

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

Животные

Растения



Биологическая фиксация молекулярного азота воздуха

Азотфиксирующие организмы

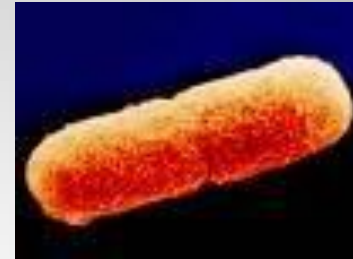
НИТРОГЕНАЗА

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*...)

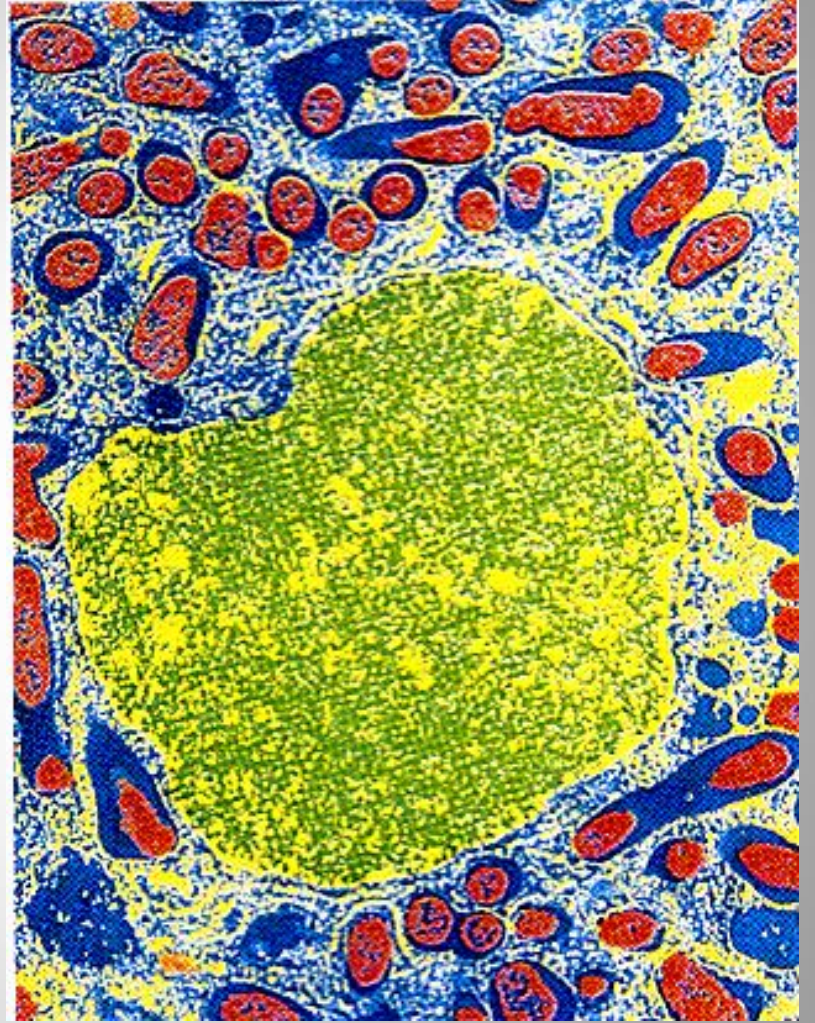
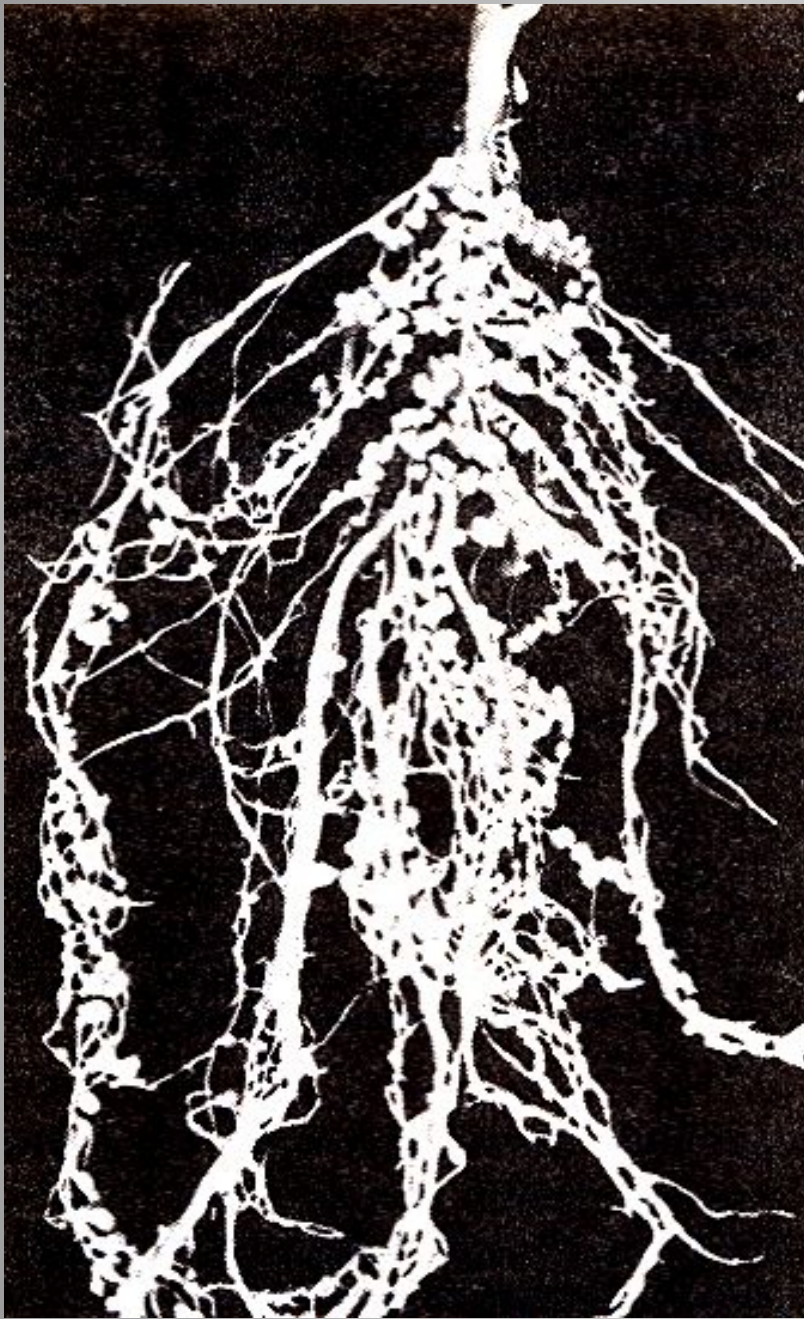
60% N в теле термита – продукт азотфиксации бактерий пищеварительного тракта



