

**Προχωρημένη
Φυσιολογία
Φυτών**

**Μεταβολισμός στα φυτά
και Παραγωγικότητα**

Μάθημα 6^ο

**ΜΕΤΑΒΟΛΙΣΜΟΣ ΘΕΙΟΥ (S)
ΣΤΑ ΦΥΤΑ**

Φυτά και μεταβολισμός

Αυτότροφα

Ικανά να βιοσυνθέτουν όλες τις απαραίτητες οργανικές ουσίες από ανόργανες ενώσεις και στοιχεία στο περιβάλλον

Ανταγωνίζονται με άλλους οργανισμούς για αυτά τα θρεπτικά

Διαθέτουν πολύπλοκα μεταβολικά μονοπάτια για μετατροπή των στοιχείων σε χρήσιμες ενώσεις

Δευτερεύοντα μεγαλοθρεπτικά

Ca

Mg

sulfur (S)

Σε αρκετές περιπτώσεις υπάρχει έλλειψη τους στο έδαφος και χρειάζεται λίπανση

S, Γενικά

Το S είναι μακροστοιχείο, αλλά τα φυτά χρειάζονται πολύ λιγότερο, από ότι N ή K

Οι ποσότητες S που απαιτούνται από τις περισσότερες καλλιέργειες είναι περίπου:

- ίδιες με του P
- και συγκρίσιμες με τις απαιτούμενες ποσότητες Mg

S, Γενικά

- S **απαραίτητο** θρεπτικό στοιχείο για **όλους τους οργανισμούς**
- S, κυριαρχεί η μορφή +6 στο SO_4^{2-}
- Το S σε άλλες οξειδωτικές μορφές υπάρχει σε αναερόβια και ηφαιστειακά περιβάλλοντα και σε ζώντα κύτταρα

Οξειδωτικές καταστάσεις S

	+4	+2	0	
SO_4^{2-}	SO_3^{2-}	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	S	H_2S , SO_2

S και φυτά

S, απαραίτητο **θρεπτικό συστατικό** για φυσιολογική **αύξηση φυτών**

Ανάγκες φυτών σε S παρόμοιες του P

S, Γενικά

- Φυτά και μικροοργανισμοί ανάγουν το SO_4^{2-} , πρώτα σε σουλφίδιο S_2 (σθένος -2)
- Το σουλφίδιο μετά χρησιμοποιείται στη βιοσύνθεση κυστεΐνης, μεθειονίνης και άλλων μεταβολιτών

Απαιτήσεις ειδών σε S

Διαφέρουν μεταξύ ειδών και στάδιο ανάπτυξης

Υψηλές: Brassicaceae - Liliaceae
Χαμηλές: Σιτηρά,
Ενδιάμεσες: Fabaceae (Leguminosae)
Ελαιοκράμβη: απομακρύνει 20 -30 kg S ha⁻¹
Σιτηρά: περίπου 10 -15 kg S ha⁻¹

Walker and Booth (1992)

Απαιτήσεις ειδών σε S

- Τα πιο πολλά αγρωστώδη απαιτούν λιγότερο S.
- Το απαιτούμενο S στις περισσότερες καλλιέργειες είναι σχεδόν ίσο με τις απαιτήσεις σε P και Mg.

Απαιτήσεις ειδών σε S

- Υψηλές αποδόσεις, (σακχαρότευτλα, καλαμπόκι σόγια) περιέχουν περισσότερο S από πολλές άλλες καλλιέργειες
- Τα λαχανικά και το βαμβάκι χρειάζονται ενδιάμεσες ποσότητες S
- Η μηδική αν και είναι μια καλλιέργεια με τη μεγαλύτερη αντίδραση στο S, δεν απαιτεί μεγάλες ποσότητες S

Απαιτήσεις ειδών σε S

- Διαφέρει ανάμεσα στα είδη κυμαίνεται από 0.1 έως 6 % ξηρού βάρους

Απαιτήσεις ειδών σε S

- Κανονική αύξηση:
Περιεκτικότητα ένα μέρος S για κάθε 15 έως 20 μέρη N
(και υψηλή ποιότητα ζωικής τροφής)

Σε αναλογία μεγαλύτερη από 15 προς 1

οι καλλιέργειες αντιδρούν σε λίπανση S

Έλλειψη, οριακή, επαρκής συγκέντρωση S σε ιστούς ορισμένων καλλιεργειών

Crop	Plant part sampling state	Deficient	Marginal	Sufficient
Alfalfa		--%--	--%--	--%--
Corn	Whole plant at harvest	<.20	.20-.30	>.30
Small grains	Ear leaf at silking	<.10	.10-.20	>.20
Soybeans	Top leaves at boot stage	<.10	.10-.15	>.15
Soybeans	Upper, fully developed	<.10	.10-.15	>.15
Sunflowers	5th leaf	—	.25-.50	—

Ερμηνεία εδαφικής ανάλυσης S, αμμώδη εδάφη

S εδάφους mg/kg	Επίπεδο	Αντίδραση σε S
0-6	Χαμηλό	Πολύ πιθανό
7-12	Μέτριο	Πιθανό
>12	Υψηλό	Όχι

Το S και τα φυτά

Ορατά συμπτώματα τροφοπενίας S εμφανίζονται στα νέα μέρη του φυτού γιατί το S δεν μετακινείται από τα παλιά στα νέα

Σιτάρι: Σχετικά χαμηλές απαιτήσεις περίπου 20 kg S ha^{-1}

Το S και τα φυτά

Συνθήκες αγρού:

