

# ALKALOIDY

## Heterogenní skupina - více než 6000 látek

- bazické sloučeniny dominantně rostlinného původu (živočišné, houbové)
- obsahují dusík v heterocyklické struktuře (ne vždy)
- vykazují fyziologickou aktivitu (často jsou jedovaté)
- vykazují optickou aktivitu
- rozpustnost ve vodě je vysoká až prakticky nulová

## Klasifikace: botanická ...X... farmakologická ...X... chemická

### *Podle výskytu a struktury:*

- methylxanthiny, hypoxanthiny, puriny, pyrimidiny
- chinolinové alkaloidy
- alkaloidy koření
- glykoalkaloidy
- námelové alkaloidy
- pyrrolizidinové a chinolizidinové alkaloidy

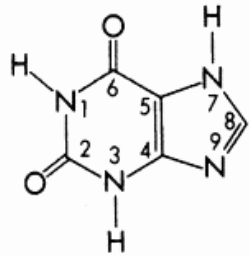


# ALKALOIDY – ANALYTICKÉ METODY

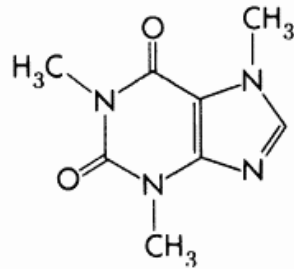
- izolační / preparativní – LSC, SPE, SPME, SFE, TLC, GPC, IEC
- identifikační metody (bio-prospekční) - UV, IČ (FTIR), Ramanova s.,  
NMR, MS
- kvantifikační metody – TLC/UV (FLD), HPLC/UV, CZE/UV
  - GC/MS(FID, NPD), LC/MS
  - senzory (elektrochemické, enzymové)



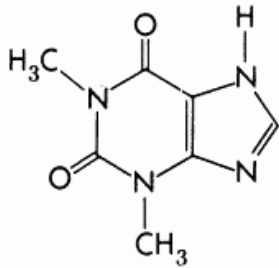
# METHYLXATHINY



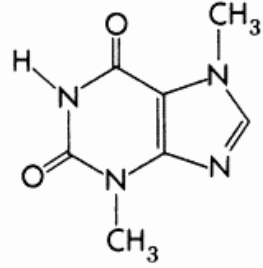
XANTHINE



CAFFEINE



THEOPHYLLINE



THEOBROMINE

## Výskyt:

káva, čaj, kakaové boby,  
ořechy kola, guarana, maté

## Nápoje:

vodné výluhy, extrakty („energetické drinky“)

## Obsahy:

50 - 250 mg/l nápoje (kofein)

## Analytické postupy:

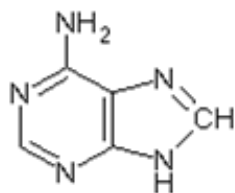
Extrakce:  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{SF-CO}_2$ , alkoholy, voda, pufrý, SPME (PDMS/DVB), SPE ( $\text{Si-C}_{18}$ )

Čištění: většinou ne, ředění (+ odplynění sonikací) nápojů, filtrace

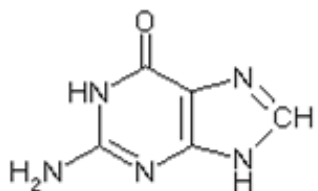
Kvantifikace: HPLC-UV, LC-MS, GC-MS/FID/NPD, UV, FTIR, Ramanova s.,  
NMR ( $^2\text{H}/^1\text{H}$ ), MS ( $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ )

LOD:  $\approx 0,1\text{-}1$  mg/l

# PURINY, PYRIMIDINY, HYPOXANTHINY



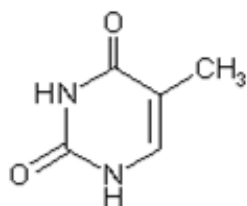
Adenine (A)



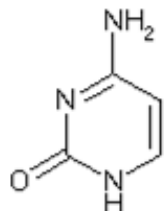
Guanine (G)

## Výskyt:

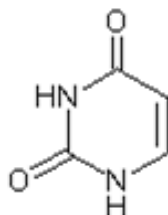
Maso, kvasinky(-nice)



