

Polysacharidy

© Biochemický ústav LF MU (E.T.) 2008

Polysacharidy

- biopolymery, až tisíce sacharid. jednotek
- mezi monosacharidy je O-glykosidová vazba
- nejsou sladké
- většinou nejsou rozpustné ve vodě
- jejich délka a složení může kolísat u jediného typu polysacharidu (nemají genetický kód jako proteiny)

Klasifikace polysacharidů

Homopolysacharidy

Obsahují jediný typ monosacharidu

(škrob, glykogen, celulosa, inulin, agar ad.)

Heteropolysacharidy

Obsahují více než jeden typ monosacharidu

(glykosaminoglykany, hyaluronová kyselina, glukofruktany ad.)

Biochemický význam polysacharidů

- Zásoba energie (škrob, glykogen)
- Strukturní funkce (celulosa, proteoglykany)
- Součást glykoproteinů (rozlišovací funkce)

(viz předn. Proteiny)

- Ovlivňují srážení krve (heparin)
- Ovlivňují hospodaření s vodou (roslinné gummy, slizy)

Homopolysacharidy

Škrob

- lat. amyllum, angl. starch
- zásobní polysacharid rostlin
- hlavní zdroj energie pro člověka
- monosacharidovou podjednotkou je D-glukosa
- ve vodě vytváří za horka koloidní roztok (škrobový maz)

Škrob je polysacharid (vysokomolekulární polymer D-glukosy)

Škrob je tvořen dvěma typy řetězců



Amylosa

20-30 %

nevětvený řetězec

100-1000 D-glukosových
zbytků

vazby α -(1 \rightarrow 4)

Amylopektin

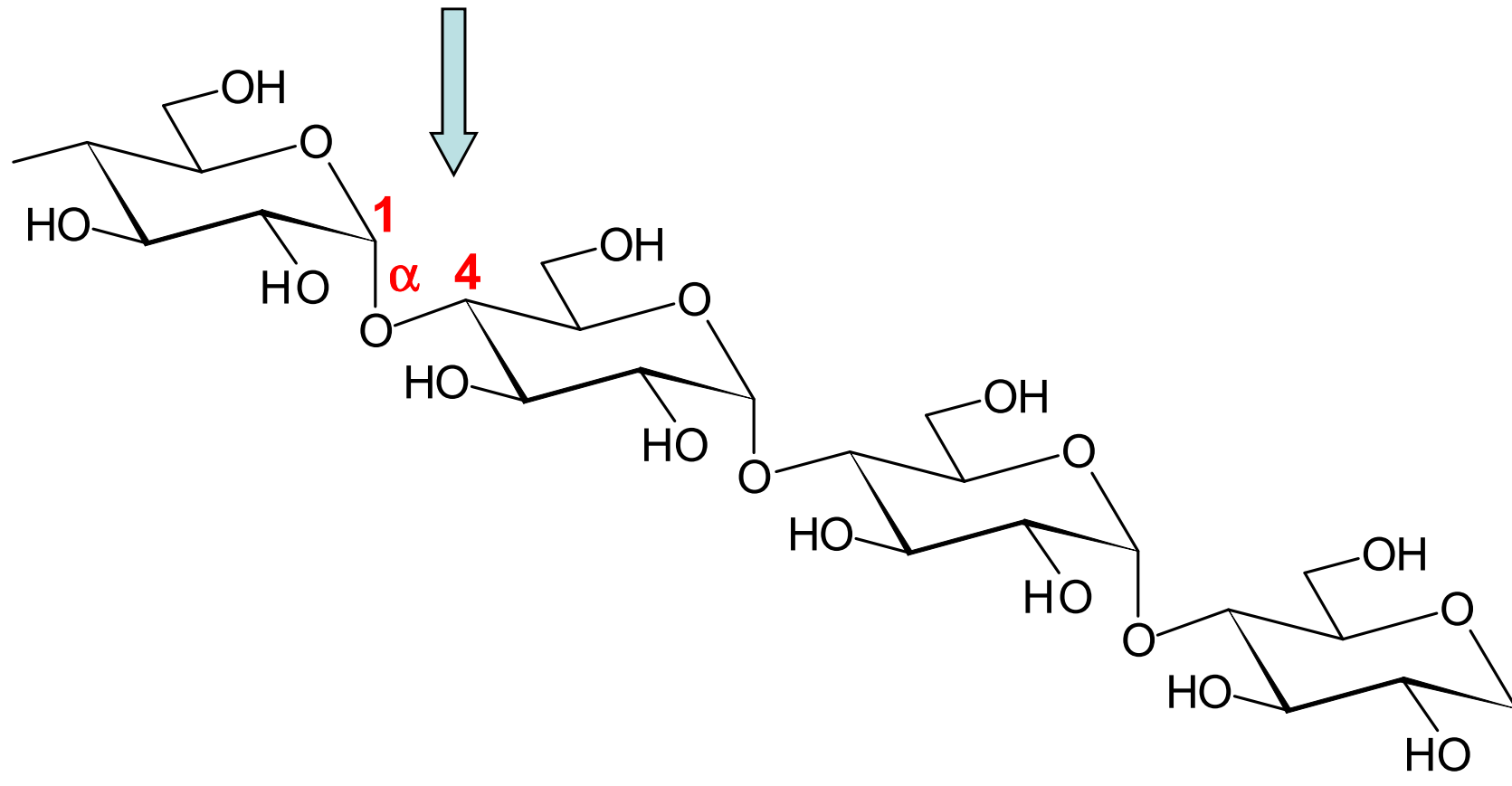
70-80 %

větvený řetězec

300-6000 D-glukosových
zbytků

vazby α -(1 \rightarrow 4) a α -(1 \rightarrow 6)

