



Δευτερογενείς μεταβολίτες: βιοσυνθετικές οδοί και βιολογικός ρόλος

Ενότητα 4: Αζωτούχες ενώσεις

Αικατερίνη Καραμανώλη
Τμήμα Γεωπονίας



Ευρωπαϊκή Ένωση
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο



ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ ΚΑΙ ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ

Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης



ΕΥΡΩΠΑΪΚΟ ΚΟΙΝΩΝΙΚΟ ΤΑΜΕΙΟ

Άδειες Χρήσης

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό υπόκειται σε άδειες χρήσης Creative Commons.
- Για εκπαιδευτικό υλικό, όπως εικόνες, που υπόκειται σε άλλου τύπου άδειας χρήσης, η άδεια χρήσης αναφέρεται ρητώς.



Χρηματοδότηση

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό έχει αναπτυχθεί στα πλαίσια του εκπαιδευτικού έργου του διδάσκοντα.
- Το έργο «Ανοικτά Ακαδημαϊκά Μαθήματα στο Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης» έχει χρηματοδοτήσει μόνο τη αναδιαμόρφωση του εκπαιδευτικού υλικού.
- Το έργο υλοποιείται στο πλαίσιο του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» και συγχρηματοδοτείται από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο) και από εθνικούς πόρους.





Αζωτούχες ενώσεις



Ευρωπαϊκή Ένωση
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο



ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ ΚΑΙ ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ

Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης



ΕΥΡΩΠΑΪΚΟ ΚΟΙΝΩΝΙΚΟ ΤΑΜΕΙΟ

Περιεχόμενα ενότητας (1)

1. Αζωτούχες ενώσεις.
2. Αλκαλοειδή.
3. Κατάταξη αλκαλοειδών.
4. Αλκαλοειδή τροπανίου.
5. Αλκαλοειδή πυριδίνης.
6. Αλκαλοειδή πιπεριδίνης.
7. Αλκαλοειδή πυρρολιζιδίνης.
8. Αλκαλοειδή κινολιζιδίνης.

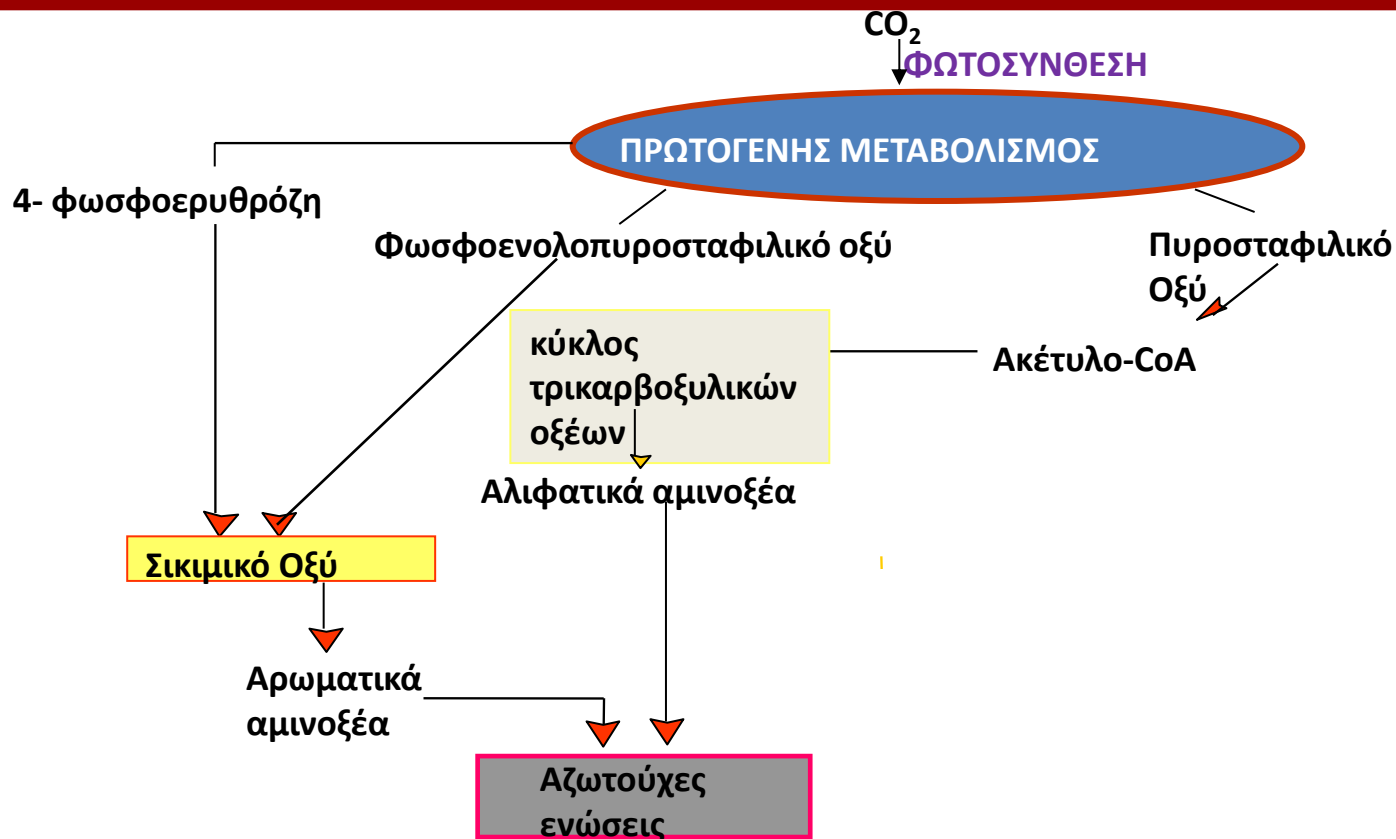


Περιεχόμενα ενότητας (2)

9. Αλκαλοειδή ινδολίου.
10. Αλκαλοειδή πουρίνης.
11. Αλκαλοειδή βενζυλισοκινολίνης.
12. Μπεταλαΐνες.
13. Κυανογόνα γλυκοσίδια.
14. Κυανογένεση.
15. Γλυκοσινολίδια (θειογλυκοζίτες).
16. Αμίνες.



Πρωτογενής μεταβολισμός



Αζωτούχες ενώσεις

1. Αλκαλοειδή.
2. Μπεταλαΐνες.
3. Κυανογόνα γλυκοσίδια.
4. Γλυκοσινολίδια (θειογλυκοζίτες).
5. Μη πρωτεϊνικά αμινοξέα.
6. Αμυντικές πρωτεΐνες.
7. Αμίνες.



Αλκαλοειδή

- Είναι φυσικά προϊόντα που στο μόριο τους περιέχουν άζωτο (N).
- Συχνά στη δομή τους μπορεί να περιέχουν ετεροκυκλικό δακτύλιο.
- Πολλά έχουν βασικό χαρακτήρα («αλκαλικό», λόγω του ασύζευκτου ζεύγους e στο N) και είναι ευδιάλυτες στο νερό.
- Απαντώνται περισσότερο σε φυτά (20% των φυτών).
- Εμφανίζουν βιολογική δράση, συχνά έντονη.
- Χρησιμοποιούνται για θεραπευτικούς ή θρησκευτικούς σκοπούς.

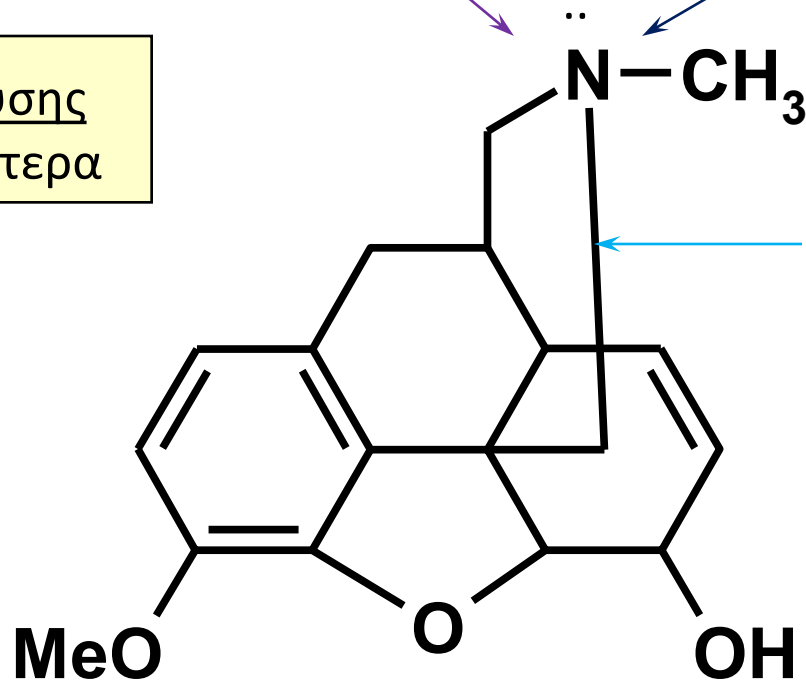


Ένα τυπικό μόριο αλκαλοειδούς: μορφίνη

Βασικός χαρακτήρας

Περιέχει N

Φυτικής προέλευσης
όπως τα περισσότερα



Ετεροκυκλικός δακτύλιος

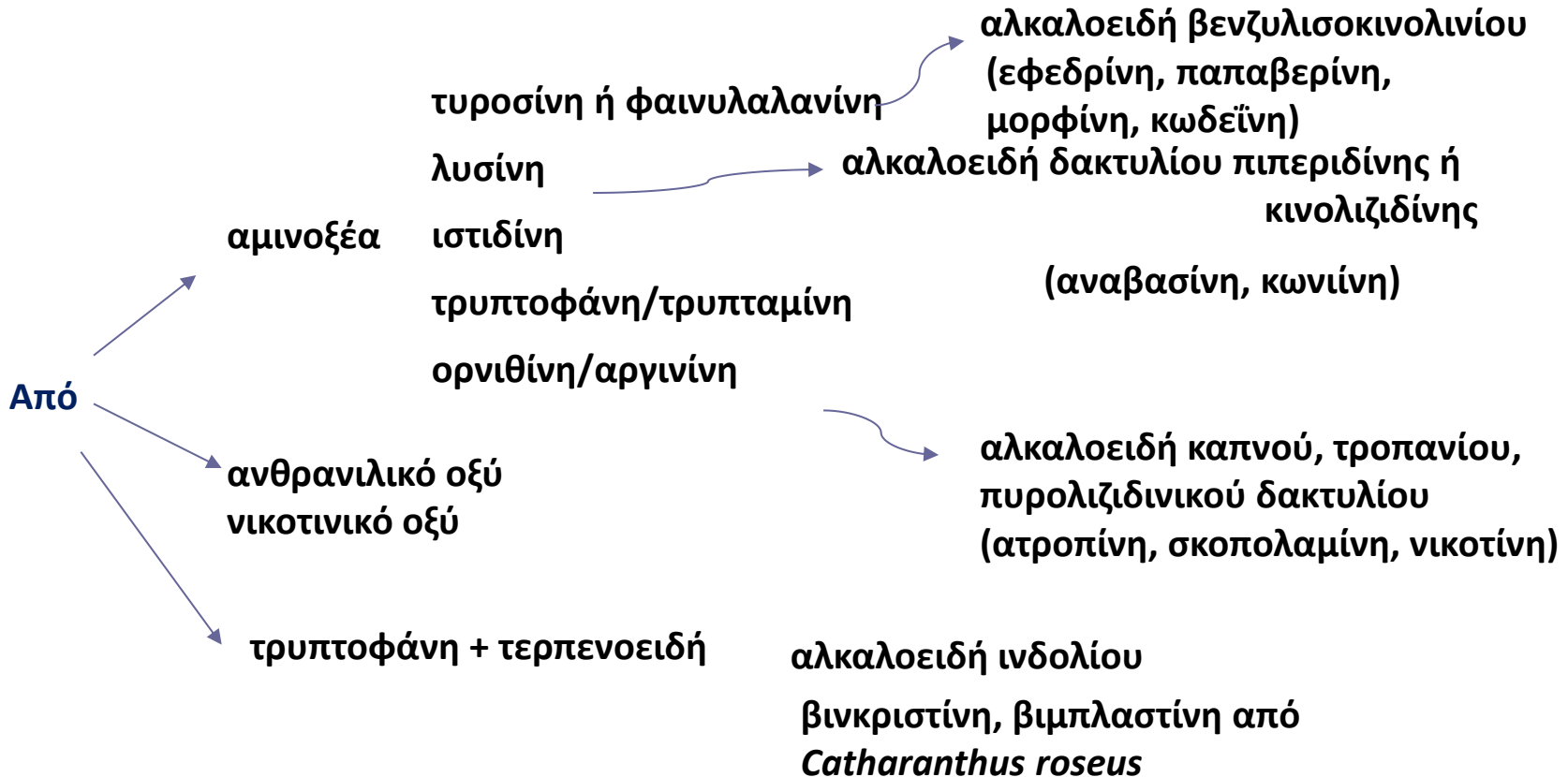
Το πρώτο αλκαλοειδές
που απομονώθηκε
(1804, Serturmer).

