

Biochemie

1.část

© Biochemický ústav LF MU 2008 - (H.P.)



SACHARIDY

Výskyt

Živočišná říše

Rostlinná říše

fotosyntéza

CO₂ , H₂O , sluneční energie

zelené rostliny

VŠEOBECNĚ ROZŠÍŘENÉ LÁTKY

Význam

- **ZDROJ ENERGIE**

glukosa, glykogen, škrob

- **strukturní složka**

pojivo, membrány

nukleové kyseliny

- **rozlišovací funkce (rozpoznávání)**

cytoplasmatické membrány

receptory

Sacharidy – polyhydroxyaldehydy a polyhydroxyketony

- Rozdělení**
- monosacharidy
 - oligosacharidy : $n = 2-10$
 - disacharidy
 - polysacharidy : $n > 10$
 - (až tisíce monosacharidových jednotek)

MONOSACHARIDY



-osa



-ulosa

Názvy - Počet uhlíků + zakončení (-osa, -ulosa)

pentosa

hexosa

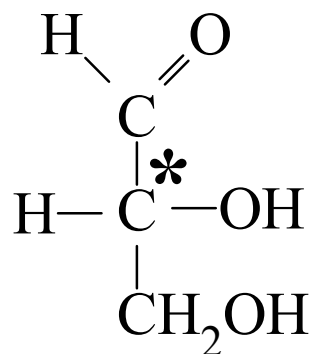
pentulosa

hexulosa

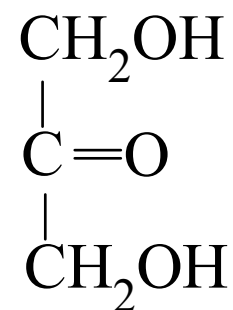
Běžné názvy - triviální

Nejjednodušší monosacharidy (triosy)

glyceraldehyd



dihydroxyaceton

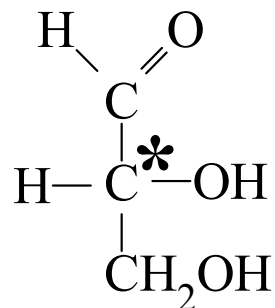


Jeden asymetrický uhlík ... 1 C*

Glyceraldehyd

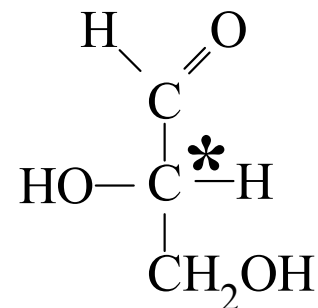
1 C * \Rightarrow 2 enantiomery

D-glyceraldehyd



(-OH směřuje vpravo)

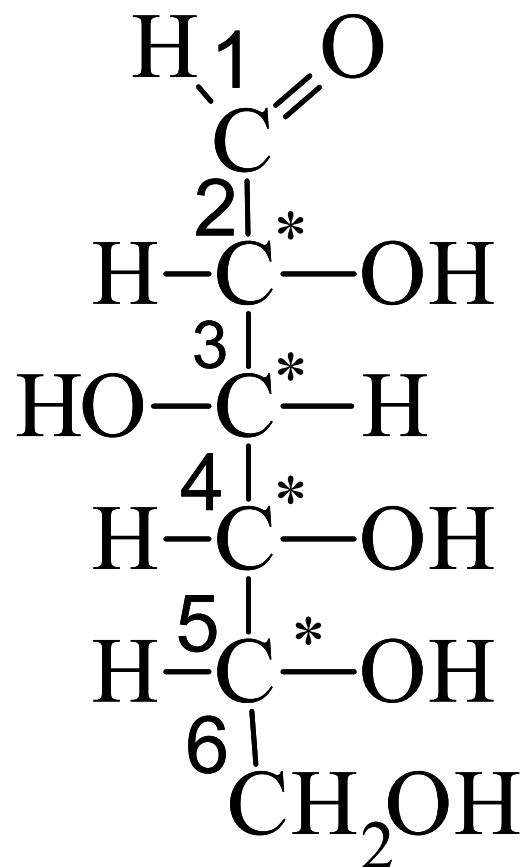
L-glyceraldehyd



(-OH směřuje vlevo)

**D - a L - : konfigurace -OH skupiny na nejvzdálenějším
uhlíku od karbonylové skupiny**

D - glukosa



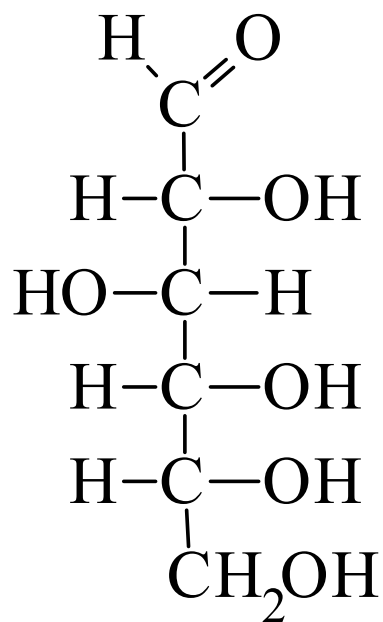
D - řada cukrů

L - řada cukrů

dle -OH skupiny nejvzdálenější od karbonylové skupiny

„-OH skupina“ je *vpravo*

(podle D-glyceraldehydu)



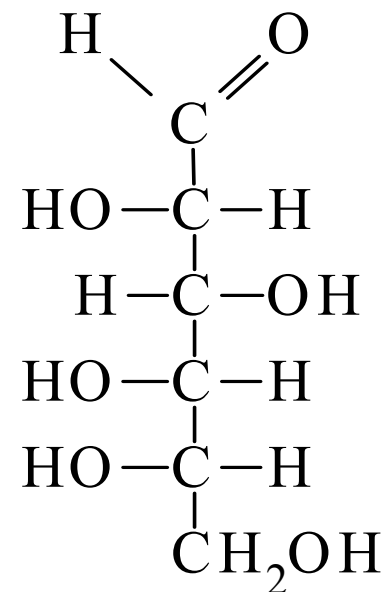
D-glukosa

zrcadlo



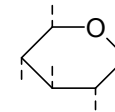
„-OH skupina“ je *vlevo*

(podle L-glyceraldehydu)

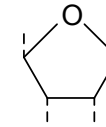


L-glukosa

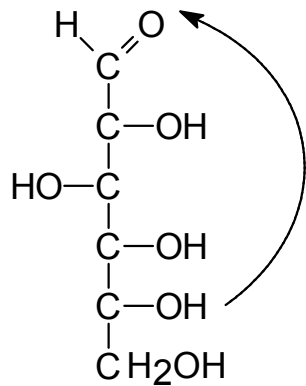
Cyklické formy monosacharidů : pyranosy



furanosy

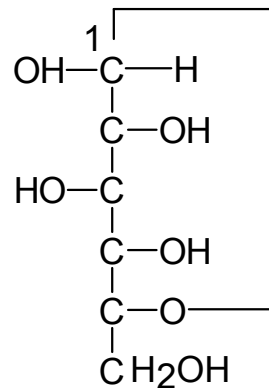


Při cyklizaci vzniká nový hydroxyl - poloacetalový (anomerní) hydroxyl na C1



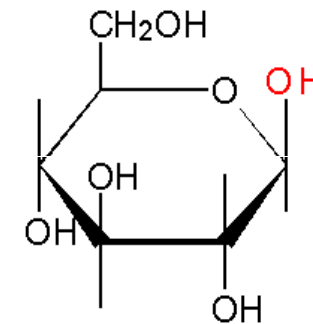
Fisherova
projekce

D-glukosa



cyklická forma

Fisherovy projekce



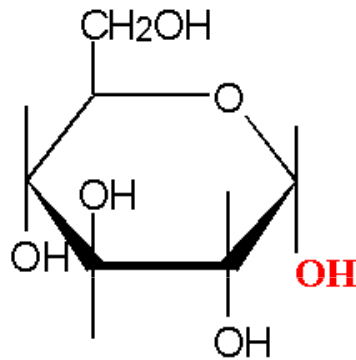
Haworthova
projekce

β -D-glukopyranosa

Anomery : poloha -OH skupiny na anomerním uhlíku (C1)