- έλλειψη S στα σιτηρά δεν είναι εύκολα αντιληπτή, γιατί μπορεί να συγχέεται με έλλειψη N,
- υπάρχουν απώλειες παραγωγής σε περιπτώσεις μέτριας έλλειψης, χωρίς ορατά συμπτώματα

Πηγές S

- **S στο έδαφος** (και S στα λιπάσματα)
- **Ατμοσφαιρικό S**
 SO_2 , H_2S

Πηγές S

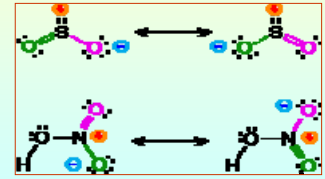
Το S εισέρχεται στην ατμόσφαιρα ως υδρόθειο H_2S από καύσεις, εκρήξεις ηφαιστείων, ανταλλαγή αερίων στην επιφάνεια ωκεανών, και από αποσυνθέσεις



Πηγές S

- Το H_2S γρήγορα οξειδώνεται σε SO_2

Το SO_2 και ατμοί νερού σχηματίζουν H_2SO_4 το οποίο μεταφέρεται στη γη με τη βροχή



Πηγές S

H_2S : έκθεση μεγάλης χρονικής διάρκειας (> από 8 ώρες) σε υψηλές ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις (> από 0.3 ppm) προκαλεί έντονες βλάβες στους ιστούς εξαιτίας του σχηματισμού θειικού οξέος

(Τσέκος 2003)

Θρεπτικά στοιχεία που αφαιρούνται από μία καλλιέργεια / έτος / στρ.

Καλλιέργεια	Απόδοση kg/στρ.	N	P	K	S	Mg
		kg/στρ				
Καλαμπόκι	1.200	34,3	5,0	22,0	4,7	7,1
Σόργο	800	28,8	5,4	20,5	4,3	2,5
Σιτάρι	500	15,6	3,2	10,4	2,3	2,5
Κριθάρι	500	15,6	2,6	13,0	2,6	-
Ρύζι	700	14,5	2,4	14,4	1,9	1,6
Σόγια	350	21,6	2,6	11,7	1,1	1,4
Αραχίδα	350	25,6	2,3	11,7	2,9	3,3
Καπνός	350	11,0	1,3	18,7	2,5	2,8
Πατάτα	2.500	20,8	2,5	26,6	2,8	2,5
Σακχαρότευτλο	7.000	14,1	2,0	24,5	9,4	11,5

Πρόσληψη Μορφή S στα Φυτά

- Το περισσότερο του θείου στα κύτταρα των ανώτερων φυτών προέρχεται από θειικό ανιόν (SO_4^{2-}) που προσλαμβάνεται (απορροφάται) από το εδαφικό διάλυμα
- Τα φυτά μπορούν επίσης να μεταβολίσουν το SO_2 (H_2S) προσλαμβάνοντας αυτό σε αέριο μορφή διαμέσου των στομάτων

Ρόλος S στα φυτά

1. Συστατικό αμινοξέων, **κυστίνη, κυστεΐνη** και **μεθειονίνη**, τμήμα βασικών πρωτεϊνών
2. Σύνθεση της **χλωροφύλλης**, η χλωροφυλλη δεν περιέχει S
3. **Ενεργοποίηση** μερικών πρωτεολυτικών **ενζύμων**, όπως η παπαΐνη

Ρόλος S στα φυτά

4. Σύνθεση μερικών **βιταμινών**, όπως **βιοτίνη, θειαμίνη, συνένζυμο A**
5. Σχηματίζει **σουλφιδρυλικούς δεσμούς**, που έχουν σχέση με τα δομικά χαρακτηριστικά του **πρωτοπλάσματος**. Η πυκνότητα των σουλφιδρυλικών δεσμών σχετίζεται με την **αντοχή στο ψύχος ή την ξηρασία**
6. Σχηματισμός **ελαίων**, όπως του κρεμμυδιού και φυτών της οικογένειας **Brassicaceae** (Cruciferae)

Ρόλος S στα φυτά

7. Σχηματισμός **φερρεδοξίνης**-σημαντικό ρόλο στη φωτοσύνθεση
8. Σχηματισμός **αζωφερρεδοξίνης**-αζωτοδέσμευση Rhizobium
9. Δραστηριότητα **ATP-σουλφουρυλάσης**, ένζυμο μεταβολισμού S
10. Δραστηριότητα **νιτρικής αναγωγής**

Γενική σημασία S

- **Σημαντικοί λειτουργικοί ρόλοι**
 - Αμινοξέα (cysteine and methionine)
 - Φυτοορμόνες
 - Δευτερογενείς μεταβολίτες
 - Γλουταθειόνη
- **Στενή σχέση με μεταβολισμό C και N**

Το S και τα φυτά

- Άλλες ενώσεις S:
θειόλες (Γλουταθειόνη), Σουλφολιπίδια
- δευτερογενείς ενώσεις
αλλiinες, glucosinolates, φυτοχειλατίνες
- σημαντικός ρόλος στη Φυσιολογία
προστασία από περιβαλλοντικά stress και εχθρούς

Μεταβολισμός S

- **Ενεργοβόρος** (σχεδόν διπλάσια από C και N)
- Χρησιμοποιείται κυρίως εδαφικό SO_4^{-2} αλλά και SO_2 and H_2S
- Γίνεται σχεδόν μόνο στα φύλλα σε σύνδεση με την ενέργεια από τη φωτοσύνθεση

