

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:

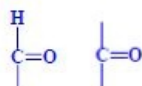
- **volné**
- **vázané**
 - homoglykosidy
 - heteroglykosidy
 - aglykon (necukerná složka)

Monosacharidy

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

Struktura a klasifikace

Podle druhu karbonylové skupiny

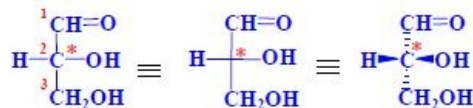


- aldosity
- ketosity

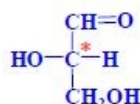
Podle počtu atomů uhlíku (3–8) (násobky CH₂O (formaldehyd)):

- *triosy*

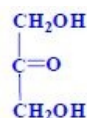
- D-(+)-glyceraldehyd (D-glycero-triosa)



- L-(-)-glyceraldehyd

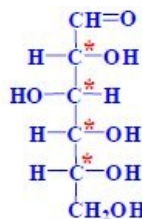


- 1,3-dihydroxyacetone (1,3-dihydroxypropan-2-on, glyceron)

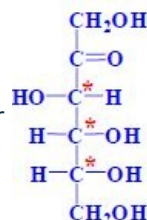


- *tetrosy*
- *pentózy*
- *hexózy*

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



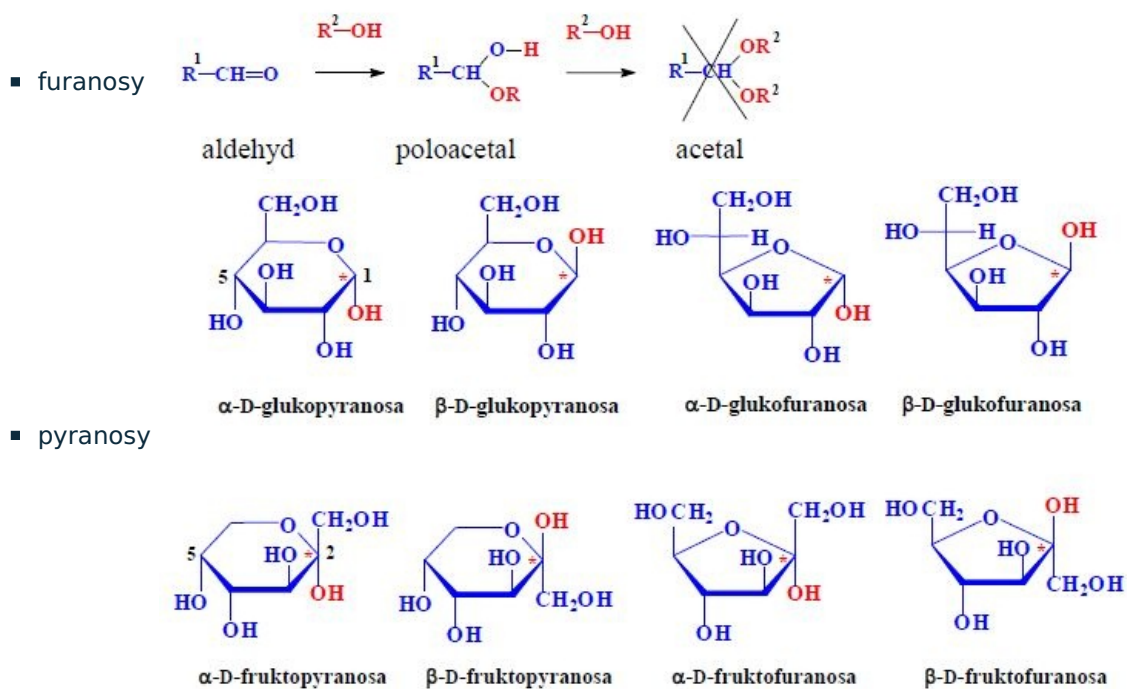
- D-fruktóza (D-arabino-hex-2-ulosa) = levulosa, ovocný cukr



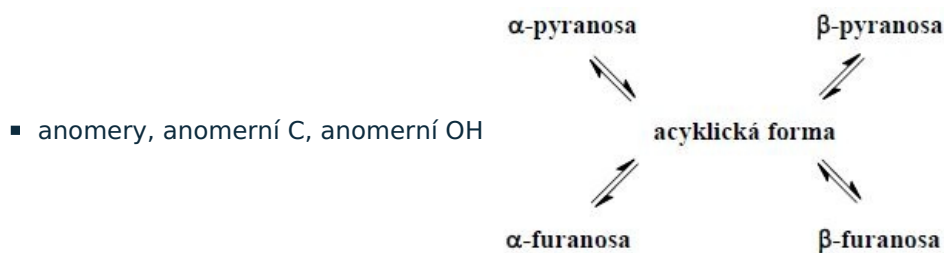
Podle uspořádání řetězce

- s přímým řetězcem
- s rozvětveným řetězcem

Podle typu laktolu



Mutarotace



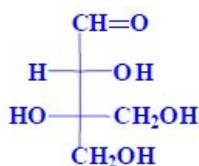
Konformace

- furanosy (obálkové E, zkřížené T)
- pyranosy (židlíkové 4C_1 , 1C_4)
- acyklické formy (konformace cik-cak)

