HYDROFILNÍ VITAMINY

Funkce

Kofaktory enzymů

aktivní formy

enzymová aktivita

Další funkce

- Specifické – AA
- Nespecifické

Další látky

- Vitaminy ??

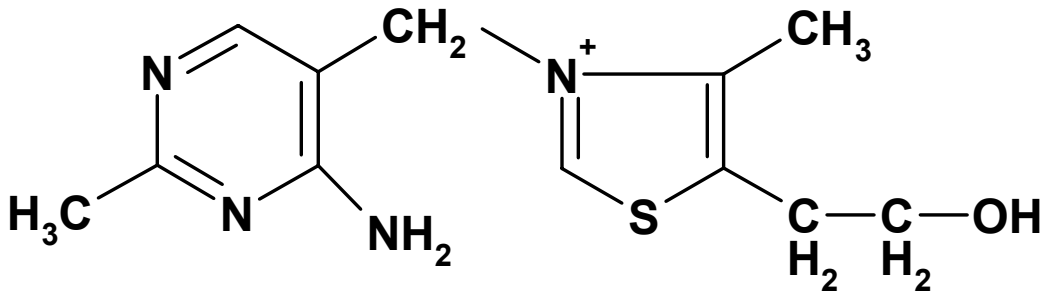
  specifická funkce ??

  deficience ??

  potřeba ??

Thiamin

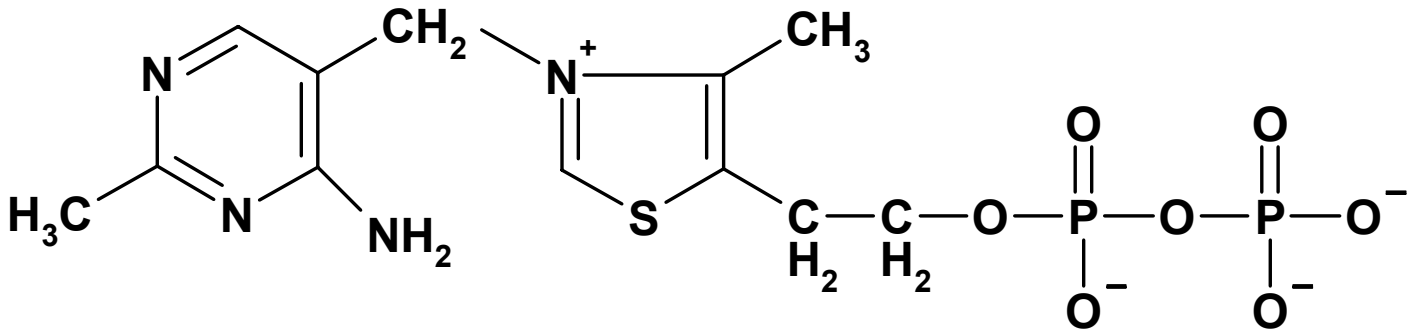
Vitamin B1



4-amino-2-methyl-pyrimidin

5-(2-hydroxyethyl)-4-methyl-thiazol

Účinná forma: Thiamin difosfát (TPP)



Přenášená skupina: aldehydová

Enzym: dekarboxylasy, transketolasy

Funkce:

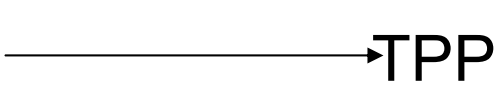
- energetický metabolismus
- podporuje nervový systém,
- užívá se při léčbě diuretiky, kofeinismu a alkoholismu

Deficience: svalová únava, hubnutí, nechutenství apod.; oxidace glukosy jen na pyruvát; nedostatek energie

Karence: Beri-beri; neurologické postižení

Denní potřeba: 2 mg

Biosyntéza:



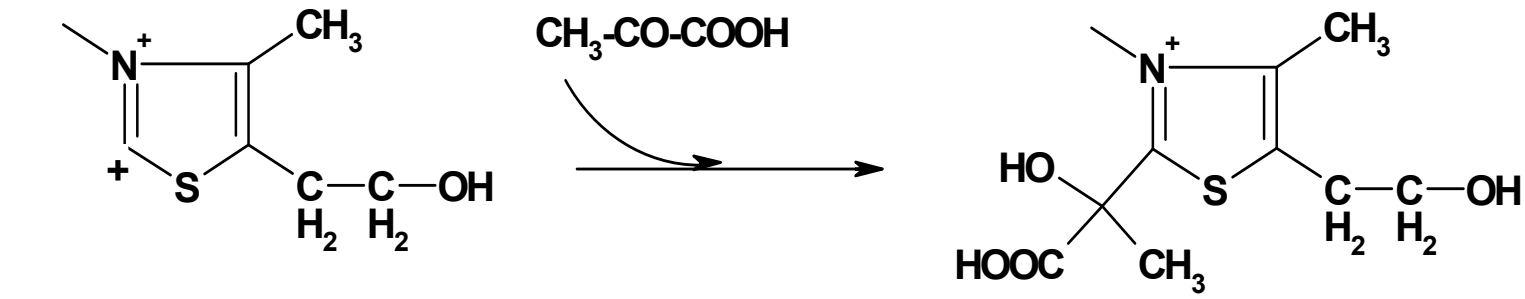
Hlavní zdroje v potravinách:

kvasnice, tmavé a celozrnné pečivo, luštěniny, vepřové maso, vepřová játra

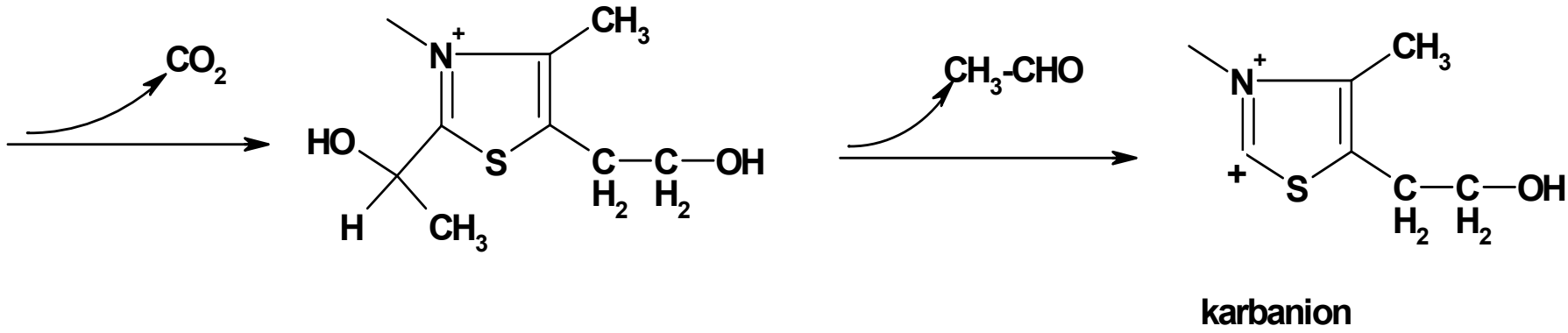
Dekarboxylasy

Dekarboxylace 2-oxo-kyselin - např. při oxidační deaminaci AK; reakce na thiazolovém kruhu

Příklad dekarboxylace pyruvátu (ethanolové kvašení)



