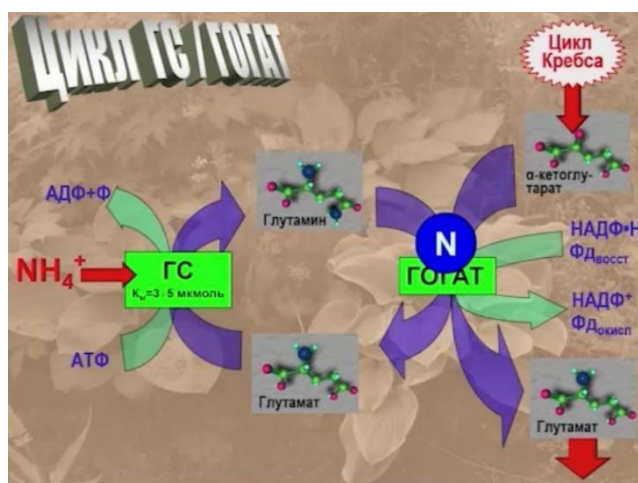


Рисунок 14.11. Цикл ГС/ГОГАТ

Обобщая картину ассимиляции азота в листьях и корнях (Рис. 14.12.), можно сказать, что в *листьях* может осуществляться процесс **восстановления нитрата**. Нитрат поступает из корней, восстанавливается до *нитрита*, который даёт *аммоний*, и здесь

ферменты, локализованные в *хлоропластах*, начинают работу. Кроме того, аммоний поступает из **фотодыхания**. Переработка этого аммония также осуществляется в пластидах. Здесь работает **ГС2**, которая переводит *глутамат* в *глутамин*, перебрасывает азот на кетоглутарат, с образованием *второго глутамата*, который уходит на аминокислоты. В корнях ситуация несколько отличается. Конечно, нитрат тоже может прямо перерабатываться, но как правило, это *затрагивает только часть нитрата*. Поэтому ГС2 оказывается мало нагруженной, а большую нагрузку получает ГС1. Она получает аммоний из почвы и поддерживает низкую концентрацию в цитоплазме. Соответственно, ГС1 превращает *глутамат* в *глутамин*, который переходит в *пластиду*, где **НАДФ-зависимая форма ГАГАТ** перебрасывает азот на альфакетоглутаратный скелет, с образованием *глутамата*, который уходит на аминокислоты.

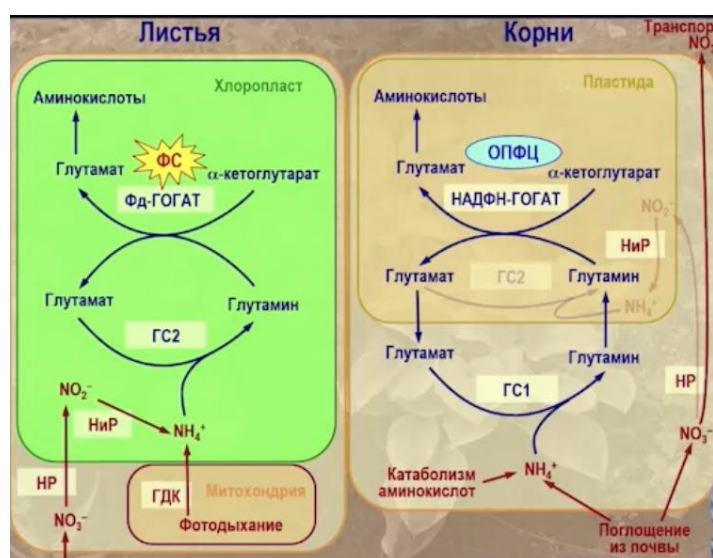


Рисунок 14.12. Ассимиляция азота в листьях и корнях

После того, как цикл состоялся, глутамат можно изымать из реакции, и он расходуется на очень разнообразные биосинтезы (Рис. 14.13.). Это может быть синтез *хлорофилла, тетрапирролов, пролина, аргинина, уреидов, специфических аминокислот, защитных соединений*, а также *реакции трансминирования* и другие. По сути, от глутамата можно перейти к любому азотсодержащему веществу в клетке.



Рисунок 14.13. Биосинтезы с использованием глутамата

Фиксация атмосферного азота

Итак, в биосфере достаточно много процессов, которые могут вести к *диспропорции азота*. Если бы процесс шёл однонаправленно, то мы бы в скором времени потеряли весь органический азот белков и аминокислот. Как же вернуть атмосферный азот обратно? Здесь оказалось, что в природе есть целый ряд микроорганизмов – прокариотов – способных фиксировать атмосферный азот. Свободно живущих азотфиксаторов открыл *С. Виноградский*, который работал в Институте Пастера. Он взял кусочек почвы и поместил его в раствор сахара. Сахароза не содержит азота, и выжить смогли только те *микроорганизмы*, которые могли *фиксировать азот из атмосферы*. Этот метод получил название **метода накопительной культуры** (создание условий, благоприятных для азотфиксирующих организмов). Один из первых организмов такого типа – это **клубоцидий Пастера** – анаэробная бактерия, которая живёт при отсутствии воздуха (а при наличии воздуха она приступает к спорообразованию). Нужно сказать, что **фиксация азота** – это строго анаэробный процесс. Удивительно, что в Индонезии есть племена, питающиеся в основном крахмальной пищей (клубнями батата, ямса). В течение многих тысяч лет у них выработалась специфическая *микробиота, содержащая клубоцидии*. С использованием углеводов, поступающих с пищей, *в анаэробных условиях кишечника происходит фиксация атмосферного азота*, который становится доступен в форме аминокислот. Это пример симбиотической фиксации азота человеком и бактериями.

Однако, Виноградский пробовал высевать на среды, содержащие исключительно сахарозу, *в аэробных условиях* взвесь почвенных микробов, и оказалось, что при этом выживают некоторые существа. Они были названы **азотобактер**. Здесь необходимо, чтобы для самого процесса фиксации азота кислорода не было. Наблюдается сильно *изогнутая мембрана*, и в центральной части клетки происходит азотфиксация. На мембране идёт окисление сахаров, таким образом, по мере диффузии газов (кислород

расходуется на дыхание) в центре клетке создаётся анаэробная область, необходимая для фиксации азота. Кроме азотобактера, есть ещё **азоспириллиум** – бактерии, которые активно дышат, что позволяет им создать анаэробные условия в центре клетки. Но расход углеводов в данном случае очень большой.

Симбиотическая фиксация азота

Удивительно, но имеются существа, у которых кислород образуется сам по себе в клетках в процессе фотосинтеза. Это **цианобактерии**. Однако, они способны к фиксации азота. Для этого им служат специальные клетки – **гетероцисты**. Фотосинтезирующие клетки богаты хлорофиллом (очень зелёные), а гетероцисты – нет. Кроме того, гетероцисты очень крупные, имеют плотную оболочку. Специализация говорит о том, что часть клеток занимается добычей углекислого газа и превращением его в сахара. Они поступают в гетероцисту, которая использует их для фиксации азота. По количеству гетероцист можно понять, в каких условиях живёт цианобактерия: хватает ей азота или нет. Чем меньше азота, тем больше образуется гетероцист, и тем активнее бактерия занимается фиксацией. Это позволяет бактериям выживать в особых условиях. Например, в плёнке на поверхности камней, в симбиозе с лишайниками и мхом.

Неудивительно, что некоторые растения активно используют цианобактерии для фиксации азота. Приведём один пример – водный папоротник *azolla*. Он плавает по поверхности, соответственно, у него несмачиваемые листья, которые заполняют рисовые поля. Было замечено в Юго-Восточной Азии, что если *azolla* поселилась на поле, то урожайность риса растёт. Симбиоз с цианобактериями позволяет сильно изменить экономику: во-первых, не нужно вносить дополнительных удобрений, а во-вторых, папоротник способен фиксировать около 14% от всей фиксации азота на полях. Для того, чтобы вступить в симбиоз с цианобактериями, внутри листа папоротника должна возникнуть полость, в которой они начинают размножаться. В данном случае, фиксацией азота занимается **анабаена**.

Есть и более специализированные формы симбиоза, которые приводят к фиксации симбиоза. В частности, многие бобовые растения способны вступать в симбиоз с фиксаторами азота, но это взаимодействие может организовывать и ольха. Бобовые культуры занимают примерно 18% от общей площади полей и способствуют обогащению почвы азотом: около 70% всей фиксации азота на полях и 23% от общей биосферной фиксации. Эта доля примерно равна доле фиксации азотофиксаторами, живущими в океане. Имеются специальные образования на корнях бобовых растений, и именно в них поселяются симбионты, осуществляющие процесс азотофиксации. Исходно считалось, что это заболевание бобовых растений. Эти бактерии были выделены довольно давно и получили название **ризобий**. Только впоследствии было выяснено, что это специальный процесс инфицирования клеток, а не болезнь. Нужно

сказать, что есть очень близкий к ризобию вид бактерий, открытый немного раньше – **агробактерии**, которые как раз *способны вызывать серьёзные заболевания растений*.

Ризобиев достаточно много, и у каждого растения есть свой симбионт. Например, *rh. phaseoli* поражает именно корни фасоли, а *rh. cicer* – входит в симбиоз с нуттом, *rh. trifolii* – с клевером, и так далее. Соответственно, должны установиться достаточно определённые взаимоотношения между хозяином и симбионтом. Второй тип симбиоза (не только у *ольхи*, но и у *облепихи*) – это симбиозы с **актиномицетами** из рода *Frankia*. Это *прокариоты*, которые позволяют облепихе и ольхе обходиться без почвенного азота.

Мы можем сравнить эффективность фиксации атмосферного азота (Рис. 14.14.). Если это *свободно живущие азотфиксаторы*, то они на гектар дают около 15-25 ц/га азота в год. Это довольно немного, поскольку *симбиоз с azolla* даёт объём фиксации почти в 4 раза выше. Если это специализированный *симбиоз с бобовыми*, то фиксация ещё лучше. Наконец, *симбиоз с деревьями* даёт почти 200 ц/га азота в год. Все эти центнеры представить достаточно трудно, но мы можем примерно сопоставить фиксацию азота со столбом воздуха: каждые 10 центнеров соответствуют примерно 10 см столба воздуха. То есть, *ольшаник* за год фиксирует азот из столба воздуха более 2 метров. Дальше *органические вещества, полученные после фиксации азота, сильно обогащают почву* вокруг ольховника. Оказывается, также, что азот – достаточно подвижный элемент в биосфере. Приблизительные расчёты показывают, что при самых низких темпах фиксации азота примерно каждые 260 тысяч лет каждый атом азота проходит через микробов, растения, людей и дальше выпускается в атмосферу. Получается, что за всё время весь азот атмосферы был переработан около 500 раз.

Тип фиксации азота	Примеры организмов	Объем фиксации
Свободноживущие азотфиксаторы	<i>Azotobacter, Azaspirillum, Clostridium pasteurianum</i>	15 – 25 ц/га азота в год
Симбиоз с <i>Azolla</i>	<i>Anabaena azollae</i>	95 ц/га азота в год
Симбиоз с Бобовыми	<i>Rhizobium</i>	55 – 140 ц/га азота в год
Симбиоз с ольхой	<i>Frankia</i>	200 ц/га азота в год

Рисунок 14.14. Эффективность фиксации атмосферного азота

Взаимное узнавание бактерии и растения-хозяина

Когда бобовые растения чувствуют *дефицит азота*, они должны каким-то образом *заманить симбионта*. Действительно, растение выделяет *химический сигнал* в виде набора молекул **флавоноидов** и **бетаинов** (специфический для каждого растения). Соответственно, дальше эти вещества должны *взаимодействовать с рецепторами бактерий*, которые начинают двигаться в сторону хозяина. Далее активируются

определённые гены, которые *перестраивают генную активность* таким образом, что бактерия «отвечает» на призыв. Это можно резюмировать в виде 4 стадий:

1. **Химический сигнал растений** – молекулы флавоноидов и бетаинов.
2. **Флавоноиды взаимодействуют с ризобияльным белком NodD.**
3. **NodD – активатор транскрипции генов вирулентности** или *nod*-генов.
4. **Nod-гены отвечают за синтез Nod-факторов.**

Мы видим, с одной стороны, типичную «деталь» генома ризобиев: кроме основных хромосом, у них есть *плазида, отвечающая за симбиоз* (Рис. 14.15.). Именно здесь расположены **nod-гены** (ответственные за образование клубеньков). Соответственно, они дают **nod-факторы**, которые и представляют собой *сигнал о прибытии симбионта*. Растение отвечает на него тем, что начинает принимать симбионт к кончикам корневого волоска. Когда состоялся *контакт между бактерией и растением*, кончик загибается, охватывая симбионт. Посылается некий сигнал в *коровые клетки паренхимы*, которые крупнеют и готовятся к делению. Далее возникает *инфекционная нить*, проникающая в них, разрастающаяся и образующая клубенёк. Таким образом, возникает симбиоз.

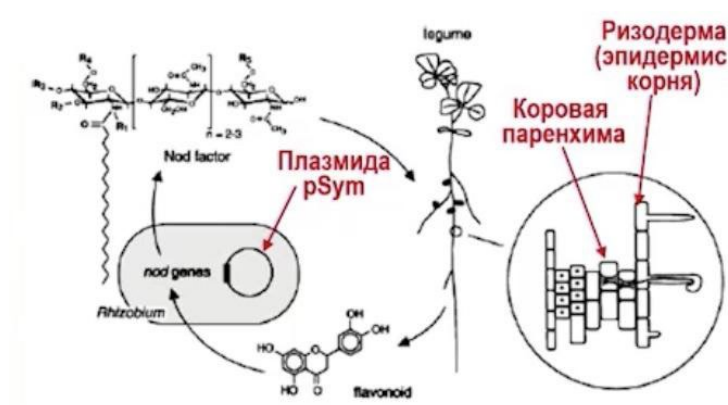


Рисунок 14.15. Схема контакта симбионта с растением

На иллюстрации показано, как бактерии попадают в растение-хозяин (Рис. 14.16.). Мы видим *корневой волосок*, рядом с которым имеется *скопление ризобиев*. Клетка начинает расти внутрь себя, образуя *инфекционную нить*, которая по мере роста *наполняется симбионтами* (активно размножающимися). Мы также видим другие корневые волоски, которым не повезло поймать симбионты. Далее нить должна дойти до основания волоска, *проткнуть внутреннюю границу*, попадая в самую коровую клетку паренхимы. Здесь должен состояться процесс образования **симбиосом**.

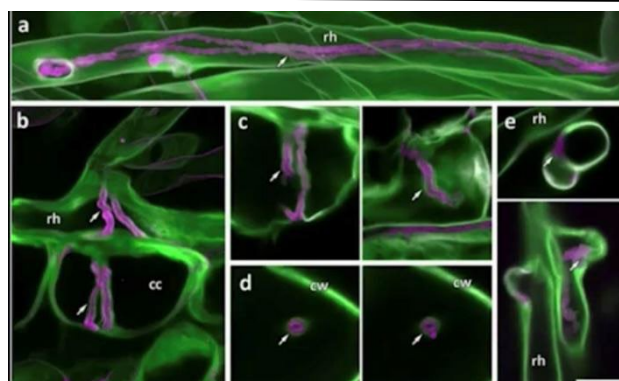


Рисунок 14.16. Образование инфекционной нити

При «заражении» инфекционная нить доходит до клетки коровой паренхимы, и от неё отпочковываются **симбиосомы**. Попадая *внутри* клетки, бактерии приобретают совершенно иную форму. Бактериальная клетка *теряет клеточную стенку*, превращаясь в **бактероид**. Дальше ядро занимается своей активностью, вырабатывая *нодулины* и *факторы нодуляции*, которые, с одной стороны, осуществляют **правильный транспорт метаболитов** внутрь бактериоидного пространства и наружу, а с другой стороны, образуются **лег-гемоглобины**. Цвет клубеньков является кроваво-красным. *Гемоглибиновый цвет* говорит о том, что *осуществляется азотофиксация*. Зеленоватое состояние же сигнализирует о том, что растению пора уничтожать симбионтов.

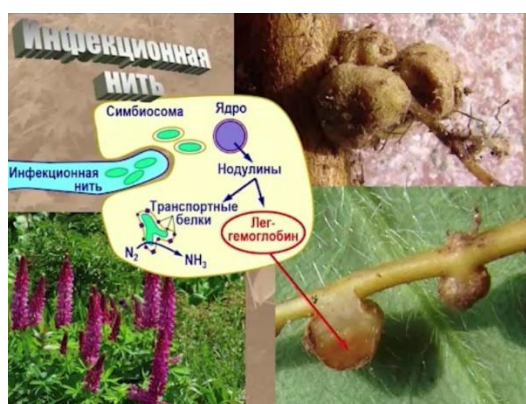


Рисунок 14.17. Внутриклеточная механика симбиоза

В инфицированной клетке мы видим **симбиосомы**, внутри которых есть **бактероиды** (непостоянной формы) и **перибактероидное пространство**. Сама инфицированная клетка перестраивает свой метаболизм достаточно специфическим образом. С одной стороны, ей нужно *подкармливать бактериоиды*. С другой стороны, она должна обеспечить специфический *процесс создания анаэробных условий* с помощью **лег-гемоглобина**. Кислород присутствует в среде, обеспечивая аэробное дыхание митохондрий. *Лег-гемоглобин берёт кислород на себя*, образуя комплекс, а

далее подходит к симбиосомам и *передает кислород непосредственно в дыхательную цепь*. Свободного кислорода в клетке при этом становится мало.

Лег-гемоглобин также активно используется для создания новых технологий еды. Есть ряд компаний, которые производят *продукты из растительного белка*. Основная идея состоит в том, что *мясной вкус и аромат создается гемоглобином*, содержащимся в мясных продуктах. Было решено заменить его лег-гемоглобином, полученным из *дрожжей* (куда был пересажен специальный ген). А при добавлении *глутамата натрия* и *красителей* получается слабо отличимая от мяса продукция.

Клубеньки бывают разными (Рис. 14.18.). У кого-то они *работают один год* (например, у *люцерны, гороха и клевера*) – **детерминированные клубеньки**. Есть *разные варианты локализации* этих клубеньков у различных бобовых: на придаточных корнях стебля, одиночные клубеньки на корнях и так далее. Но более эффективным вариантом являются **недетерминированные клубеньки**, которые *растут много лет*. Соответственно, плотные образования здесь образуются в основании клубенька, но он *может расти*. Бывают также варианты, когда *меристема может образовываться в разных местах*, и клубенёк переходит в крупные *разрастающиеся образования*. Такие образования характерны для деревьев *ольхи* и *облепихи*.



Рисунок 14.18. Разновидности клубеньков

Нитрогеназа

Центральный фермент, который осуществляет фиксацию азота – это **нитрогеназа**. Она берёт *азот*, и при затрате 16 молекул *АТФ* и *протонов*, образует **аммиак** и **водород**. Процесс очень *энергоёмкий* и приводит к *побочным продуктам*. Это выделение водорода позволяет учёным задуматься о том, можно ли сделать *фермент, который работает исключительно на производство водорода*. Тогда можно было бы

получать **биоводород**, который можно *использовать в качестве топлива*. Большого прогресса здесь не наблюдается, но повышения доли водорода достигать удаётся.

Фермент нитрогеназа устроен достаточно сложно (Рис. 14.19.). В частности, у него имеется **железосодержащий домен**, который связывается *ферредоксином* (основным источником электронов). Электроны передаются с **железосерных центров** на **железо-молибденовый центр**. И оказывается, что *электрохимического потенциала недостаточно для восстановления азота*. Поэтому приходится *расходовать АТФ*, и конформация белка меняется настолько сильно, что восстановление оказывается выигрышным процессом. Если вместо азота появляется **кислород**, то электроны перейдут на него, образуя *активные формы*. Поэтому бактерии никогда не занимаются фиксацией азота, если присутствует кислород. Также нитрогеназа имеет много *SH-групп*, которые быстро окисляются, что приводит к резкой *инактивации фермента*. Это нужно в качестве механизма осторожности.

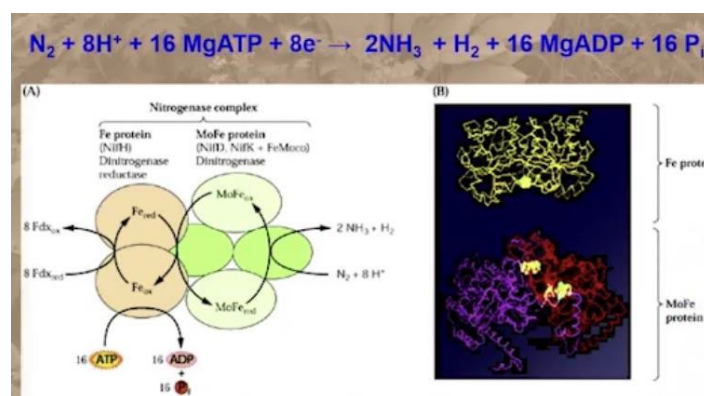


Рисунок 14.19. Нитрогеназа

Ферредоксин получает электроны из процесса дыхания, и бактериям необходимо поставлять *субстраты для дыхания*. Именно этим и занимаются *транспортные белки* в симбиосомах. В качестве субстрата используется **яблочная кислота** (малат). Поэтому на мембране симбиосомы есть специальный переносчик, который вносит **малат** из цитоплазмы клетки к бактериоиду, который пускает его в *цикл Кребса* (Рис. 14.20). Соответственно, подпитываясь малатом, цикл выдаёт *много восстановителей*, а также *АТФ*. После того, как азот наработан, необходимо вывести аммоний: появляется **транспортёр**, который выносит его наружу, где он подхватывается **ГС1**, превращаясь в **глутамин**, который включается в различные варианты *аминокислотного биосинтеза*.

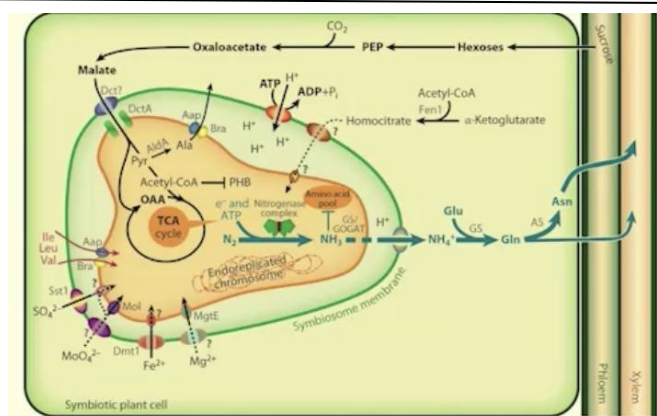


Рисунок 14.20. Фиксация азота

Кроме того, бактериод необходимо подпитывать и другими веществами: **магниевою солью, железом, молибдатом, сульфатом**, а также **гомоцитратом**. То есть, мембрана симбиосомы устроена так, что растение внедряет туда переносчики определённого типа для того, чтобы *подпитать бактериод*, который *отдаёт в ответ зафиксированный азот*. Обратите внимание, что это крайне энергозатратный процесс для обеих клеток. Поэтому *если растению предоставить обычный азот* (нитратный или аммонийный), оно сразу же *откажется от симбиоза*.

Оказывается, что метаболизм азота при образовании клубеньков устроен так, чтобы наверх отправить молекулы, как можно больше нагруженные азотом. Такие вещества – это **амиды и уреиды**, которые в листьях будут *преобразовываться в аминокислоты*. В частности, чтобы разложить уреиды (например, мочевину), необходим фермент **уреаза** (содержащий атом **никеля**). Очень долго учёные не знали, что **никель** необходим растениям. Второй вариант – если есть нитрат или аммоний, то наверх идёт нитрат, и симбионты уничтожаются.



Рисунок 14.21. Метаболизм при доступном и недоступном почвенном азоте

Фосфор

Следующий важный элемент минерального питания – это **фосфор**. Он необходим прежде всего для создания нуклеиновых кислот, ДНК, РНК. Поэтому, чтобы передать генетическую информацию следующему поколению, необходимо *создать порцию ДНК*. Если в растении не хватает фосфора, то первое, на чём это сказывается – *урожайность*. Фосфор также входит в состав *мембран* в качестве *фосфолипидов*. Они нужны для построения внешних мембран, которые принадлежат цитоплазме.

Фосфор также входит в состав *АТФ* и *НАДФ*, и нужен для *активации различных процессов*. В принципе, *фосфор*, в отличие от азота, *не улетучивается* в воздух. Соответственно, есть некий общемировой «пирог» фосфора (Рис. 14.22.). Если мы посмотрим на *добычу фосфата*, то окажется, что ситуация очень неоднородна: сравнительно небольшая страна *Марокко* добывает 17% фосфата. В то же время *США* добывает примерно столько же. Несколько больше добывает *Китай* и остальные страны. Стоит отметить, что фосфаты важны для лесов Амазонии. Оказывается, что ветер поднимает пыль, которая содержит фосфаты. Они *пересекают Атлантику*, и дальше масса пыли *оседает в лесах*. Циркуляция атмосферы и выветривание очень важны для биосферной циркуляции фосфора. С точки зрения потребления, страны *Африки* потребляют меньше фосфора, чем добывается в одной Марокко. Основной потребитель – *Северная Америка*, а также *Азия* и *Европа*.



Рисунок 14.22. Общемировое распределение фосфора

Если вспомнить про *гуано*, то эти остатки богаты не только азотом, но и фосфором, потому что кости рыб (пища птиц) содержат много фосфора. Фосфорные удобрения до начала 20 века было очень дорогими, потому что получались из животного сырья. Например, *пережигались кости, пепел с молотыми костями, роговая стружка, рыбные отходы* использовались в сельском хозяйстве. **Фосфор** – это продуктивность очень многих рек. В современности это особенно заметно на Дальнем Востоке. Есть проходные рыбы, которые в течение нескольких лет *набираются в океане пищи, богатой*

фосфором, а затем устремляются в пресные водоёмы. Эта рыба нерестится, выдавая фосфор в окружающую среду, что создаёт условия для роста водорослей и зоопланктона, а им питаются мальки.

Удешевило фосфорные удобрения открытие залежей фосфатов. И многие страны смогли приступить к производству удобрений. Ископаемый фосфор сначала добывается (некоторое количество уходит в процессе, а 10% забирает химическая промышленность). Дальше 85% идут на изготовление удобрений (где также теряется часть материала). После этого удобрения вносятся в почву. Они могут *вымываться в ближайшие водоёмы* в ходе эрозии почвы (теряется 46%). Часть удаётся вернуть за счёт растительных остатков (+11,5%). В урожай поступает порядка 68% фосфора (часть урожая теряется из-за вредителей, болезней, пожаров и прочих факторов). При хранении и уборке урожая потери составляют 5%. Животным скармливается 15%, но обратно с выделениями возвращается 86% поступившего к ним фосфора. Остальное достаётся человеку в виде растительной и животной пищи. При очистке и обработке теряется порядка 7%, и в биомассу людей поступает 16,5% фосфора (из которых 15% уходит с выделениями). Итого в человеке остаётся 1% фосфора. Обратите внимание, что это не цикл.



Рисунок 14.23. Расходование запасов ископаемого фосфора

10% фосфора идёт на химическую промышленность, и большая часть из этой доли используется для создания *прохлаждающих напитков*. Фосфорная кислота служит не только *регулятором кислотности*, но и *катализатором ощущения жажды*. Вместо органических кислот используется фосфорная кислота, которая увеличивает продажи напитков.

Источники фосфата на протяжении истории менялись. Постепенно росла *продукция животноводства*. К этому прибавились масштабы *переработки гуано*. Кроме

того, есть возврат из *фекалий человека*. Описаны даже традиции в деревнях Китая, согласно которым, после обеда в гостях нужно сходить в уборную к тому же хозяину. Наконец, *добыча ископаемых фосфатов* начинается с 60-х годов 19 века и по мере разработки растёт вплоть до наших дней. Естественные источники фосфата отступают на второй план, а *добываемый фосфор стремится вверх* по графику. Сообразно этому графику растёт биомасса человечества. Возникает вопрос: каков же будущий тренд? По численности населения прогноз более-менее ясен: к 2050 году ожидается население около 9 миллиардов человек, но реальный тренд скорее всего будет близок к плато.

Поэтому перед всем человечеством стоят задачи, связанные в первую очередь с фосфором:

1. **Контроль за геохимическими циклами элементов.** В первую очередь – углерод, затем фосфор.
2. **Увеличение энергообеспеченности производства нарастающих количеств азотных удобрений.**
3. **Увеличение и стабилизация сельскохозяйственной продукции.** В первую очередь – продуктов растениеводства.
4. **Развитие новых технологий концентрации и обогащения элементами минерального питания.**

Лекция 15. Зернобобовые растения.

Усвоение белков

Ранее мы уже говорили, что *бобовые растения часто вступают в симбиоз с клубеньковыми бактериями*, из-за чего накапливаются повышенные концентрации азота (непосредственное усвоение атмосферного азота). Поэтому естественно, что эти растения содержат довольно *много белков*, которые являются важной частью рациона человека. В первую очередь нам нужны **абсолютно незаменимые аминокислоты**: *гистидин, изолейцин, лейцин, лизин, метионин, фенилаланин, треонин, триптофан и валин*. Они не могут вырабатываться организмом и должны поступать с пищей. Кроме того, организмом могут синтезироваться некоторые порции **условно незаменимых аминокислот**: *аргинина, цистеина, глутамина, пролина, глицина и тирозина*. Но скорость их образования сравнительно невелика, поэтому желательно поступление с пищей. Наконец, есть группа **заменяемых аминокислот**: *аланин, аспарат, аспарагин, глутамат, серин, селеноцистеин, пирролизин*. Они могут быть заменены в диете на иные аминокислоты. Источниками абсолютно незаменимых аминокислот являются прежде всего *мясо, рыба, птица, молочные продукты и бобовые растения*.

Абсолютно незаменимые	Условно незаменимые	Заменяемые
Гистидин (H)	Аргинин (R)	Аланин (A)
Изолейцин (I)	Цистеин (C)	Аспарат (D)
Лейцин (L)	Глутамин (Q)	Аспарагин (N)
Лизин (K)	Глицин (G)	Глутамат (E)
Метионин (M)	Пролин (P)	Серин (S)
Фенилаланин (F)	Тирозин (Y)	Селеноцистеин (U)
Треонин (T)		Пирролизин (O)
Триптофан (W)		
Валин (V)		



Рисунок 15.1. Различные аминокислоты

Имеется такое понятие, как «**идеальный белок**». И при разработке комбикорма оцениваются пропорции содержания тех или иных аминокислот в теле животного. Идеальный белок во-многом определяется *хозяйственным назначением животного*. Например, куры-бройлеры и куры-несушки должны получать разный белок, поскольку у них *разный аминокислотный набор* и разные функции. Если посмотреть на состав бобовых растений, то некоторые аминокислоты там в избытке, а содержание других ниже уровня идеального белка. При оценке полноценности аминокислотного состава за

единицу обычно принимается *белок мяса, рыбы и птицы*. Например, *соевый белок* очень близок к нему, но в нём не хватает метионина и цистеина. В случае других заменителей коэффициент идеальности только снижается (Рис. 15.2.). В белках *злаков* обычно не хватает лизина, который хорошо представлен в белках *бобовых растений*. Поэтому возникает комплементарность продуктов, дающая в сумме полноценную смесь (фасоль + кукуруза, соя + рис, соя + картофель).

Продукт питания	Показатель полноценности по незаменимым аминокислотам	Лимитирующая аминокислота
Молоко	1,0	
Тунец	1,0	
Говядина	1,0	
Соевый белок	0,98	Метионин + Цистеин
Нут	0,74	Метионин + Цистеин
Тофу	0,56	Метионин + Цистеин
Рис	0,61	Лизин
Миндаль	0,39	Лизин
Желатин	0,02	Триптофан

Рисунок 15.2. Полноценность белка

Понятие «идеальный белок» зависит от конкретного функционирования организма. На таблице мы видим потребности человека в аминокислотах, в зависимости от возраста (Рис. 15.3.). Оказывается, что в первый год жизни они очень высоки (до 50% белков должны быть незаменимыми аминокислотами). Со временем потребность в незаменимых аминокислотах падает. К сожалению, на Земле не все регионы в равной мере получают достаточный уровень незаменимых аминокислот. В частности, проблема голода остро стоит для нескольких африканских стран.

В организме человека белок сначала попадает в желудок, где возникает **кислая среда** (рН падает до 1,5-2,5 за счёт выделения соляной кислоты стенками кишечника). Кроме того, в желудочном соке содержится 7 изоформ **пепсинов** (белки, разрезающие попавшие в желудок молекулы). После первичной обработки пищевая масса поступает в *двенадцатиперстную кишку*, куда открывается проток **поджелудочной железы**. Она выделяет много бикарбоната, что способствует повышению рН до 6. Следующая группа ферментов (*трипсины, химотрипсины, карбоксипептидазы*) настроена на слабокислые условия среды. Трипсины атакуют молекулы изнутри, а карбоксипептидазы отгрызают от белка аминокислоты с карбоксильного конца. Кроме того, **стенка кишечника** выделяет *аминопептидазы*, атакующие N-конец белка. Далее всасывание аминокислот происходит в тонком кишечнике, ведь именно там клетки снабжены специальными переносчиками. В **толстом кишечнике** этот процесс уже сильно затруднён, поскольку

свойства стенок у него другие. Но зато там очень **активная микрофлора**, которая перерабатывает то, что не усвоилось на предыдущих стадиях.

Аминокислота	до 1 года	1 – 3 года	Взрослые
Лизин	69 мг/г	51 мг/г	47 мг/г
Метионин+цистин	38 мг/г	25 мг/г	23 мг/г
Изолейцин	57 мг/г	25 мг/г	23 мг/г
Лейцин	101 мг/г	55 мг/г	52 мг/г
Треонин	47 мг/г	27 мг/г	24 мг/г
Фенилаланин+тирозин	87 мг/г	47 мг/г	41 мг/г
Триптофан	18 мг/г	7 мг/г	6 мг/г
Валин	56 мг/г	32 мг/г	29 мг/г
Гистидин	23 мг/г	18 мг/г	17 мг/г
Аргинин	!	–	–
Сумма незаменимых аминокислот	496 мг/г	287 мг/г	262 мг/г



Рисунок 15.3. Усвоение белков по возрасту

Оказывается, что *молоко, яйца и соевый белок* усваиваются отлично, и их принимают за единицу коэффициента усвояемости белков. Уже *говядина* имеет показатель 0,92. *Фасоль, горох, рис* и *пшеница* имеют коэффициенты ещё ниже (от 0,75 до 0,42). Надо сказать, что существует ряд факторов, снижающих усвоение белков. Во-первых, в них *отличается аминокислотный состав*. Кроме того, в растительных белках поступление ферментов затруднено наличием *клеточных стенок*. Также растения часто содержат *ингибиторы пищеварительных ферментов*, что тоже затрудняет переваривание. *Танины* неспецифично взаимодействуют с белками и ферментами, вызывая частичную денатурацию последних, тем самым нарушая их работу. Ещё есть вещества *лектины*, которые имеют углеводную часть и взаимодействуют со многими молекулами растительной пищи. Наконец, *алкалоиды* – вещества, влияющие на секрецию, также нарушают процесс переваривания.

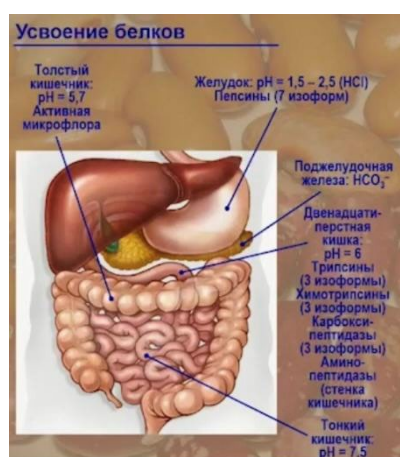


Рисунок 15.4. Переваривание белков

Семейство бобовых

Бобовые – это уникальное семейство в том плане, что именно они вступают в симбиоз с ризобиями. Для них характерны определённые морфологические черты. Сам бобовый цветок устроен стандартным образом. Имеются отдельные *лепестки*, *два весла*, *лодочка* (из двух сложенных лепестков), *чашечка* (из 5 чашелистиков), *завязь* (из одного плодолистика) и *тычинки*. Строение цветка бобовых весьма специфично, поскольку нацелено на взаимодействие с опылителями. Большинство бобовых используют лодочку и вёсла для создания посадочной площадки для насекомых.



Рисунок 15.5. Строение цветка бобовых

На нижней части цветка часто можно разглядеть яркое пятно, а «парус» служит исключительно для привлечения (Рис. 15.6.). Однако, в тропиках бобовые могут поступать и иначе, организуя посадочную площадку из паруса, по которому ползёт насекомое, а сверху нависают тычинки и пестик для опыления.



Рисунок 15.6. Цветки бобовых растений

Как следует из названия, плодом бобовых является **боб**. Здесь следует дать несколько определений. Боб – *сухой многосемянный плод, развивающийся из мономерного гинецея и вскрывающийся двумя швами (брюшным и спинным)*. Но боб можно трактовать и более широко: боб – *плод растений из порядка бобовых* (куда относятся семейства мимозовых, цезальпиниевых и бобовых). Интересно, что бобы не всегда имеют такое строение, как у *фасоли*. Например, боб *люцерны* открывается только по одному из швов. А у *копеечника* бобы похожи на чётки, и, вместо того, чтобы открываться швами, они просто переламываются (Рис. 15.7.).

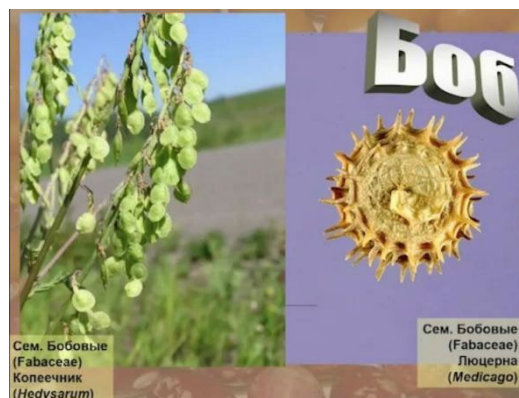


Рисунок 15.7. Разные способы раскрытия бобов

Однако бывают и бобы, которые совершенно не вскрываются. Классический пример – это *арахис*, у которого бобы находятся под землёй. А у *эспарцета* бобы в надземных бобах всего одно семя, и весь плод выполняет функцию распространения. По краю невскрывающихся бобов часто присутствует *плёночная кайма*, которая придаёт парусность (например, у *птерокарпуса индийского*). Крыло может иметь разную форму, в частности, имитировать «крылатку» клёна (Рис. 15.9.).

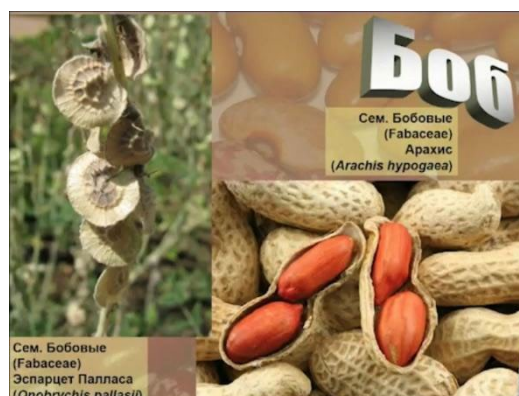


Рисунок 15.8. Невскрывающиеся бобы



Рисунок 15.9. «Крыло» по краю нескрывающегося боба

Некоторые бобы вскрываются очень странным образом. Например, когда их топчут животные, семена, благодаря липким секретам, *приклеиваются* к копытам, что позволяет им переноситься на некоторые расстояния. Кроме того, животное в ряде случаев может попытаться *съесть сладкие семена*, которые не перевариваются. На примере *тамаринда индийского* можно понять, что боб имеет довольно сложную анатомическую структуру (Рис. 15.10.). У бобовых можно выделить до 5 слоёв: экзокарп, деревянистая оболочка плода, волокнистый слой, мякоть и эндокарп.

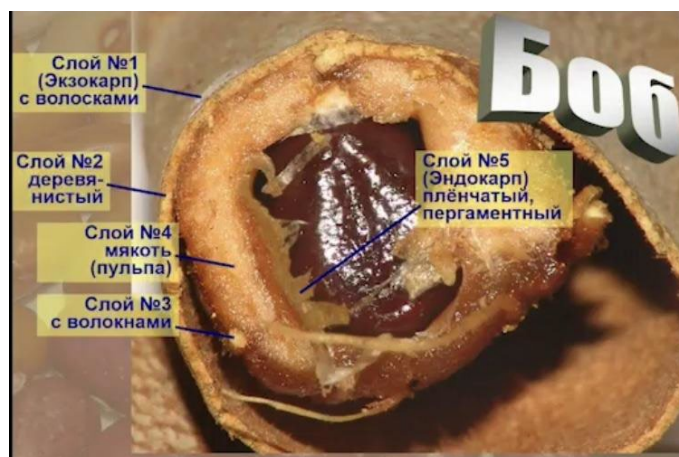


Рисунок 15.10. Анатомическая структура боба

У других цезальпиниевых, в частности, у *гледичии*, сходный механизм распространения: плоды опадают, раздавливаются, и семена прилипают к лапам и копытам животных. Но бывают бобы с сочными стенками, которые сохраняются вплоть до созревания. Примером выступает *софора японская*. А у *кордилии африканской* семя заключено в утолщенную сочную часть, которая даже является съедобной (Рис. 15.11.).



Рисунок 15.11. Съедобные сочные бобы

Иногда бобы также могут иметь *дополнительные приспособления* для перемещения. Например, у *сварции блестящей* наличествует длинный фуникулус семени, заканчивающийся мощным ариллусом, который также используется для перемещения. Известны случаи, когда из одного цветка развивается сразу *несколько бобов*. Так у *архидендрона* в цветке есть две части геницея, каждая из которых даёт свой плод. Ну а у *термопсиса турецкого* из одного цветка может развиваться и до 5 бобов.

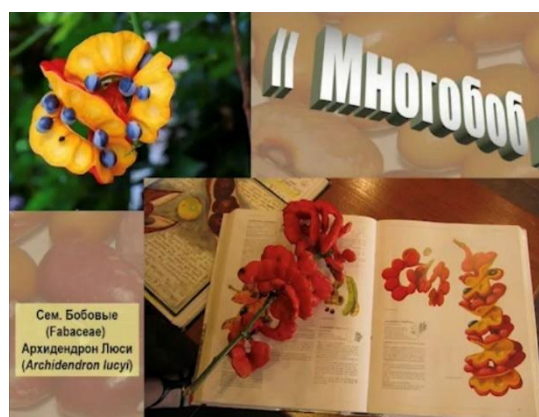


Рисунок 15.12. «Многобоб»

Типовым родом семейства бобовых является **типовой род бобы**. Самыми известными являются **бобы овощные**, которые в диком состоянии неизвестны. Но тем не менее, их часто находят в окаменелом состоянии, и находки эти датируются примерно 14 тысячами лет. Предположительно 8-6 тысяч лет назад они стали активно культивироваться и распространяться по Средиземноморью и Центральной Азии. Особенно бобы понравились в Китае, где образовался центр вторичного многообразия бобовых. Среди морфологических особенностей овощных бобов можно отметить *непарноперистые листья, заканчивающиеся усиками, цветки белого цвета с тёмным пятном и прямостоячий стебель*.



Рисунок 15.13. Бобы овощные

Селекция шла двумя путями: в Средиземноморье в основном пытались получить более крупные бобы (крупносеменные формы – *Vicia faba* subsp. *major*), а в Азии – маленькие бобы (*Vicia faba* subsp. *minor*). Промежуточной формой выступают кормовые бобы *среднего размера*. Бобы ценятся тем, что могут проявить относительную **холодостойкость** (им не страшны кратковременные заморозки до -10 градусов), за счёт чего они попали в довольно северные регионы. Также расширяет возможности для выращивания бобов их **способность произрастать на слабосолонцеватых почвах**. Самым близким к овощным бобам является *вика (горошек) нарбонский*. Это уже лиана с фиолетовыми цветками и мелкими семенами. Ареал обитания его охватывает широкую зону от побережья Атлантики, практически всю Европу и доходит до Казахстана и Гималаев.



Рисунок 15.14. Вика нарбонская

Для бобовых характерна очень разнообразная окраска семенной кожуры. В частности, в России довольно популярным является сорт *русские чёрные бобы* с крупными семенами, в то время как в Великобритании распространены *белые виндзорские бобы*. Существуют также бобы *пурпурной, красной* и другие специальные сорта. В мировом производстве бобов лидируют Китай, Эфиопия и Великобритания. Урожайность колеблется в пределах 20-40 центнеров с гектара (рекорд – 62 ц/га).

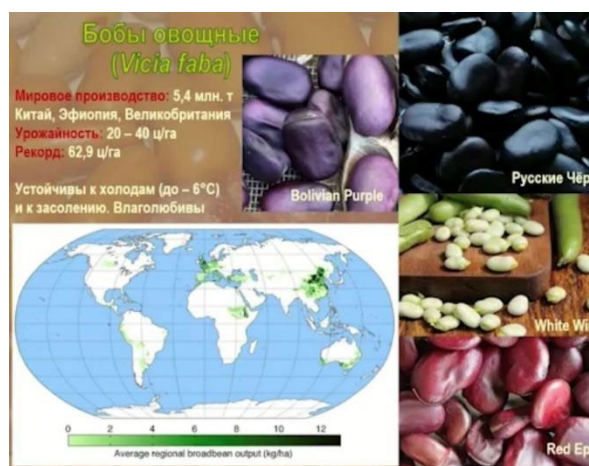


Рисунок 15.15. Разнообразие производимых бобов

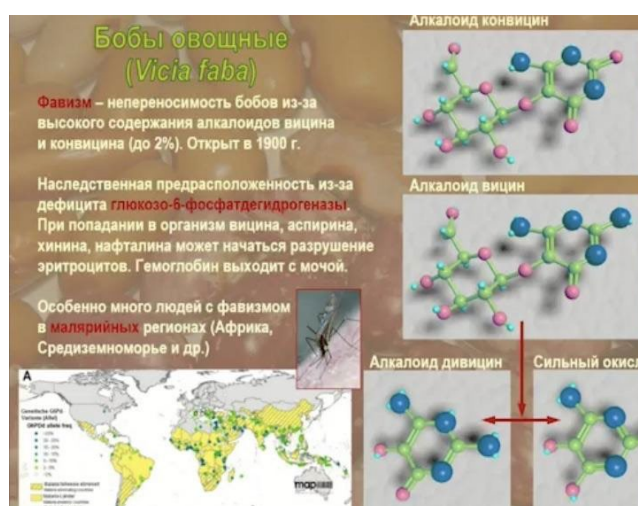
Бобы довольно типичны по своему **биохимическому составу** (Рис. 15.16.). Существенную долю в них составляют **углеводы** (58%), из которых заметная часть приходится на крахмал (25%). Содержание **белка** варьируется в пределах 20-30%. При этом большая часть бобовых содержит мало **жиров** (за исключением сои и арахиса, где доля липидов чуть выше). Из витаминов хорошо представлены **витамины группы В** (В2, В3, В6, В9). Из элементов минерального питания бобы содержат **железо, магний, марганец и фосфор**.

Бобы овощные (*Vicia faba*)
100 г овощных бобов

Углеводы	58,29 г
Пищевые волокна	25 г
Белки	26,12 г
Липиды (жиры)	1,53 г
Тиамин (В1)	0,55 мг (48%)
Рибофлавин (В2)	0,33 мг (28%)
Ниацин (В3)	2,83 мг (19%)
Пиридоксин (В6)	0,36 мг (28%)
Фолиевая к-та (В9)	423 мг (106%)
Железо	6,7 мг (52%)
Магний	192 мг (54%)
Марганец	1,62 мг (77%)
Фосфор	421 мг (60%)

Рисунок 15.16. Биохимический состав бобов

Бобы считались в какой-то мере мистическим растением. В Древности их приносили в дар богам. При этом к бобам относились с настороженностью в плане питания. К примеру, *Пифагор Самосский* никогда не ел бобов сам и не рекомендовал их употребление в пищу. Как ни парадоксально, по легенде умер он как раз из-за бобов. Во время преследования ему и его ученикам на пути попало бобовое поле. Пифагор отказался войти в него, в результате чего их настигли и убили. Однако, надо сказать, что связь бобов со смертью неслучайна, особенно для средиземноморского региона. Дело в том, что бобы содержат разнообразные вещества, в частности, *алкалоиды вицин* и *конвицин*, в достаточных количествах (до 2% от биомассы). В нашем организме от них отщепляется молекула глюкозы, и получается *алкалоид дивицин*, который попадает в кровь и у некоторых людей в определённых обстоятельствах может вызывать **фавизм** – наследственная непереносимость бобов (Рис. 15.17.). В связи с этим заболеванием происходит множественное разрушение эритроцитов, желтуха и другие тяжкие последствия. Фавизм был открыт в 1900 году. Оказалось, что у людей, страдающих фавизмом, очень низкая концентрация фермента **глюкозо-6-фосфатдегидрогеназы**. Соответственно, при попадании в организм *вицина*, *аспирина*, *хинина* и *нафталина* начинаются пагубные процессы, связанные с действием активных форм кислорода. Особенно много людей с фавизмом наблюдается в *малярийных* регионах (Африка, Средиземноморье и другие). Дефицит конкретного фермента позитивно отражается на частичной устойчивости к малярии: малярийный плазмодий хуже размножается, и его концентрация падает на 60%. При этом у нормального человека дивицин, содержащийся в бобовых, также способствует снижению риска заболевания малярией.



Поскольку растение является лианой, ей необходима опора для прорастания. Поэтому зачастую высевали *викоовсяную смесь*, которую убирали тоже вместе. Эта смесь также более полноценна по аминокислотному составу. Она считалась хорошей *кормовой базой*, а почва после неё *насыщалась азотом* (эффект сидерации почвы).



Рисунок 15.18. Вика посевная

Бобовые культуры

Бобовые культуры достаточно разнообразны. Для нашей страны одним из давних и широко распространённых видов является *горох*. Его родиной является Средиземноморье и Ближний Восток, где он может встречаться в диком состоянии. По-видимому, с позднего Неолита сначала использовали дикий горох, а затем начали его систематическое возделывание. Уже к 4800 году до нашей эры горох был известен в Древнем Египте, а к 2000-му году до нашей эры попал в Афганистан и Индию, откуда распространялся дальше по более холодным регионам. Оказалось, что горох является **холодостойкой культурой**, которая может переносить несильные заморозки (до -10 градусов), но при этом очень **требовательной к влаге** в период вегетации. При выращивании для опоры лиане вкапывали специальные прутья, а сбор бобов осуществляли вручную. В промышленности же стремятся выводить сорта, которые *пригодны для машинной уборки и не нуждаются в опоре*. Поэтому особенно ценится *низкорослость, штамбовость цветков и превращённость листочков в усики*. Что касается последнего признака, надо сказать, что тогда фотосинтез осуществляется за счёт прилистников, а обилие усиков позволяет растениям цепляться друг за друга (повышается устойчивость в пространстве).



Рисунок 15.19. Горох посевной

Есть несколько вариантов использования гороха. Один из них – *пелюшка (полевой горох)* с фиолетово-розоватыми цветками. У него более тёмная кожура, и он содержит больше антоцианов и тонинов. И хотя в старину его употребляли в пищу, в настоящее время он используется в основном на корм скоту. *Луцильный горох* используется в состоянии полной физиологической спелости (выращивание на зерно). Это округлые горошины, богатые крахмалом, из которых готовят каши и супы. Не менее популярно консервирование, для которых используют так называемые *мозговые сорта гороха*. Они содержат амилозу и при созревании сморщиваются. Наконец, группа особо нежных сортов (*горох-лопатка*) используется вместе со створками непосредственно в пищу.

Биохимический состав гороха очень схож с составом бобов. Но здесь мы также замечаем некоторое присутствие *витамина С* и *К (филлохинона)*. Выращивание зелёного гороха сосредоточено в основном в Китае и Индии, которые обеспечивают $\frac{3}{4}$ мировых поставок гороха. В нашей стране же более популярен луцильный горох.

По виду на горох очень похож *нут* (Рис. 15.20.), который называют бараньим горохом (семя напоминает череп барана). На территории Турции и Палестины имеются археологические находки, датируемые 7000 лет до нашей эры, которые свидетельствуют об использовании нута в пищу. Эта культура гораздо *требовательнее гороха* и не выдерживает заморозков, но зато *не требует опоры* (пряморастающее растение с парноперистыми листьями). Индия выращивает 73% от мирового урожая нута. Этот плод активно используется народами Центральной и Средней Азии, Турции, Средиземноморья, Палестины. Его разваривают, получают каши или пасту-хумус. Кроме того, варёный нут могут прожаривать или находить ему иное применение, добавляя в плов и другие блюда. С родом *Cicer* связано прозвище *Марка Туллия Цицерона*, предки которого имели носы, похожие на боб нута.



Рисунок 15.20. Нут культурный

Чечевица культурная – это тоже культура, которая распространена исходно в Месопотамии и Палестине. Её латинское название *Lens* отсылает к линзе, поскольку семена чечевицы похожи на кусочки стекла. Будучи теплолюбивым растением, в дальнейшем она стала проникать в иные тёплые регионы. Предковая форма выделяется как отдельный подвид, который стал широко известен уже к 6 тысячелетию до нашей эры. Надо сказать, что чечевица сильно отличается по размеру семян. *Крупносемянные формы* предпочитают в Европе и Средиземноморье, а *мелкосемянные* формы – в Средней Азии и Индии. Основной урожай производится в Канаде (45%) и Индии (18%), хотя мировой урожай её не столь велик. Из неё варят чечевичную похлёбку, что упоминается даже в Библии, в связи с правом первородства.



Рисунок 15.21. Чечевица культурная

Род **фасоль** происходит из Центральной Америки (и район Анд), где обитает довольно много разных видов фасоли (около 70 видов), из которых лишь 5 введены в

культуру. Большое экономическое значение имеют, пожалуй, только *фасоль обыкновенная* и *фасоль лима*. Они исходно обитали на территории Мексики, и в дальнейшем они пересекли Панамский перешеек, попав в Анды. Предполагают, что эти два вида были независимо окультурены. Остальные виды фасоли имеют более локальное значение. *Ярко красная фасоль* характерна для более тёплых регионов Америки, а *фасоль остролистная* относится к самым скороспелым формам севера Мексики.

Фасоль обыкновенная – самый распространённый вид, к которому человечество уже привыкло. Но нужно сказать, что зрелые семена её содержат **фитогемагглютинин** – вещество, связывающееся с эритроцитами (может образовывать сгустки, которые способствуют образованию тромбов). Поэтому следует *отваривать в кипящей воде* бобы фасоли не менее 10 минут, после чего происходит *денатурация токсина*. Кроме того, фасоль, как и многие бобовые, содержит **фитиновую кислоту**, которая нарушает усвоение кальция, железа и цинка. Также в составе некоторых сортов (с тёмноокрашенной кожурой) присутствуют **танины**. Есть в составе и **ингибиторы** трипсина и амилазы. Поэтому в народной медицине фасоль используют для *снижения уровня сахара при диабете*. В Мезо-Америке бытует так называемая «культура трёх сестер»: **кукурузы** (опорное растение), **фасоли** (лиана, находящая прибежище на кукурузе и дополняющая белковый состав) и **тыквы** (источник многих витаминов). Это совмещение культур позволяло древним индейцам получать полноценное питание с одного участка посева.



Рисунок 15.22. Фасоль

Мировой урожай фасоли распределяется необычно. Так большая её часть выращивается в Мьянме, а остальная – в Индии и Бразилии. Но это не значит, что фасоль не производится более локально местным населением других стран. Кроме того, так называемая «**стручковая фасоль**» (фактически это неспелые бобы с недозрелыми семенами) поставляется на мировой рынок Китаем (79% урожая). **Фасоль лима**

отличается от обыкновенной тем, что её бобы имеют месяцевидную изогнутую форму (Рис. 15.23.). Лима – это столица Перу, и во время колониального периода фасоль там собиралась Испанией в больших количествах. У фасоли лима *более длинные соцветия и более плоские семена*. Окраска бобов может быть самой разнообразной, от пёстрой до однотонной тёмной и светлой.



Рисунок 15.23. Фасоль лима

Фасоль огненно-красная отличается от других видов прежде всего тем, что это *многолетнее растение*. Здесь у растения развивается утолщенный богатый крахмалом *корень*. Клубень этот также имеет пищевое значение. Кроме того, эта фасоль прорастает очень необычным способом (в отличие от иных форм фасоли): она *не вытаскивает семядоли на поверхность* земли. Семена её тоже легко отличимые по пурпурно-фиолетовой окраске. Интересно, что в большинстве северных стран к этой фасоли относятся как к декоративному растению.



Рисунок 15.24. Фасоль огненно-красная

Наконец, *фасоль остролистная* (или *тепарри*) распространена в южных штатах США и районах, прилегающих к пустыне. Этот вид отличается повышенной *жаростойкостью* и *устойчивостью к засухе*. Вода необходима только на ранних стадиях развития, после чего растение выращивает достаточно глубокую корневую систему и может само сопротивляться засухе. Правда расплатой за эти свойства является то, что у растения довольно *мелкие семена* и *низкая урожайность*.



Рисунок 15.25. Фасоль остролистная

Само слово фасоль на самом деле греческое и употребляется в древнегреческих трактатах. Ботаники долгое время делили фасоль на относящуюся к *Новому Свету* или к *Старому Свету*. К последней относили целый ряд видов, которые при более внимательном анализе оказались *слишком далеки от американских*. Поэтому позже они были выделены в отдельный *род Vigna*, в который входит множество бобовых, имеющих локальное значение. Так вигна лучистая имеет название *маш*, происходит из Восточной Индии и Бирмы и активно использовалась уже за 1,5 тысячи лет до нашей эры. В дальнейшем культура маша распространилась в Китай и другие страны тропической и субтропической зоны (*теплолюбивое растение*). Из-за короткого периода вегетации маш можно использовать в качестве *промежуточной культуры* между урожаями основной культуры (например, после уборки риса). Здесь играет значимую роль особенность биохимического состава – *накопление амилозы (59-65%)*. Поэтому в Китае это растение выращивают в основном с целью приготовления фунчозы. Кроме того, при отделении амилозы можно отдельно использовать белок маша. В Средней Азии и Индии эта культура задействуется для приготовления каш и супов. Однако, популярно и проращивание маша, которое буквально в течение недели даёт довольно крупные проростки. Они отличаются по биохимическому составу: в них падает содержание витаминов группы В (особенно фолиевой кислоты), но зато в 3 раза *повышается содержание витаминов С и К*.



Рисунок 15.26. Маш

Очень похожа на маш культуры *адзуки*. Она была окультурена в Китае, Корее и Японии более 5000 лет назад, откуда распространилась дальше на сопредельные страны – в Бутан, Непал и так далее. Письменные упоминания об адзуки датируются 8 веком. Самое старое изображение вместе с иероглифом обозначает маленькие красные бобы. Культура адзуки является традиционной для Японии, и японцы применяют её примерно так же, как и маш: отваривают, применяют проростки, добавляют в выпечку. При этом адзуки – это *более холодостойкая культура*, чем маш, что делает её пригодной для выращивания в более северных регионах.



Рисунок 15.27. Адзуки

Коровий горох – это самое растение, которое в Древности греки по-видимому и называли фасолью. Несмотря на то, что эта культура подверглась сравнительно меньшей доместикиции, она *крайне важна для многих стран Африки*, в которых имеет место дефицит белковой пищи. Нигерия и Нигер дают более 60% урожая коровьего гороха, который потребляется в основном в пределах африканского региона. Урожайность

растения в целом низкая – 1-5 центнеров с гектара, но его можно выращивать в очень экстремальных условиях, например, в *пустынной местности*, в *бедной почве* и при *засушливом климате*. Стоит сказать, что в Африке довольно много насекомых, личинки которых способны питаться бобами гороха. Поэтому одна из проблем – защита урожая от вредителей.



Рисунок 15.28. Коровий горох

Пожалуй, одной из самых важных в мировом урожае культур является **соя культурная**. Растение встречается только в культуре, куда она была введена порядка 9000 лет назад. Для того, чтобы украсить керамику, часто прикладывали семена сои. По этим отпечаткам можно установить, что в Японии соя была распространена уже 7000-5000 лет назад. По-видимому, существуют два независимых центра введения в культуру. Во-первых, это Корея и Япония. Однако есть также археологические находки в долине Хуанхэ, которые датируются 5000-3000 лет назад. Из этих двух очагов соя распространилась по остальным регионам возделывания.

У сои культурной есть очень близкие дикие предки, которые являются *сорно-полевыми растениями*. Одна из них – это *соя уссурийская*, представляющая собой мелкосемянную лиану с густоопушёнными бобами. Культурная соя впоследствии получила ряд других признаков. Во-первых, она *стала кустистым растением*, не требующим опоры. Во-вторых, её *семена стали гораздо более крупными*, чем у диких сородичей. А также соя *изменила реакцию на длину дня* (растение короткого дня).

В настоящий момент соя является основным *кормовым растением*, поскольку аминокислотный состав сои очень близок к идеальному белку (98%). Сою дополняют различными другими растительными белками, получая *эффективные комбикорма* для различных хозяйственных животных. В производстве сои лидируют Бразилия, США и Аргентина, которые экспортируют большую долю продукции в другие страны для

производства кормов. В Европе соя не нашла достаточно тёплых условий, а в России она культивируется в основном на Дальнем Востоке. Китай же производит сою в большей мере для своих нужд по обеспечению питания человека.



Рисунок 15.29. Соя культурная

Семена сои содержат хорошее количество растительного масла. Один из вариантов использования сои – растирание семян с приготовлением водной эмульсии (*соевого молока*). Далее с молоком можно делать разные вещи. С одной стороны, *соевый фарш* (выжимки от производства соевого молока), который используется для запекания и вегетарианских заменителей мяса. Также соевое молоко можно *створожить*, добавив определённые соли. Таким образом, получается **сыр тофу**, находящий обширное применение в Китае и Японии. После выпадения осадка сыра образуется *соевая сыворотка*, богатая сахарами. Её затем перерабатывают на какие-то алкогольные напитки. Наконец, соевое молоко можно кипятить, в ходе чего образуются *соевые сливки*. Их собирают и формуют определённым образом, получая салатный наполнитель в виде «спаржи» **Фучжу**, богатой белком и растительным жиром.



Рисунок 15.30. Переработка соевых семян

Соя, как и маш, находит применение в виде *проростков*. Они являются традиционным продуктом для азиатских стран. Кроме того, из сои делают знаменитый **соевый соус**. Исходно он был не совсем соевым, но рыбным. При засолке рыбы образовывался рассол, который затем перебразивали. Со временем продукт эволюционировал, и в него стали добавлять растительные компоненты. Наконец, с распространением *буддизма* повсеместным стал отказ от животной пищи, и активизировалось производство чисто *растительного соевого соуса*. Для его получения семена сои смешивают с *прожаренной пшеницей*, которая даёт характерный коричневатый оттенок (в результате карамелизации сахаров). Смесь замачивают и засевают культурой *аспергилла рисового* (закваски). Кроме того, там поселяются дрожжи и бактерии, которые способствуют брожению. К полученной смеси добавляется *соль*, способствующая отдаче жидкости. Где-то через неделю жидкость отжимают, пастеризуют и разливают в качестве соуса (который может содержать до 10% аминокислот и разнообразные сахара).



Рисунок 15.31. Получение соевого соуса

В Японии в 15 веке обосновались *португальцы*, которые уже с 16 века поставляли в Европу партии соевого соуса. Со временем спрос и потребность в соевом соусе только возрастали, и традиционный способ приготовления уже не мог быть выгодным из-за трудоёмкости и дороговизны. Поэтому *семена сои стали замачивать в соляной кислоте*, гидролизуя белок так, чтобы появилась *смесь аминокислот*, добавляя при этом *карамель* для густоты и вкуса. Соляную кислоту стали гасить с помощью *соды*, с определённой долей *стабилизаторов*. Такой соус ценится гораздо меньше, и можно сказать, что он является скорее *заменителем настоящего продукта*. В целом можно сказать, что ценность соевого соуса измеряется долей содержания аминокислот.

Соя в виде *муки* может добавлять *дополнительный белок* к фаршу, колбасным и молочным изделиям, а также *обогащать белком выпечку*. Соя также используется в *кондитерской промышленности*. Начало этому было положено в СССР, где в 1958 году РотФронт начал производить **соевые батончики**. Соответственно, соя выполняла роль частичного заменителя какао-бобов для производства шоколада.



Рисунок 15.32. Соя в качестве добавочного белка

Сравнительно скромное значение имеет такое растение, как **лобия**. В основном оно ценится в тропических странах как *овощное растение*. В пищу идут незрелые плоские бобы. Лобия также имеет *декоративную функцию* из-за своих пурпурных листьев. Урожайность её достаточно невелика. И если дикую лобию можно найти на африканском континенте, то археологические раскопки обнаруживают остатки её в Индии 2000 лет до нашей эры. Предполагают, что ещё в доисторическую эпоху человек перенёс семена лобии при расселении из Африки в Индию. Там состоялось её *одомашнивание*, и из центра *вторичного разнообразия* лобия пошла по разным иным регионам. Тем не менее, в Эфиопии, как центре *первичного разнообразия*, встречается *двусемянная форма лобии* (а не четырёхсемянная). И, кстати, эфиопские и индийские сорта плохо скрещиваются друг с другом.

Далее из Индии эта культура распространилась по тропическим странам в качестве *овощной*, и по США – в качестве *декоративной*. В Австралии пошли по другому пути и стали использовать лобию как *кормовое растение*. В принципе, находят применение также и семена, но это зависит от степени окультуренности конкретных сортов. У диких и части культурных сортов семена содержат большое количество *гликозидов, ингибиторов и танинов*. Поэтому семена сначала *вымачивают*, а затем *отваривают* с несколькими сменами воды.



Рисунок 15.33. Лобия

Голубиный горох – это растение с некоторой загадкой происхождения. Следы его обнаруживаются и в Индии, и в Африке. Некоторые современные исследования показывают, что индийские предки ближе к голубиному гороху. В культуре это растение присутствует уже с 5000 до нашей эры, и начало распространяться из Индии по другим странам. Оно пригодно для выращивания в *аридной зоне* (с низким увлажнением). Урожайность голубиного гороха является не слишком обильной и составляет 7,5 центнеров с гектара. В севообороте эта культура занимает промежуточное положение между урожаями сорго. Голубиный горох, в отличие от всех предыдущих растений, является *кустарником*. Правда в культуре его выращивают преимущественно как *однолетнее растение* (в диком виде является многолетним). Растение находит самое разное применение и различные наименования. На Барбадосе его применяют в качестве *корма для голубей*. Хотя в странах Латинской Америки его называют в соответствии с местом, откуда оно было привезено (например, *гвинейским горохом* или *африканским горохом*).



