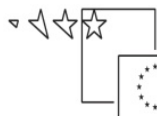




REPUBLIKA SLOVENIJA  
MINISTRSTVO ZA ŠOLSTVO IN ŠPORT



*Naložba v vašo prihodnost*  
OPERACIJO DELNO FINANCIRA EVROPSKA UNIJA  
Evropski socialni sklad

# VIŠJEŠOLSKI STROKOVNI PROGRAM ŽIVILSTVO IN PREHRANA

## OSNOVE ŽIVILSKÉ KEMIJE

HANA KREČIČ STRES

Višješolski strokovni program: Živilstvo in prehrana

Učbenik: Osnove živilske kemije

Gradivo za 1. letnik

Avtorica:

dr. Hana Krečič Stres  
BIOTEHNIŠKI IZOBRAŽEVALNI CENTER  
LJUBLJANA  
Višja strokovna šola



Strokovna recenzentka: dr. Kristina Sepčič

Ljubljana, 2008

© Avtorske pravice ima Ministrstvo za šolstvo in šport Republike Slovenije.

Gradivo je sofinancirano iz sredstev projekta Impletum Uvajanje novih izobraževalnih programov na področju višjega strokovnega izobraževanja v obdobju od 2008 do 2011.

Projekt oziroma operacijo delno financira Evropska unija iz Evropskega socialnega sklada in Ministrstvo RS za šolstvo in šport. Operacija se izvaja v Operativnem programu razvoja človeških virov za obdobje od 2007 do 2013, razvojne prioritete Razvoj človeških virov in vseživljenjskega učenja in prednostne usmeritve Izboljšanje kakovosti in učinkovitosti sistemov izobraževanja in usposabljanja.

Vsebina tega dokumenta v nobenem primeru ne odraža mnenja Evropske unije. Odgovornost za vsebino dokumenta nosi avtor.

**KAZALO VSEBINE**

<b>1</b>	<b>VODA IN RAZTOPINE</b> .....	<b>3</b>
1.1	UVOD.....	3
1.2	STRUKTURA MOLEKULE VODE .....	4
1.3	FIZIKALNE LASTNOSTI VODE .....	7
1.3.1	Gostota vode .....	7
1.3.2	Tališče, vrelišče in viskoznost vode .....	8
1.4	VODA KOT TOPILO .....	8
1.5	VODA V ŽIVILIH .....	10
1.5.1	Interakcije vode v živilu .....	11
1.5.2	Razpoložljivost in aktivnost vode .....	12
1.5.3	Zvrsti vode v živilu.....	13
1.5.4	Aktivnost vode in hitrost kemijskih reakcij v živilu .....	14
1.5.5	Raztopine.....	15
1.5.5.1	Proces raztapljanja in fizikalne lastnosti raztopin .....	16
1.5.5.2	Koloidne raztopine .....	16
1.5.5.3	Priprava raztopin .....	17
<b>2</b>	<b>LIPIDI</b> .....	<b>19</b>
2.1	UVOD.....	19
2.2	TRIACILGLICEROLI .....	21
2.2.1	Maščobne kisline in struktura triacilglicerolov .....	21
2.2.2	Fizikalne in kemijske lastnosti maščobnih kislin in triacilglicerolov.....	23
2.3	GLICEROFOSFOLIPIDI IN SFINGOLIPIDI.....	25
2.4	VOSKI.....	27
2.5	STEROIDI IN TERPENI .....	27
<b>3</b>	<b>OGLJIKOVI HIDRATI</b> .....	<b>31</b>
3.1	UVOD.....	31
3.2	MONOSAHARIDI.....	31
3.2.1	Poimenovanje in lastnosti monosaharidov .....	31
3.3	OLIGOSAHARIDI.....	35
3.3.1	Disaharidi .....	35
3.4	POLISAHARIDI .....	37
3.4.1	Škrob.....	38
3.4.2	Glikogen .....	39
3.4.3	Celuloza.....	39
3.4.4	Hitin.....	40
3.4.5	Glikozaminoglikani .....	40
<b>4</b>	<b>AMINOKISLINE IN BELJAKOVINE</b> .....	<b>43</b>
4.1	UVOD.....	43
4.2	AMINOKISLINE .....	43
4.2.1	Razdelitev aminokislin .....	45
4.3	PEPTIDI .....	46
4.4	BELJAKOVINE.....	48
4.4.1	Vloga beljakovin .....	48
4.4.2	Velikost, sestava in lastnosti beljakovin.....	48
4.4.3	Struktura beljakovin .....	50
4.4.4	Proteini in peptidi kot kelatorji.....	52
<b>5</b>	<b>ENCIMI</b> .....	<b>54</b>
5.1	UVOD.....	54
5.2	ZGRADBA ENCIMOV .....	54

5.3	DELOVANJE ENCIMOV.....	55
5.4	KEMIZEM ENCIMOV .....	57
5.4.1	Enote encimske aktivnosti .....	57
5.4.2	Regulacija encimske aktivnosti.....	57
5.4.3	Dejavniki okolja.....	58
5.4.4	Encimska kinetika .....	59
5.5	ENCIMI V ŽIVILSTVU.....	61
<b>6</b>	<b>VITAMINI IN MINERALI .....</b>	<b>64</b>
6.1	UVOD .....	64
6.2	VITAMINI.....	64
6.3	MINERALI.....	66
6.3.1	Makroelementi .....	67
6.3.2	Mikroelementi.....	67
<b>7</b>	<b>LITERATURA.....</b>	<b>70</b>

## KAZALO SLIK

Slika 1: Shema strukture molekule vode; O- kisik, H – vodik; črtica – kovalentna vez.....	4
Slika 2: Shematski prikaz vodikovih vezi (črtkana črta) med molekulama vode; polne črte – kovalentne vezi, O – atom kisika, H – atom vodika, $\delta^+$ prebitek pozitivnega naboja, $\delta^-$ prebitek negativnega naboja .....	5
Slika 3: Shematski prikaz strukture vodikovih vezi v ledu; kristalna struktura heksagonalnega ledu .....	6
Slika 4: Shematski prikaz amfifilne molekule (A) in micelov (B): (a) sferična (okrogla), (b) diskasta, (c) paličasta in (d) reverzna oblika micelov .....	10
Slika 5: Zapis za aktivnost vode .....	13
Slika 6: Odvisnost reakcijske hitrosti od aktivnosti vode.....	15
Slika 7: A) Shematski prikaz strukture triacilglicerola in B) Nastanek triacilglicerola .....	21
Slika 8: Shematski prikaz nenasičene maščobne kisline – oleinske kisline. S črko $\alpha$ je označen prvi C-atom po C1 – karboksilnem C atomu), s črko $\omega$ pa zadnji C-atom v verigi maščobne kisline. ....	23
Slika 9: Bazična hidroliza triacilglicerola ali umiljenje triacilglicerola z natrijevim hidroksidom (NaOH).....	25
Slika 10: Hidroliza triacilglicerola s pomočjo encimov lipaz. Sprostijo se triacilglicerol ter tri maščobne kisline (Mk1, Mk2 in Mk3) .....	25
Slika 11: Shematski prikaz strukture fosfolipida.....	26
Slika 12: Shematski prikaz strukture sfingolipida.....	26
Slika 13: Shematski prikaz biološke membrane.....	27
Slika 14: Shematski prikaz obročev steroidov .....	28
Slika 15: Strukturni formuli holesterola in sitosterola.....	28
Slika 16: Strukturna formula za funkcionalne skupine: (a) karbonilna (b) aldehydna in (c) keto skupina (C – atom ogljika, O – atom kisika, H – atom vodika, R – radikal, A in B – radikal ali atom vodika).....	32
Slika 17: Aldoze (zgoraj) in ketoze (spodaj); triozi, tetiozi, pentiozi in heksozi (od leve proti desni). Obkroženi sta aldehydna (zgoraj) in keto skupina (spodaj) .....	33
Slika 18: Najpomembnejši monosaharidi v naravi v Fischerjevi projekciji.....	33
Slika 19: Shematski prikaz monosaharida gliceraldehida; sredinski ogljikov atom je kiralni center .....	34
Slika 20: Najpomembnejši monosaharidi v naravi v Haworthovi projekciji .....	34
Slika 21: Stereoizomere D-riboze; $\beta$ -D-ribofuranosa in $\alpha$ -D-ribofuranosa, ki se razlikujeta v porazdelitvi skupin na C1 atomu .....	34
Slika 22: Prikaz nastanka glikozidne vezi med glukoznima enotama v disaharidu maltozi ....	35
Slika 23: Struktura molekule maltoze .....	36
Slika 24: Strukturna formula molekule laktoze.....	36
Slika 25: Strukturna formula molekule saharoze .....	37
Slika 26: Struktura molekule trehaloze .....	37
Slika 27: Strukturna formula dela molekule $\alpha$ -amiloze (A) in amilopektina (B).....	38
Slika 28: Strukturna formula dela molekule celuloze .....	40
Slika 29: Strukturna formula dela molekule hitina.....	40
Slika 30: A) Različni aminokislini in B) poimenovanje aminokislin glede na položaj amino skupine.....	44
Slika 31. Splošen zapis molekule aminokislina; R – radikal.....	44
Slika 32: Disociacija aminokislin v vodi.....	46
Slika 33: Nastanek peptidne vezi iz dveh aminokislin glicina, pri čemer se je odcepila molekula vode .....	47

Slika 34: Shematski prikaz štirih ravni proteinske strukture: primarna , sekundarna, terciarna in kvartarna struktura .....	51
Slika 35: Shematski prikaz aktivacije encima, ki za svoje delovanje potrebuje prisotnost neproteinske komponente – kofaktorja .....	56
Slika 36: Shematičen prikaz različnih optimalnih vrednosti pH (A) in temperature (B) za dva različna encima .....	59
Slika 37: Enačba (A) in shematičen prikaz (B) poteka nastajanja encimskega produkta.....	60
Slika 38: Shematičen prikaz odvisnosti hitrosti encimske reakcije od koncentracije substrata (Michaelis-Mentenin graf) .....	60
Slika 39: Zapis za določanje hitrosti encimsko katalizirane reakcije .....	61

**KAZALO TABEL**

Tabela 1: Primerjava nekaterih fizikalnih lastnosti vode s hidridi drugih elementov nekovin: dušika (N), ogljika (C) in žvepla (S) ter metanolom in acetonom .....	8
Tabela 2: Vsebnost vode v nekaterih prehrabnih izdelkih.....	11
Tabela 3: Tališča (°C), nomenklatura in trivialna imena višjih maščobnih kislin.....	24
Tabela 4: Seznam 20 aminokislin, ki sestavljajo proteine ter njihove okrajšave.....	45
Tabela 5: Lastnosti nekaterih proteinov .....	47
Tabela 6: Primeri globularnih in fibrilarnih proteinov .....	49
Tabela 7: Primeri nekaterih encimskih kofaktorjev .....	57
Tabela 8: Vodotopni in lipidotopni vitamini, njihove kemijske značilnosti in biološka vloga.....	65



# 1 VODA IN RAZTOPINE

## 1.1 UVOD

Voda je življenjsko pomembna spojina. Zaradi svojih fizikalnih, kemijskih in bioloških značilnosti je edinstvena molekula. Je osnovni gradnik človeškega telesa, saj predstavlja med 70 in 85 % celotne mase telesa (Boyer, 2002, str. 48). Prav tako je v podobno visokem deležu zastopana v drugih živalskih in rastlinskih organizmih, se pravi da je osnovni gradnik vseh živil. Pri vseh procesih, ki so vpleteni na poti živila od same pridelave preko procesiranja do njihove uporabe ter shranjevanja, je torej voda ključni dejavnik. Zato je nadvse pomembno, da se vsaj nekoliko seznanite s to edinstveno molekulo, nosilko življenja.

*V vseh letih raziskovanja vesolja si NASA (National Aeronautics and Space Administration ali Narodna zrakoplovna in vesoljska uprava), vladna agencija ZDA, zelo prizadeva, da bi ugotovili, ali je bila kdaj na Marsu prisotna tekoča voda. Ali veste zakaj?*

*Ali veste, zakaj je podnebje ob slovenskem morju bolj milo kot v njeni notranjosti?*

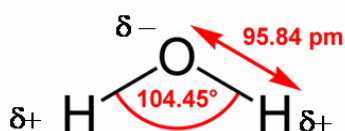
*Ko se temperatura našega telesa začne dvigovati, se potimo. Zakaj?*

Voda ima veliko različnih vlog v celici in **vpliva na strukturo in lastnosti vseh bioloških molekul**. Pomembna je kot topilo, saj je medij za skoraj vse biološke reakcije. Poleg tega je voda tudi reaktant, kajti ena od najbolj običajnih bioloških reakcij je cepitev kemijske vezi z vodo (hidroliza). Zelo pomembna pa je tudi, ker deluje kot temperaturni in pH regulator (Boyer, 2002, str. 48). Voda lahko absorbira velike količine energije v obliki toplote (temperaturni pufer), ki se sprosti pri biokemijskih reakcijah, saj ima visoko specifično toplotno kapaciteto. Poleg tega raztaplja snovi, ki uravnavajo koncentracijo vodikovih ionov in s tem pH. Voda je tudi učinkovito, vendar ne tudi univerzalno topilo. Ker vse biološke molekule niso topne v njej, omogoča organizmom, da zgradijo pregrade in tako razvijejo ločene celične strukture in funkcije (Boyer, 2002, str. 48). Pregrade tvorijo različni lipidi (glej 2.3).

Cilji poglavja Voda in raztopine so, da se študent seznanj z osnovnimi pojmi o vodi, sestavini, ki prevladuje v telesih živih bitij in tako ključno vpliva na vse, kar je povezano z živili. In nenazadnje, ključno vpliva tudi na celoten ustroj življenja na našem planetu. Le poznavanje osnovnih lastnosti vode omogoča razumevanje delovanja ostalih makromolekul v celici.

## 1.2 STRUKTURA MOLEKULE VODE

Voda je molekula z bipolarno strukturo, ker ima tako negativen kot tudi pozitiven del. Negativni konec včasih imenujemo »glava«, kjer ima jedro kisikovega atoma, ki privlači vodikove elektrone, prebitek negativnega naboja. Pozitivnima koncema pa pravimo tudi »repa«, kjer se atoma vodika nahajata z delno pozitivnim nabojem, ker nimata enakega dostopa do veznih elektronov) (slika 1) (Voet in Voet, 1995, str. 29-30). Molekula vode je električno nevtralna, kar pomeni, da ni neto naboja. Ker pa je kot med vodikovima atomoma, vezanima na kisikov atom  $104,5^\circ$ , ima molekula vode relativno velik dipolni moment (Voet in Voet, 1995, str. 29-30). Kovalentni vezi O–H imata zaradi visoko elektronegativne molekule kisika delno značaj ionske vezi. Za razliko od vode si ogljikov atom v metanu ( $\text{CH}_4$ ), ki je relativni molekulski masi zelo podobna molekuli vode, enakomerno deli elektrone z vodikovimi atomi. Zato metan nima dipolnega momenta in je tako nepolarna spojina (Boyer, 2002, str. 53).

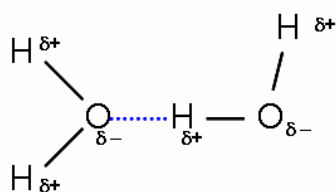


Slika 1: Shema strukture molekule vode; O- kisik, H – vodik; črtica – kovalentna vez

Vir: [http://www.globalwarmingart.com/images/thumb/8/85/Water\\_Molecule\\_Formula.png/700px-Water\\_Molecule\\_Formula.png](http://www.globalwarmingart.com/images/thumb/8/85/Water_Molecule_Formula.png/700px-Water_Molecule_Formula.png)

Molekule vode imajo tako delno pozitiven in delno negativen naboj. Ker se nasprotni naboji privlačijo, to pomeni, da se molekule vode privlačijo med seboj (kot pozitivni in negativni del magneta). Zaradi teh privlačnih sil se molekule vode razporedijo blizu skupaj, kar dela vodo zelo gosto. Molekule metana nimajo dipolnega privlaka med seboj in so zato bolj oddaljene ena od druge. Tako navkljub njegovi strukturi in molekulski masi ima metan precej manjšo gostoto od vode (Boyer, 2002, str. 53). To je razlog, da je voda pri sobni temperaturi in normalnem tlaku v obliki tekočine, medtem ko je metan plin. Vodo lahko spremenimo v plin (vodno paro), vendar šele po precejšnjem vložku energije v obliki toplote, ki je potrebna, da molekule vode pridobijo dovolj kinetične energije, da pretrgajo močne privlake med njimi.

