

**UNIVERSITATEA DE ȘTIINȚE AGRONOMICE ȘI
MEDICINĂ VETERINARĂ BUCUREȘTI
FACULTATEA DE HORTICULTURĂ**

CONF. DR. LILIANA BĂDULESCU

**BIOCHIMIE
HORTICOLĂ**

2010

PREFAȚĂ

Biochimia, considerată până nu demult o ramură a chimiei, a rezultat din interferența cunoștințelor fundamentale de biologie și chimie, evoluând într-o știință de sine stătătoare, interdisciplinară, care tratează materia vie în unitatea ei structurală și funcțională.

Studiul compoziției chimice a organismelor vegetale a evidențiat existența unui număr uimitor de mare de substanțe, îndeosebi organice, care se află într-o continuă transformare datorită schimbului permanent de substanțe și energie al materiei vii cu mediul ambiant.

Lucrarea de față prezintă atât descrierea structurii și proprietăților principalelor categorii de substanțe din plante, mecanismele biochimice ale sintezei și degradării lor la nivel celular, funcțiile pe care la îndeplinesc, precum și căile de control al principalelor procese biochimice în care sunt implicate.

Numărul deosebit de mare al substanțelor organice găsite în plante poate fi grupat fie după structura lor chimică (glucide, lipide, proteine, acizi organici, acizi nucleici, etc.), fie după rolul fiziologic pe care îl dețin (substanțe plastice, substanțe de rezervă, substanțe active și substanțe secundare).

Din considerente didactice, în lucrare au fost selectate și prezentate noțiuni de biochimie descriptivă care abordează în cadrul fiecărei clase de compuși organici, structura chimică, proprietățile și reprezentanții importanți din plantele horticole, urmată de aspecte de metabolism, respectiv biochimia proceselor metabolice care include și căile de reglare a celor mai importante dintre acestea.

S-a dorit astfel o abordare structurală și funcțională a substanțelor organice care intră în alcătuirea organismelor vegetale, constituind o bază pentru înțelegerea fiziologiei, geneticii și ameliorării plantelor horticole, precum și a aplicării tehnologiilor de cultură în scopul îmbunătățirii cantitative și calitative a recoltelor, a creșterii rezistenței plantelor la boli și dăunători, la secetă și îngheț și a produselor horticole la păstrare.

Pornind de la aceste premise, lucrarea „Biochimie horticolă” se adresează cu predilecție studenților Facultății de Horticultură, forma de Învățământ la Distanță, însă poate constitui un punct de plecare în studiul biochimiei vegetale și pentru viitori specialiști cu profil înrudit.

Autoarea

CUPRINS

Capitolul 1. Noțiuni introductive	6
1.2. Substanțele anorganice	7
1.2.1. Apa	7
1.2.2. Substanțele minerale	8
Capitolul 2. Glucide	13
2.1. Noțiuni introductive	13
2.2. Principalele glucide din speciile horticole	14
2.2.1. Monoglucidele și derivații lor	14
2.2.2. Oligoglucide	23
2.2.3. Poliglucide	26
Capitolul 3. Lipide	31
3.1. Noțiuni introductive	31
3.2. Acizii grași	32
3.3. Alcoolii	33
3.4. Lipide simple	39
3.4.1. Gliceride	39
3.4.2. Ceride (ceruri vegetale) și etolide	40
3.5. Lipide complexe	41
3.5.1. Fosfatide (fosfolipide)	41
3.5.2. Sfingolipide	43
3.5.3. Glicolipide	43
3.5.4. Sulfatide	43
Capitolul 4. Aminoacizi și proteine	45
4.1. Aminoacizi	46
4.1.1. Structură, clasificare și rol biochimic	46
4.1.2. Proprietăți generale ale aminoacizilor	48
4.2. Peptide	50
4.2.1. Proprietăți generale ale peptidelor	50
4.2.2. Peptide din plante	51
4.3. Proteine	52
4.3.1. Structura proteinelor	53
4.3.2. Proprietăți generale ale proteinelor	58
4.3.3. Proteine cu importanță biologică	60
Capitolul 5. Acizi nucleici	64
5.1. Nucleotide	64
5.2. Structura, rolul și proprietățile ADN	66
5.3. Structura, clasificarea și proprietățile ARN	69
Capitolul 6. Vitamine	71
6.1. Vitamine hidrosolubile – structură, clasificare și rol biochimic	71
6.1. Vitamine hidrosolubile – structură, clasificare și rol biochimic	76
6.3. Modificarea conținutului în vitamine pe parcursul creșterii și maturării	76
Capitolul 7. Hormoni	80
7.1. Principalii hormoni vegetali	80
7.1.1. Auxine	80
7.1.2. Gibereline	81
7.1.3. Citochinine	82
7.1.4. Acidul abscisic	83
7.1.5. Etilena	83
7.1.6. Alte substanțe reglatoare de creștere și maturare	84
7.2. Activitatea hormonală	86

Capitolul 8. Pigmenții vegetali	88
8.1. Substanțele carotenoide	88
8.2. Pigmenții clorofilieni	90
8.3. Substanțele flavonoide	93
8.4. Substanțele fenolice	96
Capitolul 9. Metabolismul plantelor	99
9.1. Noțiuni introductive	99
9.2. Enzimele	104
9.3. Metabolismul glucidic	108
9.3.1. Biosinteza glucidelor	108
9.3.2. Biodegradarea glucidelor	114
9.4. Metabolismul lipidic	119
9.4.1. Biosinteza lipidelor	119
9.4.2. Biodegradarea lipidelor	120
9.5. Metabolismul proteinelor	122
9.5.1. Biosinteza și interconversia aminoacizilor	122
9.5.2. Biosinteza proteinelor	124
9.5.2. Biodegradarea proteinelor	128
9.6. Ciclul Krebs	129
9.7. Biodegradarea anaerobă	130
Capitolul 10. Transformarea substanțelor în plante	135

CAPITOLUL 1. NOȚIUNI INTRODUCTIVE

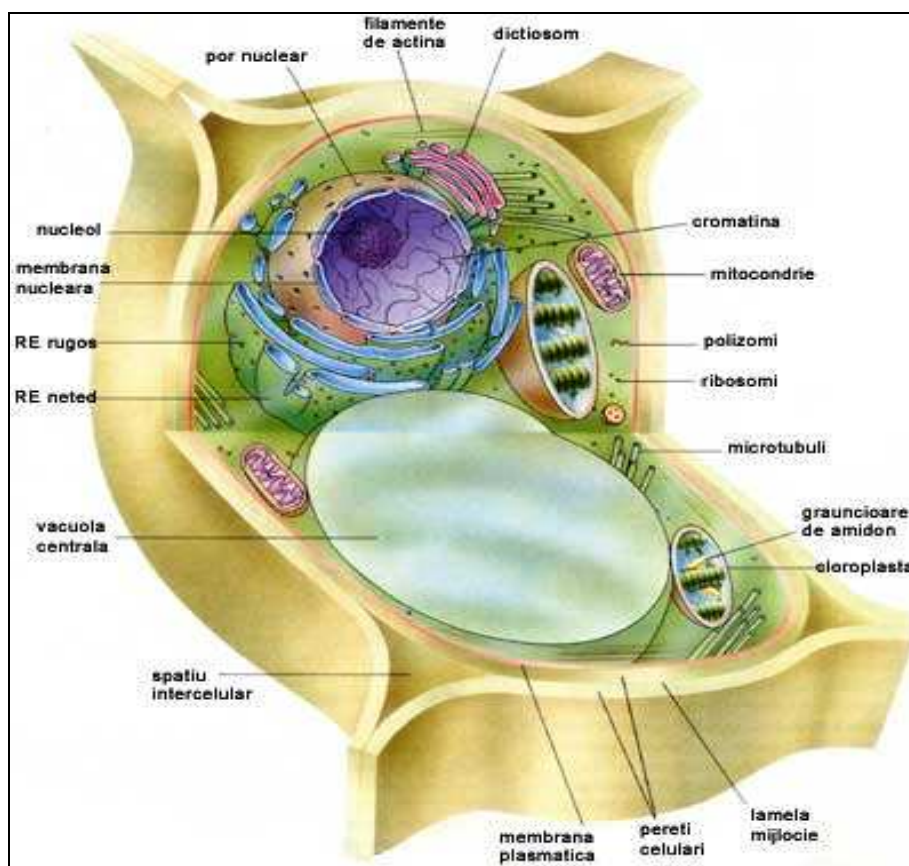
Definiția și obiectul biochimiei

Biochimia este știința modernă care studiază materia vie și procesele specifice acesteia sub raportul compoziției, tipului, structurii moleculare, asamblării și corelațiilor biomoleculare componente, precum și al proceselor de biosinteză și biodegradare prin care se generează și se consumă energia necesară vieții.

Caracteristicile biochimice ale organismelor vii

Comparativ cu materia nevie, organismele vii se caracterizează printr-un ansamblu de principii și trăsături definitorii de organizare și funcționare la nivelul moleculelor, cum ar fi:

- Sunt *sisteme deschise*, adică se află într-un permanent schimb de materie, energie și informație cu mediul ambiant și au drept caracteristică definitorie **metabolismul**, concept care definește esența materială și dinamismul vieții;
- Posedă un *înalt grad de organizare și complexitate*, adică sunt alcătuite din diferite tipuri de molecule și macromolecule cu structuri variate și funcții specifice;
- Reprezintă o *stare calitativ superioară*, atât sub aspectul naturii, structurii și modului de asamblare a biomoleculare componente, dar mai ales sub aspectul interacțiunilor dintre acestea;
- Au capacitatea unică de *a absorbi și de a transforma energia* din mediul ambiant, adaptând-o și utilizând-o pentru sinteza propriilor structuri și pentru menținerea organizării structurale;
- Au capacitatea de *autoreplicare* precisă din generație în generație, în forme identice ca masă, conformație, structuri interne și proprietăți;
- Pentru toate organismele vii, *celula este unitatea de bază structurală și funcțională*, ce conține echipamentul complet pentru menținerea și continuitatea vieții.



1.2. SUBSTANȚELE ANORGANICE

Organismele vegetale au o compoziție chimică foarte complexă și variabilă în funcție de vârstă, organ, condițiile de cultură. Se cunoaște deja faptul că materia vie este formată dintr-un număr aproape constant de elemente chimice, însă în proporții diferite în funcție de specie și condițiile de mediu. Dintre acestea aproximativ 99% sunt reprezentate de *macroelemente* - elemente care intră în alcătuirea tuturor celulelor vii (C, H, O, N, S, P, K, Ca, Mg, Na, Fe, Si, Cl), restul fiind reprezentat de *microelemente* - peste 60 de elemente aflate în cantități mici (Cu, Mn, Mo, Zn, F, B, Co, Cr, Ni, Al, Pb, etc.). Aceste elemente chimice formează o varietate extrem de mare de combinații grupate în substanțe organice (ex. glucide, lipide, proteine, vitamine, etc.) și substanțe anorganice (apa și substanțele minerale), aflate în diferite proporții în organismele vegetale. Totalitatea substanțelor organice și a substanțelor minerale alcătuiesc *substanța uscată*, care poate reprezenta între 3 % (la fructele de castraveți) și 88% (la semințele de fasole) din masa totală, restul fiind reprezentată de *apă*.

Apa constituie mediul de desfășurare a reacțiilor biochimice, participă la transportul substanțelor dizolvate, reglarea temperaturii plantelor și creșterea acestora.

Substanțele minerale intră în alcătuirea unor compuși chimici cu rol structural, dar au și o importanță fiziologică deosebită, fiind activatori sau inhibitori ai unor sisteme enzimatică sau fiind componente ale unor substanțe organice (enzime, coenzime, pigmenți etc.).

Apa și sărurile minerale provin în cea mai mare parte din sol, de unde sunt absorbite de către plante cu ajutorul rădăcinilor. Într-o măsură mai mică provin și din absorbția, prin organele aeriene, a apei de ploaie sau de rouă, a elementelor minerale din soluțiile de îngrășăminte sau insecto-fungicide aplicate prin stropiri foliare. Sărurile minerale absorbite din sol sub formă de ioni sunt transportate împreună cu apa în toate organele plantelor. În celule, ionii se pot acumula în citoplasmă sub formă de săruri solubile sau insolubile (ex. oxalat de Ca) sau pot rămâne în vacuole sub formă de ioni.

1.2.1. Apa

În țesuturile vegetale, apa se găsește sub formă liberă, reprezentată în special de apa din vacuole și din țesuturile conducătoare și sub formă legată, reprezentată de apa cuprinsă în coloizii hidrofilii. Apa liberă împreună cu apa legată alcătuiesc apa totală. Macovschi (1969), în teoria sa asupra biostructurii, susține că există și o a treia formă, apa asimilată, integrată în biostructură și care se eliberează numai odată cu moartea organismului.

În organismele vegetale proporția de apă variază în funcție de organul analizat. Astfel, tulpinile plantelor lemnoase au între 20-30% apă, frunzele între 80-90%, fructele între 75-90%, iar semințele între 8-15%. Proporția în care apa se află în țesuturile vegetale

influențează capacitatea de păstrare a legumelor și fructelor, sensibilitatea lor la manipulare și transport etc. Produsele care au un conținut ridicat de apă au o capacitate de păstrare redusă și un grad de perisabilitate mai ridicat comparativ cu cele la care conținutul în apă este mai mic.

În general, legumele și fructele au un conținut în apă care variază în limite foarte largi (3-97%), în funcție de specie (tabelul nr. 1). Între soiuri, limitele de variație ale conținutului în apă sunt mai mici (1-16%).

Tabelul 1

Limitele conținutului în apă din legume și fructe

(Gherghi și colab., 1973, 1980)

Specia	g/100 g produs proaspăt	Specia	g/100 g produs proaspăt
1	2	3	4
Ardei	87-93	Afine	79-86
Cartofi	73-80	Agrișe	83-88
Ceapă	80-87	Alune	3-6
Castraveți	90-97	Ananas	82-89
Ciuperci	90-91	Banane	70-77
Conopidă	87-92	Castane	47-53
Dovlecei	80-90	Căpșuni	84-93
Fasole verde	85-90	Caise	79-88
Gulii	85-92	Cireșe	75-87
Mazăre verde	72-78	Coacăze negre	77-85
Morcov	85-91	Coacăze roșii	81-89
Păstârnac	78-82	Grapefruit	86-91
Pătrunjel	75-88	Gutui	77-87
Pepene verde	92-94	Lămâi	89-91
Pepene galben	80-85	Mere	77-88
Praz	80-90	Migdale	4-6
Ridichi	85-94	Nuci	3-7
Salată	90-96	Piersici	82-91
Sfeclă roșie	82-91	Pere	79-87
Spanac	87-93	Portocale	84-87
Sparanghel	90-93	Prune	72-88
Tomate	93-96	Struguri	75-83
Țelina	82-95	Smochine	78-83
Varză albă	88-93	Vișine	77-88
Varză roșie	88-92	Zmeură	80-86
Vinete	90-93		

1.2.2. Substanțele minerale

Conținutul în substanțe minerale este caracteristic pentru o specie sau pentru un organ vegetal și variază în limite destul de largi în funcție de factorii climatici, pedologici, tehnologia de cultură etc. Cantitatea de substanțe minerale, exprimată în conținut de *cenușă* rezultată în urma calcinării (arderii, oxidării) substanței uscate, variază între 0,2-2 % la fructele și legumele proaspete. Părțile lemnoase și semințele au un conținut mai redus de substanțe minerale (exprimat în procente din substanța uscată) decât frunzele, iar plantele tinere au un conținut mai ridicat decât cele senescente (Burnea și colab., 1977). Conținutul mediu al elementelor minerale care asigură creșterea plantelor variază cu specia. Valorile medii raportate la substanța uscată sunt cuprinse în următoarele limite: 0,3-5% pentru azot, 1-

5% pentru potasiu, 0,1-5% pentru calciu, 0,1-0,5% pentru fosfor și sulf, 0,15-0,35% pentru magneziu (Marschner, 1995).

Conținutul total în elemente minerale din legume și fructe variază între 0,27 % (dovlecei) și 3,9 % (fasole boabe), iar al celor mai importante dintre ele este redată în tabelul 2.

Tabelul 2.

Conținutul în elemente minerale al legumelor și fructelor (în 100 g parte edibilă)

(Souci și colab.1972,1981)

Element		Na	K	Mg	Ca	Mn	Fe	Co	Cu	Zn	P	F	Cl	I
Specia	Total (g)	mg/100 g parte edibilă												μg
LEGUME														
Ardei	0,57	1,7	212	12	11	0,10	0,40	-	0,10	0,03	29	-	19	2,3
Cartofi	1,02	3,2	443	25	10	0,15	0,80	0,001	0,15	0,27	50	0,01	45	3,8
Ceapă	0,59	9,0	175	9	31	0,36	0,50	0,010	0,08	1,40	42	0,04	-	2,0
Castraveți	0,60	8,5	141	8	15	0,15	0,50	-	0,09	0,16	23	0,02	37	2,5
Conopidă	0,82	16,0	328	17	20	0,17	0,63	-	-	0,14	0,23	54	0,01	0,29
Ciuperci	1,00	8,0	422	13	8	0,11	1,26	-	0,40	0,39	123	0,03	67	18,0
Dovlecei	0,27	1,1	383	8	22	0,04	0,80	-	0,08	0,20	44	-	18	-
Fasole boabe	3,90	2,0	1310	132	102	2,00	6,10	0,350	0,84	2,80	429	-	47	-
Gulii	0,95	32,0	380	43	68	0,13	0,90	0,003	0,12	0,23	49	0,001	57	1,4
Morcovi	0,86	60,0	290	18	41	0,21	0,66	0,002	0,08	0,39	35	0,03	61	15,0
Mazăre verde	0,92	2,0	304	33	24	0,66	1,84	0,003	0,38	2,65	108	0,03	28	4,2
Pătrunjel	1,68	33,0	880	41	203	-	6,80	-	0,21	0,92	63	0,11	156	-
Păstârnac	1,18	8,0	469	22	51	0,20	0,62	-	0,10	0,08	73	-	-	3,6
Praz	0,86	5,0	225	18	87	0,07	1,00	-	0,30	0,31	46	-	24	-
Ridichi	0,90	17,0	255	8	34	0,05	1,50	-	0,15	0,16	26	0,07	44	8,0
Ridichi negre	0,75	18,0	322	15	33	0,05	0,80	-	0,13	0,20	29	-	19	8,0
Spanac	1,51	65,0	633	58	126	0,76	4,10	0,002	0,12	0,50	55	0,11	54	20,0
Salata	0,72	10,0	224	11	37	0,35	1,10	-	0,05	0,22	33	0,03	57	3,3
Sparanghel	0,62	4,0	207	20	21	0,27	1,00	-	0,15	0,32	46	0,05	53	7,0
Tomate	0,61	6,3	297	20	14	0,14	0,50	0,009	0,09	0,24	26	0,02	60	1,7
Țelina	0,94	77,0	321	9	68	0,15	0,53	-	0,02	0,31	80	0,01	150	2,8
Usturoi	1,42	32,0	515	36	38	0,46	1,40	-	0,26	1,00	134	-	30	2,7
Varză albă	0,59	13,0	227	23	46	0,10	0,50	-	0,06	0,18	27	0,01	137	5,2
FRUCTE														
ELEMENT	Total	Na	K	Mg	Ca	Mn	Fe	Co	Cu	Zn	P	F	Cl	I
SPECIA	g	mg/100 g parte edibilă												μg
Alune	2,44	2,0	636	156	226	4,20	3,80	0,012	1,28	1,87	333	0,02	10	1,5
Afine	0,30	1,0	65	2	10	0,40	0,74	-	0,11	0,10	29	0,01	5	-
Agrise	0,45	1,6	203	15	29	0,04	0,63	-	0,09	0,10	30	0,01	1	0,2
Ananas	0,39	2,1	173	17	16	0,11	0,40	-	0,08	0,26	9	0,01	1	0,2
Arahide	2,22	5,2	706	163	59	1,13	2,11	0,030	0,55	3,07	372	0,13	7	13,0
Banane	0,83	1,0	393	36	9	0,53	0,55	-	0,13	0,15	22	0,02	79	2,8
Castane	1,18	1,5	707	145	333	0,75	1,32	-	0,23	-	87	-	13	-
Căpșuni	0,50	2,5	147	15	26	1,20	0,96	-	0,12	0,12	29	0,02	14	1,0
Coacăze	0,80	1,5	310	17	46	0,68	1,29	-	0,11	0,18	40	0,03	15	1,0

negre														
Coacăze roșii	0,63	1,4	238	13	29	0,60	0,91	-	0,10	0,20	27	0,02	14	1,0
Cireșe	0,49	2,7	229	14	17	0,06	0,35	0,002	0,09	0,15	20	0,02	3	1,0
Caise	0,66	2,0	178	9	16	0,27	0,65	0,002	0,15	0,07	21	0,01	1	0,5
Gutui	0,44	2,0	201	8	10	0,04	0,60	-	0,13	-	21	0,01	2	-
Lămâi	0,50	2,7	149	28	11	0,04	0,45	-	0,36	0,12	16	-	5	-
Mere	0,32	3,0	144	6	7	0,06	0,48	0,010	0,11	0,12	12	0,01	2	-
Migdale	0,51	3,0	189	30	44	0,59	0,90	-	0,14	-	30	-	-	-
Mure	0,51	3,0	189	30	44	0,59	0,90	-	0,14	-	30	-	-	-
Măsline	-	2,4	55	22	61	0,50	1,60	-	0,46	-	17	-	-	-
Nuci	1,98	2,4	544	129	87	1,97	2,50	0,009	0,88	2,70	409	0,68	23	3,0
Pere	0,33	2,1	126	8	10	0,05	0,26	0,015	0,09	0,23	15	0,01	2	1,5
Portocale	0,48	1,4	177	14	42	0,03	0,40	-	0,07	0,10	23	-	4	2,1
Prune	0,49	1,7	221	10	14	0,08	0,44	0,001	0,09	0,07	18	-	1	1,0
Piersici	0,45	1,3	205	9	8	0,11	0,48	-	0,05	0,02	23	0,02	3	1,0
Struguri	0,38	1,9	192	9	18	0,07	0,51	0,001	0,06	0,08	20	0,01	2	0,7
Smochine	0,70	2,0	240	20	54	0,35	0,60	-	0,07	0,25	32	0,02	18	1,5
Vișine	0,50	2,0	114	8	-	-	0,60	-	-	-	7	-	21	-
Zmeură	0,51	1,7	170	30	40	0,51	1,00	-	0,14	-	44	-	-	-

Cunoașterea compoziției minerale prezintă importanță atât pentru aprecierea stării de nutriție a plantelor, cât și pentru aprecierea valorii alimentare a produselor horticole (Davidescu și Davidescu, 1974). Analizele efectuate de Gherghi și colab. (1982) la merele din soiul Starkrimson au evidențiat că proporția de elemente minerale variază chiar în diferite zone ale unui fruct. Astfel, în epicarp s-a determinat cel mai ridicat conținut în N, Cu, Al, Fe, Ni, Zn, Mn; în parenchimul din zonele casei seminale s-a determinat cel mai ridicat conținut în P, Cl, Ca, As, Na, Co, Cr, în timp ce în parenchimul din zona calicială s-a determinat cel mai ridicat conținut în S, Si, B și V.

Rolul elementelor minerale în corpul plantelor este extrem de variat și specific, lipsa acestora sau carența determină simptome specifice la nivelul frunzelor, în primul rând, dar și la nivelul fructelor sau organelor de depozitare.

Fosforul are rol în bioenergetica plantelor, intrând în componența ATP, activează unele enzime și este util în semnalizarea celulară.

Potasiul reglează închiderea și deschiderea stomatelor, reduce pierderea apei prin frunze în timpul transpirației și crește rezistența plantelor la secetă.

Azotul este esențial pentru procesul de creștere intrând în componența tuturor proteinelor.

Sulfurul este un component structural al unor aminoacizi și vitamine, este esențial pentru activitatea cloroplastelor și are rol în apărarea contra stresului oxidativ.

Calciul reglează transportul altor nutrienți în plante și este implicat în activarea unor enzime.

Magneziul este componentă structurală a clorofilei, fiind implicat în procesul de fotosinteză; are rol în producerea ATP, este cofactor enzimatic.

Fierul este component al substanțelor transportoare de electroni în procesul de fotosinteză, fiind implicat în transformarea energiei luminoase în energie biochimică și este cofactor enzimatic.

Molibdenul este cofactor al enzimelor din calea de biosinteză a aminoacizilor.

Borul este implicat în transportul glucidelor, diviziunea celulară și sinteza unor enzime.

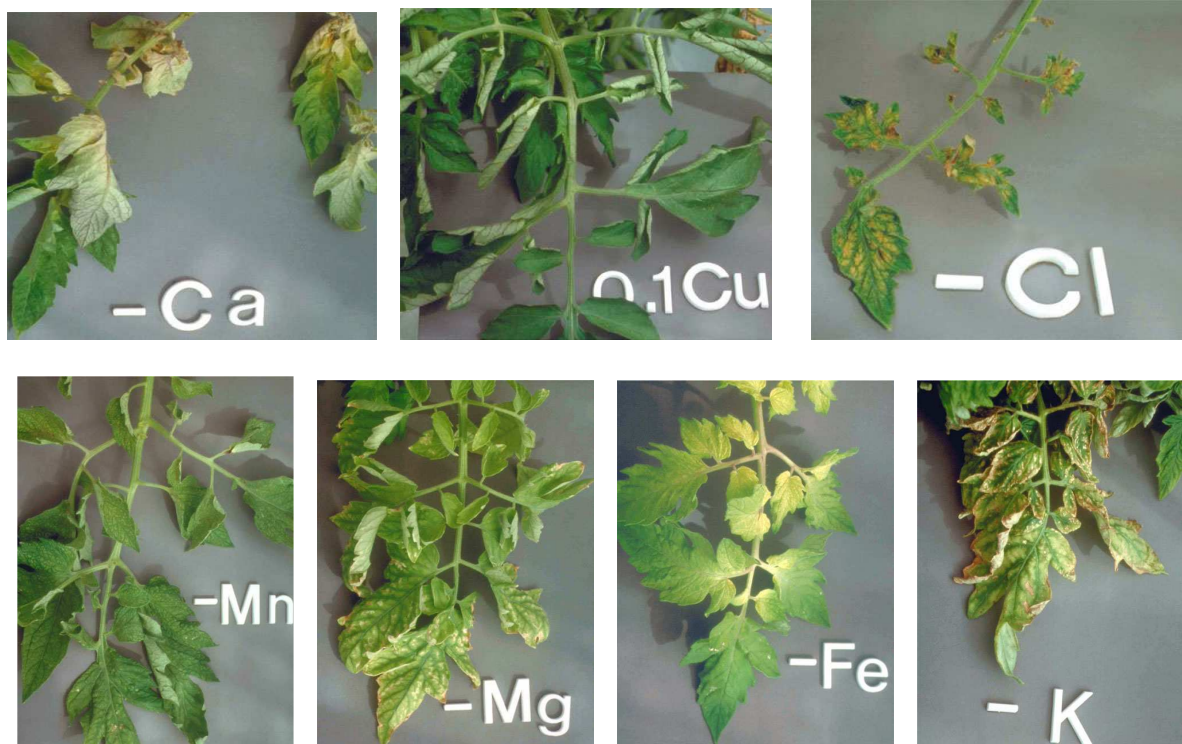
Cuprul este esențial în procesul de fotosinteză, intrând în compoziția plastocianinei; este implicat în biosinteza ligninei și producerea semințelor.

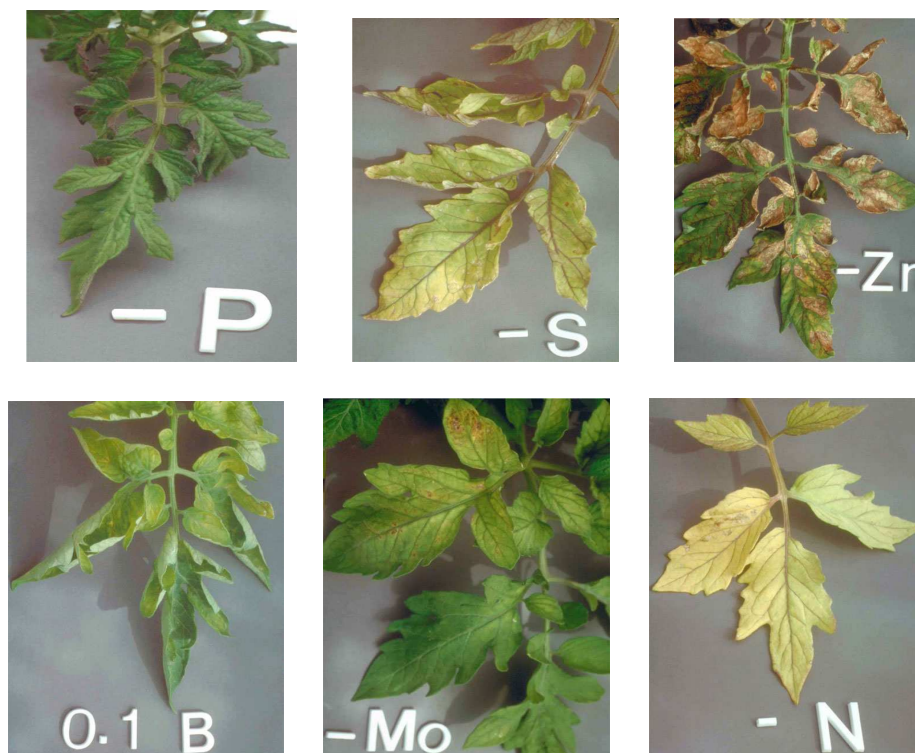
Manganul este un component esențial funcționării cloroplastelor și procesului de fotosinteză, fiind implicat în fotoliza apei și producerea de O_2 , H^+ și e^- .

Zincul joacă un rol esențial în transcripția ADN; este cofactor enzimatic.

Clorul este necesar pentru realizarea osmozei și are rol în fotosinteză.

În cele ce urmează sunt prezentate câteva efecte ale carenței în Ca, Cl, Mo, Mn, Mg, Fe, K, Mn, N, P, S, Zn, B și Cu la tomate.





Autoevaluare

1. Definiția și obiectul biochimiei.
2. Definiți macroelementele și microelementele. Exemple.
3. Definiți substanța uscată și cenușa.
4. Formele de apă din țesuturile vegetale. Limite de concentrație la 5 specii de legume și 5 specii de fructe.
5. Precizați limitele conținutului de K și Mg la speciile de legume și fructe prezentate în tabelul 2.

Bibliografie selectivă

1. Burnea, I., Popescu, I., Neamțu, G., Stancu, E., Lazăr, Șt. 1977. Chimie și biochimie vegetală. EDP București.
2. Burzo, I., Voican, V., Dobrescu, A., Delian, E., Bădulescu, L. 1999. Curs de Fiziologia plantelor. AMC USAMV București.
3. Gherghi, A., Burzo, I., Bibicu, M., Mărgineanu, L., Bădulescu, L. 2001. Biochimia și fiziologia legumelor și fructelor. Ed. II-a revăzută și completată. Ed. Academiei Române.
4. Ionescu, M. 1970. Biochimia agricolă. Ed. Ceres București.
5. Lehninger, A.L. 1987. Biochimie. Vol.1. Ed. Tehnică București.

CAPITOLUL 2. GLUCIDE

Cuvinte cheie: monoglucide, glucoza, oligoglucide, zaharoza, poliglucide, amidon, metabolism, biosinteză, biodegradare, interconversie

Rezumat

Glucidele, cunoscute și sub denumirea de zaharuri (zaharide), oze sau carbohidrați (hidrați de carbon) sunt definiți ca polihidroxialdehide/polihidroxicetone sau derivați ai acestora. Formula empirică $(\text{CH}_2\text{O})_n$ a sugerat denumirea inițială de hidrați de carbon, studiile ulterioare dovedind o structură complexă, cu atomi de carbon asimetrici care conferă proprietăți specifice izomerilor monozaharidelor. După numărul de unități componente se clasifică în monoglucide, oligoglucide și poliglucide.

Monoglucidele sau monozaharidele sunt constituite dintr-o singură unitate polihidroxialdehidică sau polihidroxicetonică, având 3-9 atomi de carbon, ceea ce conferă denumirea specifică: *trioze-nonoze*. Glucoza și fructoza reprezintă compuși de bază ai metabolismului intermediar, precum și substanțe organice de rezervă la unele specii de plante. *Oligoglucidele* conțin între 2-10 unități monozaharidice, unite prin legături glicozidice. Zaharoza este principala formă de transport a fotoasimilatelor în corpul plantelor. *Polizaharidele* conțin mai multe unități monozaharidice unite în lanțuri liniare sau ramificate. Multe dintre polizaharide conțin un singur tip sau două tipuri alternative de unități monozaharidice. Polizaharidele au două funcții biologice majore: formă de stocare a energiei și elemente structurale. Amidonul este forma principală de stocare a energiei la cele mai multe specii de plante, iar celuloza este principalul component structural situat la nivelul pereților celulari ai celulelor vegetale.

2.1. Noțiuni introductive

Glucidele sunt substanțe organice cu funcțiune mixtă ce au în compoziția lor atât grupări lice, cât și o grupare carbonilică.

Glucidele constituie o clasă de substanțe foarte importantă atât pentru organismele vegetale, cât și pentru cele animale. Sub aspect biochimic și fiziologic, glucidele constituie o materie primă pentru sinteza tuturor substanțelor organice existente în plante: proteine, lipide, cetoacizi, acizi organici, etc. De asemenea, constituie substanțe de rezervă utilizate de către celule și țesuturi (amidon și glucide solubile) sau pot avea rol plastic (celuloza, hemicelulozele, substanțele pectice etc.).

Nomenclatura

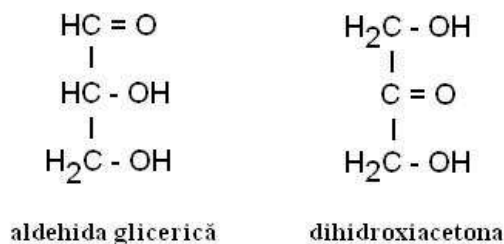
Cel care încearcă prima dată să denumească glucidele este C. Schmidt în anul 1844, care le denumește *hidrați de carbon* datorită raportului observat între atomii de hidrogen și oxigen de 2:1. S-a propus inițial formula generală de $\text{C}_n (\text{H}_2\text{O})_n$ pentru glucidele simple, care ulterior a fost modificată în formula $(\text{CH}_2\text{O})_n$, deși are unele inconveniente:

- Hidrogenul și oxigenul nu sunt legați sub formă de molecule de apă de atomul de carbon

- Există substanțe de tipul aldehydei formice CH_2O , acidul lactic $\text{C}_3(\text{H}_2\text{O})_3$, care nu sunt glucide.

Structura chimică generală

Glucidele simple, de la care derivă glucidele complexe, sunt polihidroxialdehide sau polihidroxicetone. Conform acestei încadrări convenționale, cele mai simple glucide sunt aldehida glicerică, ca reprezentant al polihidroxialdehidelor, și dihidroxiacetona – ca reprezentant al polihidroxicetonelelor:



Glucidele care se caracterizează prin prezența unei grupări aldehidice în moleculă se numesc aldoze, iar cele care conțin o grupare cetonă poartă numele general de cetoze. Datorită prezenței grupărilor carbonilice și hidroxilice în moleculă, glucidele prezintă reacțiile chimice caracteristice acestor grupări funcționale.

Clasificarea are la bază comportarea glucidelor la reacția de hidroliză:

Oze – cunoscute și sub denumirea de *monoglucide* sau *glucide simple* – sunt glucidele care prin hidroliză nu pot fi descompuse în molecule mai simple care să posedă proprietăți fizico-chimice caracteristice glucidelor;

Ozide – cunoscute și sub denumirea de *glucide compuse* – sunt substanțe formate prin unirea mai multor molecule de monoglucide:

- *Oligoglucide* formate dintr-un număr mic (2-10) de resturi de monoglucide;
- *Poliglucide* formate dintr-un număr foarte mare de monoglucide. Acestea se clasifică la rândul lor în *homopoliglucide* (formate dintr-un singur tip de monoglucidă) și *heteropoliglucide* (formate din mai multe tipuri de monoglucide).

2.2. Principalele glucide din speciile horticole

2.2.1. Monoglucidele și derivații lor

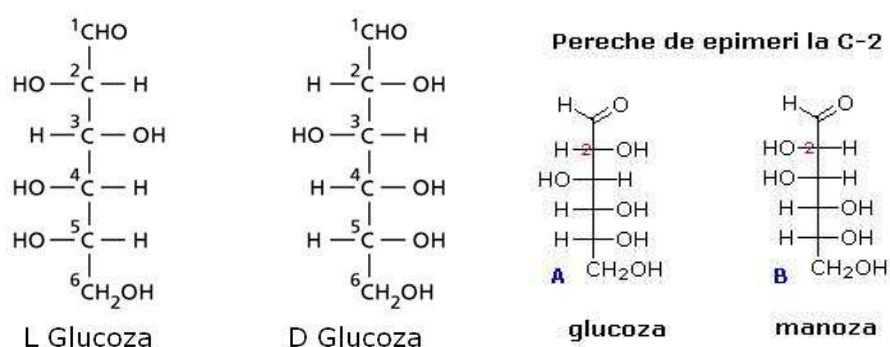
Monoglucidele se clasifică după lungimea catenei de atomi de carbon în trioze, tetraze, pentoze, hexoze, heptoze, octoze și nonoze, iar după natura grupării carboxil (aldehidică sau cetonă) se clasifică în aldoze și în cetoze.

Proprietăți fizice

Monozaharidele sunt substanțe solide, cristalizate, incolore, inodore, solubile în apă, mai puțin solubile în alcool și insolubile în eter și cloroform. Au gust dulce, fructoza fiind etalonul de apreciere a acestei proprietăți fizice, având valoare 1; valoarea indicelui de dulce al glucozei este 0,75. Când sunt încălzite, toate monozaharidele se descompun înainte de a se topi, în carbon și apă, reacție numită *carbonizare*.

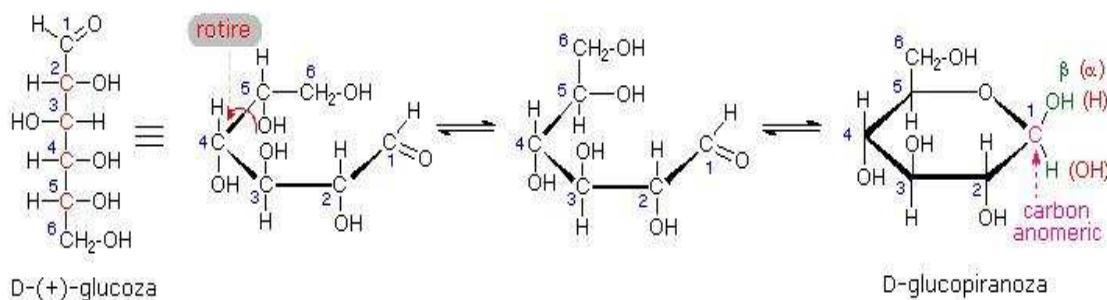
Configurația spațială, izomeria și reprezentarea glucidelor

Toate monozaharidele, cu excepția dihidroxiacetonei, conțin unul sau mai mulți atomi de carbon asimetrici (adică atomul de carbon are patru substituenți diferiți), fiind considerate molecule chirale. Datorită asimetriei moleculare sunt *optic active*, adică au proprietatea de a roti planul luminii polarizate, atunci când sunt străbătute de acesta, și deci de a se prezenta sub forma a două tipuri de izomeri optici: dextrogir care rotește planul luminii polarizate spre dreapta și se notează cu D sau (+) și levogir care rotește planul luminii polarizate spre stânga și se notează cu L sau (-). De exemplu, forma obișnuită sub care se găsește glucoza în natură este cea dextrogiră ($[\alpha]_D^{20} = +52,7^\circ$), iar cea a fructozei este levogiră ($[\alpha]_D^{20} = -92,4^\circ$). Pentru zaharidele cu 3 sau mai mulți atomi de C s-a adoptat convenția prin care prefixele D și L se referă la atomul de carbon asimetric cel mai îndepărtat față de atomul de carbon carbonilic. Așa cum se observă din formulele de proiecție ale glucozei, forma D reprezintă imaginea în oglindă a seriei L. Două glucide care diferă prin configurația unui singur atom de carbon se numesc *epimere*. Astfel, D-glucoza și D-manoza sunt epimere în raport cu atomul de carbon 2, iar D-glucoza și D-galactoza în raport cu atomul de carbon 4.



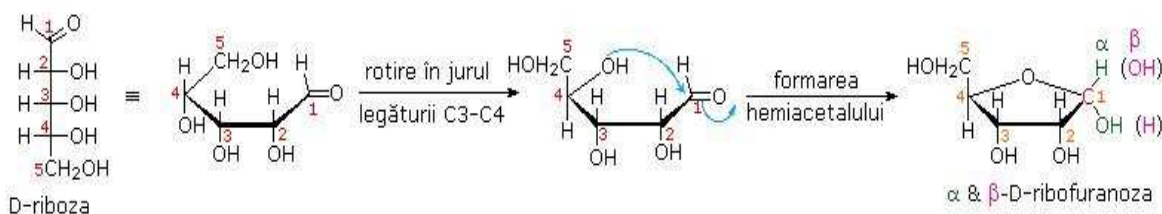
În soluție apoasă, monozaharidele acționează ca și cum ar avea un centru de asimetrie în plus față de cel prezentat anterior. Astfel, D-glucoza poate exista în două forme izomere care diferă prin rotația specifică: α -D-glucoza cu $[\alpha]_D^{20} = +112,2^\circ$ și β -D-glucoza cu $[\alpha]_D^{20} = +18,7^\circ$. Ambele forme au fost izolate în stare pură și s-a constatat că au proprietăți fizice și chimice deosebite. Când izomerii α și β ai D-glucozei sunt dizolvați în apă, rotația optică a

fiecăruia se modifică treptat în timp, atingând, la echilibru, valoarea de $[\alpha]_D^{20} = +52,7^\circ$, datorită formării unui amestec de 1/3 α -D-glucoză și 2/3 β -D-glucoză. Din diferite considerente chimice s-a dedus că izomerii α și β ai glucozei nu au o structură deschisă, așa cum a fost prezentată în formulele de proiecție, ci un ciclică, formată prin reacția prin reacția grupării hidroxil de la carbonul 5 cu gruparea aldehidică de la atomul de carbon 1. Ciclul de 6 atomi format se numește *ciclul piranozic*, iar glucoza poate forma după ciclizare α -D-glucopiranoza sau β -D-glucopiranoza.



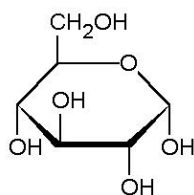
La formarea structurii ciclice a glucozei, apare la fosta grupă carbonil o nouă grupare hidroxil, care se numește **hidroxil glicozidic** și care are o reactivitate mai mare decât celelalte grupe hidroxil din moleculă. În acest caz, numerotarea carbonilor începe de la primul carbon de după oxigenul din ciclu, în sens orar.

Aldopentozele, precum și cetohezozele se ciclizează într-un ciclu cu 5 atomi numit *ciclul furanozic*, prezentând și ele formele anomerice α și β .

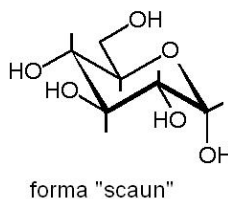


Pentru a indica forma ciclică a monozaharidelor se pot utiliza formulele de proiecție Haworth. Ciclul piranozic există în două conformații, *scaun* și *baie*, datorită rotației atomilor din moleculă în jurul unei singure legături. În soluțiile apoase ale hexozelor predomină forma scaun, care este relativ rigidă și mult mai stabilă decât forma baie. Substituenții formei scaun nu sunt echivalenți chimic și geometric, unii fiind axiali, alții ecuatorial; grupările hidroxil ecuatoriale ale piranozei sunt esterificate mai ușor decât cele axiale.

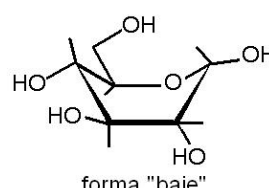
Proiecția Haworth



Conformațiile "scaun" și "baie" ale a-D-glucopiranozei



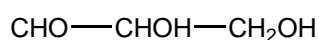
forma "scaun"



forma "baie"

Reprezentanți

Triozele, monoglucide cu trei atomi de carbon - $C_3H_6O_3$ - de exemplu: aldehida glicerică și dihidroxiacetona. Se găsesc în plante sub formă de esteri fosforici, constituind producții primari ai procesului de fotosinteză la plantele cu tip fotosintetic C_3 .

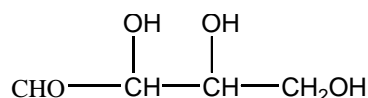


aldehida glicerică

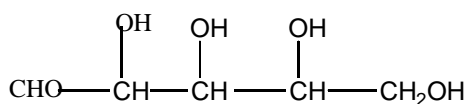


dihidroxiacetona

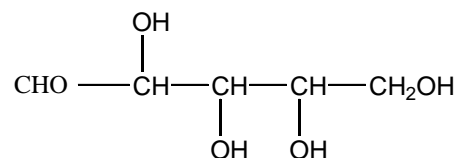
Tetrozele $C_4H_8O_4$ au fost foarte puțin identificate în natură, în stare liberă. Dintre aceste monoglucide cu 4 atomi de carbon, D-eritroza formată în ciclul pentozo-fosfat, reprezintă compusul inițial al ciclului acidului shikimic.



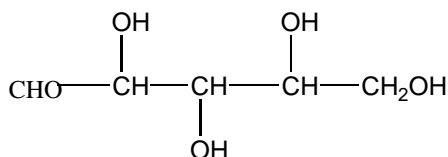
Pentozele, deși foarte răspândite în natură, se găsesc în stare liberă în cantități relativ mici. În cantități mai mari intră în alcătuirea unor poliglucide, glicozide, esteri ai acidului fosforic, acizilor nucleici fiind în structura nucleotidelor, unor enzime și vitamine. Din punct de vedere biochimic, cele mai importante aldopentozes sunt: D-riboza, D-xiloza, L-arabinoza, iar dintre cetopentozes: D-ribuloza și D-xiluloza.



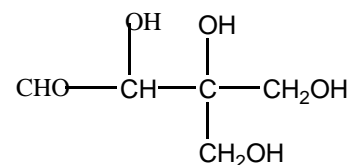
D-riboza



L-arabinoza



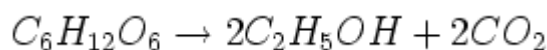
D-xiloza



D-apioza

Arabinoza și xiloza intră în alcătuirea pereților celulari, riboza este utilizată în sinteza acizilor nucleici, iar ribuloza este acceptorul dioxidului de carbon în procesul de fotosinteză.

Hexozele ($C_6H_{12}O_6$) sunt cele mai importante glucide fiind răspândite în stare liberă, cât și sub formă de esteri, glicozide, oligo- și poliglucide și numeroși alți derivați. Ele sunt utilizate în procesele de biosinteză a celorlalte glucide, iar compușii intermediari ai metabolismului acestora sunt folosiți în procesele de sinteză a tuturor compușilor chimici existenți din plante. Cele mai răspândite hexoze sunt: D-glucoza, D-manoza, D-galactoza, L-rhamnoza și D-fructoza. Dintre acestea, D-glucoza și D-fructoza sunt larg răspândite în legume și fructe, în care se găsesc în proporție de până la 7,3 % (tabelul nr. 1). **Glucoza** este produsă în procesul de fotosinteză și reprezintă principala sursă de energie biochimică în corpul plantelor. Prin glicoliză și prin reacțiile ciclului acidului citric în procesul de respirație aerobă, glucoza este oxidată pentru a forma dioxid de carbon și apă, rezultând energie biochimică, în principal sub formă de ATP. În absența oxigenului glucoza intră în procesul de fermentație din care rezultă alcool etilic și dioxid de carbon, conform reacției de mai jos:



În cazul plantelor zaharofile, aceste substanțe reprezintă principalele substanțe de rezervă, care se acumulează în vacuolele celulelor.

Glucoza este esențială în producerea proteinelor și în metabolismul lipidelor. De asemenea, la cele mai multe plante este un precursor pentru vitamina C (acid ascorbic), a oligozaharidelor (zaharoza) și a polizaharidelor (amidonul, celuloza, substanțele pectice).

Heptozele sunt prezente în legume și fructe în principal sub forma esterului difosforic al D-sedoheptulozei, care are un rol important în regenerarea ribulozei, în procesul de fotosinteză. În fructele de avocado, au fost identificate și alte heptoze, cum sunt D-manoheptuloza și D-glicero-D-galactoheptuloza.

Atât în legume cât și în fructe s-au determinat glucide cu 8 și 9 atomi de carbon cum sunt **octozele**: D-glicero-D-manooctuloza, D-glicero-L-galactooctuloza și D-glicero-D-talooctuloza și **nonozele**: D-eritro-L-glucononuloza, al căror rol fiziologic este mai puțin precizat.

Tabelul nr. 1. **Principalele monoglucide din legume și fructe**

Denumirea	Formula	Răspândirea
1	2	3
<i>Hexoze</i> D-Glucoza	$\begin{array}{ccccccc} & & \text{OH} & \text{OH} & & & \\ & & & & & & \\ \text{CHO} & - & \text{CH} & - & \text{CH} & - & \text{C} & - & \text{CH}_2\text{OH} \\ & & & & & & & & \\ & & & & & & \text{CH}_2\text{OH} & & \end{array}$	Legume și fructe

D-Manoza	$\begin{array}{ccccccc} & & & \text{OH} & \text{OH} & & \\ & & & & & & \\ \text{CHO} & - & \text{CH} & - & \text{CH} & - & \text{CH} & - & \text{CH} & - & \text{CH}_2\text{OH} \\ & & & & & & & & & & \\ & & \text{OH} & & \text{OH} & & & & & & \end{array}$	mere, pere, piersici, portocale
D-Galactoza	$\begin{array}{ccccccc} & & & \text{OH} & & \text{OH} & \\ & & & & & & \\ \text{CHO} & - & \text{CH} & - & \text{CH} & - & \text{CH} & - & \text{CH} & - & \text{CH}_2\text{OH} \\ & & & & & & & & & & \\ & & & \text{OH} & & \text{OH} & & & & & \end{array}$	struguri, piersici, mere, pere, masline
L-Rhamnoza	$\begin{array}{ccccccc} & & & \text{OH} & \text{OH} & & \\ & & & & & & \\ \text{CHO} & - & \text{CH} & - & \text{CH} & - & \text{CH} & - & \text{CH} & - & \text{CH}_3 \\ & & & & & & & & & & \\ & & & \text{OH} & \text{OH} & & & & & & \end{array}$	în legume si fructe sub forma de glicozide, mucilagii, gume
D-Fructoza	$\begin{array}{ccccccc} & & & & \text{OH} & \text{OH} & \\ & & & & & & \\ \text{H}_2\text{COH} & - & \text{CO} & - & \text{CH} & - & \text{CH} & - & \text{CH} & - & \text{CH}_2\text{OH} \\ & & & & & & & & & & \\ & & & & \text{OH} & & & & & & \end{array}$	legume si fructe
<i>Heptoze</i> D-Manoheptuloza	$\begin{array}{ccccccc} & & & & \text{OH} & \text{OH} & \\ & & & & & & \\ \text{H}_2\text{COH} & - & \text{CO} & - & \text{CH} & - & \text{CH} & - & \text{CH}_2 & - & \text{CH} & - & \text{CH}_2\text{OH} \\ & & & & & & & & & & & & \\ & & & & \text{OH} & \text{OH} & & & & & & & \end{array}$	avocado
D-Sedoheptuloza	$\begin{array}{ccccccc} & & & & \text{OH} & \text{OH} & \text{OH} & \\ & & & & & & & \\ \text{H}_2\text{COH} & - & \text{CO} & - & \text{CH} & - & \text{CH} & - & \text{CH} & - & \text{CH} & - & \text{CH}_2\text{OH} \\ & & & & & & & & & & & & \\ & & & & \text{OH} & & & & & & & & \end{array}$	legume si fructe
D-Glicero-D-galactoheptuloza	$\begin{array}{ccccccc} & & & \text{OH} & & \text{OH} & \text{OH} & \\ & & & & & & & \\ \text{CHO} & - & \text{CH} & - & \text{CH} & - & \text{CH} & - & \text{CH} & - & \text{CH} & - & \text{CH}_2\text{OH} \\ & & & & & & & & & & & & \\ & & & \text{OH} & & \text{OH} & & & & & & & \end{array}$	legume si fructe
<i>Octoze</i> D-Glicero-D-manooctuloza	$\begin{array}{ccccccc} & & & & \text{OH} & \text{OH} & \text{OH} & \\ & & & & & & & \\ \text{H}_2\text{COH} & - & \text{CO} & - & \text{CH} & - & \text{C} & - & \text{CH} & - & \text{CH} & - & \text{CH} & - & \text{CH}_2\text{OH} \\ & & & & & & & & & & & & & \\ & & & & \text{OH} & \text{OH} & & & & & & & & \end{array}$	avocado
D-Glicero-D-taloctuloza	$\begin{array}{ccccccc} & & & & \text{OH} & \text{OH} & \\ & & & & & & \\ \text{H}_2\text{COH} & - & \text{CO} & - & \text{CH} & - & \text{CH}_2 & + & \text{CH}_2 & - & \text{CH} & - & \text{CH} & - & \text{CH}_2\text{OH} \\ & & & & & & & & & & & & & \\ & & & & \text{OH} & \text{OH} & \text{OH} & & & & & & & \end{array}$	avocado
D-Glicero-L-galactooctuloza	$\begin{array}{ccccccc} & & & \text{OH} & \text{OH} & \text{OH} & \\ & & & & & & \\ \text{HOCH}_2 & - & \text{CO} & - & \text{C} & - & \text{CH} & - & \text{CH} & - & \text{CH} & - & \text{CH} & - & \text{CH}_2\text{OH} \\ & & & & & & & & & & & & & \\ & & & & \text{OH} & \text{OH} & \text{OH} & & & & & & & \end{array}$	avocado
<i>Nonoze</i> D-Eritro-L-Glucononuloza	$\begin{array}{ccccccc} & & & \text{OH} & & \text{OH} & \text{OH} & \\ & & & & & & & \\ \text{HOCH}_2 & - & \text{CO} & - & \text{CH} & - & \text{CH} & - & \text{CH} & - & \text{CH} & - & \text{CH} & - & \text{CH}_2\text{OH} \\ & & & & & & & & & & & & & \\ & & & & \text{OH} & & \text{OH} & & & & & & & \end{array}$	avocado

Pe lângă glucide, în legume și fructe se găsesc în stare liberă și derivați ai acestora sub formă de alcooli zaharidici (polioli), acizi zaharidici, deoximonozaharide și esteri.

