

Biologicky významné prvky (výběr)

© Biochemický ústav LF MU (J.D.) 2013

Srovnání výskytu prvků (hm. %)

Neživá příroda			Lidské tělo	
Kyslík	50,0	↔	Kyslík	63,0
Křemík	26,0		Uhlík	20,0
Hliník	7,5		Vodík	10,0
Železo	4,7		Dusík	3,3
Vápník	3,4	↔	Vápník	1,5

Vodík v lidském těle

Elementární plynný vodík (H_2)

- vzniká v tlustém střevě činností bakterií, součást střevních plynů, biochemicky nevýznamné

Proton (H^+)

- transfer H^+ mezi kyselinou a bází je podstatou acidobazických reakcí
- v tělesných tekutinách určuje koncentrace H^+ aktuální hodnotu pH
- hodnoty pH jsou udržovány v úzkém rozmezí třemi pufráčními systémy (viz další snímek)

Srovnání reálných pufrčních systémů v krvi (pH 7,4) s pufrem ideálním

Pufrační systém	Pufrační báze	Pufrační kyselina	Zastoupení v krvi	pK_A	Poměr [báze] : [kys]
Ideální	Ideální	Ideální	100 %	7,4	1 : 1
Hydrogen uhličitanový	HCO_3^-	$\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2$	50 %	6,1	20 : 1
Proteinový ^a	Protein-His	Protein-His- H^+	45 %	6,0–8,0 ^b	?
Hydrogen fosfátový	HPO_4^{2-}	H_2PO_4^-	5 %	6,8	4 : 1

^a V krevní plazmě hlavně albumin, v erythrocytech hemoglobin.

^b Hodnoty pK_A protonizovaného histidinu (His-H^+) závisejí na typu bílkoviny a strukturním okolí histidinu.

Kovalentně vázaný vodík v molekulách živin

- účastní se přenosu chemické energie při metabolismu živin
- v dehydrogenačních reakcích přenášen na kofaktory NAD^+ , FAD
- oxidací NADH a FADH_2 v dýchacím řetězci se uvolňuje energie a je využita k syntéze ATP (viz přednáška Bioenergetika)

Hydridový anion (H^-)

- vzniká přechodně při dehydrogenaci substrátu účinkem NAD^+
- platí bilanční rovnice: $2 \text{H} \rightarrow \text{H}^- + \text{H}^+$

Rozlišujte proton a vodík

Látka odštěpuje H^+ = kyselina

Látka odštěpuje H = redukční činidlo

Látka přijímá H^+ = báze

Látka přijímá H = oxidační činidlo



Kyslík je nejrozšířenější prvek v přírodě

- vázaný ve sloučeninách (voda, horniny, celuloza ...)
- dikyslík (O_2) v atmosféře, ozon (O_3) v ozonospféře
- složení vzduchu: N_2 (78 %), O_2 (21 %), vzácné plyny (1 %)

Zásoby dikyslíku v organismu jsou nepatrné

- volný O_2 v plicíchmax. 1,0 litr
- vázaný na Hb (krev) a Mb (svaly)1,5 litr
- fyzikálně rozpuštěný v ECT0,2 litr

Hlavní biochemická funkce O₂

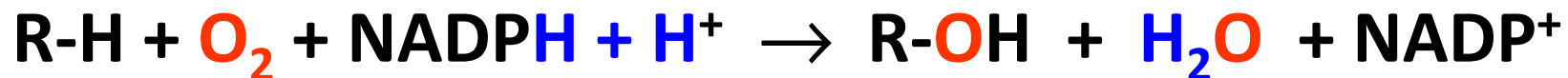
- transportován z plic do tkání ve vazbě na hemoglobin, difunduje do buněk a do mitochondrií
- **terminální akceptor elektronů v dýchacím řetězci**
(vnitřní mitochondriální membrána)
- podléhá čtyřelektronové redukci na vodu:



Další funkce:

dikyslík se účastní hydroxylačních reakcí

- fenylalanin → tyrosin
- tyrosin → → → adrenalin
- cholesterol → → kalciol (vitamin D) → → kalcitriol
- cholesterol → → → → žlučové kyseliny
- hydroxylace xenobiotik



Reaktivní formy kyslíku vznikající v organismu

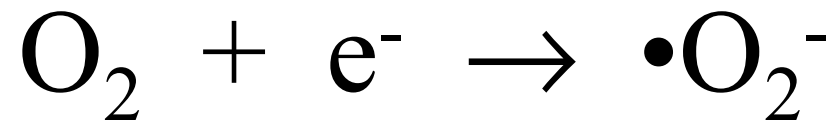
- superoxidový anion-radikál ($\bullet\text{O}_2^-$)
- hydroxylový radikál ($\bullet\text{OH}$)
- singletový kyslík ($^1\text{O}_2$)
- peroxid vodíku (H_2O_2)

Pozitivní účinek - baktericidní (respirační vzplanutí),
signální molekuly

Negativní účinek - poškození biomolekul (membrány,
enzymy, receptory, DNA)

Superoxidový anion-radikál $\bullet\text{O}_2^-$

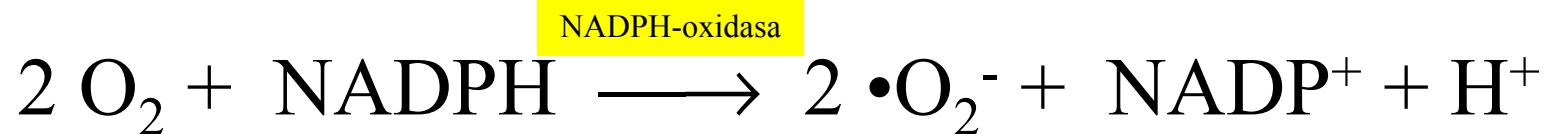
- vzniká jednoelektronovou redukcí dikyslíku
- relativně málo reaktivní



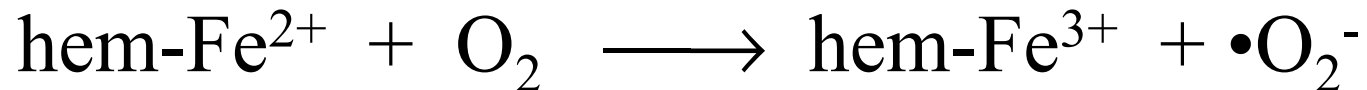
[toto není reakce, pouze jeden redoxní pár]

Tvorba superoxidu v organismu

- **tzv. respirační vzplanutí** (fagocytující leukocyty)



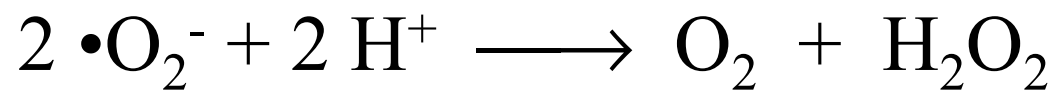
- **spontánní (neenzymová) oxidace hemoproteinů**



[toto jsou reakce, tedy kombinace dvou redoxních párů]

Eliminace superoxidu v organismu

- superoxiddismutasa
- katalyzuje dismutaci superoxidu



- oxidační čísla kyslíku v reakci:



Jazyková poznámka:

Dismutace je speciální typ redoxní reakce, kdy jeden prvek je současně redukován a oxidován na dva různé produkty.

Disputace je vysoce odborná (učená) rozprava na (středověké) univerzitě.

