

### 3.3.2. Неорганические ионы в клетке

Ионы в клетке могут быть подвижными или неподвижными. Подвижными называют ионы более или менее свободно диффундирующие в цитозоле. Неподвижными, связанными называют ионы, более или менее прочно связанные с белками или другими органическими соединениями. Хотя один и тот же ион может присутствовать в клетке как подвижный и как неподвижный, все же у многих ионов есть предпочтительные состояния.

**Основные подвижные анионы в клетке** – это  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  и  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ , первые пять анионов встречаются во всех клетках, а нитрат в заметных количествах можно найти в клетках растений и прокариот.

**Основные подвижные катионы в клетке** – это  $\text{H}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$ . Первые пять катионов – это главные катионы клетки. Катион же аммония образуется во всех клетках в результате разрушения аминокислот, он ядовит, и клетки стараются от него быстро избавиться, поэтому  $\text{NH}_4^+$  всегда есть в клетке, но в очень небольших количествах.

**Основные связанные ионы** – это преимущественно ионы металлов, ионы Mn, Fe, Co, Cu, Zn (3d-элементы) и ионы Mo (4d-элемент). Эти ионы связаны с белками, являются кофакторами ферментов или частью кофакторов различных ферментов и молекулярных машин.

Можно кратко перечислить главные функции ионов:

- 1)  $\text{H}^+$  - это, наверное, главный ион в клетке; трансмембранный протонный градиент – важная форма запаса энергии в клетке; катионы водорода участвуют во многих биохимических реакциях, изменение их концентрации влияет на пространственную структуру белков; более подробному рассмотрению функций этого катиона посвящен отдельный раздел, см «рН» и «Ода протону»;
- 2)  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  - главные электролиты клетки; играют важную роль в поддержании водно-солевого баланса клетки, осмотического давления; участвуют в активном транспорте веществ через клеточную мембрану; у животных участвуют в проведении нервного импульса;
- 3)  $\text{HCO}_3^-$  - транспортная форма углекислого газа и основа бикарбонатного буфера внеклеточных жидкостей;
- 4)  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  и  $\text{HPO}_4^{2-}$  образуют внутриклеточный фосфатный буфер;
- 5) катион  $\text{Ca}^{2+}$  - важнейший регулятор внутриклеточных процессов, его можно даже назвать сигнальной молекулой; бывает кофактором некоторых ферментов;
- 6) катион  $\text{Mg}^{2+}$  - важнейший кофактор самых разных ферментов, особенно ферментов, работающих с остатками фосфорной кислоты; этот катион стабилизирует пространственные структуры нуклеиновых кислот; АТФ существует в клетке в виде магниевой соли; входит в состав хлорофиллов;
- 7) катионы Mg, Ca, Zn и Mn – хорошие кофакторы ферментов в тех случаях, когда надо активировать молекулы, вступающие в реакцию, или когда надо стабилизировать переходные состояния, возникающие в процессе катализа;
- 8) катионы Fe и Cu легко меняют свою степень окисления, поэтому они являются хорошими кофакторами ферментов, катализирующих окислительно-восстановительные реакции;
- 9) катион  $\text{Fe}^{2+}$  в составе гема является кофактором в транспорте кислорода кровью позвоночных, в составе гема миоглобина – в запасании  $\text{O}_2$  в тканях; катион  $\text{Cu}^+$  в составе гемоцианина участвует в транспорте кислорода у ряда моллюсков и членистоногих;
- 10) катионы других переходных металлов, таких как Co, Mo, Ni, W, V также обнаружены в составе ферментов и служат им кофакторами.

О функциях ионов можно прочесть также в Таблице 3.1.4. «Биологическое значение разных элементов»

-<<-

#### Немного о металлоферментах

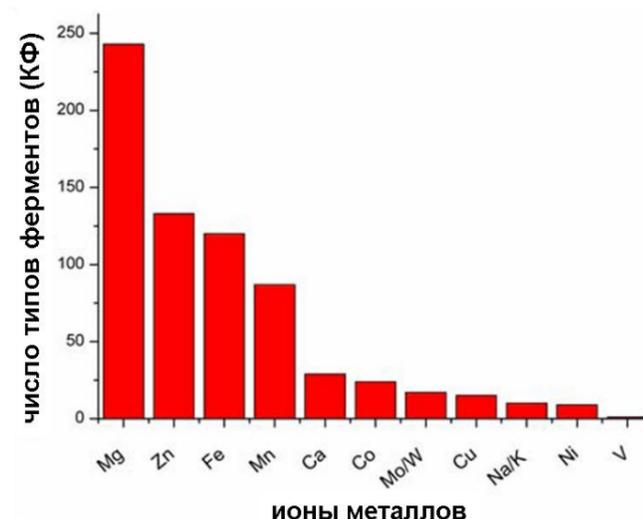
Всего в настоящее время известно более 4000 типов ферментов, т.е. ферментов с разными кодами ферментов, КФ, или, по-другому, ЕС) ●. Для 1371 КФ определена хотя бы одна пространственная структура конкретного белка. Из этих 1371 типов ферментов минимум 558 типов используют ионы металлов для катализа. Другими словами, примерно 40% хорошо изученных ферментов нуждаются в ионах металлов для своей работы [ref].

