

## BIOΧΗΜΕΙΑ

### Αναερόβια Γλυκόλυση<sup>(1)</sup>

Με τον όρο γλυκόλυση εννοούμε τη διάσπαση της γλυκόζης σε 2 μόρια πυροσταφυλικού οξέος. Το πυροσταφυλικό οξύ το οποίο παράγεται μπορεί να αναχθεί σε γαλακτικό οξύ οπότε μιλάμε για αναερόβια γλυκόλυση ή να μετατραπεί σε ακετύλο-ένζυμο Α και να μπει στον κύκλο του Krebs οπότε μιλάμε για αερόβια γλυκόλυση. Όλα τα ένζυμα της αναερόβιας γλυκόλυσης βρίσκονται στο κυτταροδιάλυμα δηλ. εξωμιτοχονδριακά.

Το πρώτο βήμα στη γλυκόλυση είναι η φωσφορυλίωση της γλυκόζης σε 6-φωσφορική γλυκόζη. Η αντίδραση αυτή είναι **μη** αντιστρεπτή και καταλύεται είτε από την εξοκινάση ή από τη γλυκοκινάση με δαπάνη ATP. (Το ATP είναι το ενεργειακό νόμισμα του κυττάρου).

Η εξοκινάση βρίσκεται σε όλους τους ιστούς και στο ήπαρ και είναι μη ειδικό ένζυμο δηλ. φωσφορυλιώνει και άλλες εξόζες πλην της γλυκόζης. Έχει χαμηλό  $K_m^1$  για τη γλυκόζη, επομένως έχει υψηλή συγγένεια για τη γλυκόζη και λειτουργεί όταν η συγκέντρωση της γλυκόζης στο αίμα είναι χαμηλή (δηλαδή κατά τη νηστεία).

Η γλυκοκινάση βρίσκεται μόνο στο ήπαρ, είναι ειδικό ένζυμο δηλ. φωσφορυλιώνει μόνο τη γλυκόζη. Η σύνθεσή της επάγεται από την ινσουλίνη και έχει υψηλό  $K_m^1$  για τη γλυκόζη, δηλ. χαμηλή συγγένεια για τη γλυκόζη και λειτουργεί όταν η συγκέντρωση της γλυκόζης στο αίμα είναι υψηλή (δηλαδή αμέσως μετά το γεύμα).

Η φωσφορυλίωση της γλυκόζης γίνεται με δαπάνη ATP. Με τη φωσφορυλίωση η γλυκόζη αποκτά αρνητικό φορτίο και επομένως παγιδεύεται μέσα στο κύτταρο μη μπορώντας να εξέλθει από το κύτταρο, επειδή το εσωτερικό της κυτταρικής μεμβράνης είναι αρνητικά φορτισμένο.

Για τον ίδιο λόγο, δηλ. για να παγιδευτούν μέσα στο κύτταρο, όλα τα ενδιάμεσα προϊόντα της γλυκόλυσης πρέπει να είναι φωσφορυλιωμένα. Επομένως **πριν** η γλυκόζη σπάσει σε 2 τριόζες, θα πρέπει προηγουμένως να φωσφορυλιωθεί στη θέση 1 έτσι ώστε οι 2 τριόζες που θα προκύψουν να είναι κι αυτές φωσφορυλιωμένες. Η

---

<sup>1</sup>  $K_m$  είναι η συγκέντρωση εκείνη του υποστρώματος, που απαιτείται για να επιτευχθεί το  $\frac{1}{2}$  της  $V_{max}$  (δηλαδή το  $\frac{1}{2}$  της μέγιστης ταχύτητας της ενζυματικής αντίδρασης). Το  $K_m$  είναι αντιστρόφως ανάλογο προς τη συγκέντρωση ενζύμου-υποστρώματος.

φωσφορυλίωση όμως της γλυκόζης στη θέση 1 είναι δύσκολη, επειδή στη θέση 1 υπάρχει αλδεϋδική ομάδα και όχι αλκοολική. Για το λόγο αυτό η 6-φωσφορική γλυκόζη ισομερίζεται σε 6-φωσφορική φρουκτόζη, με τη βοήθεια του ενζύμου φωσφογλυκόζο ισομεράση. Η αντίδραση αυτή είναι αντιστρεπτή. Η παραγόμενη 6-φωσφορική φρουκτόζη έχει κετονική ομάδα στον 2<sup>ο</sup> άνθρακα, ενώ στον 1<sup>ο</sup> C υπάρχει αλκοολική ομάδα που μπορεί εύκολα να φωσφορυλιωθεί. Πράγματι στην επόμενη αντίδραση, η οποία είναι **μη** αντιστρεπτή και ρυθμιστική της γλυκόλυσης, η 6-φωσφορική φρουκτόζη μετατρέπεται σε 1,6 διφωσφορική φρουκτόζη με δαπάνη ATP και με τη βοήθεια του ενζύμου φωσφοφρουκτοκινάση.