Рисунок 15.34. Голубиный горох

Кормовые культуры и сидераты

Мы уже упоминали, что бобовые растения могут использоваться в том числе как **корм** и **источник обогащения почвы азотом**. И нужно сказать, что действительно бобовые и их способность сдобривать почву азотом влияет на многие другие культуры. В частности, если посмотреть на Западную Европу и урожай пшеницы, то окажется, что вплоть до Нового Времени в течение всех Средних веков *пшеница давала довольно низкий урожай* (около 7 ц/га). При этом использовалась так называемая **трёхпольная система земледелия**: одно поле с *яровой пшеницей*, другое – с *озимой пшеницей*, и третье – *под паром*. Затем поля меняются при засеивании.

Однако в графстве Норфолк был придуман так называемый **норфолкский севооборот**, который заключался в том, что между посевами озимых и яровых вклинивался *клевер* или *люцерна* (важная кормовая культура). Но при таком посеве возникла другая проблема: пар решал задачу не только восстановления плодородия, но и очистки поля от сорняков. Поэтому нужен был *дополнительный год под посадку пропашных культур* (например, *турнепса*, который был кормовым растением). Таким образом, получалось четыре засеянных поля, с которых удавалось собирать уже 14 ц/га пшеницы. Если в период Средних веков гектар кормил одного человека, то после введения норфолкского севооборота, гектар смог прокормить уже двоих людей. Это создало предпосылку роста городов.

Посевы клевера и люцерны стали пропагандировать. *Иоганн К. Шуберт* активно продвигал эти культуры в Германии и Австрии. В 1784 году ему даже присвоили дворянское звание «барона клеверного поля» Русское экономическое общество также начало активно популяризировать клевер, но крестьянство активно держалось старой системы земледелия. И только *в период создания колхозов* новая схема севооборота начала внедряться в хозяйство.

Дальнейший рост урожайности связан с доступностью **минеральных удобрений**. Они позволили поднять урожай пшеницы до 40 центнеров с гектара. Достижения современной науки по *внедрению новых сортов и средств защиты растений* – «**зелёная революция**» – подняла урожайность уже до 60 центнеров с гектара (рекорд – 156 ц/га). Ближе к концу курса мы поговорим о растениях ГМО и дальнейших перспективах в этой области. В России, по данным Росстата, средняя урожайность колеблется в пределах 20-25 ц/га (хотя в отдельных регионах она приближается к 50-60 ц/га). Для сравнения можно сказать, что в Казахстане этот показатель находится на уровне 13-15 ц/га. Так или иначе, надо отметить, что бобовые растения помогли людям переселиться в города и по сей день занимают важное место в мировой экономике.



Рисунок 15.35. График урожайности пшеницы в Западной Европе по времени

Пожалуй, царицей кормовых культур можно назвать **люцерну**. Её окультурили на территории Персии, и по Древнему миру она распространилась в период *греко-персидских войн*. Греки по достоинству оценили люцерну в 490 году до нашей эры. В Древнем Риме уже имеются подробные её описания, свидетельствующие о том, что «четверть гектара может прокормить в течение года 3 лошадей». Кроме того, как оказалось, люцерну *можно собирать несколько раз в год*. Урожайность её достаточно велика и составляет 15-35 центнеров с гектара. Помимо этого, люцерна – это довольно приличный *медонос*, и пчёлы могут собирать от 20 до 100 килограмм с гектара люцерновых насаждений. При этом люцерна *легко дичает* и *гибридизируется* с люцерной серповидной. В наше время существует *генно-модифицированная* люцерна, *устойчивая к глифосату*. Само название растения произошло от названия Мидии (лат. – Medicago). А слово «люцерна» означает «*свелящаяся*». И действительно, бобы люцерны имеют чёрно-блестящий окрас.



Рисунок 15.36. Люцерна посевная

В роду *клевера* насчитывается от 200 до 300 видов. Его латинское название – *Trifolium*, что в переводе означает «*трилистник*». Род достаточно распространён в Евразии, Африке и Америке, в качестве *однолетника* и *многолетника*, а 16 видов клевера выращиваются в качестве *кормовой базы*. Один из них – *клевер луговой*, который с 4 века стараются выращивать в культуре. Урожайность его уступает люцерне, но является приличной (4,5-10 ц/га – сено), и собирать клевер можно 1-2 раза за сезон. Для производства семян *клевер нуждается в опылении*. Британцы часто шутили, что чем больше старых дев в Британии, тем больше урожай клевера (старые девы содержат кошек, которые поедают мышей, которые разоряют гнёзда шмелей, которые опыляют клеверные поля). Круг можно замкнуть, если сказать, что чем больше клевера вырастет на полях, тем больше коровы дадут молока, и тем больше кошек смогут содержать старые девы. Кроме того, клевер находит применение в качестве *лекарственно-пищевого растения*, например, его цветки используются в *чаях, салатах* и *выпечке*. Лекарственные свойства клевера отчасти обусловлены содержанием *фитоэстрогенов*.

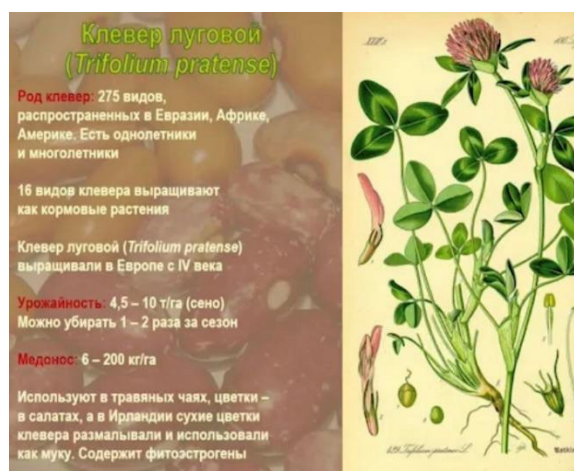


Рисунок 15.37. Клевер луговой

Не менее популярен в культуре *клевер ползучий* – *низкорослый* вид, имеющий *распростёртые побеги* и часто уходящий из культуры. В настоящее время создаётся много культурных *декоративных форм* для заполнения участков земли. В культуре также распространён *клевер гибридный* (так его назвал *К. Линней*, когда подметил, что он является промежуточным по цвету). В более южных регионах также выращивают *клевер мясо-красный* и *клевер александрийский*.

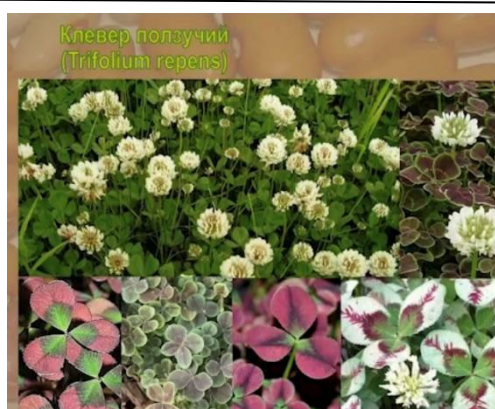


Рисунок 15.38. Клевер ползучий



Рисунок 15.39. Другие разновидности клевера

Донник относится к числу идеальных медоносных растений, и пчёлы могут собирать до 600 килограмм с гектара донникового мёда. Но кроме того он используется как *кормовое растение* (до 60 ц/га – сено). Донник распространён в Сибири, Европе и на Ближнем Востоке. Животные предпочитают *донник белый*, а донник лекарственный кажется им более горьким из-за более высокого содержания *кумаринов* и *фенольных соединений* (иногда траву донника используют для экстракции кумарина).



Рисунок 15.40. Донник

Из *кормовых растений* можно также отметить **чину посевную**, которая выращивается достаточно широко, хотя исходно это растение принадлежит Средиземноморью. По-видимому, изначально человек собирал семена на стоянках, начиная с эпохи мезолита. Однако, в дальнейшем чина стала культивироваться в качестве второстепенного *пищевого* и *кормового растения* (причём на корм лучше использовать *зелень*, поскольку свежие семена содержат *алкалоид арбутин* и *аллантоин*). Тем не менее, стоит сказать, что чина имеет высокую продуктивность по семенам (до 46 ц/га), и в *эпоху голода* страны Средиземноморья переходили на *каши* из чины посевной. Во время *нашествия Наполеона* испанцы были вынуждены питаться чинной, в связи с чем была выявлена вспышка **латиризма**. Но нужно отметить, что в кухнях ряда стран по-прежнему присутствуют блюда из чины.



Рисунок 15.41. Чина посевная

Сравнительно зимостойкая и засухоустойчивая многолетняя культура – это **эспарцет**. Он даёт не так много сена с гектара, но зато его можно выращивать в южных регионах без полива. Соответственно, род насчитывает около 150 видов, которые распространены по Европе, Северной Африке, Малой и Центральной Азии. В культуре присутствует преимущественно два вида – *эспарцет виколистный* и *эспарцет песчаный*. Кроме *кормового значения* эспарцет также играет *медоносную роль*. Нужно сказать, что если на пастбище присутствует эспарцет, то животные стараются выбирать именно его. Именно из-за этого он получил название *Onobrychis* («жадно поедаемый ослом»). Кроме всего прочего, эспарцет содержит много конденсированных *танинов*, что придаёт ему *терпкий горьковатый вкус*. В частности, танины действуют на нематод, обитающих в кишечнике и разных отделах желудка у жвачных животных (*глистогонное средство*), и обладают *антибактериальным свойством, снижающим активность* микрофлоры и *газообразование* у животных.



Рисунок 15.42. Эспарцет

Название **люпин** происходит от lupus (от лат. – волк). Растение содержит вещества (алкалоид люпинин, цианогенные гликозиды и другие), которые делают его *непригодным к употреблению в пищу*. Род является достаточно обширным и содержит по разным оценкам от 100 до 200 видов, которые распространены в Европе и Северной Африке и Америке. Примечательно, однако, что люпин – *лидер в содержании белка* (до 50%), причём изолированный люпиновый белок оказывается по ряду критериев лучше соевого. Поэтому на люпин обратили внимание, выращивая в основном *однолетние и двулетние* формы из Старого Света: *люпин белый, люпин жёлтый и люпин узколистный*. Для того, чтобы съесть семена люпина, приходится тщательно их обрабатывать. В частности, существует описание процедуры *вымачивания их в морской воде* в течение недели. Тем не менее, в традиционных кухнях семена люпина используются достаточно активно. Была поставлена задача получить *сладкий люпин*, в котором содержание алкалоидов будет низким. В 1930-х годах в Германии создали **жёлтый люпин**, который получил распространение в качестве *кормового растения и сидерата*. Но в дальнейшем оказалось, что низкоалкалоидные формы слабоустойчивы к заболеваниям и вредителям. Поэтому в 70-е годы в Австралии был получен **узколистный люпин**, но самый большой прогресс был достигнут в 1997 году, когда удалось сделать люпин устойчивым к заболеваниям и вредителям. Особенно заинтересована в производстве люпина Германия, которая не может производить сою.

Нужно сказать, что существует также **люпин многолистный** – *многолетнее растение*, в отличие от предыдущих форм люпина. У него *не получено сладких сортов*, и оно достаточно *быстро засеивается и расселяется* по территории (имеет *инвазивный характер*). Его считают декоративным растением, отличающимся яркими окрасками.



Рисунок 15.43. Люпин

Наконец, ещё одно растение, которое находит применение и в виде семян, и в виде травы – это **пажитник греческий (фенугрек)**. Это растение активно *используется в кулинарии* и придаёт приятную орехово-грибную ноту блюдам благодаря содержанию вещества *сотолон*. Исходно пажитник культивировался на Ближнем Востоке и в пределах Средиземноморья. Точно также, как в случае с эспарцетом, он полюбился пастбищным животным. Поэтому для того, чтобы *сделать корм более привлекательным*, в Греции придумали специальный приём: сушили сено из пажитника и добавляли его к другим сортам сена для повышения поедаемости. Кроме того, свежие листья можно вполне использовать в качестве салата. Также описано выраженное *лекарственное свойство* растения *при кожных заболеваниях* и в качестве *ветрогонного* и *афродизиака*. Более современные исследования показывают, что пажитник полезен при некоторых формах *диабета*, при *атеросклерозе*, и может *снижать некоторые симптомы болезни Паркинсона*. Пажитник также находил применение в *религиозно-ритуальных целях*.

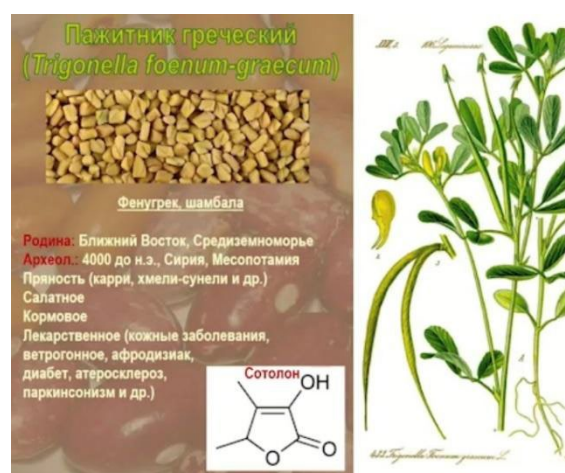


Рисунок 15.44. Пажитник греческий

Лекция 16. Метаболизм серы.

Разнообразие форм серы

Сегодня мы поговорим о **метаболизме серы**, который очень схож с метаболизмом азота. Правда нужно сказать, что сера нужна растениям куда меньше, чем азот. Тем не менее, **сера** – очень важное природное соединение, которое встречается в нескольких формах (Рис. 16.1.):

- Сульфат
- Сульфит
- Элементарная сера
- Сульфид

Основной формой, доступной для растений, является **сульфат**. Сульфит образуется из *диоксида серы* (растворения его в воде), который иногда бывает доступен из воздуха в виде *сернистого газа*. Достаточно много сульфита выделяется при *вулканической деятельности*, а также при *сжигании ископаемого топлива* (угля, торфа). **Элементарная сера** образует *залежи* (микробного, вулканического или осадочного типа), которые не доступны растениям. Наконец, **сульфид** (*сероводород*) образуется при *минерализации органических остатков* и является *токсичной* формой серы, хотя растения могут её использовать.

Форма серы	Формула	Степень окисления
Сульфат	SO_4^{2-}	+ 6
Сульфит	SO_3^{2-}	+ 4
Элементарная сера	S	0
Сульфид	$\text{H}_2\text{S}; \text{S}^{2-}$	- 2

Рисунок 16.1. Формы серы в природе

Если посмотреть, в каких соединениях встречается сера, то мы увидим, что *степень окисления -2* характерна для **аминокислот**. Серу содержит, в частности, **цистеин** (в *свободной SH-группе*). Сера также может образовывать *дисульфидные мостики* (комплексный остаток **цистина**). Также очень важен **метионин**, где сера играет несколько ролей: в частности, с метионина начинается *синтез белков*, поэтому недостаток серы ведёт к слабому синтезу. Бывает и *частично окисленная сера*, как, например, в **метионинсульфоксиде**.

Form of Sulfur	General Structure	Example	Structure
Thiols	RSH	ЦИСТЕИН (others- coenzyme A, reduced glutathione, protein thiols)	
Disulfide	RSSR	ЦИСТИН (others- oxidized glutathione, protein disulfides)	
Thioethers	R ₁ SR ₂	МЕТИОНИН (others- biotin, thiamine pyrophosphate)	
Sulfoxides	R ₁ SOR ₂	МЕТИОНИНСУЛЬФОКСИД (others- allicin the onion flavor compound)	

Рисунок 16.2. Разнообразие соединений серы в растениях

В соединениях сера также может быть *положительно заряжена* и играть роль *активатора групп*, которые к ней привязаны (как в **S-аденозилметионине** – Рис. 16.3.). Кроме того, мы видим, что часть соединений просто имеют *сульфатную группу в составе органических молекул*. Но бывают и очень сложные молекулы, типа **глюкозинолатов**, где сера представлена *дважды*: и в виде *сульфата*, и в виде *сульфида*. Наконец, могут быть **сульфолипиды** с остатками серы.

Methylsulfonium	$(\text{H}_3\text{C})\text{S}^+(\text{R})_2$	S-аденозилметионин (others- dimethylsulfoniopropionate, S-methylmethionine)	
Sulfate Esters	$\text{R}-\text{O}-\text{S}(=\text{O})_2-\text{O}$	холинсульфат (others- sulfated brassinosteroids)	
Sulfamates	$\text{R}-\text{N}-\text{O}-\text{S}(=\text{O})_2-\text{O}$	глюкозинолаты glucosinolate - flavor compound of Brassica	
Sulfonic Acids	$\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{S}(=\text{O})_2-\text{O}-\text{H}$	цистеиновая к-та cysteic acid (others- sulfoquinovosyl diacylglycerol)	

Рисунок 16.3. Разнообразие соединений серы

Сера бывает активатором многих химических реакций – служит *переносчиком определённых групп*. Например, в **коэнзиме А** цистеин находится в самом конце, а *SH-группа служит активатором различных ацильных остатков*. Связь между серой и углеродом оказывается *макроэргической*, что позволяет коэнзиму А быть носителем ацильных радикалов. В составе **тиамина** сера также играет *каталитическую роль*, участвуя в реакциях *карбоксилирования, декарбоксилирования* и других. Нужно сказать, что многие соединения серы, в частности, **биотин** и **метилметионин** оказываются для нас *витаминами* (мы не можем самостоятельно их синтезировать, а получаем с пищей), хотя растения могут весь метаболизм серы осуществлять самостоятельно.

Включение сульфата в метаболизм

Включение сульфата в метаболизм – довольно комплексный процесс, в котором участвует *цитозоль* и *хлоропласт*. Для того, чтобы попасть в цитозоль, сера должна *преодолеть* некий *заряд на мембране* (которая заряжена внутри клетки – отрицательно, а снаружи – положительно). Соответственно, *двухзаряженный сульфатанион* не очень хочет проходить внутрь. Поэтому для внесения его внутрь требуется *нейтрализовать этот заряд*, и сера переносится вместе с двумя протонами. Кроме того, переносится третий *дополнительный протон*, который создаёт силу, продвигающую сульфат против градиента концентрации. Сера попадает в цитозоль и не может восстанавливаться. Она включается в соединения, направленные на реакции **сульфатирования**. Всё восстановление берёт на себя *пластида*. Там сульфат должен сначала вовлечься в органическую форму, дальше – *восстановиться до сульфита* (при помощи *глутатиона*), а потом до **сульфида** (с помощью *ферредоксина*), который включается в состав *аминокислот*.



Рисунок 16.4. Включение сульфата в метаболизм

Незаменимая для человека аминокислота **цистеин** оказывается одним из самых распространённых серу содержащих соединений. Дальше цистеин включается в состав **глутатиона**, который оказывается основной транспортной и запасной формой серы. Самая первая реакция по вовлечению сульфата в органические соединения – это реакция с АТФ (Рис. 16.5.). При этом АТФ отдаёт пиррофосфатную группу, на место которой встаёт *сульфат*. Получается **аденозин-фосфосульфат**. Пиррофосфат в *цитозоле* находится в значительных концентрациях, и устанавливается равновесие в пользу исходных соединений. Если же процесс идёт в *пластиде*, то здесь работает активная **пиррофосфатаза**, выводящая пиррофосфат из реакции, и равновесие смещается в сторону органической формы серы.

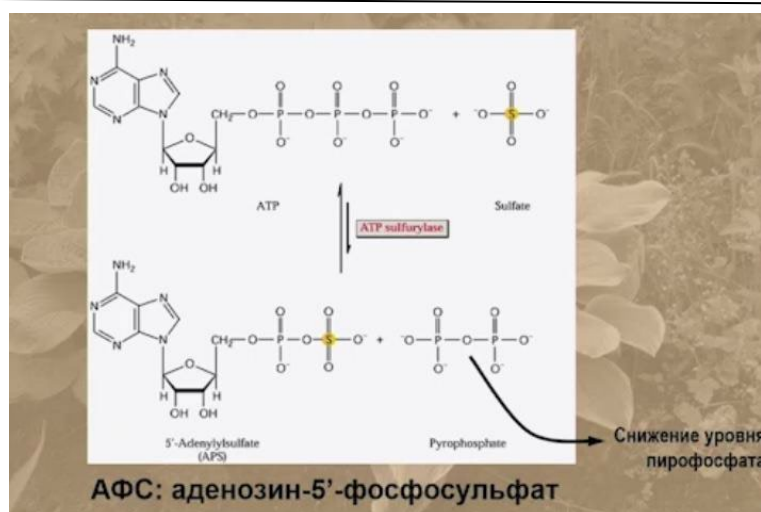


Рисунок 16.5. АТФ-сульфурилаза: пластидная и цитозольная изоформы

Нужно также сказать, что **реакции сульфатирования** иногда играют важную регуляторную роль. В пример можно привести вещество **тургорин**, призванный *изменить тургор* клеток. Это бывает важно для организации *сонного движения листьев*. Очень многие *растения* (в частности, мимозовые и бобовые) *складывают листья на ночь* (**циркадный ритм**). Таким образом на листе оказывается *неудобно сидеть вредителям*. С другой стороны, листья складываются так, что под растением всё хорошо видно: и *ночные хищники* – совы и летучие мыши – лучше ловят вредителей. Наконец, под крону проникает лунный свет. Для того, чтобы сложить листья, необходимо привлечь сразу несколько механизмов. Каждый лист снабжён **пульвинусом**, который опускает лист вниз. Дальше боковые придатки листа тоже должны опуститься, и этим управляют **вторичные пульвинусы**. Наконец, листочек снабжён и **третичным пульвинусом**, который складывает листочки вверх. Таким образом растение защищает себя от поедания ночью, а днём листья должны расправиться обратно.

Оказалось, что есть вещества – *производные галловой кислоты* – которые *сульфатируются* или *десульфатируются* в зависимости от времени суток. *Сульфатированная форма* способствует складыванию листа, а при откреплении серы, *десульфатированная форма* способствует открыванию листа. Есть **сульфотрансферазы**, работающие *в вечернее время* для сульфатирования, а также есть ферменты, осуществляющие обратную реакцию *в утренние часы*. Поскольку это вещество влияет на *тургор клеток пульвинуса*, то оно было названо **тургорином**. Нужно отметить, что эти реакции осуществляются также благодаря *внутренним часам растений*, поэтому складывание листьев может происходить даже в полной темноте.

В виде сульфата сера используется редко, и в такой форме её не очень много. Поэтому необходимо как-то ввести её в дальнейший метаболизм. Здесь работает **АФС-сульфотрансфераза**, которая осуществляет реакцию, где сера меняет степень окисления

в АФС до *сульфита*, а в глутатионе (-2) до *глутатиона* (-1). Соответственно, при этом высвобождается АМФ. Для того, чтобы осуществить реакцию, необходимо произвести несколько превращений. Сначала **сульфат** с АФС переходит на специфический **остаток цистеина** в трансферазном домене белка. Далее глутаредоксиновый домен связывается с **глутатионом**, который *окисляется*, и при этом электроны переходят на *сульфат*, высвобождая **сульфит**. Глутатион *восстанавливается* до SH-состояния, а **сульфит** *используется* в дальнейшем метаболизме. Нужно сказать, что в промышленных районах сера часто поступает через устья растений и может вовлекаться в метаболизм прямо со стадии сульфита. В Европе активно *борются с серным загрязнением*, и в какой-то момент оказалось, что сельскохозяйственным культурам *перестало хватать серы* (сернистый газ из воздушного бассейна). Поэтому пришлось специально добавлять сульфат для пополнения дефицита.



Рисунок 16.6. АФС-сульфотрансфераза (АФС-редуктаза)

Сульфитредуктаза (Рис. 16.7.) превращает сульфит в **сероводород** (сульфид) с помощью ферредоксина в пластидах растений. Каждая её субъединица содержит **сирогем** (Fe), **железосерный кластер**, **ФАД** и **ФМН**. Соответственно, сульфитредуктаза таким образом ассоциирует к себе сульфит, на который передаются *электроны*, с высвобождением сероводорода. Первая реакция – это ассоциация сульфита с сирогемом. На следующем этапе, при присоединении протона, *уходит вода*. Далее необходимы электроны и протоны (для *отрывания кислорода*). Потом требуется ещё немного протонов и электронов для того, чтобы сера перешла в состояние 2-. В этом состоянии она достаточно прочно связана с железом, которое должно *восстановиться* с 3+ прямо (за счёт присоединения протона и высвобождения *гидросульфитаниона*) или за счёт замещения серы *фосфатной группой*, которая при участии электрона отщепляется, и система переходит в исходное состояние (чтобы захватить новые молекулы сульфита). Таким образом, достаточно сложно в виде каскадного процесса происходит восстановление сульфита до сероводорода.

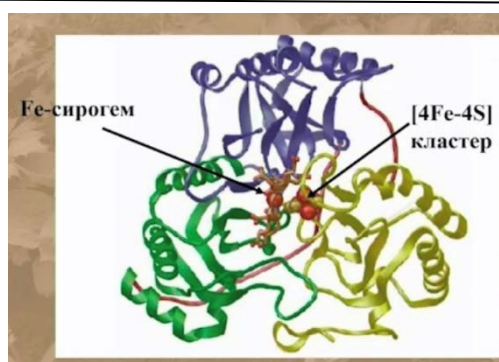


Рисунок 16.7. Сульфитредуктаза

Следующий этап состоит из двух частей (Рис. 16.8.). *Первая часть* – подготовка углеродного скелета, который должен будет принять на себя серу. Для этого аминокислота серин реагирует с **ацетилкоэнзимом-А**, ацильная группа переносится, и получается **ацетилсерин**. *Вторая часть* связана с тем, что ацетилсерин с помощью сероводорода превращается в **цистеин**. Эта реакция называется **тиолизом** (и занимается ей фермент **О-ацетилсеринлиаза**). Обратите внимание, что во многих случаях *сера помогает саму себя восстанавливать или окислять*.

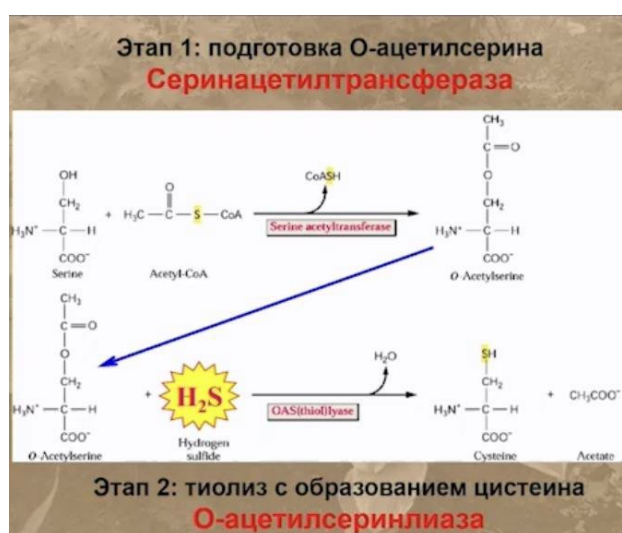


Рисунок 16.8. Подготовка ацетилсерина и тиолиз

Пути образования сероводорода

Нужно сказать, что **сероводород** образуется, с одной стороны, в результате *восстановления сульфата до сульфита* (и сероводорода), а, с другой стороны, при помощи *специфических ферментов* (которые позволяют делать сероводород из цистеина). Стоит отметить, что небольшие количества сероводорода растениям нужны, поскольку это вещество играет сигнальную роль:

- Контролирует закрывание устьиц
- Ответ на поражение патогенами
- Ответ на тяжёлые металлы
- Способствует прорастанию семян
- Регулирует образование боковых и придаточных корней
- Замедляет открывание цветков и старение срезанных цветков в букетах
- Замедляет созревание плодов, увеличивает лёжкость при хранении

Кроме цистеина, есть и другая незаменимая для человека серосодержащая аминокислота – **метионин**. Он немного длиннее цистеина, но для того, чтобы его сделать, необходимо несколько хитрых превращений (Рис. 16.9.). Для первого из них нужно взять **фосфогомосерин** и вместо фосфора *присоединить к нему серу*. Получается **цистатионин**. Теперь необходимо отсоединить цистеин таким образом, чтобы образовался **гомоцистеин** с удлинением скелета и переброской серы. Напоследок необходимо *метилировать SH-группу* за счёт **серина**, который превращается в **глицин**. Получается **метилтетрагидрофолат**, который затем перебрасывает метил на SH-группу, с образованием метионина. Метионин – это самая *первая аминокислота в биосинтезе всех белков*, и далеко не всегда он сохраняется в составе. Следовательно, при нехватке серы синтез метионина приостанавливается.

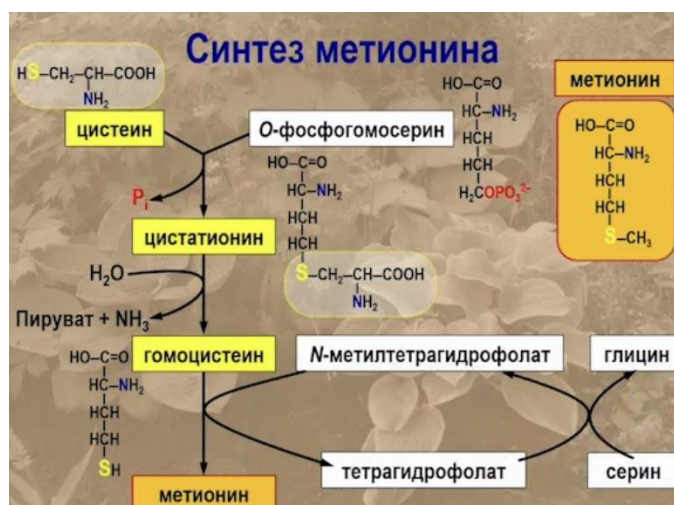


Рисунок 16.9. Синтез метионина

Дальше **метионин** может использоваться для *инициации синтеза белков* и в качестве *структурного элемента белков*. Кроме того, он может превращаться в **аденозинметионин**, в составе которого атом серы контактирует с тремя углеродными атомами, за счёт чего приобретает *положительный заряд*. Дальше SH-группа может быть переброшена, и аденозинметионин оказывается важным для **реакции метилирования**. Это процесс, очень востребованный в клетке. В первую очередь, *метилованию подвергается ДНК*, за счёт чего *регулируется активность генов*. Как

правило, метилированные участки ДНК *неактивны*. Нехватка метилирования приводит к тому, что гены начинают включаться, нарушая установленные программы развития. Метилируются также некоторые *основания РНК, пектины, вторичные метаболиты* и другие вещества. Стоит учесть, что аденозинметионин может также использовать и весь *гомосериновый остаток*. Из него можно делать **полиамины**, которые очень важны для состояния *глубокого покоя растений*. Третий вариант – когда из этого остатка производятся *специфические гормоны*, из которых в дальнейшем будет синтезироваться **этилен**. Таким образом, мы видим, что **роль метионина очень велика в растениях**. А для человека – это **незаменимая аминокислота**.



Рисунок 16.10. Роль метионина

Глутатион

Глутатион – это *трипептид*, который образуется не путём трансляции с РНК, а *путём синтеза при помощи специальных ферментов*. **Цистеин** реагирует с **глутаматом**, соответственно, завязывается необычная связь: завязывание *через гамма-атом* (последний) при помощи **гамма-глутамилцистеинсинтазы**, с образованием **гамма-глутамилцистеина**. На втором этапе глутатион доделывается из заготовки: с помощью *альфа-связи* привязывается *молекула глицина*, и получается трипептид (состоящий из глутамата, цистеина и глицина). Характерная деталь его состоит в том, что он имеет свободную SH-группу, участвующую во многих реакциях.

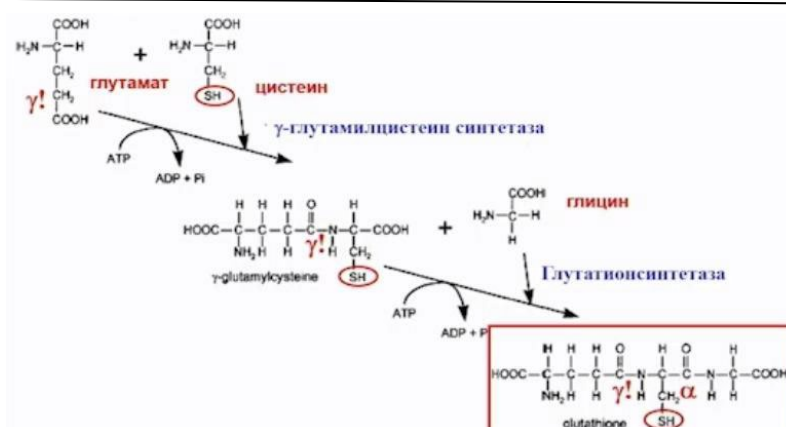


Рисунок 16.11. Глутатион

На самом деле, это не единственный вариант. И глутатион можно доделывать с помощью других аминокислот. Можно взять, например, **серин** или **бета-аланин**, и получить **гомоглутатион** (у бобовых) или **гидроксиметилглутатион** (у некоторых трав). В любом случае, свободная SH-группа присутствует в составе глутатиона. Глутатион довольно подвижен и, с одной стороны, он может синтезироваться в *хлоропласте*, а с другой – реакция привязывания глицина может происходить в *цитозоле*. Дальше он распределяется по разным компартментам: в *митохондрии*, *ядро*, *вакуоли*, а также выходит из клетки и *отправляется на транспорт*. Оказывается, что по большому счёту все части клетки так или иначе насыщены глутатионом. Видно, что глутатион встречается в двух формах: восстановленной и окисленной. Клетка работает так, чтобы поддерживать между ними определённую пропорцию для поддержания RedOX-статуса.

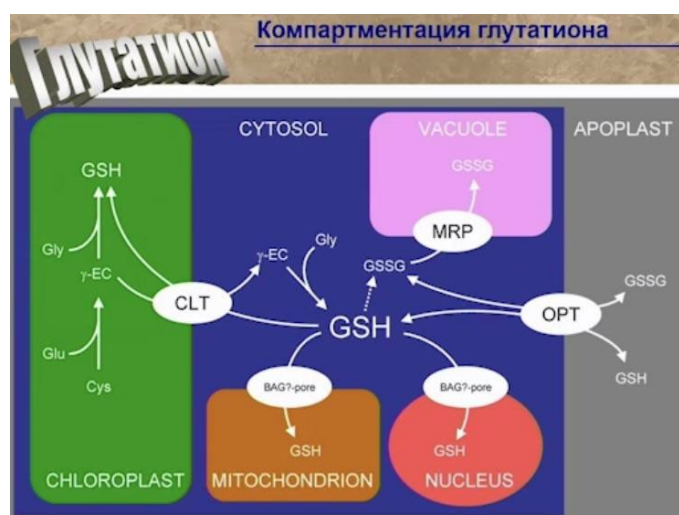


Рисунок 16.12. Компартментация глутатиона

Можно перечислить основные функции глутатиона:

1. **Запасная функция** (в вакуоли)
2. **Транспортная** (уходит из клетки)
3. **Защитная**
4. **Поддержание RedOX-статуса клетки**

Мы видим **три RedOX-системы**, в которых участвует глутатион (Рис. 16.13.). С одной стороны, это аскорбат-глутатионовый путь: **аскорбиновая кислота** реагирует с **перекисью водорода** и превращается в **дегидроаскорбиновую кислоту**, **восстанавливающуюся** за счёт глутатиона (работает **аскорбатглутатионредуктаза**). Следующий путь: **перекись водорода** реагирует с **пероксиредоксином**, который берёт окислитель на себя и за счёт глутаредоксина (который берёт восстановитель от глутатиона) **восстанавливается**. Наконец, третий путь: сам **глутатион участвует в восстановлении перекиси водорода** за счёт пероксидазной активности, в ходе которой перекись реагирует с **глутатион-трансферазой**, которая **окисляет глутатион**, **восстанавливая перекись**. Таким образом, глутатион в трёх параллельных реакциях превращается в свою окисленную форму (с SS-мостиком). Его требуется **восстановить** с помощью **НАДФН восстановленного**, после чего процессы могут повторяться. Таким образом, глутатион позволяет бороться с активными формами кислорода.

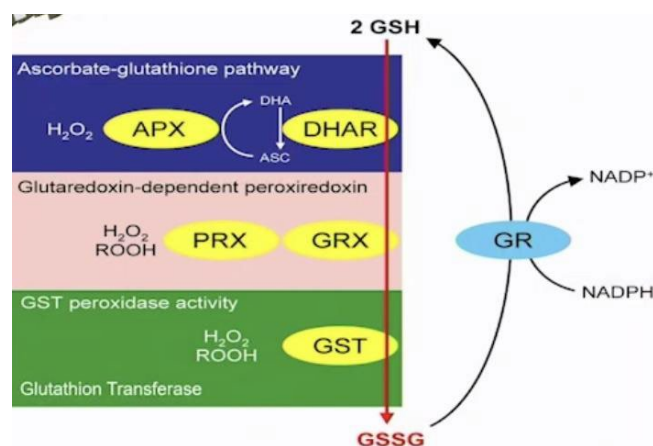


Рисунок 16.13. Редокс-системы с участием глутатиона

Аскорбат-глутатионовый цикл

Можно рассмотреть аскорбат-глутатионовый цикл (Рис. 16.14.). **Аскорбат** может при участии перекиси становиться **монодегидроаскорбатом**. **НАДФН** может использоваться частично прямо, а частично с участием глутатиона. Образуется сложный путь взаимопревращений. Всё это направлено на удаление перекиси водорода.

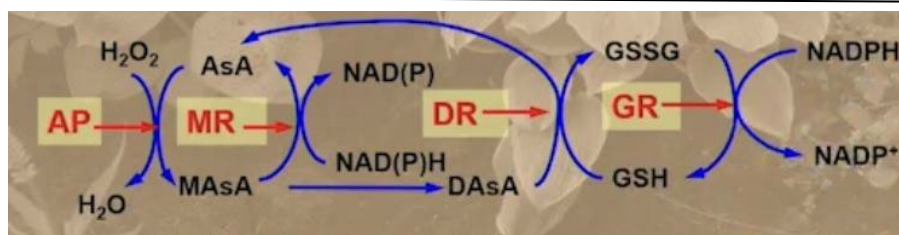


Рисунок 16.14. Аскорбат-глутатионовый цикл

Мы видим две формы аскорбиновой кислоты. Одна из них – *полностью восстановленная*: два атома водорода присоединены к **аскорбиновой кислоте**. Далее в *процессе окисления* атомы водорода уходят вместе с двумя электронами, и получается **дегидроаскорбиновая кислота**. Её нужно перевести в обратную форму для того, чтобы она выполняла все необходимые реакции.

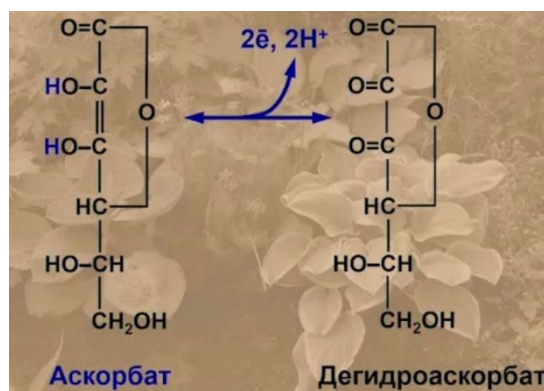


Рисунок 16.15. Превращения аскорбиновой кислоты

Глутатион регулирует собственный биосинтез. Если накапливается достаточное количество **восстановленного глутатиона**, то он закрывает ключевую реакцию связывания цистеина и глутаминна гамма-связью, и, соответственно, *накопление глутатиона прекращается*. Однако, если **глутатион** оказывается в **окисленной форме**, то он *стимулирует собственный синтез*, чтобы забрать ещё больше окислителей на себя. Кроме того, он может также включать *дополнительные ферменты*, способствующие *включению сульфата в метаболизм* (образование цистеина и глутатиона). Иными словами, *окисленный глутатион стимулирует восстановление серы* на всех предыдущих этапах биосинтеза.

Защитная функция глутатиона выражается в том, что *SH-группа очень реакционно способна*. Иногда растению приходится сталкиваться с *непривычными органическими молекулами*, которые могут быть весьма *токсичными*. В этих молекулах могут быть группы, с которыми будет реагировать глутатион. Получается некая производная – комплекс глутатион + незнакомое вещество, который *транспортируется в вакуоль*. Далее происходит его *модификация с образованием гликозидов* (навешиваются остатки

сахара), и в итоге вещество становится *менее подвижным* и накапливается в виде **депозита**. Вторым вариантом – это когда глутатион связывается (за счёт ионного взаимодействия) с тяжёлыми металлами. Например, *кадмий* в составе комплекса с глутатионом проникает в вакуоль, после чего происходит его *гликозилирование* и *обезвреживание*. Таким образом, незнакомые вещества и тяжёлые металлы приводят к росту потребности растения в сере.

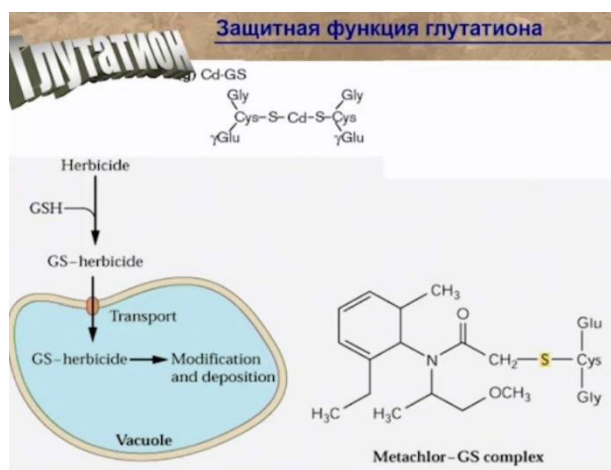


Рисунок 16.16. Защитная функция глутатиона

Поскольку **глутатион** – это одна из основных форм хранения серы, необходимо как-то *изымать оттуда серу*. В частности, клетке может понадобиться **цистеин** или **метионин**. Первая реакция говорит об *отсоединении глицина*, и остаётся исходный **гамма-глутамилцистеин**. Разрушить гамма-связь оказывается достаточно трудно. Этим занимаются *специальные ферменты*. При её разрушении образуется **оксипролин**, который гидролизуется до **глутаминовой кислоты**. По ходу дела высвобождаются дипептиды (**цистеин** и **глицин**). Связь между ними разрывается, и цистеин можно использовать в дальнейших реакциях.

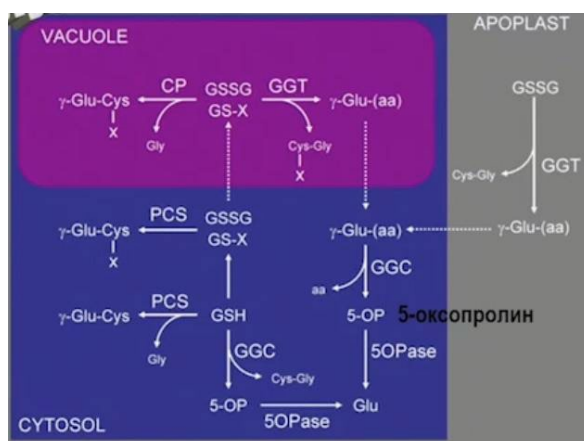


Рисунок 16.17. Метаболизм глутатиона

Глутатион также может служить основой для веществ, которые называются **фитохелатины**. В ходе их образования происходит *переброска пептидной связи с одной молекулы глицина на глутатион*. Таким образом происходит *наращивание цепочки*, которая состоит из *двух-пяти производных* (повторяющихся фрагментов глутамин-цистеин). Как следует из названия, должны образоваться некие **хелаты**. Металл (в частности, кадмий) может связаться с *SH-группами* фитохелатина. Молекула *транспортирует металл из цитоплазмы в вакуоль*, где происходит *обезвреживание кадмия*.

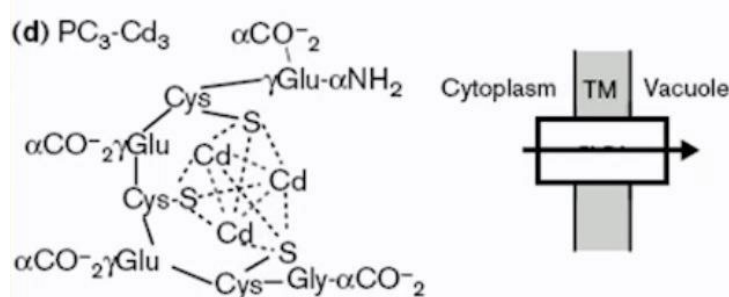


Рисунок 16.18. Детоксикация Cd с помощью фитохелатинов

Нужно сказать, что глутатион способствует выживанию растений на очень кислых почвах. Подвижность тяжёлых металлов в почве зависит от её кислотности. *На кислых почвах* защитные системы работают сильнее. Соответственно, в кислых почвах растения адаптированы к определённым условиям среды: высокое содержание глутатиона позволяет *активно защищаться*. *На щелочных почвах* подвижность тяжёлых металлов (в том числе – необходимых для жизни микроэлементов) снижается. И если мы *пересаживаем растение из кислых почв* в щелочной субстрат, оно будет погибать из-за того, что полезные микроэлементы будут депозитироваться в вакуоли. Наоборот, есть *растения, приученные к щелочным почвам*. Их система направлена не на защиту от ионов с высокой валентностью, а на добычу их из среды. При пересадке в кислую почву такие растения погибают от накопления токсичной концентрации микроэлементов. Таким образом, **кислотность почвы** оказывается важным экологическим фактором жизни растений.

Наконец, есть две формы глутатиона: **восстановленная** и **окисленная**. Глутатион оказывается своего рода «разменной монетой» между пулом НАДФН и остальными соединениями в процессе метаболизма (Рис. 16.19.). Если обобщить серный метаболизм, то стоит сказать, что *сера в форме сульфата проникает* в растение и может *храниться, отправляться в транспортный пул, восстанавливаться* внутри пластид с образованием органической серы (в составе цистеина и глутатиона). Дальше тот же процесс может происходить в *хлоропластах*, где очень активен синтез глутатиона.

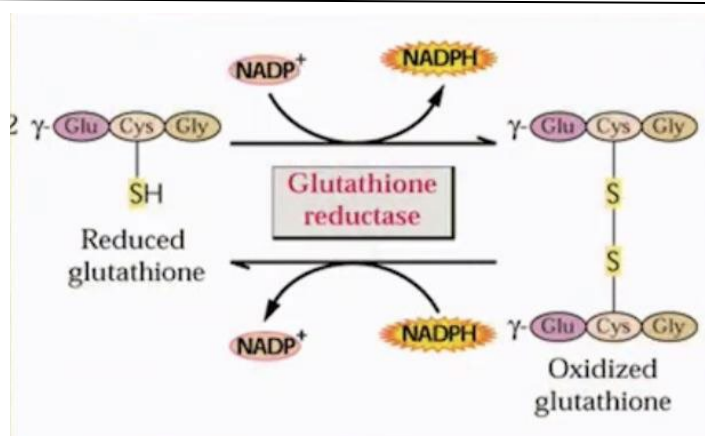


Рисунок 16.19. Глутатионредуктаза

Лекция 17. Транспорт ионов.

На предыдущих лекциях мы познакомились с такими **элементами минерального питания**, которые входят в состав органических молекул. Однако, оказывается, что необходимы также такие *элементы, которые не входят непосредственно в состав органики*. Они присутствуют в клетке в виде **ионов**. Тем не менее, они очень важны для обеспечения жизни растений, а также для человека. В частности, мембранный потенциал может зависеть от *ионов калия, кальция, натрия*. Все эти ионы, которые должны поступать в наш организм, оказывают действие на работоспособность нервной системы, деятельность сердечно-сосудистой системы, и так далее. При недостаточном поступлении калия снижается функционирование различных систем. В частности, симптомом является **гиповолемия**. Наоборот, при *избыточном попадании ионов* возникает **гиперволемия**. Большая часть поступления ионов обеспечивается *растительной пищей*.

Клеточная стенка

Если мы смотрим на то, как попадают ионы в растительный организм, то нужно сказать, что сперва они встречаются с **клеточной стенкой**. Это довольно сложное образование, которое *окружает клетку со всех сторон*. Она может выдерживать давление до 2-2,5 МПа в некоторых случаях. Клеточная стенка как правило достаточно *гидрофильна* (хотя в специфических случаях она может пропитываться достаточно *гидрофобными* соединениями, например, **кутином** и **суберином**), и в её состав входят разнообразные полимеры.



Рисунок 17.1 Компартменты растительной клетки

Среди её составляющих окажутся **моносахариды**. С одной стороны, это **гексоза** и **глюкоза**, далее окисленная её форма – **глюкуроновая кислота**. Кроме того, мы видим

остатки галактозы, галактуроновой кислоты, а также различные пентозы (ксилоза, арабиноза и другие). Можно сказать, что из 11 моносахаридов строятся практически все полисахариды клеточной стенки (Рис. 17.2.).

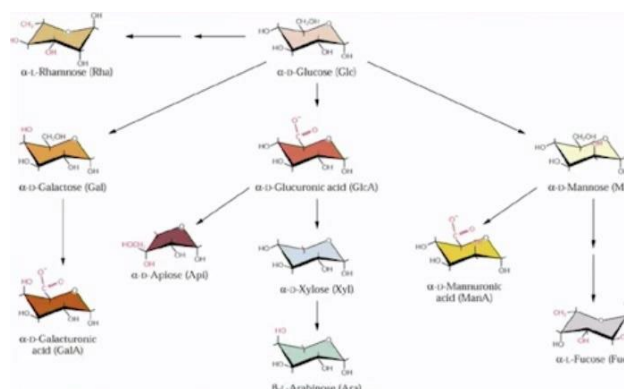


Рисунок 17.2. Полисахариды клеточной стенки (построены из 11 моносахаридов)

Самый представленный полисахарид клеточной стенки – это **целлюлоза**, составленная целиком из *глюкозных остатков*, соединённых с помощью 1,4-бетаглюкозидной связи. Это довольно *длинный линейный полимер*, молекулы которой обычно укладываются в **микрофибриллы**. В центре они держатся *водородными связями*, и прочность этих связей сопоставима с прочностью стальной проволоки. По периферии располагается *аморфная часть*, разбавленная другими полисахаридами. За их счёт микрофибриллы включаются в состав **макрофибрилл**, которые можно видеть в обычный микроскоп, особенно в *поляризованном свете*. Биосинтез целлюлозы уже был рассмотрен в связи с углеводами, но напомним себе, что в качестве *исходного материала* должна использоваться **сахароза**. Остаток глюкозы перебрасывается на **УДФ-глюкозу**, дальше подстраивается в состав полимера, и готовая *полимерная нить* оказывается *снаружи клетки*. Параллельное откладывание нитей обеспечивается *цитоскелетом*, и, в частности, *микротрубочками*, которые прилежат к плазматической мембране.

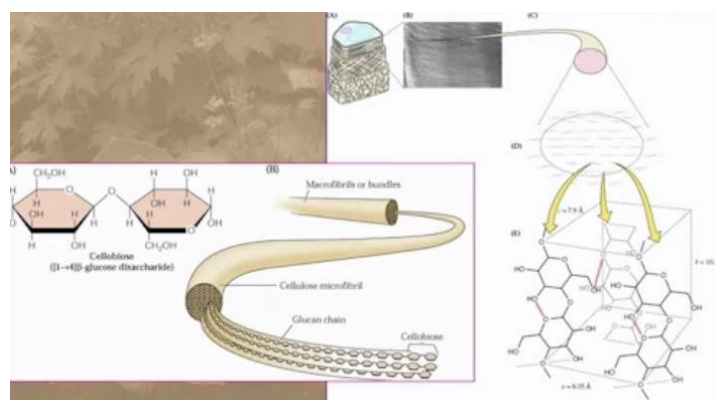


Рисунок 17.3. Структура микрофибрилл целлюлозы

Нужно сказать про *розеточные комплексы*, которые образуют достаточно большие поля, формирующие **макрофибриллу**. Они расположены на определённом расстоянии друг от друга. Так выглядит клеточная стенка у *высших растений*. Однако у *водорослей* могут быть и *линейные комплексы* из *целлюлозосинтазы*, которые могут давать не фибриллы, а **ленты целлюлозы**.

Глюкоза сшита друг с другом так называемыми **сшивочными гликанами**. Раньше в 19 веке считалось, что это недоделанная глюкоза (они легко экстрагировались горячей водой). Однако более тщательное рассмотрение этих полимеров выявило, что в состав их входит не только глюкоза, но и *другие сахара*. Например, в состав **ксилоглюканов** дополнительно входит **ксилоза**. Далее их делят в зависимости от того, что попадает прочего в состав: **фукоксилоглюканы**, **арабиноксилоглюканы**. Кроме того, оказалось, что это *разветвлённые молекулы*, синтезирующиеся иначе – внутри клетки в *эндоплазматическом ретикулуме*. Дальше они отправляются для встраивания в клеточную стенку везикулами. Разнообразие сшивочных гликанов обусловлено *составом конкретных молекул*.



Рисунок 17.4. Сшивочные гликаны

Например, *ксилоглюканы двудольных* состоят из нити **глюкозных остатков** и **ксилозы**, а также **фукозы**. В пределе это **фуко-галакто-ксилоглюканы** (Рис. 17.5.).

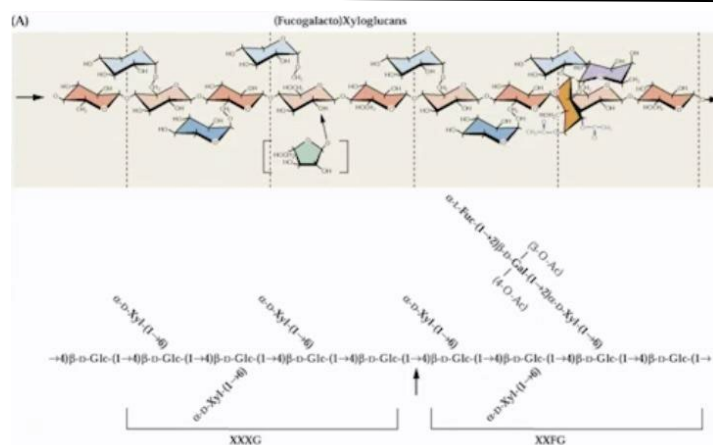


Рисунок 17.5. Гемипеллюлозы: ксилоглюкан двудольных

Кроме глюкановых молекул есть *полимеры, имеющие кислую природу – пектины*. Они хорошо экстрагируются из состава клеточной стенки и известны довольно давно. Принцип их названия примерно такой же: *остов молекулы упоминается в конце, а придельные части – в начале* (Рис. 17.6.). В частности, выделяются **галактуронаны** (состоящие из галактуроновой кислоты) и **рамногалактуронаны** (состоящие из рамнозы и галактуроновой кислоты). В зависимости от степени разветвления они имеют свою классификацию.



Рисунок 17.6. Пектины

Структура типичного глюкуронана образует цепочку из остатков глюкуроновой кислоты. Однако, местами цепочки сближаются друг с другом, и за счёт атомов **кальция** образуются связи. Мы видим, что *цепочка уложена зигзагом, и кальций не даёт молекулам удалиться друг от друга*. Это так называемая «**замковая зона**», которая связывает пектиновые нити между собой (Рис. 17.7.). Кроме замковых зон есть также зоны, где связывание кальция невозможно: *SH3-группы* представлены в свободных частях пектина. Исходно пектин *синтезируется в метилированном состоянии* (без замков), а дальше на него действует фермент **пектинметилэстераза**, удаляющий метильную группу. Соответственно, они освобождают кислотные группы, и появляется

«замковая зона». В них могут объединяться и три молекулы пектина, соединяющиеся через атомы кальция.



Рисунок 17.7. Кальций: «замковые зоны» пектиновой цепи

Пектины имеют важное практическое значение и содержатся во многих плодах. В частности, в *сливе, красной и чёрной смородине, крыжовнике, яблоке, айве* и других. При отваривании пектины образуют *полимерную сетку* с раствором, переходят в состояние *золя*, и получается густая масса: **варенье, джем, повидло** (в зависимости от типа обработки). Сейчас также изготавливают *конфитюры с пониженным содержанием сахара*. Для этого пектины добавляют отдельно, и они работают в качестве *загустителей* – это удешевляет производство и снижает концентрацию глюкозы. Вообще, основным источником пектина оказываются разные растительные остатки. В частности, (при производстве сахара из *сахарной свеклы*) горячей водой экстрагируют из свекольных выжимок пектиновые вещества, которые отправляются в пищевую промышленность. Пектинами также богата *цедра лимонов и апельсинов* (и при производстве сока масса отходов также используется для производства пектинов).

Ещё один компонент клеточной стенки – это **структурные белки**. Их устройство похоже на то, что мы видели в случае пектинов и сшивочных гликанов: есть некая *исходная полипептидная цепь*, которая может быть *модифицирована остатками различных сахаров*. Соответственно, структурные белки клеточной стенки несколько напоминают соответствующие *белки животных*, оказываясь похожими на **коллаген**. В основном, они богаты *заменяемыми аминокислотами*. В зависимости от конкретных добавок, они бывают **глицин-обогащёнными, пролин-обогащёнными** или **гидроксипролин-обогащёнными**. Если посмотреть финальную картину устройства клеточной стенки, то можно увидеть, что у *двудольных* и *однодольных* она *устроена по-разному* (Рис. 17.8.). Можно, тем не менее, выделить общие детали: **целлюлозные**

микрофибриллы, шпиковые гликаны, белковая часть (экстензины) и пектиновая сеть (с разным типом «замковых зон»).

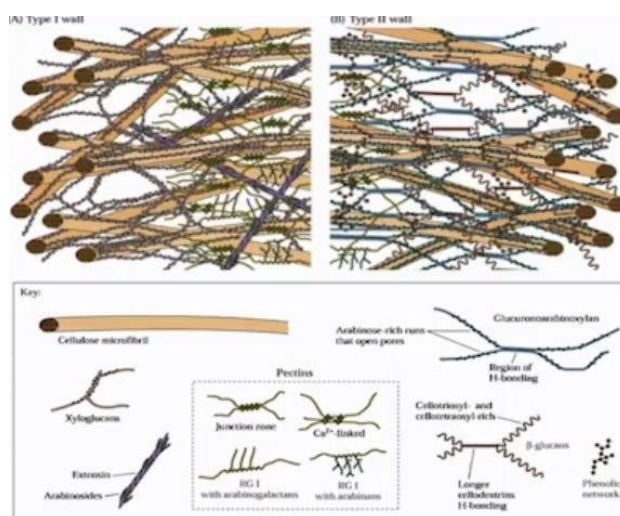


Рисунок 17.8. Трёхмерная модель двух типов клеточной стенки

Ионообменные свойства

Клеточные стенки богаты разнообразными группами. С одной стороны, это кислотные *СО-группы*, принадлежащие пектинам. С другой стороны, это *NH₂-группы* различных аминокислот, *фенольные группы*. В той или иной степени, клеточная стенка может быть представлена как **ионообменная система**. Самую главную роль здесь играют **пектиновые вещества**, в которых есть *свободные СО-группы*. Конечно, они есть в «замковых зонах», где их достаточно прочно держит кальций. Но если они оказываются *свободными*, то они могут завязывать *временные взаимодействия с положительными ионами*. Если это какой-нибудь **тяжёлый металл**, например, *железо* или *алюминий*, то он может *прочно соединиться с клеточной стенкой*, и пектиновый слой окажется для него *непроницаемым*. Это очень важно, потому что таким образом пектиновые вещества клеточной стенки оказываются **хорошими сорбентами минеральных элементов**. Благодаря этому, человек, к примеру, может очищать организм благодаря растительной пище. Именно поэтому врачи не рекомендуют употреблять одновременно овощную или фруктовую пищу вместе с минеральной водой. В противном случае, полезные минералы окажутся прочно сорбированы на клеточной стенке и выйдут из организма, не успев доставить пользу. Кроме того, к растительной диете необходимо отдельно добавлять минералы.

Стоит упомянуть достаточно простой эксперимент, где в роли калия выступает **рубидий** (Рис. 17.9.). По *радиоактивности* можно проследить, насколько *быстро поглощаются ионы рубидия* в первые 15 минут после добавления – происходит *сорбция рубидия на пектинах*. Дальше процесс замедляется, и нарастание метки внутри корня

становится более плавным. Это означает, что *на первой фазе мы насытили пектин*, а дальше клетка начинает через мембрану поглощать рубидий для насыщения корня. При переносе на чистую воду такого корня, вымывание метки также будет иметь двухфазный характер: сначала происходит *быстрое вымывание* (пектин теряет рубидий), а дальше динамика замедляется с выходом на плато. Дополнительные порции рубидия можно добыть, если добавить *конкурирующий ион* (например, ион калия). Таким образом, есть *неизвлекаемая фракция*, а также фракции *водного свободного пространства* (ВСП) и *донановского свободного пространства* (ДСП). Быстрая динамика на начальных этапах обусловлена ионообменными свойствами клеточной стенки.

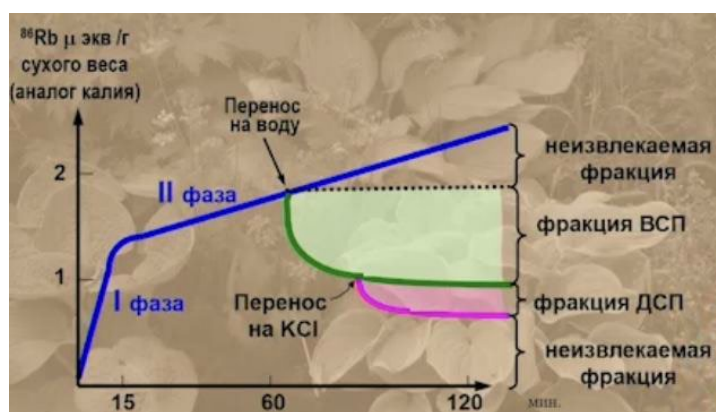
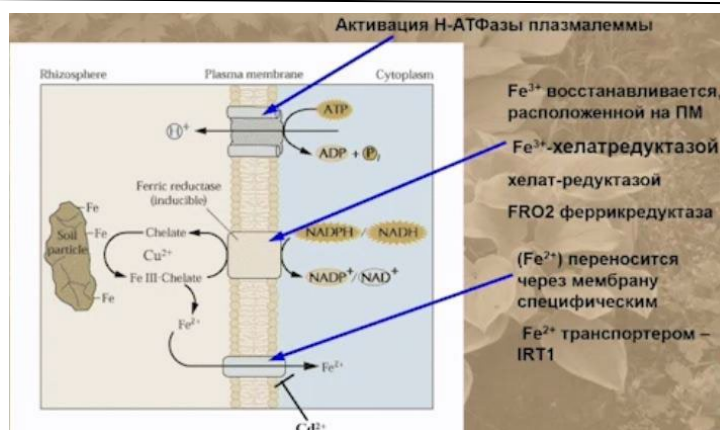


Рисунок 17.9. Поглощение ионов корнем

Особенно сложно оказывается растению самому *добыть железо*. Его нужно поглотить из окружающей среды, но на пути стоит мощный *барьер в виде клеточной стенки*. Её необходимо преодолеть. Железа в окружающей природе как правило бывает довольно много. Оно обеспечивает красноватый цвет многих почв. Однако, довольно часто оно бывает нерастворимо. Частичка почвы (некоторый полимер) содержит **сорбированные атомы железа**. Поэтому клетка первым делом пытается *подкислить среду*, чтобы *оторвать атомы железа*. Далее нужно *экранировать их от пектинов* клеточной стенки. Это происходит за счёт **хелатазы**. Дальше хелат железа *восстанавливается*, и железо становится *двухвалентным* (более растворимо). В этой форме растение поглощает его из внешней среды.



Fe³⁺ восстанавливается, расположенной на ПМ
 Fe³⁺-хелатредуктазой
 хелат-редуктазой
 FRO2 феррикредуктаза
 (Fe²⁺) переносится через мембрану специфическим
 Fe²⁺ транспортером – IRT1

Рисунок 17.10. Стратегия I: модель поглощения Fe большинством двудольных и однодольных (исключая злаковые)

На этапе **активации протонной помпы** всё зависит от снабжения элементами минерального питания (Рис. 17.11.). Если с этим всё хорошо, то *подкисление происходит рядом с кончиком корня* (которое ботаники называют *зоной всасывания*). Если растение находится в ситуации *дефицита минеральных элементов*, то *подкисление захватывает обширную часть корня*. Таким образом, функционально оказывается, что всасывающая зона не обязательно приурочена к корневым волоскам, но может простираться и к более базальным участкам корня.

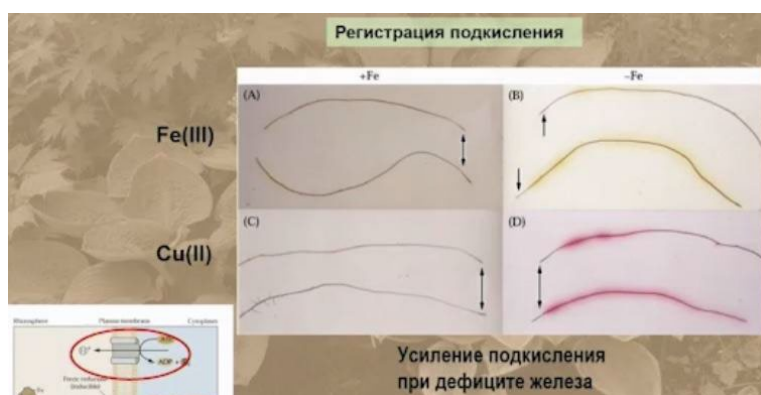


Рисунок 17.11. Регистрация подкисления

Второй этап – это образование хелата. **Хелатаза** – это небольшой белок, содержащий альфа-спирали, остатки аминокислот, кислород и *два принципиальных «посадочных места» для атомов железа*. Железо в составе комплекса с хелатазой (не реагируя с пектинами) будет *проникать через клеточную стенку к клеточной мембране*. Если вместо железа попадётся другой атом (например, атом кадмия), то он тоже может встать на место связывания. Наконец, вступив в контакт с мембраной, необходимо запуститься реакции восстановления железа. Чтобы электроны перешли из внутренней части, используется сначала **НАДФН-связывающий домен**, который переводит их на

ФАД. Дальше они переводятся на две молекулы гема (цитохромные участки), а в дальнейшем, передаются железу, прикрепленному к феррохелатазе. Железо из состояния $3+$ переходит в состояние $2+$ и поглощается растением.

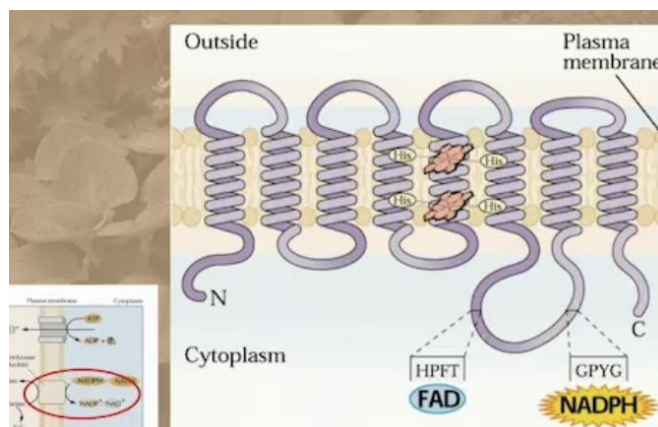


Рисунок 17.12. Предполагаемая структура белка FRO2 феррикредуктазы плазмалеммы

Вторая модель тоже связана с включением реакции подкисления (Рис. 17.13.). Но в данном случае железо подхватывается **фитосидерофорами** – особыми молекулами, которые могут образовывать хелат железа (3), который проникает через мембрану. Таким образом, происходит перенос железа из внешней среды во внутреннюю. Здесь отсутствует этап восстановления. Фитосидерофоры – это низкомолекулярные соединения, которые относятся к аминокислотам (к таким, которые никогда не входят в состав белков). Они синтезируются из метионина: => никотинамин => мугеновые кислоты. Они могут быть полимерными, содержать множество групп, способных хелатировать железо.

