

# METABOLISMUS

... aneb co se stane s cukrem, kterým jsme si osladili čaj? (pokračování sacharidů z minula)

Milé studentky, milí studenti,

silvestrovská kocovina už dávno odezněla, a tak se ti společenštější z vás možná právě nyní domlouvají s přáteli, že jakmile v pátek skončí škola, zaskočíte to oslavit jedním točeným, případně skleničkou vína. Oznámité-li svoje plány rodičům, budou vám klást na srdce, ať se hlavně předtím najíte a nepijete žádné alkoholické nápoje na prázdný žaludek...

**Ale proč byste vlastně neměli pít alkohol nalačno (i když jste plnoletí)?**

Ti z vás, kteří ještě pomyslné hranice plnoletosti nedosáhli, se však budou muset spokojit třeba s šálkem čaje. Nebo se sklenicí mléka. Tam alkohol nenajdete. 😊 I tak se ovšem mezi námi vyskytují lidé, kteří (kravské) mléko pít nemohou. Proč ale?

**Odpovědi najdete v dnešní chemii.**

**Zajímalo vás někdy, odkud se vzalo slovo utrejch?** Jedná se o možný název pro [jedovatý oxid arsenitý](#) (jinak také *otrušik*), který zlidověl i díky divadelní hře *Maryša* bratří Mrštíků. V čem toxicita utrejchu spočívá a jestli **i cukr může zabíjet** (a pokud ano, tak který) jsou další témata, na která si v dnešní chemii posvítíme...

Ze všeho nejdříve si ale zopakujeme, co jsme se naučili minule. Opakovací otázky můžete řešit přímo zde v tomto materiálu nebo také online na [www.exp.er.cz](http://www.exp.er.cz), kde je vám k dispozici i správné řešení. **Až všechny otázky správně zodpovíte, otočte list a pustíme se do díla!**

## Opakovací test:

1) Vyberte správné tvrzení:

- a) Monosacharidy jsou bílé krystalické látky, které se dobře rozpouštějí ve vodě a zahříváním kvasí.
- b) Monosacharidy jsou bílé krystalické látky, které se dobře rozpouštějí v tucích a zahříváním kvasí.
- c) Monosacharidy jsou hnědé krystalické látky, které se dobře rozpouštějí v tucích a zahříváním karamelizují.
- d) Monosacharidy jsou bílé krystalické látky, které se dobře rozpouštějí ve vodě a zahříváním karamelizují.

2) Jak byste dokázali, že sacharidy jsou formálně složeny z uhlíku a vody (=uhlovodany)?

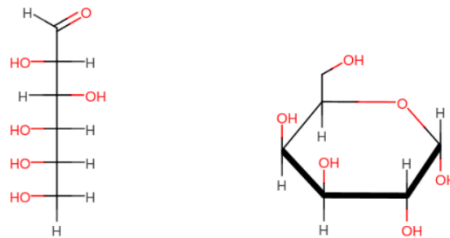
3) Které osoby by měly do svého jídelníčku zařadit více potravin s obsahem vitamínu C a proč?

- a) vegetariáni / vegani (vitamín C obsahují pouze potraviny živočišného původu)
- b) alkoholici (vitamín C je rozpustný v lihu, a tak se častým popíjením z těla vyplaví)
- c) diabetici (vitamín C je obsažen hlavně v ovoci, které ovšem diabetici nesmí, protože je sladké, a tak musejí vitamín C přijímat odjinud)
- d) kuřáci (vitamín C je přírodní antioxidant, který pomáhá omezovat riziko poškození buněk volnými radikály vznikajícími při kouření)

4) Jak se nazývají isomery, které se navzájem liší pouze konfigurací poloacetalového hydroxyly?