Αμέσως μετά η 1,6-διφωσφορική φρουκτόζη διασπάται με την αλδολάση σε δύο φωσφορικές τριόζες, την φωσφορική διϋδροξυακετόνη και την 3-φωσφορική γλυκεριναλδεϋδη. Ολόκληρη η παραγόμενη φωσφορική διϋδροξυακετόνη μετατρέπεται σε 3-φωσφορική γλυκεριναλδεϋδη με τη βοήθεια του ενζύμου τριοξο-ισομεράση. Στη συνέχεια, η 3-φωσφορική γλυκεριναλδεϋδη μετατρέπεται σε 1,3 διφωσφο-γλυκερικό με τη βοήθεια του ενζύμου αφυδρογονάση της 3 φωσφορικής γλυκεριναλδεϋδης και με ταυτόχρονη αναγωγή του NAD σε NADH. Το 1,3 διφωσφο-γλυκερικό οξύ είναι ένωση **υψηλής ενέργειας**, επειδή ο φωσφορικός δεσμός στη θέση 1 έχει μεγάλη ενέργεια<sup>2</sup>. Αμέσως μετά ο δεσμός αυτός διασπάται, η απελευθερούμενη ενέργεια αποταμιεύεται στο ATP και έτσι το 1,3 διφωσφο-γλυκερικό μετατρέπεται σε 3-φωσφο-γλυκερικό με τη βοήθεια του ενζύμου φωσφογλυκερική κινάση.

Επειδή στην αναερόβια γλυκόλυση συμμετέχουν δύο μόρια 1,3 διφωσφο-γλυκερικού, είναι ευνόητο ότι τα παραγόμενα μόρια ATP είναι δύο. Στη συνέχεια το 3-φωσφογλυκερικό μετατρέπεται σε 2 φωσφογλυκερικό με το ένζυμο φωσφογλυκερομουτάση. Η αντίδραση είναι αντιστρεπτή.

Το 2-φωσφογλυκερικό μετατρέπεται σε φωσφοενολο-πυροσταφυλικό με το ένζυμο ενολάση. Και αυτή η αντίδραση είναι αντιστρεπτή.

Το φωσφοενολοπυροσταφυλικό είναι ένωση **υψηλής ενέργειας** επειδή ο φωσφοενολικός δεσμός έχει μεγάλη ενέργεια<sup>2</sup>. Η ενέργεια αυτή αποταμιεύεται στο ATP, ενώ ταυτόχρονα, το φωσφοενολοπυροσταφυλικό μετατρέπεται σε πυροσταφυλικό με τη βοήθεια του ενζύμου πυροσταφυλική κινάση, Επειδή στην

<sup>2</sup> Όπως ακριβώς ο συνेतός επενδυτής πουλά μια ακριβή μετοχή στο Χρηματιστήριο, για να εισπράξει την αξία της σε χρήμα, έτσι και ο οργανισμός μας διασπά μια ένωση υψηλής ενέργειας για να εισπράξει την αξία της σε ATP, που είναι το ενεργειακό νόμισμα του κυττάρου.

αναερόβια γλυκόλυση συμμετέχουν δύο μόρια φωσφοενολο-πυροσταφυλικού είναι προφανές ότι παράγονται 2 ATP. Συνεπώς το **καθαρό** ενεργειακό κέρδος στην αναερόβια γλυκόλυση είναι 2ATP (Στην αναερόβια γλυκόλυση παράγονται 4 ATP, ενώ καταναλίσκονται 2 ATP). Το παραγόμενο πυροσταφυλικό οξύ κάτω από αναερόβιες συνθήκες ανάγεται σε **γαλακτικό** οξύ με το ένζυμο γαλακτική αφυδρογονάση και με συνένζυμο το NADH το οποίο οξειδώνεται σε NAD. Η αντίδραση είναι αντιστρεπτή. Έτσι αναγεννάται το NAD και χρησιμεύει για τον επόμενο κύκλο της γλυκόλυσης.