Απαντάται μόνο στη υπνοφόρο παπαρούνα - *Papaver somniferum*

..... όχι σε όλα τα φυτά



Βιοσύνθεση αλκαλοειδών



Κατάταξη των αλκαλοειδών (1)

Η κατάταξη των αλκαλοειδών γίνεται σύμφωνα με:

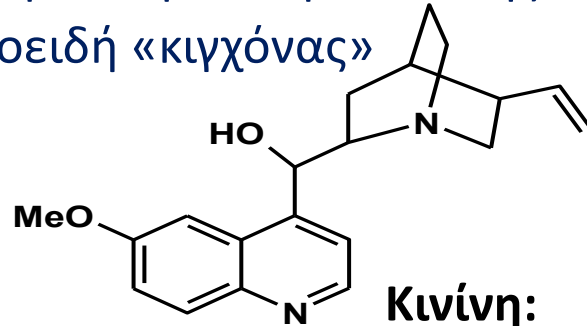
- Την ύπαρξη ετεροκυκλικού δακτυλίου που χαρακτηρίζει τη μοριακή δομή.
- Το φυτό ή την οικογένεια φυτών όπου βιοσυντίθενται.

Η πλειονότητα των αλκαλοειδών (>90%) απαντώνται στα φυτά.



Κατάταξη των αλκαλοειδών (2)

Σύμφωνα με το φυτό προέλευσης
Αλκαλοειδή «κιγχόνας»



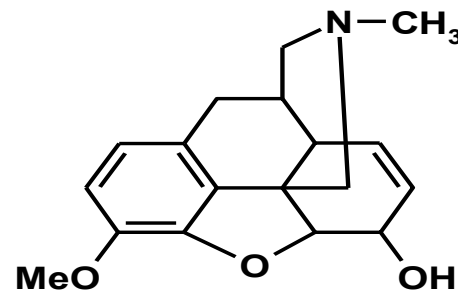
Κινίνη:

Πρώτο φάρμακο κατά της ελονοσίας 17^ο αιώνα



Cinchona pubescens

Αλκαλοειδή «οπίου»



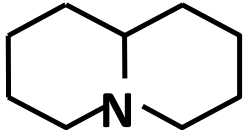
μορφίνη



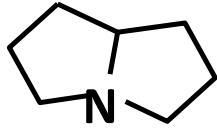
© W.P. Armstrong 2004

Κατάταξη των αλκαλοειδών (3)

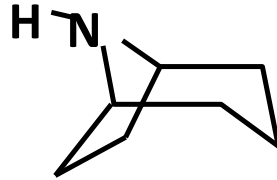
Σύμφωνα με τον τύπο δακτυλίου στο μόριο:



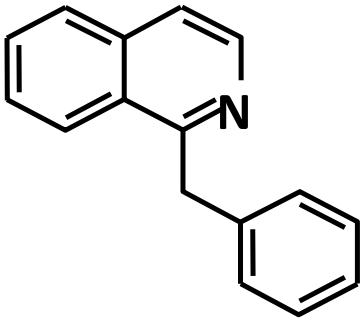
κινολιζιδίνη



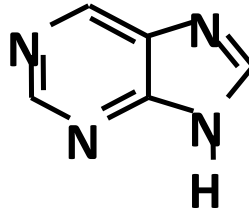
πυρρολιζιδίνης



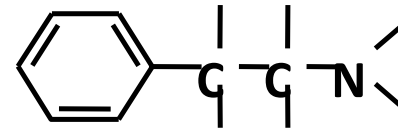
τροπάνιο



βενζυλισοκινολίνη

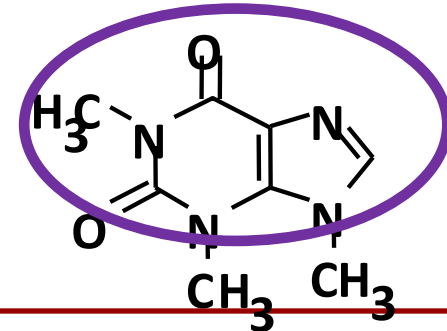


πουρίνη

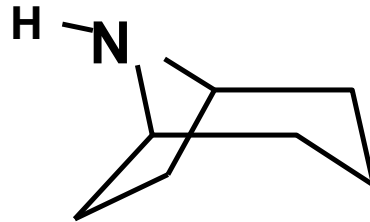


b-φαιτυλαλανίνη

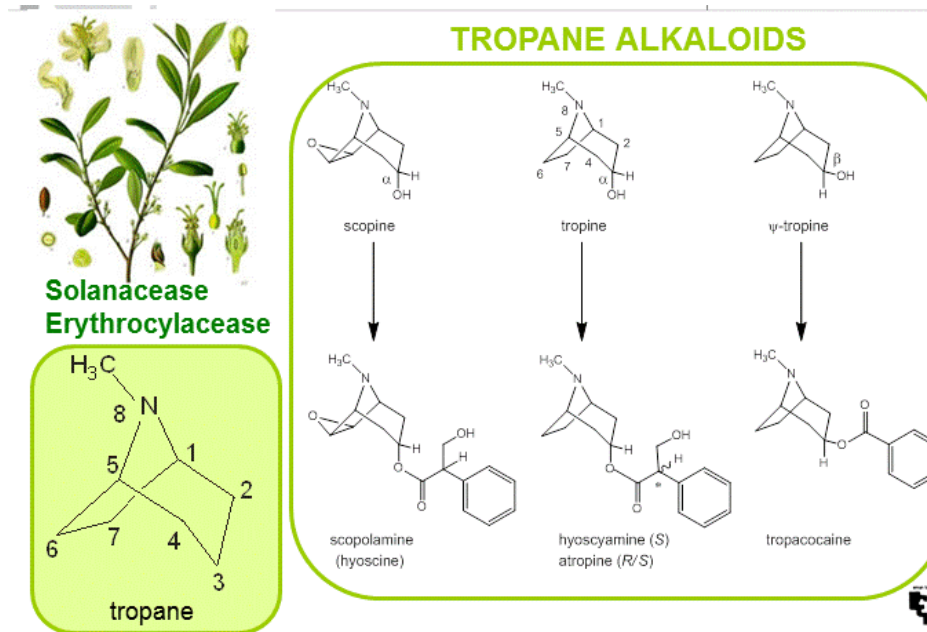
καφεΐνη



Αλκαλοειδή τροπανίου (1)



Απαντώνται κυρίως στην οικογένεια Solanaceae.
Ατροπίνη, σκοπολαμίνη, υοσκυαμίνη, κοκαΐνη κ.λπ.

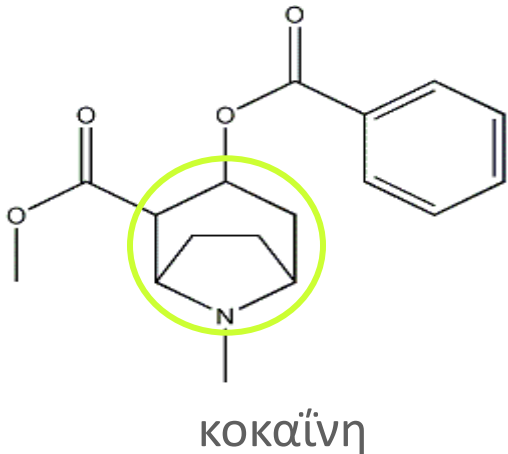


Δευτερογενείς μεταβολίτες: Βιοσυνθετικές οδοί και βιολογικός ρόλος

Τμήμα Γεωπονίας



Αλκαλοειδή τροπανίου (2)



Erythroxylum coca

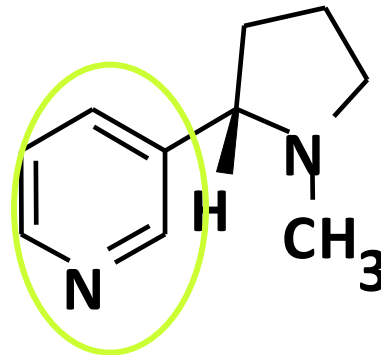


Η λάρβα του *Elorya noyesi* τρέφεται σχεδόν αποκλειστικά από φύλλα *E. coca* δεν εμφανίζει όμως μεταβολή συμπεριφοράς. Τα αλκαλοειδή είτε ποτέ δεν φτάνουν σε αρκετή ποσότητα στο ΚΝΣ, είτε όταν φτάνει μεταβολίζεται αμέσως.



Αλκαλοειδή πυριδίνης (1)

Πρόδρομη ένωση: ασπαρτικό οξύ, αργινίνη.



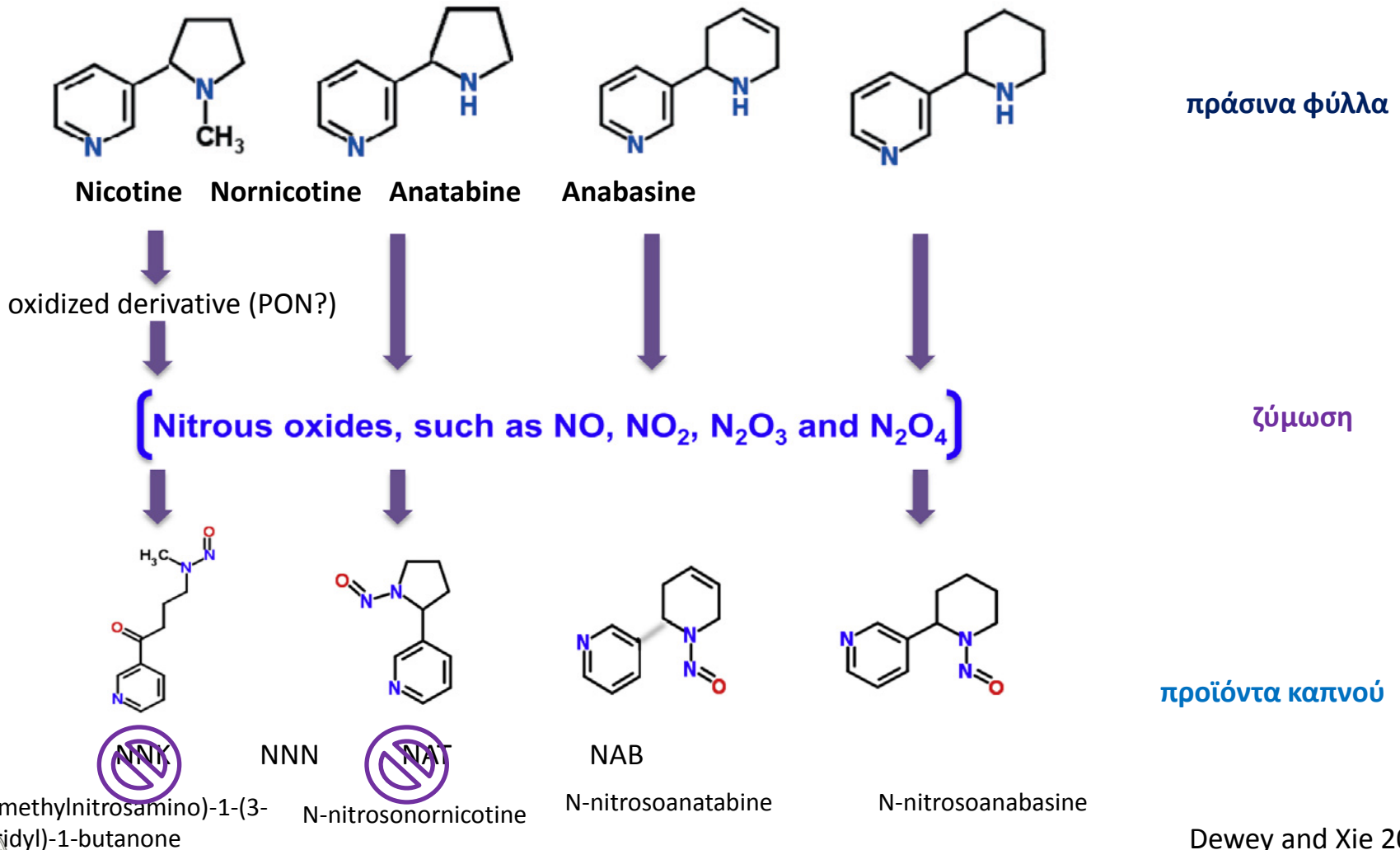
νικοτίνη



Από τα πρώτα αποτελεσματικά εντομοκτόνα που χρησιμοποίησε ο άνθρωπος.