- a) anomery
- b) epimery
- c) diastereoismery
- d) enantiomery

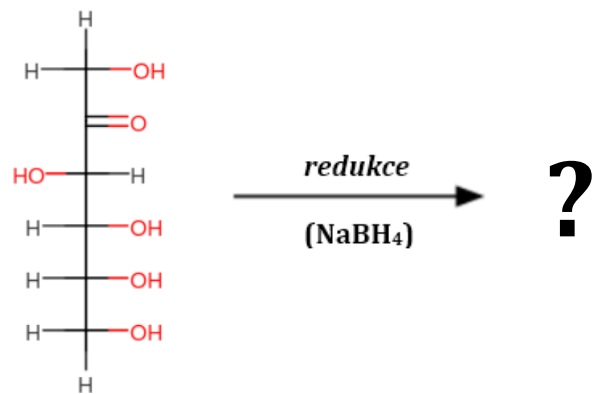
5) Na obrázku vidíte:



- a) D-glukosu (Fischerův vzorec) a  $\beta$ -D-galaktosu (Haworthův vzorec)
- b) L-glukosu (Fischerův vzorec) a  $\alpha$ -D-galaktosu (Haworthův vzorec)
- c) L-galaktosu (Fischerův vzorec) a  $\alpha$ -D-glukosu (Haworthův vzorec)
- d) L-ribosu (Fischerův vzorec) a  $\beta$ -D-galaktosu (Haworthův vzorec)

6) Co vznikne redukcí D-fruktosy?

- a) D-frucitol
- b) D-fruktonová kyselina
- c) D-glucitol
- d) D-frucitol i L-frucitol v poměru 1:1



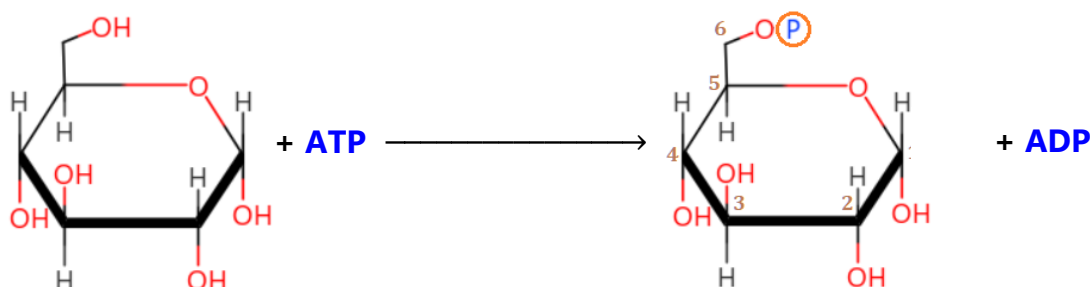
# Glykolýza

Monosacharidy, které naše tělo přijímá, jsou odbourávány pomocí **glykolýzy**. Glykolýza je proces rozšířený napříč širokým spektrem nejrůznějších organismů, probíhá vždy **v cytosolu buněk** a je **anaerobní** (takže tím, že zadržíte dech, ji nezastavíte 😊).

**Jak se označují organismy, které získávají energii díky oxidaci organických látek?  
Jaké další organismy znáte z hlediska jejich způsobu výživy?**

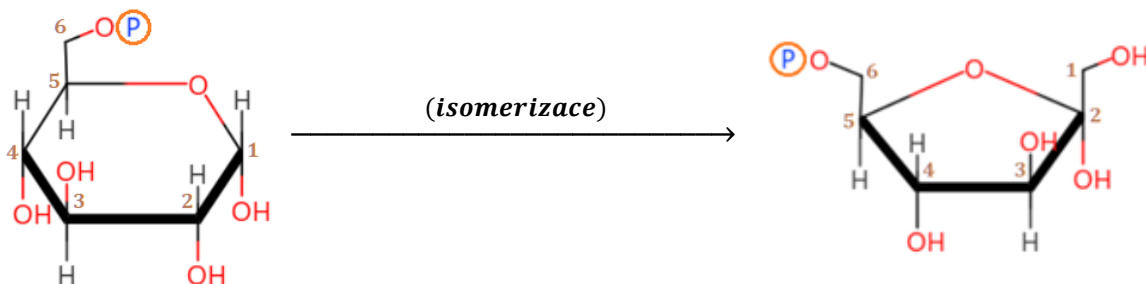
Základní schéma glykolýzy poprvé popsali pánové **Embden, Meyerhof a Parnas** (proto někdy bývá označováno jako **EMP schéma**). Ať už jej však budete nazývat jakkoliv, **schéma vychází z D-glukosy a je následující:**