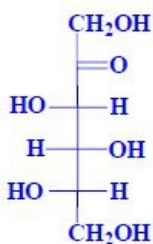
Výskyt

- složky téměř všech potravin
- netypické monosacharidy

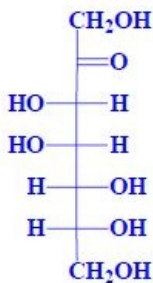
- D-apiosa (rozvětvený cukr), kořenové zeleniny



- 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*, β-D-glukopyranosa *β-D-Glcp*)

Deriváty monosacharidů

chemické reakce jejich vzniku:

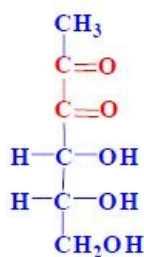
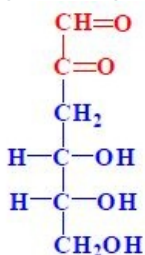
- **oxidace (přesmyk)** – cukerné kyseliny, ketoaldosy, diketosy
- **redukce** – cukerné alkoholy, deoxycukry
- **dehydratace** – anhydrocukry
- **reakce s dalšími sloučeninami** – glykosidy, ethery, estery

Cukerné kyseliny

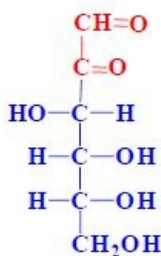
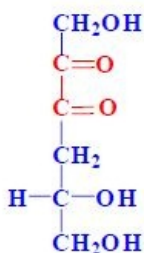
- aldonové (glykonové) – glukózaoxidáza, Ca-glukonan (medicína), δ-lakton (fermentované salámy, 0,1 %)
- alduronové (glykuronové) – polysacharidy: D-GlcA6 (glykoproteiny), D-GalA6 (pektiny), D-ManA6 a L-GulA6 (algináty)
- aldarové (glykarové), např. vinná a jablečná kyselina
- obsah v čekance a sladu

Ketoaldosy, diketosy

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



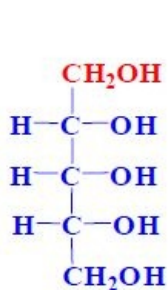
3-deoxy-D-erythro-hexos-2-ulosa 1-deoxy-D-erythro-hexo-2,3-diulosa



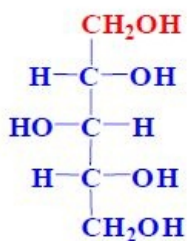
4-deoxy-D-glycero-hexo-2,3-diulosa D-arabino-hexos-2-ulosa

Cukerné alkoholy

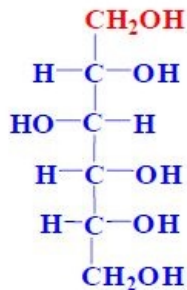
- alditoly, glycitoly (deriváty glycerolu)
- redukce poloacetalového hydroxylu mono- a oligosacharidů



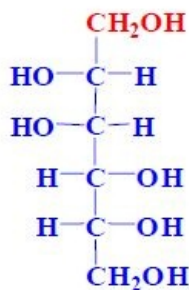
ribitol



xylitol



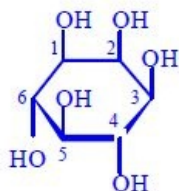
D-glucitol



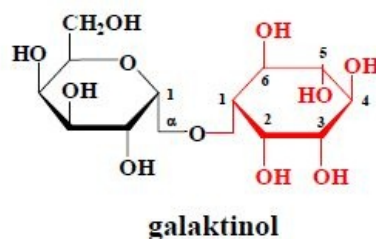
D-mannitol

- 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 H₂/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)

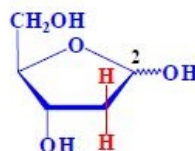


Deoxycukry

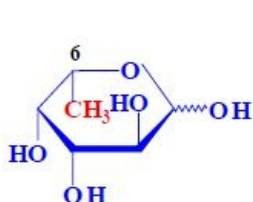
- redukce primárního / sekundárního hydroxyly – přírodní, Maillardova reakce

2-deoxycukry

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



6-deoxycukry (6-deoxyhexózy = methylpentózy)



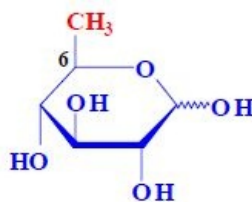
L-fukosa

6-deoxy-L-galaktosa
oligosacharidy mléka



L-rhamnosa

6-deoxy-L-mannosa
heteroglykosidy



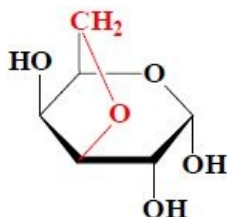
D-chinovosa

6-deoxy-D-glukosa
heteroglykosidy

Anhydrocukry

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

- přírodní složky polysacharidů CH_2O



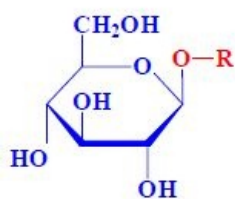
- 3,6-anhydro-α-D-galaktopyranosa (karagenany)
- 3,6-anhydro-α-L-galaktopyranosa (agar)

