Chemie potravin

Věda o potravinách (*food science*) aplikovaná disciplína (chemie organická, anorganická, fyzikální, analytická, biochemie, některé obory fyziky – mechanika pevných látek a tekutin, biologie – mikrobiologie, biotechnologie, lékařské obory – výživa, fyziologie, farmakologie, toxikologie, hygiena, zemědělské vědy – rostlinná a živočišná výroba, technické obory – potravinářské inženýrství, ekonomie, sociologie, psychologie, jiné společenské vědy).

Chemie potravin – statická část – složení potravin
– dynamická část – změny za různých podmínek

Potrava – veškeré materiály pro výživu organismů

Poživatiny – potrava pro lidskou výživu (rostlinného původu, živočišného původu event. řasy, mikroorganismy)

potraviny – dodávání živin a energie organismu
výživová (nutriční) **hodnota** daná obsahem živin
energetická hodnota (výtěžnost)

pochutiny – malá výživová hodnota, senzorická (smyslová) hodnota

Výživová (nutriční) **hodnota** (výživová jakost) poživatin – obsah živin, travitelnost, využitelnost, obsah dalších látek, stravovací režim, zdravotní a psychický stav aj.

Energetická hodnota – daná energetickým obsahem základních živin
(bílkoviny 17 $kJ.g^{-1}$ tj. 4 $kcal.g^{-1}$,
tuky 37 $kJ.g^{-1}$ tj. 9 $kcal.g^{-1}$
sacharidy 16 $kJ.g^{-1}$ tj. 4 $kcal.g^{-1}$)

Některé další sloučeniny – př. kys.citronová 13 $kJ.g^{-1}$, ethylalkohol 29 $kJ.g^{-1}$)

Pochutiny – př.: chuťové vlastnosti (koření), osvěžující a povzbuzující účinky (káva, čaj)

Záměna termínů *potraviny* a *poživatiny*
Př.: Zákon č.110/1997 Sb. o potravinách a tabákových výrobcích …..
kategorie *potraviny* – látky určené ke spotřebě člověkem v nezměněném nebo upraveném
stavu jako jídlo nebo nápoj, nejde-li o léčiva a omamné či psychotropní látky.

Lahůdky – přechodná skupina poživatin mezi potravinami a pochutinami (konsumace převážně pro jejich senzorické vlastnosti, mají výživovou hodnotu)

Nápoje – poživatelné tekutiny (charakter potravin či pochutin)

Pokrmy – poživatiny nebo jejich směsi upravené k požívání (loupáním, vařením apod.)

Jídlo – sestava pokrmů podávaná v určité době (oběd, večeře…)

Strava – sestava jídel v určitém časovém období (celodenní strava apod.) též označení *dieta*

Stravovací režim – množství, skladba a rytmus přijímání stravy v daném časovém úseku

Přirozené složky poživatin

Čerstvé poživatiny – asi 10^5 chemických sloučenin, další vznikají enzymatickými pochody a jinými chem. reakcemi během skladování, technologickými a kulinářskými úpravami.

Živiny

Hlavní živiny – **proteiny** (bílkoviny), **lipidy** (tuky aj.), **sacharidy** (cukry, dříve též uhlohydráty, uhlovodany)
vitaminy, minerální látky (esenciální výživové faktory – exogenní příjem)
voda

Senzoricky významné látky

(mnohé mají výživovou hodnotu, z nutričního hlediska méně významné)
Organoleptické vlastnosti určují senzorickou (smyslovou) hodnotu (jakost)
- chuť, vůně, aróma, barva, textura, konsistence (nositeli těchto vlastností jsou látka aromatické – vonné a chuťové (slilice, kys.citronová apod.), barviva (karotenoidní barviva, antokyany apod.), hydrokoloidy.

Antinutriční látky biochemickými mechanismy zhoršují využitelnost živin

Toxické látky (zejména rostlinné poživatiny)
- jen pro citlivé jedince (*potravní nesnášenlivost* – intolerance)
- **toxiny** látky jedovaté pro lidský organismus

Aditivní látky (aditiva, přídatné látky)

Zvýšení užitné hodnoty poživatin (zvýšení některých aspektů kvality – zlepšení údržnosti, zlepšení senzorických vlastností, zvýšení výživové hodnoty – potravní doplňky)

Kontaminující látky

Kontaminanty primární (exogenní) - nežádoucí chemické sloučeniny vstupující do potravního řetězce člověka v ze znečištěného prostředí, v důsledku lidských aktivit v zemědělství a v průmyslu.

Kontaminanty sekundární (endogenní) – vznikají z přirozených složek poživatin nebo surovin během skladování, zpracování apod. (Př.: methanol vznikající hydrolýzou pektinů).
Kontaminace toxiny mikroorganismů (plísně-mykotoxiny).

Pozn.: **Cizorodé látky** – zahrnují exogenní a endogenní kontaminanty, příp. přirozené toxické látky.
Hygienicko-toxikologické hodnocení jakosti poživatin.

Chemie potravin – dynamická část – interakce a reakce živin a dalších složek poživatin , ke kterým dochází během skladování a zpracování,
Znalost mechanismů probíhajících biochemických , chemických a fyzikálních dějů je nezbytným předpokladem pro jejich případnou regulaci a optimalizaci výrobních postupů s cílem vyrábět poživatiny vysoké jakosti ve všech aspektech, tj.

- s vysokou výživovou hodnotou
- s vysokou senzorickou hodnotou
- s vysokou hygienicko-toxikologickou hodnotou (poživatiny zdravotně nezávadné)
- uspokojující veškeré požadavky a nároky konzumentů

Základní živiny

Aminokyseliny, peptidy, proteiny

Aminokyseliny (AA – *amino acid*) **–** základní strukturní jednotky proteinů (bílkovin)
(Aminokyseliny ve všech potravinách - rostlinného i živočišného původu).

Chemická struktura, klasifikace: substituované karboxylové kyseliny – alespoň jedna primární aminoskupina $–NH_2$, alespoň jedna karboxylová skupina –COOH. Dle vzdálenosti aminoskupiny od skupiny karboxylové - α, β, γ, δ .....(resp. 2,3,4 ….) aminokyseliny. Iminokyseliny (-NH-) – součást tří-, čtyř-, pěti-, šestičlenného cyklu (deriváty nas. dusíkatých heterocyklů).

Výšemolekulární sloučeniny – **peptidová vazba** -CO-NH- :

Peptidy – 2-10 AA – oligopeptidy, 11-100 AA – polypeptidy
Proteiny (bílkoviny) >100 AA

Výskyt v potravinách:
- vázané v proteinech (a v peptidech) asi 99 %
- volné AA asi 1%

Vyšší obsah volných AA - při výrobě či skladování probíhá proteolýza (sýry, pivo, víno), enzymové hydrolyzáty proteinů (sojová omáčka, polévkové koření aj.) prakticky jen volné AA.

V přírodních materiálech asi 700 AA.
Obecně v proteinech 20 základních AA, tytéž AA i v peptidech či volné AA – ve výživě stejné postavení jako AA v proteinech.
Některé volné AA – významné biologické účinky (hormony, toxiny apod.)

Základní AA vázané ve všech bílkovinách – výhradně α-AA (tzv. kódované AA). Většinou v proteinech rostlin a živočichů jen 19 AA s primární aminoskupinou, 1 AA se sekundární aminoskupinou (prolin). Mimo glycinu všechny AA chirální (opticky aktivní) sloučeniny řady L.

Klasifikace základních AA – nepřesná, vyhovující jen některým kriteriím (v chemii potravin dělení dle struktury postranního řetězce a v něm přítomných funkčních skupin):
- alifatické AA (monoaminomonokarboxylové kyseliny)
  Gly, Ala, Val, Leu, Ile
- alifatické hydroxy-AA **Ser, Thr**

- alifatické sirné AA **Cys, Met**
- AA s karboxylovou skupinou v postranním řetězci (monoaminodikarboxylové kyseliny) **Asp, Glu**
- AA s karboxamidovou skupinou v postranním řetězci **Asn, Gln**
- AA s basickými skupinami v postranním řetězci **Lys, Arg, His**
- AA s aromatickým a heterocyklickým postranním řetězcem **Phe, Tyr, Trp**
- **Pro** – funkční skupina je součástí cyklu

(AA jsou vnitřně ionisovány – nesou současně kladný a záporný náboj – *obojetné ionty*).
Klasifikace v biochemii: podle polarity postranního řetězce a jeho iontové formy v neutrálním prostředí (pH 7):

- hydrofobní - Val, Leu, Ile, Met, Phe, Tyr, Pro (nepolární postranní řetězec)
- amfifilní - Gly, Ala, Try (obojetné)
- hydrofilní - neutrální - Ser, Thr, Cys (postr. řetězec v neutr. prostř. nemá náboj)
  - kyselé - Asp, Glu (postr. řetězec v neutr. prostř. záp. náboj)
  - bazické - Lys, Arg, His (postr. řetězec v neutr. prostř. kladný náboj

Klasifikace kódovaných AA dle významu ve výživě člověka:

- **esenciální AA -** lidský organismus není schopen jejich syntézy, příjem výhradně výživou (Val, Leu, Ile, Thr, Met, Lys, Phe, Try)
- **semiesenciální AA -** nejsou syntetizovány v dětském organismu (Arg, His)
- **neesenciální AA** - ostatní kódované AA

Většina esenciálních AA dostatečně zastoupena v běžné stravě.
Limitující AA – relativně málo zastoupena (vztaženo na denní stravu), určuje výživovou hodnotu stravy (může být i neesenciální AA).
Limitujícími AA lze obohatit potraviny i krmiva (př. Lys).

Obsah aminokyselin v některých bílkovinách (esenciální AA):

Valin

živočišné a rostlinné bílkoviny (maso, obiloviny)	**5 – 7 %**
bílkoviny vajec a mléka	**7 – 8 %**
elastiny (strukturní bílkoviny)	**16 %**

Leucin

ve všech běžných bílkovinách	**7 – 10 %**
pšeničné bílkoviny	**7 %**
kukuřičné bílkoviny	**13 %**

volný leucin vzniká při zrání sýrů činností bakterií

Isoleucin
bílkoviny vajec a mléka **6 – 7 %**
bílkoviny masa a obilovin **4 – 5 %**

Threonin
živočišné bílkoviny (maso, mléko, vejce) **5 %**
bílkoviny cerealií **3 %**

Methionin
živočišné bílkoviny **2 – 4 %**
rostlinné bílkoviny **1 – 2 %**
(v luštěninách limitující AA)

Lysin
živočišné bílkoviny **7 – 9 %**
bílkoviny ryb a korýšů **10 – 11 %**
rostlinné bílkoviny (limitující AA) **2 – 4 %**

Fenylalanin
běžné bílkoviny **4 – 5 %**
(u některých jedinců vyvolává fenylketonurii)

Tryptofan
živočišné bílkoviny (mimo histony a kolageny) **1 – 2 %**
bílkoviny cereálií **< 1 %**

(semiesenciální AA)

Arginin
běžné bílkoviny **3 – 6 %**
bílkoviny arašidů a jiných olejnin **11 %**

Histidin
běžné bílkoviny **2 – 3 %**
bílkoviny krevní plasmy **6 %**
bílkoviny masa některých ryb
(makrela, tuňák) volný His **0,6 – 1,3 %**

(neesenciální AA)

Glycin

strukturní proteiny (kolagen), želatina	**25 – 30 %**
albuminy	většinou není

Alanin

běžné bílkoviny	**2 – 12 %**

Serin

běžné bílkoviny	**4 – 8 %**

Cystein (+ Cystin **Cys-Cys**)

keratin	**17 %**
ostatní bílkoviny	**1 – 2 %**

(částečně nahrazuje esenciální Met)

Asparagová kyselina, asparagin

živočišné bílkoviny (globuliny, albuminy)	**6 - 10 %**
rostlinné bílkoviny	**3 – 13 %**

Glutamová kyselina, glutamin

bílkoviny obilovin a luštěnin (globuliny)	**18 – 40 %**
sojové bílkoviny	**18 %**
bílkoviny mléka	**22 %**

Tyrosin

ve většině bílkovin	**2 – 6 %**

Prolin

běžné bílkoviny	**4 – 7 %**
gliandiny pšeničného lepku	**10 %**
kasein	**12 %**
želatina	**13 %**

Deriváty základních aminokyselin

90 % AA v potravinách - kódované AA vázané v proteinech, peptidech i ve volné formě
10 % AA v potravinách – deriváty kódovaných AA, nekódované AA

L-cystin - produkt oxidace cysteinu, vzniká spojením dvou zbytků cysteinu po syntéze proteinu.

L-4-hydroxyprolin – strukturní složka proteinu kolagenu a želatiny (asi 12 %) a glykopeptidu extensinu (v buněčných stěnách rostlin). Obsah v masných výrobcích indikuje užití méně kvalitní suroviny (bílkoviny pojivových tkání).

L-3-hydroxyprolin – minoritní složka kolagenu

L-5-hydroxylysin – minoritní složka kolagenu, jako volná AA v *Medicago sativa*

3-methylhistidin – minoritní AA v myofibrilárních bílkovinách masa (aktin, myosin)

***O*-fosfoserin** – fosfitin vajec, kaseiny, ve fosfolipidech obilních klíčků, v glykoproteinech ve formě *O*-glykosidu.

Nebílkovinné aminokyseliny

Vázány v peptidech, volné AA
Biochemická klasifikace – **sekundární metabolity** – produkty různých metabolických pochodů, prekursory biosyntézy nebílkovinných N-sloučenin.
Specifické funkce v organismu (nervové mediátory, hormony, toxické látky uplatněné při ochraně rostlin před predátory, zásobní a transportní forma N).
Produkty sekundární činnosti mikroorganismů, produkty chemické transformace bílkovin nebo volných AA při zkladování a zpracování potravin.
Funkce nejsou dostatečně známy.

Neutrální alifatické a alicyklické aminokyseliny

Sarkosin – *N*-methylglycin – vzniká degrydací kreatinu a kreatininu

***N,N*-dimethylglycin –** složka pangamové kyseliny (vitamin B_{15})

***N,N,N*-trimethylglycin** (betain**)** – v cukrové řepě a v melase (transmethylační reakce)

Trimethylsubstituované AA (betainy)

Hippurová kyselina (*N*-benzoylglycin) – produkt detoxikace benzoové kyseliny, event. jiných aromatických kyselin.
(Kys. benzoová je minoritní složkou v ovoci, zelenině, pícninách, též konservans.
V organismu dojnic je vzniklá hippurová kyselina vylučována do mléka (až 60 $mg.kg^{-1}$).

Při výrobě fermentovaných mléčných produktů – zpětná hydrolýza některými mikroorganismy na Gly a kys. benzoovou (obsah kys.benzoové v jogurtech 15 $mg.kg^{-1}$).

β– a γ– aminokyseliny

β-alanin – produkt dekarboxylace Asp, složka pantotenové kys. (vit. B_5) a tedy složka acetylkoenzymu A, složka některých dipeptidů.

γ-aminomáselná kyselina – (GABA – *Gamma-AminoButyric Acid)* – produkt enzymové dekarboxylace Glu (v mozkové tkáni živočichů – nervový mediátor, v některých luštěninách a kvasnicích).

Alicyklické aminokyseliny

1-aminocyklopropan-1-karboxylová kyselina – v jablkách a hruškách

2-(methylencyklopropyl)glycin – v ovoci *Litchi sinensis* čeleď *Sapindaceae* – hypoglykemické účinky.

3-(methylencyklopropyl)alanin (hypoglycin) – v dužina a semena *Blighia sapida* – hypoglykemické účinky, toxické účinky.

Hydroxyaminokyseliny

Homoserin, deriváty homoserinu, hydroxykyseliny odvozené od Leu, Ile, norvalinu, norleucinu (**4-hydroxyleucin, 4-hydroxynorvalin, 5-hydroxynorleucin** – v luštěninách.

4,5-dihydroxyleucin (a 4-hydroxyleucin) – v peptidech *Amanita sp.*

***O*-acetylhomoserin** – v semenech hrachu (*Pisum sativum*)

***O*-oxalylhomoserin** – v semenech hrachorů (*Lathyrus sp.*).

Kyanoaminokyseliny

3-kyanoalanin – jako volná AA nebo dipeptid v semenech hrachorů (*Lathyrus sp.*) a vikví (*Vicia sp.*) – původce poruch pojivových tkání - lathyrismus.

Sirné a selenové aminokyseliny

Homocystein, homomethionin, ethionin,
***S*-alk(en)yl-L-cysteiny, *S*-alk(en)yl-L-cysteinsulfoxidy –** v zeleninách čeledi brukvovitých (*Brassicaceae*) a cibulové zeleniny z čeledi liliovitých (*Liliaceae*).

***S*-methylmethionin** (antiulcerový vitamin U, kabigen) **–** v brukvovitých zeleninách (terapie *Ulcus bulbi ventriculi*)

Selenové analogy sirných aminokyselin (S nahrazena Se v Cys a Met) – v cibulových zeleninách – v bílkovinách nebo ve volné formě. Hlavní organická forma a hlavní zdroj biogenního Se.

Basické aminokyseliny

2,3-diaminopropionová kyselina – toxický N^3 – methylderivát v rostlinách čeledi cykasovitých (*Cycadaceae*) – zdroj škrobu (při zkrmování neurologické poruchy hospodářských zvířat).

2,4-diaminomáselná kyselina – vonná látka v rostlinách. Deriváty v řepě (*Beta vulgaris*) a v luštěninách (semena *Lathyrus latifolius*).

Ornitin (2,5-diaminovalerová kyselina) – článek močovinového cyklu (přeměna tox. amoniaku na močovinu).

Citrulin – meziprodukt tvorby močoviny.

Kreatinfosfát – ve svalové tkáni živočichů jako rezerva energie a regenerace ATP ($3 - 6\ g.kg^{-1}$). Hydrolýzou *post mortem* vzniká kreatin.

Aromatické aminokyseliny
(většinou odvozeny od L-fenylglycinu, L-fenylalaninu, L-tyrosinu)

Thyroxin – hormonální účinek.

3,4-dihydroxyfenylalanin (DOPA – *DiOxyPhenylAlanine*) – produkt oxidace Tyr – prekurzor melaninů.

Heterocyklické aminokyseliny

Azetidin-2-karboxylová kyselina – antimikrobiální účinky, v některých luštěninách, v rostlinách čeledi *Lilliaceae*, *Amaryllidaceae* a v červených řasách.

Nikotianamin – v listech *Nicotiniana tabacum.*

Linatin (N-amino-D-prolin) v semenech *Linum usitatissimum* – antinutriční účinky (antivitamin B_6).

3-pyrazol-1-ylalanin – v rostlinách čeledi *Cucurbitaceae* (lubenice obecná – *Citrallus vulgaris* – vodní meloun).

1-methylhistidin – minoritní v rybím mase (jako volná AA)

Acetyl-, diacetyl-, triacetylhistidin – v listech špenátu (*Spinacia oleracea)* (jako volné AA)

Ovothiol A – antioxidant (v organismech mořských živočichů)

1-ergothionein – antioxidant (v některých houbách)

Pipekolová kyselina – v mozku savců jako neurotransmitér, též ve fazolích, pšenici, rýži. Způsobuje řadu onemocnění (obecně hyperpipekolatémie).

Mimosin – v tropické luštěnině *Mimosa glauca*

L-willardin – v *Acacia sp.* – neuroaktivní sloučenina

Lathyrin – běžná u *Lathyrus sp.*

β-(isoxazolin-5-on-2-yl)-L-alanin – v luštěninách. Účinný proti plísním.
(Další obdobné deriváty obecně halucinogenní, toxické, insekticidní.)

L-kviskvalová kyselina – v rostlině *Quisqualis indica* (v tropické Asii). Neurotoxické účinky. Olej proti nematodům (hlísti) a při terapii *ulcus bulbi duodeni, u.b.ventriculi.*

Trichomolová kyselina – obsahují některé druhy čirůvek (př. *Tricholoma muscaria*). Halucinogenní účinky.

Ibotenová kyselina - v *Amanita sp.* (př. *Amanita muscaria*).

Muskazon – v *Amanita muscaria.*

3-(isoxazolin-5-on-2-yl)-alanin – minoritní v hrachu (*Pisum sativum*)

Furosin – vzniká reakcí Lys s redujkujícími cukry při tepelném zpracování potravin.

Fysiologie a výživa

Zásobování lidského organismu esenciálními AA dostačující při pestré stravě.

V některých státech potraviny obohacovány limitujícími esenciálními AA:

Lys – nízký obsah v obilovinách
Met a Cys – nižší obsah v masných a mléčných proteinech
Thr – nízký obsah v pšeničných a žitných proteinech
Try – nízký obsah v kaseinech mléka a proteinech kukuřice a rýže.

Krmiva hospodářských zvířat – deficit limitujících esenciálních AA zhoršuje užitkovost.
Běžně 0,05 – 0,2 % esenciálních AA jako aditivum do krmných směsí.

Určité riziko ve výživě člověka a hospodářských zvířat představují některé toxické AA.

Organoleptické vlastnosti

Volné AA – výrazné organoleptické vlastnosti.

Základní AA :
- **sladké** (gly, ala, thr, pro)
- **kyselé** (asp, glu)
- **hořké** (leu, ile, phe, tyr, try)
- **indiferentní** (ostatní AA)

AA jako chuťové látky - v potravinách, při jejichž výrobě probíhá intenzívní proteolýza (některé sýry, maso, ryby)

Enzymové hydrolyzáty bílkovin (sojová omáčka)
Kyselé hydrolyzáty (polévkové koření)
Glutamová kys. (resp. Na-sůl) – slaná chuť, chuť *umami* – aditivum (intenzifikátor chuti masových a zeleninových pokrmů, kořenící přípravky).
Srovnatelná chuť – Na-soli L-tricholomové kys., L-ibotenové kys., (toxické látky hub), L-homocysteové kys., L-theaninu, 2-methyl-L-glutamové kys., L-5-oxopyrrolidin-2-karboxylové kys., aj.

Peptidy – polymery AA

V organismu významné fyziologické funkce (hormony, antibiotika, rostlinné toxiny),
Mohou ovlivňovat organoleptické vlastnosti poživatin (chuť).

Chemická struktura, klasifikace polymery AA – amidová (**peptidová**) vazba - CO-NH- .
Lineární peptid – C-koncová a N-koncová AA (volná karboxylová resp. volná aminoskupina).
Cyklické peptidy – nemají volnou karboxyl- resp. aminoskupinu).

Klasifikace

- dle velikosti molekuly (počet AA **- oligopeptidy** – 2-10 AA, **polypeptidy** – 11- 100 AA)
- dle tvaru řetězce (**lineární**, **cyklické**)
- dle složení řetězce (**homeomerní** – obsahují pouze AA, **heteromerní** – obsahují i další sloučeniny)
  - nukleopeptidy
  - lipopeptidy
  - glykopeptidy
  - fosfopeptidy
  - chromopeptidy
  - metalopeptidy
- dle druhu vazeb v řetězci (**homodetní –** pouze peptidové vazby, **heterodetní** – jiné vazby, př. disulfidická vazba -S-S-, thioesterová, esterová vazba).

V peptidech vázány peptidovou vazbou i distální aminoskupiny, (př. γ-peptidová vazba).
Vedle L-AA i D-AA.

Výskyt v poživatinách

Jako produkty metabolismu (v důsledku genetických dispozic živočišných a rostlinných organismů).
V živých organismech vznikají

- z AA jednoduchou biosyntézou
- hydrolýzou prekurzorů vyráběných v rámci proteosyntézy
- sekundárně enzymovou a neenzymovou hydrolýzou bílkovin (při zpracování a skladování potravin či surovin.

Významné peptidy

Glutathion – tripeptid, v živočišných tkáních (300 – 1500 $mg.kg^{-1}$),
v rostlinných tkáních (10 – 20 $mg.kg^{-1}$)
redukovaná forma (G-SH), oxidovaná forma (GSSG) – vytvářejí důležitý **redox** systém (obdoba Cystin-Cystein)
kofaktor některých enzymů (př. **glyoxyláza**)
(Glutahion – redox systém – v mouce výrazně ovlivňuje rheologické vlastnosti těsta.)

Peptidy živočichů

Dipeptidy (odvozené od his) ve svalové tkáni živočichů:

Karnosin (β-alanylhistidin)
Anserin (β-alanyl-3-methylhistidin)
Balenin (ofidin) (β-alanyl-1-methylhistidin)
Homokarnosin (γ-aminobutyrylhistidin)

Biologické účinky nejsou dostatečně známy.
Předpoklad - účast kontrakce kosterního svalstva,
- protektivní úloha v membránách
- pufrovací kapacita

Vzhledem k rozdílnému obsahu v různých druzích masa – kriterium pro určení původu masa v masných výrobcích.
Organoleptické vlastnosti – podobné natriumhydrogenglutamátu – jako chuťové látky masa.
Při tepelném zpracování masa – tzv. reakce neenzymového hnědnutí (zejména ryby).

Peptidy rostlin

γ-glutamylpeptidy
Př.: **γ-L-glutamyl-S-methyl-L-cystein –** ve fazolích
γ-L-glutamyl-S-(1-propenyl)-L-cystein – v pažitce
- 20 různých γ-glutamylpeptidů v česneku

fytochelatiny (vážou těžké kovy) primární struktura $(\gamma\text{–Glu-Cys})_n\text{-Gly}$, n = 2-11

Produkty proteolýzy

Při zpracování a skladování potravin – spontánní enzymová hydrolýza proteinů (přítomnost proteolytických enzymů prakt. ve všech potravinových materiálech) – vzniká směs různých peptidů.

Žádoucí spontánní proteolýza – zrání masa, výrova sýrů, výroba sladu.

Výroba bílkovinných hydrolyzátů (úplná enzymová nebo kyselá hydrolýza proteinů).
Hydrofóbní peptidy (z proteinů ječmene) stabilizátory pěny piva.

Autolyzáty kvasinek, hydrolyzáty krve, hydrolyzáty bílkovin syrovátky – **aditiva s vysokou výživovou hodnotou**.

Organoleptické vlastnosti
Většina přírodních i syntetických oligopeptidů
Hořké peptidy (většina přírodních i syntetických oligopeptidů) - obsahují hydrofobní L-AA (Val, Leu, Ile, Phe, Tyr, Try, Pro). Tendence k hořknutí – hydrolyzáty kaseinu a sójových bílkovin.
Pčříčina hořké chuti některých sýrů.

Sladké peptidy – dipeptidy odvozené od Asp a aminomáselné kys.
Př. methylester L-aspartyl-L-fenylalaninu (náhradní sladidlo – ASPARTAM)

Slané peptidy – hydrochloridy některých dipeptidů
Př.: L-ornithyltaurin.HCl, L-lysyltaurin.HCl (pro pacienty omezující příjem NaCl).

Proteiny (bílkoviny)

Chemická struktura, klasifikace

Polymery AA (> 100 AA, peptidová vazba, lineární řetězce, rel. M 10^4 – 10^6 Da), vznikají proteosyntézou.
Podíl jiných vazeb na struktuře proteinů (-S-S-, esterová vazba, amidová vazba).

Klasifikace z výživového hlediska

- **plnohodnotné** (vaječná a mléčná bílkovina) – všechny esenciální AA v množství potřebném pro lidskou výživu
- **téměř plnohodnotné** (živočišná svalová bílkovina) – některé esenciální AA mírně deficitní)
- **neplnohodnotné** (rostlinné bílkoviny, bílkoviny živočišných pojivových tkání) – některé esenciální AA silně deficitní

Klasifikace dle struktury (přítomnost nebílkovinné složky)

- **jednoduché** (obsahují pouze AA) dle tvaru molekuly
- ***globulární*** – sféroproteiny (albuminy, globuliny) - tvar molekuly oblý až kulový, nepolární funkční skupiny uvnitř molekuly, polární funkční skupiny tvoří vnější obal molekuly – váží se molekuly vody – proteiny rozpustné ve vodě a ve zřeď. roztocích solí, tvoří koloidní roztoky
- ***fibrilární*** – skleroproteiny (kolageny, keratiny, elastiny) – tvar molekuly vláknitý – nerozpustné strukturní proteiny

- **složené** (konjugované) - podle typu kovalentně vázané nebílkovinné složky
- ***nukleoproteiny*** - esterově vázané nukleové kyseliny
- ***lipoproteiny –*** konjugované s neutrálními lipidy, fosfolipidy, sterpoly (ve vaječném žloutku a v krevní plasmě)
- ***glykoproteiny –*** vázané sacharidy (kolagen, κ-kasein, některé vaječné proteiny
- ***fosfoproteiny –*** vázaná kyselina fosforečná (některé kaseiny mléka, fosvitin vaječného žloutku)
- ***chromoproteiny –*** vazané deriváty porfyrinu, flavinu (hemoglobin, myoglobin, ferritin, peroxidáza, kataláza, dehydrogenázy s kofaktorem NAD, FAD)
- ***metalloproteiny –*** koordinačně vázané kovy (ferritin – zásobárna Fe v játrech, ceruloplasmin – zásobárna Cu v krevní plasmě)

Klasifikace dle rozpustnosti (užíváno dříve, nyní dle struktury)

- rozpustné (albuminy, globuliny, gliandiny, gluteliny, protaminy, histony
- nerozpustné (fibrilární proteiny – kolagen, elestin, keratin – viz)

Albuminy – *laktalbumin* v mléce, *ovalbumin* a *konalbumin* ve vaječném bílku*, leukosin* v pšenici, *legumelin* v hrachu aj.

Globuliny – svalové bílkoviny *myosin* a *aktin*, mléčný *laktoglobulin*, vaječný *ovoglobulin, legumin* v hrachu, *tuberin* v bramborách, *amandin* v mandlích aj.

Gliandiny (prolaminy) – rostlinné proteiny obsahující značně Pro a Gln, neobsahující Lys - pšeničný *gliandin*, *hordein* v ječmeni, *zein* v kukuřici.

Gluteliny – rostlinné proteiny obsahují značně Glu – pšeničný *glutenin*, *oryzenin* v rýži.

Protaminy – obsahují basické AA – Arg – v mlíčí ryb – *cyprimin* v mlíčí kapra, *salmin* v mlíčí lososa, *klupein* v mlíčí sledě, *skombrin* v mlíčí makrely.

Histony – v jádrech buněk rostlin a živočichů, vyšší mnnožství Lys, Arg, His – př. *globin* hemoglobinu a myoglobinu.

Struktura – primární, sekundární, terciární, kvarterní – viz biochemie.

Denaturace proteinů

Reverzibilní či ireverzibilní změny konformace (sekundární, terciární, kvarterní struktury) účinkem fyzikálních faktorů a chemických činidel ve směru nižší uspořádanosti.
Důsledek – ztráta biologické aktivity a původní funkce proteinu v živém systému.

Proteiny v potravinách – denaturace při tepelném zpracování, při pomalém rozmrazování zmražených potravin aj.
Nutriční hledisko – denaturace žádoucí - denaturované proteiny přístupnější digestivním enzymům zažívacího traktu – zvýšení využitelnosti proteinů (př.: sirných AA v obilovinách a luštěninách).
Souč. i denaturace některých antinutričních faktorů a přirozených toxických látek (inhibitorů proteáz, nežádoucích proteinů, mikroorganismů apod.).

Fyziologie a výživa

Proteiny – asi 16 % grav. N, - hlavní zdroj v potravě. Hmota pro výstavbu a obnovu tkání .
Minimální denní potřeba plnohodnotného proteinu (dospělý člověk) 0,5 – 0,6 g / kg těl. hmotnosti (při nižším příjmu – zdravotní poruchy).
Bezpečná denní dávka 0,6 – 0,8 g / kg^{-1} ,
doporučená dávka 1,0 – 1,2 g / kg^{-1} (rezerva – některé AA nejsou využity v optimálním množství).
Vyšší spotřeba proteinů :

- děti v období rychlého růstu – 2,4 g / kg^{-1}
- gravidní ženy
- kojící ženy (podíl AA přechází do mateřského mléka)
- rekonvalescenti

Optimální příjem proteinů spolu s lipidy a sacharidy – **trojpoměr základních živin**:
1 díl proteinů (energetický podíl 14 % - v období růstu 18 %)
1 díl lipidů (energetický podíl 28 – 30 %)
4 díly sacharidů (energetický podíl 56 %)

Nedostatečný příjem proteinů – poruchy tělesného i duševního vývoje, snížení odolnosti k infekcím, zhoršení hojení ran po úraze apod.

Organismu nevyužívá proteiny (jako i jiné biopolymery) v původní formě.
Trávení - rozklad (denaturovaných) proteinů na AA - enzymová hydrolýza (proteolýza) katalyzovaná proteázami (proteolytické enzymy).

- endopeptidázy – katylyzují hydrolýzu peptidové vazby uvnitř polypeptidového řetězce, vznikají peptidy různé velikosti
- exopeptidázy – odštěpují koncové AA (N koncová AA –aminopeptidázy, C-koncové AA – karboxypeptidázy).

Proteázy jsou součástí trávicích šťáv:
- žaludeční šťávy - pepsin (endopeptidáza)
- pankreatické šťávy – 7 proteáz (trypsin, chymotripsin A,B,C, elastáza, karboxypeptidáza A,B)
- štávy tenkého středva (aminopeptidázy, dipeptidázy).