1) D-glukosa se **označí fosfátem**<sup>1</sup> (za spotřeby ATP):



*Této reakci podléhá jak  $\alpha$ -D-glukosa, tak také  $\beta$ -D-glukosa — reakce totiž probíhá výhradně na kyslíku navázanému k **C6**. Je tedy jedno, s kterým anomerem se vaše tělo setká, zpracuje oba.*

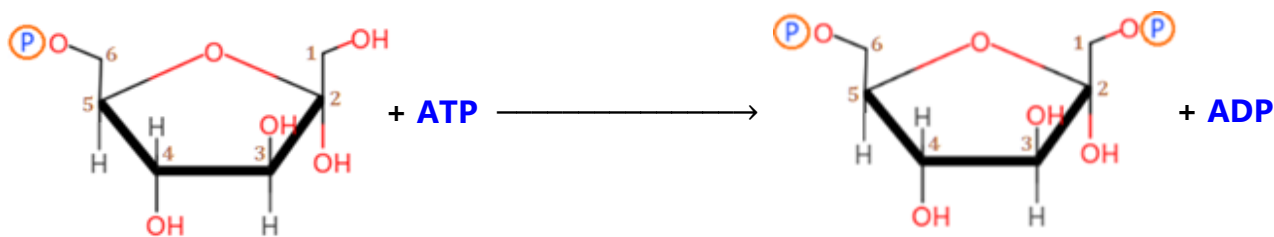
2) Označená D-glukosa se **přemění na D-fruktosu** (resp.  $\alpha$ -D-fruktofuranosu):



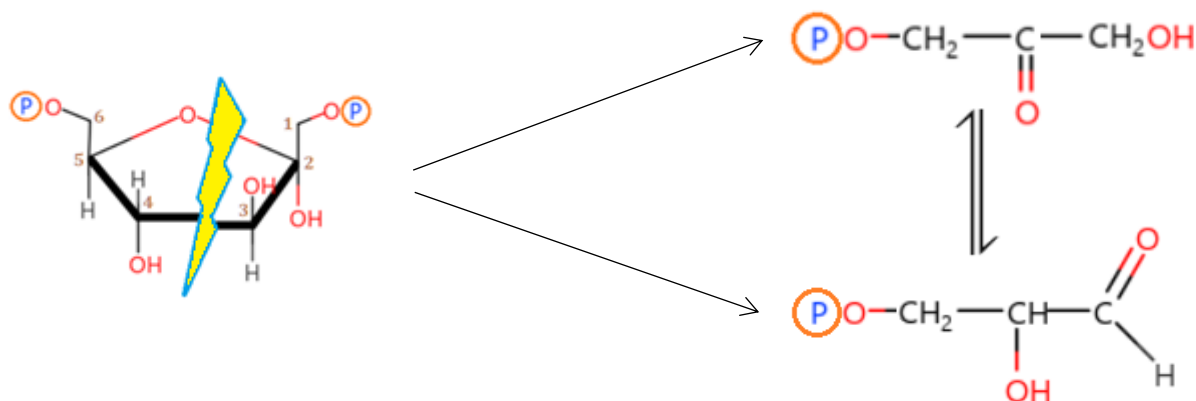
<sup>1</sup> To je důležité jednak proto, aby organismus i nadále „věděl“, kterou molekulu glukosy se rozhodl zpracovat, a jednak proto, že **fosfát je záporně nabitý**, díky čemuž už takto **označená glukosa nemůže prostupovat cytoplasmatickou membránou a uniknout pryč z buňky**.

O ATP (o jeho struktuře, povaze a významu) více pojednáváme později — konkrétně na str. 78.