karbanion

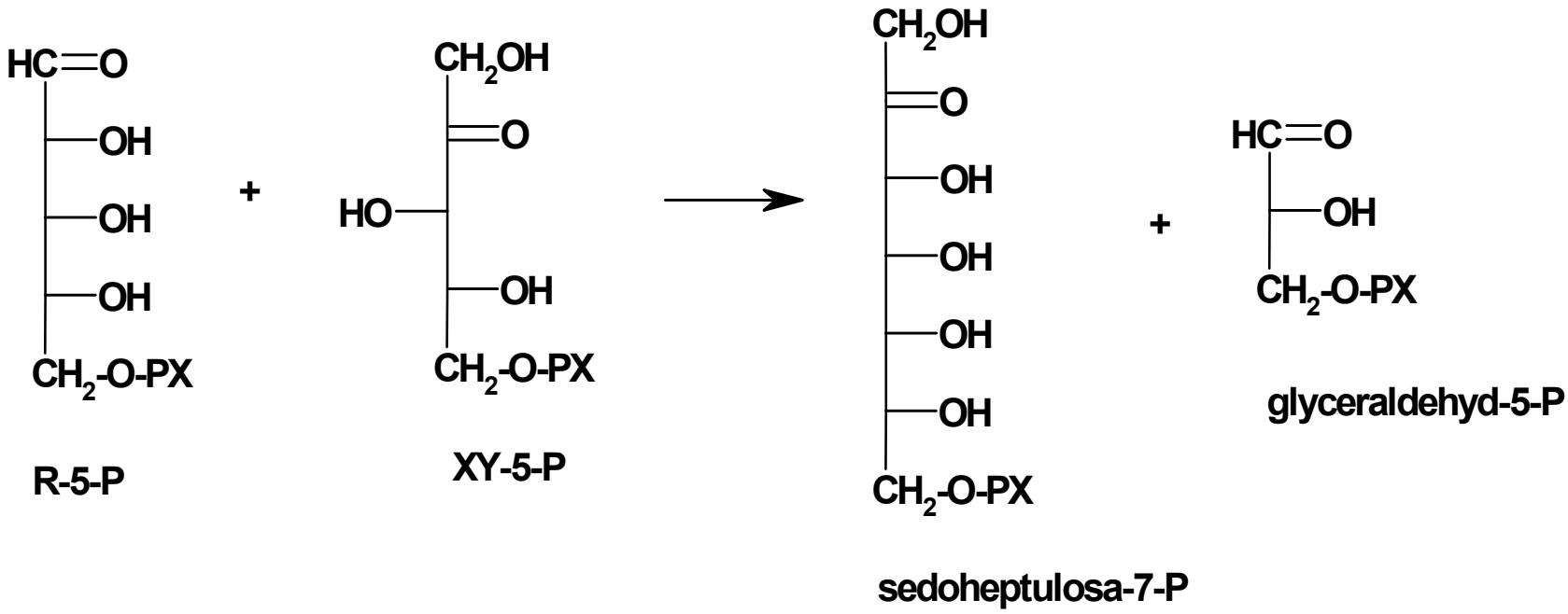


karbanion

Transketolasy

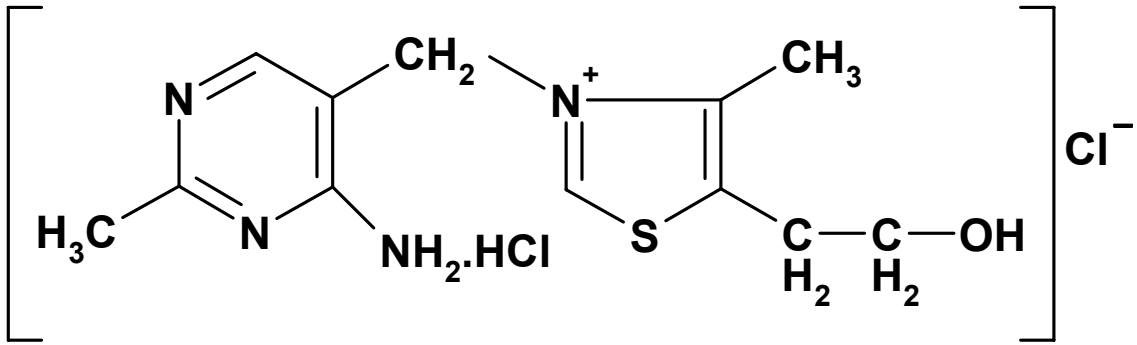
Přenos dvouuhlíkatých zbytků z donoru (2-oxo-sloučenina) na akceptor (aldehyd)

Pentosový cyklus



Doplňky

- Volná báze
- Častěji jako chlorid-hydrochlorid thiaminu (tzv. thiaminhydrochlorid)
- Používá se i pro fortifikace

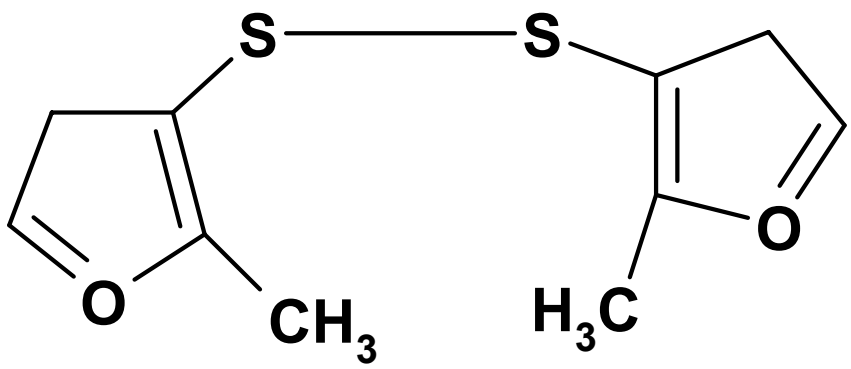


Přídavky do masa

fortifikace + flavour

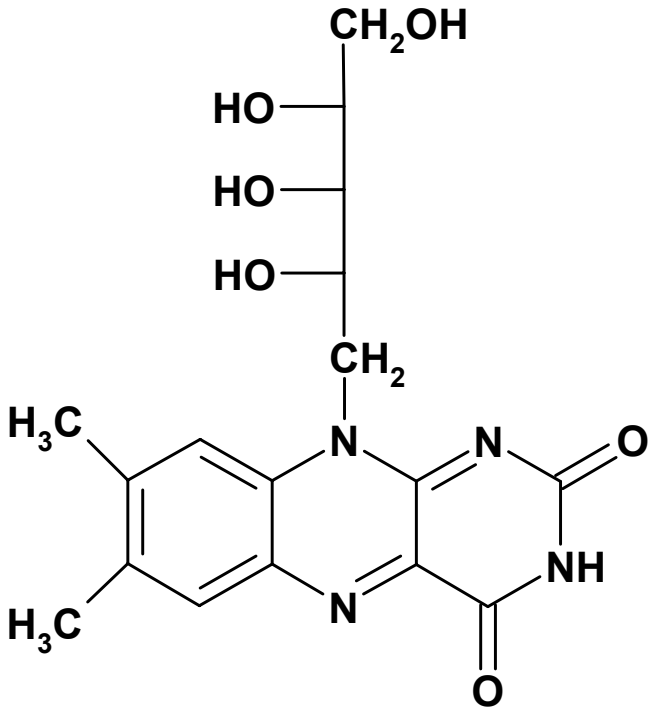
Degradační produkty – často vonné látky a stimulanty masového aroma

Bis(2-methyl-3-furyl)disulfid – masové aroma; prahové koncentrace setiny ng / kg



Riboflavin

7,8-dimethyl-10-(1´-D-ribityl)isoalloxazin



Zdroje: mléko, vnitřnosti, kvasnice

Deficience: zánětlivé poruchy sliznic a kůže (praskání koutků úst …), oční a nervové poruchy

Avitaminosa: x

Účinná forma - flavinové nukleotidy

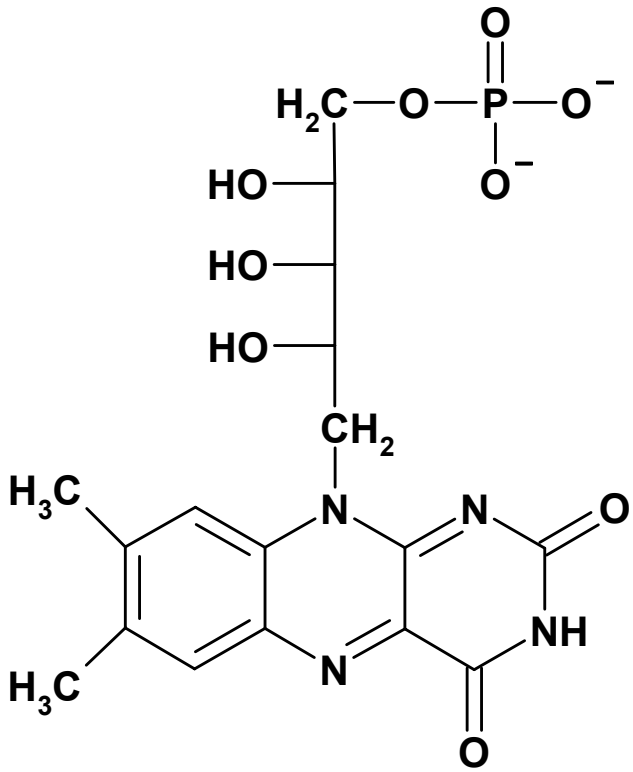
Flavinmononukletid; FMN; riboflavin-5´-fosfát

Biosyntéza:

- Riboflavin + ATP → FMN + ADP riboflavokinasa

nebo

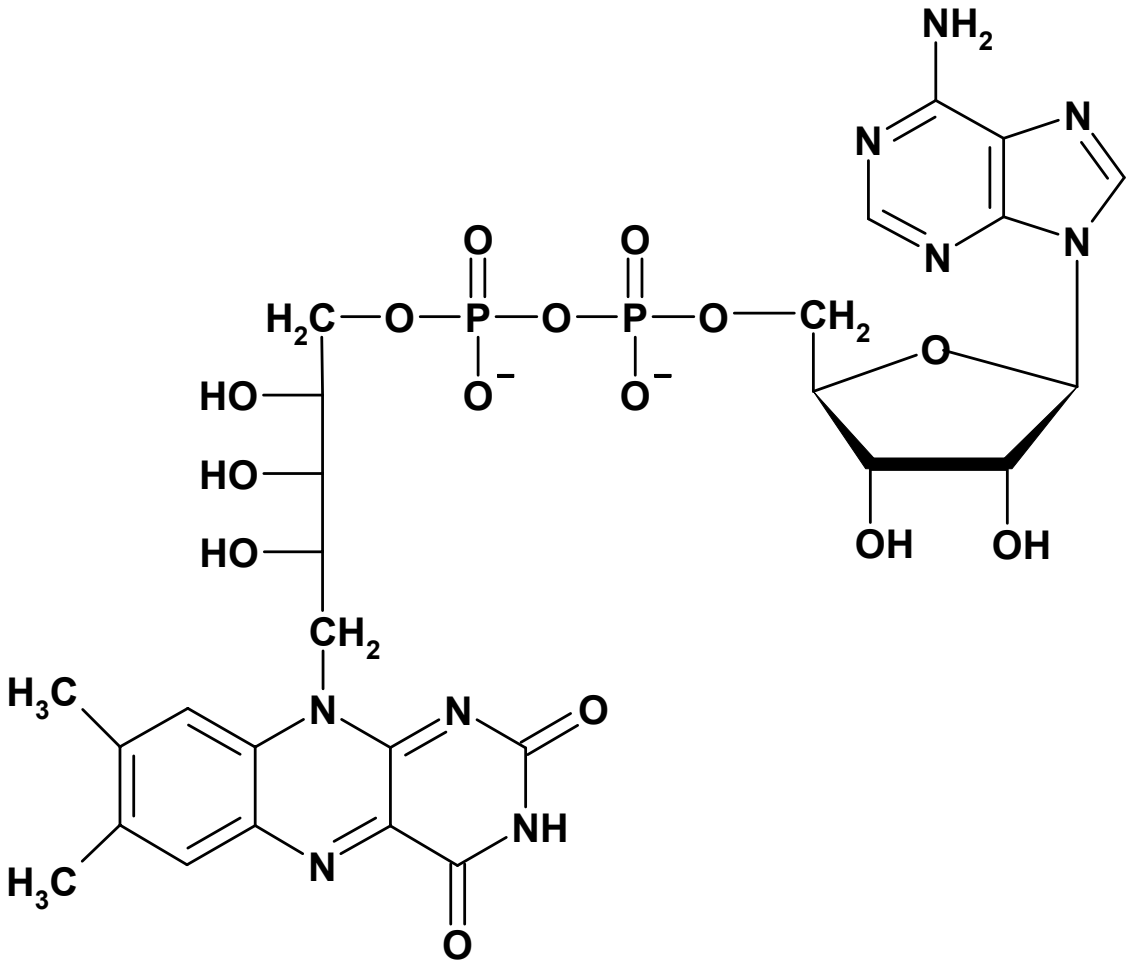
- Riboflavin + glukosa-1-fosfát → FMN + glukosa
  riboflavinfosfotransferasa