- produkty termických reakcí



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

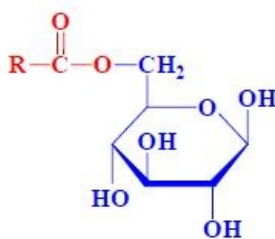
Glykosidy, ethery, estery a další deriváty



O-glykosid



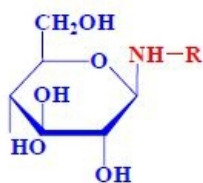
ether



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

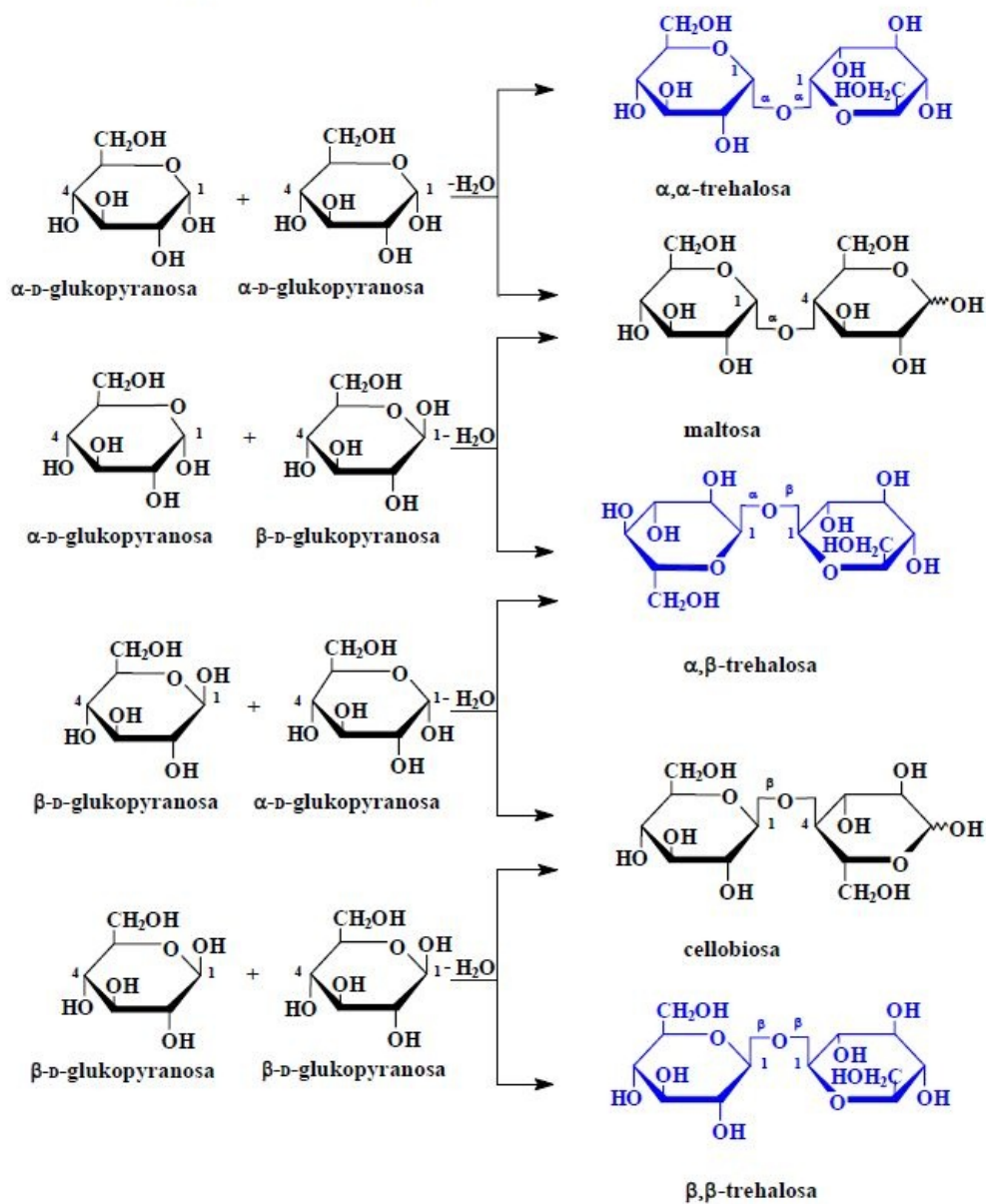
- glukooligosacharidy
 - maltosa, maltooligosacharidy
- fruktooligosacharidy
 - sacharóza
- galaktooligosacharidy
 - laktosa, α-galaktosidy