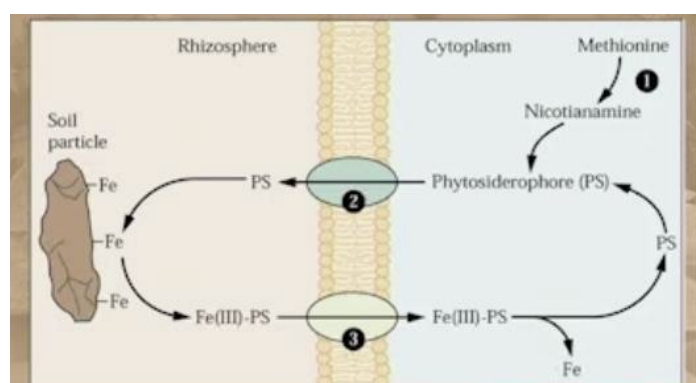


Рисунок 17.13. Стратегия II: модель поглощения Fe злаками

Фитосидерофоры выглядят как некая цепочка с заместителями, в которой с регулярностью встречаются *COOH*-группы. Они реагируют с железом, молекула изгибается, и железо оказывается в окружении хелатора. В составе хелатного комплекса

оно проникает внутрь растений и высвобождается. Цикл может повторяться снова и снова. Такая стратегия характерная для *злаковых растений*.

Поступление других минеральных соединений (молибдена, цинка, бора, меди, марганца и других) осуществляется через **белки-транспортёры**. Они имеют альфа-спирали, *пронизывающие мембрану*. Соответственно, есть петли, частью находящиеся *снаружи* и частью – *внутри* клетки. Характерная длинная петля может находиться как в составе клетки, так и выходить в межклеточное пространство. Обычно на таких петлях есть *аминокислоты, способные к сорбции*. После того, как тот или иной элемент попадает, транспортёр выворачивается обратно в цитоплазму и высвобождает там ион. Так происходит *поглощение микроэлементов* (Рис. 17.14.).

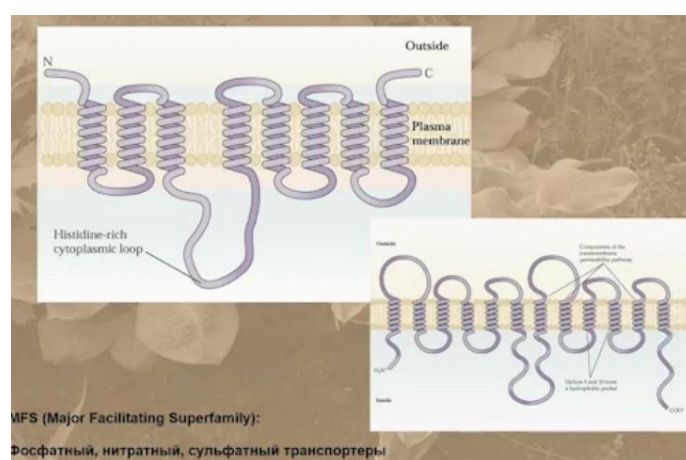


Рисунок 17.14. Поступление микроэлементов: структура белка-транспортёра

Трансмембранный транспорт

Для проникновения в клетку важно сначала *перейти сквозь клеточную стенку* и дальше встретиться с **белками**, которые осуществляют **транспорт через мембрану**. Нужно сказать, что *клеточные мембраны* могут быть довольно *сильно заряженными*. В частности, **внешняя мембрана** с минусом внутри и плюсом (за счёт протонов) снаружи может электризоваться до 120-160 mV, по сравнению с **тонопластом** (мембраной вакуоли, заряженной положительно внутри и отрицательно снаружи) который может накапливать в нормальном состоянии около 30 mV. А внутренняя **мембрана митохондрий** может накапливать 200 mV (внутри – отрицательно, снаружи – положительно). Если мы посмотрим на то, как себя ведёт молекула АТФ, то окажется, что *при большом количестве протонов* АТФ протонируется сама, и *электроотрицательность* фосфатных групп *падает*. Поэтому цена гидролиза АТФ также падает. Наоборот, в *щелочной среде* (дефицит протонов, много отрицательных зарядов) АТФ оказывается диссоциированной и *сильно заряженной* – «цена» молекулы АТФ повышается. Низкая цена АТФ характерна для:

- апопласта (клеточной стенки и межклетника)
- вакуоли
- межмембранного пространства митохондрий
- внутритилакоидного люмена
- некоторых участков ЭПР

Наоборот, активное использование АТФ характерно для:

- цитозоля
- нуклеоплазмы
- матрикса митохондрий
- стромы пластид
- некоторых участков ЭПР



Рисунок 17.15. Заряд на мембранах

Чтобы попасть из одного *активного компартмента* в другой, нужно пересечь две мембраны: например, из цитозоля к матриксу мы пересекаем *внешнюю и внутреннюю мембраны*. Если же мы пересечём одну мембрану (например, в сторону вакуоли, ЭПР или наружной среды), мы попадём в *слабо активный компартмент*. Примерно так устроено распределение зарядов, которое варьирует ценность АТФ в растительной клетке. Для того, чтобы *поддерживать заряды*, необходимо, чтобы работали так называемые **протонные помпы** (они ещё называются **АТФ-азами**). Они способны за счёт гидролиза связи АТФ *переносить протоны* с одной стороны мембраны на другую. Во-первых, есть **АТФ-аза р-типа** – **плазматическая**. А две другие: вращающиеся АТФ-азы, одна из которых находится на *мембране вакуоли* (**вакуолярная АТФ-аза V-типа**), а другая – на *мембранах хлоропластов и митохондрий* (**АТФ-синтазы митохондрий и хлоропластов F-типа**).



Рисунок 17.16. Три типа H^+ АТФ-аз растительной клетки

Нужно сказать, что на мембране вакуоли особенно много АТФ-аз разных типов: **р-типа**, **V-типа**, **АВС-транспортёры**. То же самое можно сказать и о наружной мембране. **АТФ-синтазы вращательного типа** расположены на *внутренней мембране митохондрий* и на мембранах тилакоидов. Таким образом, работа АТФ-аз способствует созданию определённых зарядов на мембранах растительной клетки.

Протонная **АТФ-аза р-типа** названа так, что буква «р» обозначает фосфор. Можно дать ей краткую характеристику:

- *один большой полипептид (100-106 кДа)*
- *регулируется по принципу «фосфорилирование / дефосфорилирование» по серину протенкиназами*
- *образует промежуточный фосфорилированный интермедиат (по аспартиловому концу фермента)*
- *ингибируется ванадатом (блокирует фосфорилирование по аспартиловому концу фермента)*
- *ингибируется сульфгидрильными реагентами (глутатион и другие SH-группы)*
- *сходна с АТФ-азами животных клеток: Na, K-АТФ-аза; H, K-АТФ-аза; Ca-АТФ-аза)*
- *зависит от протонного градиента*
- *K+ зависимая*

Работа по регуляции состоит из нескольких важных этапов. На первом из них так называемая **D-петля** (где D – это остаток **аспартата**) *ассоциируется с АТФ и протоном*, и происходит *фосфорилирование*. Соответственно, после этого фермент находится в таком состоянии, что *петля – внутри*. Она *выворачивается*, и **фосфор** отпускается *внутрь*, а **протон** – *наружу*. И фермент возвращается в исходное состояние, а петля возвращается *внутрь*, готовая к очередному захвату протона и АТФ. Получается, что

каждый акт переноса и изменения конформации сопровождается гидролизом одной молекулы АТФ (Рис. 17.17).

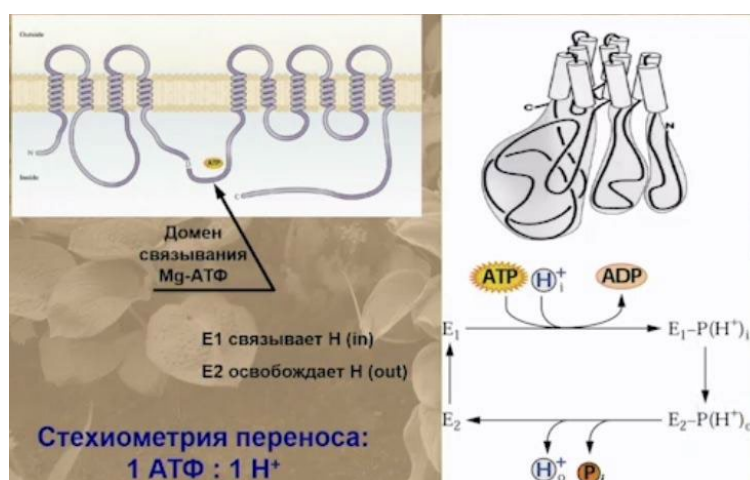


Рисунок 17.17. Стехиометрия переноса: 1 АТФ: 1 H⁺

Регулируется она **остатком серина**, который находится на С-конце. Он может принимать на себя фосфорную группу – в таком состоянии она стабилизируется 14-3-3-белками. Тогда С-конец (петля) отходит от остальной части молекулы, и становится возможен *перенос с одной стороны мембраны на другую*. Наоборот, если открепить белки, убрать фосфат, то *петля закрывает вход в протонную АТФ-азу*, и она снижает свою активность. Оказывается, протонная АТФ-аза является мишенью для одного из патогенов – **фузикококкума** (метаболит гриба). Он поражает *персик, миндаль* и другие культуры, являясь паразитом «тёплого трупа». Для того, чтобы клетки погибли, патоген выделяет вещество **фузикоцин**, который *необратимо связывается с серином и 14-3-3-белками*. В клетке протонная помпа приходит в рабочее состояние, *расходуется много протонов на перенос АТФ* – нерегулируемый процесс. Дальше за счёт работы АТФ-азы плазмолеммы *АТФ истощается => клетка погибает*. Это и нужно грибу для того, чтобы *начать поражение*.

Пирофосфатаза находится на мембране вакуоли. Она также *стимулируется калием*, но вместо использования АТФ, *фосфорилируется за счёт пирофосфата*. Соответственно, она тоже *ингибируется сульфгидрильными реагентами, зависит от протонного градиента и от концентрации магния*. Одна из её функций, по-видимому, состоит в уменьшении концентрации пирофосфата в цитозоле.

Нужно сказать, что состав вакуолярных АТФ-аз резко меняется в специфических условиях. Например, в тех ситуациях, когда нужно в вакуоль *быстро и массово занести некие органические вещества*. Это бывает, в частности, при прокрашивании лепестков. Тогда происходит включение *генов, которые регулируют рН вакуоли*: часть из них относится к **факторам транскрипции** (управляющие гены), а часть – к **эффекторным**

генам. Более того, они активируются только тогда, когда находятся в *гетеродимере*. Заряд на вакуоли *увеличивается*, и за счёт этого можно переносить окрашенные вещества (антоцианы). Сначала собирается один транскрипционный комплекс, который регулирует другие факторы транскрипции, и дальше включаются протонные АТФ-азы вакуоли. Соответственно, *такие АТФ-азы неактивны в большей части растений*. Они используются в случаях, когда необходимо повысить потенциал на мембране вакуоли и за счёт этого накопить какие-то вещества:

1. **Накопление антоцианов в цветках (лепестках)**
2. **Накопление антоцианов, органических кислот и сахаров в плодах**
3. **Накопление проантоцианидинов в семенной коже**

Кальциевые АТФ-азы гораздо более разнообразны, чем протонные, поскольку они расположены на очень разных мембранах растительной клетки. Это большое семейство АТФ-аз р-типа, часть которого принадлежит **плазматической мембране**, а другая часть – **эндоплазматическому ретикулуму**. Принцип их работы и строения принципиально не отличаются от протонных. Также есть *D-петля*, которая способна *фосфорилироваться по специфическому остатку аспартата*. Кроме того, этой же петлёй *подхватывается ион кальция*. Соответственно, дальше петля выворачивается, высвобождая *кальций наружу*, а *фосфор заходит обратно в клетку*. За счёт этого происходит перенос кальция через мембрану. Если мы посмотрим, к чему приводит работа кальциевых АТФ-аз, то окажется, что – к накоплению кальция в нескольких пространствах клетки. В первую очередь, кальций может оказаться очень много в *вакуоли* (10 тысяч мкМ). Довольно много кальция содержится в *клеточной стенке* (до 10 тысяч мкМ, связанных с пектиновыми веществами). Немного меньше кальция накапливается в *матриксе митохондрий* или в *строме хлоропластов*. Наконец, в *цитозоле* содержание кальция существенно ниже (0,12 мкМ), а в *ядре* оно падает до 0,05 мкМ (поскольку здесь много остатков фосфорной кислоты). Поэтому клетка существует в режиме временного пропускания кальция и быстрого перемещения его обратно. За счёт этого кальций играет сигнальную роль, активирует множество ферментных процессов и так далее.

Если резюмировать кальциевый транспорт в растении, то надо сказать, что есть довольно много каналов и переносчиков, которые *впускают кальций в клетку*. Соответственно, после того, как он входит, его необходимо удалять путём *гидролиза АТФ* и *переноса кальция наружу* в вакуоль и другие системы. Если кальциевые помпы не справляются, то кальций может вызвать **лизис клетки**. В частности, он активирует **фосфолипазы** мембраны, что может привести к дырам в мембране (липиды будут слишком активно разлагаться), *утрате полупроницаемости* – клетка даже может лопнуть или самоперевариться.

Наконец, энергию можно потратить на перенос чего-то органического и большого. В частности, мы говорили о том, что *сера помогает защищать растения от органических соединений и тяжёлых металлов*. Для того, чтобы **глутатионовый комплекс** проник через мембрану вакуоли, необходимы **АВС-транспортёры** (АТР-Binding Casette – Рис. 17.18.), связывающиеся с АТФ. Происходит *гидролизация АТФ*, и за счёт этого через пору белка происходит *перенос органики* (различных химических агентов) с одной стороны на другую. Это может быть и чужая органика, что вызывает устойчивость к обработкам. АВС-транспортёры представлены у всех организмов. Они оказываются очень важны, в частности, для переноса **кадмиево-глутатионового комплекса**. Если отмечать отдельно детали строения, то здесь *альфа-спирали довольно протяжённые* (имеют не только *гидрофобную*, но и *гидрофильную* часть). В конце концов, они приделаны к АТФ-связывающему домену.

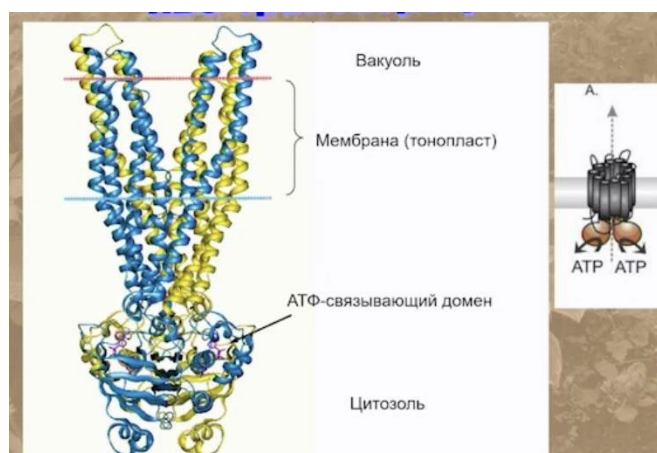


Рисунок 17.18. АВС-транспортёры

Таким образом, *АТФ* или *пирофосфат* можно потратить на разных мембранах растения с разными исходами (Рис. 17.19.). Это может быть **АТФ-аза р-типа**, **V-типа**, **пирофосфатаза**, **разнообразные кальциевые АТФ-азы**, **натриевая АТФ-аза** и **АВС-транспортёры**.

H ⁺	H ⁺ -АТФаза плазмалеммы (Р-типа)
	H ⁺ -АТФаза тонопласта (V-типа)
	Пирофосфатаза тонопласта
Ca ²⁺	Ca ²⁺ -АТФаза ПМ (Р-типа)
	Ca ²⁺ -АТФаза ЭР (Р-типа)
Na ⁺	Na ⁺ -АТФаза плазмалеммы
Ионы тяжёлых металлов Аминокислоты Органические кислоты Пептиды Липиды Ксенобиотики	АВС-транспортёры

Рисунок 17.19. Расход энергоносителей на создание градиента на мембранах

Наконец, **АТФ-азы вращательного типа** (Рис. 17.20.) имеют *роторную часть* («барабан» из С-субъединиц), на которую помещается *протон* с одной стороны мембраны (он движется по кругу внутри, и, сделав почти полный круг, проникает на другую сторону мембраны). Кроме того, есть *статорная часть*, состоящая из головки и бокового комплекса (из А и В-субъединиц). За счёт того, что здесь появляется упор, внутренняя субъединица нажимает последовательно на разные другие субъединицы, происходит синтез АТФ.

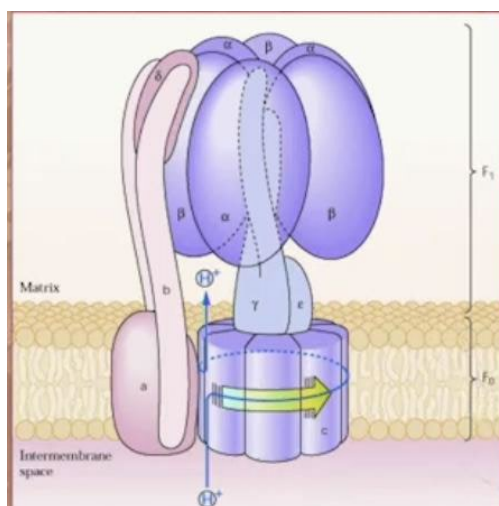


Рисунок 17.20. АТФ-синтаза: «вальсирующий» комплекс

Если посмотреть на **вакуолярную АТФ-азу**, то всё идёт практически идентично, за исключением того, что вместо синтеза АТФ происходит расход АТФ. АТФ-аза вращается в обратном направлении. *Гидролиз АТФ проворачивает роторную часть*, и протоны с одной стороны мембраны забираются и высвобождаются в пространство вакуоли. Такая работа оказывается *гораздо более эффективной*, чем работа АТФ-аз р-типа: *на 1 молекулу АТФ приходится 2-3 протона*. Она состоит из множества субъединиц, роль которых не до конца исследована (часть из них имеют *регуляторное значение*, часть – *вращательное* или *статорное значение*):

- *анионзависимая* (нитрат ингибирует, хлорид стимулирует)
- *нечувствительная к ванадату, азиду, олигомицину*
- *зависит от протонного градиента* (чем выше градиент, тем ниже активность)

Лекция 18. Трансмембранный транспорт.

Разновидности транспортёров

Различные вещества преодолевают мембрану разными способами. Можно выделить **активный** (против градиента электрохимического потенциала, с затратой энергии) и **пассивный** (по градиенту электрохимического потенциала, без затраты энергии) **транспорт**. Соответственно, внутри пассивного транспорта выделяется простая **диффузия**, которая происходит *без задействования специальных структур* на мембране, а также **каналы** и **переносчики** – специальные *белковые комплексы на мембране, обладающие разной специфичностью* к переносимому веществу. В активном транспорте можно различать **унипорт** (первично активный), когда *переносится одно вещество при использовании макроэргических связей* АТФ, пиррофосфата. Кроме того, **симпорт** (вторично активный), когда *два вещества переносятся в одном направлении при использовании электрохимического потенциала* одного из веществ. Наконец, **антипорт** (вторично активный), когда *два вещества переносятся в разных направлениях при использовании электрохимического потенциала* одного из веществ.

В мембранах есть разнообразные переносчики, которые работают по разным механизмам. В общем виде их можно разделить на **однопоровые** и **двупоровые**. Первые работают в режиме *«пинг-понг» механизма передачи вещества*: некое вещество распознаётся переносчиком, заходит в пору внутри белковой молекулы (которая открыта на одну сторону мембраны), и конформация меняется таким образом, что образуется вторая пора, которая открывается на другую сторону мембраны, за счёт чего и происходит перенос вещества. Такая же схема действует и в обратную сторону. Так работают *переносчики на внутренней мембране хлоропласта*, которые позволяют *обменивать продукты фотосинтеза на фосфат*.

Двупоровые переносчики характерны больше для *мембран митохондрий*. Одни поры открыты в одну сторону мембраны, а другие – в противоположную. Такие переносчики должны *одновременно захватить два вещества*, и только после этого происходит *изменение конформации*. Соответственно, одно вещество будет проходить в одну сторону, а другое вещество – в другую. Бывают и *транспортёры*, которые переносят *два вещества в одном направлении по сходному принципу с протонной помпой АТФ-азы*. Петля, которая берёт на себя два вещества и выворачивается на другую сторону мембраны. Такой транспорт достаточно **аффинный**, то есть переносчик хорошо распознаёт приходящие молекулы, но **медленный**, поскольку нужно время на ассоциацию с веществом, на изменение конформации.

Они устроены таким образом, что имеют *внутримембранную часть*, состоящую из нескольких *гидрофобных альфа-спиралей* (Рис. 18.1.). Соответственно, также есть

петли, которые уложены *внутри* так, чтобы образовалось пространство в одну сторону мембраны. Потом они изменяют укладку и *выворачиваются* в другую сторону.

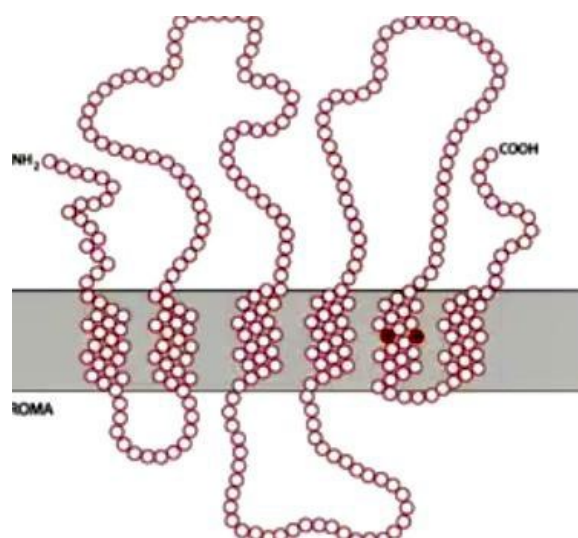


Рисунок 18.1. Транспортёры – высокоактивные медленные пассивные переносчики

Один из важнейших случаев использования двупоровых переносчиков – это обмен АТФ на АДФ (поставка энергии в цитозоль из митохондрий). Кроме того, необходимо *обмениваться кислотами* (пируват должен поступать для протекания цикла Кребса), фосфат нужен для производства АТФ. И также есть разные *обмены дикарбоновыми кислотами* (аспартата на глутамат, малата на оксалоацетат, и другие), а также *обмены С-4 фотосинтеза*. В клетке в каждый момент времени реализован свой **ионом**. Мы видим набор иономики для хлоропласта (Рис. 18.2.). Какие-то вещества допускаются из стромы в цитозоль, а какие-то блокируются. Там, где речь идёт о переносчиках, они помечены жёлтым цветом.

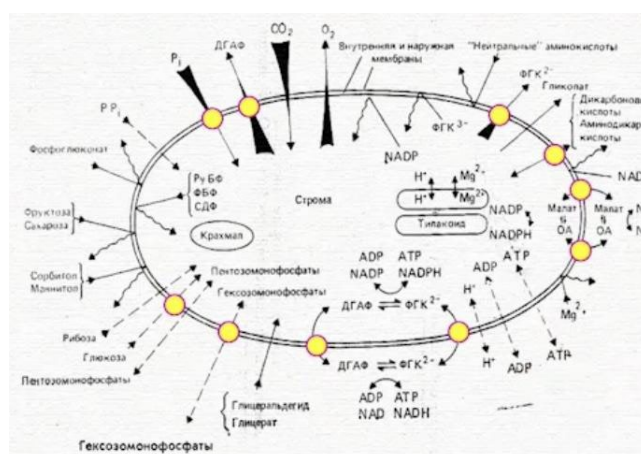


Рисунок 18.2. Транспорт индери медиатов через хлоропластную мембрану

Транспортёры есть не только на мембранах митохондрий и хлоропластов, но также на мембране плазмалеммы (Рис. 18.3.). Внутри клетка заряжена отрицательно, а снаружи положительно (за счёт градиента протонов), что используется для перенесения веществ. Например, *протон и калий совместно входят* в клетку: протон – по градиенту, а калий – против. Эта ситуация позволяет накопить калий внутри клетки. И наоборот, на плазмолемме есть специальный *антипортер*, который осуществляет *вынос натрия* параллельно с вносом протона внутрь. А сахароза захватывается клеткой за счёт того, что протон проходит по градиенту концентрации. Это также позволяет создать *перепад концентрации сахарозы в пользу внутренней части клетки*. Наконец, анионы (нитрат, сульфат) заряжены отрицательно, и для того, чтобы проникнуть в клетку, используются протоны.

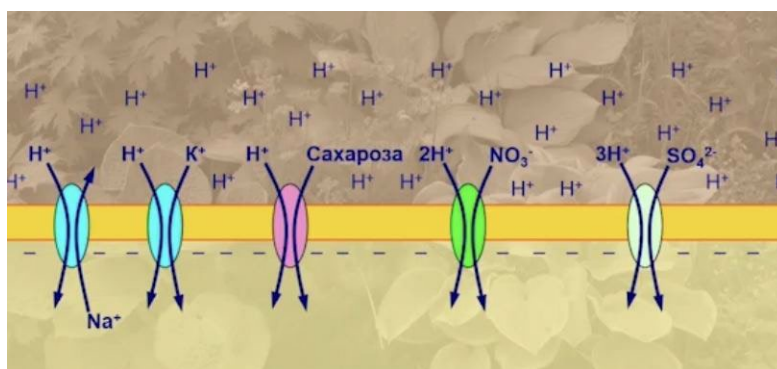


Рисунок 18.3. Транспортёры на плазмалемме

Промежуточное состояние между переносчиками и каналами – это **аквапорины**. Они характеризуются также набором спиралей. Мы видим *гидрофобные альфа-спирали* (6 штук) и две *гидрофильные петли*, которые уложены внутрь и постоянно *открыты на обе стороны*. Аквапорины *позволяют транспортировать воду и углекислый газ*, а также *маленькие органические молекулы* (глицерин и другие). Аквапорины регулируются, что позволяет клеткам избежать потерь влаги. Например, *в нормальном состоянии* аквапорины открыты и на мембране вакуоли, и на внешней мембране плазмалеммы – соответственно, происходит *свободный обмен водой* между всеми частями клетки. Но *если в клетке (и в окружающей среде) мало воды*, то аквапорины на плазмалемме закрываются (зато аквапорины на тонопласте открываются), что позволяет *поддерживать водный баланс* в цитозоле.

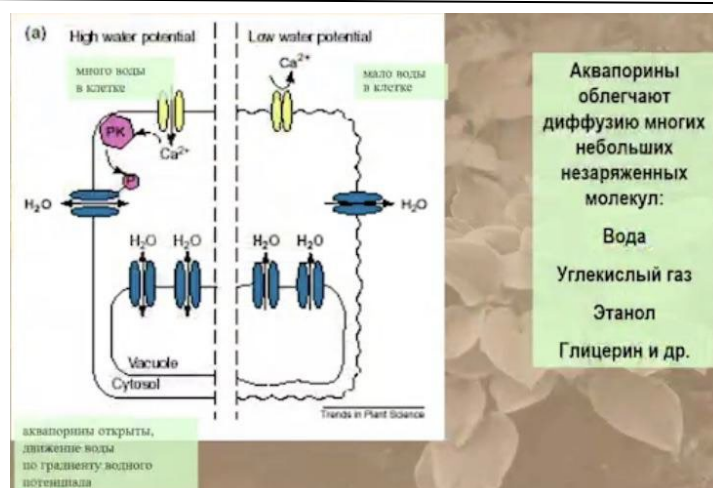


Рисунок 18.4. Регуляция активности аквапоринов

Ионные каналы

Ионные каналы очень разнообразны:

1. Катионные и анионные
2. «Входящие» и «выходящие»
3. Специфические и неспецифические (по селективности)
4. Потенциал-зависимые и рецептор-управляемые
5. Быстрые и медленные

В целом, каналы работают гораздо быстрее, чем переносчики. Поэтому их включение часто связано с необходимостью перенесения высоких концентраций веществ. Изучают их с помощью метода patch-clamp: сначала клетку лишают клеточной стенки, получают протопласт, прислоняют тонкую пипетку, и можно втянуть внутрь мембрану, чтобы пипетка оказалась соединена с внутренним содержимым клетки (смотреть на ответ каналов на изменение тех или иных потенциалов), или можно сохранить малый кусок мембраны, который содержит отдельный канал или переносчик (изучать его свойства). Большую роль в изучении иономики играет изучение мутантов. Если повреждён тот или иной канал или переносчик, ощупывают протопласты растения с помощью данного метода и делают сопоставления между закодированным белком и тем, что ловится или не ловится с помощью patch-clamp. Одни из самых изученных – калиевые каналы, в частности, шейкерного типа.

Если посмотреть на субъединичную структуру, то окажется, что калиевый канал состоит из четырёх белков, каждый из которых имеет по 6 альфа-спиралей. Внутри канала имеется селективная пора, которая выбирает ионы калия и пропускает их (Рис. 18.5.). Какие ионы будут или не будут проходить через канал? Оказывается, что

прохождение калия – непростой процесс. *Калий облеплен водяной шубой иона*, которая достаточно хорошо электрически взаимодействует с ионом. Для того, чтобы оторвать молекулу воды, надо затратить энергию. В области селективной поры происходит *снятие молекул воды*, и калий устанавливает временные связи с поверхностью белка. Это оказывается выгодным процессом. Шуба снимается по одну сторону от поры, ион проскакивает, и *облепляется водой снова*. Это «переодевание» и позволяет устроить селективность.



Рисунок 18.5. Строение калиевого канала

Транспортные системы для одного и того же иона отличаются у растений в зависимости от целей и задач, поставленных перед конкретными клетками. Например, задача клетки корневого волоска – *поймать калий* из внешней среды против градиента концентрации, *поместить внутрь себя* и *передать по плазмодесмам* дальше. Здесь используется специальный *калиевый транспортёр – АКТ 1*, который позволяет *захватывать калий вместе с протоном* из среды. Дальше калий перераспределяется, доходит до центрального цилиндра и *ксилемного тока*. Здесь используются *выводящие калиевые каналы (SKOR)*. Дальше калий вместе с ксилемным током поступает вверх в *листья*, и *клетки опять должны забрать калий* и распределить в свою пользу. Задействуется другой *транспортёр*, который позволяет *поглощать калий*. Наконец, довольно сложная система калиевых каналов используется в *закрывающихся клетках устьиц* (поскольку они должны то забирать калий, то выдавать его). Дальше калий спускается по флоэме с током ассимиляций. Он важен для циркуляции разных веществ.

Нужно сказать, что любая клетка, погружённая в слабый раствор калия, сначала использует некий *первичный механизм захвата* (высоко аффинные транспортёры), а дальше, если концентрация калия увеличивается, то клетка *открывает каналы*. Мы видим, что первая скорость достигается на одних концентрациях, а затем может достигаться ещё большая скорость (Рис. 18.6.). Этих механизмов может быть и больше:

до 5 в случае некоторых ионов. Чем выше концентрация, тем менее селективен механизм пропуска.

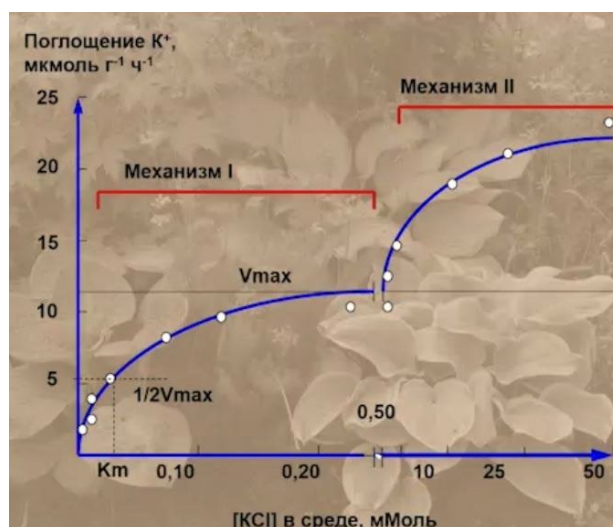


Рисунок 18.6. Скорость поглощения в двух механизмах захвата ионов

Для ионама клетки важен обмен ионами с окружающей средой. С одной стороны, для этого используются **симпортеры** (осуществляющие допуск веществ в одну сторону), **антипортеры**, а также **протонные помпы** (для поддержания заряда на мембране). Соответственно, за счёт зарядов в клетку могут поступать ионы калия, кальция и других веществ с открытием **других каналов**. В каждый момент времени, в зависимости от состояния и деятельности клетки, имеет место соответствующий ионоток.

Ни каналы, ни помпы, ни другие элементы ионотока *не рассредоточены по клетке равномерно*. Клетка пытается за счёт ионов *стянуть функциональную часть*, и локальная проницаемость мембраны будет где-то выше, а где-то ниже. Это позволит растению организовывать некий целенаправленный поток веществ. Наконец, есть **ABC-транспортёры**, которые бывают и на мембране вакуоли, и на наружной мембране и служат для переноса более тяжёлых молекул.

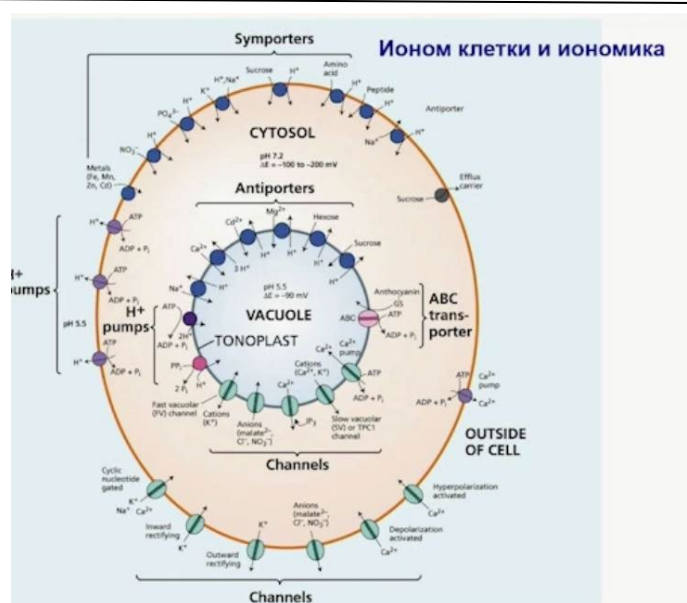


Рисунок 18.7. Ионем клетки и ионемика

Ионы важны и для человека. Диетический источник калия для человека – это **сухофрукты**. Стоит отметить, что калий здесь рассредоточен неравномерно: *наибольшая концентрация* наблюдается в *шкурках*. Также в сочных плодах шкурка играет важную роль – в ней накапливаются *окрашенные* и *душистые вещества*. Это очень осложняет жизнь виноградарей. Если мы хотим получить вино, то калий может сыграть не очень положительную роль. Дело в том, что в процессе брожения есть этап *выпадения «винного камня»* – соли виннокислотной кислоты, которая оседает на дно. Если винодел хочет получить побольше винограда, он применяет *калиевые удобрения*, которые *сосредотачиваются в шкурке*. При бурном брожении *сильно меняется кислотность вина* и *вкус*. Для белых вин эта проблема решаема: можно выжать сок и убрать шкурки. Но *красная окраска вин характерна как раз из-за содержания антоцианов в шкурке*, поэтому вино должно настаиваться вместе со шкурками. Есть генно-инженерный проект, согласно которому нужно *поставить на клетки шкурки винограда каналы, которые выводят калий наружу*.

Порины

А можно ли подавать вещества с ещё большей скоростью, чем через каналы? На этот счёт у растений предусмотрены специальные белковые трансмембранные образования, которые называются **пориновыми комплексами** (Рис. 18.8.). Они не специфичны (переносят достаточно крупные молекулы) и устроены иначе, чем переносчики и каналы. В их составе присутствует *бета-слой с чередующимися гидрофильными и гидрофобными аминокислотами*. Первые смотрят в *пространство поры*, а вторые – в *пространство мембраны*. Эти слои выстраиваются таким образом,

чтобы все гидрофильные части оказались вместе. Получается сплошное «окно» в мембране.

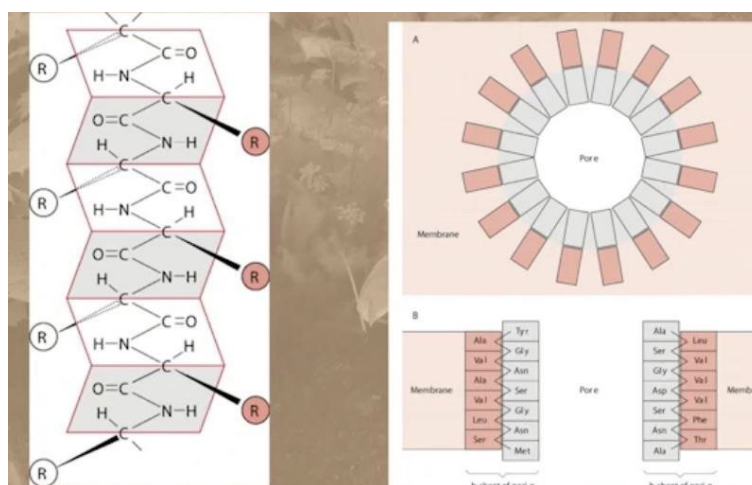


Рисунок 18.8. Структура поринов

Можно даже зарегистрировать проводимость пориновых комплексов. Берут искусственную мембрану, в раствор добавляют пориновые комплексы. Двумя электродами измеряется электропроводимость. Сюда заливается электролит, и, соответственно, время от времени пориновый комплекс встраивается в искусственную мембрану. При этом наблюдается скачок в проводимости: от низкой – к более высокой. В такой же системе можно изучать селективный барьер. Сравнительно не крупная органика спокойно проникает через пориновый комплекс. Понятно, что он способен полностью разрядить заряженную мембрану. Поэтому порины используются только на тех мембранах, где не нужно поддерживать потенциал. Это могут быть внешние мембраны хлоропластов и митохондрий, где протекает свободный обмен ионами и молекулами с межмембранным пространством и цитозолем.

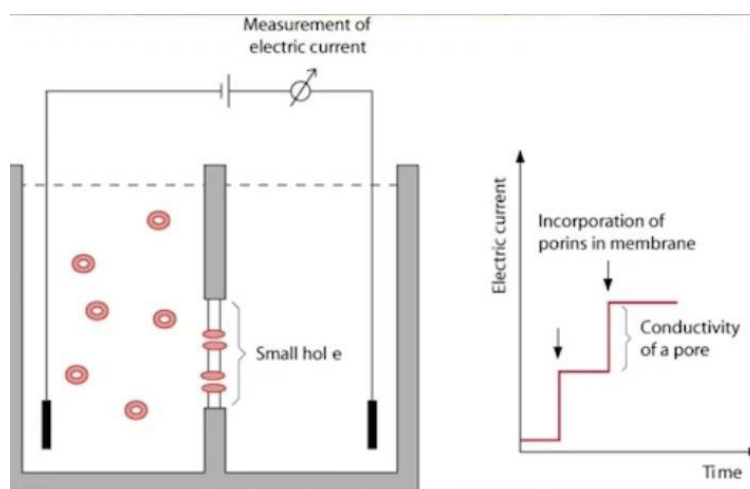


Рисунок 18.9. Замеры электропроводимости

Обратите внимание, что *поринов нет на внешней мембране (плазмалемме) и на мембране вакуоли*, потому что здесь нужно поддерживать заряд и концентрацию веществ.

Транспорт по плазмодесмам

Межклеточный транспорт осуществляется по особым образованиям, которые пронизывают клеточную стенку – **плазмодесмам** (Рис. 18.10.). Они *соединяют между собой две клетки* растительного организма и контролируют контакты между клетками => *клетки должны синхронно расти*, чтобы эти связи не порвались. Здесь очень важен согласованный **симпластический рост**. Плазмодесмы делятся на **первичные** (которые остались между клетками при делении) и **вторичные** (которые образуются между клетками по мере роста).



Рисунок 18.10. Расположение плазмодесм в клетке

Если мы рассмотрим устройство плазмодесмы, то окажется, что это инвагинация мембраны плазмалеммы одной клетки, которая заканчивается и переходит в мембрану другой клетки. А внутри неё есть вторая трубка (**десмотубула**) составленная мембранами *эндоплазматического ретикулума*. Десмотубула *может пережиматься*. Для этого служат сократимые **миозиновые комплексы**. При сокращении этих молекул плазмодесма пережимается (Рис. 18.11.): либо *перекрывается*, либо *открывается*. Нужно сказать, что кроме этого есть также механизм *закупоривания цитозольной части*. Здесь пору может закрывать полимер **каллоза**. Каллозные пробки образуются в течение нескольких минут и важны при утере контактов между клетками.

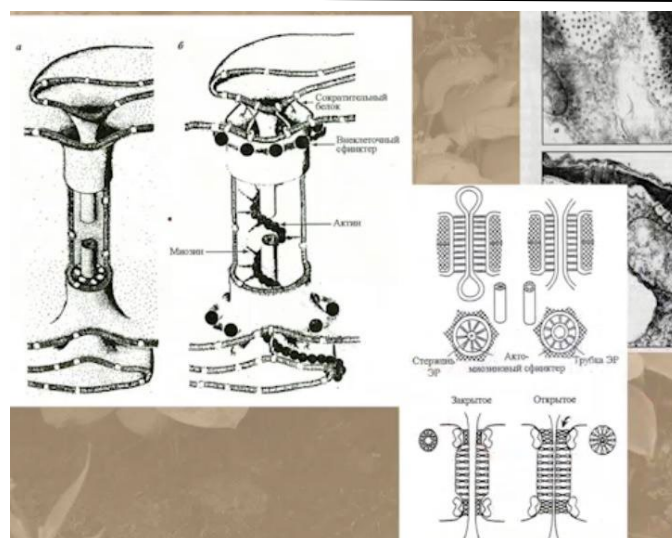


Рисунок 18.11. Структура и работа плазмодесм

Плазмодесмы позволяют обмениваться между клетками макромолекулы:

- **Белок FT** (Flowering Locus T) – синтезируется в клетках листа и по флоэме направляется в меристему побега
- **Высокомолекулярные сигналы** для образования клубней: синтез в листе и транспорт по флоэме в подземные побеги
- **Белок KN1** (Knotted 1) обнаруживается в эпидермальных клетках, а синтез соответствующей РНК – в нижележащих слоях
- **Малые интерферирующие РНК** (siRNA), участвующие в сайленсинге
- Возможна **компенсация мутантного фенотипа** при экспрессии нормального аллеля не во всём растении, а только в определённых группах клеток
- **Перемещение вирусов и виридов**

Плазмодесмы функционируют не постоянно. Можно выделить *области клетки, соединённые активно действующими плазмодесмами*, а между этими областями плазмодесмы закрыты. Как пример – эксперимент с меристемой побега. Тонкой пипеткой туда вкалывают *светящийся полимер (декстран)*. Соответственно, там, где плазмодесмы открыты, он растекается по всем клеткам. Видно, что он *течёт по центральной части меристемы*, не попадая в периферическую часть. Это значит, что он попал в **симпластический домен** (Рис. 18.12.). Укол можно сделать в другое место меристемы – *сбоку в периферическую зону*, тогда полимер расплывается по ней, но не попадает в центральную зону. Время от времени нужно *из центральной зоны выпустить клетки на периферию*. Это происходит в два этапа: сначала *открываются плазмодесмы* между центром и периферией (на малом отрезке), а затем они *резко закрываются*, когда клетка покидает центральную зону. Таким образом, у растений происходит **жёсткий контроль меристемы** для защиты от вирусов. Симпластический домен оказывается самой

здоровой частью растения. На этом механизме основаны и методы оздоровления растений. Пытаются *вырезать маленькую область центра и воспроизвести из неё целое растение*.

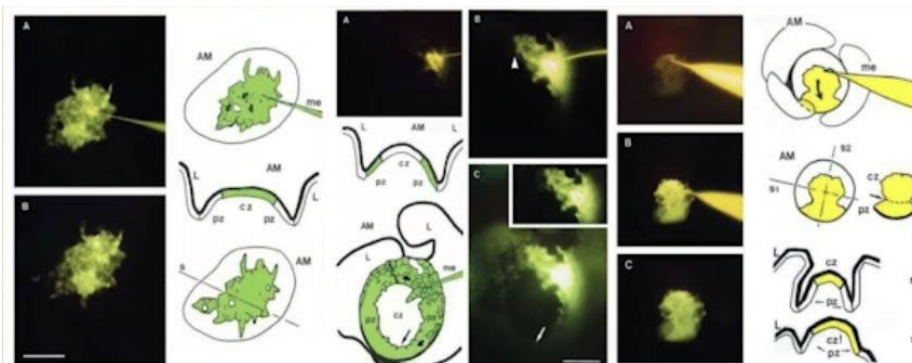


Рисунок 18.12. Функциональные симпластические домены

Если меристема находится в состоянии покоя, то плазмодесмы оказываются закрытыми. Укол в такую меристему вызывает только малые пятнышки, и не происходит масштабного распределения краски внутри растения. По ходу транспорта плазмодесмы также активно используются в проводящей системе (особенно – в ситовидных элементах), и время от времени, чтобы *отрегулировать транспорт*, могут возникать **каллозные пробки** (Рис. 18.13.). Это *предотвращает проникновение вирусов*, а также *ограничивает транспорт в повреждённой области*.

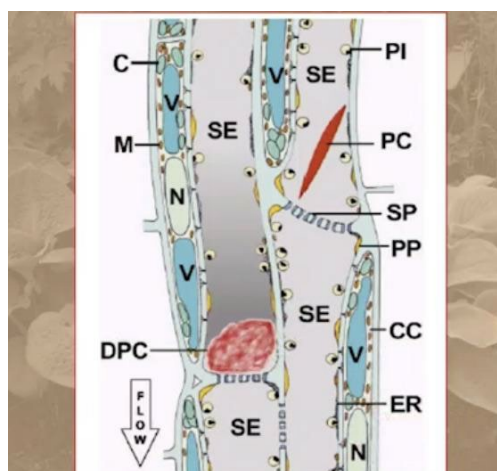


Рисунок 18.13. Каллозные пробки

Функции плазмодесм достаточно разнообразны:

- **Транспорт минеральных веществ**
- **Транспорт низкомолекулярных органических соединений** по системе ЭПР-вакуоли (сахара, аминокислоты и другие)

- **Концентрирование веществ** за счёт разветвления плазмодесм и активного везикулярного транспорта
- Обеспечение **механических контактов с клеточной стенкой**. Симпластический рост органов (без разрывов)
- **Объединение клеток в единую электрическую среду**. **Согласованное изменение потенциала соседних клеток**
- **Транспорт сигнальных веществ** (гормонов)
- **Обмен макромолекулами**

Во-первых, через плазмодесмы *могут доставляться минеральные вещества*. Кроме того, клетки *обмениваются различными органическими соединениями* по системе эндоплазматического ретикулама. От вакуоли могут отрываться пузырьки, пристыковываться к ЭПР, который соединяется десмотрубкой с соседней клеткой, которая может получать подпитку. То есть, весь *транспорт органических молекул происходит внутри везикул ЭПР*, и тогда транспортируется смесь всех попавших туда веществ. Происходит также *концентрирование веществ*: и если одна клетка подкармливает другую, то у *донорной клетки выходов в плазмодесму меньше*, а у *акцепторной – больше*. Если клетки меняются ролями, то *ветвистость плазмодесмы* начинает нарастать на другой стороне. Кроме того, в плазмодесмах есть *механические контакты с клеточной стенкой*, и вся мембрана плазмалеммы усажена *механорецепторами*. То есть клетка чувствует любые механические изменения, происходящие в клеточной стенке. По плазмодесмам *может передаваться скачок потенциала*. Иногда этот потенциал передаётся достаточно быстро (мимоза стыдливая, у которой потенциал движется от листа к подушечкам листа в основании, и происходит быстрое складывание). Здесь отметим также, что *принцип передачи электрического сигнала* очень сильно отличается от того, что присутствует в нервной системе у животных. Там должны быть переключения: сигнал должен дойти до конца, и его нужно или принять, или затормозить, и следующий нейрон меняет свою электрическую активность. У растений подобное переключение невозможно. Наконец, по плазмодесмам может осуществляться *транспорт сигнальных веществ и обмен макромолекулами*.

Лекция 19. Водный обмен.

Вода в растительной клетке

Пожалуй, одна из наименее привлекательных и скрытных молекул – это **вода**:

- *Водная среда объединяет все части организма.* В теле растения водная фаза представляет собой непрерывную среду.
- Вода – важнейший *растворитель* и важнейшая *среда для протекания биохимических реакций*.
- Вода участвует в *упорядочивании структур в клетках*.
- Вода – *метаболит* и *непосредственный компонент биохимических реакций*.
- Вода – *главный компонент в транспортной системе высших растений*.
- Вода – *терморегулирующий фактор*.
- Вода – *амортизатор при механических воздействиях*.
- Вода обеспечивает *упругость растительных тканей, рост клеток* растяжением.

Вода бывает **свободной** и **связанной**. Всё зависит от того, в какой части клетки мы находимся. Можно с помощью ядерно-магнитного резонанса исследовать, насколько вода подвижна или зафиксирована на полимерах. Оказывается, что наиболее свободная вода находится в *вакуоли* (98%). Если же мы переместимся в *клеточную стенку*, *хлоропласт* или *митохондрий*, то подвижная вода составит 50% (подвижность воды затруднена разнообразными полимерами). Наименее подвижная вода в *цитозоле*, где особенно много белков, которые образуют коллоидные растворы, и только 5% воды может свободно диффундировать и перемещаться.



Рисунок 19.1. Вода в растительной клетке

По отношению к воде растения делятся:

1. **Пойкилогидрические** (не поддерживают свой водный баланс и могут высыхать без потери жизнеспособности: мхи)

2. **Гомойогидрические** (стараяются удерживать воду в себе, не выдерживают высыхания):

2.1. **Гидрофиты** (с листьями, которые расположены под поверхностной плёнкой воды)

2.2. **Гигрофиты** (есть части, выступающие над поверхностью воды)

2.3. **Мезофиты** (большая часть культурных растений: средняя потребность в воде)

2.4. **Ксерофиты** (могут выдерживать засуху: суккуленты (кактусы), склерофиты (не происходит накопления воды))

Термодинамический потенциал воды

Вода обладает некоторым **потенциалом** – *способностью совершать работу*. Это необходимо, но недостаточно для совершения работы. Вода, приподнятая над уровнем моря, стекающая вниз, обладает некоторой энергией, которая может быть использована для работы. Самый простой способ оценить потенциал: *плотность воды* умножается на *ускорение свободного падения* и на *перепад высоты*. Соответственно, получится **единица измерения давления** – *Паскаль* (Рис. 19.2.). Вода может просто двигаться вниз, в случае *водопада*, но её потенциал также может превращаться в работу, в случае *водяной мельницы*.

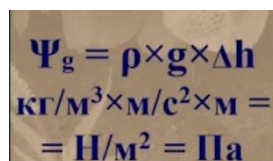

$$\Psi_g = \rho \times g \times \Delta h$$
$$\text{кг/м}^3 \times \text{м/с}^2 \times \text{м} =$$
$$= \text{Н/м}^2 = \text{Па}$$

Рисунок 19.2. Термодинамические показатели воды

Вода – это необычное вещество, по поводу которого химикам приходится отдельно договариваться. Для большинства веществ принят некий **стандарт** – **одномолярный раствор в воде**. В случае воды приходится брать за некую универсальную единицу **чистую воду** (активность =1). При растворении в воде других веществ появляется некое взаимодействие, и активность воды понижается (активность <1). Далее есть величина **химического потенциала**, которая отражает максимальное количество внутренней энергии молекул воды, которая может быть превращена в работу. А также существует **водный потенциал**, который выражает способность одного моля воды в данной системе осуществить работу при переходе из одной точки в другую (нормируется показатель на чистую воду).

Химический потенциал для веществ принят за одномолярный стандарт. Есть некоторый стандартный потенциал + логарифм активности растворённого вещества (Рис. 19.3.). Но для воды приходится определять потенциал иначе (Рис. 19.4.): за единицу принята **чистая вода**, и под логарифмом стоит **активность воды**. Активность воды

пытаются экспериментально установить путём *измерения давления водяного пара над раствором*. Если мы отнесём этот показатель к давлению над чистой водой, то мы получим активность воды. Давление даже частично связанной воды становится ниже 1. Получается, что *логарифм всегда бывает меньше или равен нулю*.

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln [C_i] \quad \text{Джоуль} \cdot \text{моль}^{-1}$$

—
 μ_i^0 - стандартный химический потенциал при концентрации иона 1М;
R - газовая постоянная ;
T – температура, K⁰;
[C_i] – концентрация иона в молях

Рисунок 19.3. Химический потенциал

$$\mu_w = \mu_w^0 + RT \ln \alpha_w \quad [\text{Джоуль/моль}]$$

μ_w^0 – стандартный химический потенциал воды, Дж/моль,
R – газовая постоянная, 8,314 Дж/моль × град К)
T – абсолютная температура
 α_w – активность воды;
 $\alpha_w = P / P_0$

α_w – эффективная (реальная) концентрация, соответственно которой вода участвует в различных процессах, для чистой воды – 1; в растворе или клетке <1

P – давление водяного пара над раствором;
P₀ – давление водяного пара над чистой водой;

α_w чистой воды =1
 α_w воды в растворе < 1, $\ln \alpha_w < 0$, $\mu_w < 0$ – в растворе

Рисунок 19.4. Химический потенциал воды

Осмотические явления

Вода движется из области, где она чистая, в область, где присутствует некое растворённое вещество. Можно представить себе ёмкость, разделённую идеальной полупроницаемой мембраной (которая пропускает растворитель и не пропускает растворённое вещество). Если вещество не проходит через мембрану (**осмотик**), возникают **осмотические эффекты**. Мы можем также попробовать оценить, сколько молекул воды пересечёт мембрану слева направо и справа налево. Окажется, что *активность со стороны чистой воды выше*, чем со стороны раствора. Соответственно, слева направо перейдёт больше молекул, и возникнет некоторое изменение объёма. Это вызывает *давление на мембрану* (Рис. 19.5.). **Тургорным давлением** называют давление, возникающее *в результате поступления воды в клетку*. **Осмотическое давление** – это то давление, которое нужно *приложить к ячейке, чтобы остановить диффузию растворителя* (заставляет двигаться воду из одной части в другую). Для расчёта берутся

универсальная газовая постоянная и температура, разделённые на молярный объём воды и домножаются на логарифм активности.



Рисунок 19.5. Осмотические явления

Поскольку активность воды замеряется достаточно сложно, мы можем провести альтернативный эксперимент (Рис. 19.6.). Если полупроницаемая мембрана идеальна, представим себе ситуацию, что она *нечувствительна к воде*, но *чувствительна к осмотически активным частичкам*. Если раствор достаточно разбавленный, то можно представить себе эти частички как некий идеальный газ, оказывающий давление на мембрану в вакууме. Тогда можно дать формулу для идеального газа: концентрацию **растворённых частиц** умножаем на **газовую постоянную** и **температуру** (впереди стоит **изотонический коэффициент** – число осмотических частиц, образующихся при растворении какого-то конкретного вещества). Таким образом, получается более простая формула (Рис. 19.7.).



Рисунок 19.6. Альтернативные осмотические явления

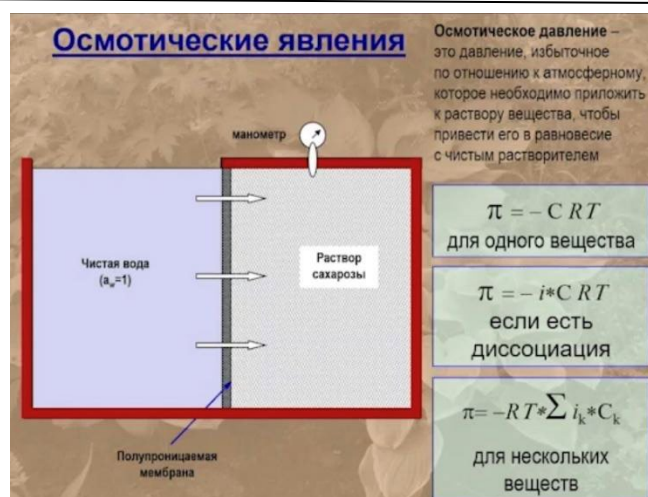


Рисунок 19.7. Формулы при различных условиях

В реальности осмотическое давление измеряется погружением системы в чистую воду. Дальше она находится в сжатом состоянии, и с помощью **манометра** измеряется давление при погружении. Осмотическое давление избыточно по отношению к атмосферному, и его необходимо приложить к раствору вещества, чтобы привести его в равновесие с чистым растворителем. На самом деле, осмотические давления на этом не заканчиваются. Они могут быть вызваны тем, что активность воды уменьшилась из-за взаимодействия с полимером. Мы упоминали о том, что в *цитозоле* находится *малоподвижная вода*: концентрация воды высока, но её активность снижена. При переходах тоже скажется *увеличение и уменьшение объёмов* с одной и с другой стороны ячейки (Рис. 19.8.). Поскольку *биополимер не образует истинного раствора*, то иногда говорят о **матричной компоненте осмотического давления** (обездвиживание воды на биологических структурах). Наконец, мембрану можно вовсе удалить, и тогда *полимер будет гидратировать воду на себя* – произойдёт **разбухание коллоидов**. Это особенно актуально для *прорастающих семян*, где вода ассоциируется с макромолекулами, из-за чего увеличивается объём гранул.



Рисунок 19.8. Матричная компонента осмотического давления

Водный потенциал – это величина, равная разности химических потенциалов воды в системе и чистой воды при той же температуре и том же давлении, отнесённая к величине парциального мольного объёма воды (Рис. 19.9.). Стоит учитывать, что водный потенциал выражается всегда в **единицах давления**: 1 джоуль/см³ (9,87 атм), 1 бар (0,1 МПа).

$$\Psi_w - \text{водный потенциал}$$

$$\Psi_w = \frac{\mu_w - \mu_w^0}{\bar{v}} = \frac{RT \ln \alpha_w}{\bar{v}} \quad [\text{джоуль/см}^3]$$

\bar{v} – парциальный мольный объем воды

Снижение активности воды в системе уменьшает её водный потенциал

т.к. $\alpha_w < 1$, $\ln \alpha_w < 0$, то $\Psi_w < 0$

Рисунок 19.9. Водный потенциал: формула

В целом, водный потенциал клетки складывается из нескольких компонентов: осмотического, матричного, гидравлического (возникает за счёт взаимного давления клеточной стенки и мембраны) а также **гравитационного** (потому что вода приподнята над уровнем моря). Надо сказать, что направление движения воды из наружной среды в клетку или обратно будет определяться направлением градиента водного потенциала. Условием поступления воды в клетку является более высокий (менее отрицательный) водный потенциал наружной среды, чем водный потенциал клетки.

$$\Psi_{\text{к.л}} = \Psi_{\pi} + \Psi_{\text{р}} + \Psi_{\text{м}} + \Psi_{\text{г}}$$

где $\Psi_{\text{р}}$ – потенциал давления; Ψ_{π} – осмотический потенциал;
 $\Psi_{\text{м}}$ – матричный потенциал, $\Psi_{\text{г}}$ – гравитационный потенциал.

Рисунок 19.10. Общая формула

Клетка представляет из себя достаточно сложную механическую систему, опутанную клеточной стенкой, плазмалеммой и тонопластом. Соответственно, вода поступает в клетку, изменяется объём, осмотическое давление гонит воду внутрь => клетка расширяется, и начинается взаимное давление клеточной стенки и мембраны, и в равновесной системе восстанавливается баланс. То есть, осмос приводит к возникновению *тургорного давления* в клетках. Механический потенциал оказывается равен осмотическому. Это состояние клетки называется **тургисцентным** (напитанным водой). Однако, такая идеальная картина бывает не всегда, и растение может в каких-то ситуациях терять и приобретать воду. *Баобаб* в сухой сезон может потерять до 10% воды, а во влажный сезон – перевосполнить запасы воды. Давление, которое оказывают клетки на клеточные стенки, позволяют дереву держать достаточно большую и сложную форму (при этом достаточно прочную). Оказывается, что ствол баобаба представлен в основном *паренхиматозными клетками*, которые разбухают и давят друг на друга, благодаря чему ствол *расправляется и становится тургисцентным*.

Для поступления воды в клетку необходимо, чтобы тургорное давление было меньше, чем осмотическое (по модулю). Соответственно, они будут противоположны по знаку. В этом случае вода будет поступать в клетку, и эта разница будет образовывать так называемую **сосущую силу** (ту силу, которая приводит воду в движение и заставляет клетку забирать воду из среды вовнутрь). Далее водный поток направляется из цитозоля в *вакуоль*, которая меняет свой объём (Рис. 19.11.). При росте клетки оказывается, что тургор есть, но давление со стороны мембраны и противодействие со стороны клеточной стенки отличаются: клеточная стенка давит с меньшей силой. Начинается *неупругая деформация*, то есть полимеры клеточной стенки расходятся, и клетка подстраивает новые полимеры (происходит **рост клетки растяжением**).

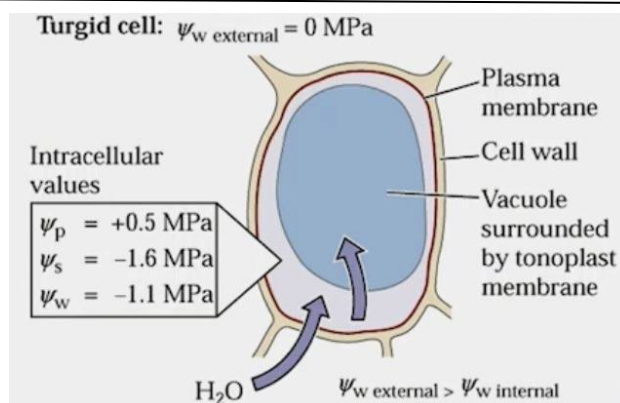


Рисунок 19.11. Тургоресцентная клетка

Плазмолиз

Наконец, иногда клетки попадают в плохие обстоятельства, когда *водный потенциал снаружи более отрицателен, чем в самой клетке*. Происходит потеря объёма, и клетка уменьшается. Такое явление получило название **плазмолиз**. Этот термин в научный обиход ввёл Гуго де Фриз. Типы плазмолиза отличаются. На самом раннем этапе у клетки отходят уголки – **уголковый плазмолиз**. Дальше мембрана искривляется, но клетки пытаются удерживать плазмодесменные контакты – **вогнутый плазмолиз**. Когда они обрываются, образуется **выпуклый плазмолиз**. Когда клетка удерживается на каком-то участке клеточной стенки, говорят о **колпачковом плазмолизе**. Наконец, при очень резком изменении осмоса бывает **судорожный плазмолиз**, когда клетка повисает на плазмодесмах.

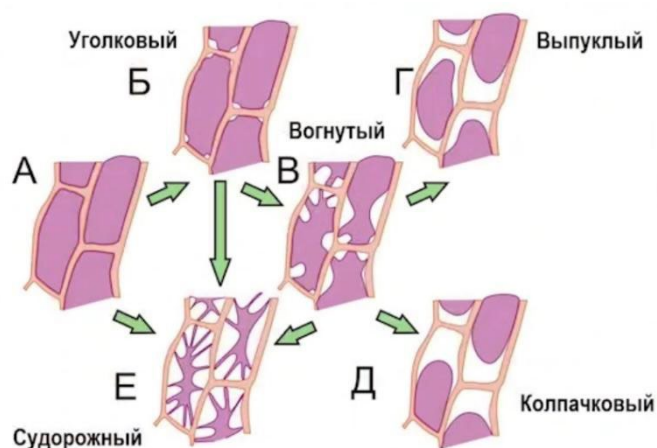


Рисунок 19.12. Типы плазмолиза

Понятно, что в *условиях засоления* происходит **сильный осмотический стресс**: солевой раствор вытягивает воду из клеток. Соответственно, клетке *необходимо как-то защититься*. Она предпринимает разные усилия в разных частях:

1. **Понижение осмотического потенциала за счёт синтеза осмолитов** (глицин-бетаин, пролин, пролин-бетаин, холинсульфат, маннитол и другие – в *цитозоле*).
2. **Понижение осмотического давления за счёт накопления ионов органических кислот** (K, Na, Cl, малат и другие – в *вакуоли*).
3. **Понижение матричного потенциала за счёт синтеза гидрофильных белков** (осмотины, Lea-белки – в *вакуоли*).
4. **Понижение матричного потенциала за счёт увеличения числа свободных COOH-групп** (деметилование, изменение доли пектина, окислительные реакции – в *клеточной стенке*).

Как видно, все части участвуют в борьбе за удержание воды (Рис. 19.13.).

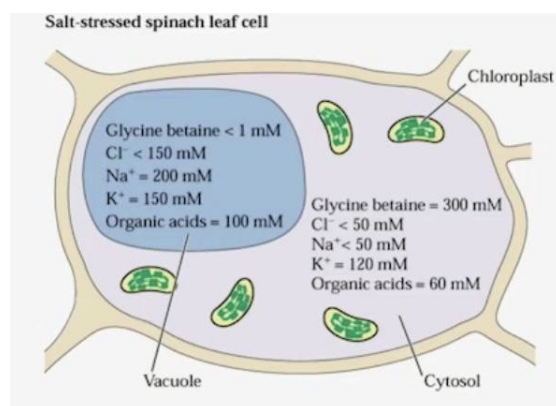


Рисунок 19.13. Осмотический стресс

Растения, которые живут на *высокосолёных почвах* (на побережьях морей, а солончаках) называются **галофитами**. Эти растения *могут до довольно высокой степени накапливать NaCl* в своих вакуолях. Соответственно, у них *сильно выражены системы защиты от осмотического стресса*. Растения, которые привыкли к *пресной воде*, называются **гликофитами**. Они тоже будут накапливать NaCl в своих вакуолях, но здесь эти механизмы работают в меньшей степени. Оказывается, что уход на соль – это экологическая ситуация слабой конкуренции. Большинство этих растений не могут жить в густых травостоях, поэтому они выбираются на открытые, но засоленные участки, предпочитая тяжёлые условия борьбе с другими видами.

