Bp 1252 Biochemie

#1 Biologicky významné anorganické sloučeniny

Prvkové složení lidského organismu

- Esenciální makroprvky

  denní příjem větší než 1 g; tvoří více než 99 % lidského těla

  C, H, N, O, P, S, Cl, Ca, K, Na, Mg

- Esenciální mikroprvky

  denní příjem menší než 100 mg; tvoří asi 1 % lidského těla

  Fe, Zn, F, Cu, I, Se, Mn, Mo, Co, Cr

Voda H_2O

- Prostředí pro všechny biologické děje
- Lidské tělo obsahuje asi 70 % vody
- Výborné rozpouštědlo polárních látek (některé soli, močovina, glukosa atd.)
- Špatné rozpouštědlo nepolárních látek (lipidy atd.)

Autoprotolýza vody a definice pH

- Autoprotolýza vody

  $H_2O + H_2O = H_3O^+ + OH^-$

- Rovnovážná konstanta

  $K_1 = [H_3O^+][OH^-]/[H_2O]^2$

- Iontový součin vody

  $K_{H2O} = [H_3O^+][OH^-]$

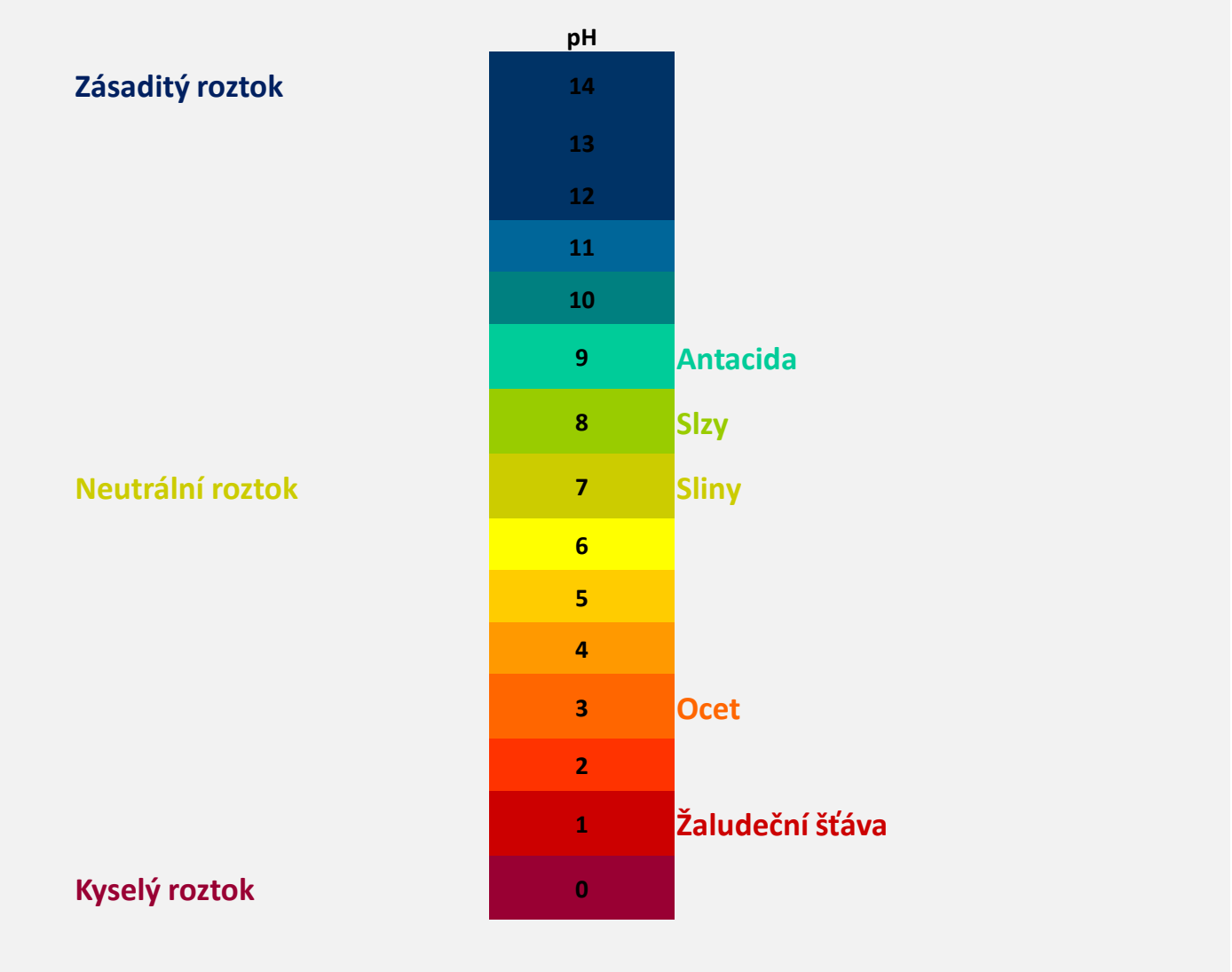
  $K_{H2O} = 1{,}00.10^{-14}\ mol^2.l^{-2}$ (při 25°C)

