

5. SACHARIDY

cukry

klasifikace

podle počtu cukerných jednotek

- monosacharidy
- oligosacharidy (2-10 monosacharidů)
- polysacharidy (> 10 monosacharidů)
- složené (komplexní, konjugované) sacharidy

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

Monosacharidy

polyhydroxyalkylsubstituované aldehydy a ketony, odvozené sloučeniny
hlavní živiny, biologicky a senzorycky aktivní látky

obsah

struktura a klasifikace

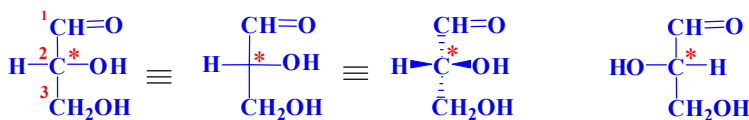
podle druhu karbonylové skupiny

- aldosity
- ketosity



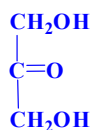
podle počtu atomů uhlíku (3-8), násobky CH₂O (formaldehyd)

- triosy



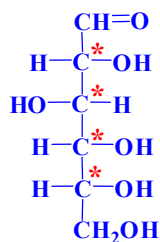
D-(+)-glyceraldehyd (D-glycero-triosa)
optické isomery (enantiomery) D/L, R/S

L-(-)-glyceraldehyd
d/l, +/-

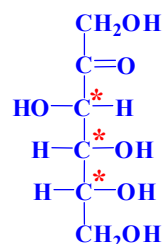


1,3-dihydroxyaceton (1,3-dihydroxypropan-2-on, glyceron)

- tetrosy
- pentosy, hexosy



D-glukosa (D-gluko-hexosa)
dextrosa, hroznový cukr

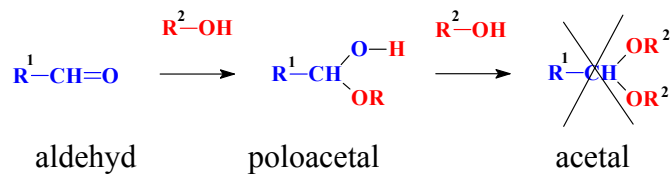


D-fruktosa (D-arabino-hex-2-uloza)
levulosa, ovocný cukr

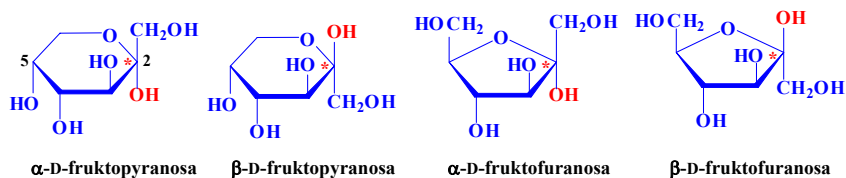
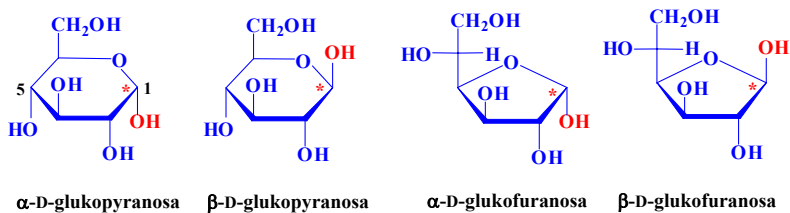
podle uspořádání řetězce

- s přímým řetězcem
- s rozvětveným řetězcem

podle typu laktolu

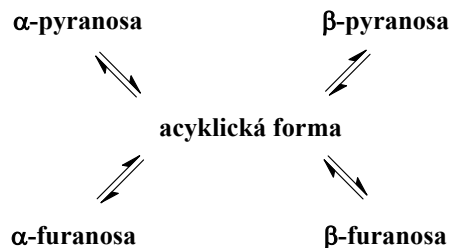


- ♦ furanosa
- ♦ pyranosa



mutarotace

anomery, anomerní C, anomerní OH

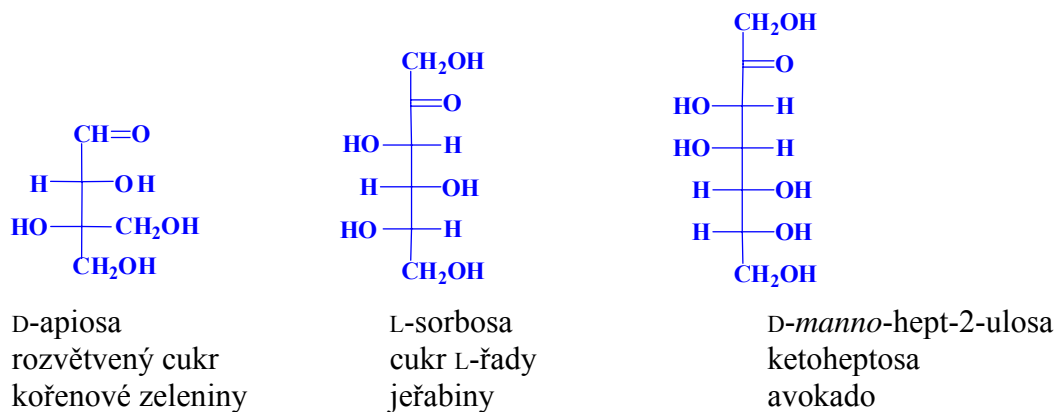


konformace

- ♦ furanosa (obálkové *E*, zkřížené *T*)
- ♦ pyranosa (židličkové 4C_1 , 1C_4)
- ♦ acyklické formy (konformace cik-cak)