•Azotobacter

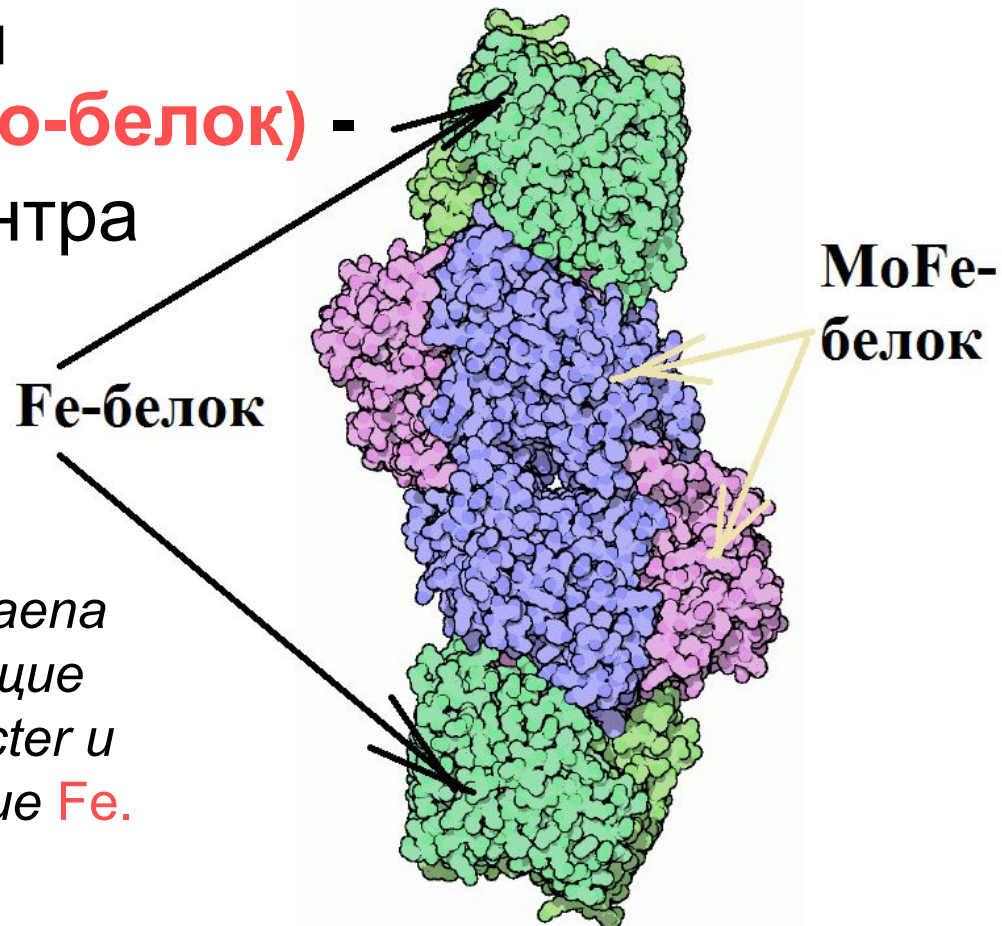
Rhizobium на люпине





Нитрогеназный комплекс

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

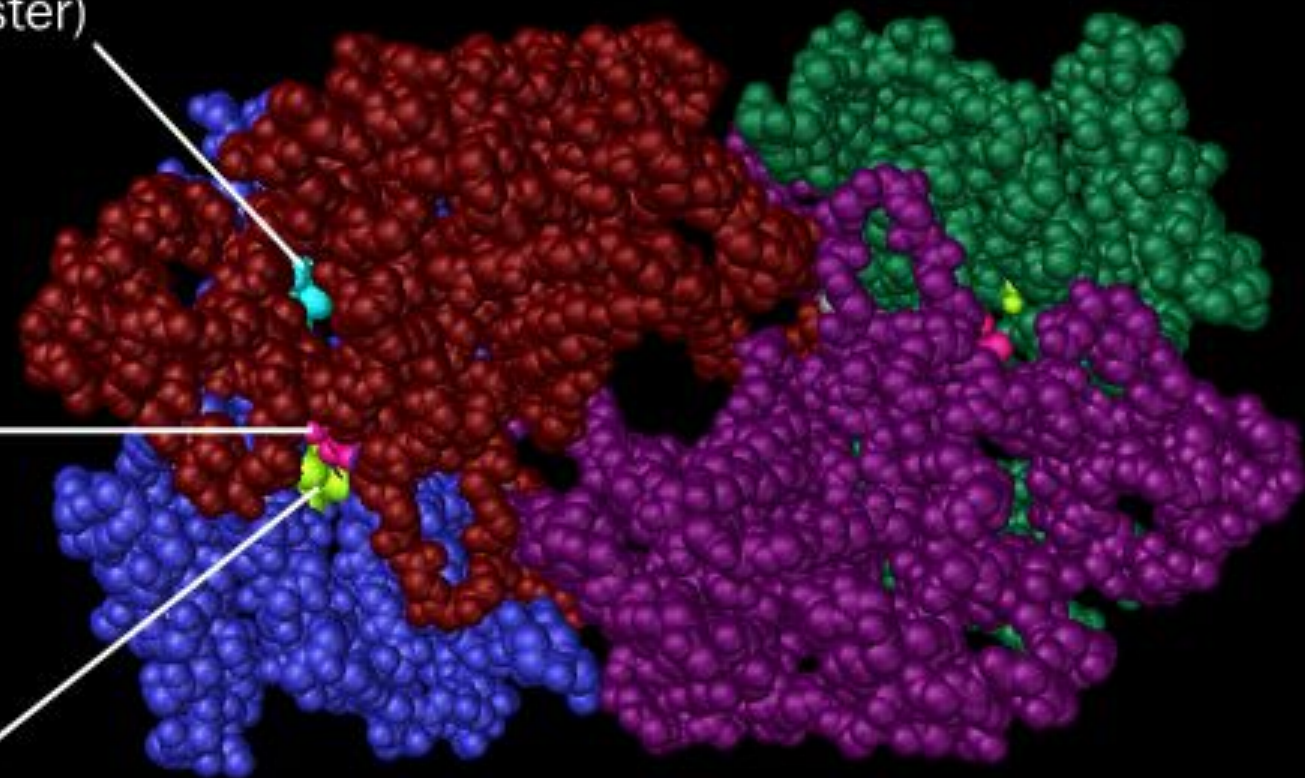


У *Clostridium*, *Azotobacter* и *Anabaena* бывают нитрогеназы, содержащие **ванадий**, у *Azotobacter*, *Rhodobacter* и *Rhodopseudomonas* – содержащие **Fe**.

CLF substrate
(iron–sulfur
cluster)

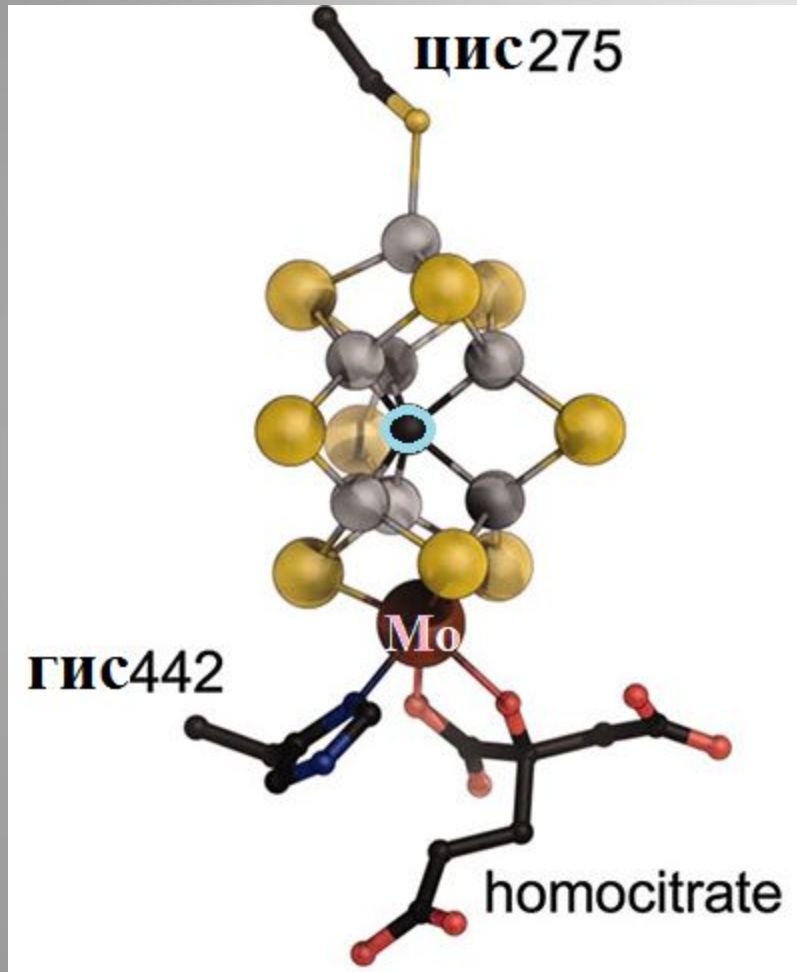
HCA substrate
(homocitrate
complexed to Mo)