Proprietăți chimice

a) reducerea. Prin reducerea grupării carbonilice monozaharidele fixează 2 atomi de H formând **polioli (alcooli zaharidici)** corespunzători.

Polioli (alcooli zaharidici) sunt compuși hidroxilați cu mai mult de două grupări – OH în moleculă și care din punct de vedere fiziologic, pot îndeplini rolul de glucide de transport, datorită posibilității lor de transformare enzimatică în glucide. Cei mai importanți reprezentanți sunt: D-glicerolul, D-ribitolul, D-manitolul și mezoinozitolul.

D-Glicerolul, un triol aciclic, reprezintă principala componentă a gliceridelor, alături de acizii grași.

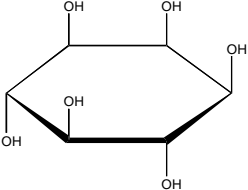
D-Ribitolul este întâlnit sub formă de derivați cum sunt: riboflavina și nucleotidele flavinice.

D-Manitolul este un hexitol aciclic.

D-Sorbitolul rezultă din reducerea glucozei și reprezintă principala formă de transport al glucidelor în unele specii pomicele. De asemenea, a fost identificat în mai multe specii de fructe, conținutul acestora fiind de 0,03 % la căpșuni, 0,58 % la mere, 1,40 % la pere, 0,31 % la piersici și 3,10 % la prune (Hulme, 1970).

Mezoinozitolul este un hexapoliol ciclic prezent în unele specii de fructe, conținutul acestuia în 100 g suc ajungând la 170 mg la portocale, 135 mg la tangerine, 112 g la grapefruit, 57 mg la lămâi și 24 mg la mere (Hulme, 1970). Din punct de vedere fiziologic, mezoinozitolul are rolul unui stimulator de creștere, activează biosinteza proteinelor și a acidului ascorbic și este considerat ca un precursor în sinteza unor oligo- și poliglucide. Esterii fosforici ai acestui ciclitol, reprezintă pentru legume și fructe o importantă rezervă de acid fosforic.

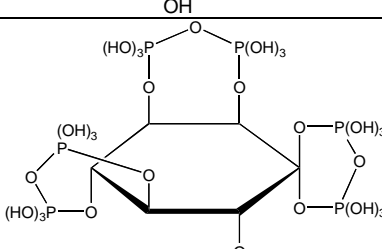
Polialcooli		
Denumirea	Formula	Răspândirea
D-Glicerol	HOCH ₂ —CHOH—CH ₂ OH	masline mature
D-Ribitol	$\begin{array}{ccccccc} \text{HOCH}_2 & \text{---} & \text{CH} & \text{---} & \text{CH} & \text{---} & \text{CH} & \text{---} & \text{CH}_2\text{OH} \\ & & & & & & & & \\ & & \text{OH} & & \text{OH} & & \text{OH} & & \end{array}$	legume si fructe
D-Manitol	$\begin{array}{ccccccc} & & & & \text{OH} & & \text{OH} & & \\ & & & & & & & & \\ \text{HOCH}_2 & \text{---} & \text{CH} & \text{---} & \text{CH} & \text{---} & \text{CH} & \text{---} & \text{CH} & \text{---} & \text{CH}_2\text{OH} \\ & & & & & & & & & & \\ & & \text{OH} & & \text{OH} & & & & & & \end{array}$	ananas, ceapa, morcovi

D-Sorbitol	$\begin{array}{ccccccc} & \text{OH} & & \text{OH} & \text{OH} & & \\ & & & & & & \\ \text{HOCH}_2 & -\text{CH} & - & \text{CH} & - & \text{CH} & - & \text{CH} & - & \text{CH}_2\text{OH} \\ & & & & & & & & & \\ & & & \text{OH} & & & & & & \end{array}$	mere, pere, cirese, prune, caise, piersici, gutui, struguri, curmale, avocado
D-Perseitol	$\begin{array}{ccccccc} & & & \text{OH} & \text{OH} & & \\ & & & & & & \\ \text{HOCH}_2 & -\text{CH} & - & \text{CH} & - & \text{CH} & - & \text{CH} & - & \text{CH}_2\text{OH} \\ & & & & & & & & & \\ & \text{OH} & & \text{OH} & & & & \text{OH} & & \end{array}$	avocado
D-Eritrozo-D-Galacto-octitol	$\begin{array}{ccccccc} & \text{OH} & & \text{OH} & \text{OH} & \text{OH} & \\ & & & & & & \\ \text{HOCH}_2 & -\text{CH} & - & \text{CH} & - & \text{CH} & - & \text{CH} & - & \text{CH}_2\text{OH} \\ & & & & & & & & & \\ & & & \text{OH} & \text{OH} & & & & & \end{array}$	avocado
Mezoinozitol		caise, piersici, mere pere, portocale, grapefruit, lamai

b) oxidarea

Acizii zaharidici rezultați din oxidarea glucidelor au fost identificați frecvent în legume și fructe, în special drept componente ale unor poliglucide. Dintre cei mai importanți acizi identificați se menționează: acidul D-gluconic, acidul D-galacturonic și acidul mucic.

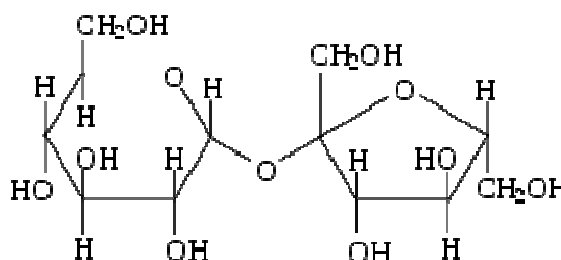
Acizi uronici		
Denumirea	Formula	Răspândirea
Acid-D-galacturonic	$\begin{array}{ccccccc} & \text{OH} & \text{OH} & & & & \\ & & & & & & \\ \text{CHO} & -\text{CH} & - & \text{CH} & - & \text{CH} & - & \text{CH} & - & \text{COOH} \\ & & & & & & & & & \\ & & & \text{OH} & & \text{OH} & & & & \end{array}$	tomate, morcovi, cartofi, mere, pere, piersici, capsuni
Acid-D-glucuronic	$\begin{array}{ccccccc} & \text{OH} & & \text{OH} & \text{OH} & & \\ & & & & & & \\ \text{CHO} & -\text{CH} & - & \text{CH} & - & \text{CH} & - & \text{CH} & - & \text{COOH} \\ & & & & & & & & & \\ & & & \text{OH} & & & & & & \end{array}$	capsuni, struguri, mere, prune
Acid mucic	$\begin{array}{ccccccc} & \text{OH} & & & \text{OH} & & \\ & & & & & & \\ \text{HOOC} & -\text{CH} & - & \text{C} & - & \text{CH} & - & \text{CH} & - & \text{COOH} \\ & & & & & & & & & \\ & & & \text{OH} & & \text{OH} & & & & \end{array}$	pere, caise, piersici, mure
Acid zaharic	$\begin{array}{ccccccc} & \text{OH} & & \text{OH} & \text{OH} & & \\ & & & & & & \\ \text{HOOC} & -\text{CH} & - & \text{CH} & - & \text{CH} & - & \text{CH} & - & \text{COOH} \\ & & & & & & & & & \\ & & & \text{OH} & & & & & & \end{array}$	pere, caise, piersici, ananas

6 Fosfo-D-glucoza (esterul Robinson)	$\begin{array}{ccccccc} & \text{OH} & & \text{OH} & \text{OH} & & \\ & & & & & & \\ \text{CHO} & -\text{CH} & - & \text{CH} & - & \text{CH} & - & \text{CH} & - & \text{CH}_2 & - & \text{OPO}_3\text{H}_2 \\ & & & & & & & & & & & \\ & & & \text{OH} & & & & & & & & \end{array}$	legume si fructe
1,6-Difosfo-D-fructoza (esterul Harden Young)	$\begin{array}{ccccccc} & & & \text{OH} & \text{OH} & & \\ & & & & & & \\ \text{H}_2\text{O}_3\text{PO} & - & \text{CH}_2 & - & \text{CO} & - & \text{CH} & - & \text{CH} & - & \text{CH} & - & \text{CH}_2 & - & \text{OPO}_3\text{H}_2 \\ & & & & & & & & & & & & & & \\ & & & & & & \text{OH} & & & & & & & & \end{array}$	legume si fructe
6 Fosfo-D-fructoza (esterul Neuberg)	$\begin{array}{ccccccc} & & & \text{OH} & \text{OH} & & \\ & & & & & & \\ \text{HOCH}_2 & - & \text{CO} & - & \text{CH} & - & \text{CH} & - & \text{CH} & - & \text{CH}_2 & - & \text{OPO}_3\text{H}_2 \\ & & & & & & & & & & & & & \\ & & & \text{OH} & & & & & & & & & & \end{array}$	legume si fructe
1,7-Difosfo-D-sedoheptuloza	$\begin{array}{ccccccc} & & & \text{OH} & \text{OH} & \text{OH} & \\ & & & & & & \\ \text{H}_2\text{O}_3\text{PO} & - & \text{CH}_2 & - & \text{CO} & - & \text{CH} & - & \text{CH} & - & \text{CH} & - & \text{CH} & - & \text{CH}_2 & - & \text{OPO}_3\text{H}_2 \\ & & & & & & & & & & & & & & & & \\ & & & & & & \text{OH} & & & & & & & & & & \end{array}$	legume si fructe
Acidul fitinic (esterul hexafosforic al mezoinozitului)		in legume si fructe, ca sare de Ca si Na (fitina)

2.2.1. Oligoglucide

Cele mai răspândite și importante oligoglucide din fructe și legume sunt cele formate din hexoze.

Cel mai important reprezentant îl reprezintă **zaharoza**, diglucid cu caracter nereducător, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, formată din D-glucoză și D-fructoză, intrând în diverse procese biochimice ce se desfășoară în produsele horticole, pe parcursul creșterii, dezvoltării sau maturării acestora. Aceasta reprezintă principala formă de transport a glucidelor produse în procesul de fotosinteză spre toate organele plantelor.



În mod natural zaharoza este sintetizată doar în plante din precursorii glucozo 1-fosfat și fructozo 6-fosfat. La unele specii (ananas, caise, pepeni, banane) reprezintă principalul glucid prezent în fructe, la celelalte specii coexistă împreună cu glucoza și fructoza în diferite proporții (tabel 4). Este cunoscută sub denumirea comercială de **zahăr**, fiind obținută prin extracție din trestia de zahăr (*Saccharum spp.*) și sfecla de zahăr (*Beta vulgaris*), specii la care

reprezintă între 12% și 20% din cantitatea totală de substanță uscată. În perioada 2001-2002, producția mondială de zahăr a fost de 134,1 milioane de tone. Se obține prin extracția materialului vegetal mărunțit în apă fierbinte, concentrarea extractului și formarea siropului, din care este cristalizată zaharoza.

Maltoza, $C_{12}H_{22}O_{11}$, este un diglucid reducător format din condensarea a două molecule de glucoză și se găsește în cantități mari în struguri și banane, reprezentând până la 0,5 % din partea edibilă. Este produsul de hidroliză al amidonului în prezența amilazelor (tabel 2).

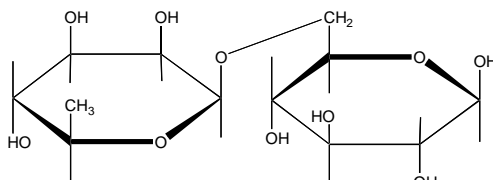
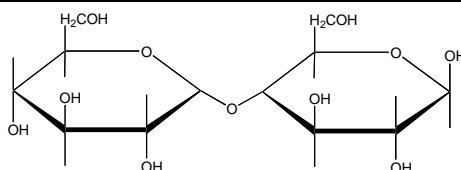
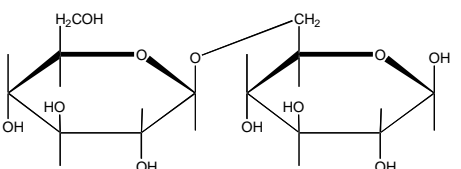
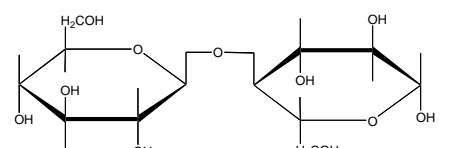
În struguri s-a mai identificat în cantitate mică melobioza, iar în fructele tropicale lactoza.

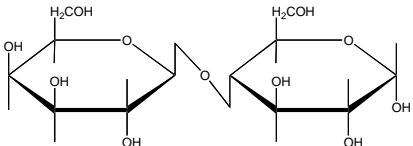
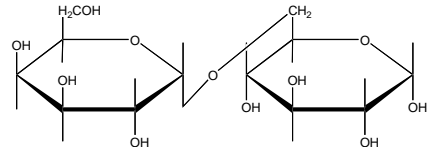
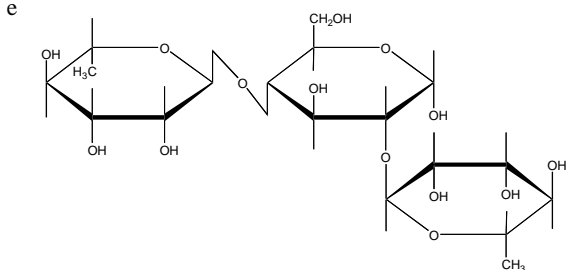
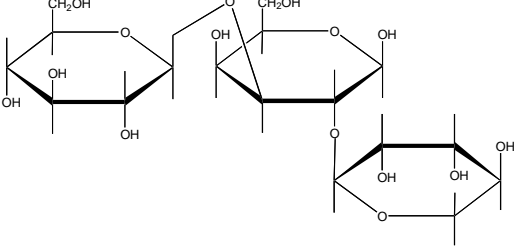
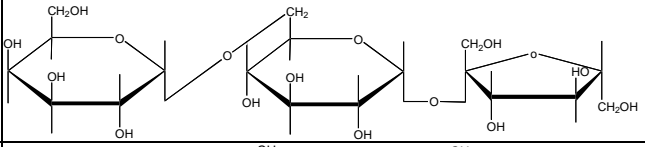
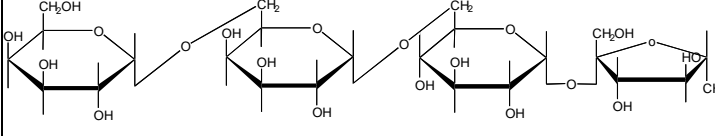
În afară de diglucidele menționate, în legume și fructe s-au mai identificat unele tri- și tetraglucide, cum sunt: **rafinoza** care se găsește în struguri sau prune și **stahioza**, în struguri, fasole și linte.

Alte oligoglucide ca: rutinoza și gențiobioza reprezintă componente glucidice ale glucozidelor: hesperedină, rutină și amigdalină prezente în portocale, migdale, lămâi etc.

La nivelul peretelui celular s-au identificat α -1,4-oligogalacturonide cu rol de inductori sau elicitori ai biosintezei unor antibiotice și ai ligninei, în apropierea locului de pătrundere a agentului patogen sau de rănire și, totodată, determină biosinteza unor inhibitori ai proteinazelor, la nivelul întregii plante (Dinischiotu și Costache, 1998).

Tabelul nr. 2. **Principalele oligoglucide din legume și fructe**

<u>Diglucide</u>		
Rutinoza		fructe
Maltoza		struguri, banane
Gențiobioza		in fructe, ca glicozida
Celobioza		legume si fructe

Lactoza		fructe tropicale
Melibioza		struguri
<u>Triglucide</u> Chacotrioza		cartofi
Solatrioza		tomate
Rafinoza		struguri, prune
<u>Tetraglucide</u> Stahioza		fasole, linte, soia, struguri

Tabelul nr. 4. Valoarea conținutului principalelor glucide din unele specii de legume și fructe (% parte edibilă) (După Souci ș.a., 1981)

Specia	Glucoză	Fructoză	Zaharoză	Specia	Glucoză	Fructoză	Zaharoză
Ardei	1,41	1,26	0,12	Afine	2,38	3,28	0,12
Castraveți	0,88	1,00	0,05	Banane	3,80	3,80	10,60
Ceapă	2,24	1,83	1,91	Caise	1,73	0,87	5,12
Conopidă	1,16	1,05	0,23	Căpșuni	2,00	2,10	1,10
Fasole verde	0,99	1,34	0,43	Cireșe	6,10	5,50	0,22
Gulii	1,40	1,23	1,29	Coacăze negre	2,69	3,57	0,73
Mazăre verde	0,06	0,05	1,15	Coacăze roșii	2,27	2,67	2,67
Morcovi	1,61	1,45	1,76	Mere	1,73	5,91	2,58
Păstârnac	0,18	0,24	2,98	Pere	2,30	2,50	3,50
Pepeni	1,60	1,30	9,50	Piersici	1,16	1,27	5,38
Ridichi	1,33	0,73	0,11	Portocale	2,30	2,50	3,50
Salată	0,36	0,45	0,09	Prune	2,74	2,06	2,78
Spanac	0,13	0,12	0,21	Struguri	7,28	7,33	0,42
Tomate	0,90	1,42	0,01				
Varză albă	1,60	2,02	0,10				
Varză roșie	1,20	1,67	0,29				
Vinete	1,31	1,53	0,25				

2.2.3. Poliglucide

Homopoliglucide. *Pentozanii* dintre care se evidențiază arabanii, ce intră în alcătuirea pereților celulari ai produselor horticole, făcând legătura între moleculele de celuloză, hemiceluloze și pectine.

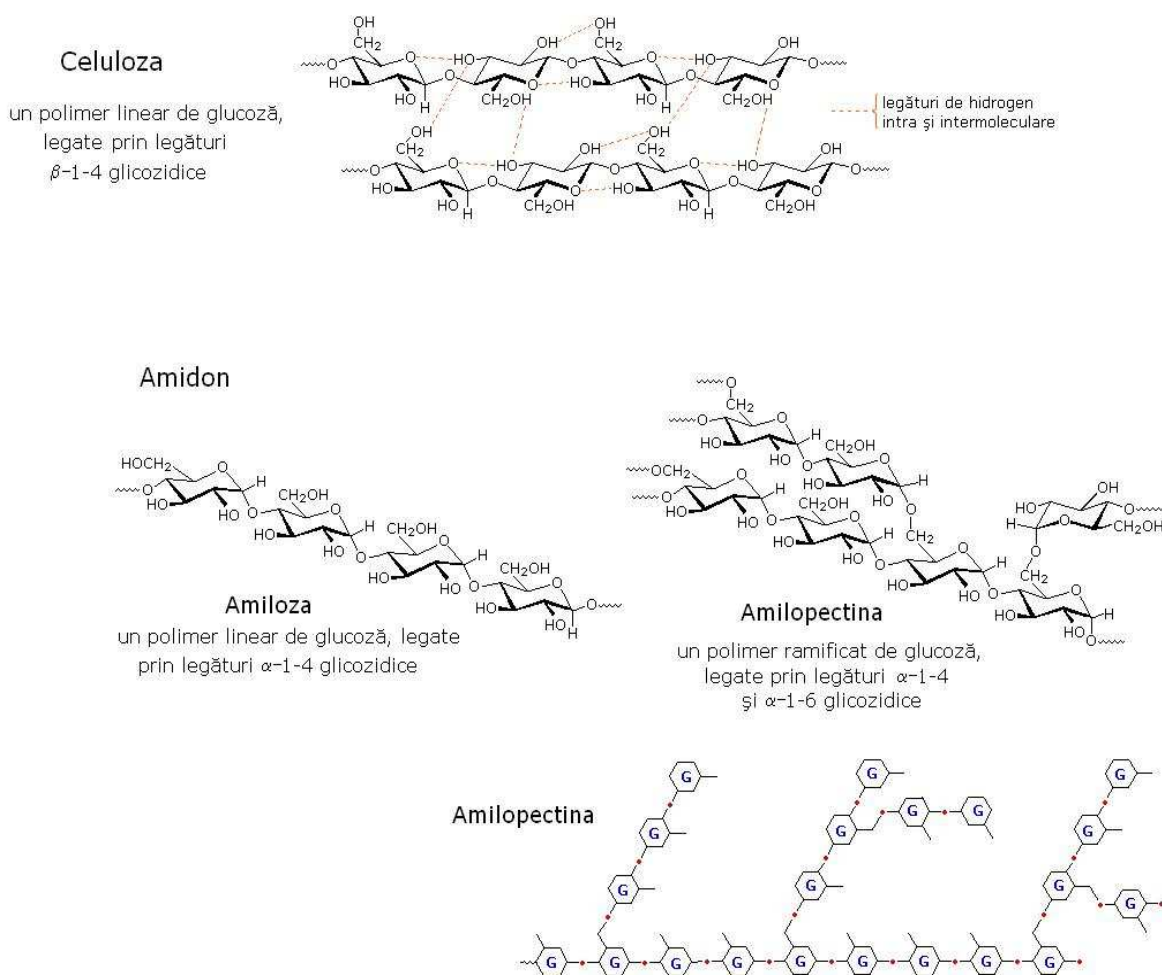
Hexozanii, din care fac parte mananii, galactanii, fructanii și glucanii au o largă răspândire în produsele horticole, intrând în compoziția pereților celulari.

M a n a n i i au o structură unitară și sunt alcătuiți din unități alcătuite din β -manoză.

G a l a c t a n i i au în constituția lor molecule de D-galactoză și L-galactoză, monoglucide care se găsesc foarte rar asociate cu alte glucide.

F r u c t a n i i sunt alcătuiți din molecule de D-fructoză, unii având rol de glucide de rezervă. Astfel, în andive se găsește *inulina*, iar în sparanghel *asparagozina*.

G l u c a n i i sunt poliglucide formate din molecule de D-glucoză, cei mai importanți fiind *amidonul* și *celuloza*.



Amidonul reprezintă principala formă de depozitare a glucidelor în plante, în amiloplaste, sub formă de granule cu forme și mărimi caracteristice fiecărei specii. Este format din *amiloza* și *amilopectină*. Amiloza este componenta liniară alcătuită din molecule de D-glucoză legate 1,4- α -glicozidic, iar amilopectina este formată din molecule de D-glucoză legate 1,4- α -glicozidic alcătuit

lanțuri liniare, de care se leagă prin legături α -1,6-glicozidice ramificații alcătuite din moleculele aceleiași substanțe.

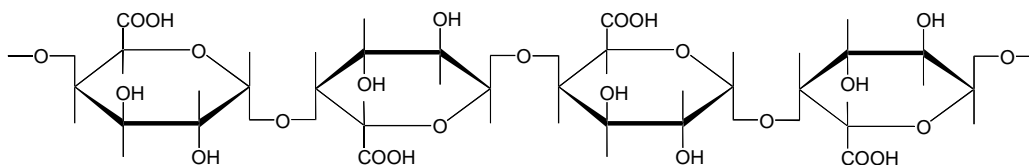
Amidonul reprezintă cea mai importantă substanță de rezervă din plante, care se acumulează în organele de rezervă: rădăcini, tuberculi, rizomi, semințe, fructe etc. (tabelul nr. 5). În timpul intrării în vegetație amidonul este hidrolizat enzimatic, punând la dispoziția organelor vegetative α -D-glucoza necesară desfășurării respirației și în procesul de creștere.

Tabelul 5. **Conținutul de amidon din legume și fructe (după Souci ș.a., 1981).**

Specia	%	Specia	%
Cartofi	16,8	Banane	2,7
Conopidă	0,2	Castane	27,3
Fasole verde	3,1	Mere	0,6
Spanac	0,1	Nuci	13,5
Tomate	0,1		

Celuloza este un poliglucid care intră în structura pereților celulari. Macromoleculele filiforme de celuloză sunt formate din molecule de D-glucoză legate prin legături 1,4- α -glicozidice. De obicei este însoțită și de hemiceluloze și substanțe pectice. În legume și fructe aceste substanțe se găsesc în cantități mici (tabelul nr. 6).

Heteropoliglucide. Substanțele pectice constituie componentele principale ale lamelei mediane dintre pereții celulari. Acestea sunt formate din molecule de acid α -D-galacturonic legate prin legături 1,4- α -glicozidice, la care sunt asociate oligozaharide liniare sau ramificate formate din ca D-galactoză, L-arabinoză, D-xiloză. Grupările carboxilice ale lanțului sunt esterificate cu alcool metilic. Această structură poligalacturonică este proprie tuturor substanțelor pectice, indiferent de proveniență, diferențele dintre ele fiind determinate de gradul de esterificare al grupărilor carboxilice, de caracteristicile substanțelor însoțitoare etc. În grupa acestor substanțe intră *protopectina* care conferă insolubilitatea lamelei mediane și fermitatea caracteristică fructelor și legumelor. Este insolubilă în apă și prin hidroliză acidă, alcalină sau enzimatică se formează acizi pectinici și pectici.



Structura acidului poligalacturonic

Acizii pectinici sunt constituiți din acizi poligalacturonici, cu un grad mai mare de esterificare a grupărilor carboxilice și dau cu apa soluții coloidale. Solubilitatea lor scade odată cu creșterea numărului de grupări metoxi.

Termenul general de substanțe pectice se folosește pentru acizii pectinici solubili în apă, cu un conținut de metilester și un grad de neutralizare variabil, capabili să formeze geluri cu soluțiile de zaharoză și cu ioni de calciu, la un pH de 2,7 – 3,2. În cazul pectinelor slab metoxilate, gelul rezultă din formarea unei legături cu calciul, între două legături carboxilice a două lanțuri diferite, situate în

contact unul cu altul. În cazul unui grad mare de metoxilare, legăturile dintre pectine implică formarea de legături de hidrogen și interacțiuni hidrofobe între molecule (Thakur și colab., 1997).

Conținutul de substanțe pectice al legumelor și fructelor variază în medie între 0,2% – 1,4% (tabelul nr. 6).

Tabelul nr. 6. **Conținutul în celuloză și substanțe pectice din unele legume și fructe**
După Gherghi ș.a., 1973

Specia	Celuloză %	Substanțe pectice %	Specia	Celuloză %	Substanțe pectice %
Cartofi	0,89	0,42	Agrișe	1,19	0,70
Castraveți	0,39		Banane	2,37	0,60
Ceapă	0,86	0,20	Caise		0,56
Conopidă	1,12	0,90	Căpșuni	0,33	0,40
Fasole verde	1,45	1,40	Cireșe		0,36
Morcovi	0,95	1,30	Coacăze negre	1,38	0,90
Ridichi	0,70		Coacăze roșii	0,88	0,43
Sparanghel		0,40	Mere	0,76	0,78
Salată	0,76		Mure		0,70
Spanac	0,74		Pere	0,67	0,53
Tomate	0,70		Prune	0,23	0,76
Țelină	1,40		Piersici		0,54
Usturoi	0,70		Struguri		0,28
Varză albă	0,97	1,05	Vișine		0,20
			Zmeură		0,40

Gumele vegetale sunt exudate vegetale care apar ca urmare a rănirii țesuturilor, care sunt formate din pentoze, hexoze și acizi uronici, proporția acestora variind mult de la o specie la alta. Prezența gumelor vegetale a fost semnalată la cireșe, migdale, prune, grapefruit, portocale, piersici etc.

Hemicelulozele sunt substanțe neomogene care însoțesc celuloza în structura pereților celulari și sunt formate dintr-un amestec complex de poliglucide. Cea mai mare parte a hemicelulozelor este constituită din xilani, până la 30 %, alături de manani, galactani, arabani și pectine. Hemicelulozele ușor hidrolizabile constituie poliglucide de rezervă, iar cele greu hidrolizabile au rolul de substanțe plastice.

Caracterizarea legumelor și fructelor, din punct de vedere al conținutului lor în glucide, se face prin aprecierea proporției de glucide totale (mono- și diglucide) din substanța proaspătă edibilă. Valoric, în funcție de specie, conținutul în glucide totale variază între 2,2% - 28,0 % în cazul fructelor și între 1,2% - 27,5 % în cazul legumelor (tabelul nr. 7).

În cadrul aceleiași specii, conținutul în glucide diferă în funcție de soi. Astfel, la soiurile de mere Golden Delicious, Renet de Canada, Jonathan, Crețesc, Frumos de Boskoop conținutul de glucide totale depășește 10 %, în timp, ce la soiul Clar alb, Șovari comun, Boiken, Renet Landsberg acesta este mai mic de 9 %.

S-au dovedit a fi bogate în glucide totale (peste 10 %) soiurile de pere Passe Crassane, Contesa de Paris, Cure, Buna Luiza de Avranches etc. De asemenea sunt bogate în glucide totale (peste 11 %) soiurile de caise: Luizet, Reliable și Pasviot, soiurile de piersici: Flacăra, Elberta și Frumos de Băneasa și soiurile de cireșe: Pietroase Esperen, Hedelfinger, Germersdorf etc. În cazul căpșunilor, cel mai ridicat conținut de glucide totale (peste 7 %) s-a determinat la soiurile: Fairfax,

Pocahontas, Kovaliova 100 și Regina. Un conținut de peste 5% glucide totale s-a determinat la soiurile de zmeură: Golden Queen, Loyd George și Deutschland și la soiurile de mure Wilson timpuriu.

Tabelul nr. 7. **Conținutul de glucide totale din principalele specii de legume și fructe**
După Souci ș.a. (1975), Gherghi ș.a. (1979)

Specia	Media %	Limite %	Specia	Media %	Limite %
Ardei	3,0	1,5 – 6,6	Afine	9,2	6,2 – 11,9
Cartofi	1,2	0,4 – 3,4	Agrișe	9,4	8,5 – 10,0
Castraveți	1,9	1,2 – 3,4	Banane	18,0	11,4 – 27,0
Ceapă	8,4	4,7 – 10,2	Caise	10,1	9,6 – 13,8
Conopidă	2,5	1,7 – 4,8	Castane	28,0	26,0 – 29,0
Fasole păstăi	2,0	1,9 – 2,6	Căpșuni	5,0	6,4 – 15,3
Gulii	4,2	3,0 – 5,7	Cireșe	11,8	6,4 – 15,3
Mazăre	3,6	1,3 – 5,9	Coacăze negre	7,6	6,9 – 7,9
Morcov	6,9	5,8 – 8,2	Coacăze roșii	5,1	4,0 – 6,3
Păstârnac	11,2	8,6 – 19,5	Grapefruit	6,9	6,0 – 8,0
Pătrunjel	9,5	8,5 – 15,4	Gutui	10,1	6,5 – 12,9
Pepeni	7,0	4,5 – 11,3	Lămâi	2,2	0,9 – 3,6
Praz	6,3	4,5 – 9,8	Mere	11,6	6,0 – 16,7
Sfeclă roșie	5,6	2,3 – 8,9	Mure	5,1	3,9 – 7,3
Spanac	3,1	2,4 – 3,7	Nuci	12,5	7,8 – 16,2
Sparanghel	2,3	2,0 – 3,2	Pere	11,8	6,5 – 14,9
Tomate	3,8	1,8 – 4,3	Piersice	10,5	6,3 – 12,4
Țelină	3,6	0,9 – 4,6	Portocale	8,3	5,5 – 10,0
Usturoi	25,0	20,6 – 30,9	Prune	12,3	7,2 – 14,9
Varză albă	4,5	2,9 – 5,8	Struguri	16,3	5,2 – 19,4
Varză roșie	4,0	3,1 – 5,2	Vișine	10,2	6,0 – 14,0
Vinete	2,5	0,7 – 5,4	Zmeură	4,5	3,0 – 9,3

Dintre legumele bogate în glucide totale menționăm soiurile de varză Fornax și Falcone și cele de tomate de seră Aurora și Export II (peste 3 %), soiul Ardei lung (peste 4 %), soiul de morcov Chantenay (peste 7 %) și ceapa din soiul de Macău (10 %).

Conținutul în glucide totale al legumelor și fructelor variază și în funcție de condițiile agropedoclimatice. Astfel, din cercetările efectuate de Gherghi ș.a. (2001) asupra mai multor soiuri de măr recoltate din 10 bazine pomicole, a rezultat că fructele provenite din zonele mai călduroase și cu precipitații mai reduse, ca și cele provenite de pe soluri nisipoase sau din plantații în care solul s-a menținut ca ogor negru, au un conținut mai mare de glucide totale.

Autoevaluare

1. Definiția și clasificarea glucidelor.
2. Definiți și clasificați monoglucidele. Exemple.
3. Configurația spațială, izomeria și reprezentarea glucidelor.
4. Proprietăți fizice și chimice ale monoglucidelor.
5. Definiți și clasificați oligoglucidele. Exemple.
6. Definiți și clasificați poliglucidele. Exemple.
7. Precizați conținutul de glucoză, fructoză și zaharoză la 5 specii de legume și 5 specii de fructe prezentate în tabelul 5.
8. Factori care influențează conținutul de glucide la legume și fructe.

Bibliografie selectivă

1. Bodea, C. 1964. Tratat de biochimie vegetală. Partea I. Fitochimie. Vol.I. Ed. Academiei RPR.
2. Burnea, I., Popescu, I., Neamțu, G., Stancu, E., Lazăr, Șt. 1977. Chimie și biochimie vegetală. EDP București.
3. Burzo, I., Voican, V., Dobrescu, A., Delian, E., Bădulescu, L. 1999. Curs de Fiziologia plantelor. AMC USAMV București.
4. Gherghi, A., Burzo, I., Bibicu, M., Mărgineanu, L., Bădulescu, L. 2001. Biochimia și fiziologia legumelor și fructelor. Ed. II-a revăzută și completată. Ed. Academiei Române.
5. Ionescu, M. 1970. Biochimia agricolă. Ed. Ceres București.
6. Lehninger, A.L. 1987. Biochimie. Vol.1. Ed. Tehnică București.

CAPITOLUL 3. LIPIDE

Cuvinte cheie: lipide, glicerol, acizi grași, proprietăți fizice, proprietăți chimice, lipide complexe

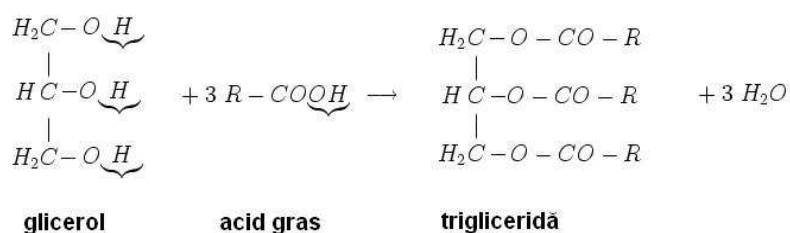
Rezumat

Lipidele, cunoscute și sub denumirea de grăsimi, reprezintă *esteri ai acizilor grași cu diferiți alcooli*, cel mai adesea glicerolul. Se clasifică în funcție de structură în lipide simple și complexe, iar în funcție de rolul lor în organismul vegetal în lipide de rezervă și lipide structurale (de constituție). *Acizii grași* sunt acizi carboxilici cu un număr mare de atomi de C (C₄-C₂₄), fiind saturați sau nesaturați, în funcție de numărul de legături duble din catenă. Acizii grași saturați cei mai răspândiți în natură sunt: acidul caprinic C₁₀, acidul miristic C₁₄, acidul palmitic C₁₅, acidul arahic C₂₀. Acizii grași nesaturați pot avea o dublă legătură (ex. acidul oleic C₁₈), două duble legături (acidul linoleic C₁₈), cu trei duble legături (acidul linolenic C₁₈), cu patru duble legături (acidul arachidonic C₂₀). *Alcoolii* reprezintă al doilea component al lipidelor naturale. Alcoolii aciclici monohidroxicli corespunzător acizilor grași superiori intră în structura cerurilor (ex. alcoolul cetilic corespunzător acidului palmitic, alcoolul stearilic corespunzător acidului stearic). Glicerolul sau glicerina este alcoolul trihidroxilic care formează gliceridele și unele lipide complexe. Fitosterolii (stigmasterolul, sitosterolul) sunt alcooli superiori cu structură tetraciclică care au 29 de atomi de carbon sunt prezenți îndeosebi în semințele plantelor oleaginoase și leguminoase. *Cerurile vegetale* cu rol de protecție a organelor vegetale aeriene sunt formate din ceride (esteri ai acizilor grași cu alcooli superiori) hidrocarburi, alcooli și acizi superiori, rășini, etc. *Lipidele complexe* sunt esteri ai acizilor grași la formarea cărora participă pe lângă alcool și acizi grași, acidul fosforic, aminoalcooli, aminoacizi, inozitol sau glucide. *Fosfolipidele* reprezintă lipidele din structura membranelor celulare, fiind cele mai răspândite lipide complexe din plante.

3.1. Noțiuni introductive

Lipidele constituie o grupă de compuși organici naturali, răspândiți în toate organismele vegetale, care au caracter hidrofob și sunt insolubile în mediu apos, dar solubile în solvenți organici (eter, benzen, cloroform, etc.). Se acumulează mai ales în semințele plantelor constituind rezerve nutritive și energetice și intră în componența tuturor celulelor, fiind componentele esențiale ale membranelor celulare.

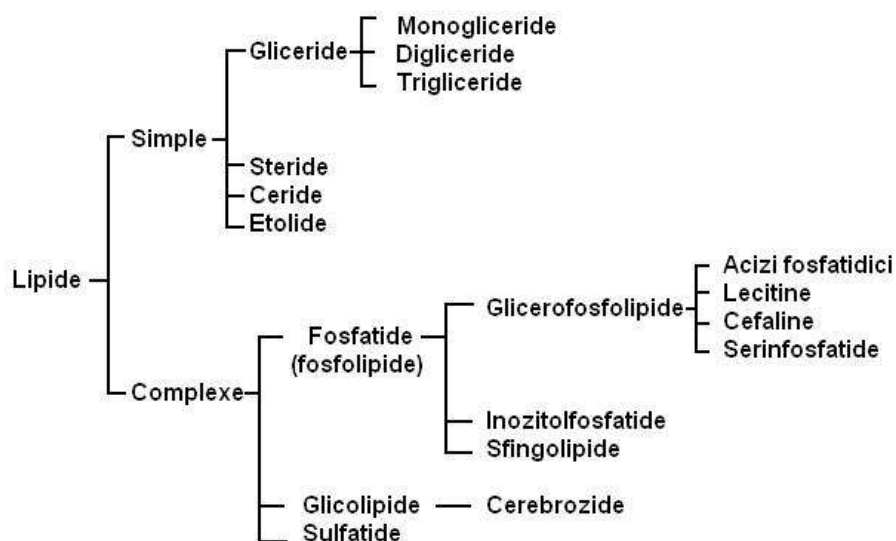
Din punct de vedere chimic, lipidele sunt esteri ai acizilor grași saturați sau nesaturați cu diferiți alcooli, cel mai adesea glicerolul (numite și *lipide saponificabile*). În structura anumitor lipide se găsesc și alte substanțe cum ar fi aminoalcooli și acidul fosforic. Analiza chimică elementală arată prezența C, H, O, iar la unele lipide mai există N, P sau S.



Din punct de vedere biochimic, lipidele îndeplinesc următoarele funcții în organismele vegetale:

- Au rol plastic, intrând în structura membranelor plasmatică și ale tuturor organelor celulare, împreună cu proteinele asigurând funcționalitatea acestora;
- Au rol energetic, fiind întâlnite ca substanțe de rezervă în semințele plantelor oleaginoase, prin hidroliza lor eliberându-se o cantitate mare de energie biochimică;
- Constituie învelișul protector al organelor aeriene ale plantelor, sub formă de cuticulă sau ceară, care împiedică pierderea excesivă a apei din organismele vegetale;
- Participă direct sau indirect la diferite procese metabolice ca activatori ai unor enzime, componente ale sistemului de transport al electronilor în cloroplaste și mitocondrii, etc;
- Reprezintă precursori importanți pentru sinteza unor vitamine, hormoni, etc.

Clasificarea lipidelor în funcție de structură și compoziție este prezentată în scema de mai jos:



Proprietățile lipidelor depind în mare măsură de natura acizilor grași și a alcoolului din compoziție.

3.2. Acizii grași

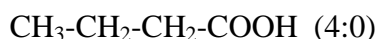
Acizii grași sunt acizi carboxilici cu următoarele proprietăți:

- au număr mare de atomi de carbon (între 4 și 32);
- au număr par de atomi de carbon;
- au catenă liniară, fără ramificații;
- sunt monocarboxilici;

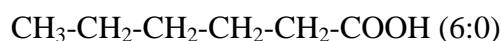
- pot fi saturați sau nesaturați.

Acizi grași saturați și acizi grași nesaturați

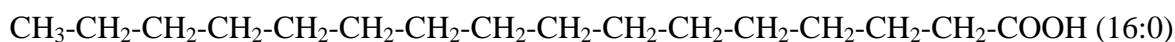
Acizii grași saturați sunt acizii grași care nu prezintă duble legături, având formula generală $C_nH_{2n}O_2$ sau $CH_3-(CH_2)_n-COOH$ în care n este un număr par și are valori între 2 și 30. De aceea simbolul lor prezintă, pe lângă numărul atomilor de carbon, cifra 0. așa cum se poate observa mai jos.



acidul butiric - C_4

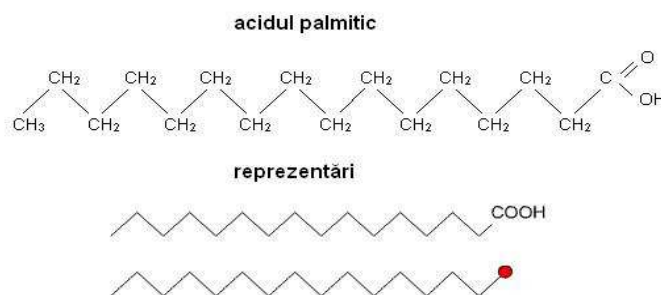


acidul capronic - C_6



acidul palmitic - C_{16}

Reprezentarea simplificată a acizilor grași se face printr-o linie în zig-zag ca în figura de mai jos:

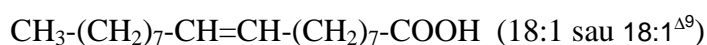


Principalii acizi grași saturați sunt prezentați în tabelul de mai jos.

DENUMIRE	Numărul atomilor de C	SIMBOL	CONSISTENȚA (stare fizică la temperatura obișnuită)	Răspândire
Acid butiric	C_4	(4:0)	- lichidă	- unt de vacă
Acid capronic	C_6	(6:0)	- lichidă	- unt de capră
Acid caprilic	C_8	(8:0)	- lichidă	- unt - ulei de cocos
Acid caprinic	C_{10}	(10:0)	- lichidă	- unt de cocos
Acid lauric	C_{12}	(12:0)	- lichidă	- unt de laur
Acid miristic	C_{14}	(14:0)	- lichidă	- majoritatea lipidelor naturale - cocos
Acid palmitic	C_{16}	(16:0)	- solidă	- ulei de palmier - ulei de bumbac

				- majoritatea lipidelor naturale
Acid stearic	C ₁₈	(18:0)	- solidă	- seu - untură - slănină - carne grasă - margarină
Acid arahic	C ₂₀	(20:0)	- solidă	- cacao - ciocolată - ulei de arahide
Acid behenic	C ₂₂	(22:0)	- solidă	- boabe de muștar - boabe de rapiță - soia - arahide
Acid lignoceric	C ₂₄	(24:0)	- solidă	- ulei de arahide, sfingomieline și cerebrozide

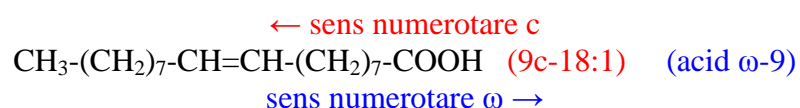
Acizii grași nesaturați sunt acizii grași cu una sau mai multe duble legături, majoritatea de consistență uleioasă la temperatura obișnuită, cu excepția acidului arachidonic C₂₀. Aceștia au catena lungă, fiind formați din 18 sau mai mulți atomi de carbon, cu excepția unor acizi mononesaturați (lauroleic C₁₂, miristioleic C₁₄, palmitoleic C₁₆) mai rar întâlniți în natură, care au catena mai scurtă. Dintre acizii grași nesaturați, compușii care posedă o singură dublă legătură, poartă numele de *acizi grași mononesaturați*, iar cei cu mai multe astfel de legături duble, se cheamă *acizi grași polinesaturați*. Cel mai cunoscut acid gras mononesaturat este **acidul oleic** care se găsește în lipide în proporție de până la 80% din totalul acizilor prezenți și adesea este însoțit de acidul linoleic și palmitic. Acidul oleic reprezintă izomerul cis, în timp ce forma trans este acidul elaidinic cu proprietăți diferite de izomerul său. Se află în cantități mai mari în uleiul de măsline, și are formula:

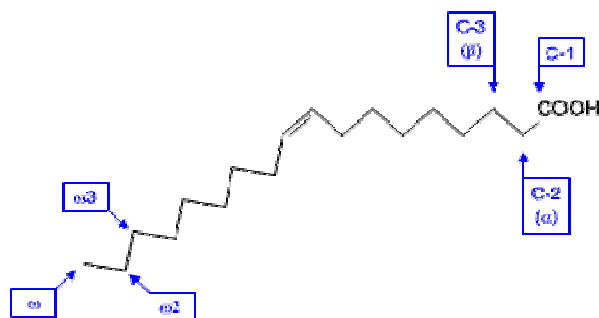


Simbolul, în cazul acizilor nesaturați, se mai completează cu poziția atomilor de carbon care realizează dubla legătură. Numărătoarea atomului de carbon care se leagă de următorul prin puntea C=C, se poate face în 2 moduri:

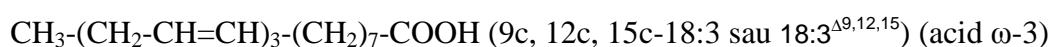
- dinspre gruparea carboxil spre gruparea metil (se notează cu c).
- dinspre gruparea metil spre carboxil (se notează cu ω).

În cazul acidului oleic, de oriunde se pornește, cifra va fi tot 9. Astfel avem:

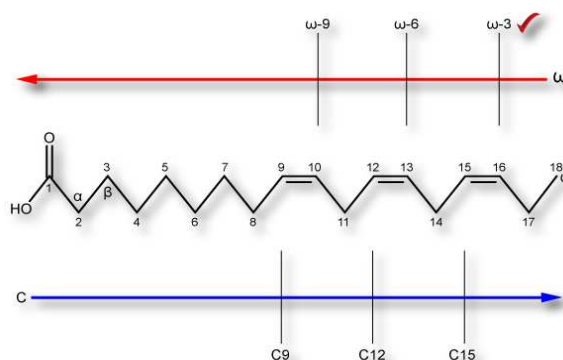




Acizii grași polinesaturați prezintă 2 sau mai multe duble legături și sunt considerați pentru om acizi grași esențiali (AGE) sau vitamine F. Luând ca exemplu acidul linolenic, acid gras cu 3 duble legături, prezent mai ales în uleiul de in, acesta are formula și simbolul:



Numerotarea omega (ω), în cazul acizilor polinesaturați, nu se mai continuă după atomul de carbon prin intermediul căruia se realizează prima dublă legătură. Respectând unghiurile legăturilor chimice, grafic, molecula de acid linolenic (acid omega 3) se poate reprezenta astfel:

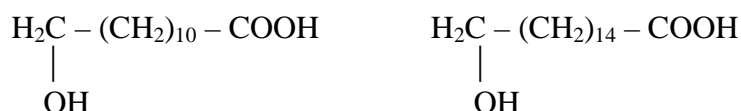


Principalii acizi grași nesaturați sunt prezentați în tabelul de mai jos:

DENUMIRE	Numărul atomilor de C	Formula	SURSE
- cu o dublă legătură			
Acid lauroleic	C ₁₂	CH ₃ -CH ₂ -CH=CH-(CH ₂) ₇ -COOH	- lapte de capră
Acid miristoleic	C ₁₄	CH ₃ -(CH ₂) ₃ -CH=CH-(CH ₂) ₇ -COOH	- cocos - ulei de balenă
Acid palmitoleic	C ₁₆	CH ₃ -(CH ₂) ₅ -CH=CH-(CH ₂) ₇ -COOH	- în cantități mici, în grăsimile vegetale și animale

Acid oleic (omega 9)	C ₁₈	CH ₃ -(CH ₂) ₇ -CH=CH-(CH ₂) ₇ -COOH	- ulei de măsline - semințe de dovleac
Acid erucic	C ₂₂	CH ₃ -(CH ₂) ₇ -CH=CH-(CH ₂) ₁₁ -COOH	- ulei de rapiță - ulei de conifere
- cu două duble legături			
Acid linoleic (omega 6)	C ₁₈	CH ₃ -(CH ₂) ₄ -CH=CH-CH ₂ -CH=CH-(CH ₂) ₇ -COOH	- ulei de in - ulei de floarea soarelui - semințe oleaginoase
- cu trei duble legături			
Acid linolenic (omega 3)	C ₁₈	CH ₃ -CH ₂ -CH=CH-CH ₂ -CH=CH-CH ₂ -CH=CH-(CH ₂) ₇ -COOH	- in - pești
Acid γ-linolenic (omega 6)	C ₁₈	CH ₃ -(CH ₂) ₄ -CH=CH-CH ₂ -CH=CH-CH ₂ -CH=CH-(CH ₂) ₄ -COOH	- arahide - mac - semințe de struguri și de coacăze negre
Acid elaeostearic (izomer de tip omega 6 al acidului linolenic)	C ₁₈	CH ₃ -(CH ₂) ₃ -CH=CH-CH=CH-CH=CH-(CH ₂) ₇ -COOH	-semințe de dovleac
- cu patru duble legături			
Acid arahidonic (omega 6)	C ₂₀	CH ₃ -(CH ₂) ₄ -(CH=CH-CH ₂) ₄ -CH ₂ -CH ₂ -COOH	- arahide - fosfolipide

Hidroxiacizi grași conțin în molecula lor și funcțiunea hidroxil. În rășinile multor conifere se întâlnesc următorii hidroxiacizi: *acidul sabinic* (hidroxilauric) și *acidul iuniperic* (hidroxipalmitic) II:



3.3. Alcoolii

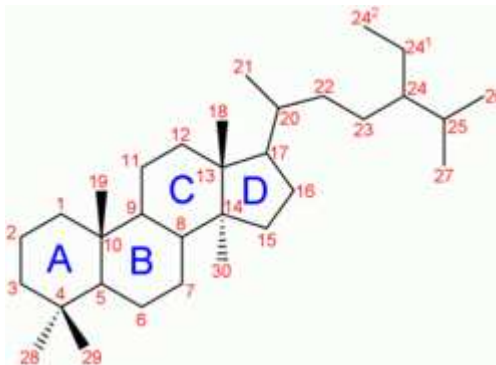
Alcoolii reprezintă al doilea component al lipidelor naturale. Pot fi aciclici sau ciclici, monohidroxicilici sau polihidroxicilici, cu sau fără azot.