Proteolýza probíhá postupně za účasti specifických proteáz – protein-polypeptidy-oligopeptidy-volné AA.

Volné AA vstřebávány v tenkém střevě a transportovány lymfatickým oběhem do tkání nebo krevním oběhem do jater, kde jsou dále metabolizovány (viz biochemie).

Výživová hodnota proteinů

Hodnocení potřeby příjmu proteinů:
- celkový příjem proteinů
- složení AA
- dostupnost peptidových vazeb proteinů trávicím enzymům

Určení výživové hodnoty proteinů
- dříve - různé zkoušky na experimentálních zvířatech (bilanční pokusy aj.) – časově náročné, nákladné, z etického hlediska sporné, interpretace pro lidskou výživu a výživu hosp. zvířat obtížná.
- nyní – výchozí úvaha: organismus není schopen syntetizovat esenciální AA, regulace skladby ostatních AA dle potřeby.
  Praxe – stanovení esenciálních AA v proteinech, výsledky vztaženy k obsahu esenciálních AA v referenčním proteinu (tj. proteinu z hlediska výživy optimálního složení esenciálních AA a tedy v organismu velmi dobře využitelný).

Hodnocení:
- **aminokyselinové skóre AAS** (*Amino Acid Score,* resp. **CS** *Chemical Score*)
- **index esenciálních aminokyselin EAAI** (*Essential Amino Acid Index*)

$AAS\ (\%) = 100\ A_I / A_{SI}$ A_I ….. obsah dané esnc. AA v test. proteinu
A_{SI} … obsah téže AA v referenčním proteinu

AA s nejnižší hodnotou AAS – limitujicí AA (určuje nutriční hodnotu proteinu)
Referenční protein (určený FAO/WHO) - fiktivní protein (optimální složení esenciálních AA – AAS pro každou AA= 100%). V praxi – protein vaječného bílku, proteiny odstředěného mléka.

$EAAI = [\ (100_{A1} / A_{S1}).(100A_2 / A_{S2}).\ \ldots..\ (100A_N / A_{SN})\ ]^{1/N}$

AAS – pouze pro jednu AA
EAAI – příspěvek všech esenciálních AA k výživové hodnotě proteinu

Význam určení výživové hodnoty proteinů:
- lidská výživa - význam nízký - (pestrá strava), pouze při extrémních způsobech stravování (veganství)
- krmné směsi pro hospodářská zvířata (požadován rychlý růst svalové hmoty, vysoký výnos mléka nebo vajec) – neplnohodnotné krmivo fortifikováno deficitními AA (Lys, Met).

Výskyt proteinů v potravinách

Bohaté zdroje – potraviny živočišného původu a luštěniny
Středně vysoký obsah – obiloviny a cereální výrobky
Nízký obsah – zelenina, ovoce, okopaniny
Nulový obsah – rostlinné oleje, cukr, ocet

Maso, masné výrobky, drůbež, ryby

4 druhy tkání :
- epitelové (kůže, povrch trávicího ústrojí)
- podpůrné – pojivové (chrupavky, kosti, tuk)
- svalové (svaly, vnitřnosti)
- nervové (nejvýznamnější-mozek)

Maso – populární představa konsumenta – svalová tkáň i kůže, tuk, chrupavky, kosti
Hlavní druhy svalů – příčně pruhované kosterní svaly, srdeční sval, méně hladké svaly trávicího traktu a vnitřních orgánů.

Svalové proteiny **miofibrilární** (hlavní podíl proteinů svalových vláken) – plnohodnotné.
Rozpustné proteiny sarkoplasmy **sarkoplasmatické** proteiny – plnohodnotné.
Nerozpustné **strukturní** proteiny pojivové tkáně – neplnohodnotné.

Mléko, mléčné výrobky

Komplikovaný disperzní systém:

Kaseinové molekuly – micelární disperze (hlavní bílkovinná frakce)
Globulární proteiny syrovátky – koloidní disperze
Lipoproteiny – koloidní suspenze
Volné AA – pravý roztok

Vejce

Proteiny v koncentrované formě (asi 13 % v jedlém podílu) vysoká nutriční hodnota.

Proteiny bílku (40 různých proteinů):
- globuliny
- glykoproteiny
- fosfoproteiny

Hlavní proteiny bílku – **ovalbumin A** (obsahuje cukr a fosfoserin)
konalbumin (totožný se sérovým tranferinem) – antimikrobiální účinky
ovomukoid, ovomucin – proteiny zodpovědné za viskozitu a gelovou konsistenci
lysozym – (ovoglobulin G_1) – enzymová aktivita, antimikrobní látka

Proteiny žloutku:
- glykoproteiny
- lipoproteiny
- glykofosfoproteiny
- glykofosfolipoproteiny

Potraviny rostlinného původu

Hlavní zdroj proteinů - semena rostlin. Omezené zdroje – plody, listy, hlízy, bulvy.
AA-složení zcela odlišné od živočišných proteinů (velké množství Asp, Glu a jejich amidů).
Výživová hodnota nízká, nedostatkové některé esenciální AA.

Cereálie a pseudocereálie

Nejvýznamnější zdroj rostlinných proteinů – obiloviny (pšenice).
Obsah proteinů vyšší ve vnější části zrna – obsah v mouce závisí na stupni vymletí (tmavé celozrnné mouky mají vyšší obsah proteinů).
Základní proteiny obilovin:
- albuminy
- globuliny
- gliandiny
- gluteliny

Pseudocereálie (pohanka, laskavec) – příznivější obsah esenciálních AA.

Luštěniny (v Evropě – hrách, fazole, čočka, sója) vysoký obsah proteinů, deficitní sirné AA.
Většinou globuliny.

Olejniny (řepka, slunečnice, sója, arašídy, mandle, ořechy)
Většinou globuliny
Pozor na obsah antinutričních látek a toxinů.

Netradiční zdroje proteinů (pro výživu člověka a hospodářských zvířat)

Jednobuněčné organismy a nekonvenční vícebuněčné organismy
- kvasinky (rod *Candida, Torula*), bakterie (*Chlorella*)
- vyšší rostliny (šroty olejnin, listů, natí)

Finální výrobky – směsi bohaté na proteiny, obohacené minerálními látkami, vitamíny aj.
Textura proteinových preparátů upravena do podoby masa, sýru, tvarohu apod. (sojové maso aj. přídavkem tuku, aromatických látek, barviv, pojiv).

Modifikované proteiny – struktury vycházejí z výživových, hygienicko-toxikologických a technologických požadavků.
Příprava – chemicky, enzymově.

- zlepšení fyzikálně-chemických vlastností proteinů (rozpustnost, dispergovatelnost, elasticitu, viskozitu, adhesivitu, kohesivitu, schopnost vázat vodu, tvořit gely, emulze, pěny, stabilizovat disperzní systémy)
- zlepšení výživové hodnoty výrobku (inaktivací antinutričních a toxických látek, zlepšení využitelnosti a zvýšení obsahu esenciálních AA)
- zlepšení organoleptických vlastností
- umožnění využití netradičních surovin pro potravinářské účely

Chemická modifikace:
- derivatizace aminoskupin acylací nebo methylací (reakcí s formaldehydem a redukcí vzniklých hydroxymethylderivátů),
- esterifikací karboxylových a hydroxylových skupin,
- hydrolýzou peptidových vazeb, oxidací thiolové skupiny na disulfidovou)

  Př.: sukcinylovaný kasein nerozpustný v roztocích o pH 2-3 (na rozdíl od nativních kaseinů), rozpustný v prostředí o pH 4,5, sukcinylovaný kvasničný protein je rozpustný v roztocích o pH 4-6, je stabilnější vůči tepelné denaturaci, má vyšší emulgační schopnost).

Enzymová modifikace:
- defosforylace proteinů
- plasteinová reakce (endopeptidásy produkují z hořkých peptidů peptidy nehořké o vyšší mol.hmotnosti)

  Př. : defosforylovaný β-kasein je v přítomnosti Ca-iontů rozpustnější nežli nativní protein, inkorporace Try, Lys, Thr do kukuřičného zeinu, odhořčování proteinových hydrolyzátů)

Chemické reakce proteinů

Živočišné tkáně (*post mortem*), rostlinné tkáně (posklizňové období) - biochemické reakce obsažených proteinů, prptidů i volných AA.
Reakce v důsledku působení fyzikálních (teplo, tlak, mechanická síla, záření aj.) a chemických (kyseliny, zásady, soli, tenzidy aj.) faktorů během zpracování surovin a kulinářských úprav:
- denaturace proteinů (konformační změny)
- změny v primární struktuře proteinů (hydrolýza peptidových vazeb, reakce postranních řetězců AA)
- reakce s dalšími složkami potravin (oxidované lipidy, redukující cukry, oxidované fenolické sloučeniny, některá aditiva, některé kontaminanty).

Příznivé důsledky:
- inaktivace nežádoucích enzymů a mikroorganismů
- denaturace proteinových toxinů a antinutričních faktorů
- obecně vyšší stravitelnost
- zlepšení sensorických vlastností (produkce žádoucích vonných a chuťových látek, žádoucí změna barvy aj.)
- zvýšení údržnosti

Nepříznivé důsledky:
- snížení výživové hodnoty (snížení obsahu některých esenc. AA, snížení travitelnosti proteinů a využitelnosti některých reakčních produktů
- vznik nežádoucích vonných a chuťových látek, nežádoucí diskolorace
- vznik produktů se specifickými biologickými účinky (endogenní toxické látky).

Oxidace

Cystein – cystin
Oxidace vzdušným kyslíkem, hydroperoxidy mastných kyselin, peroxidem vodíku – produkty: cystin, monooxid, dioxid (hlavní oxidační produkty cysteinu a cystinu – využitelnost asi 20-50 %).
Oxidace cysteinu též na cysteinsulfenovou, cysteinsulfinovou a cysteinsulfonovou kyselinu. Zcela nevyužitelné.

Methionin
Oxidace hydroperoxidy mastných kyselin, oxidovanými polyfenoly, fotooxidace katal. riboflavinem - produkt: methioninsulfoxid (volný nebo vázaný v proteinech) – plně využitelný, konečný produkt oxidace methioninsulfon – nevyužitelný..

Tryptofan
Snadno oxidovatelný (v kys. prostředí) vzdušným kyslíkem na světle (fotooxidaci katalyzuje riboflavin), proxykyselinami, sulfoxidy, hydroperoxidy mastných kyselin,
volnými radikály – hydroxoperoxylový radikál – řada kyslíkatých sloučenin - hlavně *N*-formylkynurein a kynurein – nevyužitelný, mutagenní, potenciální karcinogen,
derivát pyrroloindolu, derivát chinazolinu, jednoduché indoly, 2-aminoacetofenon (v sušeném mléce a v sířených vínech nežádoucí naftalenové aroma),
indol, 3-methylindol (skatol) – aróma některých potravin (déle skladovaných vajec)

Tyrosin
Enzymová oxidace - prim produkt *in vivo* 3,4-dihydroxyfenylalanin (DOPA) - vznikají následně melaniny,
substrát oxidoreduktáz – enzymové hnědnutí potravin

Isomerizace

Konvenční způsoby průmyslového i kulinárního zpracování potravin nevede k izomerizaci L-AA (výjimka-Asp).

Racemizace všech AA v alkalickém prostředí – při inaktivaci enzymů, mikroorganismů, mikrobiálních toxinů, extrakci nukleových kyselin, odstraňování zbytků masa z kostí, při výrobě proteinových izolátů, při loupání ovoce a zelenin. (Volné AA 10x stabilnější nežli AA v proteinech).
Vznik D-AA snižuje nutriční hodnotu – snížená travitelnost a využitelnost (vstřebávání L-AA v trávicím systému účinným transportem, D-AA pouze difúzí

Transaminace – z α-AA vznikají α-oxokyseliny (prekurzory) hydroxykyseliny, methylketony. Působením dekarboxylát aldehydy a ketony (významné vonné látky – při alkoholovém kvašení – *přiboudliny*).

Další reakce – vedou vesměs k méně využitelným nebo nevyužitelným sloučeninám, i toxickým sloučeninám = snížení výživové hodnoty, zhoršení hygienicko-toxikologické jakosti potravin.

Tuky a jiné lipidy

Jedna z hlavních živin.

Klasifikace:
(dle chemického složení)

- **homolipidy –** estery mastných kyselin s alkoholy (dále dělení dle struktury alkoholu)
- **heterolipidy –** kromě esterů mastných kyselin s alkoholy další kovalentně vázané sloučeniny (kys. fosforečná – fosfolipidy, D-galaktosa – glykolipidy aj.)
- **komplexní lipidy –** homo- nebo hetero- lipidy a další složky vázané fyzikálními vazbami (H-můstky, hydrofóbní interakce a.)
- volné mastné kyseliny
- mýdla (Na-, K-, Ca- soli mastných kyselin)
- doprovodné látky lipidů (terpenoidy – steroly, karotenoidy, jiné liposolubilní sloučeniny - lipofilní vitaminy, barviva, přírodní antioxidanty aj.)

(dle chování v chromatografickém dělení)

- neutrální lipidy – estery mastných kyselin a glycerolu, steroly a jejich estery, volné mastné kys.
- polární lipidy – fosfolipidy, další hereolipidy

(v technologické a potravinářské praxi)

- tuky
- oleje
- mastné kyseliny
- vosky
- lecithin

Mastné kyseliny

Nejvýznamnější nutriční složka lipidů

Chemická struktura, názvosloví

- **nasycené** mastné kyseliny
- **nenasycené** mastné kyseliny s jednou dvojnou vazbou (**monoenové**)
- **nenasycené** mastné kyseliny s více dvojnými vazbami (**polyenové**)
- mastné kyseliny s trojnými vazbami a s různými substituenty (rozvětvené, cyklické, s O-, S-, N- funkčními skupinami)

Schematické zkratky mastných kyselin: **C N:M**
N počet atomů uhlíkuv molekule
M počet dvojných vazeb

Př.: C 18:2

Poloha dvojných vazeb: $\Delta^{x,y,z}$ Př.: $\Delta^{9,12}$ dvojné vazby na 9 a 12 uhlíku od karboxylu.

Nasycené mastné kyseliny (saturované)
4 – 60 atomů C, přímý nerozvětvený řetězec o sudém počtu C. Názvy dle chem. Názvosloví, v praxi převládají názvy triviální.

CH_3-$(CH_2)_n$-COOH (n sudé)
Nejčastější v tucích kys. palmitová (n=14), kys. stearová (n=16)

Monoenové mastné kyseliny

Nenasycené mastné kys. s jednou dvojnou vazbou, liší se počtem uhlíku, polohou –C=C- prostorovou konfigurací (*cis- Z, , trans- E*).

Polyenové mastné kyseliny

Dienové mastné kyseliny (dvě dvojné vazby, polohové i prostorové izomery).
Nejvýznamnější ve výživě kys. linolová
CH_3 -$(CH_2)_4$ –CH=CH-CH_2 –CH=CH-$(CH_2)_7$ –COOH
Poloha prvé –C=C- od koncové H_3C- skup. (n=6, ω=6)
Dienové mastné kys. s konjugovanými dvoj. vazbami – odlišná fyziol. účinnost oproti MK s izol. dvoj. vazbami.

Trienové mastné kyseliny
Nejvýznamnější ve výživě kys. linolenové (α–linolenová kys. – řada n=3 na rozdíl od γ-linolenové kys. – řada n=6 s odlišnou fyziologickou účinností).

Tetra-, penta-, hexaenové MK – vzácněji. Významná kys. arachidonová (n=6, tetra-).

Alkinové mastné kys. (trojné vazby, dvojné i trojné vazby) – ve výživě méně významné.

Mastné kys. s rozvětveným řetězcem
H_3C- na předposledním uhlíku (methylderiváty, isokyseliny), na třetím uhlíku (anteisokys.), vzácně methylová skup. uprostřed řetězce.

Cyklické mastné kys.
Většinou alicyklické sloučeniny.

Mastné kys. s –O- funkční skupinou
Hydroxykyseliny – ve velkém počtu, nutričně méně významné
Polyhydroxykyseliny

Mastné kys. obsahující S v uhlík. řetězci nebo N v kyanové skup. – toxické látky.

Fyziologie a výživa

Ve stravě málo volných MK. Většinou vázány v lipidech – méně v žaludku, převážně v tenkém střevě se enzymově štěpí na MK a tyto jsou vstřebávány střevní stěnou.

Organismus člověka je schopen některé nas. i nenas. MK syntetizovat – kromě polyenových MK řady n=3 a n=6 – **esenciální mastné kyseliny** (nezbytné k životu). Tyto event. jejich prekurzory nutné konsumovat ve stravě.

Syntéza MK v lidském organismu

Nasycené MK se syntetizují z acetyl-CoA. Při každém cyklu se prodlouží řetězec o 2 uhlíky (proto častější výskyt MK se sudým počtem C) až po C 16-18 (organismy produkující vosky – syntéza pokračuje dále).

Syntéza vyšších esenciálních MK – prekurzory (kys. linolová a α-linolenová) z potravy, v organismu elongace (prodloužení o 2-4 atomy C) a desaturace (tvorba dalších dvoj. vazeb) – vznikají MK o 20-22 atomů C a 4-6 –C=C-. Pro člověka nejdůležitější kys. arachidonová (v biologických membránách jako C-2 ester fosfatidylinositolu aj. fosfolipidů*) viz* fosfolipidy.
Esenciální MK v organismu nezastupitelnou roli jako prekurzory **eikosanoidů** (řada biologicky aktivních látek – *prostaglandiny, leukotrieny, prostacykliny, tromboxany, lipoxiny* – vasokonstriktory a vasodilatační látky při regulaci TK, regulátory krevní srážlivosti, , regulátory tvorby leukocytů, regulátory cyklů spánku a bdění aj.) a modulační složky biologických membrán (zajišťují fluiditu a flexibilitu).
Stejné enzymy (desaturázy) pro desaturaci a elongaci n-6 a n-3 MK, snadněji probíhá desaturace a elongace u MK n-3.
Někteří jedinci - málo aktivní Δ^6 desaturáza (ovlivňuje věk, výživa, inhibuje příjem alkoholu, deficience vit B_6 , biotinu, Zn, Mg, Ca, vyšší příjem *trans*-nenasycených MK, stres a virové infekce).

Odbourávání MK v lidském organismu

Mechanismus - **β–oxidace** (z nas. MK se odštěpuje vázaný acetyl-CoA a řetězec se zkracuje o 2 atomy C). Nenas, MK – obdobný mechanismus.
α-oxidace – (v menší míře) – odštěpuje se karboxyl, vznikají MK o lichém počtu C.
ω-oxidace – oxiduje se H_3C- skupina na konci řetězce a vznikají dikarboxylové kys.

Výskyt mastných kyselin

Volné MK - vznikají hydrolýzou lipidů (katalyzují hydrolázy), minoritní výskyt v organismech rostlin a živočichů. Většinou vázány jako estery a amidy v homo- a heterolipidech.
(Př.: kys. palmitová a olejová ve všech přírodních lipidech, naopak některé specifické pro určité mikroorganismy nebo pro určité rody, čeledi nebo řády živočichů a rostlin).

Nasycené mastné kyseliny
Nejběžnější kys. palmitová ((ve všech rostlinných a živočišných lipidech – v triacylglycerolech i fosfolipidech).
Vysoký obsah kys. palmitové a stearové v tuku užitkových zvířat (vepřů a přežvýkavců).
Mléčný tuk – MK s kratším řetězcem.
Nas. MK s lichým počtem C – vzácné.

Nenasycené mastné kyseliny

Živočišné tuky: 50 – 70 % (více v rybích olejích)
Tuk sladkovodních ryb – méně esenciálních MK
Tuk mořských ryb (MK s 20-22 uhlíky, 4-6 dvoj.vazeb – tyto MK nejsou syntetizovány v organismu, jsou přijímány s potravou – plankton, korýši, řasy, tuk mořských savců je podobný obsahem MK).

Rostlinné oleje: 10 – 90 % , rozmanitější složení nenas. MK:

- Tuky ze semen palem (malé množství kys. olejové, stopy kys. s vyšším počtem dvoj.vazeb) Př.: kokosový tuk.
- Rostlinná másla (obsah nenas. MK jako v živ.tucích – majoritní kys. olejová) Př.: kakaové máslo.
- Oleje s převažující kys. olejovou, minoritní vícenenas. MK. Př.: olivový olej.
- Oleje se středním obsahem kys. linolové, neobsahují kys. linolenovou. Př.: podzemnicový olej.
- Oleje s vysokým obsahem linolové kys., neobsahují kys. linolenovou. Př.: slunečnicový a sezamový olej.
- Oleje obsahující linolenovou kys. Př.: olej sojový, bezerukový, řepkový, lněný.
- Oleje obsahující erukovou kyselinu. Př.: oleje brukvovitých rostlin (řepka).
- Oleje obsahující některé specifické MK (γ-linolenovou kys. – semena pupalky, brutnák lékařský, semena rybízu a angreštu, petroselovou kys. – semena mrkve, petržele, celeru, semena rostlin čeledi aralkovitých).

Kys. olejová (monoenová), kys. linolová (polyenová) - nejběžnější, ve všech živočišných i rostlinných lipidech.

Přírodní nenas. MK – většinou konfiguraci *cis* (Z).
Konfiguraci *trans* (E) – nenas. MK v depotním tuku přežvýkavců (potrava v bachoru přeměněná mikroorganismy – hydrogenace kys. linolenové),
Průmyslová katalytická hydrogenace nenas. MK při ztužování tuků.

Alkinové mastné kyseliny – v rostlinách čeledi sinarubovitých (tarirová kys.) a olivovitých (isanová kys.) – pro technické účely.
Rozvětvené mastné kyseliny – kořen kozlíku lékařského a v tuku delfína (kys. isovalerová *3-methylbutanová*). Vyšší rozvětvené MK – minoritní složka kožních a mikrobiálních lipidů.

Alicyklické mastné kyseliny – minoritní složka v lipidech mikroorganismů, do 1% v bavlníkovém oleji (kys. sterkulová, malvalová, dihydrosterkulová), ve větším množství v semenech stromů rodu *Sterculia* (Jižní Amerika, připomínají pistácie.
Vznikají při záhřevu olejů *viz* Reakce lipidů.

Hydroxykyseliny – ricinoolejová kys. (ricinový olej ze semen keře Skočce obecného *Riccinus* communis).
2-hydroxymastné kyseliny (16-25 atomů C) ve voscích na povrchu listů zeleniny.
Hydroxymastné kys. (8-16 atomů C) v mléčném tuku a v ovoci (meruňky, broskve), po záhřevu γ– a δ–laktony (vonné látky).

Ketokyseliny – likanová kys. (oiticikový olej ze semen subtrop. a trop. keřů rodu *Licania*, parinarová kys. (v olejích čeledi *Rosacae* a *Balsaminacae*).
Některé ketokys. – minoritní složka mléčného tuku.

Epoxykyseliny – vernolová kys. (v čeledi *Astracae*), koronarová kys. (*Chrysantemum coronarium* – listy jako salát).
Furanové kys. v tuku rybích jater 1-6%.

Další mastné kys. – obsahující N, S – minoritní složky olejů tropických rostlin (MK obsahující S – minoritní v řepkovém oleji).

Homolipidy

Sestávají výhradně s mastných kyselin vázaných na alkoholy. Dělení dle struktury vázaného alkoholu

- **glycerol**
- ethery glycerolu, hemiacetaly vyšších alifatických aldehydů
- glykoly
- vyšší jednosytné alifatické alkoholy
- alifatické a alicyklické terpenoidní sloučeniny (xanthofyly, steroidní slouč. aj.)

Vosky

Estery mastných kyselin s jednosytnými alkoholy

- alifatickými (**ceridy**)
- alicyklickými (**steridy**)

Termín *vosky* – i přírodní rostlinné a živočišné produkty (směsi) obsahující další lipofilní sloučeniny (vyšší uhlovodíky, volné alkoholy, ketony, mastné kyseliny).

Struktura – nasycené alifatické primární alkoholy s počtem C 12-26 (cetylalkohol, cerylalkohol, myricylalkohol aj.) s nasycenými MK a hydroxykyselinami, počet C 24-32.

Výskyt – hydrofóbní vrstva na povrchu organismů (*živočichové* – na pokožce, vlasech, srsti, peří, *rostliny* – povrchová vrstva listů, plodů).

Funkce – ochranná hydrofóbní vrstva proti vlivům prostředí, hmyzu apod., ochrana před ztrátou vody odpařováním.

Využití - ve výživě bezvýznamné, pro hydrofobizaci povrchu ovoce
Průlmyslové využití (kosmerický a farmaceutický průmysl, leštící hmoty apod.).

Živočišné vosky

- vosk v lebeční dutině vorvaně (cetylpalmitát)
- včelí vosk (cerylcelotát)
- vosk ovčí vlny - lanolín (alicykl.alkoholy – lanosterol, cholesterol aj.).

Rostlinné vosky (součást kutikulární vrstvy)

- vosk čínský (jasan čínský *Fraxinus chinensis*)
- japonský vosk (škumpa vosková *Rhus succedanea*)

- olej jojoba (ze semen keře *Simmondsia californica*)
- vosk kandelia (na listech a výhoncích pryšce čeledi *Euphorbicae* - Mexiko)
- vosk karnaubský (na listech palmy kopernicie voskonosné *Copernicia cerifera* – tropy Jižní Ameriky)
- vosk palmový (palma voskoveň andská *Ceroxylon andicola*)
- vosk myrikový (severoamerický keř voskovník pravý *Myrica cerifera*)
- vosk šelakový (produkt po odstranění barviva z pryskyřice z různých fíkovníků).

Estery glykolů výskyt v živočišných a rostlinných lipidech do 1%.

Estery glycerolu potravinářsky nejvýznamnější lipidy. Dle skupenství (historicky)
- tuky – za norm. teploty tuhé
- oleje – za norm. teploty kapalné

Dříve dělení olejů dle chování na vzduchu po rozetření v tenkém filmu:
- nevysychavé (olivový, arašidový, kokosový, palmový, palmojádrový, ricinový aj.)
- polovysychavé (sójový, slunečnicový, makový, sezamový, bavlníkový)
- vysychavé (lněný, světlicový).

Souč. terminologie – **tuky** pro celou skupinu esterů glycerolu a MK.

Dle počtu vázaných MK
- monoacylglyceroly (dříve monoglyceridy) - deriváty 1-mono… (v potravinách převažují, stabilnější), 2-mono… .
- diacylglyceroly (dříve diglyceridy) – deriváty 1,2- , 1,3-
- **triacylglyceroly** (dříve triglyceridy) – nejčastější.
  Vázané MK stejné – jednoduché triacylglyceroly (Př.: 1,2,3-tripalmitoylglycerol – ***tripalmitin***)
  Vázané MK dvě nebo tři různé – smíšené troiacylglyceroly (Př.: 1-palmitoyl-2-stearoyl-3-oleoylglycerol)
  Jsou-li v poloze1- a 3- různé MK – C-2 opticky aktivní (=velká rozmanitost tuků).
  Př.: ze tří MK – 27různých smíšených triacylgylycerolů.

<u>Fyziologie a výživa</u>

Triacylglyceroly – v organismech konečné produkty, syntetizované z MK a glycerolu působením lipas (lipasy – specifické pro příslušný organismus nebo orgán – ovlivňuje složení triacylglycerolů)
V rostlinných a živočišných organismech – triacylglyceroly jako rezerva energie (vysoký energetický obsah $38 kJ.g^{-1}$).
Živočišné organismy – příjem tuků ve stravě - vstřebávání triacylgylycerolů po předchozím štěpení žaludečními lipasami (v malé míře), pankreatickou lipasou (triacylglyceroly =>
- ⇨ 2-monoacylglyceroly a MK, dále intestinální lipasou (vylučovanou stěnou dvanáctníku) na volné MK a glycerol. MK přecházejí stěnou tenkého střeva, již zde se syntetizují zpět triacylgylyceroly vázané v lipoproteinech, transportovány lymfou a krví do tkání. Ukládání v tukových tkáních i jiných orgánech jako zásoba energie (depotní tuk). Rezervy u člověka asi 10-30 kg (krytí potřeby energie na několik měsíců). Energetické požadavky organismu nekryté ze zásob sacharidů - převod lipoproteinů k příslušným buňkám – zde matabolizovány

mechanismem β-oxidace (takto nereagují MK – počet C < 10, netvoří se ve střevní stěně triacylglyceroly, odbourávání v játrech).
Část triacylgylcerolů – výstavba tkání, tvorba membrán, syntéza heterolipidů.

Strava obyvatel vyspělých zemí – triacylglyceroly dodávají 30-40% energie (zde příjem energie nadměrný – 130% dopor. množství) doporučení snížení energie dodávané triacylglyceroly po 30% energie (max. do 20%, pod 20% poruchy – nedostatečné zásobování lipofil. vit. a MK).
Strava obyvatel ČR – tuky rostl. a živoč. původu - zjevné (přidávané při přípravě pokrmů), skryté (obsažené v surovinách zejména živoč. původu). Poměr asi 1:1.

Výskyt a složení
Tuky v potravě
- triacylglyceroly (téměř 100 %)
- parciální estery glycerolu (1-10 %)
- fosfolipidy (1 %)
- doprovodné látky (1 %) (steroly, terpenoidy, lipofilní vit., uhlovodíky, fosfolipidy aj.)

Dle původu
- tuky rostlinné
- tuky živočišnmé
- tuky jiné (mikroorganismy, vyšší houby, řasy) pro lidskou výživu malý význam

Tuky rostlinné
Tuky ze semen, event. z oplodí, klíčků.
Složení tuků dáno složením MK

Tuky živočišné
Tuky suchozemských živočichů (mléčné tuky a depotní tuky)
Tuky mořských živočichů (tuky mořských savců, rybí tuky)
(Pro konsumaci – podkožní tuková tkáň, tuk ve svalovině a ve vnitřnostech.)
Obsah lipidů v některých potravinách (tradičních) viz tab.

V posledních 20 letech vyšlechtěna nová plemena, na trhu nové výrobky se sníženým obsahem tuků:
Př.: plemena vepřů – ve svalovině 2-3 % tuku
Plemena dojnic – v mléku 3,5-3,6 % tuku
Tavené sýry < 20 % tuku (chutnost – zvýšením viskozity rozp. proteinů nebo polysacharidy.
Ryby – nízký obsah tuku (treska), vysoký obsah tuku (úhoř, sleď, kapr).
Emulgované tuky – 20 – 70 % tuku
Margarin , máslové pomazánky – 30 – 40 % tuku
Majonézy se sníženým obsahem tuku.

Složení
Historicky různé teorie (směs jednoduchých triglyceridů, zastoupení S a U MK, nahodilé rozdělení MK - poloha 1, 2 v glycerolu aj.).
Souč. poznatky: nejprve tvorba specifických 2-monoacylglycerolů a následně obsazení poloh 1- a 3- nahodile zbylými MK (*lipasy nejsou dostatečně specifické => odchylky*).

Rostlinné tuky – nas. MK obsazují přednostně polohu 1-, nenas. MK polohu 2-.
Složení tuků semen odlišné od tuků oplodí (olivový olej, palmový olej, palmojádrový olej).

Živočišné tuky – podobně, u vepř. sádla nas.MK častěji v poloze 2-, nenas. v poloze 1-.
Podkožní tuk savců – více nenas. MK oproti tuku mikrálnímu (okolo vnitřností),
Mléčný tuk - více MK s kratším řetězcem a méně nenas. MK oproti tuku depotnímu.

Použití tuků
Výživa a krmivo – přímo (konsumace suroviny), po izolaci ze suroviny.
Konsumace: isolovaný tuk přidán při přípravě pokrmů (smažení, pomazánky apod.) – zjevný tuk, tuk konsumovaný v původním materiálu (tuk ve svalovině, tuk v cereáliích apod.) – skrytý tuk (poměr ve výživě 1:1).
Některé přírodní tuky nevyhovují potravinářským požadavkům – použití v kosmetice, technické použití aj.

Izolace tuků z původního materiálu
Rostlinné tuky a oleje – (ze semen olejnin) – lisování (drcení, záhřev – rozložení přítomných lipoproteinů), extrakce (u materiálů s nižším obsahem tuků), kombinace obou způsobů.
Panenské oleje – pouze lisováním bez záhřevu (olej olivový).
Živočišné tuky – vyplavení horkou vodou, následně oddělení od vodné fáze,
Dříve – horkou parou, škvaření (dosud v domácnosti) – chuť po pyrol. produktech proteinů.
Mléčný tuk – odstředěním frakce bohaté na tuk (smetana), odstředěné mléko. Následně ze smetany (emulze O/V) mechanicky oddělení tuku od podmáslí (obrácení emulze – V/O) – máslo (obsahuje 80 % tuku, 20 % netuk podílů – voda a další).