- pH

  $pH = -\log[H_3O^+]$ $pH + pOH = 14$

pH

V čisté vodě platí $[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ mol.l^{-1}; pH = 7



pH

- pH extracelulárního prostoru (resp. krevní plasmy) má hodnotu 7,4
- pH intracelulárního prostoru je o něco nižší, má hodnotu asi 6,8
- Příklady přibližné hodnoty pH transcelulárních tekutin:
    - Žaludeční šťáva pH 1,5
    - Obsah tenkého střeva pH 8
    - Moč pH 5

Příklad 1

- Krycími buňkami v žaludku je produkována kys. chlorovodíková o koncentaci 0,5 $mol.l^{-1}$.

  Jaká je tedy hodnota pH sekretu těchto buněk?
- Řešení:

  Kys. chlorovodíková je silná kyselina, v roztoku je zcela disociována, koncentrace HCl tak odpovídá rovnovážné koncentraci H_3O^+.

  Dosazením do vztahu $pH = -\log[H_3O^+]$ dostaneme výsledek pH = 0,3.

Příklad 2

- Jaké pH má roztok NaOH o koncentraci

  $5{,}0.10^{-4}$ mol.l^{-1} ?
- Řešení:

  Hydroxid sodný je silná báze a ve vodném roztoku je tak zcela disociován. Koncentrace NaOH tak odpovídá rovnovážné koncentraci OH^- iontů. Spočítáme pOH dosazením do vztahu

  pOH = -log [OH^-]. Následně vypočteme pH pomocí vztahu pH + pOH = 14.

  Výsledek pH = 10,7

Pufry

- Roztoky schopné udržovat pH na určité hodnotě
- Obsahují slabou kyselinu (resp. bázi) a její sůl
- Příklad: acetátový pufr CH_3CO_2H / CH_3CO_2Na
- Jak pufr pracuje? Velmi zjednodušeně takto:

  Přídavek kyseliny:

  $CH_3CO_2^- + H^+ \rightarrow CH_3CO_2H$ vzniká slabá kyselina

  Přídavek báze:

  $CH_3CO_2H + OH^- \rightarrow CH_3CO_2^- + H_2O$ vzniká slabá báze

Pufrační systémy lidského organismu

- **Pufrační systém krve**

  Hydrogenuhličitanový (bikarbonátový) pufr

  – Hlavní pufr extracelulárních tekutin

  – Tvořen párem H_2CO_3 / HCO_3^-

  – Kys. uhličitá je v rovnováze s rozpuštěným CO_2

  $H_2O + CO_2 = H_2CO_3$ Tato reakce je katalyzována enzymem ***karbonátdehydratasou*** (též karbonátanhydrasa a jiné názvy).

Pufrační systémy lidského organismu

- **Proteiny**

  Některé ***funkční skupiny postranních řetězců aminokyselinových zbytků*** se také podílí na udržování fyziologického pH.

  Pár hemoglobin/oxyhemoglobin (Hb/HbO_2)

  Hemoglobin s navázaným kyslíkem (oxyhemoglobin, HbO_2) je silnější kyselinou než deoxygenovaný hemoglobin Hb.