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)

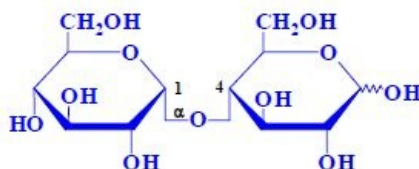


Názvosloví

- maltosa
 - $\alpha\text{-D-glukopyranosyl-(1}\rightarrow\text{4)-D-glukopyranosa}$,
 - 4-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

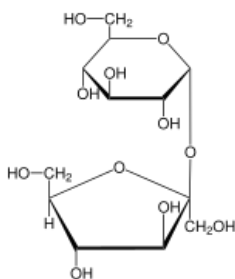
- produkt hydrolýzy škrobu, reverze glukózy
- slad, chléb (1,7-4,3 %), med (2,7-16 %)

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 = α -D-Glcp-(1 \leftrightarrow 2)- β -D-Fruf (řepný cukr)



Výskyt

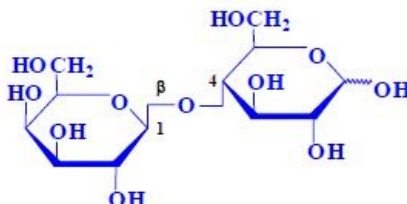
ovoce	do 8 %	.
zelenina	0,1-12 %	.
káva zelená (pražená)	6-7 % (0,2 %)	.
cukrová řepa	15-20 %	řepný cukr
cukrová třtina	12-26 %	třtinový cukr
javor cukrodárný (šťáva)	5 %	javorový sirup
datle	81 % (suš.)	datlový cukr

Výroba (z cukrové řepy)

- extrakce řízků (difúze)
- čištění (epurace) surové šťávy, čiření $\text{Ca}(\text{OH})_2$
- saturace 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 = β -D-Galp-(1 \rightarrow 4)-D-Glcp (mléčný cukr)



Výskyt

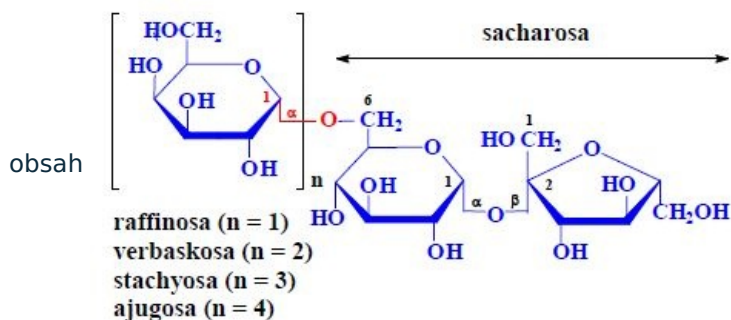
- kravské mléko 4–5 %
- lidské mléko 5,5–7 %

Výroba (ze syrovátky)

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

další β -galaktooligosacharidy mléka

α -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

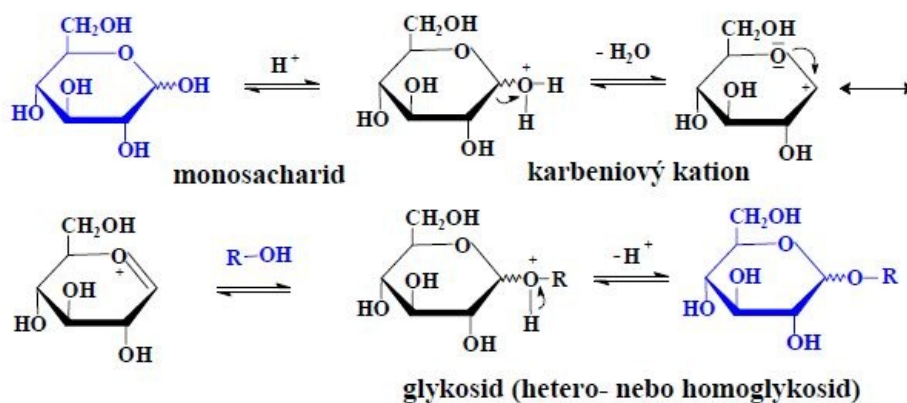
Reakce sacharidů

- 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)

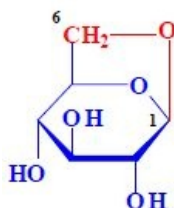
- vedlejší produkty inverze (škrobové sirupy: 5-6 %)
- vedlejší produkty karamelizace
- nízkoenergetické výrobky
- indikátory falšování