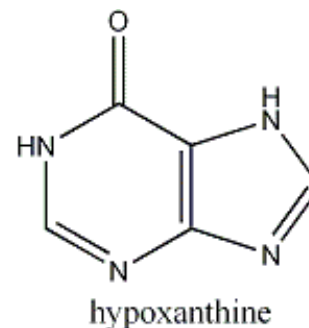
Thymine (T)



Cytosine (C)



Uracil (U)



hypoxanthine

Výskyt: Ryby, maso - hodnocení čerstvosti

## Analytické postupy:

Extrakce: puriny/pirimidiny – enz. nebo kys. hydrolyza, odtučnění (n-hexan)

hypoxanthiny –  $\text{CCl}_3\text{COOH}$ ,  $\text{HClO}_4$  + neutralizace/fosf. pufr – pH 6,5-7,5

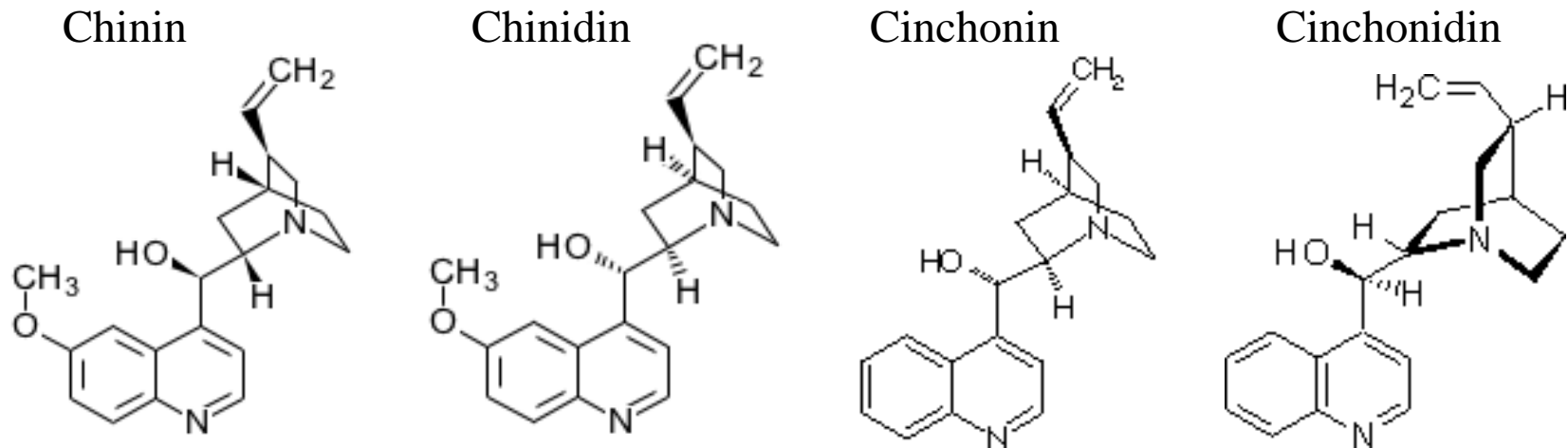
Čištění: srážení, centrifugace, filtrace

Kvantifikace: HPLC-UV (Si- $\text{C}_{18}$ /IEC-CAX, 254 nm), LC-MS,

GC-MS/FID – TMS deriváty, CZE,  $\text{O}_2$  enz. elektroda

LOD:  $\approx 1$  mg/l; 0,01-0,1  $\mu\text{M}$  (amperometrická detekce)