Bohrův efekt – sobor jevů; ve tkáních s nižším pH (vlivem uvolňování CO_2 a metabolických kyselin) se z HbO_2 uvolňuje snadno kyslík; naopak v plicích, kde CO_2 odchází z krve, se kyslík na Hb snadno váže.

Pufrační systémy lidského organismu

- Fosfátový pufr

  Tvořen párem $H_2PO_4^-$ / HPO_4^{2-}

  Udržuje pH v intracelulárním prostoru.

  Pufruje moč.

Peroxid vodíku H_2O_2

- Koncentrované roztoky působí destruktivně na pokožku i oči
- 3% vodný roztok se používá k povrchové desinfekci

Kyslík O_2

- Akceptor elektronů v dýchacím řetězci
- Zásoby kyslíku v těle:
  - plynný v plicích
  -vázaný na hemoglobin a myoglobin
  -rozpuštěný v krvi
- Nedostatek kyslíku = hypoxie

Kyslík O_2

- Značení tlakových lahví

  Kyslík pro medicinální použití se dodává v bílých tlakových lahvích.

Ozon O_3

- Toxický plyn charakteristického zápachu, dráždivé účinky na dýchací orgány
- Sterilizace vody
- Ozonová vrstva v atmosféře je filtrem UV záření

Reactive Oxygen Species (ROS), reaktivní formy kyslíku

Vznikají neřízenými reakcemi kyslíku v organismu.

- Superoxidový anion-radikál $\cdot O_2^-$

  $O_2 + e^- \rightarrow \cdot O_2^-$

  Enzym superoxiddismutasa udržuje nízkou hladinu této látky:

  $2 \cdot O_2^- + 2H^+ \rightarrow O_2 + H_2O_2$

- Hydroxylový radikál $\cdot OH$

  Vzniká Fentonovou reakcí:

  $\cdot O_2^- + H_2O_2 \rightarrow \cdot OH + OH^- + O_2$

Reactive Oxygen Species (ROS), reaktivní formy kyslíku

- Peroxid vodíku

  Vzniká při některých dehydrogenačních reakcích.

  Je to látka toxická → enzymaticky se odbourává:

  - katalasou (rozklad H_2O_2 na kyslík a vodu)
  - peroxidasou (oxidace různých substrátů za použití H_2O_2)

Uhlík a sloučeniny uhlíku

- „Živočišné uhlí“ – aktivní uhlí (adsorbent)
- Oxid uhelnatý CO

  toxický plyn bez zápachu, složka svítiplynu, vzniká při nedokonalém spalování uhlí

  váže se na hemoglobin za vzniku karboxyhemoglobinu, vazba je asi 250x pevnější než v případě kyslíku

Uhlík a sloučeniny uhlíku

- Oxid uhličitý CO_2

  bezbarvý plyn bez zápachu, nedýchatelný

  0,03 obj % ve vzduchu – běžná atmosféra

  3 obj. % ve vzduchu – ospalost, bolesti hlavy

  10 obj. % ve vzduchu – zástava dýchání

  Konečný produkt metabolismu uhlíkatých sloučenin.

Uhlík a sloučeniny uhlíku

- Oxid uhličitý CO_2

  Používá se při přípravě tzv. uhličitých koupelí. Zlepšení prokrvení organismu.

  Medicinální CO_2 dodáván v bílých tlak. lahvích se šedou horní

  částí.

Obrázek převzat z www.nempr.cz

Uhlík a sloučeniny uhlíku

- Kyselina uhličitá H_2CO_3

  vzniká rozpuštěním CO_2 ve vodě
- Hydrogenuhličitany HCO_3^- (bikarbonáty)

  $NaHCO_3$ (jedlá soda)

  použití v šumivých tabletách, prášek do pečiva,

  složka v infůzích

  Hydrogenuhličitanový pufr:

  pufrační systém krve

  $[HCO_3^-]/[H_2CO_3]$

Uhlík a sloučeniny uhlíku

- Kyanovodík a kyanidy

  Vysoce toxický plyn hořkomandlového zápachu.