Αλκαλοειδή πυριδίνης (2)



Dewey and Xie 2013

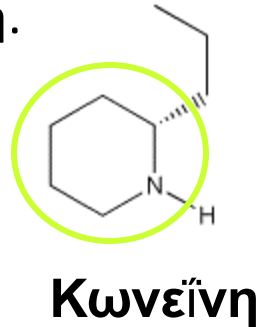
Δευτερογενείς μεταβολίτες: Βιοσυνθετικές οδοί και βιολογικός ρόλος

Τμήμα Γεωπονίας

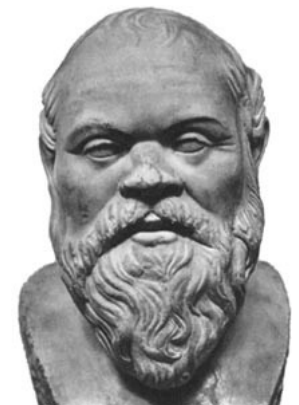


Αлкаλοειδή πιπεριδίνης

Πρόδρομη ένωση: λυσίνη.



Conium maculatum



Κωνεΐνη:

<0,2 g είναι θανατηφόρα για τον άνθρωπο.

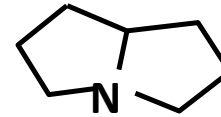
Εντοπίστηκε και σε κάποια είδη αλόης
(5 ανάμεσα σε 400 αναγνωρισμένα είδη).



Δευτερογενείς μεταβολίτες: Βιοσυνθετικές οδοί και βιολογικός ρόλος

Τμήμα Γεωπονίας

Αλκαλοειδή πυρρολιζιδίνης

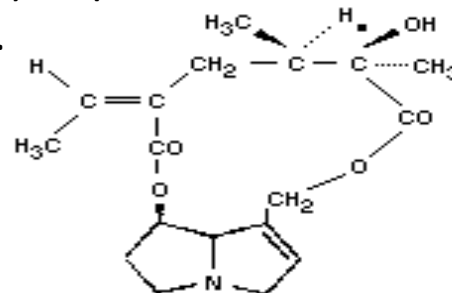


Υπάρχουν τουλάχιστον 560 αλκαλοειδή της ομάδας αυτής.
Συντίθενται στις ρίζες και μεταφέρονται σε άλλα φυτικά όργανα.

Πρόδρομη ένωση: ορνιθίνη ή αργινίνη.

Βρίσκονται σε φυτά των οικογενειών Asteraceae
(esp. *Senecio*) and *Eupatorium*,
Boraginaceae, and Fabaceae *Crotalaria*

Οι τοξικές επιδράσεις οφείλονται κυρίως στην
αλκυλίωση του DNA και των πρωτεϊνών.



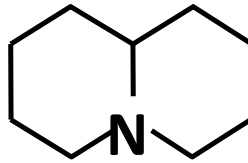
WHO 88097



Senecio cineraria DC.



Αλκαλοειδή κινολιζιδίνης



Αλκαλοειδή λούπινου, περίπου 570 διαφορετικά μόρια έχουν προσδιοριστεί:
σπαρτεΐνη, κυτιζίνη, λουπανίνη κ.λπ.

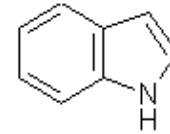
Πρόδρομη ένωση: λυσίνη.

Απαντώνται στα 10 πιο πρωτόγονα είδη της οικογένειας Fabaceae κυρίως στην υποοικογένεια Papilionoideae.



Αλκαλοειδή ινδολίου (1)

Σκελετός ινδολίου που προέρχεται από την τρυπτοφάνη και συνδέεται με άλλα πολύπλοκα συστήματα δακτυλίων, παράγωγα του μεβαλονικού οξέος:



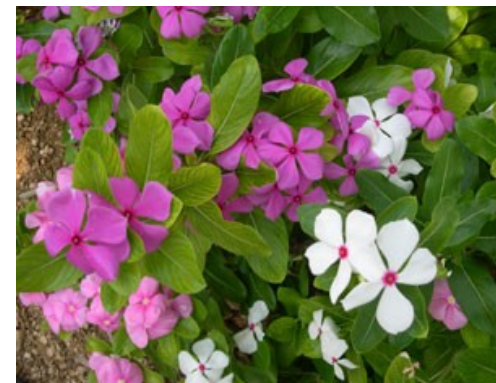
Πρόδρομη ένωση: τρυπτοφάνη

1. Μια μονάδα C5 (αλκαλοειδή ερυσιβώδους όλυρας(ergot))

Ερυσιβώδης όλυρα είναι το αποξηραμένο σκληρώτιο του μύκητα *Claviceps purpurea*, το οποίο μπορεί να αναπτυχθεί στο καρπό σίκαλης *Secale cereale* και περιέχει έναν αριθμό αλκαλοειδών εργοταμίνη, εργοκριστίνη, εργοκρονίνη κλπ, τα οποία μπορούν να προκαλέσουν εργοτισμό.

2. Μια μονάδα C9-10 μονοτερπενίου (strynchos, catharanthus, rauwolfia)

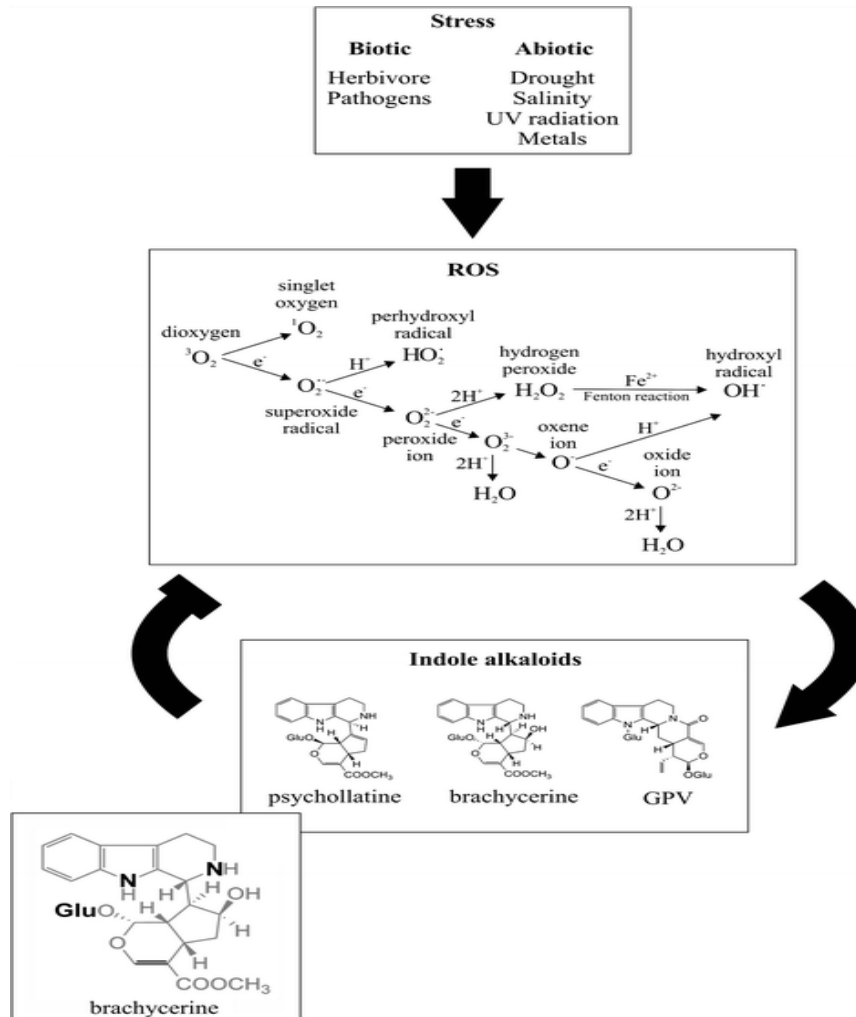
Παράγει >100 αλκαλοειδή.
Συμμετέχουν ρίζα, φύλλα, βλαστοί, άνθη.



Cantharanthus roseus



Αλκαλοειδή ινδολίου (2)



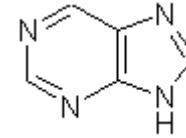
Δευτερογενείς μεταβολίτες: Βιοσυνθετικές οδοί και βιολογικός ρόλος

Τμήμα Γεωπονίας



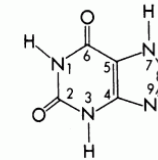
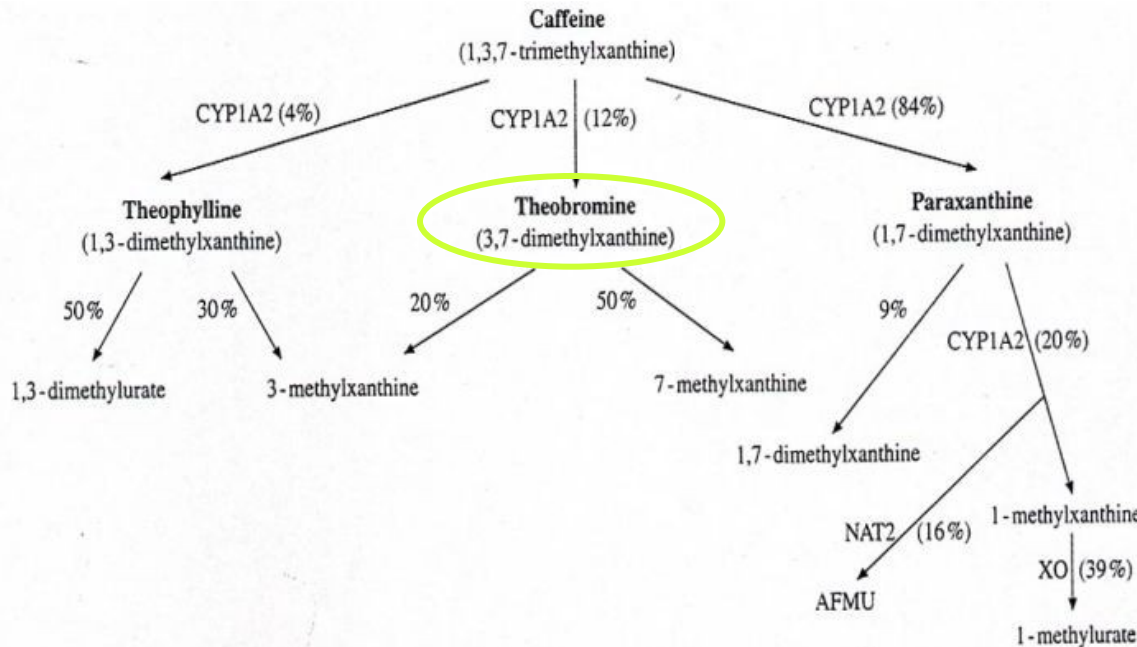
Αλκαλοειδή πουρίνης

Πρόδρομες ένωσεις: γλυκίνη, γλουταμίνη, ασπαρτικό οξύ.

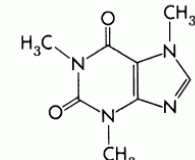


Χαρακτηριστικοί αντιπρόσωποι καφεΐνη, θεοβρωμίνη, θεοφυλλίνη.

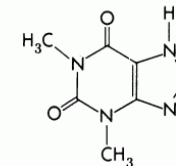
Η καφεΐνη είναι διεγερτικό του ΚΝΣ, ενισχύει τον καρδιακό τόνο, λειτουργεί ως διουρητικό, ανάλογη δομή με τη πουρίνη του DNA είναι επίσης μεταλλαξιγόνο.



