

# Sacharidy (1. LF UK, NT)

## Klasifikace

Podle počtu cukerných jednotek

- **Monosacharidy**
- **Oligosacharidy** (2–10 monosacharidových jednotek)
- **Polysacharidy** (> 10 monosacharidových jednotek)
- **Složené (komplexní, konjugované) sacharidy**

Podle vázanosti:

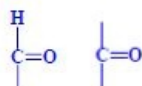
- **volné**
- **vázané**
  - homoglykosidy
  - heteroglykosidy
  - aglykon (necukerná složka)

## Monosacharidy

- polyhydroxyalkylsubstituované aldehydy a ketony, odvozené sloučeniny
- hlavní živiny, biologicky a senzoricky aktivní látky
- vlastnost: sladká chuť

## Struktura a klasifikace

Podle druhu karbonylové skupiny

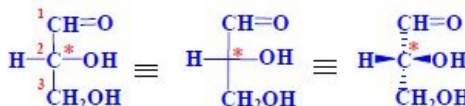


- aldosity
- ketosity

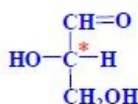
Podle počtu atomů uhlíku (3–8) (násobky CH<sub>2</sub>O (formaldehyd)):

- *triosy*

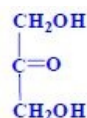
- D-(+)-glyceraldehyd (D-glycero-triosa)



- L-(-)-glyceraldehyd

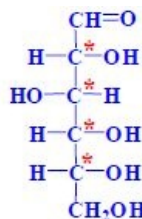


- 1,3-dihydroxyacetone (1,3-dihydroxypropan-2-on, glyceron)

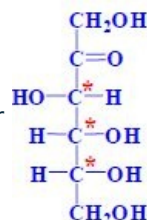


- *tetrosy*
- *pentózy*
- *hexózy*

- D-glukóza (D-gluko-hexóza) = dextrosa, hroznový cukr



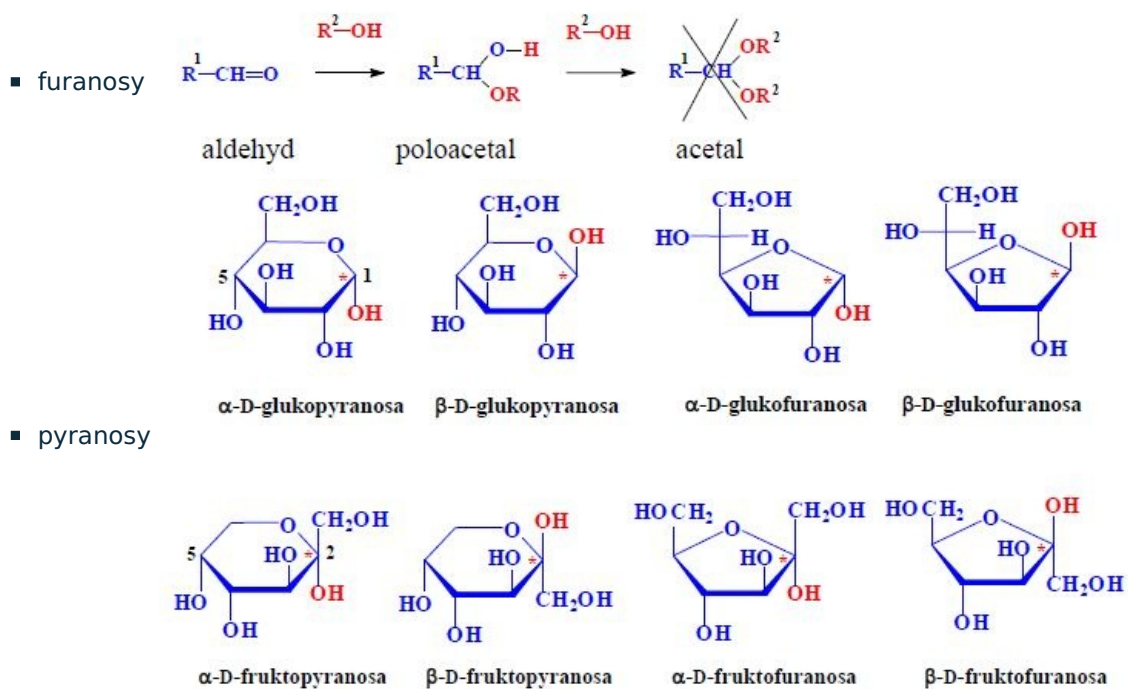
- D-fruktóza (D-arabino-hex-2-ulosa) = levulosa, ovocný cukr



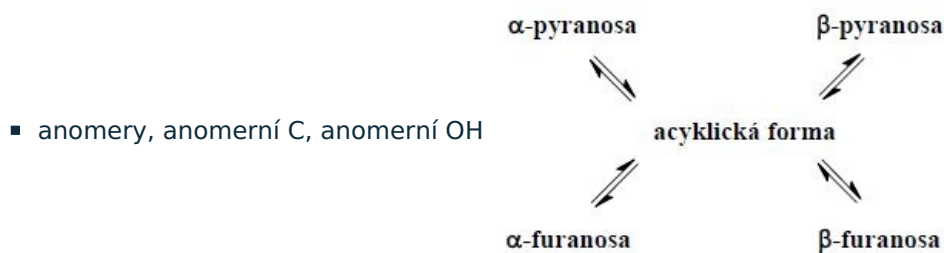
Podle uspořádání řetězce

- s přímým řetězcem
- s rozvětveným řetězcem

### Podle typu laktolu



### Mutarotace



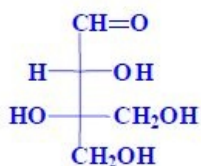
### Konformace

- furanosy (obálkové E, zkřížené T)
- pyranosy (židlíčkové  ${}^4C_1$ ,  ${}^1C_4$ )
- acyklické formy (konformace cik-cak)

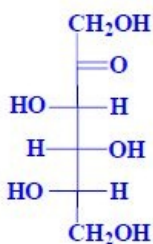
### Výskyt

- složky téměř všech potravin
- netypické monosacharidy

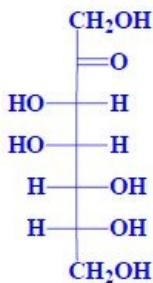
- D-apiosa (rozvětvený cukr), kořenové zeleniny



