

- **Zdroje železa:** mäso, mäsové výrobky, pečeň, vajcia, zelená zelenina, strukoviny (hlavne hnedá fazuľa, sušené ovocie (sušené marhule, slivky).
- **Výskyt železa v prírode:** väčšina pôd obsahuje veľké množstvo železa viazaného v nerastoch, od ktorých aj pôdy a usadeniny dostávajú farbu. Zemská kôra obsahuje asi 5 % Fe, v pôde jeho obsah môže dosiahnuť až 10 %.
- **Minerály:** hematit  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  
magnetit  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  
limonit  $\text{FeO}(\text{OH})$ ,  
siderit  $\text{FeCO}_3$ ,  
pyrit  $\text{FeS}_2$ .



# Železo

Železo sa v biosystémoch vyskytuje **v dvoch oxidačných číslach II a III** (a vie existovať aj v IV a V)

Železo sa v biosystémoch **zúčastňuje oxidačno- redukčných procesov**

Je dostupné - 1/3 hmoty na planéte obsahuje Fe

# Železo

Chelatácia je zabezpečovaná prostredníctvom chelatačných látok, ktoré sú produkované pôdnymi baktériami = siderofóry

Siderofóry sú zlúčeniny nízkej molekulovej hmotnosti, ktoré pevne koordinujú  $\text{Fe}^{3+}$  ión s vysokou afinitou

katecholy a hydroxamátové skupiny

# Železo

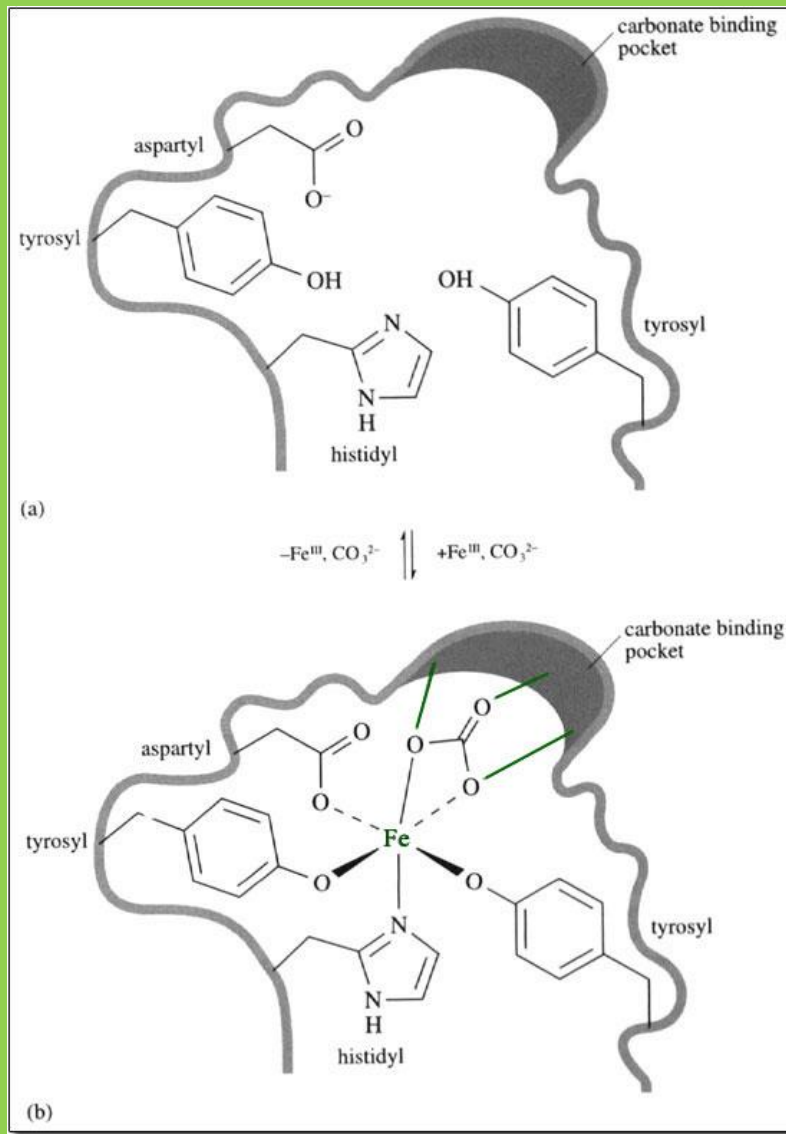
Transport železa z jedného miesta v organizme na druhé je zabezpečované pomocou železo-transportného proteínu