výskyt

složky téměř všech poživatin
netypické monosacharidy



zkratky

glukosa	Glc	furanosa	<i>f</i>
fruktosa	Fru	pyranosa	<i>p</i>
mannosa	Man	kyselina	<i>A</i>
apiosa	Api		
sorbosa	Sor		

β -D-glukopyranosa

β -D-Glcp

vlastnosti
sladkost

DERIVÁTY MONOSACHARIDŮ

vznik

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

cukerné kyseliny

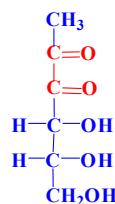
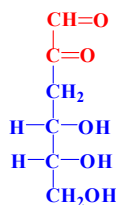
obsah v čekance a sladu

- ♦ aldonové (glykonové)
glukosaoxidasa, Ca-glukonan (medicina), 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

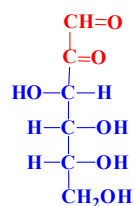
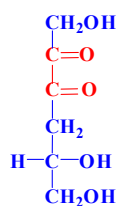
ketoaldosy, diketosy

klíčové produkty Maillardovy reakce a oxidace

3-deoxyglykosulosity, 1-deoxyglykodiulosity, 4-deoxyglykodiulosity



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



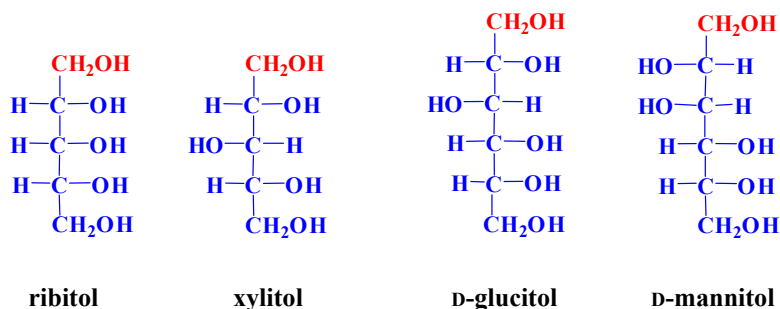
4-deoxy-D-glycero-hexo-2,3-diulosa D-arabino-hexos-2-ulosa

cukerné alkoholy

alditoly, glycitoly (deriváty glycerolu)

redukce poloacetalového hydroxyly mono- a oligosacharidů

obsah



♦ 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

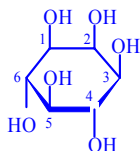
♦ syntetické (redukce H₂/kat., NaHg_x, náhradní sladidla)

xylitol, D-glucitol

cyklitoly

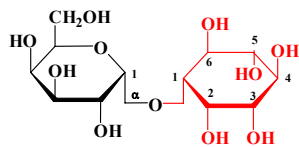
obsah

cyklohexan-1,2,3,4,5,6-hexoly (inositoly, cyklosy)



myo-inositol (meso-inositol)

velmi rozšířen, fosfolipidy, fytáty, pseudooligosacharidy (luštěniny)



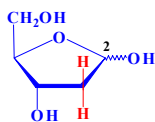
galaktinol

deoxycukry

redukce primárního / sekundárního hydroxyly

přírodní, Maillardova reakce

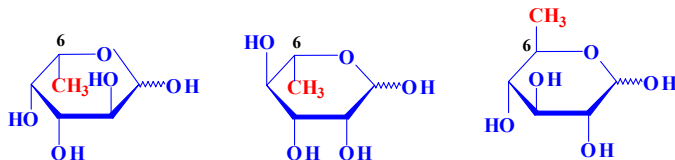
2-deoxycukry



2-deoxy-D-ribosa (thyminosa)

deoxyribonukleové kyseliny

6-deoxycukry (6-deoxyhexosy = methylpentosy)