# CHINOLINOVÉ ALKALOIDY



## Výskyt:

kůra chinovníku lékařského

## Nápoje a farmaceutické využití (chinin):

typické hořké ochucovadlo - především nápoje, antimalarikum

## Analytické postupy:

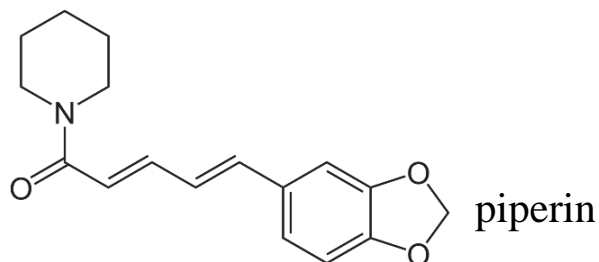
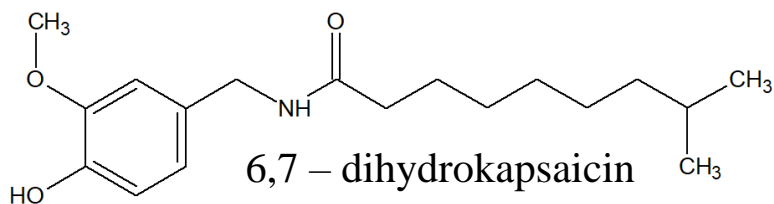
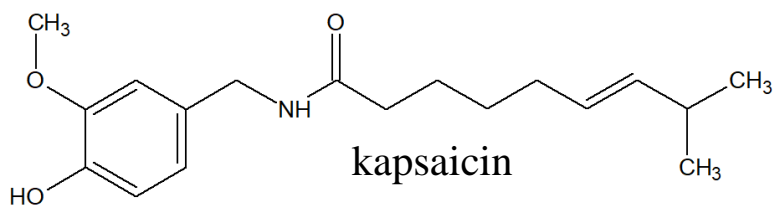
Extrakce: alkalizace (NaOH), CHCl<sub>3</sub>, toluen, pufry

Čištění: ředění (+ odplynění sonikací) nápojů, filtrace

Kvantifikace: HPLC-UV, LC-MS, GC-MS/FID/NPD, UV, FLD

LOD:  $\approx$  0,1-1 mg/l ; kg

# ALKALOIDY KOŘENÍ



## Výskyt (kapsaicinoidy):

pálivá paprika – kapsaicin (kpc)  
typické ochucovadlo, sl. antimikrobní účinky

## Scovilleho stupnice:

Jednotka pálivosti - SHU

(Scovilleho Heat Unit; 15 SHU  $\approx$  1 ppm kpc)

15 000 000 – čistý kapsaicin, dihydro-kpc (subj. 16 mil. SHU)

2500-8000 – Jalapeno, Tabasco sauce

## Výskyt:

pepř černý (různé úpravy)

typické ochucovadlo, dráždí nerv. soustavu,  
sl. antipyretické účinky

## Analytické postupy:

Extrakce: MeOH, EtOH, CHCl<sub>3</sub>-Soxhlet;  $\uparrow$  t, DI-SPME – H<sub>2</sub>O (vzorek pod filtrem), SFE

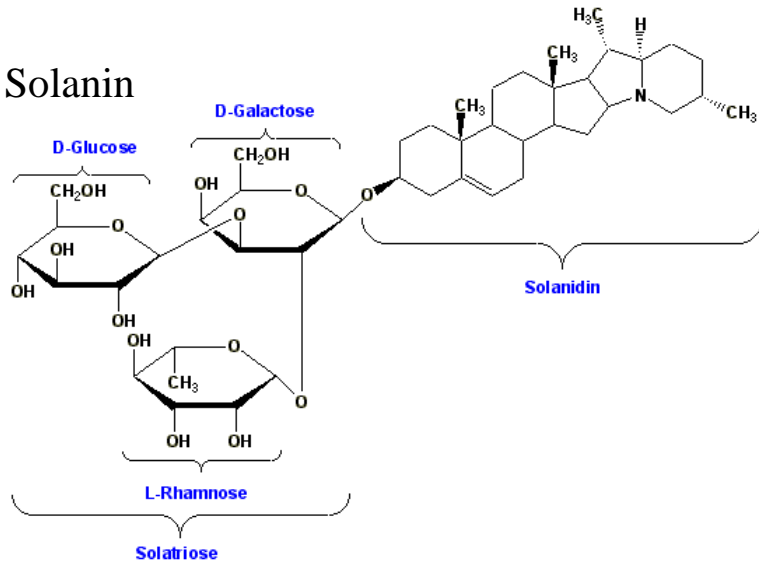
Čištění: centrifugace, filtrace, ředění

Kvantifikace: HPLC (Si-C<sub>18</sub>)-UV/FLD, LC-MS, GC-MS (TMS i bez deriv.), MECC,  
UV, FTIR, NMR