Flavinadenindikleotid; FAD

Biosyntéza

FMN + ATP + adenosin → FAD + PPi FMN-adenyltransferasa



- Přenášená skupina: vodíkový atom
- Kofaktor enzymu: oxidoreduktasy
- FMN a FAD pevně vázány na apoprotein - flavoproteiny
- Denní potřeba: 2 mg

Oxidoreduktasy

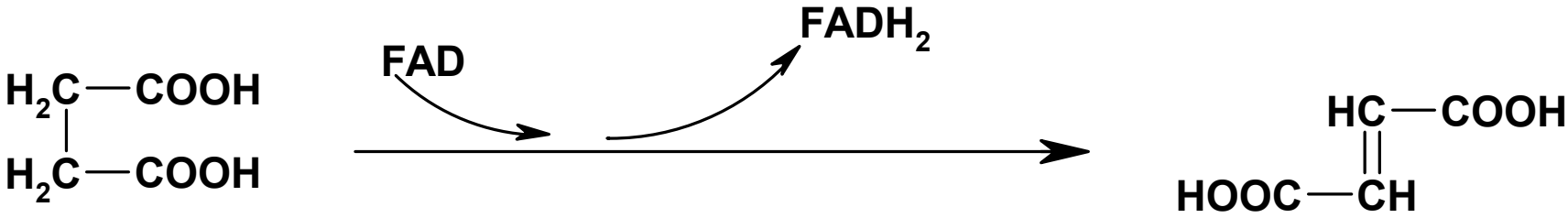
- většinou součásti dýchacího řetězce v mitochondriích
- mohou se uplatňovat i jinde:

  glykolýza - glukosaoxidasa

  oxidační deaminace AK – tvorba iminokyseliny

Funkce

- Jedno- nebo dvouelektronové redox reakce
- Akceptor jednoho vodíku při oxidaci NADH a NADPH
- Akceptor dvou vodíků při desaturaci; např. jantarová → fumarová kyselina

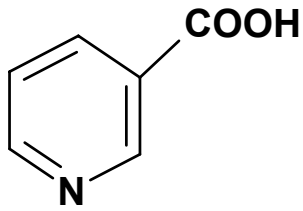


Další flavinové oxidoreduktasy

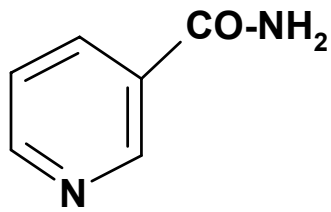
Xanthinoxidasa, aldehydoxidasa, oxidasa D-AK, ……

Niacin

Vitamin PP (pelagra-preventive vitamin)
Pyridin-3-karboxylová kyselina
Amid …



nikotinová kyselina



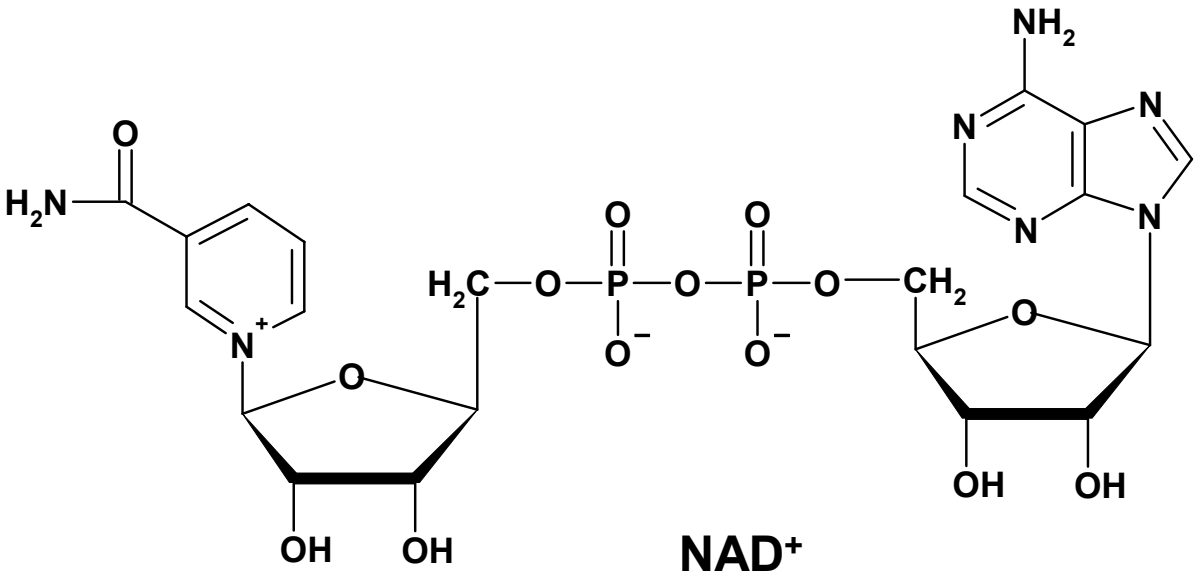
nikotinamid

Účinná forma: pyridinové koenzymy - NAD+, NADP+
Nikotinamid adenin dinukleotid; -fosfát

