

# Цикл азота в биосфере

# Промышленное получение аммиака

Фриц Габер, Карл Бош – Нобелевская премия 1918 и 1931 за создание технологии промышленного получения аммиака

**+500°C, 300-350 атм.**

Источник	Примерный диапазон, млн т N/год
Биологическая фиксация	
Суша	44–200
Мировой океан	1–120
Сжигание топлива	15–40
Пожары	10–200
Грозы	8–30
Промышленное производство аммиака	100
в том числе	
удобрения	84
прочие	16

# Цикл азота в биосфере

(Нельсон, Кокс т.2, стр.6, 506-509)

$N_2$ ,  
80 % объема  
воздуха

Диазотрофы  
(азотфиксирующие  
бактерии)

НИТРОГЕНАЗА

Аммоний  
 $NH_4^+$

Денитрифицирующие  
бактерии, археи  
и грибы

(минерализация N)

Нитраты  
 $NO_3^-$

Анаммокс-  
бактерии  
(*anaerobic ammonia oxidation*)

Нитрифицирующие  
бактерии

Нитрифицирующие  
бактерии и археи

Нитриты  
 $NO_2^-$

Растения

Аминокислоты  
и др. органич.  
азот

Растения

Животные



**Биологическая фиксация  
молекулярного азота  
воздуха**

# Азотфиксирующие организмы

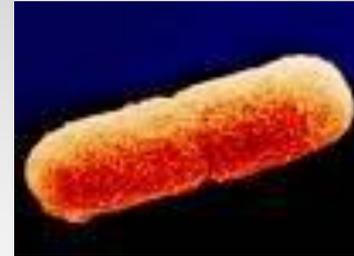
## НИТРОГЕНАЗА

БАКТЕРИИ - диазотрофы:

- - свободноживущие (пр. *Azotobacter*, *Clostridium*, все фотосинтезирующие, ряд АРХЕЙ...)
- - в симбиозе или ассоциации с растениями (пр. *Rhizobium*, *Azospirillum*, *Anabaena*, *Frankia* ...)
- - в кишечнике животных

(р. *Klebsiella*...)

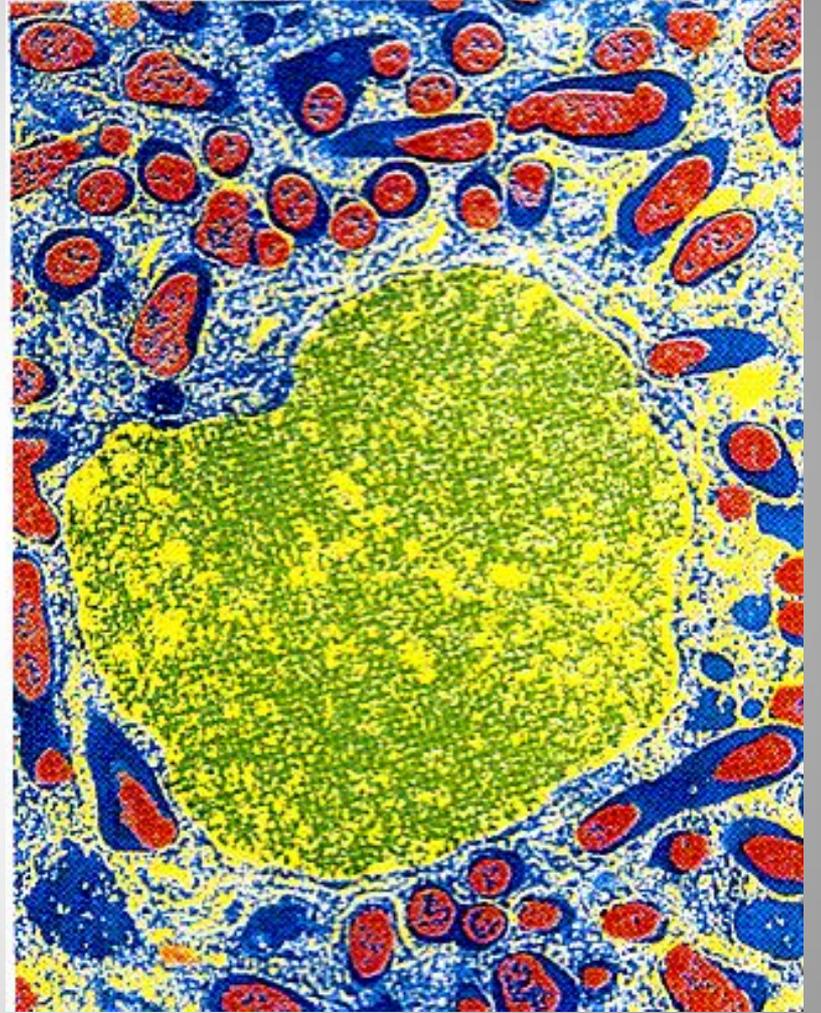
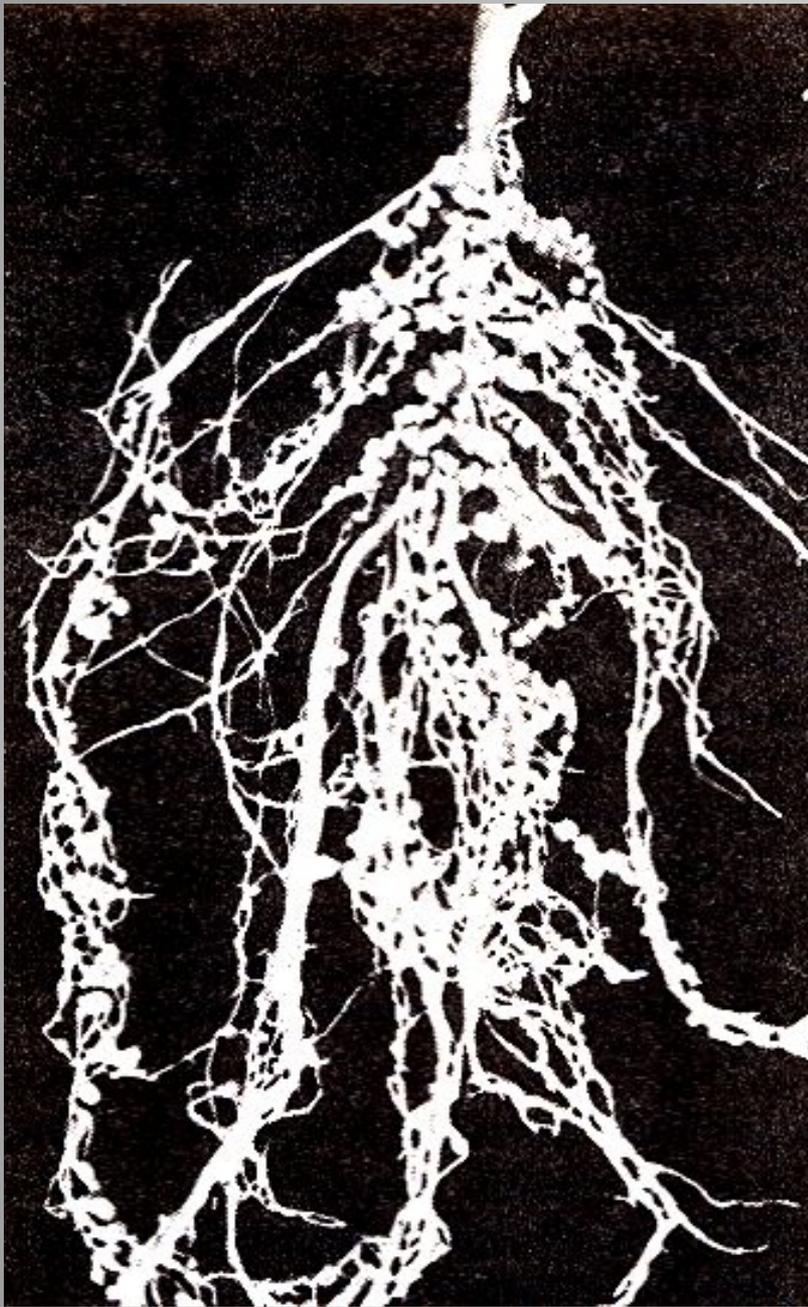
60% N в теле термита – продукт азотфиксации бактерий пищеварительного тракта



