

# 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, sensorická (smyslová) hodnota

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

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

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

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

Záměna termínů *potraviny* a *požívatiny*

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 sensorické vlastnosti, mají výživovou hodnotu)

**Nápoje** – požitelné tekutiny (charakter potravin či pochutin)

**Pokrm** – 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 sensorickou (smyslovou) hodnotu (jakost) - chuť, vůně, aróma, barva, textura, konsistence (nosieli 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, přídavné látky)

Zvýšení užitné hodnoty poživatin (zvýšení některých aspektů kvality – zlepšení údržnosti, zlepšení sensorických 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 (plísňe-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 sensorickou 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<sub>2</sub>, alespoň jedna karboxylová skupina –COOH. Dle vzdálenosti aminoskupiny od skupiny karboxylové - 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 -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 sírné 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 polaritý 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 (nemůže být 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 (v luštěninách limitující AA)	1 – 2 %

### Lysin

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

### **Fenylalanin**

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

### **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 (částečně nahrazuje esenciální Met)	1 – 2 %

#### **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 obilných klíčků, v glykoproteinech ve formě *O*-glykosidu.

## **Nebílkovinné aminokyseliny**

Vázány v peptidech, volné AA

Biochemická klasifikace – **sekundární metabolity** – produkty různých metabolických pochodů, prekursorů 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 degydací kreatinu a kreatininu

***N,N*-dimethylglycin** – složka pangamové kyseliny (vitamin B<sub>15</sub>)

***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, píceinách, též konservans.

V organismu dojníc je vzniklá hippurová kyselina vylučována do mléka (až 60 mg.kg<sup>-1</sup>).

Při výrobě fermentovaných mléčných produktů – zpětná hydrolýza některými mikroorganismy na Gly a kys. benzoovou (obsah kys. benzoové v jogurtech 15 mg.kg<sup>-1</sup>).

## a aminokyseliny

**-alanin** – produkt dekarboxylace Asp, složka pantotenové kys. (vit. B<sub>5</sub>) a tedy složka acetylkoenzymu A, složka některých dipeptidů.

**-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* čeled' *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 - lathyrimus.

## **Sírné 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 sírných 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-diaminomásečná kyselina** – vonná látka v rostlinách. Deriváty v řepě (*Beta vulgaris*) a v luštěninách (semena *Lathyrus latifolius*).

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

**Citrulin** – meziproduct tvorby močoviny.

**Kreatinfosfát** – ve svalové tkáni živočichů jako rezerva energie a regenerace ATP ( $3 - 6 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ ). 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<sub>6</sub>).

**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.*

**-(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 redujujícími cukry při tepelném zpracování potravin.

## Fyziologie 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 intenzivní 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, koření přípravy).

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. -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<sup>-1</sup>),

v rostlinných tkáních (10 – 20 mg.kg<sup>-1</sup>)

redukována forma (G-SH), oxidovaná forma (GSSG) – vytvářejí důležitý

**redox** systém (obdoba Cystin-Cystein)

kofaktor některých enzymů (př. **glyoxyláza**)

(Glutathion – redox systém – v mouce výrazně ovlivňuje rheologické vlastnosti těsta.)

## Peptidy živočichů

Dipeptidy (odvozené od his) ve svalové tkáni živočichů:

**Karnosin** (-alanylhistidin)

**Anserin** (-alanyl-3-methylhistidin)

**Balenin** (ofidin) (-alanyl-1-methylhistidin)

**Homokarnosin** (-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 – kritérium pro určení původu masa v masných výrobcích.

**Organoleptické vlastnosti** – podobné natriumhydroglutamátu – jako chuťové látky masa.

Při tepelném zpracování masa – tzv. reakce neenzymového hnědnutí (zejména ryby).

## Peptidy rostlin

$\gamma$ -glutamylpeptidy

Př.:  **$\gamma$ -L-glutamyl-S-methyl-L-cystein** – ve fazolích

**$\gamma$ -L-glutamyl-S-(1-propenyl)-L-cystein** – v pažitce

- 20 různých  $\gamma$ -glutamylpeptidů v česneku

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

## 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, výroba sýrů, výroba sladu.

Výroba bílkovinných hydrolyzátů (úplná enzymová nebo kyselá hydrolýza proteinů).

Hydrofobní 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 hořnutí – hydrolyzáty kaseinu a sójových bílkovin.

Příčina 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-lysylytaurin.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 zřed. 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, -kasein, některé vaječné proteiny)
- **fosfoproteiny** – vázaná kyselina fosforečná (některé kaseiny mléka, fosvitin vaječného žloutku)
- **chromoproteiny** – vázané 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, elastin, 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 – *cyprinin* v mlíčí kapra, *salmin* v mlíčí lososa, *klupein* v mlíčí sledě, *skombrin* v mlíčí makrely.