Struktura molekule vode močno vpliva interakcije med posameznimi molekulami vode ter na interakcije z vrsto bioloških molekul. Molekule vode se namreč lahko med seboj povežejo zaradi privlaka med negativno glavo ene in pozitivnim repom druge molekule vode. Ta interakcija pripelje do nastanka tako imenovanih **vodikovih vezi** ( $\text{H-O-H} \cdots \text{O} <_{\text{H}}$ ). Pri tem delno negativno nabit kisikov atom ene molekule vode stopi v interakcijo z delno pozitivno nabitim vodikovim atomom, ki je kovalentno vezan na kisik druge molekule vode (slika 2) (Boyer, 2002, str. 52).



Slika 2: Shematski prikaz vodikovih vezi (črtkana črta) med molekulama vode; polne črte – kovalentne vezi, O – atom kisika, H – atom vodika,  $\delta^+$  prebitek pozitivnega naboja,  $\delta^-$  prebitek negativnega naboja

Struktura vode ima velik pomen v biokemiji in v živilski kemiji. Številne biološke makromolekule imajo namreč funkcionalne skupine, ki se lahko preko vodikovih vezi povežejo z molekulami vode, med samimi sabo ali pa z drugimi molekulami. Funkcionalne skupine, ki sodelujejo pri nastanku vodikove vezi, vključujejo (Brock in sod., 1994, str. 27): hidroksilno skupino (-OH) (alkoholov, organskih kislin in ogljikovih hidratov), karbonilno skupino ( $>CO$ ) (aldehidov in ketonov, kislin, amidov in estrov) ter amino skupine ( $-NH_2$ ) (aminov in amidov). Čeprav je jakost (energija) posamezne vodikove vezi majhna, je v bioloških sistemih navadno veliko skupin, ki se povezujejo z vodikovimi vezmi, kar nadoknadi šibkost posamezne vezi. Tako je vodikova vez pomembna zaradi številčnosti in ne zaradi svoje moči (Brock in sod., 1994, str. 27).

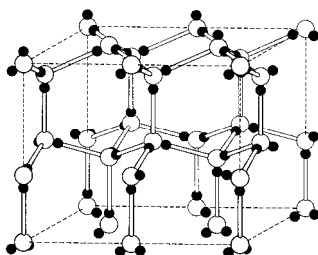
*Ali poznate zgodbo o Guliverju pri Liliputancih (spodnja slika)? Kako so telesno šibkejši Liliputanci fizično obvladali precej močnejšega Guliverja? Kakšna je po vaše analogija z vodikovimi vezmi?*



Vir: <http://images.barnesandnoble.com/images/13780000/13780028.JPG>

Organiziranost molekul vode v tekoči fazi in ledu je še vedno tarča številnih raziskav. Zaenkrat je sprejet model, po katerem sta zaradi izrazite težnje molekul vode, da se med seboj povezujejo z vodikovimi vezmi, tako tekoča kot tudi trdna faza vode (led) močno strukturirani. Obe fazi se med seboj razlikujeta v razdalji med samimi molekulami vode, v koordinacijskem številu (številu molekul vode, ki so strogo urejene okrog vsake molekule vode), in v časovnem okviru urejenosti molekul (trajanju stabilnosti). Kaj to pomeni? Dejanska struktura vode je dinamična. Molekule vode se neprestano gibljejo in vzpostavljajo

vedno nove vodikove vezi z drugimi molekulami vode. Vsaka molekula vode v povprečju vzpostavi novo vez vsake  $10^{-12}$  sekunde (Boyer, 2002, str. 53). Za opis stalno spreminjajoče se mreže vodikovih vezi v tekoči vodi velikokrat uporabljamo izraz **giblivi skupki**. V kristalu ledu se to število približa teoretičnemu številu štiri vodikove vezi na vsako molekulo vode (slika 3) (Franks, 1983, str. 16).



Slika 3: Shematski prikaz strukture vodikovih vezi v ledu; kristalna struktura heksagonalnega ledu

Vir: <http://www.benbest.com/cryonics/icecryst.gif>

**Spletne povezave:**

<http://www.stolaf.edu/people/giannini/biological%20anamatations.html>

spletna stran, kjer je več animacij, kliknite na »water/buffers« - animacija nastajanja in prekinjanja vodikovih vezi med molekulami vode; kliknite na »carbohydrates« - animacija raztapljanja topljenca (glukoze) v vodi

[http://www.wiley.com/legacy/college/boyer/0470003790/reviews/pH/ph\\_water.htm](http://www.wiley.com/legacy/college/boyer/0470003790/reviews/pH/ph_water.htm)

interaktivni koncepti v biokemiji pri založbi Wiley; kliknite na okno »concept reviews«, kliknite na »pH and buffers«, prikaz dinamične strukture povezovanja molekul vode z vodikovimi vezmi

<http://web.mst.edu/~gbert/INTERACT/intermolecular.HTM>

animacija intermolekularnih interakcij

## 1.3 FIZIKALNE LASTNOSTI VODE

### 1.3.1 Gostota vode

*Kaj bi se po vašem zgodilo z življenjem na Zemlji, če ne bi bilo anomalije vode?*

Ponavadi se tekočine pri temperaturah in tlaku zamrzovanja skrčijo in njihova gostota se poveča. Pri temperaturah taljenja pa se snovi v splošnem raztegnejo in je njihova gostota manjša. To se zgodi zato, ker imajo molekule v trdnem agregatnem stanju manjšo kinetično energijo in se nahajajo na zelo omejenem področju. Ob dovajanju energije v obliki toplote se kinetična energija molekul povečuje do stopnje, ko se začnejo vezi med molekulami trgati in snovi preidejo v tekočo fazo, v kateri molekule zavzamejo več prostora za svoje gibanje. Zaradi neprestanega gibanja ima ena molekula vode v tekoči vodi v povprečju vzpostavljene tri od štirih možnih vodikovih vezi. Ker se z zniževanjem temperature kinetična energija posamezne molekule vode zmanjšuje, ima v ledu molekula vode vzpostavljene blizu teoretičnemu številu (štiri) možnih vezi, in je tako vpeta v kristalno rešetko ledu (Boyer, 2002, str. 52, 53). Vendar pa so zato razdalje med molekulami vode večje kot v tekoči vodi. Zaradi tega je gostota ledu manjša od gostote tekoče vode, čemur pravimo tudi **anomalija vode**. Posledično led v vodi plava, kar je bistveno drugače od splošnega odnosa med trdno in tekočo obliko snovi, kjer je trdna oblika praviloma gostejša od tekoče (Boyer, 2002, str. 52, 53).

Čeprav se nenavadne lastnosti vode na prvi pogled ne zdijo bistvene, so v resnici ključnega pomena za življenje. Tekoča voda je najgostejša pri temperaturi 4 °C. Ko voda zamrzne pri 0 °C in atmosferskem tlaku, se njena prostornina poveča za 9 %. Ohlajena voda na površini postaja gostejša in potone, pri čemer tvori toplotni tok, ki ohlaja celotno množino vode. Ko na primer temperatura vode jezera doseže 4 °C, ta na površini, ki se še naprej ohlaja proti ledišču, postane manj gosta, in zato lebdi na površju ter končno tvori led (<http://www.lsbu.ac.uk/water/hbond.html>). Večji del vodnega telesa pa ostane nezmrznjen. Na ta način živali in rastline v vodi lahko preživijo. Če bi led potonil, bi bila vodna telesa izpostavljena nadaljnjemu ohlajanju, kar bi v končni fazi privedlo do popolne zamrznitve jezer, rek in delov oceanov. S tem pa bi se celotno podnebje spremenilo, življenja, kot smo ga vajeni zdaj, ne bi bilo.

V strukturi ledu so vse molekule vode povezane z vodikovimi vezmi; vsaka molekula vode je povezana s štirimi tetraedrično – orientiranimi vodikovimi vezmi. Pravimo, da ima led tri-dimenzionalno tetraedrično strukturo (slika 3) (Voet in Voet, 1995, str. 31). Ko se začne led taliti, se nekatere od teh vezi razdrejo, druge ukrivijo in struktura ledu se delno poruši, kar omogoči, da so si molekule vode bližje, kot so si bile v ledu. Ena molekula je povezana z več sosednjimi molekulami vode, kot je bila prej v ledu (večje koordinacijsko število). Največji učinek povečevanja koordinacijskega števila je zaznati med povečevanjem temperature od 0 do 4 °C pri atmosferskem tlaku (Voet in Voet, 1995, str. 31). Pri večini trdnih snovi pa je drugače: dodatno gibanje molekul v tekoči fazi zaradi medsebojnega odboja zahteva več prostora in je zato taljenje povezano z razširjanjem oziroma zmanjševanjem gostote.

### 1.3.2 Tališče, vrelišče in viskoznost vode

Zaradi velikega števila vodikovih vezi, ki se vzpostavljajo med molekulami vode, in posledično velike tri-dimenzionalne strukturiranosti molekul vode tako v tekoči, kot tudi v trdni fazi, imajo te težnjo, da ostanejo skupaj. Iz tega izvirajo neobičajne fizikalne lastnosti vode, ki jih lahko najbolj nazorno spoznamo, če vodo primerjamo s spojinami, ki imajo podobno strukturo in molekulska masa (razpredelnica 1). Za razpad strukturiranega stanja je pri vodi potrebno več energije kot pri drugih snoveh. Zato ima voda precej višje temperature tališča kot tudi vrelišča od metanola ali dimetiletra. Metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) ima samo eno donorsko mesto za vodikovo vez, medtem ko je dimetileter ( $\text{CH}_3\text{OCH}_3$ ) nima, ima pa akceptorsko mesto za vodikovo vez. Nič od tega ne zadostuje za vzpostavitev strukturirane mreže, kot jo najdemo v vodi (Boyer, 2002, str. 53).

*Predvidevajte, kakšne bi bile posledice, če bi bil kot med kisikom in vodikoma v molekuli vode  $160^\circ$  oziroma  $90^\circ$ .*

Tabela 1: Primerjava nekaterih fizikalnih lastnosti vode s hidridi drugih elementov nekovin: dušika (N), ogljika (C) in žvepla (S) ter metanolom in acetonom

lastnost	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_3$	$\text{CH}_4$	$\text{H}_2\text{S}$	$\text{CH}_3\text{OH}$	$\text{CH}_3\text{OCH}_3$
relativna molekulska masa (mol/l)	18	17	16	34	32	46
vrelišče ( $^\circ\text{C}$ )	100	-33	-161	-60,7	64,7	-23
tališče ( $^\circ\text{C}$ )	0	-78	-183	-85,5	-98	-138
viskoznost (centipoisi)	1,01	0,25	0,1	0,15	-	-

Vir: Prirejeno po Boyer, 2002, str. 53.

## 1.4 VODA KOT TOPILO

*Kaj se zgodi, če zlijete olje v vodo?*

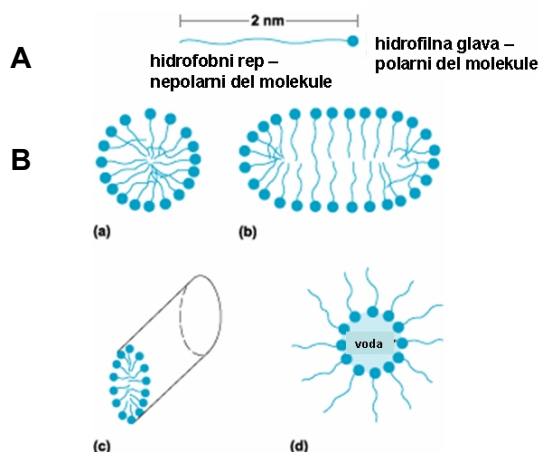
Voda raztaplja številne biološke molekule, ki so prisotne v živih organizmih. **Polarne ionske spojine** so dobro topne v vodi. Imenujemo jih **hidrofilne spojine**. Polarne funkcionalne skupine lahko vstopajo v ugodne dipol – dipol interakcije (Boyer, 2002, str. 54). Gosta mreža vodikovih vezi (1.2.) nastane takrat, ko se atomi polarne funkcionalne skupine povezujejo z enakimi molekulami, s podobnimi molekulami in/ali z vodo. Toda vse snovi, ki vsebujejo polarne skupine, niso topne v vodi. Tiste z dolgim alkilnim delom (običajno z več kot 4 ogljikovimi atomi) so slabo topne, razen če ne vsebujejo ionske skupine ali več polarnih skupin. Ionske spojine (na primer kuhinjska sol ali  $\text{NaCl}$ ) so topne v vodi, ker se posamezni ioni solvatirajo – obdajo s plaščem urejenih vodnih molekul. Temu pojavu pravimo hidratacija. Negativni del dipola (kisikov atom) v molekuli vode omogoča dipol-ion interakcijo z ionom  $\text{Na}^+$ . Kloridni ioni ( $\text{Cl}^-$ ) so prav tako hidratirani z molekulami vode z dipol-ion interakcijami. V tem primeru se vzpostavi interakcija med pozitivnima dipoloma

molekule vode (oba vodikova atoma) in negativnim nabojem na anionu. Privlak med večino ionov in polarnimi molekulami vode je dovolj močan, da prepreči ponovno združitev anionov s kationi. Tudi pomembne makromolekule, vključno s proteini, nukleinskimi kislinami, nekaterimi lipidi in nekaterimi ogljikovimi hidrati, so pri razmerah *in vivo* v obliki hidratiranih ionov (Boyer, 2002, str. 54). **Nepolarne spojine** običajno niso topne v vodi, ker nimajo niti polarnih niti ionskih skupin, ki bi lahko vstopale v ugodne interakcije z molekulami vode; pravimo, da so **hidrofobne**. Obdane so z molekulami vode, ki sestavljajo zelo urejene strukture v obliki kletk (»klatratov«). Nastanek take urejene kletke iz molekul vode energijsko ni ugoden. Energetsko je najbolj ugodno, da je več kapljic nepolarnega topila v eni kletki (Voet in Voet, 1995, str. 178).

Nekatere pomembne biološke molekule imajo dvojni značaj: imajo nepolarne in polarne (ionske) lastnosti. Označujemo jih kot **amfifilne** (slika 4A). Takšna molekula je na primer natrijev stearat (alkalijska sol karboksilne kisline z dolgo alkilno verigo), ki ima ionski del ali konec (karboksilatni anion asociiran z natrijevim kationom) in nepolarni ogljikovodikov konec. Ko take molekule damo v vodo, se te ne raztapljajo, ampak tvorijo skupke, **micelle** (slika 4B). Amfifilne molekule se s hidrofobnim delom izognejo stiku z vodo tako, da verige ogljikovodikov (»repe«) premaknejo v notranjost agregatov, kjer ni vode. Površina takega micela je zgrajena iz ionskih »glav«, stabiliziranih z elektrostatskimi interakcijami z ioni alkalijskih kovin in vodo (Voet in Voet, 1995, str. 33).

Povezovanje nepolarnih ogljikovodikovih repov znotraj micela je definirano kot **hidrofobna interakcija**. Hidrofobne interakcije so posledica dejstva, da je za oblikovanje micelov potrebno manj energije kot bi je bilo potrebo za razpršitev amfifilnih molekul v vodi, cepitev vodikovih vezi med molekulami vode in oblikovanje njihove urejene strukture okoli nepolarnega dela posamezne amfifilne molekule. Oblikovanje micelov je ključnega pomena pri nastanku bioloških membran (pregrad) in tako posledično za razvoj ločenih celičnih struktur in funkcij. Sistemi, ki vsebujejo micelle imajo posebno lastnost – lahko raztapljajo tako hidrofobne kot hidrofilne molekule. Na veliko jih uporabljajo v industriji, kjer služijo kot detergenti in topnostni agensi (Boyer, 2002, str. 55).

Zaradi strukture vode ter njenih fizikalno-kemičnih lastnosti, se spremeni tudi struktura biomolekul, ki so raztopljene v njej. Proteini in nukleinske kisline prav tako vsebujejo hidrofobna območja in ionske funkcionalne skupine – so torej amfifilne spojine. V vodni raztopini se zvijejo v konformacije ali oblike, pri katerih se hidrofobni deli molekul pomaknejo v notranjost molekule in se tako izognejo stiku z vodo. Hidrofilni deli, ki vsebujejo polarne in ionske funkcionalne skupine, pa so izpostavljeni molekulam vode, s katero tvorijo vodikove vezi. Ta pojav je izredno pomemben, ker so največkrat le tako strukturno urejene biomolekule aktivne. Torej, to omogoča delovanje celic in posledično celotnega organizma.