Традиционно растения рассматривают как некий двигатель воды, который поглощает корнями (*слабо отрицательный потенциал*). Дальше вода идёт наверх (в сторону *повышения отрицательности*) и испаряется с листьев в атмосферу. Для сравнения, можно сказать, что в квартире при отоплении возникает такая же влажность воздуха, какая бывает в пустынях. В *почвенном растворе* потенциал = -0,5 бар. В *корне* – уже -2 бар, в *стебле* – -5 бар, а в *листьях* – -15 бар. Когда мы переходим к *воздуху*, то

даже 99% влажность воздуха даёт -70 бар. Такая система бывает, когда проток хорошо циркулирует внутри растения. Однако, далеко не всегда жизнь растений столь однородна => градиент водного потенциала может возникать между самыми неожиданными частями (Рис. 19.14.). Например, при поверхностной засухе вода из *глубинных слоёв почвы поглощается глубинными корнями* и распределяется по боковым корням. Боковой корень может дотянуться до некоего источника воды, и тогда может возникать более отрицательный градиент, и *вода будет двигаться от одних боковых корней – к другим боковым корням*. Если засуху испытывает главный корень, то *вода будет опускаться по корню вниз*. Самые неблагоприятные условия – это *серьёзная почвенная засуха*. Тогда растения вынуждены *поглощать воду листьями* (хорошо, если есть осадки – потенциал равен нулю) и *направлять её вниз к главному и боковым корням*. Наконец, когда потенциал ещё более отрицателен, то *растение находится на грани гибели*. Все эти процессы легли в основу точного земледелия: построены **математические модели**, где рассчитано, сколько нужно внести дополнительной воды в какой сезон в зависимости от условий.

С одной стороны, учитываются погодные условия, поверхностный сток, инфильтрация воды в почву, а с другой – перераспределение воды по растению в связи с водными потенциалами. Здесь есть два процесса, которые образуют суммарную эвапотранспирацию: **эвапорация** (испарение поверхностью почвы) и **транспирация** (зависит от степени развитости корневой системы и листьев растений). Расчёт показывает, сколько воды необходимо в конкретный момент той или иной водной культуре.

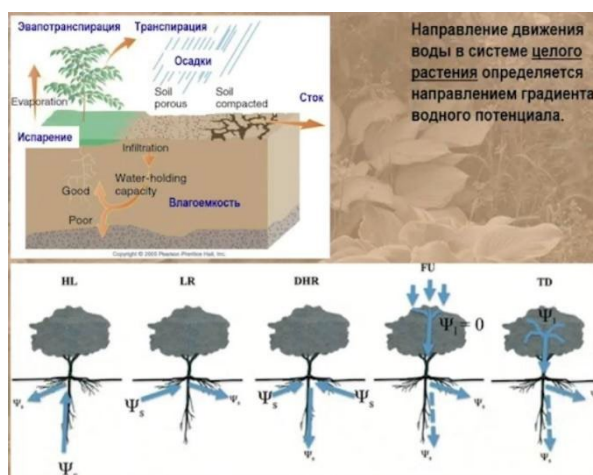


Рисунок 19.14. Варианты изменения водного потенциала

В течение суток водный потенциал в растении также неоднороден (Рис. 19.15.). В течение *ночи* потенциал становится *меньше*, а в течение *дня* – он *растёт*. С другой стороны, *водный потенциал плода колеблется днём незначительно*, а *ночью* происходит *скачок повышения*. Если посмотреть на *подземные части растения*, то видно, что

водный потенциал колеблется в сходной динамике с водным потенциалом листьев, и эффекта «ночного роста» не наблюдается.

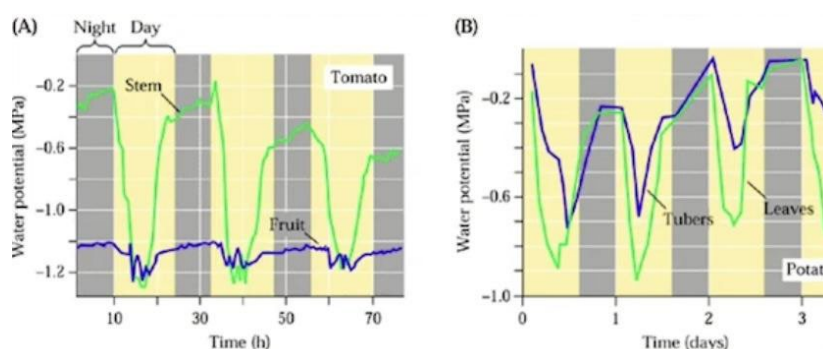


Рисунок 19.15. Суточные колебания водного потенциала в растительных тканях

Динамические показатели потока воды

Поток воды – это некий объём, который за единицу времени проходит через некоторое сечение. Поэтому он выражается в *сантиметрах кубических, делённых на сантиметры квадратные в секунду* (Рис. 19.16.). Чтобы организовать поток, необходима **разница водных потенциалов** (дельта пси). Кроме того, на водный поток влияет **коэффициент гидравлической проводимости** (L_p). Из формулы следует, что при отсутствии потенциала, даже при хорошей проводимости потока не будет. Даже при очень большом перепаде потенциала, при низкой проводимости поток будет незначительным. Соответственно, **динамическая составляющая водного потока** выражается как *разность потенциалов, умноженная на коэффициент гидравлической проводимости*.

$$J_w = L_p \Delta\Psi = L_p (\Psi_{\text{среды}} - \Psi_{\text{клетки}})$$

J_w - объёмный поток воды, выражаемый в $\text{см}^3 \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ или $\text{см} \cdot \text{с}^{-1}$;

L_p - коэффициент гидравлической проводимости, имеющий размерность $\text{см} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{бар}^{-1}$;

$\Delta\Psi$ - градиент водного потенциала

Рисунок 19.16. Динамические показатели потока воды

Можно также взять другую величину – **сопротивление потоку воды** (обратную гидравлической проводимости). Чем выше сопротивление, тем ниже проводимость. Есть некоторая сила, движущая воду – *перепад водного потенциала*. Благодаря этой силе происходит перемещение водного потока по растению. На каждом из этапов водный поток встречает *сопротивление корня, ксилемы, листа*. В зависимости от этого получается **суммарный водный поток**. Сопротивление позволяет нам оценить

неидеальность мембраны. Гидравлическая проводимость отражает проницаемость мембран для воды. Она *пропорциональна числу прошедшей воды к числу воды, которая столкнулась с мембраной*. Чем больше проходит воды, тем выше коэффициент проводимости. То же самое можно сказать об осмотиках. Есть некий **коэффициент отражения мембраны**, отражающий число вернувшихся молекул к общему числу столкновений.



Рисунок 19.17. Сопротивление потоку воды

Нужно сказать, что клетка может модулировать эти динамические характеристики. Одну из важных ролей играет структура самой мембраны. При диффузии через **липидный бислой** часть молекул проходит, а часть отражается. Для изменения ситуации в сторону повышения проводимости необходимо изменить состав мембран:

- Повышение доли *ненасыщенных жирных кислот* (десатурация), *стероидов*, *изопреноидов*
- Появление *окисленных производных*

Таким образом, проводимость на уровне мембран вполне может регулироваться клеткой. Однако, гораздо более мощный поток идёт через специальные белки **аквапорины**. Число их зависит от активности генома. Кроме того, их активность может модулироваться путём *фосфорилирования* и *дефосфорилирования*.

Вторая часть – осмотическая компонента, которая зависит от **коэффициента отражения мембраны** (Рис. 19.18.). С одной стороны, это *диффузия осмотиков через липидный бислой*, а с другой – *проникновение через специальные белки-каналы*. Клетка может влиять на коэффициент несколькими способами:

- Изменение *числа каналов* для осмотически активных веществ
- Изменение *активности каналов*
- Изменение *типа каналов*
- Изменение *расположения каналов на мембранах*

$$J_w = L_p \Delta \Psi = L_p (\Psi^{ср} - \Psi^{кл})$$

$$J_w = L_p (\Delta P - \sigma \Delta \pi)$$

Рисунок 19.18. Коэффициент отражения мембраны

Сами аквапорины разделяются на два основных семейства: **плазматические** (PIP) и **тонопластные** (TIP). Их сочетание позволяет *модулировать гидравлическую проводимость* внешних и внутренних мембран клетки. Аквапорины впервые были открыты в достаточно интересной системе. Экспериментальная лягушка ксенопус (пресноводная амфибия) хорошо разводится в лаборатории. Она откладывает яйца, богатые питательными веществами. Для того, чтобы икринка не лопнула в водном растворе, она окружается плотной оболочкой. Проницаемость наружной мембраны для воды должна быть сравнительно низкой. При клонировании аквапоринов добавляли матричную РНК в виде инъекций. Соответственно, быстро повышалась гидравлическая проводимость икринок.

При засухе необходимо поддерживать в хорошем наводнении цитозоль, поэтому аквапорины из семейства PIP *закрываются*, и *гидравлическая проводимость мембраны падает*. С другой стороны, необходимо всё время подпитывать цитоплазму водой, следовательно, аквапорины семейства TIP остаются *открытыми*, обеспечивая *обмен водой* (Рис. 19.19.).

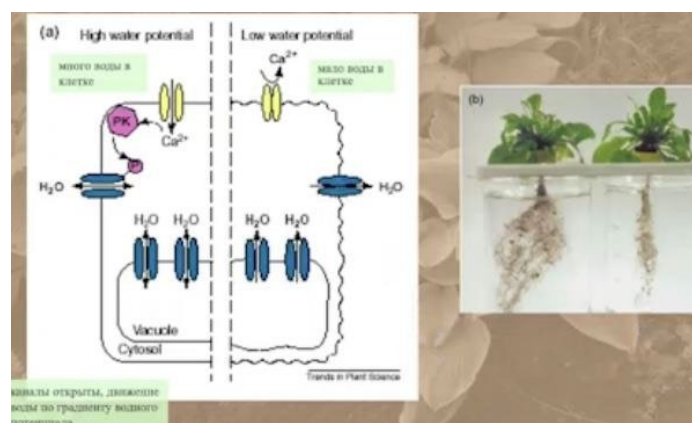


Рисунок 19.19. Регуляция активности аквапоринов

Очень часто считается, что организация водного потока у растений происходит благодаря **капиллярным эффектам** (Рис. 19.20.). Рассмотрим два классических эксперимента с капиллярами (один капилляр – с *гидрофильными* стенками, а другой – с *гидрофобными*). Мы видим, что относительно исходного уровня, в *гидрофильном случае*

вода поднимается, а в гидрофобном – опускается. Происходит это благодаря тому, что сила, с которой молекулы воды притягиваются к стенке капилляра, оказывается высокой. Возникает сила поверхностного натяжения, искривляется мениск, и молекулы воды стараются выровнять его. Так последовательно происходит *капиллярный подъём воды*. В гидрофобном случае, наоборот, частицы воды прилипают друг к другу лучше, чем к стенке. При искривлении мениска *сила поверхностного натяжения опускает воду*. Понятно, что в большинстве растений капилляры обладают гидрофильными свойствами, что позволяет организовать водные потоки. Обратим внимание, что для этого необходимо наличие трёх фаз одновременно: 1) *жидкая* (вода), 2) *твёрдая* (стенки капилляра), 3) *воздушная* (силы поверхностного натяжения).

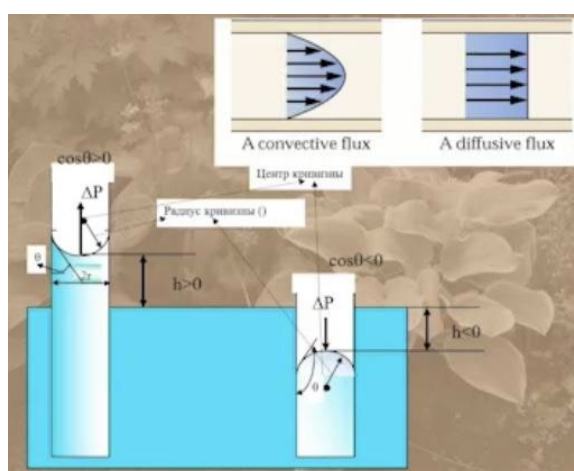


Рисунок 19.20. Капиллярный эффект

Есть представления о том, что вода должна преодолеть расстояние от корня до стебля благодаря капиллярным силам. Это представление в корне неправильно, поскольку *в стебле нет газовой фазы*. Растению приходится организовывать новые пути транспорта. Тем не менее, есть растения, у которых подъём воды всё же осуществляется в значительной мере за счёт капилляров. В частности, существует *мох сфагнум*, в структуре которого есть два типа клеток: узкие *зелёные живые клетки* (которые легко высыхают) и *пустые мёртвые клетки* (с плотными клеточными стенками). При смачивании сфагнума начинаются *капиллярные эффекты благодаря гидрофильным свойствам мёртвых клеток*. Об итогах такого подъёма можно судить по общей высоте мхов, которая не превышает 70 см.

Оказывается, что капиллярные эффекты бывают и у *цветковых растений*. Если мы посмотрим на *подушечные щели*, то там как раз присутствуют три фазы: *твёрдая фаза* (клеточные стенки клеток), *жидкая фаза* (приходит из ксилемы и смачивает апопласт), *воздушная фаза*. По мере испарения происходит искривление мениска, но в данном случае нет строгой формы цилиндрического капилляра.

Для того, чтобы стать высокими, растениям приходится решать ряд задач. Помимо *механической задачи*, приходится искать способы подъёма воды. Современные *древовидные папоротники* обитают в высокогорных лесах. Соответственно, у них должен был случиться некий эволюционный ароморфоз – появился *корень* с необычным строением (Рис. 19.21.). Снаружи он покрыт *ризодермой* (клетки, контактирующие с окружающей средой). Далее следует кора, с *экзодермальным слоем* (лигниновые утолщения), где апопласт оказывается перегородженным. Ещё более выразительный слой – это *эндодермальный слой*, который ещё больше перегородивает апопласт. Соответственно, ниже лежит *перцикл*, а дальше следуют островки *флоэмы*, чередующиеся с островками *ксилемы*.

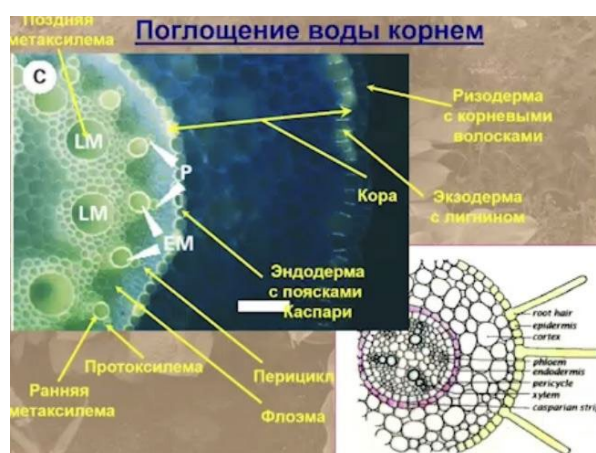


Рисунок 19.21. Поглощение воды корнем

В случае *пальм* максимальная высота стебля оказывается около 40 метров. Более того, у *молодой пальмы* и *старой пальмы* число листьев примерно одинаковое. Для того, чтобы вырос каждый новый лист, пальма вынуждена отсушивать один старый. Это связано с тем, что ни у папоротников, ни у пальм *нет вторичного утолщения*, и *диаметр стебля*, по которому подаётся вода, *остаётся неизменным* в течение всей жизни растения. Понятно, что через сечение стебля получается подать только определённый поток воды, который лимитирует количество зелёных листьев.

Пути движения воды

Надо отметить, что есть несколько путей движения воды:

1. **Апопластный** (по клеточным стенкам и межклетникам)
2. **Симпластный** (по цитозолю)
3. **Трансклеточный** (включая вакуоль)

Если мы посмотрим на корень как на осмотическую ячейку (Рис. 19.22.), то оказывается, что *эндодерма* выполняет роль *полупроницаемого барьера*:

лигнифицированная часть не даёт ионам, которые поглотились в корне, пересекать эту границу по апопласту. Осмотические элементы выходят в апопласт и попадают в структуры ксилемы. В апопласте оказывается концентрированный раствор солей. У многих растений есть также дополнительный барьер в виде экзодерма. Если мы посмотрим, что происходит с **сопротивлением водному потоку**, то окажется, что *внизу* клетки довольно плотно пригнаны друг к другу, а *сверху* есть большие просветы. Поэтому *вода устремляется вверх* (в основном). Сама эндодерма содержит пропускные клетки (с нелигнифицированными частями), и, соответственно, в этих местах сопротивление несколько ниже. В среднем удаётся создать *осмотические условия*. Именно благодаря этому создаётся **корневое давление**: вода устремляется вслед за ионами в центр, что позволяет поднимать воду на высокие расстояния.

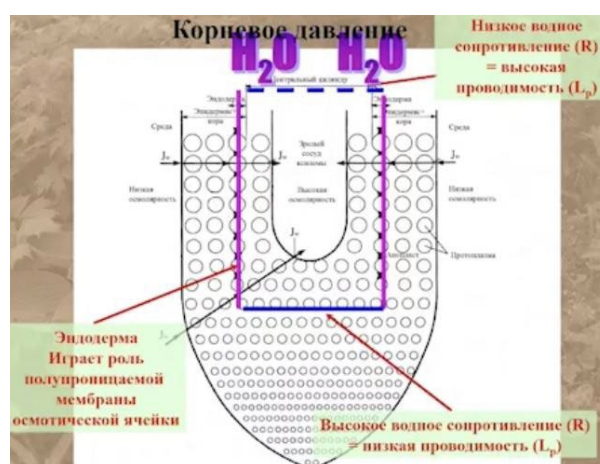


Рисунок 19.22. Корневое давление

Стебель может по-разному сопротивляться водным потокам. Если мы посмотрим на *самые высокие деревья планеты – голосеменные* - то они могут достигать 120 метров в высоту. Это происходит за счёт того, что *стебель может вторично утолщаться*, и по ходу жизни растения диаметр «трубы» увеличивается. Для голосеменных растений характерны так называемые **окаймлённые поры**. Если в трахеиды попадёт пузырёк воздуха, то из-за лестничных перегородок он не сможет выбраться наружу. Поэтому с одной стороны возникает *натяжение водного столба* (силы адгезии воды). При попадании пузырька воздуха, *натяжение столба падает* (например, в весенние месяцы, при нагревании воздуха и понижении растворимости газов). Окаймлённые поры призваны *локализовать этот эффект*, чтобы остальные трахеиды сохраняли хорошее натяжение столба воды. Растение оценивает силу натяжения, и каждый орган, к которому приводит пучок ксилемы воду, чувствует механическое натяжение. Если натяжение падает, начинается синтез стрессовых гормонов (абсцизовой кислоты). Происходит *снижение потребления воды у клеток, которые обслуживал повреждённый*

сосуд (торможение роста, синтез осмолитов и осмотинов, снижение интенсивности метаболизма), а также *снижение интенсивности транспирации* (закрытие устьиц).

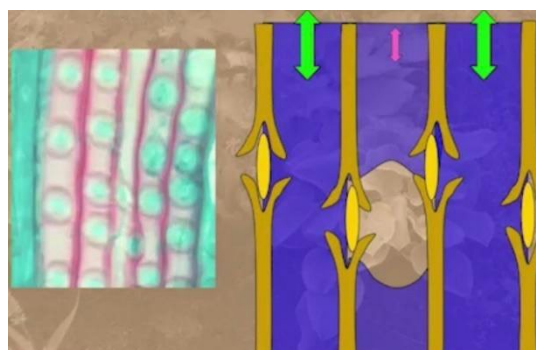


Рисунок 19.23. Эмболия как фактор стресса

Наконец, *цветковые растения* смогли подняться на высоту до 150 метров (*эвкалипт*) за счёт того, что *скорость потока увеличилась с образованием больших сосудов ксилемы* (трахей с хорошо развитыми дырками). Здесь эмболия не так страшна, и пузырёк может двигаться дальше за счёт корневого давления, в конце концов оказываясь в межклетниках. Наконец, водный поток достигает *листа*, для которого характерно выполнение коллективных функций организации водного потока (Рис. 19.24.). Снаружи лист покрыт **внеклеточной кутикулой** (смесь восковых веществ, которые создают слабопроницаемую плёнку). Кроме того, эпидермис может быть снабжён **устьицами** с более активными компонентами. И транспирацию можно разделить на две части: кутикулярная транспирация (медленно регулируется путём утолщения) и устьичная транспирация (более быстро регулируемый и мощный поток).

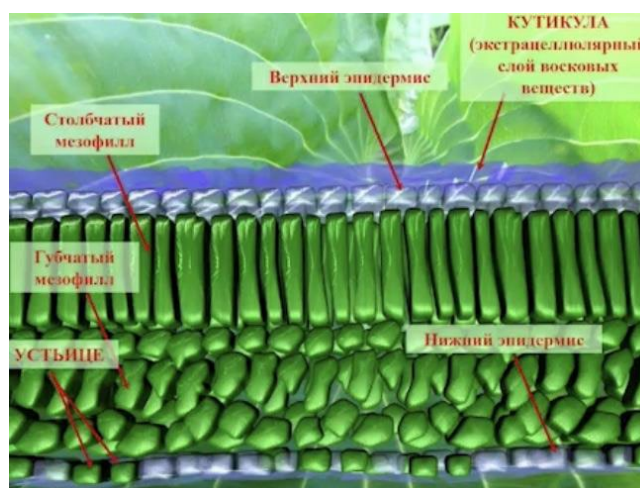


Рисунок 19.24. Кутикулярная и устьичная транспирация

Нужно сказать несколько слов о самой **кутикуле**. В частности, в её состав входят **углеводороды, алкильные спирты и жирные кислоты** с длинной цепью. Кроме того,

сюда же входят **сложные эфиры** и **фенольные соединения**. Минорные примеси в химическом составе кутикулы могут изменять её структуру. Например, немецкие исследователи растворили в гексане кутикулярный воск растения и заставили жидкость испариться. Осталась только *кутикула*, которая *нарисовала такие же структурные части, какие бывают на реальном листе*. Это означает, что в укладке воска играют случайные факторы, которые обусловлены химическим составом. На примере *хосты* видно, что незначительного изменения в составе достаточно, чтобы от чешуек перейти к гладкой «пластмассовой» фактуре кутикулы.

Растения имеют и другие варианты строения поверхности. В частности, В. Бартлотт исследовал так называемый **эффект лотоса**. Если на лотос капнуть воды, она не смачивает лист, а скатывается вниз. Бартлотт изучил свойства листа лотоса, и оказалось, что *кутикула лотоса* имеет очень *сложную фрактальную структуру*. Там *очень много шипиков*, которые усеяны *шипиками второго и третьего порядка*. Все они *гидрофобны*, и капля воды не может растечься по этой структуре. Сила поверхностного натяжения держит воду в виде капли. Это позволило создать инновационные материалы, которые обладают схожей структурой и свойствами: *не смачиваются, не требуют стирки*. **Снижение кутикулярной транспирации** может осуществляться несколькими способами. С одной стороны, это может быть *толстая кутикула*. С другой стороны, можно *покрыть растение волосками*. В некоторых случаях наличие волосков настолько велико, что лист даже кажется белёсым. Это необходимо для *задержания влажного воздуха внутри*.

Ещё один из эффектов – **эффект сальвинии** (водного папоротника с *тончайшими волосками* на поверхности листьев). Форма этих волосков – *четырёхчастная*, с гидрофобной поверхностью сверху. В итоге, когда происходит контакт листа с водой, силы поверхностного натяжения достаточно для создания непрерывной водной плёнки, и при этом не смочить поверхность листа. Данный эффект изучен тем же Бартлоттом, и сейчас идёт патентование новых поверхностей, использующих данное свойство в кораблестроении: *снижение трения о воду* (снижение расходов горючего), *поддержание днища в чистоте* (не обрастает флорой).

Устьица

Мы переходим к **устьицам** – *особым клеткам эпидермиса*, у которых *есть хлоропласты*. Устьица *не связаны плазмодесмами* с окружающими клетками. Устьица имеют специфическую структуру. В частности, у *двудольных растений* здесь имеются *неравномерно утолщенные клеточные стенки*. Кроме того, есть *поперечные утолщения*, которые позволяют делать интересную вещь: когда вода поступает внутрь этих клеток, происходит деформация стенок и выгибание. За счёт этого *открывается устьичная щель*. Наоборот, при уходе воды из клеток деформация происходит неравномерно, и в

результате клетка становится более прямой, и *устычная щель замыкается*. Состояние устьиц зависит от:

- *Водного потенциала* клеток листа
- *Концентрации CO₂ в подустычной щели*
- *Циркадного (суточного) ритма*
- *Абсцизовой кислоты* (гормон растений)

Ещё в 19-м веке было отмечено, что у растений, открывающих устьица днём, вначале довольно *много крахмала*, который дальше *постепенно растворяется* к середине дня. Оказалось, что образующиеся *углеводы* подвергаются *гликолизу* с образованием **ФЕП**, который *карбоксилируется* и превращается в **малат** (Рис. 19.25.). Основным осмотическим веществом оказывается вовсе не **глюкоза** (как считалось ранее), а **яблочная кислота**. Ночью всё происходит наоборот: **яблочная кислота** *декарбоксилируется* с образованием **пирувата**, который в *глюконеогенезе* превращается в **глюкозу**, и, в конце концов, в осмотически инертный **крахмал**. В итоге вода покидает устьичную клетку, и *устьища закрываются*. Стоит обратить внимание на то, что в устьичных клетках одновременно активны **ФЕП-карбоксилаза** и **RubisCO**.

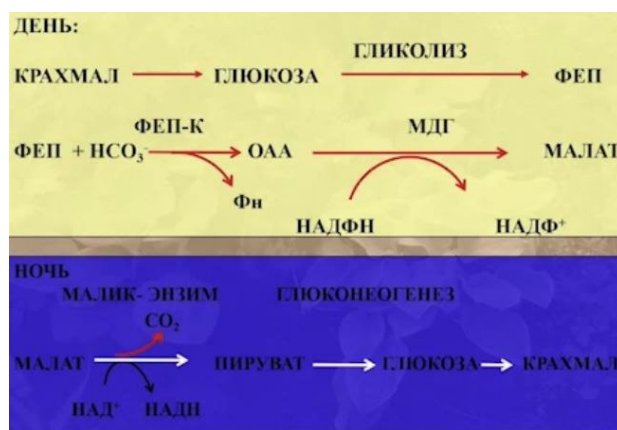


Рисунок 19.25. Образование малата в клетках устьиц

Кроме разложения крахмала и накопления органических кислот, устьища могут регулироваться и **неорганическими ионами** (в частности, *калием* и *хлоридом*). Для того, чтобы *открыть устьища*, необходимо, чтобы сначала *калий* (по градиенту электрохимического потенциала) проникал в клетки, а затем, в качестве противоиона, туда попадал также *хлор*. В вакуоли открываются *хлорные каналы*, а дальше калий заходит как противоион. Повышается концентрация **хлорида калия** наряду с малатом. Этот процесс объясняет, почему клетки устьиц не связаны с окружающими клетками плазмодесмами: ионы калия и хлора могли бы попасть из окружающих клеток и *нарушить регуляцию механики устьиц*. Для открытия устьиц должна быть хорошо энергизована мембрана. Здесь активно работает *протонная помпа*.

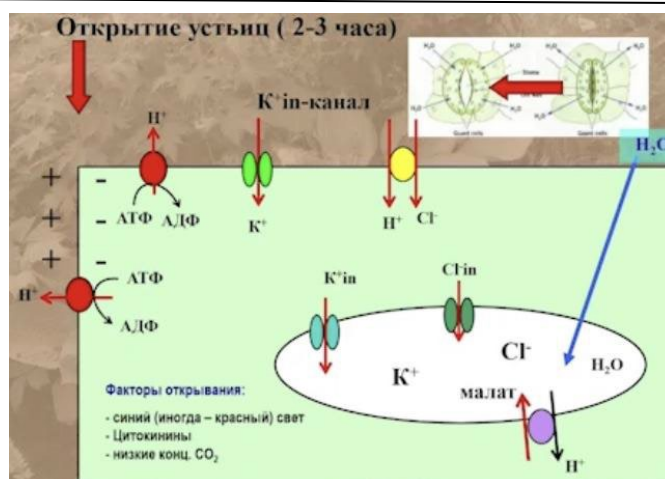


Рисунок 19.26. Открытие устьиц (2-3 часа)

Закрывание устьиц предполагает, что получен некоторый сигнал (либо от абсцизовой кислоты, либо от высокой концентрации углекислого газа) в форме кальция. Открываются выходящие калиевые каналы вместе с хлорными каналами. Эти ионы покидают вакуоль и клетку, подхватываясь **побочными клетками** (реализующие временный запас калия и хлора на период закрытия устьиц).

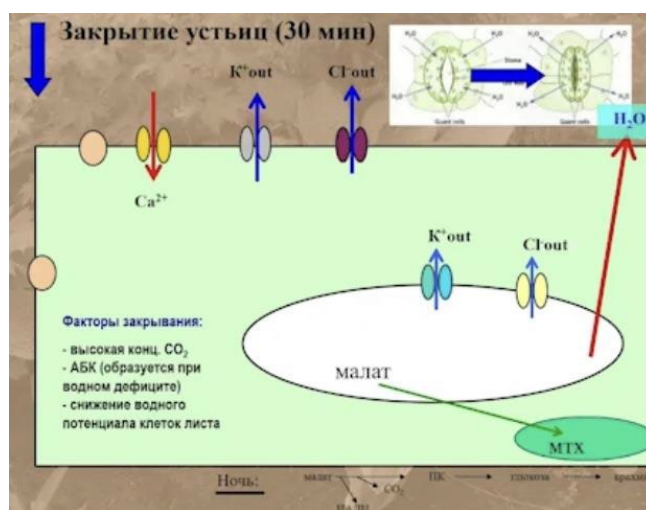


Рисунок 19.27. Закрывание устьиц (30 минут)

Иономика замыкающих клеток довольно специфична. При открывании, как и при закрывании устьиц происходит крайне много разных событий. Можно отметить, что при открывании довольно активна **энергизация мембраны**. В случае закрытия те каналы, которые активировали запускание, инактивируются, и наоборот.

У растений случаются ситуации, когда влажность воздуха достаточно высока и когда устьица закрыты, но всё равно необходимо проводить поток воды через тело. Это связано в первую очередь с **минеральным питанием** (поглощением почвенного

раствора). Какие-то вещества растение оставляет себе, но часть воды должна быть выведена наружу. Это реализуется через специфический процесс **гуттации**. У растения *таро* (*colocasia esculenta*) наблюдается одна из самых сильных гуттаций. Каждый лист таро в течение суток выделяет до 100 мл воды, причём интенсивность гуттации достигает 200 капель в минуту. Гуттация обеспечивается специфическими анатомическими образованиями, которые называются **гидатодами**. С одной стороны, здесь необходимо *поступление потока воды* (необходима жилка), и при поглощении воды происходит *реабсорбция некоторых веществ*. Это происходит в поглотительной ткани – **эпитеме**. Дальше *частично обессоленная вода с органическими примесями* оказывается снаружи в качестве **гуттационной влаги**.

В отличие от росы, гуттационная влага располагается *в строго заданных локализациях*. Например, в сухой вечер на мокрой траве капельки сидят строго в местах, где находятся гидатоды. Если бы это было просто образование росы, то мы бы увидели равномерное распределение влаги. Кроме того, образование росы бывает только в момент тумана. Иногда вместе с этой влагой выделяются некоторые вещества. В частности, в случае *камнеломки* выделяется немного *солей кальция*. За счёт этого происходит *образование пластиночек из карбоната кальция вдоль листа*, создавая своеобразную инкрустацию. Также с гуттационной влагой могут выделяться некоторые *яды*, которые представляют угрозу, например, для пчёл. Иногда гуттационная вода нужна для самоувлажнения растения. Дело в том, что корневая система неоднородна, и *самые увлажнённые элементы корня находятся глубоко внизу*. Однако, в этих слоях почвы довольно мало азота. *Биогенные элементы* расположены в основном в *верхних слоях* и часто пересыхают. Поэтому гуттация используется растением для *поднятия воды главным корнем*. Она выделяется и капает под растения, растворяя биогенные элементы, и мелкие *поверхностные корни* наконец-то могут *забрать полезные вещества*.

Один из неожиданных аспектов гуттации – растения могут выделять **аллелопатические вещества**, *токсичные для других растений*. Это было обнаружено, когда рядом оказались гуттирующие растения, и влага выливалась в соседний горшок, где начали страдать соседние растения. Когда стали исследовать, в чём же дело, оказалось, что в гуттационной влаге содержатся вещества, плохо влияющие на другие растения.

Обобщая, можно сказать, что, учитывая весь водный баланс растений, есть два концевых двигателя:

1. **Лист** (верхний концевой двигатель водного потока):

- **Транспирация** (контакт с атмосферой)
- **Фиксация CO₂** (образование органических осмотиков)
- **Гуттация**

- **Рециркуляция воды** (активный отток по флоэме)
- **Рост молодого листа**

2. **Корень** (нижний концевой двигатель водного потока):

- **Создание корневого давления** (загрузка ксилемы)
- **Рециркуляция воды** (активный обмен ксилемы с флоэмой)
- **Рост молодого корня**

Но нужно сказать, что есть и некий средний двигатель: если мы отрежем листья и корни, то **участок стебля** (в не очень значительной степени) тоже *способен перемещать воду*. Видимо, здесь важны живые клетки, окружающие ксилему. Здесь предполагаются *механизмы временного захвата веществ*.

Лекция 20. Каротиноиды: превращения молекул в пищевых цепях.

Метод хроматографии

Сегодня мы поговорим о том, какие приключения ожидают такие молекулы, как **каротиноиды**, которые образуются в растениях, дальше переходят в животных, и наконец, попадают в организм человека.

Нужно сказать, что **каротиноиды** – это очень важные молекулы, которые присутствуют в составе зелёного листа. Обнаружили их довольно давно, но точно определить, какие каротиноиды есть в составе листа, удалось *Михаилу Семёновичу Цвету*. Он изобрёл **метод хроматографии** (описание пигментов растительного листа). Это кажется нам сегодня довольно простым, но на конец 19 века это было уникальным событием.

Первый этап – *выделение из зелёного листа вытяжки*, далее – *нанесение её на некоторый твёрдый носитель* (сахарную пудру, крахмальные гранулы, в современности – хроматографическая пластинка). Исходное пятно пигментов помещается на линию старта и за счёт капиллярных сил *через него проходит растворитель*. В результате, становится *несколько пятен*. Таким образом были обнаружены два пигмента, которые занимаются фотосинтезом – *хлорофилл А* и *хлорофилл В*. На хроматограмме мы бы увидели два пятна (тёмно-зелёное и желтоватое), а выше – пятно от *каротинов*. Другие каротиноиды (*ксантофиллы*) движутся медленнее, соответственно, дают нижние пятна. Оказалось, что у зелёных растений этот состав – более-менее постоянный (3 основных компонента).

Если посмотреть, где в клетке можно обнаружить каротиноиды, то это, в основном, пластиды. Пластидный аппарат растений сильно изменчив. Основная ветка развития – это *превращение пропластиды в хлоропласт* (центральная часть листа) (Рис. 20.1.). Кроме того, в составе листа можно найти *лейкопласты* (в эпидермальных клетках). Также наблюдаются амилопласт, этиопласт, хромопласт, а также геронтопласт (стареющий хлоропласт). При этом пластиды могут переходить друг в друга, в зависимости от биохимического состава.



Рисунок 20.1. Пластиды высших растений

Изопреноиды

В пластидах может происходить *биосинтез изопреноидов*. Что такое **изопреноиды**? Это соединения, которые содержат в своём составе некоторые углеродные единицы (из 5 атомов углерода), которые соединяются друг с другом, образуя некие видоизменяющиеся структуры. Изопреноиды – это самая большая группа вторичных метаболитов (более 35000 структур). В зависимости от того, сколько углеродных блоков получила структура, вещества делят на группы:

1. **Гемитерпены** (5 атомов углерода)
2. **Монотерпены** (10 атомов углерода)
3. **Сесквитерпены** (15 атомов углерода)
4. **Дитерпены** (20 атомов углерода)
5. **Сестертерпены** (25 атомов углерода)
6. и так далее

Когда разрабатывали классификацию, опирались на *состав скипидара*, поэтому *монотерпены* – это те терпены, которые присутствуют в нём. Если говорить о каротиноидах (около 700 структур), они относятся к семье *тетратерпенов* (40 атомов углерода). Каротиноид происходит от двух греческих корней: *каротин* – некое окрашенное вещество и *эйдос* – «похожий». Их подразделяют на две основные группы:

- 1) **Каротины** (углеводороды)
- 2) **Ксантофиллы** (содержат кислород)

Нужно сказать, что в зависимости от того, что содержат ксантофиллы, их можно также разделить на *спирты, эфиры, кетоны, альдегиды, эпоксиды, кислоты*, и так далее. Кроме того, каротиноиды образуют также производные: *апокаротиноиды (ретиноиды), ретрокаротиноиды, норкаротиноиды, секокаротиноиды, высшие каротиноиды*.

Биосинтез в пластидах начинается по так называемому «**немевалонатному**» пути (Рис. 20.2.). Дело в том, что сначала были обнаружены пути биосинтеза, характерные для цитоплазмы, и характерный промежуточный продукт был – *мевалоновая кислота*. Позже обнаружилось, что в пластидах биосинтез идёт по собственному пути, образованному специфическими производными (например, метил-эритрофосфат). Соответственно, этот путь был назван немевалонатным (у него свои исходные метаболиты). В начале этого пути лежат *пируват* (продукт гликолиза) и *фосфоглицериновый альдегид* (который может образовываться также и в темновой фазе фотосинтеза), и далее следует некая заготовка, содержащая 5 атомов углерода с пирофосфатным хвостом.

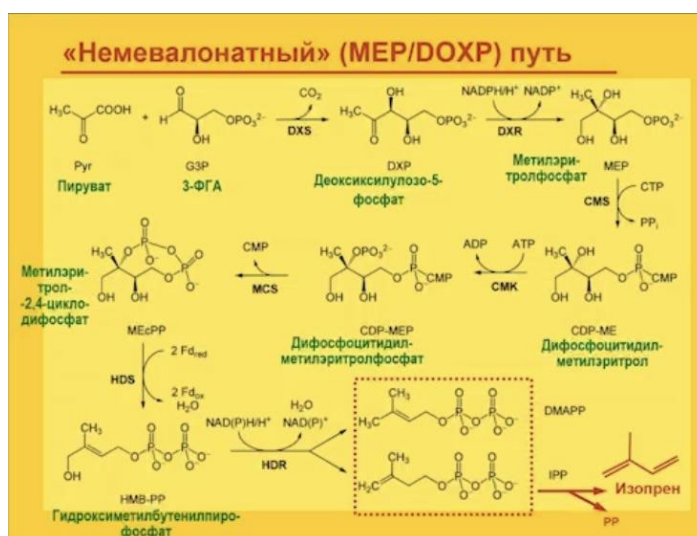


Рисунок 20.2. «Немевалонатный» путь

Если мы посмотрим на результат, то это «**активированный**» **изопрен**. Две разные изомерные формы – *метилаллил-пирофосфат* и *изопентенил-пирофосфат*. Они могут переходить друг в друга. Есть два способа дальнейшей конденсации: голова к хвосту и голова к голове. «Голова» – это часть с остатком пирофосфата, при расщеплении которого выделяется энергия, необходимая для завязывания новых ковалентных связей. Сам изопрен продуцируется растениями. В жаркую погоду с поверхности листьев *испаряется много изопреноидов*. Они обеспечивают **охлаждение растения, фитонцидный эффект** (часто хвойное очищение воздуха от бактерий и спор), а также **защиту от травоядных** (острый запах и резкий вкус). Изопрен составляет 1/3 от планетарной эмиссии углеводородов, только он достаточно *быстро перерабатывается в биосфере* и не накапливается в существенных количествах.

В дальнейшем, после того, как мы получили активированный изопрен, вступают в игру разные иные ферменты:

- 20-30 *пренилтрансфераз* (составление исходного углеродного скелета)
- 100-200 *циклаз* (организация исходных циклов внутри молекул)

- CCD – *Carotenoid Cleavage Dioxygenasis* (нарезка ферментов)
- 200-300 «декорирующих» ферментов (оксигеназы, дидроксилазы, и так далее)

Самая первая пренилтрансфераза – это *геранилпирофосфатсинтаза* (GPS – Рис. 20.3.). Здесь мы видим два исходных активированных изопрена, которые, образуя ковалентные связи, получают *геранилпирофосфат*.

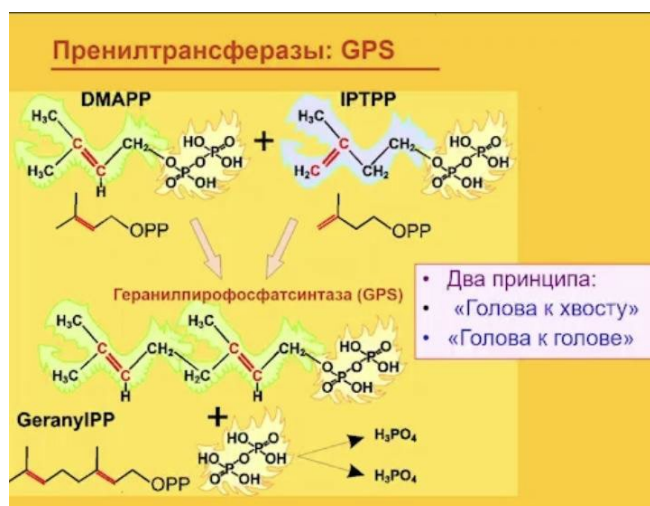


Рисунок 20.3. Геранилпирофосфатсинтаза

Само название геранил отсылает к *герани*. При отщеплении пирофосфата образуется спирт **гераниол** (основной компонент эфирного масла герани). Однако, то же самое соединение характерно и для *розового масла*. А почему же герань пахнет иначе? Оказывается, что наши рецепторы устроены специфично и улавливают не только основную ноту, но и минорные ноты аромата. Если мы немного замкнём структуру гераниола (с появлением в центре молекулы ароматической структуры), то получим два другие монотерпена – **тимол** и **карвакрол** (основные компоненты эфирного масла тимьяна). Тимол и карвакрол имеют и медицинское значение, поскольку являются хорошими антибактериальными средствами и до сих пор входят в состав ополаскивающих лекарств. Запахи тимьяна могут значительно варьироваться, в зависимости от вида, состава и происхождения конкретного растения.

Монотерпены используются для защиты от поедания. При этом в состав эфирного масла таких растений, как *пижма* и *далматская ромашка*, входит **пиретриновая кислота** (придающая горечь аромату). Оказывается, что внутри содержатся производные этой кислоты, и мы видим кольцо из 3-х атомов углерода. Раньше этим пользовались в народных методах борьбы с вредителями. Но недостатком пиретриновых производных является их неустойчивость, поэтому человечество создало на их основе ряд синтетических **перитроидов**: *дельтаметрин*, *перметрин* и другие (которые сохраняются в среде гораздо дольше).

Далее происходит удлинение монотерпена по тому же принципу (голова к хвосту). На этой стадии получается **фарнезилпирофосфат** (15 атомов углерода). Здесь нужно вспомнить кардинала *Эдуардо Фарнезе*, который содержал первый частный ботанический сад в мире. Из Америки привезли по его заказу новый вид акации. Из фарнезола путём циклизации можно получить разнообразные *сесквитерпены*. Они менее летучи, поскольку имеют более высокую молекулярную массу. Их действие связано уже с «раскрытием» аромата, а не с его «первым звучанием».

Далее мы фарнезилпирофосфат присоединяем по тому же принципу (голова к хвосту) к новой молекуле изопентенилпирофосфата. В результате получается **геранилгеранилпирофосфат**. Но дальше в синтезе каротиноидов происходит сюрприз: следующий этап – синтез по типу голова к голове. Два геранилгеранилпирофосфата соединяются в *симметричную молекулу* – **фитоен** (первый предшественник каротиноидов). Оказывается, что при таком виде соединения получается *двойная связь в положении цис*. Каротиноиды – это в основном трансмолекулы, в которых чередуются насыщенные и ненасыщенные связи. Дальше происходит *десатурация* (отнимание атомов водорода и внедрение новых двойных связей), и система сопряжения увеличивается. При этом работают два типа ферментов: одни *создают новые связи*, а другие *перерабатывают цис- в транс-*.

Этот процесс можно заблокировать, например, дать синтетический агент *норфлоуоразон*. Соответственно, процесс биосинтеза каротиноидов прекратится, и это будет вредить процессу фотосинтеза. Такое растение при ярком свете получает ожог листьев и погибает. Такие вещества называют **фотодинамическими гербицидами**. Мы видим, как по мере биосинтеза происходит удлинение сопряжённых связей. Соответственно, исходный компонент **дзета-каротин** превращается в **нейроспорин**, а далее – в **ликопин**.

Оказалось, что изомеризация может происходить и под действием других внешних факторов. Например, если мы осветим каротиноиды, произойдёт цис-транс-изомеризация. Попытались сделать мутантов, которые не исправляют двойные связи, и оказалось, что они неустойчивы к интенсивному освещению (Рис. 20.4.). Это означает, что действия света для изомеризации недостаточно, и необходимо ещё действие специальных ферментов.

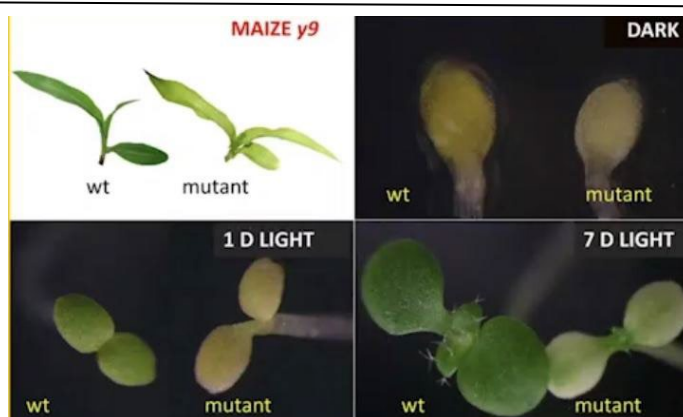


Рисунок 20.4. Дзета-каротинизомераза в растениях мутантах

Итак, мы говорили о том, что система двойных связей постепенно растёт. Это говорит о том, что может вырасти длина волны квантов света, которые могут поглощаться данными молекулами (Рис. 20.5.). Мы видим возрастание от исходного *фитоена* (поглощающего в ультрафиолетовой области 250 нм) до *ликопина* (550 нм). По ходу поглощения молекула также обретает способность приобретать оттенки видимой части спектра – из бесцветных соединений получают пигментированные.

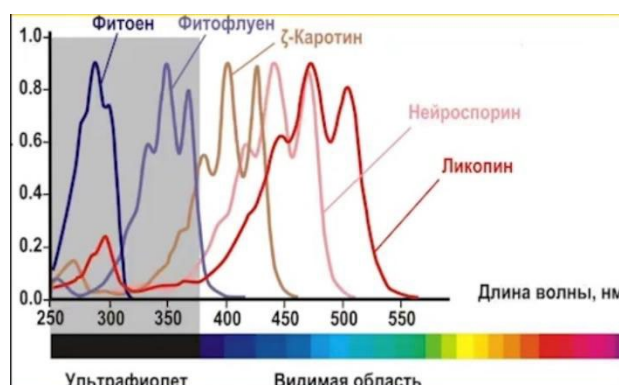


Рисунок 20.5. Спектры поглощения света по ходу биосинтеза

Каротины

Название каротин происходит от латинского *carota* (морковь). Исходно *дикая морковь* обитала на просторах Средней Азии (современный Афганистан). Человеком использовалась как ароматическое и лекарственное растение. В дальнейшем попытались сеять её специально, и морковь превратилась в *домашнюю культуру*. Она очень быстро начала распространяться по Античному миру (но в основном в качестве *лекарственного растения*). К 9 веку она достигла Тихого океана в страны Востока. Скорее всего, к 9-му веку с морковью была знакома и Древняя Русь. В Узбекистане почитается жёлтая морковь, в Афганистане её выводят фиолетовой. А когда же она стала привычной оранжевой? Считается, что в связи с *голландской Революцией*. Сначала это было

народным движением, но потом понадобился лидер. Из дома *Оранских* пригласили Вильгельма III занять престол Голландии. В гербе Оранских присутствовал *оранжевый цвет*. Голландские селекционеры вывели оранжевую форму моркови.

На вещества, содержащиеся в моркови, обратил внимание *Генрих Ваккенродер*, аптекарь, который изучал *антигельминтные средства*. Морковные соки обладали способностью выгонять кишечных паразитов. Но надо было выделить из моркови действующее вещество. Ваккенродер перемешал морковный сок с серным эфиром. Далее он упарил эфир, и получилась вязкая масса (куда попали самые разнообразные липиды). После оставления колбы произошло естественное окисление липидов, а каротиноиды при этом не окислились. Ваккенродер увидел эти оранжевые кристаллы, перерастворил их и получил индивидуальное вещество – **каротин**.

Параллельно изучали окрашенные вещества из других окрашенных объектов. В частности, известно, что в женском цикле *в яичниках образуется* так называемое **жёлтое тело**. Вопросом о том, почему же оно жёлтое, заинтересовался *Адольф Либен*, который набрал у коров много жёлтых тел, выделив жёлтое вещество (как он думал, образованное из крови), названное **гемолютеином**. Дальше в составе крови был обнаружен гемоглобин, придающий красный цвет (из-за содержания железа), а в гемолютеине никакого железа не нашлось (только углерод и водород). Оказалось, что это и есть **каротин** (содержащийся в составе поедаемой коровой травы). Таким образом, мы видим пищевую связь: молекула, которая исходно образовалась в пластидах, копилась там, а после попала в корову и отложилась в составе жёлтого тела. Собственно, формулу каротина расшифровал швейцарский учёный *Ричард Вильштеттер*. Он занимался в основном расшифровкой формулы хлорофилла. Каротин оказался веществом, в котором есть *40 атомов углерода* и *56 атомов водорода* ($C_{40}H_{56}$).

Каротины делятся на разные группы, в зависимости от того, что находится по концам молекулы (Рис. 20.6.). По концам молекулы может быть линейная часть (обозначается как *psi*) – **линейные каротиноиды**. Кроме того, могут быть **каротиноиды с бета-кольцами** (двойная связь примыкает вплотную к одинарной), а также **каротиноиды с эпсилон-кольцами** (определённое пространственное изменение). Наиболее важные каротиноиды *пронумерованы буквами греческого алфавита* (альфа, бета, гамма, и так далее).



Рисунок 20.6. Разновидности каротиноидов

Чтобы получить кольцо, необходимо действие циклаз. Это может быть *ликопин-бетациклаза* или *ликопин-эпсилонциклаза*. По ходу биосинтеза ферменты действуют наугад. Для создания **бета-каротина** молекула дважды должна поймать бетациклазу, а для **альфа-каротина** необходимы альфа-циклаза и бета-циклаза. Соответственно, в растении представлен сразу весь сложный набор из разных каротинов (исходных и недоделанных). Чем же отличается бета- и эпсилон- кольца? *Бета-кольцо лежит в одной плоскости с системой сопряжения* (молекула оказывается плоской), а *эпсилон-кольцо наклонено по отношению к ней* (выходит за плоскость).

Если посмотреть, в каком каротине нуждается организм человека, то окажется, что здесь очень важно, какое кольцо содержится в них. Самые важные – бета-кольца каротина, которые используются при создании **ретинала**. Это название дано за счёт части глаза (*сетчатки*), где и накапливается максимальное количество этого пигмента. Ретиналь получается из бета-каротина путём «разрезания» молекулы практически посередине со внедрением атомов кислорода. Ретиналь считается *витамином группы А*, а бета-каротин – *провитамином*. Естественно, бета-каротином широко подкрашивается пища (E162a). Больше всего его в *оранжевой моркови* (9мг на 100 грамм), также он представлен в *тыкве, черемше, шиповнике, шпинате и картофеле*. Суточное потребление каротина подразумевает принятие от 0,6 до 3 грамм бета-каротина.

Дело в том, что усваиваемость каротина очень сильно зависит от способа приготовления продуктов и от формы употребления. Если просто есть *сырую морковь*, то большая часть каротина пройдёт «мимо» организма. Лучше он усвоится при *натирании моркови на тёрке*, а в виде *морковного пюре* или *сока* – полезность бета-каротина будет гораздо выше. А лучше всего усвоение будет в случае *жареной моркови* (где бета-каротин переходит в состав масла). Нужно сказать, однако, что с *жирорастворимыми витаминами* нужно соблюдать определённую осторожность. Не

надо превышать заданную норму, поскольку *каротин может накопиться* в печени (вызывает цирроз печени). Обратите внимание, что *бета-каротин не разрушается при нагревании*.

Соответственно, есть *лекарственные масляные препараты*, содержащие большое количество каротиноидов. Одно из них – это *облепиховое масло*. Используют его при недостатке в пище витамина А, а также локально применяется в качестве заживляющего раны вещества. Кроме того, есть *пальмовое масло* (в околоплоднике гвинейской масличной пальмы). Исходно растительное масло – это бесцветное масло, но мы видим *желтовато-оранжеватую* (каротиноидную) окраску, поскольку липиды в природе всегда сочетаются с какими-то пигментами.

Что касается пищевых схем животных, то оказывается, что в процессе эволюции хищники чаще питаются мясом, в составе которого довольно много **готового ретиналя**. Поэтому кошкам, собакам, хорькам и прочим хищникам не годится в употребление провитамин А. Кстати, *добиться авитаминоза* в данном случае (с витамином А) достаточно *сложно*, поскольку *в печени содержится довольно много его запасов* (которые высвобождаются в случае необходимости). Однако, бывают и такие животные, которые могут не питаться пищей, содержащей каротиноиды, но тем не менее, они будут у них синтезироваться. Классический пример – это **гороховая тля** (имеющая ярко-красную или оранжевую окраску в силу *торулена*). Сначала думали, что тля питается пищей, богатой каротиноидами, но оказалось, что в геноме тли произошла перестройка: тля позаимствовала из грибов несколько *генов, отвечающих за биосинтез каротина*.

Ксантофиллы

Следующая группа пигментов, которые встречаются в составе зелёного листа – это **ксантофиллы**. «Ксантос» означает «золотой», а «филл» – «лист». Несмотря на такое название, самый первый жёлтый пигмент листа был обнаружен в *желтке куриного яйца*. Открыл его упомянутый уже *Ричард Вильметтер*. Оказалось, что для определения этого вещества он разбил порядка 6000 яиц. Далее он отделял желтки, выделял соответствующий пигмент, и оказалось, что это почти что каротин – $C_{40}H_{56}O_2$ (добавилось 2 атома кислорода). Если мы посмотрим на формулу **лютеина**, то увидим с одной стороны *бета-кольцо*, с другой – *эпсилон-кольцо*. Действительно, в организме растения сначала синтезируется *альфа-каротин*, а дальше вступают в игру так называемые *гидроксилазы* (бета- и эпсилон-). Соответственно, из *альфа-каротина* образуется промежуточный компонент – *зеиноксантин*, а в дальнейшем – *лютеин* (один из основных ксантофиллов в зелёном листе).



Рисунок 20.7. Синтез лютеина: бета-СН и эpsilon-СН

Откуда же взялся ксантофилл в яйце курицы? В норме питания птица потребляет некоторое количество зелени, лютеин в составе которой направляется в состав яйца (желтка). Лютеин тоже получил своё название в пищевой промышленности – E161b. Из него нельзя сделать лекарственное средство, но тем не менее, если мы посмотрим, куда направляется лютеин в составе человека, то окажется, что он идёт тоже в глаз. В глазу есть так называемое *жёлтое пятно*, которое находится напротив хрусталика и куда попадает самый яркий свет. Соответственно, жёлтое пятно содержит примерно в 10000 раз больше лютеина, чем плазма крови.

Лютеин необходим для того, чтобы *собирать на себя часть синих лучей*. В яркий солнечный день *избыток света попадает на жёлтое пятно*, частично снимающее этот эффект. Если человек плохо потребляет лютеин (меньше 6-10 мг/сутки), то он начинает плохо видеть на ярком свете. Кроме того, он накапливается в *цилиарном теле* и по-видимому способствует *защите глаза от ультрафиолета*. Кроме того, это же вещество является *антиоксидантом*: таким образом, преобразование свободных радикалов кислорода в разных типах стресса лютеин может взять на себя.

Таким образом, мы видим, что лютеин является полезным веществом. Поэтому стоит рассмотреть, *в каких продуктах питания* и в каком количестве он содержится. Обратите внимание, что в *курином желтке* содержится лютеина 0,03 мг на 100 грамм. Зато в *тыкве* он присутствует в большом количестве – 8,17 мг. Также его много в *разнообразной зелени, зелёном горошке, хурме, апельсинах* и так далее. Интересно, что в некоторых странах (например, в США) окрашивание еды лютеином запрещено. Но зато можно окрашивать им куриное яйцо. Лютеин образуется в листьях, попадает в организм курицы и накапливается в желтке. На птицефабрике нет возможности такого кормления, поэтому поступают более хитро: берут листья *календулы* (промышленного источника лютеина) и добавляют в комбикорм курицы.

Если мы в качестве исходной молекулы возьмём не альфа-каротин, а *бета-каротин*, то здесь после действия *двух гидроксилаз* получится **зеаксантин** (Рис. 20.8.). Мы видим жёлтые зёрна кукурузы благодаря накоплению этого вещества.



Рисунок 20.8. Синтез зеаксантина: бета-СН

Если посмотреть на *мембрану пластиды*, то окажется, что каротиноиды располагаются в ней неоднородно (Рис. 20.9.). Толщина мембраны недостаточна для того, чтобы уместить каротиноид целиком. Если это ксантофиллы, то их концы должны быть обёрнуты в водную фракцию. Поэтому при накоплении ксантофиллов в мембране они *укладываются наосо*. Ферменты часто действуют только с одной стороны мембраны, и для получения двух гидроксильных групп молекула должна совершить своеобразный *оборот внутри мембраны*. Если же *каротиноиды линейные*, то они могут накапливать *кристаллические структуры*, а *прочие каротиноиды могут плавать в толще мембраны* (без необходимости прятать ОН-группы).

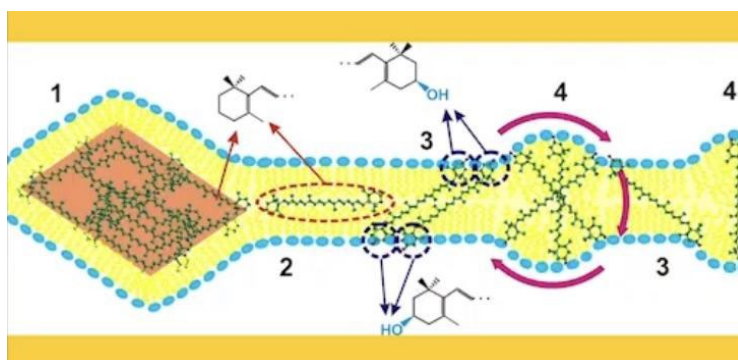


Рисунок 20.9. Каротиноиды в мембранах

В мембране хлоропласта происходит дальнейшее изменение с зеаксантином (бета-каротин с внедрившимися симметрично ОН-группами) – так называемый **виолаксантиновый цикл**. На зеаксантин могут действовать с помощью кислорода *эпоксидазы*, внедряя эпоксидную группу. При этом *кольцо повернулось*, и образовался

антраксантин. Дальше молекула должна повернуться в мембране, подставив второе кольцо. Эпоксидидаза сработает, и *кольцо второй раз повернется*, и длина сопряженных связей ещё сократится. Получится **виолаксантин**. Однако, возможны и обратные превращения за счёт *деэпоксидазы*.

Зачем нужен этот цикл? Можно получить мутанты, у которых дефицит эпоксидазы или деэпоксидазы, и соответственно, будет малое накопление зеаксантина. В этих случаях растения сильно отстают в росте (особенно это заметно на ярком освещении). Это указывает на то, что зеаксантин, по-видимому, выполняет некие защитные функции. Мы видим обобщение виолаксантинового цикла (Рис. 20.10.).

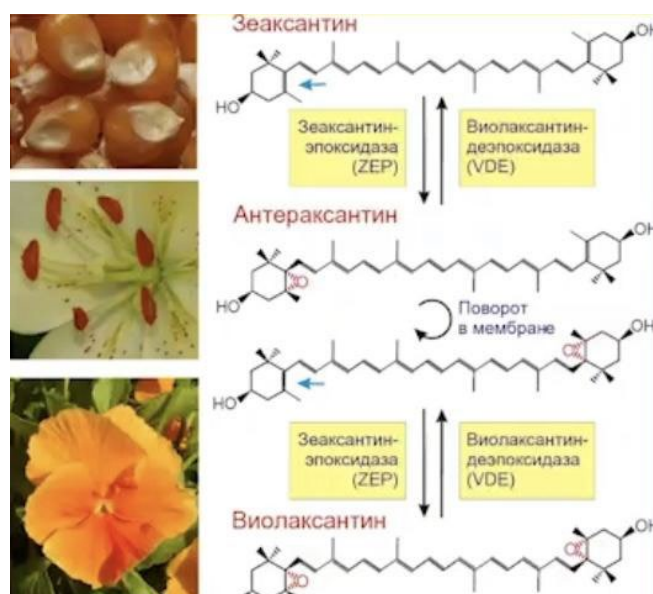


Рисунок 20.10. Вилоксантиновый цикл

Лекция 21. Каротиноиды. Часть вторая.

На предыдущей лекции мы познакомились с разнообразием каротиноидов. Они синтезируются в растениях неспроста, а выполняют соответствующие *функции*, которые в значительной мере связаны с **фотосинтезом**. Если посмотреть на этот процесс, то мы видим, что он происходит в специфических органеллах – **хлоропластах**. Хлоропласты – это одна из форм большой группы органелл – *пластид*. Каротиноиды могут присутствовать во всех типах пластид.

Хлоропласт

Давайте рассмотрим устройство главного органоида фотосинтеза – **хлоропласта** (Рис. 21.1.). Во-первых, хлоропласт зелёных растений окружён оболочкой из двух мембран (наружной и внутренней) с неким межмембранным пространством. *Внутренняя мембрана* при созревании хлоропласта образует *складки*, которые в дальнейшем укладываются в специализированную систему *тилакоидов*. Они могут слагаться в стопки, но также и перетекать друг к другу. Внутри этого пространства (*люмен*) создаются особые условия, единые для всей системы. *Ферментная система* располагается в *строме*, там же, где ДНК хлоропластов, хромосомы и другие части.

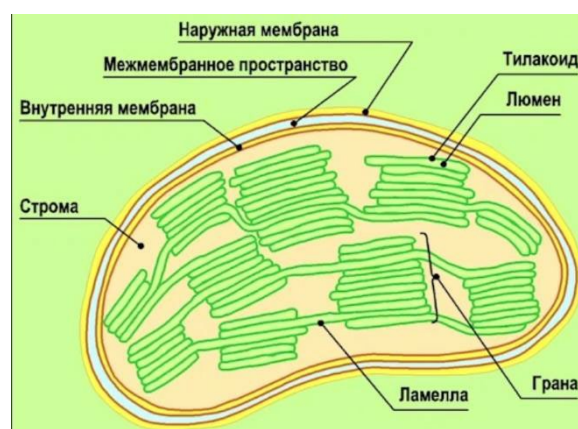


Рисунок 21.1. Строение хлоропласта

Если мы посмотрим на те места, где тилакоиды скрепляются в граны, то соответственно, мы увидим систему из **пигмент-белковых комплексов** (Рис. 21.2.). В центре находятся *фотосистемы* (из 2-х белков), в окружении других белков, содержащих *хлорофилл*. Кроме того, есть тримерные комплексы, в которых сосредоточена большая часть хлорофилла А и В – **светособирающие комплексы**. Смысл этой системы состоит в том, что она аккумулирует свет, а энергия квантов света в виде возбуждения передаётся от одной молекулы хлорофилла к другой, и в конце концов достигает реакционного центра. Если посчитать примерно, то на одну молекулу

реакционного центра приходится примерно 200 молекул хлорофилла, которые её обслуживают.

Однако, эту же систему обслуживают и *каротиноиды*. Мы можем видеть единицу светособирающего комплекса (Рис. 21.3.), в составе которой есть 7 молекул хлорофилла *A* (в центре) и 5 молекул хлорофилла *B* (по периферии). Кроме того, там имеются *сайты связывания ксантофиллов*: очень прочные, либо обменивающие (4 сайта с разной специфичностью). На другой схеме (Рис. 21.4.) мы видим, какие сайты могут обмениваться с каротиноидами толщи мембраны, а какие – нет.

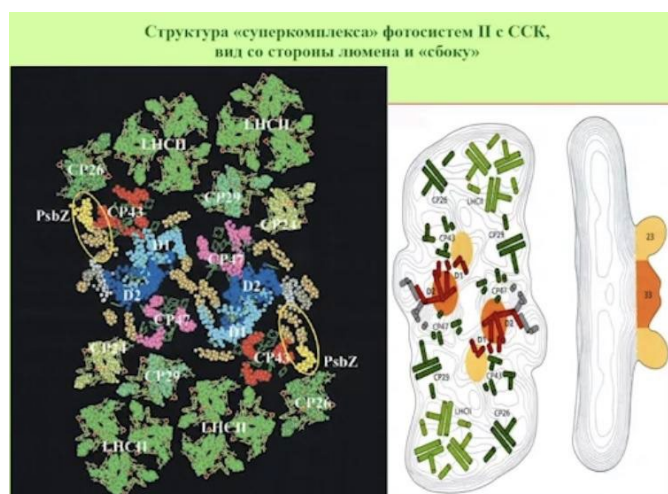


Рисунок 21.2. Структура «суперкомплекса» фотосистем (вид со стороны люмена и «сбоку»)



Рисунок 21.3. Светособирающий комплекс LHC II в форме тримера

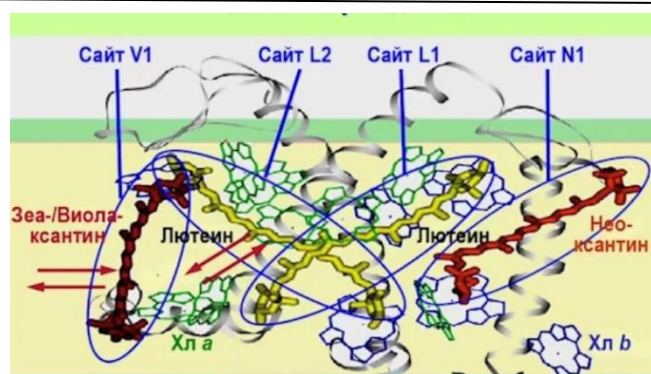


Рисунок 21.4. Светособирающий комплекс – отдельная субъединица

Каротиноиды и фотосинтез

Зеаксантин превращается в виолаксантин в ходе виолаксантинового цикла. Сначала мы имеем полностью *восстановленный зеаксантин*. После внедряется одна эпокси-группа, и получается *антераксантин*, далее при внедрении второй эпокси-группы – *виолаксантин*. Они поворачиваются, и центральная часть молекулы укорачивается. Соответственно, изменяются энергетические характеристики квантов света, которые могут поглощать эти молекулы. *Вилолаксантин поглощает более коротковолновые излучения* (более энергетичные). Это означает, что виолаксантин может передать свою энергию в сторону хлорофилла.

