

Субстратное фосфорилирование. Виды брожения.

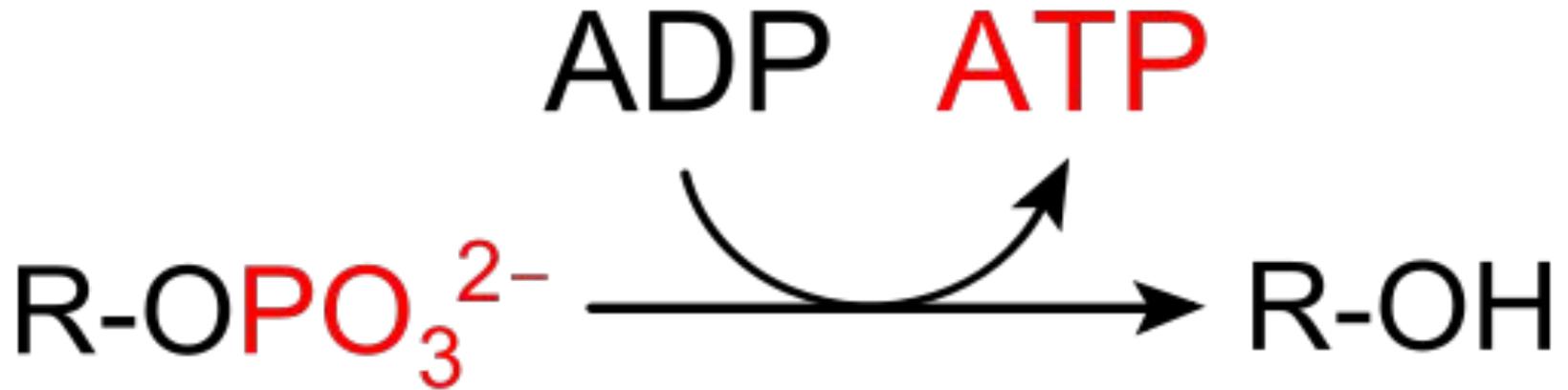
Субстратное фосфорилирование — характерная для всех живых организмов реакция синтеза АТФ или ГТФ путём прямого переноса фосфата (PO_3) на АДФ или ГДФ с высокоэнергетического промежуточного продукта. В ходе катаболического окисления органических соединений в живых клетках неорганический фосфат переносится на органическое вещество с образованием богатых энергией молекул, с которых он переносится на АДФ или ГДФ. При этом перенос может происходить только с молекул с достаточно высоким потенциалом переноса групп. Энергия гидролиза химических связей таких молекул должна быть выше чем энергия гидролиза АТФ, чтобы за счёт энергетического сопряжения обеспечить синтез АТФ из АДФ и P_i . К таким молекулам с высоким потенциалом переноса групп принадлежат **фосфоенолпируват, 1,3-дифосфоглицерат, ацильные производные кофермента А и креатинфосфат.**

- **Фосфорилирование** – присоединение фосфатной группы к молекуле.
- **Субстратное фосфорилирование** — это синтез АТФ в процессе гликолиза, а также в цикле Кребса. Фермент синтезирует АТФ непосредственно, без использования энергии хемиосмоса или протонного градиента. Энергия берётся где-то ещё, вне фермента.
- **Субстрат** — это молекула, которая связывается с ферментом для дальнейшего превращения.