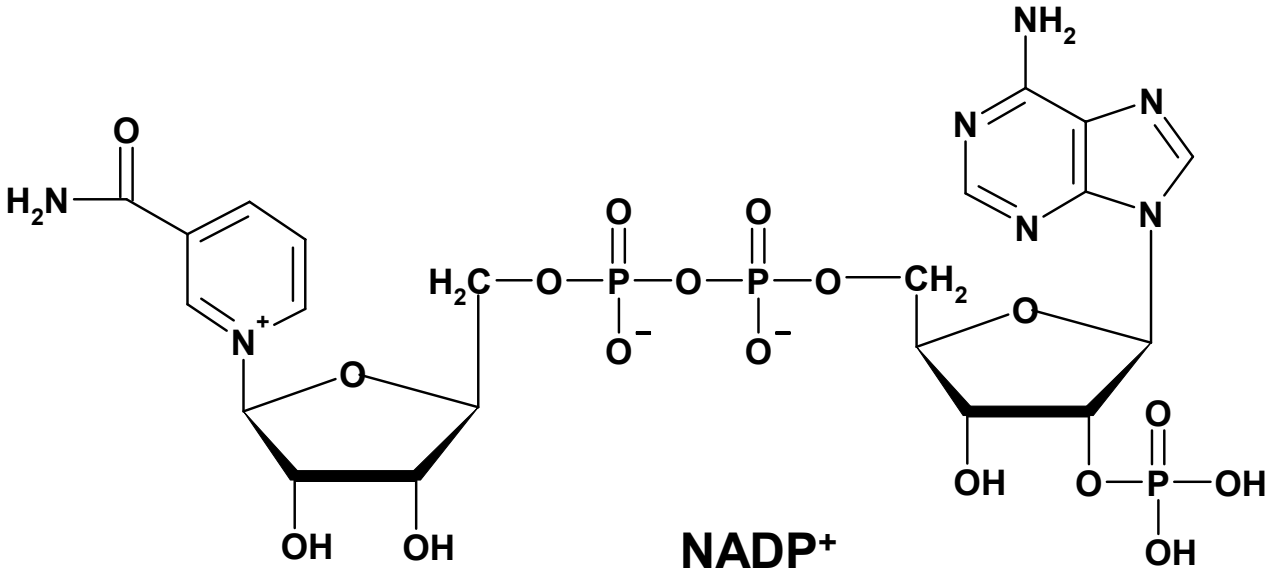
Přenášená skupina: vodíkový atom

Kofaktor enzymů: oxidoreduktasy

Denní potřeba: 20 mg



NAD+

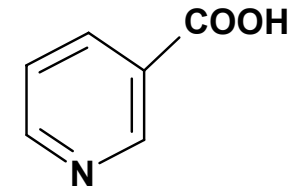


NADP+

Biosyntéza

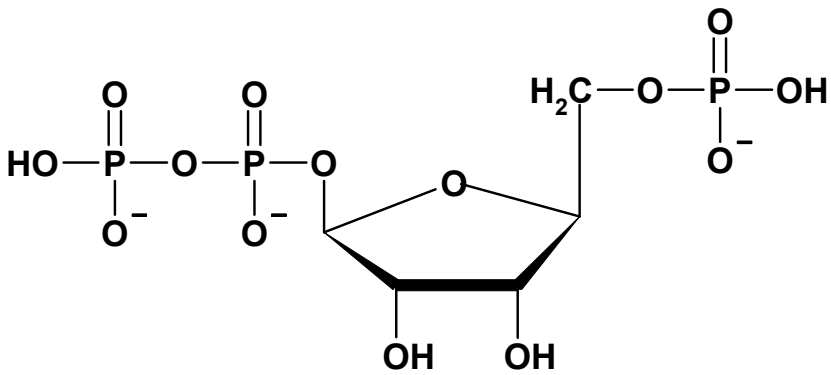
NAD+ z volné nikotinové kyseliny

1

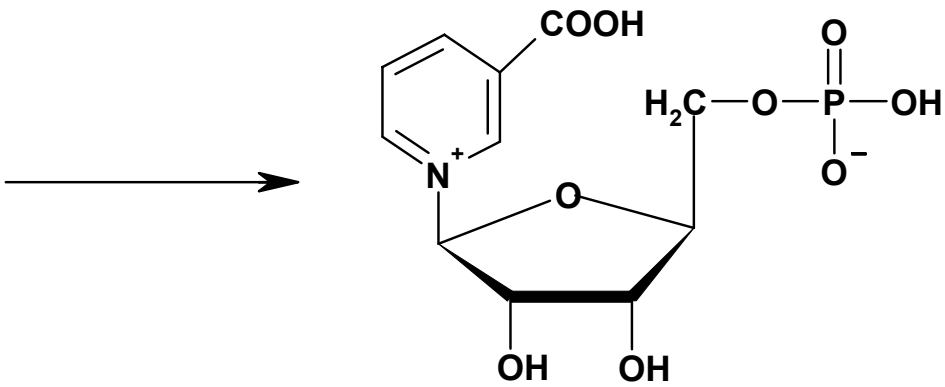


nikotinová kyselina NA

+

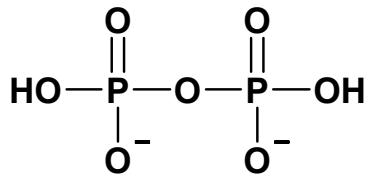


5-fosforibosyl-1-difosfát



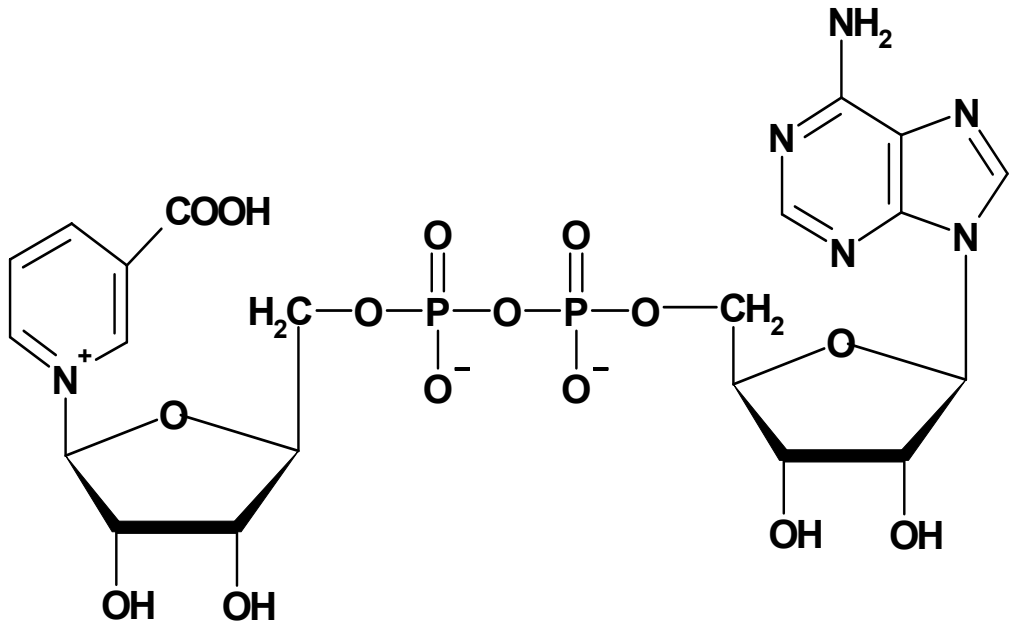
mononukleotid NA (NMN)

+



difosfát (PP_i)

2

NMN + ATP → 

+ PPi

deamido-NAD+

3

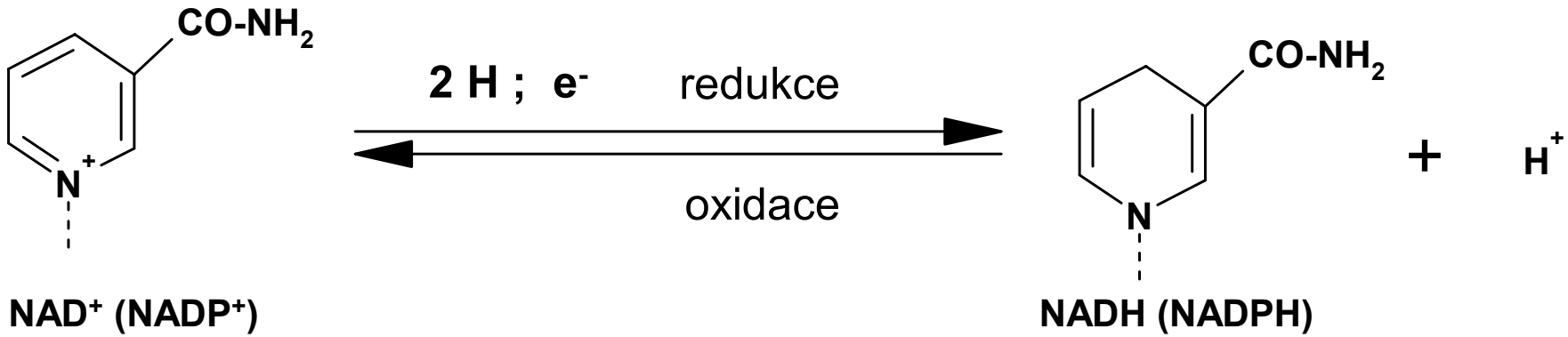
Deamido-NAD+ + glutamin + ATP → NAD+ + glutamová kyselina + ADP + Pi

Biosyntéza NADP+

NAD+ + ATP → NADP+ + ADP

Funkce

- Koenzym oxidoreduktas, hlavně dehydrogenas; v lidském organismu několik set oxidoreduktás
- Redukce: odejmutí 2H substrátu
- Oxidace: předání 2H na akceptor



NAD⁺ (NADP⁺) **NADH (NADPH)**

Funkce

- Oxidace primárních a sekundárních alkoholů;
- Oxidace 2-AK
- Redukce karboxylových kyselin a hydroxykarboxylových kyselin
- Oxidace a redukce aldehydů
- ……..
- Redukce flavinových koenzymů

Zdroje

Kvasnice, maso, játra; méně v obilovinách a luštěninách; velmi málo v zelenině a ovoci

Deficience

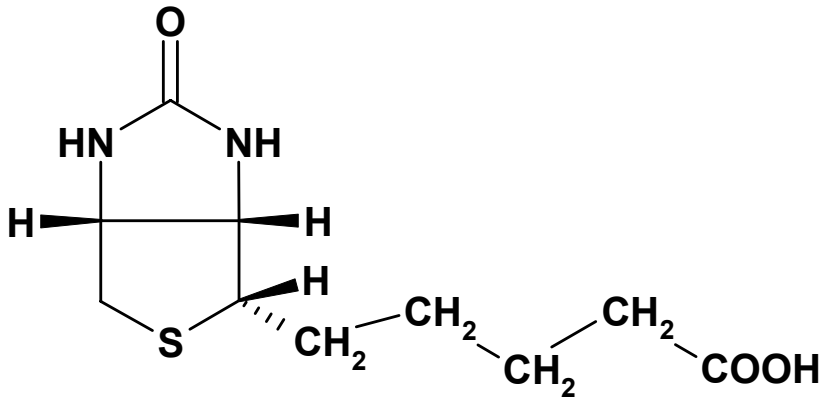
Pelagra – nervové a kožní poruchy

Biotin

Vitamin H

(3aα, 4β, 6aα)-hexahydro-2-oxo-1*H*-thieno-(3,4-d)imidazol-4-pentaová kyselina

(imidazolový a thiofanový kruh, spojené v *cis*- konfiguraci)



Účinná forma: biocytin

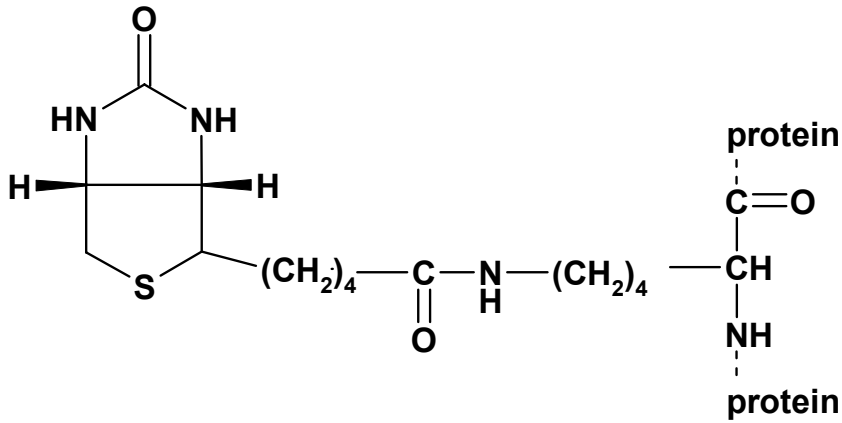
Kofaktor enzymů: karboxylasy; transkarboxylasy; dekarboxylasy