L-fukosa
6-deoxy-L-galaktosa
oligosacharidy mléka

L-rhamnosa
6-deoxy-L-mannosa
heteroglykosidy

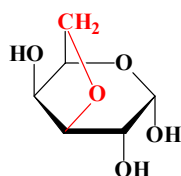
D-chinovosa
6-deoxy-D-glukosa
heteroglykosidy

anhydrocukry

anhydridy cukrů, glykosany

eliminace vody, hlavně poloacetalová a další OH

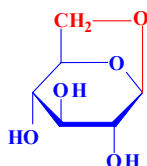
- ♦ přírodní složky polysacharidů



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

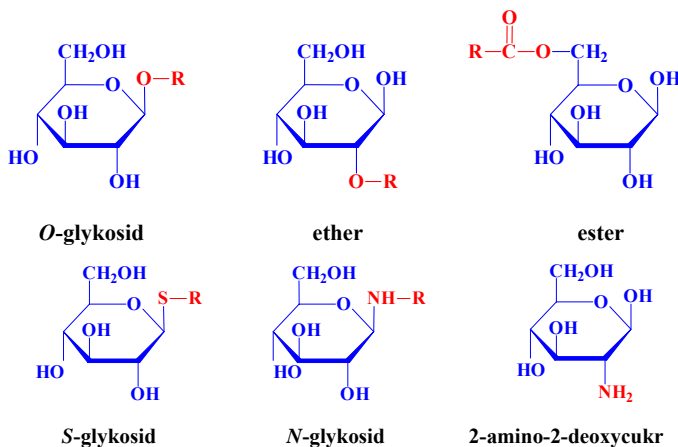
3,6-anhydro- α -L-galaktopyranosa (agar)

- ♦ produkty termických reakcí



1,6-anhydro- β -D-glukopyranosa (β -glukosan, levoglukosan) (karamel)

glykosidy, ethery, estery a další deriváty



O-glykosidy

ethery

estery

S-glykosidy

N-glykosidy

aminodeoxycukry

C-glykosidy

velmi rozšířeny

4-O-methyl-D-GlcpA (hemicelulosa)

2-O-methyl-D-Xylp (pektiny)

přírodní (fosfáty, acetáty, benzoáty aj.), syntetické (mastné kyseliny, emulgátory)

glukosinoláty

přírodní (ATP, NADH), Maillardova reakce (glykosylaminy)

přírodní (chitosamin), Maillardova reakce (Amadoriho produkty)

Oligosacharidy

homoglykosidy

pentosy, hexosy, 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

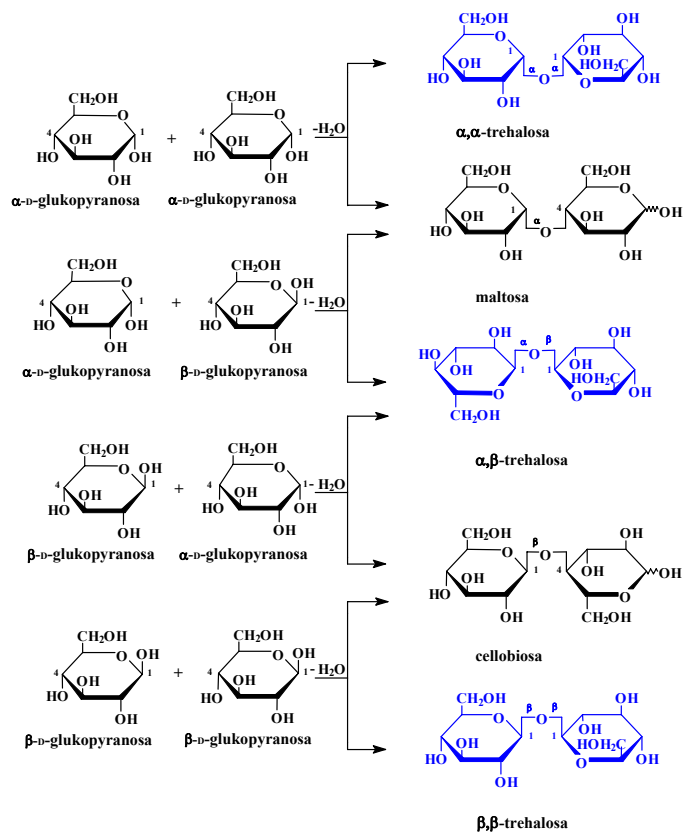
- ♦ glukooligosacharidy
maltosa, maltooligosacharidy
- ♦ fruktooligosacharidy
sacharosa
- ♦ galaktooligosacharidy
laktosa, α -galaktosidy

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)

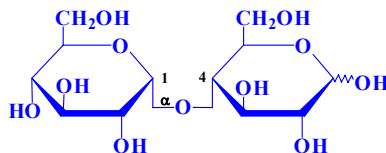


názvosloví

maltosa	α -D-glukopyranosyl-(1 \rightarrow 4)-D-glukopyranosa 4-O- α -D-glukopyranosyl-D-glukopyranosa α -D-Glcp-(1 \rightarrow 4)-D-Glcp
α,α -trehalosa	α -D-glukopyranosyl- α -D-glukopyranosid α -D-Glcp-(1 \leftrightarrow 1)- α -D-Glcp

glukooligosacharidy

maltosa	α -D-Glcp-(1 \rightarrow 4)-D-Glcp	sladový cukr
---------	---	--------------