Μεταβολισμός S

- Πολύ σημαντικός, αλλά όχι καλά γνωστός όπως του N
- Βάση μελέτης μεταβολισμού Se στα φυτά

Το S στο περιβάλλον

- **Εκπομπές** και **Εναπόθεση S** μειώνονται συνεχώς μετά το 1980 ως αποτέλεσμα της πολιτικής περιορισμού ρύπων-ρύπανσης

Γερμανία:

Εναπόθεση, 9 kg S ha⁻¹ /έτος,
Εύρος: 6 έως 13 kg ha⁻¹

Το S στη Γεωργία

Υψηλοαποδοτικές ποικιλίες

Εντατική γεωργία

Μείωση χρήσης λιπασμάτων P, K με S
(“καθαρά” λιπάσματα)

Μείωση χρήσης μυκητοκτόνων S

Το S και τα φυτά

Απόδοση, Ποιότητα

- ελαιοκράμβη
- σιτηρά
- χορτοδοτικά

Αυξάνει την περιεκτικότητα ελαίου σε σπόρους καλλιεργειών - σόγια, λινάρι, κ.α

glucosinolate: ελαιοκράμβη, αρτοποιητική ικανότητα αλεύρου, ποιότητα ψωμιού
Θρεπτική αξία ψυχανθών, **πρωτεΐνες**
Θρεπτική αξία χόρτου, **βιταμίνη A**

Σχέση S και NO₃⁻ στα φυτά

έλλειψη S εμπλουτίζει τα προϊόντα σε μη πρωτεϊνικό N, και του NO₃⁻

Δραστηριότητα νιτρικής αναγωγής + ↑

διατήρηση επιπέδου S για να αποφευχθεί συγκέντρωση NO₃⁻ στους φυτικούς ιστούς

Το S και τα φυτά

- **Έλλειψη S:** περιοριστικός παράγοντας για ορισμένες καλλιέργειες
- **Δυτική Ευρώπη:** Έλλειψη S σε *Brassica*

Το S και τα φυτά

Πρόσληψη:

Από το εδαφοδιάλυμα ως SO_4^{-2}

Ζώνη πρόσληψης SO_4^{-2}

περιοχή ριζικών τριχιδίων

Επιβεβαιωμένο ότι το SO_4^{-2}

προσλαμβάνεται μέσω μεταφοράς H/ SO_4^{-2}

(Clarkson et al., 1993; Leusteck and Saito, 1999)

Το S στο έδαφος

- Το SO_4^{-2} κύρια πηγή S για τα φυτά
- > 95% εδαφικού S σε οργανική μορφή

Το S στο έδαφος

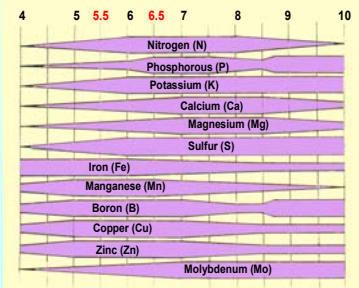
Ανόργανο S:

- SO_4^{-2} στο εδαφοδιάλυμα,
- SO_4^{-2} προσρροφημένο
- Ανόργανο (S)

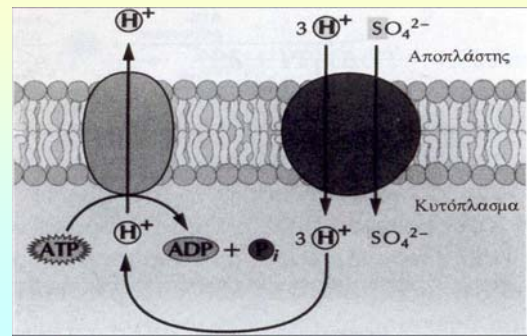
Διαθεσιμότητα και pH

• Soil pH

Nutrient Availability as Influenced by Soil pH



Είσοδος S στα φυτά



Είσοδος S στα φυτά από αέρα

- Είσοδος SO_2 κύρια μέσω στομάτων
- Το 75 με 90% του SO_2 στα φύλλα ακολουθεί αυτό το δρόμο

Το S και τα φυτά

Απόκριση φυτών σε SO_2 :

1.5 mg /m³ αποκαθιστούν έλλειψη S

Σύντομη έκθεση σε υψηλή συγκέντρωση SO_2 (50 mg/m³) μπορεί να προκαλέσει σοβαρή πτώση στη φωτοσύνθεση

Κριτική συγκέντρωση SO₂

Ετήσια είδη: 120 mg SO₂ /m³,

Πολυετή: Περίπου η μισή συγκέντρωση

Το S και τα φυτά

- Οργανικές ενώσεις S μπορεί να παράγονται στη ρίζα
- Το S στο μεγαλύτερο μέρος μεταφέρεται ως SO₄⁻² στο χλωροπλάστη όπου αφομοιώνεται

Το S και τα φυτά

- Τα ένζυμα μεταβολισμού του SO₄⁻² στα φυτά εντοπίζονται κυρίως στο χλωροπλάστη όπου ο μεταβολισμός εξαρτάται ισχυρά από την ένταση φωτός
- Το SO₄⁻² μεταφέρεται μέσα στο χλωροπλάστη με την πρωτεΐνη φορέα triose-P translocator σε ανταλλαγή για φώσφορο

Το S και τα φυτά

- Δεν είναι ακόμα γνωστό στη Φ.Φ εάν και άλλα οργανίδια μεταβολίζουν το SO₄⁻²
- Η αφομοίωση του SO₄⁻² στα πλαστίδια των ριζών είναι ασήμαντη