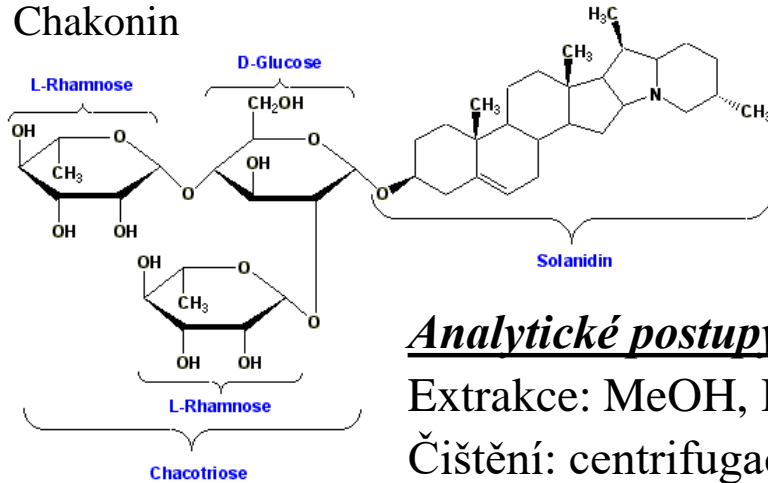
LOD:  $\approx$  0,01-1 mg/l ; kg

# GLYKOALKALOIDY

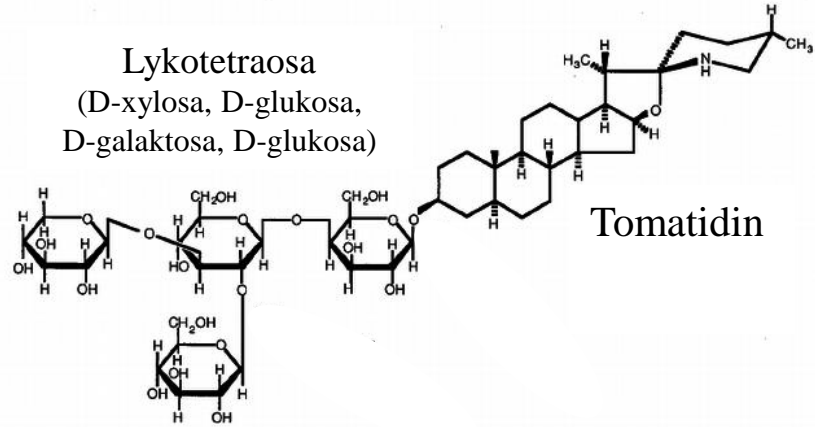
Solanin



Chakonin



Lykotetraosa  
(D-xyloza, D-glukosa,  
D-galaktosa, D-glukosa)



## Výskyt a vlastnosti:

Steroidní alkaloidy

Rody *Solanum* a *Lycopersicon*

- brambory - MRL 200 mg/kg,
  - baklažány (lilky vejcoplodé) a rajčata
- Typická hořká chuť - vyšší dávky jedovaté (zelené části, nebezpečí pro zelené hlízy)

## Analytické postupy:

Extrakce: MeOH, H<sub>2</sub>O, ↑ t, hydrolýza HCl

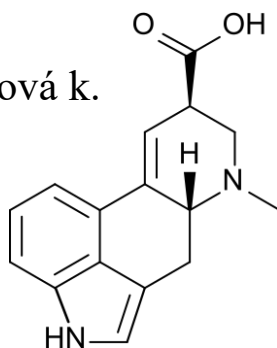
Čištění: centrifugace, filtrace, ředění

Kvantifikace: HPLC (Si-C<sub>18</sub>, NH<sub>2</sub>)-UV, LC-MS, GC-MS/FID (aglykony)