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

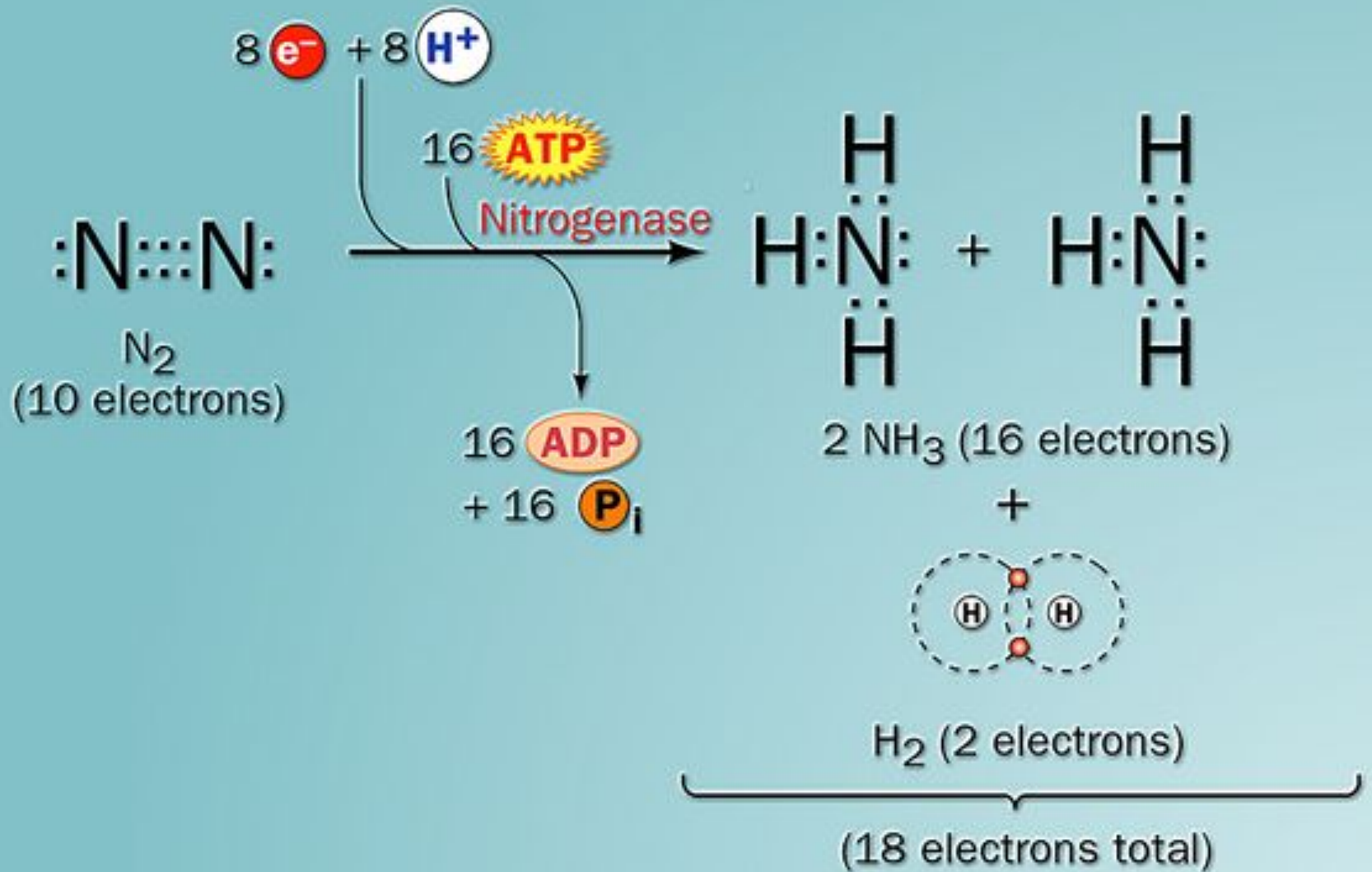


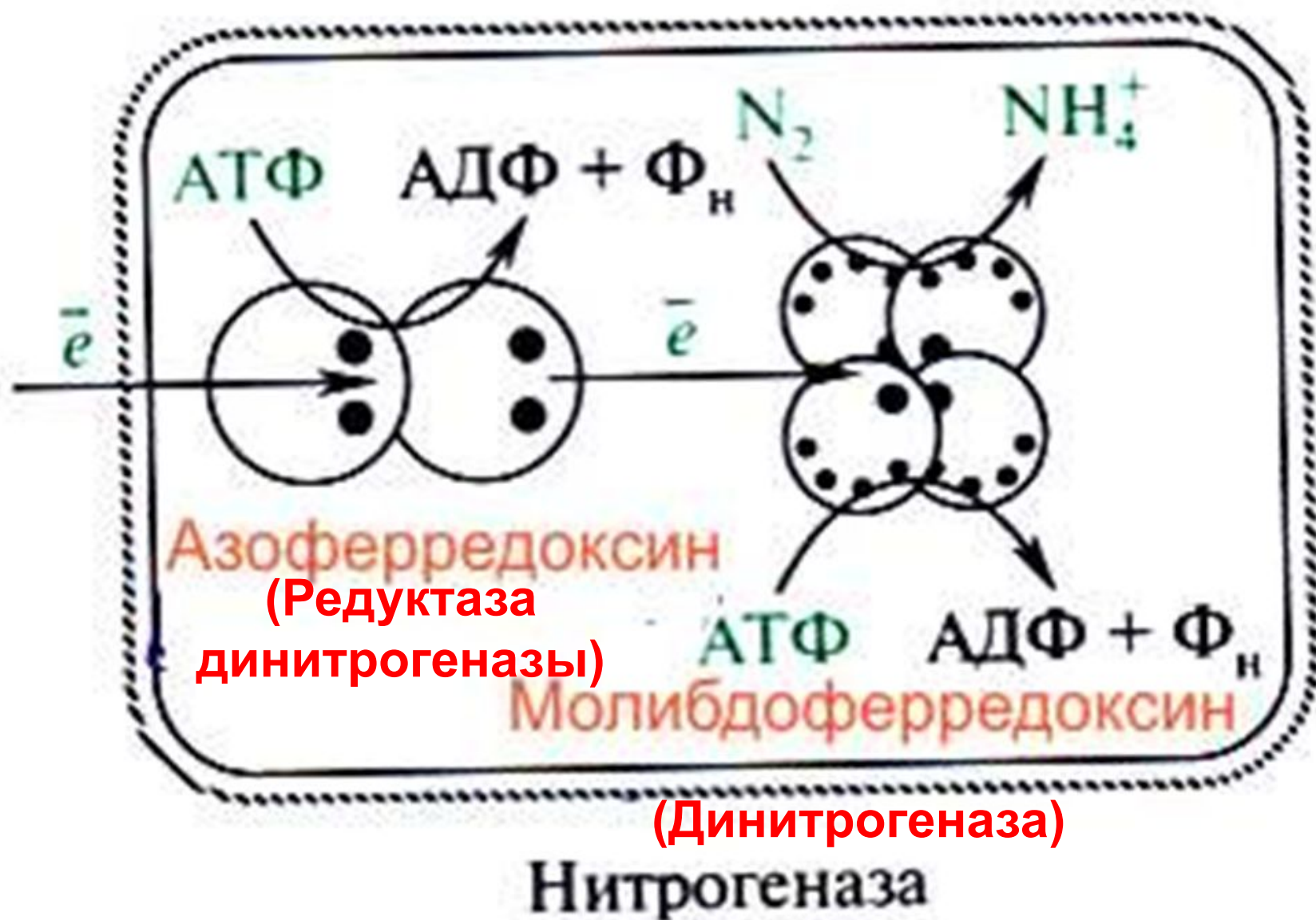
У Rhizobium для восстановления
 $1N_2$ может идти от 12 до 35 АТФ



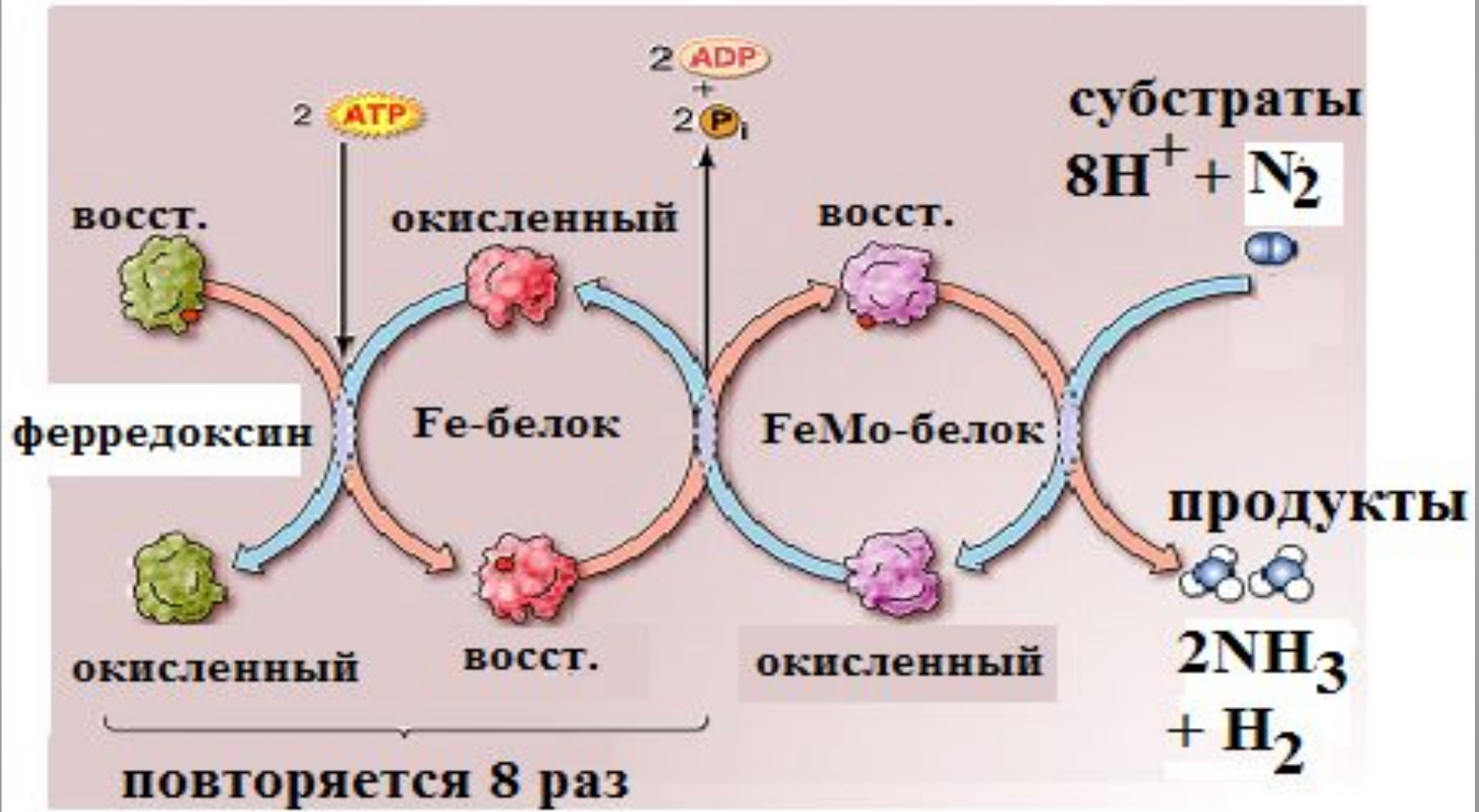
**Побочная реакция при азотфиксации –
восстановление H^+ до H_2 .**