- L-sorbosa (cukr L-řady), jeřabiny



- D-manno-hept-2-ulosa (ketoheptosa), avokádo



(zkratky: glukóza *Glc*, furanosa *f*, fruktóza *Fru*, pyranosa *p*, mannosa *Man*, kyselina *A*, apiosa *Api*, sorbosa *Sor*,  $\beta$ -D-glukopyranosa  $\beta$ -D-*Glc*p)

## Deriváty monosacharidů

chemické reakce jejich vzniku:

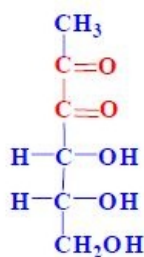
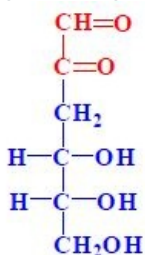
- **oxidace (přesmyk)** – cukerné kyseliny, ketoaldosy, diketosy
- **redukce** – cukerné alkoholy, deoxycukry
- **dehydratace** – anhydrocukry
- **reakce s dalšími sloučeninami** – glykosidy, ethery, estery

## Cukerné kyseliny

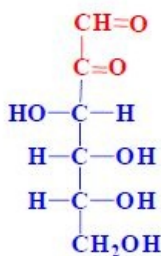
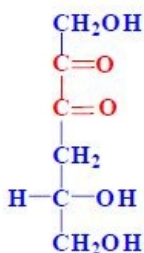
- aldonové (glykonové) – glukózaoxidáza, Ca-glukonan (medicína),  $\delta$ -lakton (fermentované salámy, 0,1 %)
- alduronové (glykuronové) – polysacharidy: D-GlcA6 (glykoproteiny), D-GalA6 (pektiny), D-ManA6 a L-GulA6 (algináty)
- aldarové (glykarové), např. vinná a jablečná kyselina
- obsah v čekance a sladu

## Ketoaldosy, diketosy

- klíčové produkty Maillardovy reakce a oxidace
  - 3-deoxyglykosulose, 1-deoxyglykodiulose, 4-deoxyglykodiulose



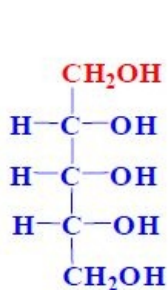
3-deoxy-D-erythro-hexos-2-ulosa    1-deoxy-D-erythro-hexo-2,3-diulosa



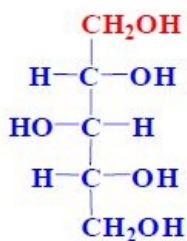
4-deoxy-D-glycero-hexo-2,3-diulosa    D-arabino-hexos-2-ulosa

## Cukerné alkoholy

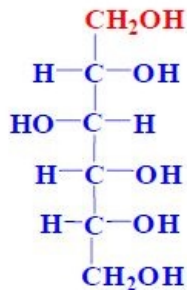
- alditoly, glycitoly (deriváty glycerolu)
- redukce poloacetalového hydroxylu mono- a oligosacharidů



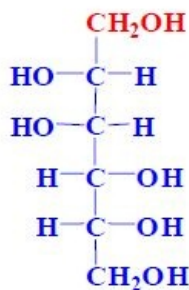
ribitol



xylitol



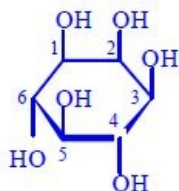
D-glucitol



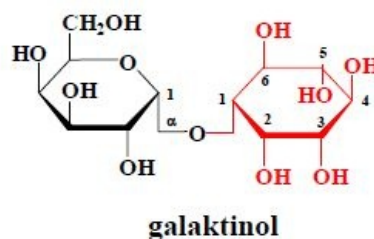
D-mannitol

- přirozené složky potravin
  - ribitol – riboflavin
  - arabinitol – houby
  - xylitol – houby
  - D-glucitol – švestky, jeřabiny, hrušky
  - D-mannitol – houby, jeřabiny, celer, zelená káva
  - galaktitol – houby, kysané mléčné výrobky
- syntetické (redukce H<sub>2</sub>/kat., NaHg, náhradní sladidla)
  - xylitol, D-glucitol
- cyklitoly – obsah
- cyklohexan-1,2,3,4,5,6-hexoly (inositoly, cyklosy)

- myo-inositol (meso-inositol)



velmi rozšířen, fosfolipidy, fytáty, pseudooligosacharidy (luštěniny)

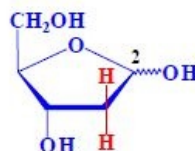


## Deoxycukry

- redukce primárního / sekundárního hydroxyly – přírodní, Maillardova reakce

### 2-deoxycukry

- 2-deoxy-D-ribose (thyminosy), deoxyribonukleové kyseliny



## 6-deoxycukry (6-deoxyhexózy = methylpentózy)



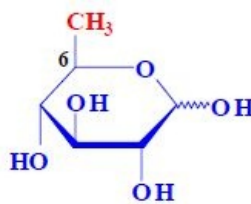
L-fukosa

6-deoxy-L-galaktosa  
oligosacharidy mléka



L-rhamnosa

6-deoxy-L-mannosa  
heteroglykosidy



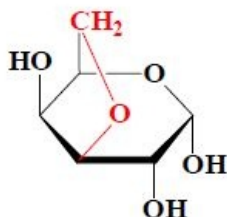
D-chinovosa

6-deoxy-D-glukosa  
heteroglykosidy

## Anhydrocukry

anhydridy cukrů, glykosany, eliminace vody, hlavně poloacetalová a další OH

- přírodní složky polysacharidů  $\text{CH}_2\text{O}$



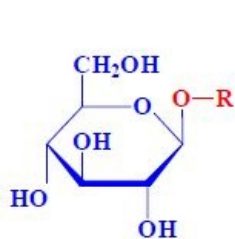
- 3,6-anhydro-α-D-galaktopyranosa (karagenany)
- 3,6-anhydro-α-L-galaktopyranosa (agar)

- produkty termických reakcí

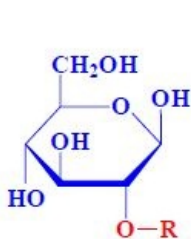


- 1,6-anhydro-β-D-glukopyranosa (β-glukózan, levoglukózan) (karamel)

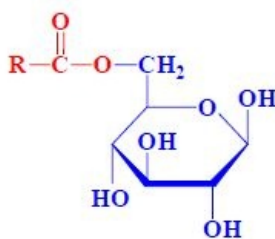
## Glykosidy, ethery, estery a další deriváty