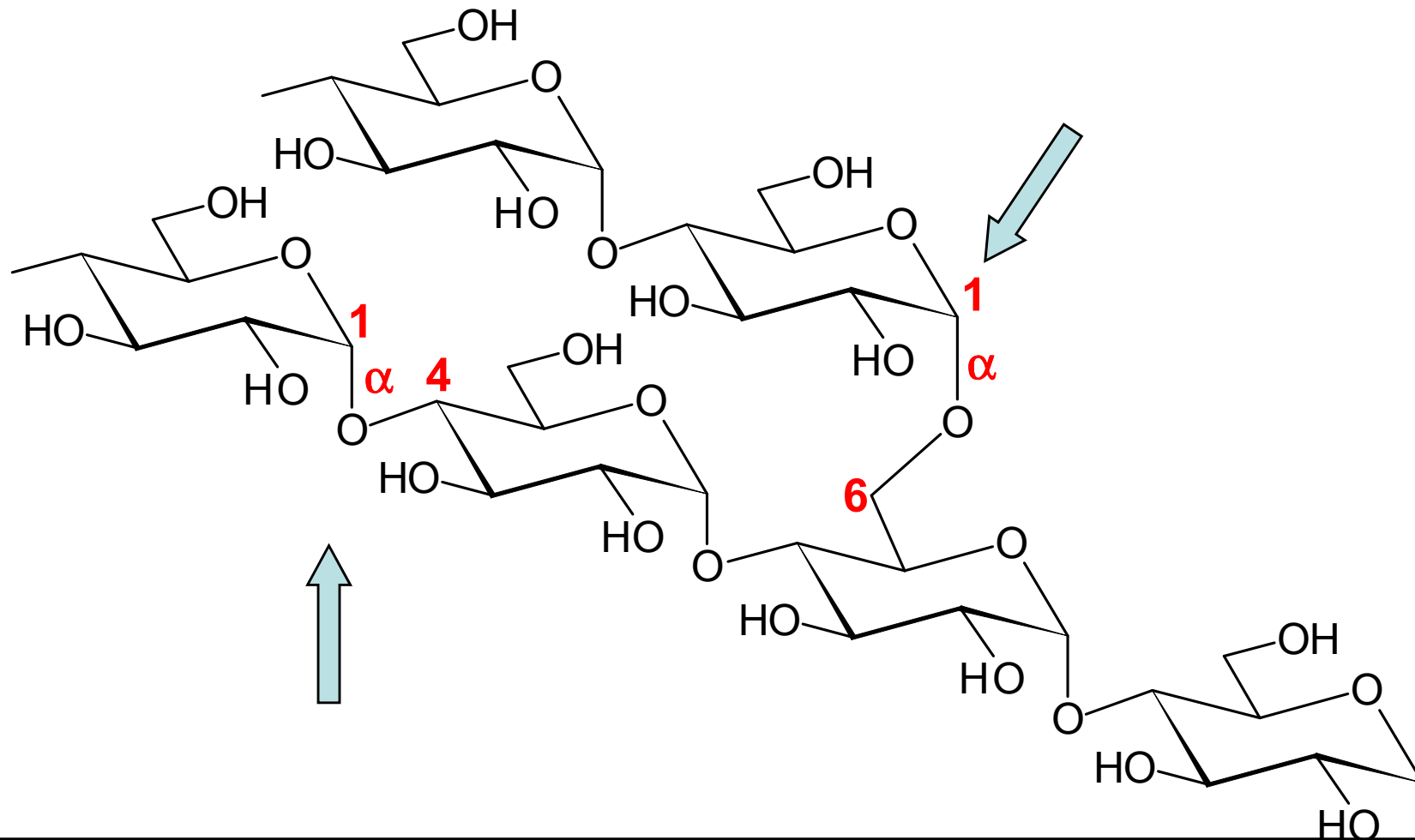
Struktura amylosy



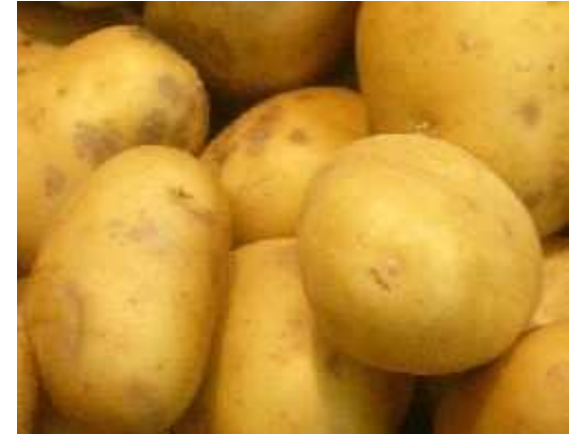
Struktura amylopektinu

Postranní řetězce obsahují
15-25 glukosových zbytků

Větvení α -(1 \rightarrow 6)
nastává v průměru
na každém 25
glukosovém zbytku



Škrob je hlavním zdrojem sacharidů v potravě



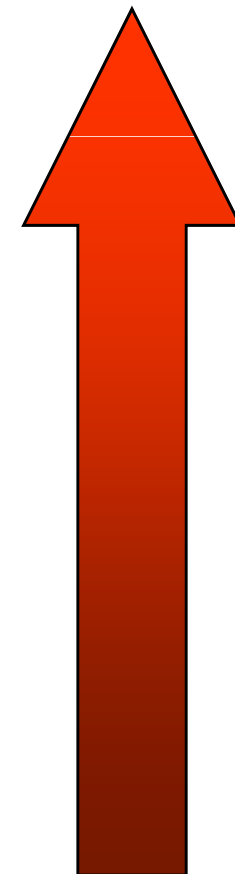
- v ústech a v tenkém střevě je štěpen enzymem α -amylasou
- α -amylasa štěpí α -(1 \rightarrow 4) glykosidové vazby
- amylosa je štěpena na maltosu
- amylopektin je štěpen na dextriny

Rozlišujte: amylasa **x** amylosa

Obsah škrobu v potravinách

(průměrné hodnoty)

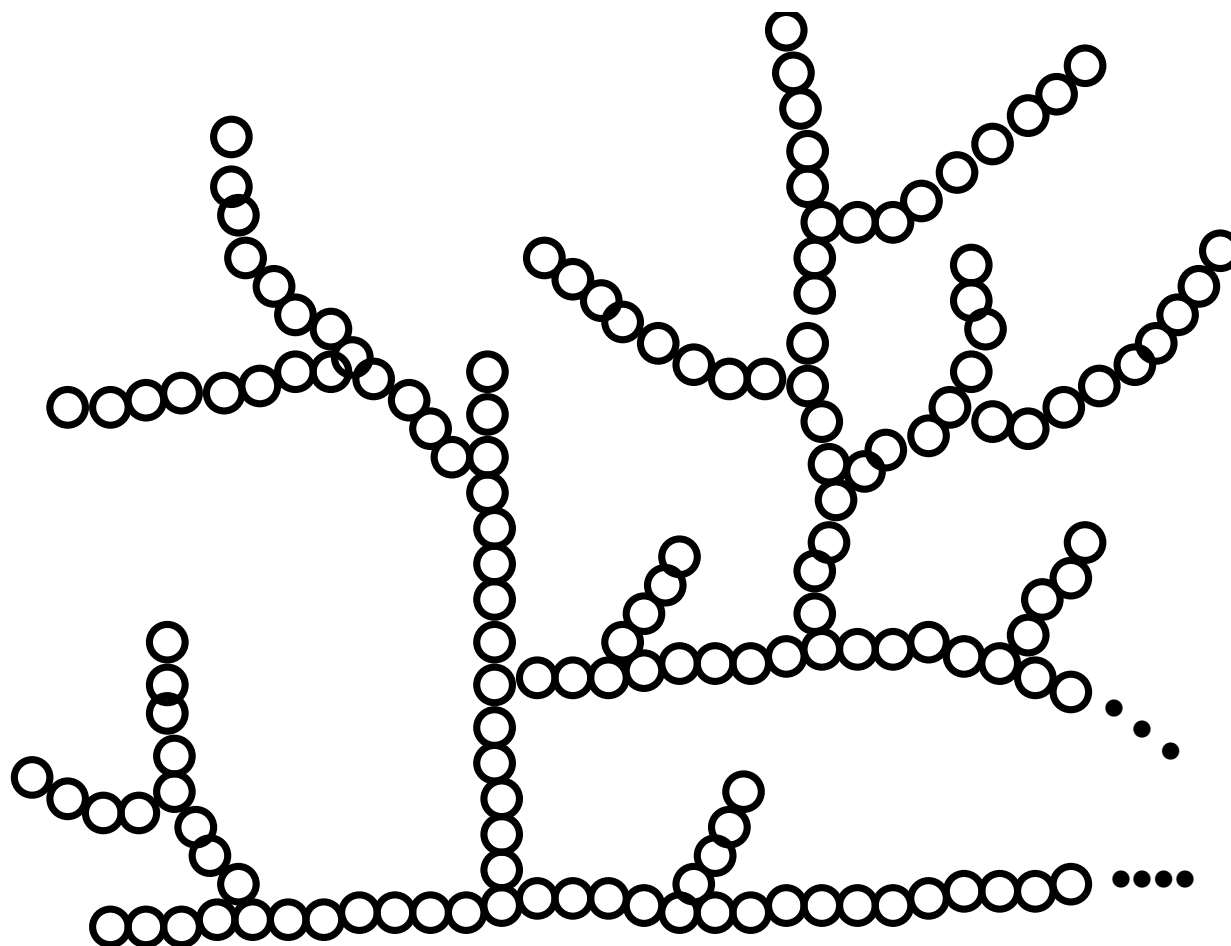
Potravina	Škrob (%)
Pudinkový prášek	80
Mouka pšeničná	75
Rýže	75
Těstoviny	70
Rohlík	60
Luštěniny	60
Chléb	50
Celozrnné pečivo	40
Brambory	15
Banán	15



Glykogen

- zásobní polysacharid živočichů a bakterií
- struktura podobná amylopektinu, vazby α -(1 \rightarrow 4) a α -(1 \rightarrow 6)
- větvení je četnější (5.-9. uhlík), boční řetězce jsou kratší
- molekulová hmotnost vysoká (až 100 000 glukosových jednotek)

