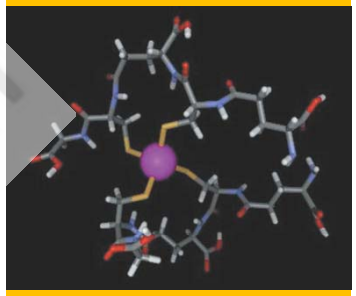
Metabolismus Síry



Studijní materiál

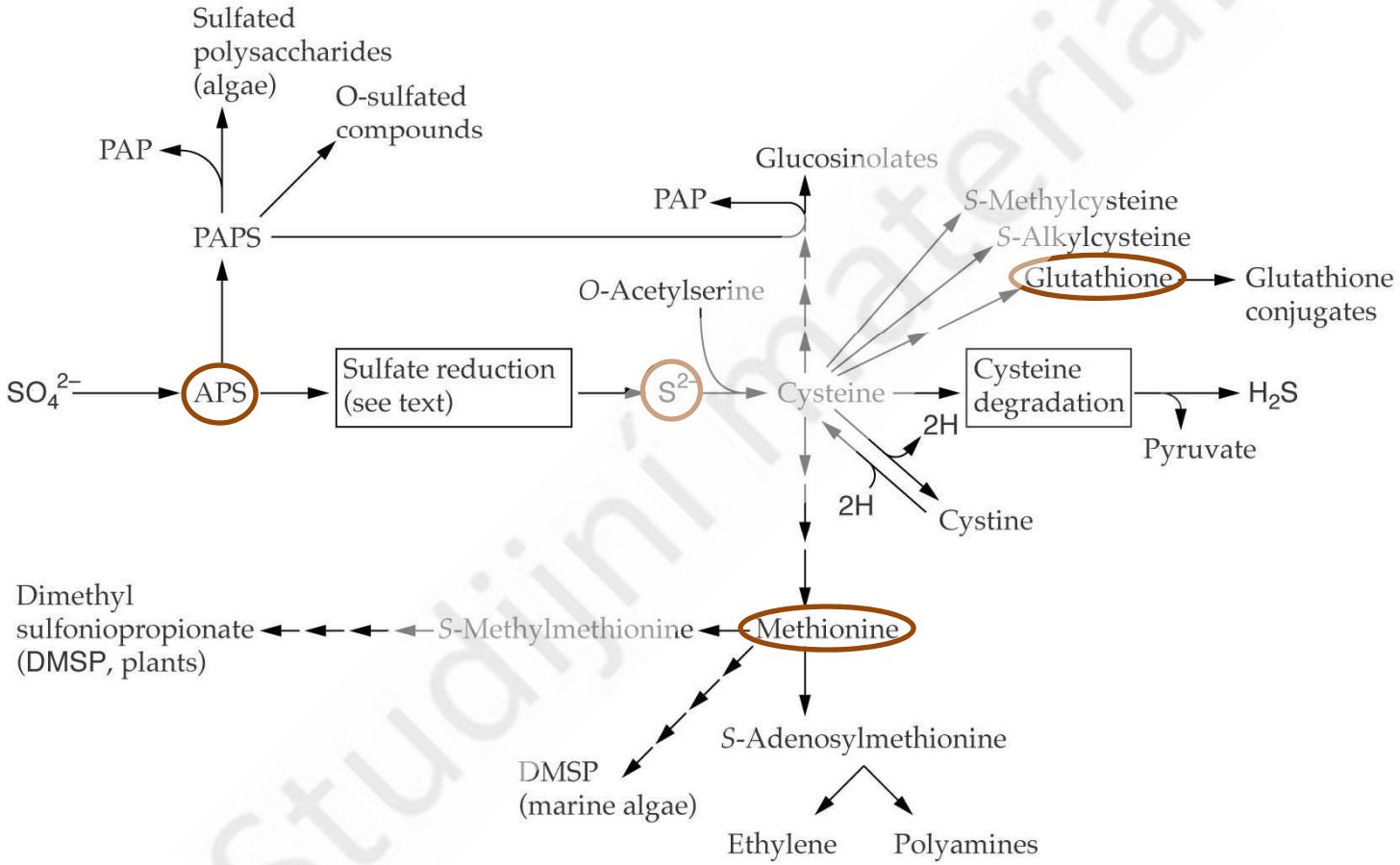
- Síra je esenciálním makro-elementem pro všechny živé organismy
- Síra je součástí aminokyselin cystein, methionin a sekundárních látek z nich odvozených
- Síra je nejčastěji přijímána ve formě síranu a následně asimilována do organických molekul
- Nejvíce síry je přijímáno z půdy skrze kořenový systém, síran může být rovněž přijímán listy z okolí, ale většinou pouze oblastech s vyšší koncentrací polutantů
- Nejčastěji je síra redukována několika krokovým mechanismem na sulfid:

$$SO_4^{2-} + ATP + 8e^- + 8H^+ \longrightarrow S^{2-} + 4H_2O + AMP + PP_i$$

- Nejvíce síry je redukováno chloroplastech a plastidech

Studijní materiál

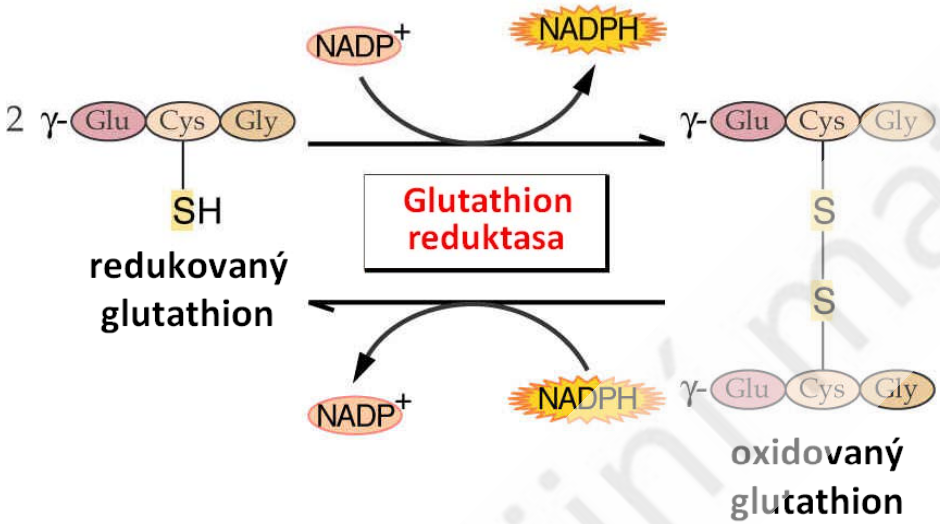
Schéma asimilace síry u rostlin

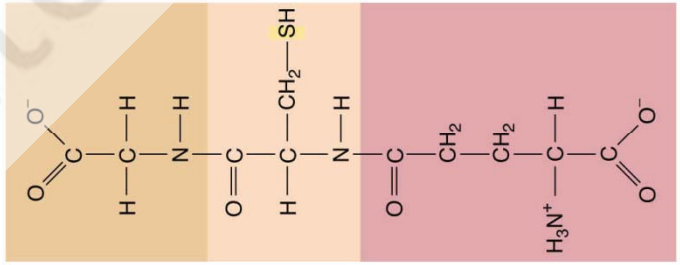


APS – 5-adenylysulfát
PAPS – 3´fosfoadenosin-5´-fosfosulfát,

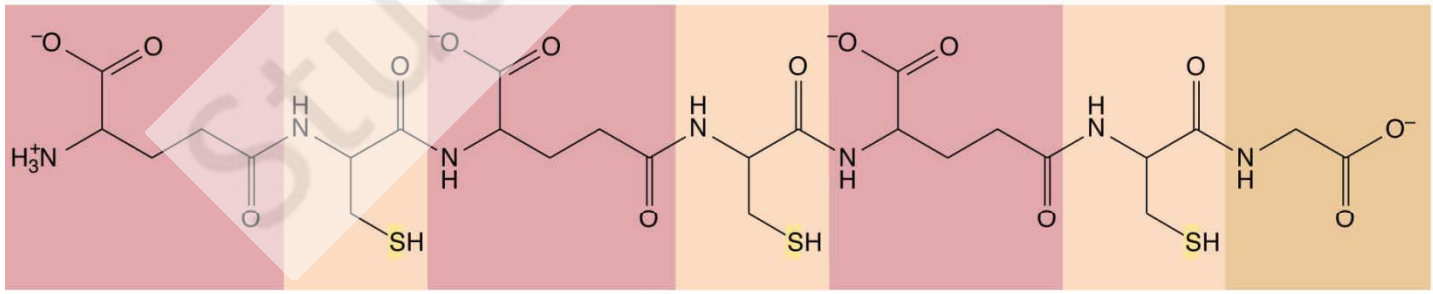
Studijní materiál

- Síra je součástí glutathionu, základní látky pomáhající udržovat redoxní stav a účastnící se detoxifikace celé řady látek





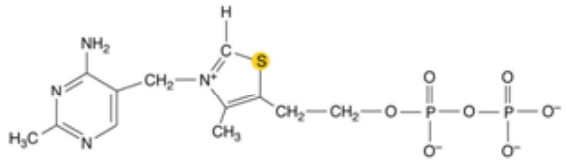
- Rovněž je síra součástí Phytochelatinů, které váží těžké kovy pomocí SH skupin



(γ-Glu-Cys)$_3$-Gly

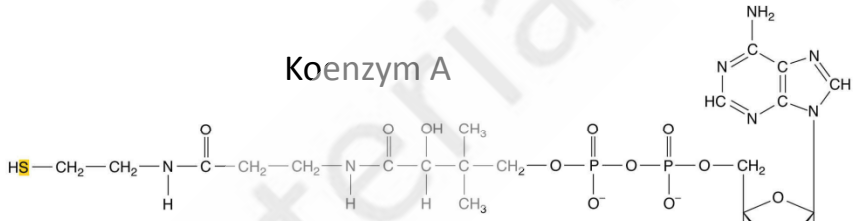
studijní materiál

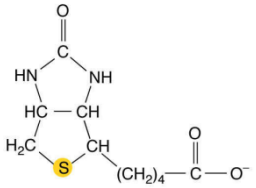
- Síra je součástí celé řady koenzymů a vitamínů nezbytných pro metabolismus



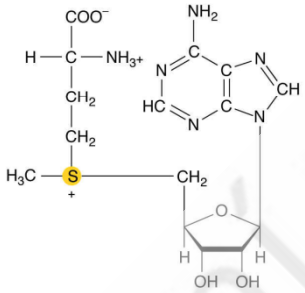
Thiamin pyrofosfát

Koenzym A

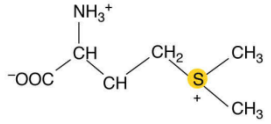




Biotin

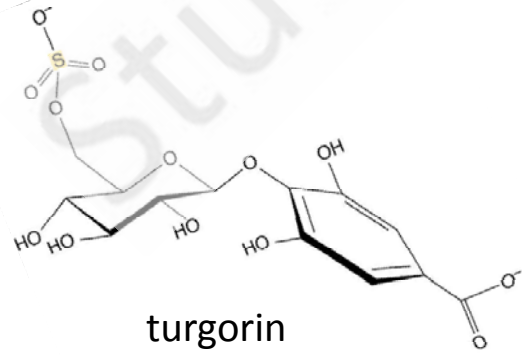


S-adenosylmethionin

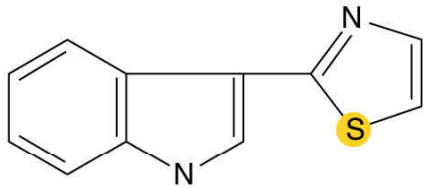


S-methylmethionin

- Dále je síra součástí některých fytoalexinů, nodulačních faktorů nebo faktorů účastnících se reakcí na dotek