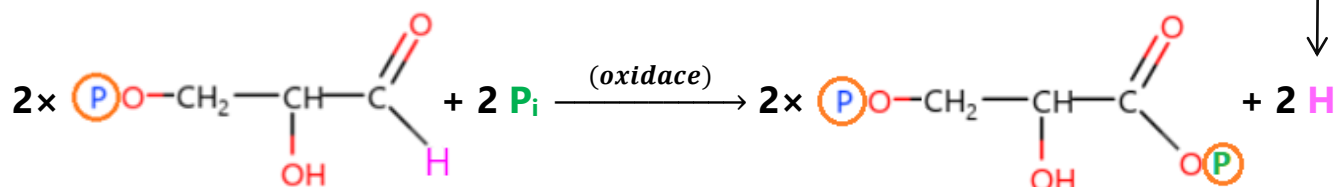
3) Vzniklý produkt se znovu označí fosfátem (za spotřeby ATP) — protentokrát na C1:



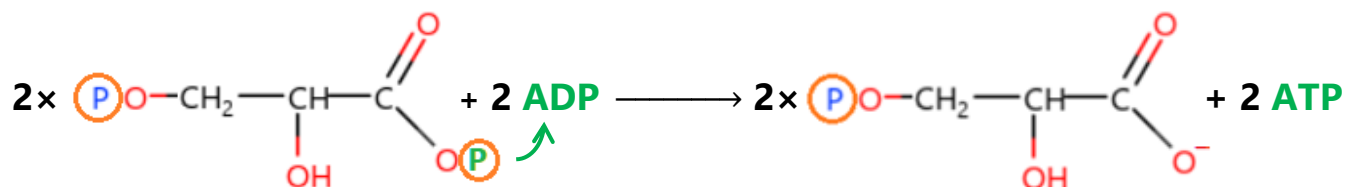
4) Vytvořená molekula se následně rozštěpí vejpůl:



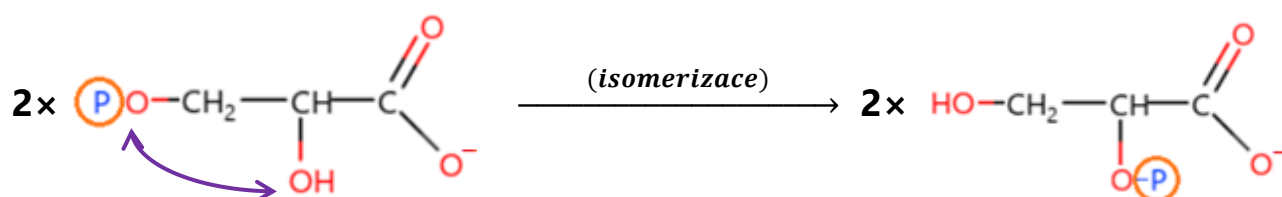
5) Dále se připojí další dva fosfáty (už ovšem nepocházejí z ATP) a současně se molekula oxiduje (reakcí se uvolní 2 H):



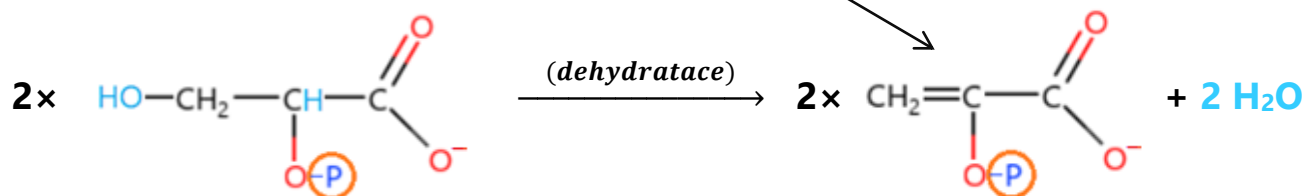
6) Nově navázaný fosfát se připojí k ADP, vzniká ATP:



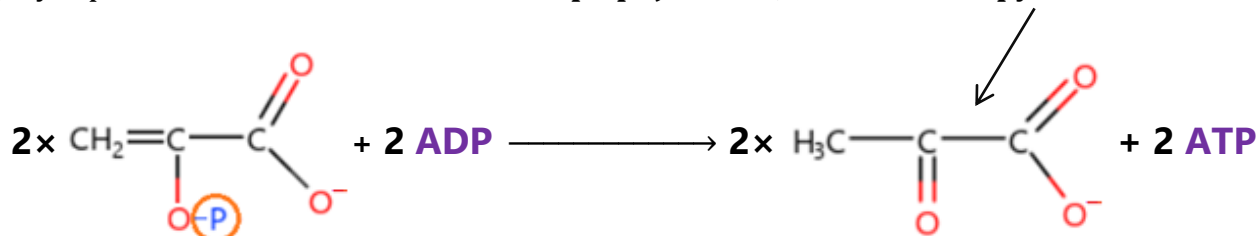
7) Dochází k další isomerizaci (výměna fosfátu za hydroxylovou skupinu):



8) Odejme se molekula **vody** a vzniká fosfoenolpyruvát:



9) Nyní přichází **velké finále** — **fosfát** se připojí k ADP, vzniká ATP a pyruvát:



Podobně jako u  $\beta$ -oxidace mastných kyselin, ani zde **není nutné, abyste se schéma glykolýzy učili nazpaměť!** (Budoucí medicí, chemici a všichni, které to zajímá, však samozřejmě mohou... 😊)

Zastavíme se ale u kroků č. 5) a 6). Tato fáze glykolýzy se nazývá **substrátová fosforylace** a pro celý proces je **zcela klíčová** — **vede totiž ke vzniku ATP** (=makroergická sloučenina, více na str. 78) z „běžného“ anorganického fosfátu ( $\text{P}_i$ ).

**Fosfát ( $\text{P}_i$ )** je vlastně „jen“ symbolické označení **hydrogenfosforečnanového<sup>2</sup> aniontu** (od kyseliny trihydrogenfosforečné). A ten nijak zvlášť energeticky bohatý není. **Zakreslete si fosfát strukturním vzorcem:**

Podobnou strukturu jako fosfát má i **aniont hydrogenarseničnanový** (od kyseliny trihydrogenarseničné). **Zakreslete si strukturním vzorcem i tento aniont:**

Zmíněná podobnost mezi oběma anionty není asi ničím příliš překvapivým — **fosfor i arsen jsou prvky téže skupiny PSP**, a tak je logické, že **mají podobné vlastnosti**.

Tím se dostáváme k odpovědi na otázku, v čem spočívá toxicita  $\text{As}_2\text{O}_3$ , neboli otrušiku, neboli utrejchu:

<sup>2</sup> případně aniontu dihydrogenfosforečnanového. Záleží na momentální hodnotě pH v buňce.

Když se  $\text{As}_2\text{O}_3$  dostane do organismu, poměrně snadno se zoxiduje až do podoby  $\text{HAsO}_4^{2-}$  a pak se v organismu **zabudovává do molekul namísto fosfátu** (např. v kroku 5). Tím vznikají organické látky obsahující arsen, které organismus dále zpracovává **bez současné tvorby ATP** (vlastně tak „obchází“ krok 6). Buňka potom trpí nedostatkem energie, její **metabolismus se neúměrně naruší a my diagnostikujeme otravu otrušikem**.

Důležitým sdělením je, že **s výjimkou některých kroků** (konkrétně č. 1,3 a 9) je **glykolýza reversibilní děj**. Náš organismus tak **umí glukosu nejen odbourávat, ale také vytvářet** — pokud „obejde“ problematické kroky (č. 1,3 a 9) jinými cestami. Schopnost organismu vytvářet glukosu se nazývá **glukoneogeneze**.

Pro správné fungování organismu je zapotřebí, aby v krvi neustále kolovala určitá, pevně daná, koncentrace glukosy<sup>3</sup>. Když se najíme něčeho sladkého a do krve se tak dostane glukosy více, zlikviduje se nadbytečné množství glykolýzou; naopak když máme hlad a glukosa v krvi chybí, doplní se glukoneogenezí. **Rovnováha mezi glykolýzou a glukoneogenezí je hormonálně řízena**. Pokud toto hormonální řízení selhává, hovoříme o **diabetu mellitu**, neboli o **cukrovce**.