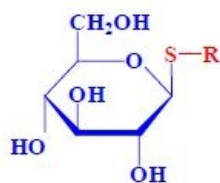
O-glykosid



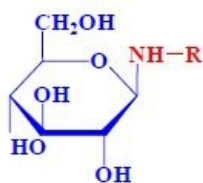
ether



ester



S-glykosid



N-glykosid



2-amino-2-deoxycukr

- O-glykosidy – velmi rozšířeny
- ethery: 4-O-methyl-D-GlcpA (hemicelulosa), 2-O-methyl-D-Xylp (pektiny)
- estery – přírodní (fosfáty, acetáty, benzoáty aj.), syntetické (mastné kyseliny, emulgátory)
- S-glykosidy – glukosinoláty
- N-glykosidy – přírodní (ATP, NADH), Maillardova reakce (glykosylaminy)
- aminodeoxycukry – přírodní (chitosamin), Maillardova reakce (Amadoriho produkty)
- C-glykosidy

## Oligosacharidy

- homoglykosidy

- pentózy, hexózy, cukerné kyseliny aj. deriváty
- furanosy, pyranosy

## Klasifikace

### Podle počtu monosacharidů (monos, 2-10)

- disacharidy (biosy) – dekasacharidy (dekaosy)

### Podle přítomnosti poloacetalové OH

- redukující (glykosidy)
- neredukující (glykosylglykosidy)

### Podle převažujícího monosacharidu

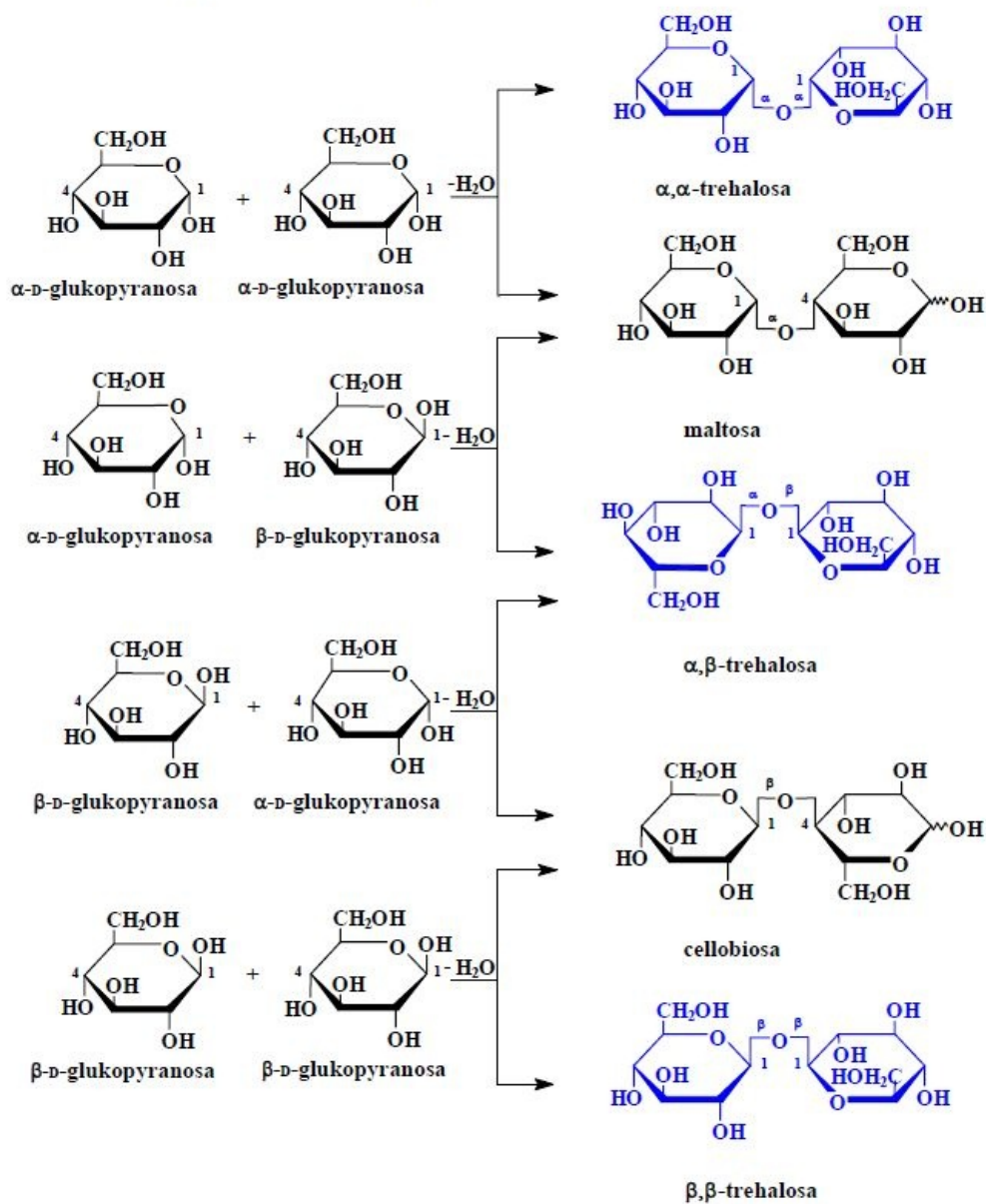
- glukooligosacharidy
  - maltosa, maltooligosacharidy
- fruktooligosacharidy
  - sacharóza
- galaktooligosacharidy
  - laktosa, α-galaktosidy

### Podle stravitelnosti

- stravitelné
- nestravitelné

### Podle biologických účinků

- prebiotické účinky (stimulují růst a metabolismus žádoucí mikroflóry)
- probiotické účinky (s vlákninou ovlivňují a regulují peristaltiku)
- synbiotické účinky (současně prebiotické i probiotické)