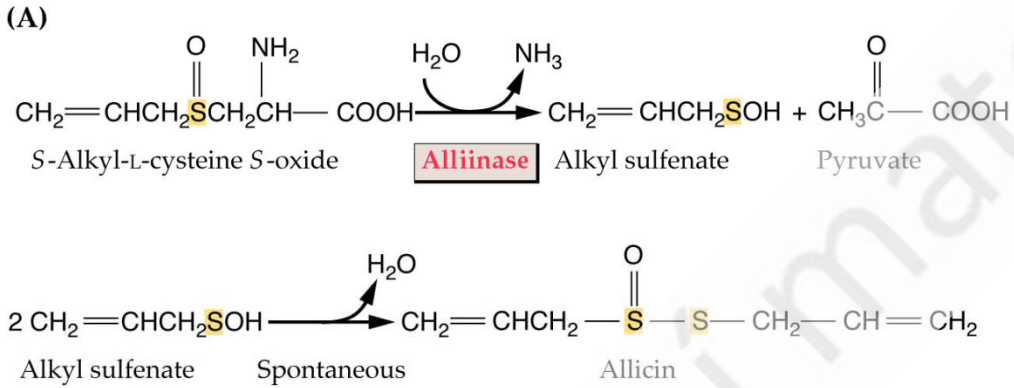
turgorin



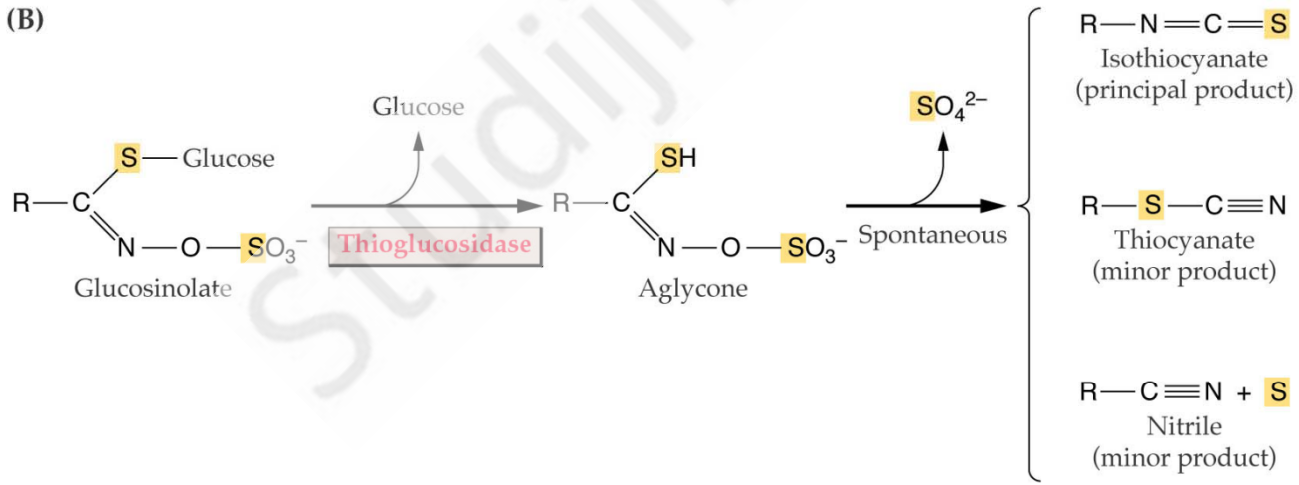
Camalexin

Studijní materiál

Sirné sloučeniny dávají rovněž chuť a aroma



Cibule, česnek



Brokolice
Hořčice
Křen

Studijní materiál

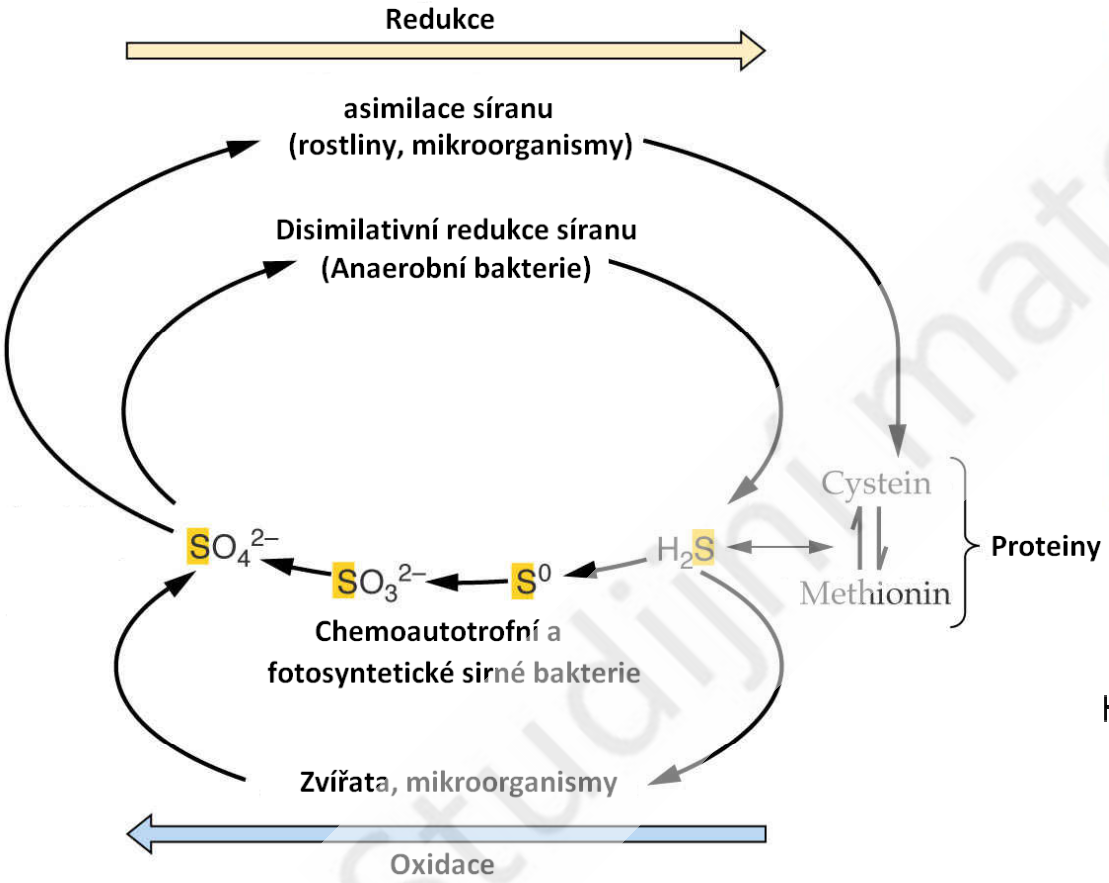
- živočichové nejsou schopni redukovat síran na sulfid, takže veškeré sirné aminokyseliny musí přijímat z potravy
- síra bylo donedávna považována za ne-limitní složku růstu, po snížení emisí síry se však stává limitní