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

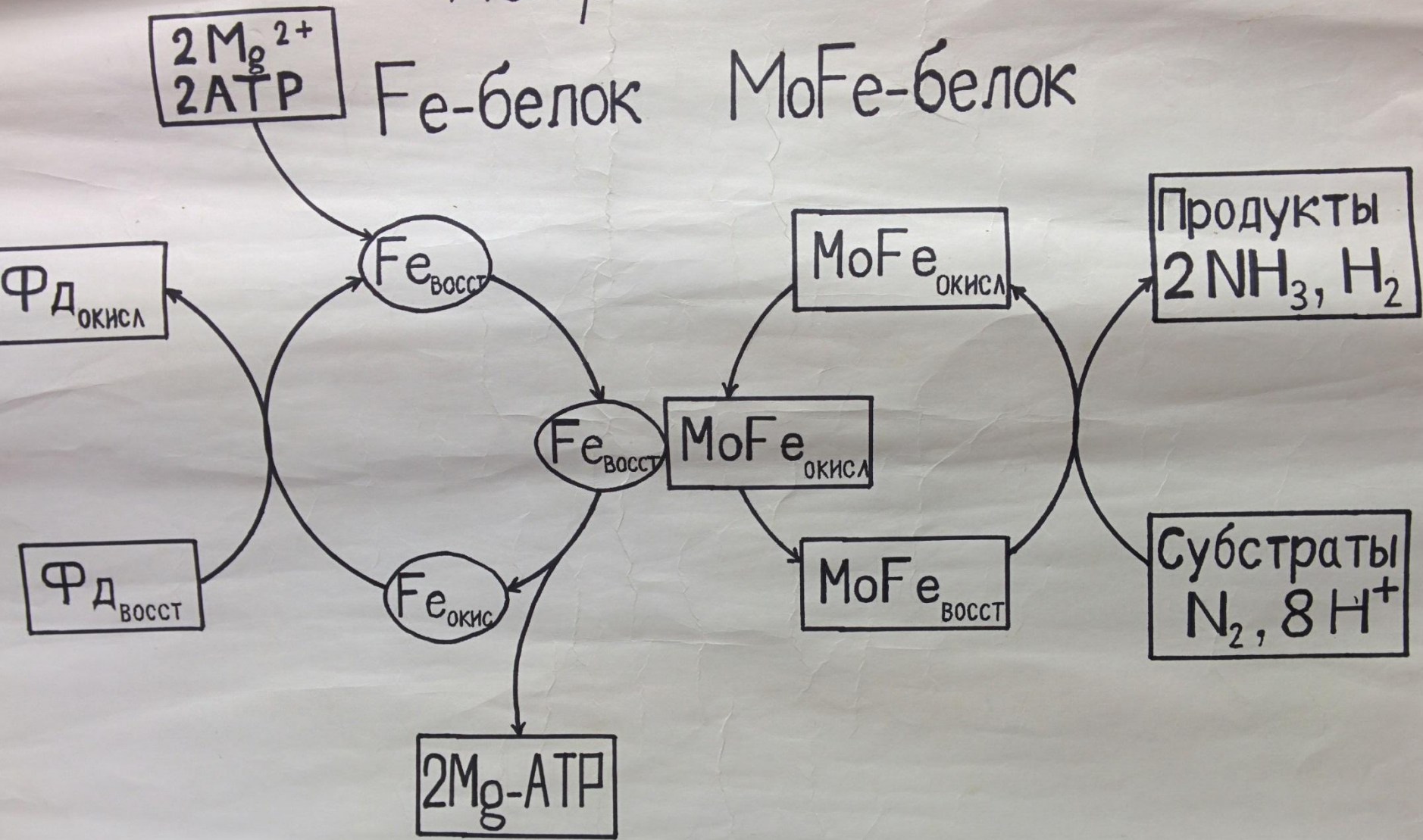




Работа нитрогеназы



Нитрогеназа



Процессы, катализируемые нитрогеназой

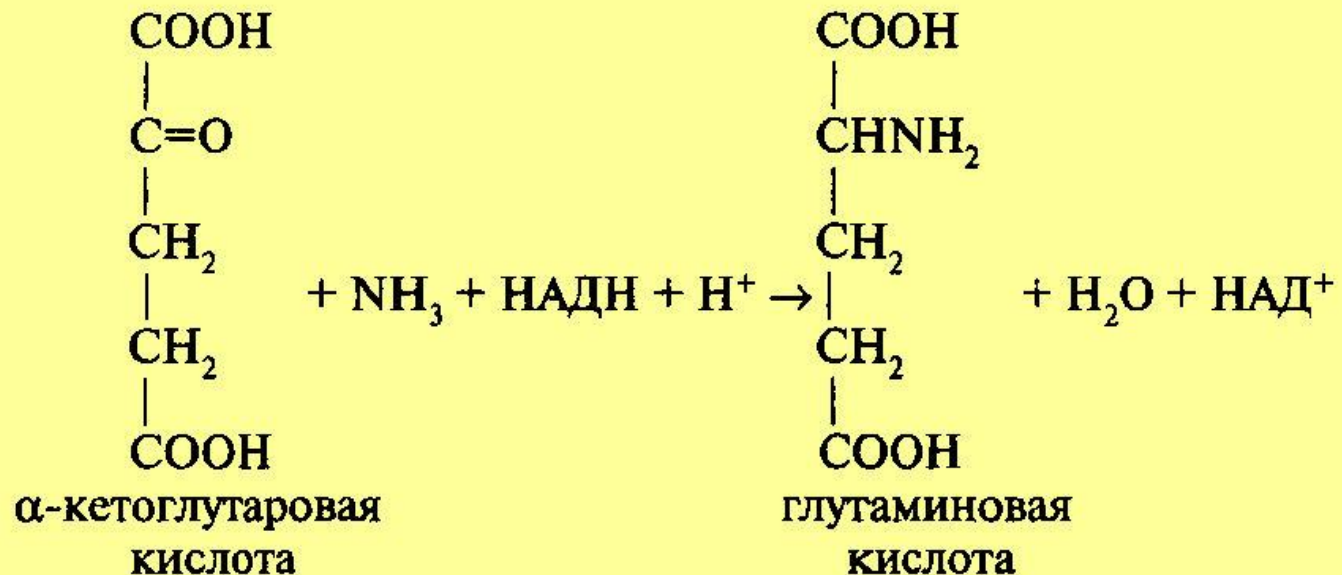
РАСТЕНИЕ: поглощение и переработка NH_4^+ из почвы (или от симбионтов)

- 2 типа транспортных систем:

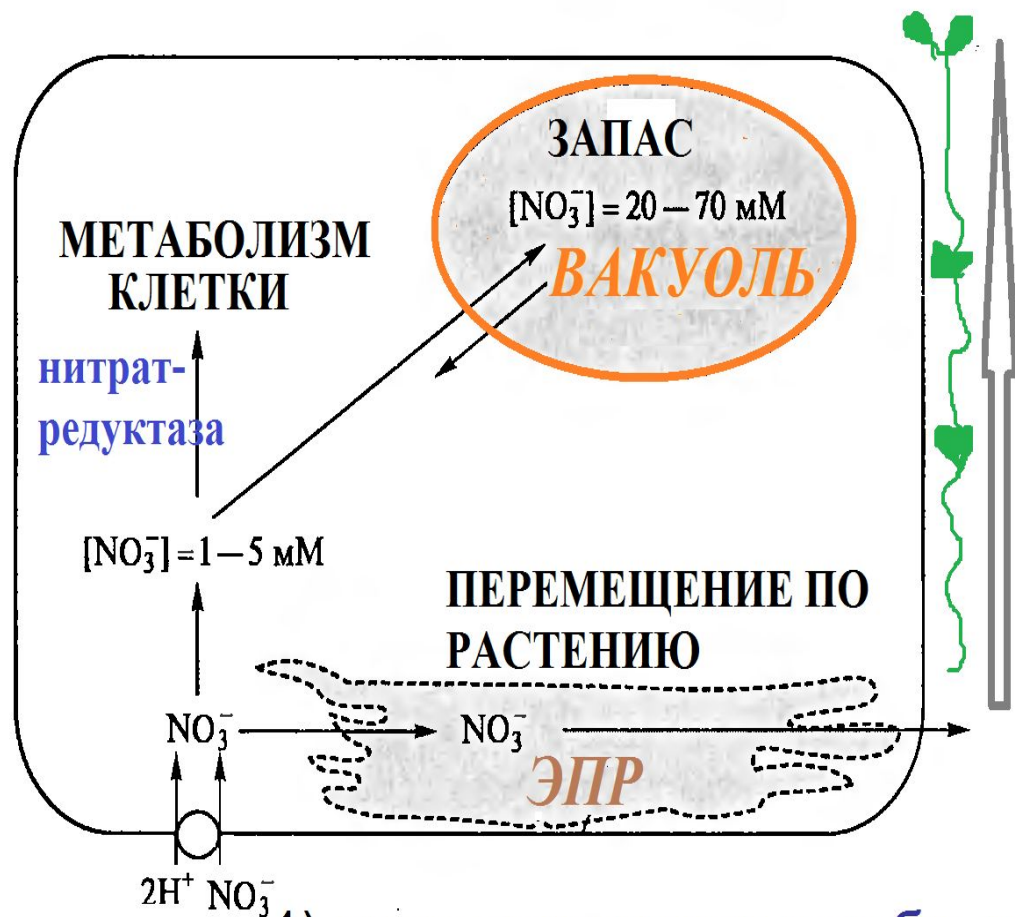
если аммония мало – система высокого сродства (аммонийный транспортер АМТ, антипорт с H^+), несколько разных АМТ.

если аммония много – система низкого сродства (ионный канал).

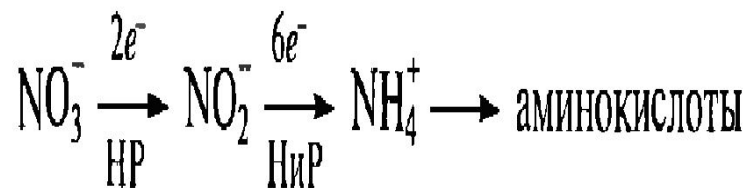
Внутри растения – аминирование, амидирование



Поглощение и переработка нитрата растением



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



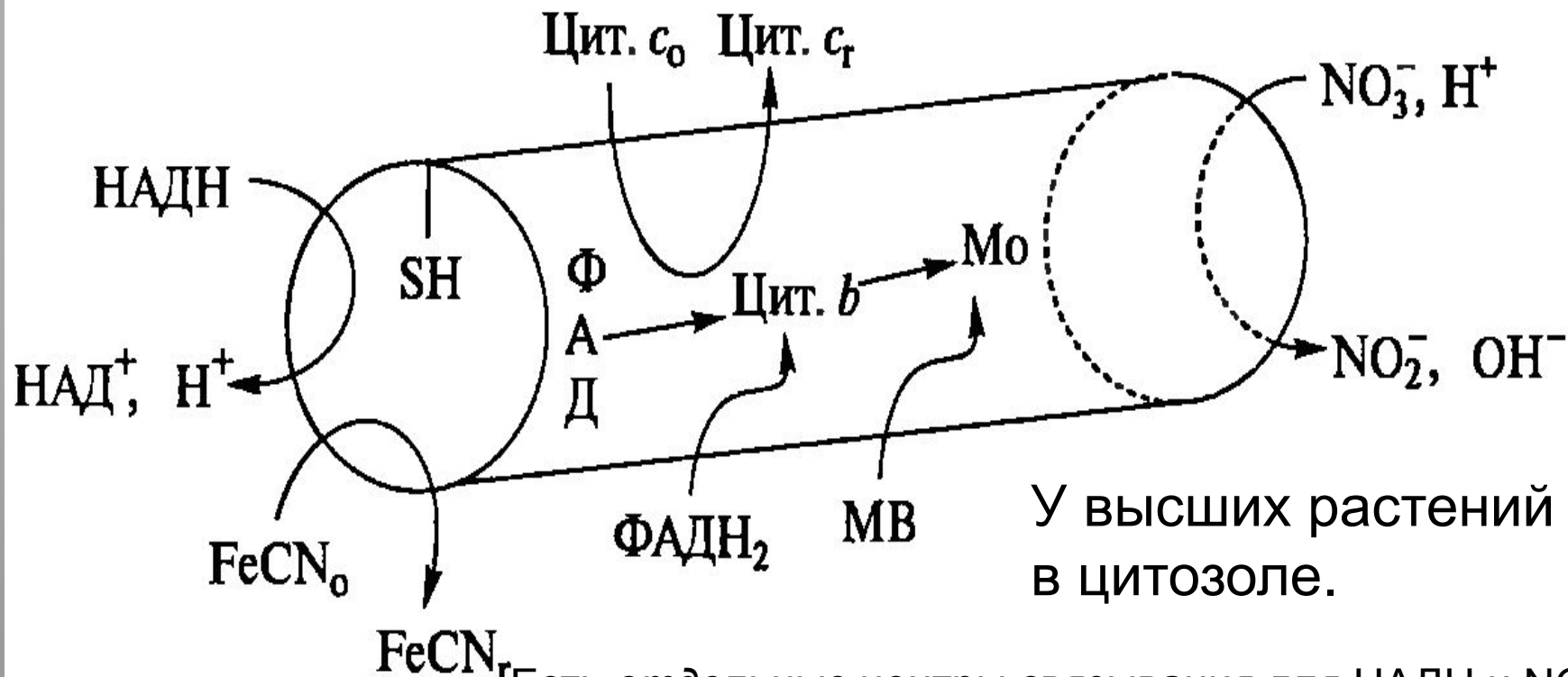
1) транспорт через мембрану:

- 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

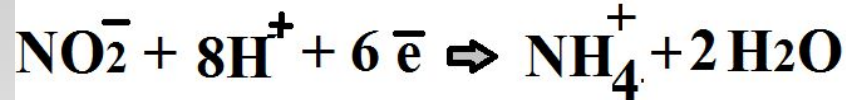


1 субъединица (на рис.) ~1000 а-к-т
+ ФАД + гем (цитохром b₅) + молибдоптерин

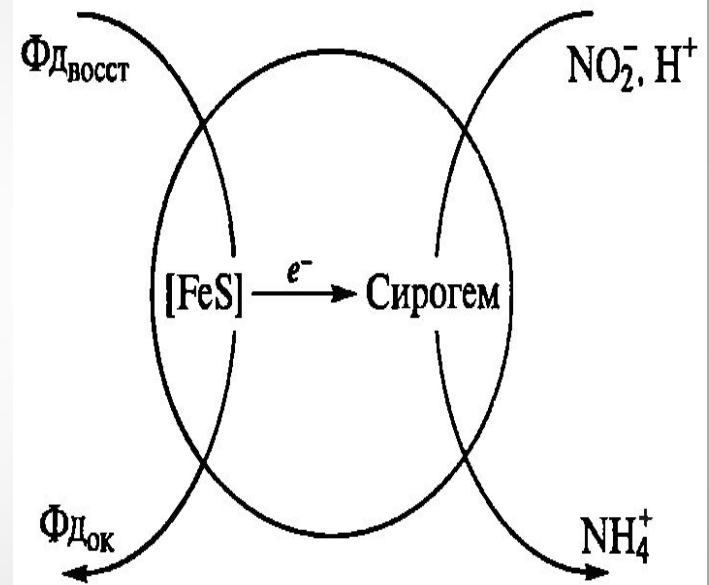
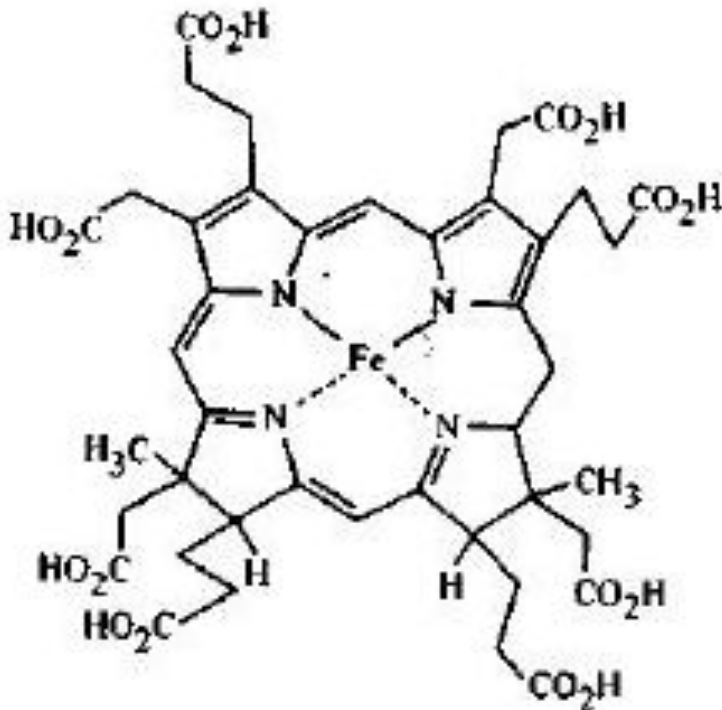


У высших растений – в цитозоле.
Есть отдельные центры связывания для НАДН и NO₃⁻

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 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.

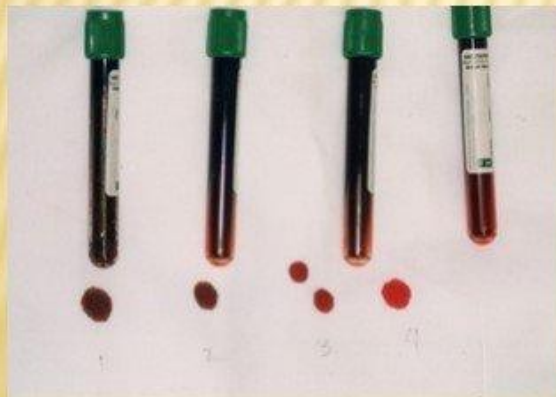
1. Способствуют развитию патогенной (вредной) кишечной микрофлоры.
2. Снижают содержание витаминов в пище.
3. У беременных женщин возникают выкидыши.
4. При длительном поступлении в организм человека уменьшается количество йода, что приводит к увеличению щитовидной железы.

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 !

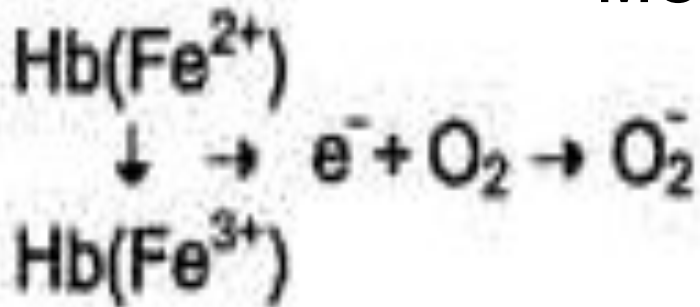
Токсическое действие нитритов в человеческом организме проявляется в форме метгемоглобинемии.

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.

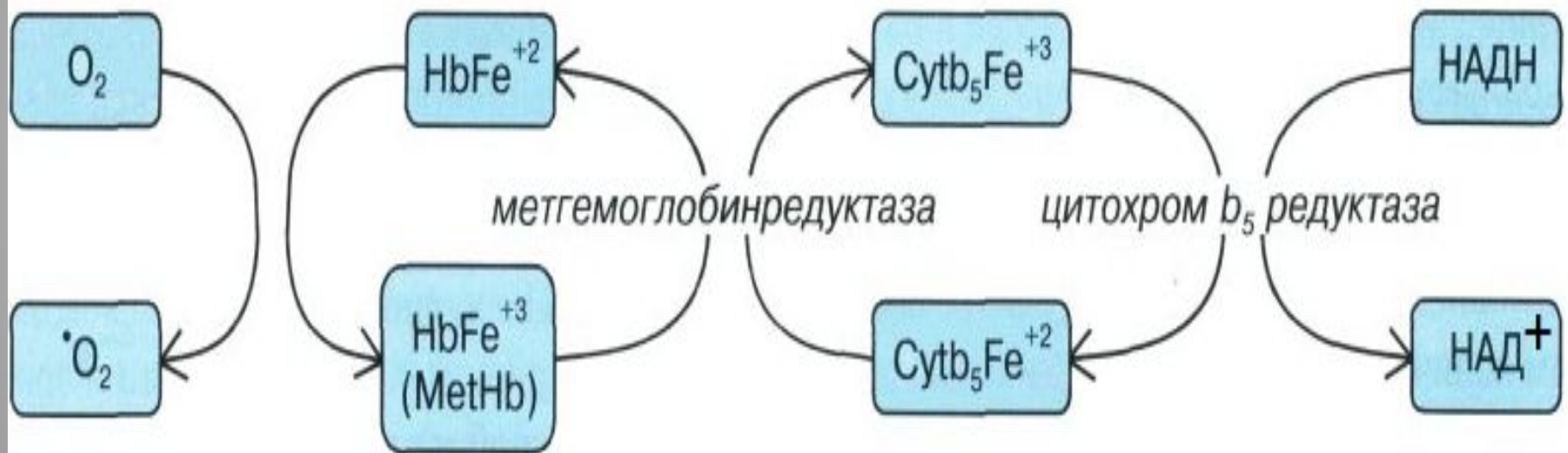


Первые признаки - головокружение, одышка - наблюдаются при содержании в крови 6...7% метгемоглобина. Легкая форма заболевания проявляется при содержании в крови 10...20% метгемоглобина, средняя - при содержании 20...40%, а тяжелая - при содержании более 40% метгемоглобина. При тяжелой форме возможен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

Нитриты усиливают образование метгемоглобина



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



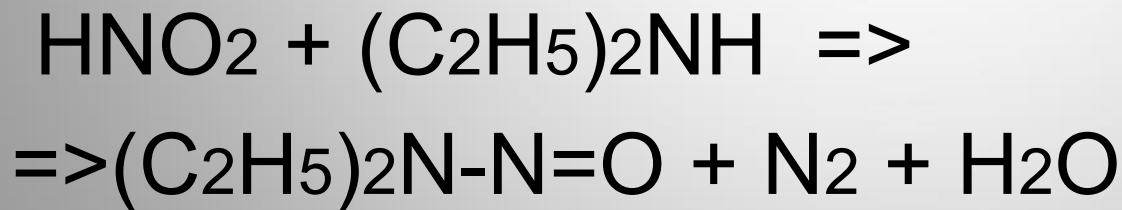
Образование и удаление метгемоглобина.