•Azotobacter

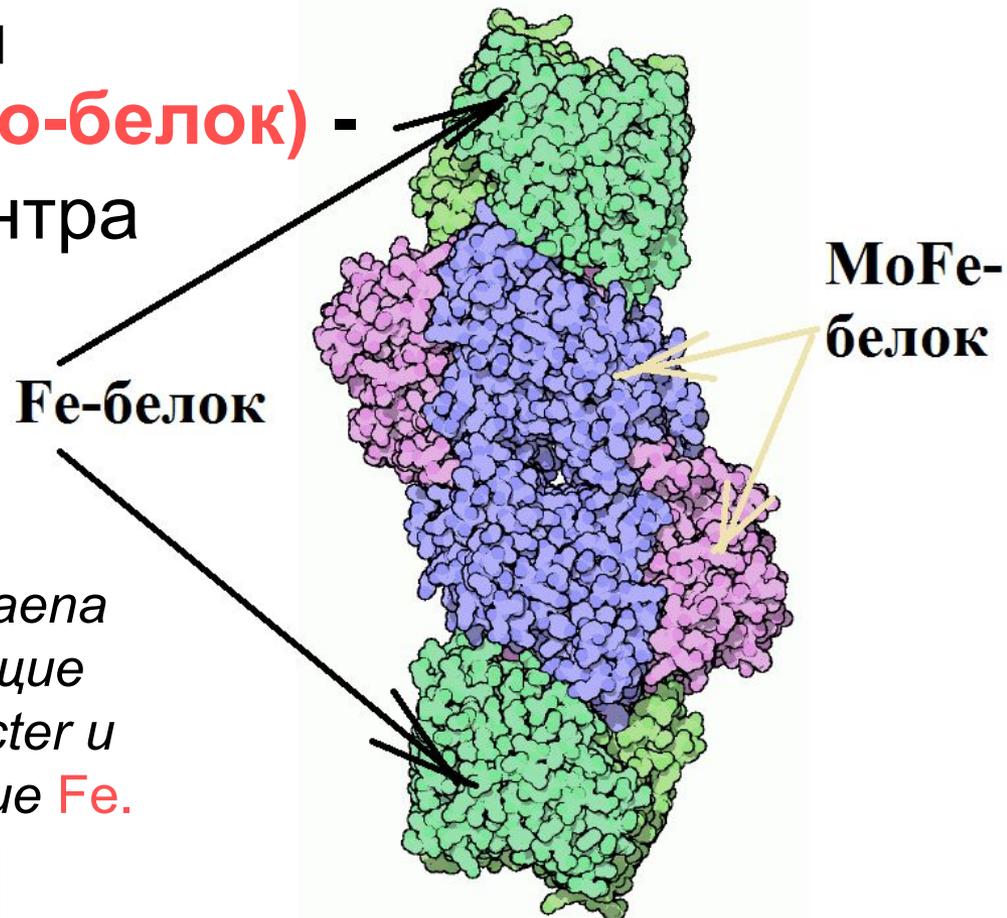
Rhizobium на люпине





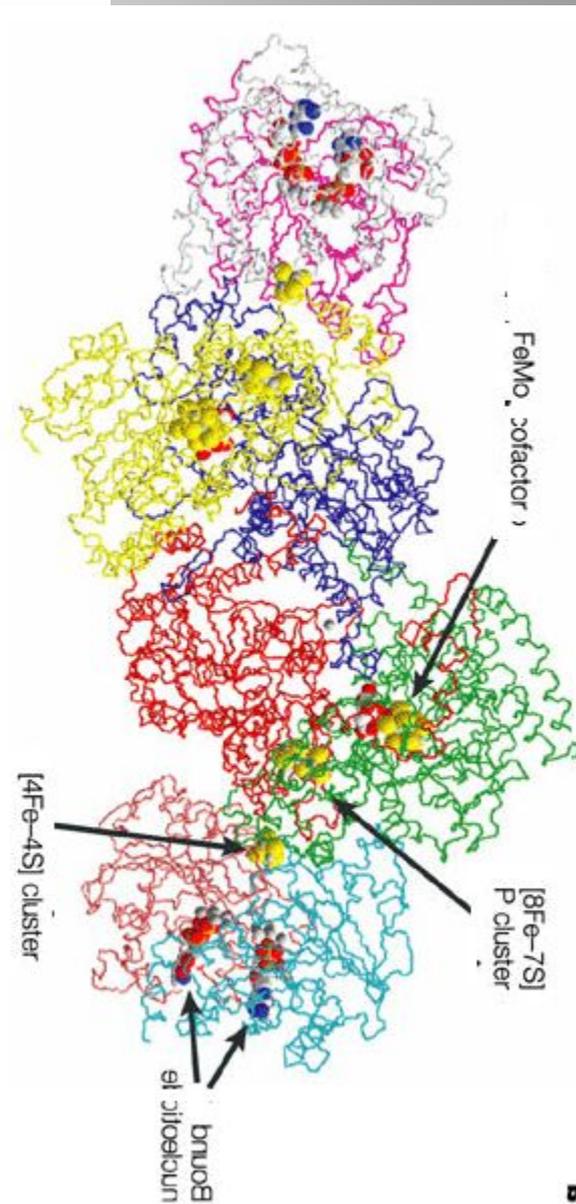
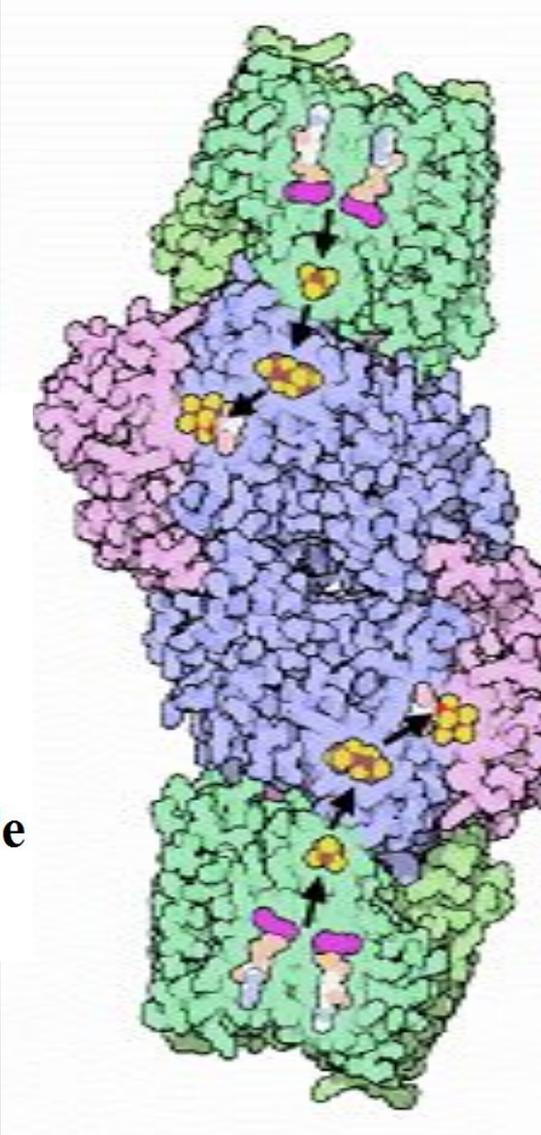
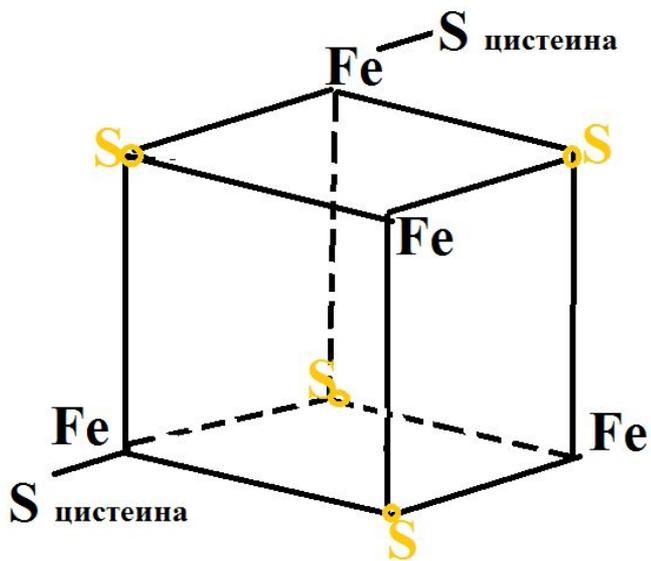
# Нитрогеназный комплекс

- Азоферредоксин (дегидрогеназа (или **редуктаза**) динитрогеназы, она же **Fe-белок**) - димер
- Молибдоферредоксин (**динитрогеназа, FeMo-белок**) - тетрамер, имеет 2 центра связывания Fe-белка



У *Clostridium*, *Azotobacter* и *Anabaena* бывают нитрогеназы, содержащие **ванадий**, у *Azotobacter*, *Rhodobacter* и *Rhodopseudomonas* – содержащие **Fe**.

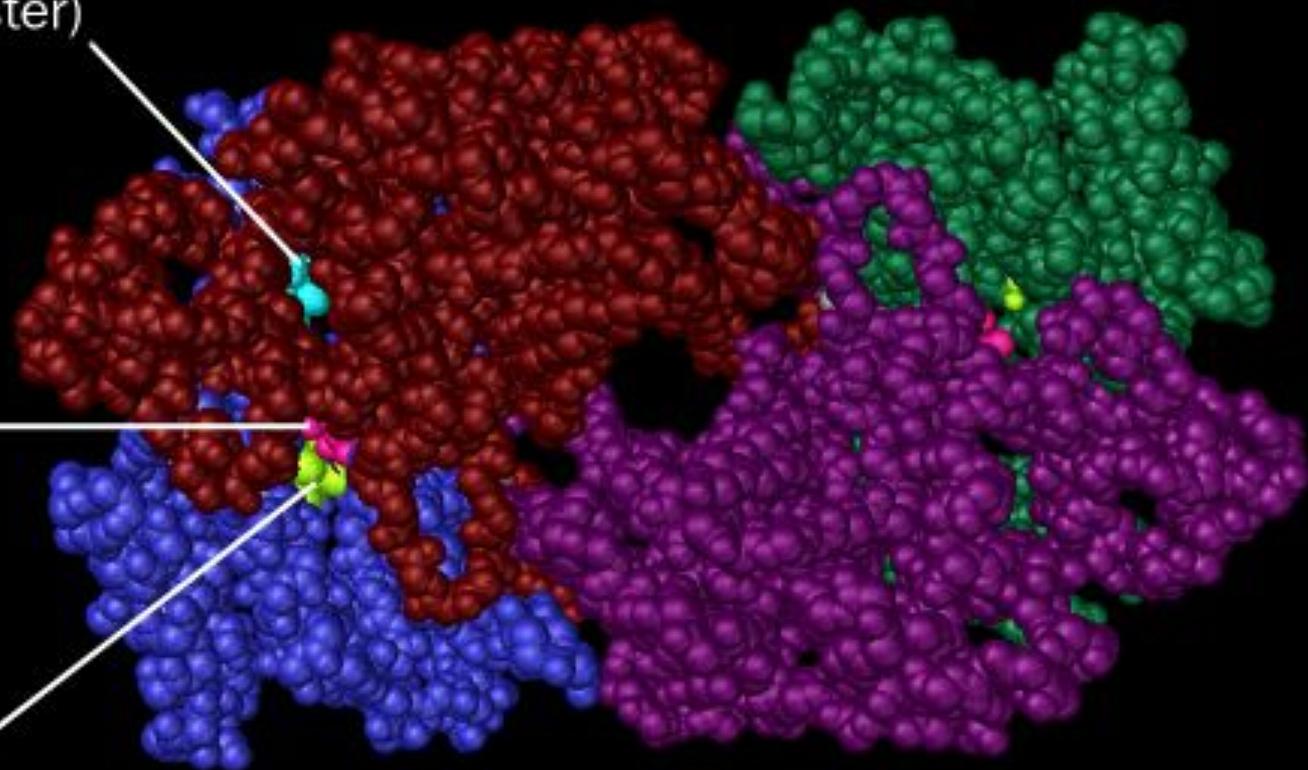
# Кластеры нитрогеназы



CLF substrate  
(iron–sulfur  
cluster)

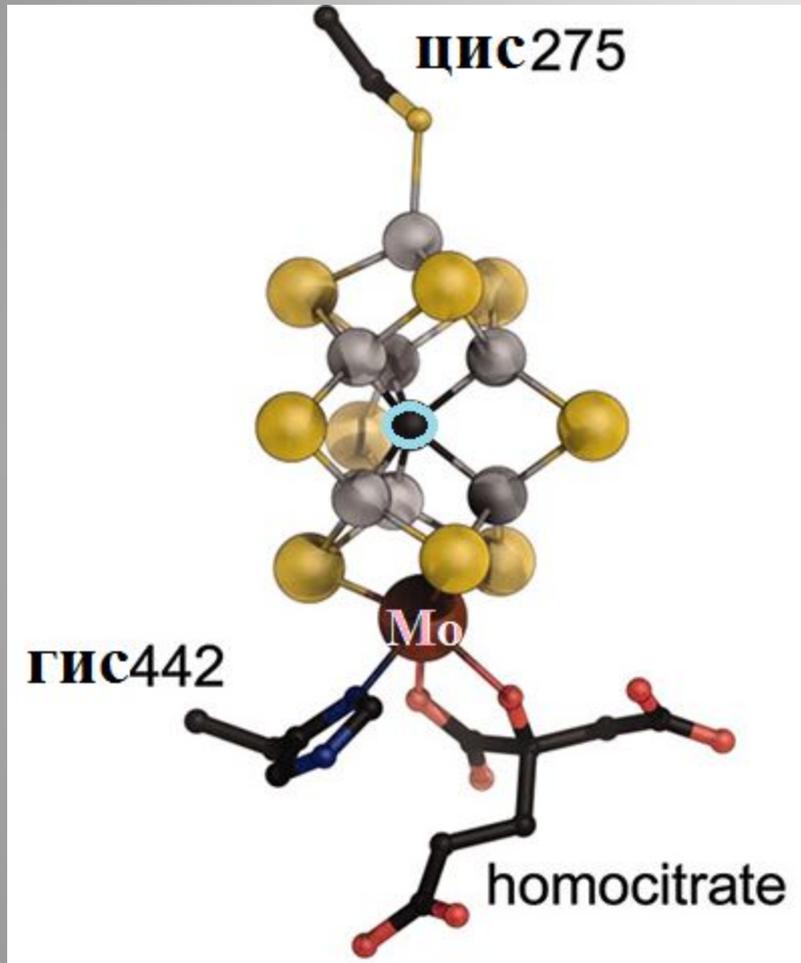
HCA substrate  
(homocitrate  
complexed to Mo)

CFM substrate  
(iron–molybdenum  
sulfur cluster)



## Nitrogenase Mo/Fe

# FeMo-кофактор



- Серый цвет – атомы Fe (7), желтые – S (9), черные – C, подписан Mo (1), обведен голубым – недавно выявленный C.