**Jak se jmenuje hormon, který rovnováhu mezi glykolýzou a glukoneogenezí řídí?**

U cukrovkářů asi největší riziko představuje stav, kdy **v krvi chybí glukosa, ale nenastartuje se glukoneogeneze** (hypoglykemický šok). V krajním případě může tento stav být až život ohrožující!

Do podobné situace se však mohou dostat i lidé, kteří cukrovkou netrpí. **Průběh glukoneogeneze výrazně tlumí alkohol**. Z tohoto důvodu se nedoporučuje pít alkoholické nápoje na lačno, protože **jsme-li nenajezení, potřebujeme dělat glukoneogenezi, ale v tom nám vypitý alkohol brání...**



<sup>3</sup> této koncentraci se říká **glykémie** a její optimální hodnota se pohybuje okolo 5 mM ( $= 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ).

zdroj obrázku: <https://www.dunyadinleri.com/Upload/kucuk/600x300/genislet-3e6d1e2e-da85-42e6-bbb7-cb674fda3e31.jpg>

**Abychom téma glykolýzy nějak uzavřeli, zamyslete se ještě nad následujícími otázkami:**

- Kolik molekul ATP celkem vygeneruje glykolýza 1 molekuly glukosy?
  
- Kolik molekul ATP je zapotřebí zpočátku „investovat“, aby glykolýza vůbec probíhala?
  
- Jaký je tedy **celkový čistý zisk** ATP na 1 molekulu glukosy?
  
- Co se dále děje s pyruvátém, který jsme si uvedli jako konečný produkt glykolýzy?
  
- U metabolismu lipidů jsme si uvedli, že glycerol, který je jejich součástí, tělo zpracovává společně se sacharidy. Najděte tedy v EMP schématu meziprodukt, který je glycerolu nejvíce podobný a který tak platí za jakousi „vstupní bránu“ glycerolu do procesu glykolýzy.
  
- Z organické chemie jistě víte, že *enol*-formy látek jsou poměrně nestabilní a velmi ochotně přecházejí ve své tautomerní isomery — *keto*-formy. Proč tedy při glykolýze jako jeden z meziproduktů vzniká *fosfoenolpyruvát* a ne *fosfoketopyruvát*? (viz schéma, krok č. 8)



# OLIGOSACHARIDY

Oligosacharidy jsou tvořeny zpravidla 2-10 monosacharidovými jednotkami, které jsou propojeny **glykosidovou vazbou**. Glykosidová vazba vzniká spojením dvou hydroxylových skupin za současného odštěpení molekuly vody.

Podle toho, které konkrétní hydroxylové skupiny se na vzniku glykosidové vazby podílely, rozdělujeme oligosacharidy do dvou kategorií:

a) **oligosacharidy neredukující** (glykosidová vazba vznikla spojením dvou poloacetalových hydroxylů)

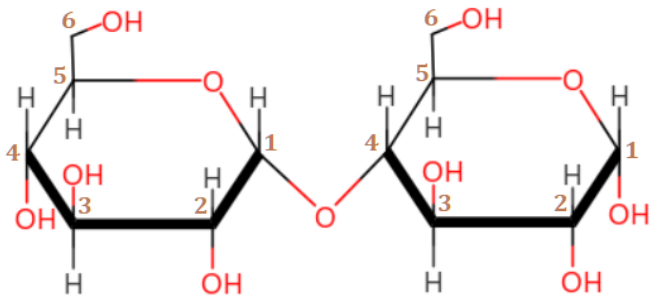
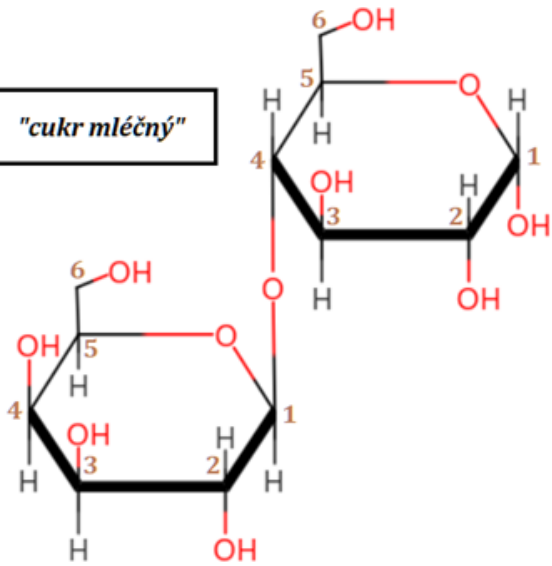
b) **oligosacharidy redukující** (na vzniku glykosidové vazby byly účastny jiné hydroxylové skupiny, tedy alespoň jeden poloacetalový hydroxyl zůstal volný)

