

Е.А. Флюрик, инженер; В.Н. Леонтьев, доцент; И.В. Свиридова, студентки

СВОЙСТВА ТИОЛОКИСЛЯЮЩИХ ФЕРМЕНТОВ

The information about properties and functions of enzymes which catalyze thiol oxidation represented in this article.

Тиолокисляющими следует называть ферменты, катализирующие следующую реакцию



Основными из них являются тиолоксидазы. Тиолоксидаза (оксидоредуктаза, КФ 1.8.3.) – это группа ферментов, чаще всего представляющих собой гемо- или флаво-протеины. Тиолоксидазы являются двухсубстратными ферментами, и в качестве донора электронов и протонов выступает тиол, а в качестве акцептора могут выступать кислород и другие соединения, представленные в таблице.

Таблица

Классификация тиолоксидаз

1	Оксидоредуктазы
1.8	Действуют на серосодержащие группы доноров
1.8.1	Акцептором служит NAD^+ или $NADP^+$
1.8.2	Акцептором служит цитохром с
1.8.3	Акцептором служит кислород
1.8.4	Акцептором служит дисульфидное соединение
1.8.5	Акцептором служит хинон или родственное соединение
1.8.7	Акцептором служит железосеропротеид
1.8.99	Используют другие акцепторы

К настоящему времени известно два типа тиолоксидаз: внутриклеточные и внеклеточные ферменты, которые выполняют принципиально разные функции в природе. Внутриклеточные – тиолоксидазы катализируют процесс образования дисульфидных связей в белках, т. е. ответственны за формирование третичной структуры в первую очередь ферментов, что обеспечивает проявление ими своих свойств [1]. Такие тиолоксидазы хорошо изучены у дрожжей *Saccharomyces cerevisiae*, установлены их первичная структура и нуклеотидная последовательность генов, ответственных за его синтез [2]. Дисульфидные связи в белках выполняют ряд важных функций, таких, как стабилизация третичной структуры, или представляют собой часть каталитического и регуляторного цикла. Образование и восстановление дисульфидных связей *in vivo* в целом ряде случаев катализируется специализированными тиол-дисульфид обменивающими ферментами. Определяющим в этих реакциях является окислительно-восстановительный потенциал (ОВП), и эти ферменты призваны поддерживать на необходимом уровне пул восстановительных эквивалентов внутри клеток [3]. Особая роль в этих процессах принадлежит глутатиону, концентрация которого внутри клеток может достигать $5 \cdot 10^{-3}$ М. Восстановленный глутатион ответственен за предохранение от окисления сульфгидрильных групп активных центров ферментов, выступает в качестве кофермента в целом ряде реакций и вследствие высокой нуклеофильности своей сульфгидрильной группы способен образовывать конъюгаты со многими токсичными агентами [1].

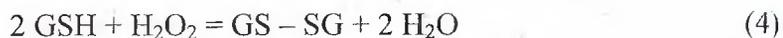
У целого ряда грибов и дрожжей обнаружена внеклеточная локализация ферментов [4]. О назначении внеклеточных ферментов известно мало, но исходя из биологического принципа

можно, предположить, что их роль заключается в окислении гидрофильных реакционноспособных соединений – тиолов и использовании продуктов окисления – дисульфидов микроорганизмами в качестве источников углерода.

Тиолоксидазная активность обнаружена и у других ферментов, таких, как пероксидазы [5, 6, 7], Cu, Zn – супероксиддисмутазы [8], которые часто представлены набором изоферментов. Каталазы катализируют реакцию (2), а Cu, Zn – супероксиддисмутазы – реакцию (3):



Особо следует отметить селенсодержащую глутатионпероксидазу, которая катализирует реакции:



В отличие от большинства пероксидаз, этот фермент не является гемопротеином, а содержит четыре атома селена, состоит из четырех субъединиц по 22 кДа [1].

ЛИТЕРАТУРА

1. Мецлер Д. Биохимия. Химические реакции в живой клетке. – М.: Мир, 1980. – Т. 2. – 606 с
2. Quality control in the endoplasmic reticulum. Lars Ellgaard, Ari Helenius. *Nature Reviews Molecular Cell Biology*. – N 3, 2003. P. 181–191.
3. Roles of thiol-redox pathways in bacteria. Daniel Ritz and Jon Beckwith. *Annual Review of Microbiology*. October 2001, doi:10.1146/annurev.micro.55.1.21, Vol. 55. P. 21–48.
4. Леонтьев В.Н., Флюрик Е.А., Бурак И.М., Свиридова И.В. Скрининг тиолоксиляющих микроорганизмов // Труды БГТУ. Сер. химии и технологии орган. в-в. – 2004. – Вып. XII.
5. Characterization of sheep lacrimal-gland peroxidase and its major physiological electron donor. Abhijit MAZUMDAR, Ratna CHATTERJEE, Subrata ADAK, Anil GHOSH, Chhabinath MONDAL and Ranajit K. BANERJEE. *Biochem. J.*, Vol. 314, 413 – 419, 1996. A new FAD-binding fold and intersubunit disulfide shuttle in the thiol oxidase Erv2p. Einav Gross, Carolyn S. Sevier, Andrea Vala, Chris A. Kaiser & Deborah Fassl. Published online: 10 December 2001, doi:10.1038/nsb740 January 2002 Volume 9 Number 1. P. 61 – 67.
6. Obinger, C., Hinterstoisser, B., Pichorner, H., Couperus, S. A. A., Korori and R. Ebermann (1993) Abstr. 1st International Conference on Oxygen and environmental stress in plants. P. 115, St. Andrews. "The role of thiol oxidase function of plant peroxidases in hydrogen peroxide biosynthesis".
7. Obinger, C., Hofstetter, W., G. Jessner, Pichorner, H., Ebermann, R. (1994) Abstr. Conference on Therapeutic Potential of Biological Antioxidants. P. 54, San Franzisco. "The mechanism of cysteine oxidation catalyzed by peroxidase oxidase reaction of horseradish peroxidase".
8. Thiol Oxidase Activity of Copper, Zinc Superoxide Dismutase. Christine C. Winterbourn, Alexander V. Peskin, and Helena N. Parsons-Mair *J. Biol. Chem.*, Vol. 277, Issue 3. P. 1906–1911; January 18, 2002.