Hydroxylový radikál •OH

- vysoce reaktivní částice
- reakcí •OH s různými molekulami vznikají sekundární volné radikály
- vzniká ze superoxidu



Reakci katalyzují redukované ionty kovů (Fe^{2+} , Cu^+)

(tzv. Fentonova reakce)

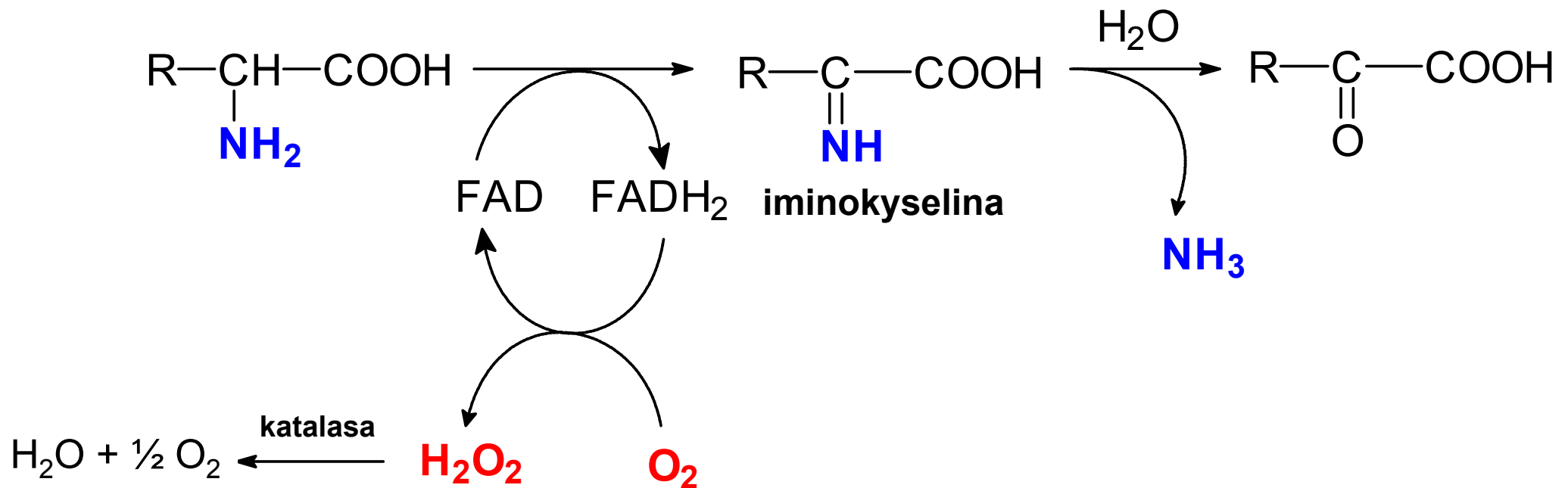
Jazyková poznámka

Termín	Význam
Hydroxid	anion OH^-
Hydroxyl	(reálný) radikál $\cdot\text{OH}$ nebo (virtuální) skupina $-\text{OH}$
Hydroxy-	<i>předpona</i> v názvech organických sloučenin: 2-hydroxypropanová kyselina (mléčná)
Hydroxo-	<i>předpona</i> ligandu OH^- v komplexech: $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ tetrahydroxohlinitan sodný

Peroxid vodíku H_2O_2

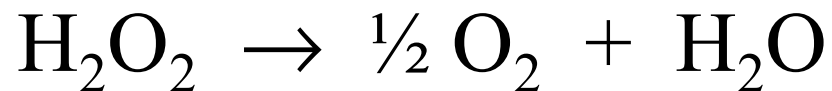
- *in vitro* poměrně nestálá sloučenina, snadno se rozkládá se na vodu a kyslík
- *in vivo* vzniká při deaminaci aminokyselin a aminů
- dvouelektronová redukce O_2
- ve Fentonově reakci produkuje $\bullet\text{OH}$ radikál
- H_2O_2 snadno oxiduje -SH skupiny enzymů a poškozuje tak jejich biologickou aktivitu

Oxidační deaminace aminokyselin poskytně amoniak, oxokyselinu a peroxid vodíku jako produkt reoxidace kofaktoru FADH_2



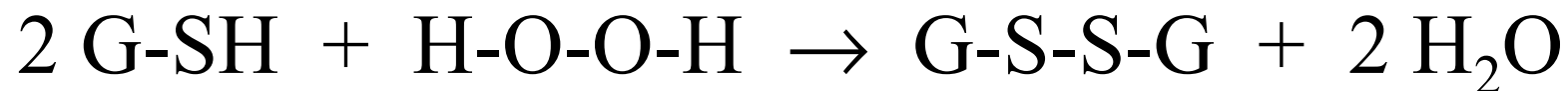
Eliminace H₂O₂ v organismu

- katalasa - disproportionace H₂O₂



- glutathionperoxidasa (obsahuje selenocystein)

redukce na vodu za účasti glutathionu (G-SH)



Srovnejte: redukce dikyslíku

Typ redukce	Dílčí schéma (redoxní pár)
Čtyřelektronová	$\text{O}_2 + 4 \text{e}^- + 4 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$
Jednoelektronová	$\text{O}_2 + \text{e}^- \rightarrow \cdot\text{O}_2^-$
Dvouelektronová	$\text{O}_2 + 2 \text{e}^- + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$



Antioxidační systémy organismu

- **Tři enzymy**

superoxiddismutasa, katalasa, glutathionperoxidasa

- **Nízkomolekulární antioxidanty**

redukující látky obsahující:

fenolovou/enolovou -OH skupinu, nebo -SH skupinu

nebo rozsáhlý systém konjugovaných vazeb

Hydrofilní a lipofilní antioxidanty

Antioxidant	Zdroje / Komentář
L-askorbát	ovoce, zelenina, brambory, kvašené zelí
Flavonoidy	ovoce, zelenina, kakao, čaj, víno
Dihydrolipoát	vzniká v těle z cysteinu
Močová kys.	katabolit adeninu + guaninu
Glutathion	tripeptid, γ -glutamyl-cysteinyl-glycin
Tokoferol	rostlinné oleje, ořechy, semena, klíčky
Karotenoidy	barevná zelenina, ovoce, např. lykopen (rajčata)
Ubichinol	vzniká v těle z tyrosinu

Distribuce hořčíku v lidském těle

Lidské tělo		Krevní plazma (ECT)	
Kosti	60 %	Ionizovaný	60 %
Svaly, tkáně (ICT)	39 %	Váz. na bílkoviny	33 %
ECT	1 %	Chelatovaný	7 %

Biologický význam hořčíku

- typický intracelulární kation
- vázaný na záporné náboje bílkovin a nukleotidů (ATP)
- aktivátor mnoha enzymů (kinasy, ATPasy)
- antagonistá vápenatých iontů - Mg^{2+} zpomalují nervosvalový převod vzruchu
- minerální složka kostí

Zdroje v potravě

- většina živočišných a rostlinných potravin, vyšší obsah mají:
- listová zelenina (chlorofyl)
- celozrnné obiloviny, luštěniny, ořechy, sezamová semínka, chalva
- některé minerální vody (zemitoalkalické kyselky)

Minerální vody: Rozlišujte

Charakteristika	Magnesia	Šaratica
Hlavní kation	Mg^{2+}	Mg^{2+}
Hlavní anion	HCO_3^-	SO_4^{2-}
Význam	zdroj hořčíku	osmotické laxativum

Vápník v přírodě

- třetí nejrozšířenější kov, pátý nejrozšířenější prvek (minerály, horniny, sedimenty, krasové útvary)
- nejvíce **CaCO₃ (vápenec, mramor, křída ...)**
SK: Vysoké Tatry (žula) × Belianské Tatry (vápenec)
HR: Biokovo, Brač, Kornati ...
UK: White Cliffs of Dover (křída)
CZ: Moravský kras, Macocha (jeskyně, krápníky)
- v moři - korálové útesy, lastury, perly ...