Το S και τα φυτά

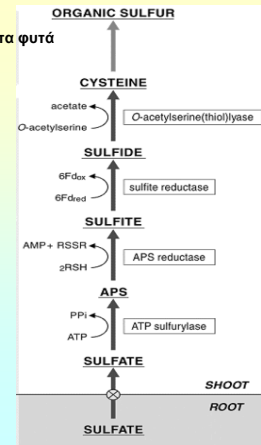
- Όλα τα ένζυμα μεταβολισμού S βρέθηκαν στη ρίζα

(Heiss *et al.* 1999; Lappartient *et al.* 1999; Lee & Leustek 1999; Yonekura-Sakakibara *et al.* 2000),

- η δράση –έκφραση τους (π.χ. ATP sulphurylase, APS reductase) ανιχνεύεται σε εφαρμογή S (Lappartient *et al.* 1999)

Πολύ πιθανή η αφομοίωση S στα πλαστίδια

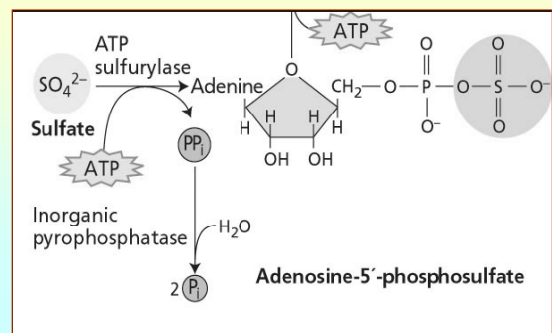
Αναγωγή και αφομοίωση SO_4^{2-} στα φυτά



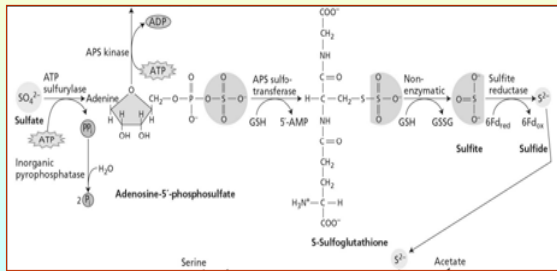
Στάδια μεταβολισμού S

- Ενεργοποίηση SO_4^{2-}
- Αναγωγή σε σουλφίδιο (S^{2-})
- Ενσωμάτωση σουλφιδίου σε κυστεΐνη

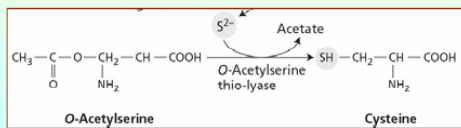
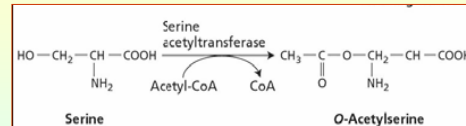
Ενεργοποίηση SO_4^{2-}



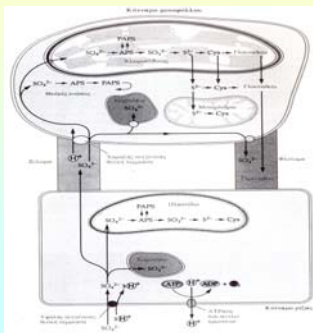
Αναγωγή σε σουλφίδιο



Ενσωμάτωση σουλφιδίου σε κυστεΐνη

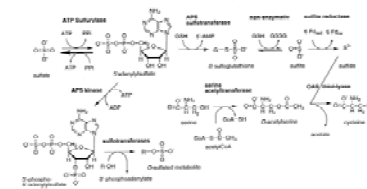


Μεταβολισμός S στα φυτά



Μεταβολισμός S στα φυτά

Plant sulfur assimilation pathways showing only those enzymes that have been conclusively demonstrated

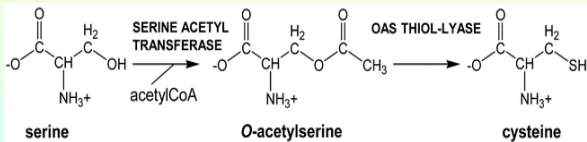


Loustek, T., et al. Plant Physiol. 1999;120:637-644

Figure 2. Plant sulfur assimilation pathways showing only those enzymes that have been conclusively demonstrated. The top line shows SO₄²⁻ activation and reduction. The sulfite pathway is shown in the second line on the left and assimilation of reduced sulfur into Cys in the second line on the right. All enzymes are shown in bold above the reaction arrow, whereas intermediates are shown below the chemical structure or in isolation while the chemical structure is not shown. The R₁ group in sulfated metabolite refers to the metabolite that is sulfated. FD indicates the reduced and oxidized forms of Fd.

Copyright © 1999 American Society of Plant Biologists

Μεταβολισμός S στα φυτά



Μεταβολισμός S στα φυτά

- Τα φύλλα γενικά είναι πολύ πιο ενεργά απ' ό τι οι ρίζες στην αφομοίωση του θείου,

?