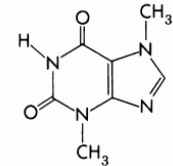
XANTHINE



CAFFEINE



THEOPHYLLINE



THEOBROMINE

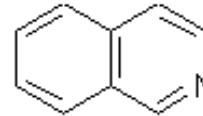
Δευτερογενείς μεταβολίτες: Βιοσυνθετικές οδοί και βιολογικός ρόλος

Τμήμα Γεωπονίας



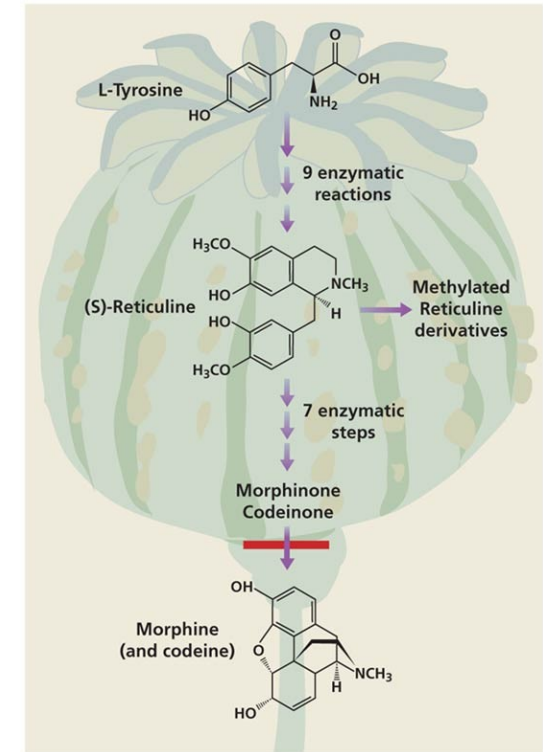
Αλκαλοειδή βενζυλισοκινολίνης

Πρόδρομη ένωση: τυροσίνη.



Στα φυτά της τάξης Ranunculales, μορφίνη, παπαβερίνη, κωδεΐνη, σαγκουιναρίνη, βερβερίνη.

Στα εναέρια τμήματα της οπιοφόρας παπαρούνας, συμπεριλαμβανομένου του ανώριμου καρπού, συντίθενται τα αναλγητικά αλκαλοειδή μορφίνη και κωδεΐνη από πρόδρομη ένωση το αμινοξύ τυροσίνη με ενδιάμεσο προϊόν τη ρετικουλίνη.

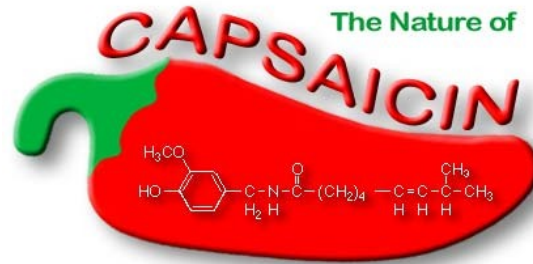
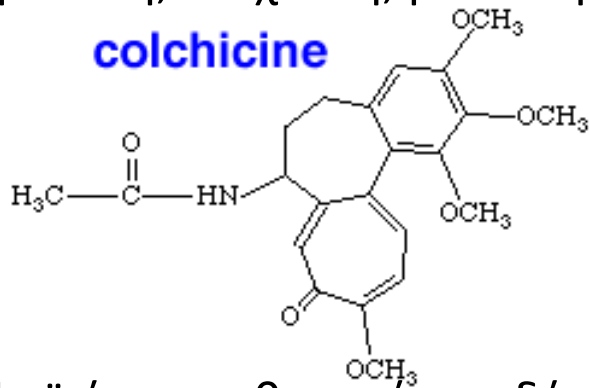


Bob Crimi (2007)



Αμινοαлкаλοειδή

Το άτομο του αζώτου ανήκει σε αμινομάδα και δεν αποτελεί δομική μονάδα ενός ετεροκυκλικού δακτυλίου, όπως σε άλλα αλκαλοειδή, καψαϊκίνη, κολχικίνη, μουσκαρίνη, εφεδρίνη, μεσκαλίνη κ.λπ.



- Καψαϊκίνη, ερεθιστικό του δέρματος, συμπτωματική θεραπεία ρευματικών πόνων.
- Κολχικίνη, για θεραπεία ουρικής αρθρίτιδας, και σε συμπαγείς όγκους.
- Μουσκαρίνη, παραισθησιογόνο χωρίς ψυχοτρόπο δράση (10 μανιτάρια δηλητηρίαση).
- Εφεδρίνη, διέγερση συμπαθητικού συστήματος, διέγερση ΚΝΣ.
- Μεσκαλίνη, ψευδαισθησιογόνα ουσία.

Γλυκοαлкаλοειδή

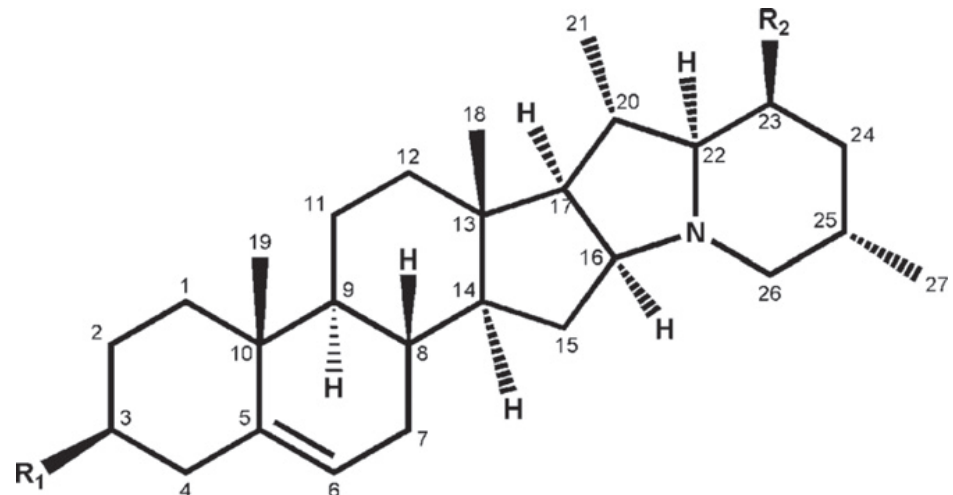
Ομάδα ουσιών που το μόριο τους αποτελείται από ένα άλγυκο δακτύλιο με άζωτο και ένα στεροειδές γλυκοσίδιο.

Απαντούνται σε φυτά της οικογένειας Solanaceae:

Solanum tuberosum: σολανίνη, σολανιδίνη, σακονίνη (chaconine).

Solanum lycopersicum: α-τοματίνη.

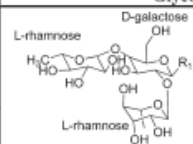
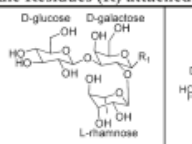
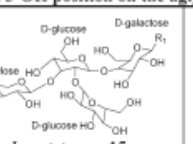
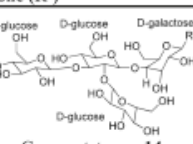
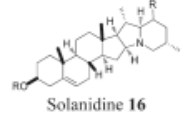
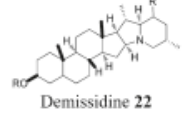
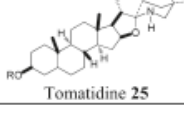
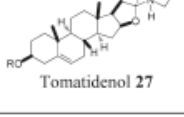
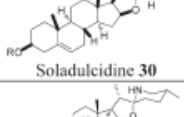
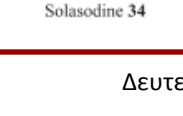
Solanum melongena.



Πρόκειται για ισχυρά τοξικές ενώσεις η συγκέντρωση των οποίων αυξάνεται με έκθεση σε υψηλές T, φως, βιοτικές καταπονήσεις.



Δομικές σχέσεις των κυριότερων σολανωδών γλυκοαλκαλοειδών

Aglycones R ¹	Glycosidic Residues (R) attached at 3-OH position on the aglycone (R ¹)			
	 Chacotriose 12	 Solatriose 13	 Lycotetraose 15	 Commertetraose 14
 Solanidine 16	α-Chaconine 2 (R=H) Leptine I 17 (R=OAc) Leptinine I 18 (R=OH) <i>(potato)</i>	α-Solanine 1 (R=H) Leptine II 19 (R=OAc) Leptinine II 20 (R=OH) <i>(potato)</i>	Dehydrocommersonine 21 <i>(potato)</i>	
 Demissidine 22			Demissine 23 <i>(potato)</i>	Commersonine 24 <i>(potato)</i>
 Tomatidine 25			α-Tomatine 3 <i>(tomato)</i>	Sisunine 26 <i>(potato hybrids)</i>
 Tomatidenol 27	β-Solamarine 28 <i>(deadly nightshade)</i>	α-Solamarine 29 <i>(deadly nightshade)</i>	Dehydrotomatine 4 <i>(tomato)</i>	
 Soladulcicine 30	Soladulcicine A 31 <i>(deadly nightshade)</i>	β-Soladulcicine 32	Soladulcicine B 33 <i>(deadly nightshade)</i>	
 Solasodine 34	α-Solamargine 6 <i>(aubergine)</i>	α-Solasonine 5 <i>(aubergine)</i>		

Δευτερογενείς μεταβολίτες: Βιοσυνθετικές οδοί και βιολογικός ρόλος



Αλκαλοειδή

Τα αλκαλοειδή μπορεί να ανεβρεθούν σε όλα τα όργανα του φυτού, όχι όμως στην ίδια περιεκτικότητα .

Συχνά τα όργανα αποθήκευσης είναι διαφορετικά από το όργανο σύνθεσης. Σε πολλά φυτά έχει παρατηρηθεί ενεργός μεταφορά κατά μήκος του φυτικού οργανισμού.

π.χ. τα αλκαλοειδή του τροπανίου σχηματίζονται στη ρίζα και μεταφέρονται στα φύλλα, ενώ τα αλκαλοειδή της κινολιζιδίνης συντίθενται στο μίσχο και μεταφέρονται στη ρίζα.

Η μεταφορά από τη ρίζα γίνεται μέσω των αγγείων, ενώ η μεταφορά από τα εναέρια τμήματα στη ρίζα μέσω φλοιώματος.



Μεταφορά αλκαλοειδών μέσω ξυλώματος / φλοιώματος

Αλκαλοειδές	Ξύλωμα	Φλοιώμα
Quinolizidine alkaloids	-	x
Pyrrolizidine alkaloids	-	x
Aconitine	-	x
Polyhydroxy alkaloids	-	x
Tropane alkaloids	x	-
Nicotine alkaloids	x	-

x μεταφορά, - όχι μεταφορά



Αλκαλοειδή – βιολογικός ρόλος στα φυτά;

Οι απίστευτα πολλές και διαφορετικές φαρμακολογικές ιδιότητες τους δεν αποτελούν απάντηση για το βιολογικό ρόλο τους στα φυτά παραγωγής .

Προτεινόμενοι ρόλοι των αλκαλοειδών:

Αμυντικοί μηχανισμοί, εντομοαπωθητική, αντιμικροβιακή δράση.

Προσέλκυση φυτοφάγων, εντόμων επικονιαστών.

Αποθήκευση αζώτου.

Υπολείμματα παλαιότερων μεταβολικών «πειραμάτων».

Μεταφορείς μεταλλικών ιόντων (χηλικές ενώσεις).

Ρυθμιστές αύξησης.