výskyt

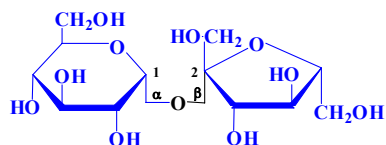
produkt hydrolýzy škrobu, reverze glukosy
slad, chléb (1,7-4,3 %), med (2,7-16 %)

výroba

- ♦ maltosové (85 %), glukosové sirupy (kyseliny, enzymy)
- ♦ maltosa
- ♦ isomerace na maltulosu, α -D-Glcp-(1 \rightarrow 4)-D-Fruf
- ♦ redukce na maltitol, α -D-Glcp-(1 \rightarrow 4)-D-glucitol

fruktooligosacharidy

sacharosa	α -D-Glcp-(1 \leftrightarrow 4)- 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)

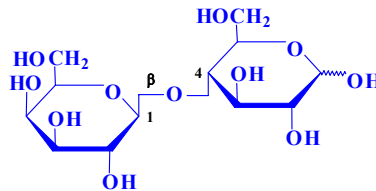
- ♦ extrakce řízků (difúze)
- ♦ čištění (epurace) surové šťávy, čiření Ca(OH)₂
- ♦ saturace CO₂
- ♦ filtrace, lehká šťáva
- ♦ zahuštění
těžká šťáva (61-67 % sacharosy, 68-72 % sušiny)
- ♦ surový (hnědý) cukr
96 % sacharosy, 2-3 % necukrů, 1-2 % vody
(1,0-1,2 % organických, 0,8-1,0 % anorganických látek)
- ♦ 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 %

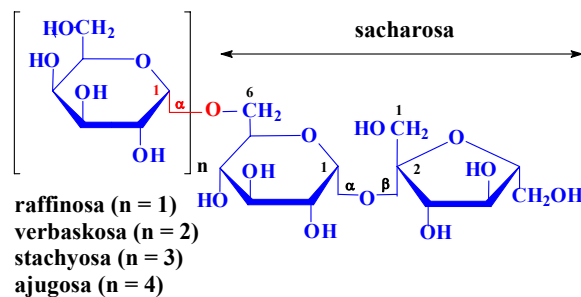
výroba (ze syrovátky)

- ♦ ultrafiltrací
- ♦ po zahuštění krystalizací
 - výroba galaktosy, galaktitolu, laktulosity, laktitolu

další β -galaktooligosacharidy mléka

α -galaktooligosacharidy luštěnin

obsah



REAKCE SACHARIDŮ

komplexní enzymové a neenzymové reakce

karbonylové, anomerní OH, primární OH, sekundární OH

reakce neenzymového hnědnutí

- ♦ reakce samotných sacharidů
- ♦ reakce Maillarda (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

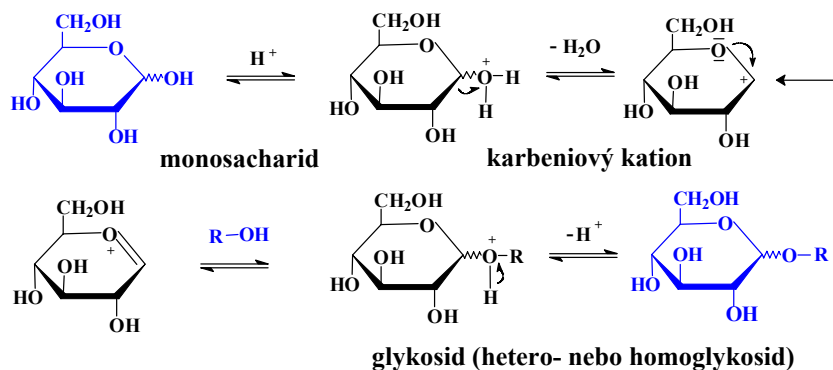
přesmyky

fragmentace

oxidace

vznik a hydrolýza glykosidů

reakce poloacetalových OH



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

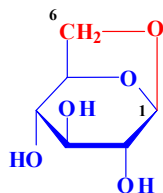
reakce poloacetalových OH a dalších OH

poloacetalový OH / další OH → anhydrocukry (glykosany)