1. η φωτοσύνθεση προσφέρειθειορεδοξίνη, φερρεδοξίνη
2. η φωτοαναπνοή παράγει σερίνη, η οποία διεγείρει την παραγωγή της ακετυλοσερίνης

Μεταβολισμός S στα φυτά

- Η αναγωγή του θειώδους S (sulfite) SO_3^{2-} σε H_2S είναι παρόμοια της αναγωγής του νιτρώδους N σε αμμωνία και η θειώδης αναγωγή είναι παρόμοιας δομής με την νιτρική αναγωγή
- Περιέχει σύμπλοκο 4Fe-4S και χρειάζεται 6 ηλεκτρόνια (e^-) από τη φερρεδοξίνη για την αναγωγή του θειώδους S (sulfite) SO_3^{2-} σε H_2S

Σχέση Μεθειονίνης και Αιθυλενίου

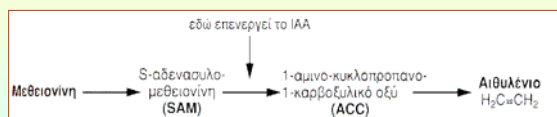
➤ μεθειονίνη

πρόδρομη μορφή βιοσύνθεσης αιθυλενίου σε όλους τους ιστούς των ανώτερων φυτών

➤ Πειράματα με επισημασμένο άνθρακα

μετατροπή μεθειονίνης σε αιθυλένιο
άνθρακες αιθυλενίου: τρίτος, τέταρτος
άνθρακες μορίου μεθειονίνης

Βιοσύνθεση αιθυλενίου



H₂S και φυτά

- Είναι **πηγή S** για τα φυτά.
- Αλλαγή όμως σύστασης-μεγέθους thiol pool στο βλαστό,
σημασία: συγκέντρωση H₂S, ηλικία φύλλου, θερμοκρασία, θρεπτική κατάσταση S,
- Σε ορισμένα είδη μικρή αύξηση thiol στη ρίζα.

H₂S και φυτά

- Έκθεση σε H₂S, μπορεί να τριπλασιάσει τη γλουταθειόνη στο βλαστό σε σχέση με μη εκτεθημένα φυτά, ενώ η κυστεΐνη μπορεί να αυξηθεί πάνω από 30 φορές, χωρίς αρνητική επίδραση στο φυτό

De Kok *et al.* 2002a; Durenkamp & De Kok 2004; Riemenschneider *et al.* 2005b)

- Η συγκέντρωση των OAS- *N*-acetylserine, πρόδρομων ουσιών της κυστεΐνης στο βλαστό μειώνεται σημαντικά μετά από μακρά έκθεση σε H₂S (Buchner *et al.* 2004a; Riemenschneider *et al.* 2005b).

Ρόλος S στα φυτά

Το S είναι ένα από τα μεγαλοστοιχεία
Βιοσύνθεση αμινοξέων – κλειδιά, για δομικές-λειτουργικές πρωτεΐνες

Περίπου 90% του S βρίσκεται στα αμινοξέα μεθειονίνη, κυστεΐνη

Το S αποτελεί επίσης λειτουργικό τμήμα σε συνένζυμα
έλλειψη S προκαλεί αλλαγές στην πρωτεϊνική βιοσύνθεση

Συστατικά S στα φυτά

- S βρίσκεται στην κυσίνη, κυστεΐνη, μεθειονίνη
- Ενεργοποιεί ορισμένα ενζυμικά συστήματα
- Συστατικό ορισμένων βιταμινών π.χ. βιτ. Α, βιοτίνη, θειαμίνη

Συστατικά S στα φυτά

- Συνήθως υπάρχει μικρό ποσοστό κυστεΐνης in vino. Μετατρέπεται σε μεθειονίνη σε αντίδραση με φωσφομοσερίνη ή στο τριπεπτίδιο γλουταθειόνη

Συστατικά S στα φυτά

- Συνένζυμο S-adenosyl-L-methionine, συνένζυμο A,
- molybdenum cofactor (MoCo),
- Λιποϊκό οξύ
- Λιπίδιο sufloquinonosyl diacylglycerol στο χλωροπλάστη
- Αρκετά δευτερογενή συστατικά

Ρόλος S στα φυτά

Σημασία

- δομικό,
- ρυθμιστικό,
- Και καταλυτικό στη λειτουργία πρωτεϊνών,
- Ρυθμιστής οξειδοαναγωγής στα κύτταρα ως **γλουταθειόνη**
- Σε ορισμένες πρωτεΐνες, θειορεδοξίνη, γλουταρεδοξίνη, πρωτεΐνη δισουλφίδιο ισομεράσης

Ρόλος S στα φυτά

• Προστασία φυτών από παθογόνα:

Αρκετές αντιπαθογόνες ουσίες περιέχουν S όπως θειονίνες και glucosinolates

- Παρατηρήθηκε ότι ανόργανο S αποτίθεται στο παρέγχυμα -Ξύλωμα σε προσβολή από *Verticillium dahliae* σε *Theobroma cacao* και τομάτα και φαίνεται ότι περιορίζει την εξάπλωση της προσβολής

(Williams *et al.* 2002; Howarth *et al.* 2003a; Cooper & Williams 2004).

Ρόλος Γλουταθειόνης

- Αποτοξικοποίηση Ξενοβιοτικών σε αντιδράσεις συμπλόκων με Γλουταθειόνη, καταλύτης η [glutathione S-transferase](#)
- [glutathione S-transferase](#) συμμετέχει καθοριστικά στην αποτοξικοποίηση [ζιζανιοκτόνων](#)
- η επαγωγή τους από τα [αντίδοτα](#) ('safeners*') ζιζανιοκτόνων χρησιμεύει στην αξιοποίηση ζιζανιοκτόνων σε διάφορες καλλιέργειες

Ρόλος Γλουταθειόνης

- Η [glutathione S-transferase](#): αποτοξικοποιεί και [υδροπεροξειδία](#) λιπιδίων με σύμπλοκα ενδογενών μεταβολιτών, [φυτοορμονών](#) και προϊόντων διάσπασης [DNA](#),
- συμβάλλει στη μεταφορά [φλαβονοειδών](#)