Метгемоглобинредуктаза функционирует с **3х-месячного** возраста

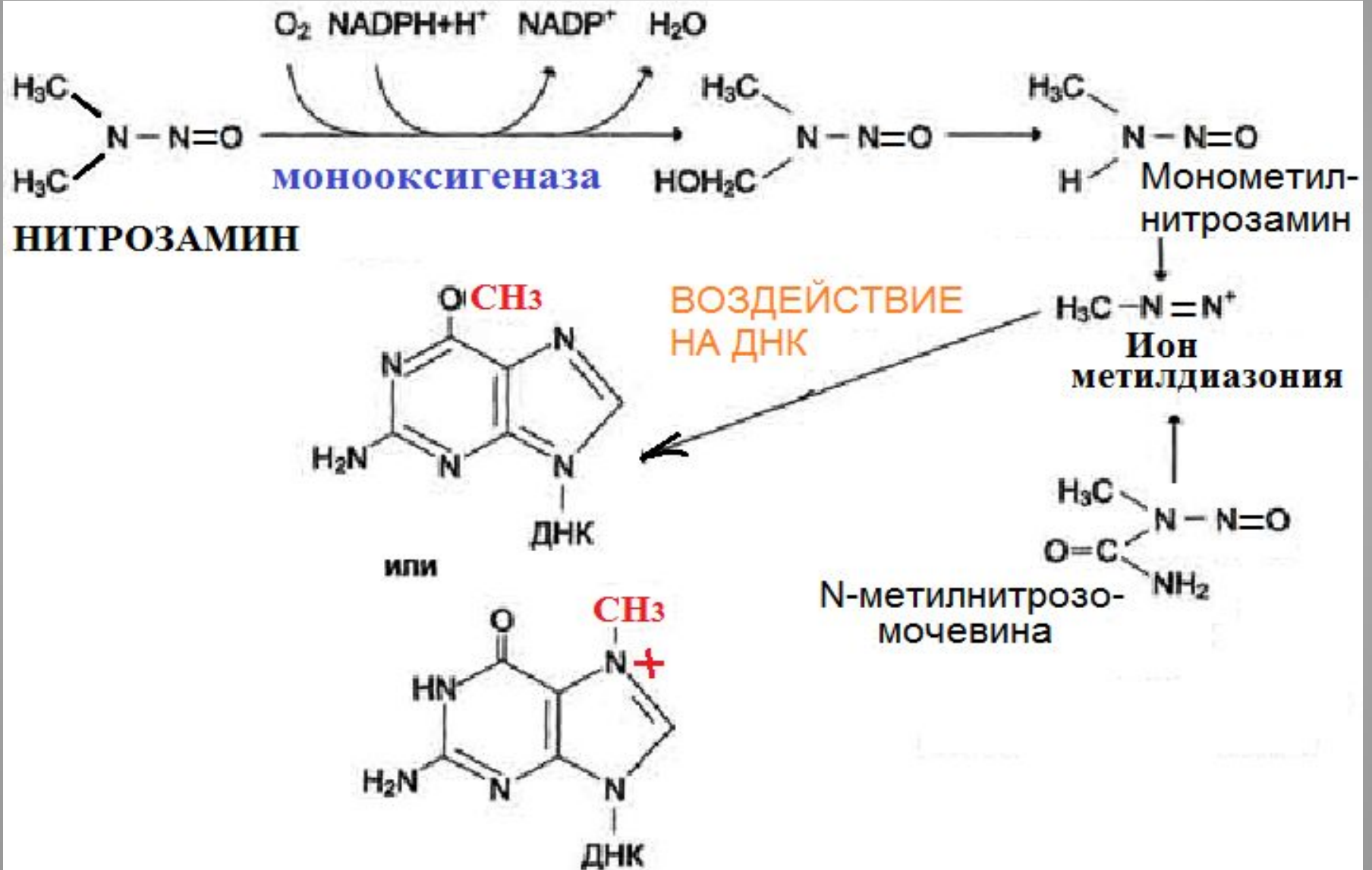
Нитрозамины и их образование

- Нитрозамины – это соединения с группировкой $=N-N=O$

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



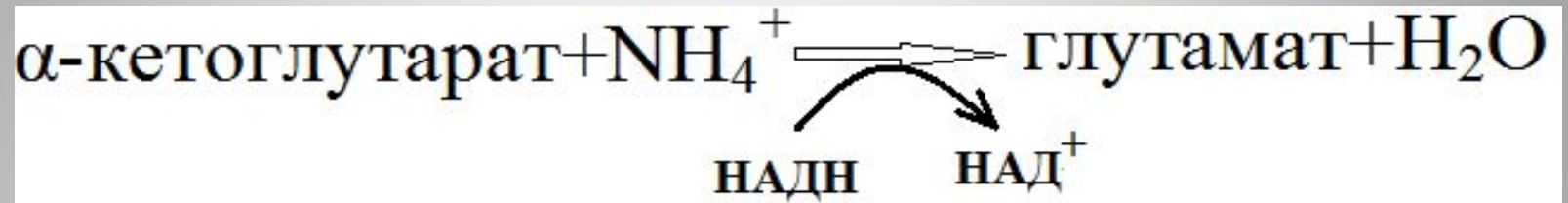
Управление
Роспотребнадзора по
Нижегородской области, 2018:
превышение по нитратам из
2000 взятых проб – в 12 .
Снято с реализации
несколько партий
плодоовощной продукции
объемом свыше 3 тонн.

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

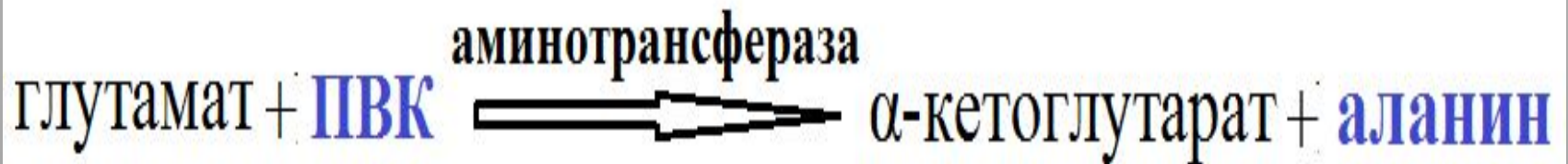
Пути синтеза белковых аминокислот

- 1) прямое восстановительное аминирование



- 1а) – образование амидов

- 2) переаминирование



- 3) ферментативные превращения

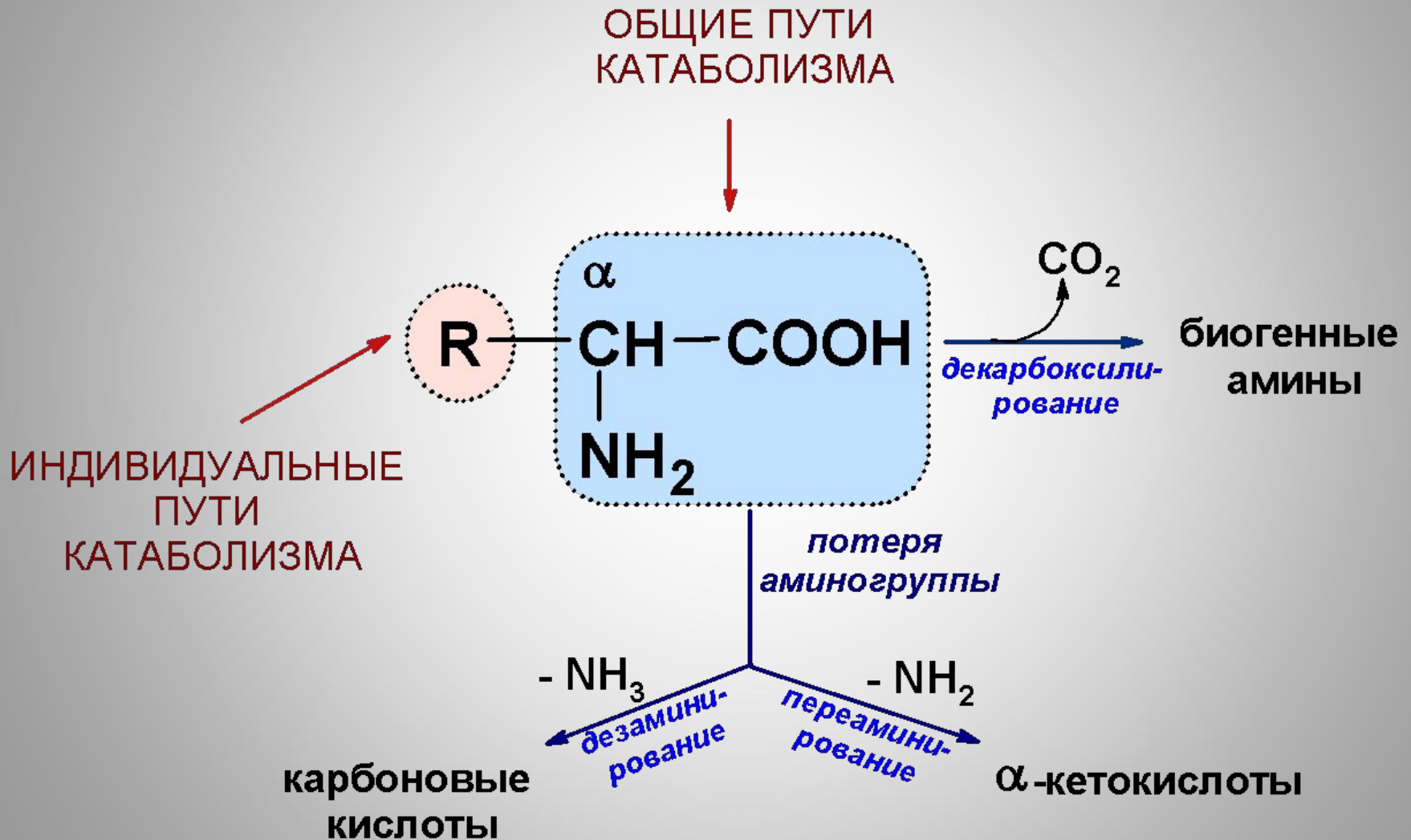
Семейства белковых аминокислот по путям синтеза

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

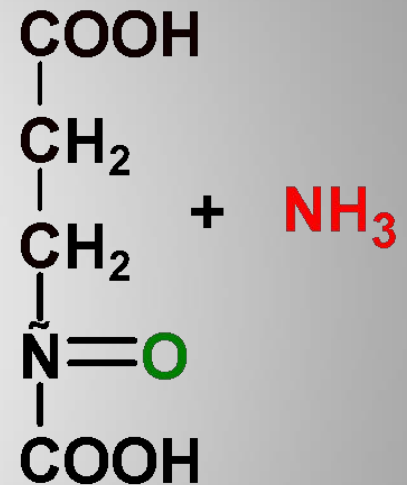
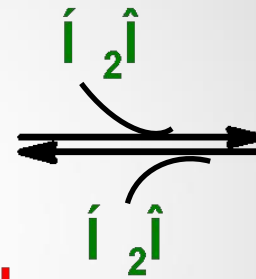
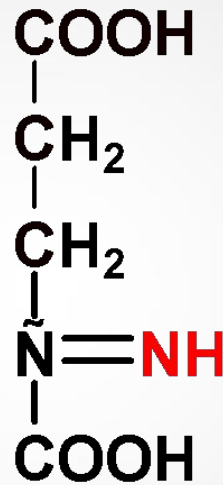
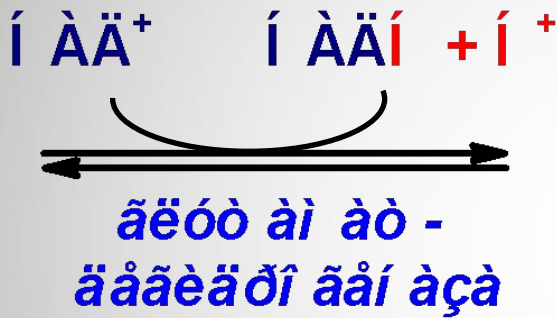
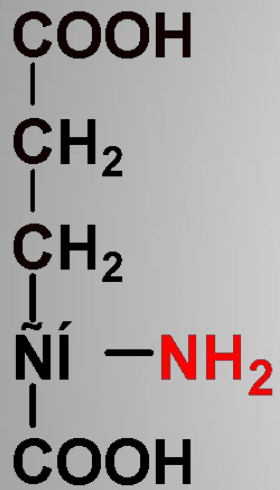
ВНИМАНИЕ! Есть **НЕЗАМЕНИМЫЕ** аминокислоты – путь синтеза не равлизуется у данного организма.