další OH / další OH → deoxycukry

anhydrocukry

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

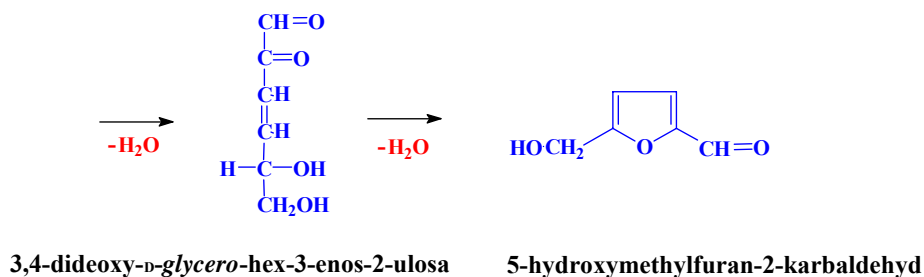
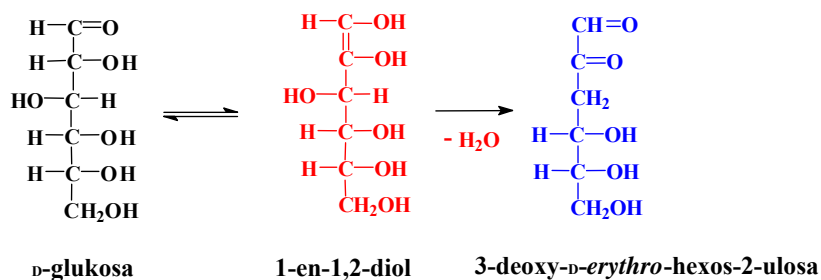


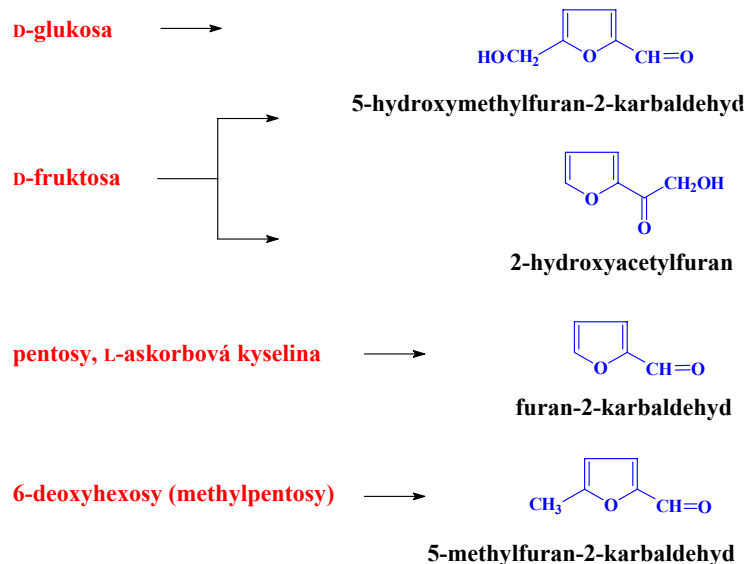
vedlejší produkty inverze (glukosa: < 1 %)

vedlejší produkty karamelizace (více)

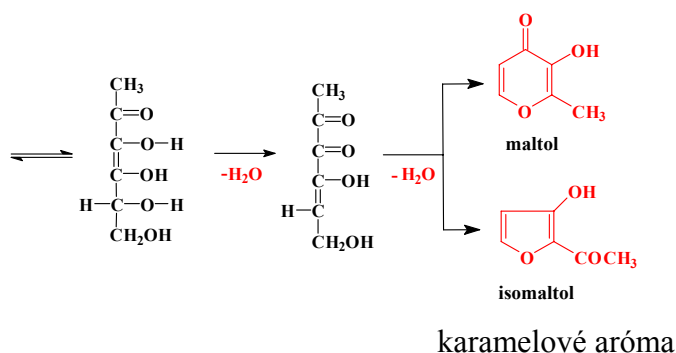
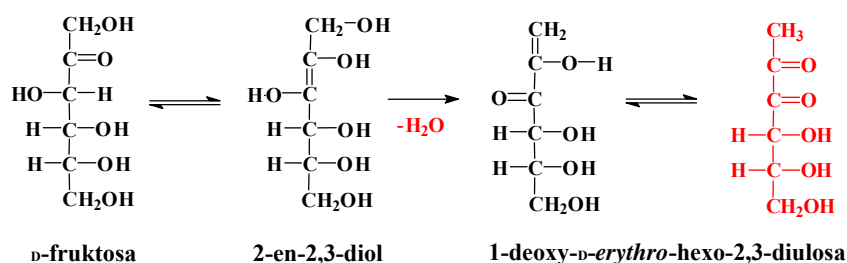
deoxycukry

1,2-enolizace (série isomerací a dehydratací)





