

Брожения. Типы жизни, основанные на субстратном фосфорилировании

А. Общая характеристика процессов брожения

Брожение – это процесс **неполного** окисления с переносом электронов и протонов на **эндогенный** конечный акцептор и **субстратным** синтезом АТФ

Сбраживаемые субстраты и образующиеся продукты

- Круг сбраживаемых субстратов очень широк: *углеводы, спирты, органические кислоты, аминокислоты, пурины, пиримидины, реже углеводороды.*
- *Продукты брожения: молочная, уксусная, масляная, пропионовая, муравьиновая и другие кислоты; этиловый, пропиловый, изопропиловый, бутиловый и другие спирты; ацетон, CO_2 и H_2 .*

Энергетическая характеристика брожения

- Неполное окисление – энергетический выход невелик;
- Часть энергии аккумулируется в виде АТФ, который синтезируется в ходе окисления (субстратное фосфорилирование); Реакции, ведущие к синтезу АТФ делят на два типа:
 1. Окислительно-восстановительные реакции (гликолиз)
 2. Расщепление субстратов или промежуточных продуктов. Например:

Энергетическая характеристика брожения



ксилулозо-5-фосфатлиаза



Ацетилфосфат



цитруллинлиаза

карбамоилфосфат



карбомат

Особенностью прокариотов является использование тиоэфиров для синтеза АТФ через стадию образования ацетил- или ацилфосфатов.

Главные реакции синтеза субстратного АТФ

Ацетилфосфаткиназа

- 1. $\text{CH}_3\text{-CO}\sim\text{PO}_4^- + \text{АДФ} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{АТФ}$
Ацетилфосфат уксусная кислота

1,3-дифосфоглицераткиназа

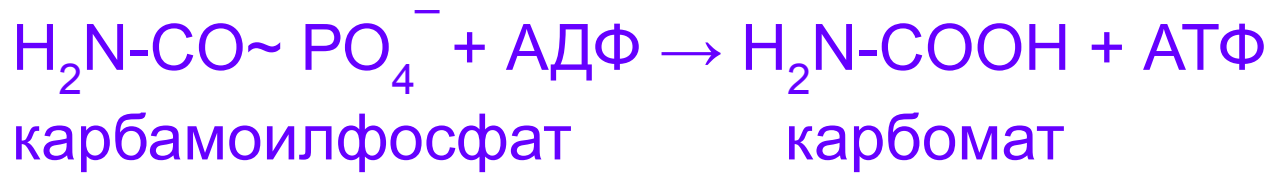
- 2. $1,3\text{-дифосфоглицерат} + \text{АДФ} \rightarrow 3\text{-фосфоглицерат} + \text{АТФ}$

пируваткиназа

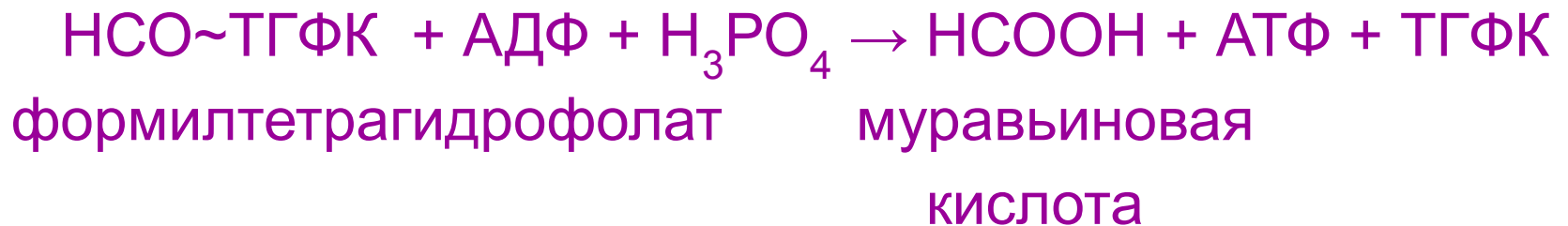
- 3. $\text{Фосфоенолпируват} + \text{АДФ} \rightarrow \text{пируват} + \text{АТФ}$