α - anomer

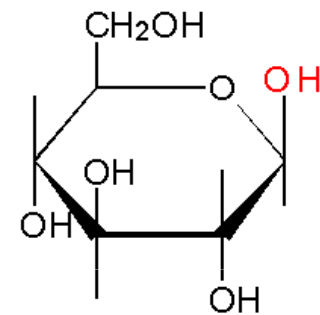
-OH skupina
pod rovinu kruhu



α -D-glukopyranosa

β - anomer

-OH skupina
nad rovinu kruhu

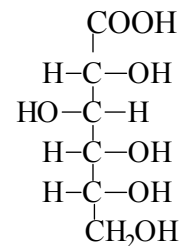
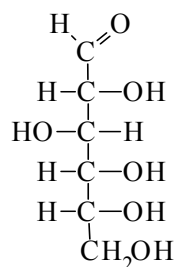


β -D-glukopyranosa

Oxidace monosacharidů

- oxidace aldehydové skupiny → aldonové kyseliny

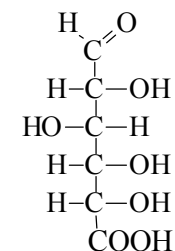
D-glukosa → D-glukonová kyselina



- oxidace primární alkohol.skupiny → uronové kyseliny

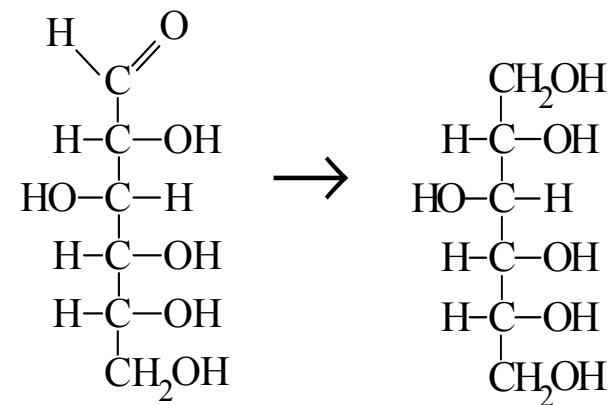
D-glukosa → D-glukuronová kyselina

detoxikace



Redukce

- redukce aldehydové skupiny → cukerné alkoholy



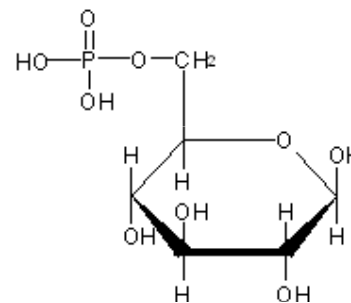
D-glukosa → D-glucitol

Esterifikace

- reakce hydroxylové skupiny sacharidu s kyselinou

glukosa-6-fosfát

ribosa-5-fosfát



glukosa-6-fosfát

Tvorba glykosidů

- **O-glykosidy** : oligosacharidy, polysacharidy
vazba O-glykosidová
(reakce anomerního hydroxyly s alkoholickou skupinou)
- **N-glykosidy** : nukleosidy
vazba N-glykosidová
(reakce anomerního hydroxyly s -NHR skupinou)

Významné monosacharidy

Hexosy

Glukosa

Galaktosa

Fruktosa

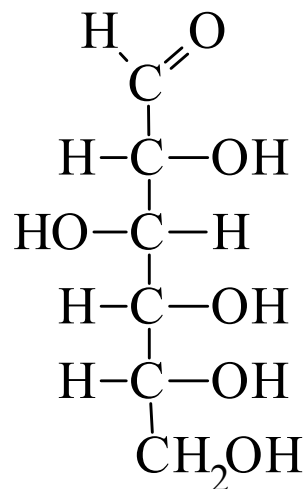
Pentosy

Ribosa

Deoxyribosa

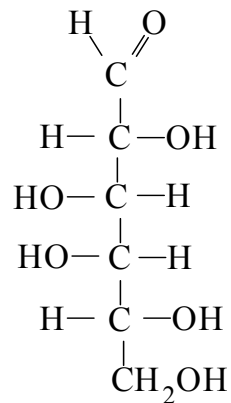
D – Glukosa

- **nejrozšířenější v přírodě**
„hroznový cukr“
stavební jednotka škrobu, glykogenu, celulosy



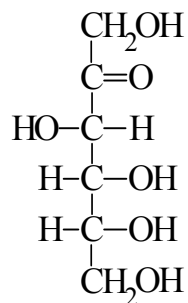
- **koncentrace v krvi 3,3-5,6 mmol/l**
regulace inzulínem a glukagonem
patolog.stav: diabetes mellitus
- zdroj energie (přednostně mozek, erytrocyty)
(Glukopur)
- součást nitrožilních infuzí

D - galaktosa



- epimer glukosy - opačná konfigurace na C-4
- vázaná
v laktose (disacharid)
součást glykoproteinů, glykolipidů

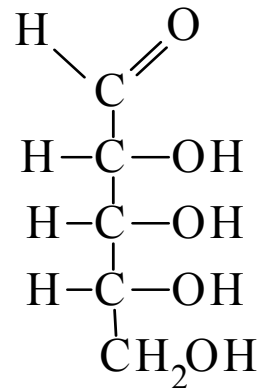
D – fruktosa



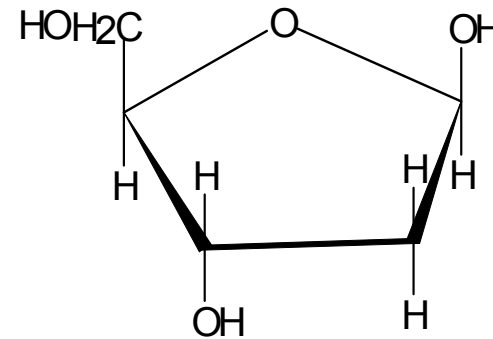
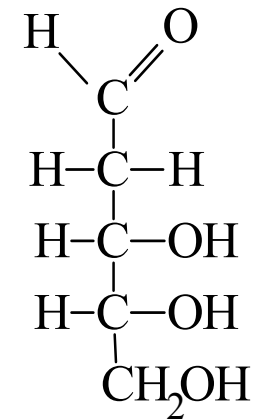
- „ ovocný cukr “
- nejrozšířenější ketosa
- volná - med
- vázaná - v sacharose (disacharid)