Slika 4: Shematski prikaz amfifilne molekule (A) in micelov (B): (a) sferična (okrogla), (b) diskasta, (c) paličasta in (d) reverzna oblika micelov

Vir: <http://content.answers.com/main/content/img/McGrawHill/Encyclopedia/images/CE422000FG0010.gif>

*Katere amfifilne snovi poznate iz svojega gospodinjstva? Zakaj jih uporabljate?*

## 1.5 VODA V ŽIVILIH

*Kaj mislite, koliko vode dobi vaš organizem, ko zaužijete kruh in koliko, ko zaužijete solato ali jabolko?*

Voda je prevladujoča sestavina v večini vrst hrane (razpredelnica 2). Vpliva na fizikalne, kemijske, biološke in senzorične lastnosti živil. Mikroorganizmi se brez vode ne morejo razmnoževati, zato vsebnost vode v živilu vpliva tudi na mikrobiološko stabilnost in trajnost izdelka (Belitz in Grosch, 1999). Voda je tudi medij, v katerem se odvijajo kemijske reakcije, v hidrolitskih procesih je eden od reaktantov (1.2.). Predstavlja medij, v katerem se snovi lahko raztopijo ali dispergirajo, oziroma se transportirajo v procesu difuzije. Hidratira nepolarne, polarne in ionske skupine ali ione, s čimer vpliva na njihovo reaktivnost. Določa fizikalne lastnosti živilskega izdelka (toplotno prevodnost, elektrolitsko prevodnost, gostoto). Z interakcijo s proteini, polisaharidi in lipidi pa voda pomembno vpliva tudi na teksturo hrane. Zato odstranjevanje vode iz hrane ali njena vezava na večje koncentracije soli ali sladkorjev upočasni mnoge reakcije in inhibira razmnoževanje mikroorganizmov. S tem vplivamo na stabilnost oziroma na kvar živil (Belitz in Grosch, 1999). To so vedeli ljudje že pred davnimi tisočletji. Kvaliteto in varnost živil so ohranjali tako, da so živila sušili (npr. različne plodove, meso), jim dodajali sladkor in sol. Prisotnost vode v živilu vpliva na načrtovanje tehnoloških postopkov (sušenje, zamrzovanje, pretakanje) in pogojev shranjevanja. Določitev vsebnosti vode je ena od najbolj pogostih analiz v laboratorijih

živilske industrije. Metode določitve vsebnosti vode v živilu so različne. Vsebnost vode v živilu izrazimo na več načinov: na suho snov, na celotno maso ali na razmaščeno snov (Abramovič, 2003).

Tabela 2: Vsebnost vode v nekaterih prehrabnenih izdelkih

vrsta hrane	vsebnost vode – masni delež (%)
pivo	90
meso	65-75
mleko	87
jajčni beljak / rumenjaki	88 / 51
sadje, zelenjava	70-90
kruh	35
salama	30
med	20
maslo, margarina	16-18
moka (žitnice)	12-14
pražena kava	5
mleko v prahu	4
jedilno olje	0

Vir: Belitz in Grosch, 1999.

Eden od najpogostejših načinov shranjevanja živil za daljše obdobje je njihovo zamrzovanje pri temperaturi  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Znano je, da pri tem postopku pride do sprememb v teksturi živil. Na to vpliva predvsem tvorba in rast kristalov. Zakaj? Živila so bodisi rastlinskega bodisi živalskega izvora. V rastlinskem in živalskem tkivu se voda nahaja tako znotraj celice kot tudi v medceličnem prostoru. Pri temperaturi blizu točke zmrzišča se tvori malo kristalnih jeder, toda vsak kristal intenzivno raste. Zato se v medceličnem prostoru stvorijo veliki kristali. Pri temperaturah, ki so precej nižje od temperature zmrzišča, se tvori mnogo kristalnih jeder, vendar je njihova hitrost rasti majhna. Nastanejo majhni kristali, ki se nahajajo znotraj celice in v medceličnem prostoru. Membrane v tkivu predstavljajo prepreko za rast kristala. Glede na to, da je gostota vode  $1\text{ g/cm}^3$  pri  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ , gostota ledu pri isti temperaturi pa  $0,917\text{ g/cm}^3$ , kar pomeni, da je prostornina ledu večja kot prostornina tekoče vode (glej 1.2.1.), prihaja pri zamrzovanju živil do mehanskih poškodb membrane. Te so bolj izrazite v primeru nastanka velikih kristalov v medceličnem prostoru (Belitz in sod., 2004).

### 1.5.1 Interakcije vode v živilu

V poglavju 1.3 je bila voda že omenjena kot topilo, kar lahko zelo dobro navežemo na interakcije, v katere vstopa voda v živilu. Te razdelimo v dve skupini: **hidrofilne interakcije** (kamor uvrščamo dipol – ion interakcije in dipol – dipol interakcije) ter **hidrofobne interakcije**. Dipol – ion interakcije nastanejo zaradi elektrostatskega privlaka med molekulo vode in ionom. Najbolj običajni ioni v živilu so:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ , od ionskih skupin pa skupina kislin  $-\text{COO}^-$ , oziroma aminokislin  $-\text{NH}_3^+$ . Molekula vode je usmerjena tako, da je delno negativno nabiti kisikov atom dipola vode v bližini pozitivnega naboja na ionu ali ionski skupini. V bližino negativnega naboja na anionu pa se razporedi pozitivni del dipola - vodikova atoma. Okoli enega iona se v prvem sloju orientira do šest molekul vode (monomolekulska plast) (Belitz in sod., 2004). Dipol – dipol interakcije nastajajo med

molekulo vode in spojinami, ki imajo ustrezen polarni značaj. V živilu prihaja do interakcij med vodo in: hidroksilno skupino (-OH) alkoholov, organskih kislin in ogljikovih hidratov, karbonilno skupino (>CO) aldehydov, ketonov, organskih kislin, amidov in estrov ter amino skupino (-NH<sub>2</sub>) aminov oz. amidov. Pri tem nastane med elektronegativnim atomom (ki je običajno kisik ali dušik) in vodikovim atomom vodikova vez (glej 1.1) (Belitz in sod., 2004).

Hidrofobne interakcije se pojavijo ob prisotnosti nepolarne spojine v vodnem mediju. Zaradi tega se molekule vode oblikujejo okoli nepolarne molekule v kletki podobno strukturo. Gibljivost teh molekul vode je znatno nižja v primerjavi z gibljivostjo molekul v čisti vodi. V živilih nastopa množica spojin (maščobne kisline, proteini), ki jih sestavlja tako polarni ali ionski del ter nepolarni del. Takim molekulam pravimo amfifilne molekule. Pri stiku amfifilne molekule z vodo se nepolarni del izogiba stiku z vodo: amfifilne molekule se v vodnem mediju združujejo v skupke ali micle. Pri tem se nepolarni deli molekul orientirajo v notranjost skupkov, polarni pa na njihovo površino (glej 1.3) (Voet in Voet, 1995, str. 285).

Prisotnost topljenca v vodi in vzpostavitev ustreznih interakcij vode z molekulami topljenca poruši urejeno strukturo v vodi in povzroči znižanje gibljivosti molekul vode. Bolj kot vsebnost vode je v živilu odločilnega pomena to, kako je voda razpoložljiva za interakcije z ostalimi sestavinami živila, oziroma v kolikšni meri je dostopna mikroorganizmom. Večja kot je gibljivost molekul vode, večja je dostopnost oziroma razpoložljivost vode (Belitz in sod., 2004).

### 1.5.2 Razpoložljivost in aktivnost vode

Sama količina vode v živilu ni odločilnega pomena za potek procesov v njem. Ključno je namreč to, kako je ta voda razpoložljiva za interakcije z ostalimi sestavinami živila, oziroma v kolikšni meri je dostopna mikroorganizmom. Pojem razpoložljivost vode je povezan z gibljivostjo vodnih molekul. Lažje, ko potujejo vodne molekule od enega mesta reakcije do drugega in lažje, ko v teh reakcijah sodelujejo, večja je razpoložljivost vode. Na gibljivost vodnih molekul vplivata v glavnem prisotnost oziroma odsotnost vodikove vezi in temperatura. Struktura vode ni statična niti v tekoči vodi niti v fazi ledu (glej 1.1. in sliki 3, 4). Majhen del molekul vode tudi pri temperaturah -20 °C počasi potuje skozi prostor, medtem ko je večina vodnih molekul »ujetih« v heksagonalno strukturo (slika 3). V tekoči vodi heksagonalne strukture ni več, gibljivost molekul vode se poveča, pravimo jim gibljivi skupki. Razpoložljivost vode je tako v tekoči fazi seveda večja. Če jo na primer še segrevamo, njeno razpoložljivost še povečamo. Živila so v večini primerov po svoji kemijski sestavi, fizikalnih parametrih, strukturi in razporeditvi vode zelo heterogeni sistemi. Gibljivost molekul vode, ki je odvisna predvsem od te heterogenosti, je zato precej kompleksen problem. Prav zato je po navadi postopek sušenja in/ali zamrzovanja, s katerim spreminjamo razpoložljivost vode, optimiziran za vsako posamezno živilo ali skupino živil posebej (Abramovič, 2006).

Razpoložljivost vode v živilu po navadi opisujemo s pojmom **aktivnost vode ( $a_w$ )**. Aktivnost vode je parameter, s katerim kvantitativno ovrednotimo dostopnost vode v živilu. Podana je kot razmerje med delnim tlakom vodne pare nad živilom pri določeni temperaturi (P), in delnim tlakom vodne pare nad čisto vodo pri isti temperaturi (P<sub>0</sub>) (slika 5). Aktivnost vode je merilo za hlapljivost (fugativnost) molekul vode (Belitz in sod., 2004, str. 3). Vrednost za aktivnost vode v živilskem izdelku je podatek, ki pomaga predvideti, kakšna bo stabilnost tega izdelka glede na hitrost kemijskih reakcij, teksturne lastnosti in razvoj mikroorganizmov. Voda spontano prehaja v obliki vodne pare s področja višjega parnega tlaka na mesto nižjega parnega tlaka. To se dogaja toliko časa, dokler se ne vzpostavi ravnotežje, ko je parni tlak

vode v zraku, ki obdaja živilo, enak parnemu tlaku vode v živilu. Relativna vlaga zračne atmosfere je običajno med 50 % in 80 %. Živila z ustrezno nižjimi vrednostmi za  $a_w$  bodo sprejela vodo, živila z ustrezno višjimi  $a_w$  vrednostmi bodo vodo oddala (Belitz in sod., 2004, str. 3).

$$a_w = \frac{P}{P_0}$$

Slika 5: Zapis za aktivnost vode

Dejstvo je, da so živila z višjo vsebnostjo vode razmeroma neobstoja. V živilski industriji so zaželeni izdelki, ki bi imeli ob zadostni vsebnosti vode ustrezno teksturo, dovolj nizko  $a_w$  in bi bili zato bolj obstojni. V ta namen jim dodajajo snovi - aditive, ki imajo visoko sposobnost vezave vode – pravimo jim **humektanti**. Ko v živilo dodajo humektant, se molekule vode vežejo na molekule humektanta, zato je gibljivost molekul vode in s tem njihova razpoložljivost manjša. Posledično se zmanjša  $a_w$ , pri čemer ostane absolutna količina vode v živilu nespremenjena. Uporaba humektantov omogoča proizvodnjo pri takih temperaturah, ki bi bile sicer s stališča mikrobiološke stabilnosti nesprejemljive. Humektanti, ki jih uporabljajo kot dodatke živilom, so: soli (natrijev klorid, kalijev klorid, natrijev nitrit, kalijev sorbat), alkoholi (glicerol, sorbitol, propilen glikol), kisline (mlečna kislina, citronska kislina), sladkorji (fruktoza, saharoza), propilparaben, in modificiran škrob, fruktozni sirup (Belitz in sod., 2004, str. 5).

### 1.5.3 Zvrsti vode v živilu

Pri opisovanju značaja vode v živilu, kar nam pove tudi o gibljivosti molekul vode, se pojavljajo številni izrazi. V zadnjem času se je uveljavil način, ki vodo glede na njeno stanje v živilu, razdeli v naslednje 4 skupine: voda v monomolekulski plasti, večplastni sloj vode, kapilarna voda ter prosta voda. S postopnim vlaženjem substrata živila postopoma zapolnujemo vsako od teh plasti (Abramovič, 2003).

**Voda v monomolekulski plasti** je plast molekul vode, ki so v živilu vezane neposredno na polarne skupine oziroma na ionske skupine in ione (glej 1.4.1). Strukturna urejenost molekul vode v monomolekulski plasti je velika. Iz substrata živila je ne moremo popolnoma odstraniti. Ta voda ne zamrzne vse do temperature  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Nima sposobnosti delovati kot topilo. Molekule vode, ki tvorijo monomolekulsko plast, so skoraj popolnoma imobilizirane – zato ta voda ni dostopna mikroorganizmom in ne vstopa v reakcije z ostalimi sestavinami živila. Molekule vode v monomolekulski plasti so bolj polarizirane in zato bolj nagnjene k tvorbi vodikovih vezi z molekulami vode v naslednjih plasteh. Sloj monomolekulske plasti vode je popolnoma zapolnjen pri vrednosti za aktivnost vode  $a_w$  približno 0,25. Ta vrednost je najoptimalnejša točka stabilnosti dehidriranih živil. To je točka, v kateri je minimum hitrosti reakcije kvara (Abramovič, 2003).

**Večplastni sloj vode** je voda, ki tvori nekaj naslednjih plasti okoli hidrofilnih skupin molekul v živilu. Večina vode v tej plasti ne zamrzne pri  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Ima le omejeno sposobnost raztapljanja. Gibljivost molekul vode v celotnem večplastnem sloju ni enaka, pač pa narašča z oddaljenostjo od monomolekulske plasti. Vodo, ki je prisotna v večplastnem sloju, je možno

odstraniti iz substrata živila. Voda, ki je prisotna v monomolekulski plasti in del, ki sestavlja večplastni sloj vode, ne zamrzne pri temperaturi do  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ . To je t.i. nezamrzljiva voda. Od celotne količine vode, ki jo vsebuje meso, ne zamrzne okoli 10 % vode. V sadju in zelenjavi je ta vrednost okoli 6 % in v žitaricah nad 30 %. Ugotovili so, da je vsebnost nezamrzljive vode, če jo izrazimo na maso proteinov, v različnih živilih dokaj podobna in znaša okoli 0,4 g na g proteinov (Abramovič, 2003).

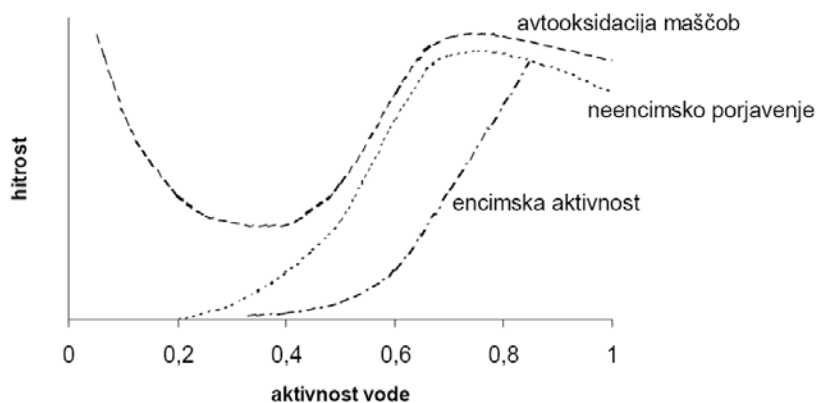
**Kapilarna voda** se nahaja v kapilarah oziroma v porah tkiva. Je omejena v pretakanju, saj je v gelih oziroma porah tkiva vezana preko kapilarnega privlaka. Ima nekoliko nižano točko zmrzišča in lastnosti, podobne vodi v razredčenih vodnih raztopinah soli (Abramovič, 2003).

**Prosta voda** je po svojih lastnostih podobna čisti vodi. V živilu se nahaja na površini in med posameznimi plastmi tkiva oz. v porah ter jo ob manjšem pritisku lahko iztisnemo iz živila; prisotna je tudi v različnih zmesih kot topilo oz. disperzni medij. Od celotne količine vode, ki jo vsebuje npr. meso, je proste vode med 30 % in 40 % (Abramovič, 2003).