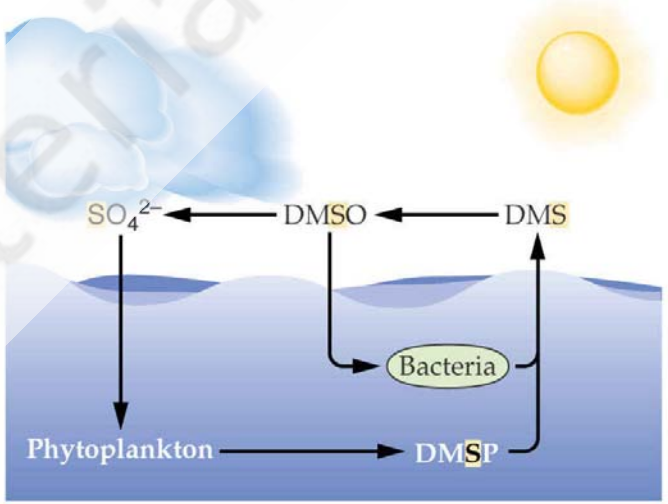
Přídavek síry

Přirozený stav

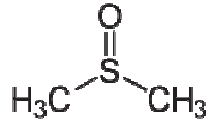
studijní materiál

Bio-geochemický cyklus síry

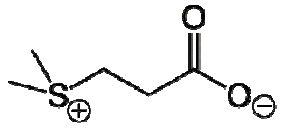




DMSO



DMS

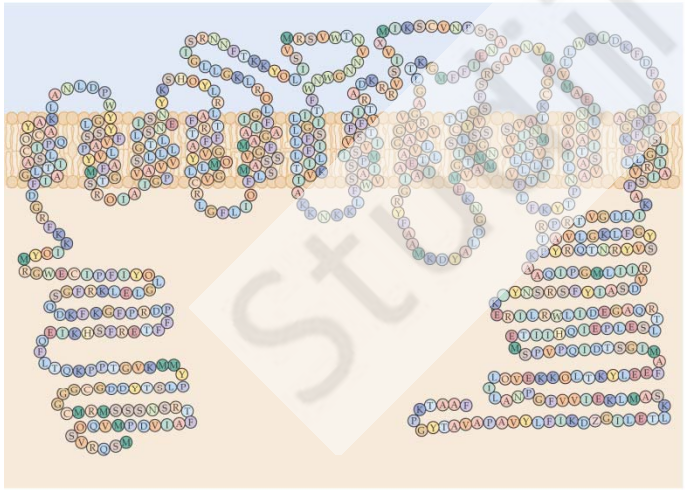


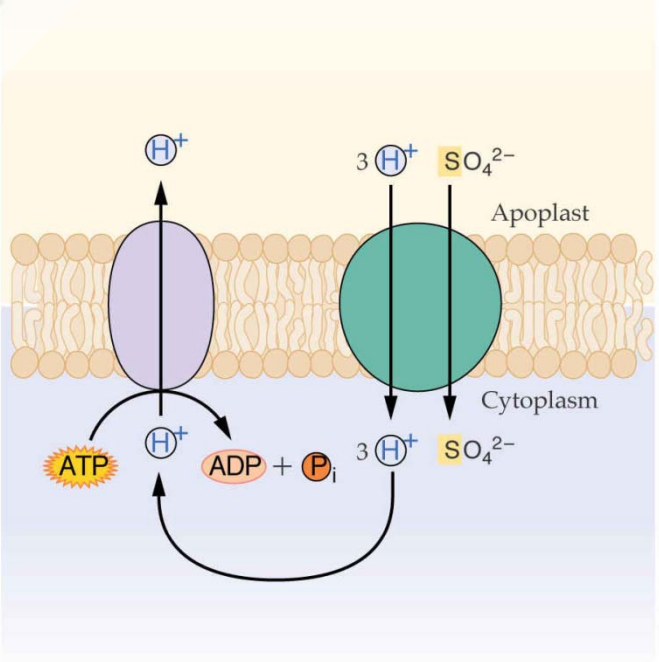
DMSP

Studijní materiál

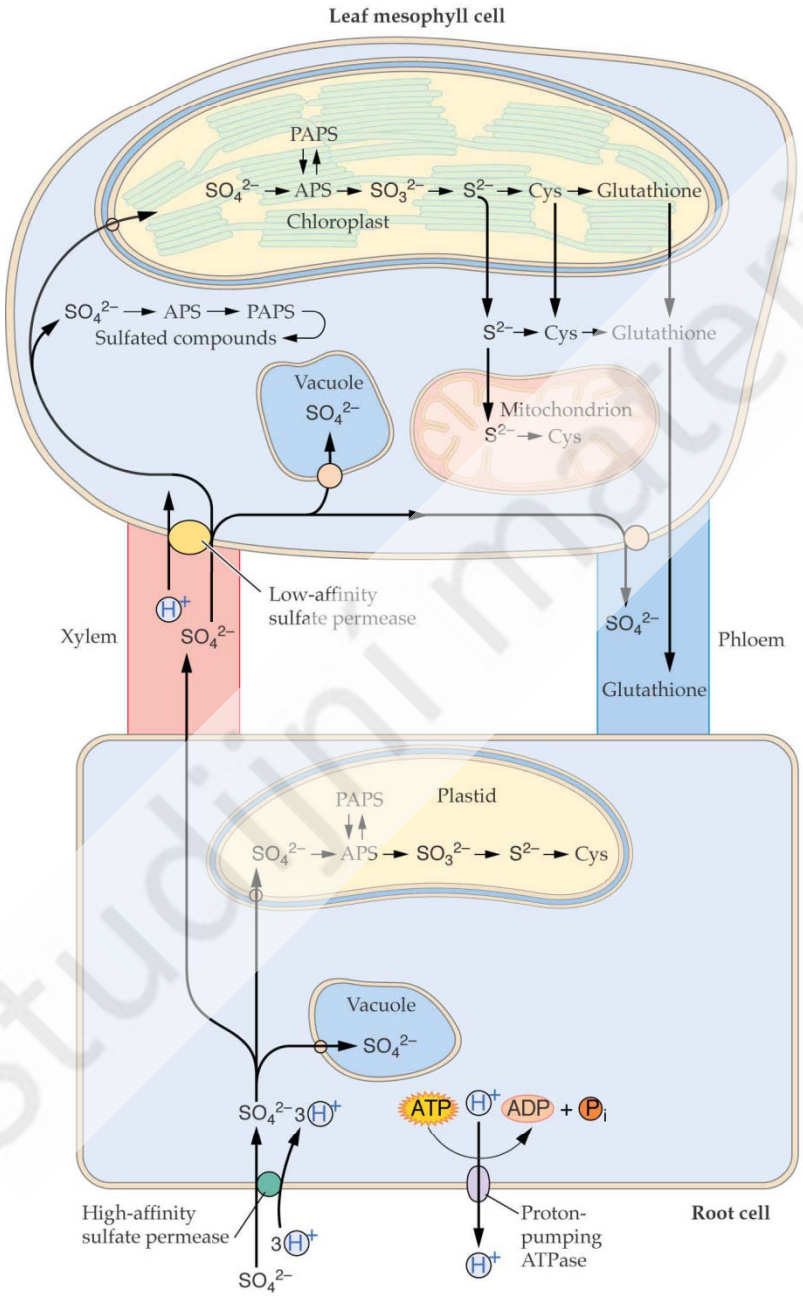
Transport síry do rostliny

- transport síranu je přes plasmatickou membránou je zajišťován rodinou transportérů s různou afinitou
- při nedostatku síry dochází k expresi vysoko-afinitního transportéru v kořenech
- transport síranu uvnitř buňky je zajišťován nízko-afinitním transportérem, stejně jako transport síranu do listů