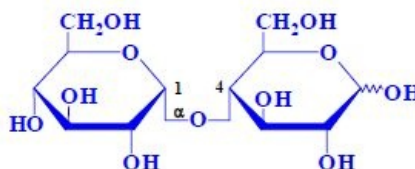


## Názvosloví

- maltosa
  - $\alpha\text{-D-glukopyranosyl-(1}\rightarrow\text{4)-D-glukopyranosa}$ ,
  - $4\text{-O-}\alpha\text{-D-glukopyranosyl-D-glukopyranosa}$
  - $\alpha\text{-D-Glcp-(1}\rightarrow\text{4)-D-Glcp}$
- $\alpha,\alpha\text{-trehalosa}$ 
  - $\alpha\text{-D-glukopyranosyl-}\alpha\text{-D-glukopyranosid}$
  - $\alpha\text{-D-Glcp-(1}\leftrightarrow\text{1)-}\alpha\text{-D-Glcp}$

## Glukooligosacharidy

maltosa =  $\alpha\text{-D-Glcp-(1}\rightarrow\text{4)-D-Glcp}$  (sladový cukr)



## Výskyt

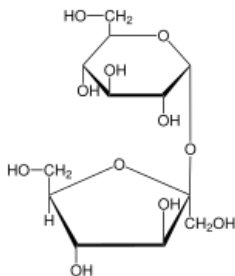
- produkt hydrolýzy škrobu, reverze glukózy
- slad, chléb (1,7–4,3 %), med (2,7–16 %)

## Výroba

- maltosové (85 %), glukosové sirupy (kyseliny, enzymy)
- maltosa
- isomerace na maltulosu,  $\alpha\text{-D-Glcp-(1}\rightarrow\text{4)-D-Fruf}$
- redukce na maltitol,  $\alpha\text{-D-Glcp-(1}\rightarrow\text{4)-D-glucitol}$

# Fruktooligosacharidy

sacharóza =  $\alpha$ -D-Glcp-(1 $\leftrightarrow$ 2)- $\beta$ -D-Fruf (řepný cukr)



## Výskyt

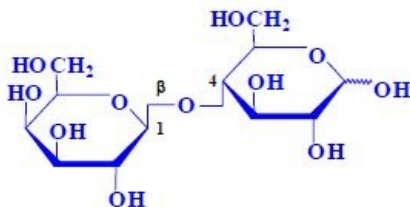
ovoce	do 8 %	.
zelenina	0,1-12 %	.
káva zelená (pražená)	6-7 % (0,2 %)	.
cukrová řepa	15-20 %	řepný cukr
cukrová třtina	12-26 %	třtinový cukr
javor cukrodárný (šťáva)	5 %	javorový sirup
datle	81 % (suš.)	datlový cukr

## Výroba (z cukrové řepy)

- extrakce řízků (difúze)
- čištění (epurace) surové šťávy, čiření  $\text{Ca(OH)}_2$
- saturace  $\text{CO}_2$
- filtrace, lehká šťáva
- zahuštění – těžká šťáva (61-67 % sacharózy, 68-72 % sušiny)
- surový (hnědý) cukr – 96 % sacharózy, 2-3 % necukrů, 1-2 % vody (1,0-1,2 % organických, 0,8-1,0 % anorganických látek)
- afináda
- rafináda – melasa (krmivo, substrát pro kvasné procesy), výroba invertního cukru, dalších produktů

# Galaktooligosacharidy

laktosa =  $\beta$ -D-Galp-(1 $\rightarrow$ 4)-D-Glcp (mléčný cukr)



## Výskyt

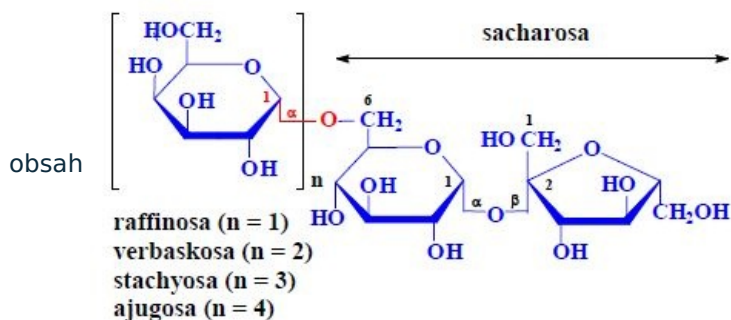
- kravské mléko 4-5 %
- lidské mléko 5,5-7 %

## Výroba (ze syrovátky)

- ultrafiltrací
- po zahuštění krystalizací – výroba galaktosy, galaktitolu, laktulosy, laktitolu

další  $\beta$ -galaktooligosacharidy mléka

# $\alpha$ -galaktooligosacharidy luštěnin



# Reakce sacharidů

- komplexní enzymové a neenzymové reakce
- karbonylové, anomerní OH, primární OH, sekundární OH

## Reakce neenzymového hnědnutí

- reakce samotných sacharidů
- reakce Maillardova (reakce s proteiny, aminosloučeninami)
- karamelizace

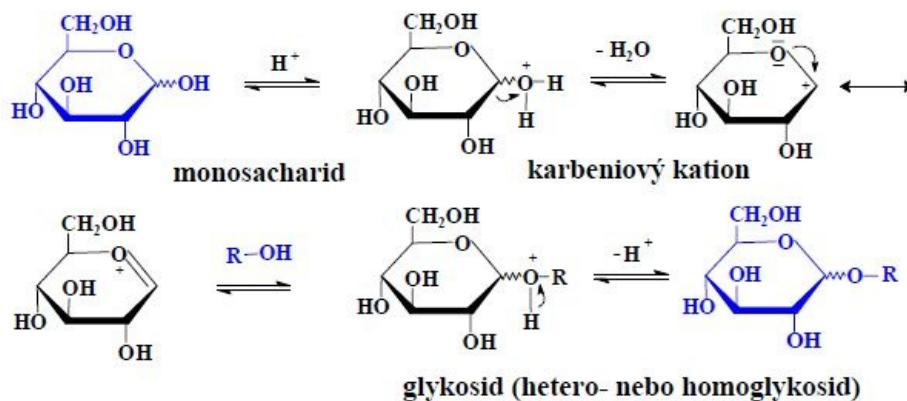
## Reakce sacharidů

- Reaktanty
  - redukující mono- a oligosacharidy
  - neredukující oligo- a polysacharidy po hydrolýze

## Hlavní reakce monosacharidů (reakce acidobazicky katalyzované)

- v kyselém prostředí (další faktory: teplota, doba)
  - vznik (hydrolýza) glykosidů, dehydratace, vznik reduktonů
- v alkalickém prostředí
  - mutarotace, isomerace, přesmyky, fragmentace, oxidace