Rafinace rostlinných olejů
Surové rostlinné oleje (lisování a extrakce semen) nepříjemné organoleptické vlastnosti (živočišné tuky lze užívat přímo).
Rafinace :

- odslizení (hydratace) – eliminace mechanických nečistot, částí semen, buněčných pletiv (filtrace, odstředění), bílkovin, sacharidů, rostlinných slizů, produktů oxidace MK, heterolipidů (záhřev s vodou nebo zřeď.kys. a odstředění sraženiny)
- odkyselení (neutralizace) - eliminace volných MK (alkalická rafinace NaOH, Na_2CO_3)
- bělení – eliminace barviv (karotenoidy, chlorofyly, gossypol, zbytky mýdel po neutralizaci – adsorpce na hlince)
- deodorace – eliminace těkavých látek (destilace s vodní parou). *Z deodoračního kondensátu získávány tokoferoly a steroly*.

Emulzifikace tuků
Rostlinné tuky – konsumace přímo (100 % pokrmové tuky a oleje),
emulgované tuky (složením odpovídají máslu) – 80 % tuk, 20 % vodná fáze (*Margarín*).
Emulgátor – parciální estery glycerolu – emulze V/O.
Moderní komodity – obsah tuku 75, 60, 40 % - tukové pomazánky.
Majonézy – ochucené emulze O/V, emulgátor vaječný žloutek (fosfolipidy), podobně tatarské omáčky, dresingy (obsah tuku nižší).
Obdobné emulze v kosmetice.

Vlastnosti tuků dané složením MK
Tuky – tuhé látky – loje
- mazlavé – sádlo
- viskozní kapaliny - oleje

Charakteristiky: b.tání, b.tuhnutí (viz tab.). Při tuhnutí (krystalizaci) tuků vznikají postupně více stabilní modifikace (prostorové konfigurace krystalů) – odpovídající organoleptické vlastnosti.
Př.: přírodní kakaové máslo – 6 polymorfních forem, b.tání od 17,3 do 36,4 ^{o}C. Pátá forma (označovaná β-3 V, b.tání 33,8 ^{o}C) má žádoucí organoleptické vlastnosti. Při výrobě čokolády se zajišťuje její vznik systém temperování a míchání čokoládové hmoty. Při nevhodném technologickém postupu nebo kolísání teplot vzniká na povrchu šedý film tuku (tzv. květ) jako důsledek transformace určitého podílu tuku na stabilnější polymorfní formy, které na povrchu krystalují.

Estery vícesytných alkoholů
Estery jedné nebo dvou molekul MK se sorbitolem nebo sacharosou – zdravotně neškodné potravin. emulgátory.
Estery sacharosy s 5-8 molekulami MK – tukové náhrady (OLESTRA) – fyzik. Vlastnosti tuků, podobný senzorický dojem při konzumaci, pro lidský organismus nevyužitelné, nedodávají tělu energii.

Heterolipidy

Složení – mastné kyseliny, alkoholy, další složky:
- fosfolipidy (esterově vázaná kys. fosforečná) – dělení dle struktury alkoholové složky
- glykolipidy (vázané sacharidy)
- sulfolipidy (vázaná kyselina sírová
- sialolipidy (vázaná kys. sialová) *gangliosidy*
- jiné heterolipidy (vázané fenol. sloučeniny – *kys. kávová, kys. ferulová* aj. na glycerolový zbytek)

Komplexní lipidy

Složení – lipidová složka je na nelipidový podíl vázána vodík. můstky, hydrofóbními interakcemi aj. fyzikálními, event. částečně kovalentními vazbami.
Nelipidový podíl – protein, polysacharid, lignin apod. (makromolekulární sloučeniny).

Lipoproteiny
Lipidy tvoří jádro makromolekuly, hydratované proteiny obal (značně hydrofilní, částečně rozpustné nebo dispergované ve vodě), slouží k transportu lipidů.
Složení – nepolární lipidy (triacylglyceroly, cholesterol, estery chlesterolu) a polární lipidy (fosfolipidy – umožňují vazbu mezi lipidy a proteiny).
Lipoproteiny krevního séra (VLDL, LDL, MDL, HDL, VHDL). Čím více nepolárních lipidů, tím nižší specifická hmotnost (hustota, *density*). VLDL a LDL přenášejí lipidy od stěny střevní do tkání, kde se ukládají, HDL a VHDL z tkání do krevního řečiště. Současně se přenáší cholesterol včetně v těle syntetizovaného.

Čím nižší specifická hmotnost, tím slabší nebo méně kompletní proteinový obal, který zajišťuje stabilitu ve vodném prostředí, VLDL a LDL jsou méně stabilní a lipidy se vylučují a usazují na cévních stěnách apod.

Součást membrán – tvoří strukturu s dvojvrstvou orientovaných molekul polárních lipidů (vhodná bariéra pro intracelulární přenos a přenos intercelulární mezi buněčnými elementy. Ve ramacii – tuky emulgované proteiny za vzniku *liposomů* – usnadňují vstřebávání některých léků.

Mukolipidy
Gangliosidy – součást nervových membrán (vázána kys, sialová).

Lipidové klathráty
Sloučeniny vícesložkové – jedna složka tvoří pouzdro (Př.: makromolekuly škrobu, makromolekuly proteinu), ostatní složky uvnitř pouzdra (Př.:mastné kyseliny, β-karoten).

Fosfolipidy – nejvýznamnější (esterově vázaná kys. fosforečná).
Rozdělení – dle struktury alkoholové složky (event. dalších složek – N-derivátů).

Struktura
Převážně deriváty *fosfatidylu* (zákl. 1,2-diacylglycerol, na 3 C kys. fosforečná).
Lysofosfatidyl – poloha 2 nebo 1 není osazena acylem.
Fosfatidylcholin (dříve *lecihtin*) – na kys. fosforečné diacylglycerol a cholin (aminoalkohol).
Fosfatidylethanolamin (s dalšími fosfolipidy a podobné kyselosti – *kefalín* – starší nesprávné označeční).
Fosfatidylserin – vázaný L-serin.
Fosfatidylinositol – vázaný *myo*-inositol (event. vázaná další kys. fosforečná na inositol).
Bisfosfatidová kyselina, **kardiolipin.**
(Všechny uvedené fosfolipidy též jako *lyso*deriváty).

Plasmalogeny – jeden acyl nahrazen hemiacetalově vázaným vyšším alifatickýcm aldehydem (v dehydratované formě).

Sfingolipidy – obsahují N-analog glycerolu (*sfingosin, fytosfingosin, serinol*).
Ceramidfosfát – na prim –OH sfingosinu vázaná kys. fosforečná a na $–NH_2$ vázaná mastná kys. jako amid (**ceramid** – bez vázané kys. fosforečné – nepatří mezi fosfolipidy).
Sfingomyelin – na ceramidfosfát vázaný cholin
Gylkosfingolipidy – na sfingomyelin navázaný sacharid (D-galaktosa).

Mastné kys.fosfolipidů odlišné od mastných kys. zásobních lipidů téhož organismu: v poloze 1 palmitová kys., v poloze 2 linolová kys. event. vyšší alifatické hydroxykyseliny.

Biochemie, fyziologie a výživa
Nezbytná součást organismů – součást buněčných a vnitrobuněčných membrán, součást lipoproteinů, význam v nervových tkáních a v mozku.
Vznik – z prekurzorů působením *fosfolipas* (katalyzují připojení jednotlivých složek na glycerolový základ, katalyzují též štěpení fosfolipidů).
Fosfolipidy nejsou esenciální složkou potravy – organismus je syntetizuje ze zákl. složek (esnciální jsou cholin a *myo*-inositol).
Vhodná je strava s dostatečným množstvím fosfolipidů. Jsou doporučovány dietetické fosfolipidové preparáty.

Výskyt – součást membrán rostlinných a živočišných organismů (asi 1% sušiny i v netučných potravinách).
Při získávání oleje ze semen – fosfolipidy jsou extrahovány do tukové fáze, lze je izolovat přídavkem vody nebo roztoků kyselin (fosforečné, citronové) – takto získán *lecithin*.
Na fosfolipidy bohaté živočišné tkáně (mozek, vaječný žloutek).
Rostlinné tkáně – bohatý zdroj fosfolipidů - sojové boby (složení odlišné od živočišných fosfolipidů).

Použití – lecitin je součástí krmiv, v potravinářském průmyslu jako emulgátory (př.: snížení viskosity čokoládových polev, instantizace práškových výrobků).

Glykolipidy – deriváty mastných kyselin, obsahují vázané sacharidy, obsahují-li vázaný glycerol – **glykoglycerolipidy**, obsahují-li vázaný sfingosin **– gylykosfingolipidy**.
Nejčastěji D-galaktosa, (i více galaktosových jednotek v 1 molekule), méně D-glukosa, D-fruktosa aj. sacharidy.
Vázané fenolové kyseliny – působí jako **antioxidanty**.

Sulfolipidy, **sírany** – obsahují vázanou kys. sírovou (př.: *sulfoglykosylsfingolipidy*).
Též vázána kys. sulfonová (součástí komplexnícxh lipidů).

Sialolipidy – fyziologicky významná skupina lipidů (*sialoglykosfingolipidy* – ***gangliosidy***) – vázaná kys. sialová.

Jiné heterolipidy – přirozené antioxidanty obsažené v rostlinných olejích (fenolové kyseliny – kávová, ferulová aj. – vzácně vázané přímo na gylcerolový zbytek v lipidech).

Doprovodné látky lipidů (lipoidy)

Při izolaci lipidů z materiálu přecházejí do lipidové frakce vzhledem k nízké polaritě.
(V původním materiálu nemusejí být funkčně spjaty s lipidy.)

Vyšší uhlovodíky, vyšší prim. a sek. alkoholy, mono- a diketony, různé steroidy, liposolubilní vitaminy, liposolubilní barviva, spec. Látky – málo polární antioxidanty aj.

Pozn.: PAH a kondens. aromatické heterocykly – vznikají v potravinách po záhřevu – kontaminanty (nikoli doprovodné látky).

Uhlovodíky hlavně ve voscích (několik %), minoritní i v jiných tucích (z kutikulárních vrstev semen) 10 – 200 $mg.kg^{-1}$, řetězce 15-35 C, nejčestěji n-alkany s lichým počtem C, méně (s lichým počtem C a anteisoalkany (se sudým počtem C), vyšší alkeny. Zastoupení jednotlivých uhlovodíků charakteristické, lze užít pro identifikaci.
Rybí tuky – 10-30 $mg.kg^{-1}$.
Jaterní žraločí tuk – 30% skvalenu (terpenový uhlovodík).

Alifatické alkoholy doprovázejí vosky, v minor. množství (stopová) i v jedlých tucích.

Alifatické ketony (C 24- C 33) vznikají jako produkty oxidace alkanů

Steroidy součástí terpenoidů (isoprenoidů) – odvozeny od 6 isoprenových jednotek (= triterpeny, triterpenoidy).

Struktura téměř všechny steroidy – sekundární alkoholy s perhydro-1,2-cyklopentanofenanthrenovým skeletem (3 šestičlenné kruhy A,B,C v nelineárním uspořádání, kruh D. V poloze C-3 kruhu A sekund. –OH (tedy alicyklický alkohol),v polohách C-10 a C-13 vždy $–CH_3$, v poloze C-17 postranní řetězec (8-10 atomů C), všechny substituenty v poloze β.
Jednotlivé steroly se liší počtem C, počtem a polohou –C=C- v postr. řetězci, substituenty v polze C-4 (-H nebo $–CH_3$), počtem a polohou –C=C- v kruhu B, stereochemií asymetrických center. Některé – pátý kruh E (cyklizace postr. řetězce – př. aglykony saponinů).

Klasifikace (většinou triviální názvy)
reflektuje biochemický původ, , 3 skupiny dle počtu $–CH_3$ na C-4:

- 4,4 dimethylsteroly
- 4-methylsteroly
- 4-demethylsteroly (steroly)

4,4-dimethylsteroly
C_{30} steroidy lanosterol, cykloartenol (odv. od lanostanu), butyrospermol (odv. od eufanu).
Steroly s 5 cykly: α-amyrin (odv. od ursanu), β-amyrin (odv. od oleanu).
Alicyklické steroidní kyseliny: kys. ursolová (kutikulární vrstva vosku jablek, hrušek, grapefruitů), oleanová kys. (citrusy), betulinová kys.
C_{31} – cyklosadol, cyklobranol, cyklolaudenol (odv. od lanostanu)

4-methylsteroly
sloučeniny C_{30} - obtusifoliol, cykloeukalenol, citrastadienol
sloučeniny C_{29} - gramisterol
sloučeniny C_{28} - lofenol

Steroly
Nejčastější steroly s –C=C- v poloze 5 kruhu B
Základním C_{27} sterolem - **cholesterol**, cholest-5-en-3β-ol, (3β)-cholest-5-en-3-ol s nas. postr. řetězcem.
Nenas. C_8 postr. řetězec – desmosterol,
C_{28} – kampesterol, brassikasterol, lichesterol,
C_{29} – sitosterol
Minoritní výskyt – stigmasterol, avenasterol, aj.

Fyziologie a výživa
Steroly se v org. syntetizují s acetyl-CoA mnohastupňovými mechanismy. Jsou nezbytnou složkou lipoproteinů a tukových membrán, u živočichů součástí nervových tkání, při transportu lipidů (vázány v lipoproteinech).
U člověka denní příjem s potravou menší, nežli denní potřeba – vlastní syntéza.
Při vyšším příjmu cholesterolu stravou klesá množství syntetizovaného v těle.

Fytosteroly – určitý vliv na syntézu cholesterolu, nejsou využívány pro tvorbu membrán a odbourávají se.
Cholesterol příjmaný ve stravě je snadno vstřebáván, při nadměrném transportu cholesterolu vázaného v lipoproteinech s nízkou hustotou (LDL) od stěny střevní stěny lymfatickým a krevním oběhem je nebezpečí vylučování lipidů (= známé zdravotní komplikace).
Doporučený denní příjem cholesterolu max. 300 mg (u nás více než dvojnásobný).
V těle – z cholesterolu se syntetizují pohlavní hormony a žlučové kyseliny (kys. cholová, chenodeoxycholová) – z jater se vylučují jako soli konjugátů glycinu nebo taurinu do žlučníku a dále do tenkého střeva. Ve dvanáctníku působí jako emulgátory při absorpci a trávení tuků a liposolubilních vitaminů.

Výskyt – steroidy v potravinách rostlinného a živočišného původu – jako
- volné látky
- estery s vyššími mastnými kys. (palmitovou, olejovou, stearovou, linolovou, linolenovou)
- glykosidy (D-glukosa, D-mannosa)
- estery glykosidů s vyššími MK (acylsterylglykosidy)

Živočišné tuky – vyskytuje se prakticky pouze choelesterol (u nižších živočichů – zoosteroly). (Viz tab.) Cholesterol a estery – ve všech membránách, v krevních lipidech, v nervových tkáních – mozek.
Potraviny – nejbohatším zdrojem – mozeček, vaječný žloutek, máslo… .

Rostlinné oleje
Několik steroidních látek – *fytosteroly* (viz tab.).

Další materiály
Kvasinky, plísně, vyšší houby – ergosterol (mykosteroly)

Použití
V kosmetickém a farmaceutickém průmyslu – emulgátory, výchozí látky pro syntézu biologicky účinných derivátů (vit. D_3, steroidní hormony).
Fytosteroly – získávány při deodoraci olejů – přísada do dietních přípravků.

Liposolubilní vitaminy
Jedlé oleje – tokoferoly (vit E),
V tukových výrobcích vit. A ve formě acetátu, v emulgovaných tucích vit D.

Liposolubilní barviva
Karotenoidy, chlorofylová barviva.
V živoč. tucích – karotenoidní barviva v másle, v margarínech jako aditiva.

Přírodní antioxidanty
Tokoferoly a další – viz tab.

Sacharidy

- polyhydroxyaldehydy, polyhydroxyketony, minim. 3 alifaticky váz. C,
- sloučeniny tvořené jejich vzájemnou kondensací za vzniku acetalových vazeb (tj. látky, ze kterých vznikají sacahridy hydrolýzou,
- produkty oxidace, redukce substituce aj. reakcí sacharidů.

Rozdělení:
dle počtu atomů C v molekule:
- **triosy, tetrosy, pentosy, hexosy……**

dle funkční skupiny:
- **aldosy** (př.: aldopentosa)
- **ketosy** (př. ketohexosa)

podle počtu cukerných jednotek vázaných v molekule
- **monosacharidy**
- **oligosacharidy** (2-10 jednotek stejných či různých monosacharidů, glykosidové – poloacetalové vazby)
- **polysacharidy -** glykany (> 10 jednotek)
- **složené** (konjugované, komplexní) **sacharidy** (+ peptidy, proteiny, lipidy…)

(Pozn.: Mono- a oligosacharidy – **cukry** – společné vlastnosti, sladkou chuť, dříve též **glycidy**)

Vznik v přírodě – v buňkách fotoautotrofních organismů (fotosynthesa)
Heterotrofní organismy – získávají potřebné sacharidy z organismů autotrofních nebo z nesacharidových substrátů (AA, hydroxykyseliny, glycerol aj. (glukoneogenese).
V živočišných buňkách – několik % sacharidů, v rostlinných pletivech 85-90% sacharidů.
Funkce v buňkách:
- zdroj energie (1g sacharidu – 17 kJ)
- zákl. stavební jednotky mnoha buněk
- ochrana buňky proti externím vlivům (některé poly- a složené sacharidy)
- biologicky aktivní látky (př.: oliosacharidy mléka)
- složky biol. aktivních látek (glykoproteiny, koenzymy, hormony, vitaminy…).

Chem. reaktivita (obecně) – značně reaktivní, nejvýznamnější reakce s aminosloučeninami (při skladování a zpracování potravin) = tzv. reakce nenzymového hnědnutí (Maillardova reakce – produkty žluté, hnědé až černé pigmenty, aromatické látky, antinutriční i toxické látky).

Monosacharidy

Struktura - aldosy, ketosy, dle počtu C triosy, tetrosy, pentosy….
V potravinách obvykle lineární řetězce, též možné i rozvětvené řetězce.
Volná karbonylová skupina (acyklické látky – triosy výhradně, vyšší zřídka)
Vyšší monosacharidy v pěti-, šesti- , vyjímečně v sedmi- členných strukturách (látky cyklické – poloacetaly, laktoly), formálně odvozené od tetrahydrofuranu, tetrahydropyranu = heterocykly.

Aldosy
Aldotriosa – glyceraldehyd (aldehydová skupina v C-1, C-2 chirální => dva konfigurační isomery D-(+)- a L-(-)- glyceraldehyd – **optické isomery, antipody, enantiomery,** ekvimolární směs – **racemát**.
Aldosy – názvy triviální (běžně užívané v praxi), názvy systematické.
Rozvětvený řetězec – jako složky pektinů (př.: D-apiosa).
Od glyceraldehydu lze odvodit další aldosy.

Ketosy
Ketotriosa – dihydroxyaceton (1,3-dihydroxy-2-propanon) opticky neaktivní, lze odvodit další ketosy (viz …).

Cyklické struktury
Spontánní intramolekulární adice prim. nebo sek. –OH na –C=O nebo –CH=O - cyklické poloacetaly (**laktoly -** energeticky výhodná konfigurace). Přednostně 6-ti členné cykly (**pyranosy**), 5-ti členné cykly (**furanosy**), vyjímečně 7-mi členné cykly (**septanosy**).
Na C-1 (aldosy) resp.C-2 (ketosy) – nové chirální centrum. Uhlík karbonylové skupiny – **anomerní** uhlík, nově vytvořená –OH – **anomerní hydroxylová skupina**, odpovídající dvojice izomerů – **anomery** (označení konfigurace substituentů na anomerním C - α–, β– relativní konfigurace vůči atomu C, který určuje příslušnost k řadě D- či L-.

V krystalickém stavu – výhradně cyklické struktury. Po rozpuštění po určité době rovnováha mezi α– a β–anomerem - **mutarotace**. Složení rovnovážné směsi závisí na druhu rozpouštědla, pH (acidobasická katalýza) a teplotě.
V enzymově aktivních rostlinných i živočišných materiálech – mutarotace sacharidů obsahujících vázanou glukosu a galaktosu katalyzována mutarotasou (aldosa 1-epimerasa). (Viz tab.)

<u>Konformace</u> (prostorová orientace molekuly)
Pyranosy
Energeticky nejvýhodnější forma židličková (C – *Chair*), formy vaničková (B – *Boat*), zkřížená konformace (S – *Skew*), položidličková (H – *Half-chair*) jen zřídka.
Furanosy
Nejčastější konformace obálkové (E – *Envelope*), zkřížené (T – *Tvist*) – energeticky rovnocenné. Reálně existuje 10 E-konformací a 10 T-konformací – vzájemně se transformující – **pseudorotace**.
Konformace a množství jednotlivých anomerů sacharidů v roztocích a též v potravinách závisí na intramolekulárních nevazebných interakcích.

<u>Výskyt</u>
Mono- a oligosacharidy – běžná složka všech potravin, obsah a zastoupení jednotlivých cukrů značně proměnlivý (obecně převládají oligosacharidy).
Relat. velké množství v ovoci – obsah se zvyšuje během zrání, kolísá v závislosti na druhu, stupni zralosti, podmínkách posklizňového uskladnění, zpracování atd.
Př.: jablka – v době sklizně přítomny stopy škrobu, během posklizňového dozrávání škrob zcela degradován, částečný rozklad hemicelulos a pektinu, roste obsah monosacharidů.

Volná D-glukosa (hroznový cukr, škrobový cukr, dextrosa) a D-fruktosa (ovocný cukr, levulosa) – hlavní monosacharidy většiny potravin, Minoritní – volná D-manosa, D-galaktosa, další hexosy a jejich deriváty.

Pentosy v potravinách v menším množství. Hlavní D-ribosa, L-arabinosa, D-xylosa (dřevní cukr).
Do mnoha potravin přidávány sacharidy pro zlepšení organoleptických vlastností (chuť, textura) – nejčastěji monosacharidy jako invertní cukr a glukosové nebo fruktosové sirupy.

Maso, masné výrobyky:
Glykogen (živočišný škrob) – ve svalech teplokrevných živočichů asi 0,02 – 1% (v závislosti na věku aj.), u ryb do 0,3 %, *post mortem* rychlá degradace – v mase po zrání monosacharidy resp. fosforečné estery (0,1-0,15 % - 0,1% glukosa-6-fosfát, 0,02% glukosa-1-fosfát a fruktosa-1,6-bifosfát, minoritní glukosa, fruktosa, ribosa.

Mléko, mléčné výrobky:
Majoritní laktosa (disacharid), minoritní glukosa, další oligosacharidy (viz…).

Vejce:
Obsah (v sušině) – bílek 9 $g.kg^{-1}$, žloutek 1 $g.kg^{-1}$ (v bílku asi polovina, ve žloutku pětina sacharidů vázaných v glykoproteinech – galaktosa, mannosa, glokosamin, galaktosamin, laktaminová kys., zbytek volné monosacharidy – glukosa – 98%, minoritní mannosa, galaktosa, arabinosa, xylosa, ribosa, deoxyribosa).

Med:
Glukosa, fruktosa, minoritní oligosacharidy – viz tab.

Cereálie a cereální výrobky:
Mono- a oligosacharidy vznikající degradací škrobu – minoritní (glukosa, fruktosa, maltosa, sacharosa, rafinosa aj. – obsah proměnlivý, závisí na stupni hydrolýzy škrobu).

Ovoce:
Glukosa – 0,5 - 32 %
Fruktosa – 0,4- 24 %
Polysacharidy – pektin, celulosa (vláknina)
Viz tab.
Hrozny révy vinné – zralé - glukosa a fruktosa 8 + 8 %, v přezrálých hroznech převládá fruktosa.
Ve vinném moštu obsah cukrů 120 – 250 $g.l^{-1}$
Suchá vína < 4 $g.l^{-1}$ zbytkového cukru (vyjádřeno jako glukosa) viz tab.
Některé ovoce – méně obvyklé cukry:
Př.:

- jeřabiny (D-sorbosa)
- jahody (heptulosy)
- avokádo (heptulosy, oktulosy, nonulosy)

Zelenina:
Majoritní glukosa, fruktosa, polysacharidy škrob, celulosa, hemicelulosy, pektin.
Př.: v luštěninách ve vyšším množství sacharosaa další oligosacharidy.
Miříkovité *Apiaceae* (celer, petržel) – apiosa ve formě glykosidů.
Okopaniny, kořenové zeleniny - škrob.
Lahůdkové zeleniny – (artyčok, čekanka, černý kořen) čeledi hvězdicovitých *Asteraceae* – jako rezervní polysacharid *inulin*

Fyziologie, výživa
Heterotrofní organismy – zisk energie pro endergonické reakce oxidací hl. živin, vč. sacharidů.
Asi 75 % příjmu energie zajišťované sacharidy poskytují polysacharidy, 25 % mono- a oligosacharidy.
Reakce v organismu: štěpení polysacharidů (*sacharidasy*) na oligosacharidy, hydrolýza na monosacharidy.
V tenkém střevě - aktivní resorpce (glukosa a galaktosa ve formě fosforečných esterů) nebo difusí (ostatní monosacharidy) do tělních tekutin.
Transport do jater, transformace na glukosu (klíčová sloučenina metabolismu a zdrojem energie rostlin a živočichů), oxidací vznikají jednoduché org, sloučeniny, konečný produkt CO_2 a H_2O. Přebytek glukosy deponován v játrech a ve svalech jako glykogen.
Důsledek příjmu glukosy potravou (galaktosa se rychle metabolizuje na glukosu, opačná reakce probíhá v mléčné žláze)- výrazné zvýšení hladiny glukosy v krvi – reguluje insulin (vylučovaný pankreatem). Glukosa a galaktosa **nevhodné pro diabetiky**.
Ostatní využitelné monosacharidy nemají na hladinu krevního cukru podstatný vliv (fruktosa vyvolává asi poloviční sekreci insulinu než glukosa

Použití
Rozhodující vliv na organolšeptické vlastnosti potravin (chuť, vhled, textura, rheologické vlastnosti aj.).
Sladkost – relativní:

- sacharosa 100 %
- D-glukosa 40-70 %
- D-fruktosa 90 – 180 %

Glukosa – surovina pro výrobu ethanolu kvasnou technologií aj.

Deriváty monosacharidů

Cukerné alkoholy
vznikají redukcí karbonylové skupiny aldos a ketos (polyhydroxyderiváty uhlovodíků).

Alditoly:
Redukce aldos – vzniká jediný alkoholický cukr
Redukce ketos – (vytvoří se nový asymetrický uhlík) – vznikají dva diastereoisomerní alkoholické cukry.
Př.: aldosy (erythrosa, threosa), ketosy (erythrulosa)
Konformace tzv. cik-cak (př.: planární konfomer – xylitol).
Výskyt:
Přirozené složky potravin vznikající biochemickými reakcemi.
Některé syntetické alditoly – potravin.aditiva (náhl. sladidla – sorbitol, mannitol, isomalt, maltitol, laktitol, xylitol).
Erythritol - ve vinném moštu a ve vínech
ribitol – součástí riboflavinu
D-arabinitol, xylitol – ovoce, zelenina, houby (žampiony *Agaricus bisporus* D-arabinitol – 3,5 $g.kg^{-1}$ suš., xylitol 1,3 $g.kg^{-1}$ suš.)
D-mannitol – houby (žampiony 20% suš.), celer (18% suš.)
glucitol – ovoce (viz tab.)
galaktitol – kysané mléčné výrobky.
Využití ve výživě:
Malý vliv na hladinu glukosy v krvi => využití jako náhradní sladidla.
Laxativní účinky (povinná informace u sladidel s obsahem alditolu > 10%).

Cyklitoly:
Polyhydroxyalkoholy (formálně odvozené od cyklohexanu).
V rostlinách kromě hexahydroxyderivátů (**inositoly**) též penta-, tetra- tri-hydroxycyklohexany (a jejich deriváty).
Konformace – židličková stericky stabilní.
Výskyt:
Myo-inositol (ve vázaných formách) – obiloviny, luštěniny (hexafosfát – *fytová kys*., Mg, Ca soli – *fytin*), př.: pšenice 10 $g.kg^{-1}$ fytinu, v těstě se hydrolyzuje 70-80% *fytasou* z droždí na *myo*-inositol.
Stereoisomery inositolu dále v sóji, vinném moštu a vínu.
Fosfoinositoly (*myo*-inositol ve formě fosfolipidů - potraviny živočišného původu.
Využití ve výživě (*myo*-inositol):
Klíčová látka v metabolismu mikroorganismů, rostlin i živočichů – dříve řazen mezi vitaminy.
Derivát *fytin* – antinutriční látka.

Cukerné kyseliny

- oxidací aldehydové skupiny aldos – **aldonové** kyseliny.

Volné kys. (v kys. prostředí) tvoří pětičlenné γ-laktony (stálé) nebo šestičlenné δ-laktony (méně stálé).

- oxidací primární hydroxylové skupiny monosacharidů – **uronové** kyseliny. Tvoří snadno 6,3-laktony furanosové či pyranosové formy.

Výskyt:
Jako přirozená složka potravin – v rostlinných materiálech. Glukuronové kys. – stavební jednotky některých polysacharidů.

Výživa: Glykosidy γ-laktonu D-glukuronové kys. (D-glukoronidy) se uplatňují v organismu při detoxikačních procesech.

Použití: Př.: δ-lakton D-glukonové kys. jako aditivum (0,1%) k fermentovaným salámům – po hydrolýze volná kys. potlačuje růst nežádoucí hnilobné mikroflóry. Souč. kladně+ působí kys. mléčná a octová po fermentaci D-glukonové kys. bakteriemi rodu *Lactobacillus.*

Glykosidy

Vznikají reakcí poloacetalové hydroxylové skupiny s hydroxysloučeninami (názvosloví od přísl.cukru – glukosa-glukosidy ….).
Necukerná část – *aglykon* (fenoly, alicyklické triterpenové alkoholy, další steroidy, jiné hydroxysloučeniny =>**heteroglykosidy**.
(Je-li reagující hydroxysloučeninou jiný cukr =>**homoglykosidy** = oligo-, polysacharidy).
Též S-glykosidy (thioglykosidy – př.: glukosinoláty), N-glykosidy (glykosylaminy), C-glykosidy (nehydrolyzují v kys. prostředí, př.: některá přírodní barviva).

Další deriváty cukrů:
Ethery cukrů – minoritní stavební jednotky některých polysacharidů (př.: 2-O-methyl-L-fukosa – složka pektinů).
Estery cukrů – běžná složka všech potravin, nejběžnější fosforečné estery (součást pyrimidinových a purinových nukleotidů v RNA, volné nukleotidy – ATP apod.).
Estery s kys. sírovou – součást mukoproteinů živočišných tkání jako stevbní jednotky mukopolysacharidů.
Estery s kys. octovou – př. součást některých gylkosidů (saponiny apod.).
Estery D.glukosy s fenolovými kyselinami – př. vakcinin v brusinkách *Vaccinium vitis-idaea,* (E)-1-*O*-cinnamoyl-β-D-glukopyranosa v jahodách *Fragaria vesca* aj.
Syntertické estery s mastnými kyselinami – jako emulgátory (potravin.aditiva).
Ulosy – monosacharidy obsahující v molekule souč. aldehydickou skup. i ketoskupinu (též gylykosulosy).
Anhydrocukry (glykosany) – vznikají intramolekulární kondensací poloacetalové event. dalších –OH při zahřívání cukru v kys. roztocích (karamel).
Deoxycukry – jedna nebo více –OH nahrazena –H. V potravinách deoxycukry vázané v glykosidech, glykoproteinech, bakteriálních lipidech.
Významná 2-deoxy-D-ribosa – součást DNA.
Aminoderiváty - -OH nahrazena $–NH_2$ (náhrada poloacetalové –OH – glykosylaminy, náradou jiné –OH – aminocukry).
Výskyt:
- glykosylaminy – přirozená složka všech potravin (ve formě nukleosidů a nukleotidů, cukerná složka D-ribosa nebo 2-deoxy-D- ribosa

- aminocukry – stavební jednotky řady polysacharidů (chitin), heteropolysacharidů v mukoproteinech, glykopeptidech a glykoproteinech (mléko, vejce, krevní sérum, synoviální kapaliny kloubů, hlenu dýchycího ústrojí, slin, oligosacharidů mléka apod.), v gylkolipidech buněčných membrán, v peptidoglykanech bakteriálních buněčných stěn (mureiny).

Oligosacaharidy

Oligomery monosacharidů – vázáno 2 až 10 molekul monosacharidů glykosidickou vazbou (homoglykosidy).
Názvosloví – di- tri- …….deka-sacharidy.
Monosacharidy v oligosacharidech ve formě pyranosy nebo furanosy, nejčastěji hexosy.

Disacharidy – kondensace α- nebo β-anomerní –OH monosacharidu s kteroukoli –OH jiného monosacharidu.
Vzáj. kondensací dvou poloacetal. –OH (vzniklý disacharid neobsahuje anomerní –OH) => neredukující cukr. V jiném případě => redukující cukr (jako výchozí monosacharid vykazuje v roztoku mutarotaci a vyskytuje se jako α- nebo β-anomer.
Připojením dalších monosacharidů vznikají tri- a vyšší oligosacharidy.
Př.: kondensace α-D-glukopyranosy a β-D-glukopyranosy.