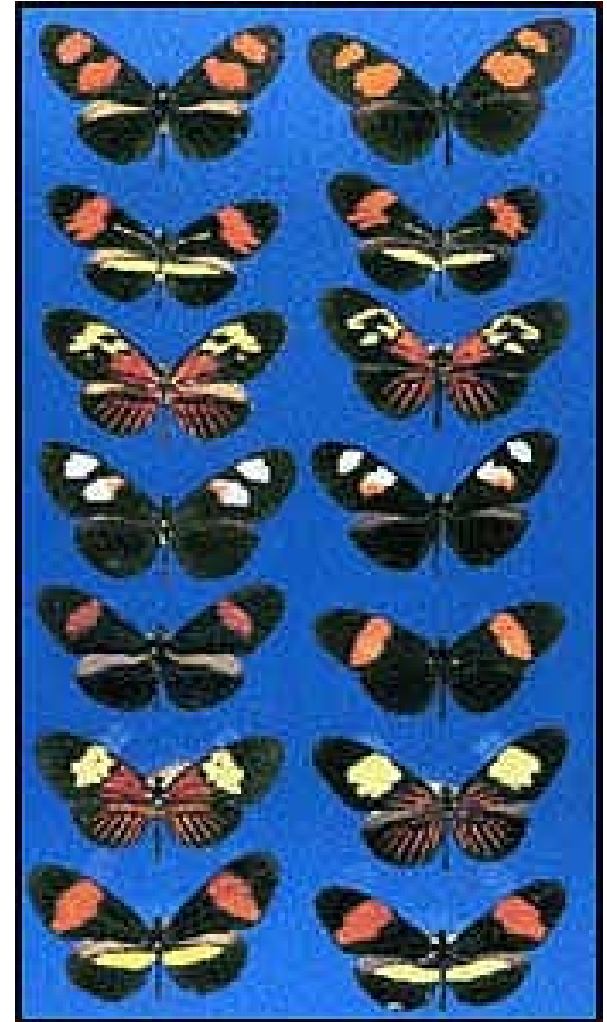
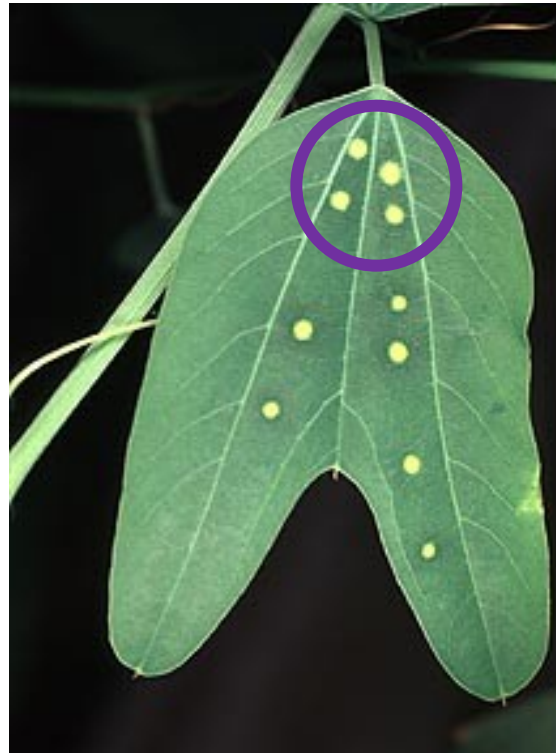
Τα φυτά έχουν πολλούς λόγους για να συνθέτουν αλκαλοειδή και πιθανόν ο ρόλος κάθε αλκαλοειδούς είναι μοναδικός για το φυτό που το συνθέτει.



Ανάπτυξη αμυντικών μηχανισμών εξειδικευμένων που ανακλούν τη συν-εξέλιξη των ειδών

- Το φυτό *Heliconia* συνθέτει αλκαλοειδή με δράση τοξική στα πολυφάγα φυτοφάγα, χωρίς δράση όμως απέναντι στη πεταλούδα που εξειδικευμένα τρέφεται από το φυτό.

- Αλλά το φυτό αντεπιτίθεται αξιοποιώντας τη συμπεριφορά της πεταλούδας.



Δευτερογενείς μεταβολίτες: Βιοσυνθετικές οδοί και βιολογικός ρόλος

Τμήμα Γεωπονίας

Ανάπτυξη μηχανισμών ανατομικών που επηρεάζουν τη συμπεριφορά του φυτοφάγου



Στα φύλλα του φυτού *Heliconia* εμφανίζονται σχηματισμοί που προσομοιάζουν τα αυγά της πεταλούδας *Heliconius*. Η πεταλούδα θεωρώντας ότι ήδη υπάρχουν αυγά αποφεύγει τα συγκεκριμένα φύλλα (στο στάδιο της λάρβας έχει συμπεριφορά έντονα κανιβαλιστική).

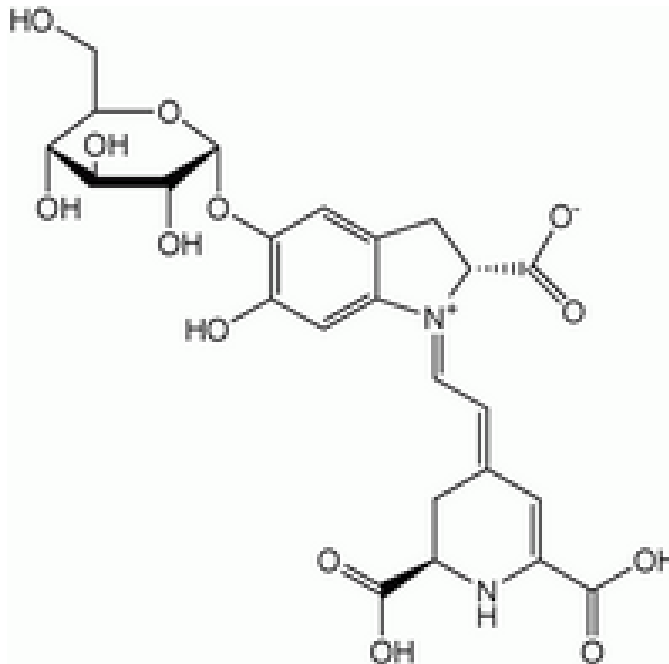
Μπεταλαΐνες (1)

- Χρωστικές που περιέχουν άζωτο και προσδίδουν χαρακτηριστικούς χρωματισμούς σε φυτά της τάξης Caryophyllales (μπετανίνη στους κονδύλους των τεύτλων).



Μπεταλαΐνες (2)

Απαντώνται μόνο στα Caryophyllales, όπου στις περισσότερες οικογένειες (Caryophyllaceae, Moluginaceae) οι ανθοκυανίνες απουσιάζουν (δε γίνεται η ενζυμική μετατροπή τη διυδροβλαβόνης σε ανθοκιανιδίνη) και υπάρχουν οι μπεταλαΐνες.



Μπετανίνη: προέρχεται από τους κονδύλους του τεύτλου χρησιμοποιείται ως χρωστική κυρίως για κατεψυγμένα κρέατα, λουκάνικα.



Μπεταλαΐνες (3)

Ανάλογη απόχρωση- διαφορετικό μόριο χρωστικών.

Anthocyanin



Antirrhinum majus

Betalain



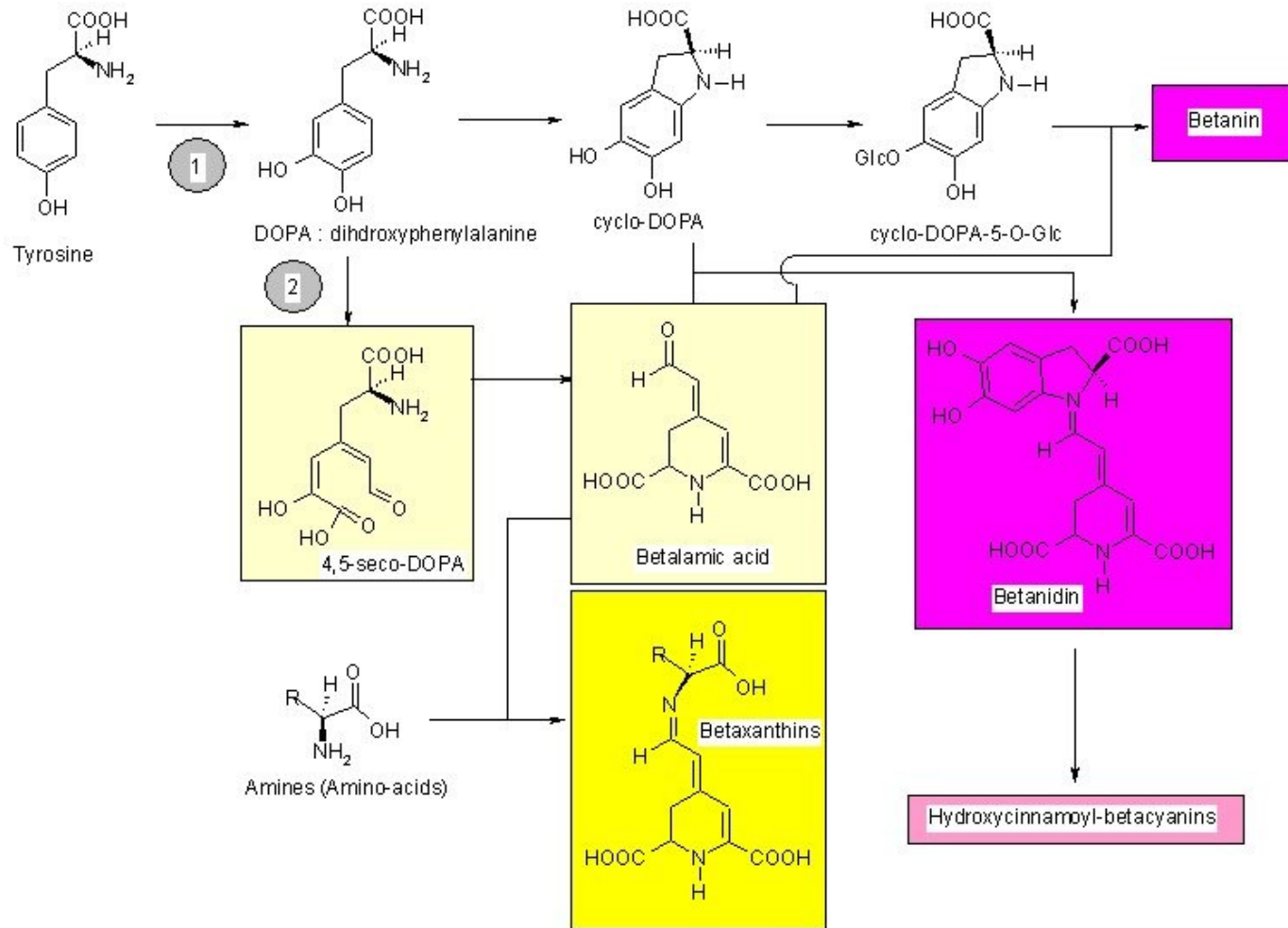
Mirabilis jalapa

Brockington et al, New Phytologist (2011) 190: 854

Μπετακυανίνες- Μπεταξανθίνες

Δύο δομικές ομάδες:

- μπετακυανίνες (κόκκινος και ιώδης χρωματισμός).
- μπεταξανθίνες (κίτρινος χρωματισμός).



Κυανογόνα γλυκοσίδια – Γλυκοσινολίδια (θειογλυκοσίδια)

Αζωτούχες ενώσεις που αποθηκεύονται στους φυτικούς ιστούς συνήθως χωρίς δράση. Μετά τη διάσπαση τους κατά τον τραυματισμό του ιστού μετατρέπονται σε έντονα τοξικά μόρια:

- **Κυανογόνα γλυκοσίδια.**
- **Γλυκοσινολίδια (θειογλυκοσίδια).**

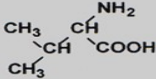
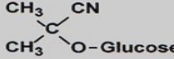
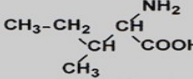
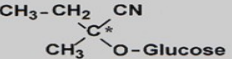
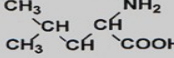
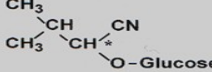
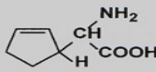
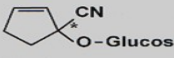
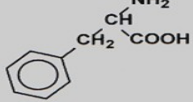
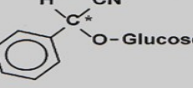
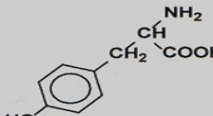
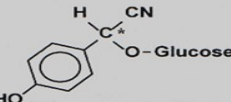


Κυανογόνα γλυκοσίδια (1)

- Απαντώνται σε 3000 είδη φυτών στις οικογένειες Fabaceae, Euphorbiaceae, Rosaceae, Asteraceae, Convolvulaceae, Lamiaceae, Poaceae κ.λπ.