# Работа нитрогеназы

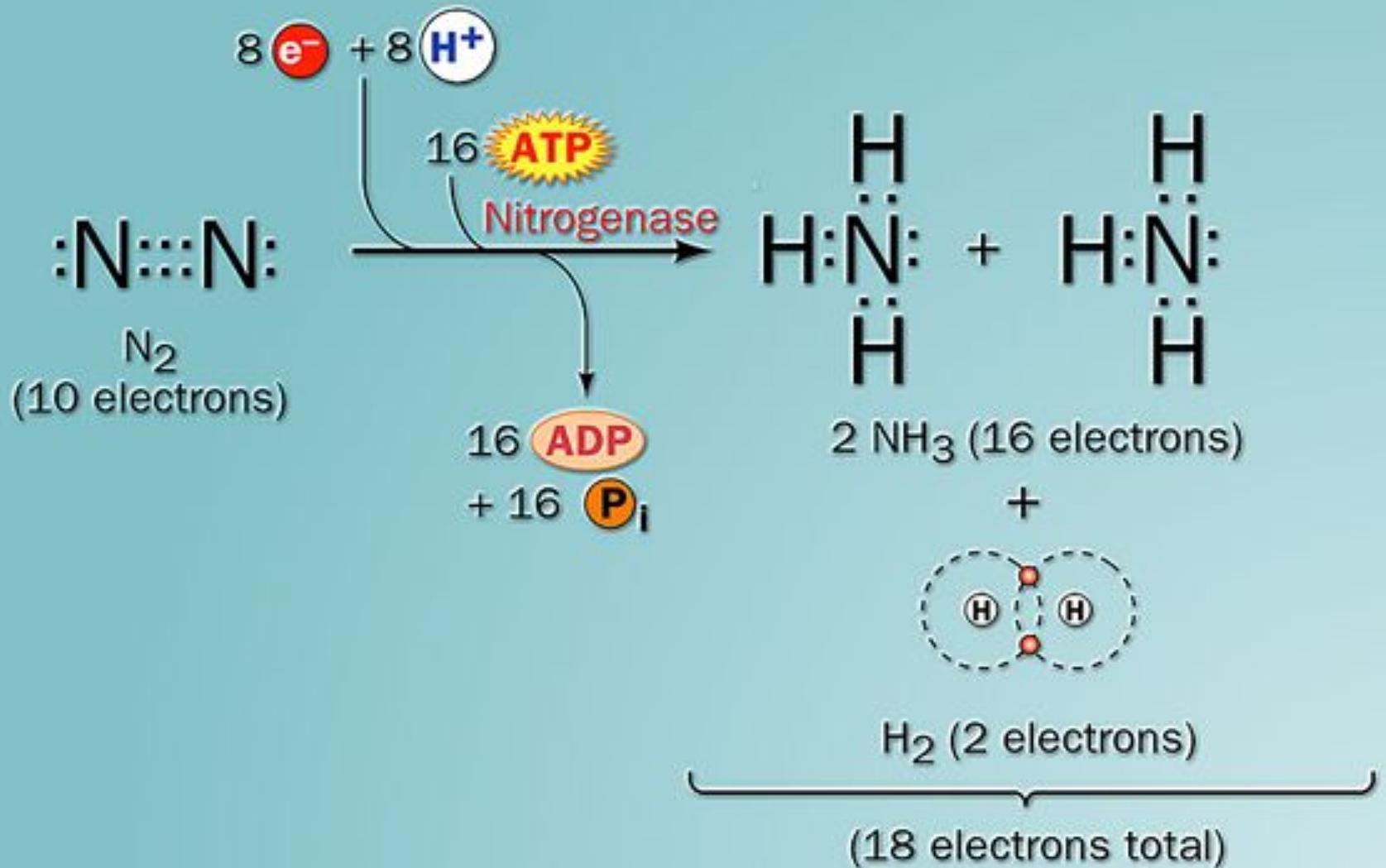


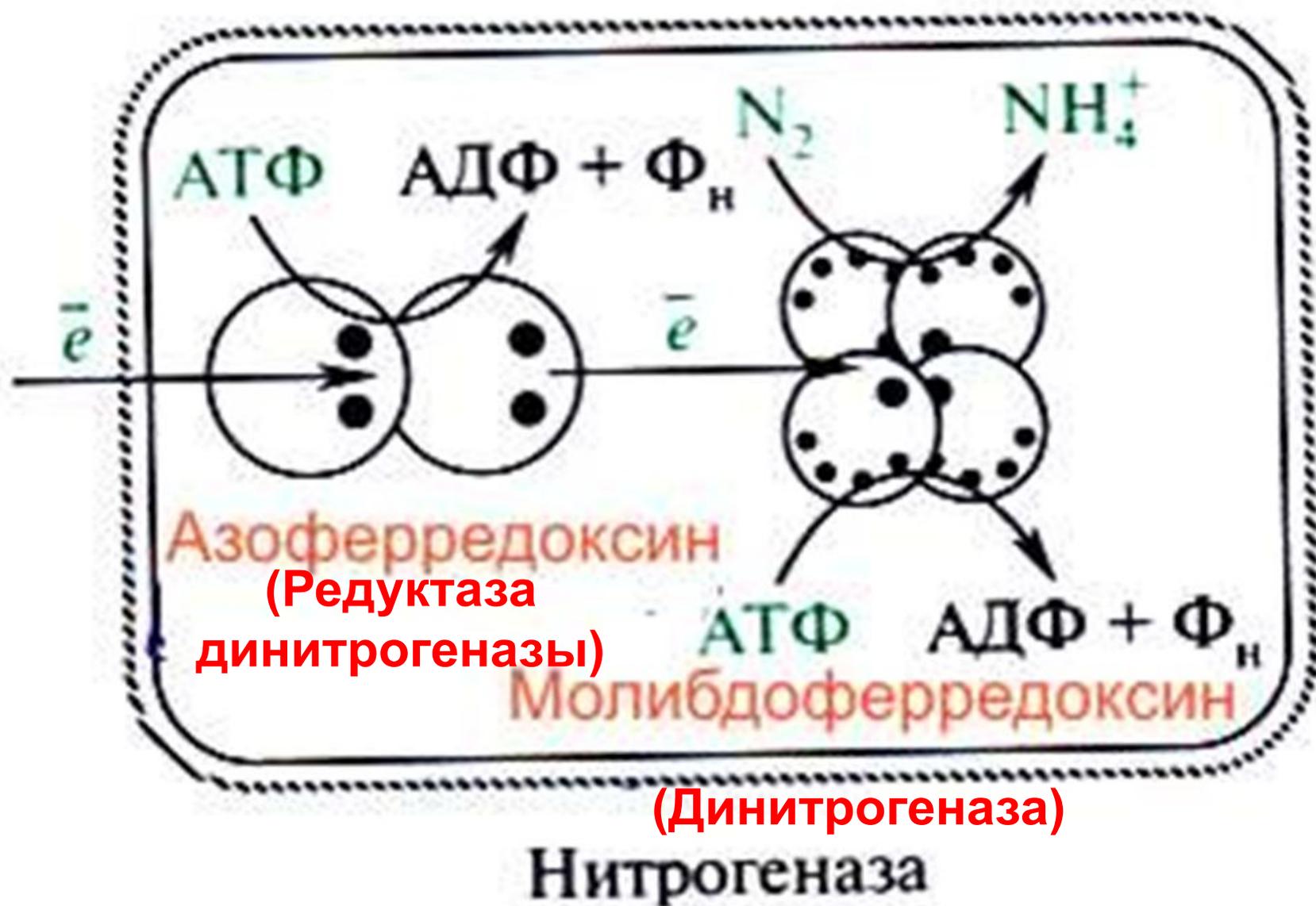
У Rhizobium для восстановления  
 $1N_2$  может идти от 12 до 35 АТФ



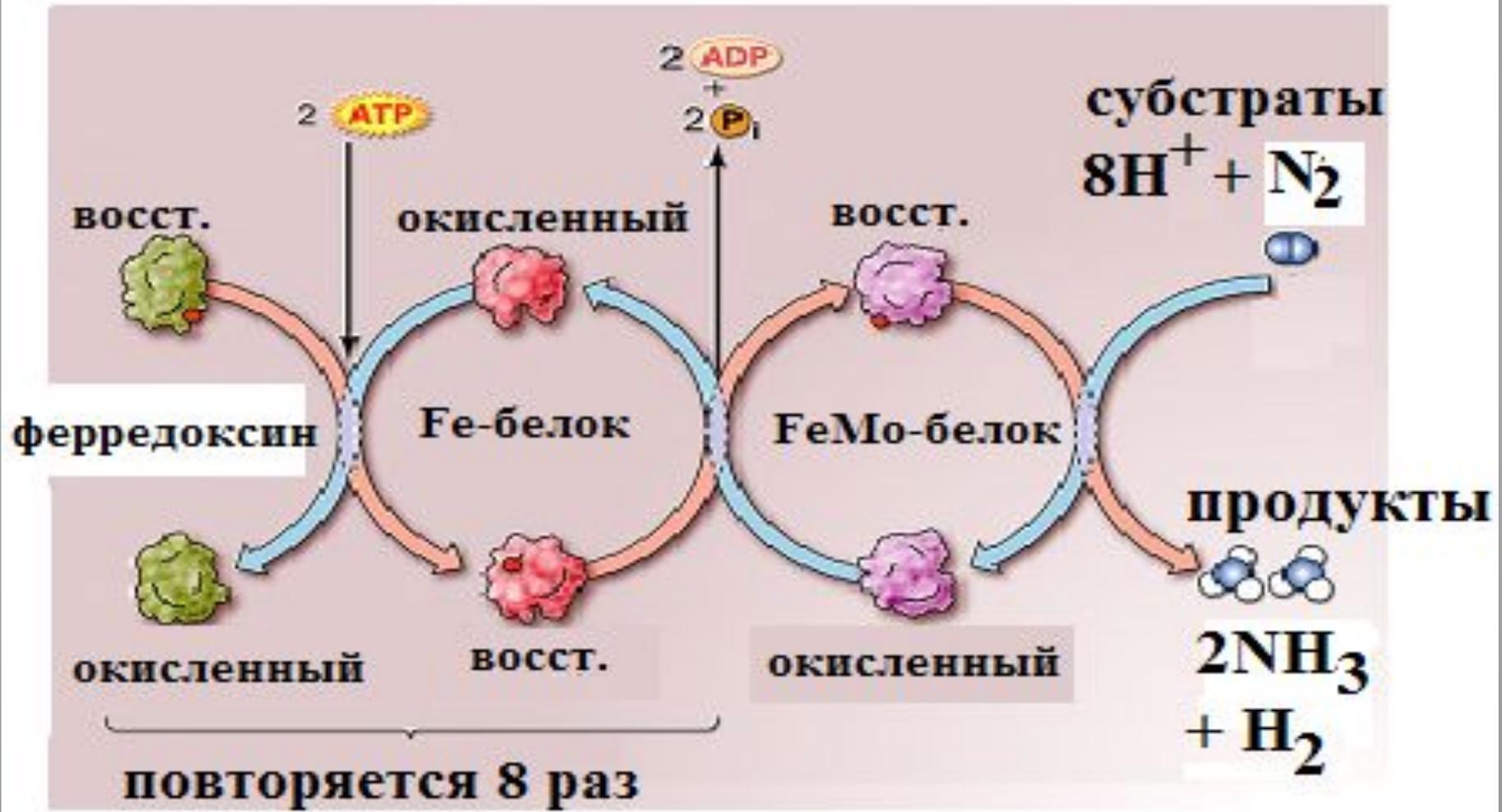
**Побочная реакция при азотфиксации –  
восстановление  $H^+$  до  $H_2$ .**