Glukooligosacharidy
di-, tri- a vyšší oligosacharidy – běžné minoritní složky potravin přirozeně i jako aditiva.
Nejvýznamnější **maltosa** (sladový cukr). Konformace ve vodném roztoku a v kyrstalickém stavu – viz obr.
Výskyt:
Ve většině potravin. V chlebovém těstě – produkt hydrolýzy škrobu enzymy kvasinek *Saccharomyces cerevisiae.* V klíčících semenech (ječmen-sladový cukr), v medu – až 16% (s fruktosou – 27-44%), glukosou (22-40%), sacharosou (0,3-7,6%) aj. oligosacharidy, v obilovinách, v ovoci. (Viz tab. med)
Výživa:
Relat. sladivost 30-60% sladivosti sacharosy. Po hydrolýze maltasou na glukosu – využitelný cukr. Příjem maltosy dietou značně ovlivňuje hladinu cukru v krvi a sekreci insulinu.

Další glukooligosacharidy – viz tab.

Fruktooligosacharidy
Nejvýznamnější **sacharosa** (řepný, třtinový cukr), neredukující disacharid. Konformace ve pevném stavu i ve vodném roztoku – stabilizace dvěma H-vazbami.
Výskyt:
V rostlinách (ovoce, zelenina) – viz tab. Sacharosu neobsahují např. třešně, hrozny révy vinné (*Vitis vinifera*), fíky aj.
Průmyslový zdroj sacharosy: cukrová třtina (*Saccharum officinarum*), cukrová řepa (*Beta vulgaris* ssp. v*ulgaris* var. *altissima* (vyšlechtěné odrůdy 15-20% sacharosy).
Místní zdroje sacharosy:
Př.: Alžír, Irák – datlový cukr (datle až 81% sacharosy)
Indie, Filipíny – palmový cukr ze šťávy palem (*Phoenix silvestris, Borassus flabilliformis, Cocos nucifera, Cariora ureus*)
Kanada, U.S.A., Japonsko – javorový cukr (javor cukrodárný *Acer saccharum*),

čirokový cukr (stébla čiroku *Sorghum dosna*).

Výživa:
Po hydrolýze na fruktosu a glukosu je resorbovatelná a využitelná jako zdroj energie.
Významný vliv sacharosy na obsah glukosy v plasmě a na sekreci insulinu.

Použití:
Jako sladidlo
Jako surovina pro výrobu invertního cukru, fruktooligosacharidů, palatinosy, palatinitolu, glykosylsacharosy, laktosacharosy.
Invertní cukr - kys. nebo enzym hydrolýzou sacharosy – ekvimolární směs D-glukosy a D-fruktosy. Použití – aditivní látky, nejčastěji ve formě sirupu (rel.sladkost 95-105% slad. sacharosy).
Fruktooligosacharidy – ve vodě rozpustné, sladké (40-60% slad. sacharosy), nehydrolyzují se sacharidasami – tzv. rozpustná vláknina. (V tlustém střevě fermentovány anaerobními bakteriemi za vzniku nižších MK, L-mléčné kys., CO_2, CH_4, H_2).
Růstový faktor blahodárně působících bifidobakterií (*Bifidobacterium bifidum*) – jimi produkované kys. (mléčná, octová) resp. snížení pH a produkce látek s antibiotickými a imunomodulačními účinky (bifidin aj.) potlačují růst nežádoucí mikroflory (*E. coli, Streptococcus faecalis, S. proteus, Clostridium perfringens, též Staphylococcus aureus, Salmonella typhosa* – jim připisován vznik toxických produktů fermentace - amoniak, aminy, nitrosaminy, fenoly, indoly aj.). Bifidogenní bakterie též produkují thiamin, riboflavin, niacin, pyridoxin, folacin, vit. B_{12}.
Melasa
Obsahuje 60% sacharosy a 40% necukerných látek (K-soli, org.kys., AA, aj.).
Řepná melasa- krmivo hosp. zvířat, substrát pro výrobu droždí, ethanolu, citronové a mléčné kys., glycerolu, acetonu aj.
Melasa z cukrové třtiny – 30-40% sacharosy, 10-25% redukujících látek, 5% akonitové kys.
Použití k výrobě pravého rumu a araku.
Další fruktooligosacharidy – viz tab.
Galaktoligosacharidy – viz tab.

Polysacharidy (glykany)

>10 monosacharidových jednotek (až 10^6)

Rozdělení dle monomerních jednotek

- **homopolysacharidy** (homoglykany) výlučně identické monomerní jednotky. Př.: škrob (amylosa, amylopektin), glykogen, celulosa - monomerní jednotky pouze D-glukosa
- **heteropolysacharidy** (heteroglykany) – monomerní jednotky tvořeny dvěma či více různými monosacharidy, event. deriváty – glukuronové kys., jejich estery, deoxycukry aj. (většina polysacharidů).

Rozdělení dle uspořádání polymerního řetězce

- **lineární** (př.: amylosa, celulosa)
  - **nevětvené** (př.:amylosa, xcelulosa)
  - **větvené**
    - **jednou větvené** (př.: dextran)
    - **substituované** (př.: guarová guma)
    - **několikrát větvené** (př.: amylopektin)
- **cyklické** (vyšší cyklodextriny)

(Názvosloví homoglykanů – monosacharidový základ – náhradou -osa => **-an**.)

Stavební jednotky homoglykanů
- pentosy – **pentosany**
- hexosy – **hexosany**
- glykuronové kys. – **glykuronany** (polyuronidy)

Primární struktura polysacharidů (pořadí monosacharidů):
- pravidelná (u homoglykanů a některých heteroglykanů)
- pravidelné střídání monosacharidů (karagenany)
- po určitých úsecích v řetězci dochází k narušení pravidelné struktury (pektiny)

Sekundární struktura (konformace makromolekuly) – dána druhem monosacharidových jednotek, jejich konformací a způsobem vzájemných vazeb
- lineární makromolekuly (př. celulosa) stabiloizovány H-můstky mezi –OH skup. jedné molekuly glukosy a O pyranosového cyklu druhé molekuly
- konformace „krabice na vejce“ – H-vazby mezi –OH monomeru a ionty Ca či iontové vazyb disociovyných –COOH a iontů Ca (algináty)
- šroubovicové konformace (karagenany)

Terciální struktura (kombinace sekundárních struktur) – př. krystalické mikrofibrily celulosy, dvojité a trojité šroubovice κ-karagenanu.

Rozdělení polysacharidů dle původu (významných ve výživě člověka):
- **polysacaharidy rostlin** (nejvýznamnější ve výživě člověka)
- **polysacharidy živočichů** a **ostatní přirozené polysacharidy** (význam minoritní nebo žádný ve výživě člověka).

Rozdělení polysacharidů dle funkcí v živých organismech (tkáně živočichů, pletiva a buňky rostlin, řas, vyšších hub a mikroorganismů):
- **zásobní** (rezervní) - **u živočichů** *glykogen*
  - **u rostlin** (semena, hlízy, oddenky, cibule, kořeny)
    - **škroby** (obiloviny, luštěniny, hlízy brambor)
    - **neškrobové polysacharidy -** *glukofruktany, fruktany* (kořen čekanky, semena obilovin)
      galaktomannany – tzv. gumy semen (guarová guma, lokustová guma – zásobní polysacharidy luštěnin)

glukomannany (konjakové hlízy)
xyloglukany (řepková a tamarindová semena)

- **stavební** (strukturní) - **u živočichů** *chitin* (exoskelety korýšů, měkkýšů, hmyzu), *mukopolysacharidy* (proteoglykany v pojivových tkáních)
  - u rostlin (ve stěnách rostlinných buněk)
  celulosa
  necelulosové polysacharidy (asociované s celulosou)
  - *hemicelulosy* (xyloglukany - ovoce, zelenina, okopaniny, luštěniny, arabinoxylany, β-glukany – obiloviny galaktomannany - luštěniny
  - *pektiny*
  - *lignin* – polymer fenylpropanových jednotek (nikoli monosacharidových) asociován s celulosou, doprovodné látky třísloviny, proteiny, lipidy).

- **jiné funkce** (související s hospodařením s vodou a ochranou poškozených pletiv)
  - *rostlinné exudáty* (rostlinné gumy) – př. arabská guma, tragant)
  - *rostlinné slizy*

Přirozený výskyt polysacharidů v potravinách

Ovoce – **pektin,** minoritní **celulosa**, **hemicelulosa**, **lignin**. V nezralém ovoci **škroby** (př. jablka 2,5%), zráním se obsah snižuje k nule. Vyjímka – banány – 3% škrobu, 1% glukofruktanů.
Kořenové zeleniny, okopaniny – **škrob –** zráním obsah vzrůstá.
Dvouděložné zeleniny čeledi *Astracae* (př. černý kořen, artyčoky, topinambur, cibule jednoděložných rostlin čeledi *Liliaceae* (př. česnek, kuchyňská cibule) – hlavní rezervní polysacharidy **glukofruktany**.
Většina zeleninových rostlin – **celulosa***,* **hemicelulosy***,* pektiny*,* **lignin**.
Obiloviny – **škrob**, **hemicelulosy**, v otrubách **celulosa a lignin**.

Rozdělení polysacharidů z hlediska výživy

- **využitelné** – škrob (hlavní energetický zdroj), glykogen
- **nevyužitelné** (balastní – u člověka a monogatr. Zvířat chybí enzymový aparát pro jejich trávení) - celulosa, hemicelulosy, pektin, polysacharidy jako aditiva (polysacharidy mořských řas, mikrobiální polysacharidy, rostlinné gumy a slizy, modifikované polysacharidy), lignin, chitin. (Některé relet. dobře využitelné – př. pektin).

Pozn.: nevyužitelné polysacharidy tradičně nepřesně označovány jako **vláknina**.
Rozdělení dle rozpustnosti ve vodě

- **rozpustná vláknina** (určitý podíl hemicelulos, pektiny, rostlinné slizy, polysacharidy mořských řas, modifikované škroby a modifikované celulosy)

- **nerozpustná vláknina** (celulosa, , určitý podíl hemicelulos, lignin).

Vlastnosti a použití polysacharidů
- přispívají k formování textury potravin
- ovlivňují další organoleptické vlaastnosti
- rozpustné polysacharidy slouží jako aditiva – plnidla, zahušťovadla, zvyšují viskozitu, působí jako stabilizátory disperzí, jsou gelotvornými látkami.

Význam polysacharidů v moderních potravinářských technologiích –
vývoj výrobků se sníženým obsahem tuků a sacharosy.
Dříve dominantní nativní škrob – jeho spotřeba klesá ve prospěch modifikovaných škrobů.
Významné modifikované celulosy, rostlinné gumy, polysacharidy mořských řas a mikroorganismů.

Polysacharidy rostlin

Škrob – hlavní zásobní živina rostlin – pohotovostní zásoba glukosy. Obsažen v organelách cytoplasmy – *plastidech* (na rozdíl od strukturních polysacharidů, které tvoří součást buněčných stěn). V pletivech, kde probíhá fotosynthesa, je v malém množství v *chloroplastech*, ve velkém množství v *amyloplastech* (speciálních buňkách kořenů, hlíz, semen). Je uložen v nerozpustných micelách – **škrobových zrnech** (škrobových granulích), majících druhově specifický geneticky daný tvar (kulatý, oválný) a rozměr.
Struktura škrobu
Většina nativních škrobů – směs *amylosy* a *amylopektinu* v hmotnostním poměru 1:3 (dva homopolysacharidy složených s molekul α-D-glukopyranosy v $^4C_1$ konformaci.
Molekula amylosy – ve vodě a v neutr. roztocích náhodně svinutá, místy s helikální strukturou – levotočivá šroubovice.
Směs polymerů s různým stupněm polymerace (různým počtem glukosových jednotek) – 1000 – 2000 (škroby obilovin), až 4500 (bramborový škrob). M.w. 180 – 1000 kDa.
Amylosa – lineární α-D-(1->4)-glukan (tedy polymer maltosy). Větvení asi na 10 místech, částečně esterifikována kys. fosforečnou (pšeničný škrob – asi 0,055% P, bramborový 0,07-0,09% P) u obilních škrobů komplexy s lipidy. Jeden redukující konec.
Amylopektin – řetězce D-glukosových jednotek vázaných α–(1–>) vazbou (polymer maltosy), po 10-100 jednotkách odvětvení postranních řetězců vazbou α-(1->6) (stavební jednotkou *isomaltosa*). Výjimečně vazby α-(1->3) (stavební jednotka *laminaribiosa*). Na asi 400 glukosových zbytků připadá jeden zbytek esterifikovaný kys. fosforečnou.
Stupeň polymerace 50000-1000000, M.w. 10-200 MDa.
Mnohostranně větvená struktura makromolekuly (3 typy řetězců – vnější A, vnitřní B, hlavní C), jeden redukující konec.
Škrobová zrna liší se v závislosti na rostlinném zdroji ultrastrukturou, mají společný model (radiálně uspořádané molekuly amylopektinu ve tvaru disku – neredukující konce směřovány ven z granulí – tvoří jejich povrch. Asociovány řetězce amylos (levotočivé šroubovice) orientovány neredukujícími konci na povrch granulí – lokalisovány spolu s radiálně orientovanými molekulami lipidů (mastné kys. vsunuty v helikálních částech molekuly amylos). Vznikají nestechiometrické komplexy (inklusní sloučeniny). V povrchových vrstvách granulí malé množství proteinů s m.w. 5-97 kDa.

Zdroje a výroba škrobu

Hlavní zdroje v potravinách i v průmyslové přípravě – brambory (*Solanum tuberosum*), obiloviny – pšenice (*Triticum aestivum*), žito (*Secale cereale*), ječmen (*Hordeum vulgare*), oves (*Avena sativa*), kukuřice (*Zea mays*), rýže (*Oryza sativa*), pseudocereálie laskavec (*Amaranthus hypochondriacus*) aj.

Zdroj škrobu ve výživě též zralá semena luštěnin – hrachu (*Pisum sativum*), fazolí (*Phaseolus* sp.), čočky (*Lens culinaris*).

Významný zdroj škrobu v jiných zemích – hlízy sladkých brambor (topinambur *Heliantus tuberosus*), rostlina *Manihot esculenta* (v Asii a Africe nazývaná kasava, v Jižní Americe maniok, juka, tapioka.

Minoritní zdroje ve výživě – banány (*Musa cavendishii*), jedlé kaštany (*Castanea sativa*), různé ořechy (př.: oříšky ledvinovníku západního (*Anacardium occidentale*) známé pod názvy kešu, kašu, akašu apod.

Výroba – granule volně uložené v amyloplastech, nejsou chemicky ani fyzikálně vázány na jiné chemické složky. Jejich měrná hmotnost 1600 $kg.m^{-3}$ – po rozdrcení suroviny vypíráním a dekantací na sítech nebo v centrifugách lze oddělit škrob v čisté formě.

Vlastnosti škrobu a změny

Želatinace (mazovatění)

Při běžné rel. vlhkosti přijímají škrob. Zrna asi 0,2 g vody na 1 g suchého škrobu, obsahují asi 17% vody (13% pšeničný, 18-22% bramborový) aniž se mění objem – **imbibice** na 1 molekulu glukosy 1,5 molekuly vázané vody). Ve strukturních jednotkách glukanů celkem 5 atomů O, které mohou s vodou interagovat. Škrobová zrna ve vodě nerozpustná – tvoří suspenzi. Při záhřevu – nepoškozená zrna dále absorbují vodu (imbibice) až do určité teploty, při které nastává **bobtnání –** reverzibilní proces (počáteční želatinační teplota – interval 10-15 ^{o}C – závisí na druhu škrobu, pH, přítomnosti solí, cukrů, lipidů, proteinů – běžně 50-70 ^{o}C). V procesu želatinace změny ve struktuře škrobových zrn **nevratné** (tepelným pohybem molekul přerušení stávajících vazeb, molekuly vody pronikají amorfními oblastmi zrn, interagují s volnými vazebnými centry polymerů. Hydratované řetězce se oddalují, odhalují se další možná vazebná centra, tato reagují s vodou, rozpadá se krystalická helikální struktura postranních řetězců amylopektinu, hroutí se organisovaná struktura, vzniká amorfní forma. Granule zvětšují objem.

Dalším záhřevem molekuly amylosy a amylopektinu původně lokalisované radiálně vystupují na povrch, lineární molekuly amylosy (méně objemné nežli molekuly amylopektinu) pronikají tímto tangenciálně uspořádaným sítem , uvolňují se do prostředí, částečně se štěpí na kratší řetězce, kde jsou zcela hydratovány. Uvolňuje se i malý podíl amylopektinu. Důsledkem hydratace (při 70 ^{o}C) příjem vody asi 25 násobků původní hmotnosti granulí, obje 1 g škrobu asi 200 ml, roste viskosita, při dostatečné koncentraci škrobu (min. 1%) vzniká *škrobový maz*. Pokračováním záhřevu se snižuje viskosita.

Ochlazením škrobového mazu viskosita roste – obnova H-vazeb mezi makromolekulami amylosy a pektinu. Při dostatečné koncentraci škrobu vzniká se solu **škrobový gel**. Z málo koncentrovaných suspenzí škrobu vzniká viskosní pasta nebo viskosní koloidní roztok. Škrobový gel je komplexní systém želatinových granulí v matrici tvořené amylosou.

Retrogradace

Želatinový škrob není v termodynamické rovnováze, po několika hodinách se mění struktura i reologické vlastnosti. Dochází i intermolekulární asociaci mezi lineárními řetězci amylosy

H-vazbami, ztrácejí se vazebná centra vázající molekuly vody. Gely získávají gumovitou texturu, vyšší pevnost, zředěné disperze se srážejí, vylučuje se voda, vzniká dvoufázový systém **s-l**. Tyto změny jsou dány vlastnostmi amylosy (min. amylopektinu). Děj je opakem želatinace.
Želatinace i retrogradace závisí na řadě faktorů (původ škrobu, množství a stupeň polymerace amylolsy, teplotě, obsahu vody, a dalších složek). K retrogradaci jsou náchylnější kukuřičné škroby.ve srovnání s bramborovými.
Při skladování škrobových gelů s 45-50 % vody při teplotách < 5 ^{o}C je retrogradace silně inhibována, , v rozsahu teplot – 5 ^{o}C do pokojové teplota je rychlost retrogradace vyšší než při pokojové teplotě. Teploty 32-40 ^{o}C retrogradaci potlačují, při 65 ^{o}C k ní nedochází.
Pro mražené potraviny se lépe hodí škroby s vysokým obsahem amylopektinu, kde je rozsah retrogradace malý. Při skladování i těchto gelů při nízkých teplotách docházíke ztrátě čirosti a vazkosti v důsledku asociace postranních řetězců.
Za přítomnosti solí a cukrů je stupeň retrogradace nižší. V přítomnosti lipidů je retrogradace potlačována tvorbou inklusních sloučenin s amylosou.

Změny v potravinách
Chléb a jiné cereální výrobky
Tvorbu škrobového gelu ovlivňuje přítomnost dalších složek – voda, cukry (mono- a oligosacharidy), lipidy, proteiny, soli, kyseliny.
Při mletí obilí – mechanické poškození 5-10% škrobových zrn. Při kynutí těsta poškozená zrna přednostně atakována amylázami (diastasa mouky).
Škrob částečně hydrolyzován α-amylasou (glukosa, maltosa a dextriny) a β-amylasou na maltosu, glukosu a maltotriosu, maltosa (maltasou) hydrolyzována na glukosu.
Dextriny dále štěpeny pullulanasou , zbytky dextrinů dále štěpeny amylasami.
Rheologické vlastnosti těsta určovány hlavně vlastnostmi lepku. Žádoucí struktura těsta vzniká jako důsledek interakcí částečně zbotnalých granulí škrobu s bílkovinami lepku, s pentosany, denaturovanými bílkovinami a mazovatěním škrobu. Vzhledem k menšímu množství vody (oproti škrobu v roztocích – př. puding) proběhne v těstě želatinace škrobu v menší míře.
Čím je chléb pečen pomaleji při nižší teplotě, tím více nižších cukrů vzniká (př. německý chléb *pumpernickel* – teplota 100-150 ^{o}C, doba pečení 27-100 hod – chléb nasládlý, až 20% redukujících cukrů – tyto při pečení podléhají reakcím neenzymového hnědnutí – typická tmavohnědá barva kůrky a typická vůně).
Chlebová kůrka vystavená teplotě 160-180 ^{o}C – neenzymová hydrolýza škrobu na menší celky, tyto kondensují ve větší molekuly, které se neštěpí sacharasami přítomnými v zažívacím traktu – tzv. *pražné* dextriny.
Lipidy (tuky, oleje) a monoacylglyceroly (jako emulgátory) tvoří s amylosou inklusní sloučeniny a zpomalují botnání granulí škrobu (rozsah želatinace je nižší).
Př.: bílý chléb (nízký obsah tuku) – během pečení želatinováno 96% škrobu
Pečivo s vysokým obsahem tuku (zvláště v povrchových vrstvách s nižší aktivitou vody) – značný podíl neželatinovaného škrobu.
Retrogradace – tvrdnutí chleba a pečiva. Rozpěčením (topinky apod.) částečná reželatinace škrobu.

Jiné potraviny – uvolňování amylosy z granulí do prostředí je nežádoucím jevem př. při vaření těstovin, rýže apod.

Při konzervaci nezralého ovoce a zeleniny s vyšším obsahem škrobu (jablka, hrášek) – vznik kalných viskosních roztoků.
V kys. prostředí – hydrolýza škrobu – vznikají dextriny (tvoří méně viskosní roztoky – př.: delší zahřívání pudingu obsahujícího kyselou ovocnou šťávu, ztekucování dresingů a majonéz obsahujících škroby dochází působením enzymů z čerstvé zeleniny a koření.).
Skladování brambor při teplotách kolem 0 ^{o}C – enzymová hydrolýza škrobu (zvýšuje obsah mono- a oligosacharidů – sladká chuť).

Použití škrobu – přirozená součást mnoha potravinových komodit (ovlivňují texturu a funkční vlastnosti).
Nativní i modifikované škroby – užití jako **aditiva**.
Komerční i technologické využití škrobu velmi široké (zahušťovadla, plnidla, želírující látky, poutače vody, náhrady tuků, nosiče vonných látek, stabilizátory pěn a emulzí)

- přímo nativní škrobová zrna v dispergované formě,
- filmy získané sušením škrobových disperzí
- extrudovaný škrob
- surovina pro výrobu modifikovaných škrobů
- surovina pro výrobu některých cukrů a jejich derivátů

(vedle potravinářství škrob využíván v jiných oborech – papírenský, textilní, farmaceutický průmysl, stavebnictví, kosmetika aj.).

Modifikované škroby
Cíl – omezení některých nežádoucích vlastností nativního škrobu (nerozpustnost ve studené vodě, vysoká viskozita škrobových mazů propůjčující výrobkům gumovitou strukturu, obsah amylosy způsobuje tvorbu rigidních kalných retrogradujících gelů, hydrolýza v kys. prostředí apod.), získání žádoucích vlastností nových.
Modifikované škroby

- **přeměněné** (konvertované, degradované)
- **zesítěné**
- **stabilizované**
- **jinak modifikované**

Přeměněné škroby – získají se z nativních

- kyselou hydrolýzou (škroby modifikované kyselinami)
- oxidací (bělené a oxidované škroby)
- záhřevem (dextrinované škroby)

Kyselá hydrolýza – zahřívání konc. disperzí škrobů (36-40%) se zřeď. min. kyselinami (< 7 % HCl, 2% H_2SO_4) na teplotu 40-60 ^{o}C (nižší než želatinační teplota) po několik hodin.
Produkt – tzv. rozpustný škrob ((poškozené granule botnají ve stud. vodě a při zahřátí na teplotu vyšší než želatinační se rozpadají. Užití: plnidla, náhrada tůků, náhrada sacharosy (gumové dropsy, bonbóny), ve směsi s nat. škrobem pro přípravu pudingových prášků.

Bělené škroby (mírná oxidace peroctovou kyselinou, peroxidem vodíku, chlornanem sodnýcm manganistanem draselným, chlorem aj. – spíše se odstraní doprovodné barevné látky (karotenoidy).
Oxidované škroby
Oxidace v mírně alkal. prostředí s činidly – viz. Bělení. (schema)

Oxidované škroby tvoří čiré tekuté soly s vyšší fluiditou než škroby nativní, ochlqazením vznikají stabilnější gely se sníženou tendencí k retrogradaci. Nízká tendence k asociaci molekul.
Zahřívání nativních škrobů suchých či okyselených zřeď. min. kyselinami (0,2%), teplota 100-200 ^{o}C, doba záhřevu min až hod:

- bílé dextriny (nejkys. prostředí, krátká doba záhřevu, nižší teploty)
- žluté dextriny
- britské gumy (nejméně kys. prostředí)

Použití: adhesivní látky k přípravě lesklých povrchů cukrovinek a tablet, nosiče aromatických sloučenin, koření, barviv, enkapsulace olejů a liposolubilních barviv.

Zesítěné škroby

- adipáty
- fosfáty

Adipáty – reakce škrobu s adipanhydridem (ve směsi s acetanhydridem) ve slabě alkalickém prostředí (vznik příčných vazeb, malé množství acetylovaných –OH na C-6). (Schema)
Fosfáty – reakce s oxychloridem fosforečným nebo trimetafosfátem sodným. Stupeň zesítění nízký (1 příčná vazba na 1000-2000 glukosových jednotek). Výrazná změna reologickcýh vlastností-tvoří se nekohesní pasty.
Použití: zahušťovadla, stabilizátory, úprava textury (náplně pečiva, dresingy, zahušťování omáček, polévek), nevhodné pro výrobky skladované při nízkých teplotách.

Stabilizované škroby
Substituce některých –OH polysacharidů:

- estery škrobů (acetáty, fosfáty, sukcináty aj.)
- ethery (hydroxyalkylethery)

Obvykle se připravují ze škrobů nativních, též ze škrobů již modifikovaných.
Acetylované škroby-reakce škrobových suspenzí s acetanhydridem ve slabě alkalickém prostředí (2,5 % acetylových skupin). Snížení želatinační teploty, vyšší stabilita vůči retrogradaci při skladování produktů za nízkých teplot, vyšší stabilita v kys. prostředí.
Použití – jako zesítěné škroby.
Fosforylované škroby – reakcí vodné suspenze škrobu ve slabě alkalickém prostředí s *ortho*-Na_3PO_4, pyro-$Na_4P_2O_7$ a tripolyfosfáty při teplotách 120-170 ^{o}C (stupeň substituce < 0.25).
Bobtnají ve studené vodě, neželatinující čiré disperze, vyšší stbilita při nízkých teplotách.
Požití: jako zahušťovadla a stabilizátory neslaných nekyselých a mrazírenských výrobků, pudingové prášky rozpustné za studena.

Jinak modifikované škroby
Modifikované škroby upravené dalšími modifikacemi (kombinace kys. hydrolýzya dextrinace, dextrinace se zesítěním apod.) – zesílení funkčnosti modifikovaných škrobů.
Modifikace působením enzymů (pullulanasa) – náhražky kaseinátů v imitacích sýrů.
Předželatinované škroby - škroby botnající ve studené vodě nebo v mléce – sušením zbotnalých škrobů (pro přípravu pudingů za studeny).

Hydrolyzáty škrobů a jejich deriváty
Dříve výhradně kyselinami, v souč. (škrob modifikovaný) se hydrolyzuje kyselinami, postupně několika enzymy, nebo kombinovaně – vznika rozmanitých produktů dle způsobu a podmínek hydrolýzy.
Použití: sladidla, nahražky tuků a cukru v nízkolaloricjých výrobcích, jako látky upravující texturu a jiné vlastnosti potravin.
Produkty hydrolýzy a dalších reakcí:
Stupeň hydrolýzy – **glukosový ekvivalent** (v anglos. a něm. literatuře **dextrosový ekvivalent** (DE). DE=0 – škrob, DE = 100 – glukosa (%).
Produkty s hodnotou DE $\leq$ 20 – viskosní roztoky, nemají sladkou chuť. S rostoucí hodnotou DE – snižování viskosity, zintenzívnění sladké chuti. Dle převládajících složek:

- maltodextriny (produkty hydrolýzy DE $\leq$ 20 , 0,3-1,6% glukosy, 0,9-5,8 % maltosy, 1,4-11 % maltotriosy, 1,4-6,1 % maltoteraosy, 75,5-96 % vyšší sacharidy.

Použití: většinou se suší, výjměčně jako sirupy. Zvyšují hladkost a lesk výrobků (cukrovinky), brání tvorbě krystalů (zmrzliny, mražené mléčné výrobky), nosiče aromat, pigmentů, tuků.
Škrobové sirupy – typ I (DE = 20-38), typ II (DE = 38-58), typ III (DE = 58-73), typ IV (DE > 73). Typy II a III – maltosové sirupy, typ IV – glukosový sirup.
Použití: výroba cukrovinek, nealkoholických nápojů, ovocných sirupů, džemů, jako stabilizátory konsistence (zmrzliny), nahražky tuků, surovina pro výrobu karamelu aj.
Jsou zkvasitelné – kvasné biotechnologie.
Cyklodextriny – cyklické maltooligosacharidy až polysacharidy, tvoří krystalické inklusní komplexy s řadou organických sloučenin i plynů (vázaných uvnitř molekuly - *enkapsulace*).
Použití: nosiče (enkapsulátory)vonných látek, stabilizátory emulzí, k odstraňování hořké chuti v citrusových džusech.
Fruktosové sirupy- z glukosových sirupů působením bakteriální glukosaisomerázy (*Bacillus circulans*), podobné složení jako invertní cukr. Dalšími procesy – sirupy s obsahem fruktosy kolem 90% - sladivost 160-180 % sladivosti sacharosy.
Použití: podobně jako invertní cukr a sacharosa (ke slazení nealkoholických nápojů a k výrobě cukrovinem. Sirupy s vysokým obsahem fruktosy (90%) - sladidla pro diabetiky.

Další zásobní polysacharidy neškrobové polysacharidy obsažené v hlízách, kořenech, semenech i ve vegetativních částech rostlin (účastní se procesů klíčení a růstu):

- **heterofruktany**
- **heteromannany**
- **heteroglukany**

Heterofruktany oligo-, polymery D-fruktosy, obsahují-li koncovou jednotku D-glukosu – - **glukofruktany** (zásobní látky vyšších rostlin i mikroorganismů – plísně rodu *Aspergillus, Claviceps, Fusarium, Penicillium,* kvasinky *Saccharomyces cerevisiae* aj.).
Inuliny – v kořenech čekanky, v hlízách topinamburu a jiřin.
Použití: surovina pro výrobu sirupů pro diabetiky.

Heteromannany homolpolymerní řetězec D-mannosy, vazbou 1-6 vázána D-galaktosa – **galaktomannany** (semena datlí, kávy, endosperm luštěnin)
Použití: potravinářské hydrokoloidy (*guarová a lokustová guma*).

Heteroglukany př.: tamarindová guma – použití: hydrokoloid.

Celulosa
V přírodě nejrozšířenější organickou sloučeninou. Základní strukturní polysacharid buněčných stěn.
Vysokomolekulární lineární polymer D-glukosových jednotek. Každá další glukosová jednotka pootočena oproti předcházející – stabilizace intramolekulárními vodíkovými vazbami. Stupeň polymerace 15000.
Vzájemná interakce prostřednictvím H-vazeb – 3D struktury – celulosové mokrofibrily (tloušťka 10-20 nm, délka několik μm, 30-100 makromolekul celulosy).
Paralelní uspořádání makromolekul v mikrofibrilách – rovinný list. Sendvičové uspořádání listů – střídavě posunuty o polovinu délky glukosové jednotky. Stabilizace H-vazbami.
Zóny mikrofibril s vysokým počtem intramolekulárních H-vazeb – krystalická struktura.
Ostatní zóny – amorfní.
Výskyt: v potravinách značný podíl neškrobových polysacharidů – nerozpustná vláknina.
Výživa: Štěpení celulasami (enzymy bakterií a plísní). Organismus obratlovců nemá vlastní celulasy, zažívací trakt býložracvů obsahuje symbiotické bakterie produkující celulasy (pro polygastrické živočichy celulosa představuje využitelný polysacharid).
Použití: nativní celulosa jako nekalorické zahušťovadlo.

Modifikované celulosy

- **hydrolyzované celulosy** – *mikrokrystalická celulosa* – vzniká parciální hydrolýzou celulosy kys. chlorovodíkovou (hydrolyzovány amorfní části mikrofibril, krystalické zóny zachovány)

Použití: potravinářská vláknina, nízkoenergetické plnidlo, nosič aromatických látek, stabilizátor pěn, extruzní technologie (vlastnosti zachovány při vysokých teplotách, v kys. prostředí – pečení, mikrovlnný ohřev).