Κυανογόνα γλυκοσίδια (2)

Precursors	Basic structures	Derivatives (examples)
 <p>Valine</p>	 <p>Linamarin</p>	<p>Linustatin = linamarin-6'-glucoside</p>
 <p>Isoleucine</p>	 <p>(<i>R</i>)-Lotaustralin (<i>S</i>)-Epilotaustralin</p>	<p>Neolinustatin = lotaustralin-6'-glucoside</p>
 <p>leucine</p>	 <p>(<i>S</i>)-Heterodendrin (<i>R</i>)-Epiheterodendrin</p>	<p>Proacacipetalin = heterodendrin-2,3-ene Cardiospermin = 4-hydroxy-proacacipetalin Proacaciberin = proacacipetalin-6'-arabinoside</p>
 <p>Cyclopentenylglycine</p>	 <p>(<i>R</i>)-Deidaclin (<i>S</i>)-Tetraphyllin A</p>	<p>Taraktophyllin = 4-(<i>S</i>)-hydroxydeidaclin Taraktophyllin-6'-rhamnoside Gynocardin = 4-(<i>S</i>)-5-(<i>R</i>)-tetraphyllin A</p>
 <p>Phenylalanine</p>	 <p>(<i>R</i>)-Prunasin (<i>S</i>)-Sambunigrin</p>	<p>Amygdalin = prunasin-6'-glucoside Holocalin = <i>m</i>-hydroxyprunasin Prunasin-6'-malonate Vicianin = prunasin- 6'-arabinoside</p>
 <p>Tyrosine</p>	 <p>(<i>S</i>)-Dhurrin (<i>R</i>)-Taxiphyllin</p>	<p>Proteacin = <i>p</i>-glycosyloxy-dhurrin Dhurrin-6'-glucoside Nandinin = 4'-caffeoyl-<i>p</i>-glycosyloxy- mandelonitrile</p>



Κυανογόνα γλυκοσίδια (3)

Τι συμβαίνει με το φυτό – παραγωγό;

Υπάρχει διαμερισματοποίηση υποστρώματος / ενζύμου.

Τα κυανογενή γλυκοσίδια συσσωρεύονται στα χυμοτόπια σε κύτταρα κατά προτίμηση των επιδερμικών ιστών.

Τα ένζυμα (γλυκοσιδάσες) απαντώνται στον αποπλάστη, σε χλωροπλάστες ή σε πρωτεϊνικά σώματα (και οι λυάσες υδροξυνιτριλίου).



Κυανογόνα γλυκοσίδια (4)

Τα κυανογόνα γλυκοσίδια:

- Χρησιμοποιούνται στην χημική άμυνα.
- Μπορεί να αποτελούν αποθηκευτική μορφή για το N.
- Μετακινούνται στους φυτικούς ιστούς.

Η βιοσύνθεση, ο καταβολισμός, η μετακίνηση επηρεάζονται από περιβαλλοντικούς παράγοντες (φως, T, επάρκεια νερού), χωρίς να έχει ακόμα διευκρινιστεί το πώς ???



Κυανογόνα γλυκοσίδια (5)

Σχεδόν όλα τα φυτά που χρησιμοποιούνται στη διατροφή περιέχουν κυανογόνα γλυκοσίδια και παράγουν HCN κατά την επεξεργασία τους.

Προϊόν	HCN(ug/Kg)
αλεύρι σίκαλης	15
ρύζι	1
νιφάδες καλαμποκιού	8
λευκό ψωμί	11
χυμός μήλου	60
χυμός πορτοκαλιού	20
μπύρα	3-160

Συγκέντρωση HCN που μπορεί να προκαλέσει θάνατο: 1mg/ Kg βάρους.

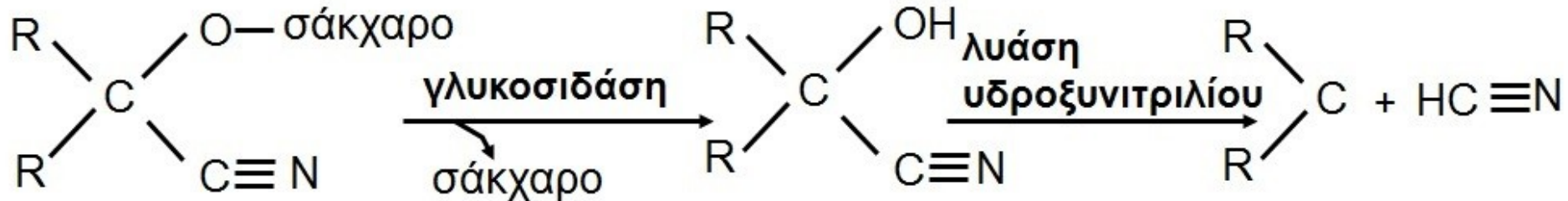


Κυανογένεση (1)

Η διάσπαση των κυανογόνων γλυκοσιδίων είναι μια ενζυμική διεργασία δύο σταδίων:

1^ο: Αποκοπή του σακχάρου με τη δράση μιας γλυκοσιδάσης.

2^ο: Απελευθέρωση υδροκυανίου.



Κυανογένεση (2)

Η απελευθέρωση HCN έχει τοξικές επιδράσεις:

- Στους ζωικούς οργανισμούς (ιδιαίτερα στην αναπνοή).
- Στους φυτικούς οργανισμούς (φωτοσύνθεση).
- Όχι όμως και στους μικροοργανισμούς.

Ενώ το HCN λόγω της τοξικότητάς του λειτουργεί απωθητικά σε εν δυνάμει φυτοφάγα, σε ελάχιστες περιπτώσεις παρατηρήθηκε τοξικότητα από άθικτα κυανογόνα γλυκοσίδια.

Μη κυανογενή φυτά συχνά είναι πιο ανθεκτικά σε μικροοργανισμούς απ' ό τι κυανογενή (κάποιοι μικροοργανισμοί ακολουθούν εναλλακτική αναπνευστική οδό μη ευαίσθητη στο HCN, ή έχουν την ικανότητα να μεταβολίζουν / μειώνουν τοξικότητα).



Κυανογένεση (3)



Lotus corniculatus

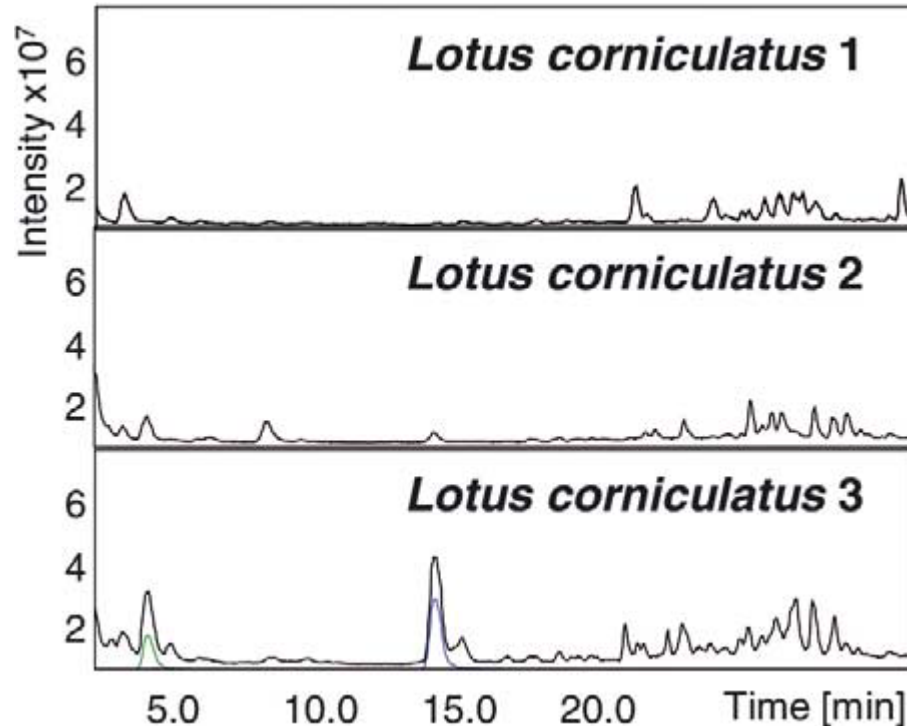


Trifolium dubium

Κάποια φυτά δεν εκφράζουν με τον ίδιο τρόπο την ιδιότητα κυανογένεσης όταν δεχτούν επίθεση από φυτοφάγα, ο πληθυσμός τους παρουσιάζει πολυμορφισμό ως προς την εκδήλωση του σχετικού φαινοτύπου.



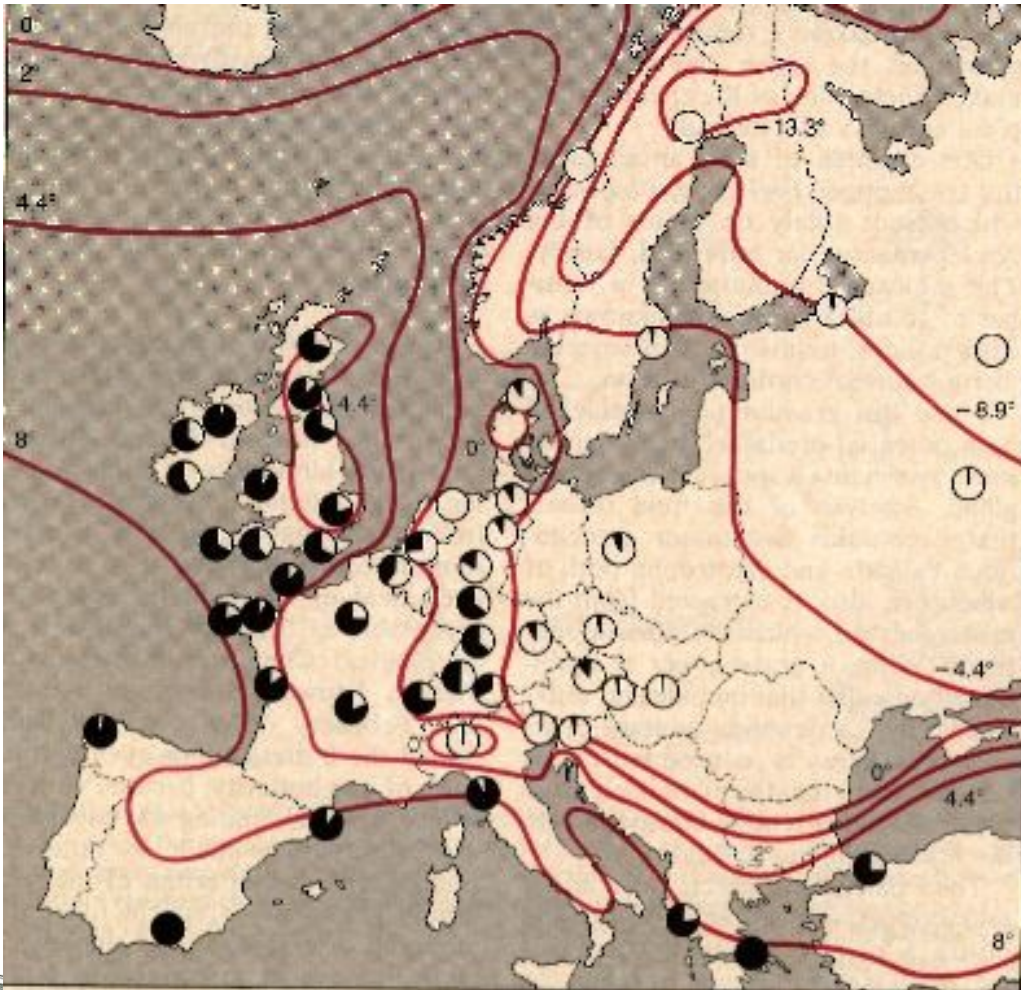
Κυανογένεση (4)



Linamarin and lotaustralin polymorphism in three different populations of *Lotus corniculatus* from the larger Copenhagen area in Denmark as monitored by LC–MS. Total ion traces are shown in black, overlaid with selected m/z ion traces for linamarin (green) and lotaustralin (blue).