Větvení glykogenu



Zásoby glykogenu u člověka

Játra

4-6 % hmotnosti jater

vyčerpán za 24-36 hod

Sval

1-2 % hmotnosti
svalu

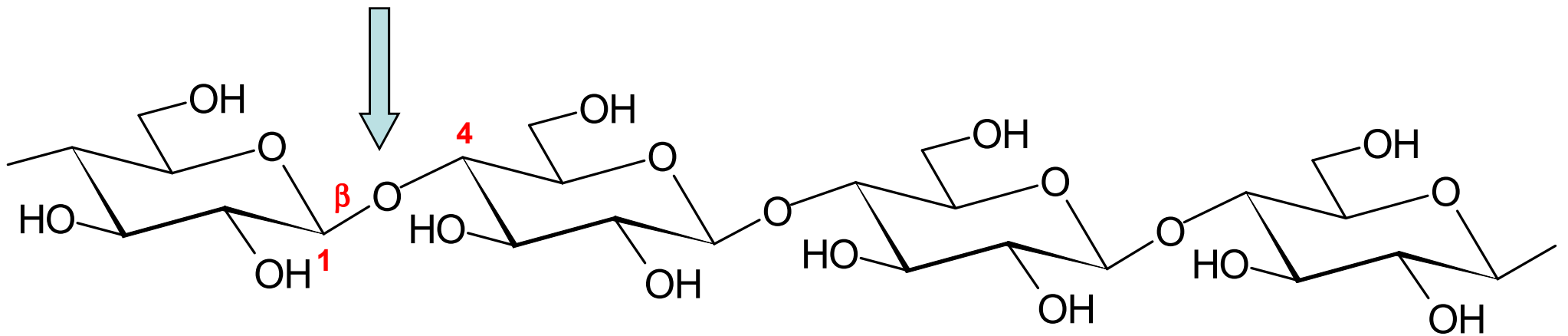
slouží jako zdroj
energie pro sval

zásoba vydrží déle

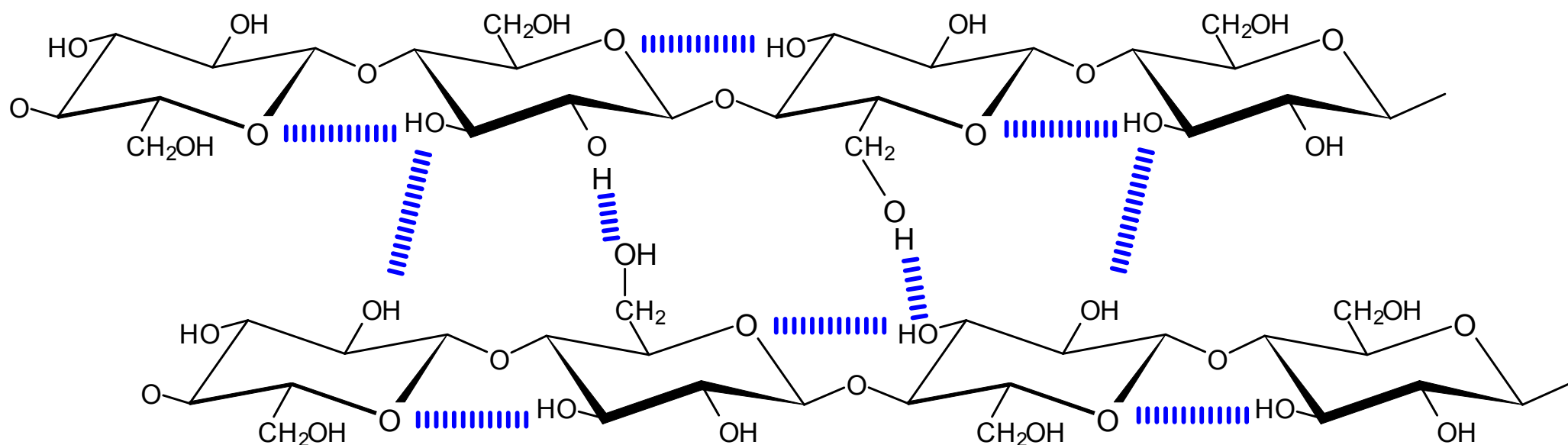
Celulosa

- strukturní polysacharid u rostlin
- extracelulární lokalizace
- monosacharidovou podjednotkou je D-glukosa
- lineární polymer, vazby β -(1→4)
- 300-1500 glukosových jednotek
- nerozpustná ve vodě, pevná

Celulosa



Mezi řetězci celulosy jsou **intra-** i **inter-** molekulární vodíkové vazby



To vede k tvorbě vláken a svazků

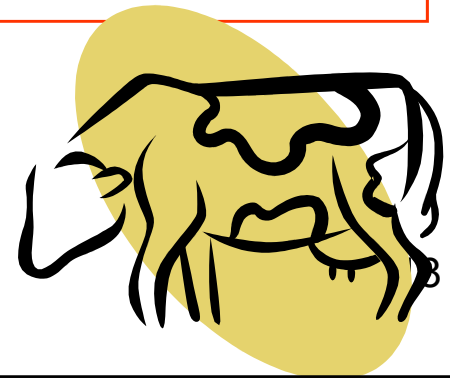
Štěpení celulosy

- vazby β -(1 \rightarrow 4) nejsou štěpitelné α -amylasou



člověk a další savci neumí celulosu metabolizovat

přežvýkavci mají v trávicím traktu bakterie, které produkují β -glukosidasy – mohou využívat celulosu jako zdroj glukosy



Obsah celulosy v potravinách

Potravina	% celulosy
Otruby	44
Ovesné vločky	10
Rybíz	9
Celozrnné pečivo	7
Luštěniny	6
Ořechy	6
Broskve, švestky	4-5
Chléb	4
Mrkev	3
Rohlík	1

Celulosa je hlavní součástí tzv. nerozpustné dietní vlákniny

Vláknina



Nerozpustná

(celulosa, lignin,
hemicelulosa)

Rozpustná

Pektiny, gumy, slizy,
rozpustné hemicelulosy

Vláknina potravy

- angl. dietary fibre
- „nevyužitelné sacharidy“
- směs celulosy a dalších polymerů sacharidových i nesacharidových
- vyskytuje se výhradně v rostlinné stravě
- nepatří mezi živiny, je však důležité ji přijímat v dostatečném množství

Vláknina není metabolizována ani resorbována v **tenkém** střevě

V **tlustém** střevě je většina rozpustné vlákniny zkvašena

Ner rozpustná vláknina prochází nerozložena

Zdroje vlákniny

Rozpustná	Nerozpustná
Luštěniny	celozrnná jídla
Obilniny (oves, žito, ječmen)	Otruby
Některé ovoce (jablka, banány)	Ořechy a semena
Zelenina (brokolice, mrkev, brambory)	Zelenina (květák, fazole, cuketa)
	Slupky některých druhů ovoce a rajčat

Kolik vlákniny denně?

? 10-20 g ?

Význam vlákniny

- podporuje střevní peristaltiku, zvětšuje objem stolice
- váže žlučové kyseliny - nepřímá exkrece cholesterolu
- podporuje sacharolytické (kvasné) procesy ve střevě
- zpomaluje střevní absorpci požitých sacharidů (zplošťuje glykemickou křivku)
- zpomaluje resorpci i jiných živin
- nadbytek vlákniny však může škodit (zmenšená resorpce minerálů, vitamínů apod.)

Co je vhodnější pro diabetika: rohlík nebo chléb?

Druh pečiva	Škrob (%)	Vláknina (%)
Rohlík	60	1
Chléb (běžný)	50-55	3-5
Celozrnné (graham)	35-45	6-10

Oligofruktany, inulin

- obsaženy v malých množstvích v ovoci a zelenině, v kořenech a hlízách některých rostlin (topinambury, čekanka, jakon, artyčoky)
- monosacharidovou podjednotkou je fruktosa
- nasládlá chuť
- jsou rovněž součástí vlákniny



čekanka

jakon



Probiotika a prebiotika

Probiotika

živé mikroorganismy

upravují složení střevní
mikroflóry

nepatogenní a
netoxikogenní

přežívají v potravinách a
vydrží průchod prostředím
žaludku a tenkého střeva.

nejčastěji laktobacily a
bifidobakterie.