Эта функция виолаксантина - **антенная**. Молекула зеаксантина улавливает более *длинноволновые кванты* (ниже по энергии). Это означает, что возбуждённый хлорофилл может отдавать свою энергию зеаксантину (это необходимо в ситуациях избыточного освещения). Эта функция называется **фотопротекторной**. Поэтому виолаксантин накапливается *в тени*, а *избыток света* приводит к накоплению зеаксантина.

На самом деле, кроме эпокси-производных зеаксантина, ещё обнаружены и **производные лютеина**. Во-первых, в одуванчике, а также в зелёных плодах томата, листьях авокадо, и так далее. В этих случаях **эпоксилютеин (тараксантин)** накапливается в значительных количествах. Мы видим, что бета-кольцо можно легко окислить, а эpsilon-кольцо окислять негде (Рис. 21.5.). Поэтому эпоксилютеин эпоксилирован только с одной стороны.



Рисунок 21.5. Эпоксилютеин (тараксантин)

Оказывается, что в растениях присутствует также **эпоксилютеиновый цикл**. Ферментам, которые работают там, всё равно, откуда идёт бета-кольцо. Если попадётся лютеин, то они могут осуществить с ним те же самые реакции. В результате получается *эпоксилютеин*, а в обратном случае – дезоксидаза атакует эпокси группу, и всё возвращается к *лютеину*. Мы можем видеть, насколько быстро растение адаптирует виолаксантиновый и лютеиновый цикл, в зависимости от условий освещения (Рис. 21.6.).

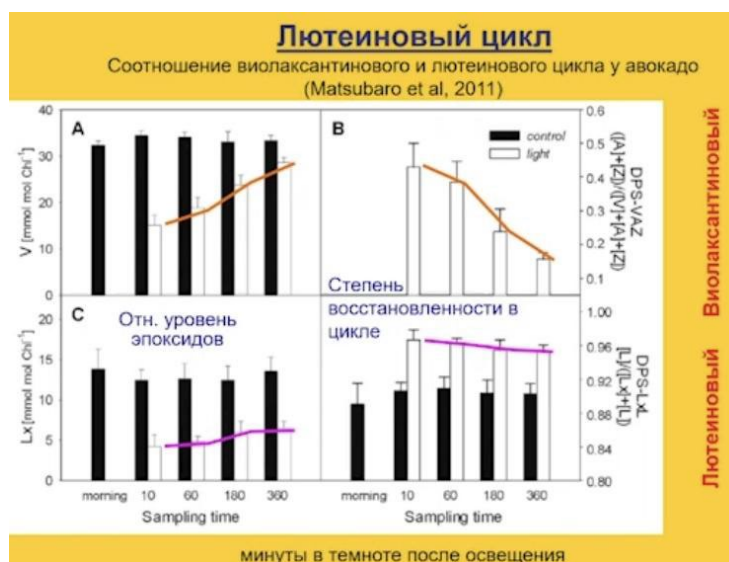


Рисунок 21.6. Лютеиновый цикл

Всё это означает, что *эпоксилютеин* образуется как некий случайный продукт взаимодействия фермента с другим каротиноидом. Нужно сказать, что если виолаксантиновый цикл адаптирует растение к освещению *в течение дня*, то лютеиновый цикл существенно меняется *в течение нескольких дней*. Таким образом, каротиноиды с одной стороны могут помогать фотосинтезу, а с другой стороны, защищать от избыточного света.

Если мы посмотрим на *водоросли*, то у них получается нечто похожее на виолаксантиновый цикл – **диадиноксантиновый цикл**. У них один из каротиноидов – это **диатоксантин** (у него нет эпоксилированных частей). Другой каротиноид – **диадиноксантин** (с атомом кислорода и развёрнутым кольцом). Они соотносятся примерно так же, как и у зелёных растений. Эпоксилированная производная будет накапливаться *на ярком свете*, а в условиях *слабого освещения* – диатоксантин (они переходят друг в друга в ходе цикла).

Если есть возможность обмена между двумя каротиноидами, то этим пользуются для адаптации фотосинтетического аппарата к условиям освещения. Однако, может быть и так, что в пигмент-белковых комплексах *при синтезе сразу внедряется какое-то количество каротиноидов*. Понятно, что в воде каротиноиды нерастворимы, и

их можно взять только из центральной мембранной части, и тогда *нет возможности обмена*. Один из насыщенных каротиноидами белков – это **перидинин-хлорофилл содержащий белок** (Рис. 21.7.). Они ассоциируются друг с другом, далее объединяются в комплексы и передают энергию для осуществления световой фазы фотосинтеза.

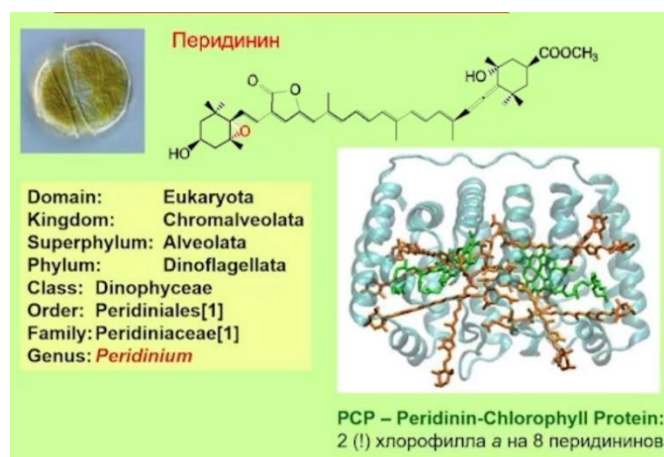


Рисунок 21.7. Водоросли улавливают свет

Бурые водоросли во-многом похожи на зелёные. Отличают их несколько деталей: во-первых, вместо хлорофилла В там имеется *хлорофилл С*, а во-вторых, *отличается состав каротиноидов* (например, в них присутствует **фукоксантин** с эпоксилированным кольцом). Фукоксантины образуют *тримеры*, и всё очень похоже по принципу действия на зелёное растение, за исключением названий. При *слабом освещении* к фотосистеме бурых водорослей присоединяется больше светособирающих комплексов, а *при сильном* – они отходят.

Каротиноиды в цветках и плодах

Фотосинтез – важная функция, которая позволяет растению при участии различных каротиноидов адаптироваться к нужным потокам света. Но кроме этого, существует масса экологических функций каротиноидов. Они накапливаются в цветках и плодах, и здесь основной представитель пластид – **хромопласт**. Хромопласты можно увидеть в *окрашенных тканях растений*, например, в *клетках моркови*. Мы знаем, что морковь оранжевая, и соответственно под микроскопом будут видны мелкие оранжевые «зёрнышки», которые местами скапливаются в пятна, а в целом – рассеяны по цитоплазме. Соответственно, внутри клетки мы видим оранжевые органеллы (Рис. 21.8.). Что в них содержится? В основном, бета-каротин. Есть и другие окрашенные образования. В частности, это *кожура апельсина*: нижний слой (белый) называется *альbedo*, а окрашенный верхний слой – *флаведо*. В окружающих тканях скапливаются каротиноиды, придающие окраску цитрусу.

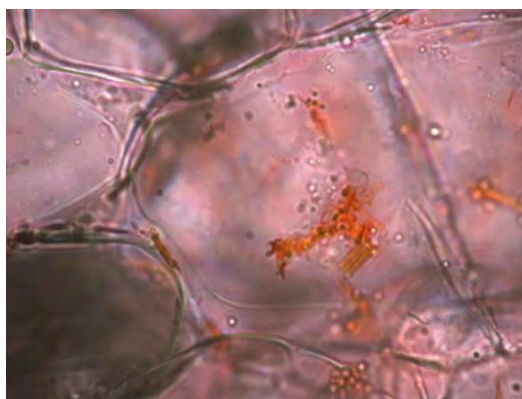


Рисунок 21.8. Хромопласты в клетке моркови

Вообще, в плодах и цветках можно встретить самые разнообразные каротиноиды. С одной стороны, они могут повторять набор, который присутствует при фотосинтезе, а с другой – могут образовываться новые каротиноиды. В цитрусовых присутствует, в частности, **цитраурин** и **ауроксантин**. Есть также помидорный каротиноид – **ликопин** (E160d), а также *хромопласты самых разнообразных оттенков*, которые часто используются для пищевой промышленности: E160c – *экстракт красного перца*, E160e – *виолаксантин*. Кроме того, велика потребность в каротиноидах в косметической отрасли (помады, пудры, тональные кремы).

Хромопласты бывают самыми разными по структуре. Это зависит от того, *какие именно каротиноиды накоплены* в данном случае. Например, есть *нарцисс* (С ярко-красными коронками), у которого хромопласты в середине имеют белое крахмальное зерно, на поверхности которого *синтезируется лента из ликопина*. Сначала в коронке нарцисса накапливается крахмал (амилопласты), а затем добавляются хромопласты. Если же в растении накоплены каротиноиды с кольцами на концах, то они не могут уложиться в квазикристаллическую ленту, поэтому они просто *растворены в липидных каплях* внутри пластид (в *пластоглобулах*), как в случае *кульказии*. Для того, чтобы накопить ксантофиллы, необходимо встроить их в мембраны. Для *гуараны* характерно создание *обширной мембранной системы*. Вообще, в плодах *могут одновременно накапливаться и каротины с кольцами, и без колец, и некие ксантофиллы*. Тогда хромопласт приобретает промежуточную структуру, которая зависит от биохимии.

Есть также необычный вариант, когда мы не совсем можем понять, какого типа пластиды в растении. Всем известны опыты *Менделя* с горохом. Горошины бывают жёлтыми и зелёными. Дело в том, что *при созревании горошины теряется хлорофилл*, и зелёная окраска снижается. Таким образом, в жёлтых горошинах накапливается много крахмала (амилопласты), но в то же время, там много хромопластов. Зелёная горошина будет иметь пластиду, промежуточную между хлоропластом и амилопластом (не произошло разрушение хлорофилла). Если мы посмотрим, с какими признаками работал

Мендель, мы увидим, что по крайней мере пара из них связана с жёлтым и зелёным цветом: *жёлтые и зелёные горошины* (семена), и *жёлтые и зелёные бобы*. Если в одном случае идёт речь о *разрушении хлорофилла*, то в другом случае – о *синтезе хлорофилла* (о созревающих бобах). Оказывается, что фотосинтез плодов разворачивается отдельно от фотосинтеза листьев.

Фотосинтез стенок плода очень важен на разных этапах развития. Было показано, что в полной темноте растение томатов показывает рост плодов не более чем на 20% от итоговой массы. Таким образом, ясно, что недостаточно освещать только листья, но также *нужно освещать и плод*. Теперь мы посмотрим на **томаты**. Если обратиться к ботанической истории, то первое описание томатов мы находим в книге *Пьетро Маттиоли*. По одной версии, их привёз *Колумб* из своих путешествий, по другой – это сделал *Кортес* в ходе своих завоеваний. По крайней мере, слово «томат» имеет ацтекское происхождение. А другое название – «помидори» (по-итальянски) – означает «золотое яблоко». Стоит обратить внимание, что плоды томата на изображении в его книге окрашены в *бледно-жёлтый* цвет. Это говорит о том, что пигментный состав томатов на заре их культивирования был совершенно иным, чем сейчас.

Когда *К. Линней* описывал помидоры в своём труде, он отразил взгляды европейцев на съедобность этих плодов. В *северной Европе* считалось, что они *несъедобны* (*solanum lycopersicum*). Далее были выведены более ранние сорта, и уже к концу 18 века томаты стали есть. Тогда ботаник Миллер переименовал помидоры в *lycopersicum esculentum* («яблоко съедобное»). В 19-м веке были выведены первые *красные помидоры*, которые накапливали ярко-красный каротиноид (ликопин) без колец, имеющий линейную форму. В конце 19 века он начинает активно распространяться по миру, и уже в 20-м веке становится одним из самых популярных овощных продуктов (после картофеля).

Ликопин усваивается организмом примерно также, как и другие каротиноиды, и *является полезным соединением*: служить в качестве антиоксиданта, снижать риски определённых онкологических заболеваний. Кроме того, ликопин выступает в качестве красителя пищи (E160d). Основным источник ликопина – *томат и продукты его переработки* (сок и паста). Но также ликопин содержится в *арбузе, грейпфруте, гуайяве и папайе*. Если говорить об усвоении, то в свежем виде ликопин практически не будет полезен. Необходимо его *растворение в жирных каплях* – *обжаривание помидоров* или томатной пасты. При этом ликопин обладает *термостойкостью*. С другой стороны, при обжаривании *снижается содержание витамина С* в томатах. Следовательно, свежие овощи также стоит употреблять.

Как же получить помидоры, в которых накапливается ликопин? **Ликопин** – это промежуточный продукт синтеза других каротиноидов. В зелёных частях томата молекулы движутся в сторону каротиноидов, задействованных при фотосинтезе. При

созревании плода томатов происходит *выключение* *эпсилон-циклазы* (соответственно, очень мало альфа-каротина). Наблюдается разве что содержание малого количества *бета-каротина*. Таким образом, происходит как бы «подпруживание», когда плод переполняется молекулами *ликопина*. В 20-м веке были созданы очень окрашенные томаты. Однако, оказалось, что чрезмерное накопление каротиноидов в растениях приводит к ослаблению их иммунной системы (что сказывается на урожайности). Есть несколько мутаций (Рис. 21.9.), одна из которых регулирует замедление работы бета-циклазы (*old gold crimson*): соответственно, этот «кран» не перекрывается, и продолжается выработка бета-каротина (с уменьшением доли ликопина), и плоды приобретают *оранжевый оттенок*. Другая мутация (*yellow flash*) проходит по гену, который регулирует отключение гидроксилызы. В этом случае, в плодах происходит накопление каротиноидов зеаксантиновой группы, и томаты становятся *жёлтыми*. Существуют также окраски, сложенные из цветов ликопина и хлорофилла (*тёмно-коричневые*), а также *лиловые*.

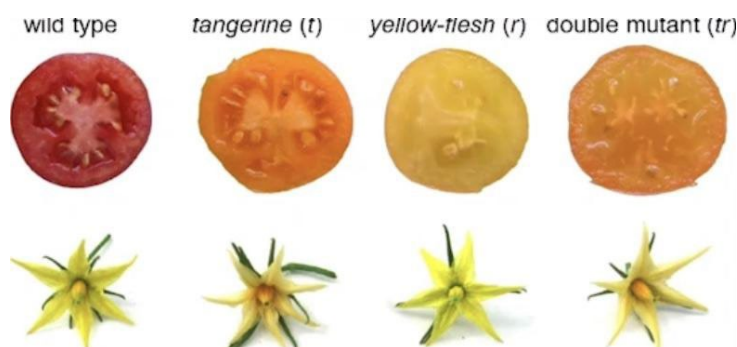


Рисунок 21.9. Разновидности окраски томатов

Следующий пример – **красный перец**. Он относится к семейству паслёновых (родственник томата). И при биосинтезе окрашенных пигментов в плоде *отключается* *эпсилон-циклаза*, и продукты, ведущие к лютеину практически не накапливаются. Если успела поработать эпоксидаза, тогда возможна работа ещё одного фермента, который приводит к тому, что плод из жёлтого становится *ярко-красным* (накопление *капсантина* и *капсорубина*). Но также возможны и перцы с разными мутациями: например, если мутация произошла по бета-каротингидроксилазе, то в плодах накапливается бета-каротин *оранжевого цвета*. А если мутация прошла по ферменту капсантин-капсорубинсинтазе, то плод получается *ярко-жёлтым*.

Капсантин и *капсорубин* широко используются в пищевой промышленности (E160c), например, для подкрашивания крабовых палочек, икры мойвы, колбасы и других продуктов. С помощью этого экстракта подкрашиваются также яйца курицы (в норме не содержащие эти пигменты).

Апо-каротиноиды

Ещё одни окрашенные соединения относятся к группе **апо-каротиноидов**. Приставка **апо-** означает, что *каротиноид не целый*, и от него отрезали какие-то существенные компоненты. Классический пример растения с содержанием апо-каротиноидов – это **шафран**. Это достаточно дорогая пряность, которая получается из рылец крокуса (ярко окрашенных). Сам шафран добывают из одного вида крокуса (*crocus sativus*). В процессе селекции получены формы с ярко окрашенными длинными рыльцами, а также тремя хромосомами (гибрид не даёт семян). Самые *первые изображения* шафрана можно увидеть на фресках Критского дворца. Именно там произошла *гибридизация двух видов крокуса*, которая дала в дальнейшем **шафран посевной**. В первую очередь, он ценился в качестве лекарственного растения. Рыльца шафрана обладают очень *мощным бактерицидным действием*. Кроме того, шафран сильно влияет на женщин (в качестве abortивного или менструального средства). К счастью, шафран в качестве *красителя* работает в очень *низких концентрациях*. С Крита шафран попал в *Персию*, где в условиях благоприятного климата он превратился в *элемент роскоши*. В дальнейшем, греки познакомились с культурой Шафрана, а также эта культура двинулась и на Восток – в *Индию*, где ткани, окрашенные шафраном, использовались в облачениях буддизма. На Запад шафран дошёл до *Испании*, и самый знаменитый шафран выращивается в Ламанше. Стоит сказать, что в европейской кухне шафран используется в качестве праздничной приправы. В православной традиции экстракт шафрана добавляется в тесто для куличей. Шафран очень ценился в кулинарии, но прежде всего, в лекарственных целях. При этом законодательство запрещало фальсификацию шафрана.

Основной производитель шафрана – *Иран*. Чтобы собрать один килограмм шафрана, необходимо от 100 до 200 тысяч цветков. Цветки приносят домой и осуществляют процедуру *выщипывания рылец*. Дальше эти рыльца укладывают на специальные сковороды и либо *подогревают*, либо *сушат на солнце*. Любопытно, что большинство каротиноидов растворимы в жирах, а рыльца шафрана, растворённые в воде, прокрашивают именно водный раствор. Дело в том, что этот каротиноид присоединён с боков к молекулам сахаров. Получается **кродин**, который используется для подкрашивания пищи (Рис. 21.11.).

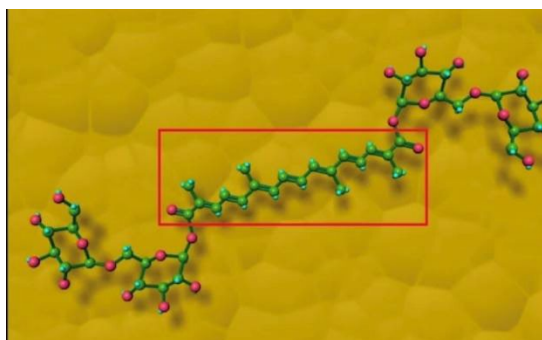


Рисунок 21.10. Кроцин (E164)

Апо-каротиноиды – это результат нарезки каротиноидов на части. Если мы посмотрим, как продуцируется *кроцин*, то в начале нас ждёт *ликопин*, *бета-каротин* и *зеаксантин*, на этапе которого и наступает «нарезка» с помощью CCD («разрезающих» диоксигеназ каротиноидов). Сначала они отрезают одно кольцо, затем второе, и остаётся центральная часть: *кроцетинальдегид* => *кроцетин* => *кроцин* (получившийся с присоединением глюкозы). Апо-каротиноиды классифицируют в зависимости от того, где они были обрезаны. Например, содержащийся в кожуре цитруса *цитраурин* – это *3-гидрокси-8'-апо-бета-ксикаротиналь*. Оказывается, что кроцин синтезируется не только в шафране, но и в других, не родственных растениях (например, в *гардении*). Это промышленный источник кроцина, имеющий плоды оранжевого оттенка.

Другой апо-каротиноид – это **биксин** (содержащийся в плодах *биксии* – Рис. 21.11.). Семена используются для придания различным продуктам оранжевого оттенка (масло, колбасы, и так далее). Кстати, он запрещён к промышленному окрашиванию в России, но разрешён в США, Австралии и Новой Зеландии.



Рисунок 21.11. «Аннато», *Bixa orellana*

Теперь скажем несколько слов о том, как появляется специфический аромат шафрана. В свежих рыльцах такого шлейфа ещё нет. Дело в том, что с них присутствует **циклоцитраль**, к которому приделана глюкоза. Получается вещество, которое называется **пикрокроцин**. Это обрезок кольца, придающий шафрану *горьковато-*

пряный вкус. При просушивании глюкоза отделяется, и получается летучее соединение – **сафрональ**. Его содержание = примерно 0,3% от массы сухого шафрана, но этого достаточно для того, чтобы мы почувствовали *характерный запах*. Из каротиноидов можно, как мы видим, сделать не только окрашенные части, но и ароматическое летучее соединение.

Если мы отрежем немного дальше (бета- и эпсилон-кольца), то мы получим вещества, придающие характерный запах *фиалки*. **Ионон** – это компонент *эфирного масла фиалки* с нежным ароматом. Для парфюмерии использовали также так называемый «**фиалковый корень**» - это корневище *ириса бледного* или *ириса германского*. Особенно развита культура этого растения была в Средние века во Флоренции, где вывели особый сорт – *ирис флорентийский*. С 1251 года ирис включён даже в герб города (поскольку ирис составлял одну из важных пунктов доходов казны). Флорентинцы организовали всемирно известное «Общество ирисов Флоренции», которое проводит конкурс, в рамках которого образцы ириса со всего мира выращиваются в местных садах и получают награды.

Специфический *запах розы* тоже обусловлен осколками каротиноидов – **бета-дамасконом** и **бета-дамасценоном**. Именно в окрестностях Дамаска крестоносцы познакомились с душистыми розами. Если мы посмотрим на *чайно-гибридные розы*, мы увидим постепенное изменение их цвета: *жёлтые оттенки исчезают по мере цветения*. Это связано с тем, что *жёлтые оттенки обусловлены каротиноидами, которые нарезаются и улетучиваются вместе с душистым маслом*.

Кроме того, эти же вещества можно увидеть в молодом вине. После этого виноградное вино стоит в бочках, и в нём происходят процессы неферментативного окисления. Из дамаскона и дамасценона могут получиться более окисленные вещества – **витиспиран** или **рислингацеталь**, которые придают вину «зрелости».

И, наконец, обрезки каротиноидов могут возникать не только в растениях, но и в организмах животных. Примером может служить *неуклюжий кузнечик*, который обитает на побережье США. Он *плохо летает*, и чтобы спастись от потенциального хищника, он выделяет струю *жидкости с резким запахом* (которая содержит так называемый **кузнечиковый кетон**). Он образуется из *неоксантина*, который кузнечик получает, поедая зелень. Далее происходит отрезание части неоксантина в организме кузнечика. Соответственно, мы видим вариант биохимического продолжения жизни каротиноидов в пищевой цепи насекомых.

Лекция 22. Сигнальные вещества растений.

В прошлый раз мы поговорили о том, как растения разрезают каротиноиды и используют их для создания душистых или окрашенных соединений. Оказывается, у *разрезанных каротиноидов* есть ещё одна дополнительная функция – **служить сигнальными веществами** (в некоторых случаях, **гормонами**). Насколько велик процесс разрезания каротиноидов, можно судить по двум вариантам эксперимента с хризантемой. У *белых хризантем* каротиноиды образуются как жёлтые вещества, дальше ферменты их разрезают, и душистые обрезки апо-каротиноидов остаются в лепестках, и мы видим белую хризантему. Однако, если заблокировать с помощью РНК интерференции разрезание, то мы увидим *жёлтую хризантему*. Кроме того, было замечено, что такие хризантемы чаще болеют, то есть, разрезание каротиноидов является физиологически важным.

Здесь мы видим, как происходит процесс разрезания, и к каким соединениям это может привести (Рис. 22.1.). С одной стороны, это может быть простой гормон растений – *абсцизовая кислота*, с другой стороны, могут быть разные *регуляторные вещества*, относимые к группе *стриголактонов*, а кроме того, разные *ароматические вещества* (для привлечения или отпугивания).

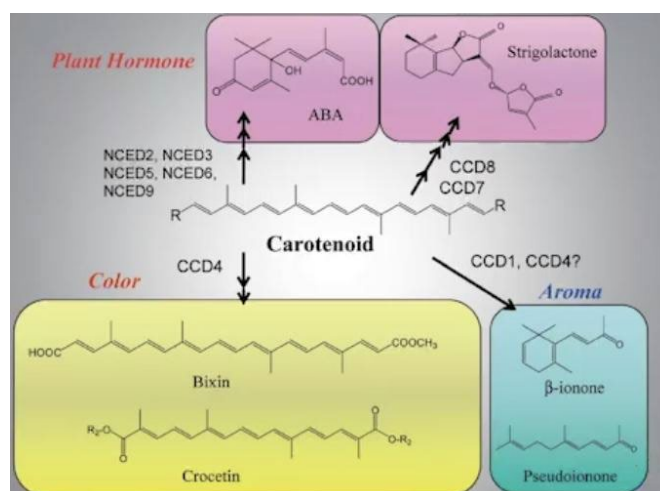


Рисунок 22.1. CCD производят гормоны

Абсцизовая кислота

Нужно сказать, что **абсцизовая кислота** была открыта в связи с двумя процессами. Одна из групп учёных работала с берёзами и изучала покой почек. Оказалось, что пока почки покоятся, в них находится некоторое вещество, которое ингибирует прорастание семян и тормозит рост активно растущих частей. Это вещество было названо **дормином**. Второй физиологический процесс, важный для сельского

хозяйства – это опадение коробочек хлопчатника. В момент отпадения коробочек в растениях повышается уровень некоторого вещества, которое ингибирует рост активно растущих частей. Оно было названо **абсцизином**. Группа, работавшая с хлопчатником, определила вещество раньше – это оказалась *абсцизовая кислота*. Правда *эффект опадения не очень характерен* для абсцизовой кислоты. Она синтезируется в семенах, например, в процессе их перехода к покою. Для её получения нужны были мутанты по биосинтезу. На примере кукурузы проявление такой мутации показало, что зародыш не останавливается в развитии, и прямо на початке мы видим зелёный проросток, и корешки прорастают прямо на материнском растении (*vivipария*). Правда у мутантов увядающий фенотип, и они неустойчивы в условиях стресса.

Если посмотреть на биосинтез абсцизовой кислоты, то окажется, что начинается он с виолаксантинового цикла. Происходит *эпоксилирование* сначала по одному, затем по другому кольцу, и в конце концов, получается *неоксантин*. Он в дальнейшем изомеризуется в 9-м положении (9-цис), а дальше происходит его *разрезание*. Следующий фрагмент тоже как-то деградирует, и происходит образование **абсцизовой кислоты**: немного восстанавливается кольцо, и альдегидная группа заменяется на кислотную. Понятно, что мы опираемся на виолаксантиновый цикл, который происходит в пластидах в связи с фотосинтезом. Примечательно, что два последних этапа биосинтеза абсцизовой кислоты происходят в *цитоплазме* растения.

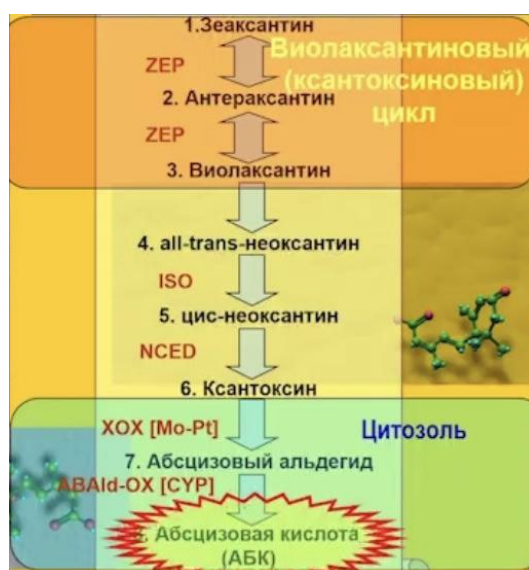


Рисунок 22.2. Биосинтез абсцизовой кислоты

Надо понимать, что абсцизовая кислота связана с накоплением окрашенных веществ в растениях. Под действием абсцизовой кислоты накапливаются, в частности, антоцианы – это используется в промышленности для придания колорита плодам. Например, если увеличить дозу абсцизовой кислоты при окрашивании винограда, то

повышается сахаристость и яркость плодов. Одна из новинок селекции – японский виноград «дамские пальчики с маникюром». Оказалось, что в японской технологии присутствует инженерная хитрость: специальная машинка надевается на гроздь винограда снизу и обрабатывает раствором абсцизовой кислоты кончики ягод. Нужно сказать, что абсцизовая кислота – это *природный краситель*, который используется в очень *низких концентрациях* (мг/л). Кроме того, окраска развивается благодаря внутренним резервам растений. Соответственно, такой способ окрашивания является минимально вредоносным.

Состояние покоя у растений

Абсцизовая кислота вырабатывается в растениях при адаптации к низким температурам. Листья вместо зелёной окраски приобретают красную окраску, которая позволяет растениям выжить при ярком солнце и низких температурах. Значение красной окраски – экранировать солнечный свет для защиты хлоропластов. Устьица, получая *абсцизовую кислоту*, закрываются. Растение считает, что наступил стресс, и запускается режим экономии воды. При этом в качестве гормона-антагониста задействуется *цитокинин*, который приводит к открытию устьиц. Если в растениях много цитокинина – это сигнал к тому, что система работает хорошо, и в корне достаточно влаги. Иногда закрытия устьиц недостаточно для спасения влаги. Поэтому иногда растения устраивают *полный листопад* для того, чтобы сократить испаряющую поверхность.

При этом глубина действия абсцизовой кислоты бывает разной:

1) **Вынужденный покой** вызывается внезапным изменением абиотических факторов (раморозки, засуха) и продолжается, пока фактор не перестанет действовать.

2) **Физиологический покой** вызывается внутренними факторами растения и продолжается по «внутренним часам». Однако, физиологический покой случается даже при очень благоприятных условиях. Так, например, почки древесных растений закладываются в середине лета. Там появляются новые листья, цветки. Но параллельно с этим в почку нагнетается абсцизовая кислота, задерживая её рост до весны. К такому же покою относится покой семян.

Переход в состояние покоя сопровождается разными физиологическими изменениями:

1. **Остановка роста**
2. **Запасание питательных веществ**
3. **Синтез осмопротекторных соединений** (антифризов)
4. **Образование пробковой ткани** (перидерма)
5. **Сброс листьев**

6. **Образование специализированных органов** (катафиллы, а также клубни, выводковые почки, и так далее)

7. **Дифференциальный переход ДНК** в гораздо более метилированное и даже конденсированное состояние

У разных растений физиологический покой с разной глубиной. Где-нибудь на юге можно увидеть, что наряду с соцветиями, на растениях присутствуют и плоды. Почки каштана закладываются летом, далее следует *физиологический покой*, который по идее должен продлиться до зимнего похолодания, и дальше каштан будет покоиться из-за низких температур. *Глубокий физиологический покой* характерен для растений из западной группы, поскольку у них часто бывает тёплая осень и зима. Вывести такое растение из состояния покоя довольно сложно. Растения Сибири, напротив, имеют *короткий физиологический покой*.

Физиологический покой семян

Семена тоже впадают в состояние физиологического покоя. Дело в том, что семена созревают осенью, когда условия для прорастания довольно благоприятные. Если это произойдёт, то сеянцы могут попасть под суровые зимние условия и не выживут. Соответственно, у многих диких растений семена впадают в *довольно глубокий физиологический покой*. Инструменты выведения растений из состояния покоя:

1) **Стратификация** – холодовая обработка набухших семян при околонулевых температурах.

2) **Вымывание** веществ-ингибиторов талыми водами.

Например, *пиону* нужен один сезон холода для прорастания корешка, а второй сезон холода – для прорастания зелёных листьев. Более того, многие растения прорастают не в первый год, и для *черемши* было показано, что в первый год прорастает порядка 20% семян, а на второй – около 60% семян. Это позволяет сеянцам от одного растения прорасти в разные сезоны (которые могут отличаться по погодным условиям), и таким образом, популяция будет более устойчивой.

Культурные растения, наоборот, обладают очень слабым физиологическим покоем, и далее семена способны прорасти. Это происходит потому, что человек сам обеспечивал *сбор* семян и *высаживание* их в почву *при благоприятных условиях*. Таким образом, физиологический покой связан с тем, что в семенах накапливается *абсцизовая кислота*, а также *другие ингибиторы*, препятствующие прорастанию. Здесь есть некоторая хитрость: **если семена с глубоким покоем собрать чуть недозрелыми, то они прорастают лучше**, чем если им дать полностью созреть. Например, семена боярышника собирают уже тогда, когда семена начинают чуть-чуть буреть.

Соответственно, человек применяет искусственную стратификацию. При низких температурах также происходит вымывание ингибиторов, и зародыш пробуждается.

Нужно сказать, что абсцизовая кислота вырабатывается и у водных растений, которые, вроде бы, не испытывают засухи. Оказывается, что засуха для водного растения – это ситуация, когда *листья достигли поверхности*. Под водой растения образуют *подводные листья* (свободный водо- и газообмен). Листья, выходящие на поверхность, осуществляют газообмен с воздушной средой (образуются кутикула, устьица). Мы можем обмануть растение, добавив раствор с *абсцизовой кислотой* в аквариум. Тогда *растение начнёт делать надводные листья, находясь под водой*. Таким образом, для надводных листьев характерен высокий уровень абсцизовой кислоты, а для подводных – низкий.

Оказывается, что абсцизовую кислоту могут синтезировать не только растения, но и другие организмы. Один из классических видов – **возбудитель серой гнили**. Это паразит широкого круга хозяев, для которого главное, чтобы *грибница выделила вещества, стрессирующие и убивающие окружающие ткани*. Один из способов повлиять на растение – это синтезировать их собственный гормон (абсцизовую кислоту). Это используется грибом для прорастания внутрь растения.

Абсцизовая кислота в сельском хозяйстве

Абсцизовую кислоту используют в сельском хозяйстве. Она не дешёвая, но имеет ряд положительных свойств:

- **Увеличение срока хранения** рассады в магазинах
- **Снижение затрат воды** на полив
- **Обработка перед засухой или заморозками** для увеличения устойчивости
- **Дормин (АБК) менее токсичен**, чем другие ретарданты

Абсцизовая кислота даже используется для изучения влияния на организм человека при сердечных заболеваниях.

Открытие стриголактонов

Вторая группа гормонов, которые получают путём разрезания каротиноидов – это **стриголактоны**. Их название происходит от названия рода **стрига** (семейство заразиховых). Это *невысокое тропическое растение*, у которого бывают самые разные цветки. Оно относится к *паразитическим* растениям, *присасывается к корням культурных растений*, отнимая у них питательные вещества, которые использует для выработки большого количества собственных семян. Стрига образует в почве так называемый семенной фонд (миллионы покоящихся семян), который может сохраняться до 25 лет в земле в состоянии покоя. При обнаружении поблизости корневища растения-

хозяина, стрига совершает «ростовой рывок» и пытается уцепиться за корень. Примерно такая стратегия характерна и для других растений вида **заразиховых**. Если стрига поражает в основном *злаковые растения*, то заразихи поражают *разные растения* довольно прицельно. Например, на Кавказе и в Крыму растёт *заразиха плющевая*, которая поражает конкретно плющ.

Кроме **эффективного хозяина**, бывают также **неэффективные хозяева**, которые используют в севооборотах для уменьшения заражения поля заразихой. Корень такого растения выделяет некие вещества, которые вызывают *прорастание семян на далёком расстоянии от корня хозяина*. Таким образом, стрига не достигает корня и погибает на удалении от него, оказавшись без питательных веществ. А что же служит сигналом к прорастанию стриги? Было выделено вещество – **стригол** (которое оказалось **лактоном**) который стимулирует прорастание семян стриги. А зачем растения выделяют вещество, способствующее прорастанию паразита? Оказывается, что в природе стриголактоны являются очень важными веществами для привлечения симбионтов. Корень по мере роста в почве может образовывать микоризу. В частности, *гриб гломус* чувствует близость корня по выделяемым стриголактонам. В эту сторону начинают расти гифы. Далее внутри корня они проходят через клеточные стенки в клетки, образуя разрастание в виде *арбускулы (арбускулярная микориза)*.

Можно получить *растение, мутантное по выработке стриголактонов*. Тогда гломус не может вступить с ним в симбиоз. Ситуацию можно исправить, если добавить дополнительный раствор стриголактона. Если корень чувствует острую необходимость в минеральных веществах, то он выделяет *больше стриголактонов*. Арбускулярная микориза позволяет растениям осваивать новые минеральные ресурсы (в первую очередь, *фосфор*). Ферментов растений недостаточно для освоения этого малоподвижного микроэлемента. А вот у грибов этих ферментов достаточно, и *гриб может впитывать* из почвы недоступные растению *фосфаты*. Взамен гриб получает *органические вещества*, а также *гормонные смеси*. Оказывается, что гломус может образовывать симбиоз с широким кругом хозяев. Под землёй гломус соединяет между собой корни растений разных видов. И здесь случается удивительное: если одно растение выигрывает в получении питательных веществ, то *гломус может перераспределять вещества в пользу менее успешного растения*. Получается, что происходит некоторая взаимопомощь с питательными веществами.

Кроме того, образование микоризы способствует *улучшению впитывания влаги* из почвы. Это повышает *устойчивость к засухе*. Поэтому гломус наработывают специально и используют его споры для повышения жизнестойкости рассады при высаживании в новых условиях. Мы видим два контрольных растения (Рис. 22.3.): первое – *виноград, высаженный в обычную почву*, а второе – *растение, обработанное спорами гломуса перед посадкой*. Мы видим, что во втором случае наблюдается *лучшее водоснабжение*, а

также лучшее снабжение минеральными веществами. Взаимодействие с гломусом, таким образом, возможно благодаря действию стриголактонов.



Рисунок 22.3. Образование арбускулярной микоризы у винограда

Голодающий корень – лакомая добыча для *паразитов*. Выделяя стриголактоны, корень демаскирует себя, позволяя паразиту себя распознать. Один из способов актуальной борьбы с паразитом – поливание поля раствором искусственных стриголактонов для того, чтобы вызвать провокационное прораствание семян. Эта процедура позволяет снизить семенной фонд заразики или *стриги* примерно на 60%.

Стриголактоны действуют и во *внутренней части растений* для **регуляции роста побеговой системы**. Для этого с верхушки вниз опускается сигнал в виде *ауксина*. Если всё в порядке, то корень начинает подавать наверх *питательные вещества*. Но если почва бедная, то вместо питательных веществ или вместе со скудным запасом стриголактонов. Ауксин транспортируется из побегов в корень и вызывает *синтез стриголактонов*, которые косвенно *ингибируют развитие почки*. Мы видим два растения риса (Рис. 22.4.): одно – *нормальное* (синтезирует стриголактоны и может регулировать рост надземной части), а другое – *мутантное по стриголактонам* (боковые почки обильно развиваются, растение становится более низким и не может отрегулировать взаимоотношение между наземной и подземной частью в плане питания).



Рисунок 22.4. Участие в регуляции апикального доминирования

Стриголактоны имеют многочисленные эффекты, связанные с голоданием растений (Рис. 22.5.). В первую очередь, надо указать на **пожелтение листьев** (стриголактоны ответственны за то, что старые листья отдают свои резервы более молодым листьям). Понятно, что при голодании обработка стриголактонами вызывает **образование более длинных корневых волосков**, соответственно, растение поглощает больше питательных веществ. Под действием стриголактонов также **усиливается вторичное утолщение** (поток веществ снизу – вверх), тормозятся боковые почки. **Корень становится менее разветвлённым**, и усиливается **растяжение междоузлий**.

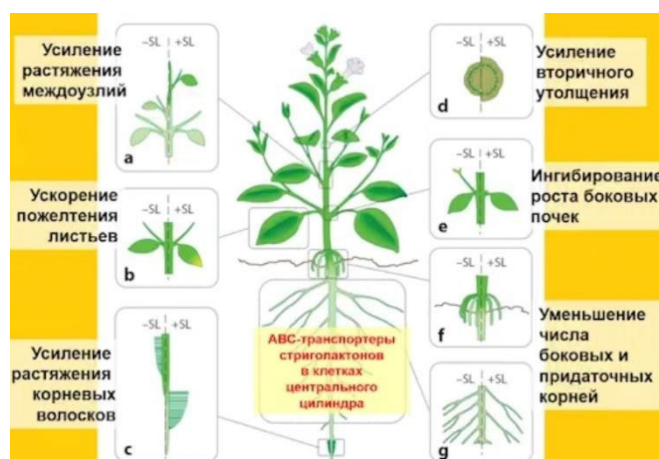


Рисунок 22.5. Карта физиологических эффектов стриголактонов

Для того, чтобы стриголактоны попали в окружающую среду, необходимы **специальные молекулы**, которые расположены на мембранах растительных клеток. Это так называемые **АВС-транспортёры**, которые могут транспортировать разные молекулы. Вторая группа транспортёров расположена в клетках **центрального цилиндра** и отдаёт стриголактоны из клеток корня в **ксилемное русло**. Таким образом,

стриголактоны поднимаются наверх. Но оказывается, что не у всех растений есть ABC-транспортёры, которые отдают стригулактоны в окружающую среду (например, *крестоцветные* и *маревые*). Эти растения обходят микоризные отношения по тем или иным причинам. В любом случае, **в системе внутренней регуляции растений стригулактоны присутствуют и играют заметную физиологическую роль.**

Разнообразие и биосинтез стригулактонов

Надо сказать, что стриголактоны достаточно разнообразны по структуре (Рис. 22.6.). Есть среди них стригулактоны, которые пробуждают стригу (*стригол*), а также те, что пробуждают заразику (*оробанкол*). Отличаются они направлением кольца вверх от плоскости или в плоскости. Для обработки полей употребляют наиболее дешёвый синтетический стригулактон.

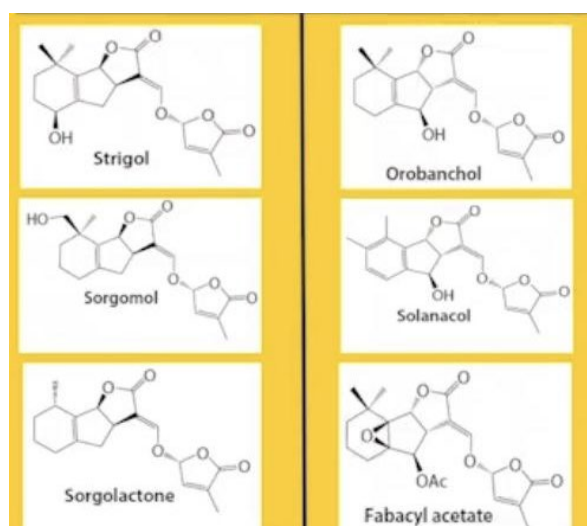


Рисунок 22.6. Разнообразие стригулактонов

Если посмотреть, как же синтезируются стригулактоны, то мы увидим, что происходят примерно те же процессы, что при синтезе абсцизовой кислоты (Рис. 22.7.). Полностью *транс-бетакаротин изомеризуется*, получается *цис-каротин* в 7-м положении. А дальше вступает в действие *нарезающая деоксигеназа CCD7*. Соответственно, она вносит *надрез в молекулу* – это заготовка для будущего стригулактона. Затем он ещё раз нарезается, и к нему прикрепляются *боковые радикалы* (имеющие каротиноидное происхождение). Один из универсальных предшественников всех стригулактонов – это **карлактон**. Таким образом, биосинтез стригулактонов непосредственно связан с *нарезанием каротиноидов*. Поэтому **стриголактоны** – это модифицированные апо-каротиноиды.

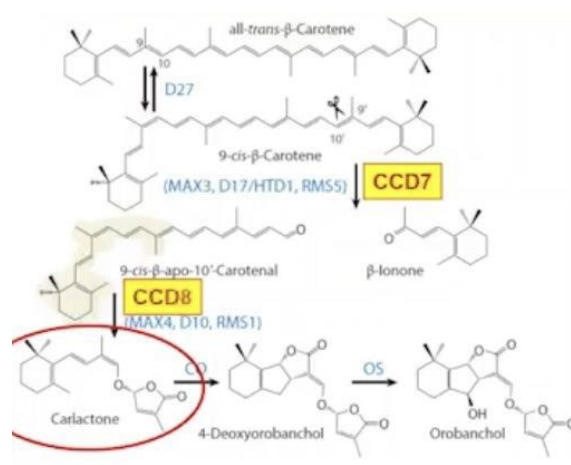


Рисунок 22.7. Биосинтез стриголактонов

Если мы посмотрим в целом, что же происходит с осколками каротиноидов, то окажется, что **абсцизовая кислота** и **стриголактоны** – это две группы более-менее хорошо изученных апо-каротиноидов. Другие апо-каротиноиды изучены слабее, хотя показан их *биологический эффект*. Например, при блокировании биосинтеза каротиноидов (в частности, при накоплении *дзета-каротина*) вступает в действие CCD4, которая даёт некоторый продукт нарезки, который поступает в цитоплазму, и сигнал отправляется в ядро. Что он означает? Он означает, что биосинтез каротиноидов блокирован, накопилось много промежуточных соединений, и нужны антистрессовые меры. Соответственно, растение включает *антиоксидантные средства*, пытается *отрегулировать биосинтез*. Это пример того, как некоторое соединение из каротиноидов служит для **ретроградного сигналинга**. Это сигнал, поступающий от пластиды в ядро (в отличие от прямого регуляторного действия). Пластида подаёт знать, что в ней произошёл дефект в синтезе каротиноидов.

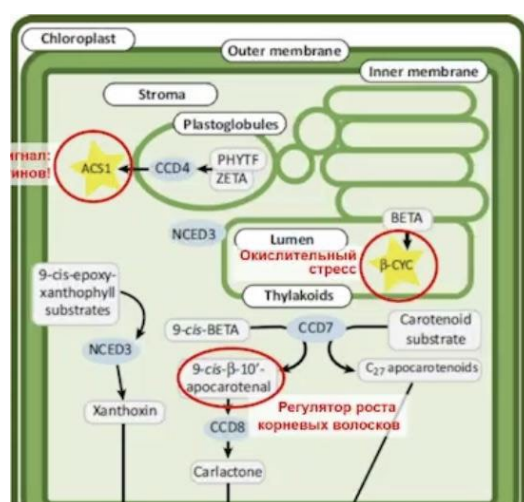


Рисунок 22.8. Схема ретроградного сигналинга

Все стриголактоны нацелены на регуляцию определённых процессов в растениях. Теперь скажем несколько слов про **д'оренон** (апо-13-каротенон). Он получается внутри биосинтеза по отрезанию в 13-м положении. Если мы посмотрим, как себя ведёт контрольный корневой волосок, то мы видим, что через 10 минут он вырос на изрядное расстояние (Рис. 22.8.). А если *корневые волоски обработать д'ореноном*, то они *прекращают свой рост*.

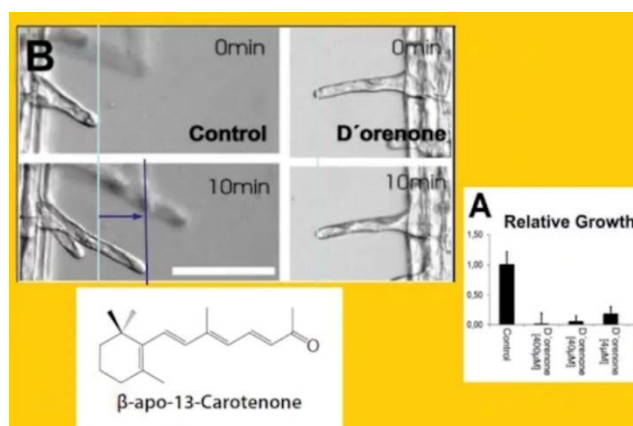


Рисунок 22.8. Д'оренон (апо-13-каротенон)

Циклоцитраль мы видели при образовании кроцина. Тем не менее, циклоцитраль может образовываться и в других процессах, в частности, *неэнзиматически при действии синглетного кислорода*. Это сигнал в ядро о появлении АФК (программируемая смерть клеток). Наконец, **блюменол** и **микорадицин** (Рис. 22.9.) накапливаются как микорицации у *огурца, тыквы, сорго, клевера, люцерны, кукурузы* и других растений. *Блюменол* в форме (глокозида) способствует *уменьшению роста микоризы*. Наверное, поэтому эти растения часто имеют желтоватый оттенок.

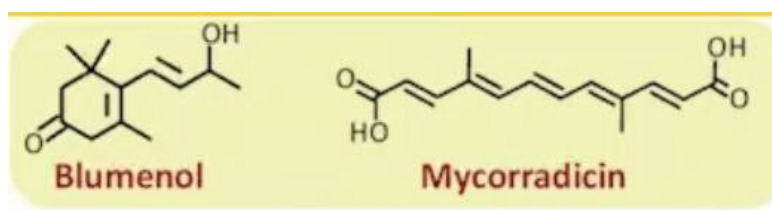


Рисунок 22.9. Блюменол и микорадицин

Есть *пожароопасные климаты* на Земле: Средиземноморье, Австралия, Южная Африка и так далее. Связано это с тем, что растения накапливают вегетативную массу за сезон, а далее выступает летняя засуха. Биомасса выгорает, не перерабатывается, и накапливается в виде *сухой ветоши*. В результате и случаются пожары. Пожары бывают разной периодичности. Соответственно, растения должны как-то *приспособиться* к этим условиям. Одно из растений в Австралии имеет слаботеплопроводный стебель, который покрыт теплоизолирующим слоем коры (и уже через неделю после пожара он обрастает

вновь). Также *многие растения сохраняются под землёй* (в виде семян, которые прячут муравьи, либо как арахис, который прячется под землю).

Было показано, что с дождями и золой от растений в почву попадают так называемые **каррикины** – то есть продукты обгорания каротиноидов (Рис. 22.10.). Каротиноиды окисляются, и оставшиеся осколки молекул замыкаются, циклизуются и принимают в состав кислород. Эти каррикины просачиваются в почву, взаимодействуют с подземной частью растений, стимулируя рост. Причём, как оказалось, каррикины стимулируют прорастание большинства растений экосистемы (а не только тех, что пострадали при пожаре).

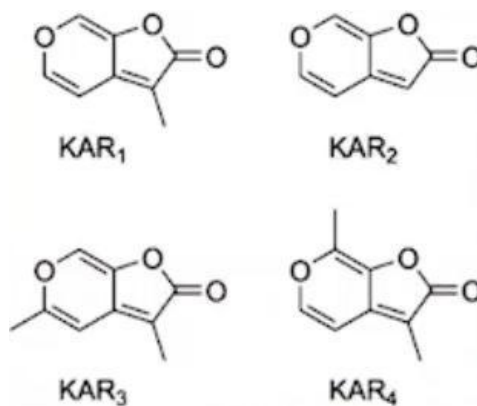


Рисунок 22.10. Каррикины

Лекция 23. Каротиноиды у водных животных.

Каротиноиды ракообразных

Сегодня мы поговорим, почему бывают довольно *красочные морские и пресноводные животные*. Дело в том, что в их диете тоже присутствуют каротиноиды. Всем знакома поговорка «красный как варёный рак». Если мы возьмём фактически любое ракообразное, то после отваривания все они приобретают *красноватые оттенки*. Учёные выделили *каротиноид*, который в честь рака (*astacus astacus*) был назван **астаксантин** (Рис. 23.1.). Оказалось, что его накапливают многие ракообразные. Если посмотреть на его структуру, то она совсем немного отличается от *зеаксантина*. В пищу поступают *водоросли, богатые каротином*, который дальше претерпевает ряд изменений: окисляется по двум положениям, может гидроксильроваться, и в конце концов, образуются кетонная и гидроксильная группа по бокам (Рис. 23.2.).



Рисунок 23.1. Астаксантин

Каротиноиды из этой цепочки могут встречаться в разных животных. Например, **эхиноен** входит в состав *морских ежей*, а **кантаксантин** пигментирует плодовые тела *лисичек*. **Адолирубин** придаёт фиолетовый оттенок подводным существам. В целом окраска зависит от того, насколько богата каротиноидами пища. Можно увидеть, что астаксантин накапливается и у других ракообразных. В частности, у *креветок*. Ракообразными питаются и другие животные, такие, как *киты*. Из криля достаточно много астаксантина поступает в печень, где накапливается. Далее мы можем посмотреть на крабов. У них накапливается свой каротиноид, который отличается положением гидроксильной группы в одном из колец. Встречаются также и другие окраски. Например, существует *флоридский синий рак*, в окраске которого преобладают *синие тона*. Есть также раки, имеющие полностью *синий окрас*, *жёлтый окрас*. Оказывается, что каротиноиды входят в комплекс с белками, а не присутствуют в свободном виде в организмах раков. Интересно, что при денатурации белков окрас вернётся к астаксантиновому красному оттенку (если варить таких раков, они тоже краснеют).

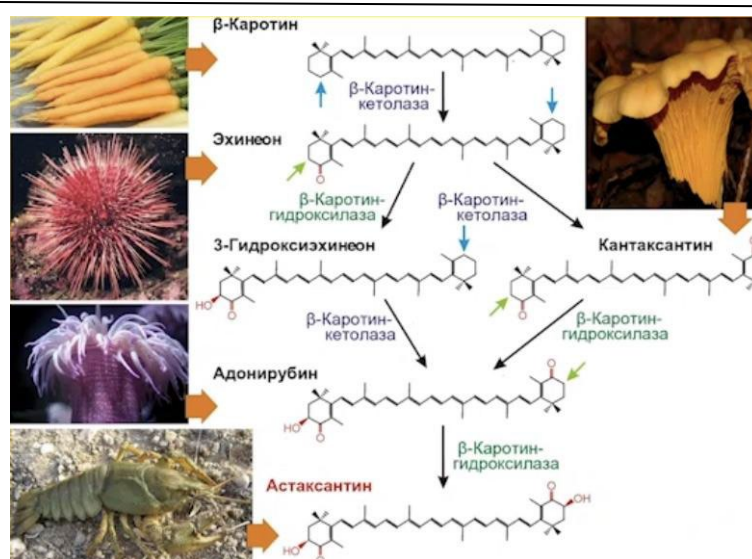


Рисунок 23.2. Преобразование бета-каротина в астаксантин

Каротиноиды морских обитателей

Можно увидеть и более экзотические каротиноиды, которые накапливаются в телах других морских обитателей. *Пурпурно-фиолетовая губка* *Ianthella basta* накапливает каротиноид, происходящий от неоксантина (синтезируемого в фотосинтезирующих водорослях). Тем не менее, этот каротиноид преобразуется в теле губки, получая сульфатную группу и образуя пятичленное кольцо, и спектр поглощения смещается. Таким образом, губка приобретает свою окраску (Рис. 23.3.). Кроме того, из неоксантина происходят и другие каротиноиды, в частности, те, которые находятся в телах у *асцидий*. Они могут придавать самые разные окраски. Достаточно велико разнообразие прикрепленных морских форм (*актиний* и *анимон*), которые питаются каротиноидами из водорослей и модифицируют их кольца: пятичленные кольца придают характерные яркие красно-оранжевые тона (Рис. 23.4.). В теле *морского ананаса* тоже накапливаются продукты утилизации пигментов бурых водорослей. Мы также обнаружим тройную связь, и исходя из исходного фукоксантина можно получить конкретный пигмент. Этот принцип выполняется и для других животных. Они могут образовывать специфические каротиноиды, но сходное сырьё должно поступать из растительной пищи.



Рисунок 23.3. Губка *lanthella basta*

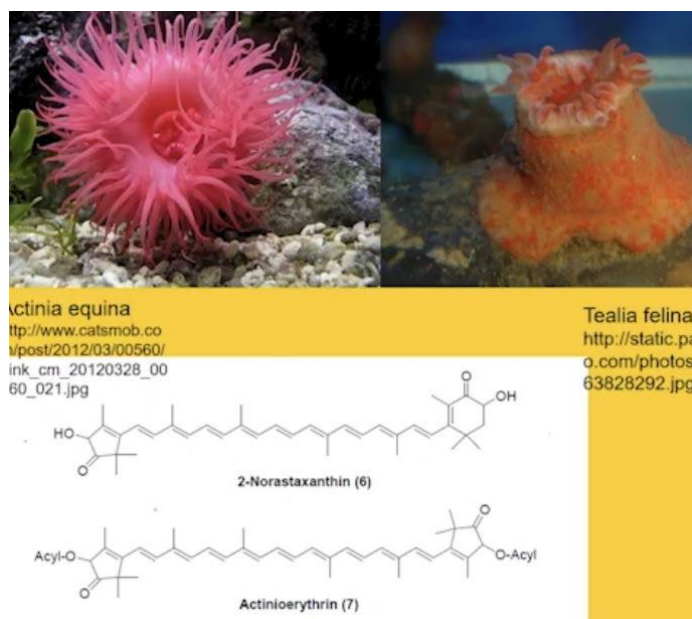


Рисунок 23.4. Каротиноиды в составе актиний

В частности, *красный морской ёж*, который содержит эхинеон, может также дополнительно модифицировать каротиноиды: создавать цис-связь и накапливать производные формы в белковых комплексах (Рис. 23.5.).

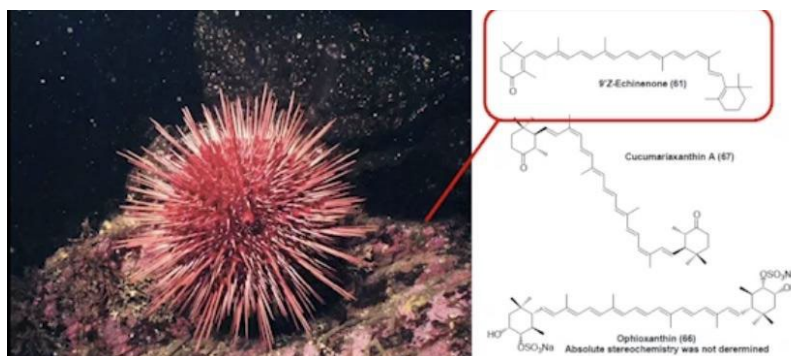


Рисунок 23.5. Красный морской ёж

По мере цепочки питания может происходить достаточно сложное превращение молекул друг в друга. В частности, исходные каротиноиды синтезируются в *зооксантеллах*. Они являются симбионтами *кораллов*, которые поглощают их (усваивая каротиноиды), но в свою очередь служат пищей для *гигантской морской звезды* «терновый венец». Соответственно, *поступающие* в её организм *каротиноиды преобразуются в собственные каротиноиды* (Рис. 23.6.). По структуре каротиноидов, накапливающихся в морской звезде, можно *отслеживать элементы, входящие в её пищевую цепь*.

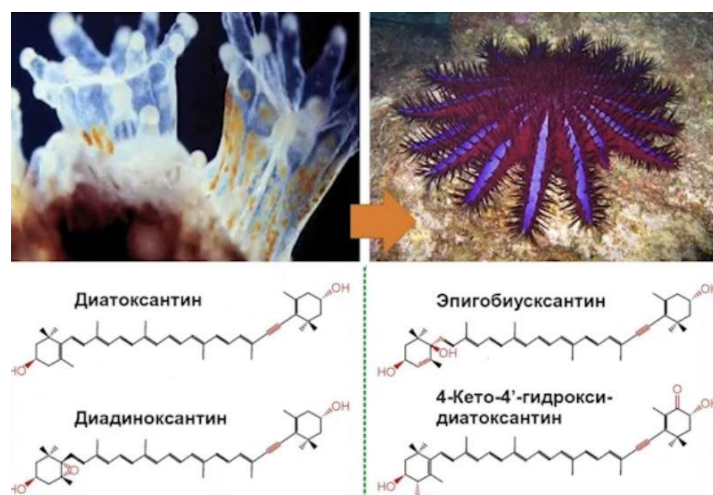


Рисунок 23.6. Переход каротиноидов зооксантелл в каротиноиды морской звезды

Каротиноиды рыб

Нужно сказать, что и рыбы не являются исключением и тоже часто бывают ярко окрашенными. Например, *золотая рыбка* из семейства карповых окрашена в яркий цвет благодаря накоплению астаксантина. Тем не менее, это мутация, а естественный цвет предполагает, что в красноватый оттенок окрашены только плавники. Но окраска может варьироваться, и если из зеаксантина не может получиться астаксантин (блок к его переходу), то накапливаться будет первый каротиноид (из зелёных водорослей). Тогда рыба приобретает характерный *жёлто-золотой* окрас. *Белая* же окраска указывает на то, что каротиноиды не накапливаются в покровах.

Бывают также и специфические каротиноиды, которые накапливаются не только в покровах, но и в жировых тканях (а иногда и в мясе). В частности, мясо *желтопёрого тунца* или *жёлтого окуня* окрашивается благодаря **туноксантину**. Не случайно, жир этих рыб имеет ярко жёлтую окраску. У других рыб происходит окислительная деградация туноксантина, и образуются **апо-каротиноиды**. В частности, у *окуня* они окрашивают разные части туловища и плавников в *желтоватый* оттенок. Самый яркий цвет имеют *лососёвые рыбы*, причём с нерестовыми изменениями. Астаксантин, попадающий вместе с пищей, преобразуется обратно путём *восстановления в*

зеаксантин. Это происходит не в полной мере. Таким образом, одновременно накапливаются оба каротиноида, что даёт характерную лососёвую окраску. А самый яркий цвет среди рыб этого семейства имеет *нерка*.

Лососёвые могут также видоизменять каротиноиды так, чтобы образовывать специфичный **сальмоксантин**. Однако, оказалось, что этот каротиноид по структуре и формуле практически *идентичен тому, что есть у растений* (в частности, у семейства лютиковых). Форель обычно живёт в горных реках и часто недополучает водорослей. Поэтому если вы ловите *дикую рыбу*, то у неё достаточно *бледное мясо*. Но для промышленности нужно яркое мясо. На *рыбных фермах рыб кормят комбикормом* (в основном, соей и кукурузой), но кроме того, в пищу добавляются *экстракты водорослей для придания более яркой окраски* мясу. Один из источников – **гематококкус**, который при определённых условиях накапливает внутри *липидные капли, заполненные астаксантином* (Рис. 23.7.). Эта жидкость гомогенизируется и добавляется в рыбий корм. Оказывается, что до 25% стоимости рыбы – это стоимость производства астаксантина.

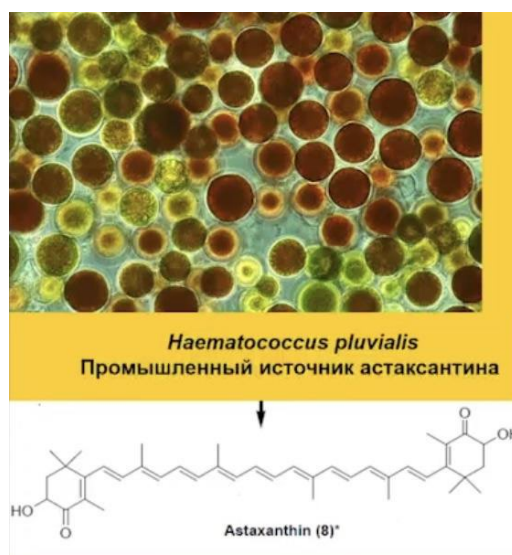


Рисунок 23.7. Гематококкус – промышленный источник астаксантина

Кроме форели, хотелось бы ещё сделать красными и других рыб. Например, красного морского окуня, мальков которого вылавливают на побережье Вьетнама. В корм ему также дают прикорм в виде водорослей, содержащих астаксантин. Рыба на прилавке сделалась яркой по достаточно сложной технологии. Сначала в тропических регионах выращивают гематококкус. На начальных фазах он фотосинтезирует, затем процесс размножения водорослей завершается, и растения переходят в стрессовую *ярко-красную фазу*. В конце концов, пруд сливают, фильтруют водоросли и добавляют их в комбикорм. Таким образом, по тем пигментам, которые накапливаются в одних организмах, установить, чем же они питались (Рис. 23.8.).



Рисунок 23.8. Кто кого ест?

Если мы рассмотрим пирамиду с самого низа до самого верха, то окажется, что каждый следующий потребитель получает в пищу всё более концентрированное содержание каротиноидов. Например, *медведь*, питающийся рыбой, получает довольно *большое количество каротиноидов*, накапливающихся в печени. Концентрация каротиноидов там настолько высока, что у некоторых народов Севера даже существует *запрет на употребление в пищу печени* (поскольку она может оказаться токсичной).

Каротиноиды у птиц

При выходе на сушу мало что изменилось. Если мы посмотрим на окраску птиц, то окажется, что в ней активное участие принимают каротиноиды. Например, птичка *варакушка* окрашена в различные цвета: есть скромная окраска, которую дают **феомеланины**, а есть яркая грудка, где сосредоточены **пигменты каротиноидного типа**. Они *связаны с белками*, поэтому неудивительно, что в каких-то местах перья прокрашены в более *рыжий* цвет, а в каких-то – в более *синий*.

Эталонная жёлтая окраска бывает у канарейки. *Канарейка* названа в честь Канарских островов. Их открыли испанские мореплаватели. На островах обитал *канареечный вьюрок*, который имеет довольно *слабый окрас*, позволяющий сливаться с местностью. Далее птиц стали вылавливать и содержать в клетках. Они стали одомашненными, а в 16-м веке удалось подобрать мутацию, которая связана с распределением пигментных клеток (так же как в случае золотых рыбок). В результате получилась *однородно окрашенная ярко-жёлтая канарейка*. Популярности канареек очень способствовал тот факт, что они очень *тонко чувствуют газовые смеси*. И при

появлении рудничного газа канарейка может упасть в обморок. Поэтому в шахтёрских семьях часто держали канареек.

Для того, чтобы канарейка была яркой, она вместе с пищей должна получать достаточное количество ксантофиллов. В частности, **лютеина**, который содержится в зелёных растениях, а также **зеаксантина**. Далее происходит преобразование этих веществ в **канареечные ксантофиллы А и В**. (Рис. 23.9.).

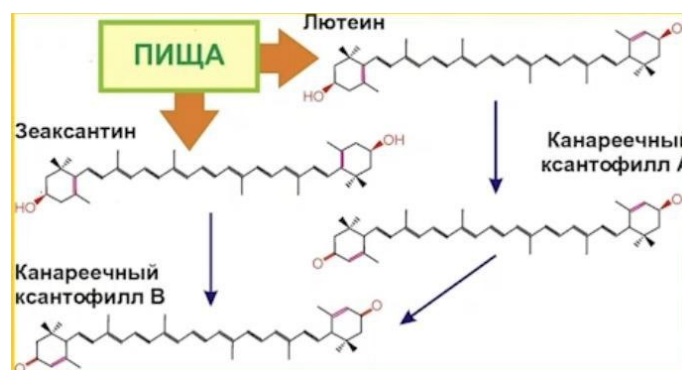


Рисунок 23.9. Канареечные ксантофиллы А, В

Эти ксантофиллы включаются в состав перьев, придавая яркую жёлтую окраску. Таким образом, для здорового питания *через организм канарейки должен постоянно проходить поток каротиноидов с возможностью их накопления*. Жёлтой краски оказалось мало, и в конце 19-го века была предпринята попытка скрестить её с венесуэльским чижом. Чиж хорош тем, что это птица примерно такого же размера (с ярко-красной окраской). Тогда учёные ещё не знали, что эти птицы *относятся к разным родам*. Но тем не менее, удалось получить в геноме канареек так называемый «*красный фактор*» (когда вместо ксантофиллов накапливается астаксантин). Сейчас есть также *белая канарейка* (которая не является альбиносом). Дело в том, что она получает в пищу *каротиноиды, которые не откладываются в оперении* (присутствуют внутри организма). А при скрещивании жёлтых и красных канареек можно получать птиц с *рыжеватой окраской*.