D - ribosa a D - 2 - deoxyribosa

- pentosy
- **stavební jednotky nukleových kyselin**



ribosa



2-deoxyribosa

OLIGOSACHARIDY

- 2-10 jednotek
- **Vazba glykosidová**

Např.: α -1,4 nebo β -1,4

α -, β - : podle konfigurace anomerního hydroxyly vstupujícího do vazby

1,4 : číslice značí polohu uhlíkových atomů vstupujících do vazby

DISACHARIDY

- 2 monosacharidy spojené glykosidovou vazbou
O-glykosidy
- Nejvýznamnější oligosacharidy

Maltosa

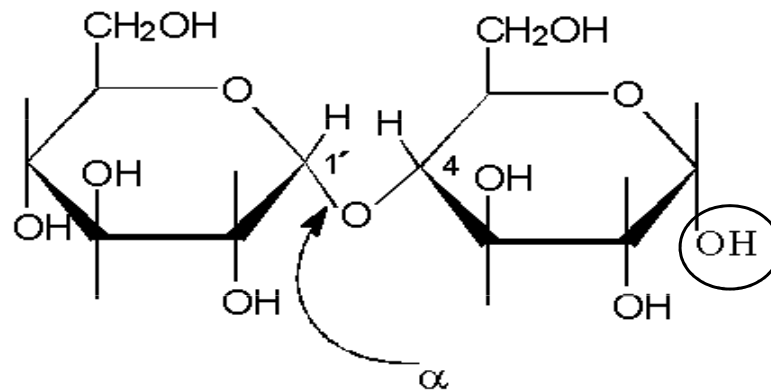
Laktosa

Sacharosa

Cellobiosa

Maltosa

- „sladový cukr“
- slad, enzymatická hydrolýza škrobu ve střevě
- **2 molekuly glukosy, α -1,4 glykosidová vazba**



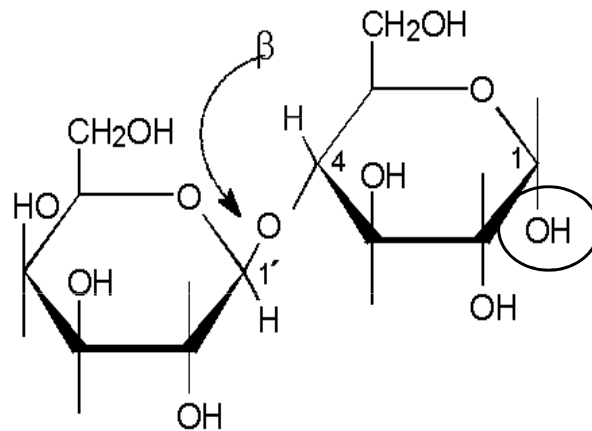
α - maltosa

Laktosa

- „mléčný cukr“
- galaktosa a glukosa, β -1,4 glykosidová vazba
- mléko : kravské 4-6 %

ženské 6 %

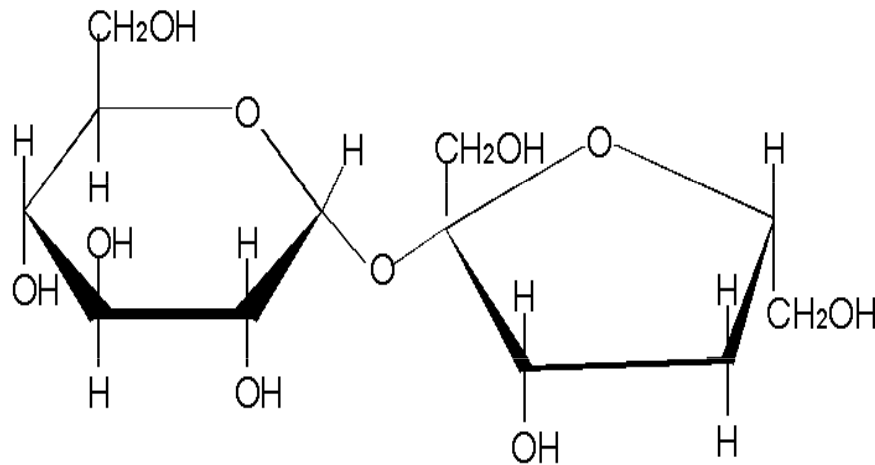
menší sladivost než sacharosa



α - laktosa

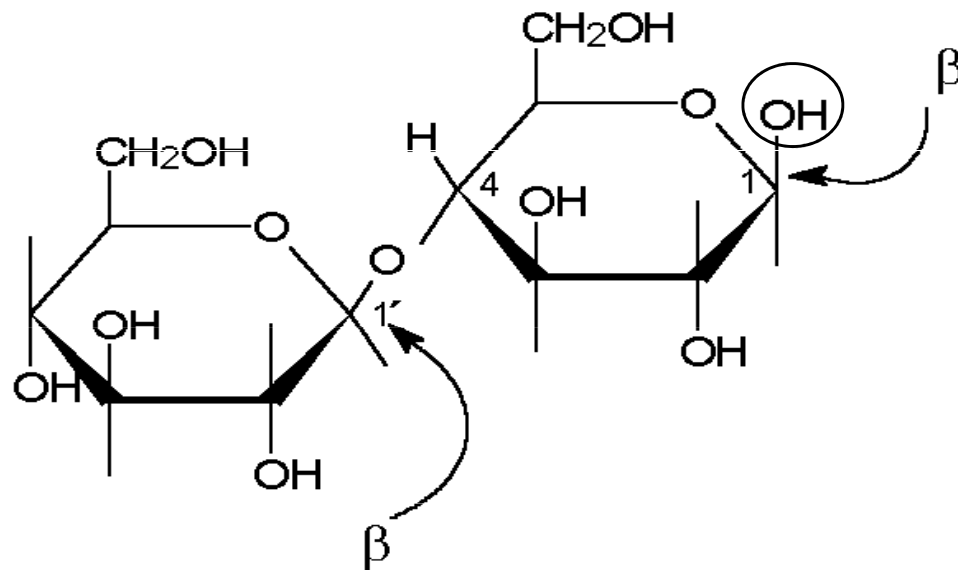
Sacharosa

- „cukr řepný , třtinový“
- **glukosa a fruktosa**, β -2,1 glykosidická vazba
- konzumace - krystalická forma



Cellobiosa

- stavební jednotka celulosy
- **2 molekuly glukosy**, β -1,4 glykosidová vazba



β - cellobiosa

POLYSACHARIDY

- až tisíce monosacharidových jednotek
- glykosidová vazba : α - glykosidová vazba

β - glykosidová vazba

$1 \rightarrow 4$ a $1 \rightarrow 6$

- řetězce lineární (bez větvení) i rozvětvené
- nerozpustné ve vodě, koloidní roztoky
- nejsou sladké

Významné polysacharidy

Homopolysacharidy

Škrob

Glykogen

Celulosa

Inulin

Heteropolysacharidy

Příklady:

Chondroitinsulfát

Heparin

Agar

Hemicelulosy

Pektiny

Škrob

- **zásobní látka rostlin**

brambory, obiloviny, banány, rýže, těstoviny

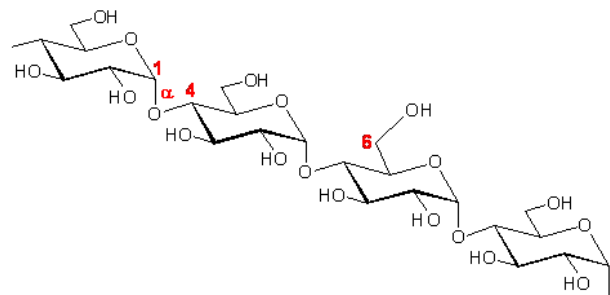
pudinkový prášek

- ve vodě – koloidní roztok
- glukosové jednotky
- směs amylosy (10-20%) a amylopektinu (80-90%)
- **nejvýznamnější zdroj sacharidů** pro člověka