Vápník v lidském těle

Příjem	25 - 30 mmol/d = 1000 - 1200 mg/d (hlavně mléčné výrobky) střevní absorpce 10 - 50 %
Distribuce	tvrdé tkáně (99 %), ostatní tkáně (0.9 %), ECT (0.1 %), ICT (stopy – zvýšený intracelulární Ca^{2+} = druhý posel)
Koncentrace v krvi	celkový vápník: 2.3 - 2.7 mmol/l tři formy Ca^{2+} : ionizovaný, vázaný na albumin, chelatovaný
Regulace	parathormon (parathyrin, PTH) - stimuluje výdej Ca z kostí, reabsorpci do krve v ledvinách kalcitonin (antagonista PTH) kalcitriol (stimuluje střevní absorpci vápníku z potravy)
Výdej	5 - 6 mmol/d (moč)

Koncentrace Ca^{2+} v tělesných tekutinách

Extracelulární tekutina

2,3-2,7 mmol/l

tři formy:

- 1) ionizovaný (Ca^{2+})
- 2) vázaný na proteiny (albumin)
- 3) chelatovaný (citrát, malát, oxalát ...)

Intracelulární tekutina

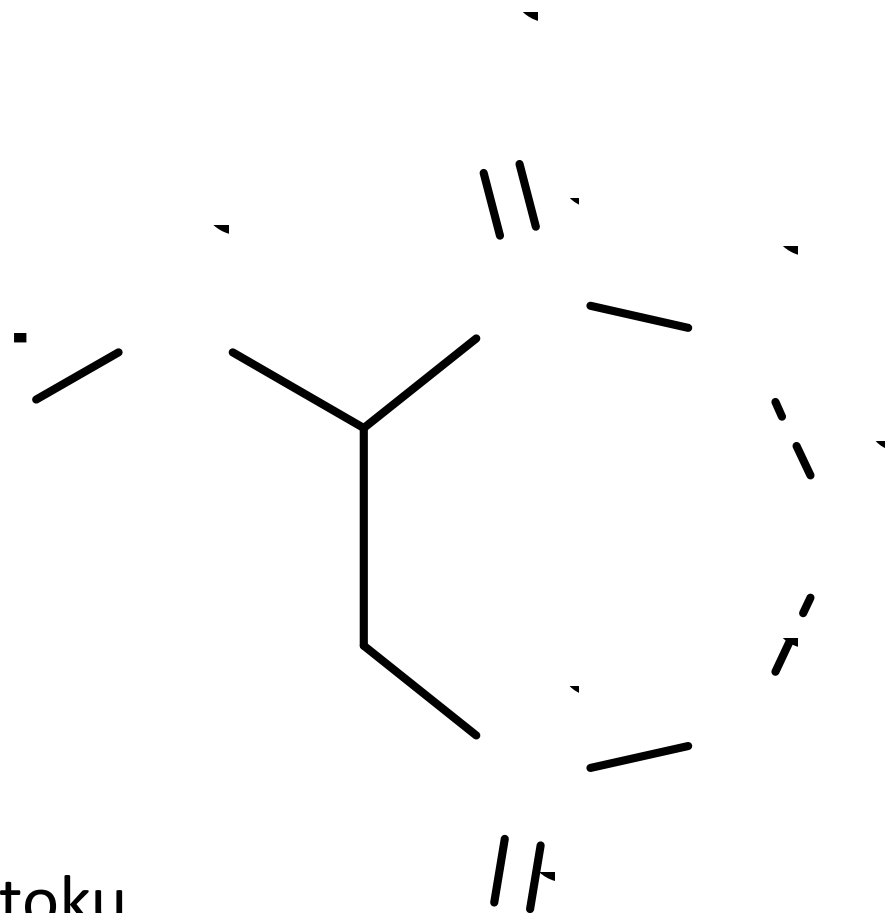
cytosol – stopy (kalmodulin)

mitochondrie, ER: vys. koncentrace
(kalsekvestrin)

ECT	ICT
10^{-3} mol/l	10^{-7} mol/l

**Rozdíl
o čtyři řády**

Příklad chelátu: kalcium malát



ve vodném roztoku
není disociace

Biochemický význam vápníku

Tvrdé tkáně:

nerozpustné sloučeniny – apatity
(hydroxylapatit, fluoroapatit)

ECT:

srážení krve

ICT:

regulační funkce (druhý posel)
svalová kontrakce a další děje

Hospodaření s vápníkem regulují tři hormony

Charakteristika	Parathormon (PTH)	Kalcitriol	Kalcitonin
Místo vzniku	příštitná tělíska	kůže – játra – ledviny	štítná žláza
Chemická povaha signální molekuly	peptid polární	sekosteroid nepolární	peptid polární
Hlavní účinek	uvolnění Ca z kostí, resorpce v ledvinách	resorpce Ca ze střeva	ukládání Ca do kostí

Fosforečnan vápenatý $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

- calcii phosphas
- nerozpustný ve vodě
- v tvrdých tkáních jsou různé apatity – podvojně fosforečnany (= dva různé anionty)
- v kostech **hydroxylapatit** $\text{Ca}_5\text{OH}(\text{PO}_4)_3$
- v zubech **fluorapatit** $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$

Biologické apatity jsou vyjadřovány různými vzorci

Název	Stechiometrický vzorec (nejmenší poměr prvků)	Krystalová jednotka (násobek)
Hydroxylapatit	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$
Fluoroapatit	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$
Oktakalciumfosfát	$\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3$	$\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6$
Trikalciumfosfát	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_6$

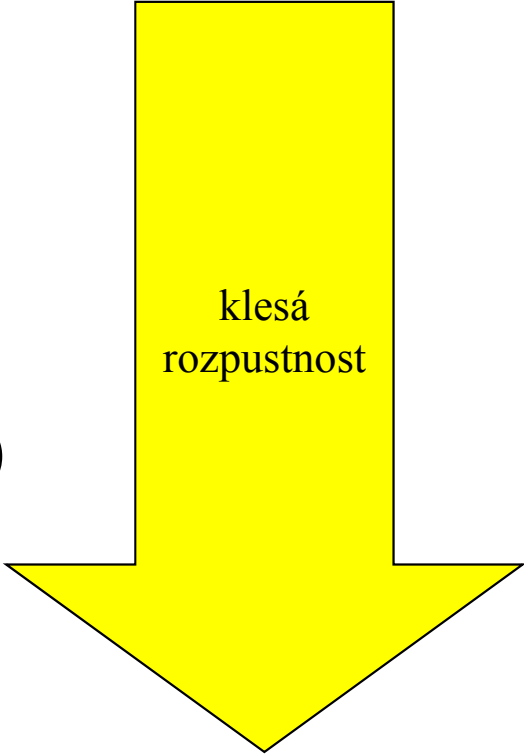
Rozpustnost Ca-fosfátů

(viz praktická cvičení)

$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ **rozpustný**

CaHPO_4 nerozpustný ($K_s = 2,3 \cdot 10^{-7}$)