Dehydratace

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

Anhydrocukry

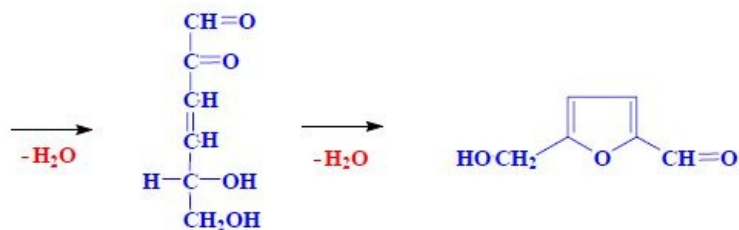
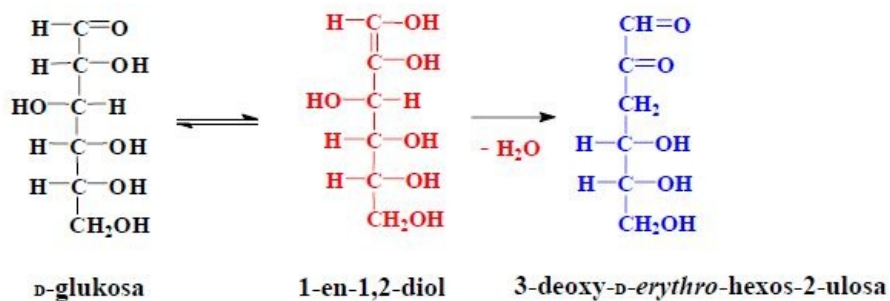
- β -D-Glcp → 1,6-anhydro- β -D-Glcp (β -glukózan)



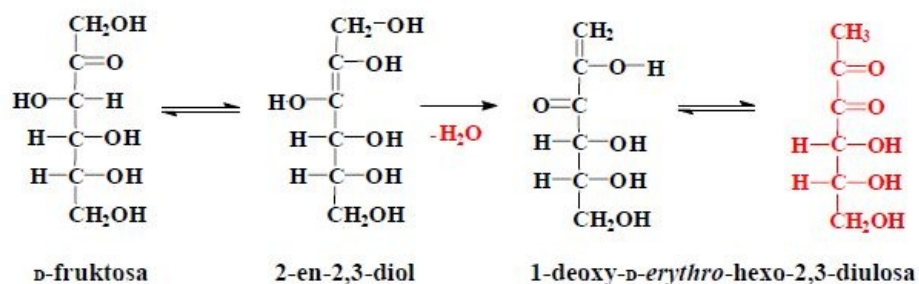
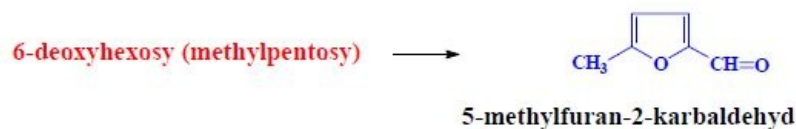
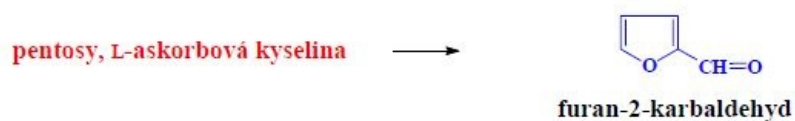
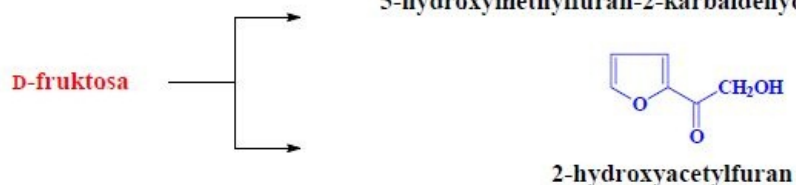
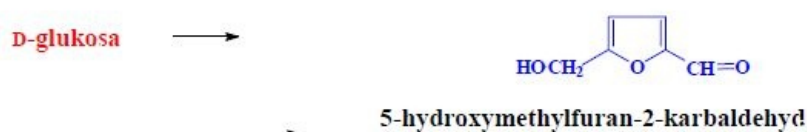
- vedlejší produkty inverze (glukóza < 1 %)
- vedlejší produkty karamelizace (více)

Deoxycukry

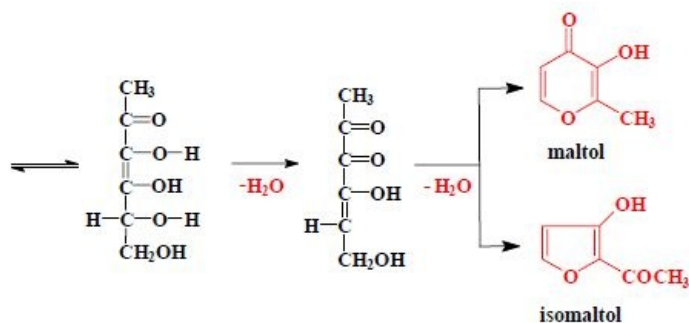
- 1,2-enolizace (série isomerací a dehydratací)



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



- 2,3-enolizace (karamelové aróma)