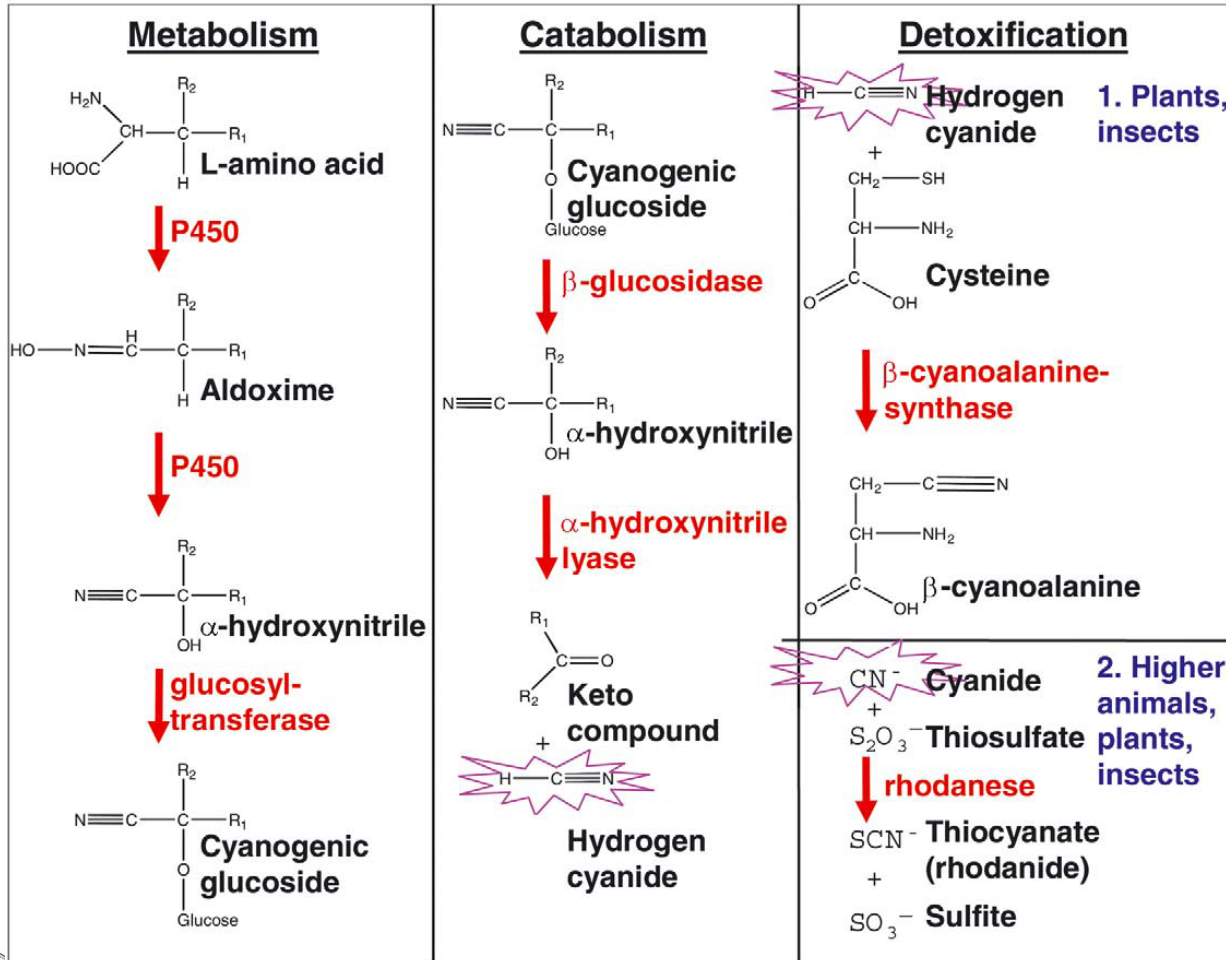
Κυανογένεση (5)



Η κυανογένεση στο τριφύλλι (*Lotus corniculatus*) καταγράφεται σε άτομα περιοχών με σχετικά υψηλές χειμερινές Τ, αντίθετα λιγότερα άτομα ψυχρότερων περιοχών (σημειώνεται η μέση Τ Ιανουαρίου σε °C) εμφανίζουν αυτή την ιδιότητα.



Βιοσύνθεση, καταβολισμός και αποτοξίνωση των CNGS σε φυτά, έντομα και ανώτερα ζώα



Βιοσύνθεση, καταβολισμός και αποτοξίνωση των CNGS σε φυτά, έντομα και ανώτερα ζώα. Τα ένζυμα που εμπλέκονται στη διαδικασία παρουσιάζονται με κόκκινο χρώμα. Το HCN εμφανίζεται με μωβ.



Κυανογένεση και διατροφή

Table 1. Cyanogenesis and world production (10⁶ metric tonnes) of major food crops in 1994

Crop	Tonnage	Crop	Tonnage
Maize	570.9	Wheat	535.8
Paddy Rice	530.0	Potatoes ?	275.7
Barley	158.7	Cassava	157.7
Soya Beans ?	136.2	Sugar Cane	109.6
<i>Tomatoes</i>	77.0	Sorghum	60.6
Taro	unknown	Oranges ?	58.7
'Pulses'	58.0	Bananas ?	52.2
Apples	48.2	Oats	34.1
Onions, dry ?	32.1	Rapeseed	29.9
'Millets'	27.1	Peanuts	25.9
Rye	24.3	<i>Sunflower</i>	22.6
Mangoes	18.0	<i>Pineapples</i>	12.0

Source: Food and Agriculture Organization, Quarterly Bulletin of Statistics 8, 1/2—1995.

Bold—cyanogenic; ? not known to be cyanogenic, but there are cyanogenic species in the same genus; *italics*—cyanogenesis not known in genus.

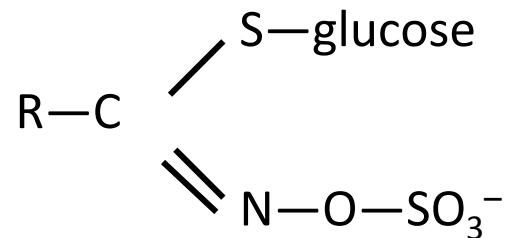


Γλυκοσινολίδια (θειογλυκοσίδια) (1)

Αζωτούχες ενώσεις που περιέχουν θείο στο μόριο τους και σε κατάλληλες συνθήκες μπορεί να απελευθερωθεί ισοθειοκυανικό ή θειοκυανικό ιόν.



Απαντώνται στην οικογένεια Brassicaceae και μόνο σποραδικά σε άλλες οικογένειες φυτών πχ Euphorbiaceae.

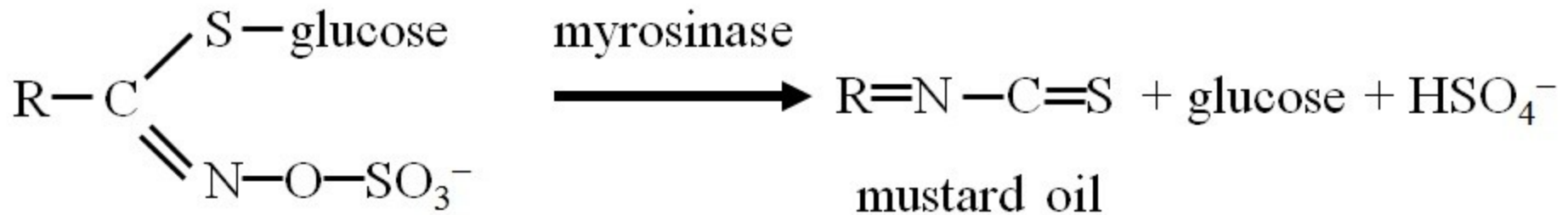


όπου R= H, CH₃, C₃H₅, κάποιος δακτύλιος κ.λπ.



Γλυκοσινολίδια (θειογλυκοσίδια) (2)

Ισοκυανούχες ενώσεις απελευθερώνονται μετά το τραυματισμό των φυτικών ιστών.



Γλυκοσινολίδια (θειογλυκοσίδια) (3)

Εμφανίζουν:

- Δράση αλληλοπαθητική (περιορισμός ανάπτυξης γειτονικών φυτών).
- Απώθηση ή έλξη σε φυτοφάγα.
- Τοξική δράση σε νηματώδεις, πρωτόζωα, βακτήρια, μύκητες, έντομα.

Είναι οι πρόδρομες ενώσεις των ισοθειακινιούχων ενώσεων.



Γλυκοσινολίδια (θειογλυκοσίδια) (4)

Proc. R. Soc. B (2007) 274, 2271–2277

doi:10.1098/rspb.2007.0237

Published online 10 July 2007

The cabbage aphid: a walking mustard oil bomb

Eleanna Kazana¹, Tom W. Pope¹, Laurienne Tibbles¹, Matthew Bridges¹,
John A. Pickett², Atle M. Bones³, Glen Powell^{1,*} and John T. Rossiter¹

The cabbage aphid, *Brevicoryne brassicae*, has developed a chemical defence system that exploits and mimics that of its host plants, involving sequestration of the major plant secondary metabolites (glucosinolates). Like its host plants, the **aphid produces a myrosinase** (b-thioglucoside glucohydrolase) to catalyse the hydrolysis of glucosinolates, yielding biologically active products. Here, we demonstrate that aphid myrosinase expression in head/thoracic muscle starts during embryonic development and protein levels continue to accumulate after the nymphs are born. However, **aphids are entirely dependent on the host plant for the glucosinolate substrate**, which they store in the haemolymph. Uptake of a glucosinolate (sinigrin) was investigated when aphids fed on plants or an in vitro system and followed a different developmental pattern in winged and wingless aphid morphs.....



Γλυκοσινολίδια (θειογλυκοσίδια) (5)

Τα γλυκοσινολίδια αποθηκεύονται στα χυμοτόπια των κυττάρων
οι μυροσινάσες ??? Σε ειδικά κύτταρα ???

Αποτελούν το 0,1% φρέσκου βάρους εδώδιμων λαχανικών.

Η συγκέντρωση στους καρπούς είναι πολύ υψηλότερη,
έως και 10% ξηρού βάρους.

Η βελτίωση οδήγησε σε καλλιέργειες με λιγότερα γλυκοσινολίδια
στον καρπό.



Γλυκοσινολίδια (θειογλυκοσίδια) (6)

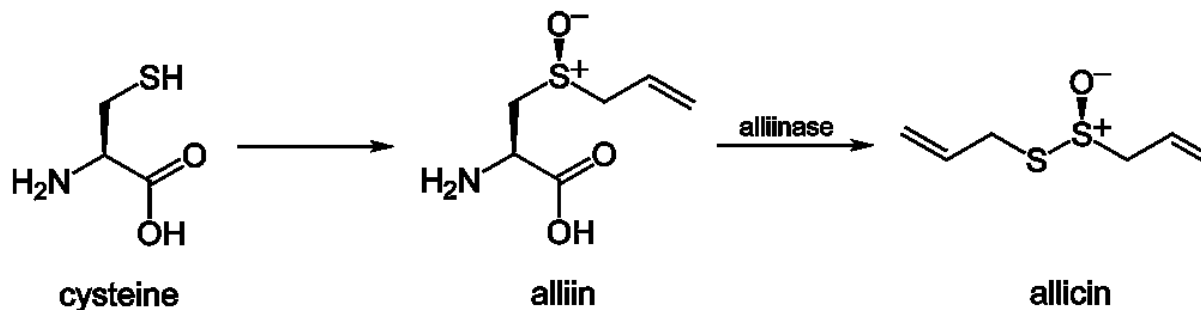
- Έχουν απομονωθεί τουλάχιστον 120 διαφορετικά μόρια από τα φυτά.
- Μολονότι η πλειονότητα έχει εντοπιστεί στην οικογένεια των Brassicaceae, 15 ακόμα οικογένειες περιέχουν τέτοια συστατικά.
- Η διερεύνηση της αντικαρκινικής δράσης φυσικών και μη ισοθιακινιούχων ενώσεων έχει ξεκινήσει από τη δεκαετία του '60.
- Αν και έχουν διερευνηθεί μόνο λίγα μόρια η ομάδα φαίνεται να περιέχει μόρια αποτελεσματικά στο περιορισμό της καρκινογένεσης.



Αζωτούχοι μεταβολίτες που περιέχουν θείο

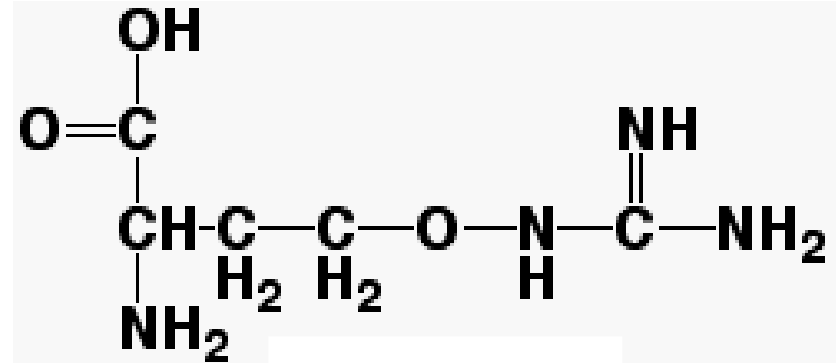
Οι σημαντικότεροι είναι:

- Τα γλυκοσινολίδια των σταυρανθών.
- Τα οργανικά δισουλφίδια που συντίθενται συνήθως σε φυτά *Allium* (π.χ. αλληλοδυσουλφίδιο στο σκόρδο, προπυλδυσουλφίδιο στο κρεμμύδι).