Другие реакции, встречающиеся в специфических видах брожения

- Например, сбраживание пиримидинов и аргинина
р. *Streptococcus*:



- Один из видов р. *Clostridium*:



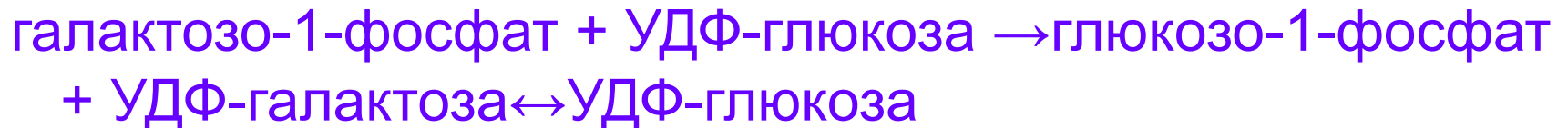
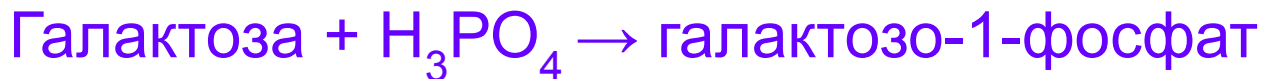
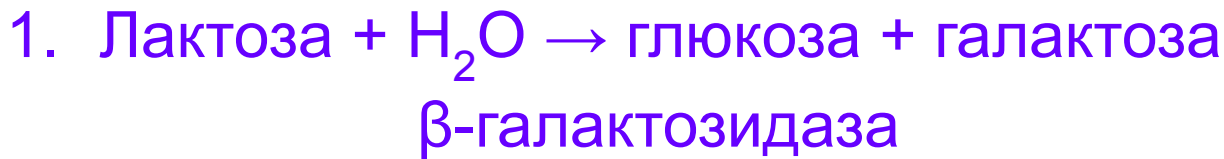
Все процессы субстратного фосфорилирования
локализованы в цитоплазме.

Особенности акцептирования электронов

- Природа акцептирования электронов определяет: степень окисления субстрата; количество выделяемой энергии; характер образующихся продуктов.
- Акцепторы *обязательно* эндогенного происхождения: пировиноградная кислота; уксусный альдегид; бутиловый альдегид и другие.
- Низкий энергетический выход – большое количество окисляемого субстрата, большое количество образующихся продуктов.
- Накопление продуктов брожения в среде – снижение скорости роста и гибель.

Гомоферментативное молочнокислое брожение

- Основной путь окисления – гликолиз (путь Эмбдена-Мейергофа-Парнаса).
- Основной окисляемый субстрат – глюкоза.
Дисахариды: лактоза, мальтоза и другие гидролизуются. Моносахара превращаются в глюкозу.



Гомоферментативное молочнокислое брожение

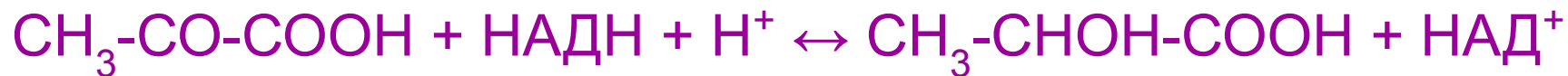
2. Мальтоза. Имеют фермент, расщепляющий мальтозу с одновременным фосфорилированием без затраты АТФ: мальтофосфорилаза



3. Полисахариды расщепляются также без дополнительных затрат энергии с последовательным отщеплением глюкозо-1-фосфата.

Синтез АТФ идет в 1,3-дифосфоглицератфосфаткиназной и пируваткиназной реакциях.

Акцептор электронов: пировиноградная кислота:



Лактатдегидрогеназа бактерий, осуществляющих МКБ, обладает высоким сродством к пирувату.