**Histony** – v jádrech buněk rostlin a živočichů, vyšší množství 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.: sirmých 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<sup>-1</sup> ,

doporučená dávka 1,0 – 1,2 g . kg<sup>-1</sup> (rezerva – některé AA nejsou využity v optimálním množství).

Vyšší spotřeba proteinů :

- děti v období rychlého růstu – 2,4 g . kg<sup>-1</sup>
- 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 – katalyzují 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, chymotrypsin A,B,C, elastáza, karboxypeptidáza A,B)
- šťávy tenkého střeva (aminopeptidázy, dipeptidázy).

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

Volné AA vstřebávají 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*)



$$\text{AAS (\%)} = 100 A_1 / A_{SI}$$

$A_1$  ..... obsah dané esenc. AA v test. proteinu

$A_{SI}$  ... obsah téže AA v referenčním proteinu

AA s nejnižší hodnotou AAS – limitující 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.

$$\text{EAAI} = [ (100_{A_1} / A_{S1}) \cdot (100_{A_2} / A_{S2}) \cdot \dots \cdot (100_{A_N} / A_{SN}) ]^{1/N}$$

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, drůběž, 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.

Nerzpustné **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 konzistenci

**lysozym** – (ovoglobulin G<sub>1</sub>) – 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 sirmé 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. přidávkem tuku, aromatických látek, barviv, pojiv).

**Modifikované proteiny** – struktury vycházejí z výživových, hygienicko-toxikologických a technologických požadavků.

Příprava – chemicky, enzymově.

- zlepšení fyzikálně-chemických vlastností proteinů (rozpuštěnost, 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,
- hydrolyzou 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 (endopeptidázy produkují z hořkých peptidů peptidy nehořké o vyšší mol.hmotnosti)

Př. : defosforylovaný -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 (hydrolyza 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, hydroperoxydy mastných kyselin, peroxidem vodíku – produkty: cystin, monooxid, dioxid (hlavní oxidační produkty cysteinu a cystinu – využitelnost asi 20-50 %).

Oxidace cysteinu též na cysteinsulfenovou, cysteinsulfínovou a cysteinsulfonovou kyselinu. Zcela nevyužitelné.

### Methionin

Oxidace hydroperoxydy 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, hydroperoxydy 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 šířených 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 trávitelnost a využitelnost (vstřebávání L-AA v trávicím systému účinným transportem, D-AA pouze difúzí

**Transaminace** – z -AA vznikají -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 (**monoénové**)
- **nenasycené** mastné kyseliny s více dvojnými vazbami (**polyénové**)
- 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 uhlíkův molekule

**M** počet dvojných vazeb

Př.: C 18:2

Poloha dvojných vazeb: <sup>x,y,z</sup> Př.: <sup>9,12</sup> dvojně 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.

$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$  (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  $-\text{C}=\text{C}-$  prostorovou konfigurací (*cis- Z*, , *trans- E*).

### **Polyenové mastné kyseliny**

Dienové mastné kyseliny (dvě dvojně vazby, polohové i prostorové izomery).

Nejvýznamnější ve výživě kys. linolová

$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$

Poloha prvé  $-\text{C}=\text{C}-$  od koncové  $\text{H}_3\text{C}-$  skup. (n=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 ( $\alpha$ -linolenová kys. – řada n=3 na rozdíl od  $\gamma$ -linolenové kys. – řada n=6 s odlišnou fyziologickou účinností).

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

**Alkinové mastné kys.** (trojně vazby, dvojně i trojně vazby) – ve výživě méně významné.

### **Mastné kys. s rozvětveným řetězcem**

$\text{H}_3\text{C}-$  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 přijímat 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  $\alpha$ -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.

Některí jedinci - málo aktivní desaturáza (ovlivňuje věk, výživa, inhibuje příjem alkoholu, deficiencie vit B<sub>6</sub>, biotinu, Zn, Mg, Ca, vyšší příjem *trans*-nenasycených MK, stres a virové infekce).

## Odbourávání MK v lidském organismu

Mechanismus - **oxidace** (z nas. MK se odštěpuje vázaný acetyl-CoA a řetězec se zkracuje o 2 atomy C). Nenas. MK – obdobný mechanismus.

-**oxidace** – (v menší míře) – odštěpuje se karboxyl, vznikají MK o lichém počtu C.

-**oxidace** – oxiduje se H<sub>3</sub>C- 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, koryši, 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 vícenas. 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 (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 batoru 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 *Ricinus 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 a laktony (vonné látky).

Ketokyseliny – likanová kys. (oiticikový olej ze semen subtrop. a trop. keřů rodu *Licania*, parinarová kys. (v olejích čeledi *Rosaceae* a *Balsaminaceae*).