Ρόλος Γλουταθειόνης στα φυτά

• Γλουταθειόνη

Χρησιμεύει ως πρώτη γραμμή άμυνας στα προϊόντα μεταβολισμού του οξυγόνου, ενεργά είδη οξυγόνου (ROS) και άλλα δραστικά μόρια όπως τοξίνες (ζιζανιοκτόνα), ξενοβιοτικά, βαριά μέταλλα

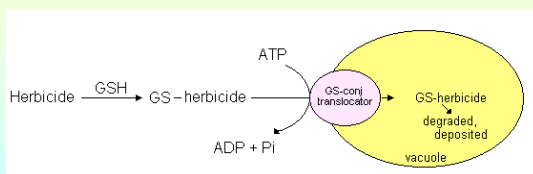
Ρόλος Γλουταθειόνης στα φυτά

- γλουταθειόνη, ασκορβικό και SOD είναι τα μόρια - κλειδιά στα φυτά (ειδικά στα πλαστίδια) για την αποτοξικοποίηση των ενεργών ειδών οξυγόνου (ROS) όπως O_2^-
- SOD: μετατρέπει το O_2^- σε υπεροξειδίο υδρογόνου

Ρόλος Γλουταθειόνης στα φυτά

- **Γλουταθειόνη:**
αντιδρά απευθείας με την ξενοβιοτική ένωση με καταλύτη την glutathione S-transferase.
- Έτσι οι τοξικές ουσίες αδρανοποιούνται και είναι σε μορφή μεταφοράς για αποθήκευση ή διάσπαση

Γλουταθειόνη-αποτοξικοποίηση ξενοβιοτικών στα φυτά



Ρόλος Γλουταθειόνης στα φυτά

- **Γλουταθειόνη:**
δρα επίσης ως σηματοδότης που συντονίζει την πρόσληψη (απορρόφηση) του θειικού ανιόντος από τις ρίζες και την αφομοίωση του στο υπέργειο μέρος

(Τσέκος, 2003)

Θειογλυκοζίδια στα φυτά

- Είδη Capparales όπως τα Brassicaceae συσσωρεύουν στα χυμοτόπια **θειογλυκοζίδια** τα **glucosinolates** που είναι παρόμοια με τα κυανογόνα
- Όσα κύτταρα αποθηκεύουν glucosinolates στα χυμοτόπια έχουν και τα **θειογλυκοζίδια γλυκοϋδρολάσες** γνωστές ως **myrosinase** σε άλλα οργανίδια
- Με καταστροφή ιστού, τραυματισμό, ή αύξηση διαπερατότητας μεμβρανών, τα myrosinase και glucosinolates αντιδρούν ελευθερώνοντας την καυστική, αποδιωκτική και μικροβιακή ένωση **isothiocyanate**:

Θειογλυκοζίδια στα φυτά

- Η χαρακτηριστική, καυστική γεύση και οσμή ορισμένων ειδών (σινάπτι, ρεπάνια, κ.α.) οφείλεται στα **isothiocyanates**.
- Μεγάλη μείωση στη συγκέντρωση erucic acid και glucosinolate σε ορισμένους βιότυπους ελαιοκράμβης δημιούργησαν τις ποικιλίες που καλλιεργούνται στον Καναδά
- Μία από τις βασικές καλλιέργειες σε αρκετές χώρες, ιδίως στο Καναδά

Θειογλυκοζίδια στα φυτά

- glucosinolates προσδίδουν τις γευστικές ιδιότητες στα **Brassicaceae**
- Πρόσφατα τους αποδίδονται και **αντι-καρκινογόνες** ιδιότητες

Ρόλος Γλουταθειόνης στα φυτά

- Σε μερικά είδη φυτών η **αποτοξικοποίηση** των βαρέων μετάλλων ελέγχεται από παράγωγα γλουταθειόνης τις **φυτοχειλατίνες** και από Cys-πλούσιες πρωτεΐνες τις **μεταλλοθειονίνες**

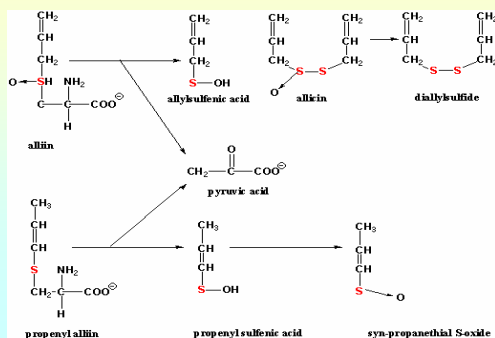
S και δευτερογενή μεταβολίτες

- Το S σε αρκετά είδη αποτελεί συστατικό σε πολλές ουσίες του δευτερογενούς μεταβολισμού οι οποίες επηρεάζουν τη χρήση των φυτών και το περιβάλλον
- Π.χ. η καυστική οσμή και γεύση του κρεμμυδιού, σκόρδου και λάχανου οφείλεται σε ουσίες που περιέχουν S και είναι προϊόντα του S.
- Οι ίδιες ουσίες μπορεί να προσδώσουν μια ανεπιθύμητη γεύση στο λάδι της ελαιοκράμβης, μειώνοντας την εμπορική αξία

S και δευτερογενή μεταβολίτες

- Στους βολβούς του κρεμμυδιού η περιεκτικότητα τους ανέρχεται μέχρι το 80% του οργανικού S
- Οι αλλίινες παράγονται κυρίως στα φύλλα και από εκεί μεταφέρονται στο βολβό