В окрасе *голубей жёлтый цвет* наблюдается в случаях, когда стоит *блок астаксантина* в биосинтезе, а *белый цвет* – когда *каротин не накапливается в перьях*. Птицы, однако, бывают и синими. Синяя окраска обусловлена тем, что в организме накапливается пигмент *оранжевого цвета* – **кантаксантин**, который находится в определённом *белковом окружении*, которое *изменяет спектр поглощения молекулы* (Рис. 23.10.).

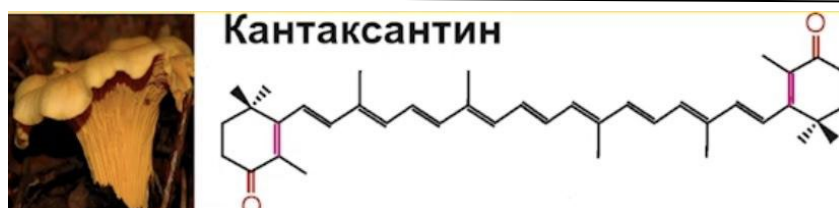


Рисунок 23.10. Кантаксантин

На основе одного и того же кантаксантина можно получить и *красных* птиц (ирбиса красного), и *фиолетово-синих* (лазоревка), а чистый пигмент даёт *оранжевую* окраску грибам *лисичкам*. **Окраска птиц имеет колоссальное биологическое значение.** По окраске птица может чётко определять состояние другой птицы в популяции. Например, есть выражение «*желторотые птенцы*». И действительно, каротиноиды, которые накапливаются у молодых птиц, могут отличаться от тех веществ, которые присутствуют во взрослых животных. Соответственно, цвет окраса является маркёром возраста. Это также важно для выстраивания структуры внутри популяции. Примечательно, что такие же модели поведения характерны и для *ящериц*, у которых тоже бывает накопление каротиноидов в покровах, и молодые особи отличаются от старых в том числе по окраске.

Второй момент – это обеспечение едой. Если птица знает, где найти пищу, богатую каротиноидами, она будет ярче. Поэтому *самцы птиц чаще бывают более яркими*, чем самки. Третий момент – это здоровье птицы. При хорошем питании, но в *стрессовом состоянии организма усвоение каротиноидов происходит гораздо хуже.* Соответственно, птица теряет в окраске, а перьевой покров переходит в более неряшливый вид. Четвёртый момент – окраска внешних покровов сильно зависит от гормонального статуса птицы. В частности, в *брачный период*, из-за повышения уровня тестостерона, *окраска становится ярче.* Как правило, самыми яркими оказываются альфа-самцы в популяциях. Этот механизм позволяет птицам сразу ранжировать друг друга по цвету покровов. Таким образом, *каротиноиды позволяют выстроить иерархию в стае, подобрать правильного партнёра, узнать, когда начинается размножение*, и так далее.

Птицы внутри своего организма различают те *каротиноиды*, которые используются в качестве **провитамин**, и те, которые идут на дальнейшую **окраску покровов**. Поэтому и всасывание разных каротиноидов происходит в разных отделах кишечника. В частности, в *первом (начальном) разделе кишечника* впитывается *лютеин* (идущий на окраску покровов). В более *нижних участках* усваивается *зеакаротин* (который служит витамином А). В организме *человека* усвоение каротиноидов не разделяется и происходит в одном разделе – *двенадцатиперстной кишке.*

В Китае *курица жёлтого цвета* считается более привлекательной. Чтобы получить такой цвет, *цыплятам в пищу добавляют источники лютеина*. В результате птенцы приобретают более интенсивно жёлтый окрас покровов.

Каротиноиды у человека

Оказывается, кожа человека также выделяет каротиноиды. Они поступают в *сальные железы*, и через протоки оказываются на теле человека. Даже если человек не загорает, невымытое тело часто приобретает *темноватый оттенок*, из-за того, что каротиноиды находятся наружи и участвуют в смазке организма. *Загорелый участок* – это то, что делают **феомеланины** (в качестве защитного покрова). Кроме того, они участвуют в *окраске волосяного покрова*. Кстати, каротиноиды на коже играют роль защиты от ультрафиолета. Дело в том, что даже тонкая плёнка каротиноидов способна поглощать какое-то количество ультрафиолетового излучения.

В 19-м веке с открытием основных классов органических соединений (**белков, жиров, углеводов**) среди химиков стало популярным мнение, что человек – это своеобразное вместилище этих трёх компонентов. Иными словами, что белков, жиров и углеводов достаточно для поддержания здоровья организма. Однако, уже в конце 19-го века *Н. И. Лунин* в своей диссертации предположил, что этого недостаточно, и *необходимы какие-то дополнительные вещества*, присутствующие в пище в небольших количествах. Этот взгляд решил проверить *Х. Эйкман*, который в 1889 году проделал эксперимент на мышах. Он кормил их очищенными белками, жирами и углеводами и показал, что мышинное здоровье при этом ухудшается. Тогда он вводил обычный рацион привычной пищи, и здоровье мышей восстанавливалось. Наконец, в 1906 году *Ф. Хопкинс* предположил, что нужны вещества, содержащие азот, которые он назвал **витаминами** («жизненными» аминами).

Уже в 1911 году *К. Функ* видоизменил этот термин. Дело в том, что был открыт *витамин А* (ретинол), в котором *не содержится ни одного атома азота*. И тогда пришлось изменить слово, которое в английском стало выглядеть, как **vitamine** (добавка немого «е» на конце). Если внимательно присмотреться к *ретинолу*, мы увидим, что это *половинка каротина*.

Если посмотреть, что происходит в организме человека с каротиноидами, то окажется, что вначале они поглощаются в *тонких отделах кишечника*. Далее они попадают в специальные липидные тельца, которые называются **хиломикронами**. Там они в *жирорастворимом состоянии* идут по крови в *печень*, где может осуществиться процесс, который предполагает *разрезание* каротиноида пополам (с получением двух альдегидных групп с концов). Если это был *бета-каротин*, то мы получим *2 молекулы ретиналя*. Этот процесс зависит от множества условий. Например, люди, которые боятся растолстеть, отказываются от жиров в диете. При этом содержание провитамина А,

который усваивается только вместе с каплями жира, резко снижается (что влияет на ряд состояний в организме). Таким образом, отказ от жиров может приводить к **гиповитаминозу**.

Для расщепления каротиноидов в организме человека необходимы **атомы железа**. Они входят в состав фермента **цитохромоксидазы**. Поэтому при недостатке железа тоже будет возникать *дефицит витамина А* (но уже по другой причине). Дополнительные неприятности может вызывать *алкоголизм*. Он *снижает процент поглощения каротиноидов* в кишечнике, с возникновением дефицита витамина А в организме. Дополнительно можно сказать, что для правильного распределения и накопления каротиноидов в печени, организм также нуждается в **цинке**. Таким образом, за образование витамина А из каротиноидов в организме человека ответственно множество разных процессов.

Кроме бета-каротина, расщеплению могут подвергаться и другие каротиноиды. В составе одних есть бета-кольца (тогда они *могут превращаться в провитамины*), а в других – нет (тогда образуются некоторые *осколки ретиноидов, которые выводятся с желчью из организма*). Соответственно, если мы посмотрим на то, что происходит с каротином, то *бета-каротин* даёт два ретиналя, и ретиналь немного восстанавливается и превращается в **ретинол**. Если же мы возьмём *гамма-каротин*, то его *провитаминная активность в два раза ниже*. От структуры каротиноида зависит, сможет ли он стать провитамином для человека, или нет. Стоит сказать, что изменения в содержании витамина А достаточно медленные. Печень содержит довольно большой его запас (примерно на 1,5-2 года), поэтому недостаток витамина А сказывается не сразу. Далее *ретинол присоединяется к жирной кислоте* и в такой форме отправляется к месту действия (в кожные покровы и глаза).

При *нагревании каротиноидов* или при *попадании на них света* происходит так называемый **гипохромный сдвиг** (молекула меняет свои свойства поглощения). Мы уже говорили, что каротиноиды достаточно *устойчивы к нагреванию*. Тем не менее, молекула может *менять свою конформацию* (цис- на транс-). Мы видим пример гипохромного сдвига в случае **жареной моркови** (Рис. 23.11.). Если все связи находятся в положении *транс-*, то поглощение в видимой области достаточно большое. Если же внедряется хотя бы одна из связей *цис-*, то каротин тускнеет в видимой области. Правда для организма это изменение не играет особой роли.

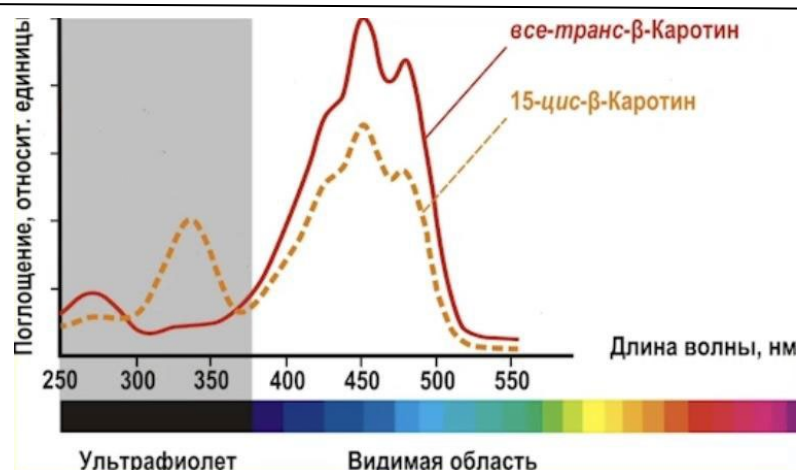


Рисунок 23.11. Гипохромный сдвиг

В дальнейшем ретинол в форме эфира отправляется в сетчатку глаза. Кстати, сетчатка по-латыни называется retina, соответственно, каротиноид используется для обеспечения зрения. Большая доля ретинола находится в светочувствительных клетках – палочках, а меньшая часть – в колбочках. Ретинол не находится в свободном состоянии, а входит в состав пигментно-белковых комплексов. Если это палочки (rods), то происходит встраивание ретинола в **родопсин**. Если это колбочки (Cones), то ретинол встает в состав **фотопсина**.

Ретиналь используется в специальном цикле («зрительный цикл»), который обеспечивает процесс зрения. Под действием света он *меняет конформацию с цис- на транс-*, это служит сигналом к тому, что свет получен. В клетке происходит *изменение электрической активности*. Но дальше нужно его перевести в исходное положение: он отсоединяется от белка, при этом слегка окисляясь и образуя альдегид. Последний восстанавливается и переходит в *соседние клетки*, которые подстилают палочки и колбочки. Здесь происходит его *этерификация с перебрашиванием двойной связи в цис-положение*. В дальнейшем он возвращается в палочки и колбочки, где вновь соединяется с белком. Таким образом, после того, как молекула сработала, она должна отпустить ретинол и вернуть его в исходную конформацию. *Если в диете не хватает витамина А, то нарушается сумеречное зрение (для чего нужны достаточно большие запасы ретинола в пигментном слое сетчатки).* Кроме того, *чтобы изображение было более четким*, в так называемом **жёлтом пятне** (напротив зрачка) накапливается дополнительный **лютеин** (не преобразуется), который *забирает на себя избыток синих лучей*. При недостатке в пище лютеина глаз на ярком свете будет с трудом фокусировать изображение. Один из симптомов дефицита витамина А был назван «куриной слепотой».

Теперь скажем о **фотопсинах**, которые содержатся в *колбочках*. Все мы слышали термин «**дальтоник**», который указывает на человека, не воспринимающего красную часть спектра. Его зрение построено по *двум каналам (зелёному и синему)*. Это понятие

достаточно условно и зависит от того, к чему в принципе способны разные животные. Например, у некоторых животных есть только *один вид колбочек*, поэтому они воспринимают *только синий канал (монохроматики)*. Многие животные являются *дихроматиками*, поскольку видят изображение *в синем и зелёном спектрах*. Человек является *трихроматиком* (три вида колбочек). Отчего же это зависит и зачем нужно?

Многие морские животные, обитающие в *водной среде*, пользуются только *одним каналом*, поскольку на морские глубины проникает очень мало света из других спектров. Сюда относятся *китообразные* и *ластоногие*. Большинство *млекопитающих* являются *дихроматическими* животными (условные рефлексy на красный цвет в эксперименте не вырабатывались). Впоследствии выяснилось, что у них всего *два канала зрения* – зелёный и синий. В процессе эволюции *млекопитающие* прошли *фазу ночных животных*. В сумерках тоже мало красного цвета, и колбочки, ответственные за красный спектр, со временем исчезли.

Почему же человек имеет *три канала для восприятия цвета*? Если мы посмотрим на *игрунковых обезьян*, живущих в Америке, то окажется, что в популяции достаточно высокая доля «дальтоники» среди самцов, наряду с 60% самок, у которых есть красный канал. Этим обезьянам приходится добывать плоды в джунглях. *Для определения спелости плода необходим красный канал* цвета. Поэтому если животное может различить их, то оно получает преимущество. Дело в том, что **один из фотопсинов (зелёный) дублирует свой ген, видоизменяясь с накоплением мутаций таким образом, что спектр постепенно смещается в красную сторону – получается третий канал**. Утраченный в ходе эволюции, он восстановился. *Обезьяны Старого Света* (орангутанги, шимпанзе и прочие) являются *трихроматическими животными*. Причём, они вторично приобрели третий канал, а вот *сумчатые* никогда не уходили в сумеречный образ жизни, поэтому у них до сих пор *сохранилось три канала*.

У человека максимум поглощения (соответствующий разным фотопсином – Рис. 23.12.) палочек обозначен *чёрным светом* (с родопсином), левее расположены *синие колбочки*, средневолновый фотопсин даёт *зелёный канал*, а длинноволновый – *красный канал*.

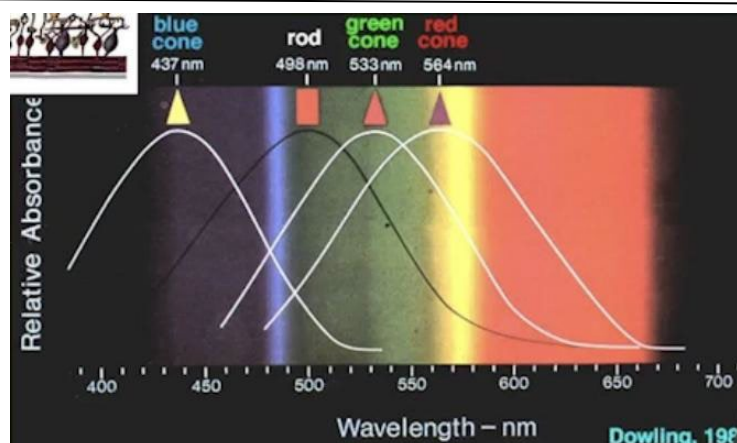


Рисунок 23.12. Зрение человека: видимый спектр

Цифровые показатели отражают наличие трёх видов опсина: хлоролабильного, краснотлабильного и цианотлабильного. Каждый из них кодируется своим геном, и при мутациях нарушается восприятие цвета. Например, в трудах *Гёте* впервые была представлена «синяя слепота». В любом случае при этих мутациях происходит переход к дихроматическому зрению. Считается, что цветное зрение женщин (и мозг) воспринимает больше цветов и оттенков, чем мужское. Отчасти это связано с тем, что *на X-хромосоме расположены гены фотопсинов* (мужчинам достаётся одна X-хромосома, а женщинам – две). С другой стороны, предполагается, что женщина должна быть способна более точно различить оттенки света, чтобы *понять по оттенку кожи младенца его состояние*. Языковая практика показывает, что человек воспринимал оттенки цвета далеко не сразу. Самыми древними являются языковые разделение на светлое и тёмное (белое и чёрное), а дальше одним из первых цветов в языке появился красный. А, в частности, в «Илиаде» *Гомера* цвет моря сравнивается с цветом вина, потому что слова «синий» в греческом языке на тот момент ещё не было. Далее происходит различение других оттенков с закреплением их в языке. Младенцу с пелёнок указывают на тот или иной оттенок, называя его соответствующим образом. В конце концов, человек в этих «языковых играх» усваивает определённую метрику цветовых обозначений. Интересно, что в разных культурах границы спектра часто не совпадают. Был даже проведён эксперимент с эфиопами, выучившими русский язык. Им показывали карточки разных оттенков и просили назвать цвет. В результате выяснилось, что они правильно употребляли русские слова, но при этом работали в схеме эфиопского языка. У них границы между красным, жёлтым и зелёным отличались от границ, характерных для русского языка и культуры.

У природы бывают и свои казусы. Число каналов может быть и больше трёх. Например, существуют тетрахроматики (4 канала). Иногда это случается у женщин, когда появляется дополнительный жёлтый канал, который отчасти преобразует элементы белого цвета. Такой тетрахроматизм проявляется обычно в виде мутации в

фотопсинах зелёного канала. Настоящий тетрахроматизм характерен для насекомых. Четвёртым каналом является *ультрафиолет*. Если мы посмотрим на *птиц, насекомых* и некоторых *рыб*, то для них характерно наличие четырёх каналов зрения. Во всех этих колбочках накапливается **ретинол в разном белковом окружении**.

Но и четыре канала – не предел. Оказывается, что у **голубя** есть пять типов колбочек (соответственно, *пять каналов зрения*). Наконец, у **ракообразного *odontodactylus scyllarus*** обнаружено *12 типов опсинов* (соответственно *12-ти каналам зрения*). Полезно это или нет? Кроме того, чтобы воспринимать тонко оттенки цвета, необходимо ещё обработать эти оттенки в центральной нервной системе. Оказывается, что не все тетрахроматики воспринимают хорошо в жёлтом диапазоне, потому что мозг не научился воспринимать отдельно жёлтый и зелёный каналы.

Напоследок нельзя не отметить так называемую **ретиновую кислоту** (Рис. 23.13.). Но если ретинол – это *восстановленный ретиналь*, то ретиновая кислота – это *окисленный ретиналь*. Она постоянно образуется в организме и регулирует ряд процессов. В частности, она *прямо влияет на активность генов*, а также *очень важна для эмбрионального развития*. Оказывается, что в зародыше возникает градиент ретиновой кислоты: один из полюсов (головной) выделяет больше кислоты, и концентрация уменьшается ближе к низу. В зависимости от концентрации происходит разделение эмбриона на определённые зоны, определяя первичный антропоморфизм зародыша. Через некоторое время необходимо дальнейшее членение организма (например, *образование пальцев*). Тогда отдельная группа клеток начинает выделять ретиновую кислоту, регулируя распределение от большого пальца к мизинцу. Впервые этот процесс изучил *Вольперт*. Стоит отметить, что **продуцирование ретиновой кислоты обусловлено каротиноидами**.

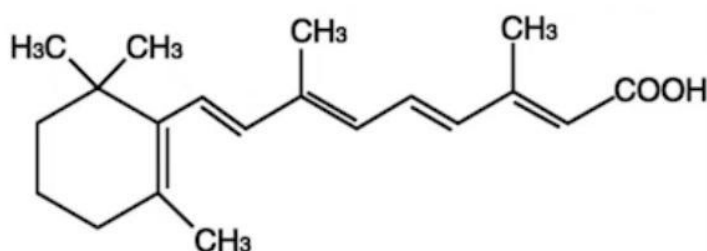


Рисунок 23.13. Ретиновая кислота

Лекция 24. Фенольные соединения. Часть первая.

Сегодня мы поговорим о **фенольных соединениях**, которые у растений достаточно разнообразны. Оказывается, способность растений производить фенольные соединения лежит в основе их **автотрофности**. Например, в человеческом организме они не производятся, а попадают вместе с пищей. Растения начинают их синтез в *хлоропластах*, а дальше он продолжается в *цитоплазме*, в *вакуолях*, в *клеточной стенке*, осуществляя разные превращения. **Фенолы** – это вещества, которые содержат *шестичленные углеродные кольца (ароматические кольца с ненасыщенными связями)*. Они входят в состав незаменимых для человека аминокислот: **фенилаланин**, **тирозин**, **триптофан**. Соответственно, подпитывает эту систему кислородом процесс фотосинтеза (*цикл Кальвина*) и *окислительно пентозофосфатный цикл*, который отправляет свои сахара в гликолиз.

Прежде всего, самым важным соединением для синтеза фенолов является **эритрозо-4-фосфат**, который конденсируется с **фосфоенолпируватом**. Таким образом, начинается **шикиматный путь**. На определённой стадии он прекращается с выработкой **хоризмата**, и продукты могут распределяться или на **арогенатный путь** (внутри хлоропластов), или на **фенилпируватный путь**. Далее эти пути подпитывают пулы вышеназванных ароматических аминокислот. Происходит обмен с другими частями клетки, и сами эти аминокислоты могут служить основой для синтеза других соединений. В частности, для *фенилпропаноидов*, *летучих бензеноидов*, *индольных алкалоидов*, и так далее. Конечно, всё разнообразие фенольных продуктов мы разобрать не сможем, но постараемся получить общее представление о том, *как фенолы возникают в растительном организме и какую роль они выполняют*.

Шикиматный путь

Сам шикиматный путь назван в честь характерного продукта – **шикимовой кислоты** (Рис. 24.1.). Она была выделена из растения *шикими* (бадьяна) *Дж. Эйкманом*.



Рисунок 24.1. Шикимовая кислота

Эритрозо-4-фосфат и ФЕП в пластиде соединяются в более сложный продукт – 3-деоксиарабиногептулозонат-7-Ф, и далее, через ряд превращений образуется шикимат (Рис. 24.2.). В дальнейшем, он фосфорилируется и конденсируется с ещё одной молекулой ФЕП, получая енолпирувилшикимат-3-фосфат. Это очень важная в практическом смысле реакция. Именно в этом месте действует знаменитый гербицид (который широко применяют для борьбы с вредителями) – глифосат. Он не может действовать прямо на человека. Соответственно, считается, что он более-менее безопасен. Наконец, следующая реакция – это образование хоризмата.

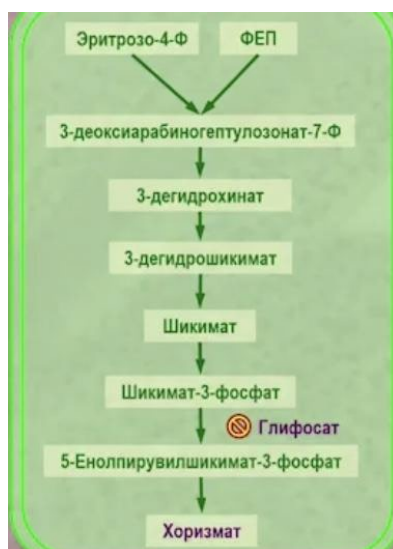


Рисунок 24.2. Шикиматный путь

Сам хоризмат в дальнейшем должен превратиться в известные ароматические аминокислоты. Здесь есть два пути (Рис. 24.3.):

1) **Арогинатный путь** (целиком в пластидах, через арогенат)

2) **Фенилпируватный путь** (ответвляется на уровне префената, который превращается в цитоплазме)

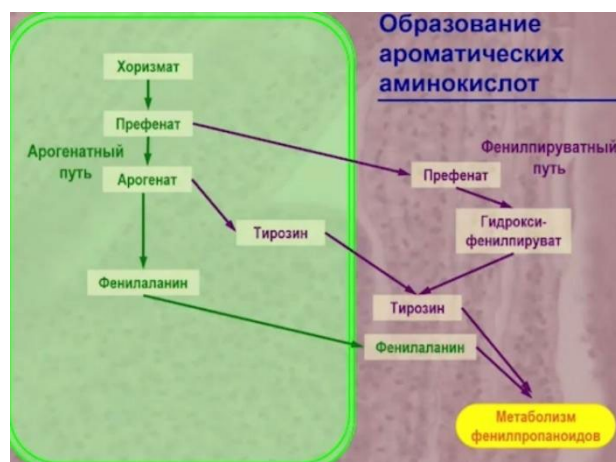


Рисунок 24.3. Образование ароматических аминокислот

Антоцианы

Одними из самых распространённых и *ярко окрашенных* веществ из группы *фенилпропаноидов* являются **антоцианы**. Само название происходит от «антос» (цветок), и они придают окраску самым разным частям растений. Например, они могут окрашивать *листья*. Кроме того, они встречаются в *цветках*, в *плодах*, в *корнях* и в других частях. Характерная особенность антоцианов – **pH-переходы** (в зависимости от кислотности среды они меняют окраску). В *кислой среде* антоцианы прокрашиваются в *розовые* оттенки, а в *щелочной среде* – в *синий*. Это позволяет регулировать окраску в разных частях растения.

Нужно сказать, что синтез антоцианов начинается с того, что **фенилаланин отдаёт аммоний**, и получается **коричная кислота** (Рис. 24.4.). Здесь работает ключевой фермент (PAL). Эта кислота окисляется до *кумаровой кислоты*, лигируется с *коэнзимом-А*, и срабатывает *алкон-синтаза* (CHS). Она в дальнейшем даст растению много разнообразных метаболитов, но в данном случае образует *халкон*. Он изомеризуется, и далее следует ряд *неокрашенных* соединений. *Лейкоантоцианидин* с помощью фермента превращается в *окрашенный* продукт – **антоцианидин**. Далее он должен *соединиться с сахаром* (при действии специальных ферментов, навешивающих остатки сахаров на основания гликона), и далее образовавшийся **антоциан** переходит в *вакуоль*, где может подвергаться *дальнейшим изменениям*.



Рисунок 24.4. Синтез антоцианов

Петуния как модельное растение

Для того, чтобы исследовать метаболизм, необходимо некое модельное растение. В случае синтеза антоцианов этой моделью оказалась **петуния**. Нужно сказать, что петунии (в зависимости от выбранной *стратегии опыления*) *накапливают разные вещества в лепестках*. Первая стратегия (*petunia integrifolia*, *petunia interior*, *petunia inflata*) предполагает **опыление дневными насекомыми** (пчёлами) и имеет ряд физиологических черт:

- 1) **Пурпурный цвет лепестков**
- 2) **Короткая широкая трубка венчика, пыльники ниже середины**
- 3) **Почти без запаха**

Вторая стратегия – **опыление птицами**. Они ориентируются также по зрению и опыляют более яркие цветы (*petunia exserta*):

- 1) **Красный цвет лепестков**
- 2) **Длинная узкая трубка венчика, пыльники, выступающие из трубок**
- 3) **Почти без запаха**

Третья стратегия связана с **ночными насекомыми**. Здесь в дело вступают **бражники**, хоботок которых уже, чем у колибри. Кроме того, цветок должен быть виден в темноте (*petunia axillaris*, *petunia parodii*):

- 1) **Белый цвет лепестков**
- 2) **Длинная узкая трубка венчика, пыльники посередине трубки**
- 3) **Сильный вечерний аромат**

Эти стратегии опыления примерно соответствуют систематическому делению на группы (Рис. 24.5.). Петунии с очень узкими и длинными трубками относят к *подроду псевдоникоциана*. Настоящие же петунии составляют *подрод эупетуний*. Эти стратегии также хорошо ложатся на молекулярное дерево видов петуний.

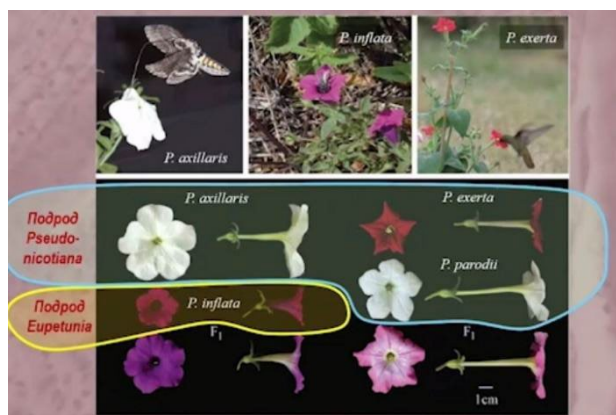


Рисунок 24.5. Три стратегии опыления

Петунии в природе встречаются в *Южной Америке*, в основном в *тропических областях*, и основное место их изучения – *Япония*. Петунии попали в Европу примерно в начале 19-го века. Первое упоминание об их выращивании мы находим в письме *Роберта Свита*, который вырастил в Челси белую петунию *пестягинифлора* и описал её агротехнику. Это была первая попытка культивации, однако чуть позже (в 1831 году) из Буэнос-Айреса были привезены семена петунии *violacea*, которая дала новую окраску. В Европе не было специализации по опылителям, и *петунии встречались на одних и тех же местах*. Разные виды петуний с близким характером напыления обычно удалены друг от друга в природе. Следовательно, произошла **гибридизация**. Её описал *У. Дж. Гукер* и привёл в ботаническом журнале изображение петунии с белыми и красными цветками. Первые гибриды были получены садовником *Аткинсом*, поэтому в Великобритании их называют в честь него. Остальной мир пользуется названием *петуния гибридная*, благодаря тому, что *Ж. де Вильморен* описала в каталоге гибриды петуний. По-видимому, к самому началу 20-го века практически не осталось чистых видов петунии. С природными видами начали знакомиться уже ближе к концу 20-го века.

Петуния оказалась удобным объектом для изучения биосинтеза антоцианов. Ещё раз подчеркнём, что очень важную роль играют последние этапы (которые у петуний протекают весьма специфично). Сначала необходима некая *производная для восстановления*, и далее другие ферменты *превращают бесцветные соединения в окрашенные антоцианы*. На этих завершающих этапах есть некая специфика (Рис. 24.6.): у большинства растений **дигидрофлаванолсинтаза** работает с самым широким спектром субстратов. У петуний же этого не происходит, и она работает только с двумя субстратами, которые дают **цианидин** (красно-алые тона) и **дельфинидин** (синева-

голубые тона). Оранжевая окраска у петуний не встречается, потому что фермент в данном случае ведёт себя очень «капризно» и избирательно.

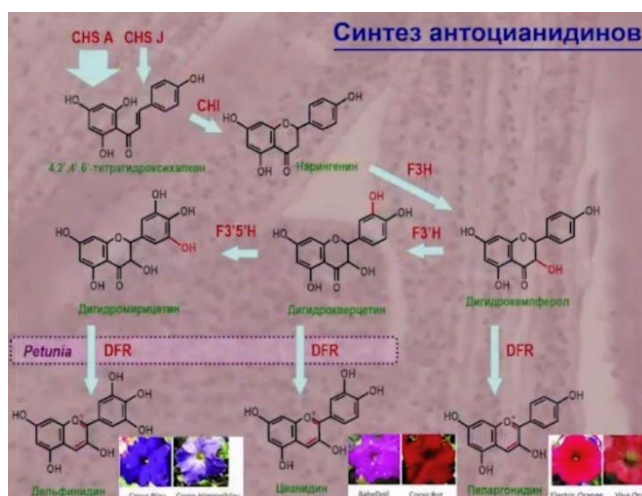


Рисунок 24.6. Синтез антоцианов у петуний

Итак, в зависимости от pH изменяется окраска антоцианов. То, что сделано на основе **цианидина** может иметь окраску от *ярко-красного* до *розоватого* цвета (в зависимости от кислотности среды). То, что сделано на основе **дельфинидина**, имеет более *холодную окраску* и *сине-фиолетовые* тона (в щелочной среде). В 1950-е годы был получен сорт *Fire Chief*, который накапливает цианидин (лепестки ярко-красного цвета).

Пеларгонидин назван так неспроста. Дело в том, что у пеларгоний присутствует *оранжевая* окраска (которой, вообще говоря, нет у петуний). В дело вмешались генные инженеры, и в 1992 году в петунию были перенесены гены DFR (из кукурузы и герберы). В 2016 году эти исследователи встретились вновь, чтобы посмотреть, какую окраску дают оранжевые петунии от разных производителей. Анализ пигментов показал наличие пеларгонидина, но при анализе генома выяснилось, что во всех случаях это *дигидрофлаванол-синтаза из герберы*, окружённая соответствующими инженерными вставками. Это полностью повторяло результаты 92-го года. Но каким образом к производителям попали исследовательские заготовки, не до конца ясно. Разразился скандал, и оказалось, что на клумбах безо всякого разрешения выращиваются растения ГМО. Кроме того, есть закон об авторских правах учёных. И с 2016 года оранжевые петунии были отозваны с рынка.

Мало создать окрашенную основу, но важно прикрепить к фенольной основе сахара (Рис. 24.7.). Этим занимаются соответствующие *специальные ферменты*. Если сахар не прикреплён к **антоцианидину**, то он действует обратно на ферменты, и тогда прекращается синтез (без развития окраски). Гликозилированный антоцианидин уже называется **антоцианом** и направляется в вакуоль, где накапливается. В вакуоли процесс продолжается, и к антоциановой основе может присоединяться **копигмент**, что изменяет

окраску (давать *небесно-синий* цвет). Этот цвет можно получать по-разному. В случае *гортензии крупнолистной* тон цветка можно регулировать с помощью *подкормки ионами алюминия*. В природе алюминий входит в состав почвы, и свободные *ионы алюминия* накапливаются в *вакуолях гортензии*. Это достижение физиологии растения.

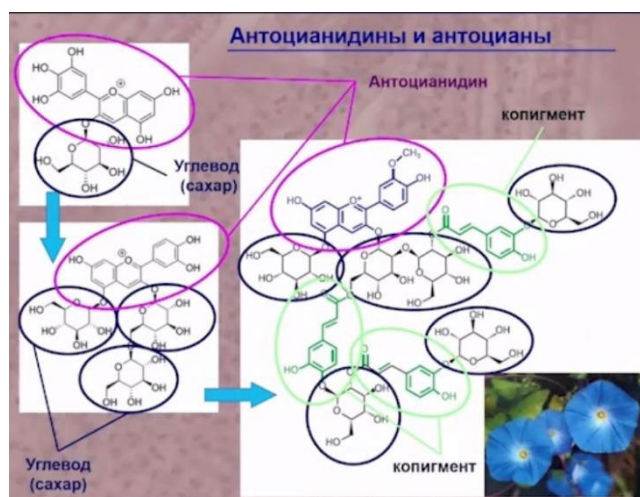


Рисунок 24.7. Антоцианидины и антоцианы

В случае *василька* в роли металла, взаимодействующего с антоцианами, выступает *железо*. Обычно у растений оно обычно накапливается в составе **фитоферритина** в хлоропластах и служит в качестве запаса. Но в таком случае железо не доходит до вакуоли. У *василька* железо в цветковых частях не оседает, направляясь в вакуоль, что придаёт ему *небесно-синий окрас*. В последнее время удалось получить синеватые окраски розы, синие хризантемы и синие гвоздики (не характерные цвета, полученные путём генной инженерии). Для этого был взят фермент дельфинидина из колокольчика и внедрён в другие цветы. Но оказалось, что необходимо правильно гликозилировать его. Поэтому из другого растения (*clitoria ternatea*) был добыт второй фермент, который умел гликозилировать кольцо в определённых положениях.

Окраска в разных частях растения

Окраска может быть в разных частях растения, и здесь можно привести пример того, что растение в принципе умеет *синтезировать антоцианы* (в листьях). Но почему-то в лепестках оно это не делает. Поэтому генетический контроль биосинтеза антоцианов в вегетативных органах, в цветках и в плодах – различаются. Но для запуска этой машинерии необходимы *определённые факторы транскрипции*, которые должны собраться в некий комплекс, который в дальнейшем будет запускать биосинтез генов антоциана. Белок-кофактор транскрипции антоцианов – это WD40 (Рис. 24.8.). При *мутации* гена этого белка возникает *белая окраска*. Пример – расщепление в початке

кукурузы. Зёрна дикого типа настолько насыщены антоцианом, что становятся чёрными.



Рисунок 24.8. Белки с WD40 – повторами

Второй компонент, который необходим для запуска синтеза антоцианов – это фактор типа **спираль-петля-спираль (bHLH)**. Спирали укладываются в ДНК в две бороздки, а петля создаёт перемычку, следовательно, белки работают в форме **димеров**. Здесь мы уже можем получить эффект того, что в зерновке окраска будет выключена, а в листовой части будет проходить. Пример – гены RED и ген Booster (с двумя аллелями: в листьях, и в зерновке) у кукурузы. Комбинация из этих двух белков важна для биосинтеза антоцианов, но гораздо важнее другие **факторы семейства MYB**. Первооткрывательница подвижных элементов в растениях, Б. МакКлинток изучала пёструю окраску кукурузы и обнаружила места, в которых хромосомы кукурузы часто разрываются (*locus dissociator*). Пёстрая окраска обусловлена тем, что в каких-то участках зерновки синтез антоцианов выключался, а где-то продолжался. Кроме диссоциации, возникал ещё один любопытный эффект: в плече находится нормальный ген (C1), и при разрыве плеча окраска исчезает. Во втором плече хромосомы находится мутантный аллель, который не может обеспечивать нормальное окрашивание. Таким образом, **диссоциатор** является подвижным третьим элементом, необходимым для запуска синтеза антоцианов. У растений этих факторов *очень много*, и они часто используются для *тонкой регуляции генов*.

Есть целое разнообразие генов петунии, которые способны прокрашивать разные части растений (Рис. 24.9.). Например, *антоцианин-2* работает в отгибе (самой окрашенной части цветка), *антоцианин-4* – в трубке венчика, а ген *deep purple* прокрашивает жилки.

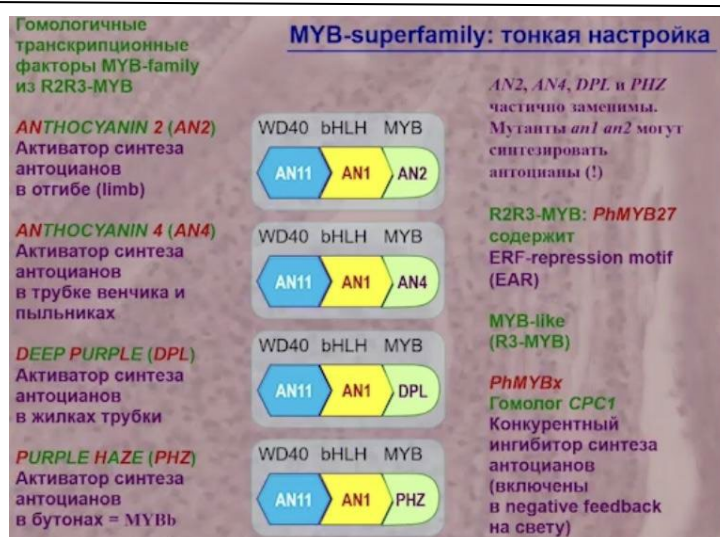


Рисунок 24.9. MYB-superfamily: тонкая настройка

Гены частично заменимы, и в принципе, растения при мутациях могут показывать синтез антоцианов. Но некоторые из этих генов *могут проявлять противоположные свойства*, поэтому в определённых случаях замены одного из кофакторов на посторонний, может проявляться *ингибирующий эффект*. Антоцианы регулируются светом. На солнце растение бронзовеет (накопление ферментов защищает от солнечных лучей). Некоторые гены увеличивают свою экспрессию *на солнце*, а другие – *в темноте*. Помимо этого, антоцианы регулируются факторами стресса. Есть случаи, когда *на розу нападает гриб* и пытается проникнуть внутрь лепестка, и растение включает *защитный механизм* (фенольный метаболизм). Кроме того, антоцианы обладают антимикробными свойствами, которые позволяют бороться с инфекциями. Ещё один фактор выработки антоцианов – *понижение температуры*. Тогда растение начинает активный синтез антоцианов в листьях. И, наконец, нужно сказать о защитной роли антоцианов в осенних листьях, когда многие *вредители ищут места зимовки*. Они заседают в трещинах коры или в других местах, где можно отложить кладку яиц. Эксперимент показывает, что если осенняя окраска листьев более яркая, то насекомые летят к ним менее охотно.

Если посмотреть географию, то для *средней полосы* России характерна «*золотая осень*». Но на *Дальнем востоке* наблюдается очень много *красных листьев*. Это связано с эпохой оледенения. Когда-то восточно-европейский участок покрывал *ледник*, и когда он отступал, растения начали *расселяться достаточно быстро*, а вредители от них отстали. В этих условиях *не было острой необходимости окрашивать листья в яркий красный цвет*. В Америке и Азии горы расположены в меридиональном направлении, поэтому *ледник постепенно напозал и также постепенно отступал*. Поэтому растения заполняли новые места *параллельно с вредителями*. Соответственно, в таких условиях было необходимо *сохранять яркую окраску листьев*.

Изменяя всего один из факторов транскрипции, растение может регулировать целый каскад реакций, которые приводят к биосинтезу антоцианов. Соответственно, можно за счёт этого создавать растения с *разными паттернами окраски* (Рис. 24.10.). Такие паттерны возникают благодаря явлению «**замолкания генов**» (**silencing**), которое связано с тем, что растение может регулировать слишком активно работающие гены. Если присмотреться к *петуниям со звёздной окраской*, видно, что у них *ген халконсинтазы* (ключевого фермента биосинтеза антоцианов) *выключен вдоль жилок лепестков*. Причём, у *молодых цветков* зона «молчания» шире, а у *зрелых цветков* наблюдается равномерное окрашивание цветков. Второй тип окраски – *юбочный*, когда *края лепестков выключают синтез антоцианов*.



Рисунок 24.10. Сайленсинг: паттерны окраски

Оказывается, что вирусы при нападении на растения пытаются победить систему сайленсинга. Геном петунии насыщен **параретровирусами**, которых растение заполучило, находясь в культуре (природные версии не болеют такими вирусами). Геномные копии PVCSV активируются стрессами: засухой, теплом, механическим повреждением. При регулярной обрезке или при выведении *в культуре in vitro* через 3 месяца симптомы проявляются у 30% популяции. Если выращивать растения *в горшке*, то симптоматика проявляется у 2-3% растений. Кроме того, *уровень транскрипции PVCSV зависит от возраста растений* (у зрелых растений ослабляется сайленсинг). Таким образом, вирусы помогают синтезу антоциану, прокрашивая цветок равномерно и целиком.

Мы уже упоминали, что окраска антоцианов сильно зависит от кислотности среды. Здесь достаточно *небольших сдвигов pH* (с 5,4 до 5,8), чтобы произошёл так называемый **pH-переход**. Оказывается, что изменение pH вакуоли тоже регулируется целым каскадом генов. Здесь появляется *протонная АТФ-аза (PH1)* и её партнёр, контролируемый геном PH5. Это характерно для многих растений, в частности, в период **созревания плодов**. Кислотность вакуоли растёт, что позволяет собрать в ней большее количество питательных веществ. Понятно, что вся эта система регуляции включается

определёнными *факторами транскрипции*. Здесь участвуют те же самые факторы, которые регулируют синтез антоцианов (*WD40*, *антоциан-1* и *MYB*).

Оказывается, что сборка такого комплекса не просто запускает синтез антоцианов, но и регулирует массу других процессов, приводящих к прокрашиванию (Рис. 24.11.). С одной стороны, необходимо включить *синтез антоцианов*. С другой стороны, необходимо запустить *регуляцию кислотной среды вакуоли*. Кроме того, нужно осуществить *транспортировку антоцианов в вакуоль*. И, наконец, обеспечить *стабильность антоцианов к выцветанию*. Все эти задачи решаются одновременно.



Рисунок 24.11. Генетическая регуляция

Флавонолы (Р-активные вещества, биофлавоноиды)

Антоцианы относятся к более широкой группе веществ, которые важны для человеческого организма в целом. Если мы посмотрим на **флавонолы**, то увидим, что они имеют *светло-жёлтую окраску*. Эта окраска может за счёт гликозилирования и работы с копигментами усиливаться. Соответственно, *петуния может иметь жёлтую окраску* за счёт накопления флавонолов. Селекционеры постарались усилить этот признак, чтобы *флавонолы вышли из трубки и распределились равномерно по цветку*. Оказалось, что накопление это происходит неспроста, и особенно важно это для *пыльцевых зёрен*. Если их окончательно промыть от флавонолов, то они *потеряют способность к прорастанию*. Мутанты по биосинтезу флавонолов тоже *стерильны*, но при добавлении флавонолов фертильность пыльцы возрождается.

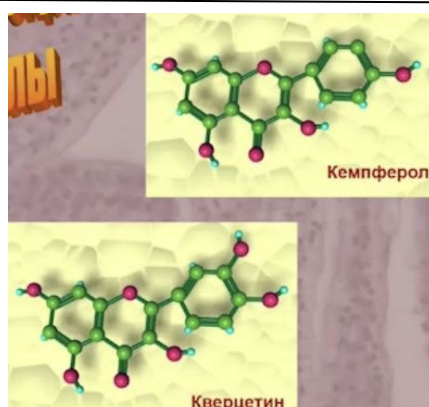


Рисунок 24.12. Кемпферол и кверцетин

Если посмотреть, как происходит образование флавонолов, то мы видим, что на уровне **дигидрокемферола** что-то может уходить в биосинтез окрашенных антоцианов, а что-то может идти на синтез жёлто-окрашенных соединений (Рис. 24.13.). Здесь также включается тонкая регуляция. Например, в пыльце необходимая жёлтая окраска (при выключении антоцианов). Соответственно, здесь включается специальный фактор транскрипции – **МУВ-флавонол**, который участвует в сборке комплекса и отключает антоциан-2. Растение таким образом исключает конкуренцию двух путей и отправляет метаболиты в сторону образования гликозидов **кверцетина**. Для нас цвет этот выглядит достаточно слабым, но зрение пчелы позволяет видеть яркий ультрафиолетовый спектр кверцетина. Таким образом, флавонолы могут потенциально защищать растения от ультрафиолета, и, кроме того, служить ловушками для радикалов и антиоксидантов.



Рисунок 24.13. Синтез флавонолов

В 1936 году из кожуры лимона *A. Сент-Дьёрди* выделил некое вещество, которое оказывало благоприятное действие на организм человека:

- Уменьшает ломкость капилляров
- Уменьшает проницаемость капилляров
- Служит антиоксидантом
- Обладает антимикробным действием

Это была эпоха открытия витаминов. Данное вещество было названо **витамином Р**. Но оказалось, что это *не одно вещество, а множество*, и все они фенольной природы. Их стали называть **биофлавоноидами**. Нужно сказать, что в плодах цитрусовых они распределены неравномерно (достигая *максимальной концентрации в цедре*). Действие биофлавоноидов более благоприятно в смычке с *витамином С*, нежели отдельно. **Р-активные вещества** (*рутин, кверцетин, гесперидин, эпикатехин* и другие) присутствуют во многих *плодах, зелени, луке* и других источниках. При этом у разных сортов может происходить колебание в их содержании. Суточная норма для потребления биофлавоноидов на взрослого человека составляет 140-190 мг. Р-активные вещества разного типа также широко используются в медицине и в качестве *витаминовых средств*, и в виде добавок для *профилактики работы сердечно-сосудистой системы, укрепления зрения* и в роли *антидепрессантов*.

Чай

Одним из источников Р-активных веществ является **чай**. Давайте вкратце рассмотрим историю этого растения. Чай возник (был окультурен) в *Китае*. Там кроме чая было и много других растений (в частности, *пекинская капуста, рис, многие цитрусовые, особые формы редьки, соя* и так далее). Изначально чай использовали как *лекарственное растение*, собирая и заготавливая его листья. При возрастании потребности, примерно в 5-м веке начинается *культивирование чая* в садах и на плантациях. В дальнейшем Китай наполняется сортами и формами чая и *монополизирует торговлю чаем* с окружающими странами. С одной стороны, чай идёт через Монголию и Сибирь *в Россию* (раньше, чем в Европу). *Европа* знакомится с чаем позже – в ходе налаживания торговых корабельных путей с Китаем.

Вывоз саженцев и семян чая из Китая был запрещён. Поэтому англичане в 19-м веке отправили *ботанические экспедиции к местам естественного произрастания чайного куста* (в район Ассам в *Индии*). Но если чай в Китае к тому моменту имел довольно *длительный период культивации*, то англичане столкнулись с довольно грубым и *слабо окультуренным растением*. В дальнейшем плантации чая были распространены на *Цейлон*. Большая их часть принадлежала лорду *Липтону*. Там в течение двух веков производится культивирование чая. Произошла некоторая специализация (ассамский чай, цейлонский чай, индийский чай). Дальше чайная культура стала распространяться голландцами в *Индонезии*. Многие сорта чая начала культивировать *Кения*. Также

плантации чая были заложены в *приморских районах России* и *Грузии*. Первые северные плантации чая были заложены в *Краснодарском крае*.

Стоит отметить, что производство чая очень неравномерно. Значительную долю производит сейчас *Индия* и *Шри-Ланка*. Китай и Вьетнам поставляют сравнительно меньше чая (однако, неизвестно, сколько производится чай внутри Китая – а это большая часть общего объёма). Остальные страны дают гораздо меньше чая. Особенно важным чаеводство оказалось для России в период после Революции, поскольку в связи с наложением международных санкций импортный чай превратился в дефицитный товар. Было налажено производство самых разных сортов в *Грузии* и *Краснодаре*, что позволило обеспечить чаем страну. Когда произошёл распад Советского Союза, производство чая в этих местах значительно сократилось.

Чай очень важен для потребления, и самые высокие показатели в этом пункте – у *Англии*. Англичане потребляют очень крепкий чай, и потребление достигает почти 4,5 кг на душу населения в год. К этому показателю приближается *Ирландия* и *Новая Зеландия*, и далее потребление снижается (в *США* и *России* оно составляет соответственно 0,28 и 0,25 кг на душу населения в год). Это связано в том числе, с российскими традициями экономии заварки чая. Тем не менее, в отдельных районах страны потребляется довольно большое количество зелёного чая.

Чайный куст сначала был назван *Линнеем* *thea chinensis* (чай китайский), но оказалось, что он скорее относится к роду *камелии* (сейчас пользуются термином **camelia chinensis**). Родственницей её является *камелия японская* («цветок самураев»), которая разводится на Японских островах. Если посмотреть на китайский чай, оказывается, что у него есть множество разновидностей. По мере продвижения на Север (в Корею и Японию – вариант *bohea*) чай должен был приобрести *зимостойкость*. Кстати, часто мелкий порошок японского и корейского зелёного чая отдавал *рыбным запахом*. Дело в том, что рыбная смесь, *богатая фосфором*, использовалась в качестве *удобрения* на чайных плантациях. Для производства *зелёного чая* в континентальном Китае используется особый культивар *viridis*. Наконец, *кантонский вариант* (*cantonica*) пригоден как для *зелёного*, так и для *красного чая*. *Ассамский вариант* характерен для *индийского* и *цейлонского чая*. Эти две группы сортов гибридизовались, и получился *кенийский чай*, адаптировавшийся к климату Африки.

Потребление чая имеет очень давнюю историю. В провинции *Юньнань* отмечено, что чай употребляли ещё в 3 тысячелетии до н.э. Существует множество легенд об обнаружении *лечебных свойств* чайного куста. По одной из них Император решил сослать бесполезного дряхлого старика (с провалами в памяти) – в суровые условия (на юг Китая). Через некоторое время Императору доложили, что старик жив и здоров. Когда Император вызвал старика обратно, оказалось, что он нашёл в горах растение, отвары из которого вернули ему силу и умственные способности. По другой легенде, Император

остановился под деревом чая и случайно, когда кипятили для него воду, туда упало несколько листьев, что придало воде бодрящий вкус. С 4-5 веков появляются чайные плантации. В городе *Уишань* есть **чайный музей**, в котором представлены *различные стадии производства чая*. Они включают много ручного труда в процессах *собирания, скручивания, ферментирования, сушки* и так далее. В тех местах, где пьют чай, стараются отделить его от посторонних ароматов.

В 18-м веке монах *Лу Юй* предпринял путешествие по Китаю для того, чтобы собрать все возможные варианты выращивания, приготовления и обработки чая. В конце концов, он написал «Чайный канон» в стихах и был после смерти канонизирован (получив прозвище «Чайный Бог»). Первый этап производства чая – уборка листьев. Большинство стран предпочитает *ручной труд*. Самые важные – 4 первых листа. Ручной труд достаточно сложен. И на *Цейлоне* возникли даже *этнические проблемы*, связанные с *культивацией чая в высокогорных районах*. Согласно местным традициям, горные районы должны принадлежать слонам. И первое, что сделали англичане – расчистили джунгли и убили много слонов. Это было встречено *сенегальцами* с ненавистью. Поэтому для работы на плантациях из Индии было завезено много *тамил*ов.

Тем не менее, в любом месте важно, чтобы руки сборщика выбрали нужную часть чая. Самой ценной частью являются *типсы – кончики побега* (ещё не развернувшиеся листья). В этих кончиках достаточно *велико содержание кофеина* (тонизирующие свойства) и сравнительно мало фенольных соединений (придающих грубоватый вкус). Второй вариант – сбор с *первым верхним листом* (который как правило слабо опушён). Уборка этого комплекта даёт так называемый **байховый чай**. Качество в данном случае чуть хуже, но объёмы производства значительно больше. Следующий вариант – когда убирают *первые 4 листа* (всю веточку). Тогда получается **чай категории orange** – самый ходовой на рынке сорт. Он назван так не из-за цвета, а из-за принадлежности к диете королей из рода Оранских.

Современные потребности в чае превышают эти методы сборки, и часто собирают чай ещё ниже. Получается *очень грубый чай*, который используется в *технологии CTC* (stir and curl), когда листья сжимаются и гранулируются с помощью промышленных машин. Таким образом, **использование разных частей чайного куста даёт продукцию разного качества**.

Лекция 25. Фенольные соединения. Часть вторая.

Итак, мы узнали, какие *части чайного растения* собирают для приготовления напитка. Есть список того, что может входить в состав продукта чая:

- **Tipu** (типсы)
- **Рекое** (крупнолистовой, недораспустившийся лист)
- **Orange Pekoe** (крупнолистовой)
- **Broken Orange Pekoe** (нарезанный чайный лист)
- **Broken Orange Pekoe Fining** (нарезанные чайные листья, очищенные от примесей)
- **Cut-Tear-Curl** (гранулы)
- **Высевки**
- **Dust** (чайная пыль – обычно в пакетированном чае)

Этапы производства чая

Один из этапов приготовления чая является **скручивание листа**. Скручивание – это особое *искусство* (часто производится *вручную*). В Китае по способу скручивания можно даже определить регион, где произведён чай. Ручное скручивание достаточно сложное, поэтому для этого процесса придумали ряд *машин* (хотя *качество чая* при использовании таких аппаратов *ухудшается*).

Далее скрученный чай отправляют на **ферментацию**. Клетки скрученных листьев разрываются, ферменты выходят наружу, и начинается *химическое преобразование* чая. Кроме того, в этом процессе могут участвовать какие-то *микроорганизмы* (в том числе, дрожжи). Стоит отметить, что данный процесс протекает *при довольно высоких температурах*. В конце чай подвергают **сушке**. Она может производиться по-разному: *на нагретом конвейере, под естественным светом*, и так далее.

Интересно, что в зависимости от переработки листьев, получаются разные виды чая, отличающиеся биохимически. Самый простой вариант – изготовление **зелёного чая**. Это требует обработки листьев *горячим паром* и *сушкой*. Второй вариант – *завяливание* и *скручивание листа* с последующей *ферментацией*. Это даёт на выходе слабоферментированные чаи – **улуны**. *Ферментация до более глубокой степени* позволяет получить **красный** и **чёрный чай**. Если же после ферментации включить дополнительные процессы *постферментации на несколько лет*, то образуется чай **пуэр**. Длительно выдержанный чай ценится в Китае дороже всего. Есть специфический рынок пуэров, который аналогичен в чём-то рынку выдержанных *сыров* и *вина*. Остаётся сказать, что при лёгком завяливании и сушке получается **белый чай**. Кроме того, можно получить **жёлтый чай**. В более *северных провинциях* растут сорта, которые больше

пригодны для приготовления зелёного чая, а в более южных районах – сорта, которые лучше подходят для красного чая.

Полифенолоксидазы

Что же происходит по мере ферментации? Если мы нарезаем овощи или фрукты, то через некоторое время они подёргиваются коричневатой плёнкой. Это означает, что начали работу ферменты **полифенолоксидазы**. Они с помощью перекиси водорода окисляют многие фенольные соединения. Соответственно, то же самое происходит и в чайном листе, и его химический состав таким образом меняется. В зелёном чае довольно много хлорофилла, витаминов К и С, каротина (провитамина А), экстрагируемых танинов. По мере ферментации все эти вещества понижают свою концентрацию со снижением возможности выхода в напиток. С другой стороны, из-за действия микроорганизмов повышается содержание витаминов РР и В1, а также происходит конденсация флавоноидов (интенсификация окраски напитка).

При этом зелёный и чёрный чай будут отличаться по своему химическому составу и свойствам. К веществам зелёного чая относится **эпикатехин** – фенольное соединение, родственное антоцианам. Кроме того, есть и *растворимые танины*, придающие чаю терпкий вкус - в частности, **галлотанин**. В принципе, дубильные вещества (танины) содержатся во многих растениях. С этими веществами можно ознакомиться, попробовав разжевать корку граната или недозрелой хурмы. Эти вещества исторически использовались для дубления кож. Если кожу не продубить, то *мокрая кожа быстро плесневеет* и выходит из строя. Поэтому известно, что некоторые *растительные растворы и минеральные вещества защищают кожу от гниения при намокании*. Процесс выдерживания таких растворов назывался дублением, и один из вариантов дубления – *отвар из коры дуба или черничных орешков*, которым и обрабатывали кожу для защиты от влияния влаги. Дубильные вещества содержат *фенольные ядра, которые приводят к денатурации белка* при взаимодействии с ними. При этом происходит ковалентное и нековалентное *связывание дубильных веществ с кожей*.



Рисунок 25.1. Эпикатехин



Рисунок 25.2. Галлотанин

Сами дубильные вещества легко обнаружить, если добавить к ним ионы железа. Тогда образуется комплекс с характерной фиолетовой окраской. Этим пользовались также для производства чернил. Есть также конденсированные танины. Если взять две молекулы катехинов, то они соединятся в вещество, приводящее дальше к теафлавиону (который придаёт чаю жёлтый цвет). При более глубокой ферментации теафлавины конденсируются дальше с эпикатехинами, и образуется более густая окраска (в частности, теафлавин-3-галлат). При дальнейшей конденсации получается ярко-красная окраска, которую даёт теарубигин. Сочетание жёлтых и красных окрасок даёт характерный цвет чайного настоя. Понятно, что эпикатехин очень хорошо растворим в воде, но последующие шаги конденсации приводят к тому, что образованные таким путём вещества теряют в своей растворимости. Соответственно, в первые минуты заваривания выходят катехины, далее теафлавины, а затем теарубигины (цвет настоя постепенно меняется).

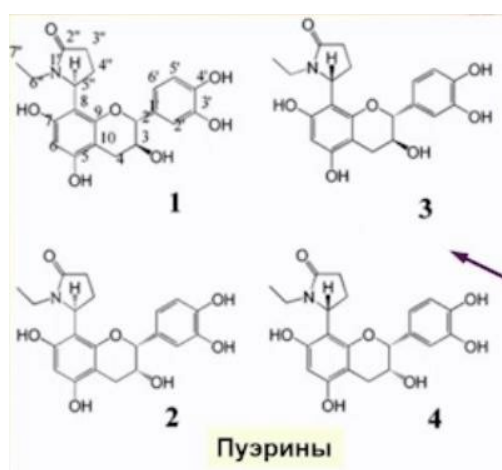


Рисунок 25.3. Пуэрины

В пуэрах же происходит дальнейшее преобразование фенолов. Здесь вмешиваются грибы, и считается, что пуэр был открыт случайно, когда один из монахов

забыл в глиняном сосуде заварку, которая постферментировалась. В сыроватых условиях заварка превратилась в **пуэр**, который при заваривании *кипятят несколько минут*, и при этом *настой не прокрашивается в яркий цвет*. Считалось, что теафлавины и теарубигины разрушаются, и получаются **пуэрины** (менее окрашенные – Рис. 25.3.).

Чай на проверку оказывается *не истинным раствором* (особенно, если мы имеем дело с чёрным или красным чаями. Это легко обнаружить, бросив *дольку лимона*. **Чай** – это **коллоидный раствор**, и в кислой среде *фенольные частички слипаются друг с другом и выпадают в осадок*. Нам кажется при этом, что *чай светлеет* (а на самом деле при этом теафлавины и теарубигины слипаются в более крупные хлопья). Если мы добавим в чай *щёлочь* (например, соду), то будут *диссоциировать ОН-группы*. Соответственно, такие частички коллоида будут держаться лучше, а *цвет станет более ярким и густым*.

Традиции чаепития

Традиции чаепития отличаются у разных народов. Например, китайцы заваривают зелёный чай несколькими приёмами. Первая заливка происходит в течение 1 минуты, и тогда выходят самые *лёгкие компоненты чая* (придающие аромат). Далее заварка заливается второй раз (в течение порядка 5 минут), и выходят *эпикатехины*, которые придают *более интенсивный вкус*. В третьей заливке *вкус ещё присутствует*, а в ходе четвёртой должны подняться *тяжело-экстрагируемые фенолы*. Чай будет практически прозрачным на этой стадии.

В русской традиции на самоварах были места, где можно было прогреть чайник. В него насыпали заварку, и в определённый момент кипения заливали *первую заливку*. Она должна была *смочить заварку* (1/3 чайника). Смысл *второй заливки* в том, чтобы *поддерживать температуру настаивания*. По прошествии 4-5 минут считается, что заварка готова.

Иван-чай

Не удивительно, что ферментировать можно и другие листья. Например, **иван-чай** на Руси пили ещё в 12-м веке. Вплоть до 1940-х годов производили и экспортировали его (в 19-м веке экспорт составлял несколько тысяч пудов). За границей он известен как *«русский чай»*. Иван-чай был *распространён на территории России и обходился дешевле* тропического чая. Процесс производства заварки иван-чая похож на производство обычного чая. Необходимо *собрать листья* (во время цветения), *скрутить их, завялить и отправить на ферментацию* (8-20 часов при комнатной температуре), а затем *на сушку*.

Виноделие

Ещё один экономически важный процесс, в котором главную роль играют *фенольные соединения* – это **виноделие**. В *красных сортах* содержится много *антоцианов*, а в *белых сортах* – много *слабо окрашенных фенольных соединений*. Первый этап процесса – *уборка урожая*. Далее получают *массу сока*. В красных сортах обязательно *оставляют шкурку* (для более полной экстракции антоцианов). На третьем этапе массу отправляют на *бурное брожение* (около недели), по мере которого сахара переходят в спирт. Впоследствии удаляют шкурки, косточки и слегка фильтруют вино от грубых примесей. Но переход осуществился не полностью, поэтому на следующей стадии заготовку отправляют на *тихое брожение и выпадение в осадок «винного камня»* (нерастворимая смешанная соль виннокаменной кислоты – калия-натрия тартат).

По мере тихого брожения вино должно *сбрасывать углекислый газ*, соответственно оно производится в *негерметичной посуде*. Тихое брожение длится месяц и больше. В дальнейшем осуществляется *отделение «винного камня» и бутыллирование*. Последним этапом является *хранение вина (выдержка)*. Выдержка необходима для изменения фенольного состава вина (Рис. 25.4.). Нужно сказать, что здесь имеются свои специфические фенолы. В частности, **резвератрол**. Кроме того, присутствуют **антоцианы**, и по мере созревания и выдержки вина происходит окисление и **конденсация танинов**. Если выдержка происходит в дубовой бочке, то **дубильные вещества** тоже попадают в состав вина, придавая ему специфическую терпкость (сухое вино).



Рисунок 25.4. Вещества вина

Проантоцианидины

Мы видели процессы, которые происходят *при разрушении клеток*. Однако часто бывает и так, что фенолы производятся для того, чтобы сконденсироваться, и при этом *не происходит разрушения целостности клетки*. Следующая группа веществ –

проантоцианидины – при конденсации дают *коричневые* и *ярко-красные окраски*. Например, *коричневый цвет семян* обусловлен как раз их содержанием (Рис. 25.5).



Рисунок 25.5. Коричневый цвет различных семян

Поскольку в названии присутствует антоциан, эти соединения имеют общие этапы биосинтеза (Рис. 25.6.). Всё начинается с **фенилаланина**, идёт через *халконсинтазу*, и на уровне **лейкоантоцианидина** процесс разветвляется: можно идти в сторону *антоциана*, а можно – в сторону проантоцианидинов. Этот процесс необходимо как-то регулировать, и нам представлены *факторы транскрипции* (характерные для *Arabidopsis thaliana*), которые запускают синтез проантоцианидинов. Здесь мы видим тех же участников, что регулировали синтез антоцианов: **WD40**, **спираль-петля-спираль** и **MYB**. Здесь нужно отметить, что в названиях мы видим ТТ, что расшифровывается как *transparent testa* (прозрачная кожура). Если происходит *мутация* хотя бы в одном из этих генов, *семенная кожура становится прозрачной*, и через неё становится видно зародыш.

Кроме синтеза проантоцианидинов, необходимо также *закисление вакуоли* и *формирование слизистых клеток семенной кожуры*. Соответственно, ещё необходима активация *транспорта флавоноидов*. Слой слизистой кожуры будет защитным. Дело в том, что окисленные проантоцианидины являются хорошими антимикробными агентами. Таким образом, *семя защищается* от проникновения чужеродной микрофлоры. Это очень важный этап, имеющий биологическое значение.

Какой этап мы бы ни нарушили, будь то факторы транскрипции, или же конкретные этапы биосинтеза, или оксигеназы, окисляющие фенольные соединения – в любом случае семена становятся прозрачными. Картинки иллюстрируют примеры, когда *семена защитились и прокрасились в коричневый цвет*, а также когда *семена остались уязвимыми* (Рис. 25.7.).



Рисунок 25.6. Биосинтез проантоцианидинов



Рисунок 25.7. Проантоцианидины

Лигнин

Вещество, которое образуется в результате окисления фенолов, **лигнин**, является важным биополимером биосферы. Лигнин – одна из наиболее крупных и широко представленных молекул на Земле. Чтобы представить мощь лигнина, можно посмотреть на **секвойи**. Лигнин образуется из того же *фенилаланина* (или *тирозина*). Далее мы видим знакомые фенольные продукты: *кумаровую кислоту* и образующиеся из неё разные *спирты-монолигнолы*.