- **derivatizované celulosy**

Karboxymethylcelulosa
Použití: zahušťovadlo (tvarohové a sýrové pomazánky), stabilizátor emulzí (omáčky, polévky,dresingy), solubilizátor proteinů (želatina, kasein), retardét tvorby krystalů (zmrzliny) aj.
Methylcelulosa, hydroxypropylcelulosa
Použití: zahušťovadla, stabilizátory emulzí, pěnotvorná činidla (hydroxypropylcelulosa), zvýšení vaznosti vody a snížení absorpce tuků (př. smažení koblih).

Pektiny
Skupina polydisperzních polysacharidů o proměnném složení. Základní struktura: lineární řetězec 25 – 100 jednotek D-galakturonové kyseliny, 70 % esterifikovány methanolem, některé acetylovány.

Výskyt: v pletivech vyšších rostlin jako součást stěn primárních buněk a mezibuněčných prostor. Vznikají a ukládají se v ranných stadiích růstu ovoce – přítomnost pektinů a změny během růstu, skladování a zpracování značně ovlivňují texturu ovoce a zeleniny (viz tab.) – - podléhají enzymové a neenzymové degradaci (důsledek – měknutí plodů a ztráta želírovací schopnosti pektinů).

Pektinové látky – polygalakturonáty s větším počtem methoxylových skupin (pektinové kyseliny), jejich soli (pektinany), neesterifikované polygalakturonáty (pektové kyseliny), jejich soli (pektáty) a doprovodné neutrální polysacharidy (arabinany, arabinogalaktany).

Protopektiny – nerozpustné nativní pektiny buněčných stěn asociované s celulosou.

Fysiologie a výživa – tvoří tzv. vlákninu potravy. Ovlivňují metabolismus glukosy a snižuje obsah cholesterolu v krvi (účinnější pektiny s vyšším obsahem methoxylových skupin).

Doprovodné látky – s celulosou a dalšími strukturními polysacharidy buněčných stěn jsou asociovány různé polymerní necukerné materiály (spevňují buněčné stěny a tvoří vnější hydrofóbní vrstvu – zařazují se do vlákniny, chemicky – fenolové sloučeniny *třísloviny*, proteiny a lipidy).

Lignin – jednou z dominantních komponent dřevní hmoty (asi 25% biomasy), skořápky ořechů, otruby (asi 8%).

Chemická struktura – kopolymer femylpropanových jednotek.

Užití : během zrání lihovin v dubových sudech se uvolňuje lignin ze dřeva - vznikají fenolové látky, uplatňující se jako složky aroma.

Fenolové složky vzniklé pyrolysou a obsažené v udícím kouři při uzení masa.

Další polymery

- fenolové sloučeniny podobné tříslovinám – *tanniny*
- rostlinné gumy a slizy (klovatiny – lepivé šťávy vytékající samovolně z pletiv při působení stresových faktorů – napadení mikroorganismy, při poranění apod.) př.: arabská guma, tragant aj.

Polysacharidy mořských řas

- agary (využití jako želé v pekařských a cukrářských výrobcích aj.)
- karagenany (využití jako zahušťovadlo, gelotvorná látka, stabilizátor a emulgátor mléčných desertů, mléčných nápojů, zmrzlin apod.)
- algináty (soli alginové kys.)

Polysacharidy mikroorganismů a vyšších hub

- extracelulární (slizy, bakteriální gumy) př.: *dextran* – produkují bakterie *Leuconostoc mesenteroides, Streptobacterium dextranicum, Streptococcus mutans* aj. (využití - vysoce účinné emulgátory a stabilizátory emulzí O / V)
- intracelulární

Vitaminy

organické nízkomolekulární sloučeniny **syntetizované autotrofními organismy**.
Heterotrpofní organismy je syntetizují jen v omezené míře.
Příjem - **exogenní** s potravou
- prostřednictvím intestinální mokroflory
Funkce – v minimálním množství nezbytné pro látkovou přeměnu a pro regulaci metabolismu. Nejsou zdrojem energie ani stavebním materiálem,
součást katalyzátorů biochemických reakcí – **exogenní esenciální biokatalyzátory**.
Dle chemického ložení **- h**eterogenní skupina látek
Různá hlediska třídění a kvantifikace.
Rozdělení dle společných fyzikálních vlastností

- **vitaminy rozpustné ve vodě** (hydrofilní, hydrosolubilní – rozpustné v polárním prostředí) vitaminy skupiny B – vitaminy **B-komplex**u (thiamin, riboflavin, niacin, pyridoxin, pantothenová kyselina, biotin, folacin, korinoidy), vitamin **C** (askorbová kyselina)
- **vitaminy rozpustné v tucích** (lipofilní, liposolubilní, rozpustné v nepolárním prostředí) – vitaminy **A D E K** .

Provitaminy – látky nevykazující fyziologické účinky – prekurzory vitaminů (z nich dokáže organismus vitaminy syntetizovat – př.: β-karoten – provitamin retinolu).
K vitaminům řazeny i další látky biologicky aktivní, jejichž vitaminový účinek nebyl spolehlivě prokázán.
Potřeba vitaminů pro lidský organismus – relativně nízká množství. DDD (pro zajištění normálních fyziologických funkcí člověka) – viz Příl. č. 1 Vyhl. Č. 293/1997 Sb. Zákona č. 110/1997 Sb. ve znění Zákona č. 306/2000 Sb.
(Závisí na věku, pohlaví, zdrav. stavu, živ. Stylu, stravovacích zvyklostech pracovní aktivitě apod.)
Hydrosolubilní vitaminy nejsou v organismu skladovány (nebo jen omezeně), přebytek vylučován močí.
Liposolubilní vitaminy jsou skladovány v játrech.
Rezervní kapacita - doba, po kterou je potřeba vitaminu kryta rezervami organismu.
Př.: korinoidy (3-5 let) vit. A (1-2 roky), folacin (3-4 měs.), vit. K a C, riboflavin, pyridoxin, niacin (2-6 týdnů), thiamin (4-10 dnů).
Deficience vitaminu => **hypovitaminosa**
Přechodný úplný nedostatek vitaminů => **avitaminosa** (poruchy některách biochemických procesů).
Nadměrný příjem vit. A a D => **hypervitaminosa** (poruchy některých biochemických procesů – může vyvolat těžká onemocnění).
Antivitaminy (antagonisté vitaminů) – tátky znemožňující využití vitaminů organismem – důsledek – projev deficience).
Restituce – doplnění na původní haldinu vitaminu v potravině
Fortifikace – obohacení potraviny vitaminem na vyšší hladinu, nežli je přirozená (viz Potraviny pro zvláštní výživu).
přirozená abarviva (riboflavin, vit. A, provit. A)
antioxidanty (vit. C, vit. A, provit. A, vit. E)

Thiamin (vitamin B_1, aneurin)
Struktura (pyrimidinový cyklus spojený $–CH_2-$ s triazolovým cyklem.
Výskyt - volný thiamin, fosforečné estery ve všech potravinách (viz tab.).
Potraviny živočišného původu – 80-90% thiaminu ve formě thiamindifosfátu, ve vepřovém a kuřecím mase též thiamintrifosfát.
Mléko – thiamin volný, difosfát, částečně vázán na proteiny.
Potraviny rostlinného původu – obioloviny, luštěniny, obecně ve všech smenech rostlin volný thiamin (obiloviny – dominantní zdroj thiaminu – přítomen v klíčkách a v otroubách – bílá mouka asi 10x méně vit. B1 oproti celozrnným).
Pivovarské kvasnice – asi 160 $mg.kg^{-1}$thiaminu (v pivu 0,01-0,06 $mg.dm^3$).

Změny v obsahu thiaminu v potravinách během technologického a kulinářského zpracování
Maso a masné výrobky
Obecně dochází ke zrátě thiaminu:
- při smažení 10-50%
- při vaření a dušení 50-70%

Výše ztrát závisí na velikosti zpracovávaného materiálu, obsahu tuku, vody a použité metodě tepelného zpracování.
- při nakládání masa dochází v důsledku reakce s dusitany k částečnému rozkladu thiaminu za tvorby element. síry, thiochromu a oxythiaminu
- zmrazovací způsoby skladování podstatně neovlivňují stabilitu thiaminu (k úbytku obsahu dochází pomalu).

Mléko a mléčné výrobky
- při pasteraci, sterilizaci, sušení za běžných průmyslových podmínek ztráty asi 10-20%
- při skladování tepelně ošetřeného mléka (závisí na době a teplotě skladování, přítomnosti kyslíku) ztráty thiaminu do 20%

Cereálie a cereální výrobky
- při skladování mouky (závisí na podmínkách skladování) ztráty thiaminu okolo 10%
- při vaření těstovin úbytek thiaminu asi 45% (částečně výluhem)
- při extruzi ztráty thiaminu 20-80% (teplota, obsah vody, přítomnost kyslíku – retence klesá se zvyšující se teplotou a snižujícím se obsahem vody)

Ovoce a zelenina
- při vaření kořenové zeleniny ztráty tyhiaminu asi 40%
- při sušení téměř úplná destrukce thiaminu.

Riboflavin (vit. B_2 , laktoflavin, ovoflavin, uroflavin, vit. G)
Žlutozelený riboflavin - oxidovaná forma (flavochinon) – jako volná látka, častěji ve formě FMN, FAD. Redukcí (jednoelektr.) dvě formy radikálu riboflavinu (červený aniont, modrá neutr. molekula – flavosemichinon). Při enzymatických redox-reakcích vzniká bezb. Forma 1,5-dihydroriboflavin (spontánně oxiduje vzdušným kyslíkem na riboflavin), dvouelektr. Redukcí při některých enzymových reakcích vzniká 4a,5-dihydroriboflavin.

Výskyt
Potraviny živočišného původu
Jako FMN a FAD méně jako volný riboflavin ve všech potravinách, distribuce obdobná thiaminu.
V mléce a ve vejcích převládá volný riboflavin (asi z 82%), v mléce je částečně vázaný na α a β-kasein, asi 14% je ve formě FAD, 4% ve formě FMN.

Vyšší obsahy v mase, vnitřnostech, sýrech, v mořských rybách. (Viz tab.)

Potraviny rostlinného původu

Kromě FMN, FAD, volného riboflavinu ve vyšších rostlinách estery a glykosidy riboflavinu (vykazují biologickou aktivitu riboflavinu).

Vyšší obsah v celozrnných výrobcích.

Ostaní zdroje

Droždí, pivo (0,5 $mg.dm^{-3}$)

Změny v obsahu riboflavinu v potravinách během technologického a kulinářského zpracování

Při tepelném zpracování je riboflavin stálý, degraduje při ozáření (fotochemická degradace). (Potraviny s vyšším obsahem riboflavinu skladovat ve vhodných neprůhledných či barevných obalech).

Maso a masné výrobky

Ve vodě (v redukované formě) je riboflavin málo rozpustný – ztráty při vaření i pečení do 10% (částečně výluhem).

Během zmrazování a skladování ve zmrazeném stavu – ztráty po 15 měs. do 15%.

Mléko a mléčné výrobky

Během běžného zpracování (pasterizace, sterilizace) ztráty pod 5%.

Během skladování sušeného mléka – ztráty do 10%.

Velké ztráty při vystavení slunečnímu záření (za 1 hod. 20-40%).

Fermentované mléčné výrobky – vyšší obsah riboflavinu oproti surovině (syntéza riboflavinu použitými mikroorganismy).

Cereálie, cereální výrobky

Obiloviny – vysoký obsah riboflavinu (záleží na stupni vymletí mouky).

- pečení (ztráty do 10%)
- u mouky obohacené riboflavinem ztráty pečením až 30%
- vařené těstoviny (ztráty 35-55% - převážně výluhem)

Ovoce a zelenina

- konzervace (ztráty 25-70% dle technologie zpracování, převážně způsobené výluhem)
- při vaření ztráty 30-40% (převážně výluhem)

Niacin (PP faktor, vit. PP)

Nikotinová kys. + nikotinamid (niacinamid, dříve též vit. B_3) Obě sloučeniny mají stejnou biologickou účinnost.

Nikotinamid je doučástí NAD (resp. red. formy NADH) a jeho fosforečného esteru (NADP).

Výskyt

Distribuce v potravinách podobná distribuci ostatních vit. skupiny B (prakticky ve všech potravinách ve vázané formě).

Potraviny živočišného původu

Hlavně nikotinamid (ve formě NAD, NADP)

Nejbohatší zdroj – vnitřnosti, maso a masné výrobky, vejce (žloutek asi 60 $mg.kg^{-1}$) mléko velmi nízký obsah, sýry obsah niacinu vyšší.

Potraviny rostlinného původu

Hlavně nikotinová kys. Obiloviny – vysoký obsah, loupání a mletí prudce snižuje obsah nikotinové kys. v mouce. V kukuřici a čiroku je niacin – vázaný na glykopeptidy.

Luštěniny, zelenina ovoce – průměrný zdroj.

Ostatní zdroje

Pražená káva (alkaloid trigonellin obsažený v zelené kávě pražením degraduje na kys. nikotinovou a pyridiny) obsah kolem 500 $mg.kg^{-1}$.

Změny v obsahu niacinu v potravinách během technologického a kulinářského zpracování
Niacin je stabilní při většině kulinářských způsobů zpracování potravin. Nejvyšší ztráty způsobené výluhem.

Maso a masné výrobky
Při zpracování syrového masa roste obsah nikotinamidu v důsledku hydrolýzy NAD a NADP. Ztráty během tepelného zpracování nepřesahují 10%., ztráty odkapem při nevhodném rozmrazování až 50%.

Mléko a mléčné výrobky
Při zpracování mléka ztráty pod 5%. Při zpracování na sýry většina niacinu přechází do syrovátky, během skladování sýrů ztráty minimální.
Obsah v jogurtech vyšší oproti surovině v důsledku syntézy niacinu přítomnými mikroorganismy.

Cereálie a cereální výrobky
Při pečení cereálních výrobků ztráty do 10%. V případě použití kypřících prášků na bázi hydrogenuhličitanu amonného využitelnost niacinu vzrůstá v důsledku jeho uvolnění z nevyužitelných fotem.

Ovoce a zelenina
Ztráty konzervováním a při vaření brambor asi 30-40% - hlevně výluhem.

Pyridoxin (vitamin B_6 , adermin)

3 strukturně příbuzné deriváty (pyridoxol, pyridoxal, pyridoxamin)
Použití: K fortifikaci dětské mléčné výživy a bílé mouky (v některých zemích) – pyridoxol.HCl.ř
Výskyt
Potraviny živočišného původu – bohatý zdroj – maso, masné výrobky, vnitřnosti, vaječný žloutek (zejména pyridoxal a pyridoxamin ve formě fosforečných esterů, vázané na různé bílkoviny - asi 2/3 celk. obsahu, zbytek volné). V mléce asi 10% váz. pyridoxinu, obsah i v sýrech relativně nízký.
Potraviny rostlinného původu – hlavně pyridoxol a pyridoxal, nejčastější forma 5´-O-(β-D-glukopyranosyl)pyridoxol - v ovoci a zelenině 5-80% celk. obsahu vit. B_6 – méně využitelný oproti volnému pyridoxalu.
Hlavní zdroje – obiloviny (vyšší obsah v celozrnných cereálních výrobcích, v obilních klíčcích, v některých zeleninách a v bramborách). V hrachu setém (*Pisum sativum*) minoritní ester glykosidu s 3-hydroxy-3-methylglutarátem (vazba v poloze C-6 D-glukosy).
Ostatní zdroje – droždí **(**vysoké koncentrace).
Změny v obsahu pyridoxinu v potravinách během technologického a kulinářského zpracování
Ztráty při skladování a zpracování se liší podle komodity, resp. dle převládající formy vitaminu (stabilnější pyridoxol, méně stab. pyridoxal, reakce pyridoxalu s bílkovinami , ztráty vyluhováním).
Maso, masné výrobky – v syrovém mase pyridoxylfosfát, ve vařeném mase pyridoxaminfosfát (produkt transaminace). Tetence vit. v pečeném mase asi 45-65%.
Př.: kuřecí maso:

- syrové – pyridoxalfosfát (56%), pyridoxaminfosfát (42%), pyridoxamin (2%)
- pečené – pyridoxaminfosfát (70%), pyridoxalfosfát (21%), pyridoxol (7%), pyridoxamin (2%).

Mléko a mléčné výrobky – při konvenčním zpracování ztráty vit. malé (pasterizace – ztráty do 5%, větší ztráty následným skladováním 40 -.45%).
Během tepelného zpracování se mění částěčně pyridoxal na pyridoxamin.
Př.: mléko

- čerstvé – pyridoxová kys. (38%), pyridoxalfosfát (32%), pyridoxal (24%), pyridoxamin (4%), pyridoxaminfosfát (2%)
- pasterované – pyridoxal (41%), pyridoxalfosfát (24%), pyridoxová kys. (20%), pyridoxaminfosfát (9%), pyridoxamin (6%).

Během pasterizace a při sušení mléka reaguje pyridoxal s *cys* a *lys* (volnými AA i váz. v proteinech). Sušené mléko obsahuje 30-70% pův. množství vit. Ke ztrátám dochází vlivem slunečního záření (fotodegradace).
Cereálie a cereální výrobky – hl. forma volný pyridoxol a pyridoxol váz. na D-glukosu. Obsah v mouce závisí na stupni vymletí. V těstě – nepatrné změny. Ztráty během pečení nepřesahují 15%. Retence ve vařených těstovinách 50-70%.
Ovoce, zelenina při konzervování a vaření zeleniny ztráty 40-50%, při obdobném zpracování ovoce ztráty nižší.

Pantothenová kyselina (vitamin B_5)

Struktura: D-(+)-pantoová kys. (*2,4-dihydroxy-3,3-dimethylbutanová kys*) vázaná amidovou vazbou na β-alanin (*3-aminopropionová kys.*).
L-(-)- forma není biologicky aktivní a je antimetabolitem D – formy.
Hlavní biologicky aktivní přirozené formy pantotenové kys. jsou koenzym A (CoA nebo CoASH) a ACP (*Acyl-Carrier Protein*).
Minoritně doprovází pantotenovou kys. její vyšší homolog – hopantenová kys. (místo β-alaninu obasahuje γ-aminomáselnou kys.
Použití: k fortifikaci potravin jen výjímečně (pantoten. Kys. event. Ca-, Na-soli – jsou stálejší a méně hygroskopické). Soli pantotenové kys. a panthenol – fortifikace krmiv pro hosp. zvířata, farmacie, kosmetika.
Perspektivně (v důsledku rostoucí spotřeby tepelně upravovaných potravin) očekávána rozsáhlejší fortifikace potravin.
Výskyt: prakt. ve všech potravinách živoč. i rostl. původu. Volná kys. – pouze malý podíl, větší část ve vázaných formách na CoA, acylkoenzym A a ACP. Obsah v jednotl. Komoditách značně proměnlivý.
Hopantenová kys. – v suše. Kvasnicích (8500 $mg.kg^{-1}$), ve vařené rýži (20 $mg.kg^{-1}$).
Ppotraviny živočišného původu - relat. velké množství v mase, vnitřnostech, vejcích, v některých sýrech. Malé množství v mléce.
Potraviny rostlinného původu - obsah v mouce dle stupně vymletí, vyšší obsah v celozrnných cereálnívch výrobcích a v luštěninách, řádově nižší obsahy v ovoci a zelenině.
Ostatní zdroje - droždí.
Změny v obsahu panthotenové kys. v potravinách během technologického a kulinářského zpracování
Pantotenová kys. poměrně labilní při termickém zpracování a při skladování. Ztráty vyluhováním do vody vyšší než ztráty v důsledku hydrolýzy.
Maso a masné výrobky – ztráty tepelným zpracováním (dle technologie, objemu vody aj.) asi 12-50%, konservováním 20-35%.
Mléko a mléčné výrobky – pasterace nemá výrazný vliv, Přirozený obsah fermentací ovlivněn nepatrně, rovněž skladovánímsušeného mléka ztráty min.

Cereálie a cereální výrobky – retence v chlebu až 90%, u vařených těstovin 55-75%, při vaření luštěnin (dle doby máčení) 25-56%.
Ovoce a zelenina – konservované ovoce a šťávy – ztráty asi 50%, konzervované zeleniny – ztráty 45-80%.

Biotin (dříve vitamin H)

Struktura: [3aS-(3aα, 4β, 6aα)]–hexahydro-2-oxo-1H-thienol [3,4-d] imidazol-4-pentanová kys. , obsahuje v molekule 3 asymetrické uhlíky. Pouze jeden z možných isomerů
- (3aS, 4S, 6aR) isomer (*d*-biotin neboli (+)-biotin se vyskytuje v přírodě a je biolgicky aktivní.
Použití: k obohacování potravin jen vzjímečně.
Výskyt: zdrojem je řada potravin, hladiny nízké.
Volný v mléce, ovoci, zelenině, částečně vázaný na proteiny v živočišných tkáních, v rostlinných semenech, kvasnicích.
(V kvasničních autolysátech vedle volného biotinu i jeho prekurzory a analogy (vitamery) př.: detrhiobiotin, biotinsulfon, biocytin – produkty degradace enzymů obsahujících biotin.
Potraviny živočišného původu – vaječný žloutek, vnitřnosti (játra, ledviny), v mléce obsah nízký.
Potraviny rostlinného původu – obsah v mouce dle stupně vymletí (u velmi bílé mouky asi 10% původního obsahu). Bohatý zdroj – hrášek, květák (0,1 $mg.kg^{-1}$), obiloviny, cereálie, luštěniny.
V pšenici pouze malá část biotinu využitelná, lépe využitelný biotin kukuřice a soji.
Ostatní zdroje – droždí, houby (0,2 $mg.kg^{-1}$).
Změny v obsahu biotinu v potravinách během technologického a kulinářského zpracování
Verlmi stabilní, ztráty při hydrothermických operacích hlavně výluhem.
Maso, masné výrobky – retence při vaření asi 80%.
Mléko, mléčné výrobky – při pasterizaci ztráty 10-15%, během sušení ztráty vyšší, při skladování se již nezvyšují.
V sýrech hladina biotinu asi o 20-35% nižší ve srovnání zesurovinou. V jogurtech obsah ovlivněn použitou mikroflórou (*Lactobacillus* sp.) a bývá o 45-60% nižší nežli v mléce. Některé bakterie (př. *Micrococcus* sp. Aj.) biotin produkují, obsah v jogurtu se zyvyšuje o 5-25%.
Cereálie, cereální výrobky – během pečení ztráty malé, při vaření luštěnin ztráty 5-15% v záv. na době máčení.
Ovoce, zelenina – při konzervování ztráty asi 30% (většinou vyluhováním – lze považovat za ztráty, jestliže výluh není konsumován).

Folacin (vitamin B_c , vit. M) – biologicky aktivní folové (listové či pteroylglutamové kys.).

Aktivní forma folátů – 5,6,7,8-tetrahydrofolová (neboli tetrahydropteroylglutamová) kys. s redukovaným pteridinovým cyklem.
Výskyt – především ve formě redukovaných tetrahydrofolátů (5-8 jednotek glutamové kys.). Př.: v pomerančích hl. forma pentaglutamát (50%), tetraglutamát (10%), v hlávkovém salátu pentaglutamát a monoglutamát (celkem asi 30% celk. obsahu vit.), čerstvé maso penta-. Až heptaglutamát, v mase skladovaném triglutamát.
Folacin v čerstvých potravinách jako 5-methyltetrahydrofolát a 10-formyltetrahydrofolát.
Použití – pro obohacování potravin syntetické relat. satbilní formy vit. (5-formyltetrahydrofolát, 5-methyltetrahydrofolát, tetrahydrofolát).

Potraviny živočišného původu – významný zdroj – vejce a vnitřnosti. Hlavními přirozenými formami folacinu v živočišných materiálech *polyglutamylpeptidy* (převládá pentaglutamylkonjugát) 5-methyltetrahydrofolové kys. (zkr. 5-methyl-H_4-PteGlu_n – asi 50%), 10-formyltetrahydrofolové kys. (zkr. 10-formyl- H_4-PteGlu_n asi 10%) a tetrahydrofolové kys. (zkr. H_4-PteGlu_n – asi 40%).
V mléce a mléčných výrobcích je z celk. množství asi 25% 5-methyl- H_4-PteGlu_n , asi 60% 10-formyl- H_4-PteGlu_n a 15% H_4-PteGlu_n .
Potraviny rostlinného původu – Listová zelenina (hl. formou je heptaglutamylkonjugát) – nejvýznamnější zdroj.
V zelenině a ovoci především polyglutamylpeptidy 5-methyl- a 10-formyl- H_4-PteGlu_n , v obilovinách a luštěninách významné množství folové kys. (PteGlu_n)
Př.: pšenice, žito (a výrobky z těchto surovin) –38-55% vit. ve formě 10-formyl H_4-PteGlu_n , 5-20% 5-methyl- H_4-PteGlu_n , 3-8% H_4-PteGlu_n , 12-21% jako 10-formyl-PteGlu_n , a 12-23% jako PteGlu_n .
Ostatní zdroje – droždí, vyšší houby (*Basidiomycetes*).
Změny v obsahu folacinu v potravinách během technologického a kulinářského zpracování
Maso, masné výrobky – folacin volný a vázaný na polysacharidy. Ztráty při tepelném zpracování až 95% (většinou výluhem).
Mléko, mléčné výrobky – stabilita závisí na přítomnosti kyslíku – při pasterizaci asi 5%, při výrobě kondensovaného mléka až 75%, obsah v jogurtech závisí na použité mikrobiální kultuře (nižší i vyšší nežli v použitém mléce), v tvrdých sýrech asi 75-90% z množství v pův. surovině.
Cereálie, cereální výrobky – nejvyšší v povechových částech obilky – obsah v mouce závisí na stupni vymletí. Během přípravy těsta se obsah nemění, při pečení ztráty 20% a více, při vaření těstovin ztráty okolo 20%.
Ovoce, zelenina – při vaření a konservování ztráty 20-50%.

Korinoidy (vitaminy B_{12}) – nejsložitější chem. struktura ze všech vit.

Základ – korinový cyklus, centr. atom Co (až 6 koordinačních vazeb s ligandy).
Formy obsahující 5,6-dimethylbenzimidazol – **kobalaminy**.
Výskyt – výhrasdně v potravinách živočišného původu.
Potraviny živočišného původu – v mléce *adenosyl kobalamin*a a *methylkobalamin*, v sýrech a vaječném žloutku *methylkobalamin*.
Do tkání býložravců se dostávají absorpcí vit. produkovaného intestinálními bakteriemi, u ostatních živočichů tato absorpce nízká, vit. se získává ze živočišných potravin. Obsah – viz.tab.
Potraviny rostlinného původu – kobalaminy se nevyskytují (připouští se minor. obsah v luštěninách), nálezy v zelenině mají původ v kontaminaci statkovými hnojivy – pochází z biomasy přítomných mikroorganismů).
(Kobalamin syntetizuje mnoho bakterií i kvasinky – př.: *Candida utilis*).
Změny v obsahu vit. B12 v potravinách během technologického a kulinářského zpracování
Vitamin velmi stabilní, ztráty výluhem.
Maso a masné výrobky – Ztráty závislé na použité technologii – 55-70%.
Mléko, mléčné výrobky – za běžných podmínek zpracování obsah stabilní, při pasteraci ztráty asi 10%. Při výrobě tvrdých sýrů asi 60-90% pův. mnořství, při výrově fermentovaných výrobků vzrůsza obsah až 30x (za použití *Propionibacterium shermanii*).

Vitamin C (kyselina L-askorbová)
Bilogicky aktivní formy – celý reverzibilní redox-systém. Vitamin pouze pro člověka, primáty, morčata, netopýry živící se ovocem.
Použití je určeno vlastnostmi vit.C (vitamin, antioxidant, chelatační činidlo) – jako potravinářské aditivum v konservárenské a kvasné technologii, v technologii masa a tuků, v cereální technologii. Jako antioxidant též askorbát sodný a lipofilní 6-palmitoyl-L-askorbová kys. (inhibuje tvorbu nitrosaminů v nakládaném mase a masných výrobcích). Jako inhibitory tvorby nitrosaminů při výrobě šunky – nepolární acetaly askorbové kys. (stabilnější než askorbylpalmitát). Estery fosfát a sulfát 20x stabilnější vůči oxidaci oproti volné askorbové kys. – sulfát neaktivní.
D-isoaskorbová kys. – asi 5-20% aktivity, 6-deoxy-L-askorbová kys. asi 30% aktivity, askorbigen 15-20% aktivity, 2-*O*-α-D-glukosid je stejně biologicky aktivní, stálý vůči oxidaci.
D-isoaskorbová kys. nahradí L-askorbovau kys. jako antioxidant, ne jako vitamin.
Aditivum – k ovocným džusům, konservovanému a mrazírensky skladovanému ovoci jako prevence nežádoucích změn aróma vyvolaných oxidací, při loupání a krájení ovoce a brambor jako prevence proti enzymatickému hnědnutí (v kys. prostředí je askorbová kys. stabilnější). Přídavek 20-30 $mg.kg^{-1}$ do piva jako prevence proti tvorbě chladových a oxidačních zákalů a nežádoucích změn aróma a chuti v důsledku oxidace.
Aditivum při výrobě vína – umožňuje snížit množství SO_2 při síření.
Askorbová kys. (resp. askorbát sodný, askorbylpalmitát) spolu s dusitany – přídavek k masu a masným výrobkům (šunka apod). zkvalitňuje a zrychluje výrobu, zkracuije dobu uzení, stabilizuje barvu hotových výrobků. Nitroxymyoglobin (pigment syrového masa ošetřeného dusitany) se tvoří třikrát rychleji. Askorbová kys. zvyšuje inhibiční účinky dusitanů na toxinogenní bakterie *Clostridium botulinum*.
Přídavek askorbové kys. zlepšuje pakařské vlastnosti mouky.
Jako antioxidant tuků – přídavek askorbylpalmitátu.

Výskyt:
Chemická forma v potravinách – 90-95% vitaminu C jako askorbová kys., zbytek dehydroaskorbová kys.
Potraviny živočišného původu – významný zdroj pouze játra, maso, mléko vejce – zdroje zanedbatelné.
Potraviny rostlinného původu – *ovoce, zelenina* zejména v čerstvé formě – nejbohatší zdroje vit. C. Výrazné mezidruhové rozdíly v obsahu vit. C (závisí na vegetačních podmínkách během růstu, stupni zralosti, způsobu posklizňového zpracování, skladování atp.). Abs. Nejvyšší známá konc. vit. C – jedlý podíl ovoce *Malpighia punicifolia* (až 46 $g.kg^{-1}$) na Západoindických ostrovech, jedlý podíl plodů australského stromu *Terminalia ferdinandiana* (23-32 $g.kg^{-1}$).
Bohaté zdroje vit. C relativně nevýznamné pro lidskou výživu (šípky, černý rybíz, kadeřavá petržel) vzhledem k jejich nízké spíše příležitostné konsumaci.
Dominantní brambory (během zimního skladování obsah vit. C rychle klesá). Cerealie pouze stopy, vyšší obsah v klíčcích *viz* tab.).
Houby, kvasinky – výskyt kys. askorbové prakt. nulový, přítomny pžíbuzné sloučeniny a jejich gylykosidy s nižší aktivitou. Kvasinky *Saccharomyces cerevisiae, Neurospora crassa* obsahují D-*erythro*-askorbovou kys.

Změny v obsahu vit. C v potravinách během technologického a kulinářského zpracování
Kys. askorbová – nejméně stálý vit. Ztráty oxidací, vyluhováním. V anaerobních podmínkách ztráty kyselinami katalysovanou degradací. Celkové ztráty 20-80%.
Ovoce, zelenina – ztráty vyluhováním při mytí, předvaření, vaření, konservování (pokud se výluh dále nezpracovává) – závisí na teplotě, pH, množství vody, velikosti kontaktovaného povrchu, zralosti, rozsahu kontaminace těžkými kovy, přívodu kyslíku. Ztráty výluhem vyšší u listové zeleniny s velkým povrchem oproti kořenové zelenině. Ztráty loupáním plodů (odstranění povrchové vrstvy bohaté na vit. C). Ztráty mléčným kvašením zeleniny – až 50% (př.: kvašené zelí).
Možnosti zamezení ztrát:

- omezení kontaktu potraviny se vzduchem (odvzdušnění za sníž.tlaku, náhrada vzduchu inetrní atmosférou, kvašení za přídavku hydrogensiřičitanu
- snížení množství iontů Fe^{3+} a Cu^{2+} vyloučením přímého kontaktu s kovovými nádobami, vazbou iontů do neaktivních komplexů chelatačními činidly
- vytvářením nepříznivých podmínek pro vznik komplexů kovových iontů s askorbovou kys. (snížení aktivity vody, snížení hodnoty pH, použití vhodných derivátů askorbové kys.

Během zpracování je vyšší stabilita askorbové kys. u ovoce (nižší pH). Nejmenší ztráty – vysokoteplotní krátkodobá sterilizace. U kompotů nejvyšší ztráty během skladování (závisí na době, teplotě – 10-50%, u obohacených ovocných šťáv až 80%.
U ovoce konservovaného oxidem siřičitým ztráty nižší.
Nejstabilnější je kys. askorbová při zmrazování a mrazírenském skladování ovoce a zeleniny (-18 ^{o}C), naopak ke značným ztrátám dochází při rozmrazování (30-50%).
Mléko, mléčné výrobky – ztráty značné, při chladírenském skladování asi 50% (roste s teplotou), při tepelném ošetřrní ztráty 20-50%, relat. stabilní kys. askorbová u sušeného mléka vitaminem obohaceného a baleno v inertní atmosféře.