**В результате только 40-60% всего потока  $e^-$  через  
нитрогеназу передается на  $N_2$ .**

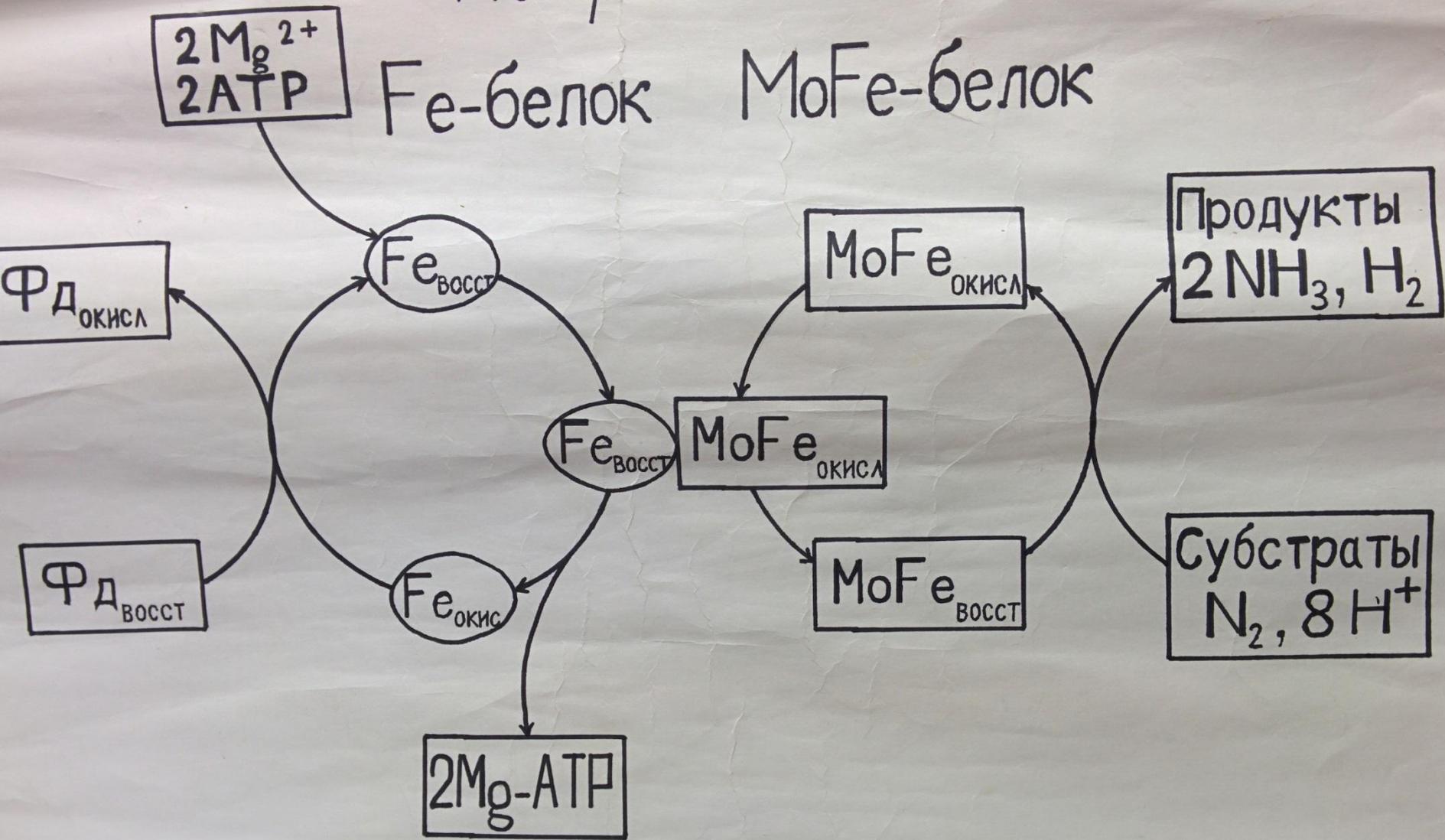




# Работа нитрогеназы

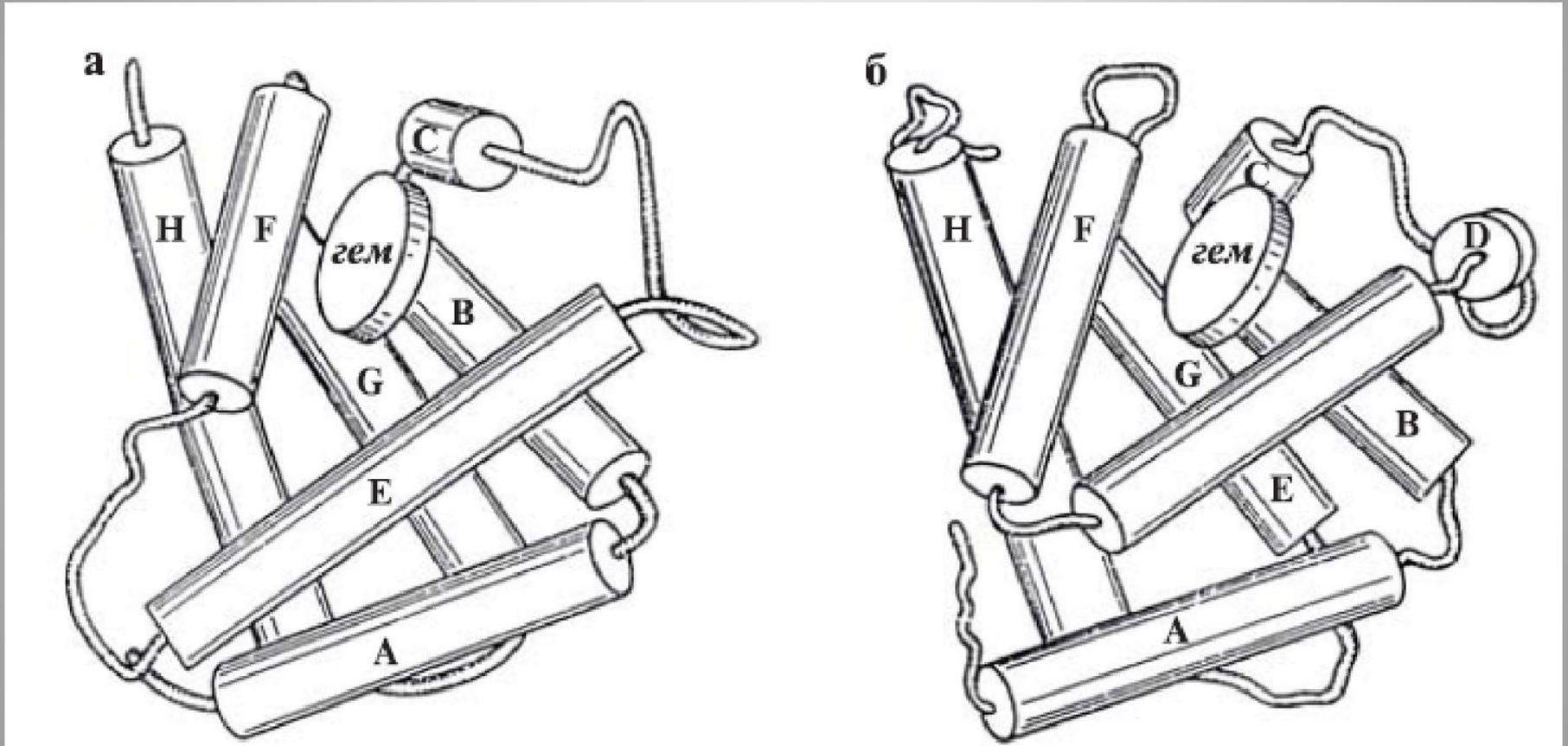


# Нитрогеназа



Процессы, катализируемые нитрогеназой

# Легоглобины – защита от $O_2$

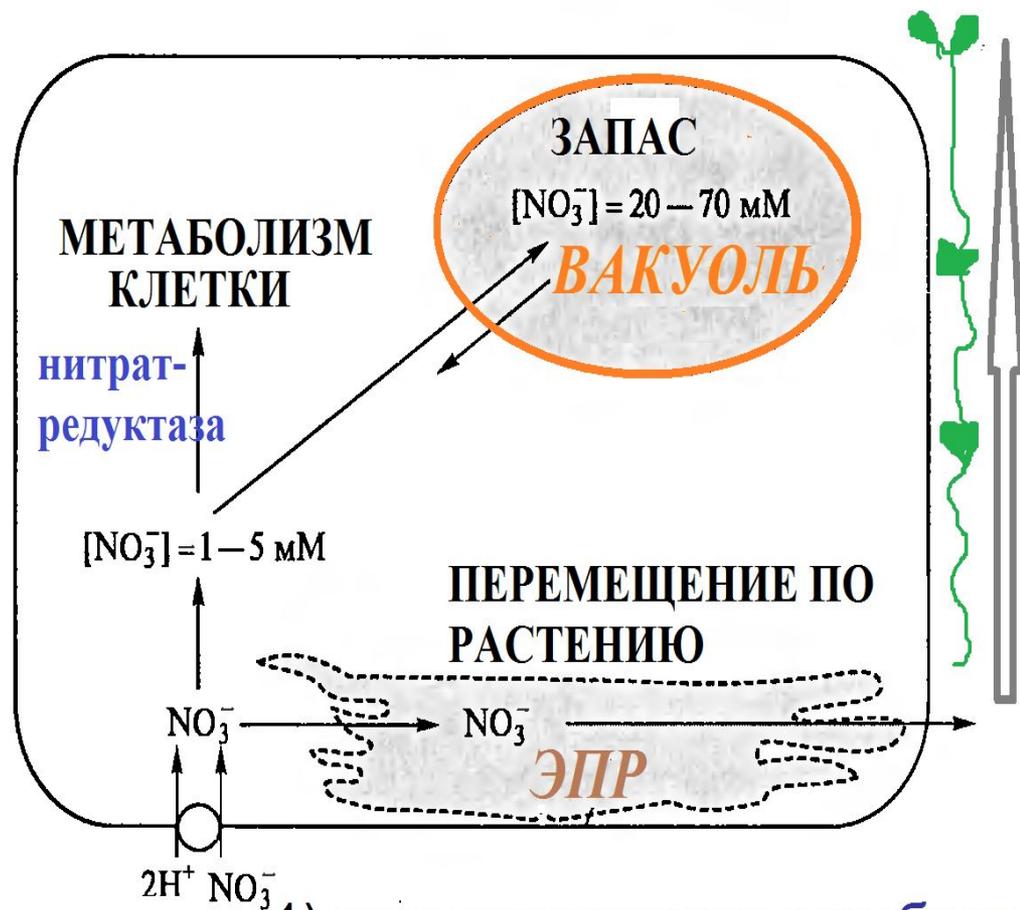


Из люпина

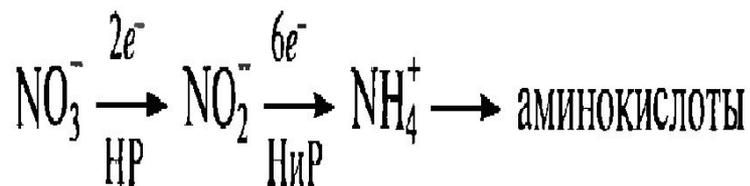
Миоглобин кашалота



# Поглощение и переработка нитрата растением



- 2) распределение нитратов в клетке, их запасание в вакуоли
- 3) использование нитрата в метаболизме растения



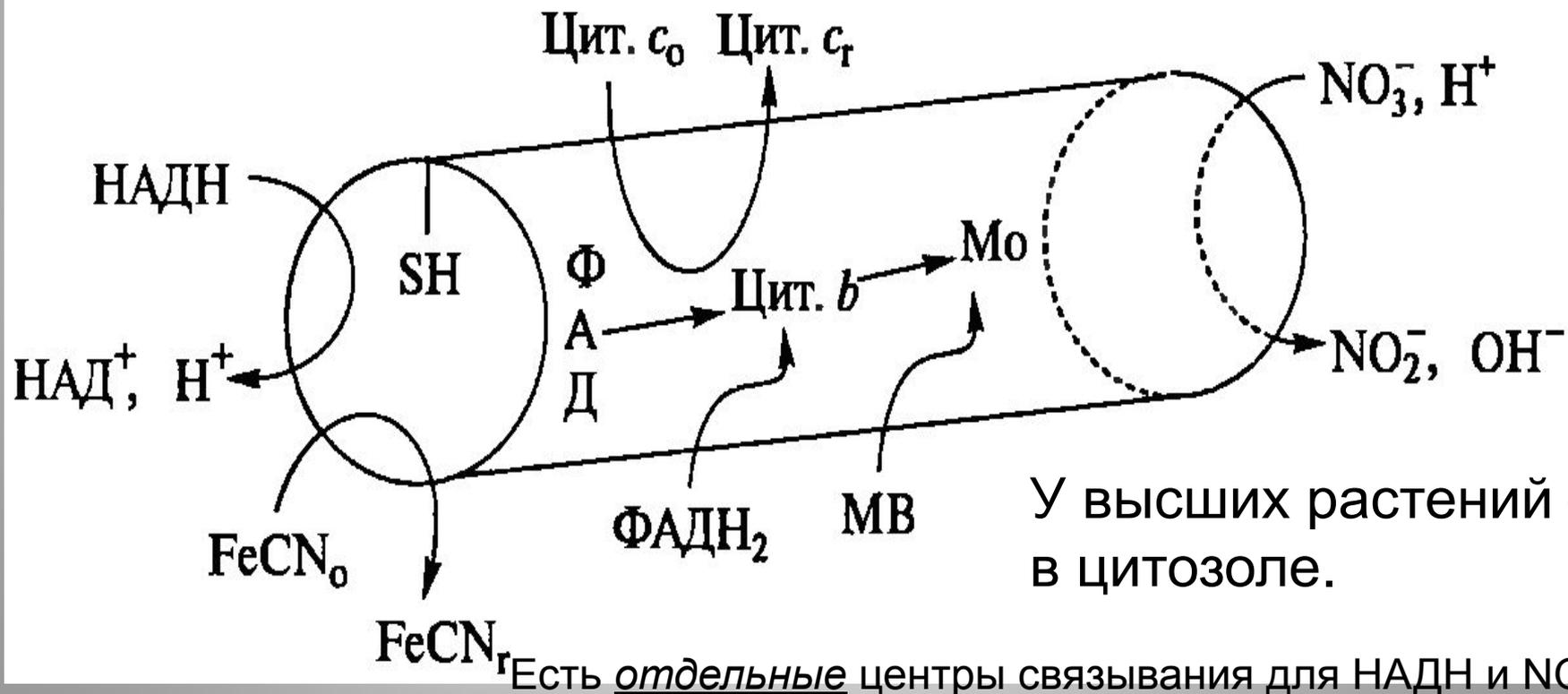
1) транспорт через мембрану:

- если меньше 0,5 мМ - система высокого сродства
- если больше 0,5 мМ - низкого сродства

Нитратредуктаза КФ 1.6.6.1 –  
металлофлавопротеин, гомоди- или тетрамер



1 субъединица (на рис.) ~1000 а-к-т  
+ ФАД + гем (цитохром b<sub>5</sub>) + молибдоптерин