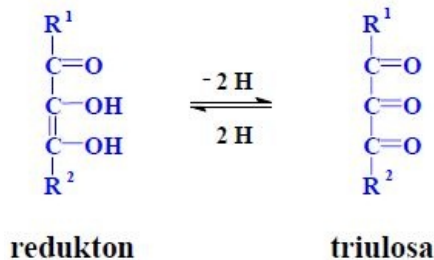


karamelové aróma

Vznik reduktonů

- antioxidanty

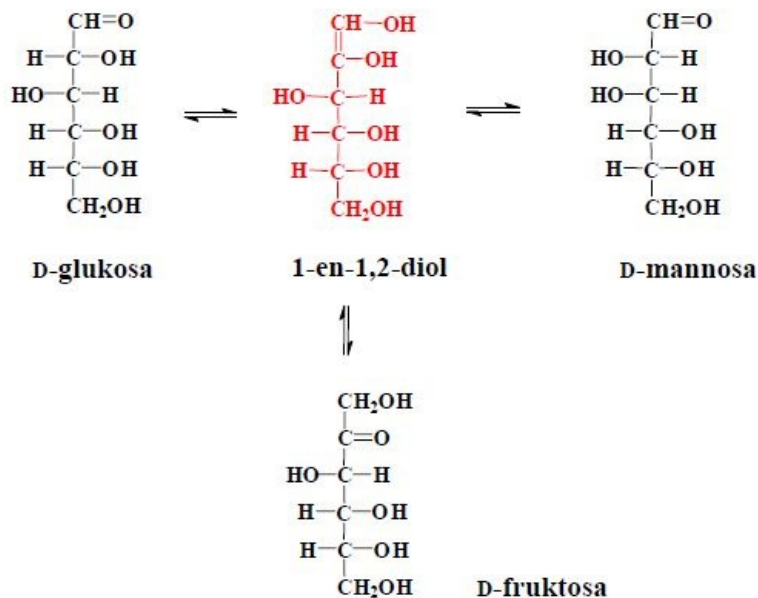
- redukce organických látek, iontů kovů



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

Isomerace

- aldosa → ketosa



- aldosa → aldosa (epimerace)

Isomerace disacharidů

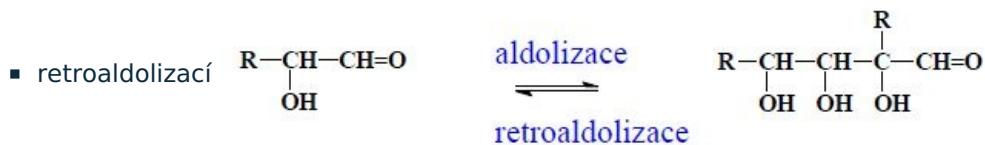
- laktosa - β-D-Galp-(1→4)-D-Glcp
- laktulosa - β-D-Galp-(1→4)-D-Fruf
- epilaktosa - β-D-Galp-(1→4)-D-Manp

Přesmyky na kyseliny

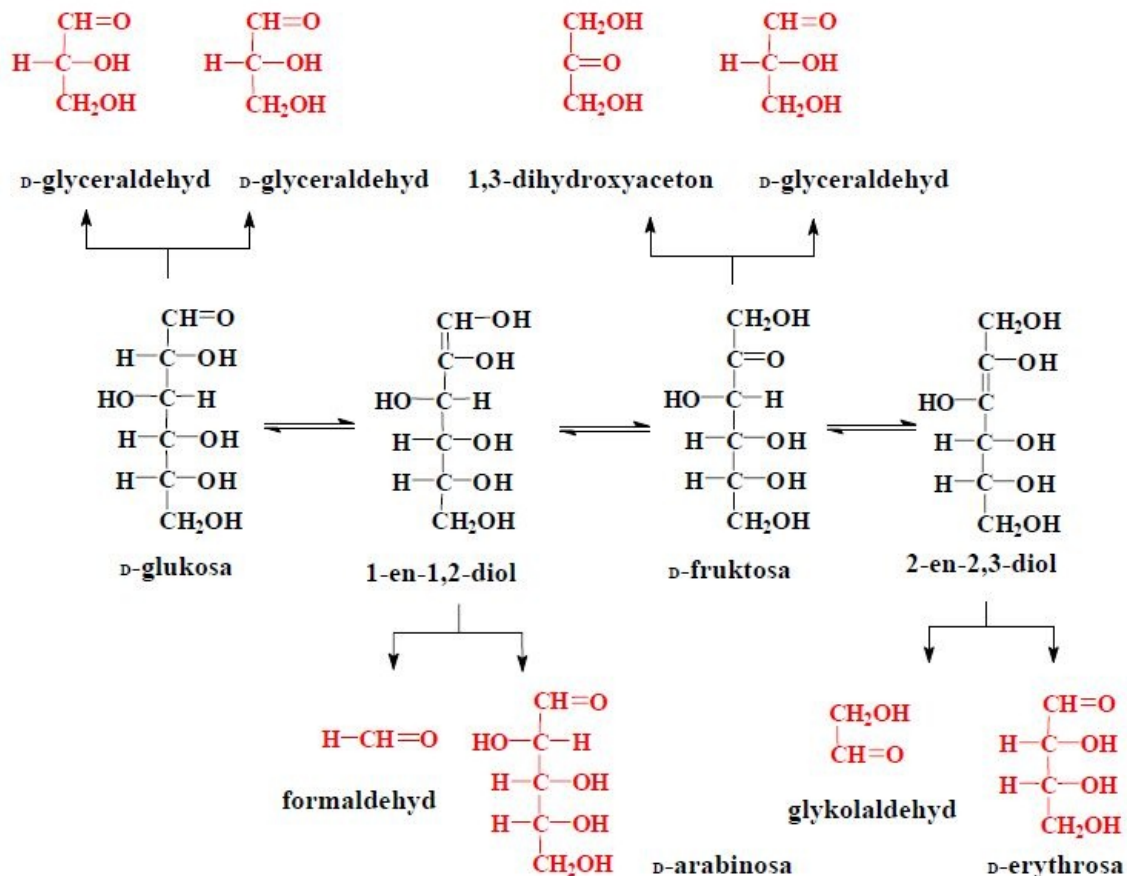
- 1-en-1,2-diol, Cannizzarova reakce, benzylový přesmyk