#### 1.5.4 Aktivnost vode in hitrost kemijskih reakcij v živilu

Poznavanje posameznih zvrsti vode v živilih nam pomaga razumeti in predvidevati procese, ki se dogajajo v njih. Voda v živilu predstavlja medij, v katerem se reaktanti lahko raztopijo, po katerem se lahko transportirajo (difuzija) in v katerim lahko reagirajo. Voda, kot je bilo že omenjeno, pa je lahko tako reaktant kot tudi produkt reakcij. Hitrost kemijskih procesov v živilu je odvisna od razpoložljivosti vode. Proces, ki povzročajo kvar živil, so večinoma encimsko katalizirani. Tudi mikrobiološka aktivnost je najpogosteje odvisna od encimske aktivnosti. Ker so živila bodisi rastlinskega bodisi živalskega izvora, so v njih prisotni **encimi**. Encimi so **biološki katalizatorji**. Katalizirajo ogromno množico zelo različnih biokemijskih reakcij (glej poglavje 6). To pomeni, da znižujejo aktivacijsko energijo. Encimi pomagajo, da določene reakcije pri pogojih kot so sobna temperatura, atmosferski tlak, fiziološki pH itd. sploh stečejo, oziroma stečejo precej hitreje kot bi sicer stekle brez encimske prisotnosti (Abramovič, 2006).

Hitrost encimsko kataliziranih reakcij v živilu narašča z večjo  $a_w$ , kar je posledica večje gibljivosti reaktantov; se pravi, da je dostopnost snovi, ki vstopajo v reakcijo večja. Do vrednosti aktivnosti vode  $a_w$  0,8 encimska aktivnost postopoma narašča. V območju  $a_w > 0,8$  encimska aktivnost močno naraste. Hitrost encimsko kataliziranih reakcij je zanemarljiva v območju vrednosti  $a_w < 0,4$ . Encimske aktivnosti v območju  $a_w < 0,25$  pa praktično ni, izjema so encimi lipaze, ki so aktivni celo pri  $a_w = 0,1$  (slika 6) (Abramovič, 2006). V živilih potekajo poleg encimsko kataliziranih reakcij tudi druge, ki so od encimov neodvisne. Taka je Maillardova reakcija ali ne-encimsko porjavenje. Do vrednosti aktivnosti vode  $a_w \approx 0,3$  je njegova hitrost zanemarljiva. V območju  $a_w < 0,25$  se reakcije ne-encimskega porjavenja sploh ne odvijajo. V območju vrednosti aktivnosti vode  $a_w$  od 0,6 do 0,8 je reakcijska hitrost najvišja, ker je v tem območju razpoložljivost vode zadostna, reaktanti so ravno prav koncentrirani, torej je gibljivost reaktantov višja v primerjavi z gibljivostjo reaktantov v substratu z nižjo  $a_w$ . V območju vrednosti aktivnosti vode  $a_w > 0,8$  se reakcijska hitrost zniža, ker povišanje vsebnosti vode povzroči razredčitev reaktantov (Abramovič, 2006).



Slika 6: Odvisnost reakcijske hitrosti od aktivnosti vode

Vir: Abramovič, 2006.

Poleg ne-encimskega porjavenja je pogosta, od encimov neodvisna reakcija, ki se dogaja v živilih, oksidacija lipidov. Kaj je to? (Avto)oksidacija je počasna oksidacija spojin (v tem primeru lipidov oziroma maščobnih kislin) s kisikom iz zraka. Kemijske reakcije, ki pri tem potekajo so zapletene. Domneva se, da v prvi stopnji nastanejo ob dvojnih vezeh nenasičenih kislin **organski peroksidi** ali pa **hidroperoksidi**, ki se postopoma razgradijo. Pri tem nastanejo kisline, aldehidi in ketoni z manjšim številom ogljikovih atomov, kot jih ima izhodna nenasičena maščobna kislina (Abramovič, 2006). Nastale karbonilne spojine so lahko hlapne in jih zaznamo po značilnem neprijetnem vonju. Posebno občutljivo je surovo maslo, ki se na vlažnem in toplen mestu hitro hidrolitsko razkroji. Da bi preprečili avtooksidacijo, večini rastlinskih olj in drugim mastem dodajajo majhne količine antioksidantov. V območju vrednosti aktivnosti vode  $0,3 < a_w < 0,4$  je hitrost oksidacije najnižja. Vzrokov za to je več: voda se namreč veže na primarne produkte oksidacije - hidroperoksidge, s čimer je preprečena razgradnja hidroperoksidov in nadaljevanje oksidacijskega procesa; voda reagira s prostimi radikali, ki nastajajo med lipidno oksidacijo; voda hidratira kovinske ione, s čimer je znižana katalitična aktivnost. V območju vrednosti aktivnosti vode  $a_w < 0,3$  je hitrost oksidacije zvišana. Ker se voda odstrani s hidrofilnih mest v substratu, lipidne molekule postanejo izpostavljene in spet bolj dostopne za reakcijo, poleg tega pa se zmanjša hidratacija kovinskih ionov (katalizatorji), zaradi česar se poveča mobilnost in aktivnost teh ionov. V območju vrednosti aktivnosti vode  $a_w > 0,5$  hitrost oksidacije naraste. Poveča se difuzija, matriks nabrekne, zato postane atmosferski kisik bolj dostopen, to pa vodi v večjo oksidacijo lipidov (Abramovič, 2006). Vpliv aktivnosti vode na hitrost kemijskih procesov v živilu se kaže različno pri različnih temperaturah. S spremembo temperature se spremenijo tudi lastnosti vezane vode v živilu. V splošnem velja, da je hitrost kemijske reakcije višja pri višji temperaturi.

### 1.5.5 Raztopine

Raztopine so homogeni sistemi, ki jih sestavljata najmanj dve snovi. Pri tem večinoma razlikujemo med topilom (disperznim sredstvom) in topljencem (disperzno fazo). V razpredelnici 4 so naštet in opisani različni primeri raztopin. Raztopine, kjer je topljenec trdna faza, topilo pa tekočina, delimo glede na velikost delcev topljenca na več skupin: (i) **prave raztopine** (molekulske in ionske raztopine), kjer je velikost delcev manjša kot  $10^{-9}$  m, (ii) **koloidne raztopine** (koloidno disperzni sistemi), kjer je velikosti delcev od  $10^{-9}$  m do

$5 \cdot 10^{-7}$  m in na (iii) **suspenzije** (grobno disperzni sistemi), kjer je velikost delcev večja kot  $5 \cdot 10^{-7}$  m (zaznamo jih lahko tudi s prostim očesom) (Lazarini in Brenčič, 1992).

#### 1.5.5.1 Proces raztapljanja in fizikalne lastnosti raztopin

Nastanek raztopine, to je porazdelitev gradnikov (molekul, ionov) ene faze med gradnike druge faze, omogočajo molekulske ali van der Waalove vezi. Molekule topila privlačijo in obdajo molekule oziroma ione topljenca. Ta proces imenujemo **raztapljanje** ali **solvatacija**. V primeru, ko je topilo voda, imenujemo ta pojav **hidratacija**. Ker se pri nastanku vezi vselej sprošča energija, je solvatacija oziroma hidratacija eksotermen proces. Energija, ki se sprošča pri solvataciji, se porablja za prekinitev vezi med molekulami oziroma ioni topljenca. Pogosto je mogoče predvideti, v katerih topilih je neka snov dobro topna in v katerih slabo. Pri tem velja pravilo: **podobno se topi v podobnem** - v polarnih topilih se dobro topijo polarne snovi in ionski kristali, v nepolarnih topilih pa nepolarne snovi (Lazarini in Brenčič, 1992).

Fizikalne lastnosti raztopine so odvisne od narave topila in topljenca, ter od njihove relativne količine (koncentracije) - od množine topljenca ( $n_2$ ) v določeni množini topila ( $n_1$ ). V skladu z dogovorom uporabljamo indeks 1 za označevanje topila, indeks 2 pa za oznako topljenca. **Koncentracija** je termodinamska fizikalna količina, ki izraža **množino topljenca glede na množino topila**. Raztopine so sestavljene iz popolnoma homogene faze dveh ali več snovi. Topilo, ki je praviloma prisotno v večji količini, določa fazo raztopine (plin, tekočina, trdna snov). V topilu so raztopljeni topljenci, ki so tudi lahko trdni, tekoči ali plinasti. Koncentracija določa fizikalne lastnosti raztopin. Izražamo jo na več načinov. V kemiji so v rabi predvsem (Lazarini in Brenčič, 1992, str. 173):

1. **Molarnost (M)** ali **množinska koncentracija (c)**,  $n_2 / V$ , ki pomeni število molov (ali množino) topljenca v 1 litru raztopine (enota mol/L ali mol/dm<sup>3</sup>),
2. **Molalnost (m)**,  $n_2 / m_1$  ki pomeni število molov (ali množino) topljenca v 1 kilogramu topila (mol/kg),
3. **Odstotna ali procentna koncentracija**, ki se izraža kot utežni %, kar pomeni koliko gramov topljenca je v 100 g raztopine. Lahko pa se izraža tudi kot volumski %, kar pomeni koliko mL topljenca je v 100 mL raztopine in
4. **Normalna koncentracija (N)**, ki pomeni število gram-ekvivalentov raztopljenih snovi v 1 litru raztopine.

Raztopina, ki vsebuje maksimalno množino topljenca, se imenuje **nasičena raztopina**. Vsaka snov ima v vsakem topilu določeno topnost. Topnost je definirana kot koncentracija nasičene raztopine določene snovi v določenem topilu in je odvisna od temperature. Pri večini snovi topnost s temperaturo narašča. Ta lastnost raztopin omogoča kristalizacijo trdnih snovi - z ohlajanjem vroče nasičene raztopine. Podatek o temperaturni odvisnosti topnosti ne pove ničesar o hitrosti raztapljanja, to je o množini snovi, ki se raztopi v določenem času. Hitrost raztapljanja je večja pri višji temperaturi, odvisna pa je tudi od številnih drugih faktorjev. Raztapljanje je hitrejše, če je večji delež trdne snovi v stiku s topilom; to je v primeru večje disperznosti trdne faze. Hitrost raztapljanja omejuje tanka plast nasičene raztopine, ki se vzpostavi okrog trdnega delca. Nadaljnje raztapljanje je možno le tako, da molekule topila difundirajo skozi plast nasičene raztopine. Debelino plasti nasičene raztopine pa lahko zmanjšamo z mehanskimi posegi (na primer mešanje) in s tem tudi povečamo hitrost raztapljanja (Lazarini in Brenčič, 1992, str. 174).

#### 1.5.5.2 Koloidne raztopine

Koloidni sistemi so dvofazni sistemi, v katerih je ena faza disperzno sredstvo, druga faza pa koloidni delci. Disperzno sredstvo je lahko trdno, tekoče ali plinasto. Najbolj pogosti so

tekoči disperzni sistem in v biološkem smislu tudi najbolj pomembni. Koloidno stanje raztopine je tesno povezano z dimenzijami delcev, ki morajo biti večji od tistih, ki ustvarjajo prave raztopine in manjši od grobih delcev, ki se v tekočini usedajo. Ugotovili so, da lahko pričakujemo koloidne lastnosti raztopine takrat, ko ta vsebuje delce s premerom od  $10^{-9}$  do  $5 \cdot 10^{-7}$  m (Lazarini in Brenčič, 1992, str. 183). Vsak koloidno disperzni sistem lahko obstaja v dveh oblikah: kot sol, to je kot koloidna raztopina ali kot gel, to je kot želatinozna snov. V solu se koloidni delci bolj ali manj prosto gibljejo. V gelu pa so koloidni delci povezani v prostorski mreži tako, da se ne morejo prosto gibati. Gel je torej bolj ali manj trdna snov, ki spominja na želatino. Vsak sol, torej vsaka koloidna raztopina, lahko preide v gel. Ta postopek imenujemo koagulacija (izkosmičenje). Obratno lahko marsikateri gel, toda ne vsak, ponovno preide nazaj v sol stanje. Ta postopek imenujemo peptizacija (Lazarini in Brenčič, 1992). Koloidne raztopine so po svojih lastnostih: nestabilne v času (kar se kaže v obliki motnosti, izločin in sprememb viskoznosti), malo ali skoraj popolnoma so nesposobne difuzije, (zato jih ni mogoče dializirati) in nezmožne kristalizacije ali pa je ta nepopolna.

### 1.5.5.3 Priprava raztopin

Pri analizi živil je osnovnega pomena priprava različnih raztopin, ki jih potrebujemo za izvedbo določenega testa oziroma za pravilen potek procesov pri procesiranju živil. Navadno pripravljamo raztopine, ki jih izražamo v procentih oziroma molih topljenca v določeni prostornini ali masi raztopine (glej 1.4.5.1.). Priprava raztopin je podrobneje opisana v učbeniku Osnove živilske kemije – praktikum (poglavje 2).

#### ***Vprašanja za ponavljanje:***

*1. Definirajte vsakega od navedenih izrazov in, če je mogoče, navedite primer:*

- i) kovalentna vez*
- ii) vodikova vez*
- iii) dipolni privlak*
- iv) molekula*
- v) atom*
- vi) ion*
- vii) hidroksilna skupina*
- viii) karbonilna skupina*
- ix) amino skupina*
- x) temperaturna anomalija vode*
- xi) hidrofilnost*
- xii) hidrofobnost*
- xiii) amfifilnost*

*2. Naslednje naravne substance uredite po naraščajoči kislosti:*

- i) kri*
- ii) kisli dež*
- iii) Radenska*
- iv) Cola*
- v) kava*
- vi) želodčni sok*
- vii) koncentrat pomarančnega soka*

3. Ugotovite pravilnost vsake od spodnjih trditev:

- i) Nekovalentne vezi se lažje pretrgajo do kovalentnih.
- ii) Nekovalentne vezi se pri sobni temperaturi neprestano prekinjajo in na novo tvorijo.
- iii) Med ionskimi in vodikovimi vezmi ni razlike.

4. Tvoja sošolka in sošolec nimata časa, da bi predelala to poglavje pred izpitom. Če jima napišeš kratek povzetek, bi te bila pripravljena nagraditi. Napišite pregleden povzetek osnov, v približno 200 besedah, imej svoj stil in bodite ustvarjalni.

## 2 LIPIDI

### 2.1 UVOD

Večina kemičnih komponent, ki je prisotna v živih organizmih, vsebuje skelete kovalentno vezanih ogljikovih atomov (-C-C-C-C-). Te komponente imenujemo organske spojine, ker se večinoma nahajajo v živih organizmih. Organske spojine so glavni gradniki celic in tkiv. Zagotavljajo energijo za potek življenjskih procesov, sodelujejo v medsebojnih reakcijah ter jih regulirajo ter prenašajo informacije. Organske makromolekule v organizmih, ki so bile tudi že omenjene v poglavju 1 (Voda in raztopine) lahko v glavnem razdelimo na ogljikove hidrate, proteine, nukleinske kisline, lipide ter ostale. Makromolekule so vedno sestavljene iz manjših podenot. Te imajo različno strukturo in lastnosti. Monosaharidi kot je na primer glukoza, so polarne spojine, topne v vodi, medtem, ko so lipidi nepolarne spojine in zato netopni v vodi.

*Katerim vrstam bioloških makromolekul se je potrebno najbolj izogibati, če želite izgubiti preveliko telesno maso? Zakaj?*

Lipide definiramo na podlagi fizikalno kemijske metode (ekstrakcije), s katero jih izoliramo iz živalskega ali rastlinskega tkiva. Pri taki ekstrakciji z nepolarnimi topili (npr. z etrom, kloroformom, benzenom,...) se v njih raztopi določen del vzorca. Komponente topne frakcije imenujemo s skupnim imenom **lipidi**. Strukturno so lipidi **heterogena zmes** (nimajo skupnih značilnih kemijskih in strukturnih lastnosti), za razliko od ogljikovih hidratov in beljakovin, ki so strukturno enotne snovi (Boyer, str. 208).

Glede na strukturo delimo lipide v dve skupini:

1. **Lipidi, ki imajo estrsko strukturo**, kamor spadajo triacilgliceroli (masti, olja), glicerofosfolipidi (fosfogliceridi), sfingolipidi, glikolipidi in voski ter
2. **Lipidi, ki niso estri, kamor uvrščamo** steroide, terpene in prostaglandine.