Vitamin A (all-*trans*-retinol, axeroftol, vitamin A_1). Antixeroftalmický vit. (proti xeroftalmii-šeroslepotě). Chem. struktura: isoprenoid s 5 konjugovanými dvojnými vazbami, resp. alicyklický diterpenový alkohol s tzv. β-jojonovým cyklem a postranním řetězcem 4 konjug. dvojných vazeb. V potravinách doprovázen řadou analogů a metabolitů lišících se strukturou jojonového cyklu nebo postranního řetězce. Př.: ve sladkovodních rybách vit. A_2 (3-dehydroretinol).
Provitaminy A: skupina asi 50 karotenoidů (retinoidů), nejvýznamnější β-karoten (v potravinách doprovázen α–karotenem, γ-karotenem, β-kryptoxanthinem, echinenonem aj.
Aktivita vit. A – asi 2500 látek syntetických.
Použití: Obohacování potravin syntetickýcm stabilním retinylacetátem nebo retinylpalmitátem (stolní oleje, máslo, margaríny, mléko, mouka aj).
β-karoten – lipofilní barvivo.
Výskyt: V potravinách rostlinného původu, v mikroorganismech (bakteriích, kvasinkách, plísních) se retinol nevyskytuje, pouze provitaminy – karoteny, xantofyly. Živočichové nejsou schopni syntetizovat karotenoidy, pouze přeměňují rostlinné pigmenty na látky odlišné struktury, nebo je deponují (takto vzniká retinol, 3-dehydroretinol, kitol-dimer retinolu).
Potraviny živočišného původu - retinol volný a esterifikovaný vyššími mastnými kyselinami (př.: v mléce - palmitát, oleát, stearát, minoritní estery kys. kaprylové, kapronové, linolenové, laurové, arachidonové, linolové, myristové, palmitoolejové, pentadekanové, gadolejové, heptadekanové a volný retinol).

Bohatý zdroj - játra, máslo. Maso a mlého relat. málo vit. A – úměrně obsahu tuku.
Potraviny rostlinného původu - β–karoten – bohaté zdroje: listová zelenina, mrkev (karotka), oranžové odrůdy rajčat, meruňky, mango.
Ostatní zdroje – jaterní rybí tuky (př.: treščí tuk 1000 – 100000 $mg.kg^{-1}$, vepřová játra asi 30 $mg.kg^{-1}$, játra ledního medvěda asi 60000 $mg.kg^{-1}$).
Změny v obsahu vit. A v potravinách během technologického a kulinářského zpracování
Přirozené retinoidy (v rostlinných potravinách) i estery retinolu (v živočišných potravinách) látky relativně stabilní v nepřítomnosti vzduchu. Při vyšší teplotě a na světle – isomerizace na *neokaroteny* – mají aktivitu vit. A, je-li alespoň jeden jojonový cyklus zachován, méně intenzívně zbarvené.
Autooxidace retinoidů je rychlá u dehydratovaných potravin. Reakcí s oxidačními produkty mastných kys. vznikají rovněž méně barevné produkty.
Maso a masné výrobky – při běžných způsobech zpracování masa a vnitřností retinoidy velmi stabilní.
Mléko a mléčné výrobky – při pasterizaci a sušení ztrráty asi 6%další ztráty při skladování (v přítomnosti kyslíku a na světle ztráty vit. A až 20-30% za hodinu).
Cereálie a cereální výrobky – Již při skladování mouky reagují karotenoidní pigmenty s hydroperoxidy lipidů působením lipoxygenas. Během mísení a kynutí těsta hydroperoxidy mastných kys. oxidují karotenoidy – důsledek – světlejší barva výrobku (chleba). Při výrobě těstovin ztráta karotenoidů až 75% je nežádoucí – inhibice lipoxygenas kys. askorbovou. Ztráty až 90% při výrobě extrudovaných výrobků.
Ovoce a zelenina – rozsah degradačních změn karotenoidů v konservovaném ovoci a zelenině malý, retence v konservovaných měruňkách, broskvích, švestkách po roce skladování 85-100%.
V sušeném ovoci a zelenině vlivem oxidace (skladování na vzduchu) ztráty značné (př.: sušená mrkem – ztráty až 50%).

Vitamin D skupina blízce příbuzných lipofilních 9,10-sekosteroidů (D_3 – cholkalciferol, D_2 – ergokalciferol). Vznikají působením *uv* záření z prekurzorů (provitaminů D – cyklopentaperhydrofenanthreny s C-18 a C-19 methyl.skupinami, C-3 hydroxyl. Skupinou a C-5 a C-7 systém konjug. dvoj.vazeb v kruhu B, liší se vzájemně délkou a uspořádáním postranního řetězce v poloze C-17).
Použití – fortifikace margarínů, mléka a cereálních snídaní ergokalciferolem – vyrábí se fotoisomerizací ergosterolu při 278 nm.
Výskyt: **Potraviny živočišného původu -** savci, ptáci a ryby syntetizují cholekalciferol stejně jako člověk. (Vyskytuje se tudíž běžně v potravinách živočišného původu.) Mléko – v zimním období asi 4x méně cholekalciferolu než v letním období.
Ergosterol – hlavní sterol většiny plísní => obsažen v plisňových (modrých) sýrech.
Potraviny rostlinného původu – přítomnost ergosterolu v semenech olejnin, obilovin, a cereálních výrobcích je indikátoremmmikrobiální kontaminace. Podobně zelenina.
Ostatní zdroje – vyšší houby (*Basidiomycetes*) obsahují ergokalciferol i ergosterol. Ergokalciferol vzniká z ergosterolu působením slunečního žáření -pěstované žampiony *Agaricus bisporus* výrazně nižší obsah ergokalciferolu (asi 2 $\mu g.kg^{-1}$) ve srovnání s divoce rostoucími houbami (liška obecná *Cantharellus cibarius* kolem 130 $\mu g.kg^{-1}$, hřib jedlý *Boletus edulis* asi 30 $\mu g.kg^{-1}$. Ergokalciferol v houbách – asi 90% vit., zbytek provit. D_2.
Ergosterol v kvasinkách *Saccharomyces cerevisiae* – 600-1500 $\mu g.kg^{-1}$ (v sušině).

Změny v obsahu vit. D v potravinách během technologického a kulinářského zpracování
Vznik oxidačních produktů a isomerů vit. D, v ozářených potravinách fotodegradační produkty (tachysterol, lumisterol aj. – některé toxické.

Vitamin E (antisterilní vitamin) aktivita vit. E - 8 základních strukturně podobných derivátů chromanu (vitageny E). Společný strukturní základ – *tokol* a *tokotrienol* (chromanový cyklus s nas. nebo nenas. isoprenoidním postranním řetězcem o 16 atomů C. V poloze C-2 skup. – CH_3 , v polze C-6 skup. –OH (skupiny nezbytné pro biolog.aktivitu všech osmi vitamerů).
Formy (nas. isopren.řetězec) – *tokoferoly*, 4 formy s nenas. isopren.řetězcem – *tokotrienoly* (vzájemně se liší polohou a počtem $–CH_3$ v chromanovém cyklu). Tokoferoly - 3 chirální centra => každý tokofelol v osmi diastereoisomerních formách. V přírodě pouze (RRR)-isomery resp. d-tokoferoly.
Tokotrienoly – 8 různých *cis*- resp. *trans*- isomery a jejich kombinace. V přírodě pouze all-*trans*- geometrické isomery.
Použití: Pro fortifikaci potravin a krmiv (jako vit. a antioxidant přítomných lipidů) a pro farmac. Účely - syntetický racemický α-tokoferol a jeho estery nebo přírodní směs *d*-tokoferolů (získaná jako vedlejší produkt při rafinaci resp. deodoraci olejů). Všechny tokoferoly a tokotrienoly lze převést na α-tokoferol methylací a hydrogenací materiálu.
Výskyt: Vit. E v potravinách rostlinného původu, minoritně i v živočišných potravinách a v některých kvasinkách a houbách. (V potravinách vždy všech 8 biol.aktivních tokoferolů a tokotrienolů, tyto též ve formě esterů.
Potraviny živočišného původu – zastoupení jednotlivých vit. E dáno složením krmiva a roční dobou (vždy více než 90% α-tokoferol. V rybím tuku malé množství.
Potraviny rostlinného původu – v obilovinách v klíčku a v otrubách (v mouce dle stupně vymletí), i zde α-tokoferol – 60%.
Změny v obsahu vit. E v potravinách během technologického a kulinářského zpracování
Tuky a oleje – při rafinaci snížení na 10-50% pův.obsahu - ztráty hlavně při odkyselování (v důsledku oxidace v alkal.prostředí) a při bělení (oxidace na povrchu bělicích hlinek katalysovanou Fe^{3+} ionty. Při deodoraci ztráty těkáním s vodní parou za sníženého tlaku. Při hydrogenaci tuků (Raneyův Ni-katalyzátor) ztráty vit. E 30-50%.
Ostatní potraviny – V nepřítomnosti kyslíku a oxidovaných lipidů jsou vit. E relativně stabilní při běžných operacích technologických i kulinářských. (Ztráty nepřesahují 10%.) Největší ztráty při smažení apečení (v opakovaně použitých tucích se tokoferoly prakt. nevyskytují – degradace za vyšších teplot. Postupné ztráty i při mrazírensky skladovaných výrobcích.
Při sušení ovoce a zeleniny ztráty 50-70%.

Vitamin K (koagulační vitamin) všechny sloučeniny vykazující aktivitu vit. K – deriváty menadionu (2-methyl-1,4-naftochinon s nenas. isoprenoidním řetězcem v poloze C-3 aromat. jádra).
Vitamin K_1 *fyllochinon* (2-methyl-3-fytyl-1,4-naftochinon) – v rostlinných potravinách (postranní řetězec – 20 atomů C - 4 isoprenové jednotky (isomer s *cis*- konfigurací v postranním řetězci není biol.aktivní).
Vitamin K_2 *menachinon*-n (2-methyl-3-multiprenyl-1,4-naftochinon) n=0-13, nejběžnější 4-10 isopren.jednotek (n=7 *farnochinon*). Produkt bakterií a aktinomycet.
Postranní multiprenový řetězec s all-*trans*- konfigurací nejběžnější.
Escherichia coli – produkuje MK-8
Staphylococcus aureus – produkuje MK-0 – MK-9.

Kvasinky produkují příbuzný koenzym Q.
Vitamin K_3 *menadion* (2-methyl-1,4-naftochinon) synthetická látka.
Vitamin K_4 *menadiol* (2-methyl-1,4-naftalendiol) produkt redukce menadionu, a odvozené sloučeniny (menadioldiacetát, menadioldibutyrát – liposolubilní, Na-menadioldifosfát – hydrosolubilní.
Vitamin K_5 – 1-amino-4-hydroxy-3-methylnaftalen.
Vitamin K_6 – 1,4-diamino-2-methylnaftalen.
Vitamin K_7 - 1-amino-4-hydroxy-2-methylnaftalen.
Použití: Vit. K_3 a jeho hydrosolubilní formy (soli nebo komplexy adičního produktu s hydrogensiřičitanem Na), komplex s nikotinamidem aj. jako aditivum do krmiv pro kuřata.
Výskyt: **Maso a masné výrobky** – středně vysoký obsah, játra vysoký obsah (ve vepřových játrech více než 10 aktivních látek).
Potraviny rostlinného původu – výhradně vit. K_1 (v chloroplastech) – vysoký obsah v listech zeleniny (v zelených listech okraje hlávky více vit. oproti vnitřním listům). Vysoký obsah v rostlinných olejích, nízký obsah v ovoci, bramborách, olejovinách.
Ostatní zdroje – vit. K_2 produkován *E.coli*, *Bacillus* sp.
Změny v obsahu vit. K v potravinách během technologického a kulinářského zpracování
Během zpracování a skladování vit. K rel. stabilní. Vyšší ztráty při expozici dennímu světlu. Ztráty při smažení (30 min. při 190 ^{o}C) – 10-15%, při norm. teplotě po účinku denního světla asi 50% za den.

Další aktivní látky

Dříve bylo řazeno do skup. vitaminů více látek (u některých nebyl kapatytický účinek v metabolismu člověka prokázán). Př.: 4-aminobenzoová kys.(vitamin H), některé slouč. dovede lidský organismus v potřebném množství synthetisovat př.: thiooktová kys., koenzym Q (nejsou známy aniprojevy avitaminosy).
Další látky pův. řazené k vit.: esenciální MK řazeny k lipidům, bioflavonoidy řazeny k flavonoidním pigmentům rostlinného původu.
Purinové base *adenin* – (6-aminopurin, vitamin B_l, vit. B_4) – stavební jednotka adenosinu a dále ATP a polynukleotidů (RNA).
Orotová kys. (vit. B_{13}) – vedlejší produkt biosynthesy pirimidinových nukleotidů (v mléce).
Pangamová kys. (vit. B_{15}) v obilovinách, luštěninách, droždí (biol. účinky nebyly prokázány).
Karnitin (vit. B_t) trimethylamonium-3hydroxybutyrobetain) výskyt ve většině organismů, významná funkce v metabolismu lipidů (přenos acyl-CoA přes vnitřní membránu mitochondrií).
Antiulcerový vit. U (kabigen, S-methylmethionin) – v brukvovitých zeleninách. Dop. při therapii *Ulcus ventriculi*.
Bioflavonoidy (Vit. P) sdpolu s dalšími flavonoidy v ovoci a v zelenině, ovlivňují permeabilitu a pružnost krevmních kapilár (př.: *rutin*).
Cholin (alkohol), *myo*inositol (cukerný alkohol) – běžné složky fosfolipidů rostlin i živočichů – některé významné biol. aktivity.
Thiooktová (α–lipoová) kys. – společně s redukovanou formou (dimerkaptooktanovou kys. – obecně se vyskytuje v ppotravinách živoč. i rostl. původu – jako kofaktor enzymů v mnohých redox- reakcích (př.: oxidační dekarboxylace AA).
Ubichinony (koenzymy Q_n , zkrác. CoQ_n) výskyt v potravinách rostl. i živoč. původu – tvoří homologickou řadu, doprovázeny látkami podobné struktury (vit. E).Účastní se redox-reakcí a přenosů elektronů u všech aerobních eukaryotických buněk a u mnoha bakterií.
Esenciální MK (vitamin F, vitagen F) - viz lipidy.

Minerální látky

Minerální látky obsažené v potravinách – interakce s vodou, vzájemné interakce, interakce s organickými složkami potravin (tím ovlivněna využitelnost živin). O formě (chemickém stavu) prvku rozhoduje složení potraviny, pH, možnost hydratace kovových prvků, redox-systém (ovlivnění oxidačního stupně prvku) aj.

Vazebné možnosti prvků Chemické vlastnosti prvku – rozhodující pro charakter interakce prvku s organickou matricí (materiálem potraviny), tj. pro tvorbu přísl. sloučeniny (dáno umístěním prvku v Mendělejevově periodickém systému, vyplývají z elektronové konfigurace).
Nekovy a metaloidy (P, As, S, Se – střední hodnoty elektronegativity) – troří v biologických systémech kovalentní sloučeniny (Estery kys.fosforečné, S-AA, Se-AA, As-aminosloučeniny, S-heterocykly).
Alkalické kovy, kovy alk.zemin, Mg (velmi nízké elektronegativity), halogeny (velmi vysoké elektronegativity) – výskyt v biol. materiálu jako volné ionty, přednostní účast v elektrostatických interakcích, méně vázané v málo rozp. sloučeninách (šťavelan-Ca), v kovalentních sloučeninách (př. hormony trijodthyronin, thyroxin – I-AA), Cl^- jako ligandy, Fe, Mg, Co jako centrální atomy, tendence ke kovalentním vazbám Cd, Hg.
Přechodové kovy, event. některé nepřechodové kovy (Al, Pb, Zn) – výrazný sklon k tvorbě komplexních sloučenin.

Interakce kovů s organickými složkami potravin
Aminokyseliny – mohou vázat kovové ionty do koordinačních sloučenin prostřednictvím disociované karboxylové skupiny i aminoskupiny (O v karboxylu i N v aminoskupině – donory elektronů – poskytnou elektron. Pár do koordinačně-kovalentní vazby s centr. kovovým atomem (rozhodující vliv pH => různá forma a disociace AA v roztoku).
Biogenní aminy (produkty dekarboxylace AA) - komplexotvorné vlastnost (př.: cheláty diaminů – kadaverin, putrescin).
Peptidy, proteiny – možná vazba kovu prostřednictvím N-koncové aminoskupiny, C-koncového karboxylu, funkčních skupin v postranním řetězci (př.: Lys, Orn, Asp, Glu, Cys, His). Oligopeptidy – peptidový řetězec obklopí centr. kovový atom. Možnost vzniku vícejaderných komplexů.
Peptidy obsahující cystein (glutathion, fytochelatiny a homofytochelatiny) – přirozené rostlinné peptidy se schpností vázat ionty TK do stabilních komplexů – obranný rostlinný systém před fytotox.účinky TK.
Metalothioneiny (pův. zjištěny ve vnitřních orgánech savců, i v tělech jiných živočichů – ryby, bezobratlí) – tvorba indukována ionty Cd, Cu, Zn, Ni, Pb, Co, Bi, Hg, Au, Ag – důležitý mechanismus detoxikace.
Metaloproteiny – pravidelná struktura, charakteristický způsob vazby kovu a vazeb. Místa pro kovový ion (kov vázán i prostřednictvím neaminokyselinové komponenty proteinové makromolekuly (př.: prosthetická skupina – Fe vázané v porfyrinové struktuře hemu).
Specifické biologické funkce (katalyzátory-metaloenzymy, transportní a zásobní látky aj.
Sacharidy – obecně polyhydroxysloučeniny – komplexotvorné vlastnosti (uplatní se pouze za mimořádných chem. podmínek, které u potravin nenastávají). O-atom hydroxyskupiny pro většinu kovů mnohem slabší donor elektronového páru oproti S a N.
Mono-, disacharidy a alkoholické cukry tvoří komplexy s ionty kovů v alkal. prostředí.

Komplexy s Fe^{3+} tmavě žluté až hnědé, stechiometr. poměr 1:1 (zvyšují biologickou využitelnost Fe v dietě).
Komplexy sacharosy s Ca – význam v cukrovarnictví.
Spontánní tvorba komplexů kovů se sacharidy – konfigurace –OH na třech sousedních atomech C v šestičlenném cyklu židličkové konformace střídavě axiální, ekvatoriální, axiální (př.: komplex Ca^{2+} s *epi*-inositolem).
Fytová kyselina (*myo*-inositol hexakisdihydrogenfosfát) – s ionty Ca, Mg, Fe^{III}, Zn aj. – fytáty.
Ca-Mg komplex – fytin. (Důsledek stabilní vazby a malá rozpustnést – snížení biologické využitelnosti prvků ze stravy u potravin s vyšším obsahem fytové kys. – obiloviny, luštěniny, olejnatá semena, ořechy). Možná interakce fytové kys. s proteiny či fosfolipidy => komplexy Me-Prot-fyt.kys., fyt.kys.-Me-fosfolipid.
Lipidy – triacylglyceroly a vosky (nepolární) => omezená možnost tvorby Me-komplexů.
Výjimky – tvorba π-interakce nenas. MK a nenas. lipidů s některými ionty (Ag^{+}), tvorba solí volných MK.
Polární lipidy (hydrofóbní část řetězců MK + hydrofilní část) –fosfolipidy tvorba komplexů s různými Me-ionty.
Možné vazby Me s řadou dalších org. sloučenin obsažených v potravinách (org. kyseliny, flavonoidy a jiné polyfenoly v rostlinách, porfyriny a korinoidy, ATP, riboflavin aj.

Esenciální prvky

Sodík, draslík – dominantní funkce v lidském organismu – (Cl^- jako protiont) udržení osmotického tlaku inra- a extracelulárně a udržení acidobasické rovnováhy, aktivace některých enzymů. K ovlivňuje aktivitu srdečního svalu.
Obsah v lidském těle – 70-100 g Na (extracelulárně), 140-180 g K (intracelulárně).
Denní příjem potravou 1,7-6,9 g Na (vetšinou ve formě NaCl nebo Na-hydrogenglutamátu), 2-5,9 g K. Vylučování převážně močí, nadměrné pocení při mimořádné tělesné námaze – ztráty až 8 g/den (tj 20 g NaCl), v těchto případech bez externího příjmu Na ve zvýšeném množství – důsledek svalové křeče, bolesti hlavy, průjmy. Přebytek Na v organismu – těžké poruchy (dlouhodobý nadměrný příjem Na ve stravě - hypertenze). Deficit K – poruchy ledvin, svalová slabost, nepravidelnost srdeční činnosti.
Výskyt v potravinách – viz tab. (V praxi – v některých komoditách až o několik řádů vyšší obsah Na v důsledku solení.)
DDD Na – max. 2,4 g/den (tj. 6 g NaCl).

Chlor v těle asi 80g (ve formě Cl^-). V řadě potravin majoritní prvek (zejména v závislosti na přidaném NaCl během technologie). Obsah v potravinách – viz tab.
Max.DD pro dospělého člověka 75 mg, pro dětri do 1 roku 180-300 mg, pro dětri od 1 do 9 let 350-600 mg.

Hořčík, vápník - v těle dosp.člověka 25-40 g Mg (60 % v kostře), pankreas, játra, kosterní svalstvo. Krev a extracelul. tekutiny 1%.
1500 g Ca, 99% v kostře a v zubech ve formě fosforečnanu-Ca).
Výskyt v potravinách – viz tab.
Mg: DDD 50-70 mg pro děti do 1 roku, 150-200 mg pro děti do 6 let, 350 g pro dospělé muže, 300 mg pro dospělé ženy (během gravidity a laktace 450 mg).

Ca: DDD 400-500 mg pro děti do 1 roku, 800-1200 mg starší děti a adolescenti, 800 mg pro dospělé, 1200 mg ženy (gravidita, laktace).

Fosfor dospělý člověk 420-840 g P (80-85 % v kostech a zubech), krev 400 $mg.dm^{-3}$, svalovina 1700 – 2500 $mg.kg^{-1}$, nervová tkáň 3600 $mg.kg^{-1}$, kosti a zuby 22 % hmotnosti.
Obsah v potravinách: ve většině potravin nad 100 $mg.kg^{-1}$ (výjimka – rafinované tuky, rafinovaný cukr – obsah P minimální), viz tab.
Fytátový fosfor – nižší biol.využitlnost P i Ca, Mg, Zn a Fe viz tab.
Zvýšení obsahu P v některých komoditách nad přirozenou hladinu – asditiva (polyfosfáty, soli kys. trihydrogenfosforečné) – ovlivňuje hydrataci proteinů a polysacharidů a jejich koloidní vlastnosti, zvyšuje vaznost vody v masných výrobcích, zajišťuje vhodnou texturu tavených sýrů, antimikrobiální účinky. Kys. fosforečná – okyselující látka (Coca-Cola), polyfosfáty – čiřidla piva a vína. U nápojů balených v plechovkách – polydfosfáty zpomalují korozi.
DDD 300-500 mg (děti do 1 roku), 800 mg (děti do 10 let), 1200 mg pro dospělé (při běžném stravování není deficit). Nezbytný poměr P a Ca ve výživě (maso, drůbež, ryby – 15-20x více P oproti Ca, vejce, cereálie, luštěniny 2-4x více, mléko, listová zelenina, sýry, kosti Ca > P.

Síra obsah v lidském těle asi 140 g. V potravinách v mnoha kovalentních sloučeninách (biokatalyzátory – thiamin, pantothenová kys. resp. koenzym A, biotinaj.), sirné AA (součásti proteinů, prekurzory vonných a chuťových látek.
Obsah v potravinách viz tab.

Železo obsah v lidském těle (dosp.) 3-5 g. Nejvyšší konc. v krvi (hemoglobin), játrech a slezině (ferritin, homosiderin), nižšší konc. v srdci, ledvinách, kosterním svalstvu (myoglobin). Tab.
V enzymech min. množství Fe:

- hemové enzymy: cytochromy, oxygenasy, peroxidasy
- nehemové enzymy: dukcinátdehydrogenasy, xanthinoxidasa, NADH-cytochrom-*c*-reduktasa (flavinové enzymy z třídy oxidoreduktas), akonitasa (enzym z třídy lyas).

Biochem. funkce Fe: dle sloučenin, ve kterých je obsaženo (převážně v mechanismu transportu kyslíku krevním řečištěm a deponování kyslíku ve svalové tkáni (ˇhemoglobina myoglobin), katalýza redox-reakcí (Fe v hemových a flavinových enzymech).
Proteiny se železem a sírou - Fe vázáno sulfhydrylovými skupinami cysteinových zbytků, příp. sulfidovými ionty - FeS-proteiny (rubredoxiny), Fe_2S_2-proteiny a Fe_4S_4-proteiny (ferredoxiny).
V krevní plasmě nehemový glykometalloprotein (trensferrin), zásobní formy železa ve slezině, játrech, kostní dřeni (ferritin, hemosiderin).
Výskyt v potravinách – tab.
Výživa: DDD 6 mg – děti do 6 měs., 10 mg – děti 6 měs. až 10 let, 12 mg – chlapci 10-18 let, 15 mg - ženy a dívky 11-50 let, 10 mg – dospělí muži a ženy nad 50 let, grav. ženy 30 mg, laktace 15 mg.
Nedost. Příjem Fe dietou – anemie, snížení imunity. Nadměrný příjem – hemosiderosa (koncentrování hemosiderinu v játrech => těžké poškození jater.

Zinek obsah v lidském těle (dosp.)1,4-3,0 g (kůže, nehty, vlasy, oční tkáň, játra, ledvina, slezina, muž. pohl. orgány.
Obsah v metalloenzymech (známo asi 200). Komplex s insulinem (pankret.enzymem).
Obsah v potr. - tab.

DDD: 5 mg děti do 1 roku, 10 mg děti 1-10 let, 15 mg chlapci a muži, 12 mg dívky a ženy, 10 mg muži a ženy nad 50 let, 15 mg grav.ženy, 16-19 mg laktace.
Deficit (dlouhodobě dieta s nízkým obsahem Zn či převaze složek potravin snižující biol. využitelonost Zn, nebezpečí zejména v dětském věku (zpomalený růst, nedost. Vývoj mužských pohl. orgánů, ztráta chuti, dermat. změny, vypadávání vlasů a nehtů – změny reverzib. – vyššími dávkami zinků reverze.).
Vyšší dávky tox. – (2 g Zn *per os* – podráždění sliznic trávicího ústrojí, zvracení, 10 – 30 x DDDzměny krev. Obrazu typické při deficitu Cu (Zn antag. Cu).

Měď lidské tělo 100-180 mg (1,7 $mg.kg^{-1}$), u novoroz.asi 4,7 $mg.kg^{-1}$. Játra 15 $mg.kg^{-1}$, novoroz. 230 $mg.kg^{-1}$, ledviny 2,1 $mg.kg^{-1}$, svalstvo 0,7 $mg.kg^{-1}$, mozek 5,6 $mg.kg^{-1}$, plíce 2,2 $mg.kg^{-1}$. V játrech Zn v enzymu superoxiddismutázy, v mozku v metalloprot. cerebrokuprein.
Výskyt v potr.: < 10 $mg.kg^{-1}$, význ. zdroje játra, luštěniny, houby – tab.
DDD 0,4-0,7 mg děti do 1 roku, 0,7-2,0 mg děti od 1 do 10 let, 1,5-2,5 mg adolescenti, 1,5-3 - dospělí.
Deficit vzácný – event. vyšší hladiny cholesterolu v krvi, změny srdečního rytmu, snížená glukos. tolerance.
Tox. pro savce nízká.

Mangan v těle 10-20 mg (kosti 2,6 $mg.kg^{-1}$, játra 1,4 $mg.kg^{-1}$.
V potr. Viz tab.
Přiměř. DD 0,3-1 mg děti do 1 roku, 1-3 mgděti od 1 do 10 let, 2-5 mg adolesc., dospěl.
Deficit: zpomalený růst, poruchy reprodukce, abnorm. Vývoj kostí.
Tox. – zpomalení růstu, anémie (při relat. vysokých dávkách).

Nikl v těle 10 mg. (plíce 20-150 $\mu g.kg^{-1}$, ledviny 5-15 $\mu g.kg^{-1}$, kosti 200-400 $\mu g.kg^{-1,}$ krev 5 $\mu g.dm^{-3}$. Funkce u živočichů neznámé. Výskyt v potr. – viz tab.
DDD nejsou určeny (dle výživy 150-700 μg). Na exper. zvířatech: deficit-zpomalení růstu, tox. > 250 $mg.kg^{-1}$ potravy.
Dráždivé účinky na kůži (tox. a karcinogen. tetrakarbonyl-Ni).

Kobalt v těle <1.5 mg. Esenciální pro bakterie, řasy, přežvýkavci. Pro ostatní organismy esenciální vit. B_{12}.
Výskyt v potravinách – tab.
DDD není stanovena, reál. DD 5-10 μg.

Molybden v těle 5-10 mg.Obsažen v některých enzymech.
Výskyt v potravinách – viz. tab.
Přiměřené DD 15-40 μg děti do 1 roku, 25-75 μg děti 1-6 let, 75-250 μg nad 7 let.
Skutečně ze stravy – 120-240 μg.

Chrom v těle asi 5 mg. Distribuce rovnoměrná. Krevní plasma 0,1-0,4 $\mu g.dm^{-3}$.
V ox. stupni III esenc. Prvek, v ox. stupni VII vysoce tox. a mutag., alerg., karcinoge. vlastnosti.
Výskyt v potr. – viz tab.
Přiměřená DD 50-200 μg. Skuteč. DD 25-100 μg.
Deficit: trvale zvýš. hladina krevní glukosy, zvýš. hladiny cholesterolu a triacylglycerolů, nervové a mzkové poruchy.

Tox. při mimoř. vysokých dávkách. (Cr ^{VI} toxický, genotox., kercinogenní, kožní ekzémy, respirace prachu – plicní nádory).

Vanad obsah v těle není znám. Biochem. – zasahuje do metabolismu sacharidů a lipidů. Obsah v potr. – viz tab.

Selen v těle 15 mg. Esenc. Prvek (součást glutathionperoxidasy).
V potr. – viz tab.
DDD 10-15 μg děti do 1 roku, 20 μg děti 1-6 let, 30 μg děti 7-10 let, 40 μg chlapci, 45 μg dívky, 55 μg dospělé ženy, 70 μg dospělí muži. Grav., laktace 65-75 μg.

Jod v těle 10-30 mg (70-90% ve štítné žláze – součást enzymů thyroxinu, trijodthyroninu).
V potravinách – viz tab.
DDD 50-75 μg (dle věku) (v ČR asi 100 μg).
Deficit – snížená funkce štítné žlázy.

Fluor v těle 0,8-2,5 g (zuby, kosti, ochranný faktoer proti zubním karies).
V potravinách – viz tab.
DDD – 0,1-0,5 mg – děti do 6 měsíců, 0,2-1 mg, děti 1-3 roky – 0,5-1,5 mg, dospělí 1,5-4 mg.

Bor esenc. Pro rostliny, u živočichů nepotvrzené informace. Kys. boritá tvoří stab.komplexy s polyhydroxyslouč. (cukerné alkoholy, sacharidy, nukleotidy, riboflavin, askorb. kys.).
Obsah v potr. Viz tab.
DDD nestanovena.

Křemík v těle asi 1,4 g (více v rostlinách). Předpoklad – nezbytný pro biosynth. kolagenu. Mechanismus účinku není znám. Obsah v potr. – viz tab. DDD nestanovena, reál.příjem 20-50 mg.

Maillardova reakce

Reakce redukujících sacharidů s aminosloučeninami (nejvýznamnější a nejrozšířenější chemické reakce probíhající během zpracování a skladování potravin). Vzniká řada velmi reaktivních karbonylových sloučenin reagujících vzájemně a s přítomnými aminosloučeninami. Soubor reakcí.
Francouzský chemik Louis Camille Maillard první popsal tvorbu hnědých pigmentů při zahřívání glukosy s gylycinem. Dosud není presentováno kompletní reakční schema.

Tvorba hnědých pigmentů **melanoidinů** => reakce neenzymového hnědnutí (i jiné reakce, kupř. karamelizace cukrů – Maillardova reakce je zvláštní případ neenzymového hnědnutí).
Dosud charakterisována jen malá část sloučenin vznikajících v těchto reakcích:

- sloučeniny relativně stálé, nedochází k dalším reakcím během isolace a identifikace
- reaktivní meziprodukty, ve velmi nízkých koncentracích, rozkládají se během isolace
- volné radikály, hrají důležitou roli při tvorbě vonných a chuťových látek, vysokomolekulárních barevných pigmentů a působení *in vivo*.
-

Studium Maillardovy reakce – pozornost věnována zejména:

- vzniku hnědého zbarvení (žádoucí – barva chlebové kůrky, pražené kávy, smažené cibule, nežádoucí – výroba sušených potravin, sušeného mléka, ovoce, zeleniny apod.)
- vzniku aromatických látek žádoucích (vůně chleba a pečiva) i nežádoucích
- výživovým a fyziologickým aspektům teakcí (snížení nutriční hodnotypotravin – reakce cukrů a jiných karbonylových sloučenin s esenciální limitující AA lysinem)
- toxicitě některých produktů – mutagenní a karcinogenní látky
- antioxidačním vlastnostem reakčních produktů (reduktony a melanoidiny).