Složení škrobu

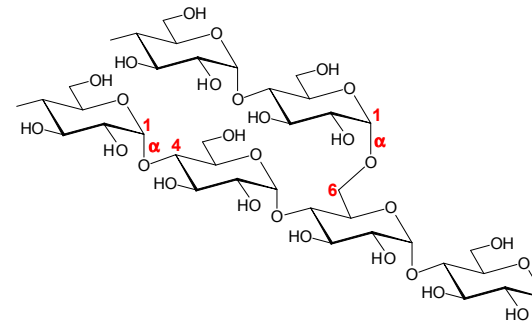
Amylosa

- 20 % škrobu
- α -1,4 glykosidová vazba
- řetězec nevětvený
- rozpustná ve vodě



Amylopektin

- 80 % škrobu
- α -1,4 a α -1,6 glykosid.vazba
- řetězec větvený
- nerozpustná ve vodě



Glykogen

- **zásobní látka v lidském organismu** (játra, sval)
- „živočišný škrob“
- vznik - syntéza ze sacharidů přijatých potravou
- **glukosové jednotky**
- struktura podobná amylopektinu

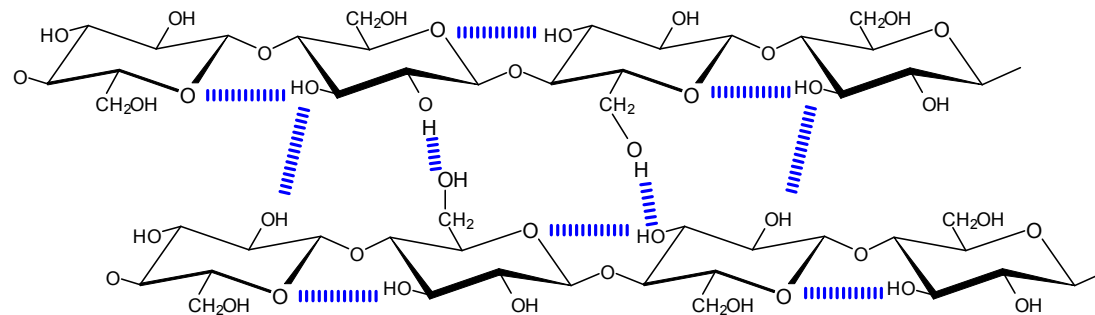
řetězec větvený: α -1,4 vazby a α -1,6 vazby → větvení

- **významný zdroj glukosy** → energie

krátkodobé hladovění

Celulosa

- stavební rostlinný polysacharid
- **glukosové jednotky**, β -1,4 glykosidová vazba
- řetězec nevětvený, lineární tvar
 - stavební jednotka – cellobiosa (disacharid)
- nerozpustná ve vodě
- **nestravitelná pro člověka** – **vláknina** potravy
 - zdroj celulosy – zelenina, ovoce, celozrné pečivo
- lékařství- obvazová vata, buničitá vata, práškovitá forma



Vláknina

Nerozpustná

- celuloza, hemiceluloza, lignin
- obilniny, zelenina, ovoce
- podporují peristaltiku střeva

Rozpustná

- pektiny
- složka mezibuněčných vrstev vyšších rostlin (jablka, brambory)
- ve vodě-koloidní, viskozní roztoky
- za chladu viskozní roztoky přechází na gely (džemy)
- ze střevního obsahu váží toxické kovové ionty

Význam vlákniny

- podporuje peristaltiku tlustého střeva
- přispívá k vylučování žlučových kyselin
- zpomaluje absorpci požitých monosacharidů
- vztah obsahu vlákniny v potravě a výskytu kolorektálního karcinomu



LIPIDY



Původ

- Rostlinný
- Živočišný

Přirozené látky

Heterogenní skupina látek

Funkce

- **zdroj energie**

tukové buňky

- **strukturní funkce**

biologické membrány

- **ochranná funkce**

tepelná izolace - tuková tkáň

neurony - myelinová pochva

- zdroj esenciálních mastných kyselin



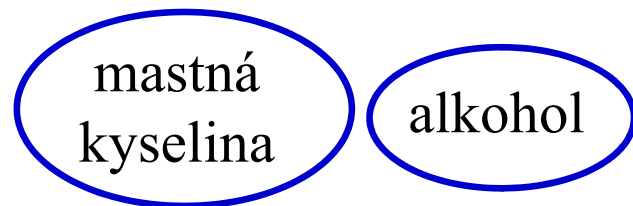
Lipidy »»» mastná kyselina + alkohol

Ester mastné kyseliny a alkoholu

Amid mastné kyseliny a aminoalkoholu

Rozdělení lipidů

Jednoduché



- Acylglyceroly
- Vosky

Složené



- Fosfolipidy
- Glykolipidy

Mastné kyseliny

jako složka lipidů

Fatty acids - FA

- alifatické monokarboxylové
- sudý počet uhlíků
- hlavní výskyt - v přirozených tucích a olejích

Rozdělení mastných kyselin

- nasycené - SAFA (saturated fatty acid)
- nenasycené

mononenasycené - MUFA

(monounsaturated fatty acid)

polynenasycené - PUFA

(polyunsaturated fatty acid)

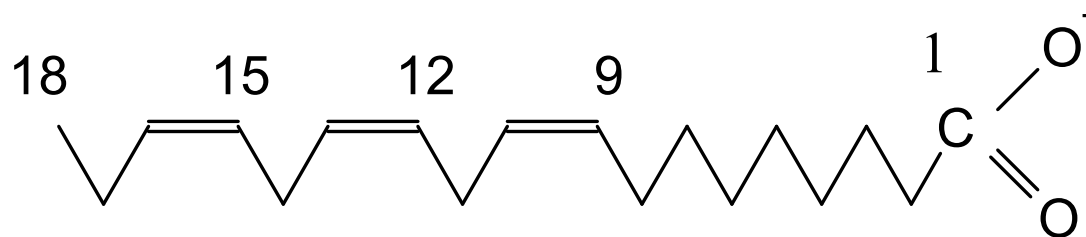
Názvosloví mastných kyselin

Systematické názvy

18 : 3 (9,12,15)