Pestrost struktur je vedno povezana s pestrostjo bioloških funkcij. To velja tudi za lipide. Najbolj poznani so verjetno zaradi svoje vloge v energetskem metabolizmu, saj so pri večini organizmov najpomembnejše molekule za shranjevanje energije nepolarni lipidi, ki jih imenujemo maščobe (Boyer, str. 208). Pri njihovi oksidativni razgradnji se sprosti približno dvakrat več energije, kot pri prebavi ogljikovih hidratov ali beljakovin. S hrano vnašamo v telo predvsem triacilglicerole. Lipidi, ki se v organizmu ne porabijo sproti, se skladiščijo v adipocitih (maščobnih celicah), ki se nahajajo v adipoznem (maščobnem) tkivu. To predstavlja zalogo energetske bogatih molekul, ki lahko v vsakem trenutku služijo kot izvor energije za organizem. Maščobno tkivo varuje organe pred poškodbami in je toplotni izolator - varuje organizem pred preveliko izgubo toplote. Polarni lipidi, med katerimi nekateri vsebujejo dušik in fosfor so pomembne sestavine bioloških membran. Med lipide prištevamo tudi steroide, katerih predstavnik je holesterol, ki ga najdemo v bioloških membranah (pripomore k ustrezni rigidnosti membrane) in je prekurzor vitamina D, žolčnih soli in mnogih hormonov (estrogeni, testosteron). Lipidi so tudi pigmenti (npr.  $\beta$ -karoten, retinal), signalne molekule (prostaglandini) in prenašalci elektronov (ubikinon) (Boyer, str. 208). In

nenazadnje, lipidi iz hrane pomagajo pri absorpciji lipidotopnih vitaminov iz črevesnega lumna v črevesno steno.

Živila so večinoma bodisi živalskega bodisi rastlinskega izvora. Zato so glavne komponente živil biološke makromolekule, lipidi, ogljikovi hidrati, nukleinske kisline ter beljakovine, s katerimi se boste na kratko seznanili v naslednjih poglavjih. Cilji poglavja Lipidi so, da spoznate njihovo osnovno razdelitev, strukturo ter lastnosti.

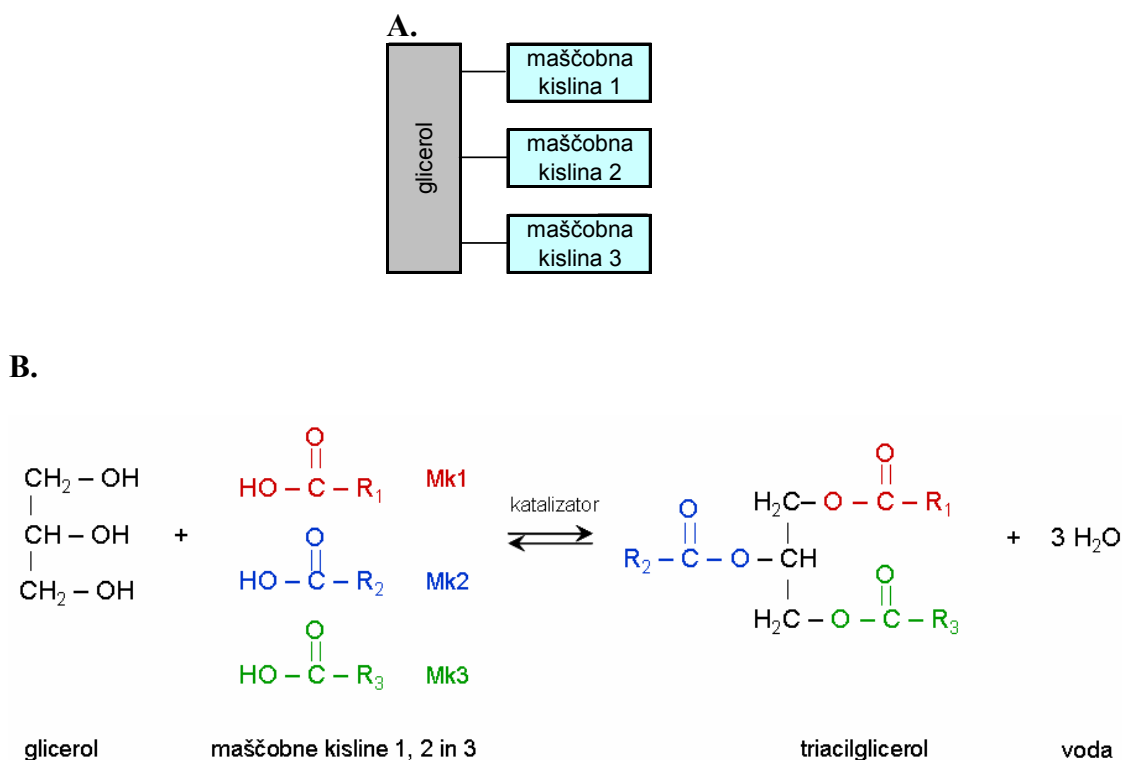
*Glede na uveljavljena merila zdrave prehrane naj maščobe ne bi predstavljale več kot 30 % kaloričnega vnosa.*

*Adipociti s triacilgliceroli so prisotni tudi v podkožju živali, zlasti tistih, ki živijo na polarnem območju, da jih obvarujejo pred ekstremno nizkimi temperaturami okolja. Tako severni medvedi, tjulni in pingvini brez težav plavajo in se prehranjujejo v ledeno mrzlem morju.*

## 2.2 TRIACILGLICEROLI

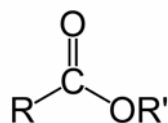
### 2.2.1 Maščobne kisline in struktura triacilglicerolov

Triacilgliceroli so najbolj razširjeni naravni lipidi. Strukturno so estri **glicerola** in **maščobnih kislin** (slika 7). Pogosto jih imenujemo trigliceridi. Triacilgliceroli višjih rastlin in živali vsebujejo maščobne kisline s po 10 do 20 ogljikovimi atomi v nerazvejanih verigah. Maščobne kisline so biološke molekule, ki vsebujejo polarno karboksilno skupino (-COOH), vezano na nerazvejano alifatsko verigo. Taka struktura jim daje dvojno naravo: en konec je polaren in včasih ionski (karboksilna skupina), medtem, ko ima nasprotni konec (ogljikovodikova veriga) nepolarne lastnosti (Boyer, str 209). V poglavju 1.3., smo take molekule imenovali amfifilne.



Slika 7: A) Shematski prikaz strukture triacilglicerola in B) Nastanek triacilglicerola

Ali veste, kakšna je struktura estrske funkcionalne skupine? Označite jo na sliki 7B. Lahko si pomagate s spodnjo strukturno formulo.



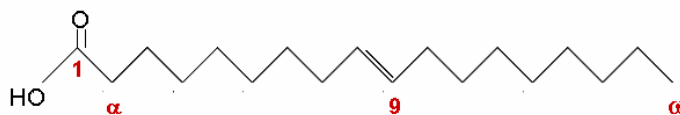
(vir: <http://en.wikipedia.org/wiki/Image:Ester-general.png>)

Če so vse tri hidroksilne skupine glicerola zaestrene z isto maščobno kislino, imenujemo ester **preprost triacilglicerol**. Če bi bile na sliki 7 vse tri maščobne kisline enake ( $Mk1 = Mk2 = Mk3 = CH_3(CH_2)_{16}COOH = \text{stearinska kislina (razpredelnica 3)}$ ), potem bi se triacilglicerol imenoval gliceril tri(oktadekanoat) ali gliceril tristearat. Take estre lahko sintetiziramo v laboratoriju. V naravi pa najdemo samo **mešane triacilglicerole**. Če bi bile na sliki 7 maščobne kisline različne (npr.  $Mk1 = CH_3(CH_2)_{10}COOH$ ,  $Mk2 = CH_3(CH_2)_{14}COOH$  in  $Mk3 = CH_3(CH_2)_{16}COOH$ ), potem bi se triacilglicerol imenoval gliceril dodekanoat heksadekanoat oktadekanoat ali gliceril lavrat palmitat oleat. Med naravnimi triacilgliceroli ni strukturnih razlik. Če je pri sobni temperaturi ( $25\text{ }^\circ\text{C}$ ) triacilglicerol trden, ga imenujemo **mast** (na primer surovo maslo, loj,...), če pa je pri isti temperaturi tekoč, ga imenujemo **olje** (oljčno olje, sojino olje,...). Masti so pretežno živalskega izvora, olja pa rastlinskega.

Ker se maščobne kisline sintetizirajo s povezovanjem enot z dvema ogljikovima atomoma (prekursor je očetna kislina  $CH_3COOH$  oziroma njen aktivirani derivat acetil-koencim A), skoraj vse vsebujejo sodo število ogljikovih atomov. Pri hidrolizi naravnih triacilglicerolov tako dobimo maščobne kisline s sodim številom ogljikovih atomov. V ogljikovodikovi verigi, ki je skoraj vedno nerazvejana, so ogljikovi atomi povezani samo z enojnimi vezmi (nasičene maščobne kisline) ali z eno ali več dvojnimi vezmi (nenasičene maščobne kisline) (slika 8). Pri mononenasičenih maščobnih kislinah, kjer je prisotna ena dvojna vez, je ta običajno med ogljikoma 9 in 10 (pri čemer je C1 karboksilni ogljikov atom). Pri di-nenasičenih maščobnih kislinah, kjer sta prisotni dve nenasičeni vezi, je druga nenasičena vez najpogosteje med ogljikoma C12 in C13. Maščobne kisline z dvema ali več dvojnimi vezmi imenujemo polinenasičene. Dvojne vezi so v naravnih maščobnih kislinah skoraj vedno v *cis*-konfiguraciji (Boyer, 2002, str. 210).

Fizikalne značilnosti nenasičenih maščobnih kislin so večinoma odvisne od mesta prve nenasičene (dvojne) vezi v ogljikovodikovi verigi nasproti C1 (slika 8). To vez poimenujemo  $\omega$  minus n ( $\omega$ -n), kjer je n številka C-atoma, kjer se v molekuli prvič pojavi dvojna vez. Kadar govorimo o omega-3 maščobnih kislinah ( $\omega$ -3), to pomeni, da gre za družino poli-nenasičenih maščobnih kislin, ki jim je skupna prva nenasičena C=C vez na  $\omega$ -3 mestu od zadnjega C-atoma (slika 8). Podobno po analogiji velja za omega 6 maščobne kisline ( $\omega$ -6), kjer se prva vez pojavi na  $\omega$ -6 mestu, oziroma  $\omega$ -9 mestu pri omega 9 maščobnih kislinah ( $\omega$ -9) (Boyer, 2002, str. 212). Na mestu, kjer je dvojna vez, se ogljikovodikova veriga nenasičenih maščobnih kislin upogne. Zato se take molekule, kadar se združujejo v agregate (na primer v olju), ne morejo tako tesno urediti, kot se lahko iztegnjene verige nasičenih maščobnih kislin, ki prevladujejo v masteh (Boyer, 2002, str. 210).

Pri poimenovanju maščobnih kislin se najpogosteje uporabljajo trivialna imena (razpredelnica 3). Najbolj znane karboksilne kisline, ki nastanejo s hidrolizo masti in olj, vsebujejo 14, 16 oziroma 18 ogljikovih atomov. Poleg tega dobimo pri hidrolizi surovega masla še manjše količine kislin s 4-, 6-, 8-, 10- in 12 - ogljikovimi atomi. V naravi so najpogosteje prisotne kisline: palmitinska ( $C_{16}$ ), stearinska ( $C_{18}$ ) in oleinska ( $C_{18}$ ) (razpredelnica 3). Esencialne maščobe kisline (take, ki jih človeški organizem ni sposoben sam sintetizirati) so: linolna, linolenska in arahidonska kislina (Boyer, 2002, str. 212).



Slika 8: Shematski prikaz nenasičene maščobne kisline – oleinske kisline. S črko  $\alpha$  je označen prvi C-atom po C1 – karboksilnem C atomu), s črko  $\omega$  pa zadnji C-atom v verigi maščobne kisline.

*Ali veste, kaj se zgodi, ko se rastlinska olja znova in znova uporabljajo za pripravo ocvrtih jedi?*

*Ali veste, da se podobno dogaja tudi pri procesiranju rastlinskih olj v trde maščobe – margarino?*

*Hidrogeniranje rastlinskih olj lahko povzroči nastanek trans-konfiguracije maščobnih kislin, ki so rakotvorne.*

*Naslednjič, ko boste v trgovini, pogledajte deklaracije na margarinah različnih proizvajalcev. Ali opazite, kaj so nekateri proizvajalci začeli označevati?*

### 2.2.2 Fizikalne in kemijske lastnosti maščobnih kislin in triacilglicerolov

Tako masti kot tudi olja vsebujejo kot alkoholno komponento glicerol, poleg tega pa še različne maščobne kisline. Zato izvirajo razlike v fizikalnih lastnostih triacilglicerolov iz zgradbe maščobnih kislin, ki so zaestrene na glicerol. **Tališča triacilglicerolov naraščajo z naraščanjem ogljikovih atomov v ogljikovodikovi verigi in s stopnjo nasičenosti maščobnih kislin (z zmanjševanjem števila dvojnih vezi) (razpredelnica 3).**

Iz razpredelnice 3 je razvidno, da imajo nasičene maščobne kisline višja tališča kot ustrezne nenasičene kisline z enakim številom ogljikovih atomov. Tako je npr. tališče palmitinske kisline  $63\text{ }^{\circ}\text{C}$ , medtem, ko je tališče palmitoleinske kisline  $32\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Glede na razlike v tališčih maščobnih kislin lahko sklepamo, da vsebujejo masti več nasičenih maščobnih kislin ali pa več nenasičenih maščobnih kislin z relativno dolgo verigo ogljikovih atomov. Olja vsebujejo več nenasičenih kislin ali pa kislin z relativno kratkimi verigami ogljikovih atomov.

Spoznali smo torej, da fizikalne lastnosti maščobnih kislin izhajajo iz njihove strukture. Vse maščobne kisline so dobro topne v organskih topilih (kot so alkoholi, heksan in dietiler), v vodi pa slabo (Boyer, 2002, str. 210). Spomnite se samo, kako mastni madež na vaši obleki ostane, tudi po temeljitem spiranju z vodo. Gostota lipidov je manjša od gostote vode, zato lipidi vedno »plavajo« na vodi.

Tabela 3: Tališča (°C), nomenklatura in trivialna imena višjih maščobnih kislin

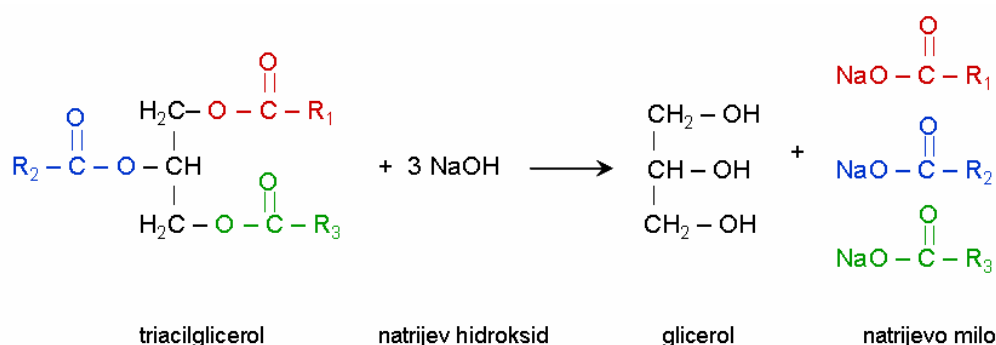
Formula	ime po IUPAC	trivialno ime	tališče (°C)
<b>NASIČENE MAŠČOBNE KISLINE</b>			
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOH	butanojska	maslena kislina	-6
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> COOH	heksanojska	kapronska kislina	-3
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> COOH	oktanojska	kaprilna kislina	16
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> COOH	dekanojska	kaprinska kislina	31
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> COOH	dodekanojska	lavrinska kislina	44
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> COOH	tetradekanojska	miristinska kislina	54
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>14</sub> COOH	heksadekanojska	palmitinska kislina	63
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> COOH	oktadekanojska	stearinska kislina	70
<b>NENASIČENE MAŠČOBNE KISLINE</b>			
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOH	cis-9-heksadecenojska kislina	palmitoleinska kislina	32
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOH	cis-9-oktadecenojska kislina	oleinska kislina	4
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> CH= =CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOH	cis,cis-9-12-oktadekadienojska kislina	linolna kislina	-5
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> )CH=CHCH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> CH= CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOH	cis,cis,cis-9-12-15-oktadekatrienojska kislina	linolenska kislina	-11

Vir: Bukovec s sod., 2006.