  Nejmenší dávka která usmrcuje: 0,04 g

  Kyanid draselný KCN (cyankáli)

  Bílá krystalická látka.

  Nejmenší dávka která usmrcuje: 0,2 g

  Inhibice cytochrom-c-oxidasy v dýchacím řetězci.

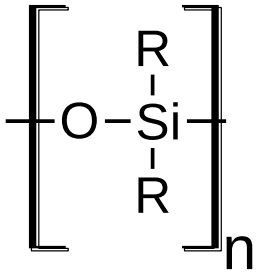
Sloučeniny křemíku

- Silikagel $SiO_2.nH_2O$

  Absorbent používaný v chromatografii.
- Hlinitokřemičitany

  nerozpustné ve vodě, střevní adsorbenty (Smecta)
- Talek (Mastek)

  zásypy a pudry
- Azbesty – vláknité křemičitany, karcinogenní
- Silikony (polysiloxany)



Sloučeniny dusíku

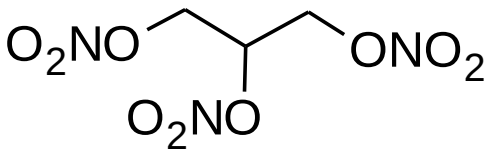
- Oxid dusný (rajský plyn) N_2O

  inhalační anestetikum, plyn ve šlehačkových bombičkách

- Oxid dusnatý NO

  snižuje krevní tlak, uvolňuje se z esterů kyseliny dusité a dusičné (léčiva)

  snadno se oxiduje na hnědý NO_2



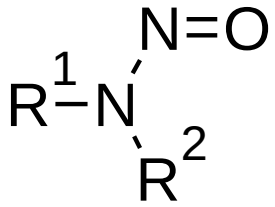
Nitroglycerin

Sloučeniny dusíku

- Kyselina dusitá HNO_2 a dusitany

  Toxické; vznik methemoglobinu ($Fe^{II} \rightarrow Fe^{III}$), který nepřenáší kyslík;

  vznik karcinogenních nitrosaminů



  Kde se s dusitany setkáváme?

  - dusitanová solící směs E250 (uzeniny, konzervy)
  - voda

Sloučeniny dusíku

- Kyselina dusičná HNO_3 a dusičnany
  Téměr netoxické, používají se jako hnojiva (KNO_3, $NaNO_3$, NH_4NO_3), dostávají se do zeleniny a vod.

  Redukují se na toxické dusitany.
  Limitní hodnoty pro dusičnany v pitné vodě:

  50 mg/l (dospělý člověk)
  15 mg/l (kojenec)

Pitná voda v Brně

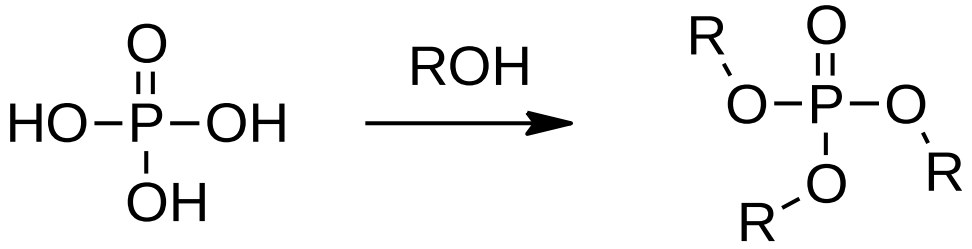
týden: 387/2012

		limit dle vyhlášky	Vodojem	Vodojem	Úpravna	Úpravna
Fyzikálně-chemické ukazatele	jednotky	MZČR č. 252/2004 Sb.	Palackého vrch	Holé hory	Písárky	Švařec
Barva	mg Pt/l	20	4	4		<5
Zákal	NTU	5	0,1	0,1	M	<0,10
Železo	mg/l	0,2	<0,02	<0,02	I	0,02
pH		6,5-9,5	7,51	7,51	M	7,37
Celková tvrdost	oDH	11,2-19,6	17,0	17,0	O	3,8
Celková tvrdost	oF	20-353	30,4	30,3		6,8
Celková tvrdost	mmol/l	2-3,5	3,04	3,03	P	0,68
Amonné ionty	mg/l	0,5	<0,01	<0,01	R	<0,03
Dusičnany	mg/l	50	34,5	41,3	O	15,0
Dusitany	mg/l	0,5	<0,01	<0,01	V	<0,005
Chloridy	mg/l	100	16,9	15,7	O	8,9
CHSK - Mn	mg/l	3	0,7	0,8	Z	0,96
Volný chlor	mg/l	0,3	0,03	0,14		0,03
Vodivost	mS/m	125	57,7	58,3		16,8

Zdroj: Brněnské vodárny a kanalizace a.s.