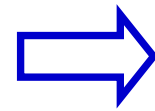
↓
↓
↓
↓
↓
↓

poloha dvojných vazeb
počet dvojných vazeb
počet uhlíků

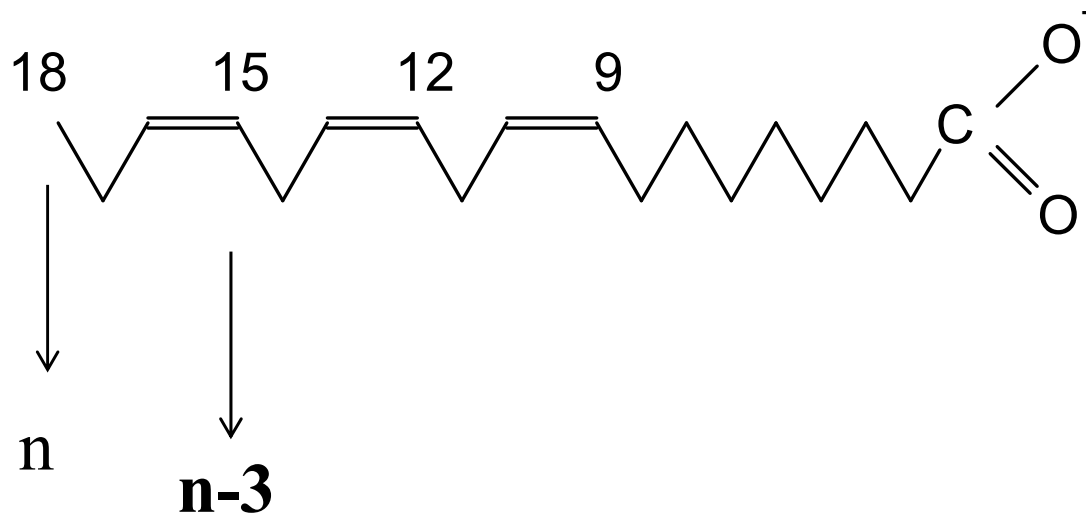


Triviální názvy

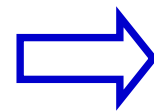
18 : 3 (9,12,15)



Řada n-3



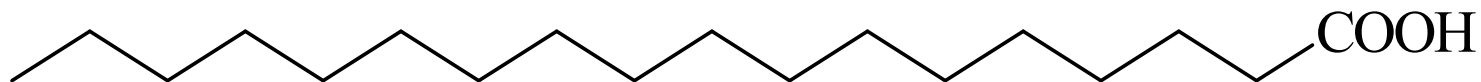
18 : 2 (9,12)



Řada n-6

Nasyčené mastné kyseliny

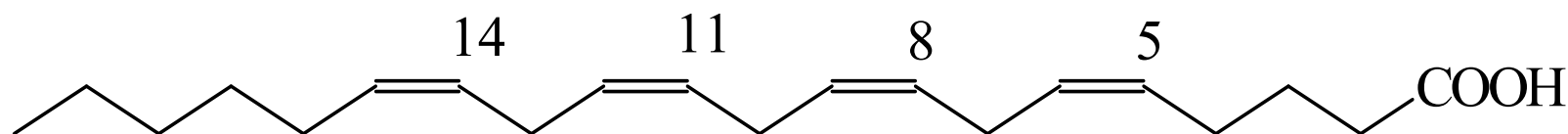
zkrácený zápis	triviální název	výskyt
4:0	máselná	mléčný tuk
6:0	kapronová	mléčný tuk
16:0	palmitová	většina tuků
18:0	stearová	většina tuků



Kyselina stearová

Nenasycené mastné kyseliny

<u>zkrácený zápis</u>	<u>řada</u>	<u>triv. název</u>	<u>výskyt</u>
18:1(9)	n-9	olejová	rostl.oleje – olivový
18:2(9,12)	n-6	linolová	rostl.oleje – slunečnicový
18:3(9,12,15)	n-3	α-linolenová	rybí tuk
20:4(5,8,11,14)	n-6	arachidonová	fosfolipidy



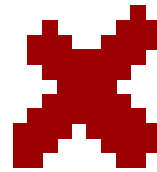
Arachidonová kyselina

Konfigurace na dvojných vazbách

cis

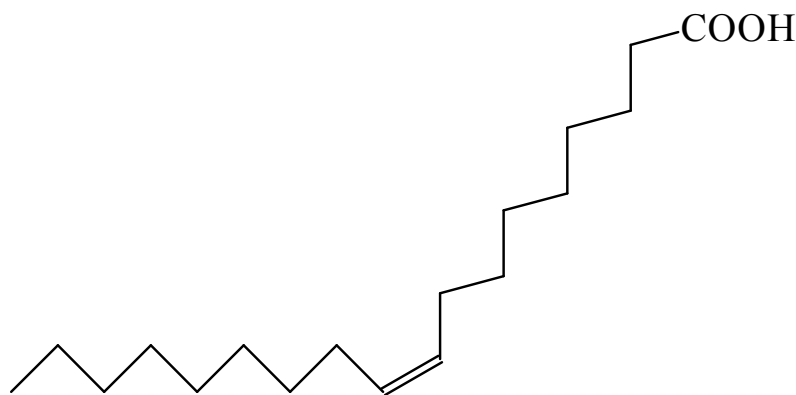
Přirozené mastné kyseliny

cis



trans

Přirozené MK.



Uspořádání molekul v membránách

Vznik při ztužování tuků

Nepříznivé účinky



Ztužené potravní tuky a
výrobky z těchto tuků (dle
způsobu výroby)

!!! Přirozený výskyt:
Podkožní tuk přežvýkavců
Máslo

Mastné kyseliny v organismu

výskyt

vázané - lipidy

volné - krevní plasma



zdroj mastných kyselin pro lidský organismus

POTRAVA

SYNTÉZA V ORGANISMU



biosyntéza - ne všechny MK

esenciální mastné kyseliny

linolová kyselina

α -linolenová kyselina

Esenciální MK

Zdroj: rostlinné oleje – slunečnicový
rybí tuky

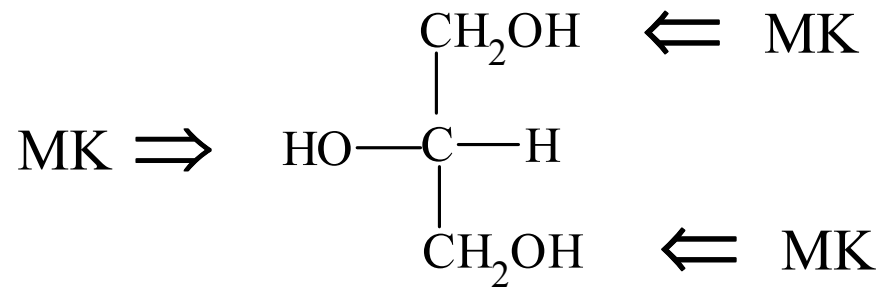
Význam: biosyntéza fyziologicky účinných látek
(ikosanoidů)

Nedostatek – snížená odolnost k infekci

Alkoholy

jako složka lipidů

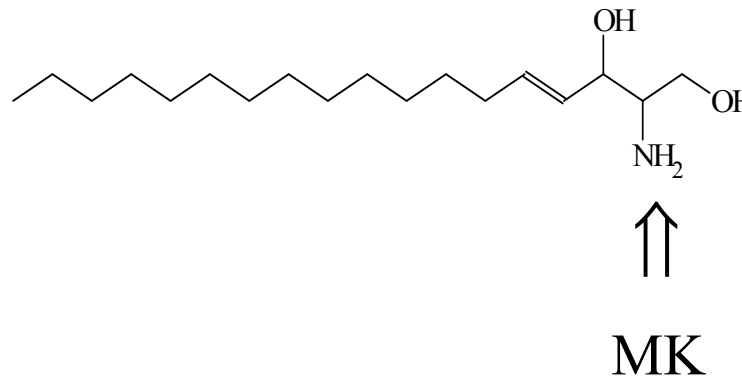
Glycerol



Vazba esterová

Sfingosin

18 C aminoalkohol



Vazba amidová

Vyšší primární alkohol

mastné alkoholy, sudý počet uhlíků ($n > 10$)