Субстратное фосфорилирование

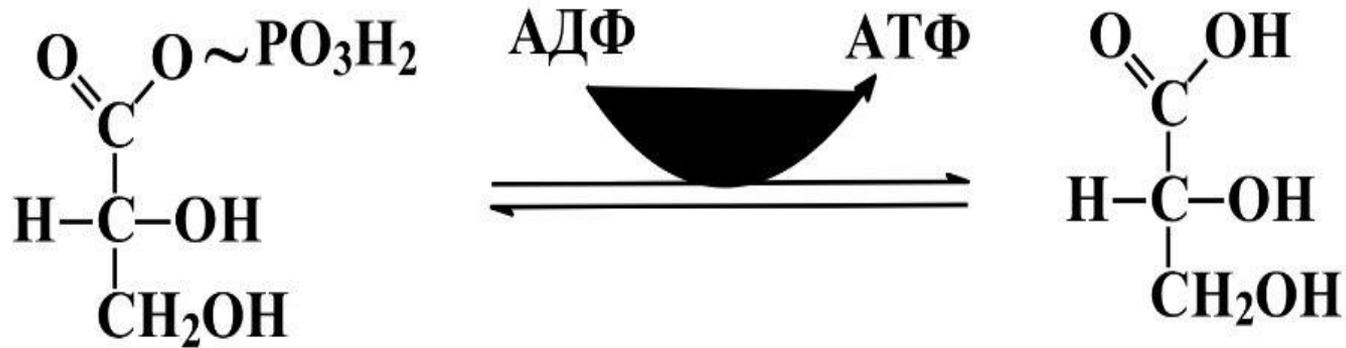
- При **субстратном фосфорилировании** АТФ образуется за счет переноса фосфатной группы от богатого энергией соединения на АДФ
- Такой способ образования АТФ **реализуется при гликолизе, разнообразных видах брожения** и некоторых других процессах
- $\text{Субстрат} \sim \text{Ф} + \text{АДФ} \rightarrow \text{Продукт} + \text{АТФ}$
- Субстратное фосфорилирование осуществляется в цитоплазме и не связано с мембранами

Общая схема субстратного фосфорилирования.



Механизм

- После фосфорилирования промежуточного продукта, его фосфатная группа (неорганический фосфат) переносится на АДФ. Поскольку потенциал передачи группы у промежуточного продукта выше, чем у АТФ реакция протекает в одном направлении.
- Субстратному фосфорилированию часто предшествует стадия предварительного окисления. Если альдегидная группа окисляется до карбоксильной, энергия, высвобождаемая в этом процессе, используется на этерификацию фосфатной группы с карбоксильной. В результате образуется фосфоангидрид, соединения с высоким потенциалом переноса группы. В качестве альтернативы может окисляться молекула с кетогруппой (пируват и его окислительное декарбоксилирование). При этом энергия окисления сохраняется путём образования тиоэфирной связи с коферментом А. После переэтерификации с фосфатной группой образуется фосфосоединение с достаточно высоким потенциалом переноса группы, используемое для субстратного фосфорилирования.



1,3-дифосфолицерат

3-фосфолицерат

Реакция 1,3-дифосфолицерата, содержащего макроэнергическую связь в 1 положении, ферментом фосфолицераткиназой на молекулу АДФ переносится остаток фосфорной кислоты-образуется молекула АТФ.