– transferín

Uskladňovanie železa sa realizuje prostredníctvom železo-zásobneho proteínu

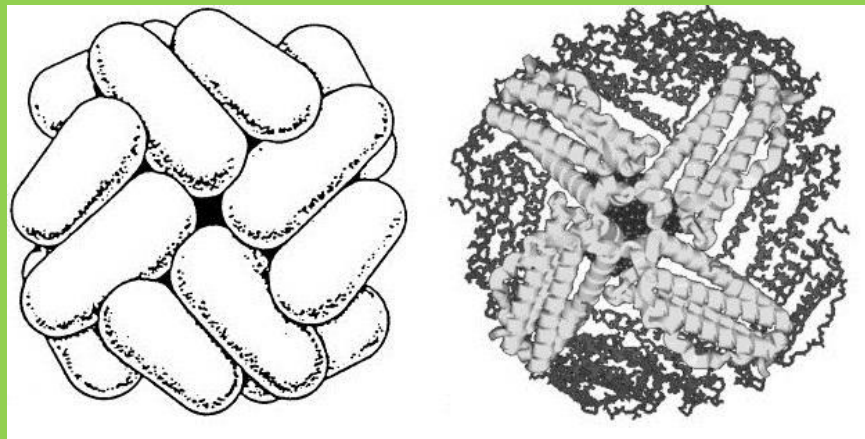
- feritín

# Transferín

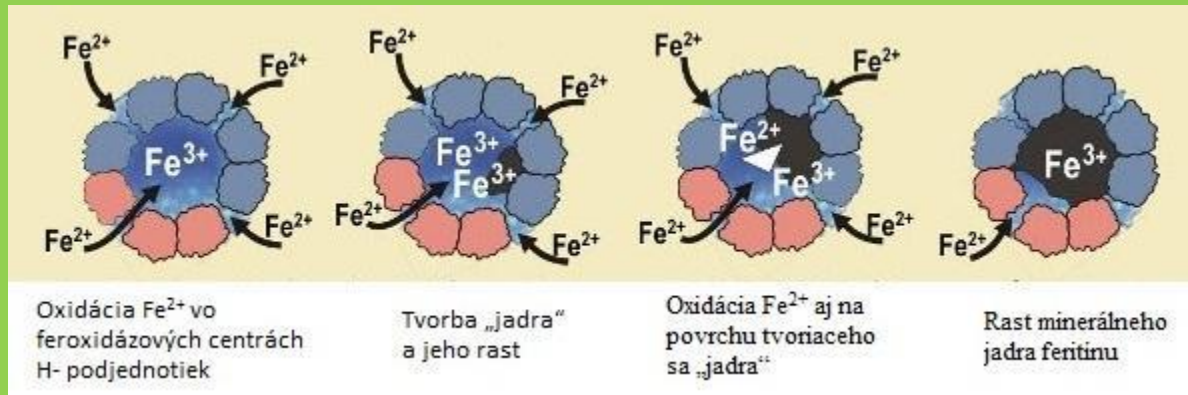


# feritín

- zásobný proteín železa ( $M \approx 480$  kDa), ktorého molekula je zložená z 24 polypeptidových podjednotiek.



# Proces mineralizácie vo feritíne

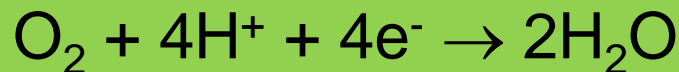
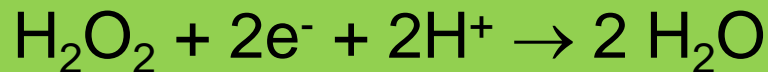
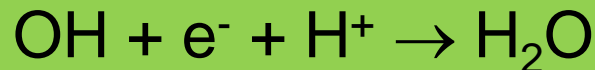
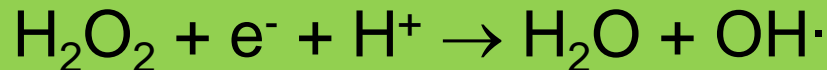
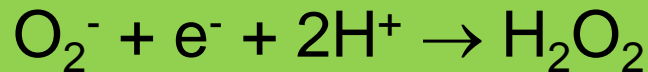


## Mineralizácia feritínu

# Železo

Procesy prebiehajúce v organizme, pri ktorých sú nevyhnutné redox vlastnosti železa:

## Počas metabolizmu $O_2$



Formy kyslíka v akých sa môže vyskytovať v organizme



# Železo

## Fe štruktúry versus metabolity O<sub>2</sub>

Nosiče (prenášače, transportéry) kyslíka =

Porfyrínové štruktúry

- hemoglobíny
- hemocyány ( obsahujú Cu)
- hemorytríny

„odstraňovače“ superoxidového iónu =

Superoxid reduktázy (nájdené v niektorých anaerobných a mikroaerobných baktériách)

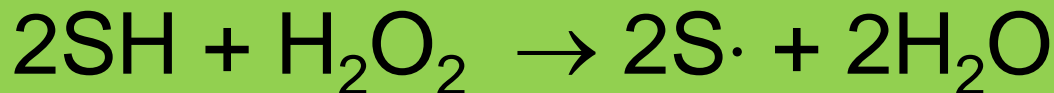
Pozor!!! U vyšších organizmov sa na tento účel využívajú prevažne ZnCu superoxidizmutázové enzýmy

# Železo

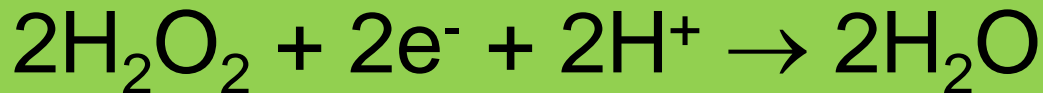
## Fe štruktúry versus metabolity O<sub>2</sub>

„odstraňovače“ peroxidu vodíka

peroxidázy



katalázy



Peroxidázy a katalázy používajú Fe protoporfyrín IX ako prostetickú skupinu

# Železo

## Fe štruktúry versus metabolity $O_2$

Enzýmy aktivujúce dikyslík

- Cytochrómy

Jednojadrové hémové enzýmy železa

Enzýmy redukujúce dikyslík na vodu

- Cytochrom c oxidáza

# Železo

## Fe štruktúry versus metabolity O<sub>2</sub>

Nosiče (prenášače, transportéry) kyslíka =

Porfyrínové štruktúry

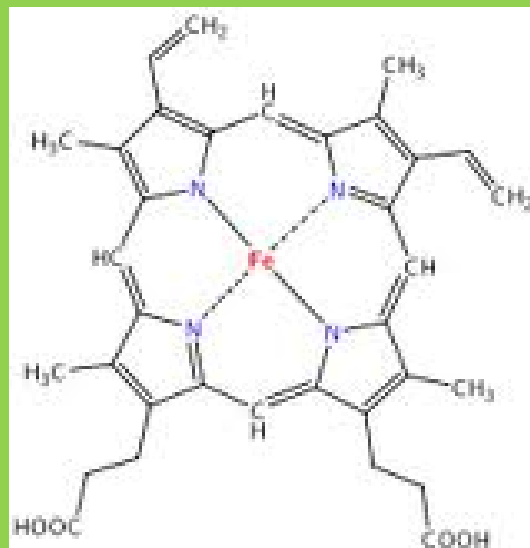
- Hemoglobíny (Hb)
- hemocyány (obsahujú Cu) (Hc)
- hemorytríny (Hr)