Prebiotika

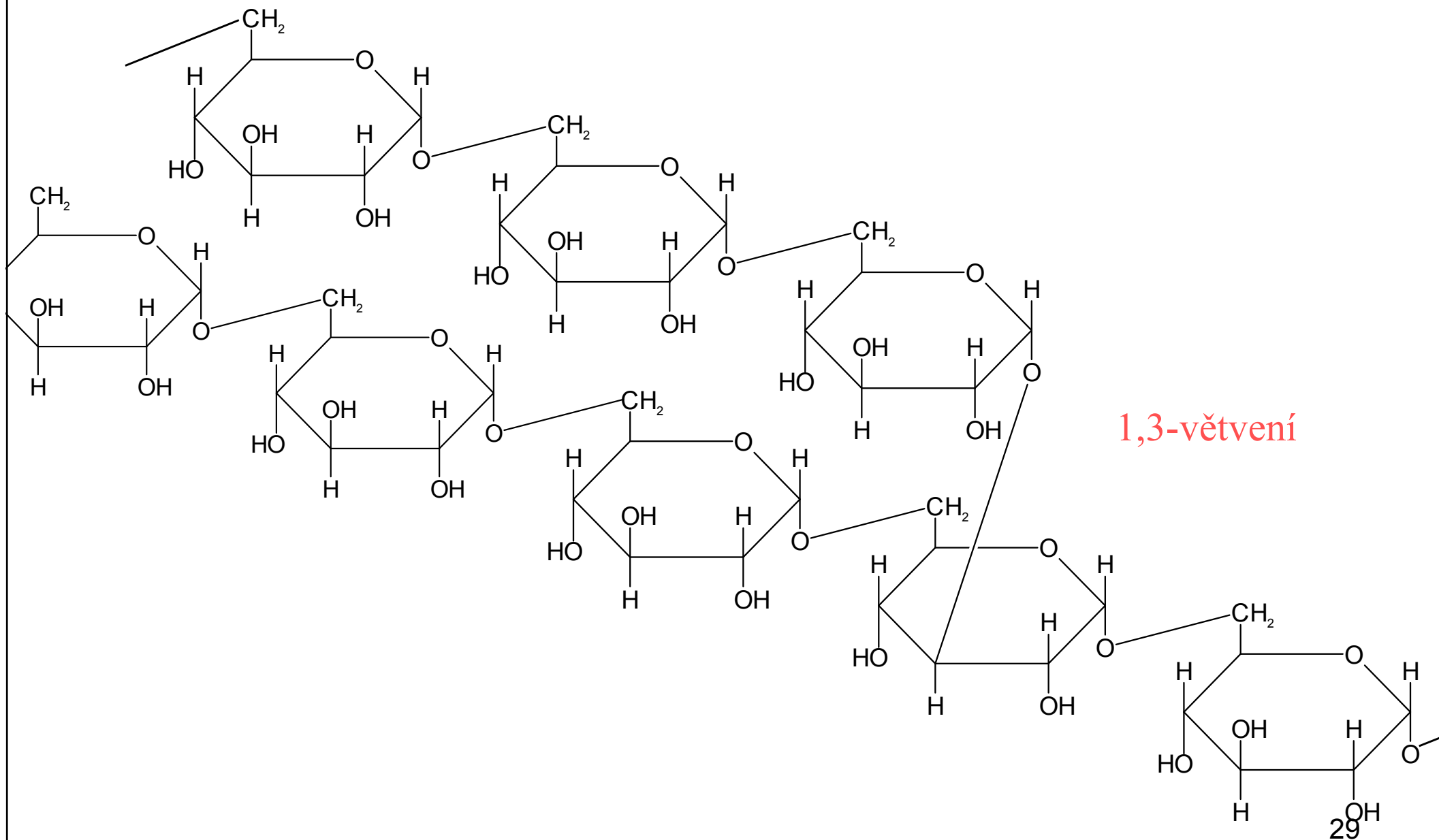
nestravitelné potravinové doplňky

selektivně stimulují růst a/nebo
životní aktivity laktobacilů a
bifidobakterií v tlustém střevě

Dextrany

- polysacharidy z D-glukosy, zvláštní větvení
- ze sacharosy bakteriální přeměnou
- molekulové hmotnosti 10^4 - 10^6
- náhražky krevní plazmy (ztráty krve, popáleniny)
- synteticky upravené zesíťování - molekulární síta na gelovou filtraci

Struktura dextransu



Dextran a zubní kaz

- bakterie dutiny ústní (např. *Streptococcus mutans*) štěpí sacharosu na glukosu a fruktosu
- bakteriální enzym dextrantransglukosylasa katalyzuje syntézu dextranu z glukosy
- dextran je nerozpustný a rezistentní vůči slinné amylase a vytváří na zubech plaky
- bakterie metabolizují fruktosu na kyselinu mléčnou ($pK_A = 3,86$), která poškozují zubní sklovinu

Heteropolysacharidy

Glykosaminoglykany

- nevětvené heteropolysacharidy
- jsou součástí proteoglykanů a peptidoglykanů
- tvořeny opakujícími se disacharidovými jednotkami:

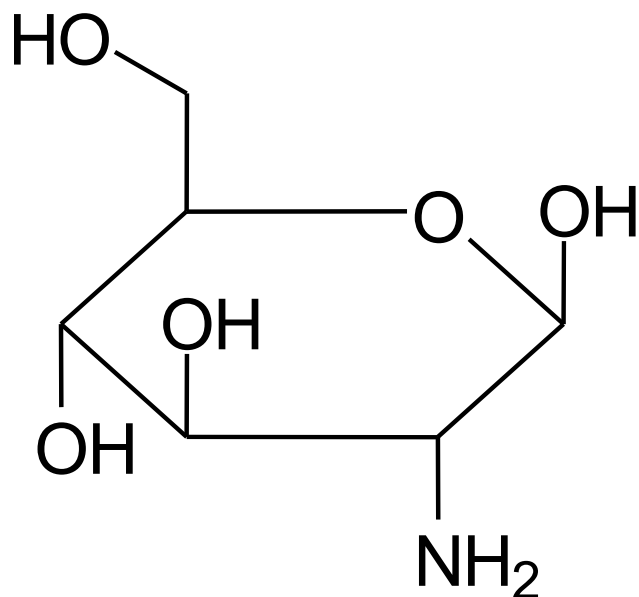


Glukosamin, galaktosamin
(často acetylovány)

Glukuronová,
galakturonová, iduronová

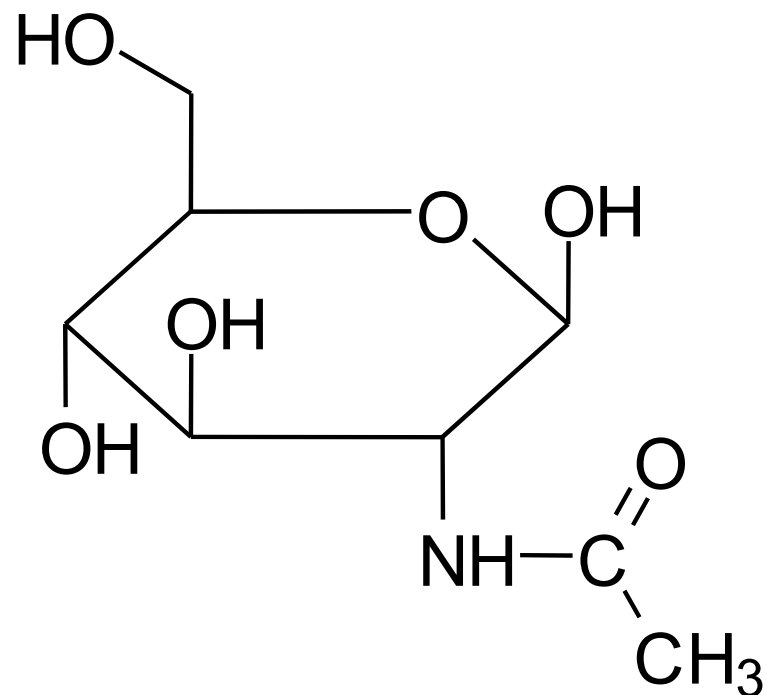
Specifické –OH skupiny sacharidů mohou být
sulfatovány

Srovnání struktury glukosaminu a N-acetylglukosaminu



Glukosamin (GlcN)

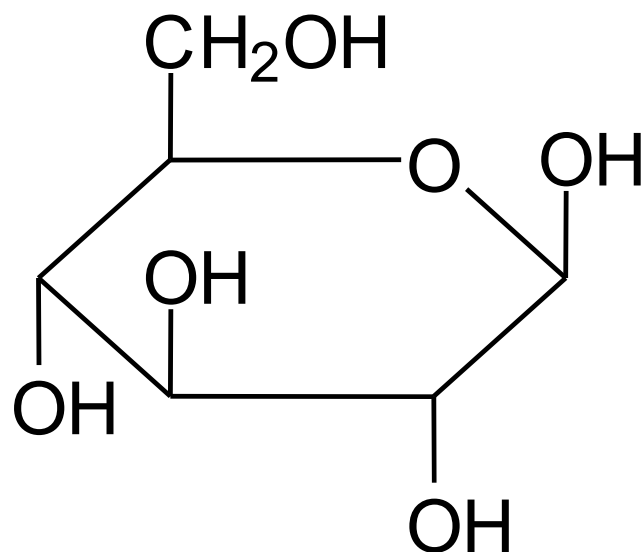
bazický



N-acetylglukosamin (GlcNAc)