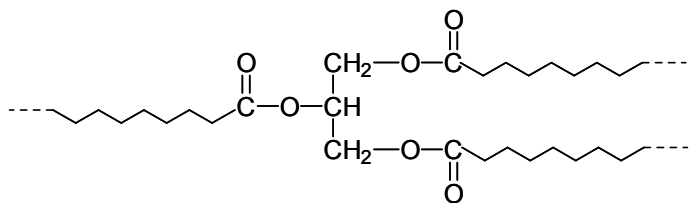
Vazba esterová

Jednoduché lipidy

estery mastných kyselin a alkoholu

Acylglyceroly

estery MK a glycerolu



triacylglyceroly

palmitová, stearová, olejová kys.

rozdělení: tuky a oleje

Vosky

estery MK a mastných alkoholů

(lanolin, včelí vosk)

Tuky

- vyšší obsah
nasycených MK
- pevné konzistence

sádlo

máslo

ztužené tuky

Oleje

- vyšší obsah
nenasycených MK
- tekuté konzistence

olivový olej

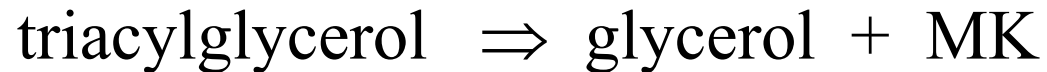
slunečnicový olej

rybí oleje

Hydrolýza

triacylglycerolů

- v organismu: enzymy - lipasy

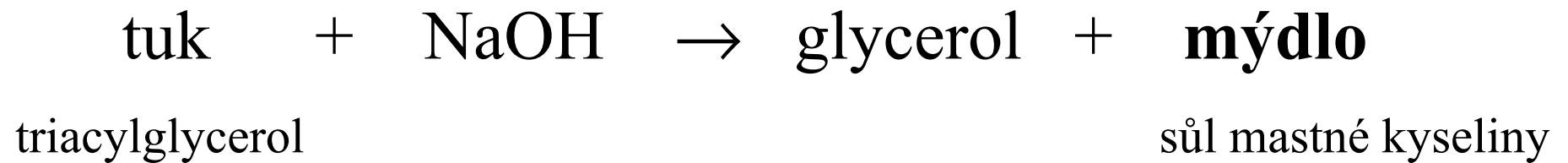


- in vitro - hydrolýza v alkalickém/kyselém prostředí

zmýdelnění

Zmýdelnění

- hydrolýza v alkalickém prostředí



! MÝDLO - tenzid

(snižuje povrchové napětí)

Tenzidy

Polárně – nepolární charakter:

polární skupina: 

aniontová, kationtová

amfoterní, neiontová

nepolární část: 

alkylový řetězec, uhlovodíkový cyklický skelet

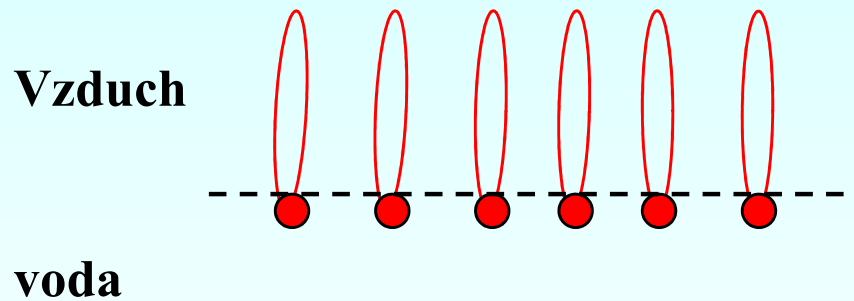


Struktura tenzidu:



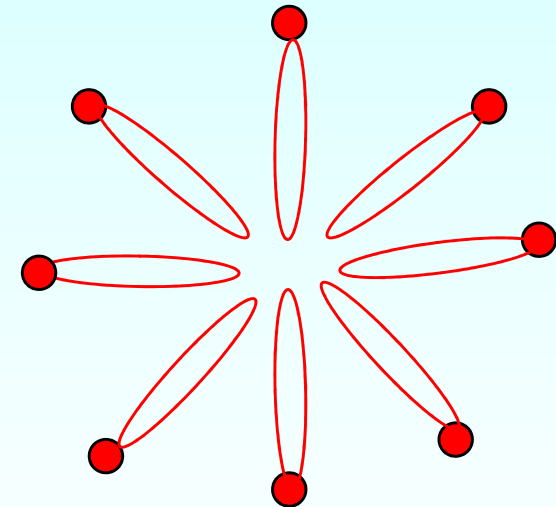
Chování tenzidu

Na fázovém rozhraní



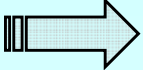
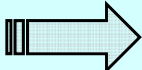
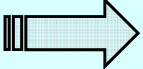
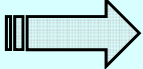
**Snižuje povrchové napětí
na fázovém rozhraní**

Ve vodě



micela

Tenzidy jako emulgátory

	protřepání		stání	
Olej + voda		hrubá emulze		olej + voda
Olej + voda + tenzid		stabilizovaná emulze		stabilizovaná emulze

Emulgační efekt: stabilizace emulze

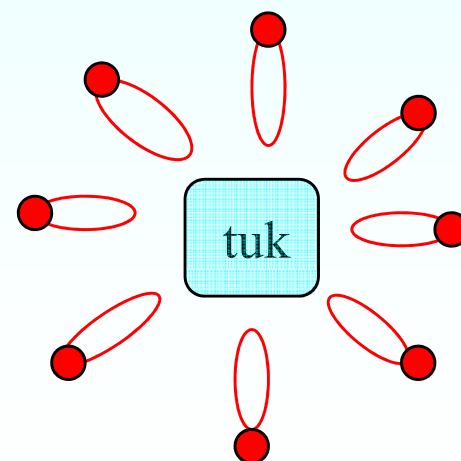
Emulze typu olej ve vodě o/v (př.mléko)

Emulze typu voda v oleji v/o (př.máslo)

V organismu: emulgace tuků v tenkém střevě

tenzid - žlučové kyseliny

- vyšší mastné kyseliny



Tenzidy při trávení tuků

Tenzid	Typ
Žlučové kyseliny	aniontový
2-Acylglycerol	neiontový
Anionty MK	aniontový
Fosfolipidy	amfoterní

Mýdlo

sodná sůl vyšší mastné kyseliny RCOONa

TENZID

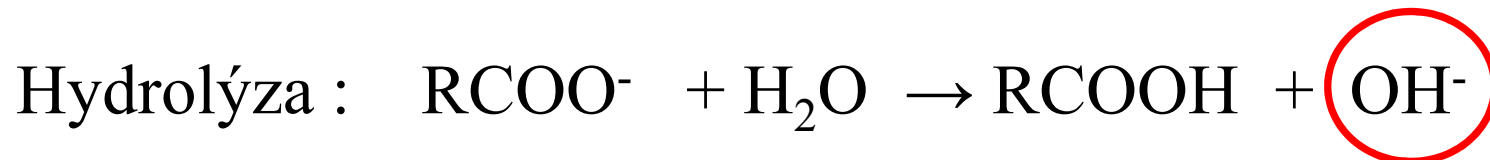
- Výroba mýdla: alkalická hydrolýza tuků
- Vlastnosti mýdla:

Chování mýdla v tvrdé vodě :

vznik vápenaté soli vyšší mastné kyseliny

Chování roztoku mýdla ve vodě : koloidní roztok (pěna)

alkalická reakce



Ztužování

- hydrogenace dvojných vazeb nenasycených MK

oleje → ztužený potravinový tuk

trans - MK ? (dle způsobu výroby)

Žluknutí

- tuky s nenasycenými MK
- soubor reakcí oxidačního štěpení dvojných vazeb MK (peroxidace lipidů)
přítomnost O₂ , světla, vlhkosti, mikroorganismů, tepla
- **nepříjemný pach a chuť**



potravinu uchovávat v temnu, chladu, omezený přístup vzduchu, je vhodný přídavek antioxidantů (tokoferol)

Sádlo

relativně stabilní

bezvodý tuk

vyšší MK (C18)

hůře stravitelné

nejsou vitamíny

cholesterol

Máslo

rychle žlukne

asi 20% vody

nižší MK (C4-C12)

lehce stravitelné

vitamíny A, E, D

cholesterol

Tuky ve výživě

- zvýšit spotřebu rostlinných olejů (nenasycené MK)
- zvýšit podíl rybích tuků
- omezit spotřebu sádla (cholesterol !)
- POZOR na „skryté tuky“ : paštiky, ořechy, sýry, smažené potraviny, mražené dorty, nanuky



studená kuchyně

*VHODNÉ - rostl. oleje
slunečnicový, olivový*

fritování, smažení

*NEVHODNÉ - slunečnicový olej
VHODNÉ - ztužené pokrmové tuky
oleje s vyšší oxidační stabilitou
(olejová, palmitová kyselina)
olivový olej (olejová kyselina)*

Složené lipidy

mastná kyselina

alkohol

další složky

fosfolipidy

glykolipidy

Fosfolipidy

mastná kyselina

alkohol

další složky

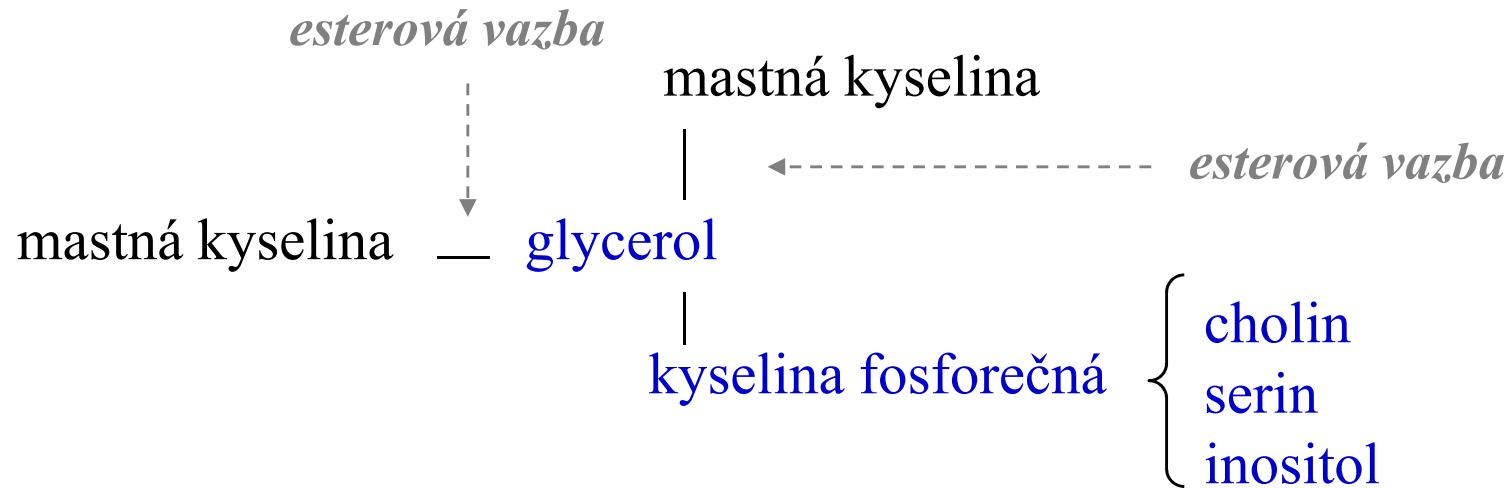
glycerol
sfingosin

kyselina fosforečná
dusíkatá sloučenina

Glycerolfosfolipidy

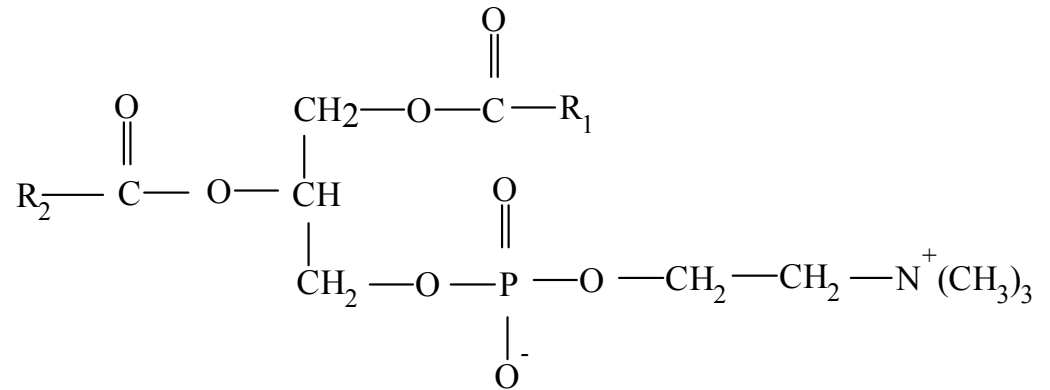
Sfingofosfolipidy

Glycerolfosfolipidy



Lecitin (fosfatidylcholin)

- buněčné membrány
- přirozený tenzid



Sfingofosfolipidy

kys.fosforečná - cholin

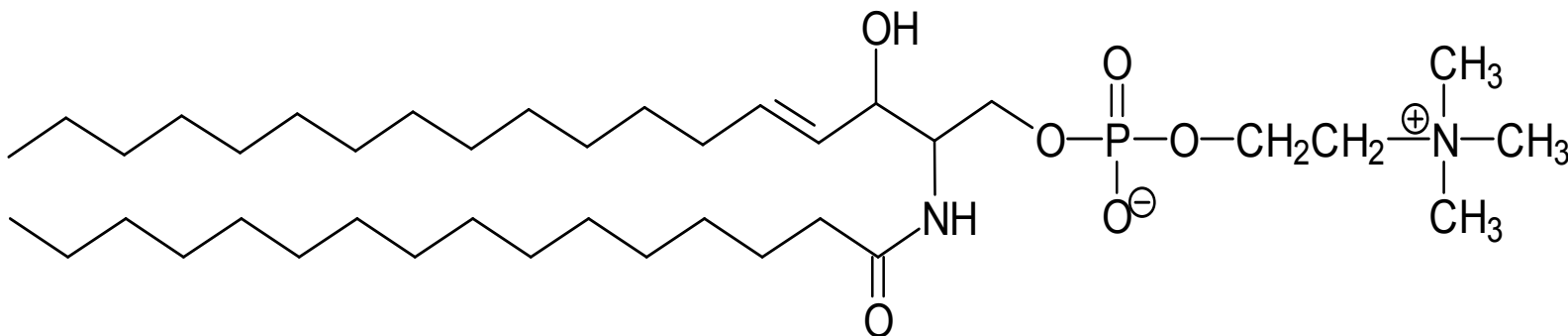
|
sfingosin

amidová vazba ----->

|
masťná kyselina

Sfingomyelin

- plasmatické membrány
- myelinová pochva neuronů



Glykolipidy

mastná kyselina

alkohol

další složky

sfingosin

sacharidová složka

sacharidová složka

sfingosin

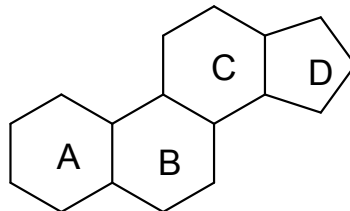
Amidová vazba -----> |
mastná kyselina

- **cytoplasmatické membrány**
neurony
erytrocytární membrány

Steroidy

- hydrofobní
- fyzikálně - chemické vlastnosti podobné lipidům
- živočišný steroid - **cholesterol**