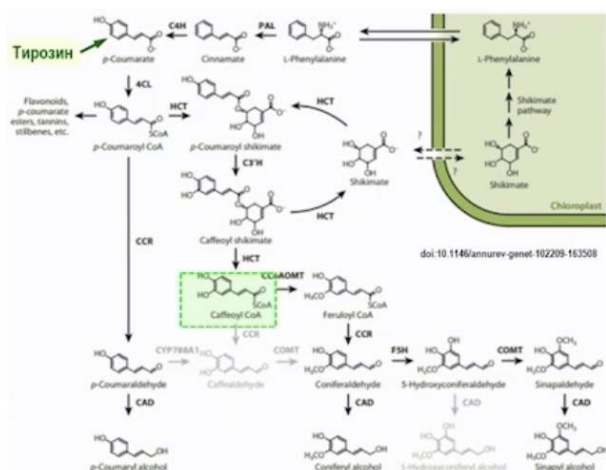


Рисунок 25.8. Образование лигнина

В дальнейшем эти молекулы должны *оказаться вне клетки* и подвергнуться *окислению* и *полимеризации*. Есть ферменты, которые производят окислительную конденсацию монолигнолов, благодаря которому в пространстве клеточной стенки появляется фенольный полимер специфической структуры (Рис. 25.9.). Монолигнолы названы в соответствии с теми растениями, из которых они были выделены (Рис. 25.10.). В частности, из *гваякового дерева* был выделен **гваяцил**, а **синаповый спирт** был выделен из растения *горчицы*, и так далее.

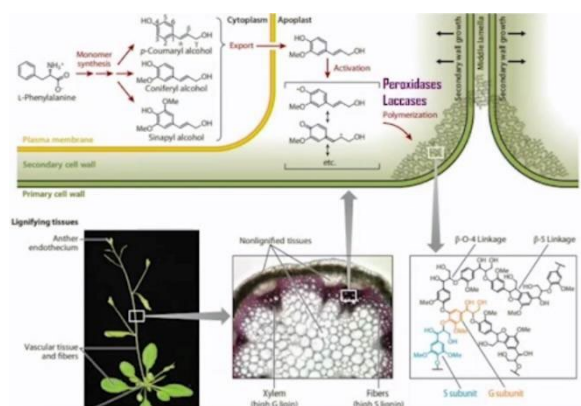


Рисунок 25.9. Лигнификация

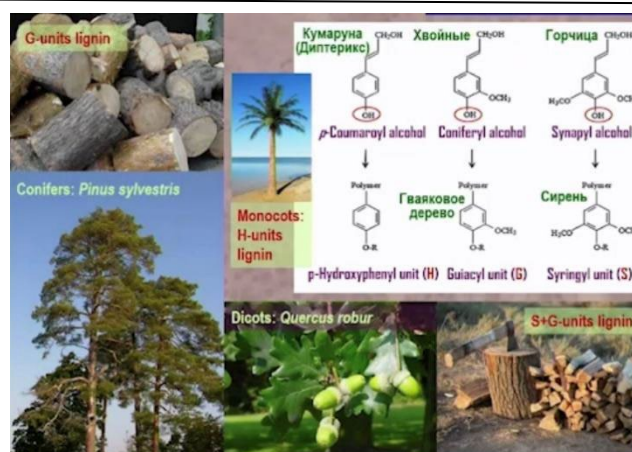


Рисунок 25.10. Монолигнолы

Оказывается, что лигнин лигнину рознь. Например, гидроксифенильная единица, из-за того, что здесь *очень слабый заместитель*, достаточно слабо полимеризуется, что даёт *мягкий лигнин*. Если мы возьмём **хвойные**, то у них будет довольно много *G-единиц*. Генерализованный процесс синтеза монолигнолов показывает, что есть этапы, которые перебрасывают фенол с одного уровня на другой (отличаются степенью гидроксильности), а есть ферменты, которые не слишком избирательны и переводят ряд веществ, например, в метилированное состояние. Дальше монолигнолы попадают в клеточную стенку, и *ферменты-лаказы* и *дирижирующие ферменты* управляют соединением их в более крупные структуры (приделявая дополнительные фенольные остатки к любым частям молекулы).

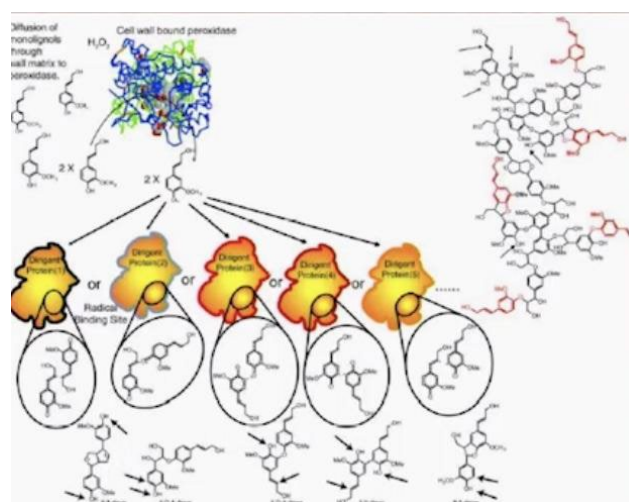


Рисунок 25.11. Образование лигнина: продолжение

Лигнин оказывается *не очень полезным веществом* в целлюлозно-бумажной промышленности. Приходится перерабатывать разнообразную древесину, в составе которой на лигнин приходится 20-30%. Если производить бумагу, не очищая её от

лигнина, то на выходе окисленные производные лигнина будут давать *коричневый цвет*. Кроме того, эта бумага будет достаточно ломкой. Чтобы получить целлюлозную бумагу (белую и прочную), лигнин требуется устранить. Делигнификация требует больших усилий. Во-первых, будущую бумажную массу варят при высоких температурах с присутствием *сульфитов*. Они позволяют частично *разрушить остатки лигнина*, с получением **лигносульфанатов**. Бумажную массу промывают и удаляют из неё эти «осколки». Они представляют собой инертные соединения, которые *плохо разлагаются биологическим путём*. Поэтому вокруг целлюлозно-бумажных комбинатов накапливаются **огромные залежи лигносульфанатов**. Одна из проблем – **использование** этих отходов и их **переработка**. Один из путей – **делигнификация генно-инженерными методами**. В растениях стараются *приостановить биосинтез монолигнолов* (чтобы снизить содержание лигнина).

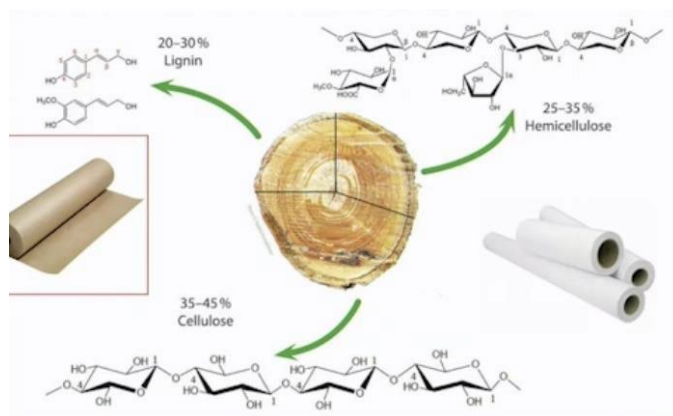


Рисунок 25.12. Делигнификация

Что же получается из органических остатков растений, попавших в почву? Происходит **более глубокое окисление**, и растительные остатки превращаются в **гумус**. Гумус может иметь разный цвет и химический состав, но есть некоторые **общие принципы его строения**. Если мы посмотрим, что входит в **состав гумуса**, то окажется, что здесь много разных соединений. С одной стороны, здесь присутствуют **фенилпропаноиды (монолигнолы)**, также могут содержаться *остатки сахаров*, какие-то отдельные *аминокислоты*, и кроме того, *конденсированные полифенолы*, а к кислотным группам могут пристыковаться *ионы, алюмосиликаты, остатки кремниевой кислоты*. Лигнин деградирует достаточно сложно и считается довольно устойчивым продуктом распада. Богатство гумусом позволяет вырастить **большее количество урожая**. Дело в том, что гумус является хорошим **катион- и анионообменником** (удерживает питательные вещества). Таким образом, в образовании гумуса участвует множество фенольных соединений.

Летучие фенольные соединения

Если *конденсированные фенолы* – это более-менее *окрашенные вещества*, образующие или коллоидный раствор, или даже нерастворимые вещества, то в природе встречаются и **летучие фенольные соединения**, использующиеся для привлечения опылителей и распространителей плодов. Если мы посмотрим на **петунию**, то окажется, что она с помощью фенольных соединений привлекает насекомых. Оказывается, что *в вечерние часы запах петунии усиливается*, и заметную фракцию в летучей смеси составляют именно *фенольные соединения*. У петуний, в частности, есть выбор: быть яркоокрашенной и пускать фенолы на синтез антоцианов, или же пожертвовать антоцианами, взамен становясь более душистой.



Рисунок 25.13. «Модельная» петуния

Летучие соединения могут быть самыми разнообразными (Рис. 25.14.). К **бензеноидам** относятся те вещества, которые содержат *ароматическое ядро и короткие C1-заместители* (бензиловый спирт, бензальдегид и другие). У *петунии* преобладающим веществом является **метилбензоат** (составляет основу запаха петуний). Можно идти дальше, через фенилпропаноиды, к таким веществам, как **ванилин**, **эвгенол** и **изоэвгенол**. Ванилин впервые был выделен из *пряности орхидеи*, плоды которой при ферментации и дальнейшем просушивании выделяли *кристаллическую глюкозу* и собственно *ванилин* (придающие характерный аромат).



Рисунок 25.14. Летучие бензеноиды

Название *эвгенола* происходит от *эвгении ароматной* (считалось, что это родоначальник семейства гвоздичных, но позже её перенесли в другой раздел). Парадокс состоит в том, что больше растения с названием *кариофилиум* нет, а название семейства осталось. *Гвоздика* является достаточно мощным *бактерицидным средством* (благодаря *эвгенолу*), поэтому она используется в *зубной медицине* для обеззараживания (в форме эфирного масла). В старину считалось, что перед тем, как обратиться к китайскому Императору, надо пожевать гвоздику. Таким образом, мы видим, что цепь биосинтеза летучих соединений довольно разнообразна и идёт через множество производных. Растение зачастую может выбирать тот или иной маршрут для формирования соответствующего запаха или цвета (в каком-то смысле это конкурирующие процессы).

Нужно сказать, что если мы посмотрим на *петунию* в целом, то увидим, что *виды с ночным опылением* накапливают в основном **метилбензоат**, тогда как *дневные виды* накапливают больше **бензальдегида**. Понятно, что если мы возьмём *петунию, опыляемую колибри*, то выяснится, что *запах здесь не нужен*, поэтому у неё блокируется биосинтез всех летучих соединений, и *фенолы направляются на ярко-красную окраску*. При скрещивании *петуния гибридная* получает достаточно богатую гамму ароматов, несмотря на окрашенность.

Для того, чтобы *регулировать биосинтез в сторону летучих фенолов*, также необходимо собрать определённый набор транскрипционных комплексов: **WD40**, фактор транскрипции типа **спираль-петля-спираль**, а также **варьирующий фактор MYB**, который в случае *запахов* представлен *геном ODORANT*. Кроме того, присутствуют гены *EMISSION OF BENZENOIDS I* и *II*. Обратите внимание, что для создания запаха включаются сначала одни факторы транскрипции, затем они запускают другие факторы, которые находятся в *антагонистических отношениях*, и это позволяет

регулировать активность тех или иных процессов. В дальнейшем активируются *конкретные гены ферментов*. В общем, регуляция является достаточно сложной.

Летучие бензеноиды могут появляться неожиданным способом – это характерно для напитков, выдержанных в деревянных бочках (в составе которых есть лигнин). С одной стороны, **конденсированные фенолы переходят в раствор** (и напиток получается более *насыщенно-коричневым*), а с другой стороны, происходит **неферментативное разложение лигнина** (благодаря чему напиток приобретает *специфический аромат и привкус*).

Беталаины

Ещё одна группа окрашенных соединений – это **беталаины**. Впервые они были обнаружены в *корнеплодах свеклы*. Беталаины делятся на две основные группы, в зависимости от типа окраски:

- 1) **бетацианины** (насыщенно-свекольная окраска свеклы, кактусов, опунции и других)
- 2) **бетаксантины**

Что отличает их от антоцианов? Во-первых, всё начинается с **тирозина**. Далее, после *окисления тирозина* появляются *промежуточные продукты, содержащие азот*. Далее они *неэнзиматически объединяются*, получая заготовку в виде **бетанидина**. Он должен повесить на себя *остаток сахара* и *отправиться в вакуоль*. Таким образом, *гликозилирование* роднит бетацианины с антоцианами. Но обратите внимание, что в состав беталаинов входит *азот*. В отличие от антоцианов, у них *нет выраженного pH-перехода* (изменения окраски в кислую или щелочную сторону не столь резкие, в связи с их разрушением).

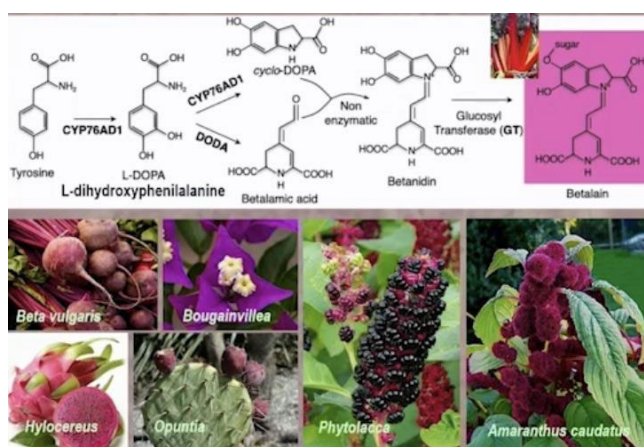


Рисунок 25.15. Бетацианины

Если кроме тирозина в синтезе участвует **пролин**, то получается вещество под названием **бетаксантин**. Из *жёлтых вариантов свеклы* (менее распространённых), в частности, были выделены **вульгоксантины**.

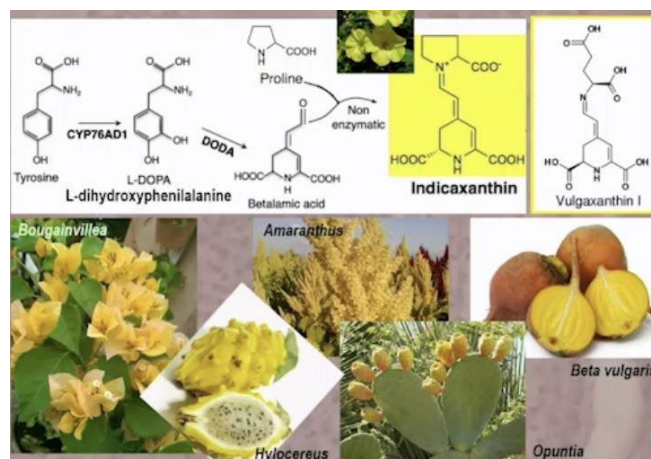


Рисунок 25.16. Бетаксантины

Если мы посмотрим, что же здесь происходит, то заметим некоторую перестройку биохимических путей, когда на уровне **арогената** (когда он должен преобразоваться либо в *фенилаланин*, либо в *тирозин*) предпочтение отдаётся *тирозиновому пути*. Стоит сказать, что любой путь предполагает *отрицательную обратную связь*, закрывая весь путь биосинтеза по первому ферменту. Свекла пошла по пути дерегулирования синтеза тирозина: если у большинства семейств тирозина накапливается мало, то в этом случае – много. Соответственно, **арогенатдегидрогеназа**, которая делает тирозин, *эволюционирует* в целом ряде растений **семейства центросеменных**. У них произошло удвоение гена арогенатдегидрогеназы: одна из них *нечувствительна* к тирозину, что позволяет накапливать тирозин (влияет на цвет), а вторая *сохранила чувствительность* (нужна для неокрашенных частей и обычных нужд растения). То или иное сочетание бетацианинов и бетаксантинов определяет окраску свеклы (и других центросеменных) от *тёмно-бордового до розового и жёлтого*.



Рисунок 25.17. Шунтирование через тирозин

Генные инженеры работают над тем, чтобы путь синтеза беталаинов переложить в другие растения. Существует подход, когда три фермента находятся под одним промотором. Далее они связываются удаляемой полипептидной связкой, и при созревании продукта получают три фермента, которые *окисляют тирозин*, дают *промежуточный продукт* и *гликозилируют* (с переходом в вакуоль). И действительно, генно-инженерный *арабидопсис* приобретает *ярко-свекольную окраску*. Это внедрение не влияет отрицательно на рост растения.

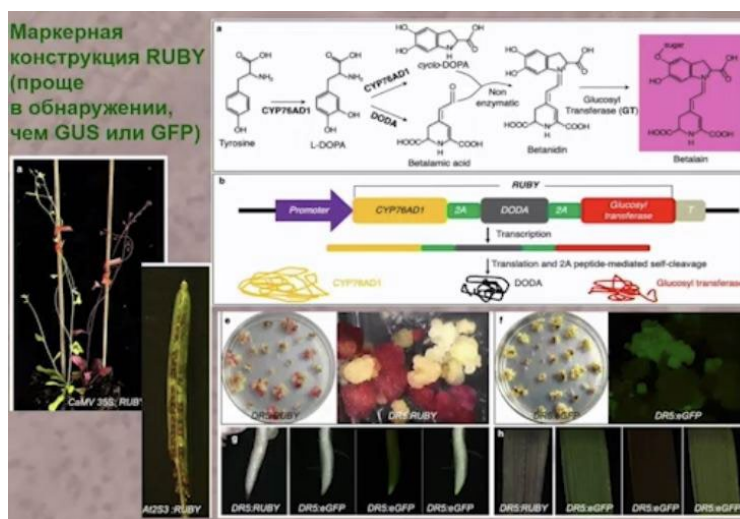


Рисунок 25.18. Генно-инженерное перенесение пути синтеза беталаинов

Пробуют перенести синтез беталаинов не только в модельные растения, но и в овощные культуры. Например, производится *внедрение в томаты* (дающие необычный чёрно-красный оттенок). Также трансгенерируется и баклажан (свекольная окраска), и *картофель* (прокрашиваются клубни). Зачем это нужно? Дело в том, что перенос генов биосинтеза позволяет растениям стать более устойчивыми к серой гнили и стрессам (благодаря *антиоксидантной и микробной активности*).

Цикл кофейной кислоты и биолюминесценция

Фенольный метаболизм позволяет создать такую вещь, как **светящиеся растения**. Совсем недавно была открыта люминесцентная система у грибов, которая базируется на достаточно простых *фенольных соединениях*. Например, на **кофейной кислоте**. Из неё производится **гиспедин**, который *гидроксилируется* и *окисляется в 3-м положении*, и в такой форме при участии кислорода окисляется *люциферазой*. Выделяется квант света, и грибы начинают светиться зеленоватым оттенком. Далее то, что получилось, преобразуется в кофейную кислоту. Этот цикл был назван **циклом кофейной кислоты**.

Раз кофейная кислота есть и у растений, то это прямая зацепка за возможность их свечения (ценой *внедрения всего трёх генов*). Такая люминесценция действительно возможна, потому что она попадает по спектру в зелёный провал хлорофилла (не будет поглощена). Цикл кофейной кислоты можно организовать внутри растений отчасти за счёт ферментов самих растений (например, **халконсинтаза** в некоторых условиях *может производить небольшие порции гиспедина*). При этом этот цикл связан с другими естественными процессами. Отчасти он подпитывается *фенилаланином*, отчасти продукты его уходят на *синтез антоцианов*, на *летучие бензеноиды*, и так далее. Светящиеся растения можно таким образом получить, и *свечение может отражать интенсивность фенольного метаболизма в разных частях* (в зависимости от содержания кофейной кислоты).

Лекция 26. Алкалоиды.

Продолжает наш курс лекция, посвящённая **алкалоидам**. Нужно сказать, что это название переводится как «*похожий на щёлочь*». Это органические вещества, которые были *открыты в Новое время*. А в период *алхимии* считалось, что органические вещества не могут иметь щелочную природу. Этим очень впечатлился *Александр Дюма*, и в романе «Граф Монте-Кристо» описывается, как героиню пытаются отравить одним из алкалоидов, а доктор применяет фиалковый сироп для индикации этого яда в лимонаде. Растения действительно стремятся защититься с помощью алкалоидов (в основном, цветковые растения). С появлением цветковых на Земле появились также довольно высокоорганизованные существа (такие, как млекопитающие и насекомые). Поэтому требовался яд, действующий в очень *экономных концентрациях*. Многие алкалоиды *действуют на определённые нервные окончания и расстраивают работу* в первую очередь *регуляторных систем*.

Алкалоиды синтезируются по-разному, и в зависимости от строения и пути биосинтеза они делятся на три больших группы:

1. **Протоалкалоиды** (азот не входит в состав гетероцикла, а расположен на боковых радикалах)
2. **Истинные алкалоиды** (азот входит изначально в состав молекулы)
3. **Псевдоалкалоиды** (азот входит в состав гетероциклов, тем не менее, он включается на последних этапах биосинтеза)

Алкалоиды издавна используются человеком в самых разнообразных целях. По легенде, *Сократ* погиб, выпив чашу с ядом. У *Платона* достаточно подробно описаны его симптомы. Считалось, что *Аттика* – земля, богатая тремя вещами: *оливами, крепким ядом и сильными мужчинами*.

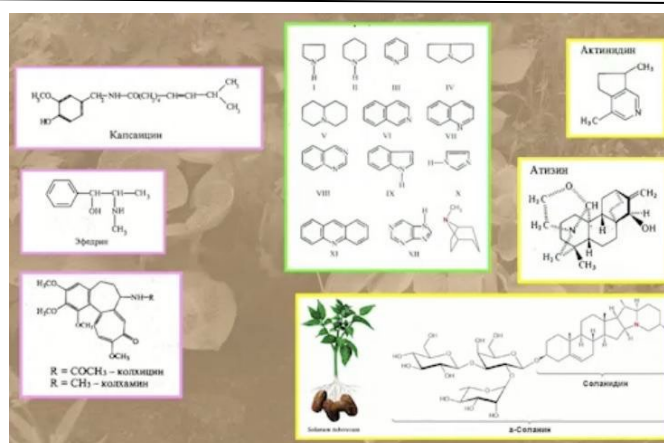


Рисунок 26.1. Классификация алкалоидов

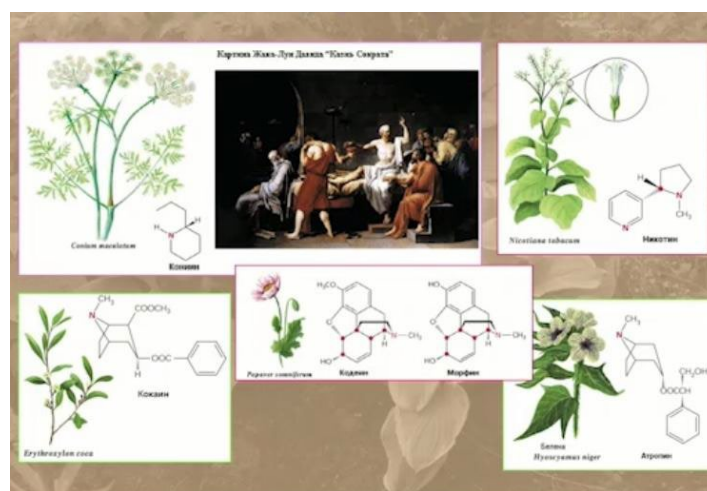


Рисунок 26.2. Алкалоиды – азотосодержащие «растительные яды»

Была даже должность полисного отравителя, который составлял рецепты для быстрого умерщвления. Отдельные растения добывались с особой осторожностью при соблюдении тайны. По симптомам отравления Сократа можно судить, что он, скорее всего, отравился *болиголовом* (с алкалоидом **кониин**ом). Нужно сказать, что в Древней Греции болиголов, как и другие растения, применялся в качестве *обезболивающего*: пациент вдыхал его *пары*, впадая в забытье. Наверное, более мощные *анестезирующие средства* – это **кокаин** и алкалоиды **морфинового** ряда. В литературе 19-го века морфий был одним из распространённых агентов обезболивания (с сильными побочными эффектами). Есть также *табак* (с **никотином**) и *белена*. Биохимия разных семейств отличается, и возможно *присутствие разных алкалоидов в составе одного семейства*. В то же время, иногда *один и тот же алкалоид встречается в разных группах растений*.

Алкалоиды бывают не только ядами, но и могут обладать лекарственным эффектом (в низких дозах). Например, **винбластин** – алкалоид, обладающий *противоопухолевой* активностью. Если его добавлять слишком много, то

останавливается клеточное деление. В низких же дозах это помогает в химиотерапии. Не менее знаменит **хинин** – как средство для борьбы с *малярией*. Впервые европейцы познакомились с этим растением в Южной Америке, когда заболела дочь губернатора, которую звали Цинхона. Малярия лечилась плохо, но местные индейцы добыли отвар из коры тропического дерева, который поставил девушку на ноги. Соответственно, в честь её имени растение получила название *цинхона лекарственная* (из её коры было выделено жутко горькое вещества хинина). Хинин используется в качестве горечи в пищевой промышленности. Часто можно увидеть его в составе *тоники*. Хинин обладает жаропонижающим и тонизирующим действием, но в напитки он входит в незначительных количествах. И, наконец, **аймалин** способствует *понижению давления*.

Протоалкалоиды

Обзор алкалоидов можно начать с **протоалкалоидов**. Один из самых знаменитых из них – колхицин. Он *останавливает клеточное деление и не даёт образоваться микротрубочкам*, поэтому часто используется в науке для того, чтобы лучше рассмотреть веретено деления, подсчитать хромосомы, изучить активность цитоскелета. В медицине колхицин задействуется при лечении некоторых раковых заболеваний. Само название происходит от растения «*колхикум*», широко распространённого в Средиземноморье, переходя в Среднюю Азию. Впервые греки познакомились с колхикумом, когда аргонавты приплыли за руном: «*ядовитый крокус царицы Медеи*». Действительно, растение похоже на крокус, только у него шесть тычинок, и клубнелуковица накапливает яд. **Безвременником** его называли потому, что большинство видов *цветёт осенью в безлистном состоянии, а уже весной происходит плодоношение*.

Ещё в Древние времена греки вывезли безвременники с территории Колхиды, поэтому существует множество вторичных мест его обитания. Любопытно, что в Европе растёт безвременник осенний растёт на лугах, и иногда его семена попадают в сено. Недавно он был обнаружен в *Тверской области*, где во время Великой Отечественной войны базировались немецкие полки. Сейчас колхикум – растение, широко задействованное в *декоративной культуре*. Что касается химического состава, нужно сказать про азот, который входит в состав бокового радикала, а циклическая часть молекулы представлена углеродным скелетом (Рис. 26.3.).

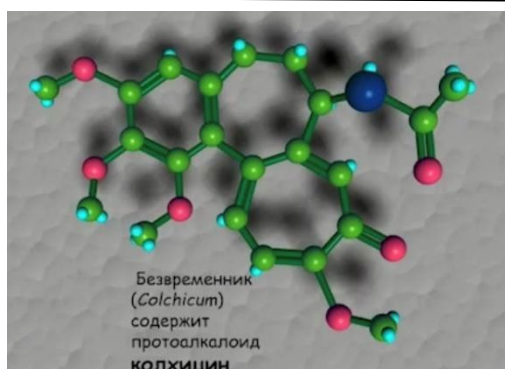


Рисунок 26.3. Колхицин

К протоалкалоидам (а может, и к псевдоалкалоидам) нужно отнести **капсаицин**. Он добывается из *острого красного перца*, и выделяемое горькое вещество оказывается важным продуктом, позволяющим использовать его как пряность. Если посмотреть на биосинтез, то, с одной стороны, синтезируется *боковая разветвлённая жирная кислота*, а с другой стороны, идёт *синтез ароматического ядра*. И на последних этапах в состав внедряется *азот*. Нужно отметить, что это вещество *хорошо растворимо в липофильной фракции* (жиры, эфиры), но плохо растворимо в воде. Капсаицин действует на болевые рецепторы, и в небольшом количестве вызывает некоторое жжение. Однако, горький перец горек не для всех. Например, *птичьи рецепторы устроены иначе*, и с ним капсаицин не связывается. Птицы, поедая такой перец, ощущают примерно то же, что человек чувствует, когда ест сладкий перец. *Сладкий перец* – сорт красного перца, у которого *повреждён биосинтез капсаицина*.

В принципе, перец давно используется местным населением тропической Америки. В *Мексике* в супермаркете есть специальная полка, отведённая под разные виды перцев: *анчо, арболь, ямайский перец, абонеро* и так далее. Для того, чтобы сравнить горечь разных видов перца, в своё время врач *Сковел* придумал линейку с людьми, которые тестируют растворы с разной крепостью. Когда уже половина тестеров не различает горький вкус – это считается за *нулевую степень разбавления*. У хороших сортов острого перца счёт идёт на *тысячи единиц Сковела*. Перец используется не только в кулинарии, но и в газовых баллончиках. А кроме того, выпускается так называемый «медвежий спрей», выдающий струю аэрозоля, которая позволяет защититься от хищника. Европейцы познакомились с острым перцем во время похода Кортеса. Ацтеки послали мальчишек с маленькими жаровнями, которые расставили вокруг дороги жаровни и насыпали туда перца. Произошла возгонка капсаицина, и войско Кортеса оказалось окутанным едким дымом.

Нужно сказать, что реакция красного перца на организм состоит из двух фаз: первая – *острое действие на болевые рецепторы*, вторая – *активное выделение эндорфинов* («лёгкая эйфория» для заглушения болевого ощущения). Таким образом,

капсаицин используется растениями для защиты от поедания (но не от всех, а, в основном, от млекопитающих). Экстракт красного перца задействуется, в частности, для того, чтобы *обезопасить комбикорм от поедания крысами*. Если вспомнить о каротиноидах, то нужно сказать, что они также содержатся в этом экстракте, и, проникая в яйцо, они придают ему краску. Кстати, для снижения горечи бесполезна вода (капсаицин не является растворимым в воде), поэтому используется молоко или другая жировая эмульсия. Перец может действовать даже сквозь кожу, что позволяет использовать его в разнообразных *согревающих средствах* (таких, как перцовый пластырь, мазь и так далее). На насекомых настоек перца действует достаточно сильно, поэтому есть народная мудрость: использовать его для протравки вредителей.

В народе существует суеверие о том, что *острый перец уничтожает микробов*. Нужно сказать, что он действует именно на болевые рецепторы (которые не слишком взаимодействуют с микробами), и даже самым открытием бактерий и микроскопических мы обязаны красному перцу. *А. Левенгук*, который открыл микромир, решил исследовать, почему красный перец острый. Он решил размочить кусочек перца в воде, а потом отщипнул кусочек. Оказалось, что *в настое перца очень хорошо размножаются микроорганизмы*.

Истинные алкалоиды

К тому же семейству, что и горький перец, относятся представители рода *табаков*. Многие его представители содержат довольно *низкие концентрации алкалоидов*. Однако, если мы возьмём *махорку* или *табак* (*nicotiana tabacum*), то обнаружим *высокое содержание никотина*. Никотин можно сравнить с другими ядами, в частности, с **цианистым калием** (при этом никотин почти в 6 раз токсичнее). Это связано с тем, что никотин действует на нервную систему, что имеет специфические эффекты. В печени при этом начинается распад гликогена, повышается содержание глюкозы. Поэтому курильщики с помощью сигарет как бы «утоляют» чувство голода.

Исходно табак нюхали в качестве тонизирующего и лекарственного средства. Сейчас *табачная промышленность производит огромное количество листьев, содержащих алкалоиды*. Но если рассмотреть растение в целом, то окажется, что синтез начинается в корнях. И уже из корней алкалоид никотин поднимается в листья. В *стрессовых условиях его содержание повышается*, и описан опыт, когда растение выдёргивается целиком, и корень надсекается. В этих условиях вырабатывается больше никотина, и в таком состоянии махорка подвяливается. В промышленном производстве *листья табака собирают на плантациях, сушат и упаковываются в сигареты*, и так далее. Нужно также сказать, что никотин содержится и в растениях, не родственных табаку. Например, есть *очиток белый*, едкость вкуса которого как раз обусловлена содержанием накопленного никотина. Никотин достаточно плохо сказывается на насекомых, поэтому табачная пыль или настой табака используется для защиты урожая.

Для усиления эффекта молекулу никотина пришлось модифицировать. Были созданы так называемые **неоникотиноиды**, которые достаточно *долго могут существовать внутри растения* (месяц и дольше). Их можно добавлять в почву, что особенно важно для *комнатных культур* (когда обработка спреем не желательна). В последние несколько лет неоникотиноиды послужили основой для болезни пчёл. Оказалось, что это связано с посевами рапса. Это культура, подверженная атаке многих вредителей. Поэтому семена рапса начали оборачиваются в защитную *оболочку, в состав которой входят неоникотиноиды*, а также питательные вещества. Дело в том, что при созревании в ночной период *растения выделяют* так называемую **гидационную влагу**, появляющуюся на листьях. *Пчёлы собирают эту влагу* для обеспечения водой, что неблагоприятно сказывается на здоровье пчёл. С другой стороны, есть ряд видов семейства паслёновых, которые не содержат никотин. Это разные сорта *петуний, декоративные табаки* и другие растения.

Не менее известны также алкалоиды тропанового ряда: **атропин** (Рис. 26.4.), **скополамин**, **гиосциамин**. Их названия происходят от латинских обозначений соответствующих растений. Они происходят из **L-орнитина** и широко содержатся в паслёновых растениях. Это могут быть *оптические изомеры*, но характерным элементом являются *конденсированные кольца*, в состав одного из которых входит *азот*. **Гиосциамин** был впервые добыт из *белены*, и не случайна поговорка «белены объелся». Дело в том, что при созревании этого двулетнего растения коробочки напоминают коробочки мака. Наевшись этих семян, человек входит в *изменённое состояние* (эйфория, расширенные зрачки). **Скополамин** назван в честь *скополии корниолийской* (распространённой на Кавказе). Также алкалоиды тропанового ряда содержит *дурман обыкновенный*, однако, есть и менее токсичные его варианты.

Алкалоиды тропанового ряда использовались в медицине, а также в качестве средства привлечения. Например, атропин входит в состав *белладонны*, ягоды которой достаточно тёмные. Капля сока этого растения вызывает *расширение радужки глаз* (а зрачки становятся чёрными), и красавицы пользовались этим средством для создания «*магнетического выражения лица*». Этот же принцип используется в японской графике *аниме*. Незнание флоры, кстати, дорого обошлось *Наполеону*, когда его полки вторглись в Италию. Когда солдаты увидели заросли белладонны, целый полк отравился насмерть её ягодами.

Истинные алкалоиды содержатся и в *нарциссах*. Название их происходит от греческого «наркос» - *оцепенение* (в связи с приятным запахом). Нарциссы содержат для защиты алкалоид **галантамин** (бензилизо-хинолиновый ряд). В целом семейство *амариллисовых* достаточно богато алкалоидами: **ликорином**, **гемантамином** и другими соединениями.

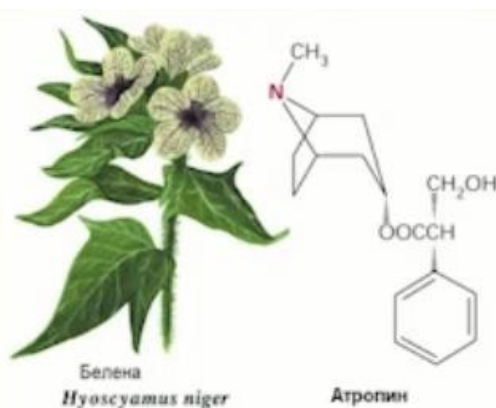


Рисунок 26.4. Атропин

Наверное, одни из самых знаменитых – алкалоиды морфинового ряда в семействе маковых. Максимальное количество накапливается в стенках недозрелых коробочек (в млечном соке) в маке снотворном. Одни из алкалоидов обладают действием на центральную нервную систему, а другие действуют больше на гладкую мускулатуру. Если мы посмотрим на декоративные или низкоопиатные сорта мака, то там содержание алкалоидов будет значительно ниже. Другие маковые накапливают также сангвинарин и другие вещества. С другой стороны, алкалоиды морфинового ряда иногда могут присутствовать в некоторых сортах хмеля. Если хмель содержит такие структуры, то такое пиво может вызывать привыкание.

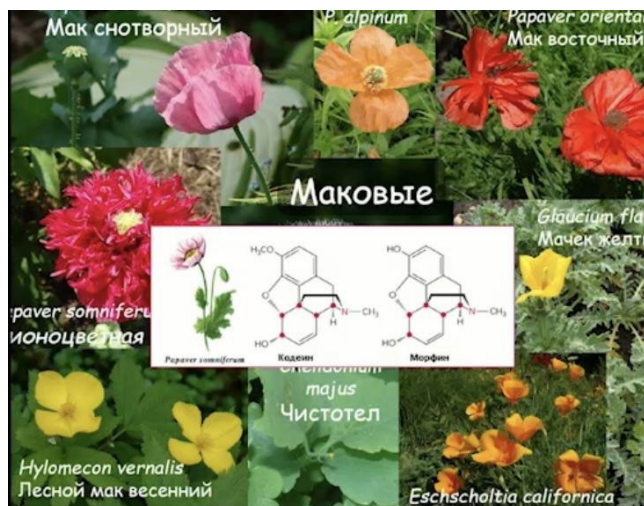


Рисунок 26.5. Алкалоиды морфинового ряда

Псевдоалкалоиды

Наконец, к псевдоалкалоидам относится знаменитый соланин, который накапливается в картофеле. Известно, что при внедрении культуры картофеля в России, крестьяне сначала пытались употреблять плоды (в которых содержание соланина было

большим) и отравлялись. Если мы посмотрим на *клубни*, то накопление соланина происходит в основном в кожуре. Соланин состоит из двух фрагментов: соланидин (агликон, который имеет *терпеновую природу*, и *азот*, который вставляется уже на последних этапах синтеза) и заместители углеводного типа (которые придают растворимость в воде). Замечено, что соланин оказывает большее токсическое действие на народы крайнего Севера (отсутствует фермент, обезвреживающий соланин).

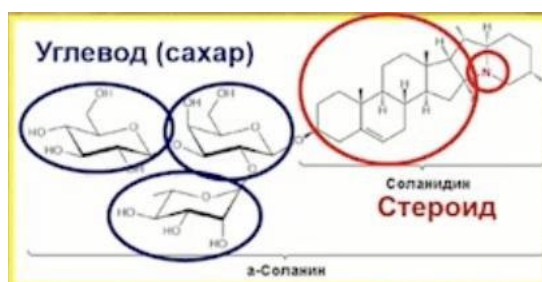


Рисунок 26.6. Соланин

Близкий по структуре псевдоалкалоид **томатин** содержится в недозрелых *томатах* и ботве. Он используется для защиты от насекомых. В частности, отвар из ботвы томатов используется в качестве *средства для борьбы с вредителями*. Псевдоалкалоиды можно найти также и в семействе *лютиковых*. Наиболее ядовитый представитель – *аконит* (несколько разных видов). Все акониты накапливают алкалоиды **аконитин** и **атизин**, которые могут *проникать через кожу и вызывать зуд*. Примечательно, что аконит используется местными жителями Камчатки для изготовления *яда для охоты* на млекопитающих.

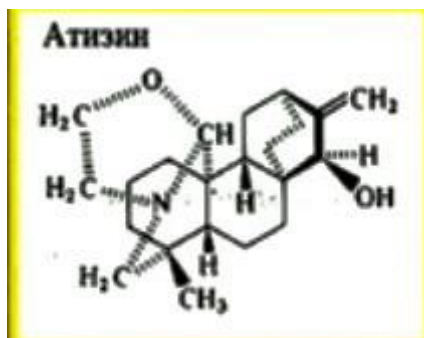


Рисунок 26.7. Атизин

Нужно сказать, что максимальное количество алкалоидов накапливается в клубнях аконита в осеннее время. Уровень держится в течение зимы и начала весны, а дальше содержание падает. Аконитин пытались использовать для разработки *боевых отравляющих веществ*. Если аконитин попадает *с пищей, водой или на кожу*, проявляются такие симптомы, как слюнотечение, рвота, понос, слабость, озноб, нарушение сердечного ритма, зуд, паралич.

Кофеин

Мир алкалоидов достаточно обширен, и мы бегло познакомились с основными группами этих соединений. Но если посмотреть, какой из алкалоидов человечество потребляет в наибольшем количестве, то окажется, что это **кофеин** – самый главный алкалоид, ради которого выращивают целый ряд растений. Нужно сказать, что действующее вещество, придающее кофе, чаю и другим напиткам тонизирующий эффект, пытались произвести ещё в 19-м веке. *Ф. Рюнге* выделил кофеин из кофе в 1819 году. Параллельно с ним другие исследователи рассматривали состав чая, выделив **теин**. А те, кто изучал *гуарану*, получили **гуаранин**. В дальнейшем оказалось, что все эти вещества содержат одно и то же.



Рисунок 26.8. Кофеин: теин, матеин, гуаранин

Кофеин – это вещество, к которому относятся крайне разным образом. Кто-то утверждает, что его употребление вредно. Это мнение было довольно широко распространено, поэтому сейчас есть *напитки, в которых содержание кофеина намеренно снижено*. В чём же заключается суть процесса **декофеинизации**? Кофеин растворим в углекислоте, когда она находится в *тройной точке* (то ли газ, то ли жидкость). Дальше её переводят в жидкий вид, сливают, и, упаривая, получают кофеин. При этом можно даже не нарушать заводскую упаковку. С другой стороны, кофеин *специально добавляют в различные тонизирующие напитки*. Чай оказывается одним из чемпионов по содержанию кофеина (до 400 мг/л после 5 минут заваривания). Однако, спасает то, что в чае кофеин высвобождается не так быстро (как в случае кофе). Чёрный шоколад может содержать до 900 мг/кг кофеина.

В Новое время были широко распространены слухи о том, что кофеин вызывает привыкание. Тогда в 1788 году шведский медик *Густавсон* начал интересный эксперимент. Заключение, приговорённым к пожизненному сроку, *ежедневно давали по три чашки натурального кофе*. Несмотря на суровый тюремный режим, заключённые, систематически употреблявшие кофе, *прожили до 70-80 лет*. Сам же

экспериментатор прожил 62 года, хотя воздерживался от кофе и пребывал в более комфортных условиях. Одним из поклонников кофе был *О. де Бальзак*, который не мог писать тексты, если не пил кофе в больших количествах.

Кофеин родственен азотистым основаниям ДНК и РНК, и его биосинтез начинается с гликозида (**ксантозина**), в составе которого присутствует **рибоза**. Далее происходит метилирование, высвобождение от остатка рибозы, и молекула может модифицироваться в кофеин.

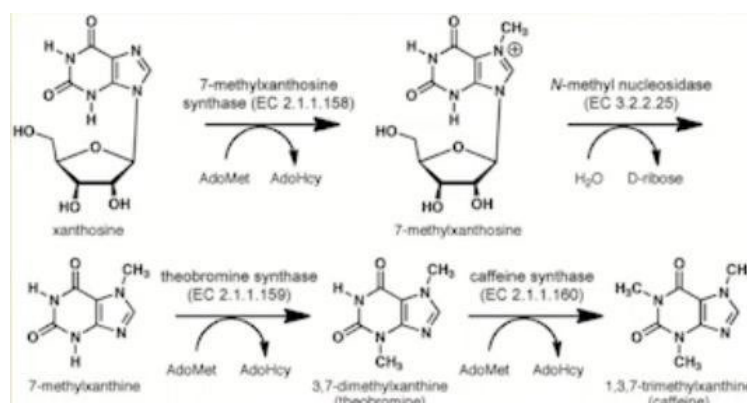


Рисунок 26.9. Биосинтез кофеина

Если посмотреть на самые распространённые в мире напитки, то первые места занимают соответственно **чай, кофе, матэ, какао и шоколад, кола** (и другие напитки), **каркадэ** и **травяные чаи**. Все напитки, кроме последних двух, содержат кофеин. Если посмотреть на историю кофе, то по легенде оно было найдено в месте под названием *Кафиристан* в Эфиопии. Считалось, что племена, живущие на этой территории, более сильные и выносливые (потому что употребляли плоды кофе). По легенде один из пастухов увидел, что его козы объели растение кофе и стали возбуждённо скакать. Он сам попробовал кофейные ягоды, испытал прилив сил, и впоследствии кофе стали употреблять его сородичи.

Видов кофе достаточно много. Один из них – *аравийский кофе*, который возник в *Эфиопии*. В дальнейшем он перебрался на другую сторону пролива Красного моря и обосновался в *Аравии*. Из этого же **Абиссинского центра** происходят и другие растения. В частности, *орехи кола* и *арбуз*, а также *кунжут* и другие более специфичные растения. Культура кофе в *Йемене* начинается с 6 века, и по мере окультуривания человек старался *смягчить вкус, сделать его более тонким и изысканным* (при этом падало содержание кофеина). Это кофе – более *прохладолюбивая культура*, привыкшая к *горной местности* с определённым климатом. Одна из знаменитых форм аравийского кофе – **мокко**. Это группа сортов, растущих вокруг портового города Мокко. Это *торговый город*, откуда кофе отправляли в Средиземноморье. Арабские шейхи считали кофе очень *ценным подарком*. Хотя они боялись потерять монополию на производство кофе, поэтому

экспортируемые партии кофе слегка прожаривались (чтобы убить зародыши зёрен). В конце концов, эта традиция укоренилась, и мы не представляем кофе в ином виде, кроме как в жареном виде.

Нужно сказать, что и другие страны хотели обзавестись кофе. В частности, французы предпринимали экспедиции в леса Конго с целью найти другие виды кофе. Там был обнаружен вид **робуста**, который может выдерживать условия сильной жары и влажности. Поскольку окультуривание произошло только в начале 20-го века, то содержание кофеина в нём выше, а вкус грубее, чем у арабики. Кроме того, для мировой культуры оказалось важно, что это вид, приближенный к природе и менее восприимчив к болезням и вредителям. В 19-м веке в западной Африке, в Либерии был найден либерийский кофе. Это вид, который редко выращивается в культуре. Наконец, уже в конце 20-го века оказалось, что Мадагаскар является terra incognita в плане кофе. Специально были отправлена экспедиция, участникам которых удалось проникнуть в леса во время дождя. В результате были открыты необычные виды кофе: **coffea pterocarpa** (семя которого вместо привычной ягоды укрыто околоплодником из многочисленных выростов), **coffea ambongensis** и другие виды кофе (около 125 видов).

Если мы посмотрим на нынешнее производство кофе, то увидим, что кофе робуста производится преимущественно в экваториальных странах (с равномерным увлажнением), арабика – в более горных районах (с климатом сухого уклада), а в странах со смешанными условиями выращивают оба вида кофе. Нужно сказать, что рынок кофе – второй по капитализации после рынка нефти. 20 миллионов фермерских хозяйств насчитывают 100 миллионов работников в 50 странах мира. Самая знаменитая страна по производству кофе, Бразилия, производит около 50% мирового запаса кофе. На втором месте находится Вьетнам (около 22% рынка), далее следуют Индонезия, Колумбия, Эфиопия, и другие страны.

Но одно дело – производство кофе, а другое – его потребление. Здесь ситуация несколько иная. Правда Южная Америка является также лидером по потреблению кофе. Россия входит скорее в чайную зону, поэтому среднее потребление кофе – сравнительно небольшое. Кофе очень популярен в Китае, Индии и других странах. Уровень потребления кофе гораздо выше, чем у чая (в связи с тем, что для приготовления чашки кофе идёт больше массы вещества, чем для приготовления чашки чая). В частности, в Финляндии потребление кофе на душу населения составляет 12 кг в год, в Норвегии – 9,6 кг в год, в Дании – 8,9 кг в год, а в России – 1,7 кг в год.

Про дерево кофе можно сказать, что оно обладает удивительным ростом. Есть центральный проводник – главный побег, который всегда растёт вверх. После его удаления просыпаются боковые спящие почки, и вертикальный рост возобновляется. Кроме того, есть множество горизонтальных побегов, которые растут в течение всей

жизни кофейного дерева. При черенковании сохраняется горизонтальное направление роста.

Процесс производства кофе

Плоды кофе – это *ягоды* (чаще всего двусемянные). Семена лежат плотно друг к другу, и в месте контакта образуется плоская поверхность, вдавленная посередине. В некоторых случаях образуется одно семя (так называемый «жемчужный кофе»). На растении кофе одновременно могут находиться *плоды в разной степени созревания*, а также цветки. *Процесс созревания затянут*, что не позволяет организовать механизированную уборку урожая. Сбор кофейных зёрен всегда выборочный и потому осуществляется вручную. После сбора необходимо *удалить околоплодник* (мякоть, мешающую производству кофе). Это делается либо 1) *механически* (с помощью аппарата, который выдёргивает мякоть, и далее осуществляется промывка), либо 2) в ходе *брожения* (ягоды мнут, и в процессе размягчения достаточно просто отмыть водой сброженную часть плода), либо же 3) *при помощи диких хищников* (которые перерабатывают ягоды и выводят зёрна в виде отходов, которые промываются и используются – особо ценный способ производства). В данное время количества *цивиетт* для производства этого кофе не хватает, и разрабатывается схожая технология, задействующая *слонов*.

После того, как *зёрна* отделены от околоплодника, их необходимо *промыть* и *просушить*. А далее осуществляется *прожаривание* и (в некоторых случаях) *перемалывание зёрен*. Старинный способ приготовления в Йемене подразумевает *толчение в каменной ступке* и *просеивание через сито*. Фасовка бывает разной, в зависимости от формы готового продукта.

И, наконец, употребление кофе варьируется в разных странах. Пожалуй, самый большой спектр способов приготовления кофе изобретён в *Италии*. *Эспрессо* – очень *быстрый крепкий кофе в небольшом количестве*. Американо подразумевает доливание воды. В качестве допинга может использоваться *молоко на пару, шоколад* и *молочная пена* в разных пропорциях, что даёт дополнительную сетку способов (Рис. 26.10.). Нужно сказать, что питьё кофе – это привычка, которой следуют многие люди. В Италии в связи с этим принято вместо чаевых оставлять «*подвешенный кофе*» (и человек без гроша в кармане может выпить в кофейне бесплатный кофе).



Рисунок 26.10. Основные способы заваривания кофе

Ещё раз скажем, что основное действующее вещество в кофе – это **кофеин**. Но тем не менее, биохимическое разнообразие кофе им не исчерпывается. В частности, аромат кофе возникает при прожаривании **хлорогеновой кислоты** (она частично разрушается, с возникновением оксигоречных кислот – Рис. 26.11.). Кроме того, в кофе может встречаться алкалоид **норгарман** (который может использоваться в лекарственной сфере).

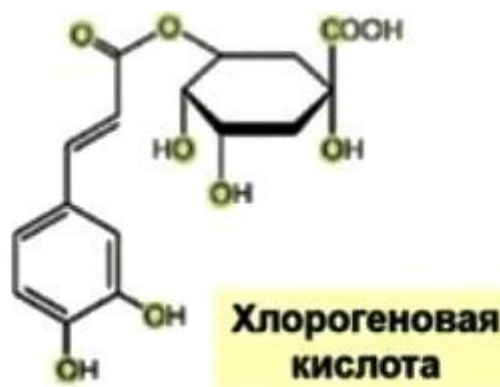


Рисунок 26.11. Хлорогеновая кислота

Кофе выращивается преимущественно в тропических странах, и когда торговля замирает, нужно чем-то заменять кофе. В Европе (когда у Германии, в условиях политической конфронтации) прожаривали **ячмень** и другие части растений, в частности, **корень цикория**. Цикорий растёт в дикой природе, но его иногда выращивают на листья (для листового салата). Корень (как побочный продукт) позволяет получать *напиток, близкий по вкусу и аромату к кофе, но при этом не содержит кофеина*.

Лекция 27. Алкалоиды. Продолжение.

Орехи кола

Из тех же мест, откуда происходит кофе (восточная часть Африки), происходят также и **орехи кола** (семейство *стеркулевых*). Орех, в данном случае, название условное, поскольку употребляются *семена*, которые находятся в листовках. В одном плоде может быть *несколько листовок* (*cola acuminata*). Нужно сказать, что это растение содержит кофеин и широко выращивается местными жителями. Например, в *Нигерии* орехи кола культивируются с 19-го века, при этом на экспорт идёт незначительная доля добычи (10%). Орехи кола используются как в *тонизирующих* целях, так и в *ритуальных*. Примечательно, что внутри одной листовки созревают *семена с разным цветом кожуры* (накопление антоцианов или антоцианидинов). Местное население задействует орехи кола в *ритуале заключения брака*. Новобрачные приносят семена ореха жрецу и сажают дерево кола на развилке дорог.

Популярность орехов кола вызвана тем, что из них производят так называемые кола-напитки. *Дж. Пембертон* был ранен во время боевых действий и искал *болеутоляющее средство*. В то время обезболивали на основе *алкалоидов*. Пембертон решил, что надо смешать что-то *кофеинсодержащее с кокаинсодержащим*. Это была сложная спиртовая структура (куда входили клубни диких тыквенных растений и других). Однако, скоро в Америке был объявлен «*Сухой закон*», и производство спиртового настоя прекратилось. Пембертон нашёл выход из положения. Оказалось, что всасыванию веществ в желудке способствует *углекислота*. Спирт был заменён

газировкой, но в дальнейшем туда стали добавлять *карамелизованный сахар*. Так возник лимонад, который получил название **Coca-Cola**.

Позже выяснилось, что кокаиновый лист отражается на здоровье, вызывая *привыкание*. Этот ингредиент удалили из состава, и напиток развивался дальше, став одним из самых известных безалкогольных напитков в мире. Сейчас кока-колу производят на основе *экстрактов ореха кола и листьев коки* (из которого удалён кокаин). Художественное написание Coca-Cola принадлежит самому Пембертону. В дальнейшем, марку у него *выкупили*, и она стала расходиться по всему миру. После войны началась «**кокаколанизация**» Европы. Европейцы были очень обеспокоены тем, что новый напиток набирает популярность, поэтому были введены определённые *ограничения на ввоз напитка*, либо были предприняты попытки *создать альтернативу* на основе кофеинсодержащих растений. Например, в Чехии была создана компания «Кофола», использовавшая вместо орехов кола *зёрна кофе*.

Как правило, в качестве *подкислителя* в подобных напитках содержится **фосфорная кислота**. Кока-кола, с одной стороны, обладает *кислым вкусом* и *консервирующими свойствами*, а с другой стороны – *действует на центр жажды*, стимулируя его. Можно также упомянуть, что кока-кола ведёт эксперименты над собственной рецептурой. Один из них – *удаление кофеина из состава* напитка. Оказалось, что декофеинизированная кока-кола на рынке не была успешной.

Гуарана

Далее мы перемещаемся в Южную Америку – родину картофеля, тыквы, томатов, физалиса, улююка и других культур. В окрестных местах проживают индейцы из племени *Гуарани*. При этом многие представители племени кочуют по побережью Амазонки, не вступая в контакт с цивилизацией. Тем не менее, есть ряд племён Гуарани, которые живут оседло в сёлах, занимаются хозяйством и собирательством, а некоторые даже полностью ассимилировались в цивилизованной жизни. В качестве растения, которое они используют для *тонизирования*, а также *употребления в пищу* – это **гуарана** (из семейства *сапидовых*, к которым также относятся *личи* и *рамбутан*). Мы видим *семена гуараны* с красной оболочкой плода (Рис. 27.1.). В них содержится до 6% кофеина (в кофе содержание не превышает 3%). Соответственно, *плоды вместе с семенами перетирают*, получая **пасту гуараны**, которая служит запасом еды при длительных переходах в лесах Амазонки.



Рисунок 27.1. Гуарана

Европейцев с этим растением впервые познакомил *К. Ф. фон Марциус*, который дал описание гуараны и примеры её использования. Было понятно, что оно обладает лекарственными свойствами (в историю кофеин вошёл под названием **гуаранин**). До сих пор это растение не окультурено, поэтому все сборы идут с помощью *индейцев*, которые продают её для дальнейшей переработки. Спрос на гуарану достаточно высок – оно используется для создания различных *энергетических напитков*. Гуарану *добавляют в самые разные продукты* (можно, например, встретить растительное масло с экстрактом гуараны, который, однако, может подменяться кофеином).

Матэ

Индейцам гуарани мы обязаны также растением **матэ**. По преданию, племя кочевало где-то на Юга Южной Америки и должно было перейти в зимние жилища. Но один из индейцев заболел и остался в летних хижинах на зиму. С ним осталась девушка, которую звали Яри-И, которая сказала, что будет ухаживать за отцом. Когда племя ушло, ей явилось божество Тупа, которое передало листья растения *Каа-Яри* (матэ). Из него девушка стала делать напиток, который поддерживал силы отца в течение зимы, и когда племя вернулось, было обнаружено, что старик выздоровел. С тех пор племя стало употреблять матэ.

Матэ относится к семейству *падубовых* (совершенно не родственно ни кофе, ни гуаране), содержащих *кофеин* в листьях. Европейцев впервые с этим растением познакомил *А. Бонплан*, который описал его *лекарственные свойства*. Для многих европейцев, живущих в Южной Америке, матэ стал культовым напитком. Падуб парагвайский можно разделить на два подвида: 1) **дикорастущий** (опушенный, с *зубчатыми листьями* – его продолжают собирать в природе) и 2) **культивируемый** (с *цельнокрайними голыми листьями*). В дальнейшем в Европу матэ завезли *иезуиты*, которые использовали его в качестве *заменителя чая*, стараясь подорвать чайную монополию Китая и Англии. Во многих местах напитки, содержащие матэ, называли «*иезуитским чаем*».

На плантациях *собирают листья*, и их способ переработки достаточной прост: для того, чтобы остановить ферментативные процессы, листья *обдают горячим паром, сушат и измельчают* (для ускорения экстракции). Дальше этой сухой смесью наполняют *бомбилью* (круглый сосуд), заливают кипятком и *пьют через трубку с ситом*. Матэ хорош тем, что в него можно добавлять *несколько порций горячей воды*, и по наличию трубки его употребление можно сравнить с табакокурением. Есть даже ритуал, когда в гостях происходит круговое испытание матэ. Питьё матэ было *распространено среди всех сословий*. В частности, есть изображение диктатора Парагвая, *Г. Родригеса*, который пьёт матэ. В то время в Парагвае вспыхнуло народное восстание, и ополчение ушло в леса. Костры не разжигали из соображений безопасности, поэтому матэ заливали холодной водой. В настоящее время считается, что пить матэ в холодной воде – значит проявлять *солидарность освободительному движению*.

Нужно сказать, что в качестве добавки может использоваться не только вода. Местные часто наливают в ёмкость *ром*. Матэ отражается в разных произведениях культуры *Аргентины, Боливии* и других стран. Если мы посмотрим, каков состав матэ (Рис. 8.2.), то мы увидим достаточно высокое содержание *алкалоидов группы кофеина* (около 8% **кофеина** и 2% очень схожего с ним **теобромина**). Кроме того, в матэ довольно много разнообразных *фенольных соединений* (значительная доля приходится на **хлорогеновую кислоту**) и так далее. Кроме того, в матэ содержатся так называемые **матесапонины** – гликозиды *урсоловой кислоты*. Это вещества *изопреновой природы*, и в качестве радикалов в них представлены *разнообразные сахара*. Они *связывают соли желчных кислот*, способствуют *очищению крови* и желчевыведению. Также матэ содержит **Р-активные вещества** (рутин и другие) и **матенозиды** (гликозиды, имеющие более *липофильные* и *гидрофильные части* – Рис. 27.3.). Поэтому если отцедить настой матэ и резко его взболтать, на поверхности образуется пена. В целом, экстракт матэ обладает противовоспалительным, антиоксидантным и антимикробным действием, а также нормализует липидный обмен. Долгое время обсуждался вопрос о том, *является ли матэ мутагеном*. Здесь есть несколько аспектов, связанных с тем, что питьё горячей жидкости в принципе не очень полезно, а также, что употребление с ромом тоже может оказывать пагубное действие.

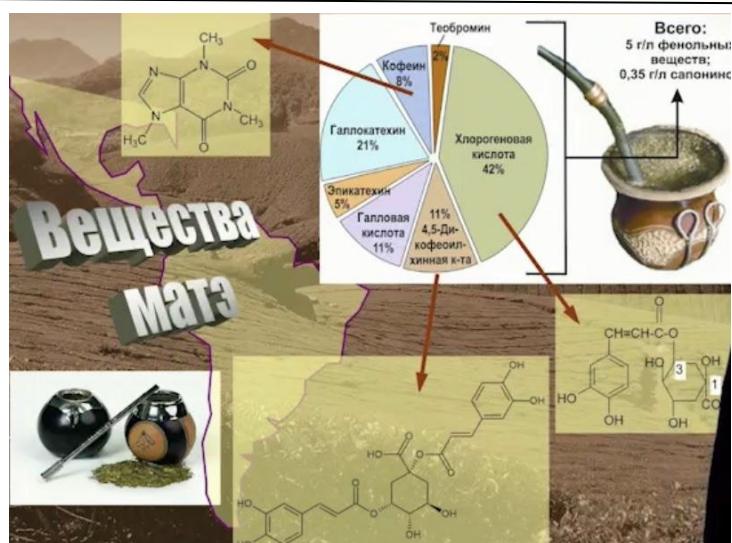


Рисунок 27.2. Состав матэ

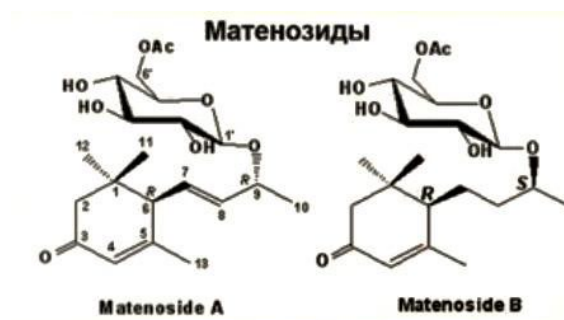


Рисунок 27.3. Матенозиды

Кудинча

По другую сторону Тихого океана (в китайской провинции Ханань) растёт другой падуб – **кудинча**. Он содержит похожие вещества: *кофеины, сапонины, фенолы, гликозиды*, и так далее. Падуб кудинча используется в Китае для приготовления очень *горьких чаёв*. Приготовление подразумевает обдавание горячим паром, скручивание и высушивание первичного сырья. Кудинча используется в качестве *желчегонного средства, повышающего аппетит и очищающего кровь* (а также в качестве *гепатопротектора*). Выделяется два основных варианта: 1) **кудинча хананьской крупнолистной** (из семейства *падубовых*) и 2) **кудинча сычуаньский мелколистной** (*нет кофеина, неродственное растение из семейства маслиновых*).

Какао

Ещё одно знаменитое южноамериканское растение – это **какао**. Исходная родина какао находится ближе к пересечению Центральной и Южной Америки. Какао относится к семейству *стеркулиевых* (как и орехи кола). Плод какао неверно называть бобом,

поскольку он скорее является *коробочкой с сочными стенками*. Название какао-пасты – *theobroma* («пища богов»). Само слово какао *ацтекского* происхождения, поскольку они пили напиток под названием **какауатль**, который готовили, *растирая семена какао с водой в пену*, сдабривая эту смесь *острым перцем и ванилью*. У индейцев *майя* плоды какао служили безусловным *денежным средством*. Во время военных действий воинам раздавались семена какао, чтобы они могли осуществлять дальние переходы. Какао сродни гуаране не только по *тонизирующим свойствам*, но и по *пищевой ценности* (содержит большое количество масла).

Британский врач и путешественник *Х. Слоан* решил видоизменить индейскую рецептуру шоколада: *перец* был заменён *сахаром со сливками* (или молоком). Так был изобретён молочный шоколад, который очень понравился европейцам. Какао распространено в северной части Южной Америки. За последние десятки тысяч лет крайне изменился видовой состав какао (Рис. 27.4.). На современной карте видно, что остались лишь *точечные очаги разнообразия* (всего 6 видов), а в древнее время (в эпоху плейстоцена) *какао был распространён гораздо шире*, и видов насчитывалось по меньшей мере 11.

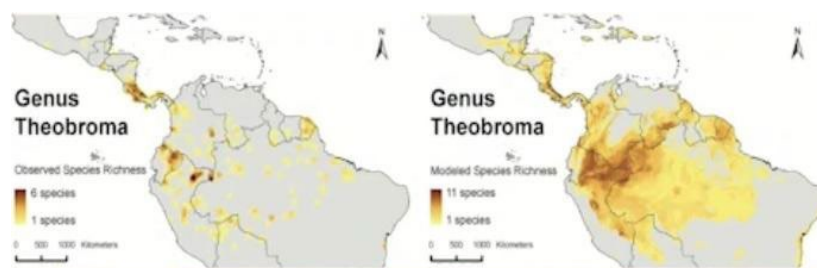


Рисунок 27.4. Изменение видового состава какао

Какао имеет удивительные биологические свойства. Поскольку плоды достаточно крупные и массивные, удержать их можно только на толстых ветвях. На них формируются *соцветия*, действующие в течение ряда сезонов – **каулифлория**. *Опыление* – по преимуществу *перекрёстное* (мелкие насекомые – мотыльки). Известно, что 80% деревьев какао дают довольно *слабый урожай*. Основную часть добычи собирают с оставшихся 20% плантации. Однако, если вырубить оставшуюся часть, урожайность ещё упадёт. Это связано, по-видимому, с тем, что эта часть популяции нужна для *эффективного перекрёстного опыления*.

Дерево какао имеет некие особенности роста (Рис. 27.5.). Сначала из семени развивается короткий *ствол*, и верхушка отмирает. Далее на нём просыпается *две-три ветви*, которые растут некоторое время. И далее возникает два типа ветвей: одни направлены *вертикально вверх*, а другие направлены *под углом или горизонтально*. У веток при этом сохраняется память роста. Единственный способ размножения какао – *посеять семена*. Такие особенности не позволяют эффективно создавать сорта какао (в

отсутствие вегетативного размножения). В настоящее время вместо сортов известны так называемые **формы какао**.



Рисунок 27.5. Архитектура дерева какао

Одна из наиболее популярных форм – *группа Criollo*, которая обладает способностью к *самоопылению*. Если посадить одно дерево, то оно способно будет дать урожай. Остальные группы находятся в более-менее близком родстве, однако Criollo лежит в основании генетического «дерева», которое расплетается на формы, выращиваемые в разных странах. Одна из них – *National* – выращивается в Эквадоре. При постепенном скрещивании этой формы с Criollo, происходит вытеснение первого. Это рождает проблему сохранения генофонда и появления гибридов. Если посмотреть, где *производится* какао в мире, то окажется, что это в основном *страны тропического пояса* (в условиях субэкваториального климата с хорошим увлажнением – Рис. 27.6.).