- transport je poháněn hydrolýzou ATP





Studijní materiál



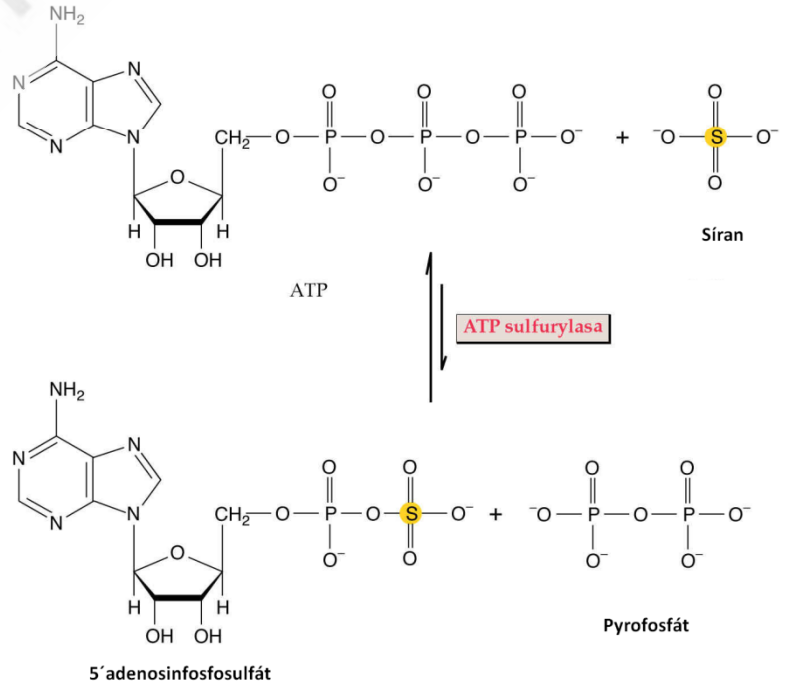
Studijní materiál

První krok asimilace – ATP sulfurylasa

- jsou známy isoformy, isoforma v chloroplastech zodpovídá za 90% aktivity, cytoplasmatická za zbytek, rovněž je známa isoforma v plastidech v kořenech
- aktivace síranu na 5´-adenosinfosfosulfát (APS), který je centrálním meziproduktem pro další reakce, enzym je tetramer
- APS je využíváno APS kinasou a APS sulfo-transferasou

APS + ATP ⟶ PAPS + ADP

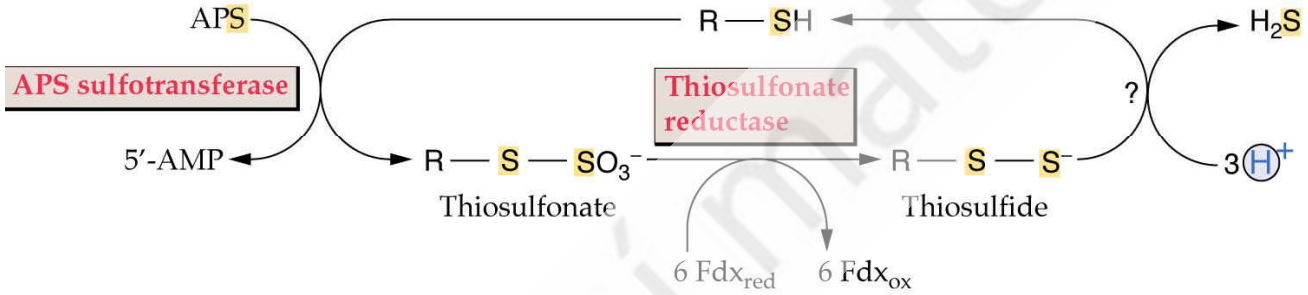
APS + SH-sloučenina$_{red}$ ⟶ thiosíran + 5´-AMP



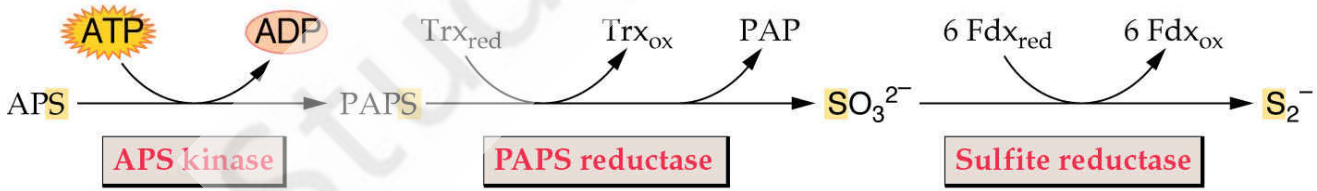
Studijní materiál

Redukce síranu ???