Sloučeniny fosforu

- Kyselina fosforečná H_3PO_4
  součást nápojů (*Coca-Cola*)
- Součást kostí a zubů ve formě $Ca_5OH(PO_4)_3$
- Významné jsou estery kyseliny fosforečné (nukleotidy, fosfolipidy atd.)



- Anionty $H_2PO_4^-$ a HPO_4^{2-} součást pufračního systému (ovlivnění pH krve a moči)

Sloučeniny síry

- Sulfan (sirovodík) H_2S

  Bezbarvý velmi toxický plyn, vzniká např. při rozkladu bílkovin.

  Reaguje s iontem železa v cytochromoxidase.

  Jeho působení se tak více blíží spíše CN^- než CO.

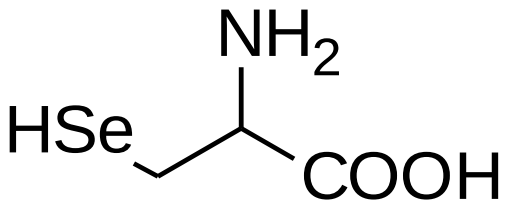
- Oxid siřičitý SO_2

  Toxický plyn, štiplavý, způsobuje dráždivý kašel.

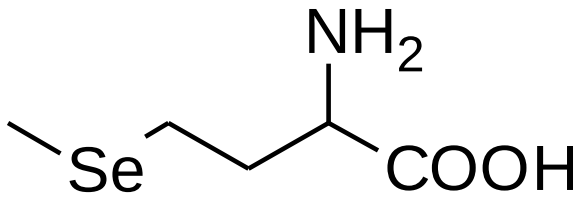
Sloučeniny selenu

Význam pro funkci některých enzymů.

- Selenocystein



- Selenomethionin



Sloučeniny fluoru

- Fluorid sodný – prevence zubního kazu
- Fluoroapatit $Ca_5(PO_4)_3F$

  spolu s hydroxoapatitem $Ca_5OH\ (PO_4)_3$ součást kostní tkáně

Sloučeniny chloru

- Kyselina chlorovodíková HCl

  obsažena v žaludeční šťávě (0,4 %), aktivace pepsinu, denaturace bílkovin a baktericidní účinky
- Chlornan sodný NaClO

  desinfekční prostředek (Savo)
- Chlorové vápno CaCl(ClO)

  desinfekce

Sloučeniny bromu

- Bromid sodný NaBr

  V minulosti používán jako sedativum.