Alcoolii aciclici monohidroxicilici fără azot intră în compoziția cerurilor și adesea corespund acizilor grași superiori.

- Alcool cetilic	CH ₃ -(CH ₂) ₁₄ -CH ₂ -OH	corespunzător acidului palmitic
- Alcool stearilic	CH ₃ -(CH ₂) ₁₆ -CH ₂ -OH	corespunzător acidului stearic
- Alcool cerilic	CH ₃ -(CH ₂) ₂₅ -CH ₂ -OH	corespunzător acidului cerotic
- Alcool miricilic	CH ₃ -(CH ₂) ₃₀ -CH ₂ -OH	

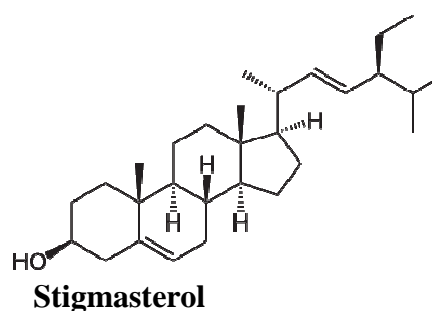
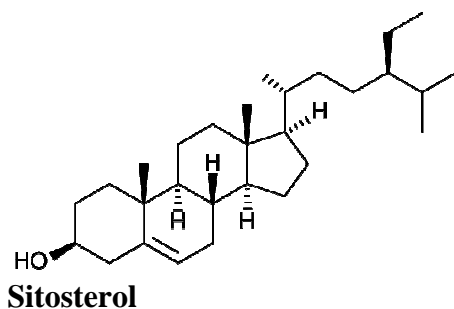
Aminoalcooli sunt alcooli ciclici azotați care intră în constituția lipidelor complexe. Cei mai răspândiți sunt colamina și derivatul său trimetilat – colina, care intră în structura acestor lipide sub formă de esteri fosforici.

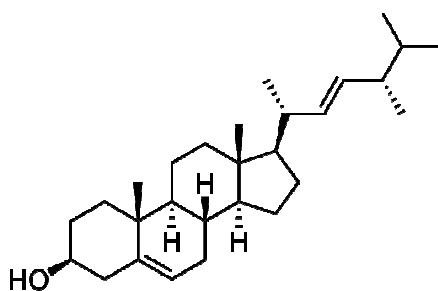
Sterolii sunt alcooli superiori cu structură tetraciclică ce au la bază nucleul ciclopentanperhidrofenantrenic:



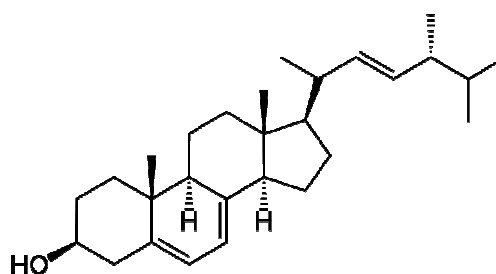
Ciclurile din nucleu se notează cu literele A,B,C,D, iar atomii de C din cicluri, cu cifrele de la 1-17. În pozițiile 10, 13, 17, atomii de H sunt înlocuiți cu radicali, iar în poziția 3 se află un hidroxil. În structura sterolilor pot fi și legături duble (1-3) în ciclu, de obicei în B sau în catena din poziția 17.

Sterolii se găsesc liberi în natură, dar și esterificați la hidroxilul din poziția 3 cu acizi grași, formând **steride**. Sterolii din regnul vegetal (fitosterolii) se găsesc în mod obișnuit în amestec format din mai mulți reprezentanți. Majoritatea conțin 29 de atomi de carbon, iar cei mai importanți sunt: *sitosterolul*, *stigmasterolul* și mai nou *brasicasterolul*. Se găsesc îndeosebi în semințele plantelor oleaginoase și leguminoase, unde se află în concentrații de 0,2-0,6%, în semințele germinate de cereale, iar brasicasterolul la *Brassicaceae*. Din uleiul de soia s-a extras stigmasterolul, utilizat în industria medicamentelor





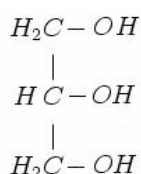
Brasicasterol



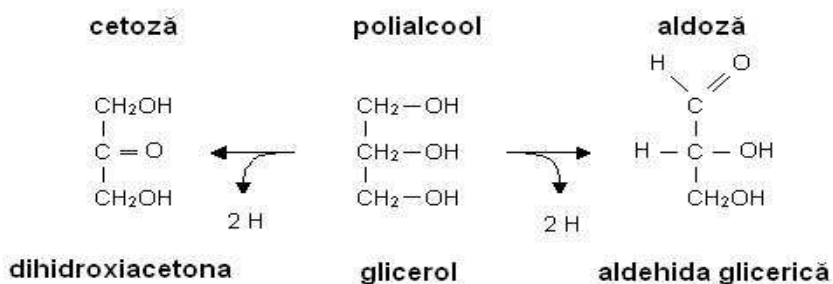
Ergosterol (provitamina D2)

Ergosterolul a fost izolat prima dată din cornul de seară și drojzii, fiind considerat un micosterol. Ulterior s-a dovedit a fi provitamina vitaminei D₂, generând după iradierea cu raze UV vitamina D₂ sau calciferolul, cu acțiune puternic antirahitică la om.

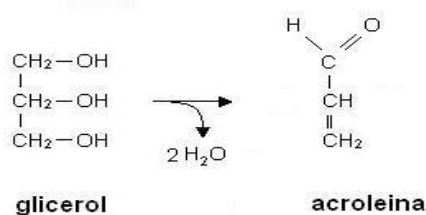
Glicerolul sau glicerina este alcoolul trihidroxilic component principal al gliceridelor și al multor lipide complexe. În stare anhidră este un lichid siropos, incolor, cu gust dulce, higroscopic și se amestecă în orice proporții cu alcoolul sau acetona. Fiind un alcool manifestă toate proprietățile chimice ale funcției OH, însă acestea vor fi mai pronunțate datorită vecinătății grupelor alcoolice:



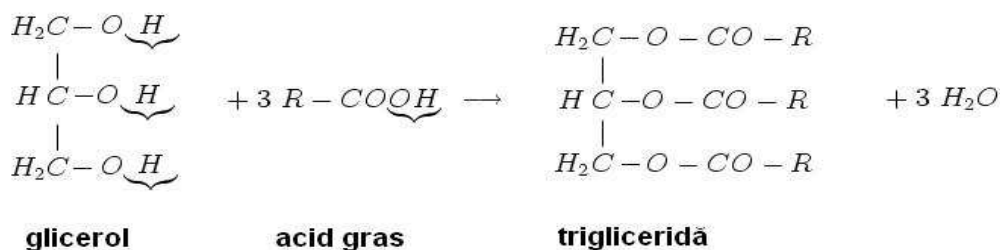
- oxidarea menajată sau enzimatică a glicerolului duce la formarea de trioze:



- la încălzirea glicerolului se formează acroleina care se recunoaște prin mirosul înțepător și acțiunea sa lacrimogenă:



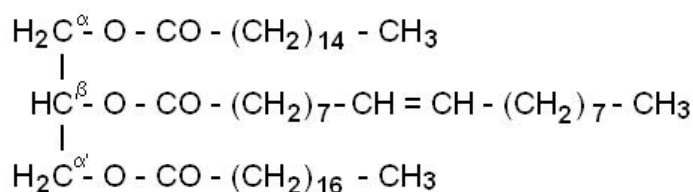
- cu acizii grași formează esteri în funcție de numărul și raportul moleculelor de glicerină și acid. Se pot forma mono, di și triesteri.



3.4. Lipide simple

3.4.1. Gliceride

Gliceridele sunt lipidele simple cele mai răspândite, ele intrând în componența tuturor celulelor și constituind forma de depozit al lipidelor de rezervă îndeosebi în semințele plantelor oleaginoase. Plantele oleaginoase conțin în proporție mare acizii oleic și palmitic (80% în uleiul de măsline) și în proporție mai mică acidul linoleic. Uleiul de floarea soarelui conține cca. 55-60% acid linoleic, 33-36% acid oleic și 5-10% acid palmitic. Marea majoritate a gliceridelor naturale sunt trigliceridele, care rezultă prin esterificarea tuturor funcțiilor –OH cu acizi identici sau diferiți. Denumirea gliceridelor se face ținând seama de natura acizilor grași componenți. O astfel de trigliceridă mixtă ce conține acid palmitic în poziția α , acid oleic în poziția β și acid stearic în poziția α' are următoarea structură:



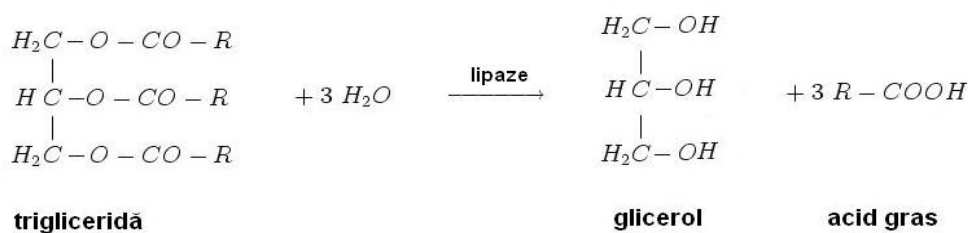
Denumirea ei va fi palmit-oleo-stearina sau α plmitiol- β oleoil- α' stearoilglicerol.

Proprietățile fizice și chimice ale trigliceridelor sunt determinate de natura acizilor grași pe care îi conțin.

Gliceridele naturale se pot afla în stare lichidă (uleiurile vegetale) și solidă sau semisolidă (grăsimile). Fiind amestecuri de gliceride mixte nu au temperaturi de topire fixe.

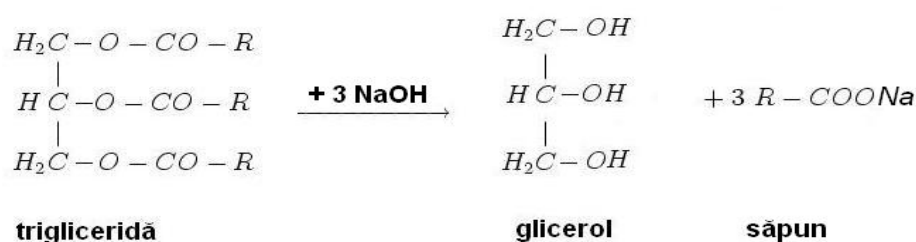
Din punct de vedere al proprietăților chimice, trigliceridele vor da reacții caracteristice legăturilor ester și dublei legături, dacă acizii grași constituenți sunt nesaturați.

- *Hidroliza* poate avea loc fie în prezența acizilor tari (minerali), a bazelor tari sau în prezența enzimelor – *lipaze*, eliberându-se treptat acizii grași constituenți și glicerolul.



Hidroliza enzimatică a lipidelor de rezervă în semințele aflate în curs de germinare determină formarea glicerolului și acizilor grași care sunt utilizați de planta tânără în procesul de creștere și în procesul de respirație.

- Hidroliza sub acțiunea bazelor tari se numește *saponificare* decurge la cald și rezultă glicerol și săpunuri (săruri de Na sau K ale acizilor grași).



- *Hidrogenarea* este o proprietate caracteristică trigliceridelor de natură vegetală, nesaturate, deoarece adăunează doi atomi de H la fiecare dublă legătură, rezultând gliceride saturate. Pe această proprietate se bazează procesul industrial de obținere a margarinelor din uleiuri vegetale, care sunt îmbogățite ulterior cu vitamine, pigmenți carotenoidici, clorură de sodiu.

- *Oxidarea, polimerizarea și râncezirea*. În contact cu oxigenul și vaporii de apă din atmosferă, majoritatea gliceridelor vegetale suferă transformări chimice și biochimice cu apariția unui miros și gust neplăcut, datorită acizilor β-cetonici și aldehydelor formate din acizii grași constituenți. Fenomenul acesta de alterare se numește *râncezire* și este influențat de condițiile de obținere și de păstrare necorespunzătoare. Acest proces poate fi prevenit cu ajutorul unor substanțe antioxidante naturale: tocoferolii, vitamina E, carotenii care inhibă procesul de râncezire.

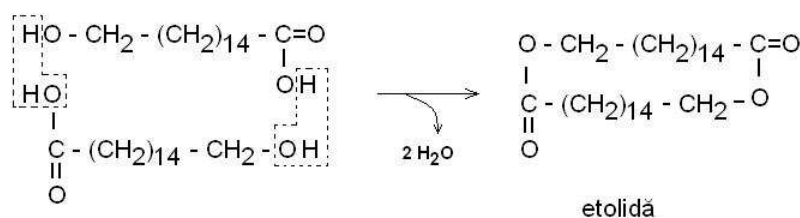
3.4.2. Ceride (ceruri vegetale) și etolide

Ceridele sunt componente ale cerurilor lipide formate prin esterificarea acizilor grași cu alcoolii superiori primari sau secundari, saturați sau nesaturați, cu 16-34 atomi de carbon. Cerurile vegetale sunt secreții naturale ale celulelor epidermice cu rol protector aflându-se sub forma unui strat subțire pe suprafața tuturor organelor aeriene (frunze, flori, tulpini, fructe). În cerurile vegetale, pe lângă ceride, se mai află hidrocarburi, alcoolii, acizi superiori, rășini, etc. Cerurile de pe frunzele de varză și tutun, ca și de pe florile de trandafir sunt bogate în parafine

superioare cu un număr impar de atomi de carbon. *Ceara de Carnauba* de pe frunzele palmierului *Corypha* este formată în mare parte din cerotat de miricil. Se găsește și la bumbac, cânepă, trestia de zahăr, intrând în compoziția cerurilor și masticurilor utilizate în pomicultura pentru ungerea locurilor de altoire sau a rănilor la pomii fructiferi.

Cerurile de pe suprafața organelor vegetale împiedică pierderile prea mari de apă prin transpirație și protejează planta de agenți dăunători. Nu se recomandă ștergerea cerii de pe fructele puse la păstrare deoarece le scade rezistența și se pot deprecia rapid.

Etolidele sunt ceride vegetale care formează componentul principal al cerurilor de la conifere. Au structură specială fiind esteri ai unor hidroxiacizi superiori care se combină între ei, participând de obicei 3-5 molecule la reacție de esterificare. Mai des întâlniți sunt *acidul sabinic* și *acidul iuniperic*.



3.5. Lipide complexe

3.5.1. Fosfatide (fosfolipide)

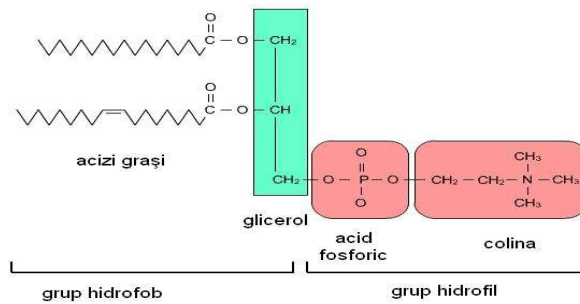
Sunt lipide complexe formate dintr-un alcool, o bază azotată și acizi grași superiori. Alcoolii din constituția fosfatidelor sunt de obicei glicerina, inozitolul, aminoalcoolul, sfingozina sau dihidrosfingozina. Ca baze azotate participă colamina și colina, uneori aminoacidul serina. Fosfatidele se clasifică în glicerofosfolipide, inozitolfosfolipide și sfingolipide.

Glicerofosfolipidele sunt lipide complexe ce conțin în moleculă glicerina esterificată cu acizi grași și cu acid fosforic. Restul de acid fosforic este esterificat uneori cu un aminoalcool, aminoacid sau inozitol. Sunt lipide de structură intrând în compoziția membranelor plasmatiche, alături de proteine și glicolipide.

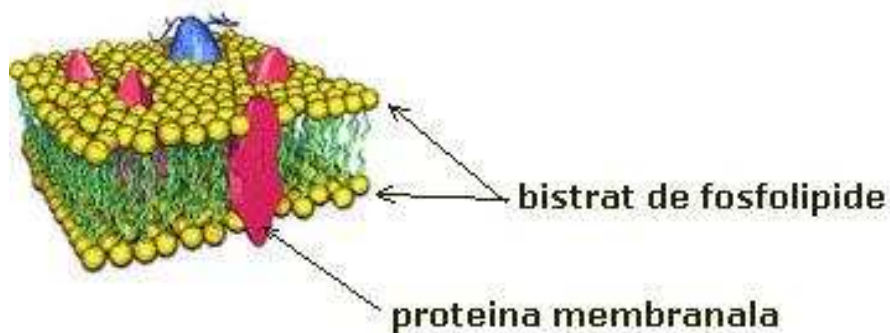
În funcție de natura celui de-al doilea alcool, glicerofosfolipidele se clasifică în:

- lecitine – conțin colină,
- cefaline – conțin colamină,
- seringlicerofosfolipide – conțin serină,
- inozitolglicerofosfolipide – conțin inozitol.

Cele mai răspândite sunt lecitinele și cefalinele. În semințele de soia se găsesc în concentrație de 0,8%. Acizii grași întâlniți mai frecvent în structura lor sunt acidul stearic, acidul palmitic și acidul oleic (acidul gras nesaturat se află de obicei în poziția β). Această structură conferă glicerofosfolipidelor atât un caracter amfoter (sunt amfioni), cât și caracter amfipatic. Caracterul amfipatic este determinat de prezența unei componente hidrofobe, liposolubilă (catenele celor doi acizi grași) și a unei componente hidrofile, solubile în apă (fosforil-colina, fosforil-colamina sau fosforil-serina).



Datorită acestor două componente, moleculele se pot orienta diferit în structurile celulare, formează straturi duble de fosfolipide în care sunt incluse proteine, steroli și glicolipide. Fosfolipidele sunt orientate cu grupările hidrofile spre exterior și cu acizii grași, hidrofobi, spre mijlocul acestui bistrat. Printre moleculele de fosfolipide se găsesc molecule de glucide, steroli și proteine integrate parțial sau total, cu rol de enzime, proteine receptoare și proteine transportoare, conform *ipotezei mozaicului fluid* a lui Singer și Nicholson (1972).



Datorită acestei structuri, membranele plasmatiche sunt semipermeabile, permit trecerea apei prin osmoză, iar a substanțelor dizolvate prin proteine transportoare. Proteinele din structura membranelor sunt în același timp biochimic și biologic active. Ele pot fi enzime sau complexe enzimatiche specifice (ex. pentru sinteza celulozei în plasmalemă), pot fi receptori pentru mesageri chimici de lumină, presiune sau excitații mecanice, pot fi proteine transportoare de tipul canalelor sau pompelor de ioni. Astfel, membranele își îndeplinesc rolul specific de compartimentare celulară, transportul diferitelor substanțe în și din celule, precum și între citoplasmă și organele celulare.

Fosfolipidele sunt scindate la nivel celular de fosfolipaze.

3.5.2. Sfingolipide

Sunt lipide complexe ce conțin în molecula lor în locul glicerolului substanțe cu caracter de aminoalcooli: sfingozina, dihidrosfingozina sau fitosfingozina: $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_{11}\text{-(CHOH)}_2\text{-CH(NH}_2\text{)-CH}_2\text{OH}$.

În sfingolipidele vegetale s-au identificat acidul cerebronic (α -hidroxi-lignoceric) și acid lignoceric în proporție de 65% (la porumb) din totalul acizilor grași. În sfingolipidele semințelor din soia, 95% din acizii grași sunt acizii palmitic și stearic, restul fiind acid cerebronic (5%).

3.5.3. Glicolipide

Sunt lipide complexe în compoziția cărora se află un conținut mare de glucide, îndeosebi galactoză. Cele mai importante glicolipide vegetale sunt monogalactozildigliceridele și digalactozildigliceridele. Acidul gras care esterifică grupările OH ale glicerolului este de obicei acidul linolenic. Ambele glicolipide au fost găsite în făina de grâu, în uleiul de crupe de ovăz verde, în trifoi și în ierburile de furaj.

3.5.4. Sulfatide

Conțin sulf sub formă $\text{-SO}_3\text{H}$ legat în cele mai multe cazuri la atomul de C_6 al unei oze (glucoză sau galactoză). Se găsesc de obicei în frunze sub formă de glicosulfolipide. Printre sulfatidele care au fost izolate din multe plante se numără glicosulfolipidele cu legătură glicozidică: 6 sulfo-6 deoxi- α -D galactopiranozil 1,1' digliceridă și 6 sulfo-6 deoxi- α -D glucopiranozil 1,1' digliceridă. În aceste lipide glicerolul este esterificat cu un acid gras din seria C_{18} .

Autoevaluare

1. Definiția, rolul și clasificarea lipidelor.
2. Definiția, reprezentarea și proprietățile acizilor grași saturați. Exemple.
3. Definiția, reprezentarea și proprietățile acizilor grași nesaturați. Exemple.
4. Alcoolii din compoziția lipidelor.
5. Proprietăți fizice și chimice ale gliceridelor. Reprezentanți.
6. Ceride și etolide. Exemple.
7. Fosfolipide – structură și rol.
8. Sfingolipide, glicolipide, sulfatide.

Bibliografie selectivă

1. Bădulescu, L. 2009. Botanică și Fiziologia plantelor. Ed. Elisaváros, București.
2. Bodea, C. 1964. Tratat de biochimie vegetală. Partea I. Fitochimie. Vol.I. Ed. Academiei RPR.
3. Burnea, I., Popescu, I., Neamțu, G., Stancu, E., Lazăr, Șt. 1977. Chimie și biochimie vegetală. EDP București.
4. Burzo, I., Voican, V., Dobrescu, A., Delian, E., Bădulescu, L. 1999. Curs de Fiziologia plantelor. AMC USAMV București.
5. Gherghi, A., Burzo, I., Bibicu, M., Mărgineanu, L., Bădulescu, L. 2001. Biochimia și fiziologia legumelor și fructelor. Ed. II-a revăzută și completată. Ed. Academiei Române.
6. Ionescu, M. 1970. Biochimia agricolă. Ed. Ceres București.
7. Lehninger, A.L. 1987. Biochimie. Vol.1. Ed. Tehnică București.

CAPITOLUL 4. AMINOACIZI ȘI PROTEINE

Cuvinte cheie: grupare amino, grupare carboxil, aminoacizi esențiali, peptide, proteine, proprietăți, conformație, metabolism, biosinteză, biodegradare, interconversie.

Rezumat

Cei 20 de aminoacizi întâlniți în mod obișnuit în plante se aseamănă prin faptul că au o grupare α -carboxil și una α -amino, dar diferă prin natura chimică a radicalului R substituit la atomul de carbon α . Ei sunt clasificați pe baza structurii și polarității radicalilor R. Clasa aminoacizilor nepolari (hidrofobi) include: alanina, leucina, valina, prolina, fenilalanina, triptofanul și metionina. Clasa aminoacizilor polari neutri include: glicina, serina, treonina, cisteina, tirozina, asparagina și glutamina. Clasa aminoacizilor încărcăți pozitiv (bazici) conține: arginina, lizina și histidina, iar clasa aminoacizilor încărcăți negativ (acizi) conține acidul aspartic și acidul glutamic. În natură se găsesc în stare liberă sau integrați în proteine și alți aminoacizi: hidroxiprolina, acidul γ -aminobutiric, homoserina, β -alanina.

Aminoacizii prezintă proprietăți comune altor clase de compuși organici (sunt optic active precum monozaharidele) și specifice datorită structurii particulare (sunt amfotere și formează sisteme tampon). Având două grupări funcționale au o reactivitate crescută fie datorită prezenței grupării carboxil (formează săruri, esteri, amide), fie datorită prezenței grupării amino (formează amide și compuși colorați), precum și datorită prezenței ambelor grupări aminoacizii pot condensa între ei cu formare de legături peptidice (-CO-NH-) între gruparea amino a unui aminoacid și gruparea carboxil a altui aminoacid. Aceste proprietăți stau la baza metodelor de separare, identificare și cuantificare a amestecurilor complexe de aminoacizi prin cromatografie, pe coloane cu schimbători de ioni, prin electroforeză.

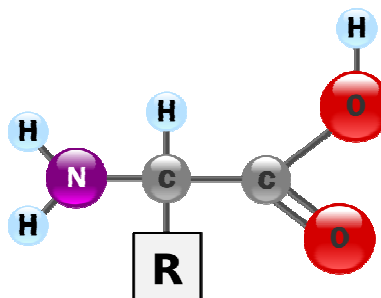
Peptidele sunt moleculele care conțin 2,3,4 sau chiar 10 aminoacizi condensați, fiind denumite dipeptide, tripeptide, tetrapeptide, respectiv decapeptide. În structura unui lanț peptidic apare totdeauna un aminoacid cu gruparea amino liberă (situat la capătul N-terminal), ales prin convenție în stânga lanțului și un aminoacid cu gruparea carboxil liberă (situat la capătul C-terminal), ales prin convenție cel din dreapta lanțului. Peptidele au unele proprietăți similare aminoacizilor datorită prezenței celor două funcțiuni terminale și pot fi supuse reacției de hidroliză acidă sau enzimatică, proprietate utilă în vederea eliberării aminoacizilor componenți și stabilirii secvenței catenei peptidice.

Polipeptidele sunt molecule ce conțin în structura lor mai mult de 10 aminoacizi condensați, iar *proteinele* sunt macromolecule cu mase moleculare mari (10^3 - 10^5) și un grad înalt de organizare structurală. Fiecare proteină are cel puțin o conformație tridimensională în care este stabilă și activă fiziologic în condiții de temperatură și pH specifice. Proteinele fibrilare sunt formate din lanțuri polipeptidice în formă de spirală α -helicoidală sau β -pliată, stabilizată printr-un număr mare de legături de hidrogen în interiorul lanțului. Proteinele globulare sunt pliate compact, lăsând un spațiu mic în interior pentru moleculele de apă. În general grupările R polare sunt orientate spre suprafața proteinei globulare, fiind hidratate, iar resturile hidrofobe sunt orientate spre interior. În funcție de secvența lor de aminoacizi, proteinele globulare conțin procente foarte diferite ale conformației α -helicoidală și β -pliată, iar resturile de prolina determină curbarea lanțurilor α -helicoidale. Unele proteine denaturate, depliate sau nou sintetizate revin spontan la conformația lor inițială, nativă, datorită interacțiilor de cooperare. Structura cuaternară a proteinelor oligomere (formate din mai multe subunități monomere) este determinată de secvența primară de aminoacizi a lanțurilor polipeptidice componente și de interacțiile cooperante dintre subunități. Atașarea liganzilor la proteinele oligomere determină modificări ale stării conformaționale datorită unor transformări secvențiale ale subunităților succesive sau transformări simetrice de tipul „tot sau nimic” ale întregii molecule oligomere.

4.1. AMINOACIZI

4.1.1. Structură, clasificare și rol biochimic

Aminoacizi sunt compuși biochimici cu funcțiune mixtă, deoarece conțin o grupare funcțională carboxil (-COOH) și o grupare funcțională amină (-NH₂), ambele grefate la același atom de carbon din poziția α (sau C₂).



În funcție de particularitățile structurale ale radicalului R, aminoacizii se clasifică astfel:

1. Aminoacizi aciclici:
 - a. Aminoacizi *monoaminomonocarboxilici* cu radical alifatic: glicocol/glicina (Gly), alanină (Ala), valină (Val), leucină (Leu), izoleucină (Ile);
 - b. Aminoacizi *monoaminomonocarboxilici* cu o grupare hidroxil (hidroxiaminoacizi): serină (Ser), treonină (Thr);
 - c. Aminoacizi *monoaminomonocarboxilici* cu sulf: cisteina (Cys), cistina (Cys-Cys), metionina (Met);
 - d. Aminoacizi *monoaminodicarboxilici*: acid aspartic (Asp), acid glutamic (Glu), asparagina (Asn), glutamina (Gln);
 - e. Aminoacizi *diaminomonocarboxilici*: lizina (Lys), hidroxilizina (Lys-OH), arginina (Arg).
2. Aminoacizi ciclici:
 - a. Aminoacizi homeociclici (cu nucleu aromatic): fenilalanina (Phe), tirozina (Tyr);
 - b. Aminoacizi heterociclici: histidina (His), triptofan (Trp), prolina (Pro), hidroxiprolina (Pro-OH)

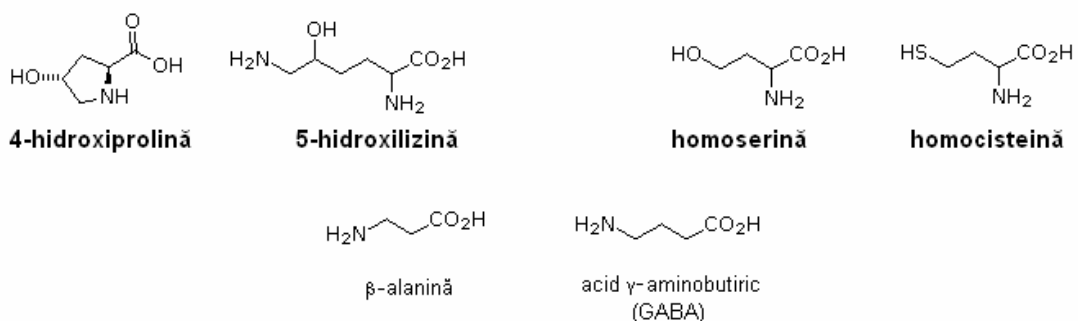
În funcție de caracterul pe care-l manifestă catenele laterale (R) aminoacizii se clasifică astfel:

- a) *aminoacizi cu catene apolare* – caracter neutru: glicină, alanină, leucină, izoleucină, metionină, fenilalanină, triptofan;
- b) *aminoacizi cu catene polare*: serina, treonina, cisteina, tirozina, asparagina, glutamina;

Principalii aminoacizi din plantele horticole

Nume	Formulă	Abrevieri	Nume	Formulă	Abrevieri
Glicină		Gly G	Cisteină		Cys C
Alanină		Ala A	Metionină		Met M
Valină		Val V	Lizină		Lys K
Leucină		Leu L	Arginină		Arg R
Izoleucină		Ile I	Histidină		His H
Fenilalanină		Phe F	Triptofan		Trp W
Prolină		Pro P	Acid aspartic		Asp D
Serină		Ser S	Acid glutamic		Glu E
Treonină		Thr T	Asparagină		Asn N
Tirozină		Tyr Y	Glutamină		Gln Q

Alți aminoacizi naturali



- c) *aminoacizi cu catene ionizabile* – caracter acid sau bazic: acidul aspartic, acidul glutamic, lizina, arginina, prolina.

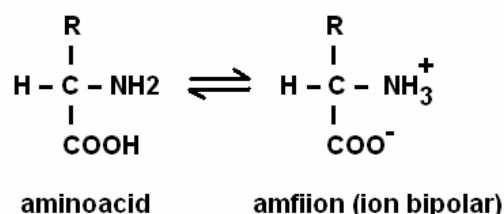
În afară de cei 20 de aminoacizi comuni există peste 150 de aminoacizi liberi sau combinați în alte structuri, *neproteice*, care pot fi precursori importanți sau intermediari ai metabolismului: *β-alanina* intră în compoziția acidului pantotenic; *homocisteina* și *homoserina* sunt intermediari în metabolismul aminoacizilor; *citrulina* și *ornitina* sunt intermediari în sinteza argininei.

Unii aminoacizi precum: arginina, fenilalanina, metionina, treonina, triptofanul, leucina, lizina, valina, constituie grupa *aminoacizilor esențiali* fiind indispensabili în alimentația umană și a animalelor, deoarece nu pot fi asimilați decât din surse externe, respectiv hrana.

Importanța fundamentală a aminoacizilor constă în participarea lor în structura proteinelor.

4.1.2. Proprietățile generale ale aminoacizilor

1. *Sunt substanțe optic active* – cu excepția glicinei, deoarece au în molecula lor cel puțin un atom de carbon asimetric (C_{α}) la care sunt legate două grupări funcționale: amino și carboxil.
2. *Prezintă o anumită solubilitate în apă*, datorită celor două grupări funcționale ($-NH_2$ și $-COOH$) care determină în soluție apoasă polarizarea aminoacizilor (amfiioni):



Gradul de solubilitate în apă variază în funcție de natura radicalului R și de pH-ul soluției. Totodată, aminoacizii sunt puțin solubili în solvenți organici, proprietate care stă la baza separării prin *tehnica de cromatografie*.

3. *Sunt substanțe cu caracter amfoter*, deoarece se găsesc în soluție sub formă de amfiioni. Astfel, în mediu acid se comportă ca baze (acceptori de protoni), iar în mediul bazic se comportă ca acizi (donori de protoni). Ionii astfel formați migrează sub acțiunea unui câmp electric spre catod sau anod în funcție de valoarea pH-ului soluției, proprietate care stă la baza separării prin *tehnica de electroforeză*.

Pentru fiecare aminoacid există o valoare de pH numită **pH izoelectric (pHi)**, la care sarcina netă a moleculei este zero (numărul sarcinilor pozitive este teoretic egal cu cel al sarcinilor negative) și drept urmare aminoacizii nu migrează în câmp electric. Valoarea pHi depinde de structura aminoacidului și la această valoare solubilitatea aminoacidului este minimă.

4. *Constituie sisteme tampon* (au acțiune de tamponare), datorită caracterului lor amfoter, fiind foarte eficiente pentru menținerea constantă a pH-ului celular.

5. *Sunt biomolecule cu reactivitate chimică mare* datorită prezenței în structura lor atât a grupării carboxil, cât și a grupării amino.

a. *Datorită grupării carboxil* aminoacizii reacționează cu:

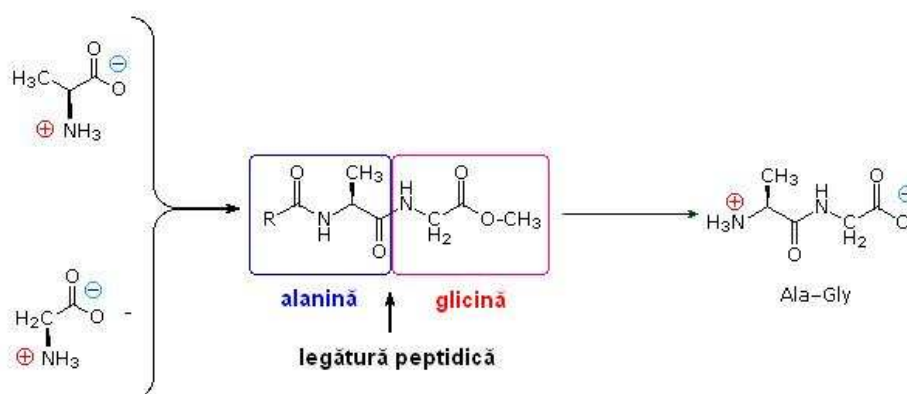
1. bazele formând săruri;
2. alcoolii formând esteri;
3. amoniacul formând amide;
4. aminele formând amide substituie;
5. elimină CO₂ (se decarboxilează) formând amine. Datorită

acestei reacții catalizată de enzime se formează așa-numitele amine biogene care pot fi precursori ai unor coenzime, hormoni, vitamine. Unele dintre ele sunt toxice pentru organismul vegetal (ex. putresceina) și apar în perioada de supramaturare a fructelor sau în perioada de senescență a plantelor.

b. *Datorită grupării amino* aminoacizii reacționează cu:

1. ninhidrina formând compuși colorați în marea lor majoritate în albastru intens;
2. cloruri acide formând amide substituie;
3. CO₂ formând carbamino-derivați;

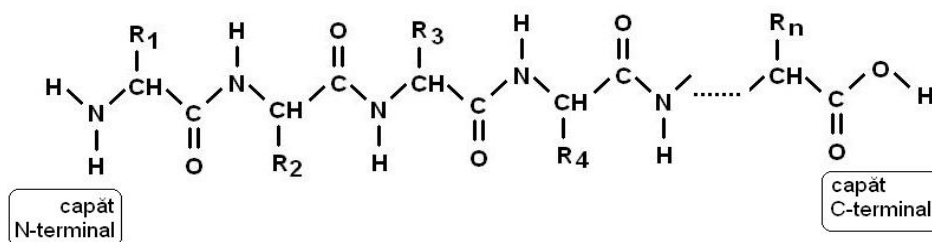
c. *Datorită prezenței ambelor grupări* aminoacizii pot condensa între ei cu formare de **legături peptidice** (-CO-NH-) între gruparea amino a unui aminoacid și gruparea carboxil a altui aminoacid, rezultând compuși numiți **peptide**.



Moleculele ce conțin 2,3,4 sau chiar 10 aminoacizi condensați se numesc dipeptide, tripeptide, tetrapeptide, respectiv decapeptide, iar la modul general *oligopeptide*.

Polipeptidele sunt molecule ce conțin în structura lor mai mult de 10 aminoacizi condensați, iar *proteinele* sunt macromolecule cu mase moleculare mari (10^3 - 10^5) și un grad înalt de organizare structurală.

În structura unui lanț peptidic apare totdeauna un aminoacid cu gruparea amino liberă (situat la capătul N-terminal), ales prin convenție în stânga lanțului și un aminoacid cu gruparea carboxil liberă (situat la capătul C-terminal), ales prin convenție cel din dreapta lanțului.



4.2. PEPTIDE

Denumirea peptidelor se stabilește prin indicarea succesivă a denumirii fiecărui aminoacid component al moleculei de peptidă cu adăugarea sufixului *il*, excepție făcând aminoacidul C-terminal cu grupare carboxil liberă care-și menține denumirea neschimbată. Ex. o tripeptidă cu structura H_2N -Ala-Asp-Cis-COOH va fi denumită alanil-aspartil-cisteină. Legătura peptidică este singura legătură covalentă dintre aminoacizi în structura liniară, de bază, a peptidelor.

4.2.1. Proprietățile generale ale peptidelor

1. *Sunt solubile în medii apoase* – peptidele formând soluții propriu-zise, iar polipeptidele dispersii coloidale.
2. *Au caracter amfoter*, datorită celor două grupări carboxil și amino terminale - proprietate care stă la baza separării prin *tehnica de electroforeză*. Fiecare peptidă are o anumită valoare de pH numită *pH izoelectric (pHi)*, la care sarcina netă a moleculei este zero și nu migrează în câmp electric.
3. *Formează săruri solubile* cu acizii și cu bazele.
4. Având în componență cel puțin 3 aminoacizi, deci minim 2 legături peptidice, peptidele (atât oligo, cât și polipeptidele), formează în prezența Cu^{2+} și în mediu alcalin un

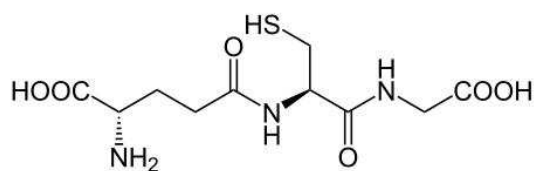
complex peptidic violet, care poate fi determinat cantitativ spectrofotometric. Este *reacția biuretului*, reacție de culoare specifică peptidelor, nu și aminoacizilor.

5. *Hidroliza peptidelor* în mediu acid sau bazic, precum și în prezența enzimelor, constă în desfacerea legăturii peptidice prin intervenția apei și refacerea grupărilor $-\text{COOH}$ și $-\text{NH}_2$ ale aminoacizilor. În funcție de condițiile de reacție hidroliza poate fi totală, rezultând aminoacizii constituenți, sau parțială, rezultând un amestec de peptide mai mici. Această proprietate stă la baza determinării succesiunii aminoacizilor în lanțul peptidic și descifrarea structurii proteinelor.

4.2.2. Peptide din plante

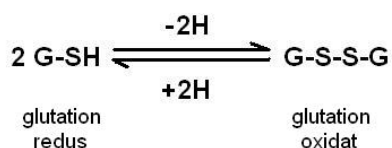
În diferite organe vegetale se găsesc peptide și polipeptide care îndeplinesc în unele cazuri anumite roluri fiziologice sau constituie produși intermediari în anabolismul și catabolismul proteinelor.

Glutationul este una dintre primele peptide naturale cunoscute, fiind identificată la plante în 1936 de către Pett în numeroase organe vegetale, îndeosebi în semințe în timpul germinării. Ulterior s-a constatat că este o substanță cu o largă răspândire în lumea vie (drojdii, plante, animale, om), datorită proprietăților sale biologice. Glutationul este o tripeptidă rezultată din condensarea acidului glutamic, cisteinei și glicinei, primii doi aminoacizi fiind legați prin gruparea carboxil din poziția γ a acidului glutamic.



Glutation redus (G-SH)
 γ -glutamyl-cisteinil-glicina

Glutationul se prezintă în două forme structurale distincte: glutacion redus (G-SH) și glutacion oxidat (G-S-S-G), care provine din două molecule de glutacion redus, oxidarea realizându-se la nivelul grupării tiol ($-\text{SH}$) cu formarea grupării disulfurice caracteristică cisteinei:



Datorită grupării tiol ($-\text{SH}$) liberă, glutacionul prezintă următoarele proprietăți biologice:

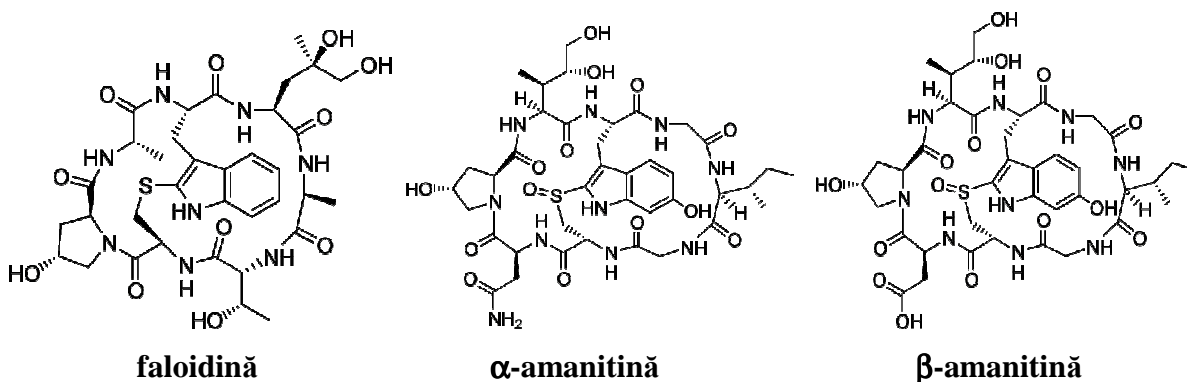
➤ participă la *procesele redox* din celulă prin transfer de protoni (H^+ și e^-), menținând potențialul redox;

- participă la reacții de reducere a unor compuși toxici, precum apa oxigenată (H_2O_2) în ciclul glutatation-ascorbat, alături de acidul ascorbic, având *rol antioxidant*;
- este *precursor al fitochelatinelor*, compuși care leagă metale grele precum cadmiu, eliminând efectul toxic al acestora în celule;
- protejează grupările tiol din *structura unor enzime* contra oxidării, activează unele enzime sau acționează ca o coenzimă, fiind un donator de hidrogen;
- este esențial pentru *rezistența plantelor* la stresul biotic și abiotic.

La fasole și alte legume s-au pus în evidență dipeptidele **γ -glutamil-leucina** și **γ -glutamil-S-metilcisteina** și sulfoxidul acestora, care ar putea constitui un sistem redox în semințele germinate și plantule.

Printre polipeptidele naturale elaborate de microorganisme (bacterii și ciuperci) se numără **antibioticele**, printre care gramicidina, tirocidina, polimixina, bacitracina, etc. Ciupercile din genul *Fusarium* și *Streptomyces* produc peptide ciclice formate din α -hidroxiacizi și α -aminoacizi, cuplați prin legături amidice și esterice, numite **depsipeptide**, care au proprietăți antibiotice.

Faloidina este o heptapeptidă formată din două resturi de alanină, treonină, cisteină, hidroxiprolină, oxitriptofan și δ -hidroxileucină, izolată din ciuperca *Amanita phalloides*. Adesea este însoțită de **faloină** și **amanitină**, heptapeptide cu structură similară faloidinei, însă cu altă compoziție de aminoacizi.



Alte peptide au mai fost puse în evidență în semințele de in, frunzele de seară, spanac sau ceapă.

4.3. PROTEINE

Proteinele sunt macromolecule esențiale organismului vegetal, cu un înalt grad de organizare structurală și cu rol fundamental în structura și funcțiile celulei. Sunt alcătuite dintr-un număr mare de aminoacizi (legați prin legături peptidice), a căror succesiune este

determinată genetic. Imensa diversitate structurală și funcțională a proteinelor este determinată atât de numărul, tipul și secvența aminoacizilor componenți, cât și de organizarea spațială, configurațională a moleculei de proteină.

4.3.1. Structura proteinelor

Proteinele sunt macromolecule cu structură complexă, în care atomii și grupele de atomi constituenți sunt dispuși conform unui aranjament spațial conformațional, în cadrul aceleiași configurații a moleculei proteice. Configurația indică aranjarea în spațiu a grupelor substituente din stereoisomeri, astfel de structuri având de suferit la modificarea, iar conformația indică modalitatea dispunerii atomilor în spațiul tridimensional, ca o consecință a rotirii acestora în jurul unei legături simple existente în molecula respectivă.

Structura generală a proteinelor este determinată de următorii factori:

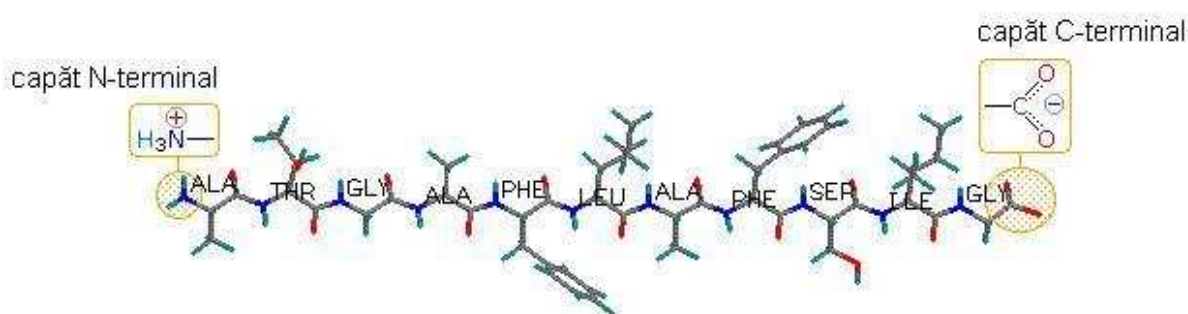
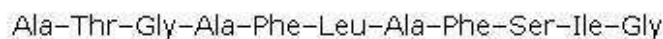
- *caracterul legăturii peptidice* (caracter parțial de dublă legătură datorită delocalizării electronilor π ai legăturii C=O din vecinătate);
- *geometria legături peptidice* (legătura peptidică având caracter parțial de dublă legătură nu permite o rotație liberă a atomilor de C și N în jurul ei, fapt ce se repercutează asupra organizării spațiale a proteinelor);
- *natura catenelor laterale (-R)* ale aminoacizilor componenți care pot prezenta grupări polare (provenite din grupările funcționale -COOH, -NH₂, -OH, -SH) sau nepolare;
- *conformația* (organizarea stereospecifică).

Structura globală a macromoleculilor proteice reprezintă rezultanta coexistenței și interacțiunii mai multor nivele de organizare:

1. primară
2. secundară
3. terțiară
4. cuaternară

1. **Structura primară** este structura de bază a fiecărei proteine și reprezintă numărul, tipul, proporția și ordinea aminoacizilor în catena polipeptidică. Ea se caracterizează prin:

- existența legăturilor peptidice (-CO-NH-) între diverși aminoacizi;
- existența unei succesiuni (secvențe) bine definite a aminoacizilor în catenele polipeptidice, controlată genetic de informația cuprinsă în ADN;
- determină configurația de ansamblu specifică fiecărei proteine.



2. **Structura secundară** reprezintă aranjamentul spațial al lanțului polipeptidic, datorat multiplelor legături de hidrogen intra- și intercatenare ce se stabilesc între grupările $-NH$ și $-CO$ din legături peptidice diferite. Formarea acestor legături de hidrogen este posibilă datorită distribuției diferite a electronilor la nivelul legăturii peptidice, legătură ce devine parțial ionizată, deoarece atomul de O va avea un exces de electroni (δ^-), iar atomul de N un deficit de electroni (δ^+). Deși legăturile de hidrogen sunt relativ slabe, structura secundară este totuși stabilă datorită numărului mare de astfel de legături de hidrogen și de repartizarea lor uniformă de-a lungul catenelor polipeptidice.

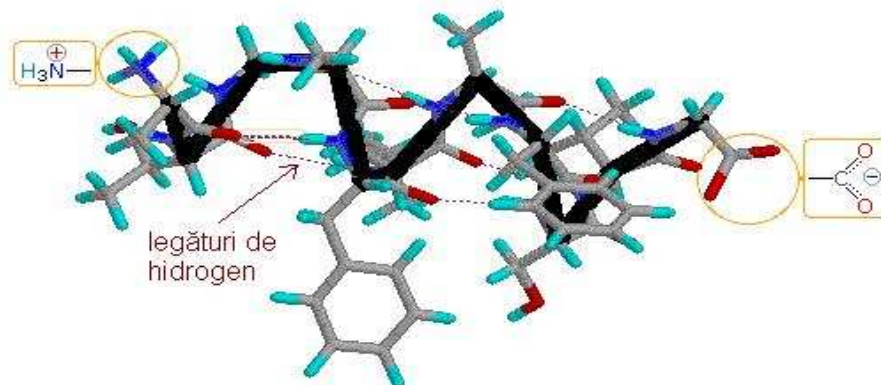
Structura secundară este reprezentată în cele mai multe cazuri prin două modele conformaționale: **α -helix** și **β -pliere**.

- **Modelul α -helix** rezultă din spiralarea catenei polipeptidice într-o elice orientată de la stânga la dreapta (orientare care predomină în structura proteinelor native și este mai stabilă din punct de vedere energetic). Această structură are următoarele caracteristici:

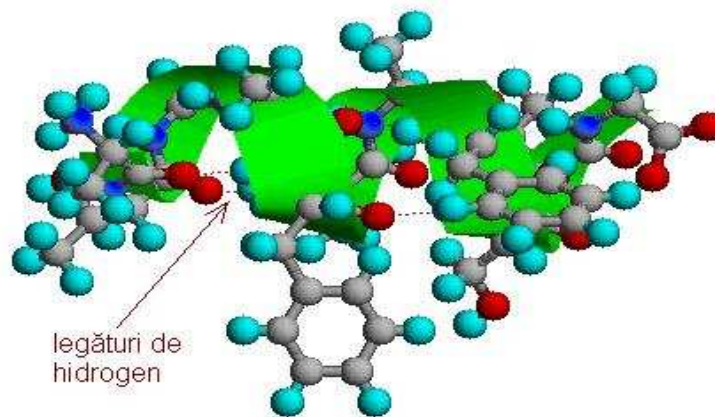
- pe fiecare spiră sunt 3,6 aminoacizi;
- distanța dintre două spire este de 5,4 Å;
- toate grupările $-NH$ și $-CO$ formează legături de hidrogen;
- radicalii R ai tuturor aminoacizilor sunt orientați spre exteriorul elicei, deasupra sau dedesubtul planului legăturilor peptidice.

o spiră de α -helix Ala-Thr-Gly-Ala-Phe-Leu-Ala-Phe-Ser-Ile-Gly

a) reprezentare tip "bastonașe"

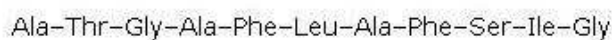


b) reprezentare tip "bile și bastonașe"

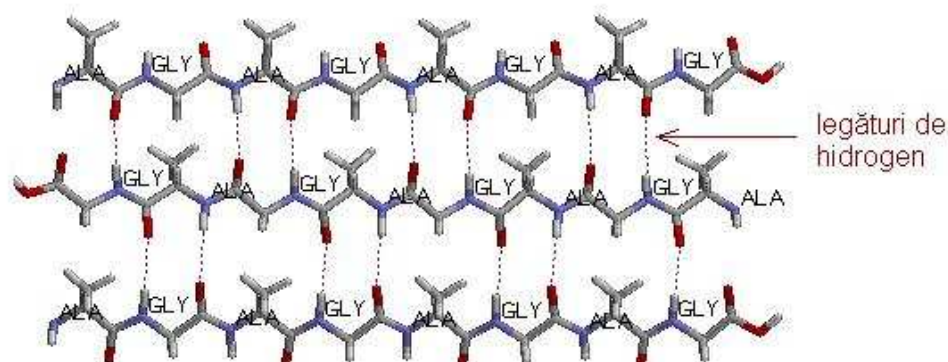


• **Modelul β -pliere** („planuri pliate”): în această structură lanțul polipeptidic suferă o îndoire (pliere) la un unghi de 90° , care se face în dreptul atomului de C_α , purtător al grupărilor $-\text{COOH}$ și $-\text{NH}_2$ implicate în legături peptidice. Această pliere a lanțului polipeptidic determină apariția de legături de hidrogen intercatenare între două sau mai multe lanțuri polipeptidice (între atomii de H dintr-o legătură peptidică a unui lanț polipeptidic și atomii de O dintr-o legătură peptidică a altui lanț polipeptidic), legături care conferă stabilitate acestei structuri. Modelul în planuri pliate este de tip *paralel* și *antiparalel*.