2,3-enolizace



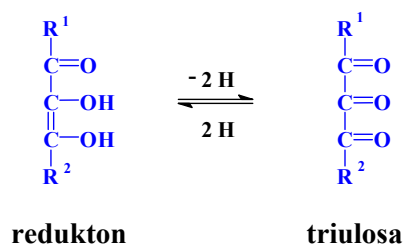
vznik reduktonů

♦ antioxidanty

redukce organických látek, iontů kovů

pH < 6 (podobně jako endioláty) monoanionty

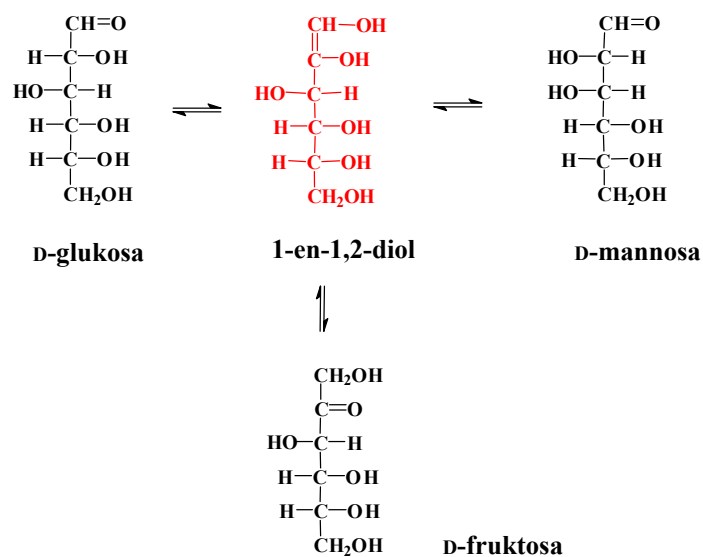
pH > 6 dianionty



isomerace

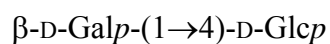
aldosa → ketosa

aldosa → aldosa (epimerace)

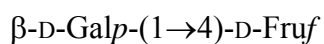


isomerace disacharidů

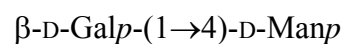
laktosa



laktulosa



epilaktosa



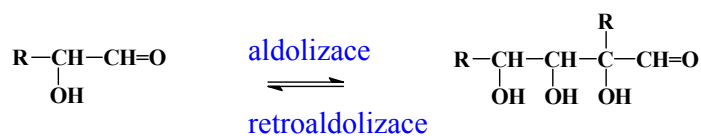
přesmyky na kyseliny

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

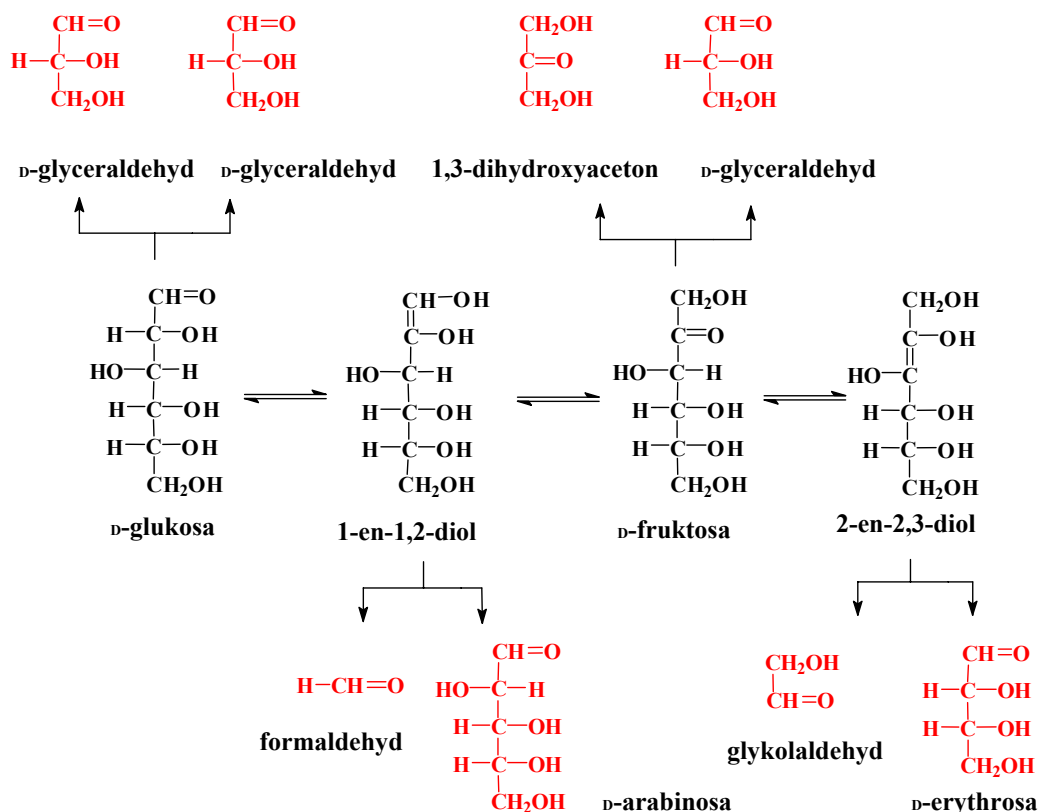
fragmentace

vznik velmi reaktivních sloučenin

- ♦ retroaldolizací



- ♦ oxidací (po isomeraci, dehydrataci)



MAILLARDOVA REAKCE

reakce neenzymového hnědnutí

reaktanty

- ◆ cukry (karbonylové sloučeniny)
 - monosacharidy a redukující oligosacharidy
 - (neredukující oligosacharidy, polysacharidy, glykosidy)
 - triosa > > pentosa > hexosa (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