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-NH₂ Lys, N-koncová NH₂, guanidylová Arg, SH Cys
 - volné aminokyseliny, aminy, amoniak
 - ε-NH₂ > > β-NH₂ > α-NH₂
 - NH₃ > R-NH₂ > aminokyselina

Reakční podmínky

- aktivita vody (a_w 0,3–0,7)
- pH (9–10)
- další (teplota, doba reakce, další složky)

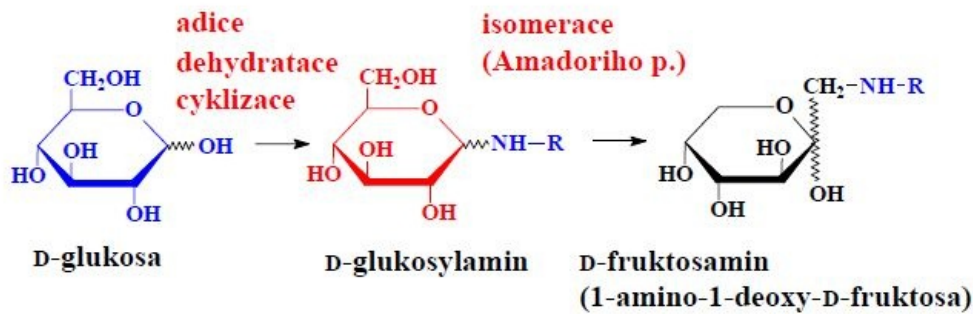
Důsledky pozitivní, negativní

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

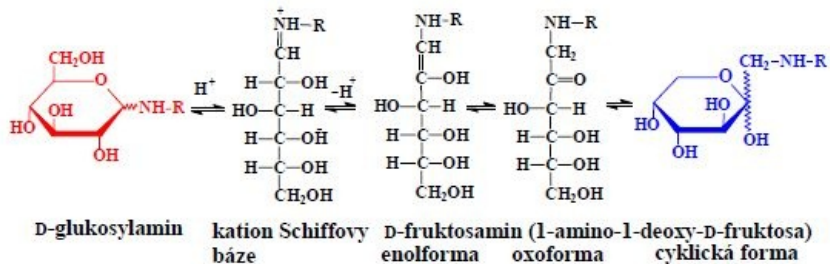
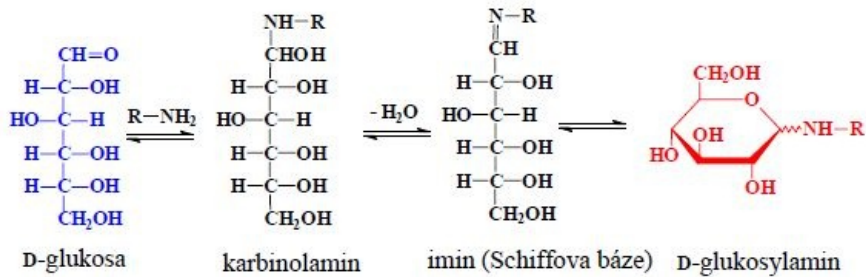
Mechanismy reakce - 3 fáze reakce