prekursor dalších živočišných steroidů



Kruh - steran

Cholesterol

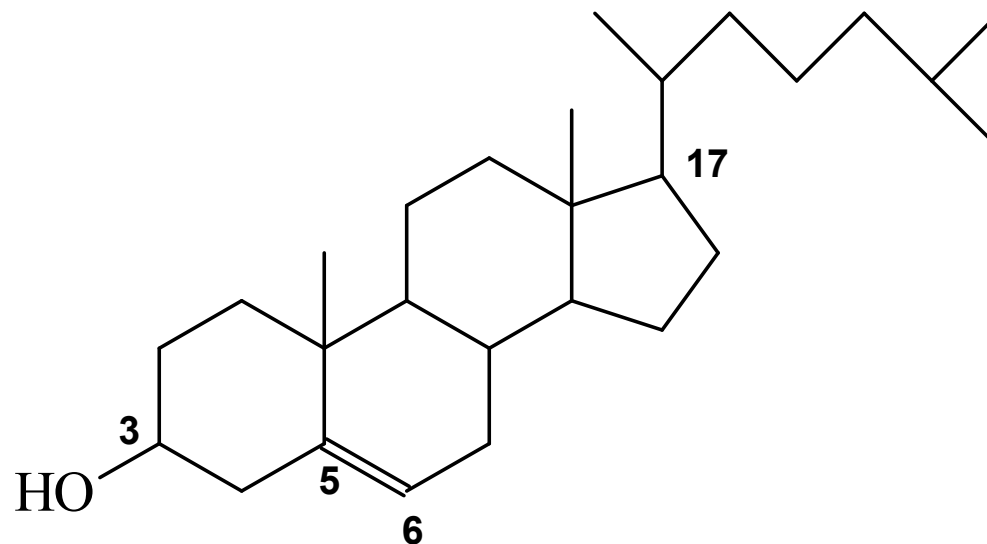
- Struktura: **27 C**

Cyklický skelet

Alkoholová skupina na C-3

Dvojná vazba

Osmiuhlíkatý řetězec na C-17



- Výskyt v organismu: volný nebo esterifikovaný

Význam cholesterolu pro organismus

- biologické membrány
- výchozí látka pro biosyntézu:
 - žlučové kyseliny
 - steroidní hormony
 - vitamin D₃ (kalciol)





**Jaké jsou zdroje cholesterolu
pro lidský organismus ?**

POTRAVA

SYNTÉZA V ORGANISMU

Cholesterol v lidském organismu

 hodnota v séru : **3,8 - 5,2 mmol/l** (dle WHO) 
závislost na věku

- transport cholesterolu v lipoproteinech
- riziko kardiovaskulárních onemocnění
- stanovení celkového cholesterolu Chol,
(HDL-Chol, LDL-Chol)

Lipoproteiny

:

obal - proteiny (apoproteiny)

cholesterol (CHOL)

fosfolipidy (PL)

jádro - triacylglyceroly (TG)

estery cholesterolu (CHE)

Typy lipoproteinů a jejich význam

chylomikrony - transport lipidů z potravy

VLDL - lipoproteiny o velmi nízké hustotě

- transport lipidů z jater

LDL - lipoproteiny o nízké hustotě

- transport cholesterolu do tkání

HDL - lipoproteiny o vysoké hustotě

- transport cholesterolu ze tkání

Cholesterol a riziko kardiovaskulárních onemocnění

zvýšený cholesterol v plasmě



Stanovení podílu cholesterolu ve frakcích LDL a HDL

LDL-cholesterol: je mírou aterogenní hypercholesterolemie

zvýšený LDL-cholesterol \Rightarrow riziko

HDL-cholesterol: zvýšený HDL-cholesterol \Rightarrow dobrá schopnost

organismu vyloučit nežádoucí

nadbytek cholesterolu

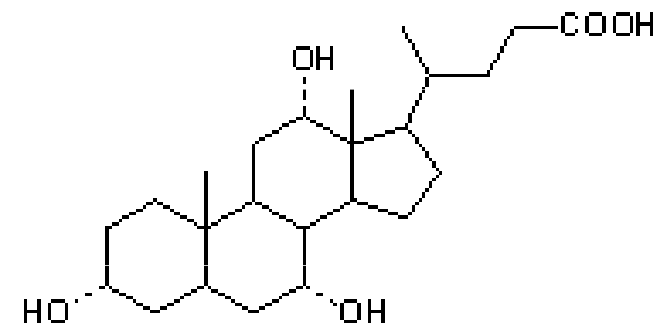
Další steroidy

- Žlučové kyseliny
- Kalcioly
- Steroidní hormony

Žlučové kyseliny

24C

Příklady: cholová kyselina
chenodeoxycholová
deoxycholová kyselina
litocholová kyselina



Cholová kyselina

- vznik v játrech (primární žlučové kyseliny)
- součást žluči
- emulgátory při trávení lipidů
(aniontové tenzidy)

Kalcioly

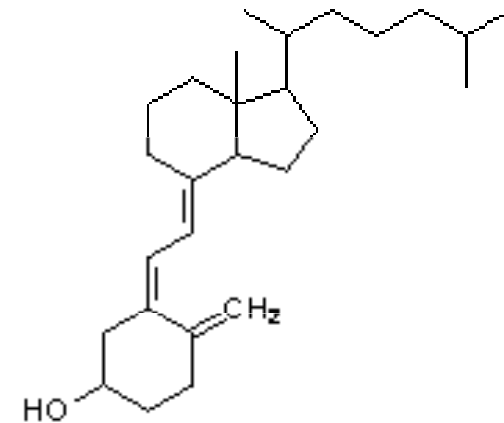
Kalcioly = vitaminy D

27C

není steranový skelet, kruh B rozštěpen

Příklady: cholekalciferol (kalciol, vitamin D₃)

ergokalciferol (erkalciol, vitamin D₂)



Cholekalciferol

- člověk: vznik cholekalciferolu - v kůži (UV paprsky)
z provitaminu D (7-dehydrocholesterolu)
- rostliny: vznik ergokalciferolu – ozářením ergosterolu

Zdroje kalciolů: dostatek slunečního záření

potrava – rybí oleje, máslo, žloutek, mléko

Steroidní hormony

Kortikoidy – hormony kůry nadledvin

- glukokortikoidy (kortisol)
- mineralokortikoidy (aldosteron)

Pohlavní hormony

- mužské: androgeny (testosteron)
- ženské: estrogeny (estradiol)
gestageny (progesteron)