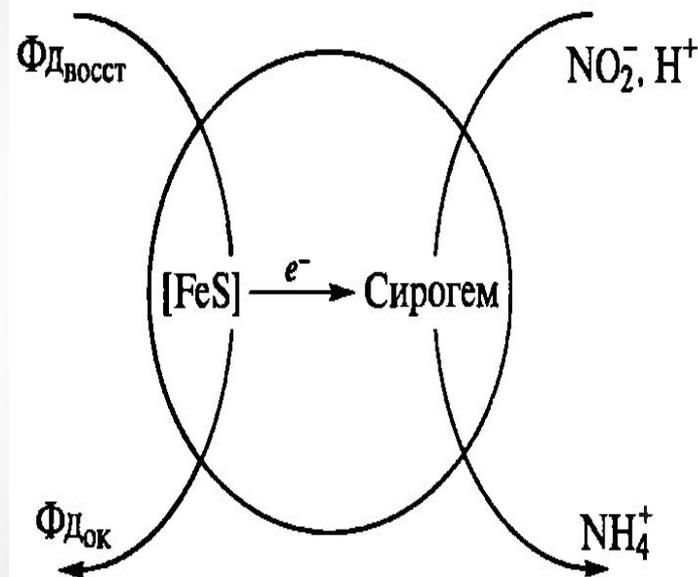
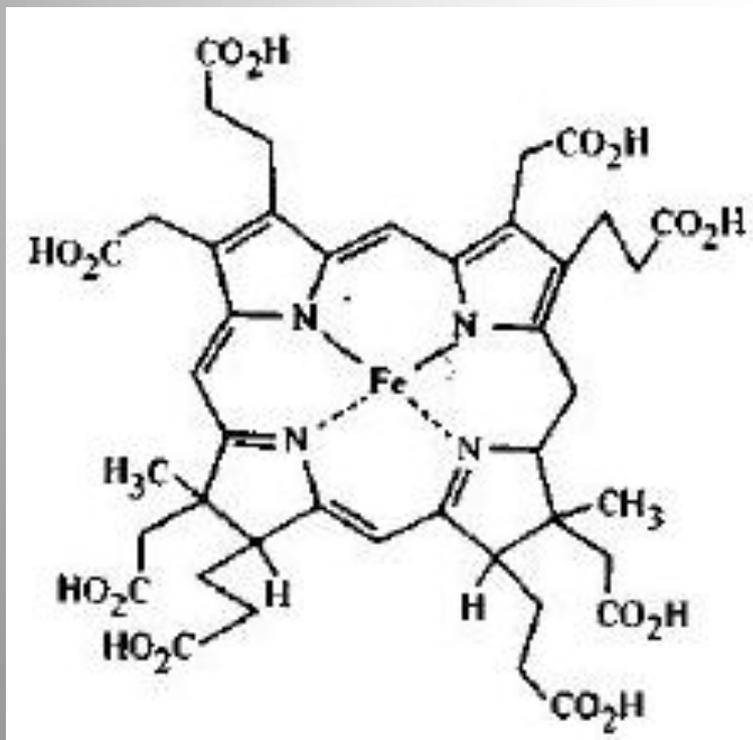


Есть отдельные центры связывания для НАДН и NO<sub>3</sub><sup>-</sup>

# Нитритредуктаза КФ 1.7.7.1



- Мономер из 2х доменов.  
Кофакторы – 2 FeS-центра и сирогем



$\Phi_{\text{Д}}$  – белок ферредоксин в окисленном или восстановленном состоянии

## нитраты и нитриты

Рекомендации ВОЗ - в сутки не более 3,7 мг нитратов на 1 кг массы тела, нитритов – 0,2 мг на кг (именно по аниону),

250 мг нитратов, безопасных для условного едока массой в 70 кг = 350 мг  $\text{NaNO}_3$

Нормы в Германии 50-100 мг в сутки,  
в большинстве стран СНГ – 300-320 мг  
в США – 400-500 мг.

# Типы токсического воздействия на организм человека

**ТОКСИЧНОСТЬ** **Взрослые: Острое отравление 1–4 г,  
смерть 8 -14 г**

- Первичная - самого нитрат-иона;
- Вторичная - нитрит-иона,
- Третичная – действие нитрозаминов, образовавшихся из нитритов.
- Кроме того, при метаболизме нитратов в организме возникает  $NO$ , обладающий сигнальным действием.

## Влияние нитратов на организм человека.

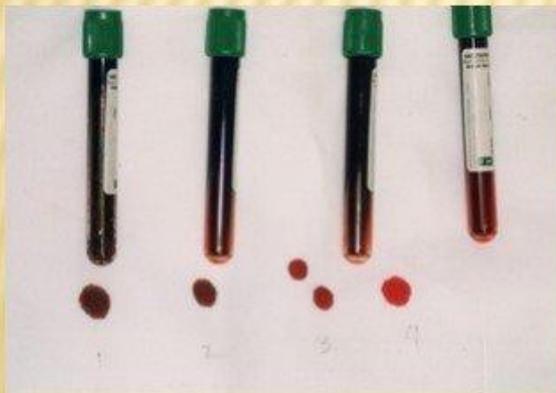
1. Способствуют развитию патогенной (вредной) кишечной микрофлоры.
2. Снижают содержание витаминов в пище.
3. У беременных женщин возникают выкидыши.
4. При длительном поступлении в организм человека уменьшается количество йода, что приводит к увеличению щитовидной железы.

# БИОЛОГИЧЕСКОЕ ДЕЙСТВИЕ НИТРАТОВ И НИТРИТОВ НА ЧЕЛОВЕЧЕСКИЙ ОРГАНИЗМ

**! При определенных условиях нитраты могут окисляться до нитритов, которые обуславливают серьезное нарушение здоровья не только детей, но и взрослых !**

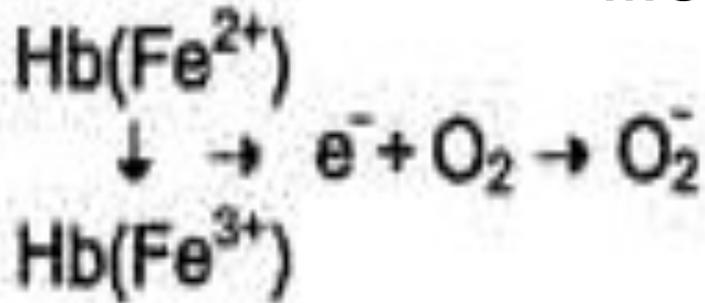
*Токсическое действие нитритов в человеческом организме проявляется в форме метгемоглобинемии.*

Нитрозил-ионы окисляют двухвалентное железо  $Fe^{2+}$  гемоглобина в трехвалентное  $Fe^{3+}$ . В результате такого окисления гемоглобин, имеющий красную окраску, превращается в NO-метгемоглобин, который уже имеет темно-коричневую окраску.

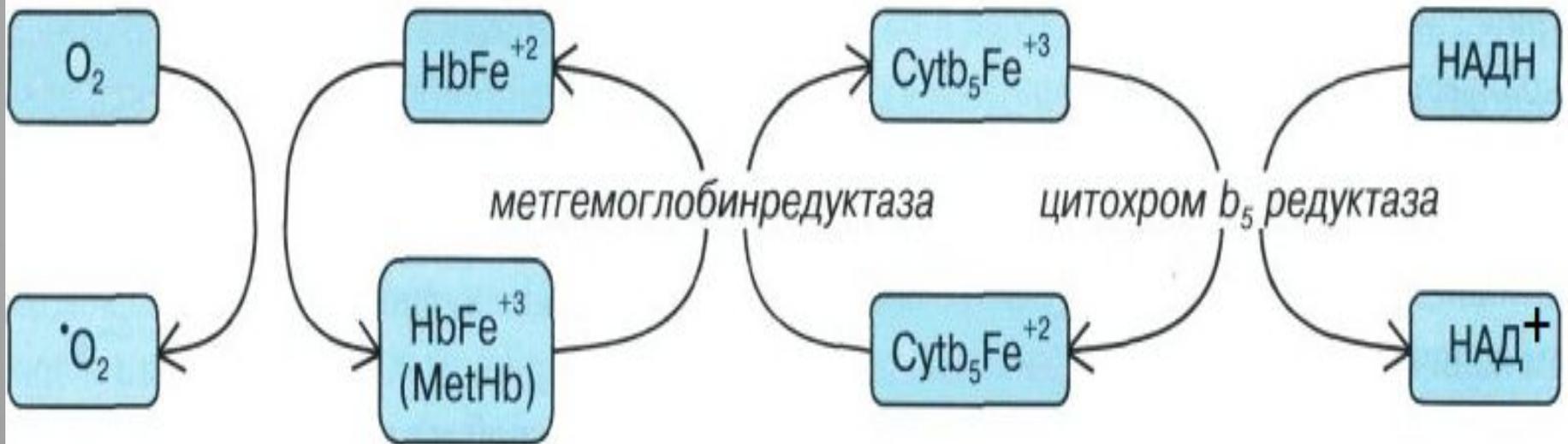


*Первые признаки - головокружение, одышка - наблюдаются при содержании в крови 6...7% метгемоглобина. Легкая форма заболевания проявляется при содержании в крови 10...20% метгемоглобина, средняя - при содержании 20...40%, а тяжелая - при содержании более 40% метгемоглобина. При тяжелой форме возможен летальный исход, так как метгемоглобин не способен переносить кислород.*

# Нитриты усиливают образование метгемоглобина



Норма в крови – 2% метгемоглобина, 15% - вялость, сонливость, более 50% - смерть.



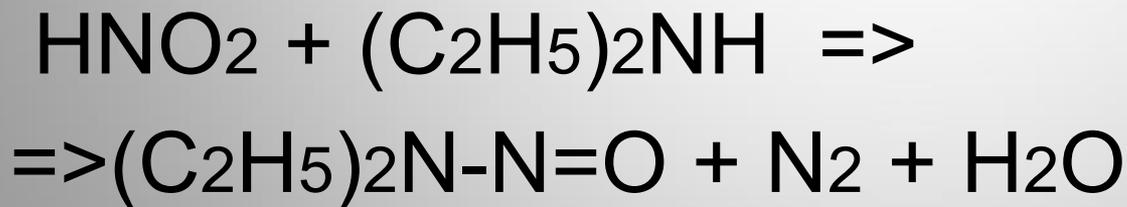
Образование и удаление метгемоглобина.

Метгемоглобинредуктаза функционирует с 3х-  
месячного возраста

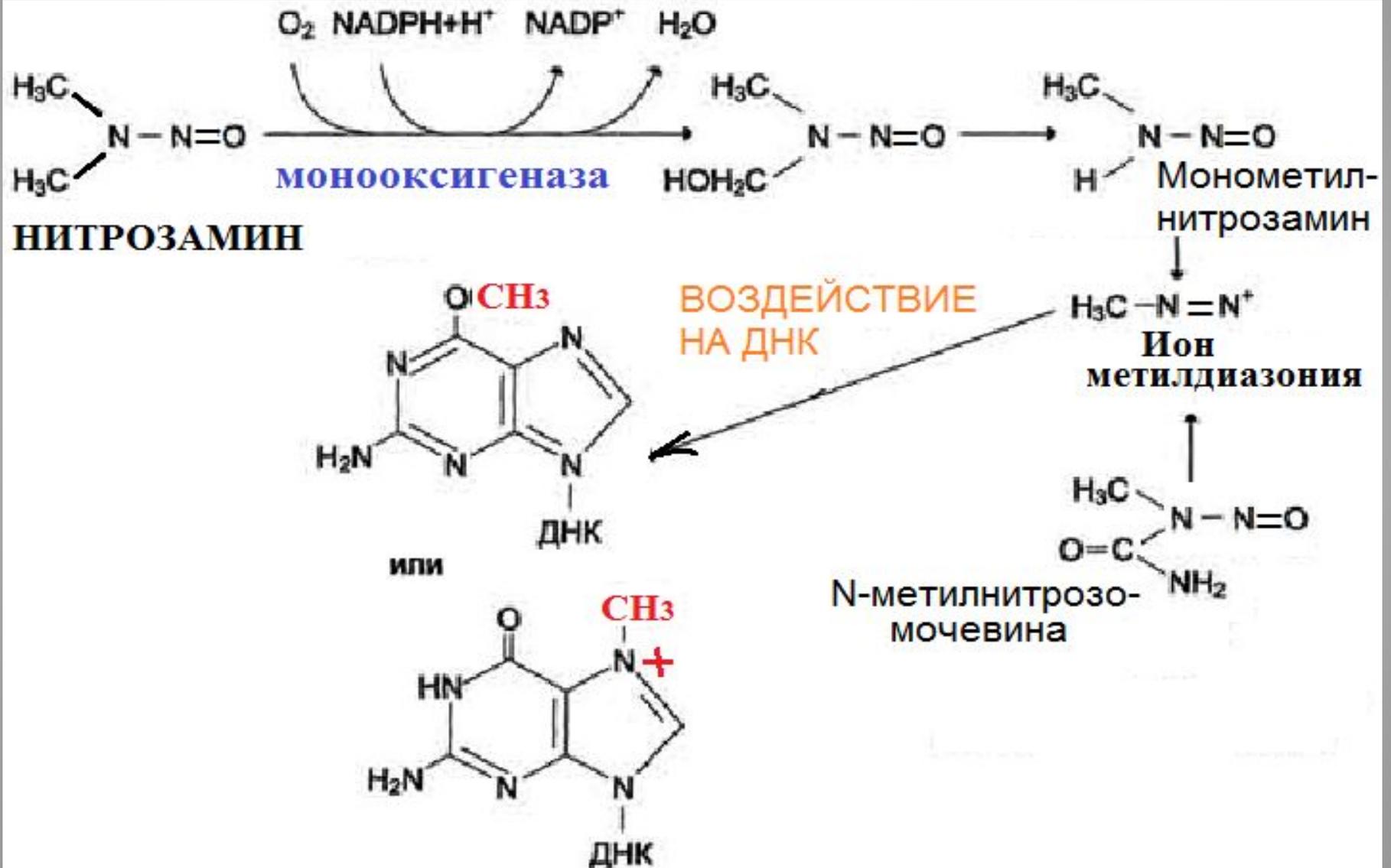
# Нитрозамины и их образование

- Нитрозамины – это соединения с группировкой  $\text{=N-N=O}$

Например, нитрит-ион в водной среде даст азотистую кислоту. Она при взаимодействии с аминами может дать нитрозамин.