Jod a sloučeniny jodu

- Jodová tinktura

  roztok jodu v ethanolu, antiseptikum
- Lugolův roztok

  roztok jodu ve vodném roztoku jodidu draselného
- Jodované povidony

  roztok komplexu jodu s povidonem (Jodisol, Betadine), antiseptika

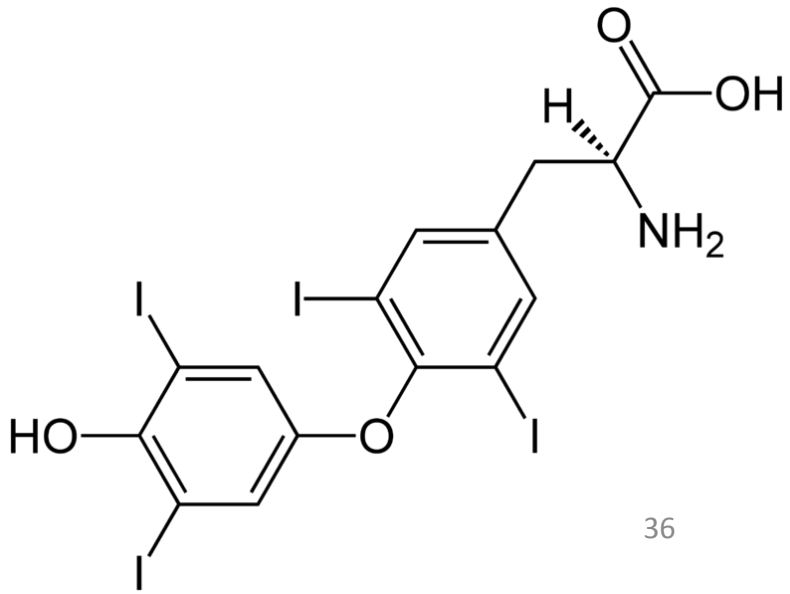
Sloučeniny jodu

- Jodid draselný KI

  Suplementace jodu při nedostatku; „jodové tablety“ – náhrada radioaktivního izotopu ^{131}I v případě jaderné havárie
- Jodičnan sodný $NaIO_3$