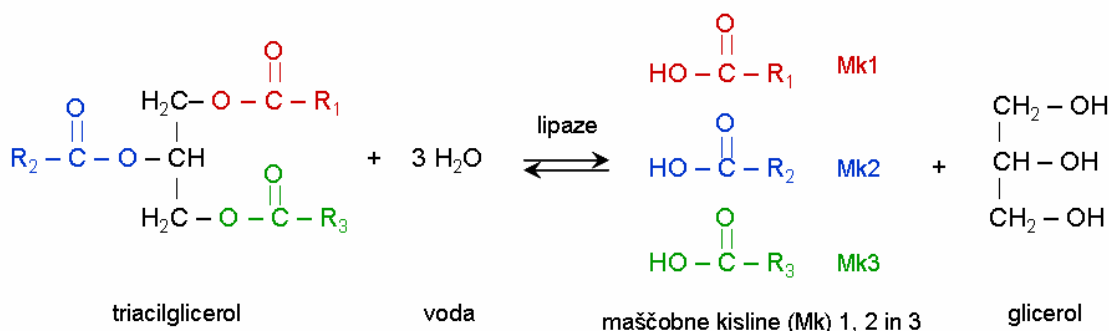
Kemijska reaktivnost maščobne kisline je odvisna od stopnje nenasičenosti. Nasičene maščobne kisline so precej nereaktivne. Za nenasičene maščobne kisline pa je značilna običajna reaktivnost molekul, ki imajo dvojne vezi med dvema ogljikoma. Nanje se lahko v kemični reakciji, ki ji pravimo adicija, vežejo različne molekule, na primer halogen (jod) ali vodik. Adicijo joda lahko uporabimo za eksperimentalno določanje števila dvojnih vezi v maščobni kislini. Proces hidrogeniranja (adicija vodika) pa uporabljajo v živilski industriji pri pridobivanju trdih maščob iz rastlinskih olj, torej pri pridelavi margarine (Boyle, 2002, str. 210). Dvojne vezi v nenasičenih maščobnih kislinah so občutljive tudi na reakcije s kisikom.

**Žarkost** pri maščobah nastopi zaradi hidrolize maščob in avtooksidacije nenasičenih maščobnih kislin. Avtooksidacija je proces, v katerem poteka počasna oksidacija spojin s kisikom iz zraka sama od sebe. Kemijske reakcije, ki pri tem potekajo so zapletene. Domneva se, da v prvi stopnji nastanejo ob dvojnih vezeh nenasičenih kislin organski peroksidi (prosti radikali), ki se postopoma razgradijo. Pri tem nastanejo kisline, aldehidi in ketoni z manjšim številom ogljikovih atomov, kot jih ima izhodna nenasičena maščobna kislina (Klofutar s sod., 1998, str. 245). Nastale karbonilne spojine so lahko hlapne in jih zaznamo po značilnem neprijetnem vonju. Poleg tega se pojavi tudi bolj intenzivno rumena barva masti oziroma olja. Posebno občutljivo na avtooksidacijo je surovo maslo, ki se na vlažnem in toplem mestu hitro hidrolitsko razkroji. Ker je, kot že rečeno, v surovem maslu zaestrenih mnogo nižjih maščobnih kislin (npr. maslena, kapronska, kaprilna itd.), zaznamo v primeru žarkosti značilen vonj teh kislin. Da bi preprečili avtooksidacijo, večini rastlinskih olj in drugim mastem dodajajo majhne količine antioksidantov, ki »zaščitijo« dvojne vezi tako, da ujamejo proste radikale, ki nastanejo pri reakcijah s kisikom.

Triacilgliceroli se lahko umilijo z bazami. Pri umiljenju (ali saponifikaciji) maščob z natrijevim (NaOH) ali kalijevim hidroksidom (KOH) nastanejo ustrezne soli maščobnih kislin ali **mila** ter glicerol. Mila so torej zmesi soli različnih maščobnih kislin z natrijem oziroma s kalijem. Nastanejo pri bazični hidrolizi maščob (Boyer, 2002, str. 213). Umiljenje maščob je pomemben tehnološki proces, pri katerem se pridobivajo mila in kot stranski produkt glicerol. Primer umiljenja maščob vidite na sliki 9. Ko mila raztapljamo v vodi, ne nastajajo prave raztopine, ampak se njihovi polarni deli molekul obrnejo proti vodi, nepolarni deli pa stran od nje – tvorijo se miceli (glej 1.3.). Mila so sposobna odstranjevati maščobo tako, da jih obdajo s hidrofobnimi repi, istočasno pa obrnejo svoje ionske glave proti vodi. Tudi v organizmih poteka hidroliza triacilglicerolov. Katalizirajo jo encimi, ki se imenujejo lipaze. Nahajajo se v prebavilih in v maščobnih celicah (adipocitih), kjer sproščajo maščobne kisline za potrebe energijskega metabolizma (slika 10) (Boyer, 2002, str. 213).



Slika 9: Bazična hidroliza triacilglicerola ali umiljenje triacilglicerola z natrijevim hidroksidom (NaOH)

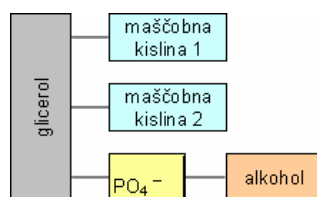


Slika 10: Hidroliza triacilglicerola s pomočjo encimov lipaz. Sprostijo se triacilglicerol ter tri maščobne kisline (Mk1, Mk2 in Mk3)

### 2.3 GLICEROFOSFOLIPIDI IN SFINGOLIPIDI

Vsakodnevno v naše telo iz skupine lipidov ne vnašamo samo triacilglicerolov, temveč tudi glicerofosfolipide. Glicerofosfolipidi (fosfogliceridi ali fosfoacilgliceroli) so druga najbolj razširjena skupina naravnih lipidov. Prisotni so skoraj izključno v bioloških membranah

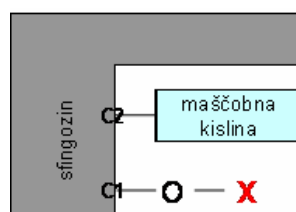
rastlin in živali. Glicerofosfolipidi so polarni lipidi podobni triacilglicerolom (slike 7, 9, 10), kjer sta dve hidroksilni (–OH) skupini zaestreni z maščobnima kislinama (najpogosteje so to stearinska, palmitinska in oleinska kislina), ena pa s fosforjevo (V) kislino. Fosforjeva (V) kislina je zaestrena še z eno od naslednjih nizkomolekularnih molekul (slika 11): aminoalkohol (etanolamin ali holin) ali aminokislina serin, polihidroksialkohol inozitolom ali pa glicerol. Če je zaestrena s holinom, takemu fosfolipidu rečemo fosfatidilholin ali **lecitin**. Vse polarne lipide, ki nastanejo na ta način, poimenujemo tako, da imenu alkohola (ali analogne molekule) dodamo predpono »fosfatidil« (npr. fosfatidiletanolamin, fosfatidilserin, itd.). Torej tudi glicerofosfolipidi spadajo v skupino lipidov z estrsko strukturo (Boyer, 2002, str. 216).



Slika 11: Shematski prikaz strukture fosfolipida

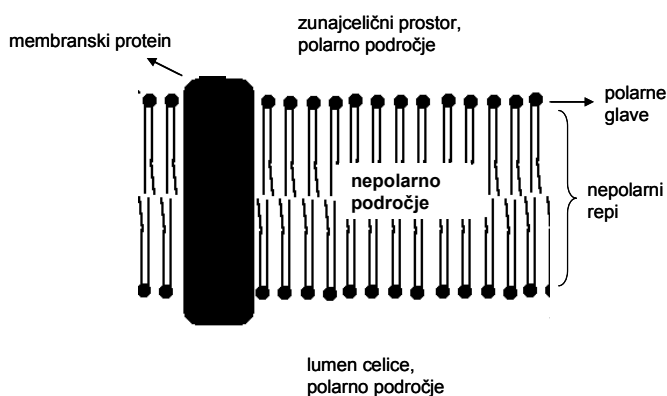
*Ali veste, zakaj se uporablja lecitin? Naslednjič, ko boste nakupovali hrano, bodite pozorni na deklaracije, ki se nahajajo na živilih. Katera živila vsebujejo lecitin?*

Druga skupina polarnih lipidov, ki jih najdemo v membranah, so sfingolipidi. Tudi ti spadajo v skupino lipidov z estrsko strukturo. Za razliko od glicerofosfolipidov, je v sfingolipidih, kot pove že ime, osrednja molekula aminoalkohol **sfingozin**. Aminska skupina na C2 atomu sfingozina se lahko poveže z amidno vezjo z **maščobno kislino** (slika 12). Taki molekuli rečemo ceramid (na sliki 12 je v tem primeru X atom vodika). Ima dva nepolarna repa (enega prispeva sfingozin, drugega pa vezana maščobna kislina). Če se na **hidroksilno skupino** (na C1 atomu) veže fosfoholin (na sliki 12 je v tem primeru X molekula fosfoholina), potem takemu sfingolipidu rečemo sfingomielin. Ta ima polarno glavo in dva nepolarna repa (podobno kot fosfatidilholin). Če se na hidroksilno skupino preko glikozidne vezi veže monosaharidna enota (npr. glukoza, galaktoza,...) (na sliki 12 je v tem primeru X molekula glukoze), potem je tak sfingolipid glukozilcerebrozid. Gangliozidi pa so sfingolipidi, ki imajo na C1 atomu sfingozina vezane kompleksne sladkorje. Njihova polarna glava je tako sestavljena iz več monosaharidov, ki so med seboj zvezani z glikozidno vezjo (Boyer, 2002, str. 217).



Slika 12: Shematski prikaz strukture sfingolipida

Nepolarne ogljikovodikove verige maščobnih kislin predstavljajo hidrofobne dele molekul glicerofosfolipida (oziroma sfingolipida), fosfatne estrske skupine (ali glikozidne pri sfingolipidih) pa polarne (hidrofilne) dele molekul. V vodi glicerofosfolipidi (kot tudi sfingolipidi) spontano tvorijo dvojno plast oziroma **dvosloj**, v katerem so polarne skupine na površini, kar daje tej strukturi ionski značaj in omogoča interakcije z molekulami vode v okolici, ki so ion-dipol ter dipol-dipol. Nepolarne ogljikovodikove verige maščobnih kislin so obrnjene v notranjost fosfolipidne dvojne plasti (Boyer, 2002, str. 218). Njihova urejenost je odvisna od stopnje nenasičenosti v njih. Nasičene ogljikovodikove verige ležijo druga ob drugi in tvorijo togo strukturo dvojne plasti. Nenasičene maščobne kisline pa z razporeditvijo *cis* ob dvojnih vezeh porušijo to urejenost, zato je dvojna plast bolj gibljiva. Dvosloj je osnovna struktura membran. Biološke membrane (slika 13) so sestavljene iz približno 60 % proteinov in 40 % lipidov, med katerimi so najpomembnejši glicerofosfolipidi in sfingolipidi, pojavljajo pa se tudi steroidi (slika 14). Za prehajanje snovi v celico ter iz nje ven, so odgovorni predvsem proteini. Ti lahko segajo le delno v membrano, lahko pa se razprostirajo skozi celoten lipidni dvosloj. Takim proteinom pravimo transmembranski proteini. Prisotnost holesterola poveča trdnost membrane (Boyer, 2002, str. 219).



Slika 13: Shematski prikaz biološke membrane

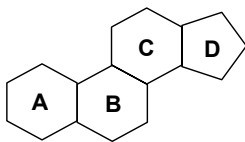
## 2.4 VOSKI

Še ena skupina lipidov, ki spadajo v skupino lipidov z estrsko strukturo, so voski. Ti so **estri višjih maščobnih kislin in dolgoveržnih alkoholov**, ki imajo v verigah najmanj 16 ogljikovih atomov. V naravi so voski zastopani tako v rastlinskem kot v živalskem svetu. Služijo kot prevleka na listih in plodovih rastlin, ki jih ščiti pred izgubo vode in pred mikroorganizmi. Tudi nekatere živali imajo z voski prevlečeno dlako (ovce, vidre, ...) ali perje (race), ki jih ščitijo pred zunanjo vlago. Čebelji vosek je ester palmitinske kisline (nasičena maščobna kislina s 16 ogljikovimi atomi in alkohola triakontanola (nerazvejana nasičena veriga s 30 ogljikovimi atomi) (Boyer, 2002, str. 215).

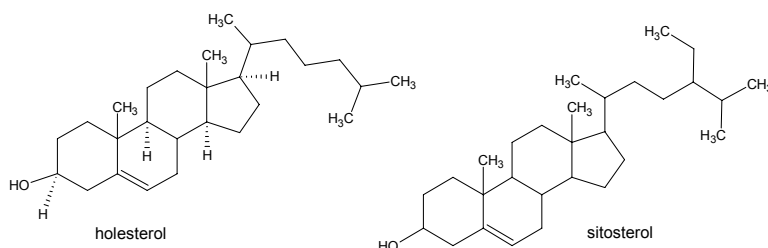
## 2.5 STEROIDI IN TERPENI

Steroidi so skupina živalskih in rastlinskih lipidov, ki imajo tetraciklični sistem, zgrajen iz 3 šestčlenskih obročev (označujemo jih z A, B, C) in enega petčlenskega (označujemo ga z D) (slika 14). **Holesterol** (slika 15) je najbolj poznan steroid. Je bela, v vodi netopna, vosku podobna trdna spojina. Najdemo ga skoraj izključno v živalskih tkivih. V celicah se sintetizira

iz molekule s petimi ogljikovimi atomi, **izoprena**. Več izoprenskih enot se tekom sinteze poveže v spojine s 30 ogljikovimi atomi, da nastane za sterode značilen sistem kondenziranih obročev (slika 14). Holesterol ima na obroču A vezano hidroksilno skupino in na obroču D nepolarni rep (ogljikovodikovo ogrodje). Čeprav je kemijska struktura holesterola povsem drugačna od strukture glicerofosfolipidov, sfingolipidov in ostalih lipidov, pa je tudi ta molekula amfifilna – ima polarno glavo (OH-skupina na tretjem C-atomu) in obširno hidrofobno področje (kondenzirani obroči in ogljikovodikov rep) (Boyer, 2002, str. 220). Holesterol in nekateri njegovi derivati so prisotni v bioloških membranah. S tem biološke membrane pridobijo dodatno togost, kar omogoča celicam, da ohranjajo značilno obliko. Telo odraslega človeka v povprečju vsebuje približno 140 g holesterola, od katerega je 120 g vezanih v membranah. Ker je holesterol v vodi netopen, se prenaša po krvni plazmi v obliki kompleksa s proteini (lipoproteini). Holesterol v organizmih sodeluje pri sintezi spolnih in kortikotropnih hormonov (npr. testosterona, androsterona, progesterona, estrogena, kortizona, kortizola,...), vitamina D in žolčnih kislin. Žolčne kisline pomagajo pri emulgiranju, razgradnji in absorpciji zaužitih maščob.



Slika 14: Shematski prikaz obročev steroidov



Slika 15: Strukturni formuli holesterola in sitosterola

Sterole s strukturo, podobno holesterolu, pa so izolirali tudi iz rastlin. Te sterole imenujemo **fitosteroli** (npr.  $\beta$ -sitosterol, stigmasterol, kampesterol) (slika 15). Rastlinski steroidi izvirajo iz izoprena, prav tako kot holesterol, vendar pa se sami le težka absorbirajo v kri. Vloga sterolov v rastlinah še ni popolnoma razjasnjena, dejstvo pa je, da so rastlinski steroli zelo koristni za zdravje ljudi. Strokovnjaki s področja prehrane vedno bolj priporočajo njihovo vsakodnevno uživanje (Boyer, 2002, str. 220)

Terpeni so skupina spojin, ki nastanejo iz **izoprena** (glede na to definicijo spadajo sem tudi holesterol in njegovi derivati). Pomembni terpeni v rastlinah in živalih so limonen,  $\beta$ -karoten, gibberelinska kislina, skvalen in likopen. Mnoge od teh spojin dajejo rastlinam značilen vonj in barvo. V prehranski industriji se jih pogosto uporablja kot aditive. Skvalen je intermediat v biosintezi rastlinskih in živalskih steroidov. Vitamine, topne v maščobah, lahko opredelimo kot derivate izoprena. Njihov pomen za zdravje ljudi je izjemen (glej učbenik Osnove živilske kemije, poglavje 6).