Hypotéza 1:
sulfát je z APS přenesen na redukovanou SH- sloučeninu a je redukován na sulfid



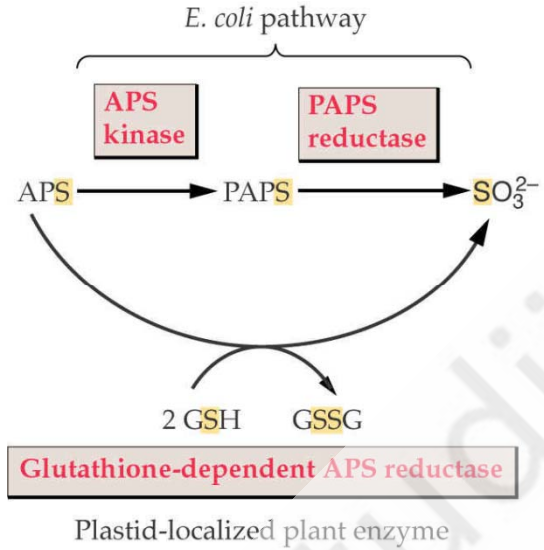
Hypotéza 2:
vychází ze síran-asimilujících mikroorganismů a cyanobakterií



Studijní materiál

Redukce síranu ???

- u rostlin byla ale rovněž objevena APS reduktasa, ukazující na třetí cestu, jejíž exprese závisí na koncentraci síry v buňce



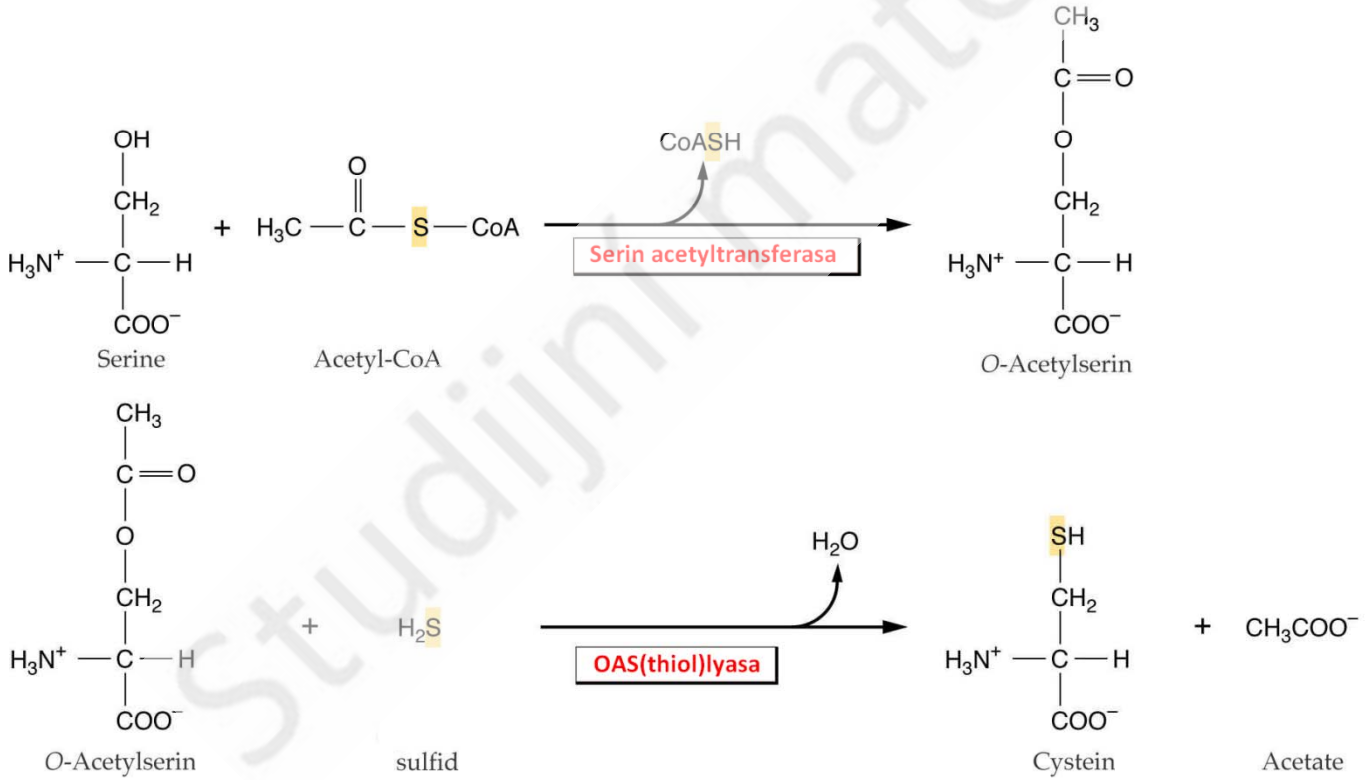
SO_3^{2-} + 6 ferredoxin$_{red}$ ⟶ S^{2-} + 6 ferredoxin$_{ox}$

- u rostlin se vyskytuje sulfit reduktasa obsahující siro-hem a 4Fe-4S klastr, která je podobná nitrit reduktase, ale její exprese se nemění s koncentrací síry v buňce

Studijní materiál

Tvorba cysteinu

- cystein vzniká konverzí ze serinu katalyzovanou serin-acetyltransferasou a *O*-acetylserin(thiol)lyasou, kdy oba dva enzymy existují v enzymovém komplexu