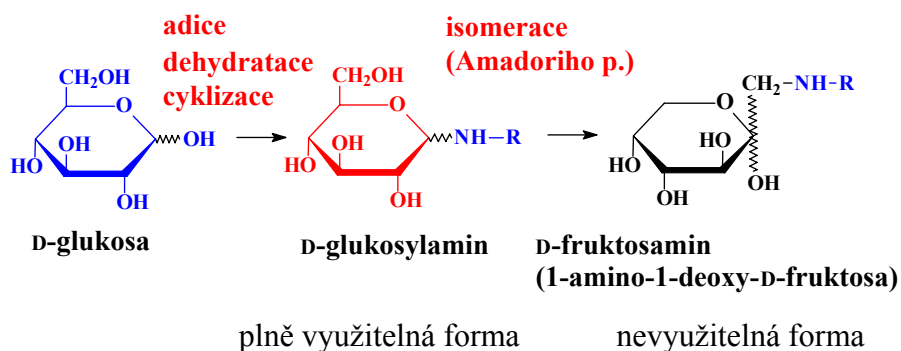
- ♦ vznik aromatických látek
- ♦ vznik žlutých, hnědých, černých pigmentů melanoidinů
- ♦ snížení výživové hodnoty
- ♦ potenciálně toxické produkty
- ♦ reakce *in vivo* (glykosylace bílkovin)

mechanismy reakce

3 fáze reakce

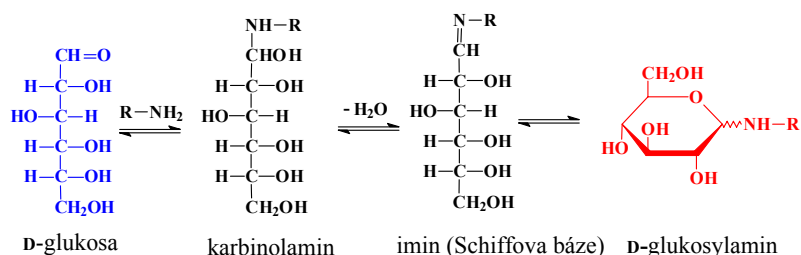
- ♦ počáteční fáze
vznik glykosylaminu (Amadoriho přesmyk) a aminodeoxucukru (Amadoriho produktu)
- ♦ střední fáze
rozklad sacharidů, glykosylaminů, aminodeoxycukrů (dehydratace, fragmentace)
rozklad aminokyselin (Streckerova degradace)
- ♦ závěrečná fáze
reakce produktů a rozkladných produktů, vznik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

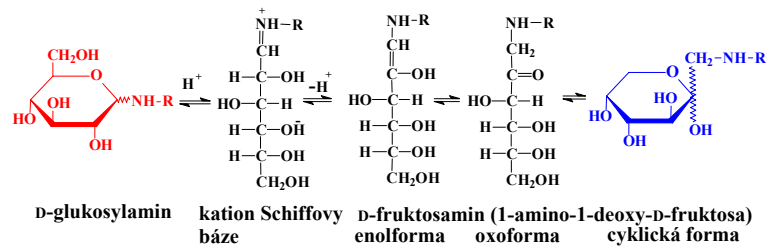
glykosylaminy a aminodeoxycukry



ketosy → ketosylamin → aldosamin (2-amino-2-deoxyaldosa), Heynsův p.

mechanismy (reakce acyklických forem)





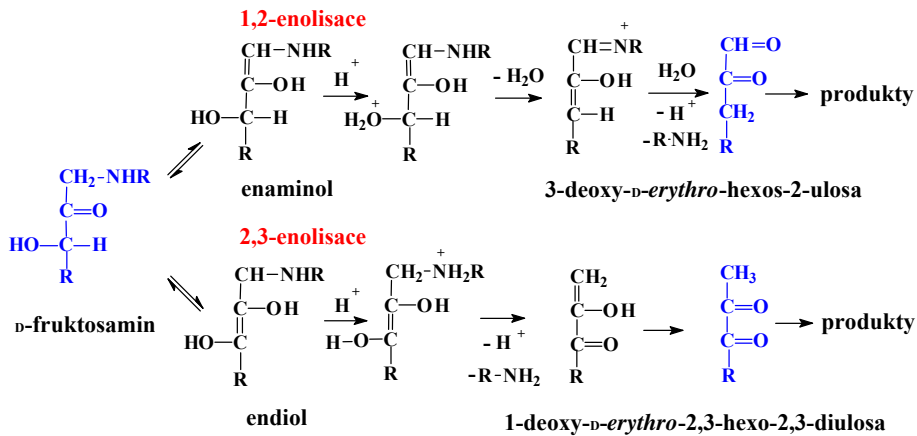
rozklad aminodeoxycukrů

1,2-enolizace kyselé prostředí

2,3-enolizace neutrální a alkalické prostředí

vznik glykosulos a glykodiulos

(aldoketos a diketos)