Чаще всего кофактором является  $\text{Mg}^{2+}$ , см. рис. справа; это связано с тем, что ионы магния хорошо связывают остатки фосфорной кислоты; если такие остатки участвуют в реакции, а это бывает часто, то можно ожидать зависимости активности фермента от наличия  $\text{Mg}^{2+}$ .

Ионы Mg, Ca, Zn и Mn – хорошие кофакторы в тех случаях, когда надо активировать молекулы, вступающие в реакцию, или надо стабилизировать переходные состояния, возникающие в процессе реакции

● КФ – код фермента, EC- ENZYME CODE. Важно помнить, что КФ указывает на тип ферментативной реакции, а не на конкретный белок. Подробнее, см. раздел «Ферменты»

Рис. 3.3.2 Ионы каких металлов бывают кофакторами ферментов (по данным [ref])



Катионы металлов, легко меняющих свою степень окисления, – хорошие кофакторы для ферментов, катализирующих окислительно-восстановительные реакции

-<<-

### Различие концентраций ионов внутри клетки и вне ее

Концентрации многих ионов в клетке сильно отличаются от их концентраций в среде, окружающей клетку, см. таблицу ниже.

Клетка синтезирует много транспортных белков, участвующих в транспорте ионов через клеточную мембрану, и клетка тратит много энергии для поддержания «правильного» соотношения внешних и внутренних концентраций ионов.

Возникает вопрос, зачем?

Наиболее драматическое различие наблюдается при сравнении концентраций ионов натрия и калия см. таблицу ниже. Такое различие трудно объяснить с точки зрения функций этих ионов в клетке. Недавно была предложена изящная гипотеза, объясняющая это различие: внутриклеточная среда похожа на ту среду, в которой возникли первые клетки [ref, ref]. Действительно, скорее всего, мембраны первых на Земле клеток были несовершенными, т.е. дырявыми, ионы проходили через них, устанавливалось равновесие между внутриклеточной жидкостью и внеклеточной. Биохимические процессы внутри клетки приспособились к этой ситуации. Затем, когда пришлось осваивать новые местообитания, оказалось, что проще создать механизмы для поддержания привычного состава цитозоля, нежели перестраивать весь уже выстроенный метаболизм. В пользу этой гипотезы говорит то, что катионы именно калия являются кофакторами самых древних молекулярных машин, белков, вовлеченных в биосинтез белка.

В то же время некоторым различиям между внутренними и внешними концентрациями ионов можно дать приемлемое объяснение, например, избыток кальция в цитозоле может привести к выпадению в осадок большого количества нерастворимых солей.

#### Таблица 3.3.2. Сравнение концентраций некоторых ионов внутри «типичной» клетки человека и во внеклеточных жидкостях (плазме крови и спинномозговой жидкости плазме крови)

Концентрации указаны в ммоль/л

Таблица скомпилирована по данным [ref], [ref], [ref]

«Точность знания реальных концентраций не очень велика. Уж слишком сложно измерить их в клетке, не возмущая её состояния измерительным прибором. Измерение наружной концентрации несколько проще, но полученное значение не всегда относится к участку среды, непосредственно омывающему клеточную мембрану. По этой причине значения концентраций для одинаковых объектов несколько варьируют у разных авторов. Кроме того, концентрации ионов в различных тканях и у разных животных объективно различаются. Поэтому цифры, приведенные в таблице можно рассматривать как характерные для живых клеток, но ориентировочные».[ref]

Ион	Во внеклеточных жидкостях	Внутри клетки
Na <sup>+</sup>	140-160	10-14
K <sup>+</sup>	4-10	92-157
Ca <sup>2+</sup>	2	0,0001
Mg <sup>2+</sup>	1-1,5	1-13
Cl <sup>-</sup>	100-117	4-50
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	27	10
HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1-3	10-38
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1	7
pH	7,3-7,4	6,6-6,8