Βιοσύνθεση αλλιΐνης



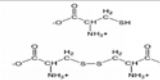
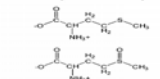
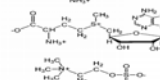
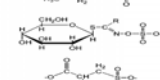
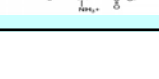



S και δράση ενζύμων

- Ο δισουλφιδικός δεσμός ρυθμίζει τη δράση ορισμένων ενζύμων
- Π.χ. μερικά ένζυμα της δέσμευσης του CO₂ ρυθμίζονται έτσι ώστε να συντονίζεται η δράση τους με τις φωτεινές αντιδράσεις στη φωτοσύνθεση
- Μόριο ρυθμιστής είναι η θειορεδοξίνη η οποία ανάγει τα ελεγχόμενα ένζυμα με ηλεκτρόνια από τη φερρεδοξίνη

Χημικές δομές και παραδείγματα ενώσεων θείου στα φυτά

Ένωση	Κοινή δομή	Παραδείγματα
Θειόλες (μικροαπτόνες)	RSH	L-κυστεΐνη, συνένζυμο Α
Σουλφίδια ή Θειοαιθέρες	RSR ₂	Υδρόθειο (H ₂ S), L-μεθειονίνη
Σουλφοξείδια	RSOR	Αλλισίνη
Μεθύλοσουλφονικές ενώσεις	(CH ₂) _n S ⁺ R	S-Αδενσυλο-L-μεθειονίνη, S-μεθυλομεθειονίνη, DMSP, Διμεθύλοσουλφονικό υδροξυβουτρικό οξύ
Θειικοί ιεστέρες	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{O}-\text{S}-\text{O} \\ \\ \text{O} \end{array}$	Θειικές φανόλες, θειικοί πολυσακχαρίτες
Σουλφοαμίδια	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}=\text{N}-\text{O}-\text{S}-\text{O} \\ \\ \text{O} \end{array}$	Αρυλο-σουλφοαμίδια, γλυκ οξείδια του ελαίου του σιναπιού
Σουλφονικά οξέα	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{S}-\text{O} \\ \\ \text{O} \end{array}$	δ-Σουλφονική γλυκόζη, κυστεϊκό οξύ, ταυρίνη, σουλφολιπίδια

Χημικές δομές και παραδείγματα ενώσεων θείου στα φυτά

Form of Sulfur	General Structure	Example	Structure
Thiols	RSH	cytosine (other= coenzyme A, reduced glutathione, protein thiols)	
Disulfide	RSR ₂	cytosine (other= oxidized glutathione, protein disulfides)	
Thioethers	R ₂ SR ₂	methionine (other= biotin, thiamine pyrophosphate)	
Sulfoxides	R ₂ SO ₂	methionine sulfoxide (other= alliin the onion flavor compound)	
Methylsulfonium	(CH ₃) ₃ S ⁺ (R)	S-adenosylmethionine (other= dimethylsulfoniopropionate, S-methylmethionine)	
Sulfate Esters	R-O-SO ₂ -O	choleste-O-sulfate (other= sulfated brassinosteroids)	
Sulfamates	R-N-O-SO ₂ -O	glucosinolate , flavor compound of Brassica	
Sulfonic Acids	R-C(=O)-SO ₂ -OH	cyteic acid (other= sulfolipidinosyl diacylglycerol)	

Πρόσληψη-Μεταφορά S

- **SO₄⁻²** αποτελεί την κύρια πηγή S για τα φυτά, από το έδαφος .
- Τα φυτά μπορούν και δεσμεύουν και S από την ατμόσφαιρα
- **SO₂**: προσλαμβάνεται μέσω των στομάτων, στο αλκαλικό περιβάλλον του κυτοπλάσματος μετατρέπεται χημικά σε **SO₃⁻²** (sulfite), και μετά εισέρχεται στο μεταβολικό μονοπάτι μετά την APS αναγωγή

Πρόσληψη-Μεταφορά S

- Ο μηχανισμός εισόδου **SO₄⁻²** στο πλασμαλήμμα στη ρίζα είναι το ηλεκτροχημικό δυναμικό που δημιουργείται από την αντλία H⁺ - ATPase
- Η πρωτεΐνη μεταφορέας **SO₄⁻²** χρησιμοποιεί τη διαβάθμιση αυτή και το μεταφέρει μέσα στο κύτταρο μαζί με πρωτόνια σε αναλογία 1 **SO₄⁻²** για 3 H⁺
- Η διάσχιση του πλασμαλήμματος σε άλλες μεμβράνες δεν είναι τόσο καλά γνωστή

Πρόσληψη-Μεταφορά S

- Η πρωτεΐνη μεταφορέας **phosphate/triose phosphate** στην εσωτερική μεμβράνη του χλωροπλάστη ή συμμεταφορά **πρωτόνιο/ SO_4^{2-}** μπορεί να ρυθμίζει την μεταφορά του SO_4^{2-} μέσα στο χλωροπλάστη

Πρόσληψη-Μεταφορά S

- SO_4^{2-} : η διεργασία αφορά μεταφορά μέσω πολλών διαφορετικών κυτταρικών μεμβρανών και διαφορετικές πρωτεΐνες μεταφορείς

(Hawkesford, 2000)

Πρόσληψη-Μεταφορά S

- Τα φυτά προσλαμβάνουν SO_4^{2-} από το έδαφος σε εύρος συγκεντρώσεων μέσω μεταφορέων με υψηλή και χαμηλή συγγένεια για το SO_4^{2-}