## Vznik a hydrolýza glykosidů



## Hydrolýza (inverze)

- výroba škrobových sirupů
- invertního cukru
- galaktosy

## Vznik (reverze, Fischerova reakce)

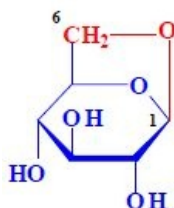
- vedlejší produkty inverze (škrobové sirupy: 5-6 %)
- vedlejší produkty karamelizace
- nízkoenergetické výrobky
- indikátory falšování

## Dehydratace

- reakce poloacetalových OH a dalších OH
- poloacetalový OH / další OH → anhydrocukry (glykosany)
- další OH / další OH → deoxycukry

## Anhydrocukry

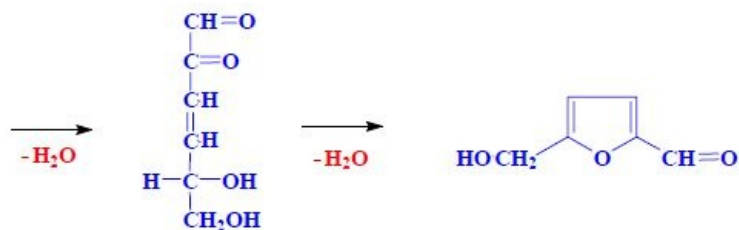
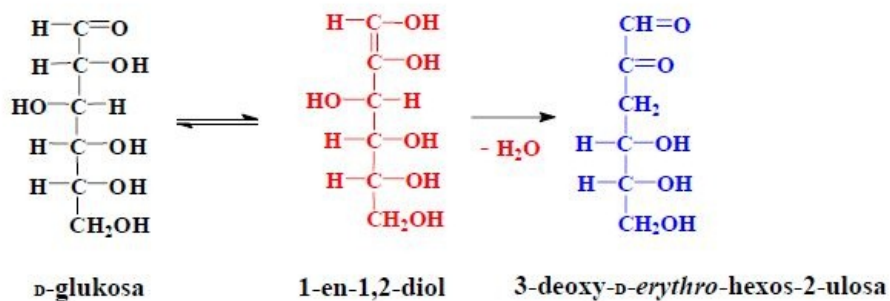
- $\beta$ -D-Glcp → 1,6-anhydro- $\beta$ -D-Glcp ( $\beta$ -glukózan)



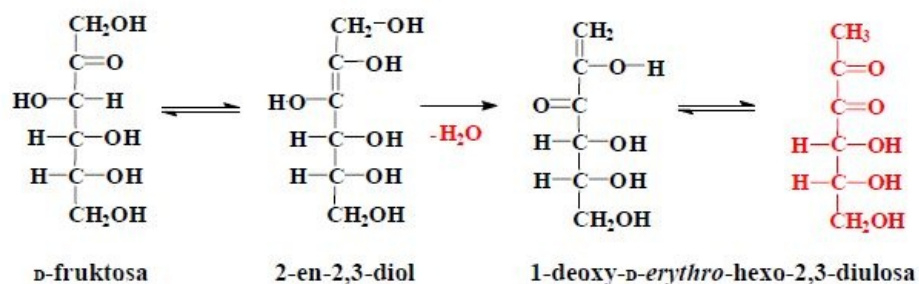
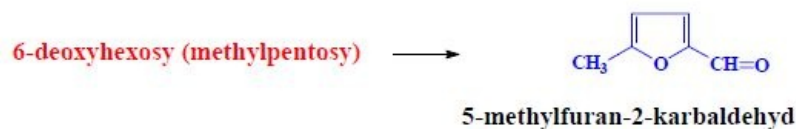
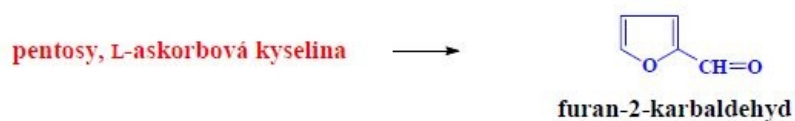
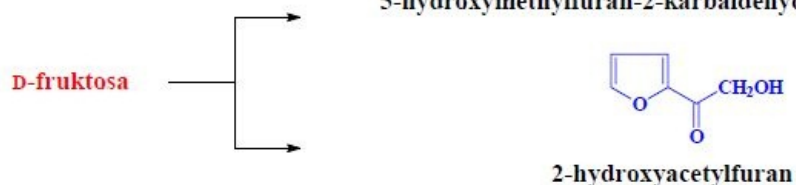
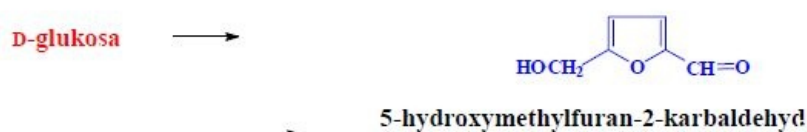
- vedlejší produkty inverze (glukóza < 1 %)
- vedlejší produkty karamelizace (více)

## Deoxycukry

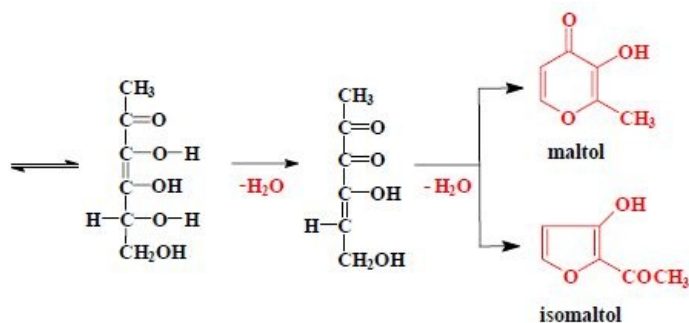
- 1,2-enolizace (série isomerací a dehydratací)



3,4-dideoxy-D-glycero-hex-3-enos-2-ulosa                      5-hydroxymethylfuran-2-karbaldehyd



■ 2,3-enolizace (karamelové aróma)