Přenášená skupina: CO_2

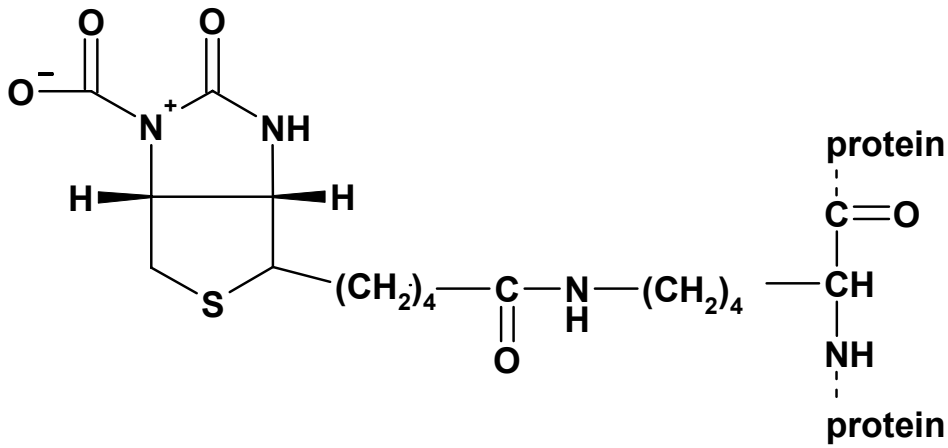
Denní potřeba: 150 – 300 μg

Biocytin: ε-N-biotinyl-L-lysin

- Obvykle vázaný na protein

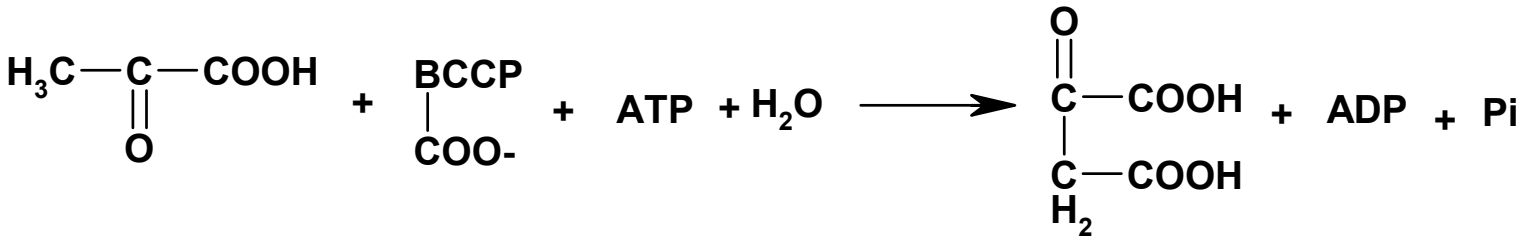


Přenos oxidu uhličitého – ve formě N-karboxy-biotinyl-proteinového komplexu (BCCP – biotin carboxyl carrier protein)

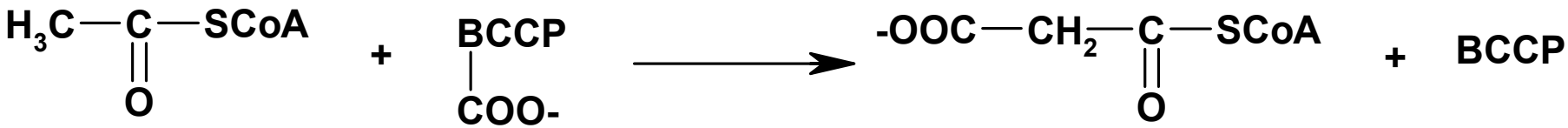


Karboxylace pyruvátu na oxalacetát (citrátový cyklus);

pyruvátkarboxylasa



Transkarboxylace acetyl-SCoA na malonyl-SCoA (syntéza mastných kyselin)



Zdroje v potravinách

- Vaječné žloutky, játra, ledviny, kvasnice, rajčata

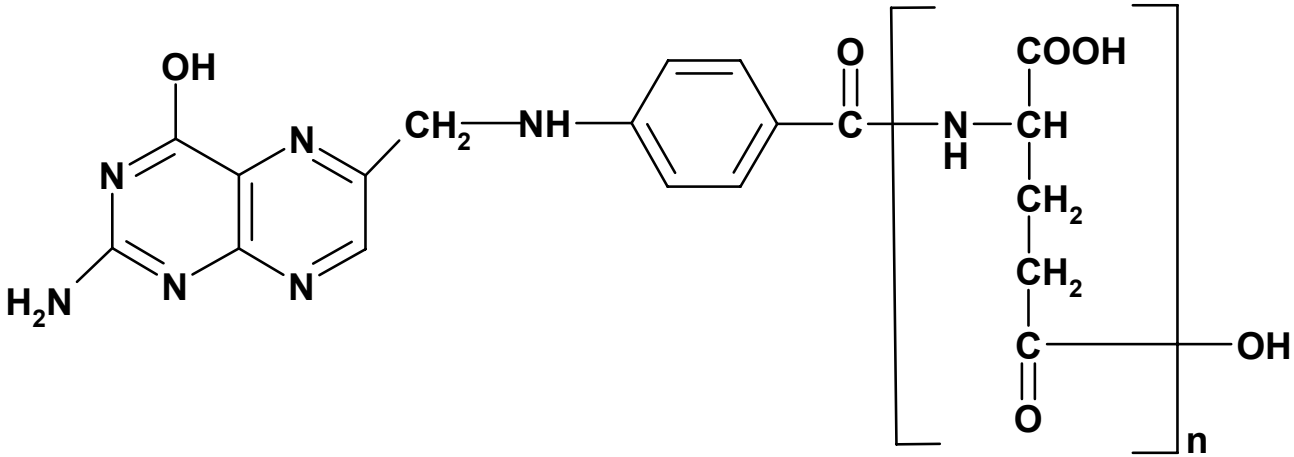
Deficience

- U člověka není známa

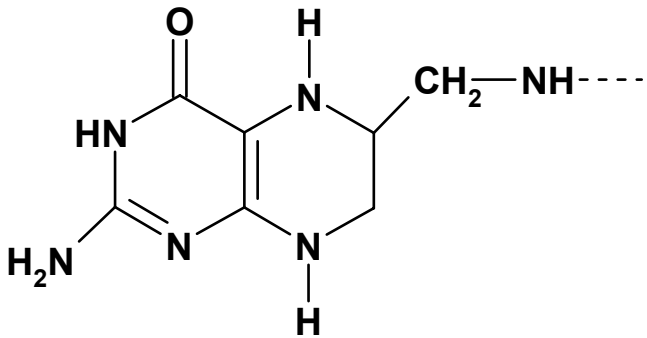
Folacin

B9; folová kyselina; listová kyselina

Různé deriváty listové (folové; pteroylglutamové) kyseliny



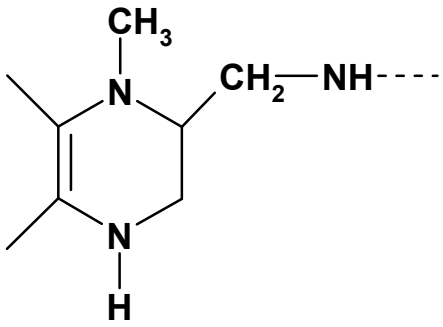
Účinná forma: 5,6,7,8-tetrahydrofoláty (FH4)