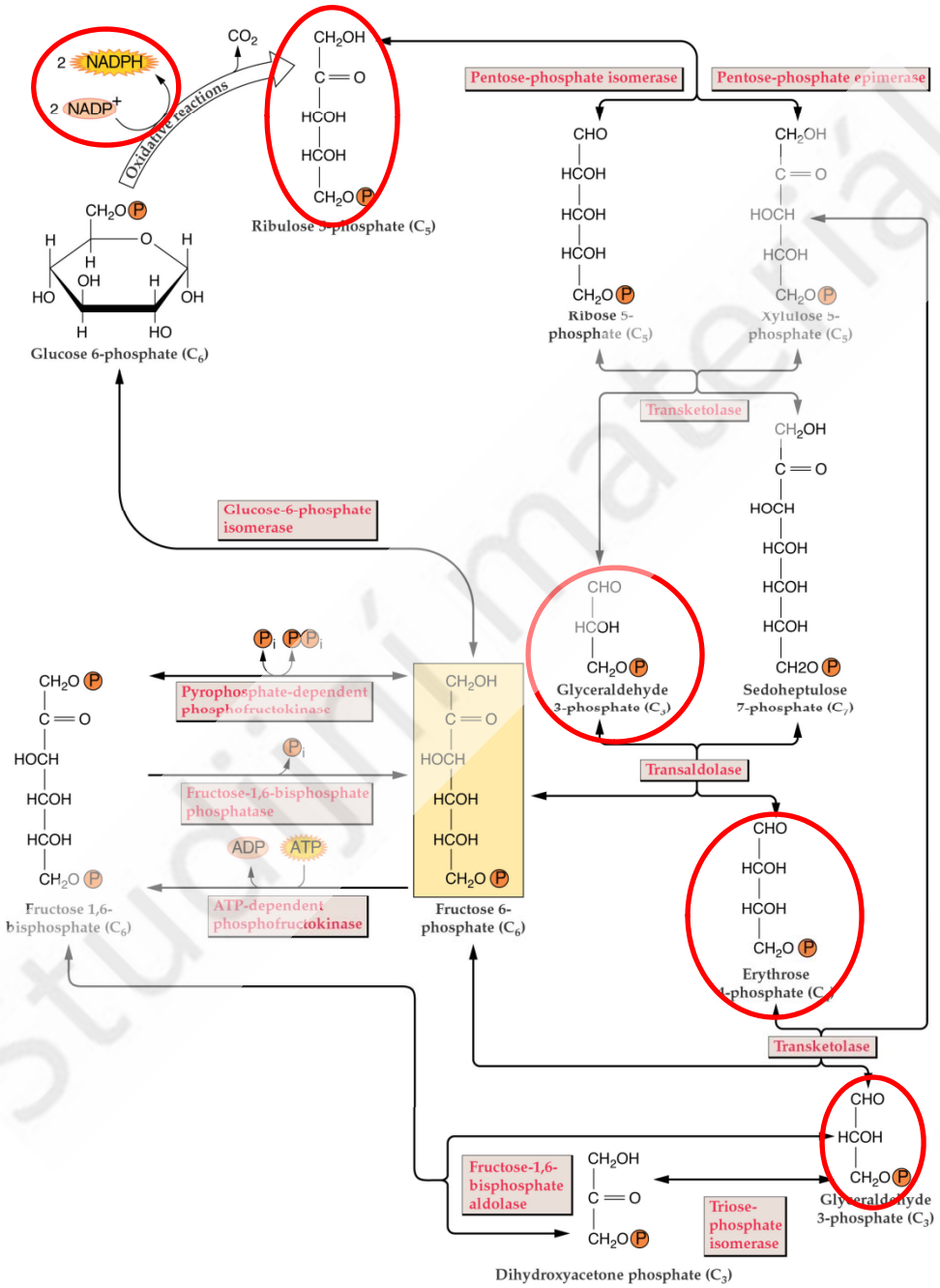


Studijní materiál

Regulace asimilace síry

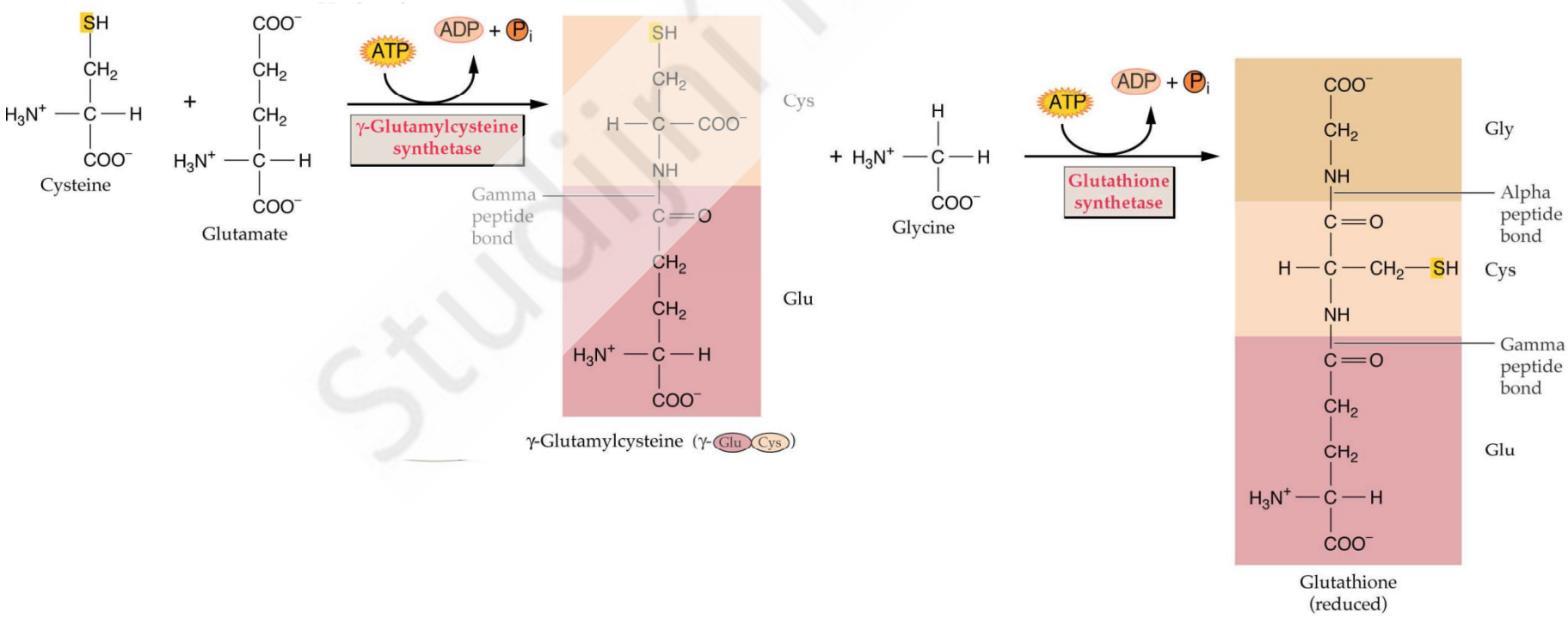
- na asimilaci síry má vliv fotosyntéza, ale není to vliv zásadní
- v chloroplastech závisí asimilace síry především na redukovaného ferredoxinu z fotosyntézy
- v plastidech se redukční síla vytváří především v pentosovém cyklu
- enzymy pro asimilaci síry jsou přítomny i v etiolovaných rostlinkách na rozdíl od uhlíku a dusíku
- nejvyšší enzymová aktivita je přítomna v mladých a rostoucích tkáních
- při nedostatku síry dochází k silnému zvýšení asimilačních enzymů
- volný síran a sulfid jsou pro rostlinu toxické, proto musí být ihned využívány
- poměr redukované síry/dusíku je udržován v rostlině 1:20, což ukazuje na velmi silnou koordinaci mezi asimilací síry a dusíku