Njvýznamnější sacharidy potravin podílejících se na Maillardově reakci: monosacharidy glukosa, fruktosa, ribosa (maso a masné výrobky), disacharidy laktosa (mléko a mléčné výrobky), maltosa (cereální výrobky).
Sacharidy vázané glykosidickou vazbou v glykoproteinech, glykolipidech a heteroglykosidech se účastní Maillardovy reakce po hydrolýze na monosacharidy.

Reakčními partnery jsou bílkoviny a volné aminokyseliny.
Bílkoviny reagují s redukujícími sacharidy prostřednictvím ε-aminoskupiny vázaného lysinu, méně α-aminoskupiny N-koncových aminokyselin, minoritně jiné dunkční skupiny.
U sýrů aj. kromě bílkovin významně reagují i biogenní aminy.

Vedle sacharidů, jejich degradačních produktů a degradačních produktů aminokyselin (aminy, amoniak, aldehydy aj.) reagují i původní karbonylové látky v potravinách (aldehydy, ketony v silicích, askorbová kys. aj) a karbonylové sloučeniny vznikající z nesacharidových prekurzorů (př.: aldehydy vzniklé oxidací tuků).

Studium na modelových systémech – př.: glukosa a glycin – vzniká mnoho desítek reakčních produktů.

Viz **SCHEMA -** 3 fáze reakce:

- počáteční – tvorba glykosylaminu, následuje Amadoriho přesmyk (reakce A, B)
- střední – dehydratace a fragmentace sacharidů a Steckerova degradace AA (reakce C, D, E)
- závěrečná – reakce meziproduktů vedoucích k tvorbě heterocyklických sloučenin (zpravidla důležité vonné a chuťové látky) a vysokomolekulární pigmenty melanoidiny (nositelé hnědého zbarvení – reakce F. G).

Vznik glykosylaminů a přesmyk na aminodeoxycukry

Adice neprotonizované formy aminoskupiny aminosloučeniny (amin, aminokyselina, bílkovina) na elektrodeficitní C-atom karbonylové skupiny redukujícího cukru – adiční produkt – karbinolamin, dehydratací vzniká imin (Schiffova base). (Snadnost adice je dána indukčním efektem substituentů karbonylové skupiny určujícím elektronovou hustotu na uhlíku karbonylové skupiny a sterickými faktory).
Reaktivita aminosloučenin závisí na jejich basicitě.
Vliv pH: protonizace karbonylové skupiny zvyšuje její reaktivitu k nukleofilním činidlům, protonizace aminoskupiny reaktivitu snižuje (dusík nemá volný elektronový pár).
Koncentrace obou reaktantů se mění s hodnotou pH prostředí ve vzájemně opačném směru (se snižujícím se pH koncentrace kationtů karbonylové skupiny stopupá, koncentrace neprotonisované formy aminosloučeniny klesá) – reakční rychlost dosahuje maxima v mírně kyselém až mírně basickém prostředí (pH 5 – 7).
Schiffovy base nestálé, stabilizují se dalšími reakcemi (př. cyklizace na N-substituovaný glykosylamin.

Aldosylaminy jsou Amadoriho přesmykem transformovány na ketosaminy, ketosylaminy jsou obdobně Heynsovým přesmykem transformovány na aldosaminy (oba přesmyky – kyselá katalýza).

Ketosaminy prokázány v řadě skladovaných a tepelně upravovaných potravinách (sušené ovoce, sušená zelenina, sušené mléko, sójová omáčka aj.).
In vivo v infuzích obsahujících glukosu a AA i v organismu člověka (více u diabetiků).

Vedle Amadoriho a Heynsova přesmyku řada dalších reakcí vedoucích k přeměně glykosylaminů.

Melanoidiny

V prvých dvou fázích Maillardovy reakce – bezbarvé sloučeniny – premelanoidiny.
Závěrečná fáze – barevné sloučeniny – melanoidiny (nejméně prostudovaná část reakce).
Málo informací o struktuře melanoidinů a o mechanismu jejich vzniku. Relat. molekulová hmotnost vyšší než 1000 Da, fyzik. chem. vlastnosti – rozpustnost, antioxidační aktivita aj.
Velká rozmanitost melanoidinů. Při vzniku se uplatňuje polykondensace a polymerace řady reakčních meziproduktů (nenasycených karbonylových a aminokarbonylových sloučenin aj.).
Melanoidiny neobsahující N vznikají ze sacharidů v nepřítomnosti aminosloučenin.

Vlastnosti melanoidinů
Antioxidační vlastnosti – závislé na charakteru reaktantů.

Využití v průmyslové praxi několik desetiletí:
Př.: přídavek glukosy a AA (gly, val, lys) do těsta pro výrobu sušenek zvyšuje stabilitu obsaženého sádla vůči autooxidaci.
Přídavek produktů reakce glukosy a his do párků skladovaných za mrazírenské teploty – stejný efekt.
Záhřev plnotučného mléka se směsí glukosy a his – zvyšuje oxidační stabilitu sušeného mléka, snižuje obsah využitelného lys, diskolorace finálního výrobku.
Synergické efekty s jinými antioxidanty – př.: reakční produkty D-xylosy a amoniaku zvyšují antioxidační účinky β–, γ–, δ– tokoferolů, nikoli však α-tokoferolu.
Vysokou antioxidační aktivitu vykazují produkty reakcí deoxyaskorbové kys., basické AA (lys, his, arg) po reakci scukry vykazují vyšší antiox. Aktivitu oproti ostaním AA.

Nutriční a toxikologické aspekty

Důsledkem Maillardovy reakce bývají žádoucí změny organoleptických vlastností potravin (typická vůně, chuť, barva), nežádoucí vlastnosti (netypické vůně a chuti, nežádoucí zbarvení zvláště u sušených potravin), snížení nutriční hodnoty.
Pokles nutriční hodnoty v důsledku ztrát AA nevratnými reakcemi, vazbou AA do nevyužitelných komplexů a kovalentních sloučenin, snížením travitelnosti bílkovin v důsledku vzniku resistentních příčných vazeb (nejvyšší ztráty u lys a sirných AA).
Nejvyšší snížení nutriční hodnoty u tepelně namáhaných poživatin s nízkým obsahem vody (sušení, pečení, smažení, pražení apod.). Př.: pečení chleba – ztráty lys 10-15%, v kůrce až 70%. Sušení mléka – ztráty lys. 30%.

Vznik toxických látek (klastogenní, mutagenní, karcinogenní účinky).
Př.: Mutagenita tabákového kouře, zuhelnatělých povrchů ryb a masa pečených na roštu není vyvolávána jen PAH (př. 3,4-benzpyren), ale i primární heterocyklické aminy.
Klasifikace:

- non-IQ mutageny
- IQ mutageny

Mutageny I.skupiny – pyridoimidazoly a pyridoindoly (poprvé izolované z pyrolyzátů AA a bílkovin – při teplotách 300-800 ^{o}C. Vysoce mutagenní – pyrolyzát try, kys. glutamové, lys, ornitinu, fenylalaninu a pyrolyzáty bílkovin – kasein, pšeničný lepek, sojové globuliny.
Tyto látky vznikají při některých způsobech tepelného opracování potravin (grilování, pečení na roštu).

Mutageny II. skupiny – významnější – imidazochinoliny, imidazochinoxaliny, imidazopyridiny.
Mechanismy vzniku IQ mutagenů nejsou objasněny. Pro vznik nezbytná přítomnost kreatinu a kreatininu. Vznikají reakcemi s některými produkty Maillardovy reakce (Streckerovy aldehydy, pyridiny, pyraziny.
Obsah mutagenů v potravinách závisí na teplotě a obsahu vody. Nejvyšší hladiny jsou v povrchových vrstvách vystavených vyšším teplotám (grilování, pečení na roštu), současně i nižší obsah vody.
Při vaření mutageny nevznikají.
Některé produkty Maillardovy reakce – sekundární aminy – reakcí s kys. dusitou resp.s oxidy dusíku vznikají mutagenní N-nitrososloučeniny.

V průběhu Maillardovy reakce – vznika dalších mutagenních sloučenin (glyoxal, methylglyoxal, 5-hydroxymethyl-2-furankarbaldehyd aj.).

Faktory ovlivňující průběh Maillardovy reakce (lze využít ke kontrole průběhu):
- teplota
- doba reakce
- pH prostředí
- aktivita vody
- druh reaktantů
- dostupnost reaktantů

Optimalizace porůběhu Maillardovy reakce – velmi obtížné. Jednotlivé faktory se vzájemně ovlivňují.
Vliv teploty – aktivační energie. Souvisí s aktivitou vody, s pH prostředí. Vsoká aktivita vody snižuje koncentraci reaktantů, snižuje reakční rychlost. Naopak při nízké aktivitě vody – snižování reakční rychlosti až zastavení reakce v důsledku malé mobility reaktantů.

Možnosti inhibice Maillardovy reakce – vzhledem ke vzniku nežádoucích efektů.
Nejčastější způsoby inhibice Maillardovy reakce:
- odstranění jednoho z reaktantů
- úprava obsahu vody
- snížení teploty
- zkrácení doby záhřevu
- úprava pH
- přídavek látek inhibujících reakci

Př.. odstranění glukosy přídavkem kvasničného preparátu vykazujícího glukosaoxidázovou aktivitu – při výrobě sušených vaječných obsahů.
Současné snížení teploty a doby záhřevu – otáčení potraviny, sušení v tenké vrstvě apod.
Př.: při spreyovém sušení mléka zabránit ohřevu již usušeného prášku.
Př.: instantní rozpustná zrnková káva – sušení spreyové a kontaktní.
Zkrácení doby ohřevu při přípravě džemů – malé výrobní dávky (snižuje se obsah glukosy vznikající inverzí sacharosy.

Význam pro potravinářské technologie

Většina potravinářských technologií – dlouhodobé tradice, spíšeaplikace empirických zkušeností nežli vědeckých poznatků.
Optimalizace technologie s cílem získání výrobku požadovaných vlastností.
Náhrada tradičních technologií technologiemi novými:
- extruze
- mikrovlnný ohřev
- infračervený ohřev

Tradiční technologie

Pražení – výrazné uplatnění Maillardovy reakce (výroba kakaa, kávy, pražených ořechů aj.). Ovlivnění chuti a vůně produktu. Ovlivnění vlastností produktu předcházející fermentací (uvolňování AA a monosacharidů). Náhražka kávy – čekankový kořen.

Vaření, pečení, smažení – kladné sensorické vlastnosti značně převažují nad negativními jevy (snížení nutriční hodnoty, tborba mutagenů).

Sušení – negativní projevy Maillardovy reakce (mléko, ovoce, zelenina).

Nové technologie

Extruze - výroba sušenek, cereálních snídaní aj. Složitý proces – relativně krátká doba, vysoká teplota, tlak, vysoké střihové síly (vlastnosti výrobku dány rychlostí plnění extrudéru, otáčky šneku, konfigurace šneku atd.)
Relat. vysoké ztráty lys (40-50%). Optimalizace podmínek s ohledem na ztráty lys.

Mikrovlnný ohřev - nejvyšší teploty nikoli na povrchu, ale uvnitř potraviny (nedochází ke ztrátě vody na povrchu a tím ke tvorbě krusty, omezení vývinu barvy a aroma.
Omezení nedostatků: přidávání aromatických látek, natírání povrchu potraviny premixy, obsahující redukující cukry a AA, balení potraviny do materiálů absorbujícího mikrovlnné záření a přicházejícího do těsného kontaktu s povrchem potraviny (na papíře lepený polyesterový film metalizovaný Al).

Infračervený ohřev – při pečení masa, výrobě sušenek, chleba apod. Sensorická kvalita produktů srovnatelná s tradičními technologiemi. Výhody – kratší čas pečení – úspora energie.

Primární (přirozeně obsažené v potravinách) **sensoricky významné látky** určují **sensorickou** (smyslovou) **jakost** potravin (nejvýznamnější psychický faktor ve výživě člověka, zásadně ovlivňuje druh a množství konsumované potravy a její využitelnost).

- látky **vonné**
- látky **chuťové**
- **barviva**
- látky určující vzhled a fyzikální vlastností potravin – **textura**

Vůně, chuť, barva, textura – **organoleptické vlastnosti** potravin.
Význam pro konsumenta – běžně větší, nežli nutriční vlastnosti (př. obsahy vitaminů apod.).
Př.: Pochutiny – konsumované výhradně pro sensorickou hodnotu.
V potravinách většinou směsi zejména látek **aromatických** (chuťových a vonnných).

Vonné látky

Působí na čichové receptory (dojem vůně). Málo polární nebo nepolární ve vodě málo rozp.až nerozp., těkavé. Celkový počet vonných látek – 10000 (odhad).
Běžně v potravině 10^2 vonných látek, na charakteristické vůni potraviny se podílí několik látek (př. vůně pomeranče, pražené kávy), výjímečně 1 **klíčová složka** vůně (viz tab.).
Výsledný charakter vůně – **prahová koncentrace**, interakce sloučeniny vonné s dalšími složkami potraviny (proteiny, sacharidy, lipidy – nevazebné interakce ovlivňují koncentraci vonných sloučenin v plynné fázi).
Primární vonné látky – nejčastěji terpeny
Sekundární vonné látky

- produkty metabolismu mikroorganismů v kvasných procesech
- oxidace a degradace labilních složek (př. lipidů, karotenoidů)
- termické procesy (proteiny+sacharidy v Maillardově reakci)

Uhlovodíky – *alifatické, alicyklické, aromatické* nejčastěji **terpenové uhlovodíky** (terpeny) $(C_5H_8)_n$ složky aroma ovoce, zeleniny, koření (př.: pomeranče, mrkev, pepř).
Monoterpeny (n =2), seskviterpeny (n = 3) obsažené v silicích.
Aromatické uhlovodíky vzácně, př.: *p*-cymen.
Alkoholy (alifatické, alicyklické, aromatické, heterocyklické, primární, sekundární, terciární, dioly, trioly, polyoly) , fenoly. Jako vonné látky – nejčastější primární alkoholy a jejich estery (ovoce).
Methanol – většinou ve formě esterů (pektiny, estery kys. benzoové, salicylové, skořicové).
Volný methanol – produkt hydrolýzy pektinů katalyzované rostlinnými pektinesterasami (minoritní složka všech ovocných šťáv, více ve vínech – 20-240 $mg.dm^{-3}$), ve slivovici 1,2 % vol. přepočteno na čistý ethanol).
Ethanol – vázaný v esterové formě v silicích. Volný ethanol – produkt anaerobního kvašení cukrů - alkoholová glykolýza (výskyt ve všech alkoholických nápojích, v těstě a v kysaných mléčných výrobcích.
Vzšší alkoholy – p*říboudlina* – výrazné aroma (viz reakce).
Nenasycené alkoholy – výrazné aromatické látky čerstvého ovoce (př.: *zelená vůně* - oba geometrické isomery 3-hexen-1-olu.
Terpenové alkoholy (volné i ve formě esterů) – složky silic (sladké, těžké květinové aroma).

Aromatické a heterocyklické alkoholy – složky silic, sekund. produkty fermentačních a termických procesů - př. benzylalkohol, skořicový alkohol, produkty Maillardovy reakce.
Gykoly a polyoly – př. glycerol ve víně (vyšší množství při kvašení vinných bobulí napadených plísní *Botrytis cinerea*).
Ethery – jako složky silic různých druhů koření *alkylarylethery* (Př.: anisol *methoxybenzen* a deriváty v silicích anýzové, estragonové, fenyklové, badyánové, z puškvorcového kořene atd).
Sloučeniny s 1,3-dioxolovým kruhem – př.: *myristicin* v silicích mrkve, petržele, celeru, kmínu aj.
Karbonylové sloučeniny – těkavé aldehydy, ketony – patří k nejvýznamnějším vonným látkám. Složky silic, produkty enzymových a chemických reakcí. Zádoucí i nežádoucí vůně.
Př.: propenal (akrolein) termickýcm rozkladem glycerolu (dále viz tab.).
Terpenové aldehydy – př.: citral (isomery geranial a neral) v citrusové silici, zázvoru, pepře aj., safranal – vonná složka silice šafránu, bicyklický aldehyd bergamotenal v silici citrusů).
Aromatické aldehydy – př.: vanilin.
Ketony – nejsrozšířenější propanon (aceton- viz reakční schema), metabolity mikroorganismů, složky silic.
Monoterpenové ketony – složky silic (kopr, kmín, máta, majoránka).
Bicyklický keton *kafr* – slžka silic skořice, šalvěje, rozmarýnu, ze dřeva kafrovníku lékařského aj.
Aromatické ketony – zákl. látka acetofenon a deriváty - př.: silice fenyklu a badyánu, součást přírodního malinového aromatu.
Hydroxykarbonové a dikarbonové sloučeniny – vznikají jako nežádoucí sloučeniny při kvašení cukrů (indikátory oxidace ve vínech).
Karboxylové kyseliny – jako vonné látky se uplatňují nižší mastné kyseliny a některé aromatické kyseliny.
Estery karboxylových kyselin – primární aroma ovoce, zeleniny, nápojů, koření.
Př.: obsah ve vínech – viz tab.
Další aromatické látky – laktony, kumariny, sirné sloučeniny, dusíkaté sloučeniny – vonné látky spíše nežádoucí.
Vonné látky v jednotlivých potravinových komoditách – viz Velíšek, J.: Chemie potravin, vol. 2, pp. 222-237.

Chuťové látky

Obvykle polární, ve vodě rozpustné netěkavé sloučeniy. Při perorálním příjímání potravy dráždí chuťové receptory v dutině ústní (převážně jazyk) – subjektivní chuťové vjemy.
Výsledná chuť – kombinace čtyř základních chutí

- **sladká** (spec. receptory na špičce jazyka)
- **slaná** (vymezené oblasti horního povrchu jazyka)
- **kyselá** (receptory na stranách jazyka)
- **hořká** (receptory u kořene jazyka a na měkkém patře)

Další možné chuťové vjemy (registrované celou ústní dutinou)

- **trpká** (svíravá, astringentní)
- **pálivá** (palčivá, štiplavá)
- **umami** (plná masová)

Míra intenzity chuti:
- *prahová hodnota* –nejnižší detekovatelná koncentrace látky v roztoku, vyvolávající daný vjem
- *podnětový práh* – koncentrace, při které lze rozeznat rozdíl v chuti ve srovnání s prostředím, které danou látku neobsahuje
- *práh rozpoznání* – nejniřší koncentrace, při které lze identifikovat danou chuť

Vnímání chuti – interpretace z hlediska molekulárních interakcí mezi chuťovou látkou a biopolymery receptorů – analogická obecnému schematu párových interakcí typu enzym-substrát, hormon-receptor, antigen-protilátka. (Relativně nejlépa známy interakce receptor-sladká látka.)

Sladké látky (sladká chuť subj. spojena s cukrem) monosacharidy, oligosacharidy, cukerné alkoholy, látky jiných struktur a intensívně sladké chuti.
Kvalita sladké chuti, intenzita sladké chuti.
Standard sladké chuti při sensorickém hodnocení – *sacharosa* (viz tab.).
Hodnoty sladkosti přibližné, oblivněné koncentrací, druhu anomeru, teplotou, přítomnosti jiných látek (příchuť po sirupu, příchuť p ovoci apod.).
Klasifikace sladkých látek:
- dle původu (přírodní, syntetické identické s přírodními, modifikované přírodní, syntetické nevyskytující se v přírodě)
- dle nutričního hlediska (zdroje energie, látky nemající výživovou hodnotu)
- dle zdravotního hlediska (látky kontraindikované u diabetiků, látky nezvyšující hladinu glukosy v krvi)
- látky kariogenní a nekariogenní

Slané látky (anorganické soli – halogenidy, sírany, fosforečnany, dusičnany, uhličitany alkal. kovů, kovů alkal.zemin a amonné soli). Slaná chuť kombinovaná a jinými chutěmi (některé soli karboxyl. kyselin – mravenčí, octové, jantarové, adipové, fumarové, mléčné, vinné, citronové, některé aminokyselin – glutamové a cholinu, některé oligopeptidy).
Kvalita slané chuti, intenzita slané chuti.
Kvalita slané chuti různá u různých látek, závisí na druhu sloučeniny, její koncentraci a přítomností dalších látek (na slané chuti se podílejí kationty i anionty solí, se stoupající rel. molek.hmotností roste podíl hořké chuti).
Standard slené chuti (čistě slaná chuť) – **NaCl**. Jiné soli – přibývá chuť hořká, event. kovová. (Př.: KCL – při nízkých koncentracích sladký, se vzrůstající koncentrací přibývá složka hořká, dále hořkoslaný, postupně přibývá chuti kyselé.)
Slaná chuť závisí na typu sloučeniny, na vzájemném poměru složek (náhražky kuch. soli).
Obsah soli v potravinách (VL, L, H, VH) viz tab.
Fysiologie a výživa: rozmanité farmakologické účinky (závisejí na druhu kationtu i aniontu). Některé látky ve vyšších koncentracích toxické.
Konsumace NaCl – DD ve vyspěl. zemích 8-15 g. Stimuluje receptory pro slanou chuť, výrazně zvyšuje vjem sladké i kyselé chuti, podporuje vnímání pokrmu v požadované intenzitě a plnosti, potlačuje některé nežádoucí pachutě, optimalizuje výsledný chuťový vjem, podporuje vyváženost jednotlivých základních chutí.
NaCl pro lidský organismus nezbytný, nadměrný příjem způsobuje zadržování tekutin v těle, otoky, zatěžuje ledviny, srdce, krevní oběh, podmiňuje hypertenzi. DDD < 10g NaCl. Při některých diagnosách je nutné silné omezení NaCl (renální isufience, otoky, hypertenze).

Kyselé látky – přítomnost nedisociovaných i disociovaných kyselin (jablečná, citronová, L-askorbová, vinná, isocitronová, šťavelová, mléčná, octová).
Kvalita a intenzita kyselé chuti: jednotlivé kyseliny se v kvalitě chuti liší, rovněž prahovými hodnotami. (Viz tab.).
Oxoniové ionty (disociované kys.) méně ovlivňují chuť, významně se uplatňují v redox potenciálu systému (vliv na průběh enzymatických i chemických reakcí, růst mikroorganismů, bavra). Hodnota pH určena koncentrací, stupněm disociace, event. neutralizace přítomnými basickými látkami.
Potraviny velmi kys. (pH < 4.0), málo kys. (pH 4.0 – 6.0), nekyselé (pH > 6.5).

Chuť UMAMI – natriumhydrogenglutamát (kys.glutamová v neutr. prostředí) – chuť plná, masová, příjemná. Podnětový práh 120 $mg.dm^{-3}$.

Hořké látky – výskyt v potravinách:
- charakteristické přirozené složky, obsah podmíněn geneticky
- vznikají chem. reakcemi nebo činností vlastních enzymových systémů při zpracování a skladování potravin
- vznikají v důsledku kontaminace některými parazitujícími mikroorganismy.

Prahové koncentrace – viz tab.
Některé komodity – přirozená charakteristická hořká chuť (grapefruity, čekanka, kakao, káva, pivo tonizující nápoje aj.). Někdy hořká chuť nežádoucí, potraviny chuťově napřijatelné nebo nepoživatelné (pomeranče, mrkev, sýry, mléko aj.).
Hořká chuť daná strukturou molekuly (hydrofobicita, konfigurace nepolární části molekuly, nutná přítomnost alespoň jedné polární funkční skupiny).
Standard hořké chuti – *chinin, kofein* (60x méně hořký).
Prahová koncentrace < 0,1 $mmol.dm^{-3}$ – velmi hořké.
Hořké látky přirozené:
Ovoce : citrusy: falavanon-7-glykosidy (cukerná složka *neohesperidosa*, aglykony hořké nejsou). Grapefruit *Citrus paradisi* – naringin, hořké pomeranče *Citrus aurantium* – neohesperidin, citrusové plody – monolakton limoninu – konverzí v kys. prostředí – limonin (triterpenoid), řada limonoidů.
Kyanogenní glykosidy – hořká chuť kompotů z peckového ovoce.
Glykosid parasorbové kyseliny – hořká chuť plodů jeřábu *Sorbus aucuparia,* var. *glabrata.*
Oleuropein – hořká chuť zelených oliv *Olea europea,* zralé modré olivy – obsah klesá k nule.
Zelenina: Košťál salátu *Lactuca sativa*, čekanka *Cichorium intybus* var. *foliosum* – laktony odvozené od guajanu (laktucin), kumariny.
Čeleď tykvovitých *Cucurbitaceae* (okurky, meloiuny, tykve) – kukurbitaciny (vnikají jako antistresové faktory).
Taxifyllin – kyanogenní glykosid bambusových výhonků.
Rod brukev *Brassica* – goitrin, kořen mrkve *Daucuc carota* – 6-methoxymellein aj.
Koření a jiné rostlinné drogy: viz Velíšek, J. a kol. Chemie potravin, vol. 2, pp. 248-273.

AROMATICKÉ LÁTKY V POTRAVINÁCH

Maso a masné výrobky

Netěkavé látky – chuť, **těkavé látky** – vůně
Syrové maso – nevýrazné slabé aroma
Zpracované maso – aromatické látky vznikají z prekurzorů (ve vodě rozpustné sloučeniny) dle druhu masa a způsobu zpracování (obsah vody, teplota)
Prekurzory aromatických látek a aromatické látky (značný počet, některé dosud neznámé):
Lipidy a jejich oxidační produkty, aminokyseliny (glutamová kys., alanin, threonin, lysin), guanidinové sloučeniny (kreatin, kreatinin), kvarterní amoniové sloučeniny (cholin, karnitin), peptidy a produkty proteolýzy, nukleotidy, nukleotidy a příslušné base (inosin-5´-monofosfát), proteiny, karboxylové kyseliny (kys. mléčná), cukry (glukosa, fruktosa a jejich fosfáty, ribosa-hydrolýzou volných nukleotidů), thiamin, alkoholy, aldehydy, ketony, karboxylové kyseiny, estery, γ– a δ–laktony, alifatické sirné sločeniny, kyslíkaté, sirné a dusíkaté heterocykly a další.
Výsledné aroma – vliv velkého počtu sloučenin (jejich významnost pro výsledné aroma rozdílná).
Významné reakce: Maillardova reakce – Steckerova degradace aminokyselin, reakce primárních rozkladných produktů (sulfan, methanthiol, amoniak) se Steckerovými aldehydy a karbonylovými sloučeninami (produkty oxidace lipidů).

Ryby

Charakteristické základní aromatické složky
- **aminy a další dusíkaté sloučeniny**)
Trimethylamin – redukcí trimethylaminooxidu (přítomný ve tkáních) *post mortem*, další biogenní aminy, dimethylamin, amoniak (množství dle způsobu a doby skladování)
- **alkoholy a karbonylové sloučeniny** (produkty oxidace nenasycených mastných kyselin lipoxygenasami)
- **methional** (Steckerova degradace methioninu)

Mléko a mléčné výrobky

Mléko syrové a šetrně pasterované (73 ^{o}C, 10 s) charakteristické jemné aroma, nasládlá chuť (dimethylsulfid, biacetyl, 2-methylbutanol, (Z)-4-heptenal, (E)-2-nonenal)
Mléko pasterované při vyšší teplotě a UHT – vařivé aroma – sulfan, dimethylsulfid, dimethyldisulfid, dimethyltrisulfid (z lipoproteidů a thiaminu), methylketony (termická dekarboxylace β-ketokyselin), γ- a δ-laktony (dehydratace přísl. hydroxykyselin), karbonylové sloučeniny (biacetyl, 2-methylbutanal, (Z)-4-heptenal, (E)-2-nonenal)
Intenzívní tepelná zátěž mléka (sterilace) - produkty Maillardovy reakce (maltol, isomaltol, 5-hydroxymethyl-2-furankarbaldehyd, furaneol, 2,5-dimethylpyrazin).
Zahušťování a sušení mléka degradace proteinů a thiaminu, Maillardova reakce (laktosa *vs.*lysin), degradace oxo- a hydroxymastných kyselin, oxidace mastných kyselin (fosfolipidy tukových částic) => nositelé aroma (2-alkanony, laktony, produkty Maillardovy reakce, benzaldehyd, acetofenon, 2-aminoacetofenon, furfurylalkohol, benzothiazol).

Vady aroma - různé příčiny (látky sorbované z okolí, přechod aromatických látek z krmiva, endogenní látky vzniklé chemickými a enzymatickými reakcemi, produkty mikrobiální kontaminace, fotodegradace methioninu, žluknutí - lipolýza lipasami přítomnými v mléce či v bakteriích - nižší mastné kyseliny).
Pozn. Některé látky v nízkých koncentracích příznivé, ve vysokých koncentracích záporné.

Smetana, máslo
- vyrobené ze sladké smetany - volné mastné kyseliny (kaprinová, laurová), δ-laktony, dimethylsulfid, (Z)-4-heptenal, indol, skatol
- vyrobené z kysané smetany - navíc produkty metabolismu aplikovaných mikrobiálních kultur (biacetyl, kyselina mléčná, kyselina octová)
Skladování másla - **hydrolytické žluknutí** (uvolnění mastných kyselin přítomnými lipasami)
žluklé aroma - kyselina máselná, kapronová, kaprylová
mýdlové aroma - kyselina kaprylová, kaprinová, laurová
dlouhodobé skladování - **oxidační žluknutí -** (E)-2-nonenal, (Z)-2-nonenal (Z)-4-heptenal, 1-okten-3-on a další.

Zakysané mléčné výrobky
Produkty metabolismu mléčných bakterií (biacetyl, acetaldehyd, dimethylsulfid, kyselina mléčná, octová, aldehydy, ketony, estery, oxid uhličitý)

Sýry

Široké spektrum aromatických látek dle druhu sýrů - kvalitativní i kvantitativní rozdíly.
Typ **Roqueford** - C_4 - C_{10} mastné kyseliny (kys. hexanová), methylketony (2-heptanon, 2-nonanon)
Typ **Camembert -** 1-okten-3-ol, 2-fenylethanol, 2-fenylethylacetát (květinové vůně), 1,3-dimethoxybenzen, methylcinnamát (oříšková vůně), sirné sloučeniny (česnekový přípach zralého sýra)
Typ **Romadur** – fenol, kresol, acetofenon, methylthioestery kys. octové, propionové, máselné, isomáselné)
Typ **Ementál** (bakterie propionového kvašení) - methylthioacetát, kys. propionová, oxokyseliny, alkoholy, estery, laktony, alifatické aminy, skatol, alkypyraziny, furaneol a další.

Vejce
- čerstvá - >100 těkavých látek
sirné sloučeniny (dimethylsulfid, dimethyldisufid, uhlovodíky 7 – 17 C)
- dlouhodobě skladovaná - vady vůně a chutě (produkty degradace aminokyselin, indoly)
- tepelně zpracovaná - aldehydy, alkoholy, volné mastné kyseliny, estery, aromatické sloučeniny, sulfan, amoniak.
Přípachy - nevhodné krmivo pro některá plemena nosnic (rybí moučka - trimethylamin rozkladem cholinu).

Cereálie a cereální výrobky

Chléb
Aroma střídky - činností kvasinek v těstě (aldehydy, alkoholy acetaly, sirné sloučeniny (3-fenylethanol, 3-methylbutanol, dimethylsulfid, dimethyldisulfid, produkty oxidace mastných kyselin)
Aroma kůrky - při pečení – produkty Maillardovy reakce a karamelizace cukrů. Prekurzory – AA – ornithin, prolin, arginin,lysin *vs.* redukující cukry a jejich rozkl. produkty (methylglyoxal, hydroxyaceton).
Pšeničný a žitný chléb – zákl. arom. látky – pyraziny (acetypyrazin, 2-ethyl-3-methylpyrazin)
Ornitin (produkt kvasinek) - prekurzor 2-acetyl-1-pyrrolinu a 6-acetyltetrahydropyridinu.

Další cereální výrobky obdobné reakce a jimi vzniklé sloučeniny, even. další.

Obilné mouky a produkty z luštěnin - delší skladování – žluklé aroma (karbonylové sloučeniny – produkty oxidace katalyzované lipoxygenasami).

Rýže
- vařená - 2-acetyl-1-pyrrolin, aldehydy (produkty oxidace mastných kyselin), fenoly (produkty degradace fenolových kyselin).

Ovoce estery, aldehydy, alkoholy – obecně nositelé ovocné a zelené vůně

Ovoce jádrové
- jablka - 300 arom. sloučenin (estery-nejvýznamnější, alkoholy aldehydy)
tepelná zátěž - částečná hydrolýza esterů, z hydroxykyselin laktony. (E)-β-damascenon (produkt rozkladu karotenoidů)
chladírenské skladování – akumulace seskviterpenu, autooxidací konjugované 1,3,5,10-tetraen-7-oly (indukce fysiol. poruchy u plodů – skvrny a hořká chuť).