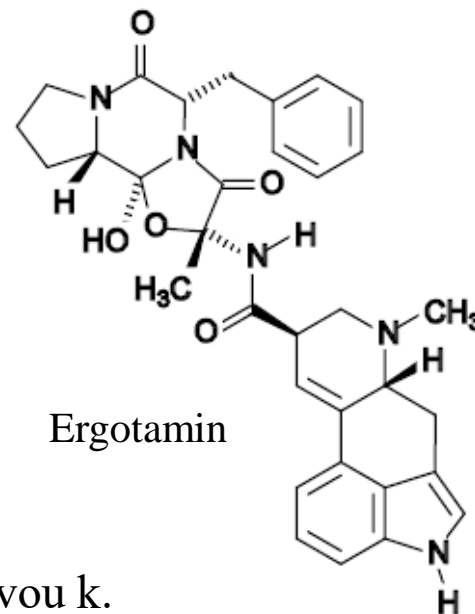
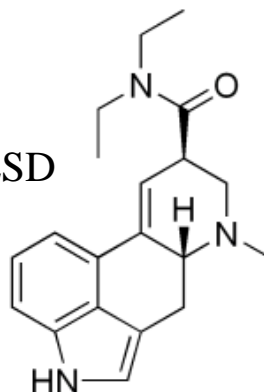


# NÁMELOVÉ ALKALOIDY

Lysergová k.



LSD



Ergotamin

## Výskyt a vlastnosti:

Peptidové alkaloidy, obsahují lysergovou k. a isolysergovou k.

*Claviceps purpurea* - *Paličkovice nachová* - parazit obilovin (námel - ergot)

Jedovaté - ergotismus (postižené končetiny, halucinace); medicínské použití

## Analytické postupy:

Extrakce: EtAc, MeOH, ACN, pufrý – alkalizace, SPE, Imuno-SPE, d-SPE (QuEChERS)

Čištění: centrifugace, filtrace, ředění, SPE, d-SPE

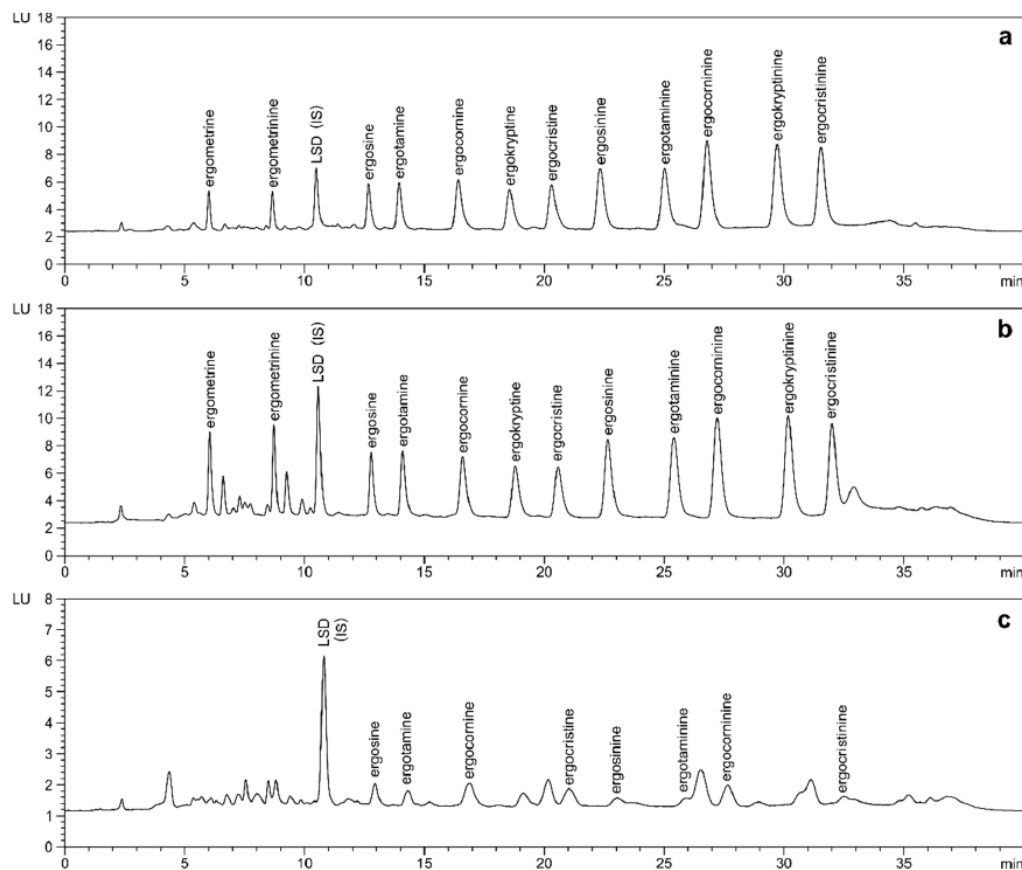
Kvantifikace: HPLC (Si-C<sub>18</sub>, IEC)-FLD, LC-MS/MS