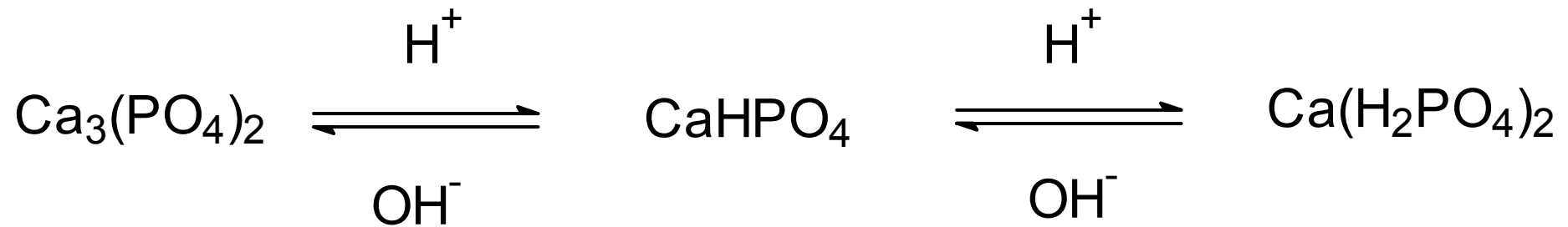
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ nerozpustný ($K_s = 2,8 \cdot 10^{-30}$)



klesá
rozpustnost

Rozpustnost Ca-fosfátů závisí na pH

(viz praktická cvičení)



nerozpustný

pH > 12

nerozpustný

pH 8-11

(močové kameny)

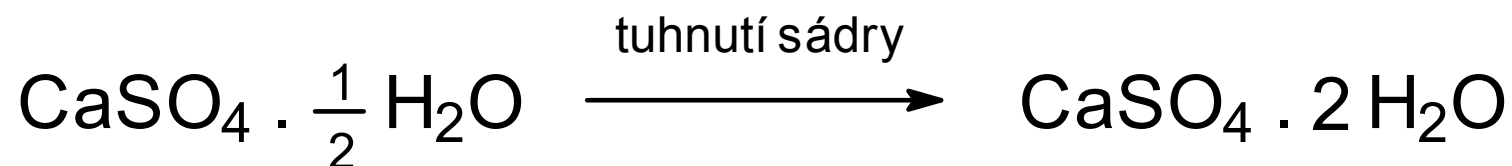
rozpustný

pH 4-6

(moč)

Síran vápenatý CaSO_4

- nerozpustný ve vodě
- srovnejte: MgSO_4 je rozpustný (Šaratica, Zaječická)
- hemihydrát ($\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$) je sádra



přeměna hemihydrátu na dihydrát, zvětšení objemu o cca 1 %

Hydrogenuhlíčan vápenatý $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$

- calcii hydrogenocarbonas
- **existuje pouze ve vodném roztoku**
- způsobuje přechodnou tvrdost vody
- varem se vypudí CO_2 a vzniká „kotelní kámen“

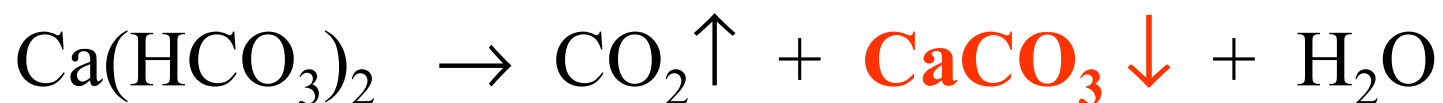


- minerální vody (alkalické)

Ondrášovka, Hanácká kyselka, Bílinská kyselka

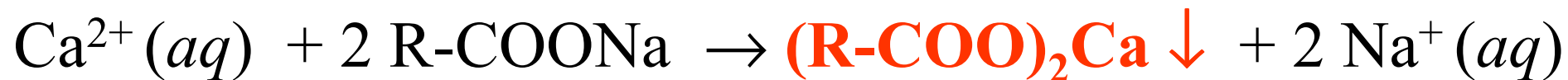
Tvrdost vody je celková koncentrace Ca^{2+} a Mg^{2+}

Při varu se v nádobách tvoří usazeniny kotelního kamene:



**Tvrdá voda
dělá problémy**

Použití klasického mýdla je málo účinné:



sraženina vápenatého mýdla

Zdroje vápníku v potravě

Denní potřeba: dospělí 1 g, děti a staří lidé více

Živočišné

- mléko
- mléčné výrobky
- využitelnost až 50 %

Rostlinné

- mák, sezam
- ořechy, mandle
- datle, luštěniny
- využitelnost ~ 10 %

Obsah vápníku v mléčných výrobcích (mg/100 g)

Sušené mléko	1300	Vstřebávání vápníku
Parmazán	1200	Podporuje:
Ementál	1000	vitamin D
Brynza	600	proteiny
Tavené sýry*	400 - 500	produkty mléčného kvašení
Jogurty	100 - 160	Omezuje:
Mléko	110 - 130	fosfáty (<i>Coca-Cola</i> , tavené sýry)
Tvaroh	100 - 140	oxaláty
Máslo	20	nadbytek vlákniny

* Jako zdroj vápníku nevhodné, tavící soli (fosfáty) vážou vápník.

Sodík + Draslík

Sodík v lidském těle

Příjem	150-280 mmol/d sůl (NaCl), solené výrobky (uzeniny aj.), minerální vody (Vincentka)
Distribuce	ECT (50 %), kosti (40 %), ICT (10 %) hlavní kation ECT, odpovědný za osmolalitu a objem ECT
Koncentrace v krvi	130-145 mmol/l gradient mezi ECT a ICT je vytvářen a udržován Na^+, K^+ -ATPasou
Regulace	aldosteron = zadržuje sodík v těle ANP (atriální natriuretický peptid) = antagonist aldosteronu
Výdej	120-240 mmol/d (moč) [99 % filtrovaného Na^+ je reabsorbováno v ledvinách] ~10 mmol/d (stolice), 10-20 mmol/d (pot)

Draslík v lidském těle

Příjem	40-120 mmol/d hlavně rostlinná strava: brambory, luštěniny, ovoce, zelenina, ořechy atd.
Distribuce	ICT (98 %), ECT (2 %) hlavní kation ICT, asociovaný s proteiny (polyanionty) a fosfáty
Koncentrace v krvi	3,8-5,2 mmol/l gradient mezi ECT a ICT je udržován Na^+, K^+ -ATPasou hladina K^+ v krvi závisí na pH
Regulace	sekrece K^+ do moče (distální tubulus) závisí na mnoha faktorech: příjem K, produkce aldosteronu, alkalóza/acidóza, anionty v moči
Výdej	45-90 mmol/d (moč) 5-10 mmol/d (stolice)

Průměrné koncentrace iontů v krevní plazmě

Kation	Koncentrace (mmol/l)	
	Kation	Náboj
Na ⁺	142	142
K ⁺	4	4
Ca ²⁺	2,5	5
Mg ²⁺	1,5	3

		154

Anion	Koncentrace (mmol/l)	
	Anion	Náboj
Cl ⁻	103	103
HCO ₃ ⁻	25	25
Protein ⁻	2	18
HPO ₄ ²⁻	1	2
SO ₄ ²⁻	0,5	1
Org.A.*	4	5

		154

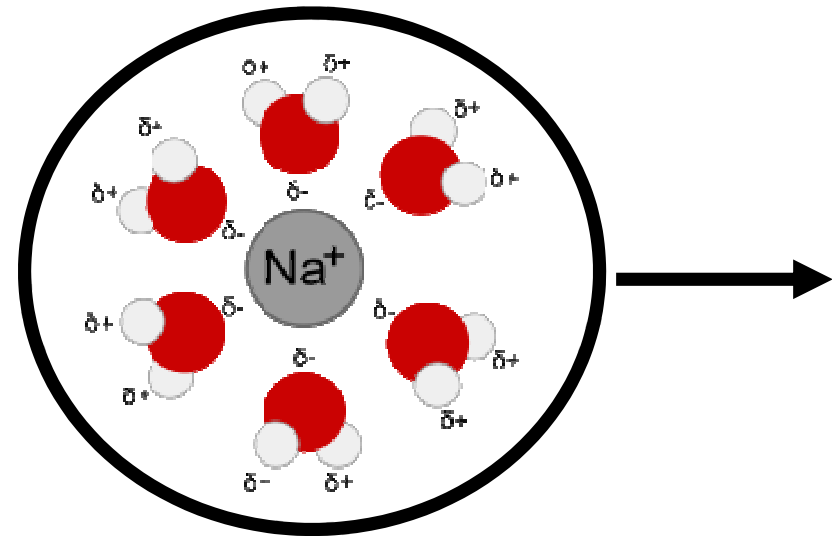
* laktát, citrát, oxalát, malát, askorbát, acetoacetát aj.