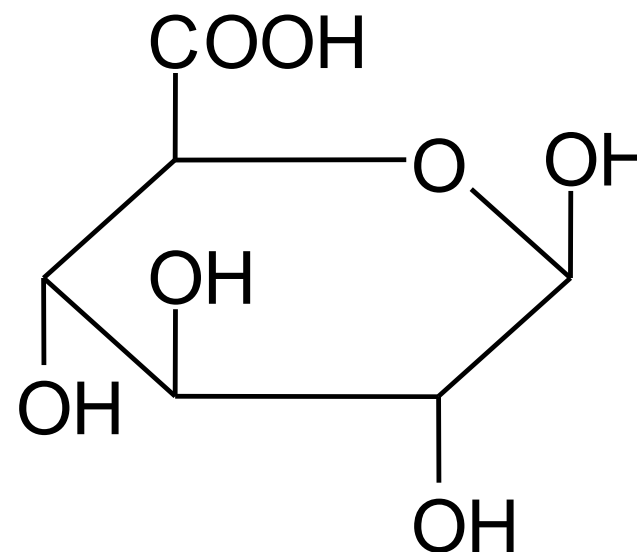
nebazický

Srovnání struktury glukosy a glukuronové kyseliny



β -D-Glukosa

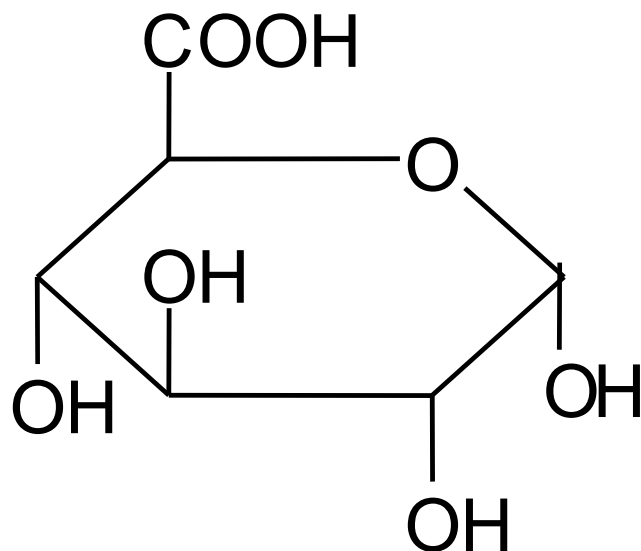
neutrální



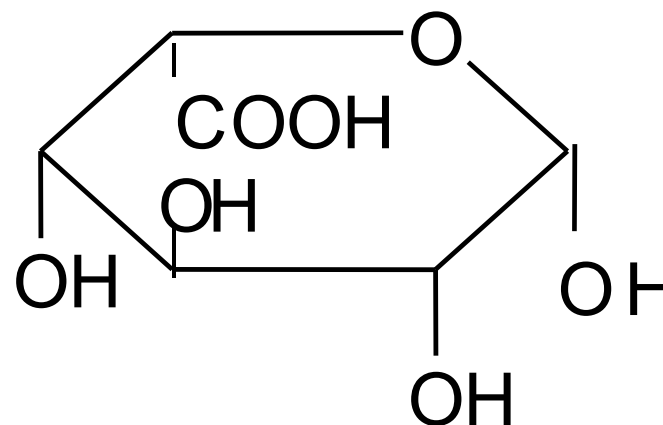
β -D-Glukuronová kyselina
(GlcUA)

kyselá

Srovnání struktury α -D-glukuronové a β -L-iduronové kyseliny

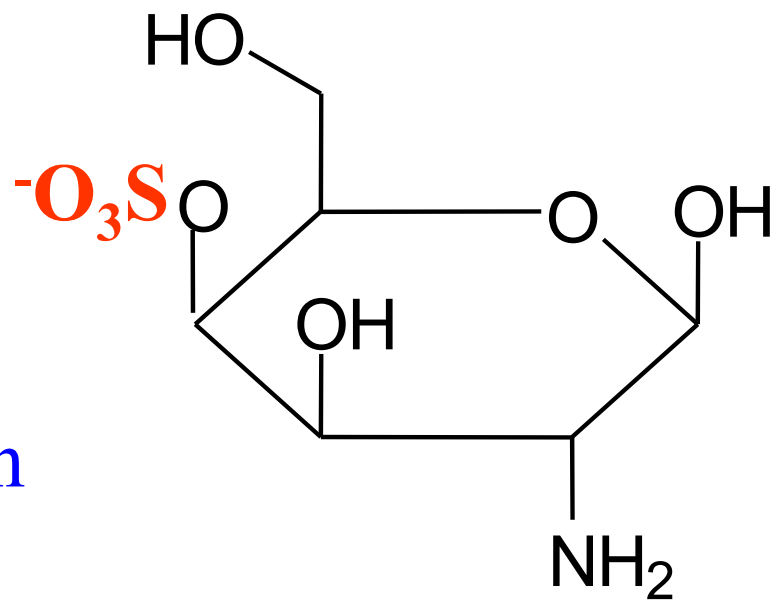
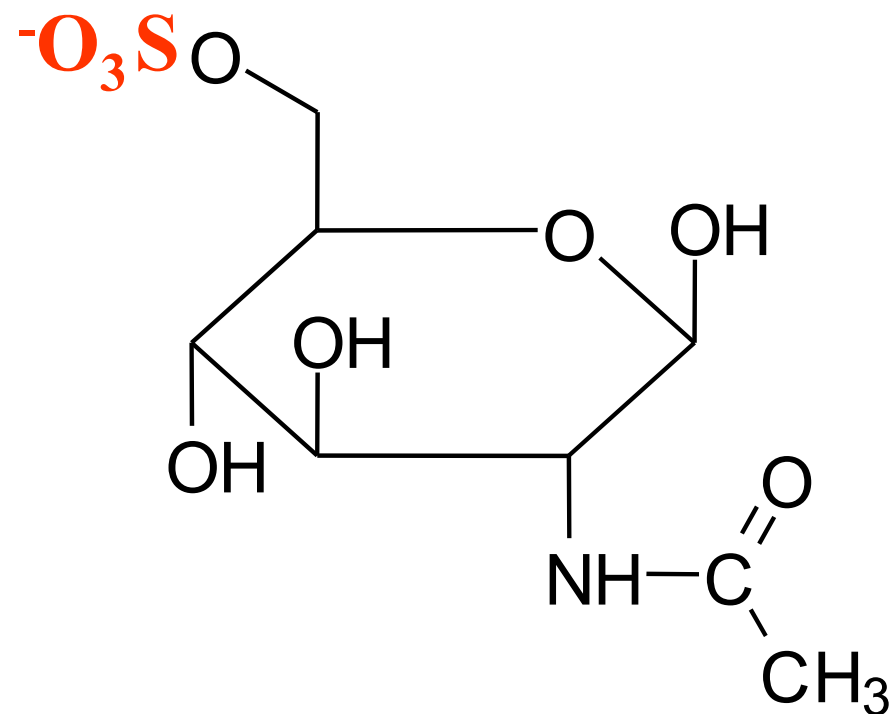
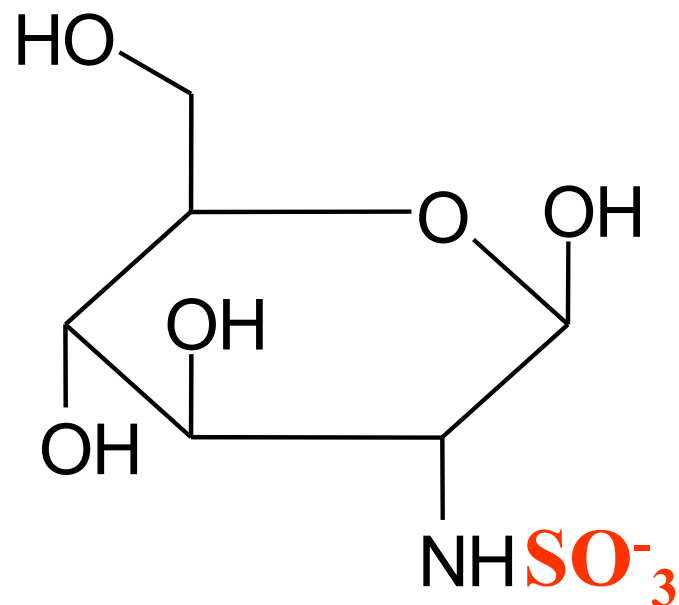