Πρόσληψη-Μεταφορά S

- Μέσα στα κύτταρα το SO_4^{2-} μεταφέρεται στο **χλωροπλάστη** όπου ανάγεται και στο **χυμοτόπιο** για αποθήκευση

Μεταφορείς S

- Στο Arabidopsis βρέθηκαν 4 ομάδες μεταφορείς (*Sultr* 1 - 4)
- **Ομάδα 1:** έχουν υψηλή συγγένεια και εκφράζονται στις ρίζες των φυτών μετά από έλλειψη SO_4^{2-}
- **Ομάδα 2:** έχουν μικρότερη συγγένεια για το SO_4^{2-} εκφράζονται στα αγγειώδη κύτταρα, πιθανόν να μεταφέρουν το SO_4^{2-} σε όλο το φυτό

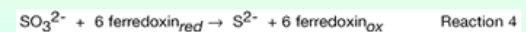
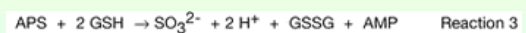
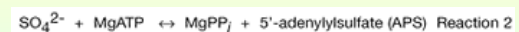
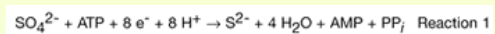
Μεταφορείς S

- **Ομάδα 3:** εκφράζονται κυρίως στα φύλλα αλλά η λειτουργία τους δεν είναι καλά γνωστή
- **Ομάδα 4:** είναι ο μεταφορέας στους χλωροπλάστες (*Sultr4;1*) πρέπει να σχετίζεται με το μεταφορέα φωσφορικής τριόζης

Αναγωγή S

- **Γίνεται στα πλαστίδια.**
- Όμως, ένζυμα σύνθεσης κυστεΐνης εντοπίζονται στα πλαστίδια, κυτόπλασμα, μιτοχόνδρια, σημαίνοντας ότι σουλφίδιο ή κάποιο παράγωγο, ίσως θειοσουλφίδιο να μεταφέρεται έξω από τα πλαστίδια

Αντιδράσεις μεταβολισμού S



Αντιδράσεις μεταβολισμού S

- Η κυστεΐνη είναι το υπόστρωμα-πρόδρομη ουσία για τις διάφορες ενώσεις θείου
- Ενσωματώνεται όλη σε πρωτεΐνες και γλουταθειόνη, ενζυματικά παραγόμενο τριπεπτίδιο αποτελούμενο από γλουταμικό, κυστεΐνη και γλυκίνη
- Η κυστεΐνη είναι ο δότης της ομάδαςθειόλης για τη βιοσύνθεση της μεθειονίνης

Αντιδράσεις μεταβολισμού S

- **Θειοτρανσφεράσες προσθέτουν SO_4^{2-}** σε ομάδα O_2 σχηματίζοντας ένα θεικοεστερικό δεσμό
- Παράδειγμα: χολίνη -O- SO_4^{2-} , μία ωσμοπροστατευτική ουσία συσσωρευόμενη σε είδη *Plumbaginaceae*
- Άλλη ομάδα ουσιών είναι τα glucosinolates τα οποία δρουν ως αποτρεπτικά εντόμων (as insect feeding deterrents)

Ενώσεις S, σημασία

- Τα glucosinolates παράγονται επίσης και χαρακτηρίζουν είδη στα Brassicales.
- Ενδιαφέρον, τα glucosinolates περιέχουν δύο μορφές θείου σε διαφορετικά στάδια οξειδωσης

Ενώσεις S, σημασία

- Ο ρόλος θεικής φλαβονόλης και χολίνης είναι άγνωστος
- Glucosinolates: ουσίες υπεύθυνες για τη χαρακτηριστική γεύση μουστάρδας
- Γαλλικό οξύ-γλυκοζίδιο: γνωστό και ως σπαργίνη (turgorin) ή παράγοντας περιοδικής κίνησης φύλλου, είναι υπεύθυνο πρόκλησης κίνησης νυκτιναστίας στα φύλλα του *Mimosa pudica*.

Ενώσεις S, σημασία

- Ο αριθμός θειούχων ενώσεων στα φυτά δεν είναι γνωστός
- SO_4^{2-} αναγωγή και αφομοίωση σε into Cys ρυθμίζεται στα φυτά από διάφορους μηχανισμούς: υπόστρωμα, έλεγχο δράσης ενζύμων, έκφραση γονιδίων
- Η κυστεΐνη είναι ελάχιστη, μετατρέπεται σε μεθειονίνη αντιδρώντας με φωσφομοσερίνη ή μετατρέπεται αμέσως σε **glutathione**

Ενώσεις S, σημασία

- Περίπου το 70% από το οργανικό θείο στα φυτά βρίσκεται στα 2 θειούχα αμινοξέα κυστεΐνη και μεθειονίνη
- Το υπόλοιπο 30% βρίσκεται σε διαλυτά αμινοξέα και πεπτιδία κυρίως glutathione.
- Περίπου 1% του οργανικού θείου στα φυτά συναντάται στα σουλφολιπίδια.

Ενώσεις S, σημασία

- Ενδιαφέρουσα ομάδα θειούχων ουσιών είναι τα σουλφονικά οξέα στα οποία ένα άτομο C συνδέεται με ένα οξειδωμένο άτομο θείου
- Παράδειγμα το κυστεϊκό οξύ, παραγόμενο με οξείδωση της κυστεΐνης
- Το σουλφολιπίδιο στο χλωροπλάστη sulfoquinovosyl diacylglycerol επίσης περιέχει δεσμό σουλφονικού οξέως .