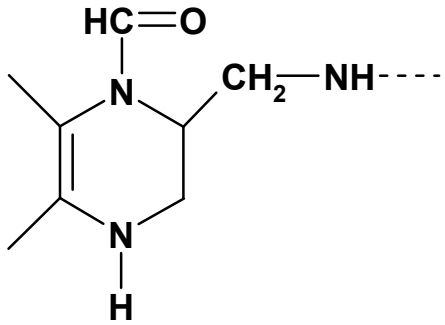
Kofaktor enzymů: transferasy

Přenášená skupina: methyl -CH3; methylen –CH2-; formyl -CH=O; formiminyl -CH=NH

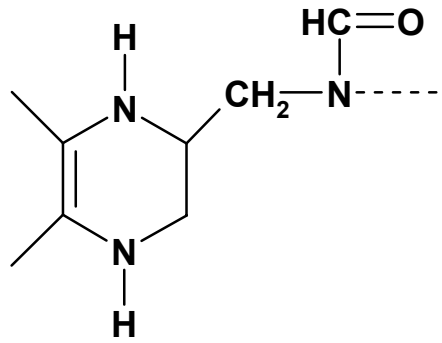
Denní potřeba: 50 – 600 µg



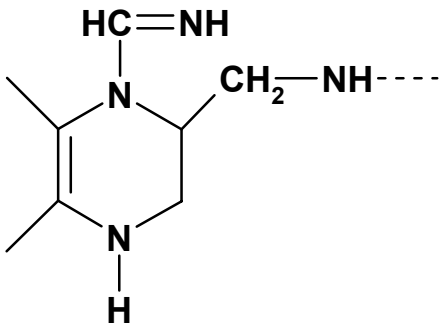
5-methyl-FH4



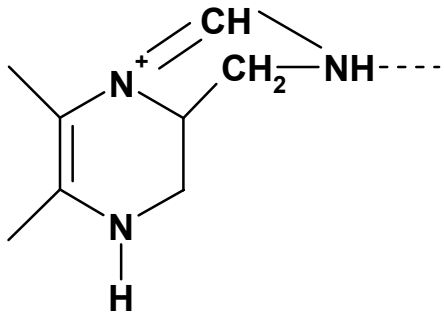
5-formyl-FH4



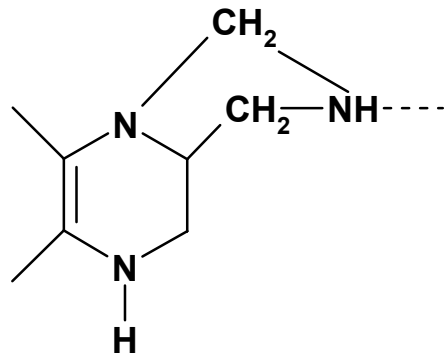
10-formyl-FH4



5-formimino-FH4



5,10-methenyl-FH4



5,10-methylen-FH4

Biosyntéza

- Puriny
- Thymin
- Serin
- Glycin

Deficience

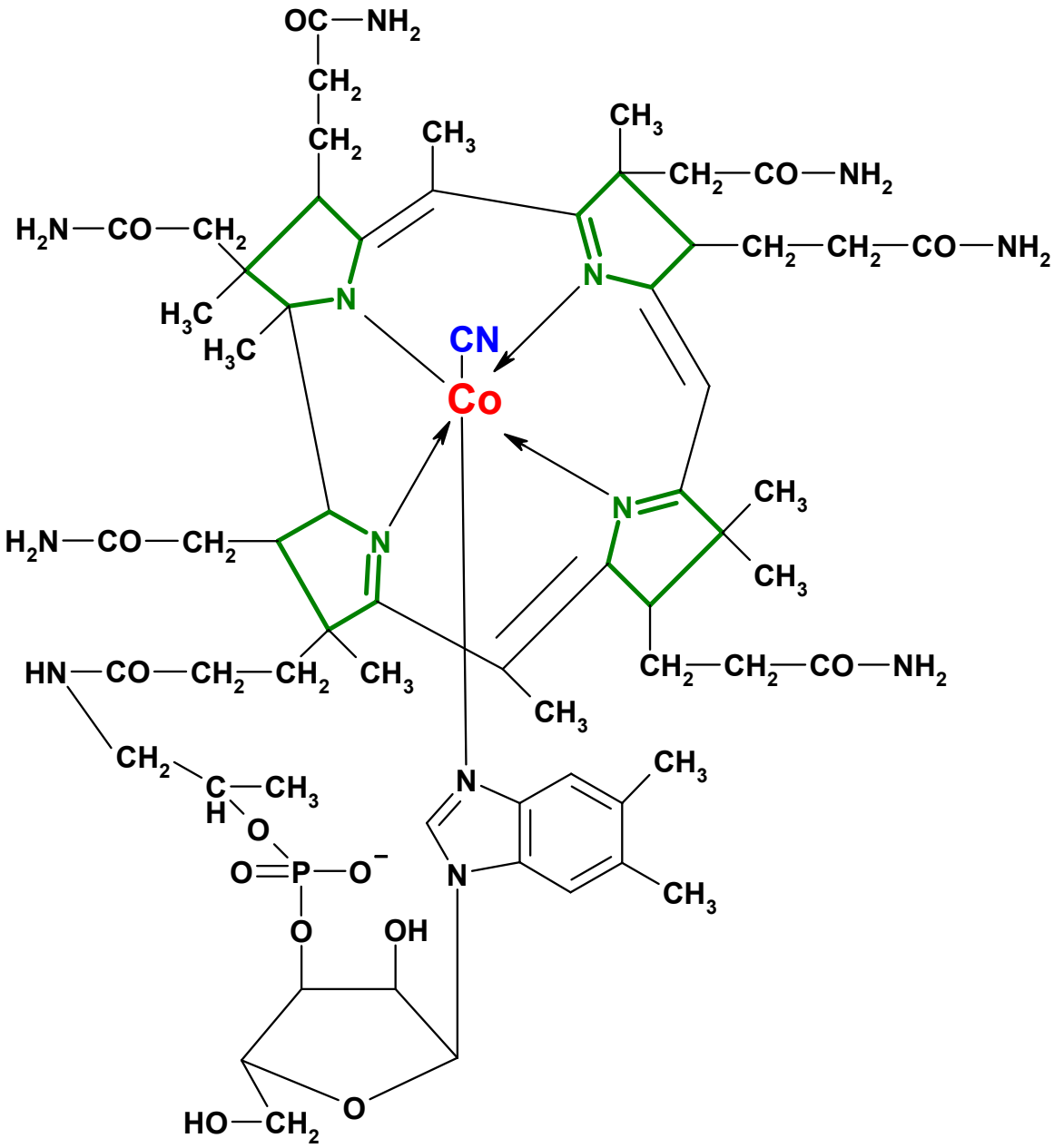
Poruchy krvetvorby – makrocytární anemie

Korinoidy

B12; kobalaminy

Struktura

- Korinový kruh;
- centrální atom Co;
- 4 – 6 koordinačních vazeb s ligandy; 4 vazby na N pyrrolů;
- někdy v α- poloze vázána nukleotidová složka s 5,6-dimethylbenzimidazolem jako bází;
- v β-poloze vázána CN- (kyano-), méně často HO- (hydroxy-) nebo $–NO_2$ (nitrokobalamin)



kyanokobalamin

Účinná forma: kobamidové koenzymy;

struktura – místo –CN skupiny vázán 5-deoxyadenosin

Kofaktor enzymů: isomerasy a další

Přenášená skupina: x

Denní potřeba: 3 μg

Zdroje v potravinách

- Játra, ledviny; méně maso, mléko, vejce;
- některé mikroorganismy – pivovarské kvasnice *S. cerevisiae*

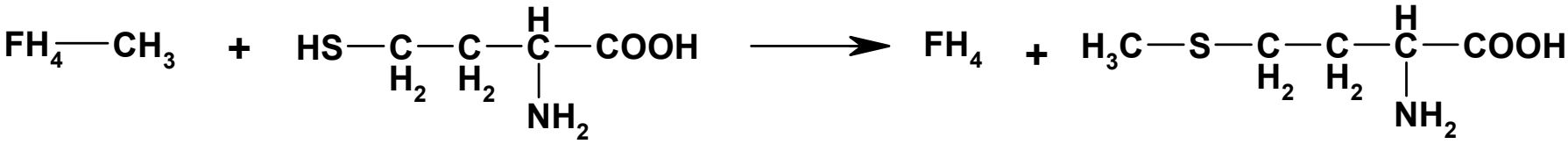
Deficience

- Perniciosní (zhoubná) anemie – akutní nedostatek erythrocytů a hemu
- Vliv *intrinsic faktoru*

Funkce

Přenos methylskupiny

5-methyl-FH4 + homocystein → methionin + FH4

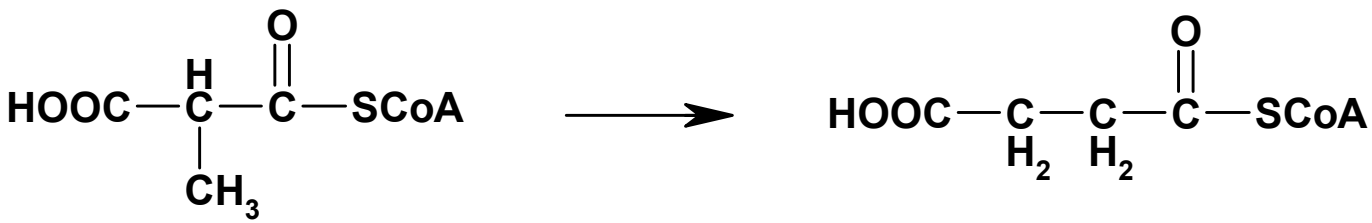


Význam

- Odbourávání homocysteinu – atherosklerosa
- Met jako donor CH3- skupiny - biosyntéza porfyrinů – hemu

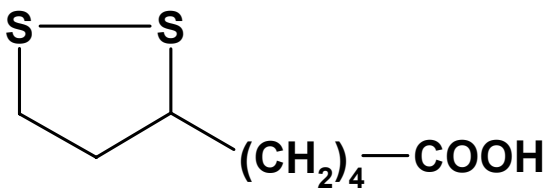
Isomerace

methylmalonylCoA na sukcinylCoA

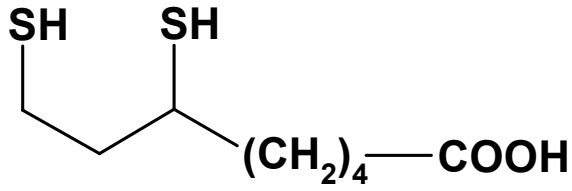


Lipoová kyselina

- α-lipoová kyselina; thiooktová kyselina;
- redukovaná forma dihydrolipoová kyselina (6,8-dimerkaptooktanová)



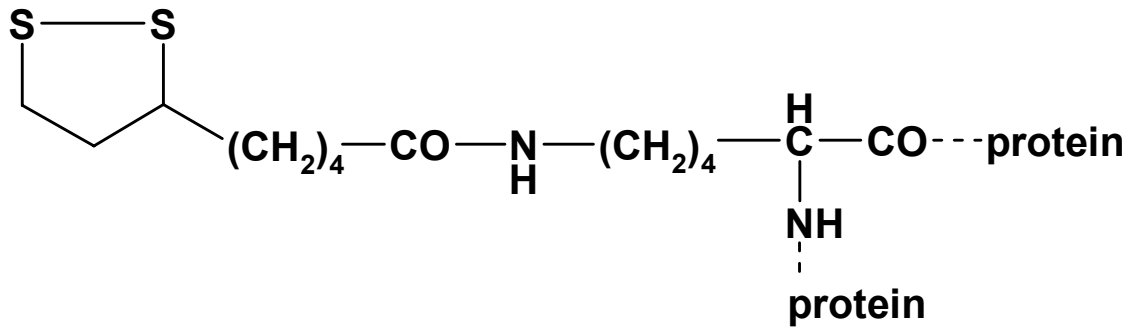
thiooktová kyselina



6,8-dimerkaptooktanová kyselina

Lipoová kyselina jako kofaktor

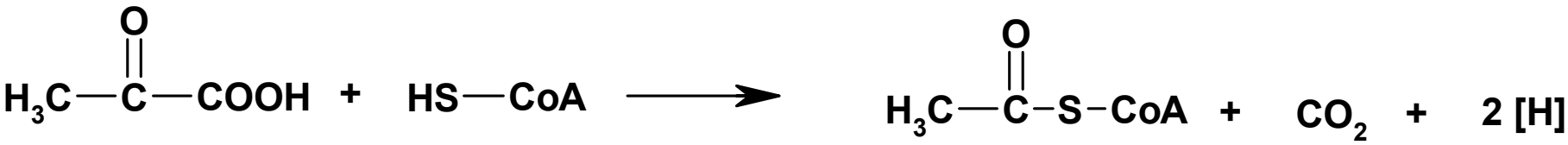
- Účinná forma: lipoamid
- Kofaktor enzymů: acyltransferasy
- Přenášená skupina: acyl
- Denní potřeba: ???



lipoamid

Funkce

- Oxidační dekarboxylace pyruvátu a 2-oxoglutarátu



- Velmi silný antioxidant
- Vitamin ???