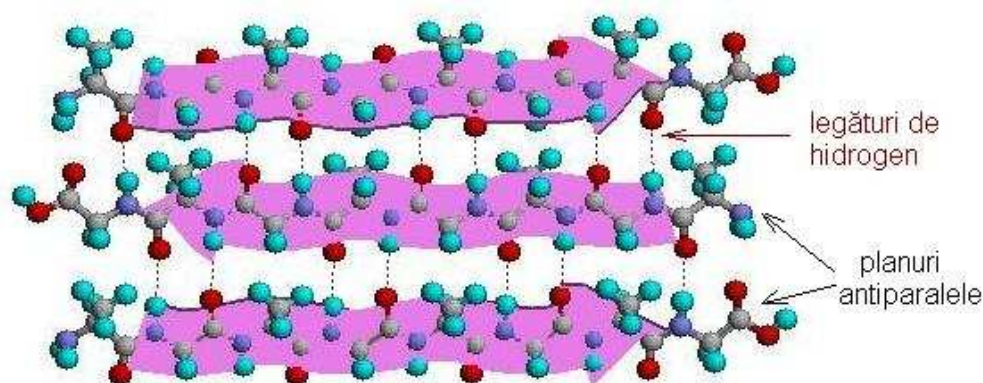
Proteinele cu structură β -pliată sunt flexibile, dar nu elastice și sunt în general proteinele sub formă de filamente (proteinele fibrilare).



a) reprezentare tip "bastonașe"



b) reprezentare tip "bile și bastonașe"



3. **Structura terțiară** este o organizare spațială complexă rezultată prin înfășurarea lanțului polipeptidic într-o suprastructură tridimensională (globulară cel mai adesea).

Proteinele cu structură terțiară, respectiv proteinele globulare, prin înfășurarea lor formează un miez hidrofob, format din radicalii nepolari, și o parte externă hidrofilă, cu grupări chimice dissociabile ale aminoacizilor constituenți.

Structura terțiară a proteinelor globulare poate fi clasificată în funcție de secvențele zonelor cu structuri secundare ordonate, astfel:

- > conformația α , care conține doar catene α -helix antiparalele grupate câte două;
- > conformația β , care conține numai catene cu structură β -pliată antiparalele;
- > conformația $\alpha + \beta$, care conține atât catene α -helix, cât și catene cu structură β -pliată plasate în diverse părți ale moleculei. Planul β -pliat este format din lanțuri antiparalele, având la capete grupate catenele de α -helix;

> conformația α/β , în care segmente cu structură secundară β orientate paralel într-un plan β -pliat alternează cu segmente cu structură secundară α -helix, aflate de o parte și de alta a planului β -pliat.

Structura terțiară este un stadiu avansat de organizare spațială a structurii proteinelor, a cărei complexitate este determinată de existența unor multiple interacțiuni chimice intramoleculare, precum:

- > *legături covalente* formate prin „punți disulfurice” (-S-S-) între radicalii de cisteină;
- > *legături de tip eter sau de tip ester*;
- > *legături ionice* stabilite între grupările polare ($-\text{NH}_3^+$ și $-\text{COO}^-$) din diferiți aminoacizi;
- > *legături de hidrogen nepeptidice*;
- > *legături de tip dipol-dipol*, stabilite între grupările $-\text{OH}$ din serină și treonină, forțe van der Waals sau interacțiuni hidrofobe.

Toate aceste legături sunt însă legături slabe (cu excepția celor covalente) care conferă structurii terțiare o anumită labilitate și care se pot desface sub acțiunea unor factori fizici sau chimici, fenomen cunoscut sub denumirea de *denaturarea proteinelor*, proces însoțit de cele mai multe ori de pierderea proprietăților biologice.

4. **Structura cuaternară** reprezintă cel mai înalt grad de organizare moleculară a proteinelor, caracteristic proteinelor native, care există ca agregate moleculare formate din mai multe catene polipeptidice unite în subunități. Structura cuaternară reprezintă asocierea unor catene polipeptidice identice, numite protomeri (care au deja structură primară, secundară și terțiară definită) într-un ansamblu (agregat) denumit oligomer. În funcție de numărul protomerilor (care pot fi identici sau diferiți) proteinele oligomere pot fi *dimeri*, *trimeri*, *tetrameri*.

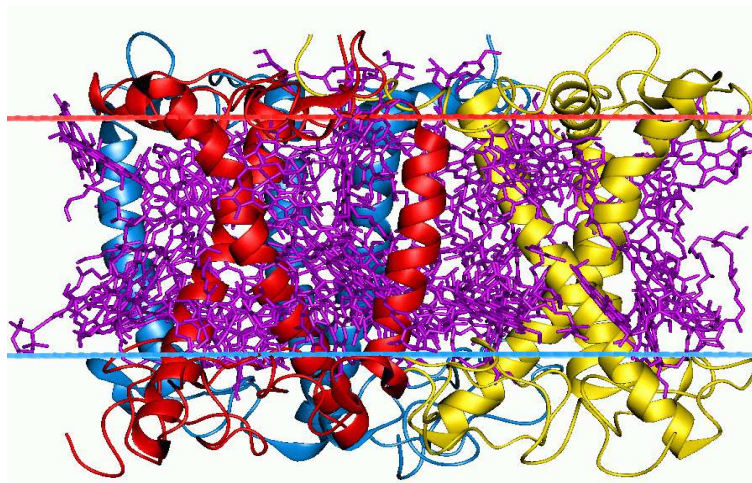
Legăturile dintre protomeri se manifestă la suprafața fiecărui protomer, sunt legături de hidrogen și electrostatice cu rolul de a stabiliza agregatul molecular.

Asamblarea proteinei oligomere are loc prin alăturarea unor porțiuni din suprafața monomerilor, precizia cu care se realizează asamblarea și stabilitatea configurației proteinei oligomere fiind asigurate de principiul complementarității subunităților.

Un exemplu de proteină oligomeră îl constituie componenta proteică a clorofilei – pigment verde care asigură absorbția radiațiilor luminoase în procesul de fotosinteză.

Structura cuaternară a acestei proteine este un tetramer alcătuit din patru protomeri, respectivi patru catene polipeptidice: 2 catene H identice și 2 catene L identice. Cei patru

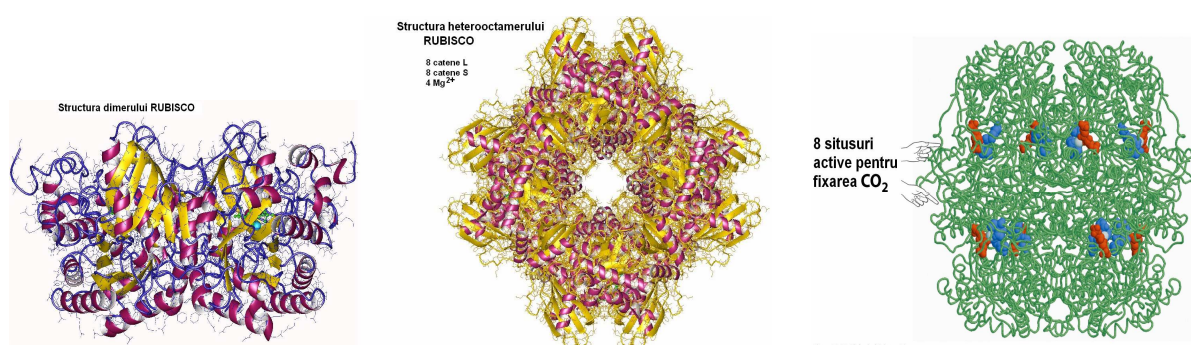
protomeri se constituie într-un tetramer care leagă în centrul său o moleculă de clorofilă, structura rezultată fiind integrată în membrana internă a cloroplastului.



În situația în care anumiți factori fizici sau chimici induc disocierea subunităților, aceasta presupune totodată modificarea conformațională a proteinei și respectiv pierderea activității ei biologice.

Un alt exemplu de proteină oligomerică îl constituie enzima RUBISCO – care asigură fixarea CO_2 în procesul de fotosinteză.

Structura cuaternară a acestei proteine este un octamer alcătuit din patru dimeri, respectiv 16 catene polipeptidice: 8 catene L identice sintetizate în cloroplast, 8 catene S identice sintetizate în citoplasmă și 4 ioni de Mg^{2+} . O catenă (subunitate) S sintetizată în citoplasmă și care a pătruns prin porii membranei în cloroplast se leagă de o subunitate L sintetizată în stroma cloroplastului formând un dimer, care ulterior fixează un ion de Mg^{2+} . Patru astfel de dimeri constituiți se asociază formând un octamer, structura rezultată având opt situsuri pentru fixarea CO_2 .



4.3.2. Proprietățile generale ale proteinelor

Proprietăți fizico-chimice

1. *Starea de agregare* – în stare pură sunt substanțe solide, cristaline sau amorfă, stabile la temperatura obișnuită, iar la temperaturi mai mari de 50°C se denaturează.

2. **Masa moleculară** variază de la câteva mii la milioane de daltoni (1Da este unitatea atomică de masă $1,67 \cdot 10^{-24}$ g).

Masa moleculară a unor proteine vegetale	
Amandină (din migdale)	346.000
Legumină (din semințe de mazăre)	330.000
Vicilină (din semințe de mazăre)	186.000
Ricină (din semințe de ricin)	77.000
Zeină (din cariopse de grâu)	50.000
Gliadină (din cariopse de grâu)	27.500
Nucleoproteide (din virusuri fitopatogene)	6.000.000 – 60.000.000

3. **Solubilitatea proteinelor** – proteinele globulare sunt solubile în apă și soluții saline, iar cele fibrilare sunt insolubile. Solubilitatea proteinelor depinde de pH-ul și compoziția mediului.
4. **Caracterul coloidal** – datorită configurației macromoleculare proteinele formează sisteme coloidale, heterogene, în care faza dispersată este proteina, iar dispersantul este apa față de care proteina manifestă o oarecare afinitate. Din acest motiv proteinele nu dializează prin membrane semipermeabile și se denaturează reversibil.
5. **Disocierea proteinelor** – fiind polielectroliți proteinele au caracter amfoter (în mediu acid se comportă ca baze, iar în mediu bazic ca acizi). În funcție de structura primară a fiecărei proteine și pH-ul mediului pentru orice proteină există o valoare de pH, numită pH izoelectric (pHi), la care sarcina globală a proteinei este zero, starea coloidală se destabilizează, iar proteinele manifestă solubilitate minimă. La pH mai mare decât pHi sarcina globală a proteinei este negativă (se comportă ca un anion), iar la pH mai mic decât pHi sarcina globală a proteinei este pozitivă (se comportă ca un cation).
6. **Comportarea ca un sistem tampon** datorită caracterului amfoter proteinele au capacitatea de a menține pH-ul fiziologic în interiorul celulei vegetale, asigurând homeostazia acesteia.

Proprietăți chimice

Reacțiile chimice la care participă proteinele se pot clasifica în patru categorii:

1. **Reacții datorate prezenței legăturilor peptidice** – care pot fi clasificate la rândul lor în:
 - a. *reacții de hidroliză* sunt reacțiile de scindare hidrolitică a legăturilor peptidice, în mediu acid, bazic sau sub acțiunea enzimelor proteolitice, cu punerea în libertate a aminoacizilor componenți ai macromoleculei proteice.
 - b. *reacția biuretului* este o reacție de culoare specifică legăturii peptidice de reacție cu ionii de Cu^{2+} , în mediu alcalin, formând combinații complexe de culoare violacee.

2. **Reacții datorate grupării amino libere** – toți aminoacizii componenți ai proteinelor reacționează cu *ninhidrina* prin intermediul grupării amino, care se eliberează sub formă de amoniac, și formează un compus de culoare albastră-violet.
3. **Reacții de precipitare** – în funcție de natura reactivilor de precipitare, proteinele precipită *reversibil* sau *ireversibil*.
- precipitarea reversibilă* (salifierea) se realizează în prezența unor concentrații mari de electroliți tari, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ sau Na_2SO_4 , fără modificarea structurii spațiale, iar după îndepărtarea agenților chimici de precipitare proteinele revin la starea lor nativă, fără modificarea proprietăților biologice ale acestora.
 - precipitarea ireversibilă* este însoțită de modificări profunde ale structurii proteinelor, care se denaturează și nu se mai pot redizolva, rămânând în stare precipitată. Această reacție are loc în prezența acizilor minerali concentrați (HNO_3 , HCl), acizilor organici (acidul tricloracetic, acidul picric, acidul sulfosalicilic), cu săruri de metale grele (Pb^{2+} , Hg^{2+}) sau cu solvenți organici (acetonă, alcool).
4. **Reacții datorate catenelor laterale** sunt reacții chimice în care sunt implicați radicalii proveniți de la aminoacizii ce alcătuiesc structura primară a unei proteine. Aceste reacții sunt diverse în funcție de natura catenei laterale, fiind de esterificare, alchilare, etc.

4.3.3. Proteine cu importanță biologică

Proteinele sunt substanțe macromoleculare în alcătuirea cărora pot intra fie doar aminoacizi (*holoproteidele*) sau conțin și alte substanțe precum glucide, lipide, minerale, acizi anorganici, acizi nucleici, pigmenți, caz în care poartă denumirea de *heteroproteide*.

După formă, proteinele sunt:

- globulare (sferice),
- fibrilare (alungite și uneori dure numindu-se și *scleroproteide*).

Între cele două tipuri, există și forme intermediare (globulinele).

Holoproteidele sunt denumite și proteine propriu-zise, având în compoziție doar aminoacizi, deci numai carbon, hidrogen, oxigen, azot și sulf. Toate holoproteidele sunt globulare.

Din această grupă de protide fac parte următoarele categorii:

- albuminele,
- globulinele,
- prolaminele (gliadine),

- gluteline,
- histonele.

Albuminele sunt proteine globulare cu caracter slab acid spre neutru și masă moleculară relativ mică, ușor solubile în apă, soluții saline, acizi și baze diluate. Au structură terțiară, precipită numai în prezența soluțiilor saturate de sulfat de amoniu și sulfat de sodiu, iar prin încălzire la 60-70 °C coagulează. Albumine se găsesc în toate organele plantelor, de cele mai multe ori asociate cu globuline, de care se separă datorită solubilității diferite. Spuma albă care apare la fierberea fructelor și legumelor se datorește prezenței albuminelor. Cele mai studiate sunt albuminele din semințele plantelor care asigură rezerva de aminoacizi necesară embrionului în timpul germinării. Ex. legumelina din semințele leguminoaselor (mazăre, linte, și soia), leucozina din semințele de cereale (grâu, secară, ovăz), ricinina din semințele de ricin, faseolina în semințele de fasole.

Globulinele au un caracter mai acid decât albuminele, datorită conținutului mai mare de acizi aspartic și glutamic. Au masă moleculară mai mare decât albuminele și cristalizează mai greu decât acestea. Sunt insolubile în apă, dar solubile în soluții slab alcaline; precipită în soluții de sulfat de amoniu 50% și se denaturează termic mai greu decât albuminele.

Prolaminele și gluteinele sunt proteine globulare de natură exclusiv vegetală, având un conținut ridicat de acid glutamic și acid aspartic. Se găsesc în cariopsele de grâu, porumb, ovăz, secară având rol de substanțe organice de rezervă.

Heteroproteidele conțin, pe lângă aminoacizi, diferite alte substanțe, numite *grupări prostetice*.

Principalele heteroproteide sunt:

- **Metaloproteinele** (citocromul, clorofila, vitamina B₁₂, etc.), care conțin metale precum Fe²⁺, Fe³⁺, Mg²⁺, Zn²⁺, Cu²⁺, etc. Ionul metalic se leagă de componenta proteică prin legături covalente și covalent-coordinative, formând o structură stabilă de "chelată". Metalul poate stabili legătura covalent-coordinativă cu diferite grupări chimice din structura lanțului peptidic sau cu molecule mici care se află în apropierea ionului metalic, numite *liganzi*.

- **Fosfoproteinele** sunt heteroproteide a căror componentă prostetică este reprezentată de radicalul acidului fosforic (-PO₃H₂). Acest radical se leagă de componenta proteică prin intermediul aminoacidului *serină* (formând *fosforilserina*) sau prin intermediul aminoacidului *treonină* (formând *fosforiltreonina*). Prezența radicalului fosforil în molecula acestor proteide, le conferă acestora caracter acid și deci proprietatea de a forma săruri de calciu sau potasiu.

- **Glicoproteinele** sunt heteroproteide care conțin o grupare prostetică formată din resturi de glucide sau poliglucide cu rol de receptori membranali. Sunt macromolecule

integrate în membrane sau solubile în apă sau, cu care formează soluții vâscoase, pot fi acide sau neutre, se găsesc asociate cu enzime sau hormoni.

- **Lipoproteinele** (ex. proteine de transport, care fixează lipidele, împreună cu care circulă prin vasele conducătoare ale plantelor), sunt heteroproteide a căror componentă prostetică este de natură lipidică (fosfolipide, trigliceride, steroli) și care stabilește legături ionice sau prin forțe van der Waals cu *apolipoproteina*-componenta proteică.

- **Cromoproteine** (ex. proteine cu clorofilă, fitocromul) sunt heteroproteide a căror grupare prostetică este o substanță colorată (pigment) care conferă culoare întregii molecule. După natura chimică a componentei prostetice, cromoproteidele se clasifică în:

a. cromoproteide porfirinice

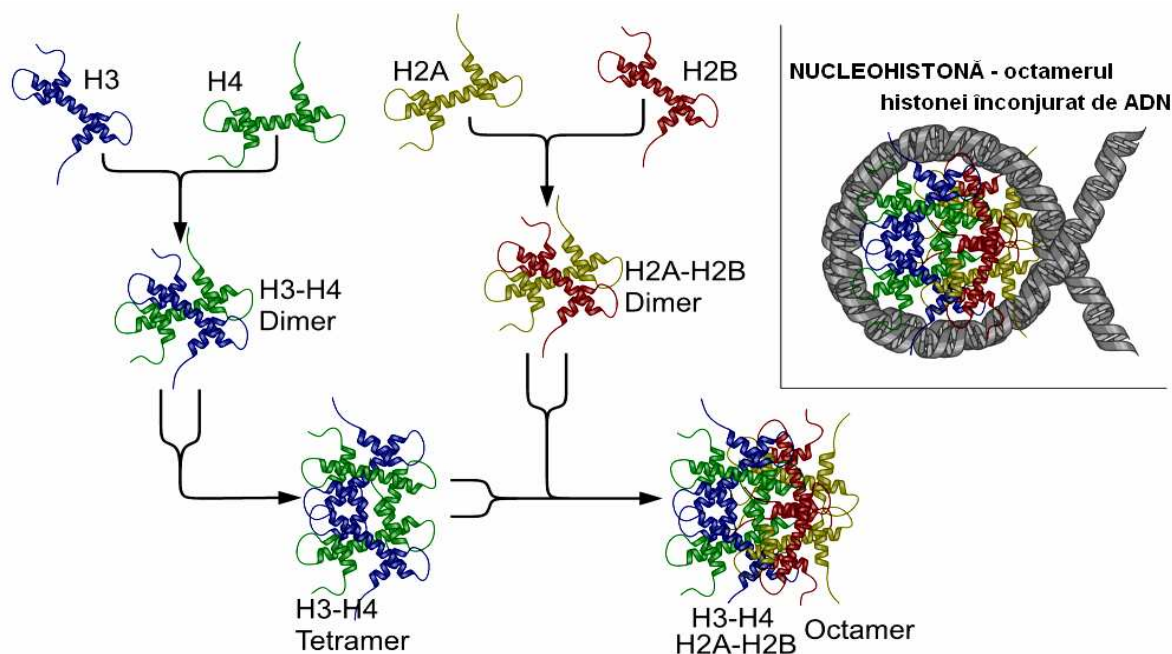
b. cromoproteide neporfirinice

a. Cromoproteidele porfirinice au drept componentă prostetică de bază un nucleu tetrahidropirolic, numit protoporfirină IX, substituit cu radicali metil, vinil, carboxil. Aceasta chelatează un ion de Mg^{2+} formând clorofilida, iar după esterificarea grupărilor carboxil cu metanol sau fitol, formează *clorofila*, un pigment de culoare verde care are rol în absorbția luminii în timpul procesului de fotosinteză.

b. Cromoproteidele neporfirinice sunt acele heteroproteide la care gruparea prostetică este formată din pigmenți colorați în galben-portocaliu sau roșu, numiți *carotenoide*. De aceea, cromoproteidele neporfirinice se mai numesc și caroteno-proteide.

- **Nucleoproteinele** sunt heteroproteide la care gruparea prostetică este reprezentată de acizi nucleici, cu rol în stocarea, transmiterea și exprimarea informației ereditare, biosinteza proteinelor, diviziunea celulară. În funcție de natura chimică a grupării prostetice se clasifică în:

- **ribonucleoproteide**, a căror componentă prostetică este *acidul ribonucleic* (ARN) și sunt localizate în citoplasmă, mitocondrii, plastide, având capacitatea de a se asocia cu ribozomii, dar și în nucleu celulelor;
- **deoxiribonucleoproteide**, a căror componentă prostetică este *acidul deoxiribonucleic* (ADN), iar proteina o *histonă*, acestea fiind localizate în nucleul tuturor celulelor și reprezintă componentele structurale ale cromozomilor și genelor.



Autoevaluare

1. Structura, clasificarea și rolul aminoacizilor.
2. Proprietățile generale ale aminoacizilor.
3. Peptide – proprietăți și reprezentanți.
4. Proteine – structura primară și secundară.
5. Proteine – structura terțiară și cuaternară.
6. Proprietățile generale ale proteinelor.
7. Holoproteide.
8. Heteroproteide.

Bibliografie selectivă

1. Bodea, C. 1964. Tratat de biochimie vegetală. Partea I. Fitochimie. Vol.I. Ed Academiei RPR.
2. Burnea, I., Popescu, I., Neamțu, G., Stancu, E., Lazăr, Șt. 1977. Chimie și biochimie vegetală. EDP București.
3. Burzo, I., Voican, V., Dobrescu, A., Delian, E., Bădulescu, L. 1999. Curs de Fiziologia plantelor. AMC USAMV București.
4. Gherghi, A., Burzo, I., Bibicu, M., Mărgineanu, L., Bădulescu, L. 2001. Biochimia și fiziologia legumelor și fructelor. Ed. II-a revăzută și completată. Ed. Academiei Române.
5. Ionescu, M. 1970. Biochimia agricolă. Ed. Ceres București.
6. Lehninger, A.L. 1987. Biochimie. Vol.1. Ed. Tehnică București.

CAPITOLUL 5. ACIZI NUCLEICI

Cuvinte cheie: acid dezoxiribonucleic, ADN, acid ribonucleic, ARN, baze azotate, nucleotide, dublu-helix, rol fiziologic, localizare.

Rezumat

Acizii nucleici, reprezentați de ADN (acid dezoxiribonucleic) și ARN (acid ribonucleic) sunt macromolecule neramificate alcătuite din lanțuri de nucleotide legate covalent prin punți fosfodiesterice între gruparea 5'-hidroxil a unei nucleotide și gruparea 3'-hidroxil a nucleotidei următoare. *Nucleotidele* reprezintă unitățile monomere ale acizilor nucleici și sunt formate dintr-o pentoză (riboză sau dezoxiriboza), o bază azotată derivată a heterociclului pirimidinic (citozină, uracil sau timină) sau a ciclului purinic (adenină și guanină) și acidul fosforic. *Nucleozidele* sunt formate dintr-o pentoză și bază azotată caracteristică se găsesc în celule esterificate cu una, două sau trei grupări fosfat, formând astfel un nucleozid monofosfat (NMP), un nucleozid difosfat (NDP) sau un nucleozid trifosfat (NTP). Astfel în cazul adenozei, nucleozidul rezultat din condensarea adeninei cu riboza, se formează prin esterificare cu acidul fosforic nucleotidele: adozin 5'-monofosfat (AMP), adozin 5'-difosfat (ADP) și adozin 5'-trifosfat (ATP).

În structura acizilor ribonucleici (ARN) localizați în nucleu, plastide, mitocondrii și în citoplasmă intră *ribonucleotidele* AMP, GMP, CMP și UMP, pe când în structura acizilor dezoxiribonucleici (ADN) localizați în nucleu, mitocondrii și plastide intră *dezoxiribonucleotidele*: dAMP, dGMP, dCMP și dTMP. În afara acestor nucleotide purinice și pirimidinice fundamentale în celulele vegetale sunt prezente și alte mononucleotide, cum ar fi: acidul adozin 3',5'-ciclic fosfat (cAMP) sau guanozin 3',5'-ciclic fosfat (cGMP), cu rol de mesageri secundari în transmiterea și amplificarea la nivel celular a semnalelor chimice hormonale.

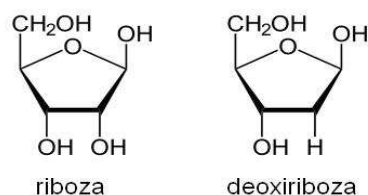
Principalul rol fiziologic al acizilor nucleici îl reprezintă depozitarea și transferarea informației genetice fie în structura proteinelor, fie în transmiterea caracterelor ereditare. Derivații 5'-difosforici și 5'-trifosforici ai nucleozidelor dețin funcții importante în celulă: de exemplu ADP și ATP au rol fundamental în stocarea, transportul și utilizarea energiei biochimice, UDP și GDP în transportul și activarea unor glucide, GDP în transportul unor grupări amino în reacții catalizate enzimatic. De asemenea, nucleotidele intră în alcătuirea unor enzime (dehidrazele piridin- și pirimidin-nucleotidice) sau reprezintă cofactori enzimatici.

5.1. Nucleotide

După natura componentei glucidice conținută în moleculă, acizii nucleici sunt de două tipuri:

- a) acidul dezoxiribonucleic (ADN), ce conține dezoxiriboză;
- b) acidul ribonucleic (ARN), ce conține riboză.

Unitatea chimică structurală de bază a acizilor nucleici este reprezentată de *nucleotidă*, formată dintr-o bază azotată (purinică sau pirimidinică), o pentoză (β -dezoxiriboza sau β -riboza) și radicalul acidului ortofosforic ($-\text{PO}_3\text{H}_2$).

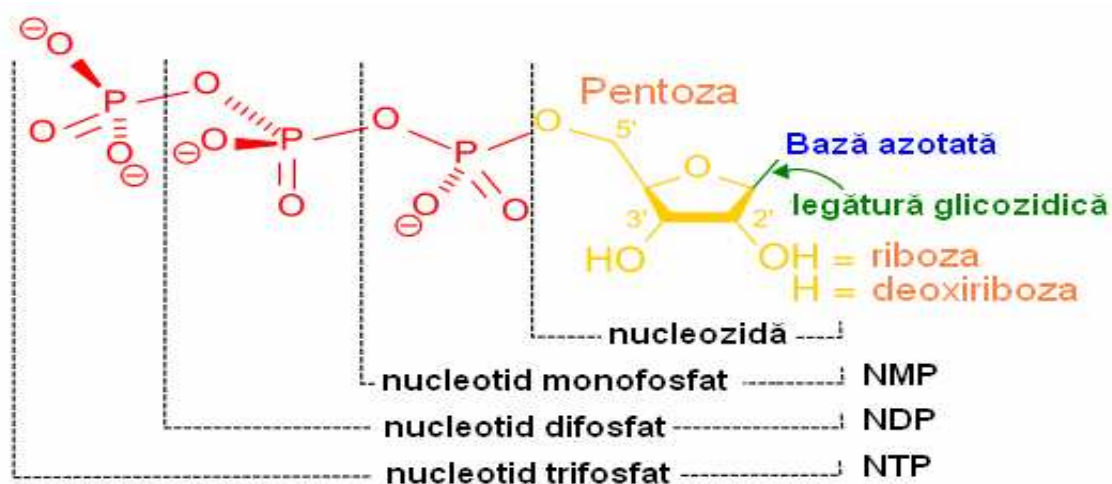


Toate aceste componente structurale sunt legate covalent în ordinea: bază azotată-pentoză-fosfat.

Bazele azotate pirimidinice sunt reprezentate de adenină și guanină, care intră atât în structura ADN, cât și a ARN, în timp ce bazele azotate purinice sunt reprezentate de citozină (în structura ADN și ARN), timină (prezentă doar în structura ADN) și uracil (prezentă doar în structura ARN).

Baze pirimidinice		Baze purinice		
Adenina	Guanina	Citozina	Timina	Uracil

Nucleozidele sunt formate dintr-o pentoză și bază azotată caracteristică se găsesc în celule esterificate cu una, două sau trei grupări fosfat, formând astfel un nucleozid monofosfat (NMP), un nucleozid difosfat (NDP) sau un nucleozid trifosfat (NTP). Prin urmare, *nucleotidele* pot fi definite ca esteri fosforici ai nucleozidelor, care poartă diverse denumiri în funcție de natura bazei azotate și natura pentozei..



Astfel în cazul adenozei, nucleozidul rezultat din condensarea adeninei cu riboză, se formează prin esterificare cu acidul fosforic nucleotidele: adenzin 5'-monofosfat (AMP), adenzin 5'-difosfat (ADP) și adenzin 5'-trifosfat (ATP), iar în cazul condensării cu

deoxiriboza și acidul fosforic: dAMP, dADP și dATP. Semnificația biochimică a ATP, ADP și AMP este extrem de importantă, deoarece aceste nucleotide participă la procesele de formare, conservare și utilizare a energiei metabolice (motiv pentru care se mai numesc și compuși macroergici) și acționează ca substanțe donatoare sau acceptoare de grupări fosfat în diferite reacții metabolice. Dintre ele *ATP-ul este compusul macroergic universal al materiei vii*, ce poate rezulta atât în procesul de fotofosforilare caracteristic fazei de lumină a fotosintezei, transformând energia solară în energie biochimică, cât și în procesul de respirație din biodegradarea substanțelor organice de rezervă.

Prin hidroliza enzimatică a ATP-ului, în prezența ATP-azei, se eliberează între 7 și 14 kcal/mol, în funcție de numărul de legături macroergice desfăcute, energie necesară reacțiilor metabolice:



$\text{ATP} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{AMP} + \text{PP}_i \quad \Delta G^\circ = -45.6 \text{ kJ/mol } (-10.9 \text{ kcal/mol})$, însă în condiții celulare tipice, ΔG este aproximativ $-57 \text{ kJ/mol } (-14 \text{ kcal/mol})$.

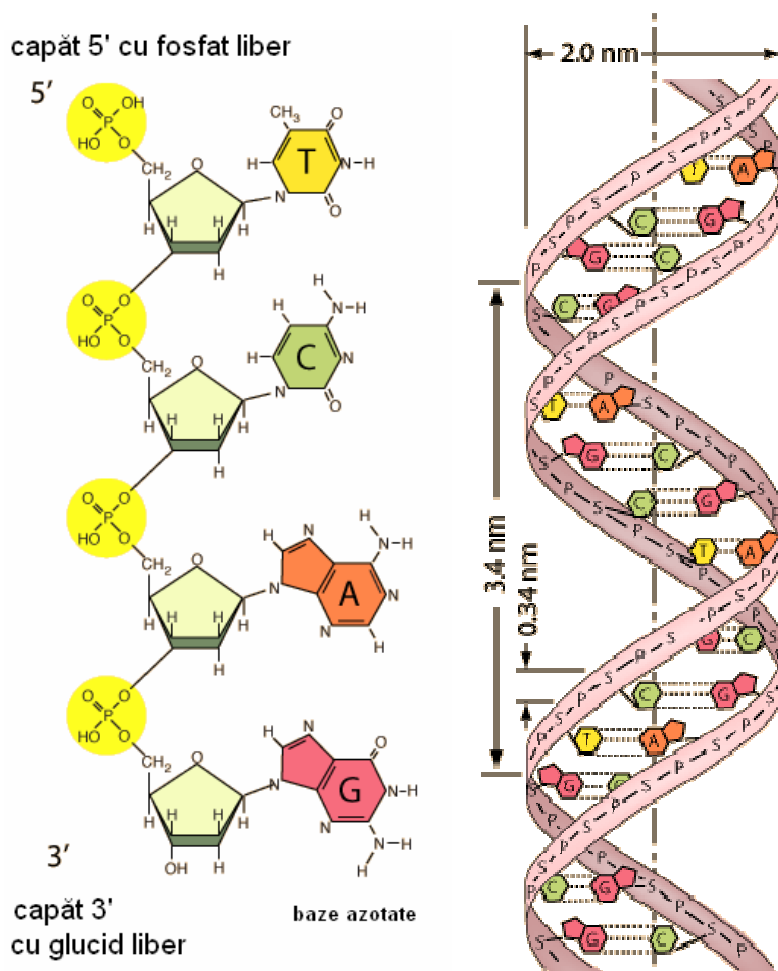
Producerea ATP-ului se realizează prin concentrarea protonilor în lumenul membranei interne mitocondriale sau a cloroplastului, care generează la trecerea acestora prin ATP-sintază forța necesară sintezei ATP-ului din ADP și P_i (fosfor anorganic).

5.2. Structura, rolul și proprietățile ADN

Structura primară a ADN este tipul, numărul și secvența de baze azotate constitutive ale nucleotidelor. Acestea (d-AMP, d-GMP, d-CMP și d-TMP) se unesc printr-o legătură fosfodiestică între radicalul fosforic care esterifică gruparea $-\text{OH}$ din poziția 5' a deoxiribozei din molecula unui nucleotid și gruparea $-\text{OH}$ din poziția 3' a deoxiribozei aparținând nucleotidului adiacent. Se realizează astfel o structură simetrică $3' \rightarrow 5'$, în care nucleotidul terminal are gruparea hidroxil de la carbonul 3' liberă și gruparea hidroxil de la carbonul 5' fosforilată.

S-a demonstrat că într-o moleculă de ADN, indiferent de specie, suma bazelor purinice (A+G) este egală cu suma bazelor pirimidinice (T+C), iar rapoartele A/T și G/T sunt aproximativ egale cu 1, datorită complementarității bazelor azotate care pot realiza perechi A=T și G≡C, cu ajutorul legăturilor de hidrogen.

Structura secundară reprezintă organizarea în spațiu, respectiv configurația tridimensională a ADN.



Pe baza datelor experimentale obținute prin metoda difracției cu raze X, Watson și Crick au elaborat modelul dublu-helix al ADN-ului, care se caracterizează prin următoarele:

- este constituit din două catene polinucleotidice care se răsucesc în jurul unui ax comun, având forma unei spirale duble orientate spre dreapta,
- catenele polinucleotidice sunt orientate antiparalele (respectiv, o catenă este orientată pe direcția 5'→3', iar cealaltă pe direcția 3'→5'), fiind stabilizate prin legăturile de hidrogen dintre bazele azotate complementare (A=T și G≡C) și prin interacțiuni van der Waals între baze azotate vecine dintr-un lanț polinucleotidic,
- bazele azotate purinice și pirimidinice sunt orientate spre interiorul spiralei, creând un mediu hidrofob, iar radicalii fosforici și deoxiriboza sunt orientate spre exterior creând un mediu hidrofил,
- o tură completă a dublu helixului are diametrul de 20 Å, lungimea de 34 Å și conține 10 perechi de baze azotate,
- datorită perechilor de baze azotate fiecare din cele două catene polinucleotidice devine replică complementară a celeilalte,
- succesiunea nucleotidelor stochează informația genetică care se transmite generației următoare,

- raportul molar A+T/G+C este un indice caracteristic fiecărei specii (în general este supraunitar la animale și plante, iar la bacterii este cuprins între 0,36-2,70),
- se cunosc trei forme similare de ADN – A, B și Z – forma B fiind biologic activă.

În cromozomii celulelor procariote și eucariote, ADN-ul este „împachetat” foarte compact, macromoleculele prezentând un aspect pliat. Această structură superîncolăcită este mult mai bogată în energie liberă și presupune disocierea legăturilor de hidrogen și deschiderea dublului helix în momentul transcripției într-o mică regiune a macromoleculii.

Localizarea intracelulară a ADN

La plante aproximativ 98% din totalul ADN se află localizat în nucleu (ADN nuclear), unde se află cuplat cu proteine bazice (histone), formând cromatina. La nivelul plastidelor și mitocondriilor se află câte o moleculă de ADN de tip procariot, dublu catenar superînfășurat, care detine informația genetică necesară sintezei unor proteine proprii.

Proprietățile generale ale ADN

a) Datorită existenței bazelor azotate, ADN absoarbe puternic radiațiile din domeniul ultraviolet, având un maxim de absorbție la 260nm, însă mai mică decât a bazelor azotate individuale (*efect hipocrom* = demascare a bazelor azotate).

b) La temperaturi de 80-90 °C macromolecula de ADN suferă un proces de denaturare care presupune separarea celor două catene, scăderea vâscozității, a masei moleculare și activității optice, dar creșterea absorbției în domeniul UV (*efect hiperchrom*) datorită desfacerii dublelor și triplelor legături dintre bazele azotate.

c) Răcirea lentă a soluției de ADN denaturat determină recombinația celor două catene complementare polinucleotidice, reconstituind structura bicatenară anterioară, cu conservarea proprietăților biologice ale acestora. Procesul se numește renaturare sau normalizare. Renaturarea stă la baza procesului de hibridizare, în care una dintre catenele despiralizate ale ADN-ului denaturat termic se poate recombina, pentru scurt timp, cu o catenă de ARN, rezultând o moleculă hibridă ADN-ARN.

d) În prezența alcoolului concentrat macromoleculele de ADN precipită, aceasta proprietate stand la baza procedurilor de separării și purificării acestuia din materialul vegetal.

e) Biodegradarea moleculelor de ADN se poate realiza cu ajutorul unor endonucleaze, enzime care acționează în interiorul catenelor polinucleotidice formând oligodeoxiribonucleotide.

Funcțiile biologice ale ADN

- ADN constituie baza moleculară a conservării și transmiterii din generație în generație a informației genetice;

- Asigură și controlează sinteza proteinelor;
- Asigură diferențierea și reglarea celulară, precum și constanța replicării celulare;
- Reprezintă baza moleculară a mutațiilor genetice naturale sau induse.

5.3. Structura, clasificarea și rolul ARN

Structura primară a ARN este reprezentată printr-o singură catenă polinucleotidică, constituită dintr-un număr variabil de unități structurale fundamentale, numite ribonucleotide. Fiecare ribonucleotid este constituit dintr-o pentoză – riboza, o bază azotată purinică (citozină sau uracil) sau pirimidinică (adenină sau guanină) și radicalul acidului ortofosforic ($-\text{PO}_3\text{H}_2$). Cele 4 ribonucleotide (AMP, GMP, CMP și UMP) sunt dispuse într-o secvență specifică prin stabilirea de legături de legături fosfodiesterice $3' \rightarrow 5'$ între ele.



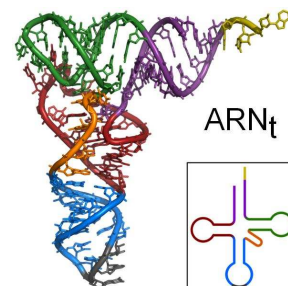
Localizare, tipuri de ARN și funcțiile lor

ARN se găsește îndeosebi în nucleu, dar și în citoplasmă, plastide și mitocondrii.

Fiecare celulă include cel puțin trei tipuri majore de ARN:

a) **ARN ribozomal (ARN_r)** este localizat în cantitatea cea mai mare în ribozomi, unde dormează împreună cu proteinele complexe nucleoproteice. Este implicat în biosinteza proteinelor citoplasmatiche, mitocondriale sau plastidiale.

b) **ARN de transport (ARN_t)** sau **ARN solubil (ARN_s)** reprezintă 15% din totalul ARN din celule și este localizat în citosol, matricea mitocondrială sau plastidiană. El leagă specific fiecare din cei aproximativ 20 de aminoacizi care intră în structura proteinelor (fiind forma lor de transport) și îi transferă la nivelul ribozomilor.



c) **ARN mesager (ARN_m)** sau **ARN de informație (ARN_i)** reprezintă 2-4% din totalul ARN celular și este mesagerul informației din ADN-ul nuclear, mitocondrial sau plastidian.

Fiecare moleculă de ARNm determină biosinteza unei singure molecule de proteină, pe baza informației transmise de structura ADN, în procesul de transcripție și translație.

Autoevaluare

1. Structura nucleotidei.
2. Structura și semnificația biochimică a nucleotidelor adenzinei.
3. Structura, rolul și proprietățile ADN.
4. Structura, clasificarea și rolul ARN.
5. Localizarea acizilor nucleici.

Bibliografie selectivă

1. Berg, J.M., Tymoczko, J.L., Stryer, L. 2003. Biochemie. 5. Auflage. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg – Berlin , ISBN 3-8274-1303-6
2. Bodea, C. 1964. Tratat de biochimie vegetală. Partea I. Fitochimie. Vol.I. Ed Academiei RPR.
3. Burnea, I., Popescu, I., Neamțu, G., Stancu, E., Lazăr, Șt. 1977. Chimie și biochimie vegetală. EDP București.
4. Burzo, I., Voican, V., Dobrescu, A., Delian, E., Bădulescu, L. 1999. Curs de Fiziologia plantelor. AMC USAMV București.
5. Burzo, I., Delian, E., Dobrescu, A., Voican, V., Bădulescu, L. - Fiziologia plantelor de cultură - Volumul I Procesele fiziologice din plantele de cultură, ediție îmbunătățită, (2004), Ed. Ceres București Gherghi, A., Burzo, I., Bibicu, M., Mărgineanu, L., Bădulescu, L. 2001. Biochimia și fiziologia legumelor și fructelor. Ed. II-a revăzută și completată. Ed. Academiei Române.
6. Ionescu, M. 1970. Biochimia agricolă. Ed. Ceres București.
7. Lehninger, A.L. 1987. Biochimie. Vol.1. Ed. Tehnică București.
8. Voet, D., Voet, J.G. 2004. Biochemistry. 3. Auflage. John Wiley & Sons Inc., London, ISBN 0-471-39223-5.

CAPITOLUL 6. VITAMINE

Cuvinte cheie: vitamine hidrosolubile, vitamine liposolubile, acid ascorbic, complexul de vitamine B, filochinona, mioinozitol, vitamina E, conținut de vitamine.

Rezumat

Vitaminele sunt compuși organici care participă la procesele anabolice și catabolice din legume și fructe formând numeroase sisteme oxidoreductoare prin care se reglează potentialul redox celular; au rol de activatori enzimatici și participă în procesele de transport de electroni. De asemenea, dețin rol de biocatalizatori și constituie direct sau indirect coenzime ale altor sisteme enzimatic importante. De exemplu, în compoziția cocarboxilazei intră vitamina B₁; în diaforază, vitamina B₂; în codehidrazele NAD⁺ și NADP⁺, nicotinamida; în codecarboxilaza aminoacizilor, vitamina B₆, iar în coenzima A, acidul pantotenic.

Vitaminele sunt indispensabile întreținerii și dezvoltării organismului uman care nu le poate sintetiza în totalitate și ca atare este obligat să le preia din lumea vegetală. Lipsa sau insuficiența acestora în organismul uman determină modificări metabolice care se evidențiază prin *avitaminoze*.

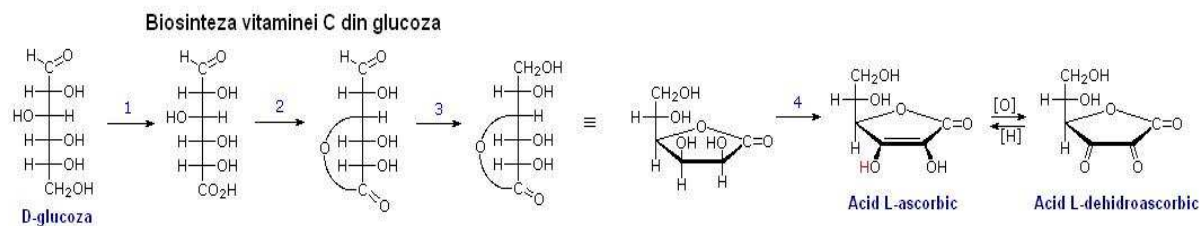
Vitaminele identificate în plante sunt atât vitamine hidrosolubile, cum sunt vitaminele complexului B, vitamina C, mioinozitolul, rutina, cât și liposolubile, ca vitaminele E și K.

Vitaminele sunt denumite și după natura lor chimică (acid ascorbic, filochinonă, nicotinamidă etc). sau după bolile pe care le poate combate (antiscorbutică, antihemoragică, antipelagrosă).

6.1. Vitamine hidrosolubile - structură, clasificare și rol biochimic

Acidul L-ascorbic (vitamina C) este principala vitamina sintetizată de plante.

Biosinteza acidului L-ascorbic are loc în țesuturile plantelor printr-o succesiune de reacții fotochimice, plecând de la D-glucoză sau D-galactoză. Acest proces se desfășoară în mitocondrii și parțial în fracțiunile microzomale. Conținutul în acid ascorbic al legumelor și fructelor variază în funcție de specie, soi și condiții agropedoclimatice între 3,0 mg/100 g (alune) și 139 mg/100 g (ardei).



Importanța acidului ascorbic constă în faptul că reprezintă un cofactor enzimatic, care contribuie la descompunerea radicalilor liberi și participă la reacțiile de oxido-reducere din organism, prin trecerea de la acid ascorbic, la acid dehidroascorbic.

În lipsa vitaminei C, organismele animale sunt afectate de scorbut.

Vitaminele complexului B

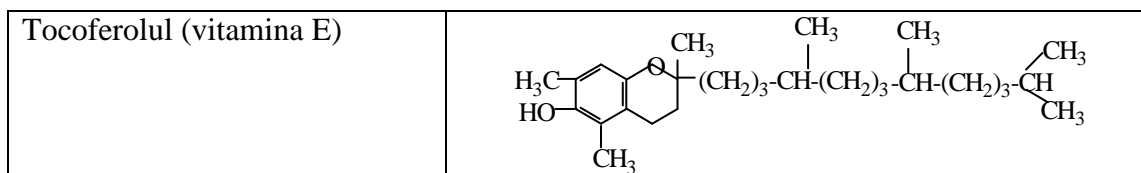
Tiamina (vitamina B₁) se sintetizează în frunzele plantelor dintr-un compus pirimidinic și unul tiazolic.

Tiamina este denumită și aneurină datorită activității sale aneurinice. Carența acestei vitamine determină lipsa apetitului și oboseală musculară.

În țesuturile vegetale se găsește în cantități ce variază între 0,01 și 0,09 mg/100 g țesut.

Principalele vitamine din legume și fructe

Denumirea	Formula chimică
Retinol (vitamina A)	
Acidul L-ascorbic (vitamina C)	
Tiamina (vitamina B ₁)	
Riboflavina (vitamina B ₂)	
Acidul pantotenic (vitamina B ₅)	$\text{HOCH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CHOHCONHCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$
Piridoxina (Vitamina B ₆)	
Acidul folic (vitamina B ₉)	
Biotina (vitamina H)	
Filochinona (vitamina K ₁)	
Mioinozitolul	
Nicotinamida (Vitamina PP)	
Rutina (vitamina PP)	



Riboflavina (vitamina B₂) se găsește în toate legumele și fructele, liberă sau sub formă de coenzime: riboflavin-5'-fosfat și riboflavinadenindinucleotid. Este un important cofactor enzimatic fiind frecvent în țesuturi ca flavinadenindinucleotid.

Biosinteza riboflavinei este în ansamblu puțin elucidată. În mod cert însă, nucleeele pirimidinice și pirazinice ale riboflavinei se sintetizează din precursori purinici prin mecanisme similare cu cele ale biosintezei unor derivați ai acizilor nucleici.

Conținutul în riboflavină din legume și fructe variază între 0,02 și 0,62 mg/100g. Cele mai bogate produse horticole în riboflavină sunt migdalele, alunele, ciupercile și pătrunjelul.

Riboflavina are un rol important în reacțiile de oxido – reducere și previne apariția la oameni a leziunilor corneei și a stomatitei angulare.

Piridoxina (vitamina B₆) este denumită și adenină. În afară de piridoxină (alcool), au rol de vitamine B₆ și alte două substanțe și anume: piridoxalul (aldehidă) și piridoxamina (amină primară).

Biosinteza piridoxinei din precursori aciclici nu este încă bine cunoscută; se pare însă că întregul proces de biosinteză parcurge cel puțin 6-7 transformări distincte. Unele date sugerează că precursorul inițial ar putea fi 3-fosfoserina (Dempsey, 1969), glicina sau glicolaldehida (Brown și Reynolds, 1963).

Conținutul în piridoxină din legume și fructe variază între 0,01 și 1,19 mg/100g, valorile cele mai mari determinându-se în nuci, arahide, alune, fasole boabe, ardei verde, castane etc.

Piridoxina și piridoxamina, sub forma de 5-fosfați funcționează ca grupe prostetice în numeroase sisteme enzimatic (transaminaza, codecarboxilaza etc).

Piridoxina participă în procesele biochimice ca o coenzimă, și anume, intervine în transmiterea, decarboxilarea și deshidratarea aminoacizilor. În caz de carență determină apariția la oameni a unei dermatite denumită și acrodinie.

Nicotinamida (vitamina PP) sau *niacinamida*, este una din cele mai stabile vitamine care exista în alimente sub forma de acid, amida sau coenzima NAD și NADP. Biosinteza nicotinamidei în plante nu este încă bine precizată. Cercetările cu atomi marcați au dovedit că se poate forma din degradarea oxidativă a triptofanului. Nicotinamida este răspândită în legume și fructe în cantități ce variază între 0,17 și 15,3 mg/ 100 g. Nicotinamida intră în compoziția codehidrazelor I și II care joacă un rol vital în metabolismul celular. În organismele animale are acțiune antipelagrosă.