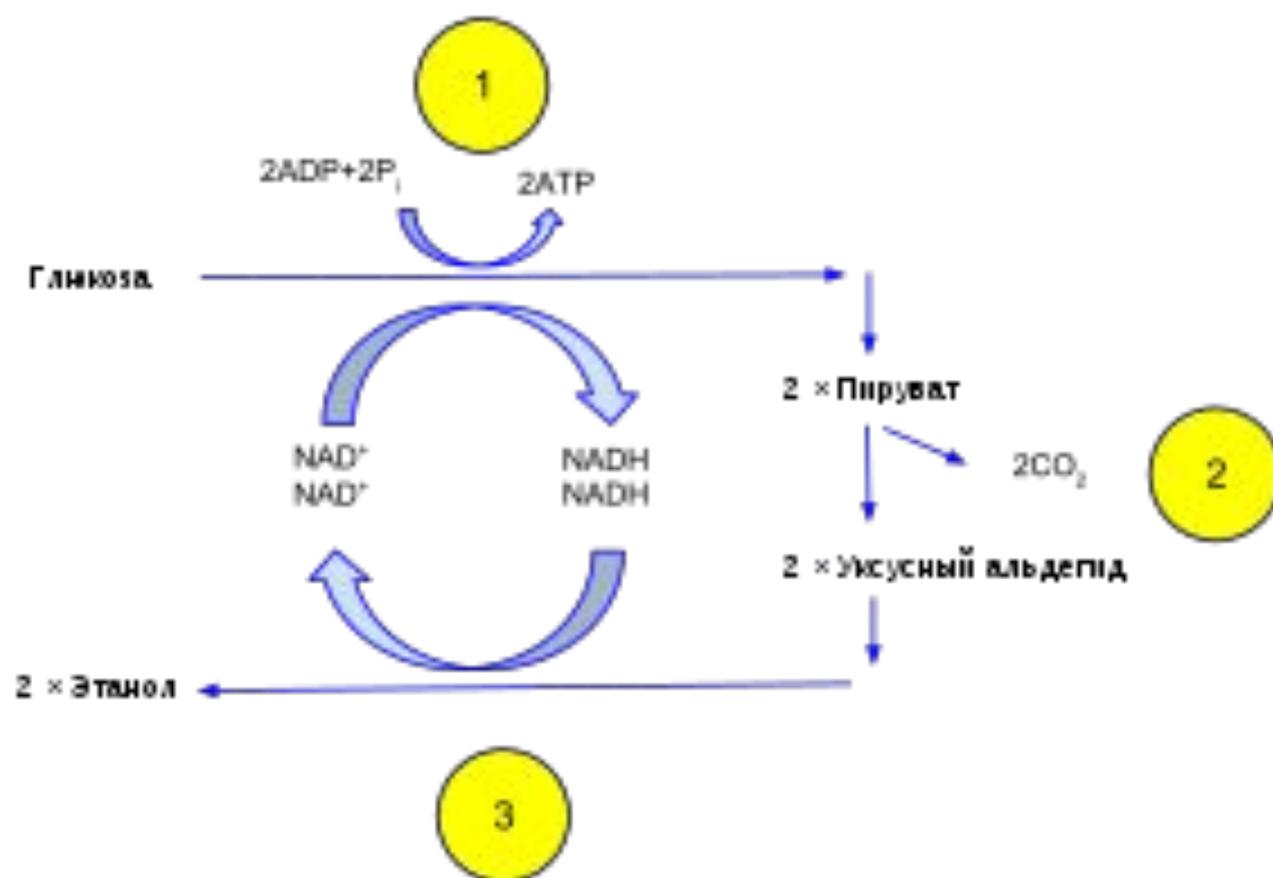
- Броже́ние — биохимический процесс, основанный на окислительно-восстановительных превращениях органических соединений в анаэробных условиях. В ходе брожения происходит образование АТФ за счёт субстратного фосфорилирования. При брожении субстрат окисляется не полностью, поэтому брожение энергетически малоэффективно в сравнении с дыханием, в ходе которого АТФ образуется не за счёт субстратного фосфорилирования, а за счёт окислительного фосфорилирования.

- Брожение осуществляют многие микроорганизмы, так называемые бродильщики, как прокариотические, так и эукариотические, например, дрожжи рода *Saccharomyces*[en] проводят спиртовое брожение.

- В качестве субстрата в процессах брожения могут выступать различные органические соединения, в которых углерод окислен не полностью: углеводы, спирты, органические кислоты, аминокислоты, гетероциклические соединения. Продуктами брожения также выступают органические вещества: органические кислоты (молочная, уксусная, масляная и другие), спирты, ацетон, также могут выделяться газы: углекислый газ, водород, аммиак, сероводород, метилмеркаптан, а также образовываться различные жирные кислоты. Типы брожения принято именовать по основному выделяемому продукту

Виды брожения

- Спиртовое брожение в 90 % случаев осуществляют дрожжи родов *Saccharomyces* и *Schizosaccharomyces*. Они сбраживают моно- и дисахариды с образованием этанола и углекислого газа. Общее уравнение реакции спиртового брожения: $\text{глюкоза} + \text{АДФ} + \text{P}_i \rightarrow 2 \text{ этанол} + 2 \text{CO}_2 + \text{АТФ}$.
- Спиртовое брожение обнаружено лишь у единичных прокариот из-за редкой встречаемости у них фермента пируватдекарбоксилазы. Строго анаэробная грамположительная бактерия *Sarcina ventriculi* способна к спиртовому брожению, подобно дрожжам. Ещё одна бактерия, имеющая пируватдекарбоксилазу — *Erwinia amylovora* — способна к спиртовому брожению, наряду с другими типами брожения.
- Спиртовое брожение имеет большое промышленное значение. Его используют в хлебопечении, производстве этанола, глицерина, алкогольных напитков.