Deficience ???

Zdroje v potravinách

- Játra, kvasnice …..

Pantothenová kyselina

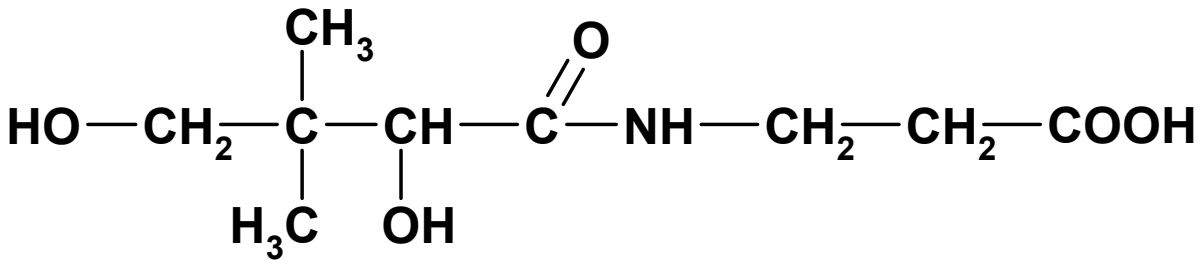
B5

(R)-2´,4´-dihydroxy-3´,3´-dimethylbutyryl-3-aminopropionová kyselina

nebo

D-(+)-2´,4´-dihydroxy-3´,3´-dimethylbutyryl-β-alanin nebo

D-(+) resp. (R)-pantoová kyselina vázaná amidovou vazbou na β-alanin

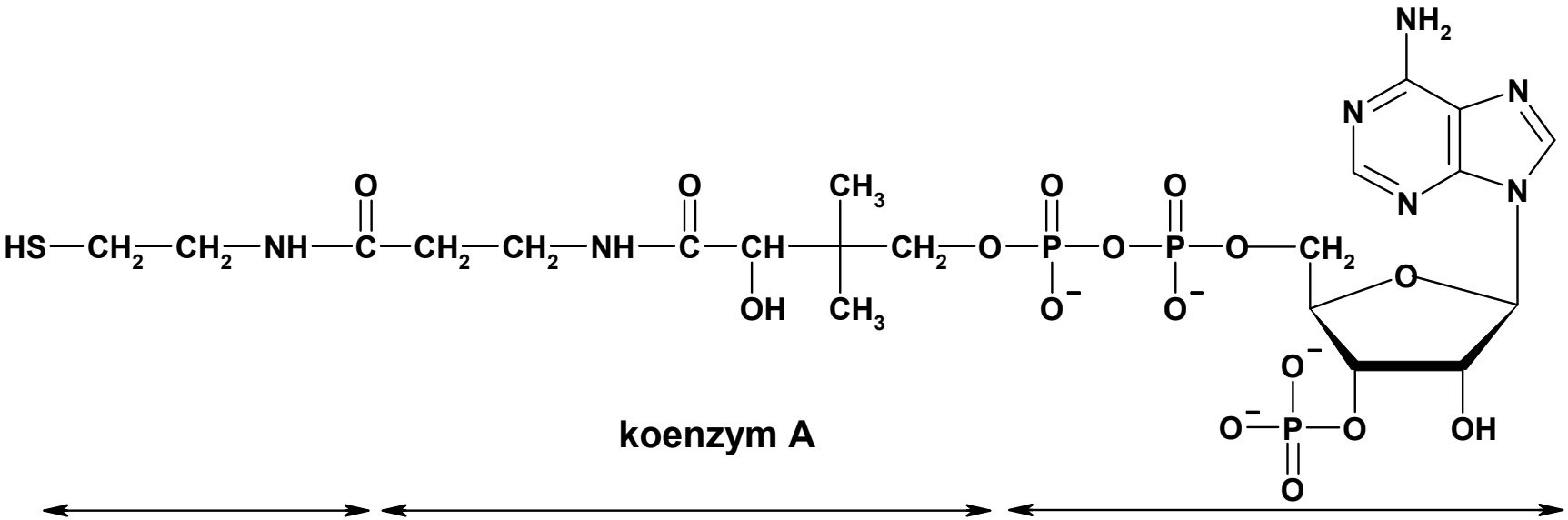


Účinná forma: koenzym A; HS-ACP – acyl carrier protein

Přenášená skupina: acyl

Kofaktor enzymů: oxidoreduktasy

Denní potřeba: 7 - 15 mg

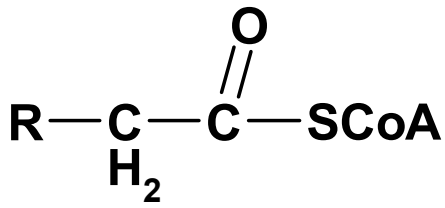


Biosyntéza koenzymu A

1. Fosforylace koncové OH skupiny
   PA + ATP → 4´-fosfoPA + AMP
2. Vazba cysteinu za dodání energie z ATP – peptidová vazba na β-alanin
   4´-fosfoPA + cystein + ATP → 4´-fosfopantothenoylcystein + ADP + Pi
3. Dekarboxylace cysteinové části → 4´-fosfopantethein
4. Vazba AMP za dodání energie z ATP
   4´-fosfopantethein + ATP → difosfokoenzym A + PPi
5. Fosforylace adenosinové části → koenzym A

Funkce koenzymu A

- Přenos acylových skupin
- Vytváří s nimi thioestery - kondenzace

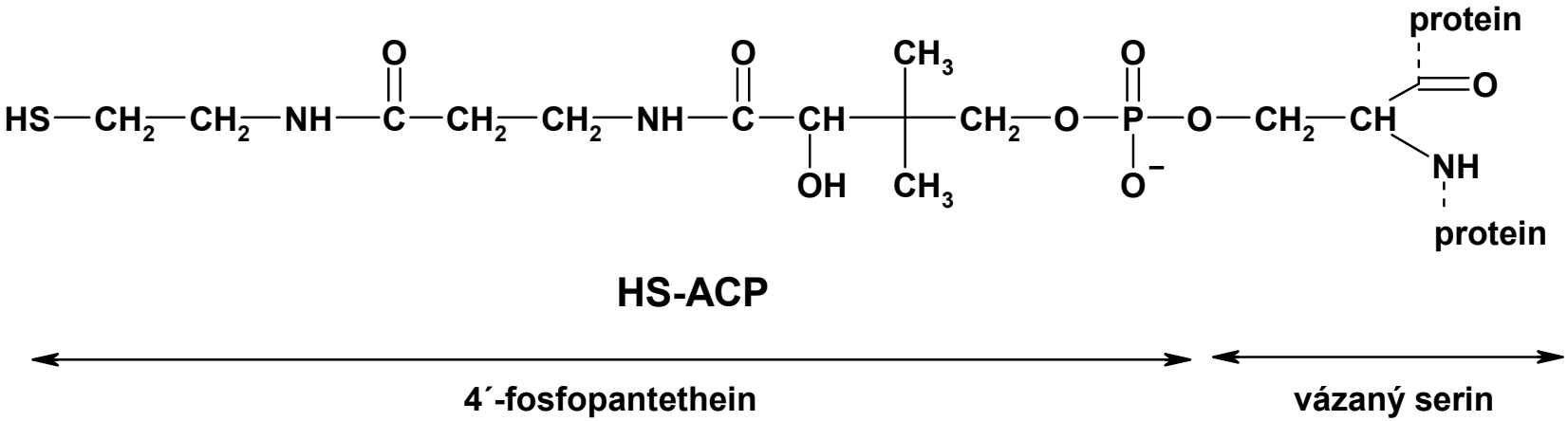


Přenášené acyly

- Mastných kyselin
- 3-oxo-karboxylových kyselin

HS-ACP – acyl carrier protein

- Termostabilní protein – 77 aminokyselin
- 4´-fosfopantethein je vázán na hydroxylovou skupinu bílkovinného serinu
- Biosyntéza mastných kyselin – přebírá acyly z acetyl-SCoA a malonyl-SCoA