Рисунок 27.6. Зоны производства какао

Сначала выборочно *собирают плоды*, достигшие спелости. Затем их *подвергают ферментации* (для того, чтобы мясистая мякоть плода забродила, что способствует отделению этой части от семян), которая длится 5-6 дней при высокой температуре. Далее *семена вынимаются и сушатся* на солнце (до 7% влажности). После этого осуществляют *промывку водой* и после *предварительного нагрева* – *отделяют оболочки семян*. Они наиболее богаты кофеином, и из них получается продукт под названием **какаовела**. Он находит в основном *техническое применение* (для добычи кофеина). Дальше *прожаривают оболочки семян* 10-15 минут для получения либо **шоколада**, либо **какао**. После этого происходит *помол*, его *обработка горячей водой* (масло плавится) и

прессовка. После отжима получаются соответственно **какао-порошок** (коричневый) и **масло какао** (бесцветное, поскольку не содержит фенольных веществ).

В дальнейшем из какаовеллы добывают *алкалоиды* (кофеин и теобромин). Какао-порошок находит своё применение в качестве основы *напитка какао*. Интересно, что масло какао обладает особым свойством – плавится при температуре тела человека. Это позволяет *использовать его в медицине* в тех случаях, когда важно, чтобы лекарственная форма была *твёрдой* (а при попадании в организм человека – *размякла*). Также масло какао находит применение в *парфюмерной* и *косметической* отраслях. Если *масло какао перемешать с порошком какао* (иногда с добавлением сахара, сливок), то получится **шоколад**. Масло какао достаточно *дорогое*, поэтому к нему часто подмешивают другие растительные жиры. Из очень известных старых фальсификатов– это *соевый шоколад* (какао-порошок добавляется к растёртым семенам сои). Ещё раз надо сказать, что шоколад является не только *тонизирующим средством*, но также и *пищевым высококалорийным продуктом*: часто входит в состав провизии арктических экспедиций.

Было проведено исследование объёмов потребления шоколада на душу населения в разных странах. В зависимости от этого, подсчитали количество в этих странах Нобелевских лауреатов. График показал почти закономерную тенденцию, что чем выше норма потребления шоколада, тем больше в стране выдающихся учёных. Россия не вошла в этот рейтинг (около 5 кг в год на душу населения), но в сравнении со странами, имеющими схожие показатели потребления шоколада, мы являемся недооценёнными с точки зрения количества вручаемых премий (около 1,6 лауреата в год). Конечно, можно сказать, что это скорее увлекательное *статистическое обнаружение*, нежели серьёзный научный вывод. Но тем не менее, **потребление шоколада отражает общий уровень благосостояния нации**.

Вторичный метаболизм: цианогенные гликозиды

Мы рассмотрели крупную группу **алкалоидных соединений**, среди которых особое внимание было уделено **кофеину**. Но кроме того, среди *вторичных метаболитов* есть ряд соединений, представленных небольшими группами. Их считают *минорными группами*. Это, в частности, **цианогенные гликозиды**. Цианогенные означает «дающие цианид», и потому формулы отражают характерную *связь между азотом и углеродом*. С другой стороны, гликозид предполагает обязательное *присутствие сахара*. В зависимости от растения, выделяют, например, **амигдалин**, **вицианин** и **лукумин**. Цианогенные гликозиды обычно характерны для семейств *бобовых*, *розоцветных* и *мимозовых* (около 2500-3000 видов). Они как правило нужны для защиты семян и других частей растений от поедания. Среди известных растений, продуцирующих цианогенные гликозиды, можно упомянуть *миндаль*, *клевер*, *кассаву*, *лён*, *сорго*, *лотос*, *гевею*, *пассифлору*, *ячмень*, *абрикос* и *акацию*.

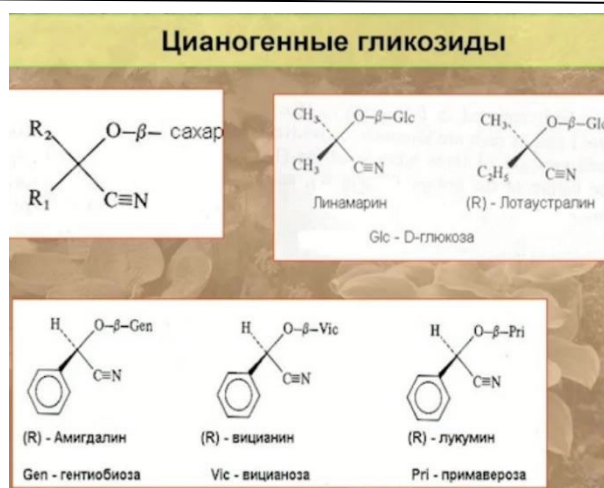


Рисунок 27.7. Цианогенные гликозиды

Цианогенные гликозиды могут давать **цианид**, который, распространяясь через воздух, даёт характерный запах *горького миндаля*. В пору цветения *черёмухи* происходит активное выделение паров **синильной кислоты** (одного из самых быстродействующих веществ, которое нарушает клеточное дыхание). Такой же слабый аромат присутствует у *яблони*, *вишни*, и в разбавленном виде он достаточно приятен. Растения обычно содержат такие дозы цианогенных гликозидов, что употребление их в небольшом количестве не является смертельным. Среди миндалей, кстати, выделяются **горькие** и **сладкие миндали**. Они принадлежат к одному виду, но при этом сладкие миндали содержат *малое количество этих соединений*. У **клевера** ползучего есть также разновидности, содержащие *разное количество цианогенных соединений*. В связи с *изменениями климата* в Европе отмечено распространение *горьких форм* клевера. Оказалось, что клевер накапливает цианогенные гликозиды в *молодых побегах*. Причём они развиваются *ранней весной*, а в дальнейшем для защиты от поедания улитками требуется *защитное вещество*. Это отразилось на *скотоводстве*: с распространением горьких вариантов клевера, стали возникать заболевания скота.

Многие виды **люпина** накапливают *достаточно много гликозидов*, что приводит к *несъедобности семян*. Тем не менее, это бобовое растение, которое имеет в составе *много белков*. Поэтому ведётся планомерная работа по созданию *сладких сортов люпина* (селекция жёлтого люпина), которые могут использоваться в качестве *кормового растения*. Большое количество цианогенных гликозидов содержится в клубнях **маниока** (тапиока, кассава). Это пища народов, обитающих в тропических странах (Нигерия, Таиланд и так далее). Нужно сказать, что на родине этого растения, в *Бразилии*, он культивируется на протяжении 6-7 тысяч лет. Урожай маниока представлен длинными *корнеклубнями* (до 1 метра, до 15 кг). Примечательно, что их можно собирать в течение нескольких лет после посадки в больших количествах. В ход идут *самые разные части растения*. После посадки (в сухой сезон года) питательные вещества оттекают в

корнеклубни, и можно убирать *наземную часть*, которая используется как *хворост*. В клубнях содержится изрядный запас *крахмала*, к которому прилагается доля *цианогенных гликозидов*: **лотавстралина** и **линамарина** (Рис. 27.8.).

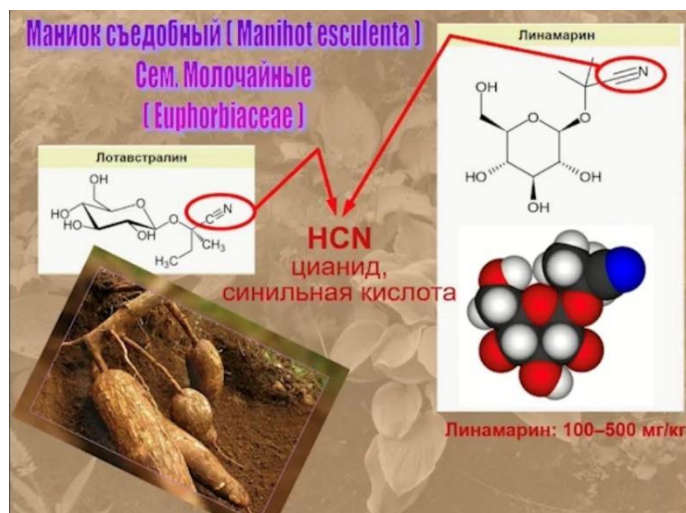


Рисунок 27.8. Маниок съедобный

При этом, содержание *линамарина* может достигать до 0,5 г / кг, и при гидролизе может выделяться **синильная кислота** (Рис. 27.9.). Её выделение начинается в тот момент, когда *нарушается целостность клетки*. При этом цианогенные гликозиды накапливаются в *вакуоли*. Её содержимое перемешивается с цитоплазмой, где находятся два фермента: **гликозидаза** (линамараза) *отщепляет сахар*, а **лиаза** превращает цианогидрины кетоновых тел в *цианид*. Оказывается, что образование кислоты – это полдела. Остальное зависит от того, какой именно кетон будет приложен к ней. Иногда оказывается, что *кетоны могут иметь высокий токсический эффект*. Таким образом, пагубным воздействием обладает весь комплекс веществ.

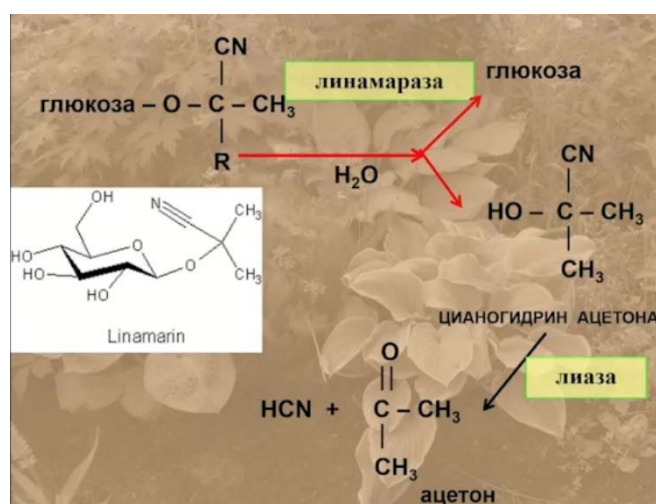


Рисунок 27.9. Выделение синильной кислоты

Поэтому клубни маниока проходят обязательную предварительную обработку. Их *вымачивают в воде*, поскольку *цианогенные гликозиды растворяются* в ней, а крахмал – нет. После этого можно перерабатывать их в пищу. Есть второй вариант обработки – *нарушение целостности клеток*, когда ферменты подействуют, и образуются *летучие компоненты, которые уходят в воздух*. Клубни маниока натираются тонкой стружкой, при сушке которых синильная кислота и кетоны испаряются. Эта история говорит о том, что в тропиках очень опасно готовить без знания точных рецептов обработки пищи.

Гликозинолаты

Таким образом, цианогенные гликозиды возникают при покусении на растения, когда нарушается целостность клеток. И это *не единственные вторичные метаболиты*, которые действуют таким образом. Среди таких метаболитов могут быть названы **вещества лука и горчицы**, которые возникают именно в момент *повреждения растений* (нарезанный лук пахнет очень отчетливо и обладает слезоточивым действием). В каком-то плане эти вещества сходны с цианогенными гликозидами, но почему-то растения выбирают какую-то одну из стратегий.

Один из типов таких соединений – **гликозинолаты** (Рис. 27.10.). Они похожи на цианогенные гликозиды в том, что обязательно в их структуре присутствует *сахар*. Дальше к сахару присоединяется довольно *сложная группа* (в которой *сера* присутствует в разных степенях окисления), и имеется *углерод и азот*. После отщепления сахара гликозинолаты дают *летучие серные вещества*, которые известны как летучие компоненты *горчичного масла*. Впервые они были выявлены у растений семейства *крестоцветных Cruciferae*. В клетке они отделены от гидролизующих их ферментов в вакуоли. При *повреждении ткани или клетки* под действием **тиоглюкозидазы** происходит их *превращение в летучие токсичные вещества с горчичным запахом (изотиоцианат, нитрол)*. При попытке съесть растение происходит высвобождение этих веществ. Содержание глюкозинолатов зависит от *конкретного вида растений*. Если взять любой вид *капусты*, то каждый *характерный привкус* обусловлен *низким или более высоким* содержанием.

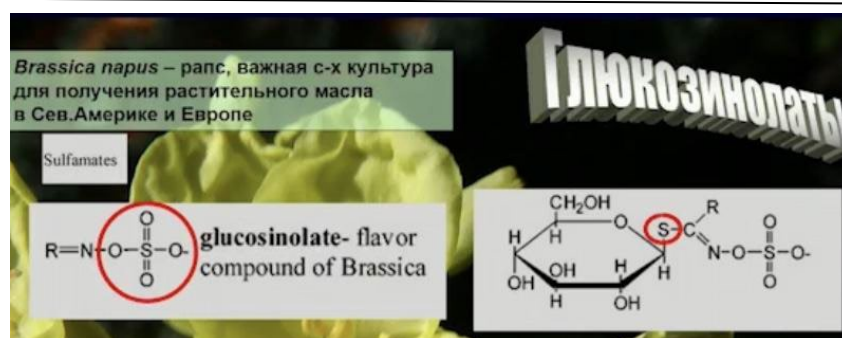


Рисунок 27.10. Глюкозинолаты

Нужно сказать, что иногда *при разрушении глюкозинолатов* может в качестве побочного продукта возникать **индол-5-ацетонитрил** – предшественник ИУК (**ауксина**, одного из *фитогормонов*), который используется растениями также для *защиты от патогенных микробов и грибов*. Глюкозинолаты обычно *накапливаются* в наиболее уязвимых частях растений. Если мы возьмём представителей рода **рафанус** (*редька, редис, дайкон*), то увидим, что наибольшее количество глюкозинолатов сосредоточено в *кожуре*. Это вполне оправдано, поскольку почвенные вредители в первую очередь стараются прогрызть покровные ткани. Глюкозинолаты могут в существенном количестве накапливаться в *листьях*. Одни из таких «острых» листьев – листья **рукколы**. Она бывает двух типов: *ErUCA sativa* (однолетнее растение с белыми цветками) *Diplotaxis tenuifolia* (многолетняя культура, которая обитает на склонах).

Глюкозинолаты служат основой *приправы для пищи*, в частности, для производства горчицы. Горчица задействуется в виде *семян*, и здесь нужно сказать, что *европейская и российская горчица* – это два разных вида. В Европе это «*белая горчица*» (мало глюкозинолатов – мягкий вкус), а в России – «*тёмная горчица*» (очень острая). В ходе приготовления горчицы делают *горчичный порошок*, который далее запаривают. Здесь ферменты встречаются с глюкозинолатами и дают *горчичное масло*. Какое-то время *горчица настаивается*, с него снимают воду и добавляют растительное масло и соль и уксус опционально, создавая приправу. Сейчас производство горчицы находится не в лучшем состоянии, и в промышленности «*тёмную горчицу*» часто разбавляют (или заменяют) на «*белую горчицу*».

Про **горчицу** нужно сказать, что это – лекарственное растение, которое, с одной стороны, *стимулирует выработку желудочного сока* и *улучшает аппетит*, а с другой – обладает *местно-раздражающим действием* (для прогрева с помощью разведения горчичного порошка в горячей воде или горчичников). Кроме того, во многих *мазях с согревающим действием* часто присутствует горчичное масло.

Достаточно похоже на горчицу действие **васаби**. Это знаменитая *японская приправа*, которую исходно вырабатывали из дикорастущих растений (*Eutremia wasabi*),

приготавливая порошок васоби и пасту. Впервые при дворе сёгуна Токугавы Хидэтада были поданы натёртые корневища эутремии васоби. Сёгун, попробовав эту пасту, издал указ, который запрещает простолюдинам использовать васоби. Поэтому для японцев употребление васоби исторически имеет не только кулинарный смысл, но и социальный: подчёркивает принадлежность к высшему обществу. Васоби в современном мире стараются культивировать, для чего имитируют условия её дикого произрастания. Растёт васоби в лесах вдоль ручьёв (необходима тень) во влажном климате с плодородным илом. Для этого создаётся проточное увлажнение. Кроме того, васоби сильно плохо относится к перегреву, поэтому выращивание васоби успешно осуществляется в умеренном поясе (где лето достаточно прохладное). После высаживания рассады, продукцию можно собирать только на второй или третий год. Это обуславливает достаточно высокие цены на натуральный васоби. К слову, васоби входит в «Красную книгу» России (самая северная популяция найдена на острове Сахалин).

Поскольку производство васоби обходится довольно дорого, ему стараются найти заменитель. Например, гораздо более дешёвым, хотя не менее эффективным (по содержанию глюкозинолатов и горчичных масел), оказывается хрен – ещё один представитель растений семейства крестоцветных. Васоби разводят с хреном, а иногда полностью фальсифицируют (корневище хрена сдабривается экстрактом зелёных частей). По поводу приготовления хрена можно сказать, что оно должно осуществляться только с соблюдением мер предосторожности (в противогазе и в проветриваемом помещении) с быстрой запаковкой перемолотого продукта.

К крестоцветным довольно близки каперсовые. Цветок каперсов с очень белоснежными лепестками и длинными тычинками дополняется плодами каперсов: длинная ножка (генофорум) с переходом в плод с семенами. И то, и другое содержит хорошие доли глюкозинолатов (впоследствии, горчичного масла), поэтому в кулинарии находят применение солёные бутоны каперсов и солёные молодые плоды каперсов. Нужно сказать, что неродственное растение, такое как настурция (*Tropaeolum majus*) тоже может вырабатывать глюкозинолаты (всё растение оказывается насыщенным ими). В Европе её солёные плоды сушат и используют как альтернативу каперсам. Однако, нельзя сказать, что они настолько полезны, как велика их цена.

Аллиины

Содержащие серу соединения, характерные для семейства луковых, получили название аллиинов. Впервые аллиины были выявлены у растений семейства луковых *Alliaceae*. При этом можно лук разделить на две группы сортов: сладкие и горькие (содержание аллиинов более высокое). Аллиины дают характерный луковый аромат и вызывают слезотечение. Для всех представителей семейства характерен луковый (или чесночный) аромат. Например, лук-батун является довольно зимостойким растением, что позволяет использовать его в качестве ранневесенней горькой зелени, богатой Р-

активными веществами, витамином С и аллиинами. Один из наиболее мягких представителей (в которых содержание аллиинов значительно снижено) – это *лук-поррей*, произрастающий в Средиземноморье (где его культивация насчитывает 4-5 тысяч лет). Изначально относился к горьким видам, но за время культивирования были получены достаточно сладкие варианты.

Аллиины по своей натуре очень напоминают другие сходные соединения. Перед тем, как выделится эфирное масло, *исходный гликозид должен смешаться с гликозидазой и аллииназой*, и когда вакуоль и цитоплазма перемешиваются, начинается синтез *лакриматозного* (слезоточивого) фактора. **Аллицин** – один из примеров такого рода соединений (Рис. 27.11.). Другие формы летучих соединений (например, **аллилметилсульфид**) дают *чесночный запах* (Рис. 27.12.). Соответственно, по преобладающему аромату можно судить по присутствию того или иного типа соединений (именно сернистые соединения действуют как слезоточивый фактор).

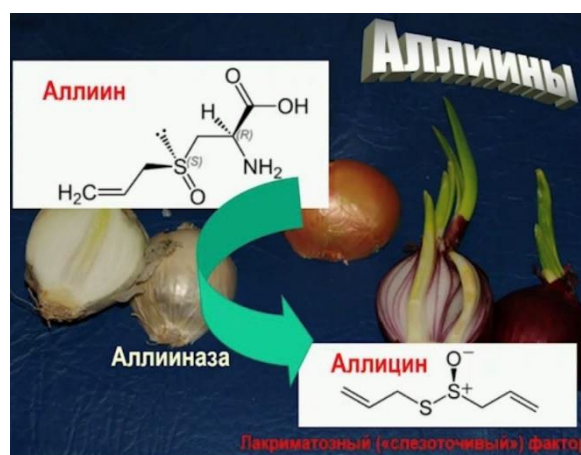


Рисунок 27.11. Образование аллицина

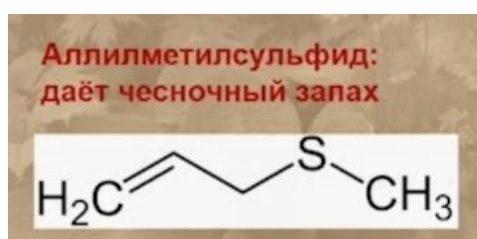


Рисунок 27.12. Аллилметилсульфид

Аллилметилсульфид может присутствовать в самых разных растениях. В частности, есть растение из семейства крестоцветных (**чесночница**), которое защищается от опасностей путём накопления аллиина (и его гидролиза, в ходе которого получается аллилметилсульфид). Наконец, есть **гриб чесночник**, который используется во французской кулинарии в качестве заменителя чеснока. Дело в том, что после поедания чеснока надолго остаётся *чесночный запах изо рта*. Соответственно, этот гриб,

содержащий гораздо *менее концентрированную долю аллилметилсульфидов*, обладает *быстро выветриваемым вкусом*. Иногда сера может замещаться в аллиинах **селеном**. Это характерно для чеснока, но при этом есть и *растворимые соединения селена* в составе **селеноцистеина** – незаменимой аминокислоты для человека.

Анемонин

Наконец, ещё одна *группа жгучих соединений*, которые присутствуют только *при повреждении растений* – это **гликозиды лютиковых**. Все лютиковые содержат в той или иной мере гликозид **ранункулин**, который превращается в **протоанемонин** (и далее – в **анемонин**, который превращается в более сложную **диоксо-децендиоевую кислоту** – Рис. 27.13.). Эти вещества вызывают *ожоги кожи, слизистых, жжение, поражение ЖКТ и ЦНС*. Кроме самого лютика, ранункулин и его производные *накапливаются в разных чертах растений* семейства лютиковых. Такие растения *употреблять нельзя*, но вы высушенных лютиках содержание этих веществ значительно снижено. Поэтому такое хорошо высушенное сено лютиков оказывается съедобным.

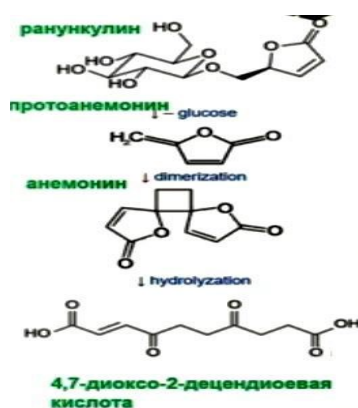


Рисунок 27.13. Синтез гликозидов у лютиковых

Лекция 28. Генетическая модификация растения: современное положение и перспективы.

Эволюция человека и его биохимического окружения

В заключительной лекции нашего курса мы поговорим о том, как человечество изменяет растения и о том, каково современное положение и перспективы данного процесса. Нужно сказать, что изменения всегда охватывали человечество, и по ходу эволюции человек изменял своё биохимическое окружение. В частности, **освоение огня** было мощным шагом, и в пище человека появились самые *разнообразные канцерогены*, новые *вещества, полученные в результате пиролиза*. Биохимическая эволюция

продолжается, и мы приближаем к себе самые разные элементы. Понятно, что высокая тяга человека к тяжёлым металлам: *золоту, серебру*. Но даже в Древнем Риме уже были водопроводы из *свинца, медные и бронзовые* орудия, использовалась *жидкая ртуть*, и так далее. Но далеко не всегда человек задумывался о том, насколько это может быть вредно и может повлиять на организм.

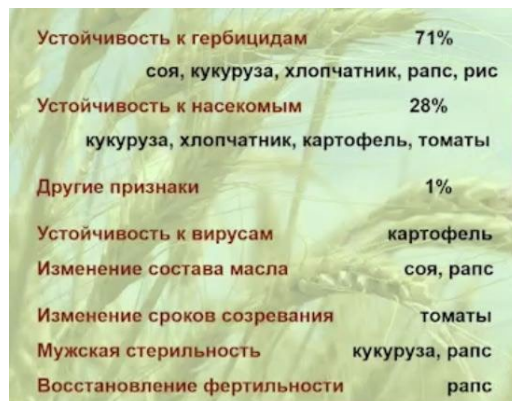
С другой стороны, человечество начало активно придумывать новые компоненты: *пластмассу* и другие *искусственные синтетические вещества*. Мало кто знает, но в океанах постепенно образуются «пластиковые острова». Таким образом, мы меняем биосферу, наполняя её неизвестными ранее веществами. Также широко простираются достижения бытовой химии – производство *детергентов, ароматизаторов* и прочих соединений. Кроме того, пищевая промышленность использует всё больше добавок: *красителей, консервантов, БАД*. Отдельная часть производимых новых веществ – это *косметика, парфюмерия и средства гигиены*. Также постоянно разрабатываются *лекарственные средства*. Надо также сказать, что современный урожай трудно вырастить без *пестицидов, фунгицидов, регуляторов роста растений*. С открытием радиации в 40-50-е годы стало понятно, что *радиоактивные излучения* влияют на физиологию, наследственный материал человека. Из новшеств 21-го века можно отметить *наноматериалы*, не подверженные биодegradации. И достаточно плотно человека начинают окружать *генетически модифицированные организмы (ГМО)*. Этим занимаются целые отрасли промышленности. Люди, которые занимаются **ГМО**, утверждают, что **генетическая модификация** будет альтернативным средством защиты растений.

Технологии ГМО ещё не существовало на начало 90-х годов. Мечта о генетически модифицированных продуктах начала воплощаться в США в 96-м году и с тех пор число растений ГМО экспоненциально росло вплоть до 2010 года в развитых и развивающихся странах. К 2022 году площади, занятые растениями ГМО, вышли на плато. На рынке продуктов США 50-75% продуктов являются инженерными. США в основном использует растения ГМО для откорма животных: *кукурузный сироп* и *крахмал*, и *соевая продукция*. Если мы посмотрим на список самых распространённых ГМО-культур, то среди них лидерами окажутся *кукуруза, соя, хлопчатник, рапс* и *рис* (Рис. 28.1.). Кроме того, можно разбить генетические сорта на несколько групп, соответственно свойствам:

- Устойчивость к гербицидам
- Устойчивость к насекомым
- Устойчивость к вирусам
- Изменение состава масла
- Изменение сроков созревания
- Мужская стерильность
- Восстановление фертильности

- Другие свойства

В настоящее время от монопроектов отошли и стараются внедрять в растения целые *наборы свойств* (до 12 генов).



Устойчивость к гербицидам	71%
соя, кукуруза, хлопчатник, рапс, рис	
Устойчивость к насекомым	28%
кукуруза, хлопчатник, картофель, томаты	
Другие признаки	1%
Устойчивость к вирусам	картофель
Изменение состава масла	соя, рапс
Изменение сроков созревания	томаты
Мужская стерильность	кукуруза, рапс
Восстановление фертильности	рапс

Рисунок 28.1. Коммерческие сорта

Устойчивость к вредителям

Стоит рассмотреть отдельные проблемы, которые позволяют решить генетически модифицированные растения. Первая и главная – **устойчивость к насекомым**. История уводит нас здесь в конец 19 – начало 20 века. Нужно сказать, что сельское хозяйство столкнулось с острой проблемой **хранения зерна**. Есть насекомое *мельничная огнёвка* (моль), которое *пожирает разные крупы и размножается очень быстро*. Оказалось, что это насекомое подвержено болезни, которая охватывает локальные популяции. Существует бактерия, которая была повторно выделена Э. Берлинером как «*тюрингская палочка*». Если посмотреть на её строение, то можно заметить в цитоплазме *ромбическое тело* (Рис. 20.2.). Оно составлено из одного белка, который *токсичен для насекомых*, нарушая пищеварительные процессы. Кроме того, оказалось, что эта палочка поражает не только моль, но и многих *гусениц и бабочек*. И к 1950-м годам были созданы *препараты на основе спор «тюрингской палочки»*, которыми можно было обрабатывать растения, и уже через три дня был виден эффект.



Рисунок 28.2. «Тюрингская палочка»

Во второй половине 20 века в геноме «тюрингской палочки» обнаружили *ген, кодирующий специфический токсин*. Затем его выделили и клонировали, и из него собрали в *генно-инженерную конструкцию*. Её размножили в *кишечной палочке*, затем переместили в *агробактерию*, где путём генетической трансформации происходит *модификация растительных клеток*. Затем нужно было *выделить модифицированные клетки*, из которых было получено итоговое **ГМО-растение**. Нужно сказать, что в современности уже около 90% хлопчатника *генно-модифицировано* по такой технологии. Есть целый перечень проектов, которые намечают развитие этой линии ГМО-технологий (из которых реализован пока только первый):

1. **Синтез специфических токсинов** (ВТ-токсин из «тюрингской палочки»)
2. **Синтез гидролитических ферментов**, действующих на клеточные стенки личинок насекомых и других вредителей и патогенов (хитиназа, рг-белки)
3. **Синтез ингибиторов протеиназ и ингибиторов ферментов**, которые расщепляют полисахариды растения
4. **Модификация вторичного метаболизма растения** для лимитирования необходимых веществ, а также для синтеза новых репеллентов и токсинов
5. **Качественная, количественная регуляция защитного ответа**: тканеспецифическая экспрессия генов, регуляция экспрессии генов различными естественными и искусственными факторами

В частности, есть такой вредитель – **колорадский жук**. Впервые он был обнаружен в 19 веке в штате Колорадо, где он массово размножился на полях. Впоследствии он был завезён с клубнями картофеля во Францию и стал *вторично распространяться*. Время от времени жук перелетает Ла-Манш и попадает на Британские острова (правда там он не закрепляется). В начале и середине 20 века, в условиях двух мировых войн и *отсутствии контроля за вредителями*, перемещение

картофеля и людей способствовало перемещению колорадского жука. К 50-м годам он подошёл к рубежам СССР и начал движение на Восток. В дальнейшем, колорадский жук освоил просторы Сибири, где приспособился к поеданию *паслёна*. Численность вредителя там невысока, но он уже успел стать компонентом энтомофауны России. На Юге колорадский жук успевает размножаться гораздо быстрее. Для борьбы с ним применяют *различные химические препараты*. Один из ГМО способов – внедрение в картофель генов ВТ-токсина «тюрингской палочки». Нужно отметить, однако, что этот токсин пришлось сначала *модифицировать* таким образом, чтобы он действовал *против личинок жуков*.

В России выращивание растений ГМО пока ещё под запретом, поэтому идёт только подготовка обновлённого законодательства, в котором будут определяться *границы применения новых технологий*. Тем не менее, какие-то сорта, устойчивые к колорадскому жуку, на рынке всё же присутствуют.

Не менее опасным вредителем является **кукурузная совка**, которая решила, как мы видим из названия, пожить в кукурузой в Старом свете. Початок кукурузы покрыт листьями, поэтому при обработке препаратами личинкам удаётся спрятаться вовнутрь. Поэтому эффективными являются только *системные пестициды*. За 20-й век кукурузная совка *распространилась по всей планете*, принося *колоссальные убытки* сельскому хозяйству. Поэтому в геном кукурузы также пришлось встраивать ВТ-токсин, чтобы сделать растение защищённым. Но здесь стоит сказать, что попадание в промышленное производство генно-модифицированных растений не столь уж безобидно. Дело в том, что кукуруза – это *ветроопыляемое растение*, и в любой стране есть полузаконное перемещение растений ГМО. В частности, украинцы часто ездят в Канаду, откуда некоторые образцы так или иначе попадают на участки. Пыльца летит на соседние участки, и *генно-инженерная конструкция начинает распространяться*. Поэтому для регуляции утечек правительственные нормы требуют, чтобы *растение ГМО было стерильным* (по возможности не давало жизнеспособной пыльцы и семян). Но исследования 2008-2009 годов на территории Украины показывают, что там свободно произрастают около 10 разных генно-инженерных конструкций, которые загрязняют местный генофонд кукурузы.

Проблема устойчивости к насекомым оборачивается теперь второй проблемой – **загрязнением генофонда сортов**. Один из довольно крупных *лесо-климатических* проектов – так называемая «Зелёная стена», огораживающая Китай от пустыни Гоби, препятствуя наступлению пустыни на Юг (Рис. 28.3.). Соответственно, *улучшается климат и увеличивается поглощение углекислого газа*. Правительство высаживает туда наиболее *засухоустойчивые деревья* – сорта *тополя*, которые размножаются *черенкованием* (сорта, более-менее однородные генетически). Генетическая однородность предполагает, что *растения одинаково восприимчивы к заболеваниям и*

вредителям. В огромной плантации вспыхивает рост численности вредителей, и китайское правительство решает на вставку в геном тополя ВТ-токсина, и в 2000-х годах высаживается до 1,5 миллионов генно-модифицированных тополей. Исследования в течение 20 прошедших лет показывают, что в популяции тополя *генно-инженерная конструкция* начинает «гулять» в очень широких пределах. Получается, что ГМО-растения, высаженные в природных условиях, уже не могут контролироваться человеком.



Рисунок 28.3. Проект «Зелёная стена»

На примере *пенициллина* мы знаем, что если долго лечить все заболевания одним и тем же веществом, то появляется устойчивость (резистентность). И время от времени средства необходимо менять. В частности, в 2009 году появилась *устойчивая к ВТ-токсину раса хлопковой совки* в Индии. Кроме того, *распространение клопов-слепняков* сводит на нет выгоду применения ВТ-токсина в Китае. Поэтому надо отметить, что **генетически-модифицированные растения** – это не альтернатива, а только один из компонентов общего контроля за насекомыми-вредителями (пока ещё полностью отменить пестициды нельзя).

Занятный альтернативный проект борьбы с вредителями направлен на борьбу с **морковной листоблошкой**. Это насекомое *повреждает листья моркови*. Серьёзного вреда для плодов моркови она не представляет, однако на плантациях *листового сельдерея* сказывается гораздо больше вреда. В моркови и сельдерее содержатся вещества, которые работают и против насекомых – **вещества псораленового ряда** (Рис. 20.4.). Соответственно, в проекте подразумевалось усиление собственных веществ для того, чтобы растения могли защититься от листоблошки. Его удалось реализовать, и *сельдерей повысил содержание псораленов*, но при этом оказалось, что *страдают сборщики на полях*: сок сельдерея попадает на кожу, она засвечивается ультрафиолетом (и происходит эффект *ультрасенсибилизации*). Хотя, надо сказать, что пищу такой

сельдерей (при термической обработке) употреблять можно, но проект пришлось свернуть из-за вреда для людей, работающих на сборке урожая.

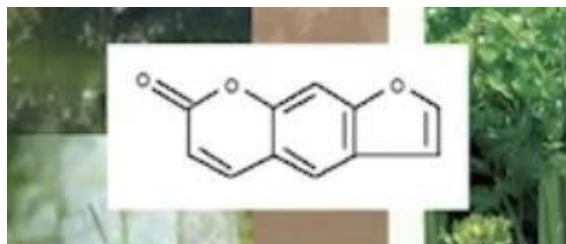


Рисунок 28.4. Псорален

Устойчивость к вирусам

Одни из самых сложных агентов, с которыми трудно бороться – это **вирусы растений**. Дело в том, что нет надёжных противовирусных препаратов, и вирусы могут представлять большую *угрозу для отдельных сельскохозяйственных культур*. В частности, **вирус ризомании сахарной свёклы**, симптомы которого выглядят так, что корнеплоды развивают очень много боковых корней (при уменьшении размеров плода). Впервые этот вирус был обнаружен в 1970-х годах в окрестностях Милана, а дальше он пересёк Альпы и оказался в Польше и Германии. Наконец, он двинулся на Восток и стал поражать свекольные поля там. Оказалось, что этот вирус поражает не только сахарную, но и обычную свёклу, и один из способов борьбы с ним – это **севооборот**: какое-то время не высаживать свёклу на поле и занять его культурами, устойчивыми к вирусу. Но было установлено, что *вирус ризомании может сохраняться в сорняках*, близких к свёкле, и, кроме того, в *мицелле почвенных грибов*. Единственным решением явилось внедрение в растение гена капсида вируса. Вирус одет белковой оболочкой, и большое количество капсида внутри растения *предотвращает развитие вируса*. Соответственно, придаётся большое значение *дальнейшей селекции* и получению сортов, устойчивых к ризомании.

Наверное, все в той или иной мере видели *огурцы*, поражённые **вирусом мозаики**. К симптомам относятся *пожелтение, неравномерная окраска плодов и листьев*. Это заболевание приводит к *падению урожайности*. Неприятность связана с тем, что этот вирус передаётся с семенами, поэтому он будет проявляться и у следующих поколений. Кроме огурца, этот вирус поражает *кабачки, тыкву, патиссоны, арбузы, дыни*. Соответственно, ведётся генетическая модификация капсидом этого вируса для уменьшения поражаемости.

Устойчивость к гербицидам

Один из самых изначальных и мощных проектов – это **получение растений, устойчивых к гербицидам**. Если посмотреть на то, какие гербициды используются, то в России очень распространён **глифосат** (Рис. 28.5.). Фирма «Monsanto» обеспечивает до

90% рынка глифосата и владеет около 85% разработок ГМО. Глифосат встречается на рынке в виде самых разных торговых марок, но все они сводятся к исходному веществу (взятому в разных концентрациях).

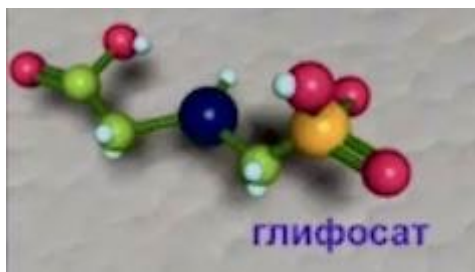


Рисунок 28.5. Глифосат

Глифосат – это аналог ФЕП, который ингибирует синтез фенольных соединений в хлоропластах (EPSP-синтазу). Соответственно, шикиматный путь метаболизма оказывается прерванным в специфическом месте, накапливается много **шикимата**, **токсичного для растений** (Рис. 28.6.). Глифосат является системным гербицидом, то есть он распространяется по всему растению, действуя в том числе на подземную часть. У человека нет этого фермента, и синтез незаменимых кислот в нашем организме не происходит. Поэтому у глифосата нет непосредственной мишени в организме человека. Поэтому его используют для чистки междурядий растений от сорняков. Но здесь всё основано на механической изоляции: капли гербицида не попадают на листья растений.

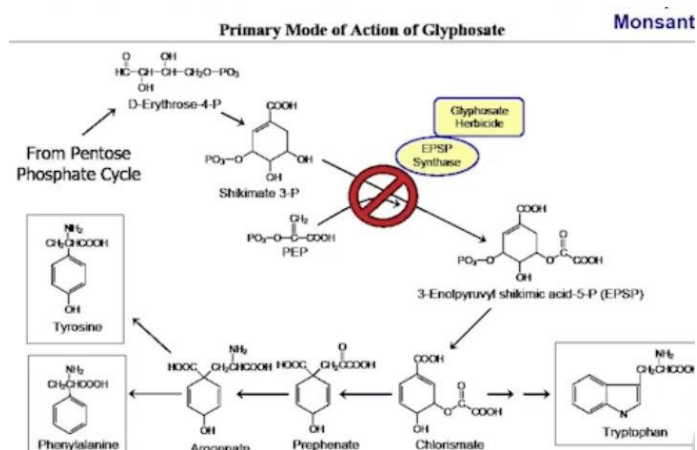


Рисунок 28.6. Ингибирующее действие глифосата

Соответственно, стараются придать устойчивость к глифосату культурным растениям. Насколько же глифосат безопасен для человека? С одной стороны, если кормить мышей чистым глифосатом, то летальная доза примерно равна летальной дозе поваренной соли. Но в сельском хозяйстве используется не чистое вещество. Кроме гербицида, сельскохозяйственные препараты содержат:

- **Поверхностно-активные вещества** (улучшение смачивания листьев)
- **Промышленные колоранты**
- **Органические растворители** (улучшение впитывания в листья)
- **Другие вспомогательные вещества**

Оказывается, что кроме самого глифосата, *на поле попадает целая смесь различных веществ*. И более того, не совсем понятно, что из этого попадает в итоговую массу урожая. Иными словами, угрозу для здоровья человека может представлять сама технология, а не конкретное вещество в её составе. В США есть хитрая лазейка в законе, согласно которой, если не использованы материалы, содержащие белок, ДНК и РНК, то можно не указывать, что тот или иной продукт создан при помощи ГМО-технологий. Если мы берём *рапс* и выжимаем из него масло, то в него *не попадает белок и ДНК*, то можно не указывать, что он был трансгенным. Но на самом деле, при использовании этой технологии в рапсовое масло могли попасть и другие вещества. Есть отдельные *ГМО-позитивные штаты*, а есть *ГМО-негативные штаты*, также как штаты, которые не определились с отношением к ГМО. Тем не менее, федеральным законодательством запрещено использование ГМО в растениях с пометкой organic food. С точки зрения компании «Monsanto» необходимо выращивание образцовых полей с гигантскими плодами. Так что **рекламная часть дополняется биохимической частью, связанной с рисками от применения ГМО-технологий**.

Ещё одна из проблем – это **создание ГМО-суперсорняков**. С одной стороны, понятно, что *нет тотальной резистентности* ко всему. Но мощные *суперсорняки на полях всё же возникают*. Одно из агрессивных растений – это **мелколепестник канадский** (Рис. 28.7.). Оказалось, что в конце 90-х годов в штате *Делавэр* появились растения, устойчивые к гербициду. А далее произошло распространение этого выигрышного признака по популяции, и за последние 9 лет растение проникло в 9 штатов. Последние сообщения о его появлении поступили из *Иллинойса, Айовы, Монтаны и Невады*. Если задуматься о цифрах, то конец 1990-х – это первые проблески ГМО-технологий. А история использования глифосата гораздо дольше. Так вот, *устойчивость к гербицидам произошла из-за регулярного применения глифосата* (до внедрения ГМО-растений).

Соответственно, есть даже специальная технология выведения растений, устойчивых к глифосату. Берётся *ген мелколепестника*, который *кодирует ЕПШФ-синтазу* и встраивают в культурное растение. Мишень видоизменяется, и *глифосат не действует на растение*. Для того, чтобы бороться с проблемой резистентности, необходимо время от времени менять гербицид. В частности, можно задействовать популярный в Европе гербицид **глуфосинат**, производимый компанией Bayer. Оказывается, однако, что вступают в противоречие интересы крупных компаний. Но тогда появляется проблема: *поля зарастают либо одними, либо другими суперсорняками*.

Шаг первый – на рубеже 2011-2012 года Bayer и Monsanto объявили о совместном проекте, когда в кассету устойчивости вставляют два гена (устойчивости к *глифосату* и *глуфосинату*). В 2013 году компании объединились в один концерн, который производит и растения ГМО, и два разных гербицида.



Рисунок 28.7. Мелкопестник канадский

Улучшение потребительских качеств и технологий выращивания, уборки и продажи

Ещё одно из направлений получения растений-ГМО связано с **улучшением потребительских качеств растений и технологий выращивания, уборки, переработки и продажи растений**. Здесь один из проектов – проект Golden rice (Рис. 28.8.), который был особенно известен в середине 90-х годов, когда решали *проблему недостатка витамина А в Средней Азии* (в супермаркетах тропических стран манго может стоить в два раза дешевле, чем морковь). Предполагалось *получение золотого риса*, который синтезировал бы *больше бета-каротина*.

Оказалось, что чемпионом по синтезу бета-каротина является *нарцисс*. В его коронках содержание каротина может превышать морковный показатель в два раза. Соответственно, были *клонированы гены из нарцисса* (а также из некоторых *бактерий, позволяющих быстро получить из фитоена каротин*). Была собрана генно-инженерная конструкция, которую поместили в рис. В дальнейшем, возникли патентные трудности: одни разработчики запатентовали *ген из нарцисса*, другие – *технологии трансформации риса*, а третьи – *ген бактерий*. В конце концов, фирма Bayer выкупила все патенты на этот продукт.



Рисунок 28.8. Golden rice

Но одно дело – получить рис в лаборатории, а совсем другое – вывести его на поля. Поэтому рис нужно было направить на *селекционную станцию* в Индию и Юго-Восточную Азию для вовлечения в *скрещивание с местными сортами*. Зелёные активисты предприняли террористический акт: захватили самолёт, вытащили из него груз риса и уничтожили его. Однако, это не помешало в конце концов ввести золотой рис в программу селекции новых сортов. Общественность, конечно же, протестует. В ход идут *митинги, карикатуры, петиции* и другие средства влияния (Рис. 28.9.). Но есть и реальные угрозы от внедрения подобных генно-модифицированных сортов:

- **Понижение биоразнообразия сортов**
- **Загрязнение генофонда местных сортов риса**
- **Снижение скорости смены сортов**
- **Монополизация рынка семян**



Рисунок 28.9. Карикатура на золотой рис фирмы Bayer

К примеру, Сомали в 90-х годах получило *гуманитарную помощь в виде новых сортов злаков* (прежде всего, кукурузы). Она стала давать урожай, а местные злаки (просто и сорго) были заброшены, что привело к оскудению биоразнообразия местных полей. В первые годы всё было хорошо, но потом в Сомали случилась *засуха*. И выяснилось, что *суперсорта совершенно не готовы к изменению условий*. При этом

отсутствовало *прежнее разнообразие культур*. Правительство Сомали написало письмо во Всесоюзный институт растениеводства с просьбой направить генофонд утраченных растений (которые в своё время привёз из экспедиции *Н. Вавилов*). Далее Сомали распалась на ряд слабоконтролируемых территорий, и возникло пиратство, со всеми вытекающими последствиями.

О загрязнении местных сортов риса можно сказать то же самое, что и о полях кукурузы. Поскольку рис – ветроопыляемое растение, то соседние поля будут заполняться идентичными ГМО-растениями. Кроме того, снижается скорость смены новых сортов, потому что *изготавливать новые генно-модифицированные сорта довольно сложно*. В этом случае нужно стараться действовать на опережение. К примеру, в Индии обнаружили *грибные заболевания, поражающие ГМО-хлопчатник*, но не поражающие исходные сорта хлопчатника. Монопосадки всегда больше подвержены напастям. Наконец, введение ГМО-технологий может приводить к монополизации рынка семян.

Негниющие томаты

Мало кто представляет себе, что претерпевает **томат**, прежде чем попадает на полки супермаркета. Томатоуборочный комбайн срезает ботву, которая обтрясается, и помидоры попадают в кузов машин, которые везут их на фабрику. Ни один из исходных сортов не смог бы выдержать подобных манипуляций. Кроме того, большую часть года эти предприятия простаивают, поскольку *томатное сырьё быстро портится*. Поэтому задумались над тем, как было бы хорошо создать **негниющие томаты**, которые *выдерживают механизированную уборку и долго не теряют своих качеств*. Генно-модифицированные томаты обладают *более прочными клеточными стенками* и в тех же условиях *не покрываются плесенью*. Такие подходы действительно есть:

1. **Снижение синтеза этилена**
2. **Выключение генов пектиназ**, разрушающих пектин при созревании

Но это не значит, что ГМО-томаты заполнили рынки. В 1960-е годы путём **естественного мутагенеза** у томата был найден «*никогда не созревающий*» ген (*never ripen*). Он *повреждает биосинтез этилена*, соответственно, *плоды остаются зелёными*. В супермаркеты томаты поступают зелёными, и уже перед продажей их *обрабатывают этиленом*, и они приобретают красную или розовую окраску. Но такие томаты как правило гораздо менее душистые, чем те томаты, которые выращены по традиционной технологии. Что же тогда делать? Есть хитрость, которая состоит в *продаже томатов на ветке*. Ветки содержат *железки с пахучими веществами*, что позволяет создать видимость ароматного плода. Но есть и генно-инженерные проекты по усилению запаха томатов. Гены, обуславливающие *аромат базилика*, вычлениют, клонируют и вставляют в геном томатов. Но есть и обратная сторона эффекта. Поскольку *аромат и цвет*

производятся из одних и тех же исходных метаболитов, помидоры стали менее окрашенными (блекло-розовыми).

Изменение окраски цветов

Изменение окраски цветков воспринимается общественностью как гораздо менее тревожное, чем изменение свойств плодов растений. Здесь имеется целый ряд направлений, которые предполагают пересаживание генов окраски. Пытаются придать тот или иной *нехарактерный цвет* определённым культурам. Например, пересадить оранжевую окраску на *петунии*. Здесь также имеются свои подходы:

1. Пересадка генов синтеза антоцианов
2. Управление строением цветка (получение махровых цветков)
3. Мужская стерильность для технологии гибридов F1 (суперурожайность)

В частности, можно управлять строением цветка, включая или выключая те или иные гены. Тогда получатся *махровые цветки*, которые всегда выглядят более привлекательными. Кроме того, сельское хозяйство переходит на гибриды F1, которые позволяют получить *гораздо более высокий урожай*. Для гибридизации производится процедура *выщипывания тычинок*. Стараются создать такие гибриды, которые в начальном виде *не дают жизнеспособной пыльцы*. Дальше их опыляют специальным составом, и *фертильность восстанавливается*. В ряде случаев (у кукурузы и моркови) были найдены естественные варианты с мужской стерильностью. В иных случаях помогает *генная инженерия*.

Увеличение продуктивности

Многие *технические культуры* также подвергаются генетической модификации. В частности, работают с *деревьями*, чтобы увеличивать их продуктивность и *снимать с гектара большее количество древесины* и делать это *раньше*. Основные подходы:

1. Увеличение синтеза и/или транспорта гормонов (ауксинов, гиббереллинов).
2. Ускорение роста клеток растяжением за счёт модификации структуры клеточной стенки.
3. Регуляция работы камбия.
4. Изменение чувствительности к свету.

В частности, эксперименты показывают, что если увеличить концентрацию гиббереллинов внутри растения, то *темпы роста увеличиваются чуть ли не вдвое*. При этом приходится платить цену: если обычно древесина состоит из плотных мелких клеток, то в контроле *клетки становятся более рыхлыми, плотность стебля понижается*, хотя и возрастает скорость набирания биомассы (Рис. 28.10.).

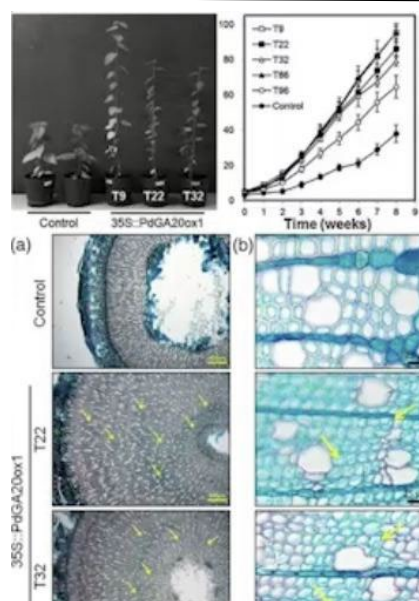


Рисунок 28.10. Гормональные манипуляции с деревьями

Другой подход предполагает регуляцию работы камбия. Регуляторные молекулы выделяются во флоэме, и дальше они должны дойти до камбия, который начинает свою работу. Если усилить молекулы или восприимчивость камбия, то можно ускорить утолщение растений. Одновременное применение обеих технологий позволяет достичь наибольшего эффекта.

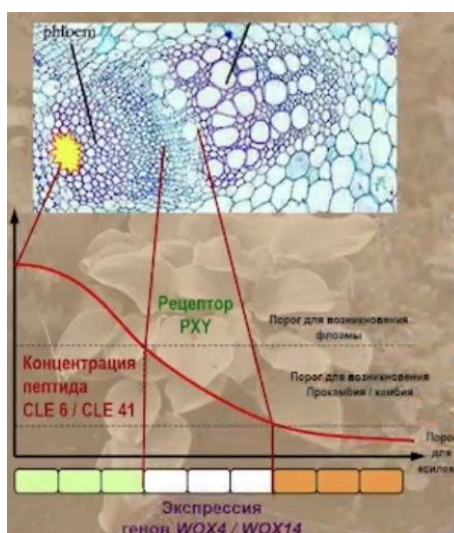


Рисунок 28.11. Регуляция работы камбия

Один из проектов, который оказался успешным – это изменение структуры клеточной стенки. Она была произведена на эвкалиптах: в 2015 году правительство Бразилии разрешило выращивание *трансгенных эвкалиптов*. К счастью для местной

флоры, эвкалипты в Бразилии не родные, поэтому *модифицированный эвкалипт не будет опыляться с локальными видами* (как это было в Китае, в случае тополя).

Наконец, можно сказать несколько слов о проекте изменения чувствительности к свету. Дело в том, что *при недостатке освещения растение начинает вытягиваться* (ствол становится тоньше, растение теряет плотность и прочность древесины). Поэтому *нужно заставить растение продуцировать полноценный ствол при плотных посадках*. Это делается за счёт того, что в растение *внедряются гены фоторецепторов*, и растению кажется, что освещение в полном порядке. Этот проект не удалось вывести в природу, потому что оказалось, что *чувствительность к свету нужна для подготовки к ночному похолоданию*. Когда трансгенные тополя высадили на делянке, оказалось, что *даже в сумерках им кажется, что продолжается день*, и они *не успевают подготовиться к заморозкам*. В США работают над осеверением культуры эвкалипта, *внедряя в растения гены устойчивости к похолоданию*.

Ускорение цветения

Из технических проектов, связанных с селекцией деревьев, можно сказать, что генные инженеры научились **заставлять цвести деревья в очень раннем возрасте**. В частности, *яблоня с 6 листьями*, благодаря трансгенной конструкции, уже может давать бутон (Рис. 28.12.). Конечно, такой сеянец вряд ли даст полноценное яблоко, но можно взять с него пыльцу и *производить скрещивание* или с исходным растением, или с какими-то перспективными сортами. Таким образом, селекцию можно вести чуть ли не ежегодно (а не раз в восемь лет). Подход связан с тем, что производится **встройка флоригена (ген FT) либо в геном вирусов** (сферический вирус яблони, поражающий дерево бессимптомно), **либо прямо в геном древесного растения**.

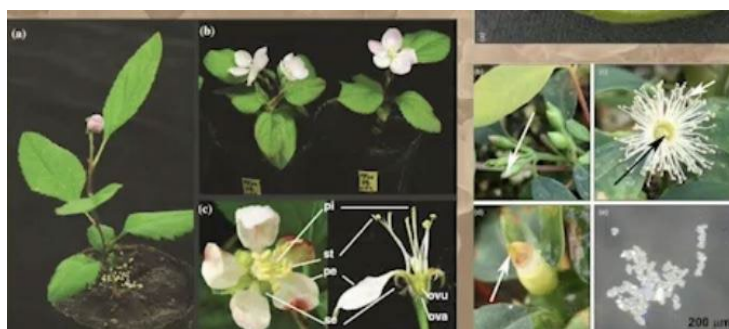


Рисунок 28.12. Ускорение цветения яблони

Аналогичный подход (только ген флоригена был поставлен под промотор белков теплового шока) применялся на *эвкалиптах*. При *повышении температуры*, молодые эвкалипты стали *цвести уже на первый год*. Это позволило вести скрещивание не раз в 4-5 лет, а ежегодно.

Plant Science в действии

Можно также рассказать о том, как возникает генно-инженерный проект, какие решения предлагаются, и как он реализуется. Все знают, что есть *обыкновенное мыло* (мылится не очень хорошо) и *современные детергенты* (мылятся интенсивно). Если посмотреть их состав, то помимо всего прочего обращает на себя внимание агент под названием **лаурилсульфат натрия** (или **додecilсульфат натрия** – Рис. 28.13.). Он обнаруживается *практически во всех моющих средствах* и во *многих средствах гигиены*. Лаурилсульфат натрия создан на основе **лавровой кислоты** (12 атомов углерода), в то время как в мыле содержатся более длинные жирные кислоты, например, **стеариновая кислота** (18 атомов углерода). В одном грамме мыла умещается больше молекул лавровой кислоты, чем молекул стеариновой кислоты (Рис. 28.14.). Это очень важно при образовании поверхностных плёнок, которые *обеспечивают пену и отмывающий эффект*. Второй компонент (жирный хвост) взаимодействует с каплями жира, и чем он короче, тем эффект хуже. Поэтому лавровая кислота оказывается оптимумом в соотношении цена-качество.



Рисунок 28.13. Додecilсульфат натрия



Рисунок 28.14. Формулы стеариновой и лавровой кислот

Как следует из названия, лавровая кислота была впервые добыта из *лавра*. Более того, она содержалась в семенах, богатых маслом. Лавр даёт *достаточно мало семян*, поэтому получение масла и выжимка из него лавровой кислоты обойдётся *достаточно дорого*. Поэтому необходим альтернативный источник – *гвинейская масличная пальма*, соцветия которой содержат *триглицериды лавровой кислоты*, которые используются в промышленности при *производстве детергентов*. Нужно сказать, что **пальмовое масло** – одно из самых дешёвых на планете, благодаря высокой урожайности. Его добавляют в *печенье, шоколад, картофель фри, торты, мороженое, мюсли, майонез, супы-полуфабрикаты, другие масла*, а также в *моющие средства и косметику* – до 50% товаров супермаркета.

Пальма – это *долгоживущее растение*, которое имеет ряд преимуществ, но также и ряд недостатков:

- **Двудомность** (нужны мужские растения)
- **Вегетативно не размножаются**
- **Медленный рост** (ствол – через 5 лет)
- **Ограниченная область выращивания**
- **При выращивании осушают болота, изменяется водный режим территорий и увеличивается эмиссия углекислого газа**

Зато урожайность пальмы может достигать до *30 тонн с гектара* (пшеница в средней полосе даёт около 25 центнеров с гектара). Области выращивания пальм проходят по *тропическим влажным зонам*. Большую часть производит *Индонезия и Малайзия*. Развитые страны во-многом зависят от них в поставках соответствующего продукта – пальмового масла. На территориях его производства происходят *нежелательные экологические изменения*. Тем не менее, производство пальмового масла неуклонно растёт. И если в 70-е годы оно имело локальное значение, то с 2000-х годов начинается *резкий спрос на пальмовое масло* (Рис. 28.15.).

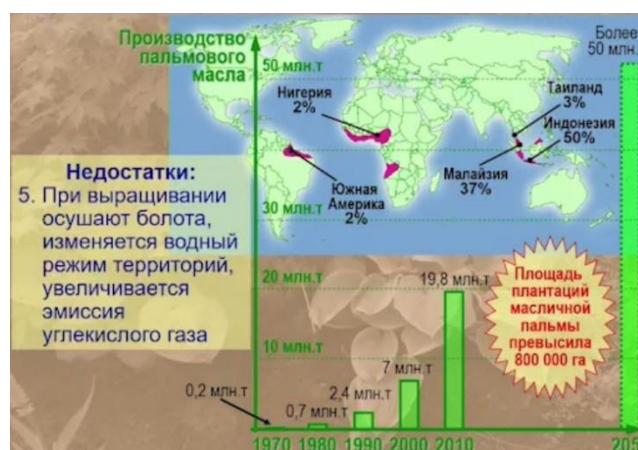


Рисунок 28.15. Объёмы производства пальмового масла

Европейцы и североамериканцы хотели бы большей *самостоятельности в деле производства детергентов*. И нужна *альтернативная масличная культура*, которая бы годилась для умеренной зоны – **рапс**. Есть единственная сложность: *рапс не содержит достаточного количества лавровой кислоты*. Поэтому потребовалась помощь генной инженерии. На первом этапе нашли «чемпиона» по содержанию лавровой кислоты – *umbellularia californica* (калифорнийское «чайное дерево»). Далее из неё необходимо *клонировать ген, отвечающий за удлинение жирных кислот*. Его встраивают в генно-инженерную конструкцию, трансформируют и получают **трансгенный рапс**. Соответственно, состав масла меняется: практически 60% составляет лавровая кислота. Однако, в середине 90-х оказалось, что этот результат довольно неустойчив. Дело в том, что *сильно работающие гены растение может выключать за счёт сайленсинга*: со временем, *содержание начало понижаться* и откатилось к исходному уровню. Если это *устойчивость к гербицидам или насекомым*, то *эти же факторы являются катализаторами работы генов*. Поэтому активность генов в популяции поддерживается. В целом, генная инженерия бывает эффективной в том случае, если человек может отслеживать растения, включившие активность генов.

Модификация растительных жиров

Модификация растительных жиров оказывается очень развитой темой, и одна и та же лаборатория часто работает над противоположными проблемами:

1. **Снижение доли ненасыщенных жирных кислот**
2. **Повышение доли ненасыщенных жирных кислот**
3. **Увеличение доли эруковой кислоты в рапсе**
4. **Производство детергентов и полимеров**
5. **Производство лаков и красок (олифа)**
6. **«Биодизель» - замена нефтепродуктов на возобновляемые ресурсы**

Дело в том, что в растительном масле при *долгом нагревании* появляется *прогорклый привкус*. Виной этому *ненасыщенные жирные кислоты*, которые *цепляют на себя кислород*. Поэтому снижением их доли можно получить масла, на которых можно долго жарить. Это важно для производства чипсов, попкорна, картофеля фри. Второй проект подразумевает *активизацию работы того же гена*, который в первом случае стремились выключить. Оказывается, ненасыщенные жирные кислоты очень полезны для здоровья человека (омега-3, омега-6, омега-9). И в этих аминокислотах, конечно же, заинтересованы производители *салатных масел, майонезов, заправок и соусов*.

В составе *рапса* присутствует **эруковая кислота**, которая делает его *несъедобным* (и такие сорта считаются техническими). Тем не менее, сама эруковая кислота – это *ценный реагент*, из которого получают *различные пластмассы*. Сейчас она

вырабатывается путём *синтеза из нефти*, но в плане также – *получение возобновляемой эруковой кислоты из рапса*.

Кроме того, производятся *лаки и краски на основе растительного масла* (в частности, *льняные краски на основе олифы*). В растительное масло добавляется специальный агент **сиккатив**, который вызывает *окисление масла*, и оно превращается в *тонкую прочную плёнку*. Лён – это не самый лучший вариант олифы, гораздо эффективнее – **масло тунгового дерева**. Оно настолько прочное, что, если пропитать кубик дерева лаком из тунгового масла, произойдёт *затвердение в высокопрочный материал*. Раньше в СССР *тунговое дерево использовали для пропитки фанеры*, из которой *строили самолёты*. Правда тунговое дерево даёт *очень мало масла*. Поэтому идентичный жирнокислотный состав хотелось бы воспроизвести в других объектах. Это можно сделать с помощью *модификации растительных жиров других растений*.

Ещё один *политический* проект – это получение **биодизеля**. Генные инженеры повышают показатели продуктов биодизеля и *модифицируют растительные жиры*, чтобы приспособить их к двигателям внутреннего сгорания.

Патентование достижений селекции

Одна из больших проблем – это **патентование достижений селекции и генной инженерии**. Первым предложением было *внедрение в растения «штрихкода»* в виде *последовательности оснований ДНК*, который мог бы *отражать информацию о селекционере, создавшем это растение*. Если имеется незаконное воспроизведение сорта, то можно проанализировать ДНК, и суд сможет разобраться в конфликте. В дальнейшем это первичное предложение сменилось новым проектом – **Seed Terminator Technology**. Эта технология заключается в том, что семена после обработки **тетрациклином** могут дать следующий урожай, в котором *зародыши будут нежизнеспособными*.

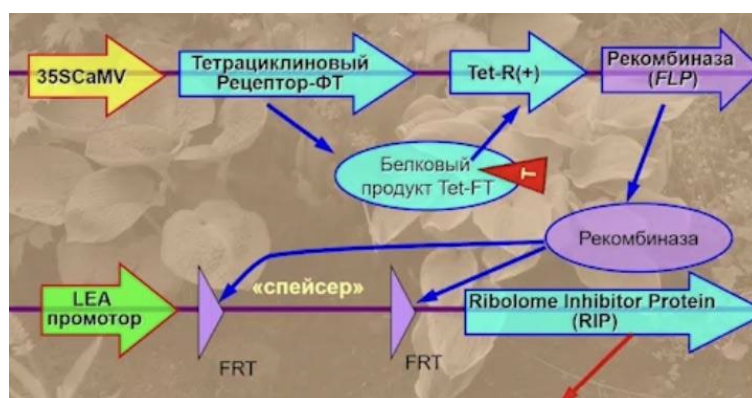
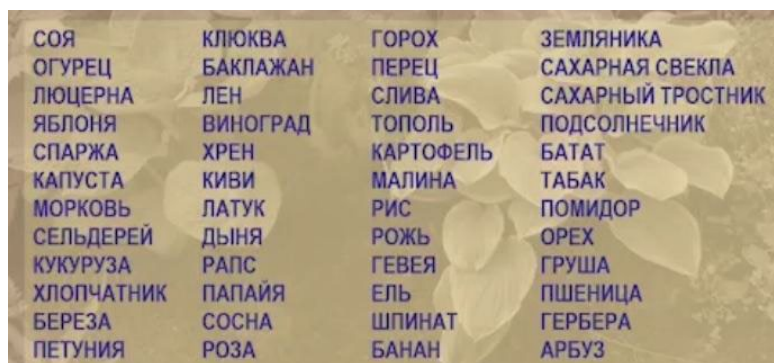


Рисунок 28.16. Seed Terminator Technology

Этот результат вызывает опасения, поскольку внедрение и патентование таких сортов приведёт к тому, что *семенной материал будет менее доступен людям из развивающихся стран*. На самом деле, эта *технология опробирована пока в основном в лабораториях* и не шагнула на поля. Есть также опасения, что будут генетически модифицированы растения, которые непосредственно употребляются в пищу: *овощи и пшеница*. Особенно против ГМО возражают *религиозные организации*. Именно поэтому многие компании объявили *мораторий на выпуск съедобных ГМО-растений*. Но это не значит, что разработки не ведутся. Кроме того, ведётся и обратная пропаганда, нацеленная на *формирование положительного образа ГМО у подрастающего поколения*.

Нужно сказать, что *список растений, выращиваемых с применением технологий ГМО уже достаточно внушительный* (Рис. 28.17.). Он постоянно пополняется с учётом развития данного исследовательского направления. В крупных компаниях ежегодно анализируют от 3 до 5 тысяч новых модифицированных образцов.



СОЯ	КЛЮКВА	ГОРОХ	ЗЕМЛЯНИКА
ОГУРЕЦ	БАКЛАЖАН	ПЕРЕЦ	САХАРНАЯ СВЕКЛА
ЛЮЦЕРНА	ЛЕН	СЛИВА	САХАРНЫЙ ТРОСТНИК
ЯБЛОНЯ	ВИНОГРАД	ТОПОЛЬ	ПОДСОЛНЕЧНИК
СПАРЖА	ХРЕН	КАРТОФЕЛЬ	БАТАТ
КАПУСТА	КИВИ	МАЛИНА	ТАБАК
МОРКОВЬ	ЛАТУК	РИС	ПОМИДОР
СЕЛЬДЕРЕЙ	ДЫНЯ	РОЖЬ	ОРЕХ
КУКУРУЗА	РАПС	ГЕВЕЯ	ГРУША
ХЛОПЧАТНИК	ПАПАЙЯ	ЕЛЬ	ПШЕНИЦА
БЕРЕЗА	СОСНА	ШПИНАТ	ГЕРБЕРА
ПЕТУНИЯ	РОЗА	БАНАН	АРБУЗ

Рисунок 28.17. Список ГМО-растений

На этом мы заканчиваем данный курс. Спасибо.



БИОЛОГИЧЕСКИЙ
ФАКУЛЬТЕТ
МГУ ИМЕНИ
М.В. ЛОМОНОСОВА

teach-in
ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