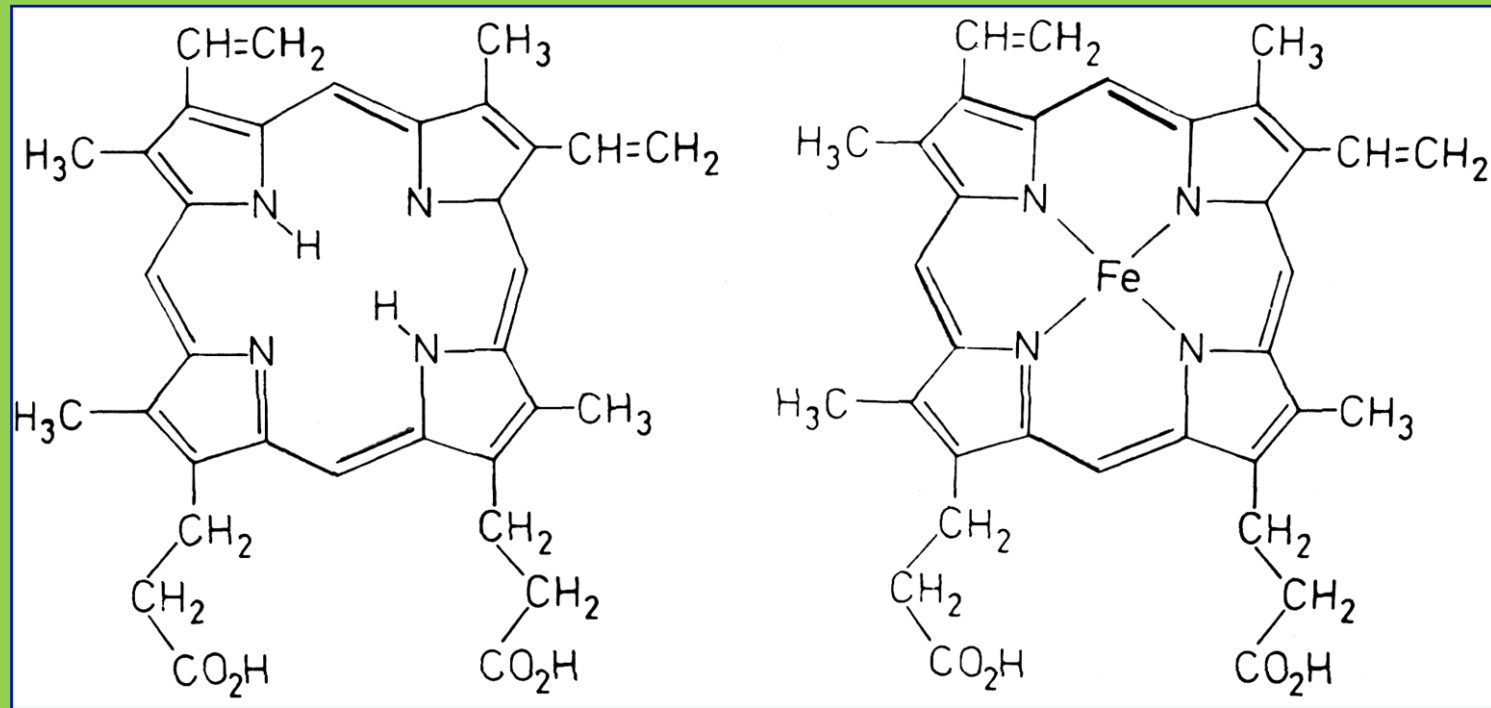
V súčasnosti sú známe tri chemicky rozdielne proteíny prenášajúce kyslík