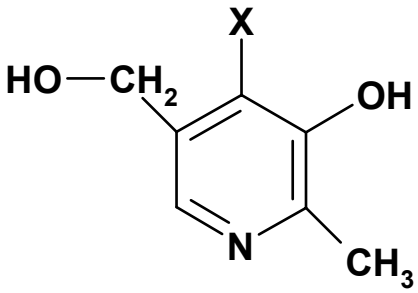
Zdroje v potravinách

Játra, ledviny, vaječný žloutek, luštěniny, kvasnice; maso a obiloviny méně

Deficience U člověka není známa

Pyridoxin

B6



	Pyridoxol	Pyridoxal	Pyridoxamin
X =	CH2-OH	CH=O	CH2-NH2

Účinná forma: pyridoxalfosfát

Kofaktor: aminotransferasy, dekarboxylasy AK

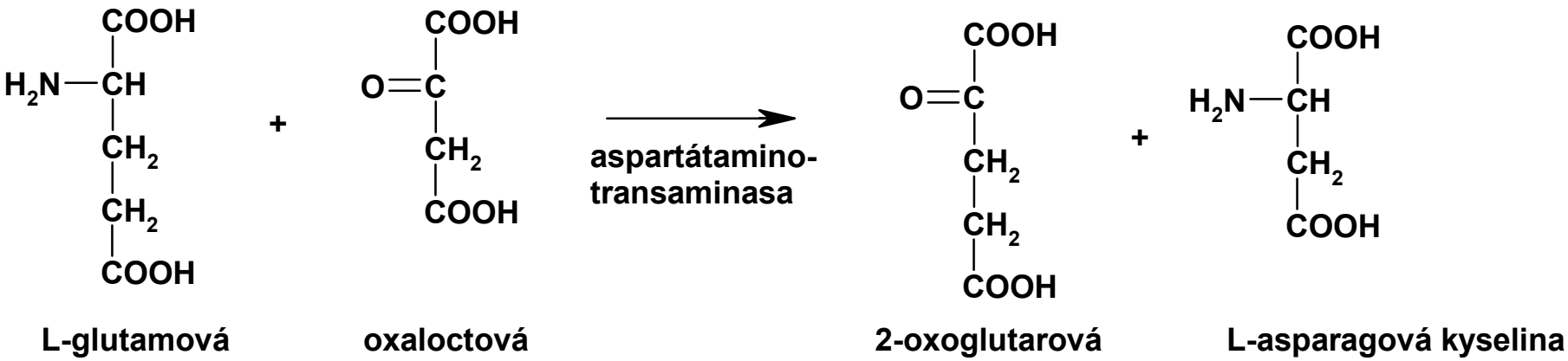
Přenášená skupina: amino skupina

Denní potřeba: 2 mg

Zdroje: Obiloviny, kvasnice, játra, maso, listová zelenina, mléko, vejce

Deficience: Nespecifické projevy – souvisí s nedostatkem ostatních vitaminů skupiny B

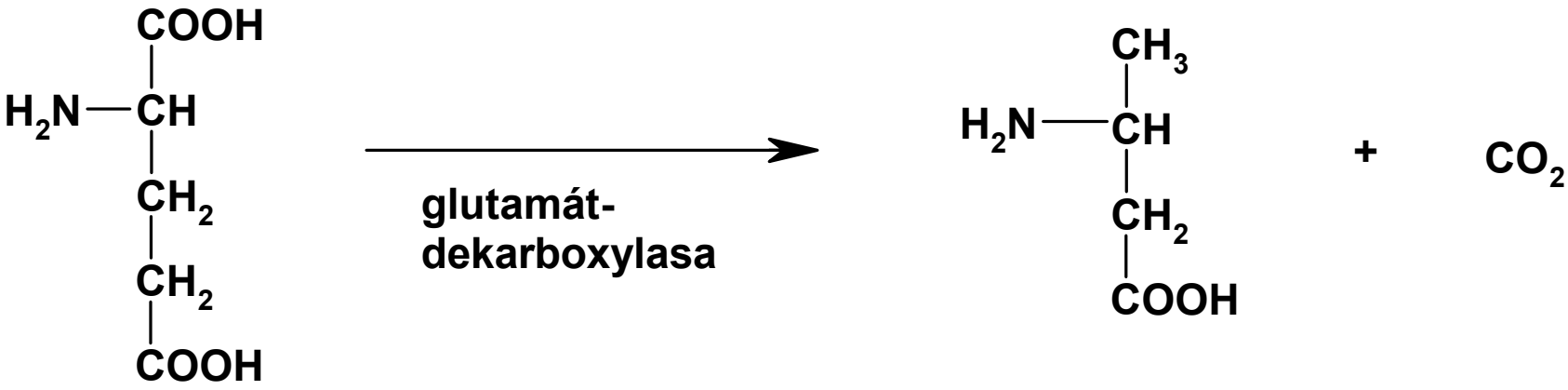
Transaminace - AK + oxokyselina; např.



L-glutamová **oxaloctová** **2-oxoglutarová** **L-asparagová kyselina**

- Dvoustupňové reakce
- Pyridoxalfosfát + AK 1 → pyridoxaminfosfát + oxokyselina 1
- Pyridoxaminfosfát + oxokyselina 2 → AK2 + pyridoxalfosfát

Dekarboxylace - např. glutamové kyseliny



L-glutamová kyselina **3-aminomáselná kyselina**

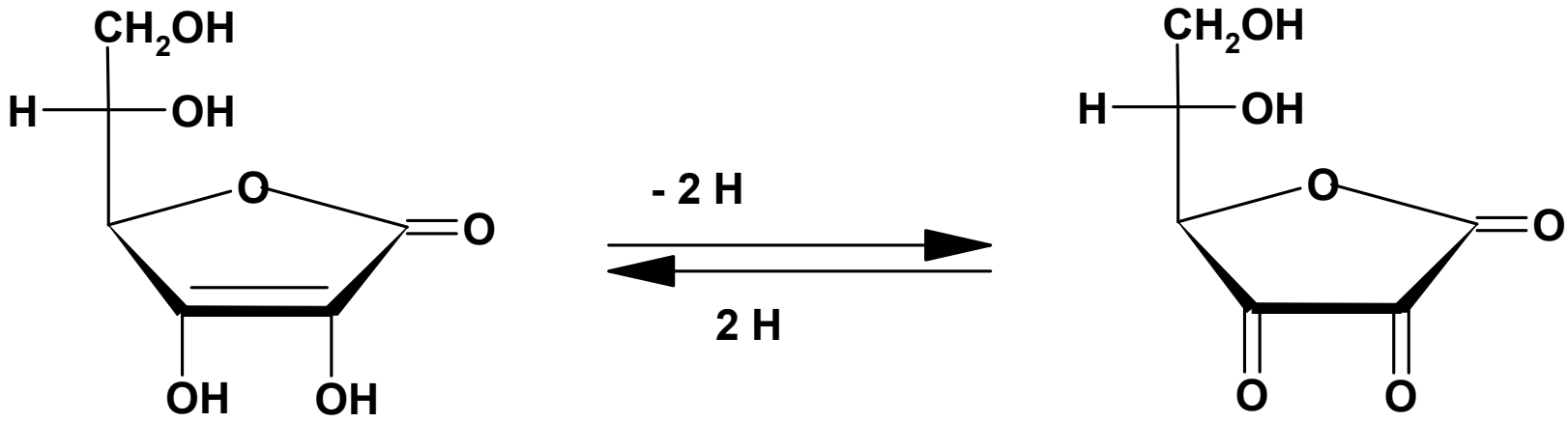
Racemizace aminokyselin

- L-forma → D-forma

Askorbová kyselina

Vitamin C; L-askorbová kyselina;

redox systém s L-dehydroaskorbovou kyselinou



L-askorbová kyselina

L-dehydroaskorbová kyselina

Antioxidant

Askorbová kyselina jako kofaktor

Účinná forma: L-askorbová kyselina

Kofaktor enzymů:

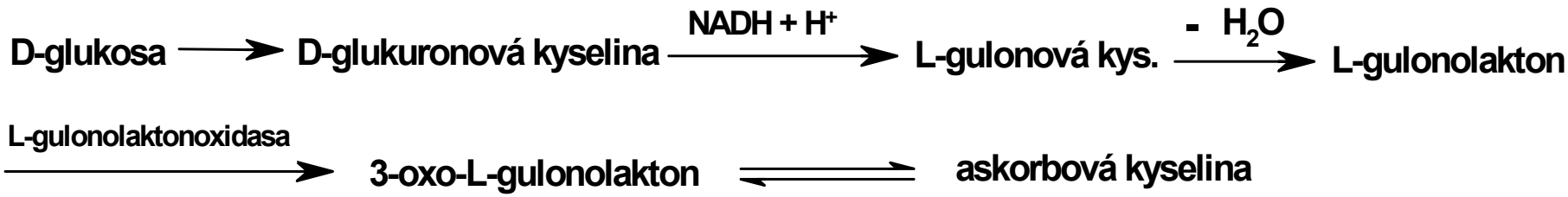
oxidoreduktasy;

přenos vodíku a elektronů z výchozích substrátů až na kyslík

kofaktor hydroxylací

- Pro → Hypro; syntéza kolagenu
- Vznik tyrosinu z fenylalaninu
- Biosyntéza steroidních hormonů v nadledvinkách
- Přenášená skupina: -OH

Biosyntéza – kromě primátů



Denní potřeba: 70 mg

Zdroje v potravinách

- Ovoce, zelenina

Deficience

- Skorbut
- Infekce, únava

Další „vitaminy“

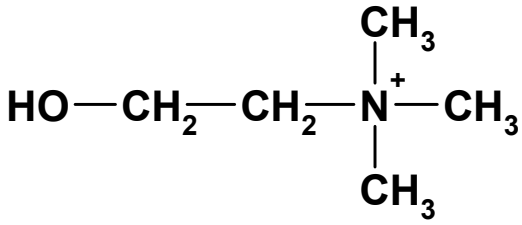
Vitaminy ???

Funkce - obvykle nespecifické

Potřeba neznámá nebo velmi vysoká

Deficience neznámá

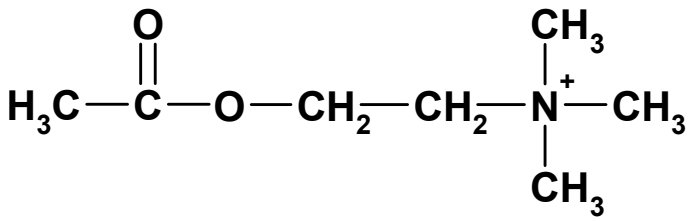
Cholin



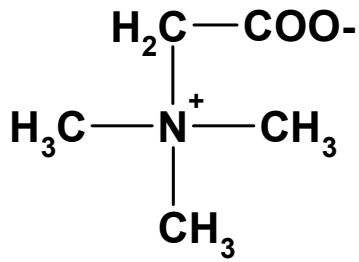
Funkce

- Fosfatidylcholin
- Biosyntéza

  Acetylcholin



Betain



Pangamová kyselina