Některé ketokys. – minoritní složka mléčného tuku.

Epoxykyseliny – vernolová kys. (v čeledi *Astraceae*), koronarová kys. (*Chrysanthemum 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

Průmyslové využití (kosmetický 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 *Euphorbiae* - 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 fikovníků).

**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 triacylglyceroly (Př.: 1-palmitoyl-2-stearoyl-3-oleoylglycerol)  
Jsou-li v poloze 1- a 3- různé MK – C-2 opticky aktivní (=velká rozmanitost tuků).  
Př.: ze tří MK – 27různých smíšených triacylglycerolů.

### Fyziologie a výživa

**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  $38\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$ ).

Živočišné organismy – příjem tuků ve stravě - vstřebávání triacylglycerolů 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 triacylglyceroly 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 metabolizovány

mechanismem -oxidace (takto nereagují MK – počet C < 10, netvoří se ve střevní stěně triacylglyceroly, odbourávání v játrech).

Část triacylglycerolů – 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 živočišné
- 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 konzumaci – 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 dojníc – 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, sled, 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: izolovaný 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, škvareň (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 podmásli (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 zřed.kys. a odstředění sraženiny)
- odkyselení (neutralizace) - eliminace volných MK (alkalická rafinace NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)
- bělení – eliminace barviv (karotenoidy, chlorofyly, gossypol, zbytky mýdel po neutralizaci – adsorpce na hlince)
- deodorace – eliminace těkavých látek (destilace s vodní parou). *Z deodoračního kondensátu získávají 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 °C. Pátá forma (označovaná -3 V, b.tání 33,8 °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 potraviny. emulgátory.

Estery sacharosy s 5-8 molekulami MK – tukové náhrady (OLESTRA) – fyzik. Vlastnosti tuků, podobný sensorický 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 dvojrůstvou 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, -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 *lecithin*) – na kys. fosforečné diacylglycerol a cholin (aminoalkohol).

**Fosfatidylethanolamin** (s dalšími fosfolipidy a podobné kyselosti – *kefalín* – starší nesprávné označení).

**Fosfatidylserin** – vázaný L-serin.

**Fosfatidylinositol** – vázaný *myo*-inositol (event. vázaná další kys. fosforečná na inositol).

**Bisfosfatidová kyselina, kardiolipin.**

(Všechny uvedené fosfolipidy též jako *lysoderiváty*).

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

**Sfingolipidy** – obsahují N-analog glycerolu (*sfingosin, fytosfingosin, serinol*).

**Ceramidfosfát** – na prim –OH sfingosinu vázaná kys. fosforečná a na –NH<sub>2</sub> 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 (esenciální 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 přidávkem 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 – **glykosfingolipidy**.

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 komplexních 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 glycerolový 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<sup>-1</sup>, řetězce 15-35 C, nejčastěji 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<sup>-1</sup>.

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-cyklopentanofenantrenovým 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<sub>3</sub>, v poloze C-17 postranní řetězec (8-10 atomů C), všechny substituenty v poloze .

Jednotlivé steroidy se liší počtem C, počtem a polohou –C=C- v postr. řetězci, substituenty v poloze C-4 (-H nebo –CH<sub>3</sub>), 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<sub>3</sub> na C-4:

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

*4,4-dimethylsteroly*

C<sub>30</sub> steroidy lanosterol, cykloartenol (odv. od lanostanu), butyrospermol (odv. od eufanu).

Steroidy s 5 cykly: -amyrin (odv. od ursanu), -amyrin (odv. od oleanu).

Alicyklické steroidní kyseliny: kys. ursolová (kutikulární vrstva vosku jablek, hrušek, grapefruitů), oleanová kys. (citrusy), betulinová kys.

C<sub>31</sub> – cyklosadol, cyklobranol, cyklolaudenol (odv. od lanostanu)

*4-methylsteroly*

sloučeniny C<sub>30</sub> - obtusifoliol, cykloeukalenol, citrastadienol

sloučeniny C<sub>29</sub> - gramisterol

sloučeniny C<sub>28</sub> - lofenol

*Steroidy*

Nejčastější steroidy s –C=C- v poloze 5 kruhu B

Základním C<sub>27</sub> steroidem - **cholesterol**, cholest-5-en-3-ol, (3)-cholest-5-en-3-ol s nas. postr. řetězcem.

Nenas. C<sub>8</sub> postr. řetězec – desmosterol,

C<sub>28</sub> – kampesterol, brassikasterol, lichesterol,

C<sub>29</sub> – sitosterol

Minoritní výskyt – stigmasterol, avenasterol, aj.

Fyziologie a výživa

Steroidy 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 přijímaný 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 žlučnku 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 cholesterol (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<sub>3</sub>, steroidní hormony).

Fytosteroly – získávají 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.