154

Biologický význam sodíku a draslíku

- Na^+ je hlavní kation ECT, určuje osmolalitu plazmy
- **ze všech iontů na sebe váže nejvíce vody** (viz tabulka)
- pohyb sodíku (retence, exkrece) je vždy doprovázen pohybem vody
- K^+ je hlavní kation ICT, vázaný na polyanionty bílkovin a fosfáty
- distribuci obou iontů zajišťuje Na^+, K^+ -ATPasa

Ion	Průměr iontu (nm)	
	Volný	Hydratovaný
Na^+	0,19	0,52
K^+	0,27	0,46



Hormony regulující sodík

Charakteristika	Aldosteron	ANP atriální natriuretický peptid
Místo vzniku	kůra nadledviny	srdeční atrium
Chemická povaha signální molekuly	steroid nepolární	peptid polární
Hlavní účinek	resorpce Na^+ exkrece K^+ v ledvinách	exkrece Na^+ a vody v ledvinách

Elementární uhlík vytváří různé allotropické modifikace

- diamant, grafit, saze, koks, fullereny ...
- grafen – Nobelova cena za fyziku 2010
- **adsorpční uhlí** (carbo adsorbens, carbo activatus) – nepolární adsorbent
- připravuje se karbonizací pilin a jiných org. látek
- užití: průjmy, otravy apod., nutno užívat v dostatečném množství
- černý prášek, barví stolici \Rightarrow může maskovat přítomnost krve

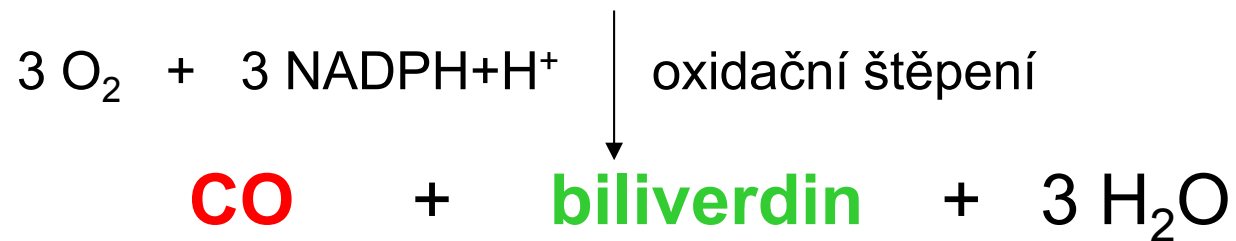
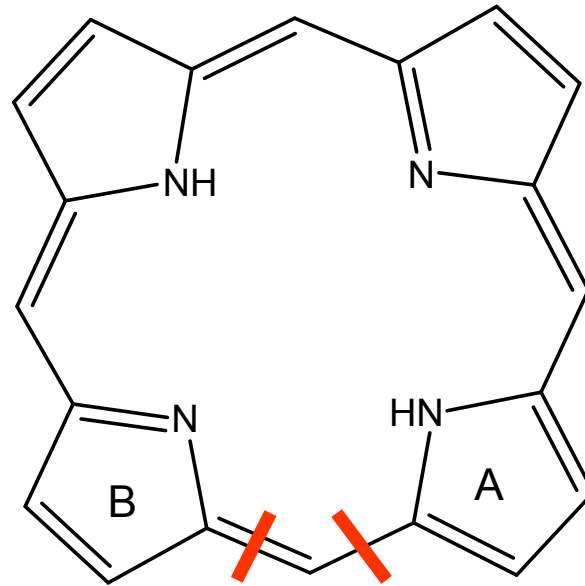
Oxid uhelnatý CO



- Bezbarvý plyn bez zápachu, molekula má charakter dipólu
- **Exogenní zdroje:** nedokonalé spalování uhlíku a uhlíkatých sloučenin (cigaretový kouř, výfukové plyny, stará kamna, neudržované plynové kotle apod.)
- **Endogenní zdroj:** katabolismus hemu
 $\text{hem} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{CO} + \text{biliverdin} (\rightarrow \text{bilirubin})$
- **Toxicita:** silná vazba na Fe^{2+} v hemoglobinu, myoglobinu, cytochromech
- **Karboxylhemoglobin (CO-Hb)** – omezení transportu O_2

detektory CO

Degradace hemu poskytuje CO a bilirubin



bilirubin

Karboxylhemoglobin v krvi

Subjekt / Situace	CO-Hb (%)*	
Novorozenec	0,4	} Endogenní CO
Dospělý (venkov)	1-2	
Dospělý (město)	4-5	
Kuřák	10-12	} Exogenní CO
Dopravní policista	12-15	
Otrava	20-50	
Smrt	55-60	

* Procenta z celkového hemoglobinu

Oxid uhličitý CO₂



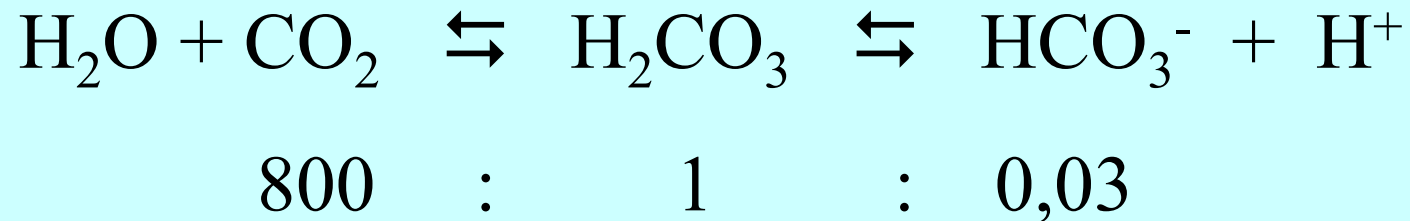
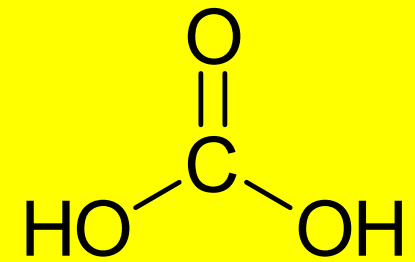
- carbonei dioxidum
- bezbarvý plyn, těžší než vzduch, snadno zkapalnitelný, termicky stabilní, lineární molekula
- nulový dipólový moment \Rightarrow **nepolární molekula** \Rightarrow málo rozpustný ve vodě, rozpouští se až pod tlakem
- **kyselinotvorný** ($\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$)
- vzniká při dokonalém spalování uhlíku a org. sloučenin (nutný katalyzátor !)