Conținutul mediu în principalele vitamine ale unor legume și fructe (mg/100g produs proaspăt)

(Souci și colab., 1981)

Specia	Tiamina	Ribo- flavina	Pirido- xina	Nicotin- amidă	Acid folic	Acid pantotenic	Acid ascorbic	Tocoferol	Filo- chinona	Biotina
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Ardei verde	0,06	0,05	0,27	0,33	0,02	0,23	139	0,65	-	-
Arahide	0,90	0,15	0,30	15,30	0,05	2,60	0	20,20	-	0,034
Cartofi	0,11	0,05	0,21	1,20	0,01	0,40	17	0,09	0,05	-
Castraveți	0,02	0,03	0,03	0,20	0,02	0,24	11	0,20	0,01	0,001
Ceapă	0,03	0,03	0,13	0,20	-	0,17	8	0,20	-	-
Ciuperci	0,10	0,44	0,06	5,20	0,02	0,10	5	0,08	0,02	0,016
Conopidă	0,30	0,10	-	0,60	0,05	1,01	70	0,09	0,01	0,001
Fasole boabe	0,46	0,16	0,28	2,10	0,13	0,98	3	2,30	-	-
Fasole verde	0,08	0,12	0,28	0,60	0,04	0,50	20	0,28	0,02	0,007
Gulii	0,05	0,05	0,12	1,80	0,01	0,10	63	-	-	-
Mazăre	0,30	0,16	0,16	2,40	0,03	0,72	25	3,00	0,02	0,005
Morcovi	0,07	0,05	0,09	0,60	0,01	0,27	8	0,70	0,08	0,005
Păstârnac	0,08	0,13	0,11	0,09	0,06	0,50	18	1,00	-	-
Pătrunjel	0,12	0,08	0,20	2,00	-	0,03	35	1,80	-	-
Pepeni	0,05	0,06	0,11	0,05	0,04	0,40	9	0,10	-	-
Praz	0,10	0,06	0,25	0,50	-	-	30	2,00	-	-
Ridichi	0,03	0,03	0,06	0,20	0,20	0,18	29	-	-	-
Ridichi negre	0,03	0,03	0,06	0,40	0,02	0,18	26	0	-	-
Salată	0,06	0,08	0,05	0,30	0,04	0,11	13	0,39	0,20	0,002
Spanac	0,11	0,23	0,22	0,60	0,08	0,25	52	2,50	0,35	0,007
Sparanghel	0,11	0,12	0,06	1,00	0,09	0,62	21	2,50	0,04	0,002
Sfeclă roșie	0,02	0,04	0,05	0,20	0,09	0,12	10	0,10	-	-
Tomate	0,06	0,04	0,10	0,50	0,04	0,31	24	0,49	0,63	0,004
Țelina	0,04	0,07	0,20	0,90	0,01	-	8	2,60	0,10	-
Usturoi	0,20	0,08	-	0,60	-	-	14	0,10	-	-
Varză albă	0,05	0,04	0,11	0,32	0,08	0,26	46	0,02	0,15	-
Varză roșie	0,07	0,05	0,15	0,43	0,04	0,32	50	2,50	1,50	0,002
Vinete	0,04	0,05	0,09	0,60	0,03	0,23	5	0,03	-	-
Afine	0,02	0,02	0,06	0,40	0,01	0,16	22	-	-	0,001
Agrișe	0,02	0,02	0,02	0,25	-	0,20	35	1,00	-	-
Alune	0,39	0,21	0,45	1,35	0,07	1,15	3	28,00	-	-
Banane	0,05	0,06	0,37	0,65	0,02	0,23	12	0,45	-	0,005
Caise	0,04	0,05	0,07	0,77	-	0,29	9	0,50	-	-
Castane	0,20	0,21	0,35	0,87	-	0,50	27	7,50	-	0,002
Căpșuni	0,03	0,05	0,06	0,51	0,02	0,30	64	0,22	0,01	0,004
Cireșe	0,04	0,04	0,05	0,27	0,01	0,19	15	0,27	-	-
Coacăze negre	0,05	0,04	0,08	0,28	-	0,40	177	1,00	-	0,002
Grapefruit	0,05	0,03	0,01	0,20	0,01	0,21	45	0,25	-	-
Gutui	0,03	0,03	-	0,20	-	-	13	-	-	-
Lămâi	0,05	0,02	0,06	0,17	0,01	0,27	53	0,80	-	-
Mandarine	0,07	0,02	0,07	0,20	0,02	-	31	-	-	-
Măslina	0,03	0,08	0,02	0,50	-	0,02	-	-	-	-
Mere	0,04	0,03	0,05	0,30	-	0,10	12	0,57	-	0,004
Migdale	0,22	0,62	0,06	4,18	0,05	-	-	-	-	-
Mure	0,03	0,04	0,05	0,40	-	0,22	17	9,70	-	-
Nuci	0,34	0,12	0,87	1,00	0,08	0,82	3	24,70	-	0,020
Pere	0,03	0,04	0,02	0,22	0,01	0,06	5	0,43	-	-
Piersici	0,03	0,05	0,03	0,85	-	0,14	10	0,60	-	0,002
Struguri	0,05	0,03	0,07	0,23	0,01	0,06	4	-	-	0,002
Portocale	0,08	0,04	0,05	0,30	0,02	0,24	50	0,24	-	-
Prune	0,07	0,04	0,04	0,44	-	0,18	5	0,80	-	-
Vișine	0,05	0,06	0,08	0,40	-	-	12	-	-	-
Zmeură	0,02	0,05	0,08	0,30	-	0,30	15	1,40	-	-

Acidul pantotenic (vitamina B5) se găsește în toate legumele și fructele liber sau combinat, sub forma coenzimei A. Biosinteza acidului pantotenic se bazează pe transformarea acidului α -cetoizovaleric în acid pantoic și β -alanina. Printr-o reacție enzimatică în prezența ATP, Mg^{2+} și K^+ , cei doi compuși chimici sunt uniți într-o moleculă de acid pantotenic.

Conținutul în acid pantotenic al produselor horticole variază între 0,02 și 2,6 mg/100g. S-au dovedit a fi bogate în acid pantotenic arahidele, ciupercile, conopida, alunele, nucile, fasolea boabe, mazărea boabe, sparanghelul și migdalele.

Acidul pantotenic este o componentă a coenzimei A sau coenzima acetilării și acilării (Bodea și colab., 1964).

Acidul folic, denumit și *acidul pteroilglutamic*, se găsește în legume și fructe în cantități foarte mici, alături de alte vitamine ale complexului B, atât sub formă liberă, cât și conjugată cu un număr mare de resturi de acid glutamic.

Biosinteza acidului folic implică participarea unor purine sau purin-nucleotide utilizate în lanțul de reacții enzimatică (Brenner și Lenthardt, 1961).

Conținutul în acid folic din legume și fructe variază între 0,01 și 0,13 mg/100g. Cel mai ridicat conținut s-a determinat în semințele de fasole, în sparanghel, sfecla roșie, varza albă, alune, nuci, arahide, conopidă și migdale.

Participă în metabolismul purinelor, ribofavinei și al flavinelor.

Acidul folic este o substanță cu rol de vitamină, care în caz de carență determină anemia.

Biotina (vitamina H), cunoscută și sub denumirea de *Bios II b* sau *coenzima R*, este un factor alimentar indispensabil.

Biosinteza biotinei nu este elucidată până în prezent. Au fost emise mai multe ipoteze privind reacțiile de biosinteză a acestei vitamine; nici una nu poate fi însă considerată ca valabilă în întregime. Se apreciază că biotina este sintetizată din acid pimelic.

Biotina este mai puțin răspândită în țesuturile vegetale (0,001-1,9 mg/100g), o cantitate mai mare fiind determinată în salată, soia, arahide și nuci.

Se presupune că biotina participă ca o coenzimă în decarboxilarea acizilor α -cetonic, în dezaminarea aminoacizilor, în sinteza acidului asparagic etc. În caz de carență, determină la om și animale simptome și căderea părului.

Mioinozitolul, denumit și *mezoinozitol* sau *Bios I*, este un factor de creștere și se găsește în numeroase țesuturi vegetale, atât în stare liberă, dar mai ales esterificat cu acid fosforic.

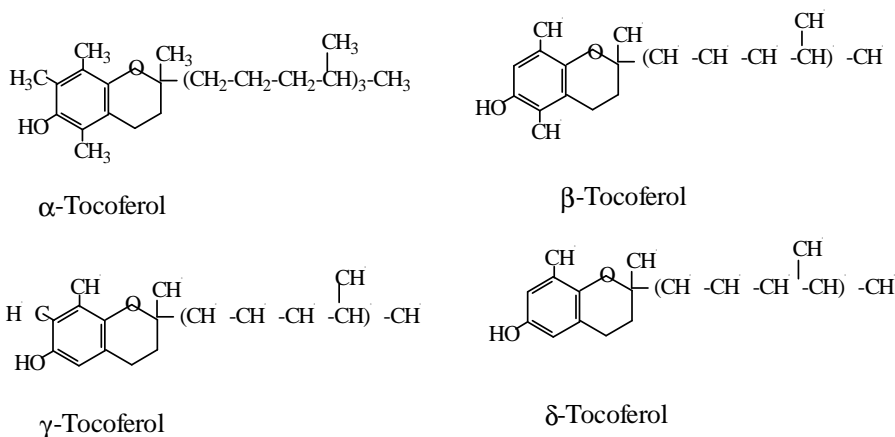
Biosinteza mezoinozitolului are ca punct de plecare hidroliza fitinei.

În cantități mai mari s-a identificat în semințele de fasole și mazăre, precum și în numeroase alte semințe, sub formă de esteri cu 6 molecule de acid fosforic (acid fitic).

Rutina (vitamina P) acționează asupra permeabilității capilarelor sanguine. Alături de rutină, au rol de vitamina P și o serie de glicozide naturale, aparținând flavonelor ca: hesperidina, quercetina, esculina etc.

6.2. Vitamine liposolubile - structură, clasificare și rol biochimic

Tocoferolii (vitamina E) reprezintă un grup de substanțe înrudite care sunt derivați metilați ai tocolului. Au fost identificați în natură și izolați prin distilare moleculară sau cromatografie un număr de 7 tocoferoli. Cei mai răspândiți sunt α -, β -, γ - și δ - tocoferolii.



Sunt răspândiți în semințele plantelor oleaginoase sau de cereale. Au proprietăți antioxidante, inhibând biodegradarea vitaminei A și a acizilor grași din membrane de către radicalii liberi. Dintre aceștia, activitatea cea mai ridicată o are α -tocoferolul (β -, γ - și δ -tocoferolii prezintă o activitate cu 40%, 20% și respectiv 1% mai mică față de α -tocoferol.

Filochinona (vitamina K₁) are acțiune antihemoragică și este răspândită în frunzele plantelor verzi (spanac, varza). Are rol în fosforilările oxidative ca transportor de electroni între două coenzime și catalizează generarea legăturilor fosfat, bogate în energie. Conținutul în vitamina K₁ din legume și fructe variază între 0,01 și 1,5 mg/100g.

Koivu și colab. (1997) au constatat că legumele din Finlanda au un conținut mediu de filochinonă ce depășește 100 μ g/100 g. Pătrunjelul conține 360 μ g/100 g, în timp ce legumele de seră și fructele conțin în medie 20 μ g/100 g.

6.3. Modificarea conținutului în vitamine în perioada creșterii și maturării legumelor și fructelor

Pe parcursul perioadei de creștere și maturare a legumelor și fructelor are loc biosinteza vitaminelor, proces complex, influențat de condițiile pedoclimatice și de

tehnologiile de cultură. (Gherghi și colab., 2001). Astfel, prin aplicarea îngrășămintelor crește conținutul în acid L-ascorbic, tiamină și riboflavină din legume și fructe. Același efect îl au și tratamentele prerecoltă cu acid succinic și uree asupra conținutului în acid L-ascorbic din cartofi. O acțiune contrară, de scădere a cantității de acid L-ascorbic din legume și fructe se constată prin aplicarea erbicidelor de tip prometrin. Conținutul în tocoferoli din ardei crește ca urmare a aplicării îngrășămintelor azotoase sub formă de azotat de amoniu.

La legume, îndeosebi la cele frunzoase, în perioada de creștere se produce o acumulare de vitamine B, E, K, acid folic și niacina. Frunzele de salata, varză, spanac în creștere au un conținut mai ridicat în tiamină, riboflavină și acid ascorbic, decât frunzele mature. La strugurii din soiul Merlot, în perioada de maturare (august-octombrie) conținutul în tiamină, nicotinamidă și mezoinozitol crește relativ constant de la 228 la 450, de la 390 la 700 și respectiv de la 118 la 297 $\mu\text{g}/1000$ bace, în timp ce conținutul în riboflavină, acid pantotenic și piridoxină, la sfârșitul lunii septembrie, prezintă un maximum de 14, 960 și respectiv 240 $\mu\text{g}/1000$ bace, iar cel de biotină prezintă în aceeași lună un minimum de 1,3 $\mu\text{g}/1000$ bace. În timpul maturării merelor, se sintetizează γ -tocoferolul și din acesta, α -tocoferolul. În perioada de sinteză a tocoferolilor crește conținutul în acid linoleic, datorită efectului antioxidant pe care îl au aceștia.

Tomatele cu pigmentația roșie pe 10-15 % din suprafață conțin în medie 17,0 mg/100g acid ascorbic. Pe măsură ce se maturează și colorația roșie se extinde la 80-90 % din suprafață, conținutul în acid ascorbic din tomate crește până la circa 24,0 mg/100g. Creșterea conținutului în acid L-ascorbic s-a constatat și în cazul tomatelor recoltate la maturitatea în verde și care au fost postmaturate la temperaturi de 10°C și de 20-22°C. În primul caz creșterea conținutului în acid L-ascorbic a fost de 8,1 mg/100 g, iar în cel de al, de 1,6 mg/100g. În cazul dovleceilor, acumularea acidului ascorbic are loc în faza cunoscută de dovlecel în floare, când se realizează circa 40 mg/100g. Pe măsură ce dovleceii se maturează, conținutul în acid ascorbic scade în medie la 23 mg/100g și apoi la 15 mg/100g când ajung la dimensiunea caracteristică soiului.

Acidul ascorbic este prezent în mere atât ca acid L-ascorbic cât și ca acid dehidroascorbic. În perioada maturării fructelor pe pom, proporția de L-acid ascorbic crește, iar cea de acid dehidroascorbic scade. În faza de pârga, în cazul merelor Jonathan, s-a stabilit un conținut de 10,2 mg acid ascorbic/100g, iar apoi în decurs de 18 zile, perioadă în care se realizează maturitatea de consum, conținutul în acid ascorbic a scăzut la 7,9 mg/100 g. Cercetările efectuate cu acid ascorbic marcat cu ^{14}C au demonstrat că în timpul maturării strugurilor, acidul ascorbic este metabolizat în acid tartric.

La soiul de prune Vinete de Italia, în faza de pârgă, conținutul în acid ascorbic a fost de 6,7 mg/100g, iar după 10 zile de maturare pe pom, valoarea acestuia a scăzut la 5,7 mg/100g, datorită oxidării acidului ascorbic, proces în care sunt implicate oxidazele (ascorbaze și fenolaze) sau dehidrazele care acționează în prezența chinonelor. Prezența unor compuși ca: vitamina P, sau substanțele tanoide au un rol protector, acestea acționând în sensul frânării vitezei de degradare a acidului ascorbic.

Pe parcursul perioadei de păstrare, în legumele și fructele recoltate la maturitate, are loc diminuarea continuă a cantității de acid ascorbic, intensitatea scăderii acestui conținut fiind dependentă de specie, soi, temperatură etc. Astfel, din datele obținute de autori rezultă că în cazul salatei, conținutul în acid ascorbic a scăzut după 2 zile de păstrare la temperatura de 3°C, de la 32,2 la 22,8 mg/100g. La fasolea păstăi, după 2 zile de păstrare la temperatura de 23-25°C, conținutul în acid ascorbic s-a redus de la 18,8 la 12 mg/100 g. De asemenea, la merele din soiul Jonathan, după 200 de zile de păstrare la 0°C, conținutul în acid ascorbic a scăzut de la 7,84 la 5,70 mg/100g.

Scăderea conținutului în acid ascorbic pe parcursul păstrării are loc și în alte produse horticole ca: ardei, gogoșari, ceapă, morcovi, varză, caise, capșuni, cireșe, piersice, prune, struguri, vișine etc. Cercetările efectuate cu privire la păstrarea legumelor și fructelor în atmosferă controlată au dovedit că în aceste condiții conținutul în acid ascorbic s-a menținut la un nivel mai ridicat, comparativ cu cel determinat în produsele păstrate în condiții frigorifice obișnuite.

Conținutul produselor horticole în vitaminele din grupa B este relativ mai stabil și în general, este puțin afectat, dacă păstrarea se face la temperaturi coborâte.

Conținutul în vitamine din produsele horticole se schimbă relativ rapid sub acțiunea factorilor de mediu în perioada de creștere, maturare și valorificare și din această cauză este utilizat ca un indicator de calitate al acestor produse.

Autoevaluare

1. Clasificarea vitaminelor.
2. Vitamine hidrosolubile - structură, clasificare și rol biochimic.
3. Acidul ascorbic – structură, biosinteză și rol biochimic.
4. Vitaminele complexului B – structură, biosinteză și rol biochimic.
5. Vitamine liposolubile - structură, clasificare și rol biochimic.
6. Modificarea conținutului de vitamine pe parcursul creșterii, maturării și păstrării legumelor și fructelor.

Bibliografie selectivă

1. Berg, J.M., Tymoczko, J.L., Stryer, L. 2003. Biochimie. 5. Auflage. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg – Berlin , ISBN 3-8274-1303-6
2. Bodea, C. 1964. Tratat de biochimie vegetală. Partea I. Fitochimie. Vol.I. Ed. Academiei RPR.
3. Burnea, I., Popescu, I., Neamțu, G., Stancu, E., Lazăr, Șt. 1977. Chimie și biochimie vegetală. EDP București.
4. Burzo, I., Dobrescu, A., Bădulescu, L., Mihăescu, D., Bălan, D. - Fiziologia plantelor, Volumul VIII - Substanțele utile din plante (2005) Ed. Elisaveros București
5. Burzo, I., Delian, E., Dobrescu, A., Voican, V., Bădulescu, L. - Fiziologia plantelor de cultură - Volumul I Procesele fiziologice din plantele de cultură, ediție îmbunătățită, (2004), Ed. Ceres București
6. Gherghi, A., Burzo, I., Bibicu, M., Mărgineanu, L., Bădulescu, L. 2001. Biochimia și fiziologia legumelor și fructelor. Ed. II-a revăzută și completată. Ed. Academiei Române.
7. Ionescu, M. 1970. Biochimia agricolă. Ed. Ceres București.
8. Lehninger, A.L. 1987. Biochimie. Vol.1. Ed. Tehnică București.
9. Voet, D., Voet, J.G. 2004. Biochemistry. 3. Auflage. John Wiley & Sons Inc., London, ISBN 0-471-39223-5.

CAPITOLUL 7. HORMONI

Cuvinte cheie: hormoni stimulatori de creștere, hormoni inhibitori de creștere, hormoni de maturare, auxine, gibereline, citochinine, acid abscisic, etilena, brasinosteroidi, acid jasmonic, acid salicilic, receptori hormonal, timp de răspuns.

Rezumat

Hormonii vegetali sunt substanțe bioactive cu rol specific în procesele de creștere și maturare. Aceste substanțe au situsuri specifice de biosinteză de unde sunt transportate în alte organe, unde își manifestă efectul lor caracteristic.

În funcție de efectul lor asupra creșterii, sunt grupați în *substanțe stimulatorie* (auxine, gibereline, citochinine) și *substanțe inhibitorie* (acidul abscisic), iar *etilena reprezintă hormonul de maturare* al plantelor. Acești hormoni au o greutate moleculară mică care variază între 28 Da (etilenă) și 346 Da (gibereline). Ca și hormonii animal, aceștia sunt eficace în concentrații foarte mici, cuprinse între 10^{-6} și 10^{-8} M.

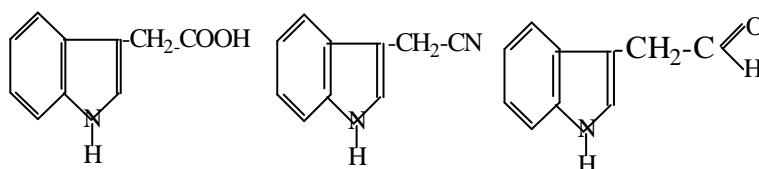
În afară de efectul specific pe care îl au hormonii asupra plantelor și anume asupra procesului de creștere și de maturare, aceștia influențează și alte procese ca: dormanța, dominanța apicală, polaritatea, abscisia (căderea florilor, fructelor și frunzelor), răspunsul plantelor la factorii de mediu biotici și abiotici, unele mișcări ale plantelor etc.

7.1. Principalii hormoni vegetali

Dintre substanțele stimulatorie naturale, mai cunoscute sunt auxinele, giberelinele și citochininele. În afara acestora, în legume și fructe se formează etilena, hormonul de maturare, și acidul abscisic, o substanță inhibitorie a creșterii.

7.1.1. Auxine

Din punct de vedere chimic auxinele fac parte din grupa compușilor indolici. Dintre aceștia, cel mai răspândit este *acidul 3-indolil-acetic*, identificat în endospermul semințelor de măr, piersic, fragi, coacăze negre, varză etc. În legume și fructe au mai fost identificați și alți derivați indolici, considerați ca produși intermediari în biosinteza acidului 3-indolil-acetic, având drept compus inițial triptofanul. Astfel, *indolil-acetonitrilul*, a fost identificat în varză, tomate și struguri, *acidul-3-indolil carboxilic*, în tomate și conopidă; *acidul-3-indolil-acetil-aspartic*, în mac, iar *acidul-3-indolil-propionic* și *aldehida-3-indolilacetică*, în conopidă.



Acid-3-indolil acetic Indolil acetonitril Aldehidă-3-indolacetică

Auxinele se găsesc *sub formă liberă sau conjugate cu diferiți compuși cu greutate moleculară mică* formând esteri ai acidului indolil acetic cu glucoza sau mioinozitolul, compuși conjugați cu amidele (aspartat) *sau combinații cu compuși cu greutate moleculară*

mare așa cum sunt combinațiile acid indolil acetic-glucani sau acid indolil acetic-glicoproteine care au fost identificate în semințele cerealelor.

Cea mai mare cantitate de auxine se găsește în situsurile de biosinteză, dar în cantități mai mici se găsesc în toate organele plantelor.

Auxina se biosintetizează din aminoacidul triptofan, dar există și specii de plante la care precursorul a fost triptamina. Biosinteza acestui hormon de creștere are loc în țesuturile meristemice, în organele tinere ale plantelor, în semințe, ovarul florilor, în pistil și în stamine. Giberelinele stimulează sinteza auxinei, în timp ce citochininele inhibă acest proces.

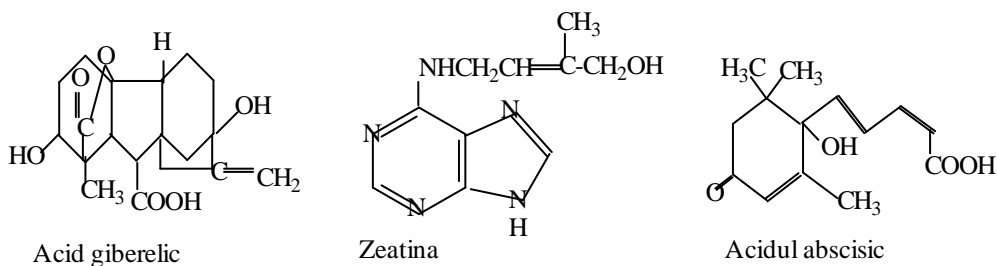
Transportul auxinei se face prin floem și este polar, adică se face într-o singură direcție, *bazipetal*. Acest transport unidirecțional se datorează faptului că în plasmalema din partea bazală a celulelor se găsesc transportori de auxină-anioni. Modificarea ritmului de transport a auxinei poate să rezulte din lipsa receptorilor specifici, modificarea numărului receptorilor sau a afinității acestora.

Principalele funcții ale auxinelor constau în:

- Stimularea procesului de creștere în concentrații mici și inhibarea acestui proces în cazul concentrațiilor mari.
- Determină procesul de dominanță apicală.
- Stimulează formarea fructelor partenocarpice la unele specii de plante.
- Determină polaritatea la plante.
- Stimulează procesul de ieșire din dormanță.
- Induc fototropismul și geotropismul la plante.

7.1.2. Gibereline

În această grupă de substanțe se includ diterpenoidele ciclice care au un sistem tetraciclic denumit *giban* și au caracter acid fapt pentru care sunt notate cu inițialele GA 1..... GA 125. Până în prezent au fost identificate peste 100 de gibereline dintre care cea mai cunoscută este acidul giberelic. Dintre acestea mai mult 60 gibereline se găsesc în plantele supeioare. Giberelinele diferă între ele prin modul de amplasare a grupărilor hidroxilice, metilice și carboxilice laterale.



Giberelinele se găsesc în stare liberă, dar în unele semințe se găsesc și sub formă glicozidică. Conținutul maxim de gibereline a fost determinat în semințele mature unde concentrația acestora este de circa 1.000 de ori mai mare comparativ cu celelalte țesuturi ale plantelor. Conținutul de gibereline din mere are un maximum după 60 de zile de la înflorit, iar în struguri, după 40 - 45 zile de la fecundare.

Giberelinele se biosintetizează din acetil coenzima A, în ciclul mevalonat, în frunzele tinere, mugurii apicali și în semințele în curs de germinare. Sinteza giberinelor în rădăcini este incertă. Primele etape ale procesului de biosinteză, până la formarea ent-kaurenului au loc în proplastide, sinteza aldehidei GA₁₂ are loc în reticulul endoplasmatic, iar interconversia giberinelor are loc în citoplasmă. Giberelinele biosintetizate în frunzele tinere se transportă bazipetal prin floem, dar și acropetal prin xilem. Giberelinele au fost identificate în semințele mature de fasole, lupin, mazăre, măr, etc., având o concentrație mai ridicată în endosperm și embrion.

Activitatea biologică a giberinelor variază cu tipul acestora, fiind mai active cele 3-β-hidroxiolate.

Principalele funcții ale giberinelor sunt:

- Stimulează creșterea tulpinii, germinarea semințelor, expresia sexelor,
- Induc sinteza de novo a amilazelor și stimulează procesul de germinare a semințelor.
- Au efect antagonist cu auxinele în procesul de dominanță apicală.
- Stimulează ieșirea din procesul de dormanță.
- Induc înflorirea la unele plante de zi lungă sau care necesită vernalizare.
- Întârzie senescenta frunzelor și fructelor.
- Determină formarea de fructe partenocarpice la unele specii de plante.

7.1.3. Citochinine

Identificate în endospermul semințelor din fructele nematurate, citochininele sunt compuși substituiți ai adeninei, care stimulează procesul de diviziune celulară fiind puse în evidență în urmă cu trei decenii. Principalele citochinine sunt *zeatina* și *kinetina*. Dintre citochininele izolate din legume și fructe pot fi menționate: *kinetina* răspândită în citrice, *zeatina* în pepeni, mere și pere, *difenilureea* și *zeatinribozidul* în nucile de cocos. În meristemul apical al rădăcinii și al tulpinii tomatelor se pot biosintetiza acești hormoni, translocarea citochininelor realizându-se mai ales din rădăcină către organele aeriene, prin xilem.

Citochininele au ciclul biosintetic dependent de cel al acidului ribonucleic (ARN), ARN_t acționând ca un intermediar sau ca un precursor al citochininelor libere, *zeatina* făcând parte din anticodon.

Principalele funcții ale citochininelor sunt:

- Stimulează procesul de diviziune celulară, creșterea rădăcinilor și a frunzelor tinere.
- Valoarea mare a raportului citochinine/ auxine inițiază creșterea rădăcinilor.
- Inhibă senescența frunzelor.
- Stimulează germinarea semințelor
- Au acțiune antagonistă cu auxina în procesul de dominanță apicală.
- Stimulează sinteza antocianilor.
- Induc deschiderea stomatelor.

7.1.4. Acid abscisic

Este principalul hormon vegetal ce inhibă procesul de creștere a plantelor, aparținând clasei sesquiterpenoidelor.

Se biosintetizează în rădăcini, frunze senescente, în pericarpul bachelor la *Vitis* etc., în aproape toate celulele plantelor care conțin cloroplaste sau amiloplaste. Translocarea acidului abscisic se face din rădăcină către organele aeriene acropetal prin xilem, iar acidul abscisic sintetizat în frunzele senescente se translocă bazipetal, prin floem. Se acumulează în muguri, semințe, bulbi, tuberculi etc. unde determină starea de dormanță.

Principalele funcții ale acidului abscisic sunt:

- Induce procesul de endodormanță.
- Inhibă intrarea în vegetație a semințelor și mugurilor.
- Inhibă procesul de creștere în condiții de stres hidric, asociat cu concentrații mari de acid abscisic.
- Reglează procesul de sinteză și acumularea a proteinelor și a lipidelor de rezervă.
- Induce toleranța semințelor la deshidratare.
- Determină închiderea stomatelor hidroactiv în caz de secetă.
- Inițiază procesele de abscizie a frunzelor, florilor, fructelor.

7.1.5. Etilena ($\text{H}_2\text{C} = \text{CH}_2$)

Este hormonul care stimulează procesul de maturare și de senescență, fiind biosintetizat în toate țesuturile plantelor. Cantitatea de etilenă produsă de țesuturile vegetale variază cu specia și organul analizat, între 0,01 și 700 ppm. În cazul unor fructe cum sunt merele, perele, caisele etc., cea mai mare cantitate de etilenă este produsă în perioada de maturare.

Pentru a putea induce modificări metabolice în plante, concentrația etilenei trebuie să depășească o valoare minimă de prag, care variază în limite largi: 0,1-5,0 ppm, în funcție de specie și de procesul pe care îl catalizează.

Etilena se biosintetizează din metionină, principalii intermediari fiind S-adenozil metionina (SAM) și acidul 1-ciclopropan-1-carboxilic (ACC) în rădăcini, care este transportat prin xilem în organele aeriene, unde este convertit la etilenă. Conversia ACC-ului la etilenă are loc în mitocondrii, iar biosinteza etilenei din acizi grași este localizată la nivelul membranelor plasmatiche.

Etilena fiind o hidrocarbură gazoasă este eliminată ușor în mediul ambiant, proprietate care stă la baza tratamentelor cu etilenă în celulele de postmaturare, în scopul accelerării maturării fructelor și legumelor depozitate.

Principalele funcții ale etilenei sunt:

- Inhibă procesul de creștere.
- Stimulează procesul de abscisie.
- Determină modificarea intensității respirației fructelor, apariția mai timpurie a climactericului și, ca urmare, realizarea mai rapidă a maturității de consum.
- Stimulează răspunsul plantelor la acțiunea unui factor de stres.

7.1.6. Alte substanțe reglatoare de creștere și maturare

Brassinosteroidii au fost identificați în anul 1960 în grăuncioarele de polen, iar ulterior în semințe și țesuturile vegetative tinere. Până în prezent au fost identificați 60 de brassinosteroidi, dintre care 31 au fost mai bine caracterizați.

Cei mai importanți brassinosteroidi sunt: *brassinolidul*, *castasteronul*, *campesteronul*, *teasteronul* și *tifasterolul*. Brassinolidul stimulează procesul de diviziune și extensia celulară, accelerează senescența frunzelor și a cotiledoanelor, modulează răspunsul la acțiunea factorilor de stres și reglează expresia genelor și cu rol stimulator asupra creșterii țesuturilor vegetative, inhibă creșterea rădăcinii, stimulează sinteza etilenei și epinastia, stimulează diferențierea xilemului, rezistența la condiții de mediu nefavorabile (îngheț, boli, la stres hidric) și sinteza ADN-ului, ARN-ului și proteinelor.

Principalele funcții ale hormonilor steroizi sunt următoarele:

- Hormonii brassinosteroidi determină expresia genelor care induc creșterea și sunt implicați în diferențierea vaselor lemnoase.
- Intensifică creșterea tubului polinic.
- Reorientează sensul de dispunere a microfibrilelor de celuloză.
- Intensifică sinteza etilenei și procesul de maturare a fructelor.

Poliaminele alifatice sunt compuși organici policationici, cu rol hormonal, fiind necesare pentru creșterea plantelor, respectiv pentru diviziunea celulelor, și au rol în procesele de înflorire și de diferențiere a sexelor. Principalele poliamine sunt: *putresceina*, *spermina*, *spermidina* și *cadaverina*.

Poliaminele se biosintetizează ca și etilena în ciclul metioninei, precursorul acestora fiind S-adenozil metionina decarboxilată.

Rolul fiziologic al poliaminelor nu este bine precizat.

- Stimulează creșterea plantelor, dar au și rolul de a stabili membranele plasmatiche, de control a procesului de fosforilare a proteinelor nucleare, iar complexul ADN-spermină protejează ADN-ul împotriva denaturării.
- Stimulează diviziunea celulelor, creșterea rădăcinilor, inducția florală și stimulează formarea fructelor.
- Inițiază formarea tuberculilor.
- În condiții de stres, poliaminele intervin în diviziunea celulară, organogeneză și senescență, în mod similar cu hormonii.

Acidul jasmonic se biosintetizează în condiții de stres osmotic, mecanic sau ca urmare a acțiunii elicitorilor, din acizii grași existenți în membranele celulare. Producția genelor DAD1 și PLD sunt fosfolipaza A1 și respectiv fosfolipaza D care catalizează reacțiile de biodegradare a fosfolipidelor membranale, cu eliberarea acizilor grași. Biodegradarea acizilor grași cu formarea de hidroxiperoxizi, este catalizată de lipoxigenază, a cărei sinteză este codificată de genele LOX2. Hidroxiperoxizii acizilor grași sunt biodegradați la rândul lor de enzimele codificate de genele AOS, AOC, OPR3 și JMT, rezultând acid jasmonic.

Acidul jasmonic are rol hormonal, influențând numeroase procese fiziologice:

- Stimulează procesul de diferențiere, formarea rădăcinilor adventive, întreruperea repausului vegetativ, maturarea și senescența fructelor, abscisia frunzelor, biodegradarea clorofilei, respirația, biosinteza etilenei și reglează acumularea proteinelor de rezervă în semințe.
- Inhibă creșterea în lungime a rădăcinii, formarea micorizelor, embriogeneza, germinarea semințelor, formarea mugurilor floriferi, biosinteza carotenilor și a clorofilei și inhibă expresia genelor implicate în fotosinteză.
- Activează expresia genelor implicate în sinteza proteinelor antifungice: tionin, osmotin și induce sinteza enzimelor implicate în formarea fitoalexinelor.
- Are rol în apărarea activă la atacul patogen. Meir și colab. (2000) au constatat că metil jasmonatul stimulează mecanismele de apărare naturală la atacul produs de ciupercile parazite, la grapefruit.
- Acidul jasmonic din frunzele de *Solanum tuberosum* poate fi convertit prin hidroxilare și glucozilare în acid tuberinic-12-O-β-glucozid care se apreciază că induce formarea tuberculilor.

Acidul salicilic se presupune că se sintetizează din acidul trans-cinamic pe calea acidului benzoic.

Acidul salicilic reprezintă un semnal transmis la distanță, prin floem, de la țesuturile afectate de patogeni, spre cele neafectate, pentru a stimula mecanismele de rezistență la atacul microorganismelor patogene. Are rol de asemenea în transducția ciclului de semnale legate de activarea genelor care codifică sinteza proteinelor legate de patogeneză.

Alte funcții fiziologice ale acidului salicilic sunt:

- Reduce rata de sinteză a etilenei.
- Întârzie senescenta petalelor.
- Reglează procesul de termogeneză la unele specii floricole, prin trecerea la respirația cianidin sensibilă.

7.2. Activitatea hormonilor

Receptorii hormonal reprezintă molecule specializate de care se leagă hormonii, formând complexe hormoni-receptori, care reprezintă forma activă a acestora. Aceasta determină formarea unui mesager secundar care poate fi: AMP, GMP, 1,2-diacil glicerol, inozitol 1,4,5-trifosfat, acid jasmonic sau ionii de calciu. Inozitol trifosfatul este ușor solubil în apă și difuzează ușor în celule, determinând deschiderea canalelor de calciu, creșterea conținutului de calciu intracelular și formarea complexului calmodulin-calciu.

Majoritatea receptorilor hormonal sunt situați în plasmalemă, care reprezintă interfața dintre celulă și mediul ambiant, dar se găsesc receptori și în citoplasmă, nucleu și în organitele celulare.

Giberelinele și acidul abscisic, care au structură sterolică, pot străbate ușor membranele fosfolipidice, ajungând astfel la receptorii situați la nivelul organitelor celulare.

Etilena singurul hormon în stare gazoasă, este moderat solubil în apă și străbate ușor membranele plasmatică. Cealalți hormoni sunt insolubili în lipide, din care cauză trecerea prin membranele plasmatică se face mai greu, fiind necesară intervenția transportorilor.

Interacțiunea dintre hormoni. În general, hormonii nu acționează individual, în țesuturile plantelor, rezultatul acțiunii lor comune fiind dependent de relațiile dintre hormoni (antagonism sau synergism) și de raportul cantitativ dintre aceștia. Scott (1984) a precizat existența unor relații de antagonism între etilenă și gibereline sau citochinine, în producerea senescentei fructelor. Relații de antagonism s-au constatat și între acidul abscisic și kinetine, în cazul alungirii coleoptilului. Relații de synergism s-au constatat între kinetină și auxină, în procesul de biosinteză a etilenei. Schimbarea raportului cantitativ dintre hormonii stimulatori și cei inhibitori, stă la baza mecanismului de declanșare a procesului de maturare a fructelor și a procesului de dormanță.

Răspunsul la acțiunea hormonilor nu poate fi explicată de modificarea concentrației acestora, deoarece aceste modificări sunt relativ mici, ci în principal modificării sensibilității țesuturilor la acțiunea acestora.

Timpul de răspuns la acțiunea hormonilor, adică viteza de reacție a țesuturilor la aplicarea hormonilor este diferită. Unele reacții de răspuns sunt foarte rapide, desfășurându-se în câteva secunde sau minute. Un astfel de exemplu îl reprezintă închiderea stomatelor ca urmare a tratamentelor cu acid abscisic. Închiderea stomatelor în condiții de stres hidric, se datorează creșterii concentrației de acid abscisic din aceste celule de 15 - 50 ori, în 4 - 8 ore.

Viteză de reacție mare se constată și în cazul extensiei celulare, determinată de tratamentele cu auxină.

În cazul altor reacții declanșate de hormoni, timpul de răspuns poate fi mare: ore sau zile. Un astfel de exemplu îl constituie biosinteza amilazelor ca urmare a tratamentelor cu gibereline.

Autoevaluare

1. Precizați principalii hormoni vegetali.
2. Auxinele – structură și rol.
3. Giberelinele – structură și rol.
4. Citokininele – structură și rol.
5. Acidul abscisic și etilena – structură și roluri.
6. Alte substanțe reglatoare de creștere și maturare.
7. Ce sunt receptorii hormonal?
8. Cum interacționează hormonii vegetali?
9. Care este timpul de răspuns la acțiunea hormonilor?

Bibliografie selectivă

1. Berg, J.M., Tymoczko, J.L., Stryer, L. 2003. Biochimie. 5. Auflage. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg – Berlin, ISBN 3-8274-1303-6
2. Bodea, C. 1964. Tratat de biochimie vegetală. Partea I. Fitochimie. Vol.I. Ed Academiei RPR.
3. Burnea, I., Popescu, I., Neamțu, G., Stancu, E., Lazăr, Șt. 1977. Chimie și biochimie vegetală. EDP București.
4. Burzo, I., Voican, V., Dobrescu, A., Delian, E., Bădulescu, L. 1999. Curs de Fiziologia plantelor. AMC USAMV București.
5. Burzo, I., Delian, E., Dobrescu, A., Voican, V., Bădulescu, L. - Fiziologia plantelor de cultură - Volumul I Procesele fiziologice din plantele de cultură, ediție îmbunătățită, (2004), Ed. Ceres București
6. Gherghi, A., Burzo, I., Bibicu, M., Mărgineanu, L., Bădulescu, L. 2001. Biochimia și fiziologia legumelor și fructelor. Ed. II-a revăzută și completată. Ed. Academiei Române.
7. Ionescu, M. 1970. Biochimia agricolă. Ed. Ceres București.
8. Voet, D., Voet, J.G. 2004. Biochemistry. 3. Auflage. John Wiley & Sons Inc., London, ISBN 0-471-39223-5.

CAPITOLUL 8. PIGMENȚII VEGETALI

Cuvinte cheie: pigmenți carotenoizi, pigmenți clorofilieni, flavone, antociani, taninuri.

Rezumat

Pigmenții vegetali sunt substanțe bioactive ce conferă țesuturilor vegetale culoarea caracteristică, aceasta fiind diferită în funcție de specie și soi. Sunt localizați la nivel celular în diferite organite: în cloroplast pigmenții clorofilieni și pigmenții carotenoizi, în cromoplaste pigmenții carotenoizi, în vacuolă pigmenții antocianici și taninurile. La nivelul organelor plantelor pigmenții pot fi localizați în epicarp (mere, portocale, banane, vinete etc.) sau în toate țesuturile părții edibile (la sfecla roșie, morcovi, tomate etc.), în epidermă și primele straturi ale scoarței (pigmenții verzi din tulpinile tinere), în petalele florilor, etc.

Pigmenții vegetali au structuri diferite, putând fi tetraterpenoide oxigenate (xantofilele) sau nu (carotenii), substanțe fenolice din clasa flavonoidelor simple (antocianidine și flavone), glicozilate (flavanonele, flavonolii și izoflavonele) sau condensate (taninurile).

Compuși cu răspândire largă în legume și fructe, substanțele fenolice au fost considerate ca produse secundare și aparent fără un rol vital. Recent s-a evidențiat rolul lor în rezistența pasivă a plantelor față de atacul microorganismelor parazite, iau parte la realizarea gustului și aromei legumelor și fructelor, contribuie la realizarea culorii caracteristice legumelor și fructelor, prezintă activitate antioxidantă, capacitatea de a reduce cantitatea speciilor active de oxigen, capacitatea de a inhiba formarea nitrozaminelor și de a modula activitatea unor enzime și au efect anticancerigen.

8.1. Substanțele carotenoide

Carotenii sunt pigmenți cu nuanțe de galben, care sunt localizați în cromoplaste și contribuie la realizarea culorii unor fructe și flori.

Din punct de vedere al structurii chimice, carotenoidele sunt tetraterpenoide formate din 8 unități izoprenice cu un număr mare de legături duble conjugate. În structura carotenoizilor, la unul sau la ambele capete ale moleculei, pot exista și cicluri iononice sau pentaciclice.

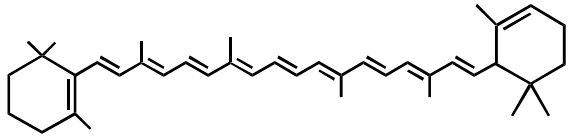
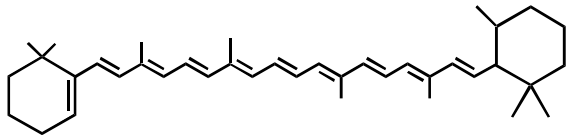
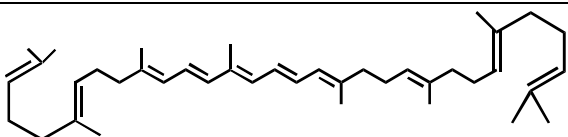
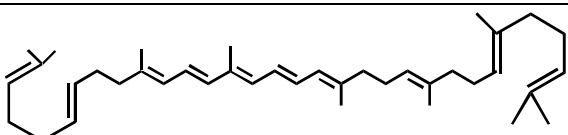
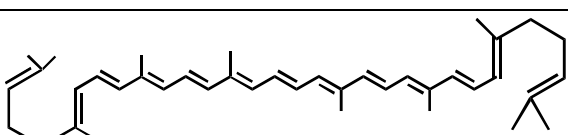
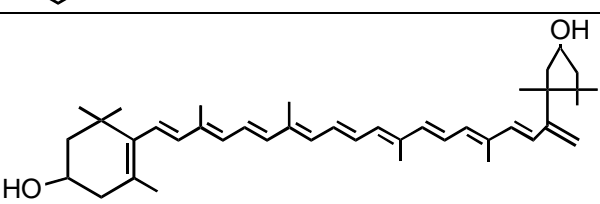
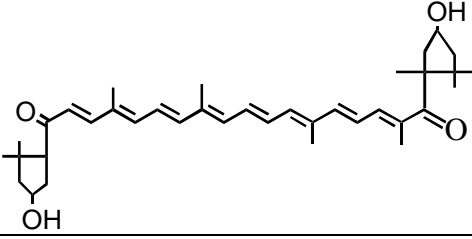
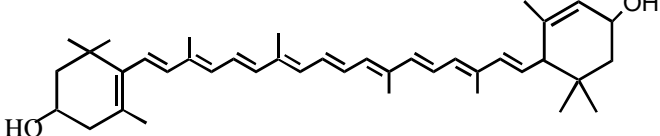
În grupa pigmenților carotenoizi și a derivaților acestora sunt incluse circa 70 de compuși care se găsesc în cromoplaste, în stare liberă, dizolvați în lipide sau cristalizați și sub formă de compuși caroteno-proteici sau glicozide carotenoidice.

Pigmenții carotenoizi cu 40 de atomi de carbon au cea mai mare pondere în legume și fructe și sunt reprezentați de:

- hidrocarburi carotenoidice formate din carbon și hidrogen corespunzător formulei brute $C_{40}H_{56}$ (*licopen, caroten*);
- compuși carotenoidici cu oxigen, dintre care mai răspândiți sunt cei care conțin gruparea hidroxilică -OH (*xantofile*).

Dintre pigmenții carotenoizi cu 40 de atomi de carbon identificați în legume și fructe, cel mai cunoscut și răspândit este **β -carotenul**.

Principalii pigmenți carotenoizi din legume și fructe

Denumirea	Structura chimica	Răspândirea
1	2	3
	Pigmenți carotenoizi cu 40 atomi de carbon Hidrocarburi carotenoide	
α - Caroten		Însoțește β -carotenul
β -Caroten		În majoritatea legumelor și fructelor
Fitoen		Tomate
Fitofluen		În toate țesuturile care conțin clorofilă
Licopen		Tomate, piersici, pepeni
Capsantina		Ardei
Capsorubina		Ardei gogoșari
Luteina		Portocale și țesuturile verzi

β -Carotenul ($C_{40}H_{56}$) este alcătuit dintr-o catenă cu 11 duble legături conjugate și are la ambele capete câte un ciclu cu dublă legătură ($\Delta^{5,6}$) denumit ciclu β -iononic. Se găsește în proporție mai ridicată în morcovi determinând culoarea portocalie a acestora. Aste provitamina a și are acțiune antiasmatică, antimutagenă și antioxidantă.

α -Carotenul ($C_{40}H_{56}$) are la un capăt al catenei ciclul β -iononic, iar la celălalt capăt un ciclu α -iononic. În felul acesta, α -carotenul are în molecula sa 10 duble legături conjugate și o dublă legătură izolată.

Culoarea acestui pigment este mai deschisă decât a β -carotenului.

Licopen ($C_{40}H_{56}$) are catena atomilor de carbon aciclică, cu 13 duble legături în moleculă, din care numai 11 conjugate.

Se găsește în proporție mare în tomate (2,8 - 4,3 mg/100 g parte edibilă), însă a mai fost identificată în circa 70 de specii de plante.

Licopenul are acțiune antioxidantă, anticancerigenă, antitumorală, cancer preventivă și este un colorant pentru unele specii de fructe.

Fitofluenul și fitoenul sunt incolore și cu un grad mai ridicat de nesaturare.

Xantofilele sunt carotenoizi cu oxigen, cu câte o grupare hidroxilică la C_3 , respectiv la C_3' . Cele mai cunoscute xantofile sunt: *luteina*, *capsantina* și *capsorubina*.

Luteina ($C_{40}H_{56}O_2$) este asemănătoare α -carotenului, dar spre deosebire de acesta, are două grupări hidroxilice. Acest pigment este răspândit în toate plantele verzi alături de clorofilă și caroten. Luteina are acțiune antioxidantă, antisclerotică, anticancerigenă și antitumorală.

Capsantina ($C_{40}H_{56}O_2$) reprezintă pigmentul roșu din ardei. Este o hidroxicetonă care se termină cu un ciclu alcătuit din 5 atomi de carbon rezultat din izomerizarea ciclului iononic. Are acțiune antioxidantă.

Capsorubina conține două grupări hidroxilice și două grupări cetonice. Se găsește la ardeiul roșu alături de *capsantină*.

Zeaxantina ($C_{40}H_{56}O_2$) se găsește în fructele citrice.

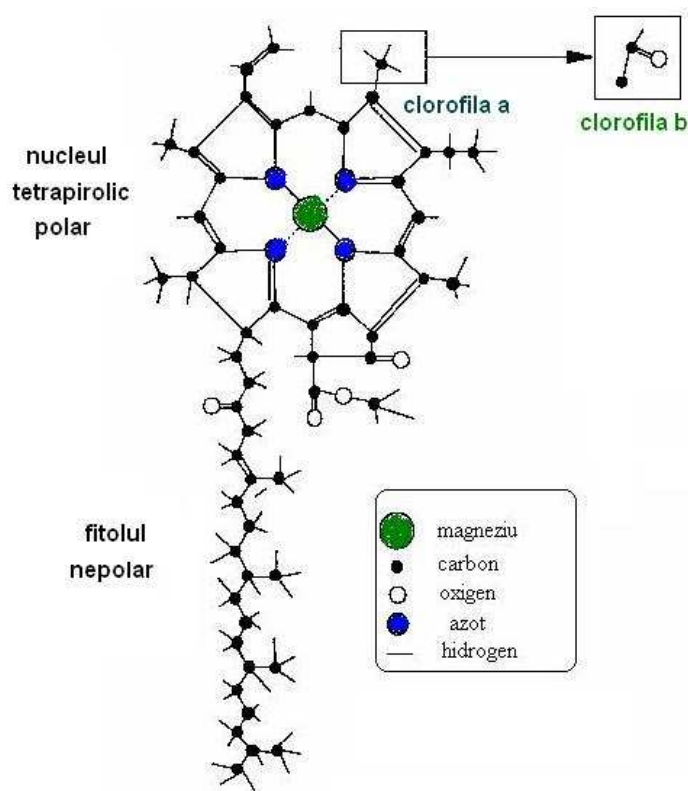
Conținutul total în pigmenți carotenoizi din legume variază între 0,1 mg/ 100 g fasole verde și 25,0 mg/ 100 g ardei iar conținutul din fructe variază între 0,1 mg/100 g coacăze negre și 7,5 mg/100 g banane.

8.2. Pigmenții clorofilieni

Pigmenții clorofilieni se găsesc în cloroplastele tuturor țesuturilor verzi, fiind reprezentați în principal de clorofila a și clorofila b. Împreună cu pigmenții carotenoizi participă la faza de lumină a fotosintezei, motiv pentru care sunt denumiți *pigmenți asimilatori*.

Clorofila este alcătuită din 4 nuclee pirolice care formează nucleul tetrapirolic (porfirinic), care are la centru un atom de magneziu. De nucleul porfirinic se leagă fitolul ($C_{20}H_{39}OH$), care este alcoolul unei hidrocarburi superioare. Dintre clorofile cele mai răspândite sunt **clorofila a** ($C_{55}H_{72}O_5N_4Mg$) și **clorofila b** ($C_{55}H_{70}O_6N_4Mg$).

Clorofila a are o grupare metilică (CH₃), în timp ce *clorofila b* are o grupare aldehidică (CHO). Raportul dintre clorofila a și b este de 3/1 și poate crește în cazul plantelor heliofile, iubitoare de lumină.



Biosinteza pigmenților asimilatori.

Pigmenții clorofilieni se biosintetizează în cloroplaste, în ciclul acidului γ -aminolevulinic. Până nu de mult s-a considerat că prin condensarea aminoacidului glicină cu succinil CoA (produs intermediar al ciclului Krebs), în prezența enzimei acid 5-aminolevulinic sintază, se formează acidul γ -aminolevulinic. În prezent, s-a constatat că acidul glutamic este activat prin legarea de ARMt, rezultând glutamil-ARNt, care se reduce la glutamat 1-semialdehidă. În prezența glutamatsemialdehidă

aminotransferază, din acest compus se formează acidul 5-aminolevulinic. Două molecule de acid γ -aminolevulinic formează o moleculă de porfobilinogen, iar patru molecule de porfobilinogen dau naștere nucleului tetrapirolic al uroporfirinogenului. Prin legarea magneziului de nucleul tetrapirolic se formează Mg-porfirina, care se esterifică cu fitolul, formând clorofila a.

Clorofila suferă un proces continuu de biosinteză și biodegradare. Ca urmare a desfășurării acestor procese, clorofila se reînnoiește permanent, într-un ritm de 40 % pe parcursul a 2-3 zile.

Pigmenții carotenoizi se biosintetizează în cloroplaste și cromoplaste, prin ciclul mevalonat, din acetil CoA rezultată din biodegradarea glucidelor și lipidelor. Procesul de biosinteză cuprinde numeroși compuși intermediari, dintre care cei mai importanți sunt: mevalonatul, izopentil pirofosfatul, geranil pirofosfatul, fitoenul, licopenul și carotenul.

Proprietățile pigmenților asimilatori sunt următoarele:

- Absorb energia luminoasă, care este utilizată în faza de lumină a fotosintezei.
- Sunt solubili în solvenți organici ca: acetonă, eter de petrol, benzen etc.
- Culoarea diferă astfel: clorofila a are culoare verde albastruie, clorofila b are culoare verde gălbuie, carotenul are culoare portocalie și xantofila galben portocalie.

- Fluorescența este proprietatea clorofilei de a absorbi radiații cu lungime de undă mică și energie mare (UV și albastre), de a se excita, iar prin dezexcitare emit radiații cu lungimea de undă mai mare decât cea absorbită (roșii). Extractul alcoolic de clorofile are culoarea verde când este privit prin transparență și culoare roșu-rubiniu, când este privit prin reflexie.

- Fotooxidarea reprezintă reacția de descompunere a moleculelor de clorofilă sub acțiunea luminii. Din acest punct de vedere, pigmentii carotenoizi sunt mai stabili, comparativ cu pigmentii clorofilieni.

- Saponificarea reprezintă procesul de descompunere a moleculelor de clorofilă în prezența bazelor, cu formare de acid clorofilinic, fitol și alcool metilic.

- În prezența acizilor minerali, magneziul din molecula de clorofilă este înlocuit cu hidrogenul, rezultând feofitina de culoare brună.

Carotenii pot absorbi radiațiile luminoase din zona albastră a spectrului (400-600 nm) și energia absorbită o pot transfera pigmentilor clorofilieni. În același timp au și rol în fotoprotecție, în absența carotenilor plantele suferă leziuni determinate de procesul de fotooxidare.

Biosinteza pigmentilor asimilatori se realizează în cicluri biochimice diferite, funcție de compoziția lor chimică.