Ovoce peckové
- višně - benzaldehyd **(**typ.složka), (linalool, hexanal, (2E)-hexenal, (2E,6Z)-nonadienal, fenylacetaldehyd, eugenol.
tepelná zátěž - benzaldehyd (z kyanogenních glykosidů), linalool (hydrolýza glykosidů)
ztráta některých těkavých látek (zelené aroma =>květinové aroma)
- **švestky** – benzaldehyd, linalool, methylcinnamát, γ-dekalakton, aldehydy se zeleným aroma v kompotu – nonanal, benzylacetát.
- **meruňky** – monoterpenové uhlovodíky a alkoholy, aldehydy se zeleným aroma, laktony, kys. octová, 2-methylbutanová.
- **broskve -** γ-laktony (C_6 - C_{12}), δ-laktony (C_{10} a C_{12}), obsah esterů a monoterpenů (odrůdová odlišnost), rozkladné produkty karotenoidů, benzaldehyd a daší.
- **jahody** - >400 sloučenin (význam mnohých dosud neprokázán) - estery, aldehydy,
dominantní furaneol (při zrání obsah kesá) a 4-methoxy-2,5-dimethyl-3(2H)-furanon
- **maliny -** 4-(4-hydroxyfenyl)-2-butanon (malinový keton), (3Z)-hexenol, degradované karotenoidy

Citrusové ovoce několik set sloučenin (výběr **viz. Tab**.)
Dominantní (R)-limonen (autooxidací vzniká karvon, karveol – terpenový přípach džusů), nasycené aldehydy ($C_8 – C_{12}$), citral, nootkaton (seskviterpen), stereoisomerní farneseny.

Banány
Estery (isopentylacetát, banánové aroma - estery 1-pentanolu s kys. octovou, propionovou, máselnou, ovocné aroma estery butanolů a hexanolů s kys. octovou a máselnou, eugenol a deriváty).

Ananas
200 alkoholů, esterů, laktonů, aldehydů, ketonů, monoterpenů, seskviterpenů a další.
Zelené ovoce - dominantní ethylacetát, ethyl-3-methylthiopropanoát (charakter. banánové aroma), ethyl-3-acetoxyhexanoát
Zralé ovoce – ethyacetát, *threo*-2,3-butandioldiacetát, 3-hydroxy-2-butanon, furaneol.

Zelenina

Košťálové zeleniny

Zelí, kapusta, kedluben
Isothiokyanáty (enzymový rozklad glukosinolátů), dimethylsulfid, dimethyltrisulfid (produkty rozkladu cysteinu a methioninu), nitrily (vedlejší produkty rozkladu glukosinolátů)
Květák, brokolice
Obdobně jako u zelí, dále nonanal

Kořenové zeleniny

Mrkev - široký komplex sloučenin
aldehydy (acetaldehyd, 2,6-nonadienal), ketony, mono- a seskviterpenové uhlovodíky (myrcen, sabinen, terpinolen, α-pinen ...), butyl-3-methoxypyrazin.
Vaření - zvyšuje se obsah methanalu, ethanalu, propanalu, oktanalu, 2-decenalu, dimethylsulfidu, ethanthiolu, snižuje se obsah monoterpenů a β-karyofyllenu.
Petržel dominantní ftalidy
Čerstvá nať – *p*-mentha-1,3,8-trien, linalool, β-citronelol, deriváty pyrazinu, β-jonon (produkt degradace karotenoidů), monoterpenové uhlovodíky.
Celer di-, tetra-, hexahydroftalidy (sedanenolid), ftalidy.
Červená řepa geosmin (terc.alkohol) – zemitá vůně., deriváty pyridinu, pyrazinu, karbonylové součeniny, alkoholy.
Ředkev, ředkvička, křen sirné sloučeniny (produkty rozkladu glukosinolátů)
Plodové zeleniny
Rajčata 400 sloučenin. 2-isobutylthiazol (charakteristické aroma) prekurzory
3-methybutanal (produkt deaminace a dekarboxylace leucinu) a 2-merkaptoethylamin (produkt dekarboxylace cysteinu),
aldehydy C_6 (produkty oxidace mastných kyselin), aldehydy a odpovídající alkoholy vznikající z aminokyselin, produkty oxidace karotenoidů, furaneol (ve formě D-gykosidu).
Vařená rajčata - kys. isovalerová, methional, eugenol a daší.
Protlak - produkty Maillardovy reakce (deriváty pyrolu a pyrazinu).
Paprika, chilli 2-isobutyl-3-methoxypyrazin (ostré a kořeněné aroma zelených paprik)

Okurky čerstvé – aldehydy (produkty oxidace inolové a linolenové kyseiny), další aldehydy a příslušné akoholy a deriváty pyrazinu.
Okurky kvašené a nakládané – kys. mléčná, octová, aroma užitého koření.

Cibulnaté zeleniny

Česnek - diallylthiosufinát (allicin), allylmethylthiosulfinát,
Tepelná zátěž - degradační produkty thiosulfinátů
Vyšší teploty – dithiolany, trithiolany, dithiany, trithiepany, tetrathiepany.
Cibule, pór, pažitka thiopropanal-S-oxid (slzný faktor)
Čerstvá cibule, pór, pažitka - dialk(en)ylthiosulfináty,
Vařená cibule - produkty dialk(en)ylthiosulfinátů, 2-methyl-2-butanal, 2-methyl-2-pentanal
Smažená cibule – dimethylthiofeny

Luskové zeleniny

Hrách – aldehydy, pyraziny.

Další zeleniny

Chřest – *3H*-1,2-dithiol (produkt tepelné degradace asparagusové kyseliny)
Brambory - syrové **-** pyraziny (zemité aroma), karbonylové sloučeniny, alkoholy
- vařené - methional
- hranolky - >500 sloučenin, dominantní 2-(methylthiomethyl)-2-butenal

Alkoholické nápoje (pivo, víno, destiláty)

Původ aromatických látek
- z původních surovin
- činností kvasinek
- způsobem fermentace
- způsobem destilace
- během skladování či zrání

Pivo 800 sloučenin
Složky chmele – monoterpenové a seskviterpenové uhlovodíky (myrcen), oxidační produkty α-humulenu (mono- a diepoxidy), alkoholy, estery, ketony, sirné sloučeniny, polyfenoly.
Spodní kvašení – více aromatických látek oproti svrchnímu kvašení.
Vliv složení pivovarské vody.
Hodnocení vůně a chuti piva:
- chemické struktury a organoleptické vlastnosti významných sloučenin
- popis ný systém vůní a chutí piva (obvyklý v praxi). 14 zákl. tříd.

Hodnocení významu jednotlivých aromatických látek – **specifická jednotka aroma** (FU – *Flavour Unit*)
- primární slouč. vždy výrazně ovlivňující aroma (>2FU)
- sekundární slouč. jednotlivě méně ovlivňují aroma, v součtu a ve vyšší konc. Někdy nežádoucí (FU = 05-2)
- ostatní slouč.vysoce arom., v nízkých konc., konečný vliv malý (FU= 0,1-0,5)

Žádoucí alkoholová vůně – ethanol
Karamelová chuť – maltol, isomaltol
Esterové vůně – estery org. kys. (3-methylbutylacetát)
Cukry
Plnost piva – zvýšený extrakt neprokvašeného piva, vyšší obdah bílkovin, chloridy v pivov. Vodě
Říz piva – CO_2
Ngativní ovlivnění vůně a chute – sekundární látky (během fermentace, pasterace, skladování)
Sirný pach – sulfan, thioly
Pach po vařené zelenině – dimethylsulfid
Máselná vůně – biacetyl
Octová vůně – kys. octová a propionová
Kyselá chuť – kyselina mléčná, citronová, jablečná
Svíravá chuř – polyfenoly
Ovocné vůně – laktony (δ-dekalakton,
Lepenková a stařinná vůně – nenasycené aldehydy
Vůně pšeničného piva (svrchní kvašení) – 4-vinylguajakol
Příčiny vzniku nežádoucích – během celé technologie (kontaminace desinf.prostředky, mikrobiální kontaminacecizími mikroorganismy, pasterace, Steckerova degradace aminokyselin, radikálové reakce a další).

Víno révová – 400-600 sloučenin(0,8-1,2 $g.l^{-1}$)
Organoleptické vlastnosti – mnoho faktorů (odrůda révy, zralost hroznů, napadení mikroorganismy, podmínky během kvašení, zrání a skladování)
Kvalita finálního produktu – vyváženost dílčích vůní a chutí (jako výsledek zastoupení jejich nositelů).
Kyselá chuť – kys. vinná (pH 2,8-3,8)
Obsah ethanolu – korekční faktor kyselé i sladké chuti a svíravé chuti tříslovin (u červených vín).
Klasifikace aroma vín:

- primární – nositelem látky v hroznech (moštech)
- sekundární – látky vznikající během kvašení

Primární aroma
Výrazné (odrůdy Muškát, Sauvignon, Tramín, Ryzling) – př. Muškát obsah 8 – 10 terpenových alkoholů, geraniolu, α-terpineolu, linalooloxidů
Neutrální– tytéž látky v nízkých hladinách
Sekundární aroma
Vyšší alkoholy a estery (ethylacetát, u bílých vín estery vyšších mastných kys.)
(ethylkapronát – vůně octová, ethyllaurát – vůně mýdlová …)
Buketní látky (chemické reakce nejsou zcela známé)
Buket oxidační – (aldehydy, acetaly) – vína typu Madeira
Buket redukční – kvalitní vína po době zrání na lahvích (méně kvalitní vína zráním ztrácí).
Pozn. „umělé víno“

Destiláty - ethanol + další látky (původ viz ---)
Obsah jednotlivých arom. látek – různý dle původu. Látky dominantní (zásadně ovlivňující aroma), méně významné, nevýznamné.
Hlavní skupiy arom. látek:

- ethanol, methanol a vyšší alkoholy (whisky 1 $g.l^{-1}$, brandy 1,5 $g.l^{-1}$)
- karbonylové sloučeniny a acetaly (ethanol, 1.1-diethoxyethan)
- karboxylové kyseliny (40 – 95 % kys. octová) - Skotch Whisky 100 $mg.l^{-1}$, Bourbon Whiskey 400 $mg.l^{-1}$), rum (2-ethyl-3-methylbutanová kyselina)
- estery (nižších mastných kys. s alifat. alkoholy – domin. ethylacetát) – ovocná vůně
- estery vyšších mastných kys. (ethylpalmitát) – mýdlové aroma (brandy, whisky)
- další (laktony, fenoly (whisky), terpeny, N-heterocykly …)

Čaj *(Camelia sinensis)* 300 známých těkavých složek 0,01-0,02 % sušiny čaje
Čaj černý (fermentovaný) 4-5x více vonných látek oproti zelenému.
Základ aroma – nositelé zeleného aroma (3-hexenol, 2-hexenal, hexanal, 3-methylbutanol, , 2-fenylethanol, , methylsalicylát, fenol, guajakol), teropeny a degrad. produkty karotenoidů (α-terpineol, linalool, nerol, linalooloxidy, β-damascenon, β-jonon. Dihydroaktindiolid, theaspiran, theaspiron, hydroxytheaspiran (významný – prah.konc. ve vodě 0,2 $\mu g.l^{-1}$)
Zel. čaj – méně linaloolu, linaloloxidů, více β-jojonu, 3-methyl-2,4-nonandion.

Káva *(Coffea arabica, Coffea canephora* – obch. robusta)
Zelená káva – 200 sloučenin
Pražená káva – 800 sloučenin (jako aroma 60 sloučenin)
Heterocyklické sloučeniny (produkty Maillardovy reakce a karamelizace - furany, pyrroly, indoly, pyridiny, chinoliny, pyraziny, chinoxaliny, thiofeny, thiazoly, oxazoly),
Alifatické sloučeniny (uhlovodíky, alkoholy, karbonylové sloučeniny, karboxylové kyseliny, estery, alifat. sirné a dusíkaté sločeniny, alicyklické sloučeniny, aromatické sloučeniny.
Aroma kávy velmi komplexní, žádná sloučenina individuálně nevykazuje typické aroma.
Vlivem oxidace vzdušným kyslíkem (zvl. sirné sloučeniny) ztráta tapického aroma (skladování – nepropustný obal, inertní atmosféra).

Kakao *(Theobroma cacao)*
Kakaové boby čerstvé – nakyslý pach, nakyslá hořká svíravá chuť. Charakter. aroma kakaa – správná sklizeň, fermentace, sušení, pražení bobů.
Prekurzory arom.. látek – anaerobní fermentace bobů. Aroma kakaa – produkty Maillardovy reakce a karamelizace – 400 sloučenin
(aldehydy, sulfidy, heterocyklické slouč., kyseliny, terpeny)
Kakaová vůně – 2-methylpropanal, 2-methylbutanal,
Čokoládová vůně – 2-fenyl-5-methyl-2-hexenal
Sladká a květinová vůně – linalool, 2-fenylethanol
Pražená vůně – 2-acetylpyridin
(většinu vůní kakaa lze simulovat směsí syntetických sloučenin – u kávy ne)

Med >100 arom. složek (estery alifat. a aromat. kyselin, aldehydy, ketony, alkoholy medové aroma - estery fenyloctové kyseliny

Ocet (získaný fermentací) – původ aromat. látek – původní materiál, biochem. Změny během fermentace, chem. reakce při skladováníý
Kvasný lihový ocet – kys. octová, ethanol, ethylacetát
Vinné octy a octy z ovocných vín – látky z daného materiálu + acetoin, biacetyl, alkoholy přiboudliny.

Houby klíčová vonná sloučenina – 1-okten-3-ol (enzymová oxidace linolové kyseliny)
Další sloučeniny dle druhu. Netěkavé složky – nukleotidy.
Vaření – tvorba dalších sloučenin (1-okten-3-on) – slabě kovové aroma
Sušené houby – karboxylové kyseliny, laktony, sirné sloučeniny, heterocyklické sloučeniny (Pyraziny, pyrroly – produkty Maillardovy reakce).

Koření
Těkavé mono- a seskviterpeny, silice, pálivé látky, barviva. (viz tab.)

Látky chuťové

Hořké látky přirozené a vytvořené při zpracování a skladování

Ovoce
Hořká chuť citrusových plosů – flavanon-7-glykosidy
Grapefruity (*Citrus paradisi*) – naringenin-7-neohesperidosid , nootkaton
Hořké pomeranče (*Citrus aurantium*) – hesperetin-7-neohesperidosid
Sladké pomeranče - tepelné zpracování šťávy, slkadování – transformace nehořkého monolaktonu limoninu – v kys. prostředí dehydratací triterpenoid limonin (hydroláza v plodech)
Limonoisy – nomilin, ichangin, nomilinová kys.
Kompoty peckovin (višně, švestky …) kyanogenní glykosidy
Jeřabiny – glykosid parasorbové kys.
Olivy – oleuropein (zelené olivy – zráním obsah klesá, v modrých olivách pouze demethyleuropein)
Syrové avokádo – 1,2,4-trihydroxyheptadeka-16-en (tepelným zpracováním ještě 1-acetylderivát)

Zelenina
Endivie, salát, čekanka – laktony seskviterpenu guajanu (laktucin, 4-deoxylaktucin, laktupikrin)
Čekanka – kumariny a jejich glykosidy (skopoletin, umbelliferon, skulin, cichoriin)
Artyčok – cynaropikrin (dvakrát hořčí nežli chinin)
Tykvovité zeleniny (okurky, melouny, tykve) kukurbitaciny (aglykony i jejich glykosidy)
Bambusové výhonky – taxifyllin (kyanogenní glykosid)
Brukvovité zeleniny – goitrin (enzym.reakcí z progoitrinu)
Kořen mrkve – 6-methoxymellein (skladování při nízkých teplotách)
Krájená cibule – thiosulfinát

Koření a jiné rostlinné drogy
Široká škála rostlin (kořeny, oddenky, kůra, nať, listy, květy aj.) – užití jako dietetické prostředky, léčiva v lidovém léčitelství i oficiální medicíně, aplikace jako nálevy, tinktury, hořké alkoholické i nealkoholické nápoje, koření k ochucování pokrmů aj.)
Chinin – kůra chinovníku (*Cinchona officinalis*) – tonizující nápoje
Hořké seskviterpenové laktony (odvozené od guajanu), slouč. odvozené od germakranu a eudesmanu) – vermuty a hořké likéry
Santonin (pelyněk) – toxický, stanoveno NPM
Estafiatin, balchanin – pelyněk černobýl
Absinthin – pelyněk pravý
Knicin – benedikt lékařský
Sekoirinoidní glykosidy (gentiopikrin, swertiamarin, amarogentin – nejvíce hořká látky v přírodě – hořká chuť postřehnutelná při ředění 1: 58000000, deoxyamarogentin, gentiopikrosid) – kořen hořce žlutého, nať zeměžluče
Loganin – kořen vachty trojlisté
Karnosol, pikrosalvin – šalvěj lékařská, rozmarýna lékařská
Pikrokrocin – šafrán setý
Kvassinoidy – hořké dřevo (hořkoň obecný – *Quassia amara* – toxické, obsah v alkohol. nápojích NPM

Mléčné výrobky, hydrolyzáty proteinů
Peptidy - produkty proteolýzy, produkty Maillardovy reakce (sýry, jogurty, hydrolyzáty kaseinu)

Luštěniny, olejniny
Saponiny (sojasapogenin B_b) hrách setý
Isoflavony a jejich glykosidy (daidzein, genistin,)– sojová mouka

Hořké mandle
(R)-amygdalin (kyanogenní glykosid)

Chmel, pivo – hořké látky chmele otáčivého (lokal. ve zralých samičích šišticích)
Homology humulonu - α-hořké kyseliny
Homology lupulonu - β-hořké kyseliny
látky reaktivní – během sušení, skladování chmele a vaření piva isomerizují, oxidují, polymerizují na velký počet sloučenin (dnes stabilnější chmelové přípravky)

Víno
Oligomerní prokyanidiny – cider (ang. jablečné víno), i v révových vínech bílých

Čaj
Katechiny (fenolové sloučeniny) – v zeleném čaji
Krevné pigmenty theaflaviny, thearubiginy, kofein, theatin (AA), saponiny – v černém čaji

Káva
Kofein, produkty degradace fenolových kyselin – chinové, chlorogenové, produkty Maillardovy reakce - hořkost ovlivňuje způsob pražení, příprava nálevu, tvrdost vody, teplota, přídavek cukru, mléka

Kakao
Teobromin, kofein (purinové alkaloidy), produkty Maillardovy reakce, cyklické dipeptidy (termická fragmentace proteinů)

Odhořčování a maskování hořké chuti
U některých potravin hořká chuť nežádoucí.
Citrusové šťávy (grapefruity) – enzym.hydrolýza cukru vázaného v hořkých glykosidech (enzymy z mikroorganismů *Phomopsis citri, Cochliobolus miyabeanus*)
Pomerančové štávy – (limonin) – imobilizované buňky mikroorganismu *Arthrobacter globiformis*
Olivy – hydrolýza oleuropeinu, u zelených oliv máčení v roztoku NaOH
Černé nekvašené olivy ze zralých modrých oliv – máčení v roztoku NaOH za provzdušňování – reakce neenzymového hnědnutí – černé zbarvení, stabilizace glukonátem železnatým.

Trpké látky

Příčina trpké (svíravé, astringentní) chuti – interakce slin s polymerními fenolickými sloučeninami (třísloviny, tanniny) v rostlinných potravinách (denaturace proteinů slin, tím ztráta jejich ochranného vlivu => interakce s proteiny ústní dutiny)
Třísloviny hydrolyzovatelné – polymery esteru gallové kyseliny (polygalloylestery)
Třísloviny kondensované – proanthokyanidiny (flavolany, struktura 3-hydroxyflavanu)
Kombinace hydrolyzovatených a kondensovaných tříslovin
Spol. vlastnost tříslovin – srážejí proteiny (tvorba příčných vazeb mezi polypeptidovými řetězci)

Hrozny révy vinné a vína
Proanthokyanidiny v semenech hroznů 2-5 krát více (oligomery – 2-6 jednotek flavanolů), než ve slupkách (též vyšší oligomery). Přecházejí do červených vín (zde též komplexy tanninů s polysacharidy a miner. Látkami, barevné produkty reakcí tanninů s anthokyany)

Černý čaj
Zelené čerstvé lístky – katechiny (epikatechin, epikatechingallát, epigallokatechin, epigallokatechingallát), proanthokyanidiny (částečně reagují s proteiny-zmírnění trpké chuti).
Další látky – neenzymové hnědnutí, Maillardova reakce.

Pálivé látky (paprika, pepř, zázvor, hřebíček, hořčice, křen, , ředkvičky, ředkev, česnek, cibule)

Paprika
Kapsaicinoidy (protoalkaloidy) – kapsaicin, dihydrokapsaicin (chilli – 0,2-1 %), práh rozpoznání 0,1 $mg.kg^{-1}$)

Pepř
Piperidinamid piperové kyseliny (piperin – protoalkaloid, piperanin, piperylin)

Zázvor
Fenolové alkalosy (gingeroly, shogaoly) nejpálivější 6-gingerol

Hřebíček
Pryskyřice (hlavní součástí eugenik)

Brukvovité zeleniny, hořčičné pasty
Čerstvé – silně pálivé (křen, ředkev), košťálové zeleniny – mírně pálivé
Hnědá a bílá hořčicě – surovina pro výrobu hořčičných past (stolní hořčice kremžská, plnotučná)
Hořčice černá - francouzská (dijónská) hořčice
Isothiokyanáty – produkt enzymatické hydrolýzy glukosinolátů

Cibulnaté zeleniny

Cibule

V neporušeném pletivu prekurzory (S-alkyl-L-cysteinsulfoxidy) lokalisovány v cytoplasmě => enzymová hydrolýza (alliinasa lokalisovaná ve vakuolách) – mechanické porušení pletiva (krájení) – produkty pyruvát, amoniak, alk(en)ylsulfenová kyselina – kondensace => dialk(en)ylthiosulfinát (aroma čerstvě krájené cibule, antimikrobiální aktivita) – látky nestálé, rozklad na řadu produktů (vliv teploty, polarity prostředí)

Česnek

AA alliin (S-allylcysteinsulfoxid), methiin (S-methylcysteinsulfoxid)

V nepolárním prostředí (smažení v oleji) z allicinu -ajoeny (snižování TK, hladiny cholesterolu a cukrů, antimutagenní a antikarcinogenní aktivita.

Barviva

- **přírodní**
- **syntetická identická s přírodními**
- **syntetická**

Přírodní barviva – barevné látky, syntetizované, akumulované a do prostředí exkretované živými buňkami.
Jsou přirozenou součástí potravin živočišného a rostlinného původu. Produkce je daná genetickou dispozicí daného organismu.
Jsou součástí jiných než tradičních přírodních potravinářských surovin (pigmenty řas, hub, lišejníků, mikroorganismů).
Lze přiřadit i pigmenty získané z přírodních surovin technologickými operacemi (karamel, sladový extrakt- melanoidiny).
Rozdělení dle chemické struktrury:
Dusíkaté heterocykly (pigmenty ovozené od **pyrrolu, indolu, isochinolinu, pyrimidinu, purinu, pterinu, flavinufenazinu, fenoxazinu)** – nejvýznamnější **hemová barviva** odvozená od pyrrolu.
Kyslíkaté heterocykly (fenolové sloučeniny – **flavonoidy, stilbeny, xanthony**).
Chinoidy (**chinony**, red.formy **fenoly**, jejich oligomery a kondensační a jiné produkty).
Terpenoidy (tetraterpenové a další od tetraterpenů odvozené pigmenty **karotenoidy**, monoterpenové pigmenty **iridoidy**).

Tetrapyrroly

– 4 pyrrolová jádra = porfyrinový kruh pomocí methinových můstků **porfyriny**,
= lineární uspořádání **biliny**

Porfyriny – **hemová barviva** centrální atom $Fe^{(II)}$ **- myoglobin** (červené barvivo svalové tkáně), **hemoglobin** (barvivo červených krvinek)
Funkce v živočišném organismu – transfer kyslíku.

Význam v potravinářství – změny hemových barviv během zpracování a skladování masa a masných výrobků.
Při tepelném zpracování masa (při teplotě > 65 ^{o}C) denaturace myoglobinu na globin a hem, tento dále na hematin. V závislosti na době a intenzitě záhřevu – odštěpení centr. atomu Fe, dagradace protoporfyrinového kruhu. Změna původní červené barvy na červenohnědou až šedohnědou.
Stabilizace barvy masa: konservace masa (zabránění růstu mikroorganismů *Clostridium botulinum*) solením (NaCl a $NaNO_2$) – červený pigment **nitroxymyoglobin** – stabilní pigment. Při tepelném zpracování – **nitroxyhemochrom** (stabilní za nepřístupu vzduchu a světla, oxidace na světle – nákroj masa šedne a bledne.
Chlorofyly centrální atom $Mg^{(II)}$ – (zelené barvivo rostlin a další barviva účastnící se fotosyntézy) potravinářsky významné (chlorofyl *a* , chlorofyl *b* , rozkl. produkty **feofytiny**, **chlorofylidy**, **feoforbidy**.
Chlorofyly a feofytiny rozp. v tucích, nerozp. ve vodě.
Fykobiliny- fluoreskující ve vodě rozp. komplexy lineářích tetrapyrrolů s proteiny.
Rozdělení – červené **fykoerythriny**

- modré **fykokyaniny**
- modré **allofykokyaniny**

Jako potrav. barviva dosud neužívaná – perspektivní.

Další dusíkatá barviva odvozené od
- indolu - **betalainy, melaniny, indigo**
- isochinolinu – **berberin** (alkaloid)
- pyrimidinu – **puriny, pteridiny**

Další N-barviva: deriváty **flavinu, fenazinu, fenoxazinu**.
Použití v potravinářství: pigmenty červené řepy – **betaninová červeň** (malá stabilita, pro potraviny s kratší trvanlivostí).

Karotenoidy
Lipofilní pigmenty (žluté až oranžové, též žlutozelené a červené) rostlin, hub, řas, mikroorganismů, koryšů, ryb, ptáků, savců. V rostlinách lokalisovány v chloroplastech. Asi 7000 známých sloučenin, z toho asi 50 s aktivitou vit. A (retinoidy).
Struktura – tetraterpeny (8 isoprenových jednotek) – barevnost způsobena konjugovanými dvojnými vazbami).
Dvě skupiny – uhlovodíky **karoteny**, kyslík. sloučeniny (alkoholy, ketony) odvoz. od karotenů - **xanthofyly** (produkty biochemické oxidace event. hydroxylace karotenů).
Výskyt: ve všech druzích ovoce a zeleniny (fotochemicky aktivní složky plastidů-rostlinných organel, přítomnost v zelených částech rostlin maskována chlorofylem. Asociace s proteiny-**karotenoproteiny**.

Iridoidy monoterpeny. Významé pouze pigmenty ze žlutých a červených plodů gardenií (*Gardenia jasminoides*).

Aditivní látky v potravinách

potravinová aditiva, látky přídatné
Sloučeniny či směsi, záměrně přidávané k potravině při výrobě, zpracování, skladování, balení za účelem zlepšení její kvality. Jako potravina nepoužívané samostatně, zpravidle nemají (ale mohou mít) výživovou hodnotu.
Rozdělení dle účelu“

- látky prodlužující údržnost (viz Toxikologie)
- látky upravující aroma (viz Toxikologie)
- látky upravující barvu (viz Toxikologie)
- **látky upravující texturu**
- **látky zvyšující biologickou (nutriční) hodnotu**
- další aditivní látky

Legislativa:

- **Zákon 110/1997 Sb**. o potravinách a tabákových výrobcích, ve znění **Zák. č. 306/2000 Sb**: **potravní doplňky** (nutriční faktory – vitaminy, aminokyseliny, minerální látky, specifické mastné kyseliny a další látky s významným biologickým účinkem), **přídatné látky**, **látky určené k aromatizaci potravin**, **pomocné látky**.
- Látky přídatné – antioxidanty, barviva, konzervanty, kyseliny, regulátory kyselosti, tavící soli, kypřící látky, náhradní sladidla, látky zvýrazňující chuť a vůni, zahušŤovadla, želírující látky, modifikované škroby, stabilizátory, emulgátory, nosiče, rozpouštědla, protispékavé a leštící látky, balicí plyny, propelanty, odpěňovače, pěnotvorné látky, zvlhčující látky, plnidla, zpevňující látky, seskvestranty, látky zlepšující mouku (Vyhl. č. 54/2002 Sb. Ministerstva zdravotnictví, kterou se stanoví zdravotní požadavky na identitu a čistotu přídatných látek).
- Látky určené k aromatizaci potravin (Vyhl. č. 52/2002 Sb. Ministerstva zdravotnictví, kterou se stanoví požadavky na množství a druhy látek určených k aromatizaci potravin, ppodmínky jejich použití, požadavky na jejich zdravotní nezávadnost a podmínky použití chininu a kofeinu).
- Pomocné látky – užívané v technologii výroby potravin, ve finálním produktu se nevyskytují, možná rezidua.

Látky upravující texturu a jiné fyzikální vlastnosti
Z hlediska množství hlavní aditiva.

- Zahušťovadla a želírující prostředky
- Emulgátory

(Některé lze řadit současně do několika kategorií aditiv.)

Zahušťovadla a želírující prostředky – vytvářejí a udržují žádanou texturu potravin (zahušťovadla zvyšují viskozitu, želírující látky vytváří gely).
Většinou přírodní polysacharidy rostlin (škroby, celulosy), mořských řas (agar, karagenany), mikroorganismů (gellan), modifikované polysacharidy (škroby, celulosa).
Zdravotní hodnocení: Polysacharidy jsou považovány za potraviny, u některých stanoven ADI.

Emulgátory – povrchově aktivní látky, umožňují vznik emulzí (dispergované tuky).
V moukách působí jako kondicionéry změkčující kůru pečiva, v cukrovinkách jako modifikátory krystalizace tuků.

Klasifikace: lipofilní část molekuly – zbytky mastných kyselin, hydrofilní část molekuly – odvozena od polárních sloučenin (glykoly, cukerné alkoholy).
Lecithin a jeho deriváty, estery glykolů, estery gycerolu a jeho deriváty, mono a diacylglyceroly a jejich estery, fosfatidové kysekiny, estery sorbitanů, estery sacharosy, estery hydroxykyselin. Charakteristika – hodnota HLB (*Hydrophylic-Lipophylic Balance* 0,0 – lipofilní látky, 20,0 hydrofilní látky).

Látky zvyšující biologickou hodnotu (potravní doplňky, výživové faktory) látky s významným biologickým účinkem – vitaminy, minerální látky, aminokyseliny, mastné kyseliny, vláknina) některé současně jako přídatná látka s jinou funkcí př.: riboflavin, beta karoten, kyselina askorbová aj.
Exogenním příjmem esenciálních látek předcházet různým edemickým nebo regionálním onemocněním, spojených s relativní nedostupností určitých potravin nebo s jednostrannou výživou.
Základní důvody užívání potravních doplňků:

- zachovat výživovou jakost konzumovaných potravin na úrovni moderních poznatků
- korigovat deficienci některých výživově významných látek v potravě (př.: jodace NaCl)

Legislativa: Příl. 4 Vyhl. č. 53/2002 Sb. Ministerstva zdravotnictví, kterou se stanoví chemické požadavky na zdravotní nezávadnost jednotlivých druhů potravin a potravinových surovin, **podmínky použití látek přídatných, pomocných a potravních doplňků**.

Přirozené složky poživatin

Čerstvé poživatiny – asi 10^5 chemických sloučenin, další vznikají enzymatickými pochody a jinými chem. reakcemi během skladování, technologickými a kulinářskými úpravami.

Živiny

Hlavní živiny – **proteiny** (bílkoviny), **lipidy** (tuky aj.), **sacharidy** (cukry, dříve též uhlohydráty, uhlovodany)
vitaminy, minerální látky (esenciální výživové faktory – exogenní příjem)
voda

Senzoricky významné látky
(mnohé mají výživovou hodnotu, z nutričního hlediska méně významné)
Organoleptické vlastnosti určují senzorickou (smyslovou) hodnotu (jakost)
- chuť, vůně, aróma, barva, textura, konsistence (nositeli těchto vlastností jsou látka aromatické – vonné a chuťové (slilice, kys.citronová apod.), barviva (karotenoidní barviva, antokyany apod.), hydrokoloidy.

Antinutriční látky biochemickými mechanismy zhoršují využitelnost živin

Toxické látky (zejména rostlinné poživatiny)
- jen pro citlivé jedince (*potravní nesnášenlivost* – intolerance)
- **toxiny** látky jedovaté pro lidský organismus

Aditivní látky (aditiva, přídatné látky)

Zvýšení užitné hodnoty poživatin (zvýšení některých aspektů kvality – zlepšení údržnosti, zlepšení senzorických vlastností, zvýšení výživové hodnoty – potravní doplňky)