Ali misliš, da je napis na rastlinskih oljih »ne vsebuje holesterola« zavajajoč za uporabnike? Utemelji svoj odgovor!

### **Lipidi kot površinsko aktivne snovi**

Emulzije so disperzni sistemi, ki so navadno sestavljeni iz dveh tekočin, ki se med seboj ne mešata. Kadar je zunanja faza voda in notranja olje, se smatra, da gre za emulzijo tipa olje v vodi (npr. mleko). Kadar je sistem obrnjen, gre za emulzijo tipa voda v olju (npr. maslo, majoneza). Emulgatorji so snovi, ki stabilizirajo emulzije; omogočajo da se obe fazi mešata. Aktivnost emulgatorja temelji na njegovi molekularni sestavi. Del molekule je lipofilen (oz. hidrofoben) in se topi v lipidni fazi, del molekule pa hidrofilen in se topi v vodi. Hidrofobni del molekule je ponavadi alkilni ostanek, medtem ko je hidrofilni del molekule sestavljen iz skupine, ki lahko disocira oz. iz številnih hidroksilnih ali poliglikoeterskih skupin (glej 1.3., 2.2., 2.8). V sistemih, ki se ne mešajo (olje v vodi), se emulgator nahaja na meji med obema fazama, kjer zmanjšuje površinsko napetost. Hidrofobni del molekule se raztopi v lipidni fazi, medtem, ko se nabita skupina obrne proti vodni fazi). Tako tudi v nizkih koncentracijah emulgator olajša porazdeljevanje ene faze med drugo.

Danes se proizvede letno nekaj sto tisoč ton emulgatorjev. Največji delež zajemajo monoacil- in diacil-gliceridi (glej 2.2.) ter njihovi derivati. Da dobijo emulgatorje iz monoacil in diacil-glicerolov, te najpogosteje zaestrijo z očetno, mlečno, citronsko, monoacetil- in diacetil-tartarično kislino. Najbolj znan emulgator je sojin lecitin ali fosfatidilholin (glej 2.3.)

#### **Spletne povezave:**

<http://biology.clc.uc.edu/Courses/bio104/lipids.htm>

več informacij in slik v zvezi z lipidi

<http://www.stolaf.edu/people/giannini/biological%20anamations.html>

kliknite na »lipids« - animacija lipidov v membranah, prikaz fluidnosti membran

<http://www.wiley.com/legacy/college/boyer/0470003790/animations/animations.htm>

kliknite na »cholesterol« - animacija metabolizma holesterola, kliknite na »fatty acid metabolism« - animacija metabolizma triacilglicerolov in maščobnih kislin

**Vprašanja za ponavljanje:**

1. Definirajte vsakega od navedenih izrazov in, če je mogoče, navedite primer:

- i) polinenasičene maščobne kisline
- ii) lipidni dvosloj
- iii) miceli
- iv) izopren
- v) milo
- vi) nasičene maščobne kisline
- vii) triacilglicerol
- viii) preprost triacilglicerol
- ix) mešan triacilglicerol
- x) mast
- xi) olje
- xii) žarkost
- xiii) glicerofosfolipid
- xiv) sfingolipid
- xv) vosek
- xvi) steroid

2. V kateri dve skupini delimo lipide?

3. Zakaj postanejo kuhinjska olja prej žarka kot trdne masti?

4. Zakaj vsebuje večina naravnih maščobnih kislin sodo število ogljikovih atomov?

5. Kam spada holesterol? Ali ga najdemo v rastlinskih oljih? Zakaj je nujno potreben v organizmih?

6. Ali se holesterol sintetizira tudi v vašem telesu?

## 3 OGLJIKOVI HIDRATI

### 3.1 UVOD

Ene izmed osnovnih snovi, ki gradijo vsa živa bitja, so ogljikovi hidrati. Te spojine sodijo med najbolj razširjene med biomolekulami. Tako kot druge glavne skupine biomolekul (beljakovine, nukleinske kisline, lipide) najdemo ogljikove hidrate v vseh oblikah življenja in imajo več različnih funkcij. Velik pomen imajo v energijskem metabolizmu (glukoza, fruktoza, glikogen, škrob). Pomembni so kot strukturne molekule: so gradniki celičnih sten bakterij, rastlin, nekaterih vezivnih tkiv v živalih (na primer hrustanca), zunanega oklepa pri členonožcih. Predstavljajo eno od komponent v nukleinskih kislinah (RNA- ribonukleinska kislina, DNA – dezoksiribonukleinska kislina). V povezavi s proteini in lipidi delujejo kot signalne molekule na površini celice pri prepoznavanju drugih molekul (Boyer, 2002, str. 180). Ogljikove hidrate delimo v naslednje skupine spojin: monosaharide, oligosaharide in polisaharide. Oligosaharidi in polisaharidi se med seboj ločijo glede na število monosaharidnih enot, iz katerih so zgrajeni. Oligosaharidi so sestavljeni iz 2 do 10, polisaharidi pa od 10 do nekaj tisoč monosaharidnih enot (Voet in Voet, 1995, str. 251).

Hrana vsebuje različne ogljikove hidrate. Od polisaharidov se lahko v človeškem organizmu za pridobivanje energije izkoristita le škrob in glikogen, medtem ko drugi polisaharidi nimajo hranilne vrednosti. Zelo pa so pomembni kot balastne snovi (na primer celuloza). Telo lahko izkoristi tudi disaharide, saharozo, laktozo (predvsem v otroški dobi) ter monosaharide, glukozo in fruktozo. Razgradnja disaharidov in polisaharidov (na primer škroba) se začne že v ustih s slino, ki vsebuje encim  **$\alpha$ -amilazo**. Največji del škroba in glikogena pa se razgradi v tankem črevesu pod vplivom encima  **$\alpha$ -amilaze** iz trebušne slinavke (pankreas) (Abram, 2003).

V tem poglavju bomo naprej predstavili shemo ogljikovih hidratov in nato njihove osnovne lastnosti, po katerih se razlikujejo. Cilj je, da dobite pregled nad razredom makromolekul ogljikovih hidratov. V tem poglavju ne bomo obravnavali značilnih kemijskih reakcij ogljikovih hidratov, ker je ta snov deloma zajeta v učbeniku Osnove živilske kemije – praktikum (glej poglavje 3).

### 3.2 MONOSAHARIDI

#### 3.2.1 Poimenovanje in lastnosti monosaharidov

Monosaharidi ali preprosti sladkorji so derivati aldehydov ali ketonov, ki vsebujejo najmanj 3 ogljikove atome. Sintetizirajo se iz še preprostejših komponent v procesu glukoneogeneze ali pa so produkti fotosinteze, procesa, ki se odvija v rastlinah. Zapišemo jih z empirično formulo  $C_nH_{2n}O_n$ . Imajo eno samo aldehydno skupino ali ketoskupino ter več hidroksilnih skupin. Večina monosaharidov ima eno hidroksilno skupino na vsakem ogljikovem atomu, razen na tistem, ki je del karbonilne skupine (aldehyd ali keton). Za večino monosaharidov, ki so v naravi, je število atomov ogljika (n) od 3 do 7. Poimenujemo jih s trivialnimi imeni, lahko tudi po nomenklaturi IUPAC, vendar precej redkeje (Voet in Voet, 1995, str. 251). Monosaharidi so brezbarvne kristalinične spojine sladkega okusa, dobro topni v vodi, slabo topni v alkoholih in netopni v nepolarnih topilih (benzen, triklorometan, dietiler, ...). Vodne raztopine monosaharidov reagirajo nevtralno. Monosaharidi ob dodatku koncentrirane žveplove kisline pooglenijo (Klofutar s sod., 1998, str. 268).

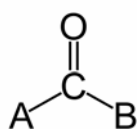
Ogljikove hidrate razdelimo v več skupin. **Glede na naravo karbonilne skupine** (slika 16a) ločimo (slika 17): **aldoze** (ogljikov hidrat, kjer je karbonilna skupina aldehyd, slika 16b) in **ketoze** (ogljikov hidrat, kjer je karbonilna skupina keton, slika 16c). Pri aldozah je oštevilčenje verige takšno, da ima karbonilni ogljikov atom številko 1, pri ketozah pa ima ogljikov atom karbonilne skupine številko 2 (slika 18). Glede na število ogljikovih atomov pa ločimo (slika 17): trioze (3 C – atomi), tetroze (4 C – atomi), pentoze (5 C – atomov), heksoze (6 C – atomov), in heptoze (7 C – atomov) (Voet in Voet, 1995, str. 251 - 252). Najpomembnejši monosaharidi v naravi iz skupine monosaharidov, pentoz in heksoz, s stališča človeka so: D-riboza, D-glukoza, D-fruktoza (slika 18).

*Ali lahko predvidite posledice za prehrano človeka, če bi v tem trenutku sonce prenehalo oddajati svojo energijo?*

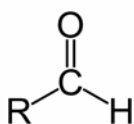
**Se še spomnite, kaj je karbonilna, kaj aldehydna in kaj keto skupina?**

*V organski kemiji je **karbonilna skupina** funkcionalna skupina, zgrajena iz atoma ogljika, ki je z dvojno vezjo povezan s kisikom (slika 16a).*

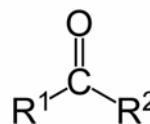
- **Aldehydna skupina** je karbonilna skupina, ki jo gradi atom ogljika, ki je z dvojno vezjo povezan na atom kisika (O) in z enojnima vezema na atom vodika (H) in na radikal (R) (slika 16b).*
- **Keto skupina** je karbonilna skupina, ki jo gradi atom ogljika, ki je z dvojno vezjo povezan na atom kisika (O) in z enojnima vezema na dva radikala ( $R^1$  in  $R^2$ ) (slika 16c).*



(a)

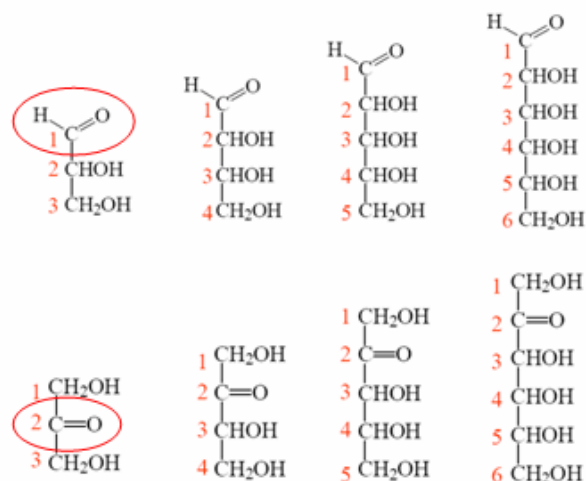


(b)

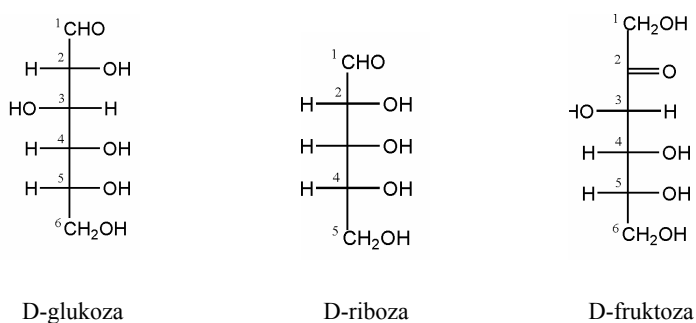


(c)

Slika 16: Strukturna formula za funkcionalne skupine: (a) karbonilna (b) aldehydna in (c) keto skupina (C – atom ogljika, O – atom kisika, H – atom vodika, R – radikal, A in B – radikal ali atom vodika)



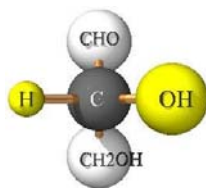
Slika 17: Aldoze (zgoraj) in ketoze (spodaj); triozi, tetrozi, pentози in heksozi (od leve proti desni). Obkroženi sta aldehydna (zgoraj) in keto skupina (spodaj)



Slika 18: Najpomembnejši monosaharidi v naravi v Fischerjevi projekciji

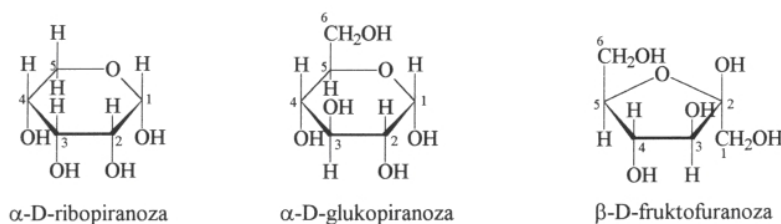
Za ogljikove hidrate lahko rečemo, da so večvalentni alkoholi, ki imajo v molekuli vsaj eno alkoholno ali vsaj eno keto skupino. So optično aktivne spojine, ki imajo vsaj en kiralni center, najpogosteje pa jih imajo več. Zato sučejo ravnino linearno polarizirane svetlobe za določen kot, desno ali levo (Klofutar s sod., 1998, str. 275). Kiralni center pa je ogljikov atom, ki ima nase vezane štiri različne skupine (slika 19). Optično aktivnost molekule lahko ponazorimo z dvema podatkom:

- **s specifično rotacijo:** Če se ravnina linearno polarizirane svetlobe suče v desno, označimo spojino s (+), če pa v levo pa z (-);
- **z navedbo konfiguracije:** Za prostorsko razporeditev skupin, vezanih na ogljikov atom, se uporablja sistem R, S. Pri označevanju aminokislin in ogljikovih hidratov pa sistem L, D. Če je hidroksilna skupina (-OH) v kiralnem centru spojine na desni strani, označimo spojino z D, če na levi strani pa z L. Pri monosaharidih z več kiralnimi centri pri določanju D ali L oblike vedno gledamo položaj OH-skupine na predzadnjem asimetričnem C-atomu v molekuli. **Monosaharidi so v naravi večinoma prisotni v obliki D, aminokislina pa v obliki L** (Klofutar s sod., 1998, str. 275).

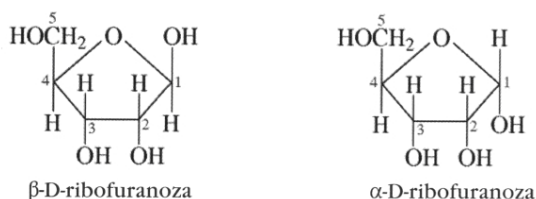


Slika 19: Shematski prikaz monosaharida glicerinaldehida; sredinski ogljikov atom je kiralni center

Ogljikove hidrate lahko zapišemo v dvodimenzionalni obliki ali v Fisherjevi projekciji (slika 18) in v ciklični obliki t.i. Haworthovi projekciji (slika 20). Ta je za prikaz monosaharidov s 5 - ali 6 - ogljikovimi atomi bolj primerna, saj so monosaharidi v raztopinah večinoma v ciklični obliki. Do nastanka ciklične strukture pride z intramolekularno reakcijo med karbonilno skupino ( $>C=O$ ) in eno izmed hidroksilnih skupin ( $-OH$ ). Z reakcijo ciklizacije nastane hemiacetal oziroma hemiketal. Pri tem nastane nov kiralni center t.i. anomerni ogljikov atom. Tega označimo z  $\alpha$ - ali  $\beta$ -, odvisno od lege  $-OH$  skupine (slika 21). Monosaharidu s strukturo šestčlenskega obroča pravimo piranoza, s petčlenskim obročem pa furanoza (Boyer, 2002, str. 185). Po tem principu se imenuje glukoza v šestčlenskem obroču glukopiranoza in fruktoza v petčlenskem obroču fruktofuranosa (slika 20).