Jestliže si vzpomínáte na minulou hodinu, bylo v ní zmíněno, že právě na poloacetalovém hydroxylu probíhá nejlépe oxidace (tedy **poloacetalový hydroxyl má redukující účinky**). **Jakou chemickou reakcí byste se přesvědčili o redukčních schopnostech neznámého oligosacharidu?**

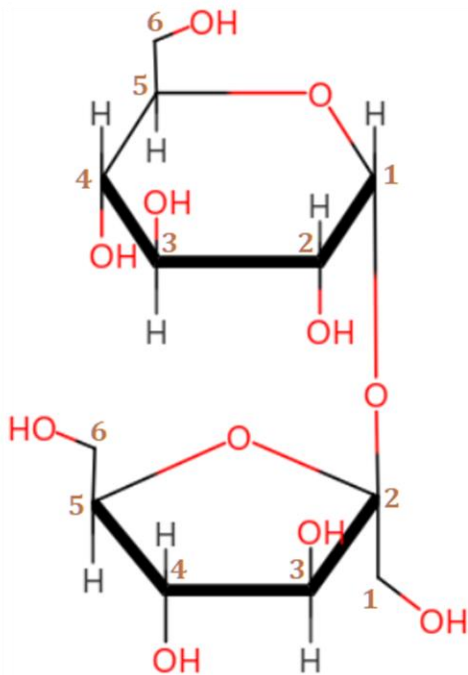
**Následující Haworthovy vzorce vyobrazují 3 nejběžnější oligosacharidy. V každém obrázku:**

- s využitím literatury jednotlivé oligosacharidy pojmenujte
- označte a správně pojmenujte též monosacharidové jednotky, ze kterých jsou dané oligosacharidy tvořeny
- vyznačte glykosidovou vazbu/glykosidové vazby
- rozhodněte, zda budou konkrétní oligosacharidy redukující, či nikoliv

"cukr mléčný"



"cukr sladový"



"cukr řepný"

# Metabolismus oligosacharidů

**Oligosacharidy** naše tělo nejdříve enzymově **rozštěpí na monosacharidové jednotky**, jež se posléze snaží odbourat „klasickou“ glykolýzou (dle EMP schématu).

Základní schéma glykolýzy však vychází z D-glukosy a oligosacharidy mohou být složeny i z jiných monosacharidů než je D-glukosa, proto je nutno s těmito monosacharidy jinými než D-glukosa nakládat individuálně — uvedeme si zde dva příklady:

**Fruktosa** je jedním z meziproductů vznikajících při „klasické“ glykolýze (viz bod č. 2 ve schématu). Proto ji postačí „jen“ vhodně označit fosfátem, k čemuž je náš organismus vybaven specifickým enzymem, a její další zpracování se od odbourávání D-glukosy téměř neliší.

**Galaktosu** je ovšem nutno nejprve na D-glukosu přetvořit. I když se to možná na první pohled tak nejeví, jde o poměrně složitou reakci, která je katalyzovaná hned 3 speciálními enzymy. Tyto 3 enzymy jsou ovšem dost **náchylné k různým mutacím**. Když někoho nějaká taková mutace postihne, **není schopen galaktosu trávit a namísto kravského mléka**, které galaktosu obsahuje, by měl **upřednostnit např. mléko sójové**.

**Jaký typ isomerů představují D-glukosa a D-galaktosa?**

S konzumací (kravského) mléka pak souvisí ještě jeden problém: Někteří jedinci **nemají dostatek enzymu**, který štěpí „mléčný cukr“ (laktosu — oligosacharid) na monosacharidové jednotky (galaktosu a glukosu), bez čehož není možné „mléčný cukr“ dobře strávit (a plynatost, jakož i průjmy, jsou toho důsledkem...).