LOD:  $\approx 0,1 \mu\text{g/l}$  ; kg



# NÁMELOVÉ ALKALOIDY

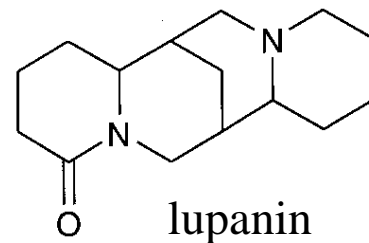
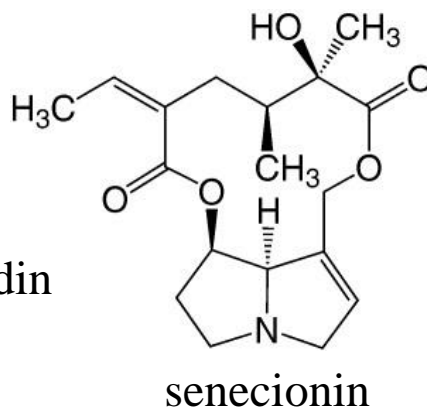
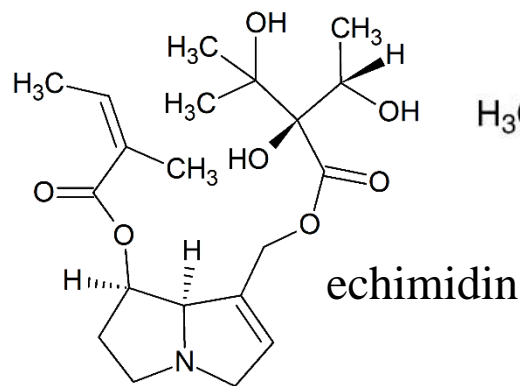
LC-FLD analýza námelových alkaloidů v rýžové mouce (a) pečivu (b) s přidavkem do 50 µg/kg každé sloučeniny a LSD (interní standard, IS) ve srovnání s přirozeně kontaminovanou rýžovou moukou (c); ergosin: 11.3, ergotamin: 10.9, ergocornin: 15.3, ergocristin: 9.2, ergosinin: 4.3, ergotaminin: 3.1, ergocorninin: 8.5, ergocristinin: 3.9 µg/kg. Separace na koloně Phenomenex Luna phenyl-hexyl (4.6 × 100 mm, 3.0 µm) s gradientem 0.02% H<sub>2</sub>O + NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> / MeCN.



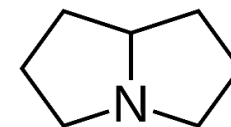
Holderied, I., Rychlik, M., Elsinghorst, P.W.: Optimized Analysis of Ergot Alkaloids in Rye Products by Liquid Chromatography-Fluorescence Detection Applying Lysergic Acid Diethylamide as an Internal Standard. *Toxins* (2019) 11(4) 184



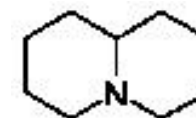
# PYRROLIZIDINOVÉ A CHINOLIZIDINOVÉ ALKALOIDY



pyrrolizidin



chinolizidin



## Výskyt a vlastnosti:

Léčivé rostliny - *kostival, podběl*; čaje – *příměsi nežádoucích bylin*; medy

Krmiva a příměsi krmiv: *starček přímětník (otravy skotu)*. *vlčí bob* - krmiva

## Analytické postupy:

Extrakce: MeOH, ACN, pufrý – alkalizace, SPE, d-SPE (QuEChERS)

Čištění: centrifugace, filtrace, ředění, SPE, d-SPE

Kvantifikace: LC-MS/MS, GC-MS (TMS)

LOD:  $\approx 0,01 \approx 0,1 \mu\text{g/l}$  ; kg