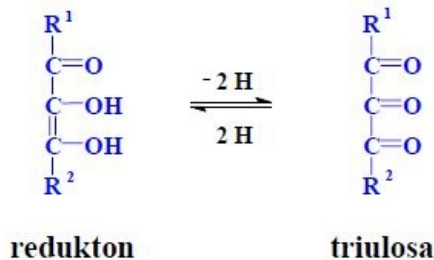


karamelové aróma

## Vznik reduktonů

■ antioxidanty

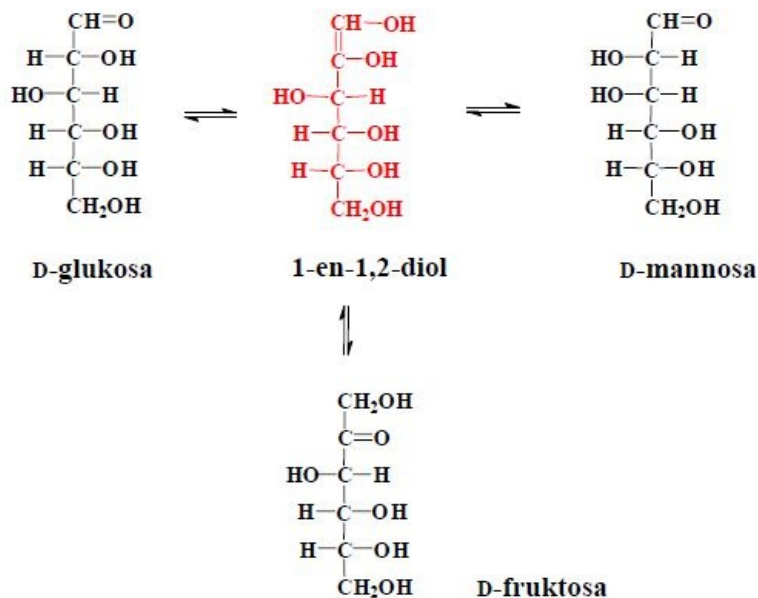
- redukce organických látek, iontů kovů



- pH < 6 (podobně jako endioláty) monoanionty
- pH > 6 dianionty

## Isomerace

- aldosa → ketosa



- aldosa → aldosa (epimerace)

## Isomerace disacharidů

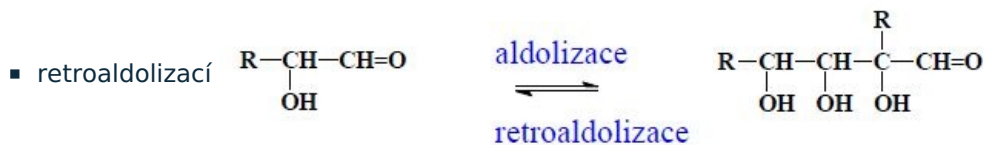
- laktosa - β-D-Galp-(1→4)-D-Glcp
- laktulosa - β-D-Galp-(1→4)-D-Fruf
- epilaktosa - β-D-Galp-(1→4)-D-Manp

## Přesmyky na kyseliny

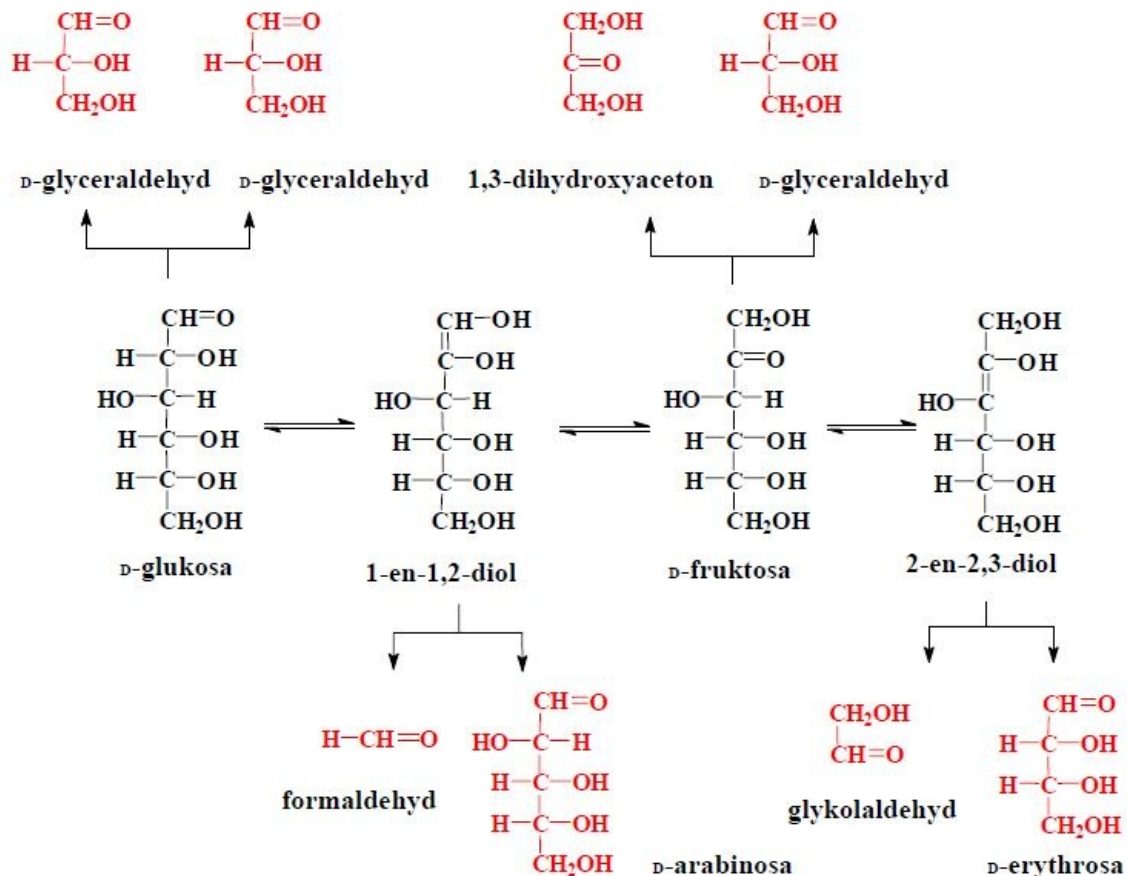
- 1-en-1,2-diol, Cannizzarova reakce, benzylový přesmyk

## Fragmentace

- vznik velmi reaktivních sloučenin



- oxidací (po isomeraci, dehydrataci)