# Нитрозамины нарушают ДНК



## Уровень накопления нитратов в овощах

**Содержание  
нитратов**

**Виды овощных культур**

**Низкое**

10-150

мг/кг

Горох, томаты, сладкий стручковый перец, чеснок, картофель, репчатый лук, поздняя морковь

**Среднее**

150-700

мг/кг

Огурцы, поздняя белокочанная капуста, зеленый лук в открытом грунте, тыква, кабачки, патиссоны, лук-порей, щавель, ранняя морковь, корнеплоды петрушки, лук-батун, цветная капуста (осенью)

**Высокое**

700-1500

мг/кг

Ранняя цветная и белокочанная капуста, столовая свекла, капуста брокколи, корневой сельдерей, брюква, кольраби, ревень, репа, хрен, редис и редька в открытом грунте, зеленый лук в защищенном грунте.

**Макси-**

**мальное**

1500-4000

мг/кг

Салат, пекинская капуста, мангольд (листовая свекла), шпинат, укроп, редис в защищенном грунте, листья столовой свеклы и петрушки, листовой сельдерей.

# Проблема нитратов в пище



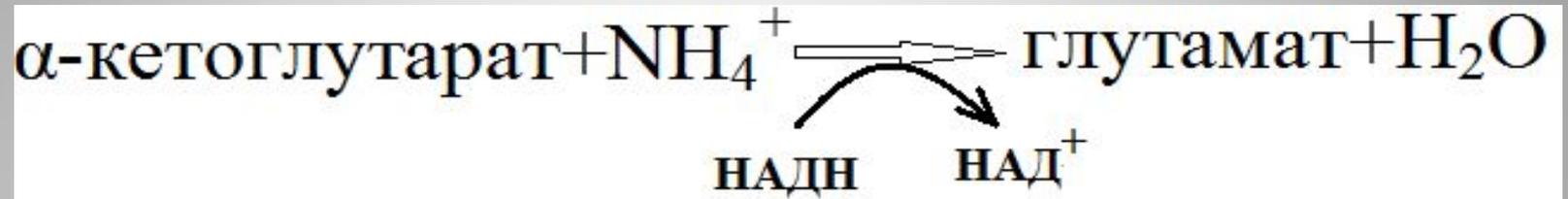
Управление  
Роспотребнадзора по  
Нижегородской области, 2018:  
превышение по нитратам из  
2000 взятых проб – в 12 .  
Снято с реализации  
несколько партий  
плодоовощной продукции  
объемом свыше 3 тонн.

Следует приобретать плодоовощную продукцию только в специально оборудованных и отведенных для этих целей органами местного самоуправления местах уличной торговли (при этом на вывеске должно быть указано наименование предприятия, его юридический адрес, ФИО индивидуального предпринимателя, продавец должен находиться в чистой санитарной одежде и иметь при себе бейджик с указанием ФИО и личную медицинскую книжку), а также на организованных рынках, ярмарках и в стационарной торговой сети.

# Биосинтез аминокислот

# Пути синтеза белковых аминокислот

- 1) прямое восстановительное аминирование



- 1а) – образование амидов

- 2) переаминирование



- 3) ферментативные превращения

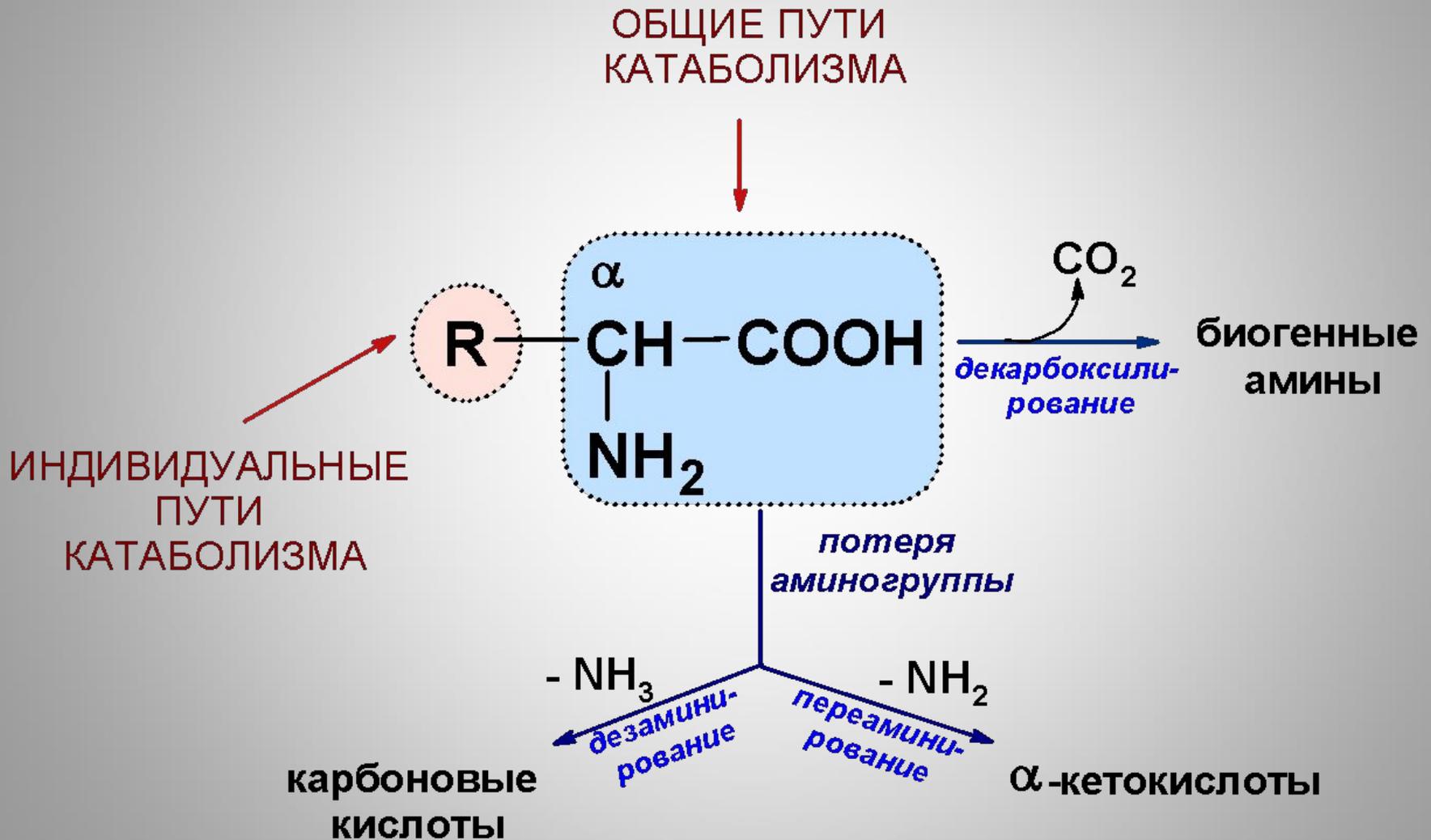
# Семейства белковых аминокислот по путям синтеза

- 1) Семейства 1 – 4 (на основе  $\alpha$ -кетоглутаровой к-ты, ПВК, 3-ФГК и ЦУК соответственно).
- 2) Гистидин
- 3) Семейство 5. Ароматические аминокислоты (шикиматный путь)

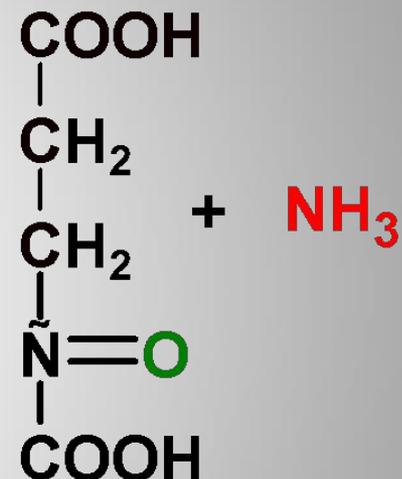
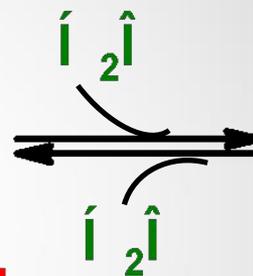
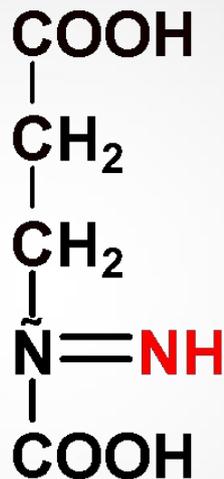
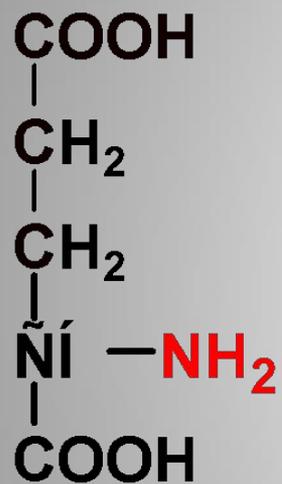
**ВНИМАНИЕ!** Есть **НЕЗАМЕНИМЫЕ** аминокислоты – путь синтеза не равлизуется у данного организма.