Pigmenții clorofilieni se biosintetizează în cloroplaste, în ciclul acidului γ -aminolevulinic. Până nu de mult s-a considerat că prin condensarea aminoacidului glicină cu succinil CoA (produs intermediar al ciclului Krebs), în prezența enzimei acid 5-aminolevulinic sintază, se formează acidul γ -aminolevulinic. În prezent, s-a constatat că acidul glutamic este activat prin legarea de ARMt, rezultând glutamil-ARNt, care se reduce la glutamat 1-semialdehidă. În prezența glutamatsemialdehidă aminotransferază, din acest compus se formează acidul 5-aminolevulinic. Două molecule de acid γ -aminolevulinic formează o moleculă de porfobilinogen, iar patru molecule de porfobilinogen dau naștere nucleului tetrapirolic al uroporfirinogenului. Prin legarea magneziului de nucleul tetrapirolic se formează Mg-porfirina, care se esterifică cu fitolul, formând clorofila a.

Clorofila suferă un proces continuu de biosinteză și biodegradare. Ca urmare a desfășurării acestor procese, clorofila se reînnoiește permanent, într-un ritm de 40 % pe parcursul a 2..3 zile.

Pigmenții carotenoizi se biosintetizează în cloroplaste și cromoplaste, prin ciclul mevalonat, din acetil CoA rezultată din biodegradarea glucidelor și lipidelor. Procesul de biosinteză cuprinde numeroși compuși intermediari, dintre care cei mai importanți sunt: mevalonatul, izopentil pirofosfatul, geranil pirofosfatul, fitoenul, licopenul și carotenul.

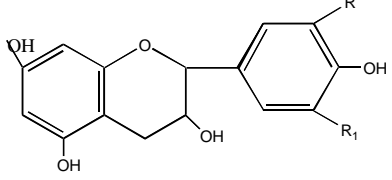
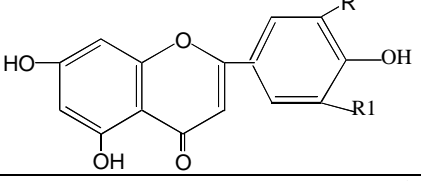
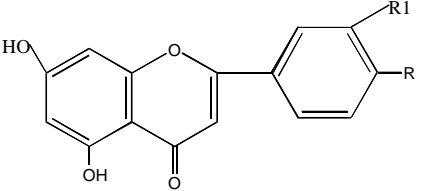
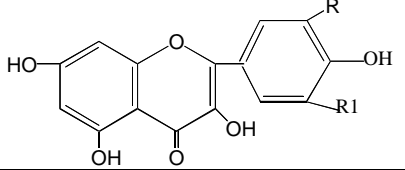
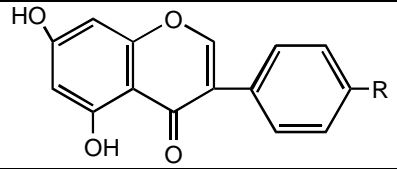
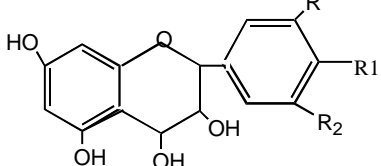
8.3. Substanțe flavonoide

Flavonoidele reprezintă o clasă de substanțe fenolice care conferă culoarea caracteristică la numeroase specii de flori și fructe. În mod frecvent, acești pigmenți se găsesc în plante sub formă glicozidică, în care una sau mai multe grupări hidroxilice ale fenolilor sunt combinate cu glucide reducătoare.

Flavonoidele participă la procese de oxido-reducere cu rol de vitamina P. Pratt (1992) a constatat că flavonoidele (*flavonele, flavonolii, izoflavonele, și flavanonele*) sunt cele mai importante substanțe antioxidante.

Antocianidinele dau culoarea roșie sau violet fructelor și unor legume (varză roșie) reprezintă din punct de vedere chimic glicozide ale antocianidelor.

Principalele clase de pigmenți flavonoizi

Clasa de pigmenți flavonoizi	Formula	Pigmenții
1	2	3
Antocianidine		Pelargonidina R=R ₁ =H; Cianidina R=OH, R ₁ =H; Delfinidina R=R ₁ =OH; Peonoidina R=OCH ₃ , R ₁ =H; Malvidina R=R ₁ =OCH ₃ ; Petunidina R=OH, R ₁ =OCH ₃ .
Flavone		Apigenina R=R ₁ =H; Luteolina R=OH, R ₁ =H, Tricina R=R ₁ =OCH ₃ .
Flavanone		Pinocembrina R=R ₁ =H; Naringenina R=OH; R ₁ =H; Eriodictiolul R=R ₁ =OH; Hesperetina: R=OCH ₃ , R ₁ =OH.
Flavonoli		Campferol R=R ₁ =H; Quercetină R=OH, R ₁ =H, Izoramnetină R=OCH ₃ , R ₁ =H; Mircetină R=R ₁ =OH.
Izoflavone		Genisteină R=OH
Flavan-3,4-diol		Leucocianidină R=R ₁ =OH Leucodelfinidină R=R ₁ =R ₂ =OH

Cea mai răspândită antocianidă din fructe este *cianidina* în care componenta glucidică este D-glucoza, D-galactoza, L-ramnoza, rutinoza.

Grupate după natura agliconului, cele mai importante glicozide antocianice identificate în legume și fructe sunt:

- *Cianidin-3-glucozid* în cireșe, căpșuni, struguri, coacăze, zmeura, agrișe, prune, piersici, portocale;
- *Delfinidin-3-glucozid* în struguri, portocale, coacăze;
- *Pelargonidin-3-galactozid*, în căpșuni, fragi;
- *Peonidin-3-glucozid* sau *oxicocianina*, în cireșe, struguri, prune;
- *Petunidin-3-glucozid*, în struguri;
- *Malvidin-3-glucozid* sau *oenina*, în struguri;

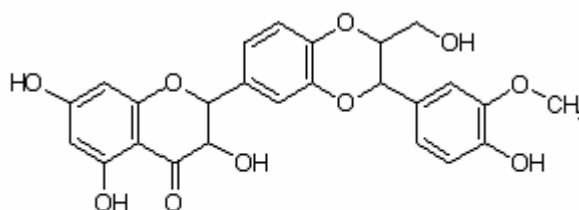
Pigmenții antocianici sunt localizați în sucii vacuolari ai țesuturilor vegetale și în funcție de pH pot forma săruri de flaviliu, de culoare roșie (pH=3), chinone, de culoare violetă (pH=8,5) sau săruri complexe ale chinonelor de culoare albastră (pH=11).

Un al doilea factor important în formarea culorii îl reprezintă structura antocianidinelor. Astfel, odată cu creșterea grupărilor hidroxilice are loc închiderea culorii albastre, în timp ce substituirea cu grupări metoxi are drept consecință intensificarea culorii roșii. Culoarea pigmentilor antocianici este influențată și de efectul de copigmentare, adică de prezența altor pigmenți însoțitori sau chiar a unor substanțe incolore.

Antocianidinele și antocianinele sunt substanțe antioxidante și au efect antiinflamator.

Flavonele cele mai răspândite sunt *apigenina* și *luteolina*, precum și derivații acestora. Aceste substanțe au acțiuni: antibacteriană, anti HIV, hipotensivă, vasodilatatoare, antiinflamatoare, antivirală, antimetastatică, antimutagenă, antioxidantă, antimelanomică, antispasmodică, antitumorală, cancer preventivă și citotoxică.

Flavonolignanii rezultă din reacție de cuplare oxidativă dintre un compus flavonoid (taxifolină) și unul fenilpropanoid (ex. alcool coniferilic). *Silimarina* este un flavonolignan izolat din fructele de *Sylibum marianum* în concentrație de 0,7 %.



Silimarina

Acțiunea acestei substanțe este foarte variată. Astfel se menționează faptul că poate să controleze alergiile, ameliorează boala Alzheimer, are efect hepatoprotector, anticarcinogen,

antidepresant, antioxidant, antiinflamator, și se utilizează pentru tratarea cancerului de piele și a bolilor de ficat.

Flavanonele se găsesc în produsele horticole mai ales sub formă de glicozide, dintre care se pot menționa:

Naringina prezentă în grapefruit, portocale, epicarpul bachelor de struguri etc. Se formează cu participarea ramnozei, glucozei și naringeninei. Glicozida contribuie la formarea gustului amar pronunțat al citricelor.

Această substanță are efect: antibacterian, anticancerigen, antihepatotoxic, antimutagen, antiHIV, antiinflamator, antioxidant, antiviral, cancer preventiv și pesticid.

Hesperetina sau *hesperetinrutinoza*, este prezentă în citrice și are acțiune antibacteriană, antivirală, pesticidă, cancer preventivă și hepatoprotectoare.

Flavonolii și izoflavonele formează legături acetalice cu D-glucoza, L-ramnoza, D-arabinoza, D-xiloza, acidul D-glucuronic etc., de obicei în poziția C₇ și foarte rar în poziția C₅, în timp ce flavonolii participă cu -OH din poziția C₃.

- *Campferol-3-glucozid* a fost identificat în struguri, căpșuni, fragi etc. Campferolul are efect antibacterian, antioxidant, antialergic, antiinflamator, antimutagen și hipotensiv.

- *Quercetin-3-glucozid* a fost identificat în mere, caise, coacăze negre, struguri, pere, prune, căpșuni;

Quercetina are efect antialergic, antiastmatic, antibacterian, antidiabetic, antiinflamator, antigripal și antitumoral.

- *Miricetin-3-glucozid* și *glucoronida* sunt prezente în struguri;

- *Genisteina-7-glucozid* sau *genistina* se găsește în struguri.

Biosinteza substanțelor flavonoide includ sinteza *acidului shikimic* din care se sintetizează fenilalanina și, în final, acidul cinamic și acidul cumaric.

În general, biosinteza pigmentilor antocianici este în strânsă corelație cu metabolismul glucidic și protidic. Astfel, în cazul în care condițiile de creștere și maturare a fructelor sunt favorabile pentru sinteza glucidelor, concentrația acidului shikimic crește, iar acesta este intens convertit în pigmenți antocianici. În cazul unor condiții nefavorabile pentru aceste biosinteze ca de exemplu, îngrășarea excesivă a solului cu azot, acidul shikimic este utilizat în cea mai mare parte la sinteza proteinelor, în timp ce formarea pigmentilor antocianici se petrece într-un ritm foarte lent. Din aceste procese biosintetice se formează și leucoantociani, ce pot fi transformați ulterior în antociani.

Sinteza este localizată în citoplasmă pentru monomeri, dimeri și trimeri și în vezicule, denumite impropriu antocianoplaste, pentru produșii finali. Antocianii formați sunt

transportați din aceste vezicule în vacuolă, printr-un proces de pinocitoză, iar membranele veziculelor pot fi încorporate în tonoplast.

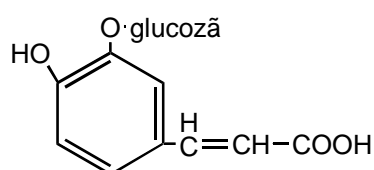
8.4. Substanțe fenolice

Compuși cu răspândire largă în legume și fructe, substanțele fenolice au fost considerate ca produse secundare și aparent fără un rol vital. Recent s-a evidențiat rolul lor în rezistența pasivă a plantelor față de atacul microorganismelor parazite, iau parte la realizarea gustului și aromei legumelor și fructelor, contribuie la realizarea culorii caracteristice legumelor și fructelor, prezintă activitate antioxidantă, capacitatea de a reduce cantitatea speciilor active de oxigen, capacitatea de a inhiba formarea nitrozaminelor și de a modula activitatea unor enzime și au efect anticancerigen.

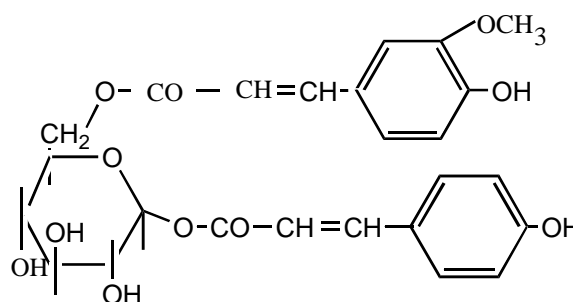
Derivați ai acidului cinamic

Acidul cinamic este o substanță care în cantități mici se găsește aproape în toate legumele și fructele. Reprezintă un compus de bază în formarea a numeroși derivați fenolici: *acizii ferulic, cafeic și p-cumaric* sau esteri: *acidul clorogenic* [(HO)₂-C₆H₃-CH=CH-COOH-C₆H₇(OH₃)-COOH), o depsida care rezultă din esterificarea acidului cafeic cu acidul chinic, prezent în cartofi, pere, prune, piersici, cirese și afine; *acidul p-cumaril chinic și esterul acidului hidroxicinamic cu acidul chinic*, a carui concentrație în fructe variază între 75 mg/100 g produs proaspăt la piersici și 250 mg/100 g produs proaspăt la cireșe

Derivații acidului cinamic formează cu glucidele glicozide, substanțe identificate în legume și fructe, ca de exemplu, *cafeic-glucozid și sakuchirina*.



Acid cafeic-glucozid



Sakuchirină

Derivați ai acidului benzoic

Dintre derivații hidroxilați ai acidului benzoic în legume și fructe au fost identificați acizii: *hidroxibenzoic, gentistic, protocatehic, vinilic și galic*. Acidul galic ia parte la formarea galotaninurilor, iar acidul benzoic la formarea unor glicozizi cu sulf (glucobrasicina).

Taninuri

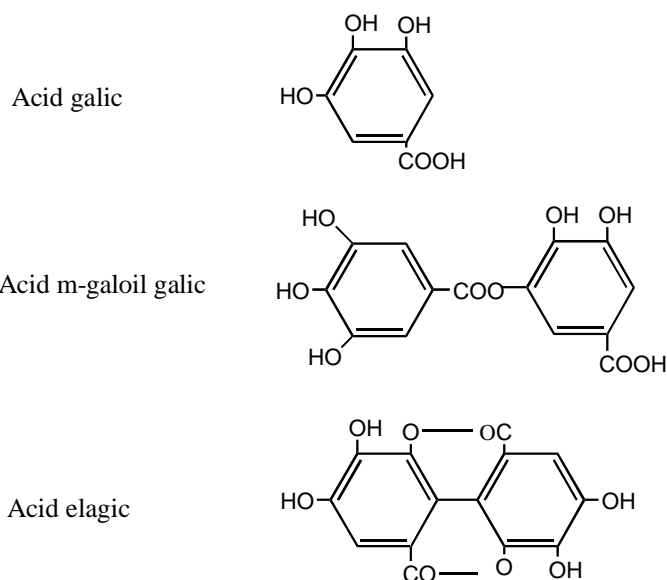
Aceste substanțe reprezintă complexe de metaboliți secundari solubili în apă, cu greutatea moleculară de 500 – 3.000 Da.

Taninurile contribuie la realizarea gustului astringent al produselor horticole, iar din punct de vedere chimic, sunt esteri ai acidului galic sau ai altor acizi fenolici cu glucidele, sau produși de condensare ai 3-hidroxiflavonelor (catechine).

Taninurile pot fi:

- hidrolizabile, în care caz se descompun prin hidroliză într-o glucidă și acid fenolic
- condensate (derivați ai catechinei) când nu conțin glucide și pot fi descompuse numai prin topire alcalină.

Taninurile hidrolizabile sunt în mare lor majoritate glicozide, în care componenta glucidică o reprezintă D-glucoza, iar agliconul poate fi:



În general, conținutul total de taninuri din legume și fructe variază mult în funcție de specie sau organ. La struguri, cea mai mare cantitate de taninuri se găsește în semințe (0,36%) și în epicarp (0,19%), în timp ce proporția acestor compuși din suc și mezocarp este relativ mică (0,02%) și respectiv 0,004%.

Autoevaluare

1. Precizați principalii pigmenți vegetali.
2. Pigmenții carotenoizi – structură și rol.
3. Pigmenții clorofilieni – structură și rol.
4. Proprietățile pigmenților asimilatori.
5. Substanțele flavonoide – structură și rol.
6. Substanțe fenolice – structură și roluri.

Bibliografie selectivă

1. Berg, J.M., Tymoczko, J.L., Stryer, L. 2003. Biochimie. 5. Auflage. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg – Berlin , ISBN 3-8274-1303-6
2. Bodea, C. 1964. Tratat de biochimie vegetală. Partea I. Fitochimie. Vol.I. Ed Academiei RPR.
3. Burnea, I., Popescu, I., Neamțu, G., Stancu, E., Lazăr, Șt. 1977. Chimie și biochimie vegetală. EDP București.
4. Burzo, I., Voican, V., Dobrescu, A., Delian, E., Bădulescu, L. 1999. Curs de Fiziologia plantelor. AMC USAMV București.
5. Burzo, I., Dobrescu, A., Bădulescu, L., Mihăescu, D., Bălan, D. - Fiziologia plantelor, Volumul VIII - Substanțele utile din plante (2005) Ed. Elisaváros București
6. Burzo, I., Delian, E., Dobrescu, A., Voican, V., Bădulescu, L. - Fiziologia plantelor de cultură - Volumul I Procesele fiziologice din plantele de cultură, ediție îmbunătățită, (2004), Ed. Ceres București
7. Gherghi, A., Burzo, I., Bibicu, M., Mărgineanu, L., Bădulescu, L. 2001. Biochimia și fiziologia legumelor și fructelor. Ed. II-a revăzută și completată. Ed. Academiei Române.
8. Ionescu, M. 1970. Biochimia agricolă. Ed. Ceres București.
9. Lehninger, A.L. 1987. Biochimie. Vol.1. Ed. Tehnică București.
10. Voet, D., Voet, J.G. 2004. Biochemistry. 3. Auflage. John Wiley & Sons Inc., London, ISBN 0-471-39223-5.

CAPITOLUL 9. METABOLISMUL PLANTELOR

Cuvinte cheie: metabolism, anabolism, catabolism, compuși macroergici, enzime, metabolismul glucidelor, lipidelor, proteinelor, metabolism energetic, ciclul Krebs

Rezumat

Metabolismul reprezintă totalitatea reacțiilor de schimb de substanțe, energie și informație dintre celula vegetală și mediul înconjurător, precum și ansamblul transformărilor care au loc în celula vie. Metabolismul are două laturi opuse: anabolismul și catabolismul. *Anabolismul* reprezintă totalitatea reacțiilor de biosinteză a substanțelor proprii organismului care se realizează cu consum de energie, în timp ce *catabolismul* include totalitatea reacțiilor de biodegradare a substanțelor de rezervă, cu producere de energie. Metabolismul se prezintă sub două aspecte: *metabolismul intermediar* (al substanțelor) și *metabolismul energetic*. Prin *metabolism energetic* se înțelege schimbul de energie care are loc între organism și mediul înconjurător, precum și transformările energetice care au loc în metabolismul substanțelor. *Metabolismul intermediar* (al substanțelor) cuprinde totalitatea reacțiilor de biosinteză și biodegradare a substanțelor organice, în care se formează molecule proprii organismului respectiv sau compușii macromoleculari sunt transformați în molecule simple. Aceste reacții se realizează în cicluri biochimice catalizate de *enzime*.

9.1. Noțiuni de metabolism

Metabolismul reprezintă totalitatea reacțiilor de schimb de substanțe, energie și informație dintre celula vegetală și mediul înconjurător, precum și ansamblul transformărilor care au loc în celula vie. Prin urmare celulele reprezintă un sistem deschis care se află într-un continuu schimb de energie și substanțe cu mediul ambiant și care tinde către un echilibru termodinamic, fără a ajunge însă la el. Metabolismul are două laturi opuse: anabolismul și catabolismul.

Anabolismul reprezintă totalitatea reacțiilor de biosinteză a substanțelor proprii organismului care se realizează cu consum de energie, în timp ce *catabolismul* include totalitatea reacțiilor de biodegradare a substanțelor de rezervă, cu producere de energie. Schimbul de substanțe cu mediul ambiant este însoțit întotdeauna de schimbul de energie și informații, astfel că raportul dintre cele două laturi ale metabolismului se modifică în decursul ontogenezei.

Metabolismul se prezintă sub două aspecte: *metabolismul intermediar* (al substanțelor) și *metabolismul energetic*. Prin *metabolism energetic* se înțelege schimbul de energie care are loc între organism și mediul înconjurător, precum și transformările energetice care au loc în metabolismul substanțelor. Aceste transformări se realizează prin intermediul unor substanțe chimice bogate în energie, numite „compuși macroergici”, care au capacitatea de a stoca energia biochimică rezultată din procesele de fotofosforilare (în faza de lumină a fotosintezei) sau de fosforilare oxidativă (în respirație) și de a furniza energie pentru procesele de biosinteză (anabolism).

Metabolismul energetic se realizează ca urmare a metabolismului substanțelor organice prin care se introduce în organism energie sub forma de energie biochimică rezultată în etapa de lumină a fotosintezei sau din biodegradarea substanțelor organice de rezervă, în funcție de etapa de dezvoltarea a acestora.

După specific, transformările bioenergetice din plante se pot clasifica astfel:

- a) transformarea energiei solare în energie biochimică (în procesul de fotosinteză) și ulterior în energie chimică stocată în glucide, lipide, proteine;

În faza de lumină, care se desfășoară în tilacoidele cloroplastelor, se utilizează energia din radiațiile luminoase pentru fotoliza apei; electronii și protonii rezultați sunt utilizați pentru sinteza unei substanțe puternic reducătoare ($\text{NADPH}+\text{H}^+$), iar energia produsă prin transportul protonilor prin pompa de protoni este folosită pentru biosinteza ATP-ului, care acumulează energia biochimică în legăturile macroergice. În această fază se formează și O_2 care se degajă.

Procesul de fotosinteză se realizează cu participarea a numeroase substanțe, care se găsesc în membranele tilacoidele și granale formând structuri specifice: *fotosistemul I*, *fotosistemul II*, *complexul citocrom b_6-f* și *complexul ATP-sintetaza* (Burzo ș.a., 2004).

Pigmenții fotoreceptori din tilacoidele cloroplastelor și ale granei, sunt grupați formând cele *două fotosisteme*, fiecare fiind alcătuit din antene fotoreceptoare și centre de reacție.

Antenele fotoreceptoare sunt alcătuite din molecule de clorofilă a și b, din xantofilă și carotină, care au rolul de a recepționa energia fotonilor din radiațiile luminoase și de a o transmite spre centrele de reacție. Randamentul de transmitere a energiei este de 95 % în cazul clorofilei a și b și de numai 40-45% în cazul pigmentilor carotenoizi.

Antenele fotoreceptoare sunt în legătură cu centrele de reacție care sunt alcătuite din moleculele de clorofilă a_{700} (P_{700}) pentru fotosistemul I și a_{680} (P_{680}) pentru fotosistemul II, acesta fiind în legătură cu complexul producător de oxigen. În alcătuirea centrelor de reacție mai intră și substanțe transportoare de electroni.

Între cele două fotosisteme se găsește *complexul citocrom b_6-f* .

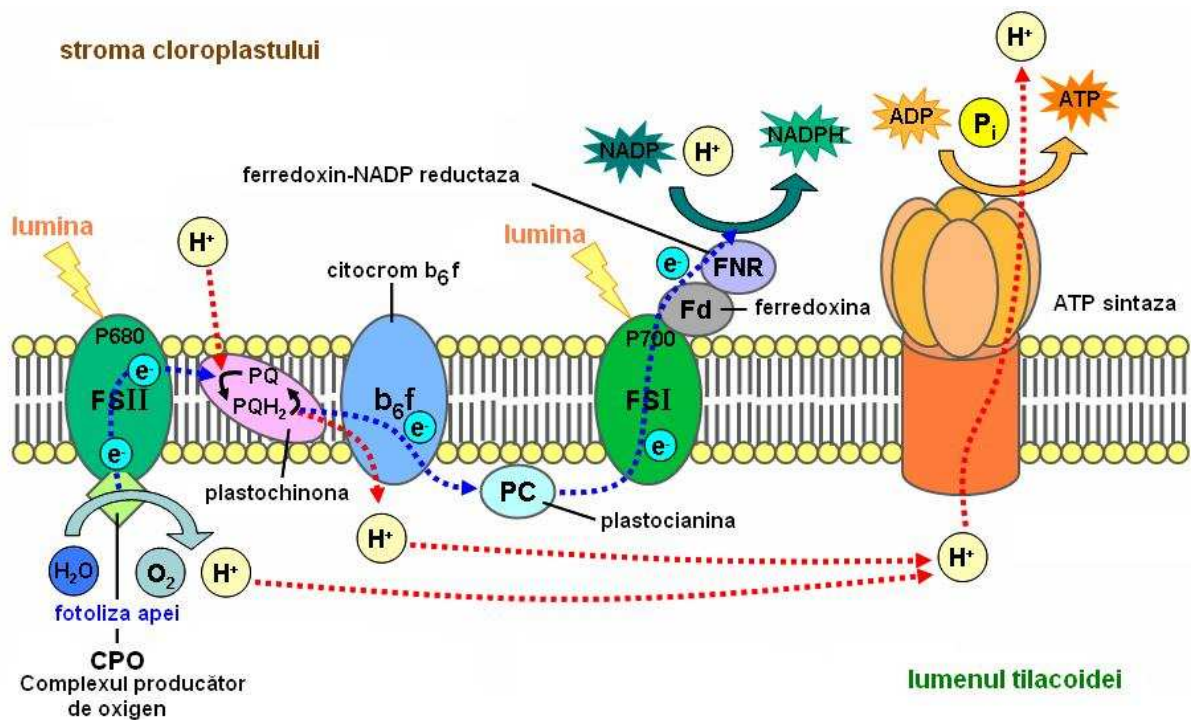
În *complexul ATP-sintetază* are loc sinteza ATP-ului pe baza transportului transmembranal al protonilor, conform gradientului de concentrație, din lumenul tilacoidei în stromă.

Transportul electronilor între primele trei complexe menționate se realizează cu participarea unor substanțe transportoare de electroni și conduce la sinteza $\text{NADPH}+\text{H}^+$ la nivelul *ferredoxinei asociată fotosistemului I*. Transportul electronilor între fotosistemul II și complexul citocrom b_6 citocrom f se realizează cu ajutorul *plastochinonei* (PQ) care se

deplasează liber în stratul de galactolipide, iar legătura dintre complexul citocrom b₆-citocrom f și fotosistemul I este realizată cu participarea *plastocianinei* (PC) care se deplasează în lungul lumenului tilacoidei.

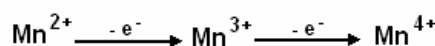
Mecanismul fazei de lumină a fotosintezei

Energia cuantelor de lumină este captată de pigmenții antenelor fotoreceptoare ale celor două fotosisteme. În urma acestui proces pigmenții intră într-o fază de excitație care se caracterizează prin trecerea unui electron de pe o orbită interioară pe o orbită exterioară. Durata fazei de excitație este foarte scurtă, după care pigmenții revin la stadiul inițial prin transferul energiei de excitație unei molecule de pigment învecinate sau prin eliminarea ei sub formă de căldură sau fluorescență.

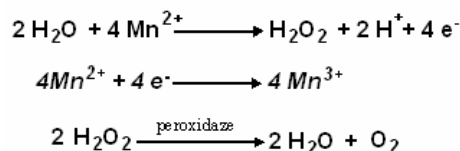


Transferul energiei de excitație de la o moleculă de pigment la alta, până la centrele de reacție ale celor două fotosisteme, se realizează prin rezonanță. Moleculele de clorofilă din centrele de reacție primind energia de la antenele fotoreceptoare, intră în faza de excitație și expulzează un electron (e⁻).

Clorofila a din centrul de reacție a fotosistemului II primește electroni de la manganul din complexul producător de oxigen. Prin cedarea electronilor manganul se oxidează:



Ionii de mangan ajunși la un nivel ridicat de oxidare determină descompunerea moleculelor de apă, care eliberează 2 electroni, 2 protoni și O₂ conform reacțiilor de mai jos:



Electronii rezultați din fotoliza apei sunt preluați de atomii de mangan, care se reduc și care îi cedează ulterior clorofilei din centrul de reacție a fotosistemului II aflată în stare de excitație după expulzarea electronului ce își revine la starea inițială. Protonii se acumulează în lumenul tilacoidelor, iar oxigenul se degajă în mediul ambiant.

Electronii expulzați de moleculele de clorofilă a_{680} din centrul de reacție al fotosistemului II sunt transportați de plastochinone la complexul citocrom b_6-f , apoi de plastocianine la fotosistemul I, fiind cedați moleculei excitate de clorofilă a_{700} din centrul său de reacție, care își revine la starea inițială.

Electronii expulzați de clorofilă a_{700} din centrul de reacție al fotosistemului sunt transportați la ferredoxină care îi cedează NADP-ului care în prezența protonilor formează ***o substanță puternic reducătoare NADPH + H⁺***.

Fotofosforilarea reprezintă procesul prin care energia din radiațiile luminoase este transformată în energie biochimică care se acumulează în legăturile macroergice ale ATP-ului.

Fotoliza apei generează un aport permanent de protoni, ce se acumulează în lumenul tilacoidelor impermeabile pentru protoni, iar concentrația acestora ajunge să depășească de 1000 de ori pe cea din stromă.

Diferența de concentrație a protonilor din lumenul tilacoidelor și stroma cloroplastului generează un flux de protoni prin complexul ATP-sintetizată, iar energia rezultată din transportul protonilor prin acest complex este utilizată de enzima ATP-sintetizată pentru fosforilarea ADP-ului cu fosforul anorganic, rezultând ***ATP-ul***.

Formarea ATP-ului ca urmare a transportului protonilor prin complexul ATP-sintetază constituie *fosforilarea aciclică*. În acest caz, fiecărui electron transportat prin lanțul transportor de electroni îi corespunde câte un proton transportat prin complexul ATP-sintetază, rezultând câte un mol de NADPH + H⁺ și respectiv câte unul de ATP.

Cercetările au dovedit însă că în faza de lumină a fotosintezei se formează mai mult ATP comparativ cu NADPH + H⁺. Surplusul de ATP se formează în procesul de *fosforilare ciclică*, în care o parte din protonii transportați prin complexul ATP-sintetază nu sunt utilizați pentru reducerea NADP-ului, ci efectuează un nou circuit prin tilacoide, fiind transportați de plastochinonele mobile. În final trec din nou prin complexul ATP-sintetază generând ATP fără a avea loc fotoliza apei.

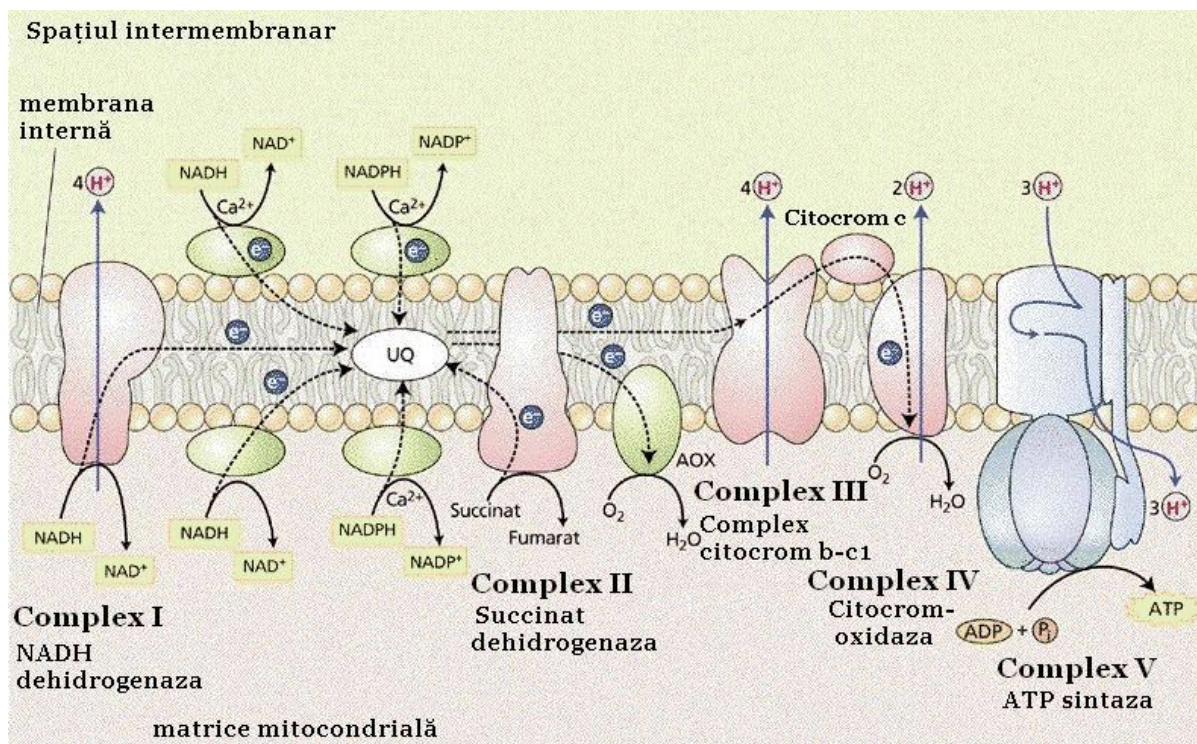
b) transformarea energiei chimice din moleculele organice în energie biochimică (în special ATP) în timpul respirației aerobe.

Din oxidarea și dehidrogenarea acizilor piruvic, izocitric, α -cetoglutaric, succinic și malic în Ciclul Krebs rezultă substanțe puternic reducătoare $\text{NADH} + \text{H}^+$ și FADH_2 care eliberează electronii și a protonii la nivelul membranei mitocondriale interne în cea de-a doua etapă a respirației aerobe.

Transportul electronilor prin membrana mitocondrială se realizează cu participarea unui lanț de substanțe oxido-reducătoare care primind electroni se reduc, pentru ca apoi să îl cedeze, oxidându-se. Aceste substanțe formează 4 complexe:

- *complexul I* este o NADH dehidrogenază care oxidează $\text{NADH} + \text{H}^+$ -format în ciclul Krebs și transferă electronii rezultați la ubichinonă (UQ). Acesta are greutatea moleculară de 600 kDa și este alcătuit din FMN, 4 proteine cu fier și sulf și ubichinonă.

- *complexul II* conține succinat dehidrogenaza care oxidează fumaratul, transferând electronii rezultați moleculelor de ubichinonă (UQ). Are greutatea moleculară de 125 kDa și conține FAD, 2 proteine cu fier și sulf, citocrom b și ubichinonă. Ubichinona primește separat electronii de la complexul I și de la complexul II și poate să-i cedeze complexului IV sau unei flavoproteine terminale care formează apa de respirație, fără formarea de ATP (*ciclul respirator alternativ*).



- *complexul III* oxidează ubichinona și transferă electronii rezultați citocromului c, care îi cedează apoi complexului IV. Acest complex III (sau citocrom b – citocrom c₁) are greutatea

moleculară de 500 kDa și conține citocrom b_{560} , citocrom b_{566} , citocrom c_1 , o proteină cu fier și sulf, 5 polipeptide și ubichinonă.

- *complexul IV* este citocrom c oxidaza, cu greutatea moleculară de 125 kDa și este alcătuit din citocrom a, citocrom a_3 și din doi compuși care conțin cupru. Acesta este complexul terminal de transfer al electronilor, care cedează electronii oxigenului pe care îl activează și care împreună cu hidrogenul formează apa de respirație (H_2O).

Protonii rezultați din dehidrogenarea substratului sunt transportați de complexe I, II și III din matricea mitocondrială în spațiul intermembranal, unde se acumulează. Acumularea protonilor în spațiul dintre cele două membrane, generează un gradient pH, respectiv o forță proton-motrice care determină transportul acestora prin pompele de protoni în matricea mitocondrială. Energia rezultată din acest proces este utilizată pentru sinteza ATP-ului din ADP și fosfor anorganic (Pi), în prezența ATP-sintazei. Acest proces este cunoscut sub denumirea de *fosforilare oxidativă*.

Din biodegradarea celor 2 moli de acid piruvic rezultați dintr-o moleculă de glucoză, rezultă 8 moli de $NADH+H^+$ care corespund cu 24 moli de ATP, 2 moli de $FADH_2$ ce corespund cu 4 moli de ATP și 2 moli de GTP ce corespund cu 2 moli de ATP. *Bilanțul energetic total al acestui proces este de 30 moli ATP, care înmagazinează 900 KJ energie biochimică.*

- c) transformarea energiei biochimice în alte forme de energie (calorică, transport activ prin membrane, activarea enzimelor etc.)

Metabolismul intermediar (al substanțelor) cuprinde totalitatea reacțiilor de biosinteză și biodegradare a substanțelor organice, în care se formează molecule proprii organismului respectiv sau compușii macromoleculari sunt transformați în molecule simple. Aceste reacții se realizează în cicluri biochimice catalizate de *enzime*.

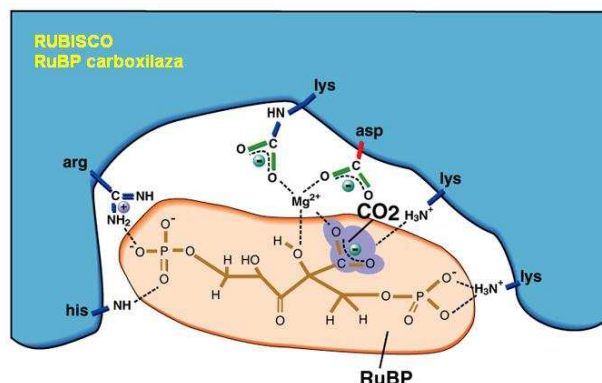
9.2. Enzimele

Enzimele sunt biocatalizatori ai reacțiilor biochimice care au loc în plante. Din punct de vedere biochimic, enzimele sunt heteroproteide, alcătuite dintr-o grupare proteică (*apoenzima*) care determină specificitatea de acțiune și un *cofactor enzimatic* alcătuit dintr-o grupare prostetică, ioni sau coenzime (vitamine, ex. B_1 , nucleotide, citocromi etc.).

Apoenzima este macromolecula proteică a enzimei, sensibilă la temperaturi ridicate, cu activitate catalitică. În structura este se află *situsul catalitic* (zona distinctă în care se leagă specific substratul/substratele de reacție) și *situsul allosteric* (în cazul enzimelor reglatoare, în care se leagă efectorul allosteric – inhibitor sau activator).

Situsul catalitic reprezintă acea regiune internă constituită dintr-un grup de aminoacizi care diferă prin funcția lor de ceilalți aminoacizi componenți ai apoenzimei, la care se leagă reversibil substratul/substratele (S) pe care enzima îl/îi transformă în produs/produși de reacție (P).

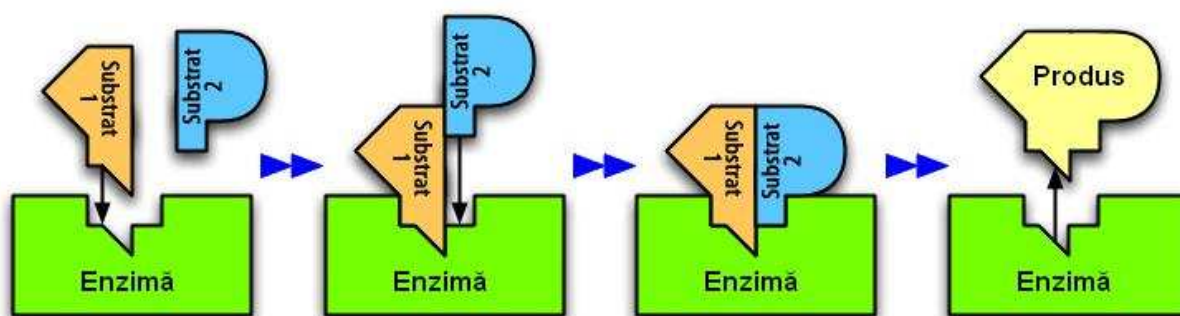
Se caracterizează printr-o anumită configurație spațială și printr-o structură specifică ce crează o compatibilitate între situs și un anumit substrat ce se va atașa la acest situs catalitic.



Situsul activ al RUBISCO

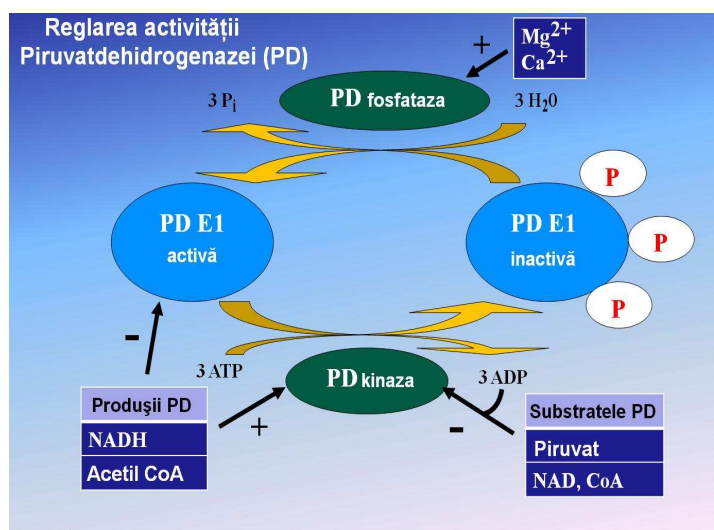


La enzimele bicomponente situsul catalitic împreună cu regiunea din moleculă la care se atașează cofactorul enzimatic formează *centrul catalitic* al enzime. La enzimele monocomponente centrul catalitic este identic cu situsul catalitic.



Mecanismul unei reacții enzimatice

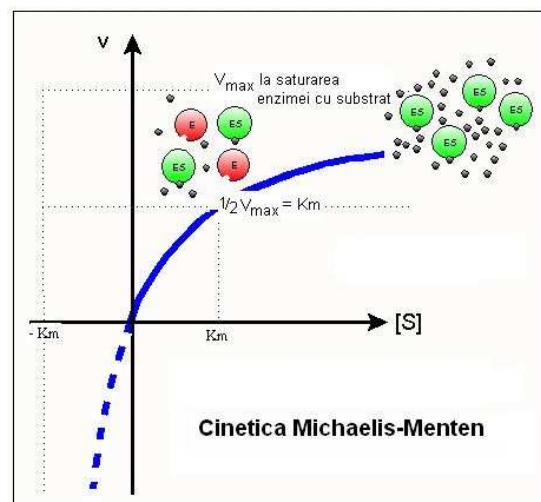
Enzimele care exercită pe lângă funcția catalitică și rol reglator se numesc *enzime allostere*. Acestea conțin pe lângă situsul catalitic un al doilea situs numit *allosteric*, la care se pot lega efectori allosterici (inhibitori sau activatori) care modulează tranzițiile enzimei între două conformații posibile (activă și inactivă) prin care se permite sau nu accesul substratului la situsul catalitic.



Cinetica enzimatică studiază viteza și ordinul reacțiilor catalizate de enzime, precum și factorii care influențează activitatea enzimatică. *Viteza de reacție* reprezintă cantitatea de substrat care se transformă în unitatea de timp sau cantitatea de produs care se formează în unitatea de timp. Creșterea concentrației substratului determină creșterea vitezei de reacție până la o valoare denumită V_{max} (viteza maximă), după care rămâne constantă.

Constanta Michaelis K_m este un parametru specific fiecărei enzime, care exprimă afinitatea enzimei față de substrat și se calculează ca fiind acea concentrație de substrat la care viteza de desfășurare a unei reacții enzimatică este jumătate din viteza maximă.

Viteza reacției enzimatică poate fi influențată de concentrația enzimei, temperatură, pH, diferiți efectori enzimatici (activatori sau inhibitori).



În funcție de acțiunea lor, enzimele sunt clasificate în: *oxidoreductaze* (catalizează reacțiile de oxido-reducere), *transferaze* (catalizează transferul unei grupări funcționale de la un substrat donor la un substrat acceptor), *hidrolaze* (catalizează hidroliza unor legături chimice), *liaze* (catalizează reacții de scindare a unei substanțe prin alte procedee decât hidroliza sau oxidare), *izomeraze* (catalizează reacții de izomerizare a unor molecule simple), *ligaze* (catalizează reacțiile de legare a două molecule prin legături covalente, cu consum de ATP).

Enzimele catalizează reacțiile biochimice din celule, caracteristice pentru procesele anabolice sau catabolice. Aceste reacții se desfășoară în diferite compartimente celulare și ca urmare se poate vorbi de o distribuție a enzimelor în celule. Astfel, enzimele implicate în procesul de fotosinteză se găsesc în cloroplaste, cele ale ciclului Krebs în mitocondrii, enzimele ciclului glicolitic în citoplasmă etc.

Numărul enzimelor identificate în plante este mare, dar se consideră că **unele dintre ele au "rol cheie"** adică activitatea enzimei respective poate fi corelată cu intensitatea procesului fiziologic în care este implicată. Dintre aceste enzime pot fi menționate următoarele:

-*Ribulozo-1,5-difosfat carboxilaza-oxigenaza* (RUBISCO), care prin activitatea carboxilazică catalizează procesul de reducere fotosintetică a dioxidului de carbon, iar prin activitatea oxigenazică, intervine în procesul de fotorrespirație. Această enzimă este alcătuită

din 8 subunități codificate de genele din cloroplast și din 8 subunități codificate de genele din nucleu.

-*Fosfofructokinaza* catalizează reacția de fosforilare a fructozei, care constituie o etapă în procesul de biodegradare a hexozelor în ciclul glicolitic. Activitatea acestei enzime poate constitui un indicator pentru intensitatea acestui proces.

-*Fenilalaninamoniuliza* (PAL), reprezintă enzima cheie a metabolismului fenilpropanoizilor în care se biosintetizează fenolii, antocianii, ligninele etc.

Această enzimă catalizează reacția de dezaminare a fenilalaninei și formarea acidului cinamic, constituind un indicator pentru ritmul de desfășurare al acestui proces.

-*Fosfolipaza* reprezintă principala enzimă implicată în biodegradarea fosfolipidelor din membranele plasmactice, iar *lipoxigenaza* catalizează biodegradarea acizilor grași rezultați din primul proces.

-*Enzimele pectice: poligalacturonaza, protopectinaza și pectinmetilesteraza* constituie enzimele cheie în procesul de biodegradare a substanțelor pectice, proces ce se corelează cu diminuarea fermității țesuturilor fructelor. Pectinmetilesteraza catalizează demetilarea pectinelor ceea ce favorizează acțiunea poligalacturonazelor, care catalizează reacția de scindare a acestor substanțe cu formarea de acizi galacturonici.

Rhodes (1980) a constatat existența a două poligalacturonaze: o exogalacturonază care desprinde acizii galacturonici de la sfârșitul lanțului de poliuronide și o endogalacturonază, care rupe lanțul în mod randomizat.

-*Clorofilazele* catalizează reacția de descompunere a clorofilei, reacție ce poate fi corelată cu modificarea culorii.

-*Polifenoloxidazele* catalizează reacția de oxidare a polifenolilor, determinând brunificarea țesuturilor.

Perioada în care se manifestă activitatea maximă a fenolazelor diferă cu specia. Astfel în tomate, activitatea maximă a fenolazelor s-a înregistrat după 47 zile de la căderea florilor (Frend și Rhodes, 1981), în cazul merelor în luna mai iar în struguri s-a identificat în primele etape ale formării fructelor.

-*Ribonucleaza* catalizează reacția de biodegradare a acizilor nucleici, fapt ce conduce la diminuarea procesului de biosinteză a proteinelor și la apariția simptomelor de senescență.

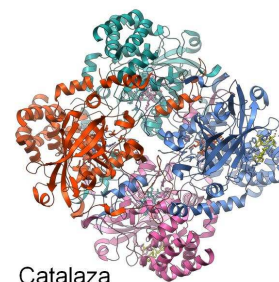
- α - și β -*Amilaza* catalizează reacțiile de biodegradare a amidonului de rezervă.

-*Ascorbatoxidaza* este o enzimă implicată în modificarea potențialului oxidoreducător celular, prin transformarea acidului ascorbic în acid dehidroascorbic. Determinările efectuate de Burzo și colab. (1987), au evidențiat că activitatea maximă a acestei enzime se înregistrează în primele etape ale creșterii frunzelor și mugurilor.

-*Superoxiddismutaza* (SOD) catalizează transformarea radicalului superoxid (O_2^-), la peroxid de hidrogen și oxigen, ceea ce contribuie la diminuarea proceselor de oxidare din țesuturi.

-*Catalaza* reprezintă una din enzimele care catalizează descompunerea apei oxigenate, care are un efect toxic asupra țesuturilor.

Același rol îl are și *peroxidaza* care catalizează reacția dintre oxigenul peroxidic și un substrat acceptor de oxigen peroxidic sau donor de hidrogen.



Catalaza

-*Aminociclopropancarboxilaza* (ACC-sintaza), reprezintă enzima cheie pentru ciclul de biosinteză a etilenei. Această enzimă catalizează transformarea S-adenozil metioninei, în acid 1-aminociclopropan-1-carboxilic. Blocarea activității acestei enzime prin tratamente cu aminoetoxivinilglicină, împiedică formarea etilenei și în consecință inhibă procesul de maturare al fructelor.

-*Malatdehidrogenaza* și *piruvatdehidrogenaza* sunt considerate ca enzime a căror activitate se corelează cu intensitatea ciclului Krebs și respectiv cu maximum climacteric respirator (Hulme, 1970).

Pe parcursul procesului de creștere și dezvoltare a plantelor, se constată modificări specifice a activității enzimatice. Se consideră că aceste modificări sunt datorate biosintezei *de novo* a enzimelor, creșterii activității enzimelor preexistente sau a biodegradării inhibitorilor enzimatici existenți în celule. Activitatea enzimatică este influențată de asemenea și de prezența complexului calmodulin-calcium.

În general transformările biochimice care au loc în celule se desfășoară în cicluri biochimice. Din această cauză acțiunea enzimelor se desfășoară într-o ordine riguroasă, iar compusul chimic rezultat din prima reacție este utilizat în cea de a doua reacție, care este catalizată de o enzimă corespunzătoare.

9.3. Metabolismul glucidic

9.3.1 Biosinteza glucidelor

Glucidele sunt primii compuși organici sintetizați de către plante verzi autotrofe pornind de la substanțe anorganice – CO_2 , H_2O și substanțe minerale - în timpul fazei enzimatice a procesului de fotosinteză. Această fază, denumită și ciclul Calvin, se desfășoară în stroma cloroplastului, utilizează cele două substanțe bogate în energie produse în faza de lumină (ATP și NADPH, H^+) pentru fixarea CO_2 de către enzima-cheie RUBISCO și ulterior pentru *biosinteza triozelor*, primii compuși organici biosintetizați.

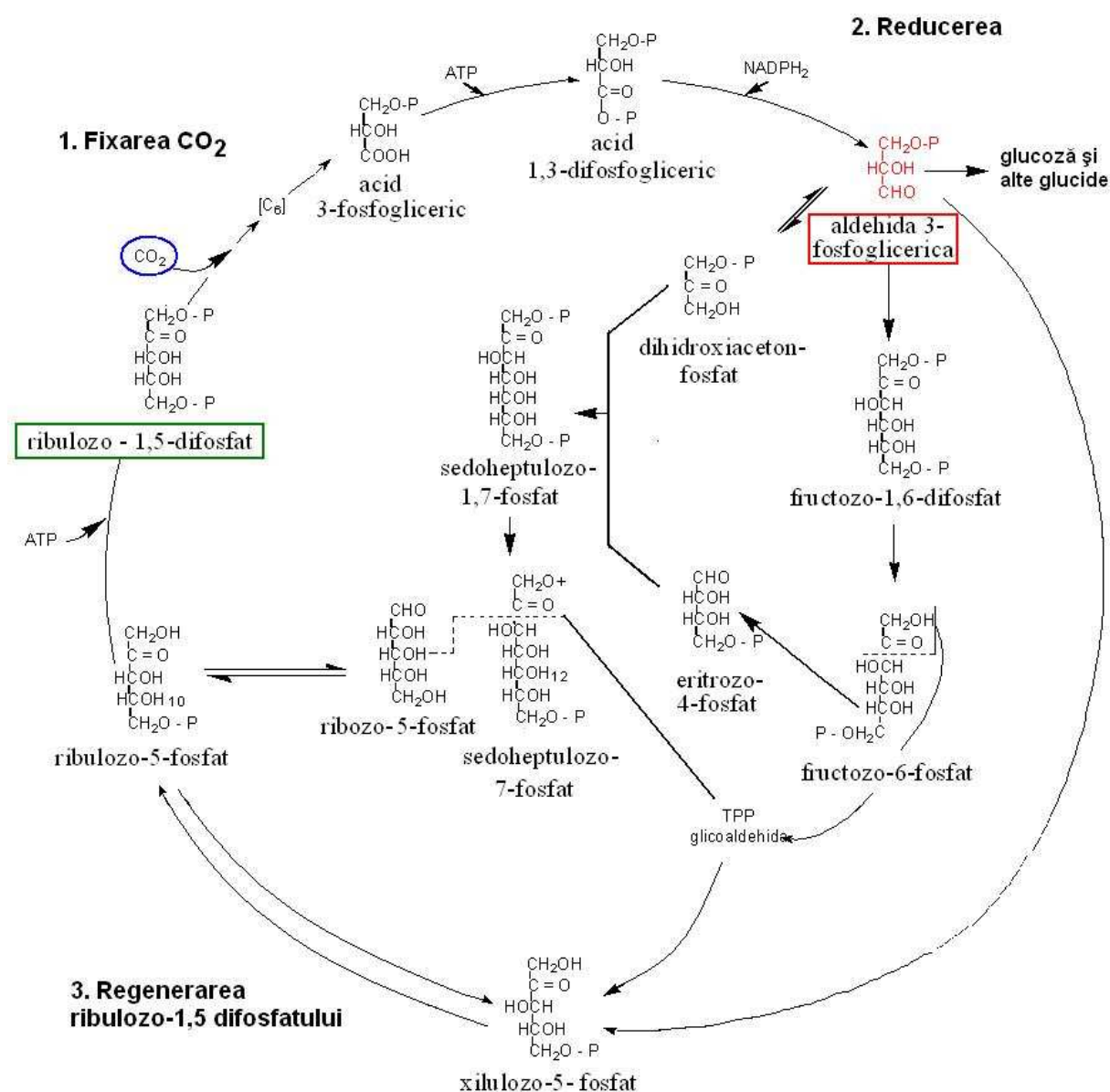
Ciclul Calvin se desfășoară în stroma cloroplastelor, în trei etape distincte, catalizate de enzime specifice, prima dintre ele fiind ribulozo-1,5-difosfat-carboxilaza/oxidaza sau RUBISCO.