Studijní materiál


2 NADPH
2 NADP+
CO2
Oxidative reactions
Ribulose 5-phosphate (C5)
Glucose 6-phosphate (C6)
Pentose-phosphate isomerase
Pentose-phosphate epimerase
Ribose 5-phosphate (C5)
Xylulose 5-phosphate (C5)
Transketolase
Glucose-6-phosphate isomerase
Glyceraldehyde 3-phosphate (C3)
Sedoheptulose 7-phosphate (C7)
Pyrophosphate-dependent phosphofructokinase
Fructose-1,6-bisphosphate phosphatase
ADP
ATP
ATP-dependent phosphofructokinase
Fructose 1,6-bisphosphate (C6)
Fructose 6-phosphate (C6)
Transaldolase
Erythrose 4-phosphate (C4)
Transketolase
Fructose-1,6-bisphosphate aldolase
Triose-phosphate isomerase
Glyceraldehyde 3-phosphate (C3)
Dihydroxyacetone phosphate (C3)

Syntéza glutathionu

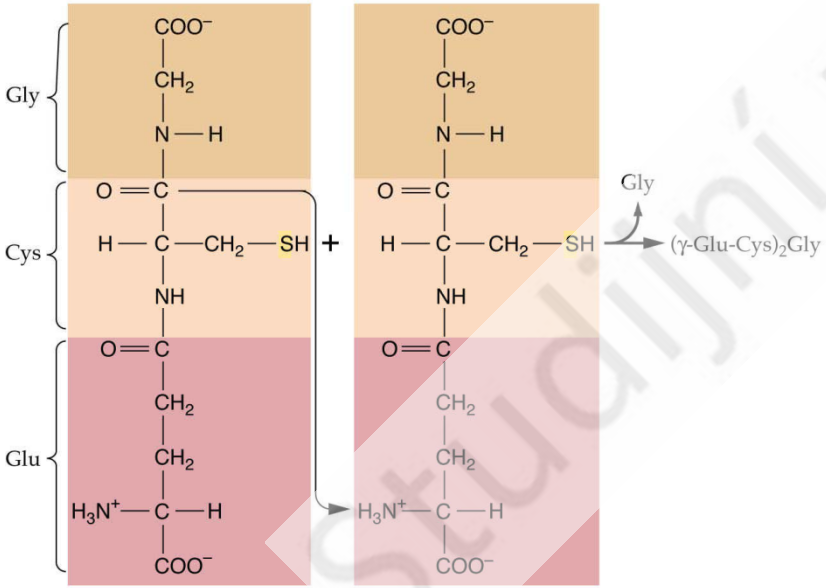
- glutathion je hlavním produktem asimilace síry a hlavním ne-proteinovou –SH látkou v rostlinách
- v rostlinách je přítomen v milimolární koncentraci (Cys = mikromolární)
- glutathion a jeho deriváty se účastní skladování a transportu síry, zhášení AOS, detoxikace xenobiotik, syntézy hormonů, je substrátem pro fytochelatiny
- Důležitou roli při detoxikaci hraje enzym glutathion-S-transferasa

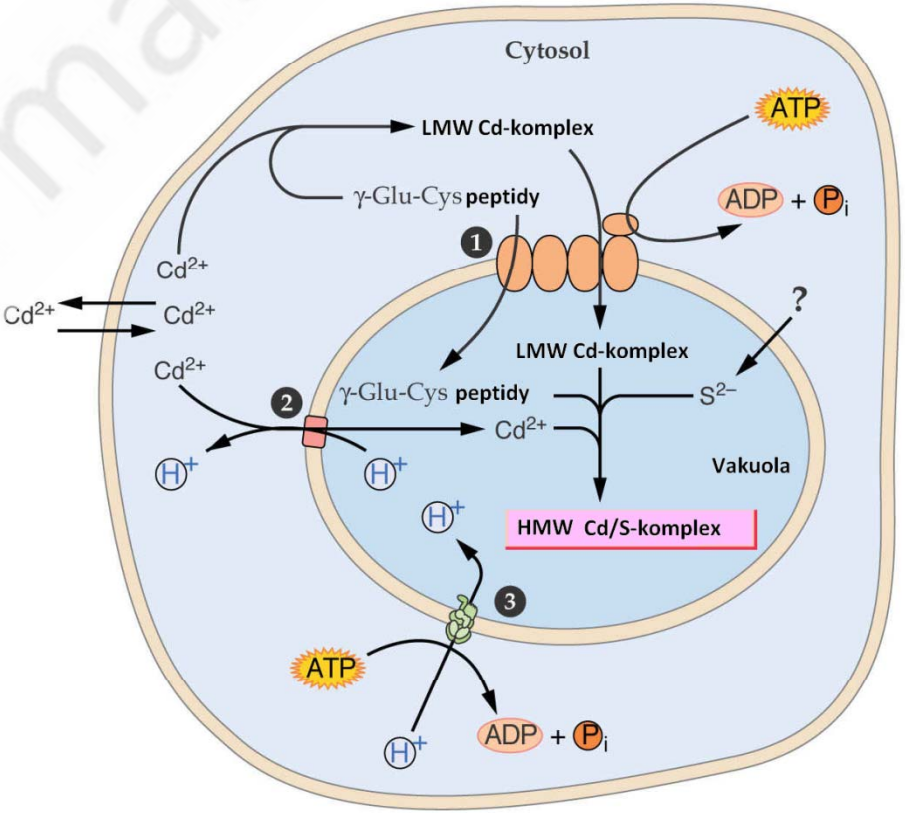


Studijní materiál

Fytochelatiny

- jsou syntetizovány jako odpověď na expozici těžkými kovy nebo vysokou koncentraci mikroprvků (Cu)
- základní molekulou pro jejich syntézu je glutathion





Studijní materiál