Бактерии, осуществляющие гомоферментативное МКБ

- Стрептококки из родов: *Streptococcus*, *Pediococcus*
- Лактобактерии из родов: *Lactobacillus*, *Lactobacterium*

Лактатдегидрогеназа у разных видов содержится в виде оптических изомеров, поэтому продуцируется D- или L-молочная кислота.

Бактерии аэротолерантные анаэробы, в клетках присутствует большое количество флавинзависимых оксигеназ, продуцирующих H_2O_2 . Каталазы нет, перекись накапливается в клетках и генерирует супероксид, который нейтрализуется Mn^{2+} (30 mM). Также для защиты от кислорода используются метаболиты: насыщенные жирные кислоты; липиды; аминокислоты; нуклеотиды.

Бактерии, осуществляющие гомоферментативное МКБ

- Конструктивный метаболизм: слабое развитие биосинтетических путей. Растут на богатой органикой средах - сапротрофы: молоке, молочных продуктах, животных и растительных остатках, в ЖКТ и слизистых оболочках животных.
- Используются для получения различных молочнокислых продуктов, солений, квашений и силоса.
- Скисание сливок для получения сливочного масла: *Str. Lactic*. Образуют ацетоин и диацетил. Субстрат – лимонная кислота.

цитратлиаза

Цитрат → уксусная + щавелевоуксусная кислота

Бактерии, осуществляющие гомоферментативное МКБ

оксалоацетатдекарбоксилаза



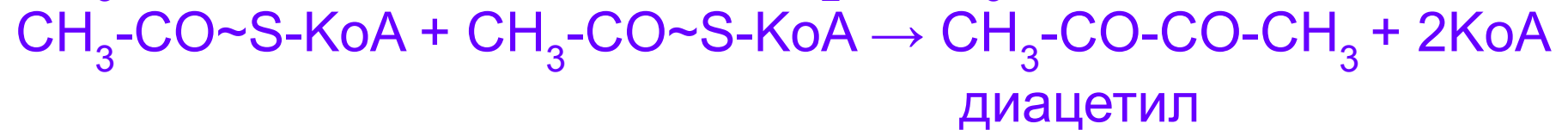
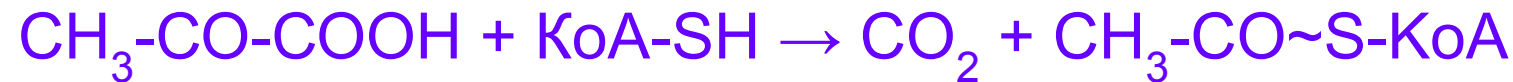
Оксалоацетат

пируват

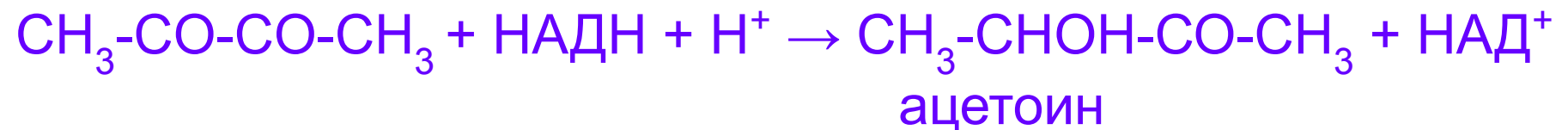
Метаболизм ПВК идет двумя путями:

1. Восстановление до молочной кислоты

2. Декарбоксилирование с участием КоА в ацетил-КоА



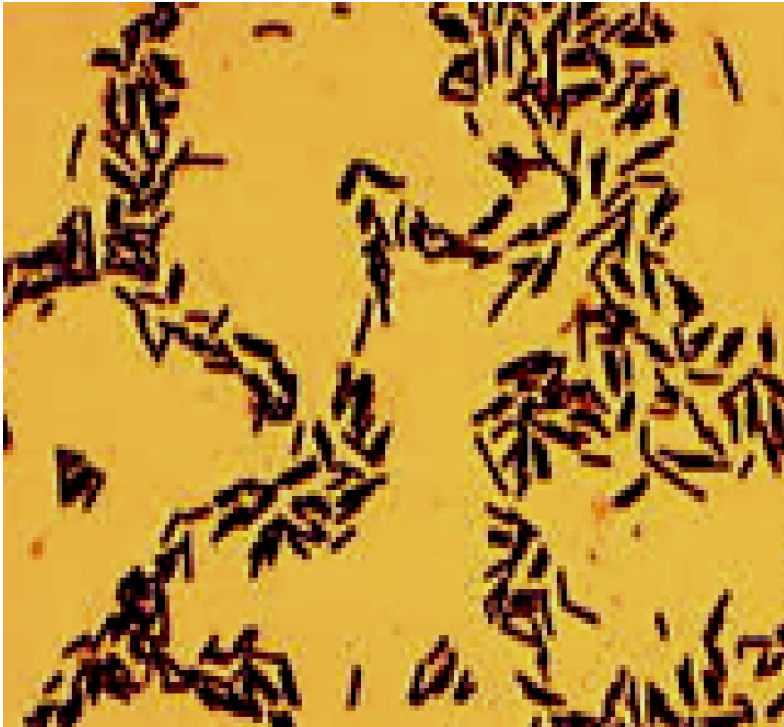
диацетил



ацетонин

Биохимический смысл – дополнительные пути регенерации НАД⁺ без закисления среды.

Бактерии, осуществляющие гомоферментативное МКБ



Лактобактерии



Стрептококки

Гетероферментативное молочнокислое брожение

- Начальный этап: реакции ПФ пути окисления глюкозы:

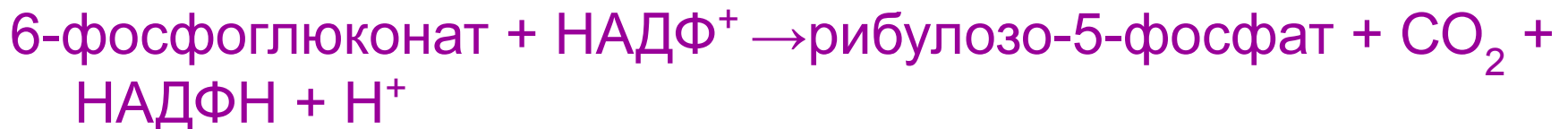
Г-6-Ф-дегидрогеназа



лактоназа



6-фосфоглюконатДГ



Гетероферментативное молочнокислое брожение

эпимераза

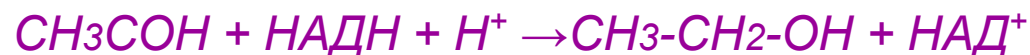
- Рибулозо-5-фосфат $\leftrightarrow$ ксилулозо-5-фосфат

Преимущества: Восстановление НАДФ⁺; образование пентоз для синтеза нуклеотидов.

Использование пути с энергетической целью: **появление фермента – фосфопентокетолазы:**



Пути превращения ацетил-фосфата:



↓
гликолиз

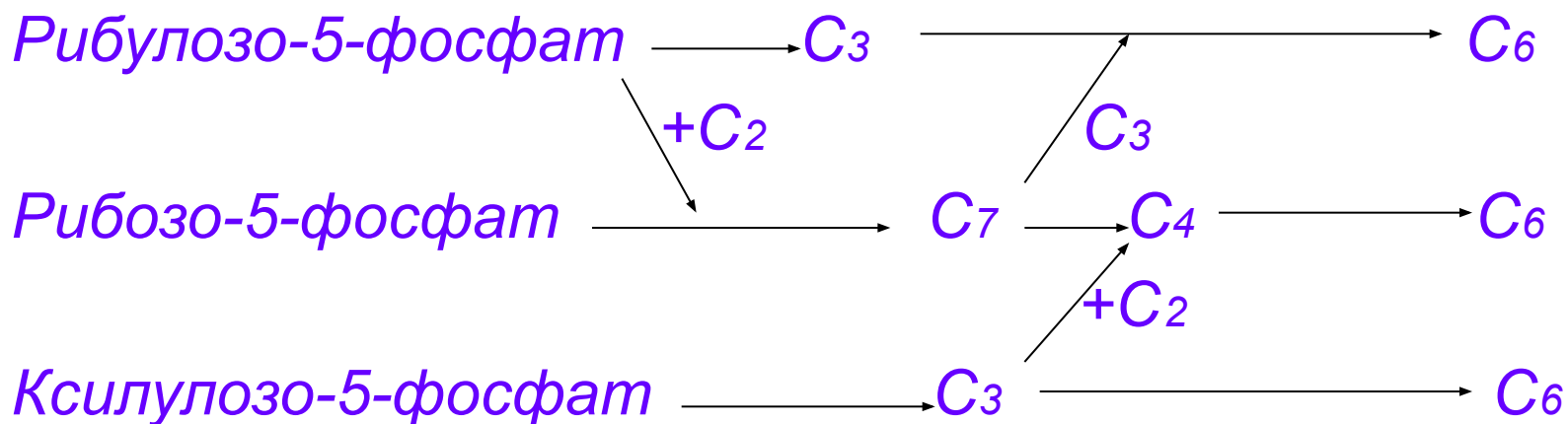
↓
Молочная кислота

Гетероферментативное молочнокислое брожение

- Конечные продукты брожения: этиловый спирт, молочная кислота, углекислый газ, уксусная кислота.
- Если брожение идет с образованием уксусной кислоты: 1 молекула глюкозы – 2 АТФ (3-1);
- Если до этанола: 1 молекула глюкозы – 1 АТФ (2-1).
- Бактерии, осуществляющие гетероферментативное МКБ: род *Lactobacterium*. Подразделяют на 2 подрода: *Betabacterium*; *Streptobacterium*.
- Подрод *Betabacterium* – облигатные, не имеют ферментов – альдолазы и триозофосфат-изомеразы.
- Подрод *Streptobacterium* – факультативные, формируют цепочки.

Пентозофосфатный цикл

- Окислительный ПФП в дальнейшем замыкается в цикл и служит у многих бактерий для синтеза сахаров. Система включает два основных фермента: *транскетолазу и трансальдолазу* и производит гексозы:



Трансальдозазные и транскетозазные реакции

ТА

- Ксилулозо-5-фосфат + рибозо-5-фосфат $\rightarrow$ 3-ФГА + седогептулозо-7-фосфат

ТК

- 3-ФГА + седогептулозо-7-фосфат $\rightarrow$ эритрозо-4-фосфат + фруктозо-6-фосфат

ТА

- Эритрозо-4-фосфат + ксилулозо-5-фосфат $\rightarrow$ 3-ФГА + фруктозо-6-фосфат

Путь Энтнера-Дудорова

- Модификация ПФП расщепления глюкозы:
дегидратаза
- 6-фосфоглюконовая кислота $\rightarrow$ 2-кетоглюконо-3-дезоксиглюконо-6-фосфат + H_2O
лиаза

2-кетоглюконо-3-дезоксиглюконо-6-фосфат $\rightarrow$ ПВК + 3-ФГА

3-ФГА $\rightarrow$ гликолиз

ПВК $\rightarrow$ ацетил-КоА

Результат пути: 1 молекула АТФ (2-1); НАДН и НАДФН

Бактерии: широкий круг, грам(-), факультативные
аэробы: р. *Azotobacter*, *Pseudomonas*, *Alcaligenes*,
Rhizobium, *Spirillum*, *Xantomonas*, *Thiobacillus*

Путь Энтнера-Дудорова

- У анаэробов встречается редко. *Zymomonas mobilis*. Происходит от ЦХ-содержащих аэробов. Встречается также у некоторых представителей р. *Clostridium*.
- Происхождение пути: ответвление от ПФП как скорейший путь образования ацетил-КоА для его дальнейшего окисления в цикле трикарбоновых кислот.