Etapele ciclului Calvin:

- *Fixarea dioxidului de carbon* de către ribulozo-1,5-difosfat, în prezența enzimei ribulozo-1,5-difosfat carboxilază/oxidază și formarea unui compus instabil cu 6 atomi de carbon, care se scindează în două molecule de acid 3-fosfogliceric.

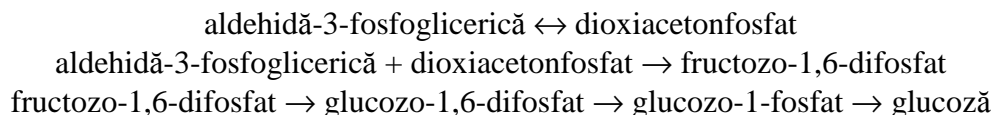
- *Reducerea acidului 3-fosfogliceric*, produsul primar al fotosintezei, până la aldehida 3-fosfoglicerică, în prezența ATP-ului și NADPH+H⁺-ului și a enzimelor glicerofosfat-kinaza și fosfoglicerilaldehid-3-dehidrogenaza.

Printr-o succesiune de reacții sunt fixate 3 molecule de CO₂ la 3 molecule de ribulozo-1,5-difosfat formându-se 6 molecule de aldehidă 3-fosfoglicerică.



- *Regenerarea ribulozo-1,5-difosfatului* se realizează cu participarea a 5 molecule de aldehydă 3-fosfoglicerică, câștigul net fiind de o moleculă de aldehydă 3-fosfoglicerică, o trioză, prima substanță organică biosintetizată din substanțe anorganice de către plantele fotoautotrofe.

Această moleculă de aldehydă 3-fosfoglicerică este utilizată în procesul de biosinteză a hexozelor, care se realizează pe următoarea cale:



Această succesiune de reacții este catalizată de enzimele: trizofosfat izomerază, aldolază și kinază.

Procesul de fotosinteză este puternic endergonic, pentru formarea unei molecule de hexoză fiind necesare 8 molecule de ATP și 12 (NADPH + H⁺) conform ecuației:



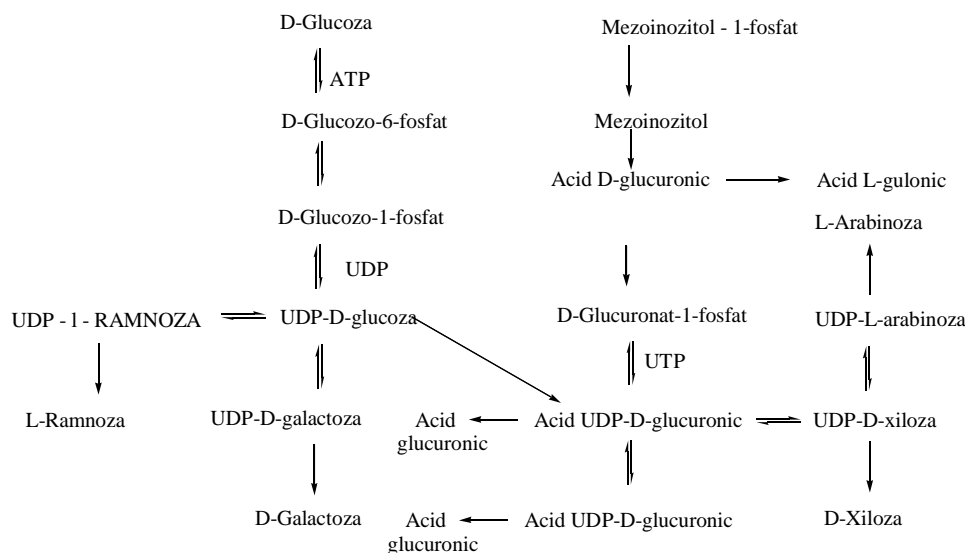
Pentru fiecare moleculă de glucoză formată se înmagazinează 675 kcal.

Moleculele de aldehydă fosfoglicerică pot traversa membranele cloroplastului și ajungând în citoplasmă formează hexozele (cu 6 atomi de carbon). Prin condensarea a două molecule de aldehydă fosfoglicerică rezultă glucozo-1,6-difosfatul, iar prin condensarea unei molecule de aldehydă fosfoglicerică cu una de dioxiacetonfosfat, rezultă fructozo-1,6-difosfatul. Dintr-o moleculă de glucoză și una de fructoză rezultă zaharoza, care se depozitează temporar în vacuole la plantele zaharofile.

Interconversia monoglucidelor și a derivaților lor.

Plecând de la hexozele fotosintetizate în etapa anterioară, cea mai importantă cale de formare a monoglucidelor și a derivaților lor este interconversia prin intermediul esterilor.

Astfel, glucozo-1-fosfatul formează esteri cu acizii nucleozid-5-difosforici (UDP,



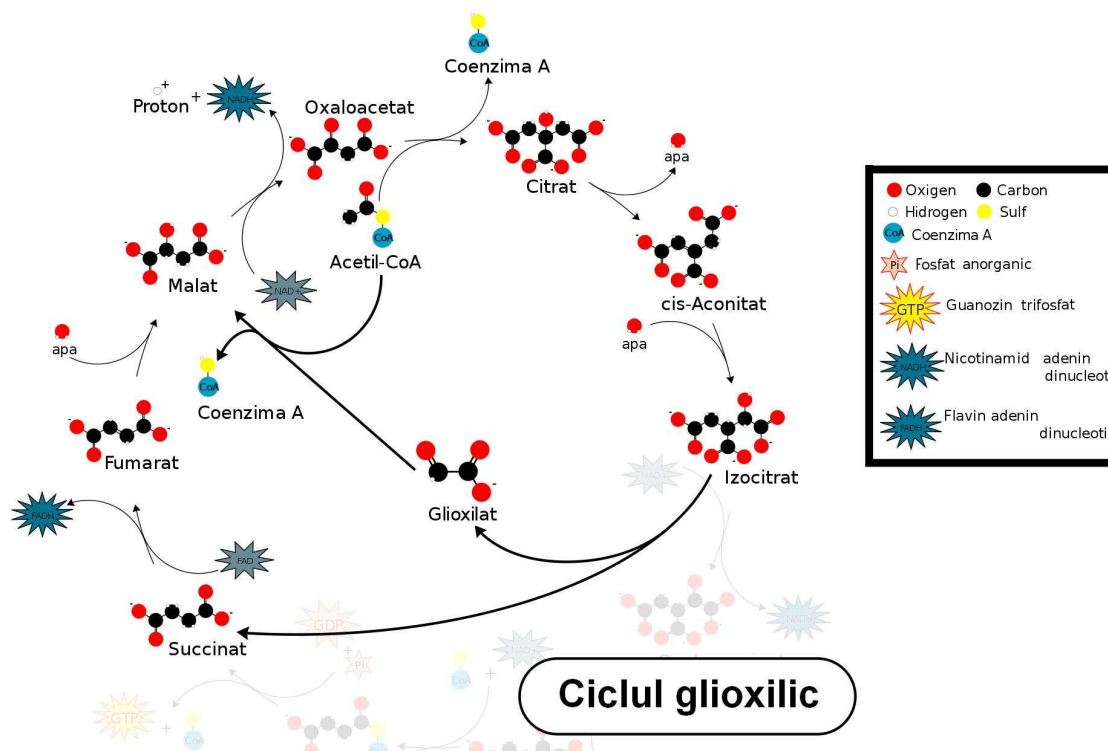
CDP, GDP), prin intermediul cărora sunt sintetizate hexoze, pentoze, ciclitoli, acizi hexuronici, oligoglucide etc. De exemplu, din uridindifosfoglucoza prin epimerizare și reducere se formează UDP-L-rhamnoza, prin izomerizare, UDP-D-galactoza, prin oxidare, acid UDP-glucuronic, având loc următoarele reacții:

Interconversia monoglucidelor și a derivaților lor are loc sub acțiunea enzimelor. Astfel, în fructele de citrice, flavoproteinele catalizează oxidarea D-glucozei, D-galactozei, D-xilozei, celobiozei, lactozei și maltozei până la acizii aldonici corespunzători; izomerazele prezente în legume și fructe sunt răspunzătoare de convertirea D-xilozei și D-ribozei în D-xiluloză și respectiv D-ribuloză, în timp ce D-glicero-L-galactooctuloza și D-eritro-L-gluconuloza din fructele de avocado se formează din dihidroxiacetonfosfat și D-xiloză, respectiv D-manoză; în prezența D-glucitol-dehidrogenazei are loc dehidrogenarea fructozei cu formare de sorbitol.

Derivații aminoglicidici, cum este D-glucozamina, se sintetizează prin aminarea D-fructozo-6-fosfatului cu glutamină sau asparagină.

Esterii fosforici ai glucidelor sunt sintetizați în procesul de fotosinteză și se pot transforma sub acțiunea fosfoizomerazelor prin izomerizări de tip aldoză - aldoză sau aldoză - cetoză.

Ciclul acidului glioxilic se desfășoară în glioxizomi și reprezintă principala cale prin care lipidele din semințele plantelor oleaginoase pot sintetiza glucidele necesare pentru procesul de creștere.

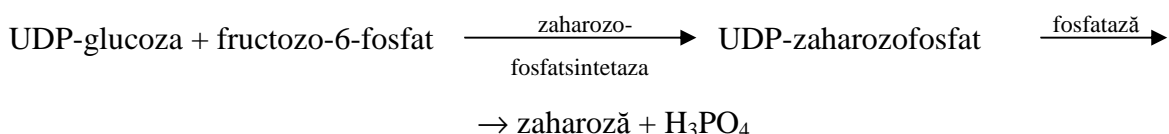


Acetil CoA rezultată din β -oxidarea acizilor grași reacționează cu acidul oxalacetic, formând

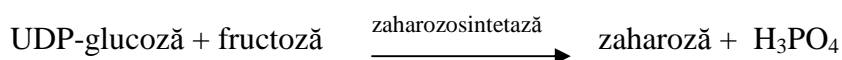
acid citric și coenzima A (CoA-SH). Acidul citric este transformat în prezența aconitazei în acid izocitric. În prezența izocitrat liazei, acidul izocitric se rupe într-o moleculă de acid glioxilic și una de acid succinic.

Acidul glioxilic împreună cu o moleculă de acetyl CoA formează acidul malic, care regenerează acidul oxalacetic, inițiindu-se astfel un nou ciclu. Acidul succinic poate fi transportat în mitocondrii, unde este metabolizat prin ciclul Krebs până la acid oxalacetic. Transportat în citoplasmă, acidul oxalacetic formează acid piruvic, care prin gluconeogeneza generează glucoză, fructoză sau zaharoză.

Biosinteza oligoglucidelor. Zaharoza se formează din uridindifosfo-glucoză și fructozo-6-fosfat sau fructoză, conform următoarelor scheme de reacții:



sau



Ambele reacții enzimatice sunt reacții de transglicozilare între un donor de rest glicozil (UDP-glucoza) și un acceptor de rest glicozil (fructozo-6-fosfat, respectiv fructoza).

Zaharoza reprezintă principala formă de transport a glucidelor în plante, glucoza și fructoza constituie substrat pentru procesul de respirație și pentru interconversia monoglucidelor, iar compușii intermediari, rezultați din biodegradarea acestora, sunt utilizați pentru biosinteza celorlalte substanțe organice din plante.

Rafinoza se formează prin transferul restului D-galactozil din UDP-D-galactoză la zaharoză:



Biosinteza poliglucidelor. Din monoglucidele fosforilate se formează poliglucidele: amidon, celuloză, substanțe pectice.

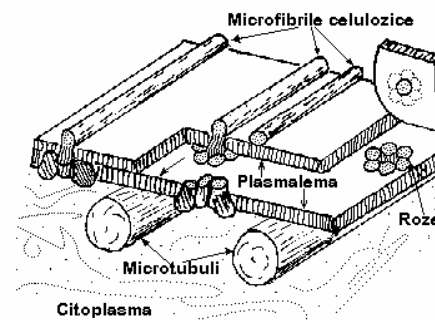
Biosinteza amidonului are la bază glucoza care este fosforilată în citoplasmă în prezența enzimei ADP-pirofosforilază. Rezultă ADP-glucoza care pătrunde în amiloplaste, unde în prezența enzimei amidonsintetază sunt polimerizate prin legături α -1,4-glicozidice. Se formează astfel lanțuri neramificate, alcătuite din molecule de glucoză legate α -1,4-glicozidic, care reprezintă moleculele de *amiloză*.

Legăturile α -1,6-glicozidice se formează sub acțiunea enzimei Q, rezultând lanțuri lungi alcătuite din molecule de glucoză legate α -1,4-glicozidic, care au lanțuri laterale legate α -1,6-glicozidic. Aceste lanțuri ramificate reprezintă moleculele de *amilopectină*.

Prin depunerea moleculelor de amiloză și amilopectină sub forma unei spirale are loc formarea granulei de amidon.

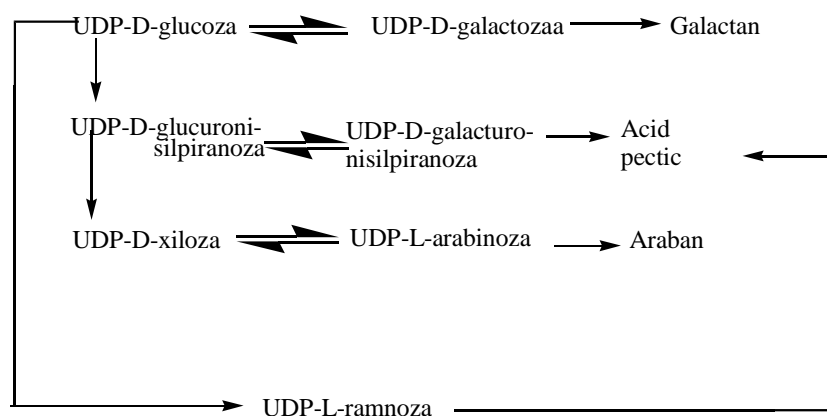
Amidonul se sintetizează și depozitează temporar în frunze, unde, după o prealabilă hidroliză în prezența amilazei se scindează în moleculele componente ce se transformă în zaharoză. Sub această formă se translocă în fructe și alte organe de depozitare a plantelor, la nivelul cărora se depozitează sub formă de amidon – substanță de rezervă.

Biosinteza celulozei se realizează la nivelul pereților celulari cu ajutorul unui sistem enzimatic în formă de rozetă situat în plasmalemă capabil să sintetizeze celuloza din UDP-glucoză. Complexele în formă de rozetă sunt proteine hexamere, cu diametrul de aproximativ 25 nm, care conțin în interior celulozo-sintaze ce formează catene individuale de celuloză. La trecerea UDP-glucozei prin aceste complexe enzimatic, are loc legarea β -1,4-glicozidic a moleculelor de glucoză rezultând, pe fața externă a plasmalemei, lanțuri de glucani (celuloză).



Prin deplasarea complexelor în formă de rozetă în plasmalemă, la nivelul peretelui celular se formează acești glucani care dau naștere microfibrilelor celulozice. Direcția de deplasare a complexelor în formă de rozetă este determinată de poziția microtubulilor situați de o parte și de alta a acestor complexe.

Biosinteza substanțelor pectice are la baza transformarea UDP-D-glucozei în acid glucuronic, care la rândul său se transformă în acid galacturonic, precursor al acizilor pectici. În reacțiile biochimice care au loc, la nivelul complexului Golgi, rezultă acidul pectic neesterificat. Includerea în lanțul acizilor pectici a rhamnozei poate fi explicată prin următoarea succesiune de reacții:



Biosinteza substanțelor pectice se realizează în două etape. În prima etapă care se desfășoară în complexul Golgi, din glucoză se sintetizează acizi pectici și în final acizi galacturonici. Acești precursori ai substanțelor pectice sunt încorporați în veziculele golgiene, cu rol de transportori. În timpul diviziunii celulare aceste substanțe sunt eliberate în zona fragmoplastului, unde în prezența enzimelor specifice formează acizii poligalacturonici ce

intră în compoziția substanțelor pectice ce formează lamela mediană. În timpul creșterii celulelor, veziculele golgiene transportă acizii galacturonici până la nivelul plasmalemei, unde are loc un proces de exopinocitoză și astfel sunt eliberați la nivelul peretelui celular, unde are loc biosinteza substanțelor pectice, în prezența enzimelor specifice.

9.3.2. Biodegradarea glucidelor

Poliglucidele de rezervă din legume și fructe, de exemplu zaharoza, amidonul, se descompun prin degradare hidrolitică și fosforolitică în monoglucide care sunt utilizate în procesul de glicoliză. În această etapă rezultă o parte din energia necesară desfășurării proceselor celulare vitale.

Poliglucidele de constituție (celuloza) din legume și fructe nu prezintă un proces de biodegradare evidentă, conținutul acestora rămânând relativ constant.

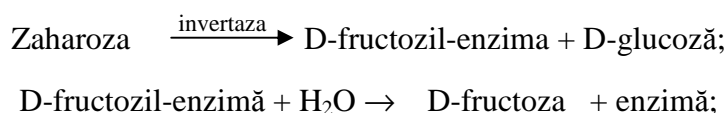
Biodegradarea poliglucidelor.

Biodegradarea amidonului are loc sub acțiunea α - și β -amilazelor. α -Amilazele acționează asupra ambelor componente ale amidonului : amiloză și amilopectină, produsele reacției fiind dextrinele, maltoza și D-glucoza. β -Amilazele catalizează reacția de hidroliză a legăturilor 1,4- α -glicozidice cu ruperea succesivă a unităților de maltoză, începând cu capătul nereducător al moleculelor de amiloză și amilopectină. Procesul de biodegradare a amidonului din legume și fructe are ca efect creșterea conținutului în monoglucide, deși o parte din acestea sunt metabolizate în continuare.

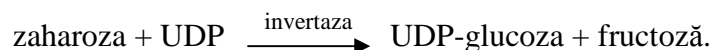
Biodegradarea substanțelor pectice are loc pe cale enzimatică sub acțiunea pectinesterazei, protopectinazei, poligalacturonazei etc., care au fost identificate în numeroase legume și fructe.

Sub acțiunea protopectinazei, protopectina se transformă în pectină solubilă. Acest compus este demetilat sub acțiunea pectin-metilesterazei, rezultând alcool metilic și acid pectic liber. Poligalacturonaza catalizează scindarea acidului pectic în acizi galacturonici.

Biodegradarea oligoglucidelor. *Biodegradarea zaharozei* poate avea loc pe cale enzimatică, prin hidroliză, conform reacțiilor:



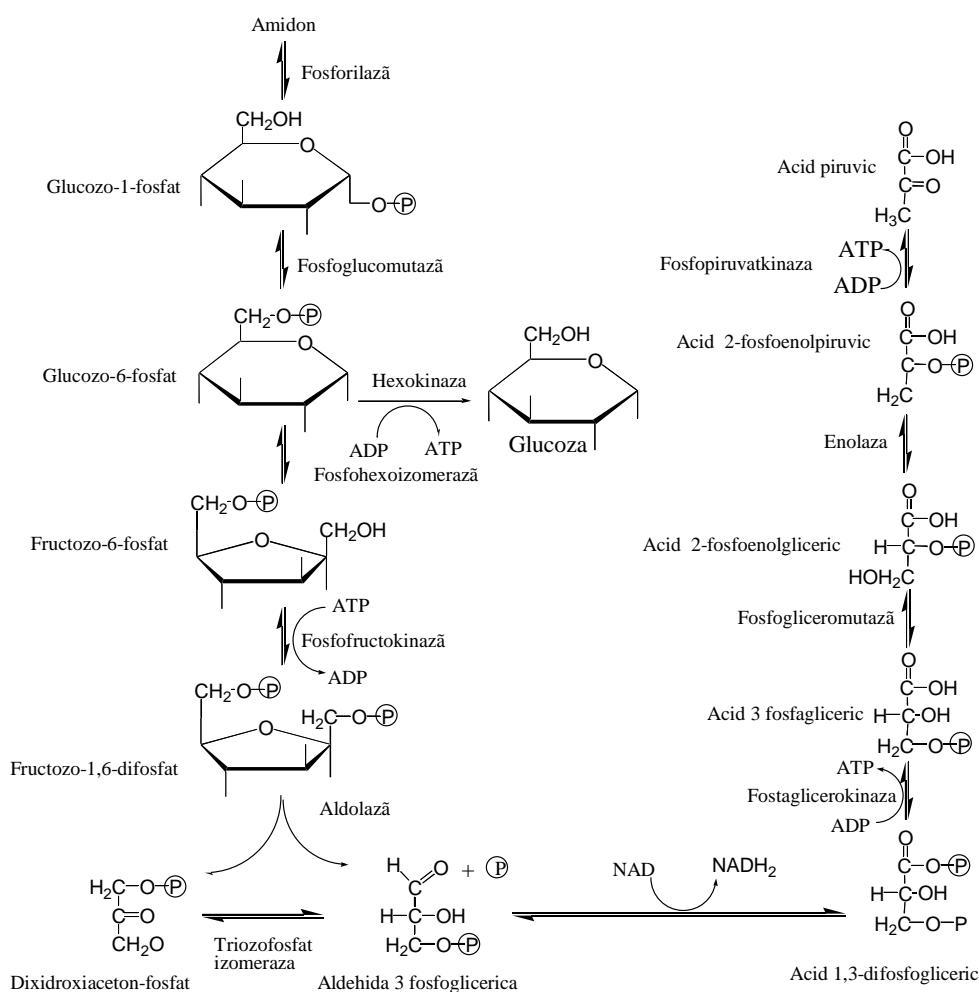
Biodegradarea zaharozei este posibilă și în prezența zaharozo-sintetazei, reacție care este specifică fructelor tinere nematurate, care utilizează UDP-glucoza pentru biosinteza amidonului:



Biodegradarea monoglucidelor. Monoglucidele din legume și fructe pot fi degradate în două cicluri biochimice care se desfășoară în citoplasmă, și anume, ciclul glicolitic și ciclul pentozofosfat.

Ciclul glicolitic, cunoscut și sub numele de *ciclul Embden-Meyerhof-Parnas (EMP)*, reprezintă calea anaerobă de degradare a hexozelor, caracteristică procesului respirator al celulei vii, în care glucoza suferă o serie de transformări care au ca rezultat formarea acidului piruvic.

Prima reacție din ciclul glicolitic constă în formarea glucozo-6-fosfatului, fie din glucoză cu ajutorul hexokinazei, fie din glucozo-1-fosfat, ca urmare a acțiunii catalitice a fosfoglucomutazei. Glucozo-6-fosfatul se transformă în fructozo-6-fosfat, iar prin consumarea unei molecule de ATP, acesta este convertit în fructozo-1,6-difosfat. Prezența celor două grupări fosfat în moleculă, face posibilă slăbirea legăturii C₃ - C₄, iar fructozo-1,6-difosfatul se scindează într-o moleculă de aldehydă-3-fosfogliceră și o moleculă de dihidroxiacetonfosfat.

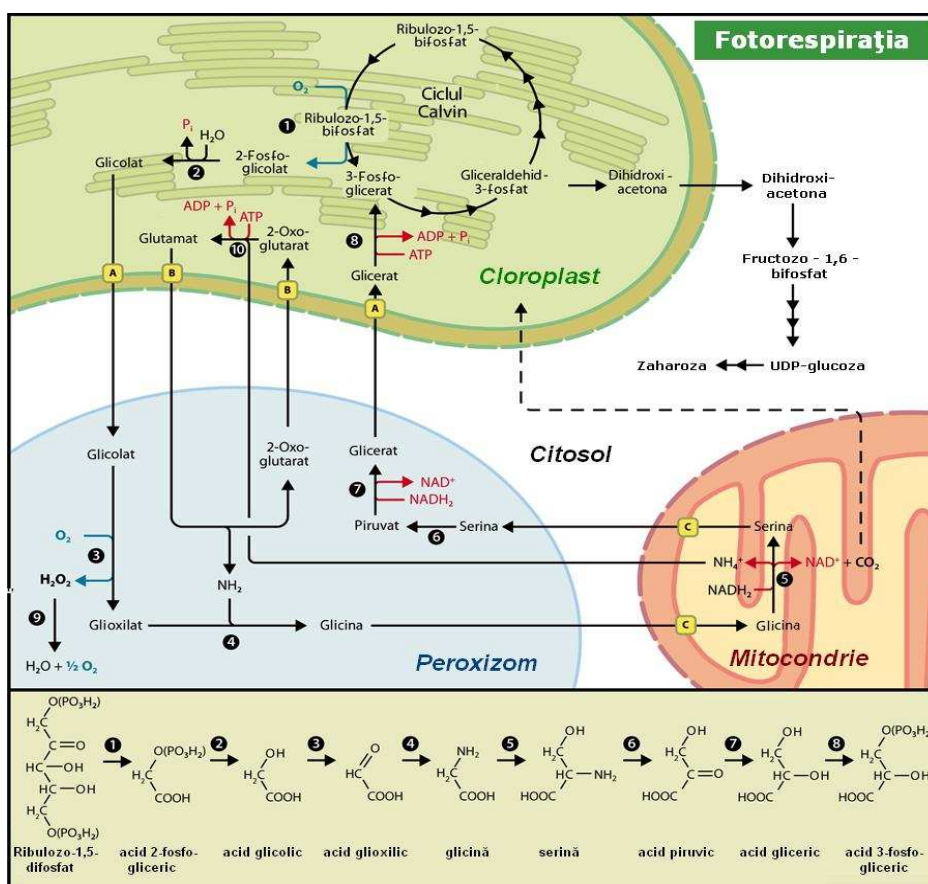


Biodegradarea glucozei în ciclul glicolitic.

Această pentoză, ribulozo-6-fosfatul, în urma reacțiilor de transfer catalizate de transaldolaze și transcetolaze, suferă o serie de transformări care duc la formarea esterilor fosforici cu 3, 4, 6 și 7 atomi de carbon. Este foarte important de reținut faptul că, în cursul reacțiilor biochimice, ia naștere riboza (C5) necesară sintezei acizilor nucleici, eritrozo-4-fosfatul (C4) care participă în biosinteza compușilor aromatici (acidul shikimic) și $\text{NADP}^+ + \text{H}^+$ -ul necesar pentru numeroase reacții de reducere

Contribuția relativă a celor două cicluri de biodegradare a glucozei în procesul de creștere și maturare al produselor horticole este diferită. La tomate verzi, glucoza este metabolizată în proporție de 73% prin ciclul glicolitic și respectiv 27% prin ciclul pentozofosfat, iar la mere și pere maturate la temperatura de 15°C, ciclul pentozofosfat este mai activ în preclimactericul fructelor, pentru ca în climacteric, glucidele să fie mai intens metabolizate prin ciclul glicolitic.

Fotorespirația este un proces caracteristic plantelor verzi autotrofe considerată de unii specialiști considerată de unii specialiști o „relicvă evoluționară”, care se desfășoară concomitent cu fotosinteza. Atât în procesul de fotosinteză, cât și în cel de fotorespirație intervine aceeași enzimă-cheie: ribulozo-1,5-difosfat carboxilaza/oxidaza (RUBISCO), care în procesul de fotosinteză are rol de carboxilază, iar în cel de fotorespirație acționează ca o oxidază, catalizând *descompunerea ribulozo-1,5-difosfatului în acid fosfoglicolic și acid fosfoglicerinic*, în cloroplast.

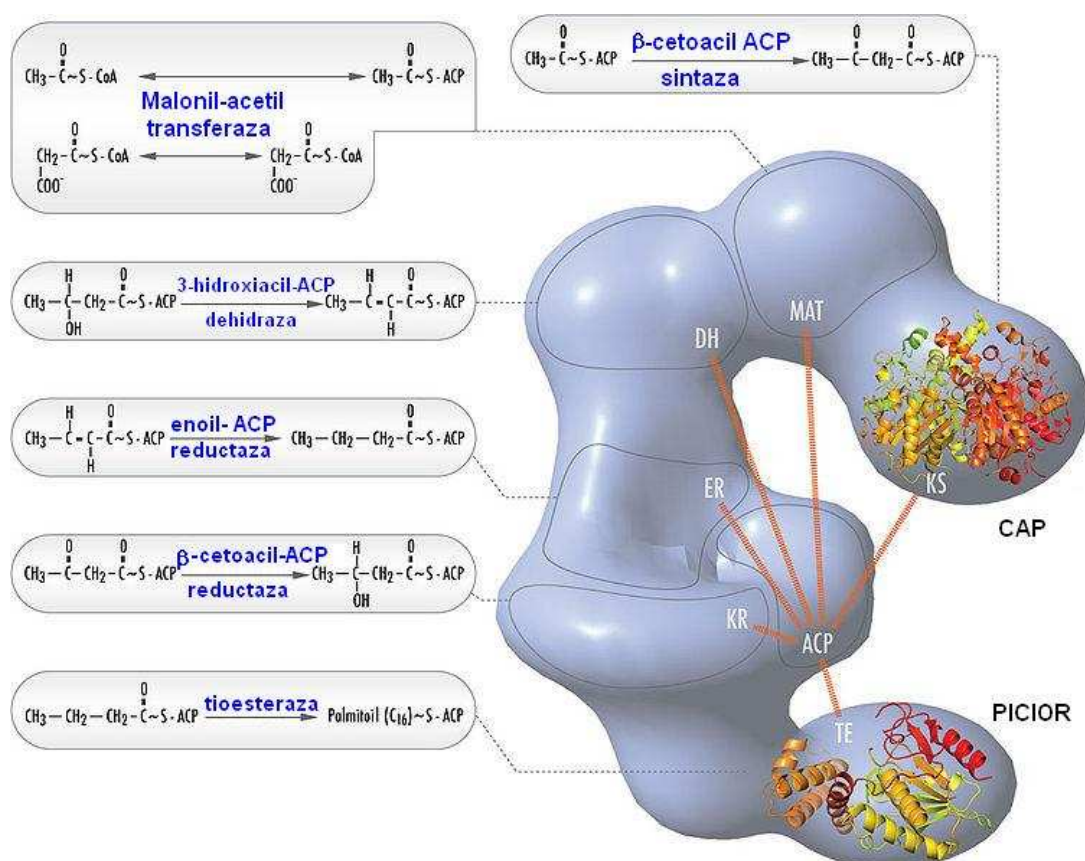


9.4. Metabolismul lipidic

9.4.1. Biosinteza lipidelor

Biosinteza lipidelor are la bază glicerolul și acizii grași. *Glicerolul* se formează din reducerea dihidroxiacetonfosfatului rezultat din procesul de glicoliză sau de fotosinteză, iar acizii grași rezultă din condensarea multiplă a unităților de acetyl CoA, existente în cloroplaste în concentrație de 50 μmoli. Se consideră că acetyl Co A provine din mitocondrii și este transportată sub formă de acetat liber sau sub formă de acetyl-carnitină.

Procesul de biosinteză a acizilor grași se desfășoară în stroma cloroplastelor din frunze și în proplastidele din semințe și rădăcini. În prima etapă a acestui proces acetatul liber este activat sub formă de acetyl CoA, în prezența enzimei acetyl CoA sintetază. Acetyl CoA, în prezența dioxidului de carbon și a enzimei acetyl CoA carboxilază, formează o moleculă activă de malonil-CoA. Aceasta se leagă de o proteină acil transportoare (ACP), cu greutatea moleculară de 9 kDa, rezultând malonil-ACP. În continuare malonil-ACP intră în reacție de condensare cu acetyl CoA, rezultând un compus cu 4 atomi de carbon. Prin condensări succesive se formează acizi grași cu 16 și 18 atomi de carbon, aceste reacții fiind catalizate de un sistem multienzimatic numit *acid gras-sintaza* formată din 6 enzime: β-cetoacil ACP sintetaza, malonil-acetyl transferaza, 3-hidroxiacil-ACP dehidraza, enoil-ACP reductaza, β-cetoacil-ACP reductaza și o tioesterază terminală.



Inițial se sintetizează acizi grași saturați, care ulterior sunt desaturați, astfel încât 75 % din acizii grași din plante sunt nesaturați. Desaturarea lipidelor are loc în membrana plastidelor și a reticulului endoplasmatic neted, în prezența unei desaturaze.

Transportul acizilor grași se face sub forma acidului oleic. Acesta se leagă de proteina acil-transportoare (ACP) formând acid oleic-ACP care este transportat prin membranele cloroplastului, prin citoplasmă, până în reticulul endoplasmatic neted. În acest organit celular are loc formarea acizilor fosfatidici, în urma a două reacții prin care se transferă acizii grași, la glicerol-3-fosfat. Tot în reticulul endoplasmatic se formează diacilglicerolul, fosfatidil colina și fosfatidil etanolamina și are loc interconversia acizilor grași, prin scurtarea sau alungirea lanțului și prin modificarea numărului de duble legături.

Biosinteza acizilor grași, în principal a acizilor palmitic și oleic, este un proces care înmagazinează o cantitate mare de energie. Pentru fiecare unitate de acetat convertită în acizi grași, se consumă 2 moli de $\text{NADPH} + \text{H}^+$ și 1 mol de ATP.

Fosfatidil colina este utilizată pentru formarea membranelor celulare și în procesul de biosinteză a trigliceridelor, care se acumulează între cele două straturi de fosfolipide ale membranei plasmatică din diverticulele reticulului endoplasmatic neted. Această acumulare provoacă separarea bistratului lipidic în două jumătăți, iar una din jumătăți va constitui membrana noii formațiuni, care se dilată și se ștrangulează formând sferozomul (oleozomul) organitul de depozitare a lipidelor de rezervă.

Gradul de saturare a lipidelor biosintetizate este dependent de temperatură. La temperaturi coborâte se biosintetizează mai mulți acizi grași nesaturați, iar la temperaturi ridicate mai mult acizi grași saturați. Acest proces de sinteză a acizilor grași nesaturați, la temperaturi coborâte, contribuie la creșterea rezistenței plantelor la ger datorită posibilității acestora de a-și modifica faza de la sol la gel, care se desfășoară la temperaturi mai coborâte.

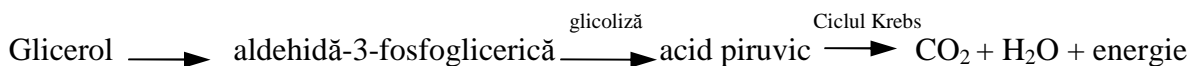
În cazul semințelor oleaginoase, lipidele de rezervă sunt utilizate în procesul de gluconeogeneză în care se biosinteza glucidele necesare pentru procesul de creștere.

9.4.2. Biodegradarea lipidelor

Lipidele de rezervă, depozitate în sferozomi, sunt descompuse în prezența lipazelor în glicerol și acizi grași. Aceste substanțe străbat membrana organitului ajungând în citoplasmă unde are loc etapa a doua de biodegradare:

Glicerolul rezultat din descompunerea lipidelor poate fi fosforilat în citoplasmă, de unde migrează în cloroplaste, unde intră în ciclul fotosintetic.

În lipsa clorofilei și în condiții de întuneric, glicerolul poate fi descompus pe calea:

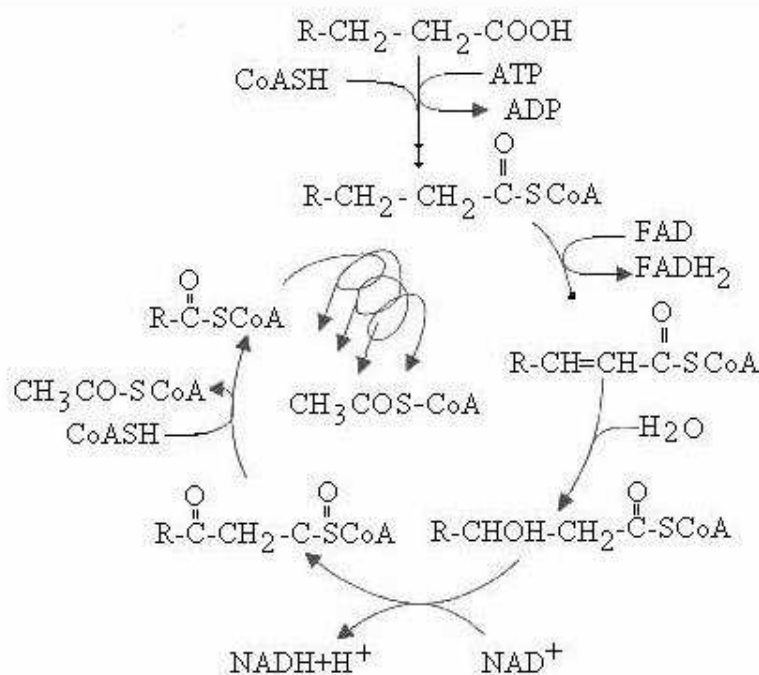


Metabolizarea glicerolului în ciclul glicolitic până la acid piruvic determină formarea a 6 moli de ATP.

Modul de transport al acizilor grași din sferozomi în glioxizomi nu este bine precizat. S-a constatat că de multe ori sferozomii și glioxizomii se află în contact direct, ceea ce favorizează transportul acestora dintr-un organit, în altul.

Biodegradarea acizilor grași are loc în glioxizomi și numai într-o mică măsură în peroxizomi și în mitocondrii. Acest proces se realizează prin **β -oxidare**, care se desfășoară sub forma unei spirale (numită *spirală lui Linen*), fiecare spiră corespunzând cu formarea unui acid gras cu 2 atomi de carbon mai puțin și cu eliberarea unei molecule de acetil CoA ($\text{CH}_3\text{-CO-S-CoA}$).

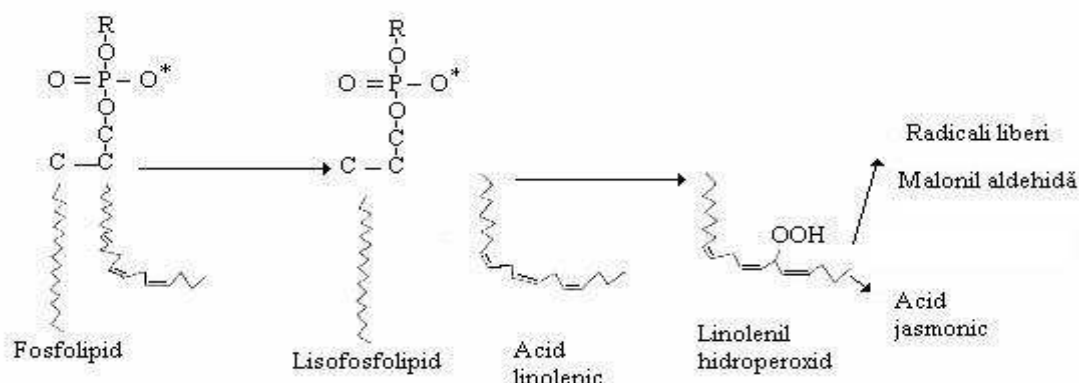
Această secvență generează 5 moli de ATP, iar dintr-un acid gras cu 18 atomi de carbon, rezultă 9 moli de acetil CoA, care corespund cu 45 moli de ATP, respectiv 1.350 kJ energie biochimică.



Metabolizarea acetilcoenzimei A poate fi orientată și în direcția resintezei acizilor grași și a lipidelor, pentru sinteza glucidelor prin gluconeogeneză, ca substrat în ciclul mevalonat etc.

În semințele plantelor oleaginoase, procesul de β -oxidare se poate desfășura și în peroxizomi. Circa 10 % din acizii grași din celule sunt biodegradați în mitocondrii. Transportul acizilor grași prin membrana mitocondrială se face după activarea acestora de către CoA-SH și legarea de o moleculă de carnitină, cu formarea de acil-carnitină. În matricea mitocondrială, carnitina este eliberată, iar reziduul acil este transferat pe molecula de CoA-SH , rezultând acil-CoA care este biodegradat prin β -oxidare.

Biodegradarea fosfolipidelor din membranele plasmatiche are loc în prezența fosfolipazelor. Acizii grași rezultați, sunt biodegradați în prezență lipoxigenazei, cu formare de hidroxiperoxizi ai acizilor grași.



Aceștia sunt descompuși în continuare, rezultând malonil-aldehidă, hidrocarburi volatile (etilenă, etan, pentan), acid jasmonic și radicali liberi (superoxid, hidroxil). Acest proces se desfășoară în citoplasmă.

Ciclul acidului glioxilic se desfășoară în glioxizomi și prin acest ciclu se metabolizează o parte din acetil CoA rezultată din β -oxidarea acizilor grași, fiind principala cale prin care lipidele de rezervă din semințele plantelor oleaginoase pot sintetiza glucidele necesare procesului de creștere.

9.5. Metabolismul proteinelor

9.5.1. Biosinteza și interconversia aminoacizilor

Biosinteza aminoacizilor are la bază cetoacizii rezultați din procesul de biodegradare a glucidelor prin ciclul glicolitic și ciclul Krebs. Prin aminare reductivă, în prezența glutamat sintetazei identificată în citoplasma celulelor din rădăcină și frunze și a glutamat dehidrogenazei localizată în cloroplastele frunzelor și mitocondriile celulelor rădăcinii, se formează aminoacizi.

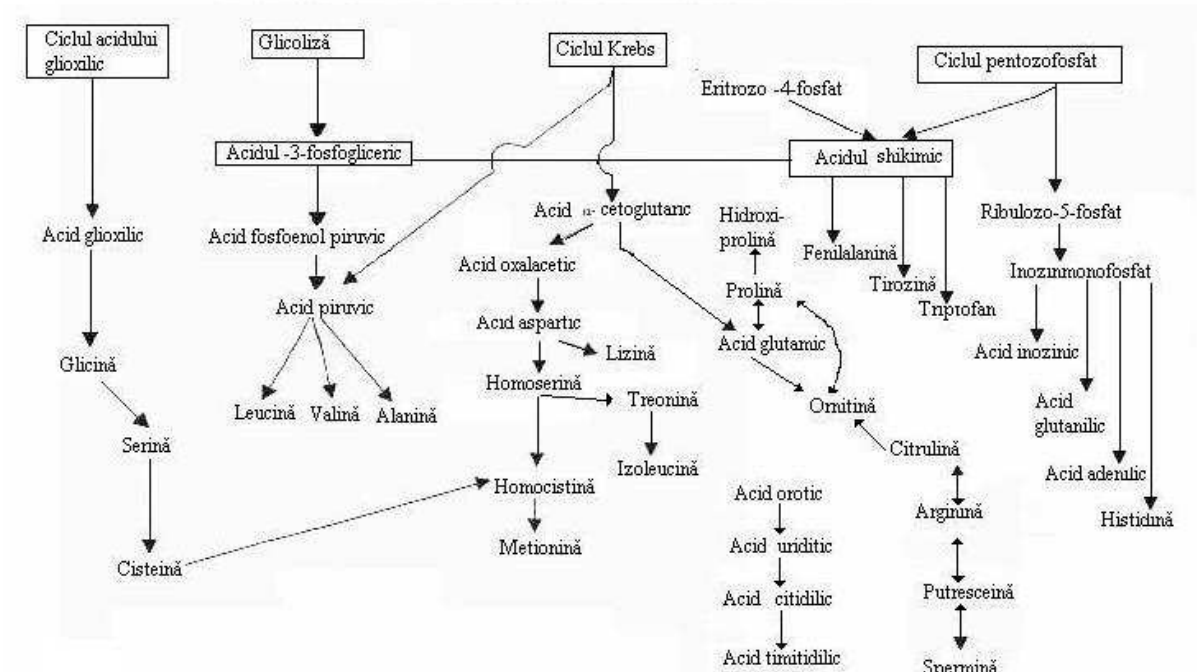
Biosinteza aminoacizilor și interconversia acestora este prezentată mai jos remarcându-se compușii inițiali utilizați, aminoacizii rezultați și localizarea biosintezei.

Astfel:

- Din piruvat se biosintetizează: valina, leucina și izoleucina, în cloroplaste.
- Din glutamat se biosintetizează: arginina, prolina și ornitina, în cloroplaste.
- Din fosfoglicerat se biosintetizează: glicina, serina și cisteina, în peroxizomi, mitocondrii și cloroplaste.

- Din fosfoenolpiruvat se biosintetizează: triptofanul, fenilalanina și tirozina, în cloroplaste.

Schema biosintezei aminoacizilor, bazelor purinice și pirimidinice



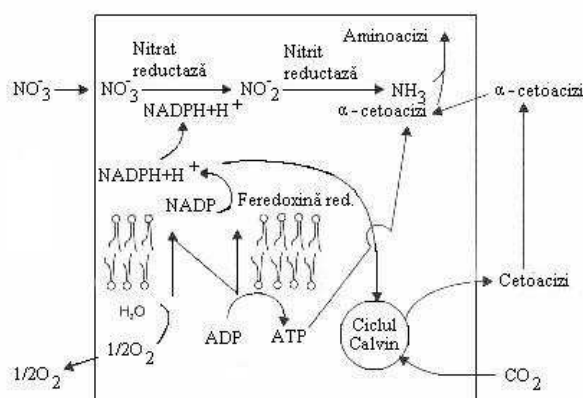
- Din oxalacetat se biosintetizează acidul aspartic, lizina, homoserina, metionina și treonina, proces ce se desfășoară în plastide, necesitând un consum mare de energie (Brian, 1990).

- Din ribulozo-5-fosfat se formează histidina.

În procesul de biosinteză a aminoacizilor din cloroplaste, se utilizează atât amoniul rezultat din reducerea nitraților, cât și cel produs în procesul de fotorespirație, iar coordonarea procesului se realizează pe cale genetică.

Astfel, în plantele Arabidopsis au fost identificate genele ASP-3 care codifică sinteza aspartat aminotransferazei, genele GDH pentru glutamat-dehidrogenază, GLT pentru glutamat-sintază și GLN-1 pentru glutamin-sintază.

Lumina reglează metabolismul azotului prin modificarea expresiei genelor care codifică sinteza enzimelor. Astfel, la lumină are loc represiia genei ASN-1 care codifică sinteza asparagin sintetazei. Se consideră că această acțiune a luminii se realizează prin intermediul fitocromilor, dar mecanismul nu este bine precizat.



Aminoacizii dintr-o serie, se pot transforma unii în alții, prin procesul de *interconversie* care are loc în citoplasmă.

9.5.2. Biosinteza proteinelor

Aminoacizii sunt utilizați pentru biosinteza proteinelor în procesul de translație a informației genetice. *Genele* sunt purtătoarele fiecărei informații genetice a fiecărui caracter ereditar. Fiecare genă reprezintă un fragment de ADN în care informația genetică este codificată printr-o secvență caracteristică de nucleotide. O mutație la nivelul unei gene se traduce printr-o proteină modificată, a cărei activitate biologică este alterată sau dispare. Uneori mutația poate avea efect favorabil, conferind organismului un caracter benefic. Evoluția speciilor are la bază tocmai selecția naturală a mutațiilor favorabile.

Biosinteza proteinelor are la bază transferul de informație de la ADN la proteină prin intermediul ARN și a codului genetic constituit din codoni. Un codon reprezintă o succesiune de 3 nucleotide care codifică un aminoacid. În biosinteza unei proteine aminoacizii se succed exact în ordinea în care se succed codonii în ARNm. Există 64 de codoni, din care doar 61 codifică cei 20 de aminoacizi, iar 3 sunt codoni non-sens, care indică sfârșitul mesajului, al informației genetice și prin urmare a biosintezei proteinei.

Tabelă-Standard-Codon care arată cele 64 posibilități de codificare a aminoacizilor.					
		2. Bază			
		U	C	A	G
1. Bază	U	UUU Fenilalanina	UCU Serina	UAU Tirosină	UGU Cisteină
		UUC Fenilalanina	UCC Serina	UAC Tirosină	UGC Cisteină
		UUA Leucina	UCA Serina	UAA Stop	UGA Stop/Selenocisteină
		UUG Leucina	UCG Serina	UAG Stop	UGG Triptofan
	C	CUU Leucină	CCU Prolină	CAU Histidină	CGU Arginină
		CUC Leucină	CCC Prolină	CAC Histidină	CGC Arginină
		CUA Leucină	CCA Prolină	CAA Glutamină	CGA Arginină
		CUG Leucină	CCG Prolină	CAG Glutamină	CGG Arginină
	A	AUU Isoleucină	ACU Treonină	AAU Asparagină	AGU Serină
		AUC Isoleucină	ACC Treonină	AAC Asparagină	AGC Serină
		AUA Isoleucină	ACA Treonină	AAA Lisină	AGA Arginină
		AUG Metionină/Start	ACG Treonină	AAG Lisină	AGG Arginină
	G	GUU Valină	GCU Alanină	GAU Acid aspartic	GGU Glicină
		GUC Valină	GCC Alanină	GAC Acid aspartic	GGC Glicină
		GUA Valină	GCA Alanină	GAA Acid glutamic	GGA Glicină
		GUG Valină	GCG Alanină	GAG Acid glutamic	GGG Glicină

Culoarea stabilită aminoacizilor:

hidrofob (nepolar)
hidrofil neutru (polar)
hidrofil se poate încărca pozitiv = bazic
hidrofil se poate încărca negativ = acid

Codul genetic este universal, de la virusuri și bacterii până la plante și animale superioare, inclusiv om. *Mecanismul codificării* se realizează prin *transcripție* și *translație*.



În plante se află trei situsuri de transcripție a informației genetice: în nucleu, mitocondrii și cloroplaste și patru situsuri de translație: în citoplasmă, cloroplaste, mitocondrii și reticulul endoplasmatic rugos.

Prin *transcripție* are loc biosinteza ARNm pe baza informației din ADN prin transcrierea exactă a succesiunii de codoni ai genei în macromolecula acestuia. Biosinteza proteinelor, respectiv asamblarea aminoacizilor în lanțul de polipeptide se realizează în ordinea dictată de ARNm, în procesul de *translație*.

Sinteza proteinelor implică următoarele componente moleculare:

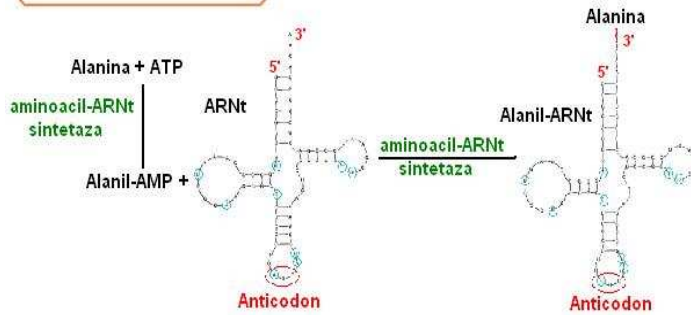


Etapele biosintezei proteinelor:

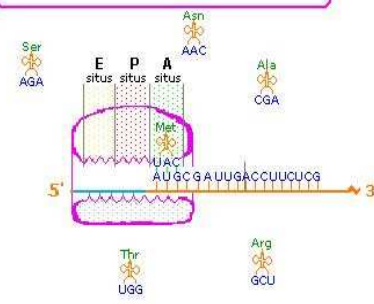
- 1) *Activarea aminoacizilor* se realizează în prezența enzimei aminoacil-ARNt-sintetaza, caracteristică fiecărui aminoacid, care catalizează legarea aminoacidului de AMP, apoi transferul acestuia pe molecula de ARNt specific, care conține anticodonul ce va recunoaște secvența de nucleotide din ARNm. Sub această formă, fiecare aminoacid este transportat la polizomi, locul de biosinteză a proteinelor.
- 2) *Inițierea biosintezei lanțului polipeptidic* se realizează cu participarea unor factori de inițiere care assemblează ribozomii pe ARNm, formând polizomii, concomitent cu recunoașterea codonului de inițiere AUG a biosintezei de către metionin-ARNt, la capătul 5' al ARNm.
- 3) *Elongația lanțului peptidic* conduce la biosinteza polipeptidei prin formarea treptată a legăturilor peptidice între aminoacizi.