Катаболизм аминокислот

Катаболизм аминокислот



Окислительное дезаминирование глутамата



ãëóò àì àò

α-èì èí î ãëóòäò

α-éãõî ãëóòäò

НАДН+Н⁺ -----> 3 АТФ

Непрямое дезаминирование (трансдезаминирование) аминокислот

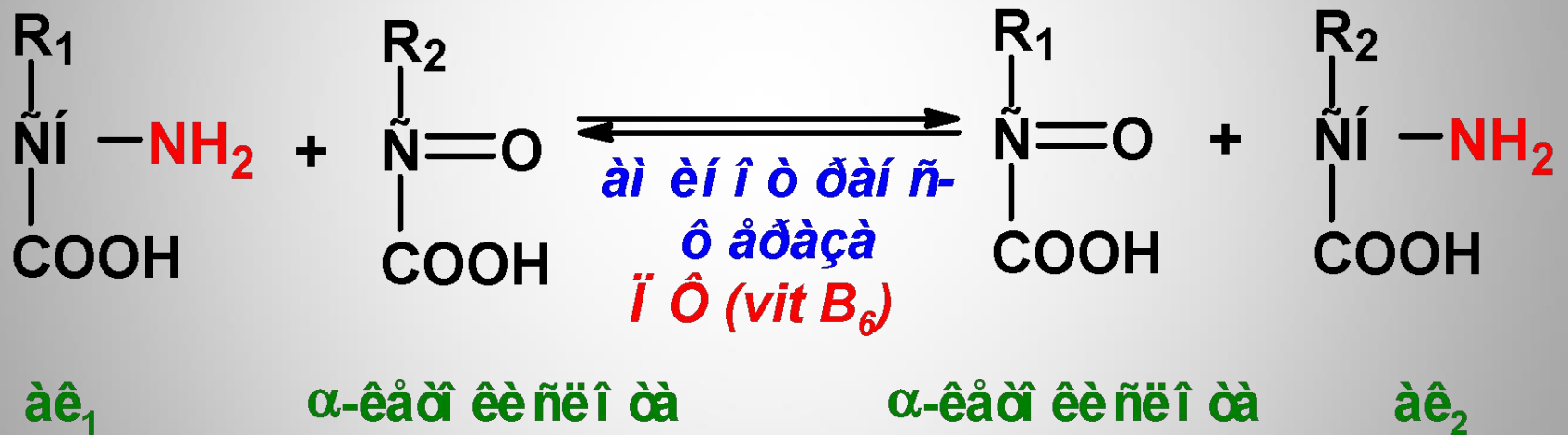
1. трансаминирование



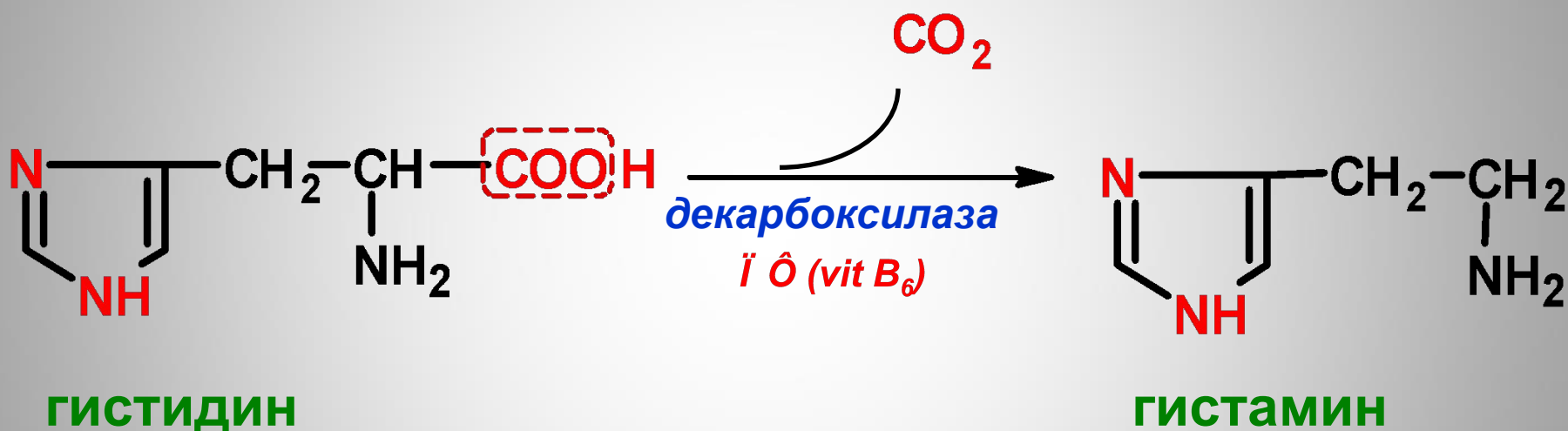
2. дезаминирование глутамата



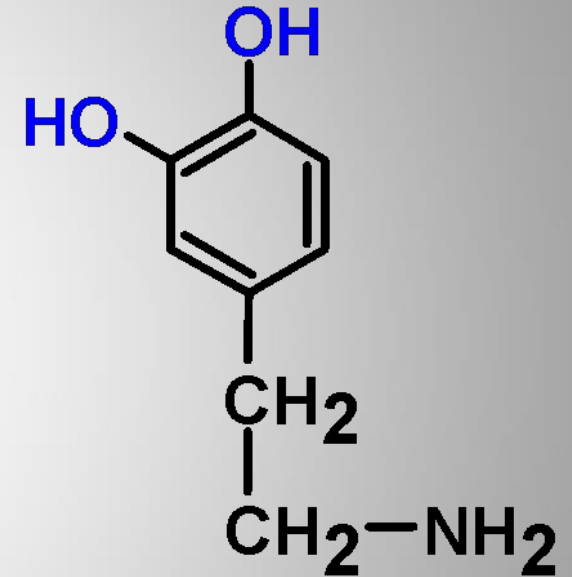
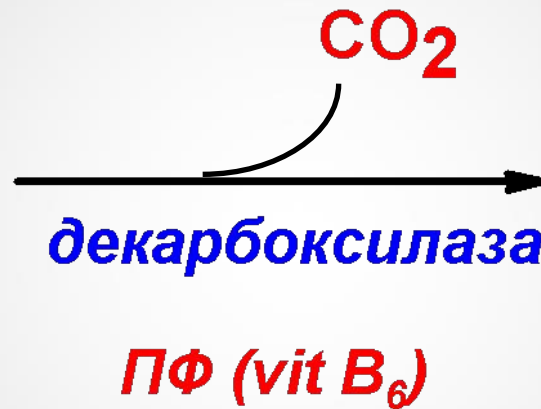
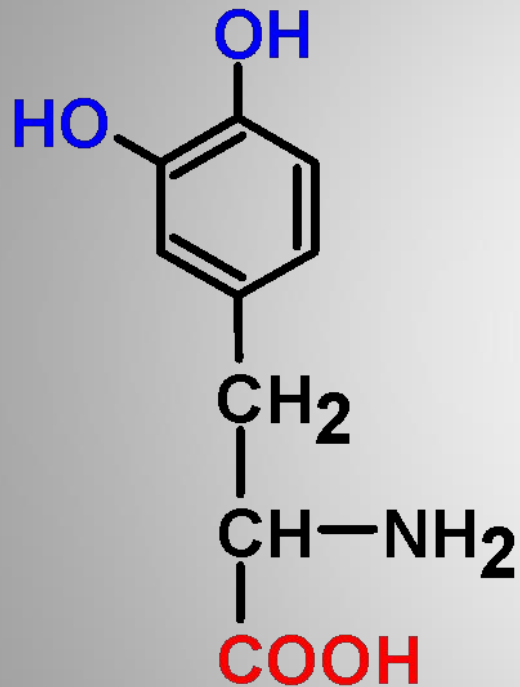
Реакции трансаминирования