Μη πρωτεϊνικά αμινοξέα

- Έχουν δομές αντίστοιχες των πρωτεϊνών και η τοξικότητά τους στα φυτοφάγα ζώα οφείλεται στη ιδιότητά τους να ενσωματώνονται στις πρωτεΐνες στις θέσεις πρωτεϊνικών αμινοξέων, και η προκύπτουσα πρωτεΐνη είτε χάνει τη βιολογική της δράση ή/και είναι τοξική.



Καναβανίνη (δομή ανάλογη της αργινίνης)

Απαντώνται σε υψηλές συγκεντρώσεις ιδιαιτέρως σε καρπούς της οικογένειας Fabaceae (μεχρι 10% ξηρού βάρους!).



Αμίνες (1)

Οι πολυαμίνες είναι αλειφατικές, μικρού μοριακού βάρους, κατιονικές, αζωτούχες ενώσεις.

Συμμετέχουν σε πολλές φυσιολογικές λειτουργίες των φυτών:

- Κυτταροδιαίρεση.
- Καθυστέρηση γήρατος.
- Διακοπή λήθαργου.
- Εμβρυογένεση.
- Αντίδραση σε αβιοτικές καταπονήσεις, κ.λπ.



Αμίνες (2)

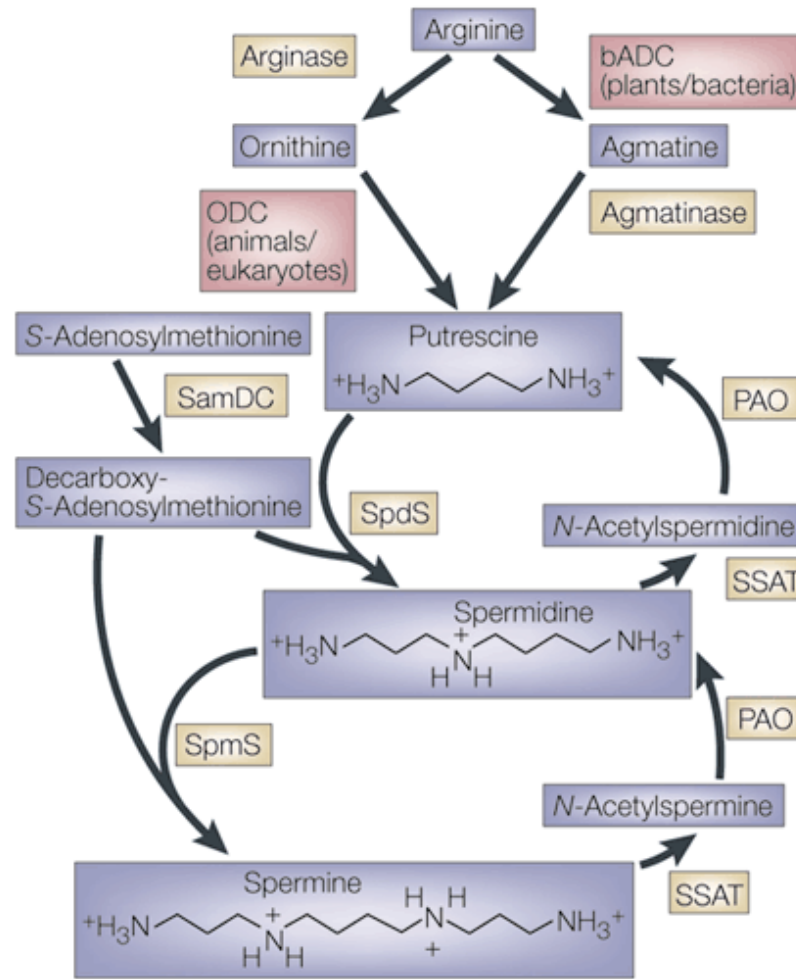
Απαντώνται σε όλα τα φυτικά κύτταρα και μπορούν να επηρεάσουν την αύξηση και ανάπτυξη σε μικρές συγκεντρώσεις (mM).

Πίνακας 1 : Δομή των πιο διαδεδομένων δι- και πολύ- αμινών

Πουτρεσκίνη (Put)	$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$
Καδαβερίνη (Cad)	$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_5\text{NH}_2$
Σπερμιδίνη (Spm)	$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$
Σπερμίνη (Spm)	$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_4\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$



Αμίνες (3)



Nature Reviews | Molecular Cell Biology

Δευτερογενείς μεταβολίτες: Βιοσυνθετικές οδοί και βιολογικός ρόλος

Τμήμα Γεωπονίας



Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (1/8)

- Το Έργο αυτό κάνει χρήση των ακόλουθων έργων:
- Εικόνες/Φωτογραφίες
- Εικόνα 1: *Cinchona pubescens*.
http://www.efloras.org/object_page.aspx?object_id=12814&flora_id=201
- Εικόνα 2: *Paraver somiferum*. <http://waynesword.palomar.edu/opium.htm>
- Εικόνα 3: Αλκαλοειδή τροπανίου.
<https://kb.osu.edu/dspace/bitstream/handle/1811/55613/Slide2.GIF?sequence=15>
- Εικόνα 4: *Erythroxylum coca*.
<http://www.infoplease.com/dk/science/encyclopedia/medicinal-plants.html>
- Εικόνα 5: Λάρβα του *Elorya noyesi*.
<https://environmentalgeography.wordpress.com/2010/09/15/cocaine-eating-caterpillars/>



Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (2/8)

- Εικόνα 6: *Nicotiana tabacum*.
<http://www.prota4u.org/protav8.asp?fr=1&h=M4&p=Nicotiana+tabacum+L>
- Εικόνα 7: *Conium maculatum*.
<http://www.fytokomia.gr/permalink/14487.html>
- Εικόνα 8: Σωκράτης.
<http://www.toxipedia.org/display/toxipedia/Socrates>
- Εικόνα 9: Αλόη.
<http://hellenicaloe.gr/%CE%B1%CE%BB%CE%BF%CE%B7/>
- Εικόνα 10: *Senecio cineraria*. <http://verdeostuni.com/pianta/67>



Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (3/8)

- Εικόνα 11: Λούπινο. <http://www.mecnita.com/flowers.htm>
- Εικόνα 12: *Cantharanthus roseus*.
<http://cms.herbalgram.org/virtualtour/human.html?ts=1447194600&signature=36b2f374d83e0e7093e0bb1e21434b10>
- Εικόνα 13: Αλκαλοειδή ινδολίου. Matsuura et al, 2013.
- Εικόνα 14: Φυτό καφέ. [http://www.librarypoint.org/coffee feature](http://www.librarypoint.org/coffee_feature)
- Εικόνα 15: Οπιοφόρα παπαρούνα.
http://www.nature.com/nbt/journal/v22/n12/fig_tab/nbt1204-1526_F1.html
- Εικόνα 16: Καψαϊκίνη.
<http://www.mdidea.com/products/new/new00504.html>



Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (4/8)

- Εικόνα 17: Κρόκος.
http://www.siberianidilady.it/piante_venenose.html
- Εικόνα 18: Δομικές σχέσεις των κυριότερων σολανωδών γλυκοαλκαλοειδών . Journal of Agricultural and Food Chemistry.
- Εικόνα 19: Πεταλούδες που τρέφονται από το φυτό Heliconia.
<http://slideplayer.fr/slide/2505436/>
- Εικόνα 20: Ψεύτικα αυγά πεταλούδας που αποθαρρύνουν τις θηλυκές πεταλούδες από την ωοτοκία. Φωτογραφικό αρχείο N. Κατή.
- Εικόνα 21: Εμφάνιση στα φύλλα του φυτού Heliconia σχηματισμών που προσομοιάζουν τα αυγά της πεταλούδας Heliconius.
<http://www.gettyimages.com/detail/photo/passionvine-butterfly-feeding-at-milkweed-high-res-stock-photography/73806835>



Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (5/8)

- Εικόνα 22: *Antirrhinum majus*. Brockington et al, New Phytologist (2011) 190: 854.
- Εικόνα 23: *Mirabilis jalapa*. Brockington et al, New Phytologist (2011) 190: 854.
- Εικόνα 24: *Lotus corniculatus*. <http://www.ct-botanical-society.org/Plants/view/346>
- Εικόνα 25: *Trifolium dubium*
<http://luirig.altervista.org/flora/taxa/index1.php?scientific-name=trifolium+campestre>
- Εικόνα 26: Περιοχές στις οποίες καταγράφεται κυανογένεση στο τριφύλλι. <http://www.uky.edu/~garose/sa.htm>



Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (6/8)

- Εικόνα 27: Βιοσύνθεση, καταβολισμός και αποτοξίνωση των CNGS σε φυτά, έντομα και ανώτερα ζώα. Zagrobelny et al, 2004.
- Εικόνα 28: Μπρόκολο.
<http://www.vidablogger.com.ar/2014/05/imagenes-de-brocoli.html>
- Εικόνα 29: Σκόρδο. http://gr.freepik.com/free-photo/clove-of-garlic--healthy-eating--taste--relish_406386.htm
- Εικόνα 30: Καναβανίνη.
http://www.sutherlandia.com/l_canavanine_frame.htm
- Εικόνα 31: Αμίνες.
http://www.nature.com/nrm/journal/v2/n3/fig_tab/nrm0301_188a_F1.html



Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (7/8)

- Το Έργο αυτό κάνει χρήση των ακόλουθων έργων:
- Πίνακες
- Πίνακας 1: Μεταφορά αλκαλοειδών μέσω ξυλώματος /φλοιώματος. Wink and Roberts, 1998.
- Πίνακας 2: Κυανογόνα γλυκοσίδια και οι πρόδρομες ουσίες τους. Biochemistry of Plant Secondary Metabolism, 2000.



Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (8/8)

- Το Έργο αυτό κάνει χρήση των ακόλουθων έργων:
- Διαγράμματα:
- Διάγραμμα 1: Πολυμορφισμός linamarin και Iotaustralin σε τρεις διαφορετικούς πληθυσμούς του *Lotus corniculatus*. Zagrobelny et al, 2004.



Σημείωμα Αναφοράς

Copyright Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Αικατερίνη Καραμανώλη. «Δευτερογενείς μεταβολίτες: βιοσυνθετικές οδοί και βιολογικός ρόλος. Αζωτούχες ενώσεις.». Έκδοση: 1.0. Θεσσαλονίκη 2014. Διαθέσιμο από τη δικτυακή διεύθυνση:
<https://opencourses.auth.gr/courses/OCRS510/>



Σημείωμα Αδειοδότησης

Το παρόν υλικό διατίθεται με τους όρους της άδειας χρήσης Creative Commons Αναφορά - Παρόμοια Διανομή [1] ή μεταγενέστερη, Διεθνής Έκδοση. Εξαιρούνται τα αυτοτελή έργα τρίτων π.χ. φωτογραφίες, διαγράμματα κ.λ.π., τα οποία εμπεριέχονται σε αυτό και τα οποία αναφέρονται μαζί με τους όρους χρήσης τους στο «Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων».



Ο δικαιούχος μπορεί να παρέχει στον αδειοδόχο ξεχωριστή άδεια να χρησιμοποιεί το έργο για εμπορική χρήση, εφόσον αυτό του ζητηθεί.

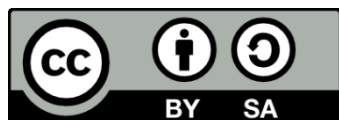
[1] <http://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>





Τέλος ενότητας

Επεξεργασία: Χρυσάνθη Χαρατσάρη
Θεσσαλονίκη, Εαρινό εξάμηνο 2013-2014



Ευρωπαϊκή Ένωση
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο



ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ ΚΑΙ ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ

Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης



ΕΥΡΩΠΑΪΚΟ ΚΟΙΝΩΝΙΚΟ ΤΑΜΕΙΟ



ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ

Σημειώματα

Διατήρηση Σημειωμάτων

Οποιαδήποτε αναπαραγωγή ή διασκευή του υλικού θα πρέπει να συμπεριλαμβάνει:

- το Σημείωμα Αναφοράς
- το Σημείωμα Αδειοδότησης
- τη δήλωση Διατήρησης Σημειωμάτων
- το Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (εφόσον υπάρχει)

μαζί με τους συνοδευόμενους υπερσυνδέσμους.