Endogenní tvorba CO₂ (300 - 600 litrů/den)

- oxid uhličitý vzniká v dekarboxylačních reakcích
- oxidační dekarboxylace pyruvátu → acetyl-CoA
- dvě dekarboxylace v CC (isocitrát, 2-oxoglutarát)
- dekarboxylace aminokyselin → biogenní aminy
- glukosa-6-P → 6-P-glukonát → ribulosa-5-P + CO₂ (pentosový cyklus)
- neenzymová dekarboxylace: acetoacetát → aceton + CO₂
- katabolismus pyrimidinových bází:
cytosin, uracil → CO₂ + NH₃ + β-alanin
- katabolismus glycinu → CO₂ + NH₃ + methylen-tetrahydrofolát


} hlavní
zdroje
CO₂

Kyselina uhličitá *in vitro*



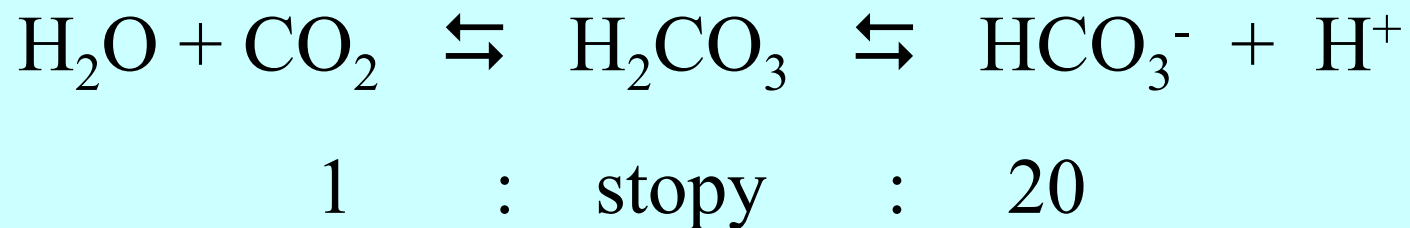
- slabá dvojsytná kyselina ($\text{p}K_{\text{A}1} = 6,35$; $\text{p}K_{\text{A}2} = 10,33$)
- existuje pouze ve vodném roztoku, snadno se rozkládá
- v roztoku zcela převažuje CO_2 ($800 \times$) \Rightarrow proto se užívá tzv. efektivní disociační konstanta:

$$K_{\text{A eff}} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3]}$$



**Sycené vody:
Pít či nepít?**

Kyselina uhličitá *in vivo* (krevní plazma)



- enzymová reakce (karbonát dehydratasa)
- za fyziologických podmínek: $\text{p}K_{\text{A}1} = 6,10$
- CO_2 je kontinuálně odstraňován plícemi (otevřený systém)
- celková (efektivní) koncentrace kys. uhličitě:

$$[\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3] = \text{pCO}_2 \times s = 0,22 \text{ pCO}_2 \text{ (kPa)}$$

přímo měřitelná veličina

Srovnejte: CO₂ ve vodě a krvi



Kapalina	pH	[CO ₂] : [HCO ₃ ⁻]
Perlivá voda ^a	3,50 - 5,00	800 : 0,03
Krev ^b	7,36 - 7,44	1 : 20

^aUzavřený systém (PET láhev), 25 °C, $I \approx 0,00$, $pK_{A1} = 6,35$
pH $\sim pCO_2 \sim$ tlaku CO₂ při sycení

^bOtevřený systém, 37 °C, $I_{\text{plazma}} = 0,16$, $pK_{A1} = 6,10$
CO₂ kontinuálně odstraňován, pCO_2 v plicních alveolech $\sim 5,3$ kPa,
kyselá složka hydrogenuhličitanového pufru

Dusík

Metabolická dráha dusíku

viz přednášky:
Biologicky význ. reakce
Aminokyseliny

Příjem dusíku	bílkoviny v potravě (maso, vejce, sýry, tvaroh, luštěniny)
Přeměny v těle	štěpení (žaludek, střevo): bílkovina → AK anabolické: AK → bílkoviny tkání/spec. produkty katabolické: (transaminace + deaminace): AK → NH ₃ → močovina
Exkrece dusíku močí	močovina (300 - 600 mmol/den) NH ₄ ⁺ (30 - 50 mmol/den)

Srovnejte

Charakteristika	Dusičnany	Dusitany
Vzorec	NO_3^-	NO_2^-
Jiný název	nitráty	nitrity
Zdroj v potravě	pitná voda, zelenina	uzeniny, paštiky apod.
Norma pro pitnou vodu	50 mg/l	0,5 mg/l
Endogenní zdroj	arginin \rightarrow NO \rightarrow NO_3^-	-
Akutní toxicita	ne	ano
Toxický mechanismus	-	$\text{Hb-Fe}^{2+} \rightarrow \text{Hb-Fe}^{3+}$ $\text{R}^1\text{R}^2\text{NH} \rightarrow \text{R}^1\text{R}^2\text{N-N=O}$

Biochemický význam fosforu

Příjem P	většina potravin, fosfolipidy (maso, vejce), fytáty (obiloviny, zelenina), fosfoproteiny (tvaroh, sýry - kasein)
Distribuce v těle	ICT: převážně fosfoestery (metab. sacharidů), makroergní fosfáty Buněčné jádro: DNA Buněčné membrány: fosfolipidová dvojvrstva ECT: hydrogenfosfátový pufr, fosfolipidová monovrstva lipoproteinů Kosti a zuby: biologické apatity
Exkrece P močí	H_2PO_4^- (30 - 50 mmol/den)

Srovnejte



Tekutina	pH	Převažující species
Krev	7,4	HPO_4^{2-}
Moč	5,5	H_2PO_4^-
<i>Coca-Cola</i>	2,5	H_3PO_4

Metabolická dráha síry

Příjem	bílkoviny v potravě (AK cystein a methionin) pouze organicky vázaná síra je v potravinách
Přeměny v těle	Anabolické: Cys, Met → bílkoviny tkání methionin → <i>S</i> -adenosylmethionin (SAM) → methylační reakce cystein → taurin → konjugační reakce cystein → glutathion (GSH) → antioxidant, konjugační reakce cystein → SO_4^{2-} → PAPS → sulfatační reakce Katabolické: Cys, Met → HSO_3^- → SO_4^{2-} (exkrece) bakteriální rozklad proteinů (tlusté střevo) → thioly (R-SH) + sulfan (H_2S)
Exkrece močí	SO_4^{2-} (8 - 35 mmol/den)

viz také
přednáška
Aminokyseliny

Jazyková poznámka

Sulfit	sířičitan SO_3^{2-} (alkylsulfit $\text{R-O-SO}_2\text{H}$ je ester)
Sulfid anorganický	anion S^{2-} , ZnS sulfid zinečnatý
Sulfid organický	R-S-R dialkylsulfid R-S-S-R dialkyldisulfid
Sulfát	síran SO_4^{2-} (alkylsulfát $\text{R-O-SO}_3\text{H}$ je ester)

Příjem	Smíšená strava: 10 – 20 mg pouze 1 – 2 mg se absorbuje
Distribuce	Celkový obsah v těle 4,0 – 4,5 g Fe: hemoglobin 2,5 – 3,0 g Fe tkáňový ferritin do 1 g Fe u mužů (~ 0,5 g ženy) myoglobin a ostatní hemoproteiny 0,3 g Fe cirkulující transferrin 3 – 4 mg Fe
Koncentrace: krev (B) sérum (S)	B-hemoglobin: ♂ 130 – 175 g/l ♀ 120 – 165 g/l S-Fe: ♂ 14 – 26 μmol/l ♀ 11 – 22 μmol/l Transferrin - saturace: ♂ 20 – 55 % ♀ 15 – 50 %
Regulace	Regulace příjmu Hepcidin – snižuje střevní absorpci Fe
Výdej	1 – 2 mg Fe/den deskvamované epitelie (střevní mukosa, epidermis) nebo krvácení u žen větší ztráty (menstruace) Neexistuje žádný způsob aktivního vylučování železa