# Železo

## Fe štruktúry versus metabolity $O_2$

- hemoglobíny

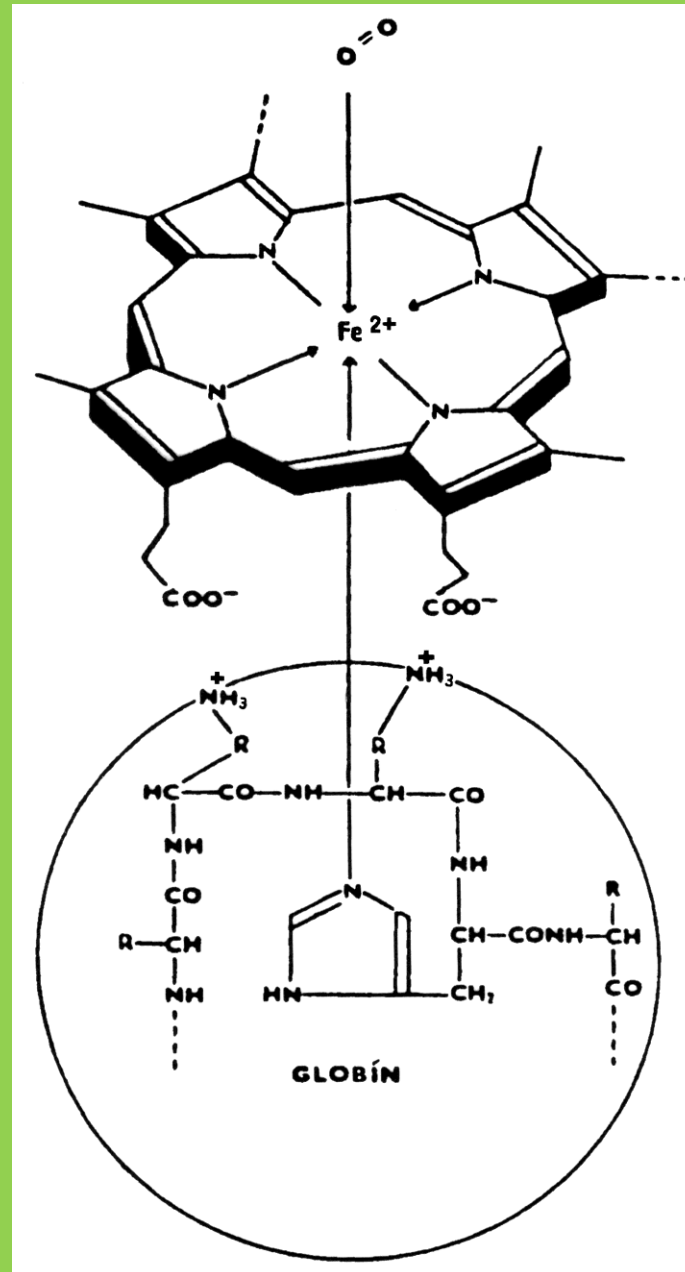




**Protoporfyrín IX**

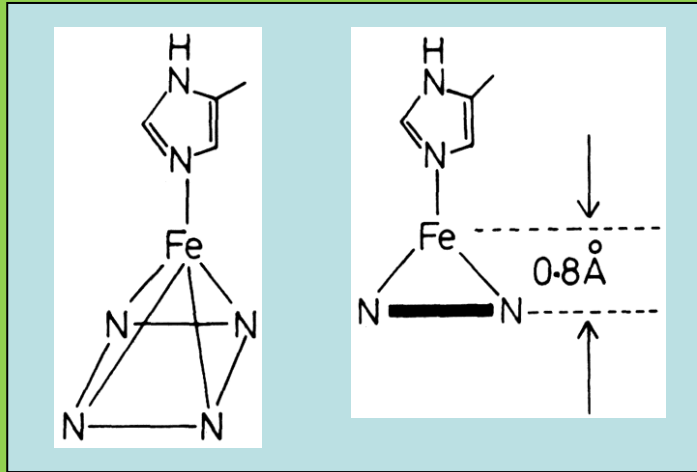
**hém  
(Iron (II) protoporphyrín IX)**

# Oxyhemoglobín

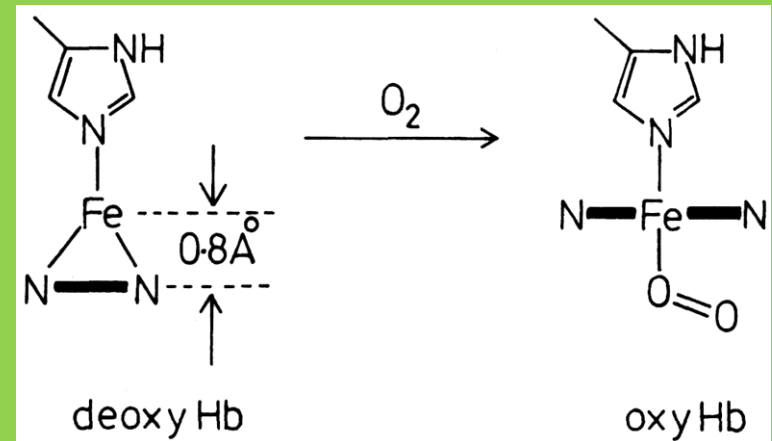


hém

globín



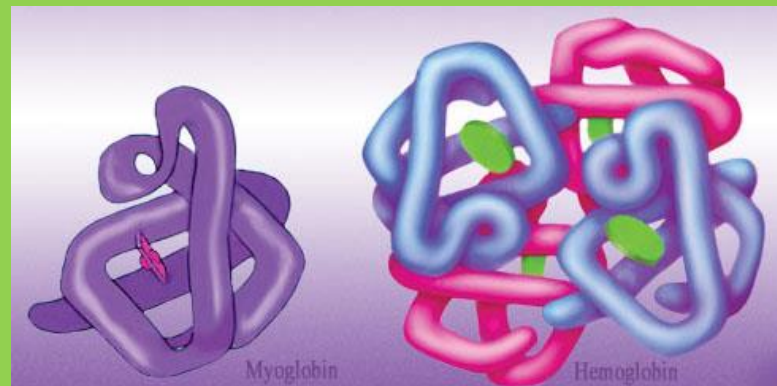
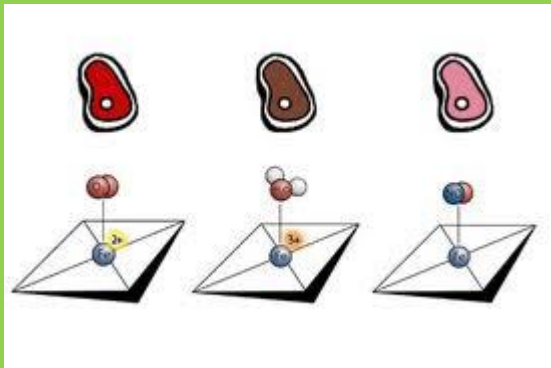
**deoxy Hb**





# MYOGLOBÍNY

Myoglobín (Mb) je červené svalové farbivo, ktorého funkciou je transport a uskladňovanie kyslíka vo svaloch.



# Prenos plynov v krvi

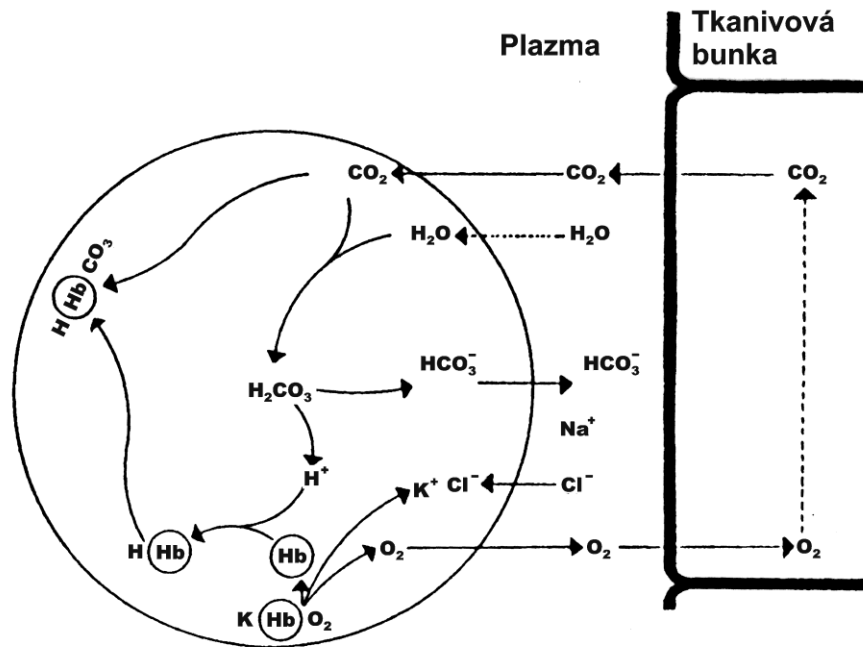
Pri prenose  $O_2$  a  $CO_2$  v krvi dochádza ku vzniku pomerne ľabilných zlúčenín oxyhemoglobínu a karbaminohemoglobínu.