- 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

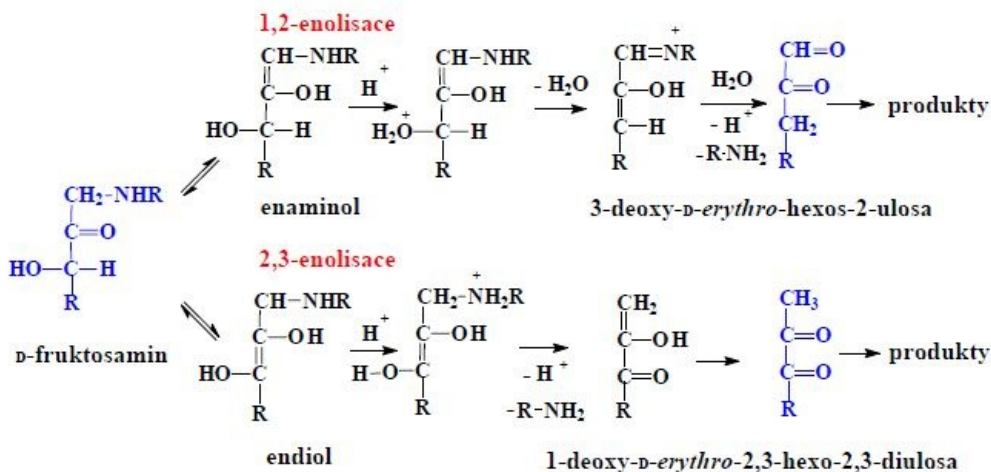


- ketosy → ketosylamin → aldosaamin (2-amino-2-deoxyaldosa), Heynsův p.
- mechanismy (reakce acyklických forem)



Rozklad aminodeoxycukrů

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

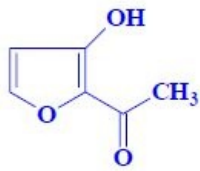


Analogie s reakcemi samotných cukrů

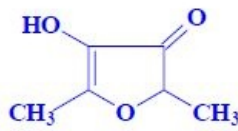
- nižší aktivační energie
- produkty obsahují N a S
- kvalitativně i kvantitativně více produktů

paralelně rozklad samotných cukrů a aminokyselin

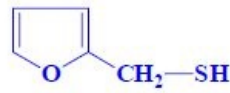
Významné heterocyklické produkty



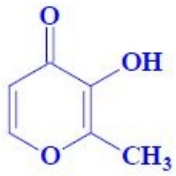
isomaltol
(karamel)



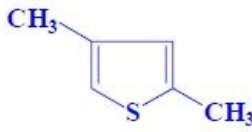
furaneol
(jahody, ananas)



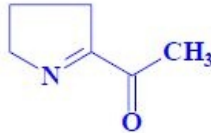
furfurylthiol
(káva)



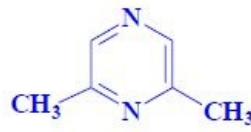
maltol
(karamel)



2,4-dimethylthiophen
(smažená cibule)



2-acetyl-1-pyrrolin
(chléb)



2,6-dimethylpyrazin
(čokoláda, ořísky)

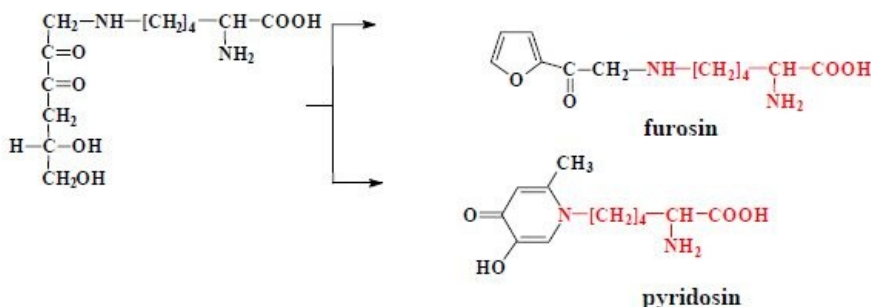
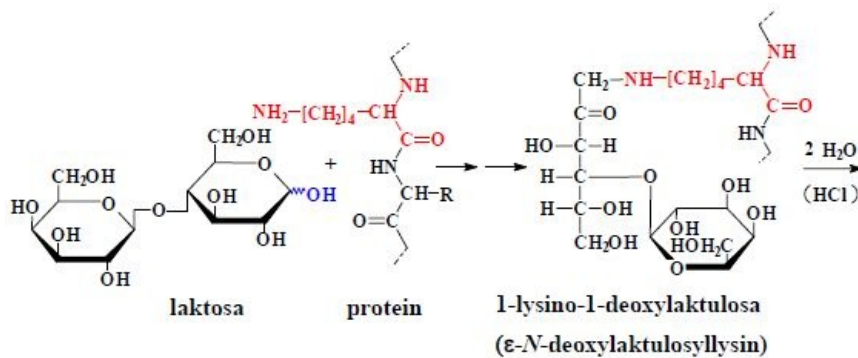
Maillardova reakce u významných komodit

- 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



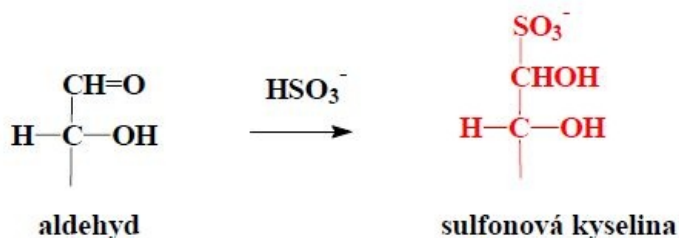
- isomerace laktosa → laktulosa + epilaktosa
- lysinoalanin

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