α -D-Glukuronová kyselina



β -L-iduronová kyselina

Jsou 5-epimery



Příklady sulfatovaných monosacharidů

Hlavní typy glykosaminoglykanů (GAG)

Heteroglykan

- hyaluronová kyselina
- chondroitin-4-sulfát
- chondroitin-6-sulfát
- keratansulfát
- heparin
- dermatansulfát

Složení

- Glc-NAc, Glc-UA
- Gal-NAc-4-sulfát, Glc-UA
- Gal-NAc-6-sulfát, Glc-UA,
- Gal-NAc, sulfát
- Glc-NAc, Glc/Ido-UA, sulfát
- Gal-NAc, Glc/Ido-UA, sulfát

Heparin

Kyselý glykosaminoglykan

D-glukosamin L-iduronová

D-glukosamin L-glukuronová

sulfatovaný

Získáván ze zvířecích zdrojů

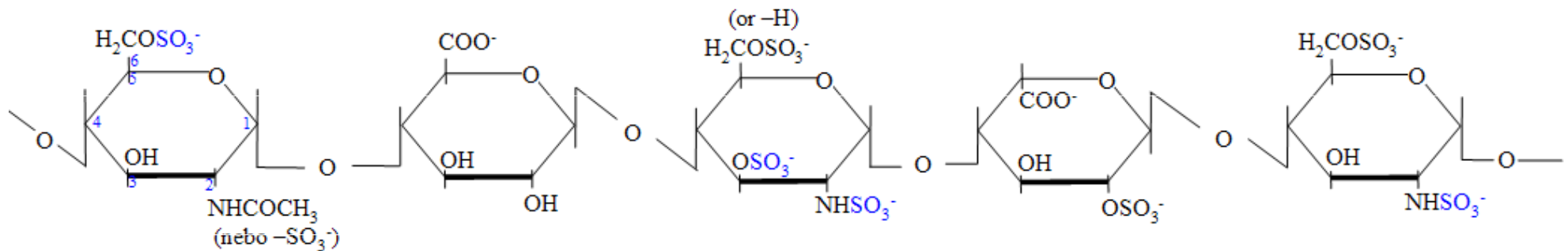
UH (UHF)– unfractionated heparin – neselektivní působení

(MH 3-40 tisíc)

LMWH – nízkomolekulární heparin

(MH 4,5-6 tisíc)

Pentasacharidový řetězec heparinu- vazebné místo pro ATIII



N-acetylglukosamin
-6-O-sulfát

kyselina glukuronová

N-sulfoglukosamin
3,6-O-disulfát

kyselina iduronová
(2-O-sulfát)

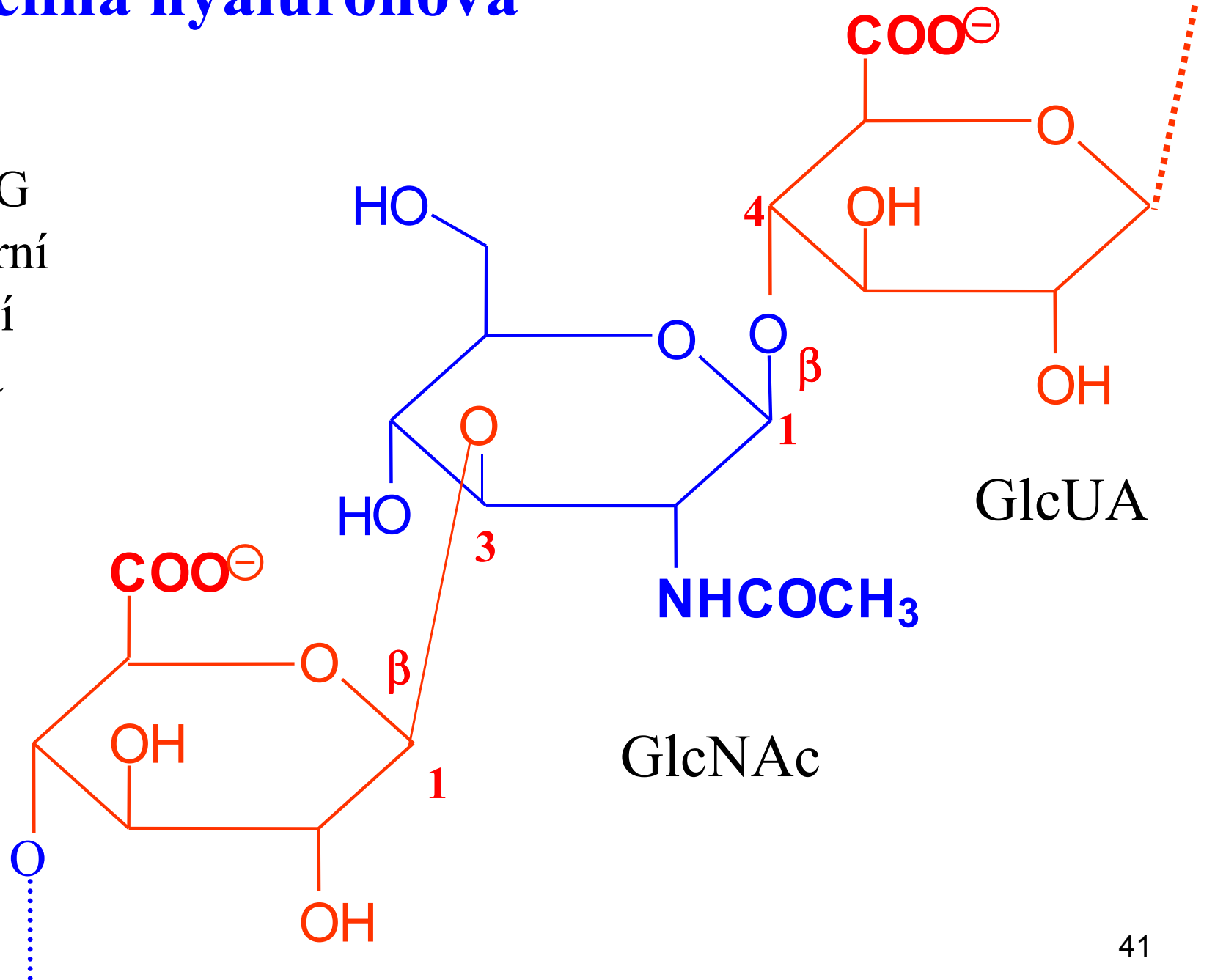
N-sulfoglukosamin
3,6-O-disulfát

Heparin

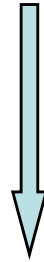
- zabraňuje srážení krve in vivo + in vitro
- vytváří komplex s antitrombinem
- je produkován žírnými buňkami
- prevence a léčba trombóz, po IM, chirurgických výkonech, po náhradě srdečních chlopní apod.
- příprava nesrážlivé krve pro laboratorní a transfúzní účely