## Maillardova reakce

### Reakce neenzymového hnědnutí

#### Reaktanty

- cukry (karbonylové sloučeniny)
  - monosacharidy a redukující oligosacharidy
  - (neredukující oligosacharidy, polysacharidy, glykosidy)
    - triosa > .... > pentóza > hexóza (acyklická forma)
    - aldosa > ketosa
    - α-dikarbonyly > aldehydy > ketony > sacharidy
- bílkoviny (aminosloučeniny)
  - ε-NH<sub>2</sub> Lys, N-koncová NH<sub>2</sub>, guanidylová Arg, SH Cys
  - volné aminokyseliny, aminy, amoniak
  - ε-NH<sub>2</sub> > .... > β-NH<sub>2</sub> > α-NH<sub>2</sub>
  - NH<sub>3</sub> > R-NH<sub>2</sub> > aminokyselina

#### Reakční podmínky

- aktivita vody (a<sub>w</sub> 0,3–0,7)
- pH (9–10)
- další (teplota, doba reakce, další složky)

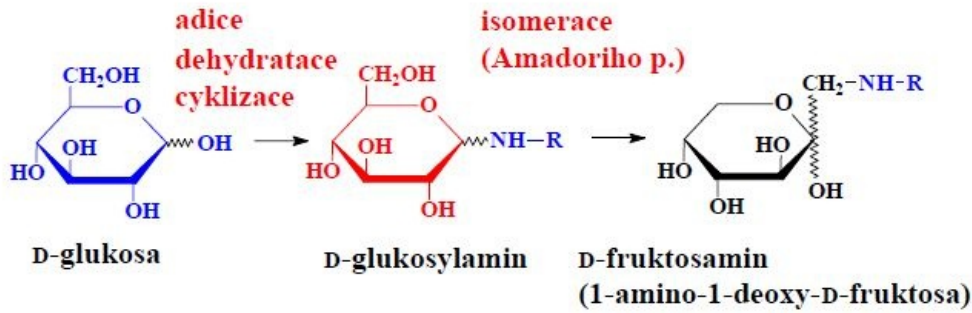
#### Důsledky pozitivní, negativní

- vznik aromatických látek
- vznik žlutých, hnědých, černých pigmentů melanoidinů
- snížení výživové hodnoty
- potenciálně toxické produkty
- reakce in vivo (glykosylace bílkovin)

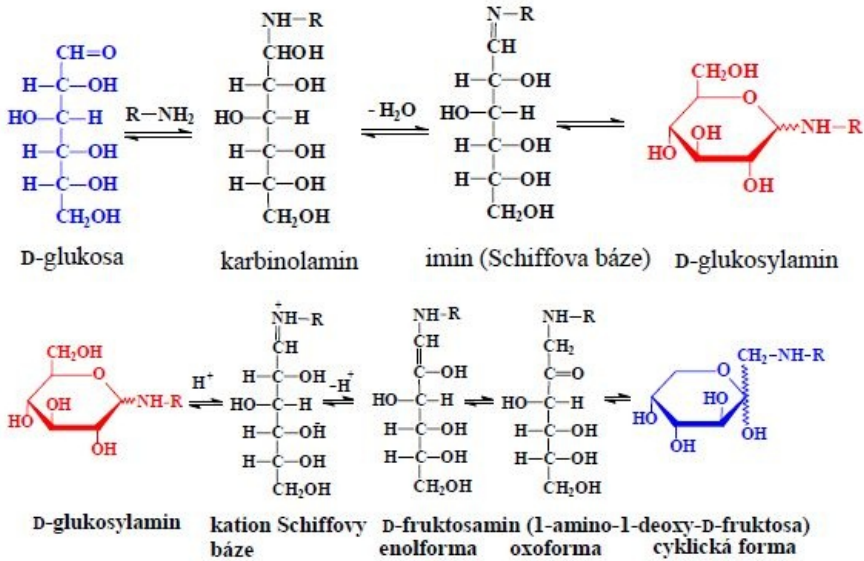
#### Mechanismy reakce - 3 fáze reakce

- počáteční fáze
  - vznik glykosylaminu (Amadoriho přesmyk) a aminodeoxycukru (Amadoriho produktu)
- střední fáze
  - rozklad sacharidů, glykosylaminů, aminodeoxycukrů (dehydratace, fragmentace)
  - rozklad aminokyselin (Streckerova degradace)
- závěrečná fáze
  - reakce produktů a rozkladných produktů, vznik vonných, chuťových a barevných látek (melanoidinů)

## Glykosylaminy a aminodeoxycukry

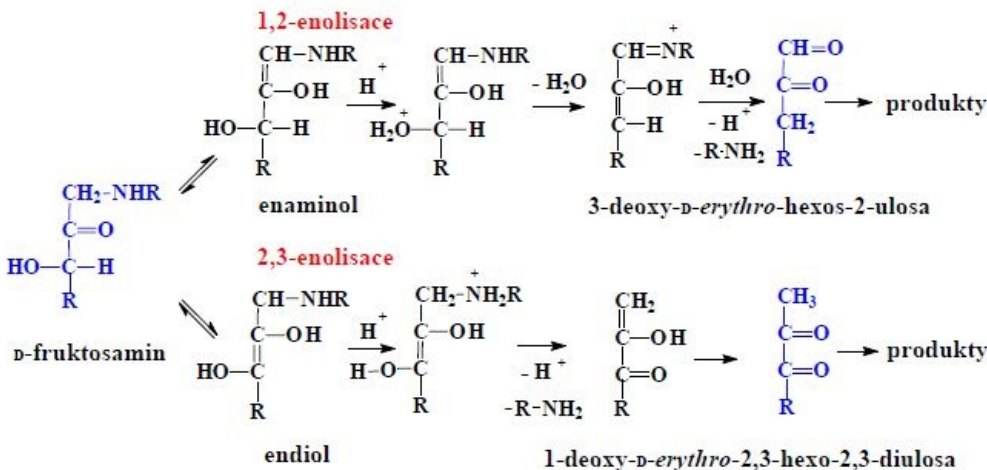


- ketosy → ketosylamin → aldosamin (2-amino-2-deoxyaldosa), Heynsův p.
- mechanismy (reakce acyklických forem)



## Rozklad aminodeoxycukrů

- 1,2-enolizace, kyselé prostředí
- 2,3-enolizace, neutrální a alkalické prostředí
  - vznik glykosulos a glykodiulos (aldoketos a diketos)

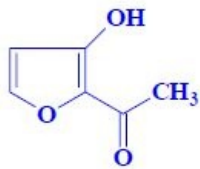


## Analogie s reakcemi samotných cukrů

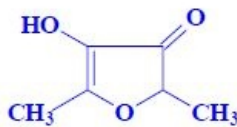
- nižší aktivační energie
- produkty obsahují N a S
- kvalitativně i kvantitativně více produktů