Pre prenos  $CO_2$  majú však značnú dôležitosť i hydrogenuhličitaný.

Nasýtenie hemoglobínu kyslíkom  
(vznik oxyhemoglobínu) závisí:

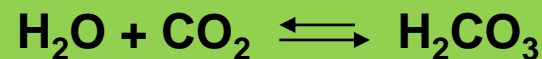
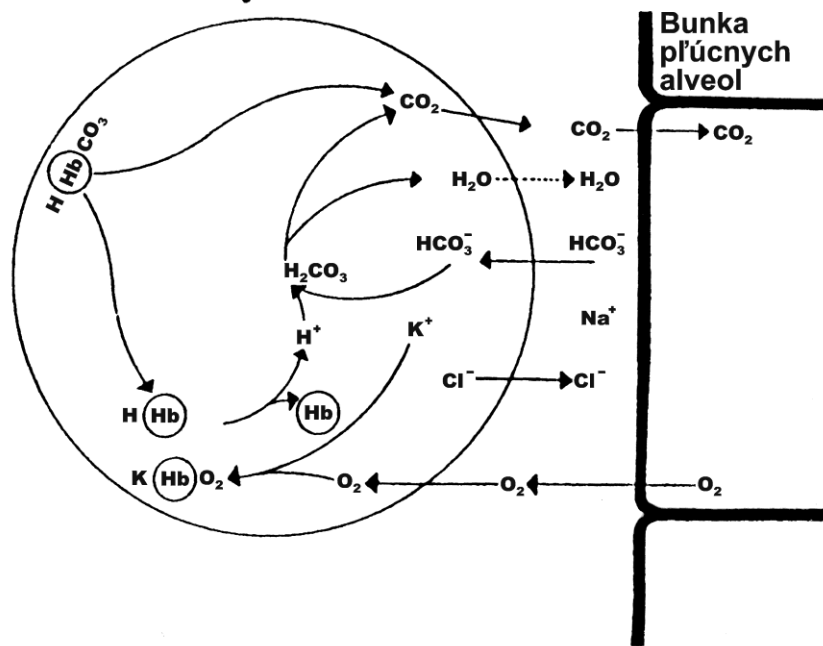
- od parciálneho tlaku  $O_2$
- od parciálneho tlaku  $CO_2$
- od teploty
- od pH
- od koncentrácie solí a iných látok v krvi.

Erytrocyt



## Mechanizmus transportu O<sub>2</sub> a CO<sub>2</sub> v krvi

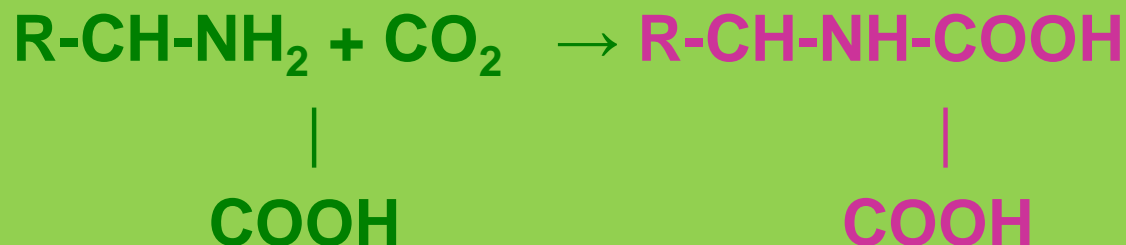
Erytrocyt



Táto reakcia musí byť katalyzovaná v oboch smeroch **enzýmom karboanhydrázou**, ináč by prebiehala veľmi pomaly.

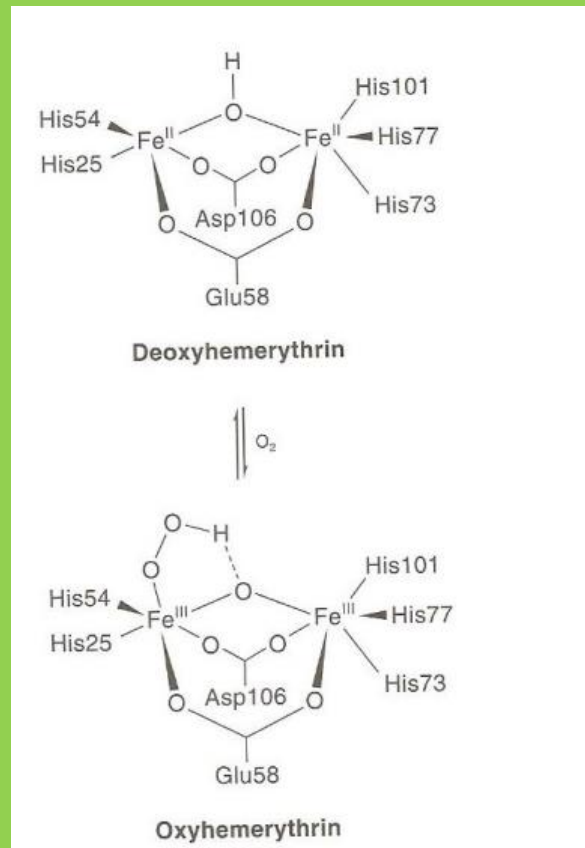
V erythrocytoch sa uskutočňuje prenos CO<sub>2</sub>:

- vo forme hydrogenuhličitanov
- vo forme **karbaminohemoglobínu**



# Železo

## Fe štruktúry versus metabolity $O_2$



# Železo

## Fe štruktúry versus metabolity $O_2$

### SOD

- katalyzujú disproporcionáciu  $O_2^-$  na  $O_2$  a  $H_2O_2$

### SOR

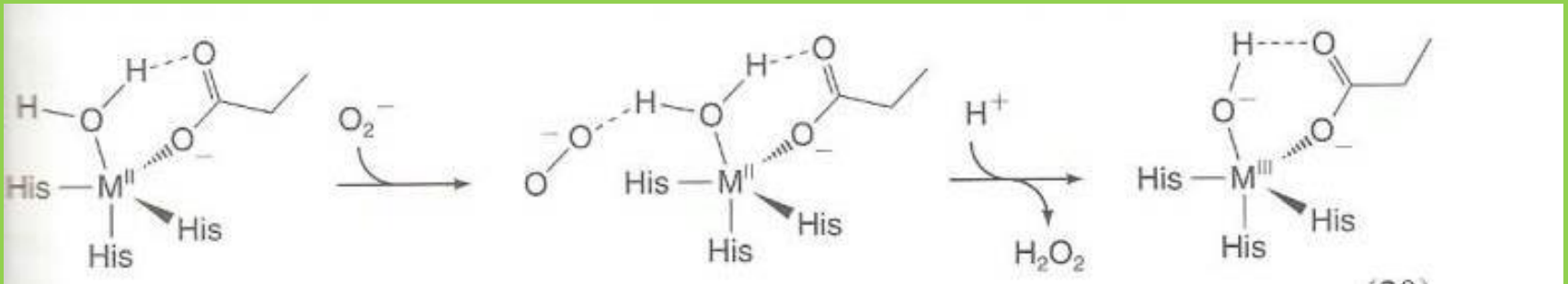
- Katalyzujú jednoelektrónovú redukciu  $O_2^-$  na  $H_2O_2$  používajúc NADH alebo NADPH ako zdroj elektrónov

# Železo

## Fe štruktúry versus metabolity $O_2$

FeSOD sa vyskytuje iba u prokaryontov

- Tri histidínové zvyšky, jeden aspartátový a molekula vody sa viažu na Fe a tvoria trigonálnu-bipyramídu



# Železo

## Fe štruktúry versus metabolity $O_2$

- FeSOR boli nájdené u niektorých anaerobných a mikroaerofílnych baktérii
- $Fe^{2+}$  stav =  $[Fe(His)_4(Cys)]$
- $Fe^{3+}$  stav =  $[Fe(His)_4(Cys)Glu]$

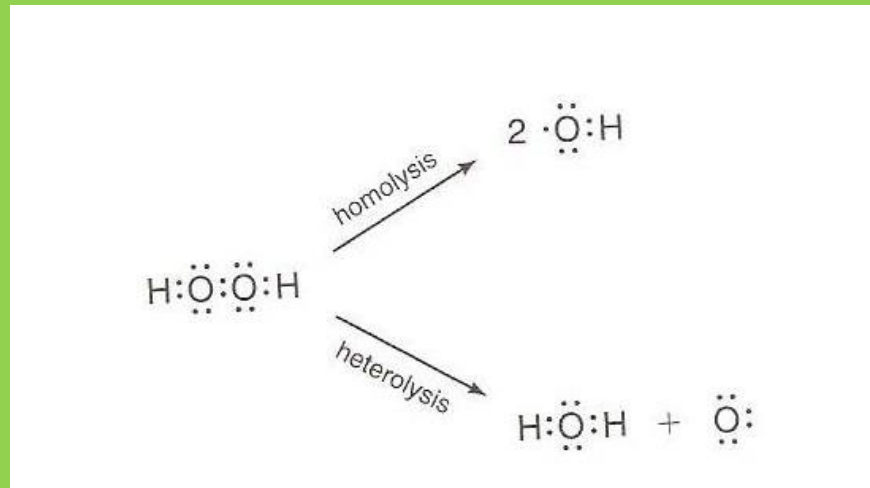


# Železo

## Fe štruktúry versus metabolity O<sub>2</sub>

- H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Všeobecne má peroxid vodíka oxidačné účinky, pričom sa rozkladá na O<sub>2</sub> a H<sub>2</sub>O.

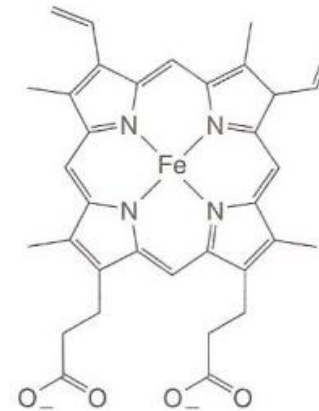


Peroxidázy a katalázy sú konštruované tak, že štiepenie je heterolytické

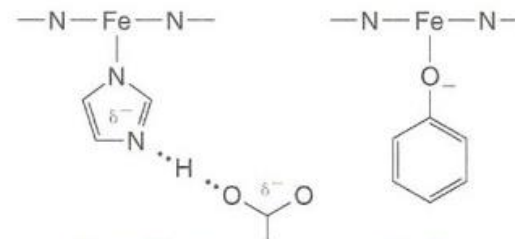
# Železo

## Fe štruktúry versus metabolity $O_2$

- Peroxidázy a katalázy sú metaloenzýmy obsahujúce Fe-protoporfyrínovú zložku (hém), ktorá je viazaná na proteín (prevažne globín)



Iron protoporphyrin IX (heme)



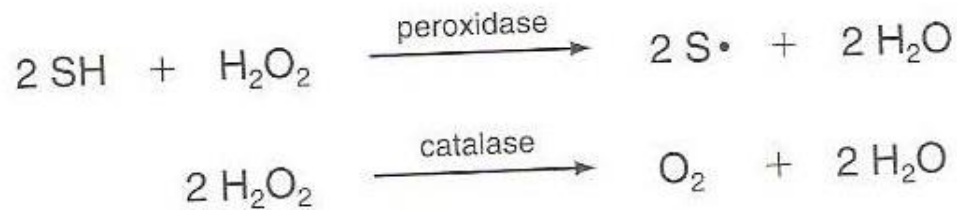
Peroxidase

Catalase

# Železo

## Fe štruktúry versus metabolity O<sub>2</sub>

- Mechanizmus peroxidázy a katalázy:



# Železo

## Fe štruktúry versus metabolity $O_2$

Enzýmy aktivujúce dikyslík =

Cytochrómy (hémové)

Fe(II) enzýmy s 2-His-1-karboxylátom  
(nehémové)

Jednojadrové hémové enzýmy železa

Enzýmy redukujúce dikyslík na vodu =

Cytochrom c oxidáza

# Železo

## Fe štruktúry versus metabolity $O_2$

### Enzýmy aktivujúce dikyslík

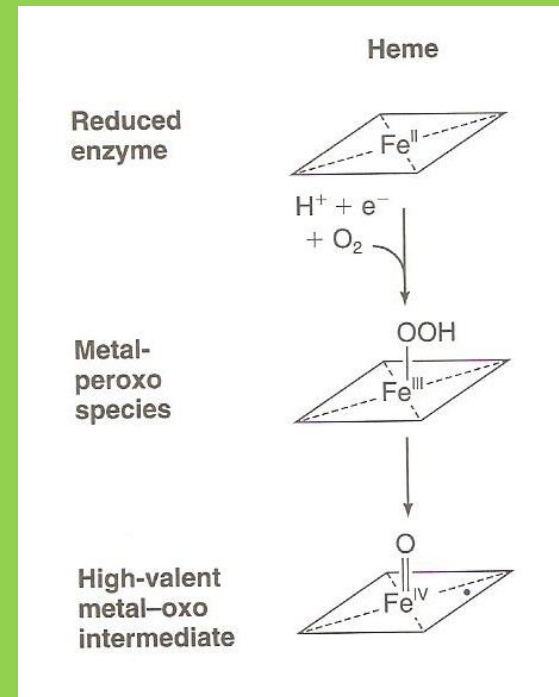
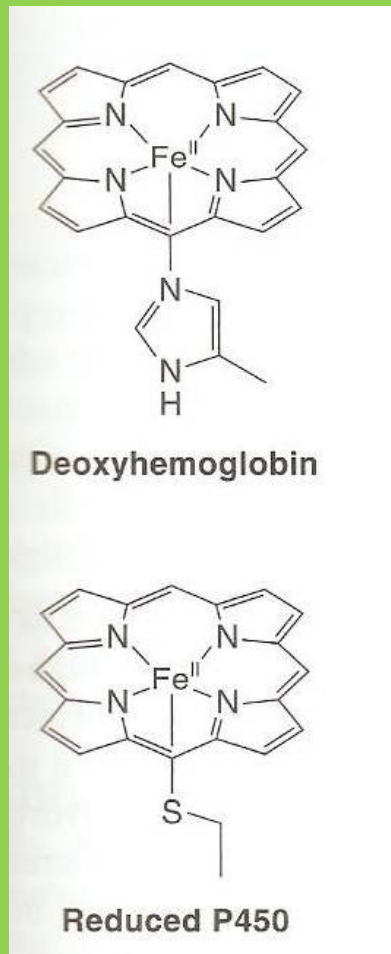
- Príroda prenáša v tele kyslík pomocou Hb, Hr, (Mb)
- Avšak príroda vyvinula aj kyslík viažúce centrá, ktoré podporujú štiepenie O-O väzby = **kyslík aktivujúce metaloenzýmy = cytochrómy**, pretože prvým krokom ich mechanizmu je viazanie  $O_2$  na aktívne miesto obsahujúce ión kovu.

# Železo

## Fe štruktúry versus metabolity $O_2$

### Enzýmy aktivujúce dikyslík

- Cytochrómy sa od Hb líšia viazanou AK:



Cytochrom P450

# Cytochróm P- 450

Cytochróm P- 450 je súčasťou skupiny enzýmov katalyzujúcich

hydroxyláciu substrátov (R-H):



Cytochróm P- 450 viaže molekulový kyslík a aktivuje ho.

Dochádza k rozštiepeniu väzby O=O, jeden atóm odovzdáva

substrátu. Tým vzniká produkt hydroxylácie (R-OH) a voda.

# Železo

## Fe štruktúry versus metabolity O<sub>2</sub>

### Jednojadrové hémové enzýmy železa

Enzýmy redukujúce dikyslík na vodu =

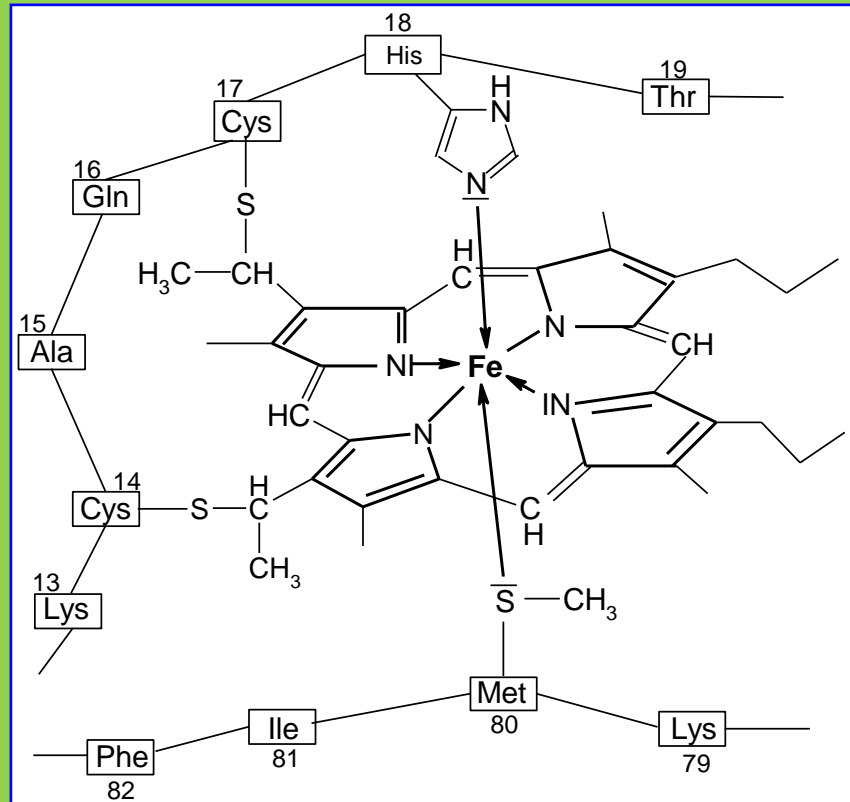
Cytochrom c oxidáza



**Železo v cytochrómoch je vratne oxidované a redukované, teda mení oxidačné číslo  $\text{Fe}^{\text{III}} \rightleftharpoons \text{Fe}^{\text{II}}$  = prenášače elektrónov**