Kyselina hyaluronová

Hlavní GAG
extracelulární
matrix, není
sulfatována



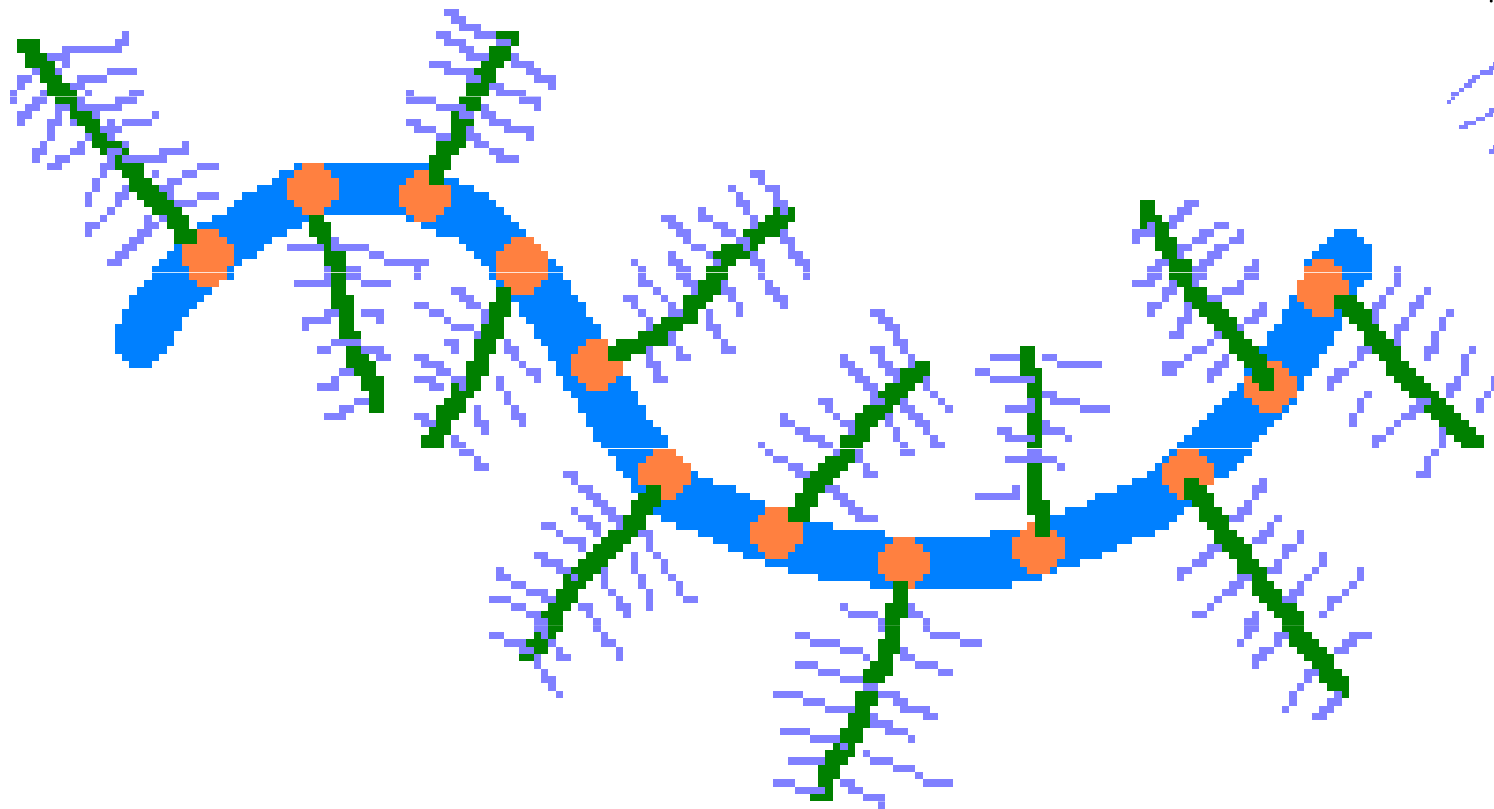
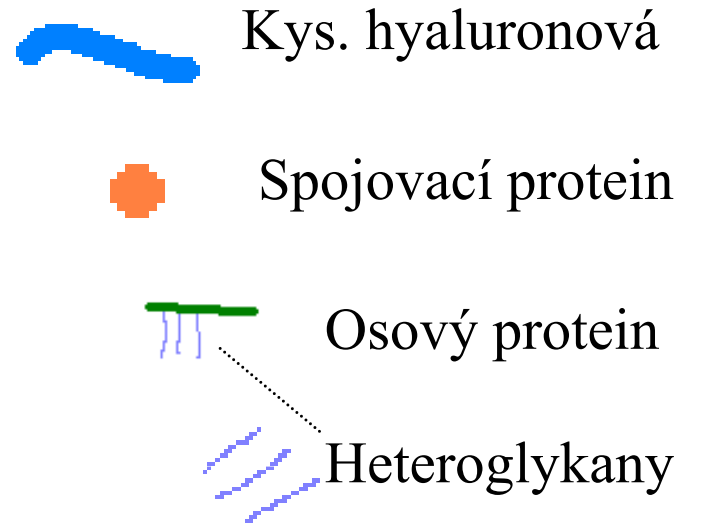
Glykosaminoglykany jsou často součástí proteoglykanů



Proteoglykany

- komplexy glykosaminoglykanů a specifických proteinů
- obsah heteroglykanů až 95 %, řetězce 10-100 cukerných jednotek
- nejčastěji O-glykosidová vazba mezi proteinem a glykanem, koncová sekvence Gal-Gal-Xyl
- nachází se přednostně v extracelulární matrix živočichů

Proteoglykan chrupavky



Délka vlákna
kys.hyaluronové
je až 4000 nm

Osové proteiny jsou asociovány s kyselinou hyaluronovou pomocí spojovacích proteinů, na osové proteiny se vážou glykany