# Катаболизм аминокислот

# Катаболизм аминокислот



# Окислительное дезаминирование глутамата



ãëóò àì àò

α-èì èí î ãëóòäò

α-éâõî ãëóòäò



# Непрямое дезаминирование (трансдезаминирование) аминокислот

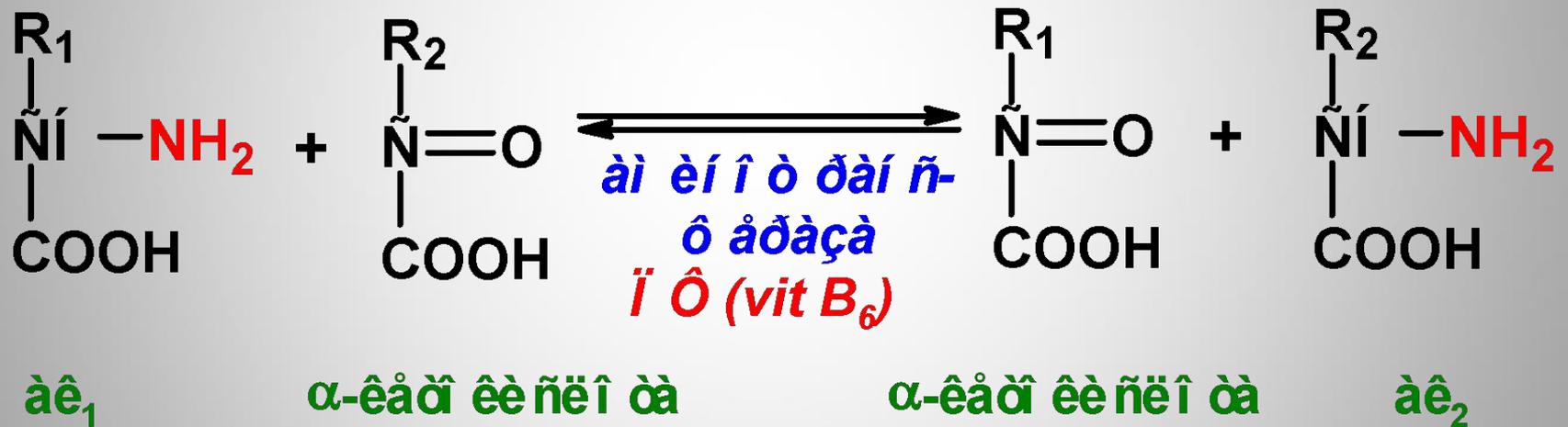
## 1. трансаминирование



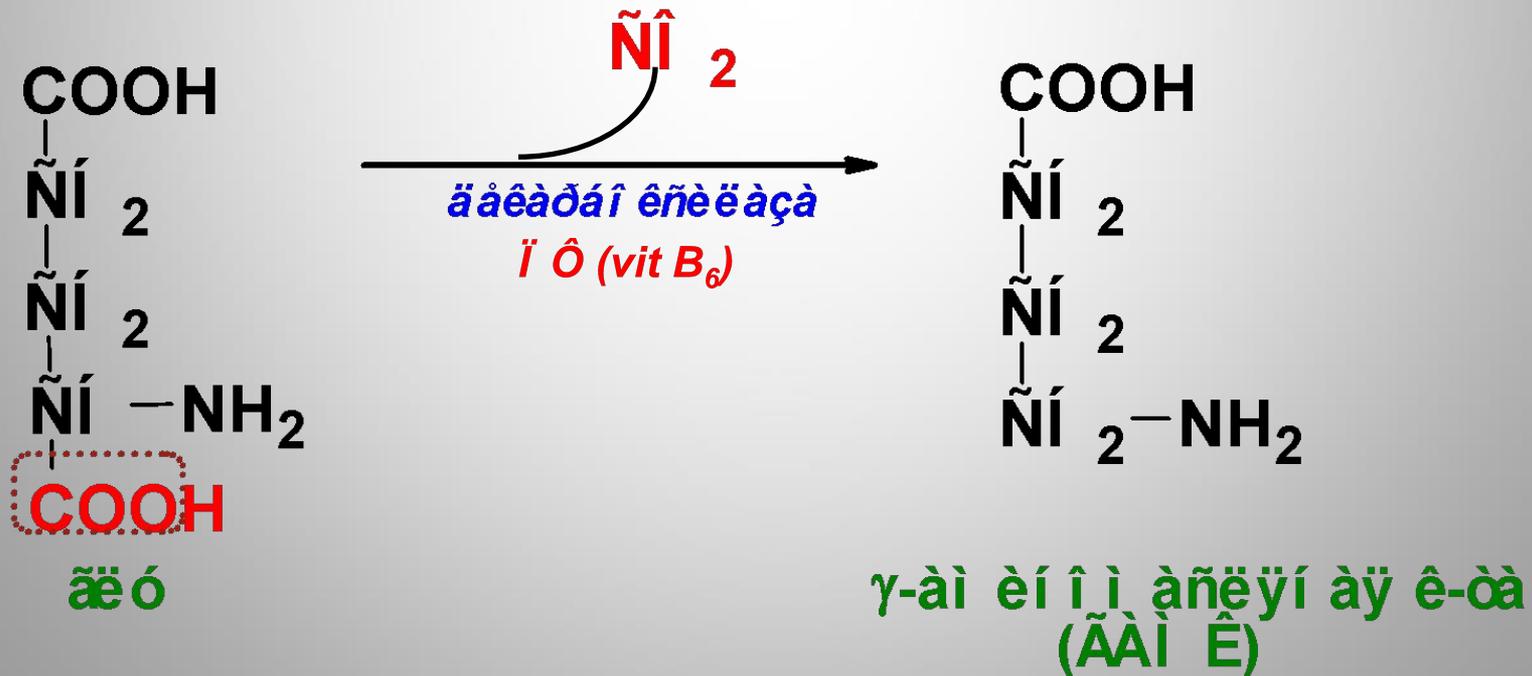
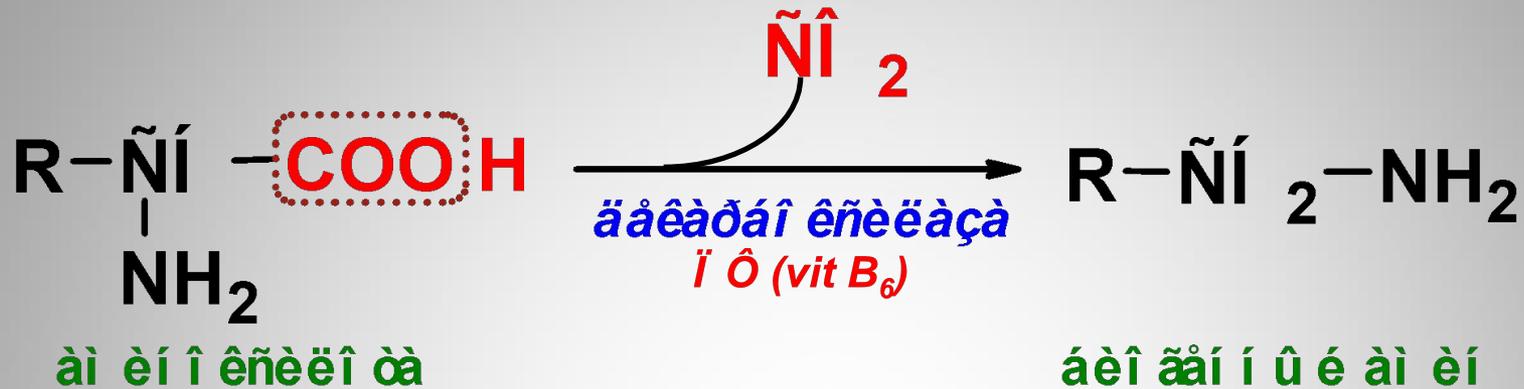
## 2. дезаминирование глутамата



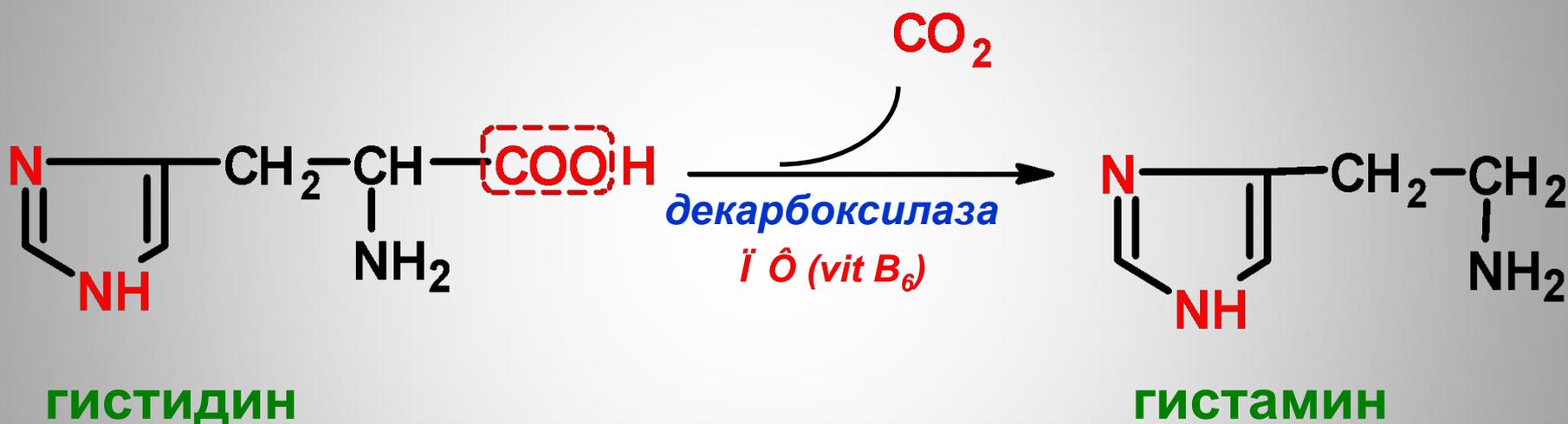
# Реакции трансаминирования



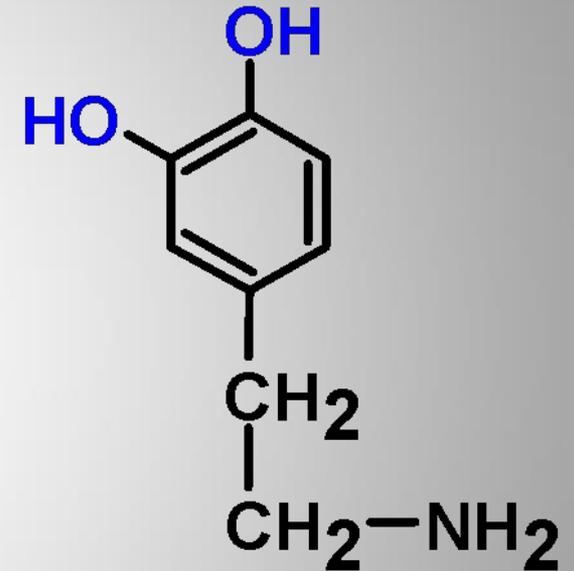
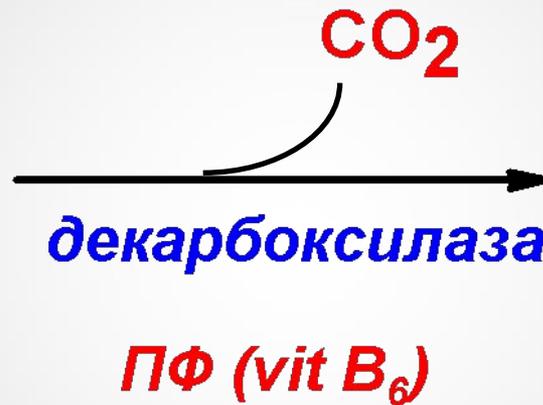
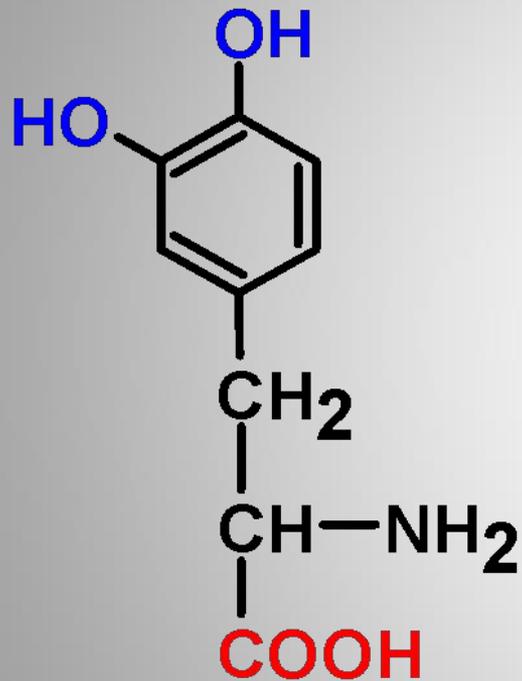
# Реакции декарбоксилирования