Fe je vždy vázáno na bílkoviny
volné ionty Fe²⁺ jsou toxické

Hemové proteiny

Protein	Redoxní stav Fe	Funkce
Hemoglobin	Fe^{2+}	transport O_2 v krvi
Myoglobin	Fe^{2+}	zásoba O_2 ve svalu
Katalasa	Fe^{3+}	rozklad H_2O_2
Peroxidasa	Fe^{3+}	rozklad peroxidů
Cytochromy	$\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}$	složky dých. řetězce
Cytochrom P-450	$\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}$	hydroxylační systém

Nehemové proteiny

Protein	Redoxní stav Fe	Funkce
Transferrin	Fe^{3+}	transport Fe v plazmě
Ferritin	Fe^{3+}	zásoba Fe v buňkách
Hemosiderin	Fe^{3+}	zásoba Fe v buňkách
Fe-S proteiny	$\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}$	složky dých. řetězce

Zdroje a resorpce železa

Hemové Fe (živočišné)

- zvířecí krev a produkty
- červené maso
- biodostupnost ~ 20 %

Nehemové Fe (rostlinné)

- brokolice
- zelená listová zelenina
- biodostupnost ~ 5 %

Obecná dostupnost	hem-Fe ²⁺ > Fe ²⁺ > Fe ³⁺
Resorpci podporuje	gastroferrin, askorbát, citrát, sacharidy, aminokyseliny, nízké pH, deficit železa
Resorpci inhibuje	fytáty (cereálie), oxaláty (špenát), taniny (čaj, červené víno), střevní adsorbenty, antacida, nadbytek železa

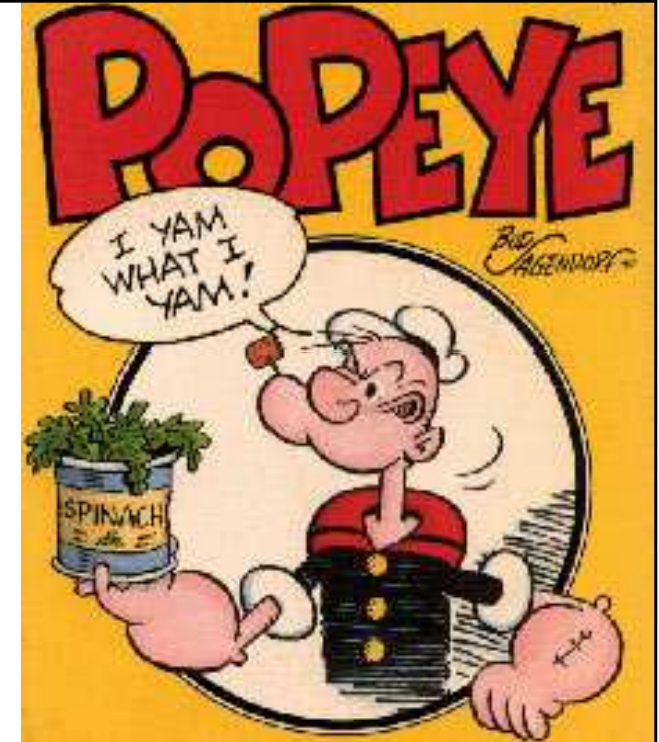
Mýty a fakta o špenátu (*Spinacia oleracea*)

Mýtus z roku 1929:

- špenát je vynikajícím zdrojem železa a dodává velkou sílu (Popeye the Sailor)

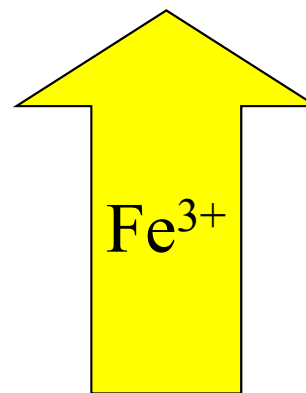
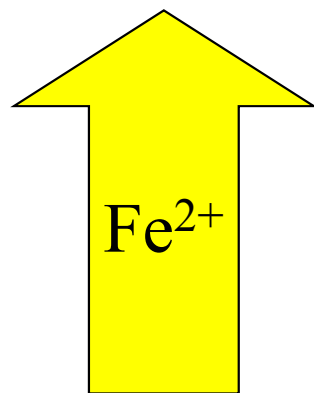
Fakta:

- špenát objektivně obsahuje nehemové železo, vázané na protein ferredoxin
- špenát obsahuje nejvíce šťavelové kyseliny ze všech potravin ⇒ při vaření vzniká nerozpustný oxalát železitý, který se ve střevě neresorbuje ⇒ železo je prakticky nevyužitelné ⇒ obsaženo ve stolici



Latinské názvy solí

ferrosi × ferri



Srovnejte a rozlišujte latinské názvy

ferrosi sulfas



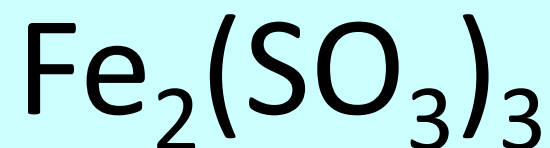
ferri sulfas



ferrosi sulfis



ferri sulfis



Soli železa užívané k suplementaci při sideropenii

Perorálně

- soli Fe^{2+}
- síran železnatý
(ferrosi sulfas)
- fumarát železnatý
(ferrosi fumaras)
- glukonát železnatý
(ferrosi gluconas)

Parenterálně

- soli Fe^{3+}
- ferri citras
- **nutná velká opatrnost (!)**,
organismus nemůže
eliminovat injekčně
aplikované železo

Halogeny v lidském těle

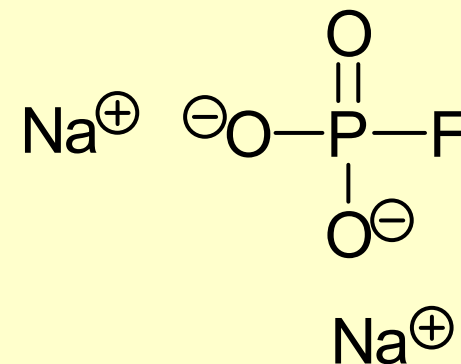
Fluor	kosti, zuby (fluorapatit)
Chlor	Cl ⁻ je hlavní anion ECT, HCl v žaludku (H ⁺ pochází z H ₂ CO ₃ , Cl ⁻ z plazmy)
Brom	stopy
Jod	štítná žláza (thyroxin, jodované thyroniny)

Halogeny v potravinách

Fluor	voda (vodovodní, minerální), mořské ryby, černý čaj (<i>Camellia sinensis</i>), extrakce 3-5 min.
Chlor	sůl kuchyňská, slané potraviny, slané minerálky
Brom	mořské produkty
Jod	mořské produkty, jodovaná sůl, Vincentka

Vybrané sloučeniny fluoru

- **Fluorid sodný** NaF (natrii fluoridum)
tablety (Rp.) – proylaxe zubního kazu u dětí,
zubní pasty, ústní vody, dental floss
- **Fluorofosfát sodný** Na₂PO₃F (dinatrii fluorophosphas)
zdroj fluoru v zubních pastách apod.,
léčba osteoporózy



NaCl v lékařství

	Osmolarita	Osmolalita
Definice	$i c$	$i c_m$
Jednotky	mmol/l	mmol/kg H ₂ O
Závisí na teplotě	ano	ne

Fyziologický roztok NaCl (natrii chloridi solutio): **154 mmol/l** (0,9 %)

Osmolarita fyziol. roztoku: $i c = 2 \times 154 = 308 \text{ mmol/l}$

Použití: doplnění sodíku a/nebo vody, chirurgické zákroky, výplachy dutiny břišní, čištění kožních ran a vředů, nosný roztok pro jiná léčiva, práce s živočišnými buňkami a tkáněmi

Osmolalita krevní plazmy:

$2 [\text{Na}^+] + [\text{glukosa}] + [\text{urea}] \approx 280\text{-}295 \text{ mmol/kg H}_2\text{O}$

Srovnejte koncentrace iontů (mmol/l)

Krevní plazma	
Na ⁺	Cl ⁻
133-150	~ 100

Fyziol. roztok NaCl	
Na ⁺	Cl ⁻
154	154



Tzv. fyziologický roztok NaCl má nefyziologicky vysokou koncentraci chloridových aniontů.