  jodování soli
- Hormon thyroxin

  produkovaný štítnou žlázou



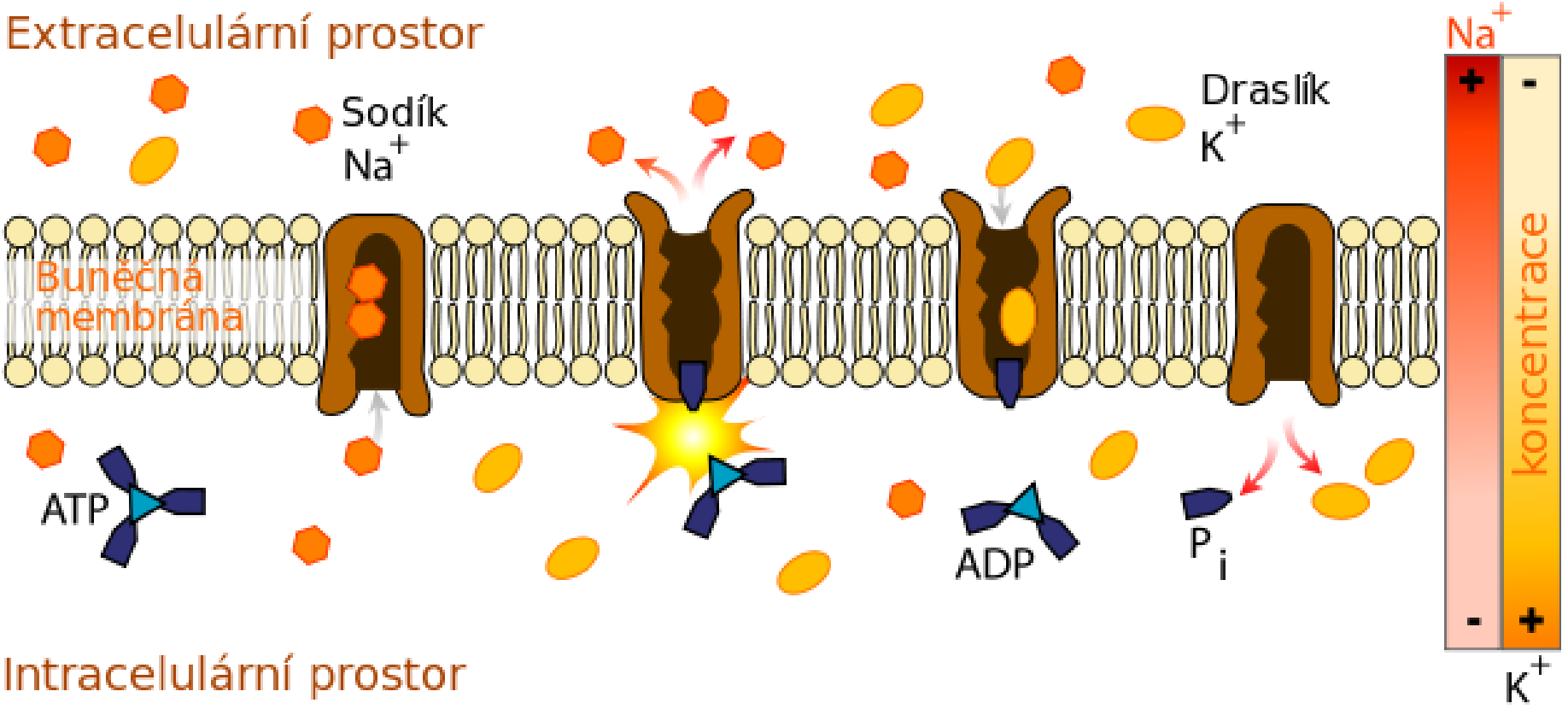
Sodík a draslík

- Na^+ hlavní kation extracelulární tekutiny

  K^+ hlavní kation intracelulární tekutiny

  nerovnoměrné rozložení udržováno aktivním transportem (sodno-draselná pumpa).

Sodno-draselná pumpa



Zdroj: Wikipedia

Sodík a draslík

- Chlorid sodný NaCl

  rozpouštění hlenů (pití a inhalace slaných minerálek)

  Fyziologický roztok: 0,9% roztok NaCl ve vodě

  Používá se k infůzím – zajištění iontové rovnováhy

  Ve formě (teplého) vodného roztoku lze použít jako emetikum

Sodík a draslík

- Chlorid draselný KCl

  při nedostatku draslíku (při podávání kortikosteroidů nebo diuretik), podobné použití má citrát a malát draselný.
- Síran sodný Na_2SO_4

  ve formě dekahydrátu (Glauberova sůl) má projímavé účinky

Hořčík a jeho sloučeniny

- Mg^{2+} kation intracelulární tekutiny

  Zdrojem je např. listová zelenina (chlorofyl), minerální vody (Magnesia)
- Hydroxid hořečnatý $Mg(OH)_2$

  antacidum
- Uhličitan hořečnatý $MgCO_3$

  součást zásypů a zubních past
- Síran hořečnatý $MgSO_4$

  silné projímadlo, v hořkých min. vodách (Šaratica)

Vápník a jeho sloučeniny

- Většina vápníku v těle v kostech a zubech (hydroxoapatit, fluoroapatit)
- Nejvydatnějším zdrojem je mléko a mléčné výrobky
- Fosforečnan vápenatý $Ca_3(PO_4)_2$

  zásypy, zubní pasty
- Chlorid vápenatý $CaCl_2$ – intravenózní injekce při nedostaku Ca^{2+}
- Ca^{2+} soli karboxylových kyselin – perorální suplemntace (citrát, glukonát, laktát)

Hliník a jeho sloučeniny

- Hliníková antacida – slabě bazické sloučeniny nerozpustné ve vodě

  $Al(OH)_3$, $AlPO_4$, $Mg_3[Al(OH)_6]_2$
- Síran daselno-hlinitý $KAl(SO_4)_2.12H_2O$ –

  tzv. kamenec, adstringentní účinek, zastavení krvácení po holení, antiperspiranty
- Octan hlinitý $(CH_3CO_2)_3Al$ – k obkladům
- Chlorid hlinitý – adstringentní účinek, antiperspiranty

Železo

- Obsaženo v hemoglobinu a myoglobinu (Fe^{II})
- Síran železnatý $FeSO_4.7H_2O$ – tzv. zelená skalice, podává se při nedostaku železa
- Podobné použití mají i železnaté soli karboxylových kyselin (fumarát, glukonát, laktát)
- Oxid železitý Fe_2O_3 – pigment k barvení tablet ve farmacii
- Nitroprusid sodný $Na_2[Fe(CN)_5NO]$ – uvolňuje NO (snížení krevního tlaku)

Měď, zinek a jejich sloučeniny

- Součást některých enzymů (měď např. v dýchacím řetězci, zinek např. v alkoholdehydrogenase)
- Síran měďnatý $CuSO_4.5H_2O$ – suplementace mědi, fungicid
- Oxid zinečnatý ZnO – v dermatologii složka tzv. zinkové masti