- Молочнокислое брожение осуществляют филогенетически неродственные организмы:
представители порядков *Lactobacillales*, *Bacillales* а также семейства *Bifidobacteriaceae*. Эти бактерии живут исключительно за счёт брожения.
Молочнокислое брожение подразделяют на гомоферментативное и гетероферментативное.
- Общее уравнение гомоферментативного брожения:
глюкоза \rightarrow 2 лактат + 2 АТФ.
- Молочнокислое брожение используется в приготовлении различных продуктов на основе молока (простокваши, сметаны, кефира), в квашении овощей и силосовании

- Пропионовокислое брожение осуществляют преимущественно бактерии подпорядка *Propionibacterineae* класса *Actinobacteria*, обитающие в рубце и кишечнике жвачных животных. Субстратом для пропионовокислых бактерий служат моно- и дисахариды, а также некоторые органические кислоты, однако, в отличие от молочнокислых бактерий, они не способны разлагать лактозу и никогда не встречаются в молоке. Суммарное уравнение реакции пропионовокислого брожения: $1,5 \text{ глюкоза} \rightarrow 2 \text{ пропионат} + \text{ацетат} + \text{CO}_2$.
- Пропионовокислое брожение происходит при приготовлении некоторых твёрдых сыров на стадии их созревания. Кроме того, пропионовокислые бактерии являются источником витамина В₁₂ для медицины.

- Муравьинокислое (также известно как смешанное) брожение осуществляют бактерии порядка *Enterobacteriales*, большинство из которых относится к кишечной микрофлоре человека (в том числе кишечная палочка *Escherichia coli*). Все они являются факультативными анаэробами и, помимо брожения, способны к дыханию. В общем случае муравьинокислого брожения глюкоза через гликолиз превращается в пируват, который далее восстанавливается до муравьиной кислоты (которая, в свою очередь, может превратиться в водород и углекислый газ), этанола и других органических кислот. Несмотря на то, что разные представители образуют разнообразные продукты (за что брожение и называют смешанным), все муравьинокислые бактерии имеют фермент пируват-формиат-лиазу который превращает пируват в ацетил-КоА и муравьиную кислоту.

- К маслянокислому брожению способны некоторые представители родов *Clostridium*, *Butyrivibrio*, *Fusobacterium*, *Eubacterium*. Клостридии в качестве субстрата для маслянокислого брожения могут использовать не только моно- и дисахариды, но также крахмал, целлюлозу, пектин и другие биополимеры. При маслянокислом брожении глюкоза окисляется до пирувата по гликолитическому пути, который далее превращается в ацетил-КоА. Дальнейшие химические преобразования ацетил-КоА дают масляную кислоту (бутират) и ацетат. Общий выход маслянокислого брожения составляет 3,5 молекулы АТФ на молекулу глюкозы. Микроорганизмы маслянокислого брожения обитают в разных типах почв, разлагают многие биополимеры, вызывают порчу продуктов (прогоркание масла, сметаны, квашеных овощей, силоса)

- Гомоацетатное брожение, хотя и называется брожением, включает часть реакций анаэробного дыхания, его единственным продуктом является ацетат. Бактерии, способные к гомоацетатному брожению, — строгие анаэробы, которые могут перерабатывать широкий спектр субстратов (в том числе одноуглеродных), кроме того, они связаны синтрофными связями с ацетокластическими метаногенами. Гомоацетогены занимают промежуточное положение между бродильщиками и анаэробно дышащими бактериями, так как две молекулы ацетата они образуют в ходе реакций брожения, а третья получается за счёт анаэробного карбонатного дыхания. Гомоацетогенные бактерии встречаются в разных филогенетических группах. Среди них представители родов *Clostridium*, *Sporomusa*.