## paralelně rozklad samotných cukrů a aminokyselin

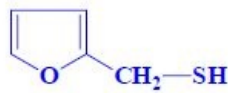
## Významné heterocyklické produkty



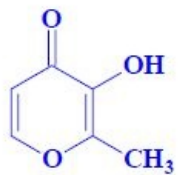
isomaltol  
(karamel)



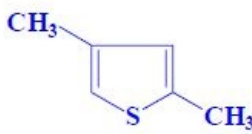
furaneol  
(jahody, ananas)



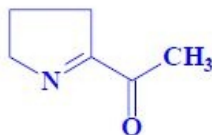
furfurylthiol  
(káva)



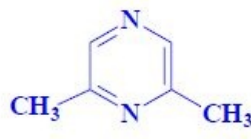
maltol  
(karamel)



2,4-dimethylthiophen  
(smažená cibule)



2-acetyl-1-pyrrolin  
(chléb)



2,6-dimethylpyrazin  
(čokoláda, ořísky)

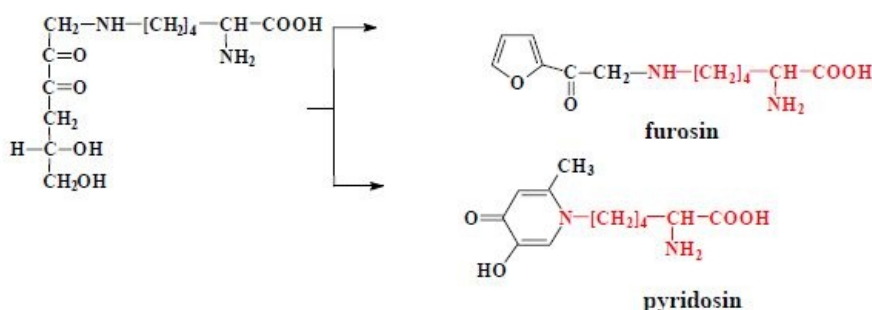
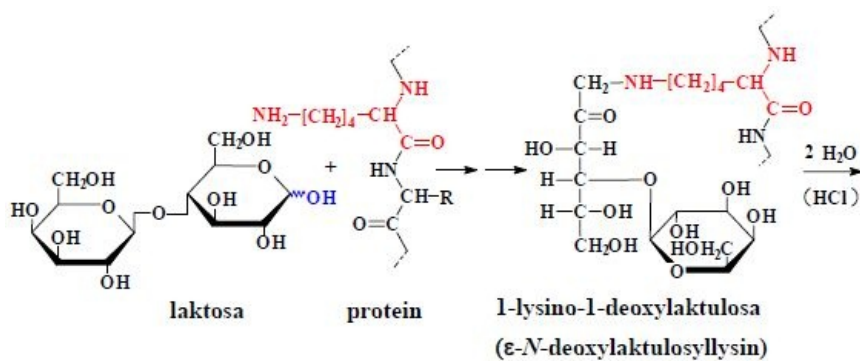
## Maillardova reakce u významných komodit

- pozitivní i negativní důsledky, žádoucí i nežádoucí reakce

technologie (vůně, chuť, barva, nutriční hodnota)

- pražení
- vaření, pečení, smažení
- sušení
- extruze, mikrovlnný ohřev
- mléko, mléčné výrobky - Lys: 10-30 % tradiční sušení, 3 % sprejové sušení
- cereálie, cereální výrobky - Lys: 70 % kůrka chleba, 10 % celkem
- maso, masné výrobky - mutageny
- ovoce, zelenina
- káva, kakao, ořechy

## Reakce při zpracování mléka nevyužitelný (blokový) Lys



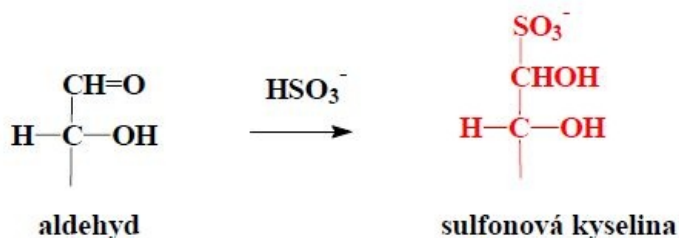
- isomerace laktosa → laktulosa + epilaktosa
- lysinoalanin

## Inhibice Maillardovy reakce

- vytváření nepříznivých podmínek
  - obsah vody (aktivita), snížení teploty, úprava pH
- odstranění jednoho z partnerů



- použití inhibitorů



## Karamelizace

- cukry (sacharóza, glukóza, fruktóza, škrobové sirupy, invertní cukr)
- teplota 150–190 °C (240 °C)
- doba reakce 5–10 hodin
- katalyzátor
- karamel – pevný produkt
- kulér – roztok

třída		název kuléru	přídavné látky	použití
I	CP	kaustický	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , NaOH, KOH, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , octová, citronová kyselina	lihoviny (vysoký obsah alkoholu)
II	CCS	kaustický sulfitový	SO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> , K <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> , NaOH, KOH	ocet, pivo, lihoviny, aromatizovaná vína, medovina
III	AC	amoniakový	NH <sub>3</sub> , (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , NaOH, KOH	pivo aj. alkoholické nápoje, kyselé potraviny
IV	SAC	amoniakový- sulfitový	NH <sub>3</sub> , SO <sub>2</sub> , (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> , Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> , K <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> , Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , NaOH, KOH, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	kyselé potraviny, nealkoholické nápoje

## Odkazy

### Související články

- Sacharidy • Sacharidy v potravě
- Lipidy • Lipidy (1. LF UK, NT) • Tuky v potravě • Lipidy jako zdroj energie • Odbourávání lipidů a metabolismus ketolátek • Mastné kyseliny
- Bílkoviny v potravě • Bílkoviny (1. LF UK, NT) • Aminokyseliny
- Druhy potravin • Minerální látky v potravě • Stopové prvky v potravě • Mikroorganismy v potravě • Cizorodé látky v potravinách

### Zdroj

- DAVÍDEK, Jiří. 5. *SACHARIDY* [online]. [cit. 2012-03-12]. <<https://el.lf1.cuni.cz/p46134582/>>.