Реакции декарбоксилирования



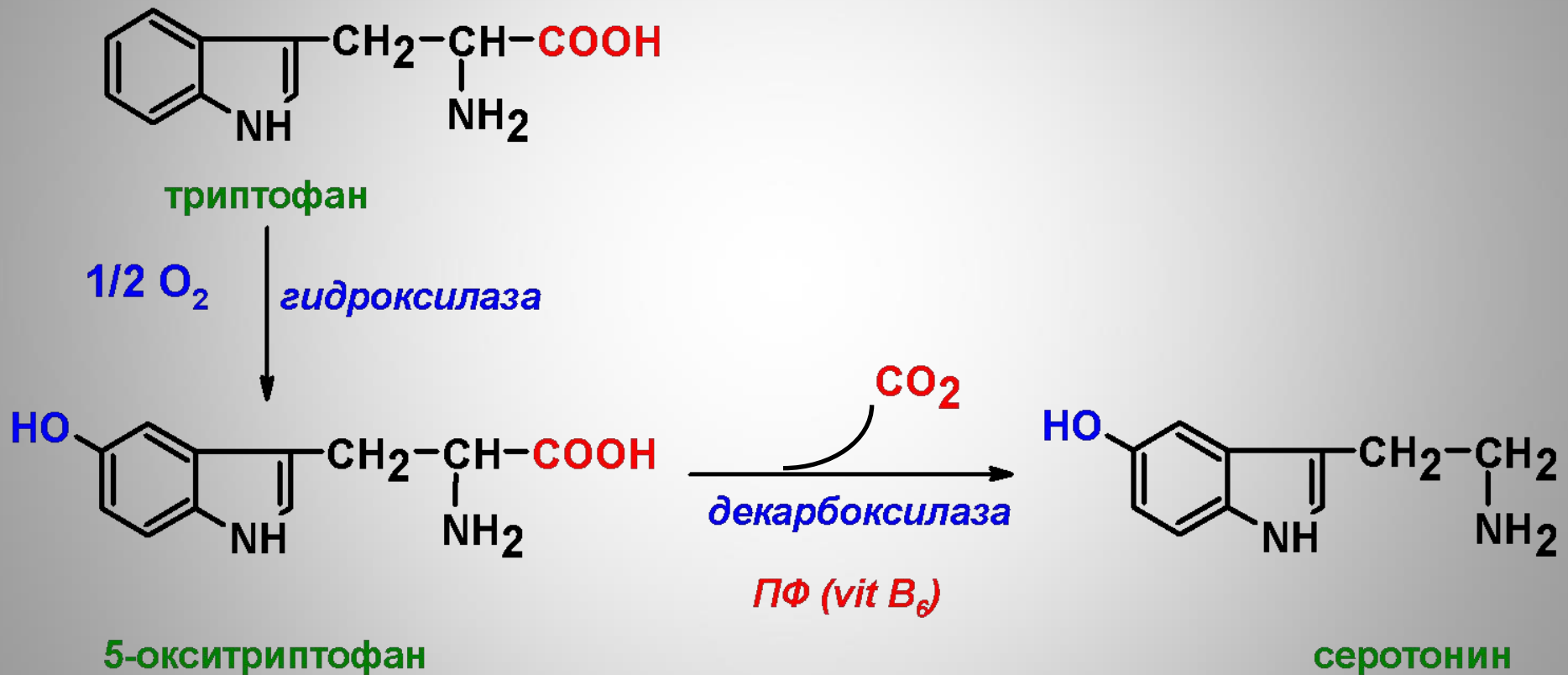
Реакции декарбоксилирования



диоксифенилаланин

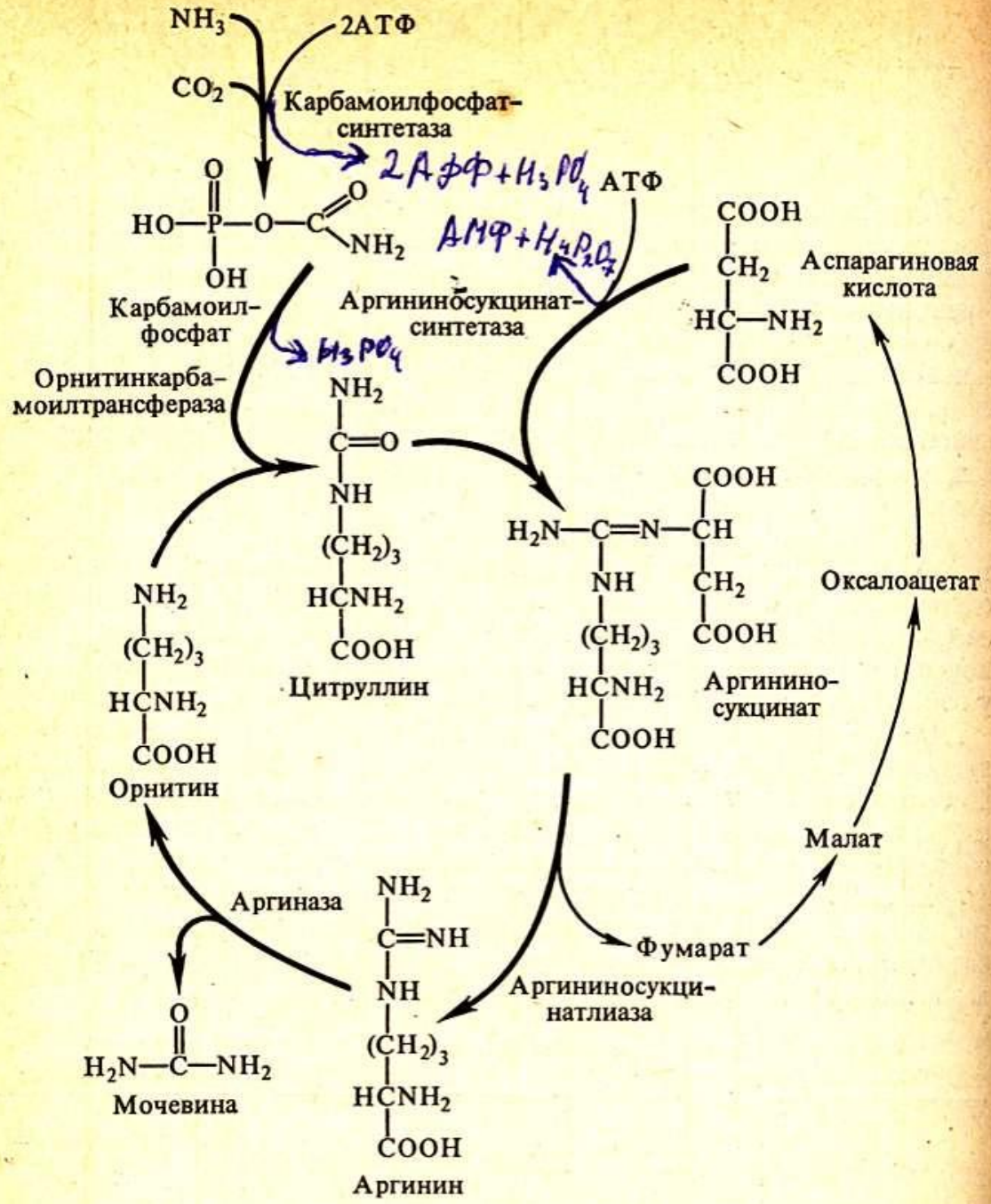
дофамин

Реакции декарбоксилирования



Выведение аммиака

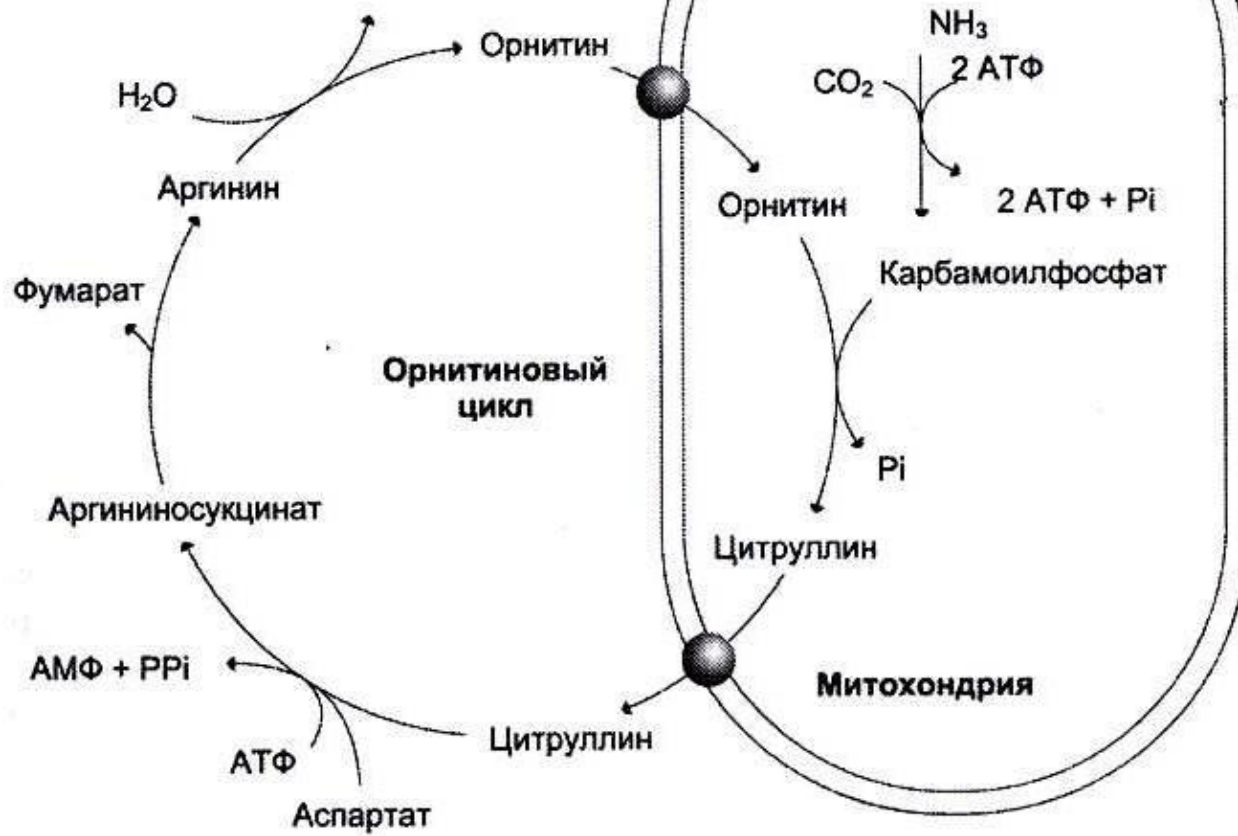
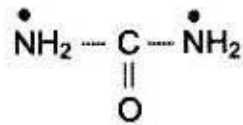
Пути выведения аммиака
в зависимости от
систематического
положения и
экологических условий
обитания организмов

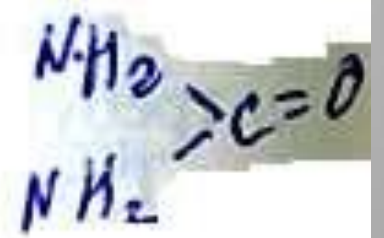
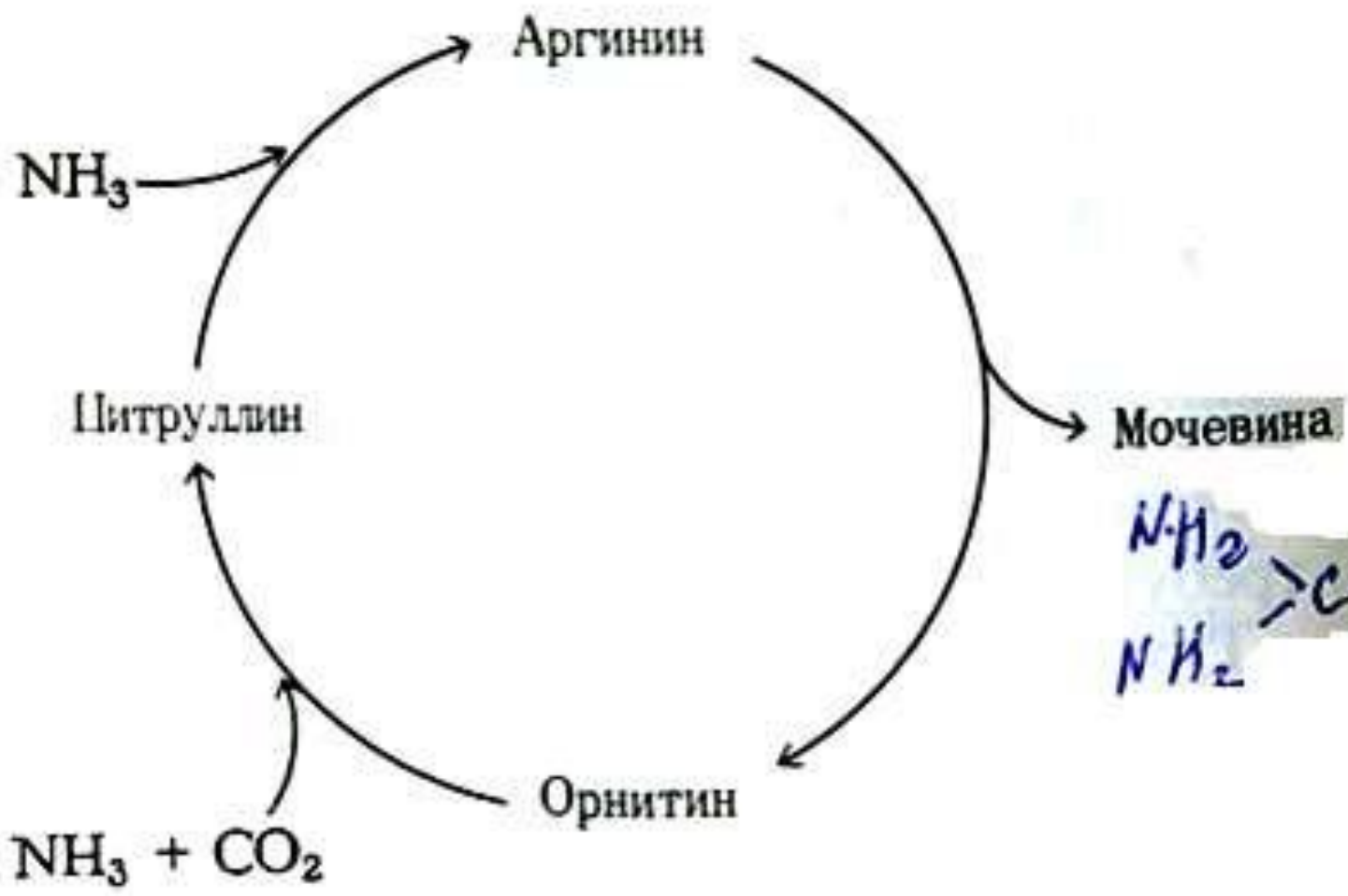


Орнитиновый цикл

Цитозоль

Мочевина





**Конечные продукты
катаболизма некоторых
сложных белков человека
И ЖИВОТНЫХ**