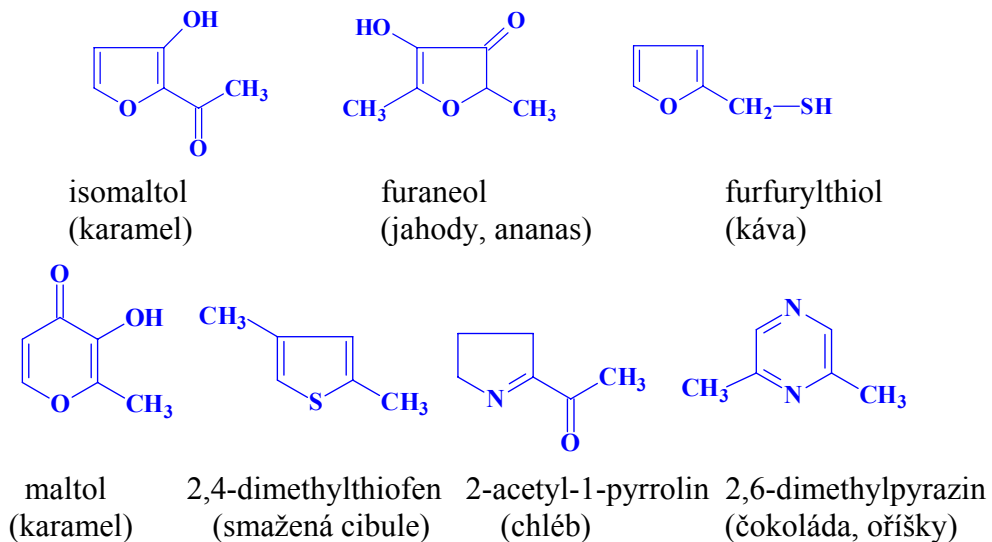


analogie s reakcemi samotných cukrů

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

paralelně rozklad samotných cukrů a aminokyselin

významné heterocyklické produkty



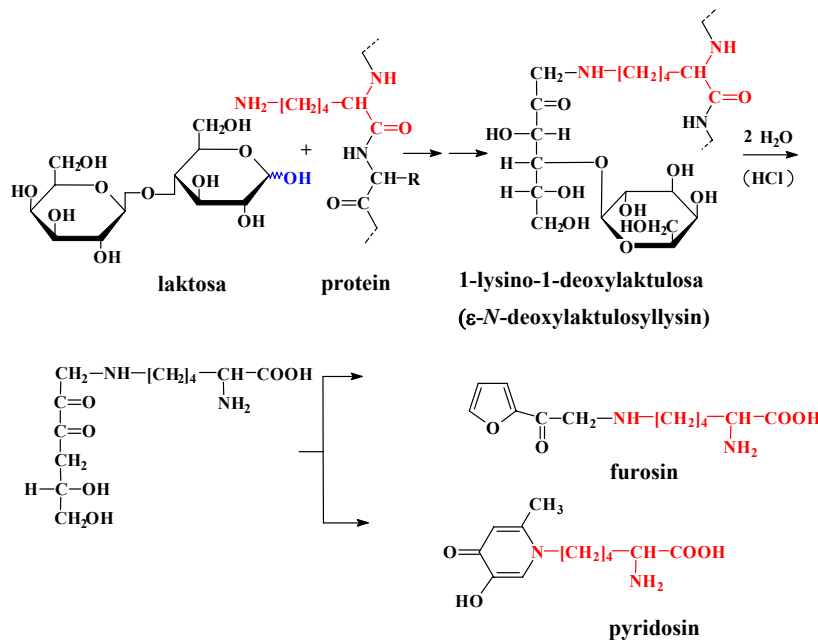
Maillardova reakce u významných komodit

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 % srejové sušení
- ◆ cereálie, cereální výrobky
 - Lys: 70 % kůrka chleba, 10 % celkem
- ◆ maso, masné výrobky
 - mutageny
- ◆ ovoce, zelenina
- ◆ káva, kakao, ořechy

reakce při zpracování mléka nevyužitelný (blokovaný) Lys

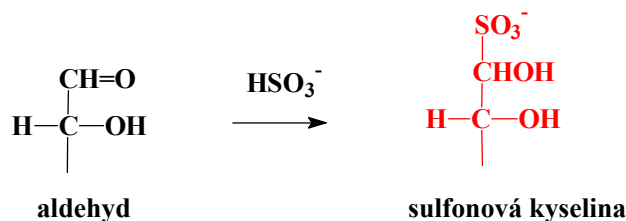


isomerace laktosa → laktulosa + epilaktosa

lysinoalanin

inhibice Maillardovy reakce

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



KARAMELIZACE

cukry (sacharosa, glukosa, fruktosa, škrobové sirupy, invertní cukr)

teplota 150-190 °C (240 °C)

doba reakce 5-10 hodin

katalyzátor

karamel pevný produkt

kulér roztok

třída	název kuléru	přidatné 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