Agrekan

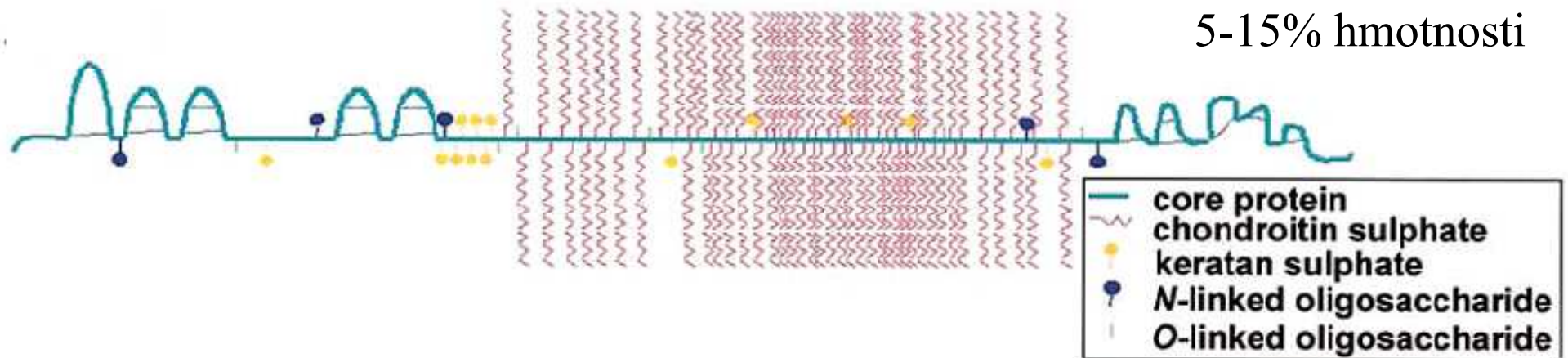
Hlavní proteoglykan chrupavky

~100 GAG

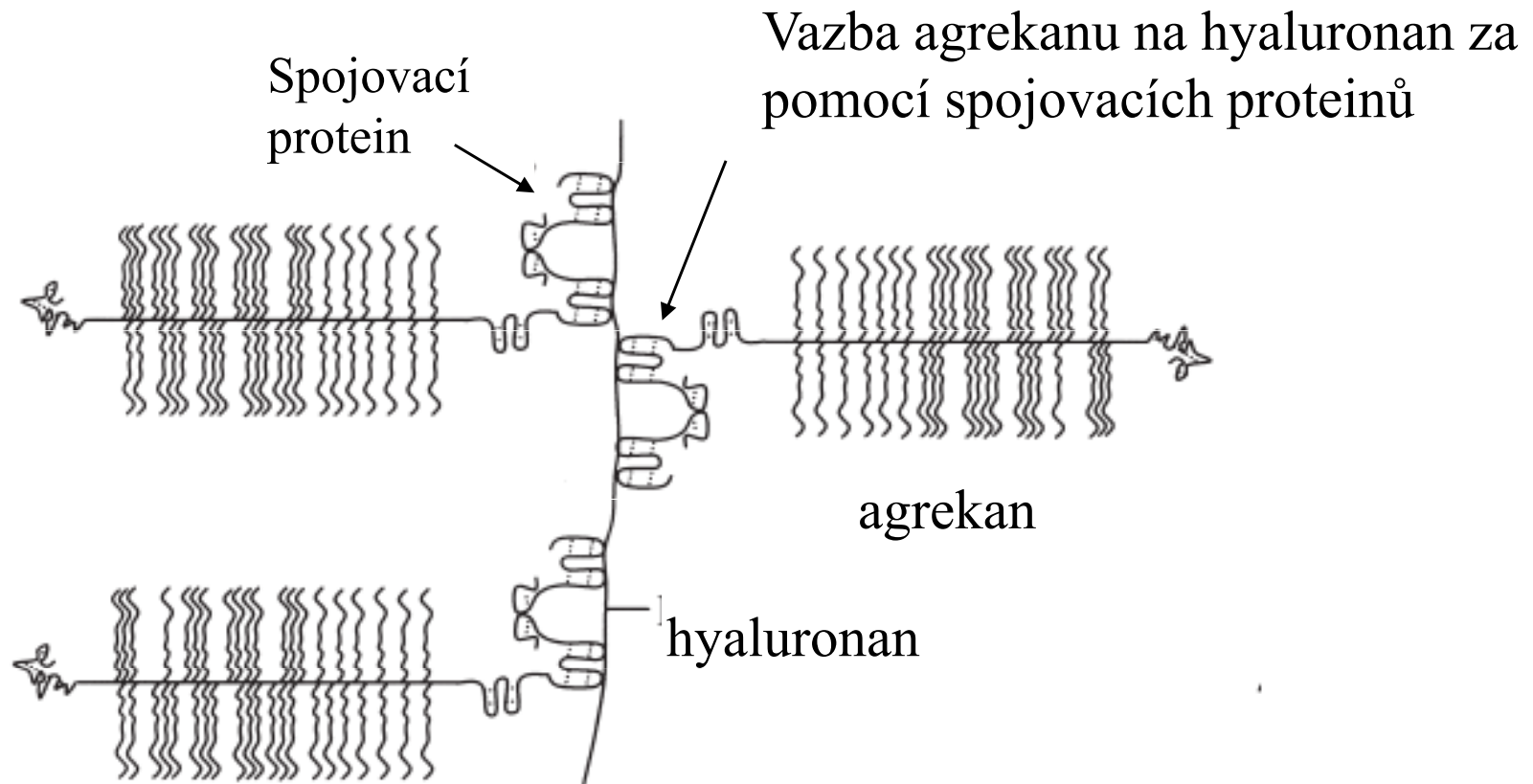
Protein jádra
(core)

$M_r \sim 200\ 000$

5-15% hmotnosti



Agregáty agrekanu



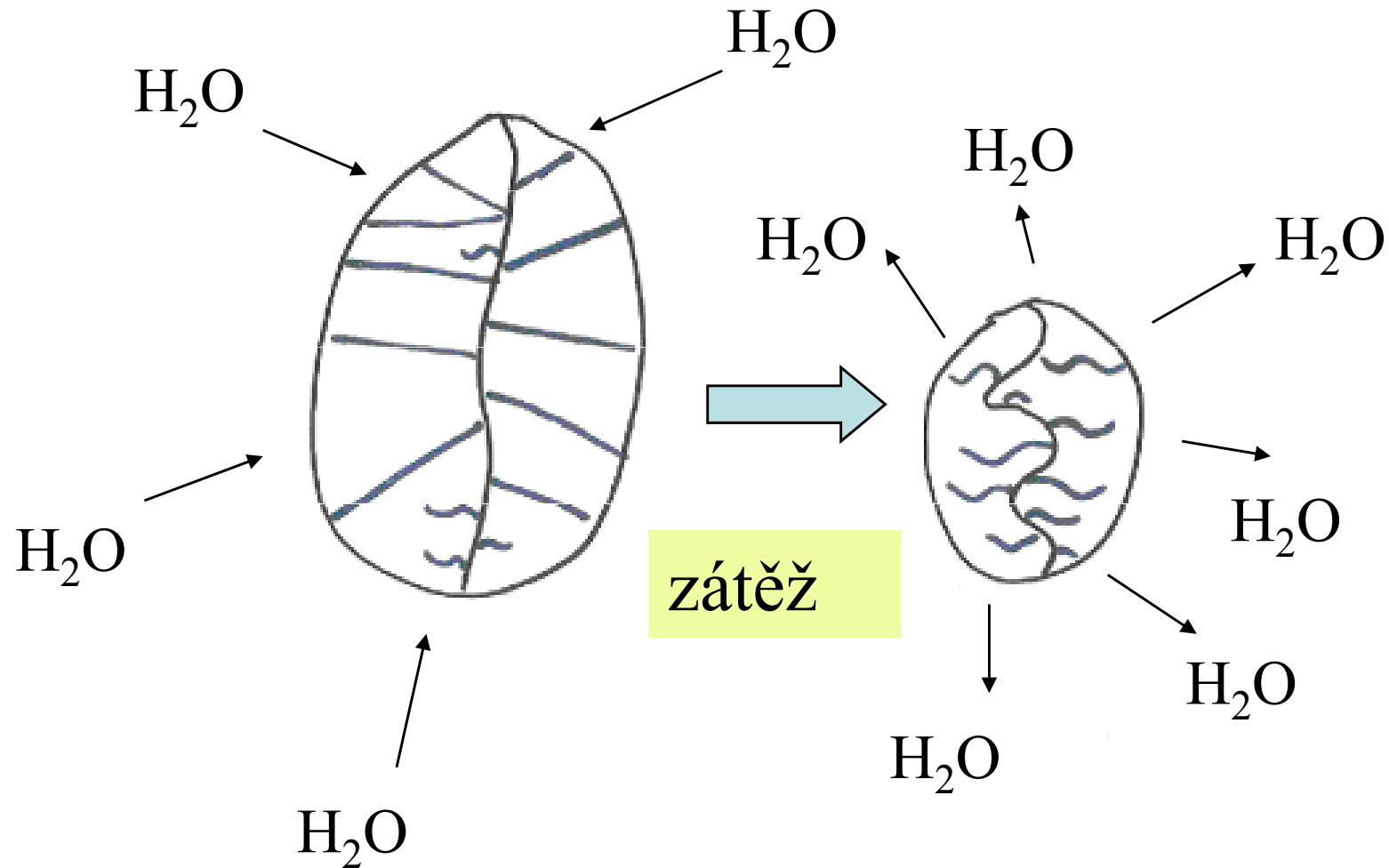
Význam proteoglykanů pro funkci chrupavky

- Chrupavka se skládá z chondrocytů a mezibuněčné hmoty
- Mezibuněčná hmota je tvořena sítí kolagenu (60%) obklopeného velkými proteoglykanovými agregáty.
- Z heteroglykanů jsou přítomny **kyselina hyaluronová, chondroitin-4-sulfát, chondroitin-6-sulfát a keratansulfát.**

Vlastnosti chrupavky

- Velké množství záporně nabitých zbytků ($-\text{COO}^-$, $-\text{SO}_3^-$) uděluje proteoglykanům vysoký záporný náboj
- Záporné náboje váží kationty kovů, které jsou osmoticky aktivní
- GAG jsou proto silně hydratovány a zaujímají velký objem (10^3 - 10^4 x větší než vlastní objem molekul)
- **Tato vlastnost způsobuje elasticitu a odolnost chrupavky vůči tlaku**

Změna chrupavky po zátěži



Význam kloubní chrupavky

Chrupavka na rozdíl od kosti je deformovatelná.

Je schopna absorbovat mechanickou sílu a rovnoměrně ji přerozdělit

Chrání tak kloub před mechanickým poškozením

Využití potravinových doplňků s glukosaminem a chondroitinsulfátem při léčbě osteoartritidy ?

- Tyto látky mohou stimulovat tvorbu nové chrupavky.
- Publikována řada studií o tom, že pomáhají udržovat zdravé funkce kloubů a jejich pohyblivost.
- Není přesně známo, jakým mechanismem působí

Další funkce proteoglykanů

- váží signální molekuly v extracelulární matrix (např. růstové faktory)
- některé proteoglykany jsou součástí plazmatické membrány (ovlivňují mezibuněčnou komunikaci, buněčný růst, působí jako receptory)
- jsou v bazální membráně ledvinných glomerulů
- vyskytují se i intracelulárně