Bilance chloridů

- Běžný denní příjem potravou: 5-12 g NaCl
- **Ztráta chloridů**: zvracení, narušena acidobazická rovnováha v ECT \Rightarrow zvýšená koncentrace $\text{HCO}_3^- \Rightarrow$ **alkalóza**
- **Nadměrný příjem chloridů**: infuze fyziol. roztoku, narušena acidobazická rovnováha v ECT \Rightarrow snížená koncentrace $\text{HCO}_3^- \Rightarrow$ **acidóza**

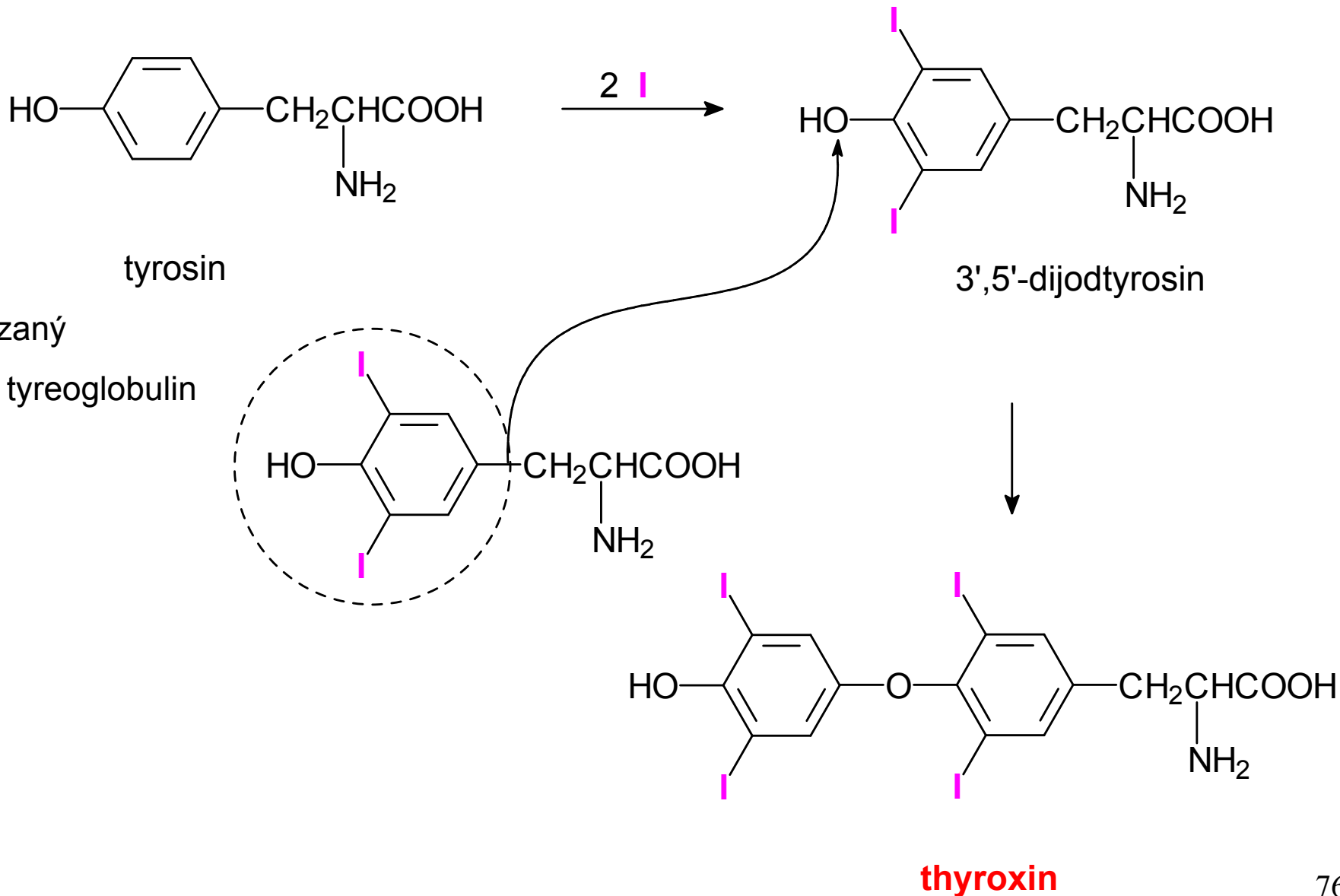
HCl se tvoří v žaludku

- acidum hydrochloricum, silná kyselina
- H^+ pochází z H_2CO_3 (parietální buňky), Cl^- z ECT
- koncentrace $\sim 0,1$ mol/l, **pH 1-2**
- baktericidní účinek
- denaturace bílkovin – napomáhá trávení
- aktivace pepsinu (pepsinogen \rightarrow pepsin)
- nedostatečná i nadměrná sekrece HCl jsou patologické stavy

Biochemický význam jodu

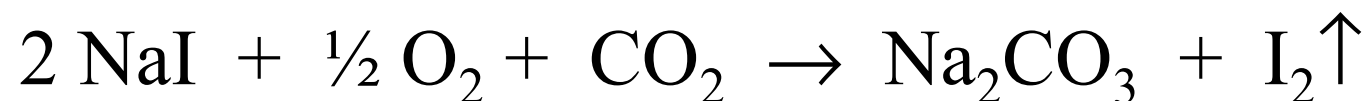
- esenciální mikroprvek
- denní dávka jodu: 150-300 μg
- nutný k tvorbě jodovaných thyroninů, aminokyseliny thyroxin, trijodthyronin - nezbytné pro zdárný vývoj organismu

Přeměna tyrosinu na thyroxin



Jodace soli

- 35 mg I / kg soli (od roku 1946)
- **jodid sodný** NaI, jodid draselný KI, nevýhoda: málo stabilní, při zvlhnutí - oxidace kyslíkem a následná sublimace elementárního jodu:



- **jodičnan sodný** NaIO₃ – dlouhodobě stabilní
- **Pozor:** velkoodběratelé používají většinou nejodovanou sůl (pečivo, uzeniny apod.)

Elementární jod jako léčivo

- **Výhody:**
mohutný baktericidní, antimykotický,
protivirový účinek
- **Nevýhody:**
značný alergizační potenciál
opatrnost u chorob štítné žlázy
pouze krátkodobé aplikace

Roztoky elementárního jodu

Jod je nepolární, nerozpustný ve vodě, rozp. v org. rozpouštědlech

Roztok	Latinský název	Složení
Jodová tinktura	tinctura iodi	$I_2 + \text{ethanol}$
Lugolův roztok	solutio iodi aquosa	$I_2 + KI + H_2O$
Jodovaný povidon ^a	sol. povidoni iodinati	$I_2 + \text{povidon}^b + H_2O$

^aKomerční přípravky: Jodisol, Betadine, Jox

^bSyntetický polymer **polyvinylpyrrolidon**