## Polysacharidy

— s tématem se počítá coby s úkolem pro domácí samostudium.

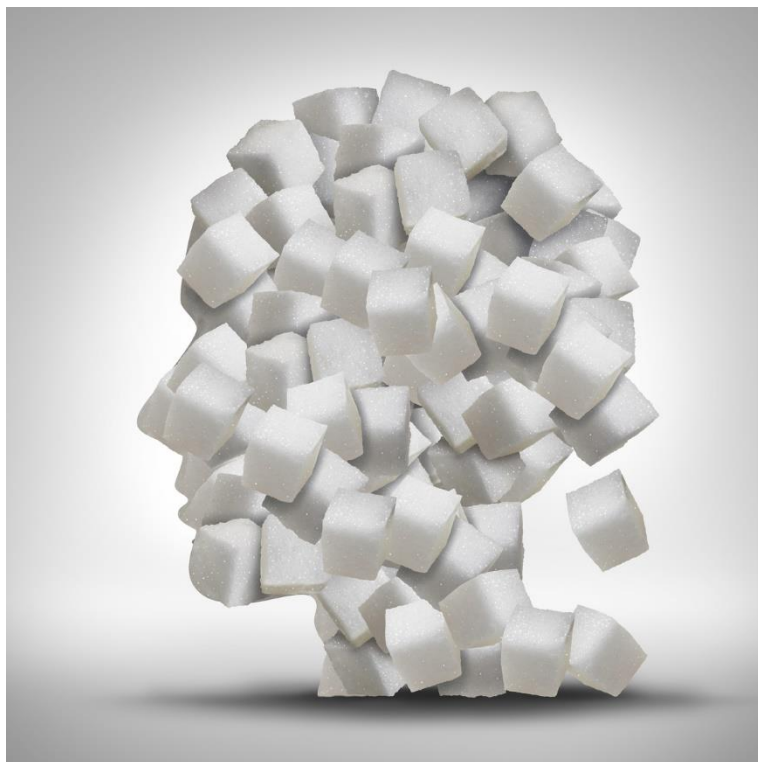
## Bonus pro náročné<sup>4</sup>, aneb který cukr může zabít?

Předně musíme konstatovat, že jakýkoliv cukr v dostatečně velkém balení, který na vás někdo svrhne z Nuselského mostu, zatímco se procházíte Folimankou, jistý smrtící potenciál má... 😬

**Ryze z biochemického hlediska** je nicméně nebezpečná **fruktosa**, avšak **pouze při nitrožilním podání**. Jak jste se dočetli na předchozí stránce, je naše tělo vybaveno specifickým enzymem, který má za úkol fruktosu nafosforylovat (=označit fosfátem), aby mohla vstoupit do schématu „klasické“ glykolýzy. Tento enzym se nachází pouze **v játrech** a **vykazuje velmi vysokou aktivitu**.

Když se podíváte na 1. krok v našem schématu glykolýzy, vidíte, že k fosforylaci glukosy bylo zapotřebí „investovat“ molekulu **ATP**. Stejně tak tomu bude i při fosforylaci fruktosy. Protože jsme si ale uvedli, že enzym fosforylující fruktosu je velmi aktivní, hrozí, že veškeré zásoby **ATP**, které játra dokážou vytvořit, padnou právě na fosforylaci fruktosy. Pak logicky **ATP bude chybět jinde**, což v krajním případě může vyústit **až v selhání jater**.

**Pokud ale fruktosu „normálně“ sníte jako součást vaší potravy, nic vám nehrozí**. Z trávicího traktu se totiž do jater dostává postupně, a tak mají játra dostatek času fruktosu spotřebovat, aniž by je to nějak zvlášť vytížilo. Problém představuje pouze ono nitrožilní podání, kdy by se celá dávka fruktosy dostala do jater naráz.



<sup>4</sup> tj. **NEPOVINNÉ** rozšíření učiva pro případné zájemce. 😊