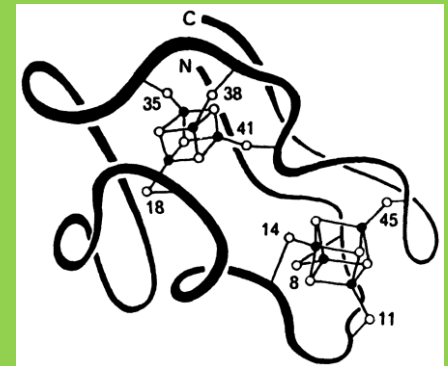
# Cytochróm c



# Fe-S proteíny (klastre, kofaktory) - všeobecne

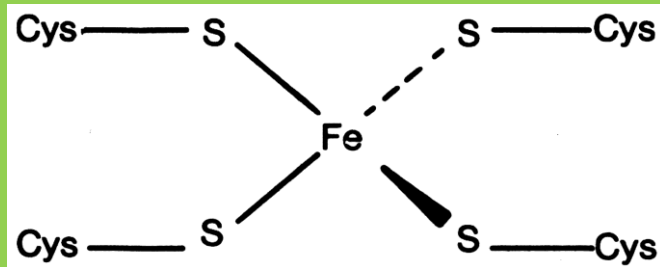
**Proteíny s väzbou železo – síra**  
**skrátene označované Fe-S proteíny**

**Iron – sulfur proteins,**  
**alebo označované skratkou NHIP**  
**Fe-S centers**  
**Nonheme iron proteins**

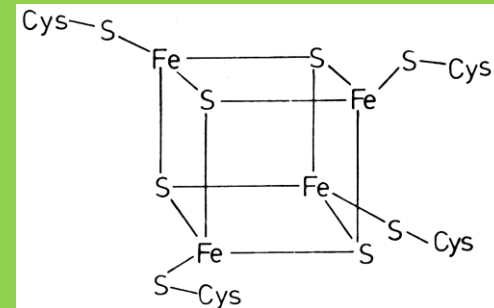


**Zúčastňujú sa v širokom meradle biologických**  
**oxidačno-redukčných procesov,**

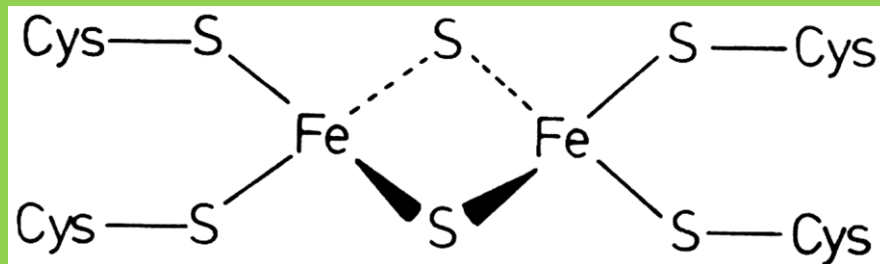
# Fe-S proteíny (klastre, kofaktory) - všeobecne



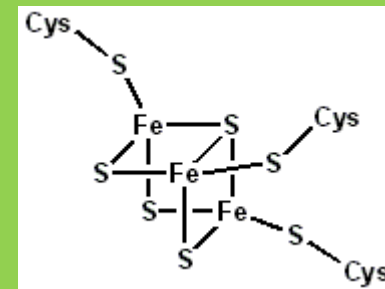
[Fe(S-Cys)<sub>4</sub>] klastre  
v rubredoxínoch



[Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>] klastre s kubickou  
štruktúrou



[Fe<sub>2</sub>S<sub>2</sub>] klastre  
vo feredoxínoch



[Fe<sub>3</sub>S<sub>4</sub>] klastre

# Fe-S proteíny (klastre, kofaktory) - všeobecne

Funkcie	Typ klastra	Proteín
Prenos elektrónov	Cys <sub>4</sub> Fe <sup>-</sup>	Rubredoxín, desulforedoxín
Prenos elektrónov	[Fe <sub>2</sub> S <sub>2</sub> ]	Rieske proteíny
Prenos elektrónov	[Fe <sub>2</sub> S <sub>2</sub> ] a/alebo [Fe <sub>3</sub> S <sub>4</sub> ] a/alebo [Fe <sub>4</sub> S <sub>4</sub> ]	Feredoxíny, Fe-hydrogenáza, B podjednotka fumarát dehydrogenázy,
Katalýza neredoxnej reakcie	[Fe <sub>4</sub> S <sub>4</sub> ]	akonitáza
Stabilizácia proteínovej štruktúry pri DNA oprave	[Fe <sub>4</sub> S <sub>4</sub> ] + sirohem	Endonukleáza III
Regulácia tvorby voľných radikálov redoxnými reakciami	[Fe <sub>4</sub> S <sub>4</sub> ]	Anaeróbna ribonukleotid reduktáza, Biotín syntáza

Biologické funkcie FeS klastrov

# Železo

## Fe štruktúry využívané počas ďalších procesov Fe-S proteíny

### Metabolizmus $H_2$

Redox chémia  $H_2$  je katalyzovaná enzýmami hydrogénreduktázami ( $H_2$ ázy)

Všetky známe  $H_2$ ázy sú metaloenzýmy obsahujúce Fe-S klastre.

Klasifikujú sa podľa obsahu aktívneho centra na:

Ni-Fe a Fe-Fe  $H_2$ ázy