După fixarea primului aminoacil-ARNt pe ribozomi la situsul P (peptidil) are loc selectarea următorului aminoacil-ARNt și fixarea acestuia la situsul A (aminoacil) pe baza recunoașterii specifice codon (al ARNm) – anticodon (al ARNt), cu participarea GTP și a unor factori de elongație.

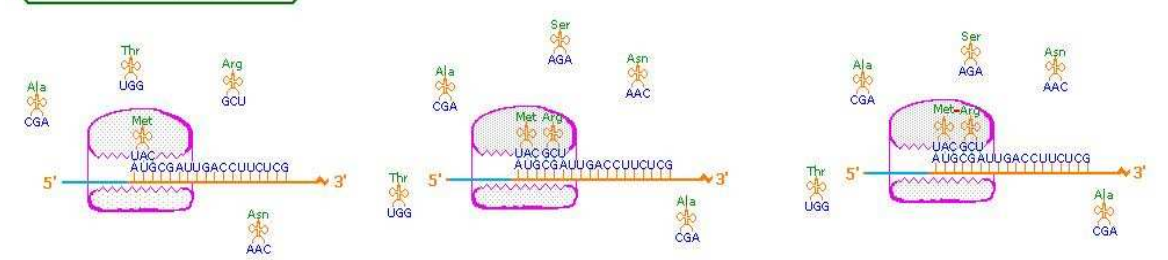
1. Activarea aminoacizilor



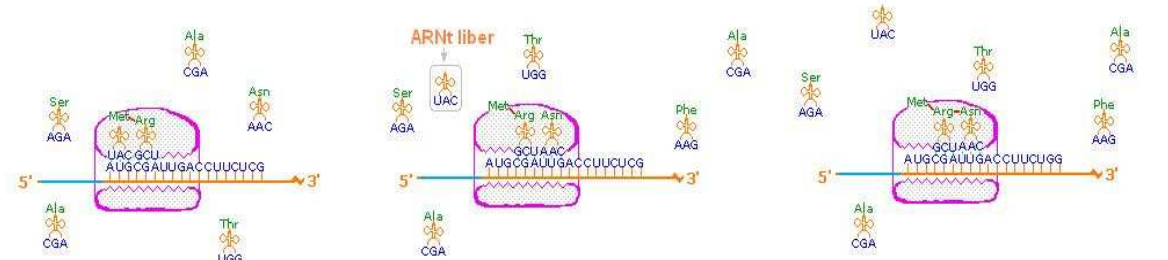
2. Inițierea biosintezei polipeptidei



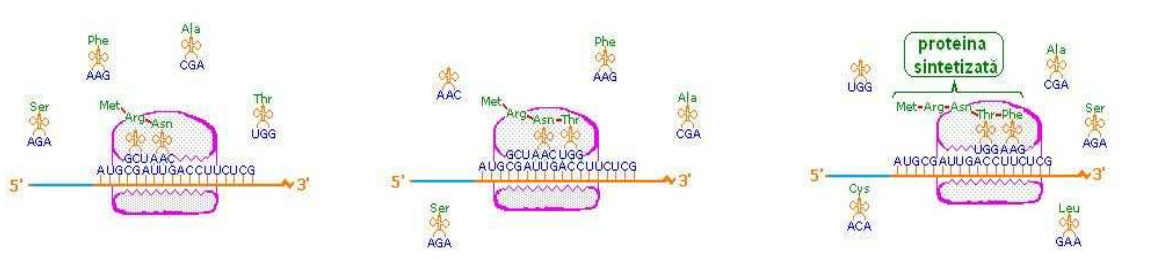
3. Elongația lanțului peptidic



a) migrarea Met-ARNt la situsul P b) fixarea Arg-ARNt (aa₂) la situsul A c) realizarea legăturii peptidice între Met și Arg

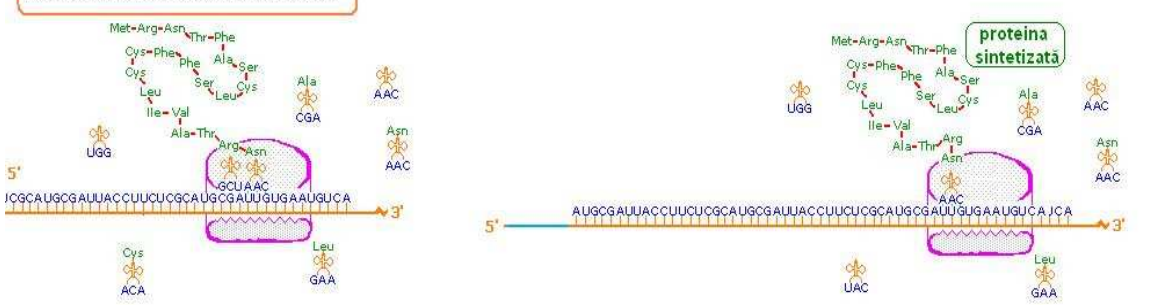


d) migrarea Met-Arg-ARNt și eliberarea situsului A e) fixarea Asn-ARNt la situsul A și eliberarea ARNt de Met f) realizarea legăturii peptidice între Arg și Asn



g) migrarea Met-Arg-Asn-ARNt și eliberarea situsului A h) fixarea Thr-ARNt la situsul A și realizarea legăturii peptidice între Asn și Thr i) fixarea Phe-ARN- la situsul A și realizarea legăturii peptidice între Thr și Phe

4. Înțetarea biosintezei polipeptidei



a) apariția codonului non-sens UGA la situsul A al ribozomului b) ruperea legăturii dintre ARNt și Asn - ultimul aminoacid

Formarea legăturilor peptidice, catalizată de o peptidil-transferază are loc între gruparea $-NH_2$ a aminoacidului nou adus și gruparea $-COOH$ a celui legat deja de lanțul peptidic inițiat. Pe măsură ce se formează, polipeptida rămâne legată de ribozom prin ARNt specific ultimului aminoacid atașat, în situsul P.

În continuare are loc translocarea peptidil-ARNt pe situsul P, iar ribozomul se deplasează față de ARNm spre capătul 3' pentru a permite codonului următor să fixeze în situsul A un aminoacil-ARNt cu anticodonul complementar. După realizarea legăturii peptidice și atașarea aminoacidului la peptida existentă procesul se reia până la transducția întregului mesaj înscris în molecula de ARNm. Moleculele de ARNt eliberate după legarea aminoacizilor în lanțul peptidic trec în citoplasmă, matricea mitocondrială sau stromă și participă la activarea și transportul altor molecule de aminoacizi la locul de sinteză a proteinei respective.

- 4) *Încetarea biosintezei proteice* se realizează în momentul apariției codonilor non-sens (UAA, UAG sau UGA) din molecula de ARNm pe ribozomul funcțional.

Acești codoni pun punct mesajului, biosinteza lanțului peptidic este sistată și în, același timp, se rupe legătura dintre peptidă și ARNt care a transportat ultimul aminoacid. Proteina astfel sintetizată este pusă în libertate în configurația tridimensională caracteristică, dată de resturile de cisteină sau de aminoacizii hidrofobi.

După eliberarea proteinei native are loc și eliberarea ribozomilor de pe ARNm, precum și a ARNt, aceștia putând relua procesul de biosinteză al altei proteine.

În cloroplaste se biosintetizează proteine specifice și îndeosebi subunități ale enzimei ribulozo-1,5-difosfat carboxilaza, în mitocondrii se biosintetizează proteinele mitocondriale, în citoplasmă proteinele citoplasmatică și unele enzime, iar în reticulul endoplasmatic rugos proteinele de rezervă, cele care intră în constituția pereților celulari și unele enzime specifice. În acest organit se sintetizează și protein enzimele din glioxizomi, peroxizomi, veziculele proteice și sferozomi.

Proteinele din cloroplaste și din mitocondrii rezultă din polipeptidele sintetizate în aceste organite și în citoplasmă. Subunitățile polipeptidice mici biosintetizate în citoplasmă sunt transportate prin membranele cloroplastelor sau a mitocondriilor, iar și apoi sunt asamblate în aceste organite, în prezența unor enzime specifice.

În plante se sintetizează mii de proteine; unele se acumulează și se depozitează la locul de sinteză, în timp ce altele sunt transportate spre alte situsuri. Proteinele care sunt transportate au legate "domenii-țintă" care au rolul unor adrese legate de moleculă. Aceste domenii-țintă sunt alcătuite din polipeptide scurte sau aminoacizi care se găsesc situați la unul din capetele proteinei, sau la ambele capete.

Transportul proteinei prin membranele fosfolipidice se face prin pori sau prin canale. Proteinele care sunt transportate prin pori se leagă de o moleculă *chaperon*, care are greutatea moleculară de 70 kDa.

Proteinele sintetizate în reticulul endoplasmatic se acumulează ca proteine de rezervă în vezicule proteice sau intră în ciclul secretor în care este implicat și complexul Golgi, plasmalema și tonoplastul. Aceste proteine au domeniul de țintă alcătuit din glicani care sunt legați de capătul amino al lanțului. Prezența acestuia permite polipeptidelor să se ansambleze în oligomeri.

Proteinele sintetizate în citoplasmă intră în alcătuirea citoplasmei sau sunt transportate în plastide, mitocondrii, nucleu și peroxizomi.

Peptidele transportate în plastide au la capătul amino al lanțului peptidic molecule-semnal alcătuite din 40–50 aminoacizi care au rolul de a recunoaște transportorii membranari și locul de transport - porii care se formează în locurile în care membrana externă și cea internă ajung în contact. Este un transport transmembranal activ.

Transportul peptidelor în mitocondrii se face activ prin două proteine transportoare, deoarece membrana externă și cea internă nu ajung în contact.

Polipeptidele destinate nucleului sunt transportate prin porii nucleari. Aceste proteine au un domeniu de țintă nucleară (NLSs).

9.5.3. Biodegradarea proteinelor

Proteinele de rezervă, depozitate în veziculele proteice, sunt descompuse în prezența proteazelor în aminoacizii corespunzători. Proteazele sunt biosintetizate în reticulul endoplasmatic rugos și sunt transportate de veziculele derivate din acest organit până la proteinozomi, transportul prin membranele veziculelor proteice realizându-se prin pinocitoză.

Aminoacizii rezultați din biodegradarea proteinelor, străbat membrana veziculei proteice și ajung în citoplasmă unde sunt dezaminați. Rezultă amoniac, care poate fi utilizat pentru biosinteza unor noi aminoacizi, și cetoacizi care pot pătrunde în mitocondrii unde sunt biodegradați prin ciclul Krebs.

Utilizarea proteinelor ca substrat energetic are o importanță redusă în cazul plantelor. În general, aminoacizii rezultați din biodegradarea substanțelor proteice sunt folosiți pentru sinteza unor proteine noi, active sau de structură, care sunt necesare plantelor în etapa respectivă. Acest proces de reînnoire a proteinelor se desfășoară pe toată durata de viață a plantelor și constituie una din căile de adaptare a metabolismului la condițiile mediului ambiant.

9.6. Ciclul Krebs

Biodegradarea glucidelor, lipidelor și a proteinelor au o etapă comună, etapa finală care se desfășoară în mitocondrii, și utilizează acidul piruvic și acetylCoA rezultate din etapele anterioare. Această etapă finală este cunoscută sub denumirea de *respirație aerobă* și se realizează în două etape: ciclul Krebs și fosforilarea oxidativă din care rezultă energie, dioxid de carbon și apă.

Acest proces se desfășoară în două etape:

- prima etapă - în matricea mitocondrială, unde substratul (acidul piruvic sau acetyl CoA) este decarboxilat și dehidrogenat, rezultând CO_2 și substanțe puternic reducătoare $\text{NADH}+\text{H}^+$, FADH_2 sau macroergice GTP. Reacțiile biochimice care au loc în această etapă sunt cunoscute sub denumirea de *ciclul Krebs*, *ciclul acizilor tricarboxilici* sau *ciclul acidului citric*.
- cea de a doua etapă - în membrana internă mitocondrială (catena respiratorie), unde substanțele puternic reducătoare rezultate din etapa anterioară se oxidează, eliberând H^+ și e^- care sunt transportați printr-un lanț de complexe transportoare de electroni, îi cedează O_2 și formează apa de respirație. Protonii transportați din spațiul intermembranal în matricea mitocondrială conform gradientului de concentrație prin ATP-sintază generează ATP-ul.

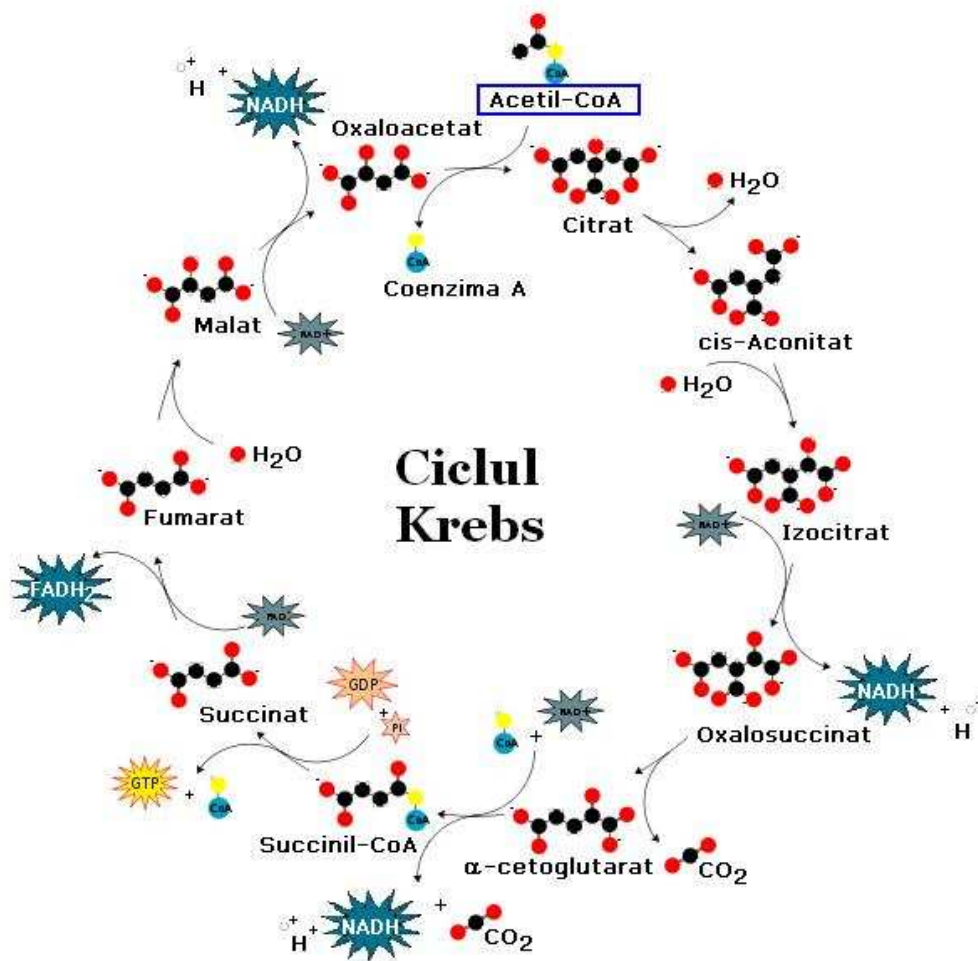
Prima etapă a ciclului Krebs este reprezentată de decarboxilarea oxidativă a acidului piruvic, în prezența coenzimei A, reacție din care rezultă acetyl CoA și CO_2 . Protonii proveniți din dehidrogenare sunt acceptați de NAD^+ , rezultând $\text{NADH}+\text{H}^+$. Acetyl CoA rezultată este fixată pe un acceptor: oxalacetatul, care o introduce în ciclul Krebs, prin formarea unei molecule de citrat, iar coenzima A este regenerată.

Citratul este izomerizat în prezența enzimei aconitază formând o moleculă de izocitrat care este decarboxilat la α -cetoglutarat și dioxid de carbon, iar hidrogenul este transferat la NAD^+ , care se reduce la $\text{NADH}+\text{H}^+$.

α -Cetoglutaratul este decarboxilat în prezența coenzimei A și a enzimei cetoglutarat dehidrogenază, rezultând succinil CoA, dioxid de carbon și $\text{NADH}+\text{H}^+$, iar în etapa următoare succinil CoA este convertită la succinat și GTP în prezența enzimei succinil CoA sintetază.

Succinatul este dehidrogenat în prezența enzimei succinatdehidrogenaza cu formare de FADH_2 și fumarat, care este convertit în malat de către enzima fumarază. În ultima etapă are loc dehidrogenarea malatului la oxalacetat în prezența enzimei malatdehidrogenază, iar hidrogenul rezultat din această reacție este utilizat la reducerea NAD-ului la $\text{NADH}+\text{H}^+$.

Prin urmare, CO_2 se formează din decarboxilarea acizilor piruvic, izocitric și α -cetoglutaric, astfel dintr-o moleculă de hexoză rezultă 2 molecule de acid piruvic, prin metabolizarea cărora se formează 6 molecule de dioxid de carbon.



Din oxidarea și dehidrogenarea acizilor piruvic, izocitric, α -cetoglutaric, succinic și malic rezultă substanțe puternic reducătoare $\text{NADH} + \text{H}^+$ și FADH_2 care eliberează electronii și a protonii la nivelul membranei mitocondriale interne în cea de-a doua etapă a respirației aerobe.

Ciclul acizilor tricarboxilici sau ciclul Krebs reprezintă etapa finală a procesului de biodegradare a substanțelor organice, ce se desfășoară în mitocondrii și din care rezultă într-o primă etapă dioxid de carbon și substanțe puternic reducătoare, care prin oxidare, eliberează H^+ și e^- ce sunt transportați printr-un lanț de complexe transportoare de electroni și cedați O_2 , formând apa de respirație și ATP.

9.7. Biodegradarea anaerobă

Plantele superioare, în condiții nefavorabile de mediu (anoxie), își procură energia necesară pentru desfășurarea proceselor vitale, prin biodegradarea anaerobă a glucidelor de rezervă.

Pentru unele bacterii și ciuperci, aceasta reprezintă principala cale de producere a energiei. Plantele verzi însă, utilizează biodegradarea anaerobă în fazele avansate de maturitate, în cazul în care proporția de oxigen din mediul ambiant scade la 5-10 % când se poate desfășura în paralel și respirația aerobă și biodegradarea anaerobă și în cazul unor concentrații ale oxigenului mai mici de 2%, când se desfășoară aproape exclusiv biodegradarea anaerobă.

Respirația aerobă și biodegradarea anaerobă a glucidelor, au o primă etapă comună, în care glucidele sunt biodegradate prin ciclul glicolitic. În etapele următoare, se găsesc însă numeroase deosebiri care constau în următoarele:

- Din respirația anaerobă nu rezultă apă endogenă, nu se produce dioxid de carbon sau cantitatea de dioxid de carbon este redusă.
- Energia rezultată din procesul de respirație anaerobă este de 24-33 de ori mai mică, comparativ cu cea produsă în respirația aerobă.
- Viteza de biodegradare a substratului respirator este mult mai mare, comparativ cu respirația aerobă, corespunzător cu o cantitate sporită de substrat metabolizat.
- Producții finali ai respirației anaerobe sunt alcoolul etilic acidul lactic etc.

Comparație între respirația aerobă și biodegradarea anaerobă

Specificația	Respirația aerobă	Biodegradarea anaerobă
Substratul utilizat	Glucide, lipide, proteine	Glucide
Etapa de desfășurare I	Hidroliza amidonului (amiloplast)	Hidroliza amidonului (amiloplast)
II	Ciclul glicolitic (citoplasmă)	Ciclul glicolitic (citoplasmă)
III	Ciclul Krebs (mitocondrii)	Calea alcoolică și lactică (citoplasmă)
Compușii rezultați din etapa a II-a	Acid piruvic	Acid piruvic
Compușii rezultați din etapa a III-a	6 CO ₂ și 6 H ₂ O	2 CO ₂ + alcool etilic/acid lactic
Energia rezultată	450 kJ/ mol acid piruvic	30 kJ/ mol acid piruvic
Ritmul de desfășurare	Lent	Rapid
Condiții de desfășurare	Aerobe	Anaerobe

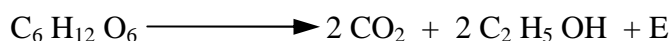
Biodegradarea anaerobă a glucidelor din plantele superioare, care are loc în condiții de hipoxie, este similară cu cea produse de microorganismele saprofite (fermentație). Deosebirile constau în faptul că biodegradarea anaerobă se desfășoară în țesuturile vii ale plantelor, iar reacțiile caracteristice sunt catalizate de enzimele sintetizate de către celulele

acestora, în momentul în care se manifestă hipoxia. Fermentațiile se desfășoară în țesuturile vegetale moarte și sunt catalizate de enzimele provenite din microorganisme.

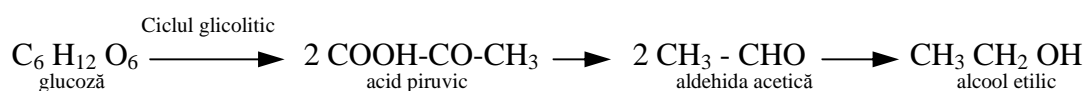
Mecanismul biodegradării anaerobe a glucidelor

Atât pentru respirația aerobă, cât și pentru biodegradarea anaerobă, calea comună de biodegradare a glucidelor o reprezintă ciclul glicolitic, iar acidul piruvic rezultat este metabolizat pe cale alcoolică sau lactică.

Calea alcoolică de biodegradare a glucidelor, conduce la formarea a două molecule de alcool etilic, două molecule de dioxid de carbon și 100,5-138,2 kJ energie, din care circa 60 kJ se conservă sub formă de energie biochimică în două molecule de ATP.



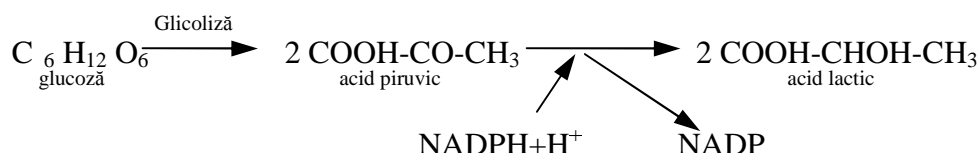
Reacțiile caracteristice pentru biodegradarea pe cale alcoolică constau în decarboxilarea acidului piruvic la aldehydă acetică, reacție catalizată de enzima piruvatdecarboxilază. În continuare aldehyda acetică este redusă la alcool etilic, sub acțiunea catalitică a enzimei alcooldehidrogenază. Reacțiile de biodegradare care au loc în acest proces pot fi schematizate astfel:



Formarea aldehydei acetice și a alcoolului etilic prin biodegradarea anaerobă are loc în mod natural în țesuturile cu un grad mai avansat de maturitate. Acumularea acestor două substanțe până la limita de toxicitate: 0,04 % pentru aldehyda acetică și 0,3 % pentru alcoolul etilic, conduce la moartea celulelor și la brunificarea țesuturilor.

Biodegradarea anaerobă a substanțelor de rezervă se poate produce și în cazul unor accidente: inundarea îndelungată a solului determină desfășurarea unor reacții anaerobe în rădăcini, care conduc la formarea alcoolului etilic, lăsarea cartofilor timpurii pe sol sub acțiunea radiațiilor solare sau depozitarea cartofilor de iarnă în spații neventilate.

Calea lactică de biodegradare a hexozelor conduce la formarea de acid lactic. Schema de desfășurare a acestui proces este următoarea:



Din această reacție nu rezultă dioxid de carbon, deoarece acidul piruvic nu este decarboxilat. Formarea acidului lactic a fost constatată la fructele de tomate, în semințele care germinează în condiții de exces de umiditate, precum și la tuberculii de cartof expuși la condiții de anaerobioză.

Biodegradarea acidului piruvic cu formarea de acid lactic este produsă și de unele bacterii și ciuperci.

Microorganismele anaerobe sau parțial anaerobe pot biodegrada glucidele și cu formare de acid propionic (fermentație propionică), acid butiric (fermentație butirică) sau acid acetic (fermentație acetică). Aceste tipuri de fermentații sunt utilizate în industrie pentru prepararea cașcavalului, topirea inului și a cânepei și respectiv la obținerea oțetului.

Desfășurarea procesului de biodegradare anaerobă a glucidelor de rezervă din organele plantelor menținute în atmosferă cu conținut scăzut de oxigen și ridicat de dioxid de carbon, care generează condiții de anaerobioză parțială sau totală, asigură supraviețuirea acestora o perioadă scurtă de timp, prin utilizarea cantităților reduse de energie biochimică, rezultată din aceste procese.

Autoevaluare

1. Ce este metabolismul?
2. Metabolismul energetic.
3. Enzime – structură, mecanism de reacție, exemple.
4. Biosinteza glucidelor – ciclul Calvin.
5. Biosinteza glucidelor – ciclul acidului glioxilic.
6. Biosinteza oligoglucidelor și poliglucidelor.
7. Biodegradarea glucidelor.
8. Ciclul glicolitic.
9. Ciclul pentozofosfat.
10. Fotorespirația
11. Biosinteza lipidelor.
12. Biodegradarea lipidelor.
13. Biosinteza și interconversia aminoacizilor.
14. Biosinteza proteinelor.
15. Biodegradarea proteinelor.
16. Ciclul Krebs.
17. Particularitățile biodegradării anaerobe.

Bibliografie selectivă

1. Berg, J.M., Tymoczko, J.L., Stryer, L. 2003. Biochimie. 5. Auflage. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg – Berlin , ISBN 3-8274-1303-6
2. Bodea, C. 1964. Tratat de biochimie vegetală. Partea I. Fitochimie. Vol.I. Ed Academiei RPR.
3. Burnea, I., Popescu, I., Neamțu, G., Stancu, E., Lazăr, Șt. 1977. Chimie și biochimie vegetală. EDP București.
4. Burzo, I., Voican, V., Dobrescu, A., Delian, E., Bădulescu, L. 1999. Curs de Fiziologia plantelor. AMC USAMV București.
5. Burzo, I., Dobrescu, A., Bădulescu, L., Mihăescu, D., Bălan, D. - Fiziologia plantelor, Volumul VIII - Substanțele utile din plante (2005) Ed. Elisaveros București
6. Burzo, I., Delian, E., Dobrescu, A., Voican, V., Bădulescu, L. - Fiziologia plantelor de cultură - Volumul I Procesele fiziologice din plantele de cultură, ediție îmbunătățită, (2004), Ed. Ceres București
7. Gherghi, A., Burzo, I., Bibicu, M., Mărgineanu, L., Bădulescu, L. 2001. Biochimia și fiziologia legumelor și fructelor. Ed. II-a revăzută și completată. Ed. Academiei Române.
8. Ionescu, M. 1970. Biochimia agricolă. Ed. Ceres București.
9. Lehninger, A.L. 1987. Biochimie. Vol.1. Ed. Tehnică București.
10. Voet, D., Voet, J.G. 2004. Biochemistry. 3. Auflage. John Wiley & Sons Inc., London, ISBN 0-471-39223-5.
11. <http://www.chem.qmul.ac.uk/iubmb/enzyme/>

CAPITOLUL 10. TRANSFORMAREA SUBSTANȚELOR ÎN PLANTE

Cuvinte cheie: metabolism, anabolism, catabolism, compuși macroergici, enzime, cicluri biochimice.

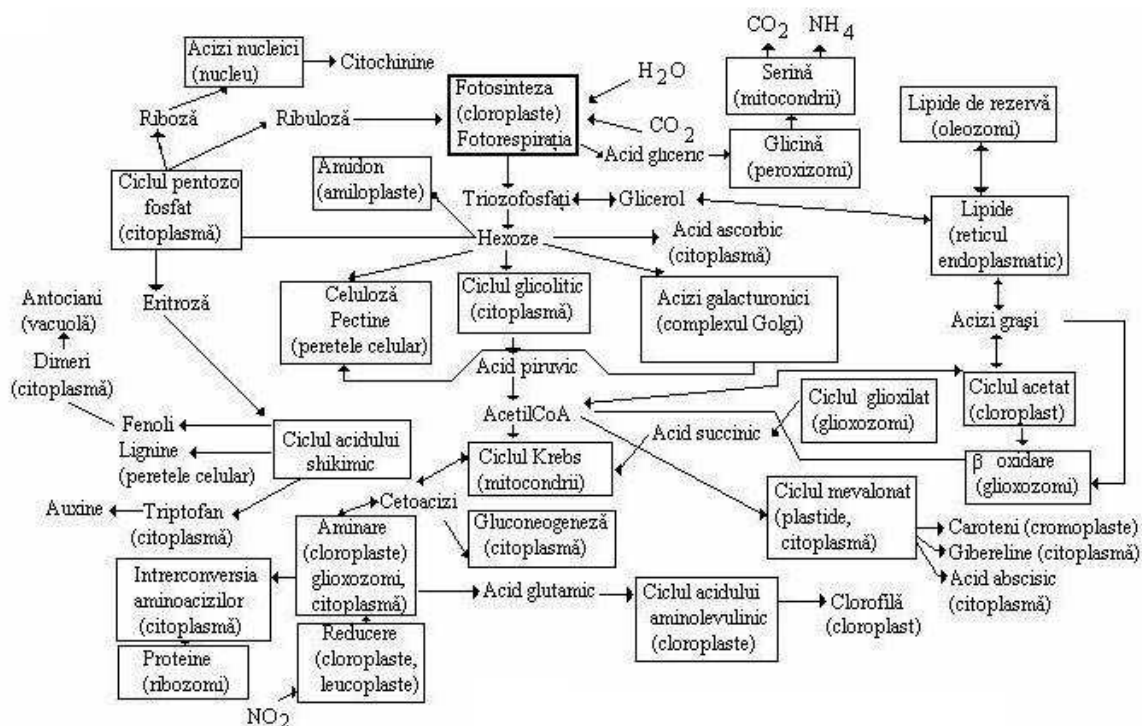
Rezumat

Transformarea substanțelor în plante se realizează în cicluri biochimice localizate la nivel celular în diverse organite. Ca urmare a desfășurării procesului de fotosinteză, la plantele verzi se biosintetizează glucide (trioze și hexoze) care reprezintă precursori pentru biosinteza celorlalte substanțe organice caracteristice plantelor autotrof fotosintetizante. O altă categorie de precursori sunt intermediarii rezultați din procesele de biodegradare a substanțelor organice de rezervă, în oricare din cele trei etape. Substanțele rezultate din aceste transformări au diferite roluri în viața plantelor: ca substanțe plastice, de rezervă, substanțe active sau substanțe secundare.

Multitudinea și complexitatea ciclurilor biochimice prin care substanțele organice din plante sunt metabolizate explică numărul și varietatea deosebit de mare a acestora în regnul vegetal.

Ca urmare a desfășurării procesului de fotosinteză, la plantele verzi se biosintetizează glucide: trioze și hexoze. Din aceste substanțe, la nivelul frunzelor se biosintetizează aminoacizi, hormoni, vitamine etc. care sunt transportate prin floem la toate celulele plantelor. Concomitent se sintetizează și zaharoza care este transportată la toate organele și celulele plantei unde este utilizată ca substrat energetic sau ca produs primar pentru biosinteza altor substanțe organice caracteristice plantelor autotrof fotosintetizante.

Principalele cicluri biochimice din plante

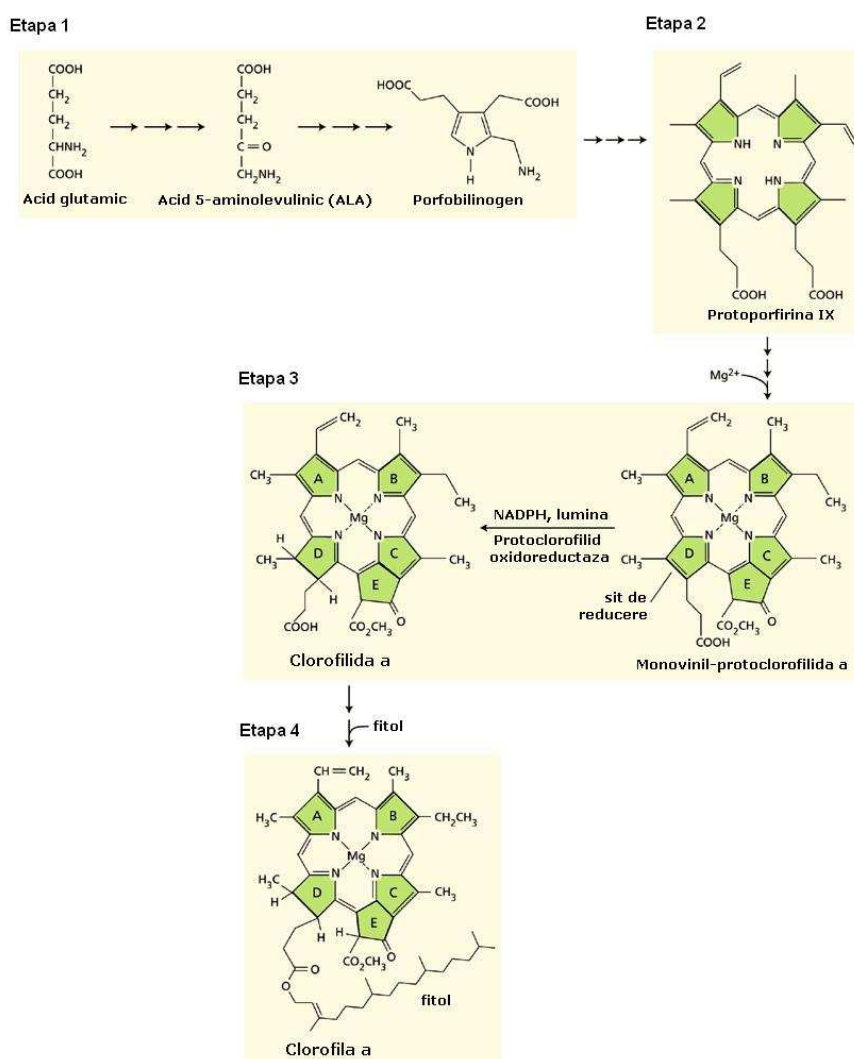


Substanțele rezultate din aceste transformări au diferite roluri în viața plantelor: ca substanțe plastice, de rezervă, substanțe active sau substanțe secundare.

Biosinteza, interconversia și biodegradarea glucidelor, lipidelor și proteinelor au fost descrise pe larg în capitolul anterior, astfel că în acest capitol se vor face referiri cu precădere la ciclurile biochimice de biosinteză și intertransformare a pigmentilor, hormonilor, terpenelor,

În *ciclul acidului γ aminolevulinic*, care se desfășoară în cloroplaste, se biosintetizează pigmentii clorofilieni. Substanțele care sunt utilizate în acest ciclu biosintetic sunt: aminoacidul glicină și succinil CoA, produsă în ciclul Krebs.

Sinteza clorofiei



Din acești doi compuși se formează acidul glutamic \rightarrow 5-aminolevulinat \rightarrow porfobilinogen \rightarrow uroporfobilinogen \rightarrow coproporfirinogen \rightarrow protopofirinogen din care se formează protoporfirina IX. Prin încorporarea unui ion de magneziu, în prezența chelaților, rezultă Mg-protoporfirina IX. Aceasta se transformă în monovinil-protoporfirida a, care în

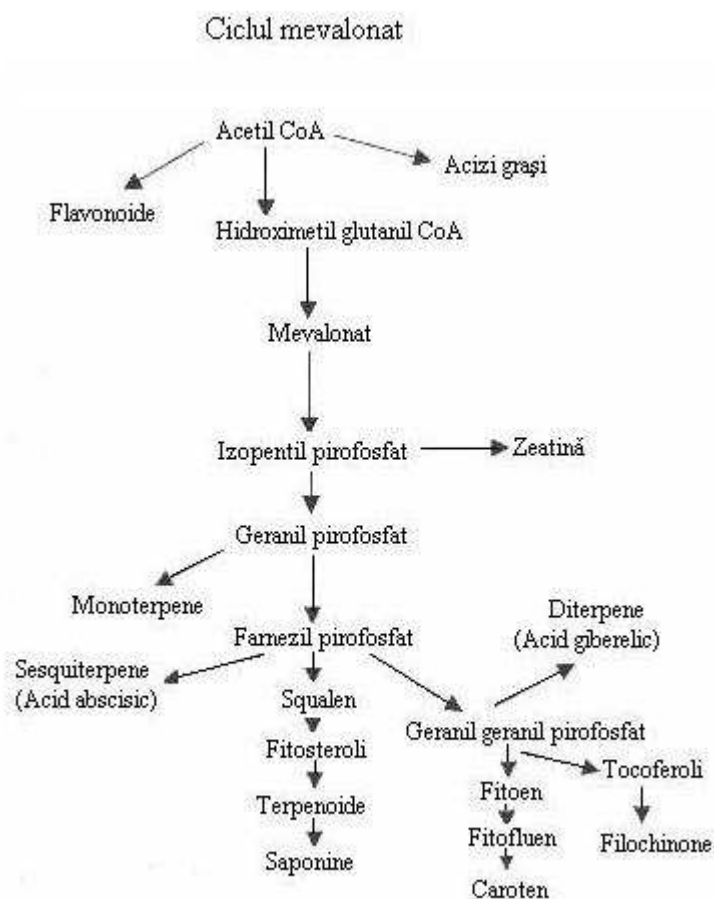
prezența luminii, a NADPH, H^+ și protochlorofilid-oxidoreductaza formează clorofilida a. După esterificare cu fitolul ($C_{20} H_{39} OH$) formează *clorofila a*.

Metabolismul terpenelor, se desfășoară în **ciclul mevalonat** și are ca produs inițial acetil CoA. În acest ciclu se sintetizează monoterpene, sesquiterpene, diterpene, triterpene și tetraterpene, dintre care se pot menționa: linalool, limonen, gibereline, acidul abscisic, ubiquinona, pigmenții carotenoizi etc.

Biosinteza acestor substanțe este coordonată genetic, prin codificarea sintezei enzimelor ce catalizează reacțiile din acest ciclu: fitoen-desaturaza, fitoen-sintaza, hidroximetilglutaril- CoA reductaza, geranilgeranil- pirofosfat sintaza, licopen ciclaza, capsantin-capsorubin sintaza.

În prima etapă a biosintezei terpenelor are loc formarea 3-hidroxi-3-metilglutaril-CoA, din trei molecule de acetil CoA, reacție catalizată de o enzimă ce cofactor cu fier și chinonă.

În cea de a doua etapă, catalizată de hidroximetil-glutaril CoA reductaza, se formează mevalonatul. Prin decarboxilare și fosforilare, din mevalonat rezultă izopentil pirofosfat (C_5), din care se formează geranil pirofosfat (C_{10}), farnesil pirofosfat (C_{15}) și geranilgeranil pirofosfat (C_{20}). Aceste substanțe reprezintă precursori pentru diferitele terpene. Astfel, din geranil pirofosfat se formează monoterpenele: linalool și limonen. Din farnesil-pirofosfat se formează sesquiterpenele și squalenul. Din geranilgeranil-pirofosfat se sintetizează diterpenele, kaurenul care este precursorul giberelinelor și a acidului abscisic și fitoenul, care este precursorul pigmenților carotenoizi.



Localizarea la nivel celular a diferitelor etape a procesului de sinteză a terpenelor este dificilă. Izopentil pirofosfatul poate fi biosintetizat în toate structurile celulare unde se

sintetizează terpene. Situsul specific pentru sinteza monoterpenele îl constituie plastidele. Sinteza farnesil-pirofosfatului și a sesquiterpenele derivate, precum și a triterpenele incluzând fitosterolii, are loc în citoplasmă și la nivelul reticulului endoplasmatic. Diterpenele se biosintetizează în plastide, unde a fost identificată activitatea geranylgeranyl-pirofosfat sintazei. În cloroplaste a fost identificată activitatea ent-kauren sintazei care catalizează sinteza ent-kaurenului, precursorul citochininelor. Tot în cloroplaste se biosintetizează pigmentii carotenoizi și tocoferolii, iar ubiquinona este biosintetizată în mitocondrii și microzomi.

Biosinteza terpenelor are loc în toate celulele plantelor. În cazul speciilor care sintetizează cantități mari de terpene, sinteza acestora are loc în celule specializate așa cum sunt canalele rezinifere din frunzele de pin sau celulele rezinifere izolate din *Thuja*. În cazul plantelor angiosperme, monoterpenele sunt sintetizate în peri glandulari de pe frunzele de *Mentha*, în petalele sau pistilul florilor (ex. linalool), iar latexul în laticifere. Numeroase terpene cu 10 sau 15 atomi de carbon, cu grad mare de volatilitate, sunt cunoscute sub denumirea de uleiuri volatile și conferă aroma caracteristică pentru unele organe ale plantelor: flori, fructe, semințe etc.

Sterolii sunt alcătuiți din 5 unități izoprenice, ca de exemplu: colesterolul, sitosterolul, stigmasterolul și campesterolul și se găsesc în compoziția membranelor plasmatică având rol în reglarea permeabilității acestora. Unii compuși izoprenoizi secretați de rădăcinile plantelor sunt toxici pentru rădăcinile altor plante, fiind considerate substanțe allelopatice.

Ciclul acidului shikimic are ca substrat eritroz-4-fosfatul, produs în ciclul pentozofosfat. Rezultă fenolii, ligninele, antocianii și aminoacizii fenolici așa cum este triptofanul din care se biosintetizează auxina. Se consideră că în condiții normale aproximativ 20 % din carbonul fixat de plante este utilizat în ciclul shikimat.

În acest ciclu, fosfoenolpiruvatul și eritroz-4-fosfatul se condensează într-un compus cu 7 atomi de carbon: 3 deoxi-D-arabino-heptuloson-7-fosfat (DHAP), din care rezultă corismat, pe următoarea cale: DAHP → 3 dihidrochinat → 3 dihidroshikimat → shikimat → corismat.

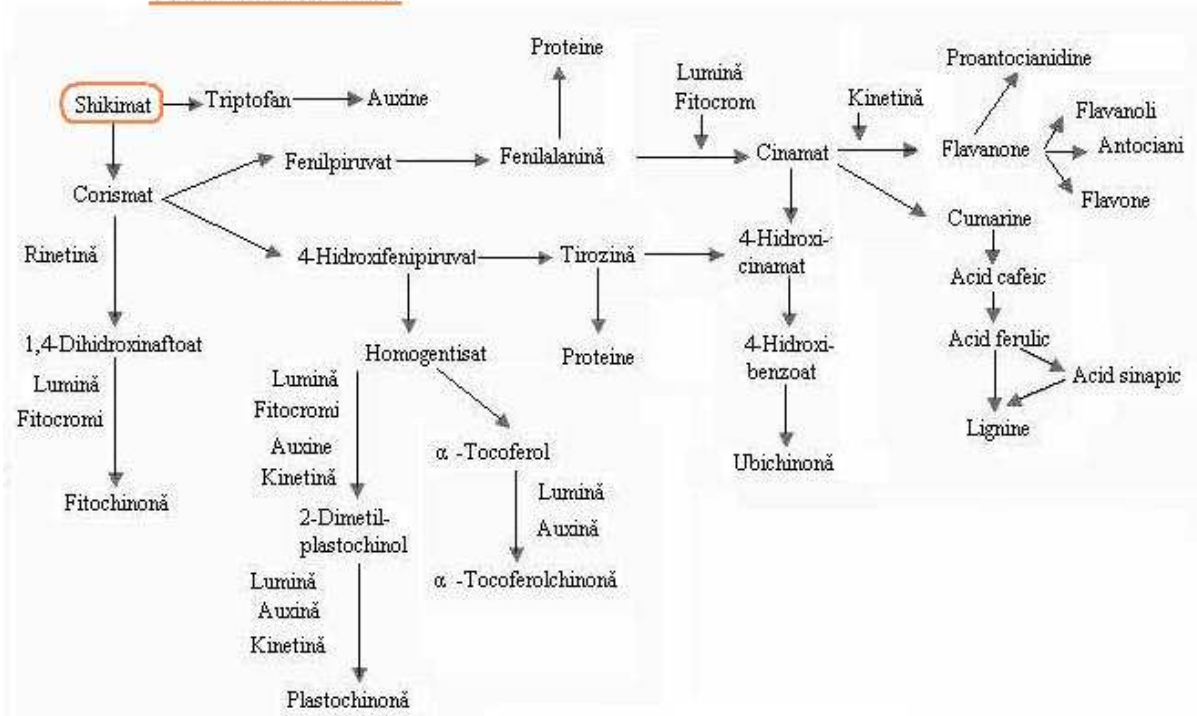
Corismatul reprezintă compusul inițial pentru 3 cicluri:

- din primul rezultă fenilalanina, ligninele și flavonoidele,
- din cel de al doilea triptofanul, auxinele, glucozinolații, fitoalexinele și alcaloizii
- din cel de al treilea tirozina și melaninele.

Enzima-cheie a ciclului acidului shikimic este *fenilalaninamoniu liaza* (PAL), care este legată de membrana reticulului endoplasmatic, cloroplastelor, mitocondriilor și de

membranele plasmatică. Leziunile mecanice și atacul patogen induc formarea ARNm care codifică sinteza DAHP sintazei, stimulând ciclul shikimat. Enzimele care catalizează reacțiile din acest ciclu sunt sintetizate în ribozomii din citoplasmă. Activitatea acestor enzime a fost pusă în evidență în cloroplaste și identificarea acestora în citoplasmă este incertă.

Ciclul acidului shikimic



O parte din *aminoacizii* care se formează în acest ciclu reprezintă la rândul lor precursori ai altor substanțe. Triptofanul este precursorul hormonului de creștere auxină, fenilalanina este precursorul pigmentilor flavonoizi și ai ligninelor, tirozina este precursorul ubichinonei, substanță transportoare de electroni în procesul de respirație.

În ciclul acidului shikimic, care se desfășoară în reticulul endoplasmatic și în citoplasmă, se biosintetizează și *acizii fenolici*: p-cumaric, cinamic, cafeic, ferulic, clorogenic, precum și galotaninurile. Substanțele fenolice pot stimula sau inhiba acțiunea hormonilor, inhibă sinteza ATP-ului în mitocondrii, precum și activitatea unor enzime, sau a curenților citoplasmatici din celulele perilor absorbanti. Unele substanțe fenolice (acidul ferulic, lunularic, clorogenic și catechinele) au efect inhibitor asupra germinării semințelor.

Prin oxidarea unor substanțe ca tirozina din tuberculii de *Solanum tuberosum*, dopamina din banane, acizii fenolici din mere, în prezența fenolazelor se formează *melanine* de culoare neagră, care conferă culoarea caracteristică pentru fructele lezate mecanic sau senescente.

Unii fenoli constituie substanțe allelopatice: juglona produsă de *Juglans regia*, acidul salicilic produs de *Quercus falcata*, acidul ferulic produs de *Adenostoma* etc.

Derivații acidului cinamic au fost identificați în vacuole și în cloroplaste. Enzimele implicate în biosinteza *substanțelor flavonoide*: calcon-flavon izomerază și flavonoid hidrolază, au fost identificate în reticulul endoplasmatic și în cloroplaste, iar substanțele flavonoide au fost identificate în vacuole, spațiul extraplasmatic și cloroplaste. Biosinteza substanțelor flavonoide este coordonată genetic.

Sinteza *antocianilor* se poate realiza în orice celulă vegetală, fiind localizată în citoplasmă pentru monomeri, dimeri și trimeri și în vezicule, denumite impropriu antocianoplaste, pentru produșii finali. Antocianii formați sunt transportați din aceste vezicule, în vacuolă, printr-un proces de pinocitoză, iar membranele veziculelor pot fi încorporate în tonoplast.

Acizii organici rezultă din ciclul Krebs, iar *substanțele fenolice* din ciclul acidului shikimic.

Alcaloizii sunt substanțe heterociclice azotate, care se găsesc în peste 13.000 de specii. Majoritatea alcaloizilor vegetali provin din amine sau din aminoacizi și numai o parte provin din precursori izoprenoizi în care azotul este încorporat într-o etapă târzie a ciclului biosintetic. Așa este cazul *solaninei* din *Solanum tuberosum* și *a tomatidinei* din *Lycopersicon esculentum*. Alcaloizii au fost identificați în vacuole, cloroplaste și spațiul extraplasmatic. Enzimele implicate în sinteza acestor substanțe au fost identificate în membranele reticulului endoplasmatic, în plasmalemă și în tonoplast. Dintre alcaloizi, *nicotina* are ciclul biosintetic mai bine studiat. Compușii primari sunt arginina și ornitina care sunt decarboxilate și metabolizate la forma conjugată de putresceină. Biosinteza nicotinei are loc în vezicule mici, care provin din reticulul endoplasmatic sau din complexul Golgii și care conțin enzimele implicate în acest proces. Membrana acestor vezicule este permeabilă pentru compușii terțiari care se pot sintetiza în alte situsuri. Compușii cuaternari formați sunt eliberați în vacuolă, în urma fuziunii acesteia cu vezicule.

Glicozidele cianogene ca *amigdalina* și *prunasina* au fost identificate în vacuolele celulelor, iar enzimele implicate în sinteza unor glicozide cianogene au fost identificate în membrana reticulului endoplasmatic.

Glicozidele cianogene au fost identificate în peste 1.000 de specii, 500 genuri și 100 familii de plante. Dintre aceste substanțe, cele mai cunoscute sunt: *amigdalina* și *prunasina* din *Rosaceae* și *sambunigrina* din *Caprifoliaceae*.

Aminele biogene sunt larg răspândite în plante atât ca amine simple (primare, secundare, terțiare), cât și ca amine cu diferite grupări funcționale (alcoolice, fenolice, carboxilice etc.).

Dintre amine prezintă importanță *putresceina*, care se formează din ornitină (în *Pisum*, *Nicotiana*), *cadaverina* care se formează din lizină (în *Lupinus*, *Pisum*), *triptamina* care se formează din tirozină (în *Hordeum*, *Lolium*), *dopamina* care se formează din dihidroxifenil alanină.

Putresceina, *spermina* și *spermidina* interacționează cu acizii nucleici și pot fi implicate în felul acesta în biosinteza proteinelor. Putresceina, cadaverina, spermina și spermidina în concentrație de 10^{-4} - 10^{-6} M, stimulează procesul de creștere, iar dopamina reprezintă precursorul pentru formarea compușilor melanoizi la banane.

Substanțele volatile care conferă aroma fructelor reprezintă compuși intermediari ai metabolismului: alcooli, aldehide, cetone, esteri, eteri etc., substanțe cu grad ridicat de volatilitate.

Autoevaluare

1. Precizați principalele cicluri biochimice din plante.
2. Ciclul acidului γ -aminolevulinic.
3. Ciclul mevalonat.
4. Ciclul acidului shikimic
5. Ciclurile de biosinteză a alcaloizilor, glicozidelor cianogene, aminelor biogene și substanțelor volatile din plante.

Bibliografie selectivă

1. Berg, J.M., Tymoczko, J.L., Stryer, L. 2003. Biochimie. 5. Auflage. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg – Berlin, ISBN 3-8274-1303-6
2. Bodea, C. 1964. Tratat de biochimie vegetală. Partea I. Fitochimie. Vol.I. Ed. Academiei RPR.
3. Burnea, I., Popescu, I., Neamțu, G., Stancu, E., Lazăr, Șt. 1977. Chimie și biochimie vegetală. EDP București.
4. Burzo, I., Voican, V., Dobrescu, A., Delian, E., Bădulescu, L. 1999. Curs de Fiziologia plantelor. AMC USAMV București.
5. Burzo, I., Dobrescu, A., Bădulescu, L., Mihăescu, D., Bălan, D. - Fiziologia plantelor, Volumul VIII - Substanțele utile din plante (2005) Ed. Elisaveros București
6. Burzo, I., Delian, E., Dobrescu, A., Voican, V., Bădulescu, L. - Fiziologia plantelor de cultură - Volumul I Procesele fiziologice din plantele de cultură, ediție îmbunătățită, (2004), Ed. Ceres București
7. Gherghi, A., Burzo, I., Bibicu, M., Mărgineanu, L., Bădulescu, L. 2001. Biochimia și fiziologia legumelor și fructelor. Ed. II-a revăzută și completată. Ed. Academiei Române.
8. Ionescu, M. 1970. Biochimia agricolă. Ed. Ceres București.
9. Lehninger, A.L. 1987. Biochimie. Vol.1. Ed. Tehnică București.
10. Voet, D., Voet, J.G. 2004. Biochemistry. 3. Auflage. John Wiley & Sons Inc., London, ISBN 0-471-39223-5.