# Реакции декарбоксилирования



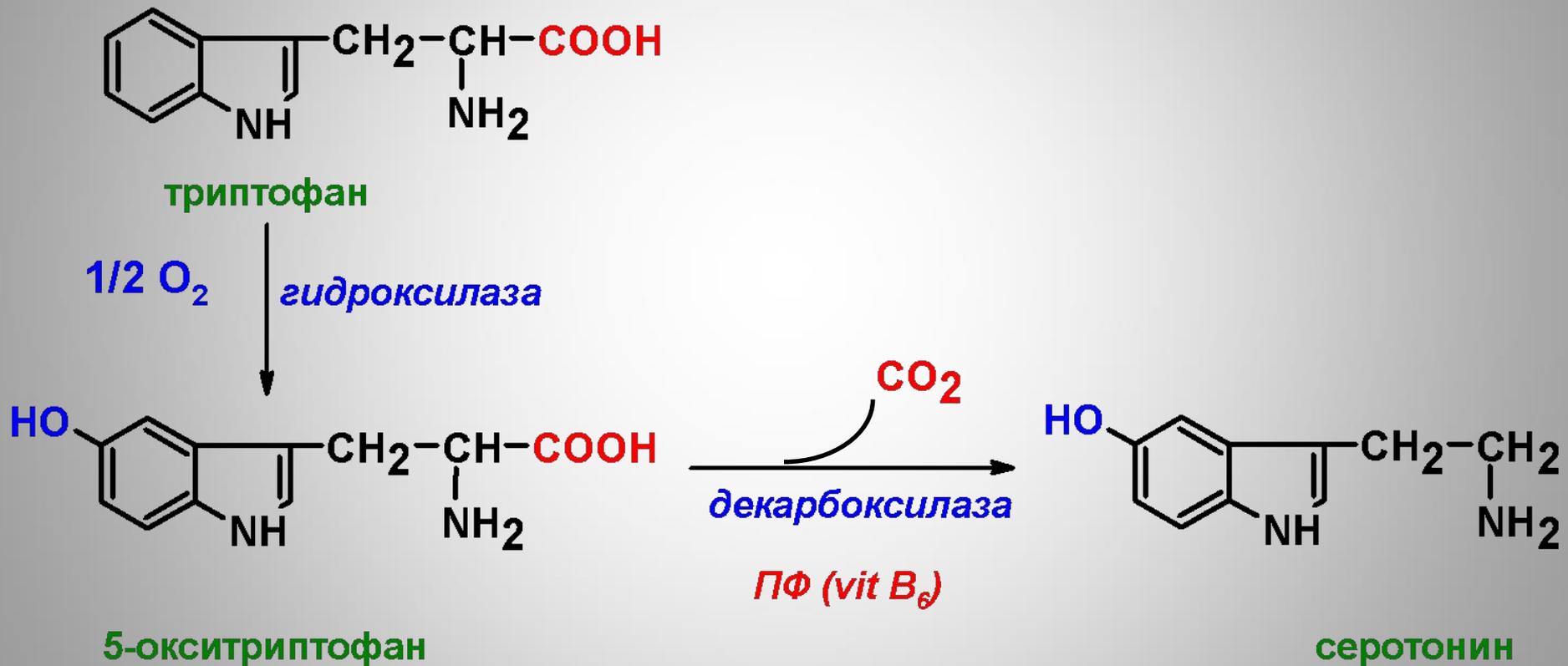
# Реакции декарбоксилирования



диоксифенилаланин

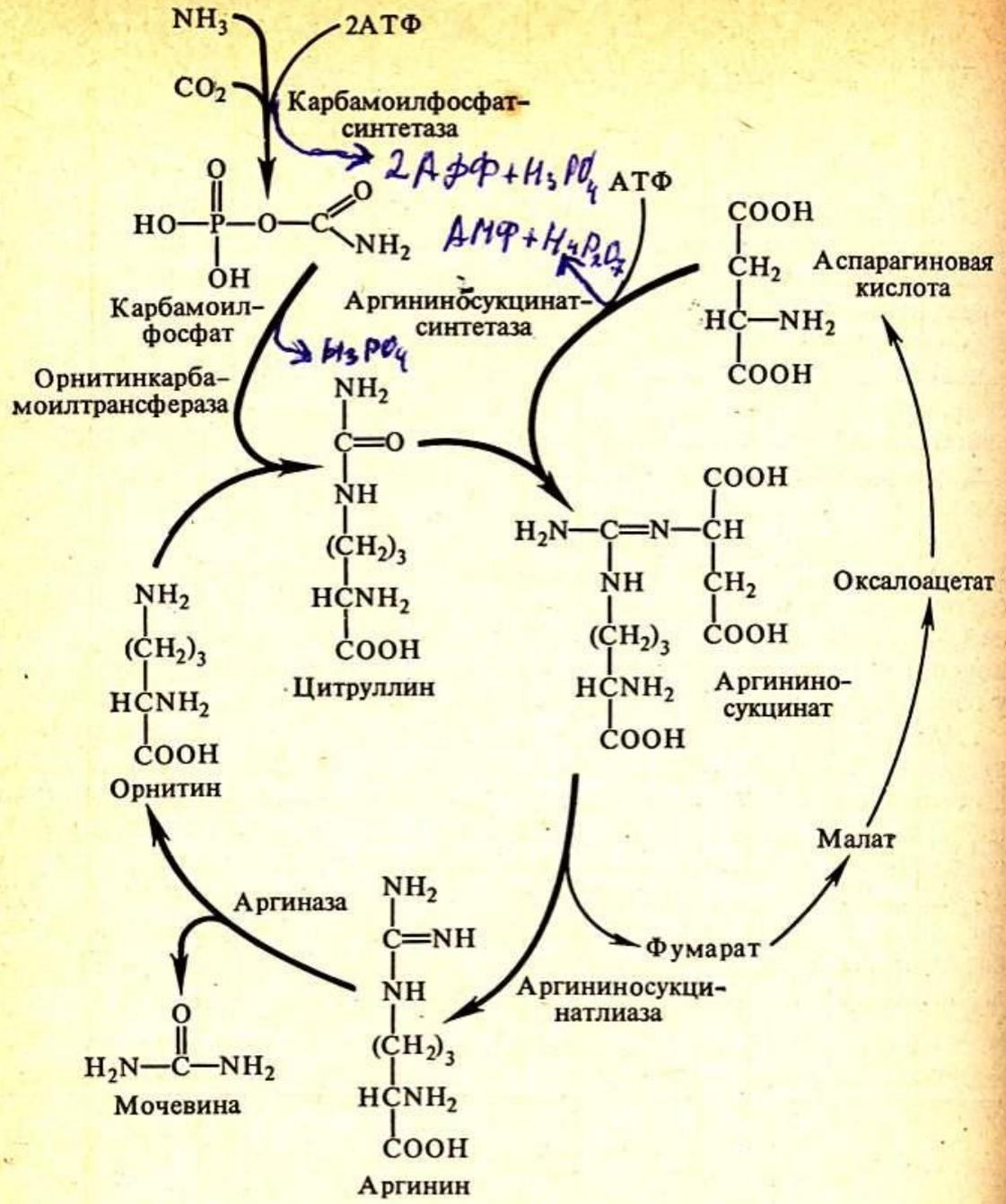
дофамин

# Реакции декарбоксилирования



# Выведение аммиака

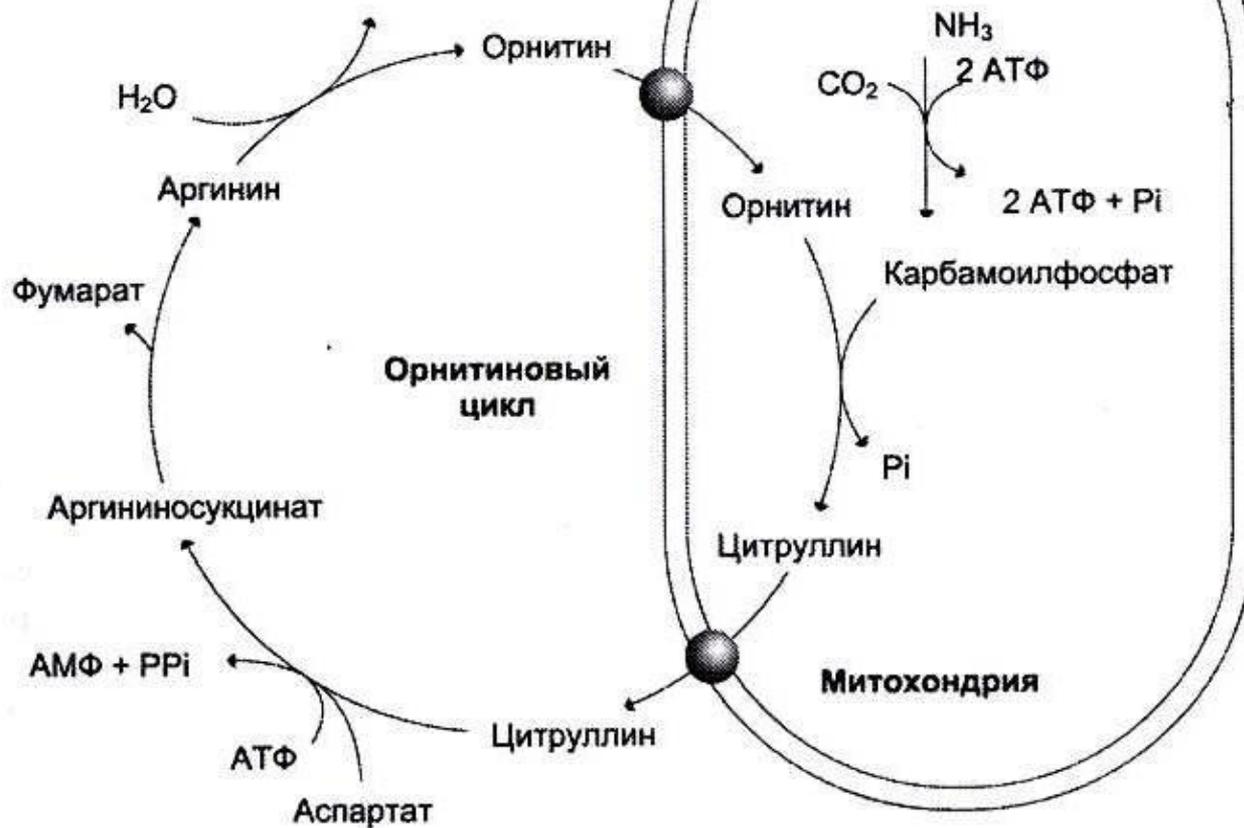
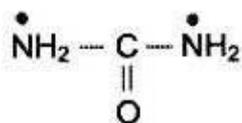
Пути выведения аммиака  
в зависимости от  
систематического  
положения и  
экологических условий  
обитания организмов

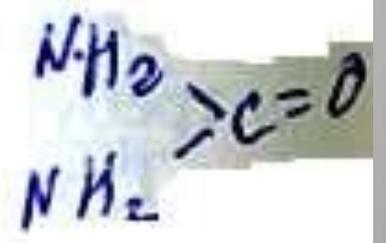
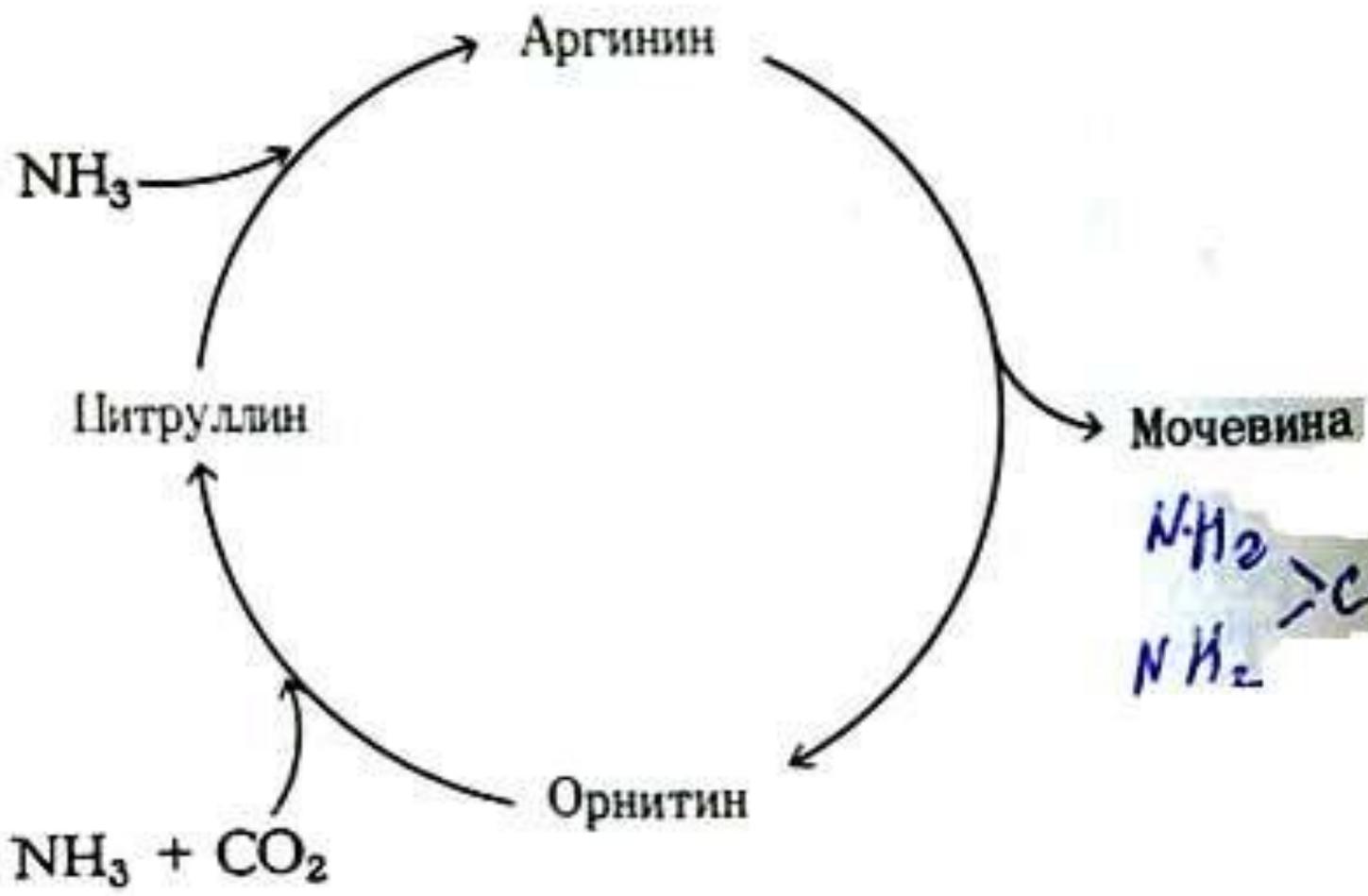


Орнитиновый цикл

Цитозоль

Мочевина





**Конечные продукты  
катаболизма некоторых  
сложных белков человека  
и животных**