Slika 20: Najpomembnejši monosaharidi v naravi v Haworthovi projekciji



Slika 21: Stereoizomere D-riboze;  $\beta$ -D-ribofuranosa in  $\alpha$ -D-ribofuranosa, ki se razlikujeta v porazdelitvi skupin na C1 atomu

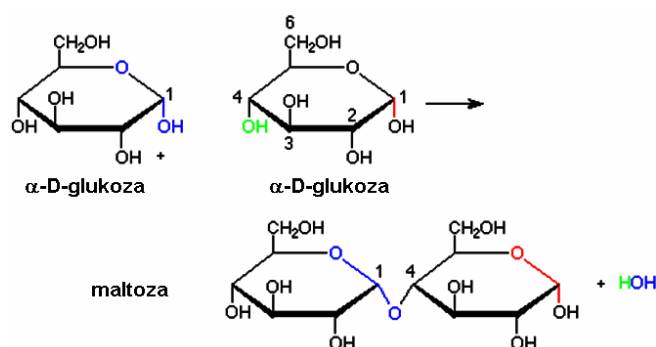
**Mutarotacija** je proces pretvarjanja stereoizomerov ( $\alpha$ - in  $\beta$ -anomer) v raztopinah, ki se lahko ciklizirajo v pet- ali šest-členski obroč. V raztopini D-glukoze je ravnotežna mešanica sestavljena iz 3 oblik sladkorja: približno 66 % od teh predstavlja  $\beta$ -anomera, 33 %  $\alpha$ -anomera ter 1 % aciklične oblike. Več  $\beta$ -anomere je zato, ker je pri njej  $-OH$  skupina v ekvatorialni legi, zaradi česar je taka konformacija najstabilnejša (Boyer, 2002, str. 185).

Glukoza, eden najpomembnejših monosaharidov, je univerzalni ogljikov hidrat, ki ga celice uporabljajo za tvorbo energije. Nevroni in eritrociti pa so celice, ki so izključno odvisni le od

oskrbe z glukozo. Presežek glukoze človeški organizem skladišči v obliki glikogena in maščob. Glukozo lahko organizmi sintetizirajo tudi sami in sicer iz preprostih maščobnih kislin in aminokislin v procesu glukoneogeneze.

### 3.3 OLIGOSAHARIDI

Oligosaharidi so ogljikovi hidrati, sestavljeni iz 2 do 10 monosaharidnih enot. V naravi se oligosaharidi nahajajo kot produkt razgradnje polisaharidov. Glede na število monosaharidnih enot, ki jih sestavljajo, se imenujejo: disaharidi (dve enoti), trisaharidi (tri enote), tetrasaharidi (štiri enote) itd. V molekuli oligosaharida so manjše enote ogljikovih hidratov (monosaharidi) med seboj povezane z **O-glikozidnimi vezmi** (slika 22). To so tiste osnovne vezi, ki povezujejo monosaharide ne samo v disaharide oziroma oligosaharide, temveč tudi v polisaharide. Pri nastajanju kompleksnejših ogljikovih hidratov so možne številne vrste O-glikozidne vezi (Boyer 2002, str. 189).



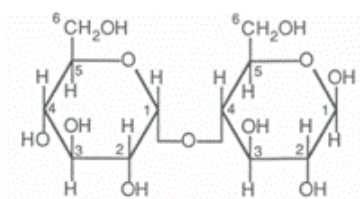
Slika 22: Prikaz nastanka glikozidne vezi med glukoznima enotama v disaharidu maltozi

Glede na njihovo sestavo delimo oligosaharide na: homooligosaharide, ki so sestavljeni iz enakih monosaharidnih enot (na primer maltoza) in heterooligosaharide, ki so sestavljeni iz različnih monosaharidnih enot (na primer saharoza). Najpomembnejši disaharidi z vidika človeka so **maltoza**, ki ji jo sestavljata dve enoti D-glukoze, **laktoza**, ki ji jo sestavljata enoti D-galaktoze in D-glukoze ter **saharoza**, ki jo sestavljata enoti D-glukoze in D-fruktoze. V naravi pa najdemo tudi druge oligosaharide, na primer izomaltozo, celobiozo, trehalozo, itd. (Boyer, 2002, str. 190 - 193).

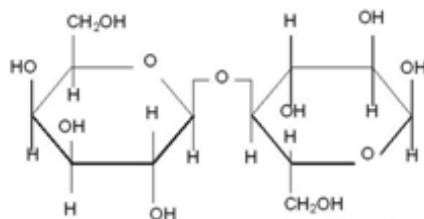
#### 3.3.1 Disaharidi

V spodnjem besedilu so na kratko opisni najpogostejši disaharidi v naravi. **Maltoza** je disaharid, sestavljen iz dveh enot glukoze. Ena glukozna enota je povezana preko anomerne hidroksilne skupine (na C1) s hidroksilno skupino na C4 druge glukozne enote. Ker ima anomer glukoze  $\alpha$ -konfiguracijo in gre za hidroksilni skupini na 1. in 4. ogljikovem atomu, se nova vez imenuje  $\alpha$ -1,4-glikozidna vez (slika 23). Maltoza nastane po hidrolizi škroba. **Laktoza** je disaharid živalskega izvora, ki se sintetizira v mlečnih žlezah vseh sesalcev v času laktacije (tvorba mleka). Samo v mleku obstaja v prosti obliki, se pravi, ni vezana na ostale molekule. Gradbeni enoti laktoze sta D-galaktoza in D-glukoza, ki sta povezani z  $\beta$ -1,4-glikozidno vezjo (slika 24). Glikozidno vez med tema dvema molekulama cepi encim laktaza

(ali  $\beta$ -galaktozidaza) s kislinsko hidrolizo. Z encimom laktazo in laktozo je povezana tudi pogosta motnja v prebavi, ko se aktivnost laktaze pri odraslih ljudeh, in otrocih po prenehanju dojenja, zmanjša na 10 %. Motnja se imenuje laktozna intoleranca in je naravna lastnost vseh sesalcev. Največ je omenjene motnje med Azijci in Afričani (90 %), Mehičani in Židi (75 %) ter pri Evropejcih s severnih in centralnih predelov (10-20 %) (Boyer, 2002, str. 190). Posledice so vidne kmalu po zaužitju mleka in sicer v obliki prebavnih motenj (driska, kislo blato, napenjanje, bruhanje ipd.). Takšno motnjo lahko zdravimo z izključitvijo mleka, mlečnih izdelkov ter drugih živil, ki vsebujejo laktozo iz prehrane. To pomeni, da uvedemo brezlaktozno dieto (Boyer, 2002, str. 190).



Slika 23: Struktura molekule maltoze



Slika 24: Strukturna formula molekule laktoze

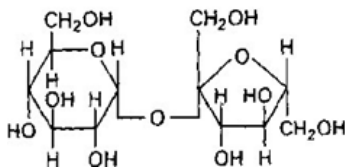
*Ali veste, kaj je to **laktozna intoleranca**? Kako si lahko osebe s tem stanjem pomagajo? Ali veste, da se v živilski industriji že uporablja encim  $\beta$ -galaktozidaza ali laktaza? Dodaja se ga v mlečne proizvode, za katere želijo, da imajo manjšo vsebnost laktoze. Ta encim hidrolizira glikozidno vez v laktozi zato nastaneta glukoza ter galaktoza. Na trgu pa že obstajajo tudi tablete  $\beta$ -galaktozidaze, ki jih zamešamo v mlečne izdelke ali jih zaužijemo pred obrokom.*

*Eden od možnih virov za dodatne informacije:*

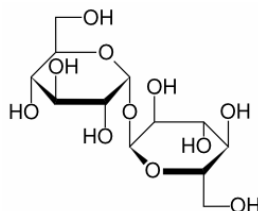
*[http://www.wiley.com/legacy/college/boyer/0470003790/cutting\\_edge/lactose\\_intolerance/lactose\\_intolerance.htm](http://www.wiley.com/legacy/college/boyer/0470003790/cutting_edge/lactose_intolerance/lactose_intolerance.htm)*

**Saharozo** ali namizni sladkor, v glavnem pridobivajo iz sladkornega trsa in sladkorne pese. Tako kot laktoza je tudi saharoza disaharid, ki je sestavljen iz različnih monosaharidnih enot: glukoze in fruktoze, D-glukopiranoze in D-fruktofuranoze. Pri saharozi nastane  $\alpha,\beta$ -1,2-glikozidna vez med ogljikovim atomom C1 v D-glukozi in ogljikovim atomom C2 v D-fruktozi (slika 25). Za saharozo je značilno, da je optično aktivna spojina - je desnosučna.

Encim invertaza jo cepi na oba sestavna dela, ki se nahajata v razmerju 1:1 (Boyer, 2002, str. 190). Ker nastane glikozidna vez med anomernima ogljikovima atomoma, na glukozi in fruktozi, je saharoza nereduktivni sladkor. Zato daje v testiranju s Tollensovim in Fehlingovim reagentom negativni rezultat (glej Osnove živilske kemije – praktikum, poglavje 3). **Trehaloza** je disaharid, ki ga je največ v mladih gobah. Nastane iz dveh enot D-glukoze, ki sta povezani z  $\alpha, \alpha$ -1,1-glikozidno vezjo (slika 26).



Slika 25: Strukturna formula molekule saharoze



Slika 26: Struktura molekule trehaloze

### 3.4 POLISAHARIDI

Monosaharidi in njihovi derivati so spojine, ki se zaradi svoje stabilnosti in raznovrstnosti *O*-glikozidnih vezi lahko povezujejo med seboj v številne polisaharide z različnimi biološkimi funkcijami. Polisaharidi so ogljikovi hidrati, ki so sestavljeni iz velikega števila monosaharidnih gradbenih enot, od 10 do 12000. Glede na njihovo zgradbo, delimo polisaharide na homopolisaharide, ki so sestavljeni iz enakih enot monosaharidov (na primer škrob, ki je iz samih molekul glukoze) in heteropolisaharide, ki so sestavljeni iz različnih enot monosaharidov. Tak primer je keratan sulfat, ki je sestavljen iz molekul D-galaktoze in molekul N-acetil-D-glukozamin-6-sulfata. Glede na vlogo, ki jo imajo v organizmih, delimo polisaharide na: rezervne polisaharide (škrob, glikogen), strukturne polisaharide (celuloza, hitin) in ostale polisaharide. Najpomembnejši polisaharidi z vidika človeka so: škrob, glikogen, celuloza in hitin (Boyer, 2002, str. 192-193).

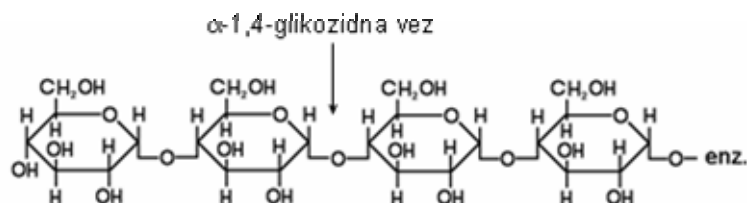
Hrana vsebuje različne ogljikove hidrate. Od polisaharidov se lahko v človeškem organizmu za pridobivanje energije izkoristita le škrob in glikogen, medtem ko drugi polisaharidi nimajo hranilne vrednosti. Vendar pa so pomembni kot balastne snovi (na primer celuloza). Telo lahko izkoristi tudi disaharide – saharozo, laktozo (predvsem v otroški dobi) ter monosaharide – glukozo in fruktozo. Številni **polisaharidi** (na primer škrob, dekstrani,...), in njihove modificirane oblike (na primer škrobni estri in etri) že v majhnih koncentracijah lahko povečajo viskoznost sistema, tvorijo gele in stabilizirajo emulzije, suspenzije in pene. Te

snovi so aktivne tudi kot inhibitorji kristalizacije (na primer v sladoledih) in so primerni kot zadrževalci arome (kar je na primer potrebno v posušeni hrani). Zaradi teh značilnosti so polisaharidi pomembni aditivi v hrani. Med **proteini** se za tvorbo gelov v prehrabeni industriji zelo pogosto uporablja želatina (Belitz in Grosch, 1999).

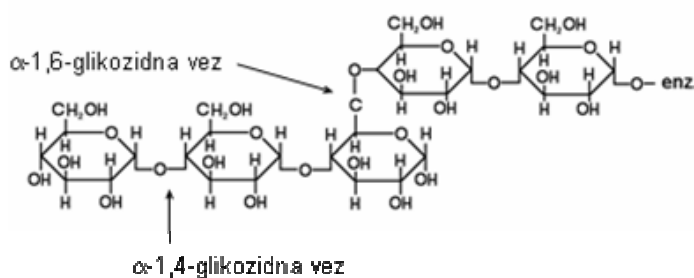
### 3.4.1 Škrob

Škrob je rezervni polisaharid v rastlinah. Shranjuje se v obliki različnih netopnih zrn, ki so sestavljena iz dveh polisaharidov:  $\alpha$ -amiloze in amilopektina. Ti dve sestavini se razlikujeta v topnosti v vodi: amiloza je del škroba, ki je v vodi topen, amilopektin pa je del škroba, ki je v vodi netopen.  $\square$ –**Amiloza** je linearni polimer, ki je sestavljen iz več tisoč (do 4000) glukočnih enot, ki so povezane z  $\alpha$ -1,4-glikozidno vezjo (slika 27A). Predstavlja od 15 do 25 % celotnega škroba. V prostoru se amiloza nahaja v spiralni strukturi, in v notranjost te spiralne strukture se lahko vključijo velike molekule, kot na primer jod, ki daje škrobu tipično modro-vijolično barvo. Popolna hidroliza amiloze vodi do nastanka glukoze. **Amilopektin** je prav tako zgrajen iz enot glukoze, ki so povezane z  $\alpha$ -1,4-glikozidno vezjo. Za razliko od  $\alpha$ -amiloze pa je vsaka dvajseta do trideseta molekula glukoze v polimeru amilopektina povezana z drugo glukozo preko  $\alpha$ -1,6-glikozidne vezi (slika 27B). Ta način povezave daje amilopektinu razvejano oziroma mrežasto strukturo. Predstavlja od 75 do 85 % škroba. Sestavljen je iz več milijonov molekul glukoze in je ena večjih molekul, ki se nahajajo v naravi. Produkt popolne hidrolize je tako kot pri amilozi glukoza (Boyer, 2002, str. 193).

A



B



Slika 27: Strukturna formula dela molekule  $\alpha$ -amiloze (A) in amilopektina (B)

*Ali veste, kaj je gluten? V katero skupino makromolekul spada? Kaj se dogaja ljudem, ki so preobčutljivi na gluten? V pomoč vam je lahko tudi spletni brskalnik Google.*

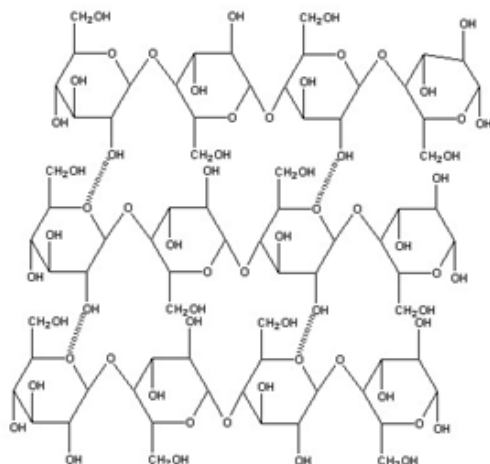
### 3.4.2 Glikogen

Glikogen je rezervni polisaharid živalskega izvora, ki se nahaja v vseh celicah, najbolj pogosto pa se shranjuje v jetrne celice (tam ga je do 10 % sveže mase tkiva) in celice skeletnih mišic (1 % sveže mase). Shranjuje se v obliki citoplazemskih zrn. Tam so molekule glikogena močno hidratizirane. Glikogen je po strukturi zelo podoben amilopektinu, le da je še bolj razvejan. Glikozidna vez  $\alpha$ -1,6 se ponovi na vsakih osem do šestnajst molekul glukoze. Od teh razvejitvenih mest naprej se veriga spet podaljšuje z  $\alpha$ -1,4 glikozidno vezjo. Relativna molska masa glikogena je izredno velika. V mišičnih celicah ta znaša  $10^6$  g/mol, v jetrnih celicah pa tudi do  $16 \cdot 10^6$  g/mol (do  $10^5$  glukoznih enot). Kljub temu pa je glikogen topen v vodi (Boyer, 2002, str. 195) (Abram, 2003).

Jetrni glikogen se pretvori v procesu glikolize do glukoze-6-fosfata in nato v prisotnosti encima glukoza-6-fosfataze v glukozo. Tako h koncentraciji glukoze v krvi prispeva samo jetrni glikogen. V jetrih je shranjenih približno 100 g glikogena, kar v času stradanja zadošča za 24 urno potrebo organizma po krvni glukozi. Ker mišice ne vsebujejo encima glukoza-6-fosfataze, se v primeru potrebe po energiji za opravljanje dela, tam glikogen razgradi do laktata. Pri tem se mišični glikogen razgradi do glukoza-6-fosfata in nato do dveh molekul piruvata ter končno v laktat. Na znižanje vsebnosti glikogena v jetrih vpliva več faktorjev. Po 16 do 24 urah stradanja se vsebnost glikogena v tem organu zniža na manj kot 1 %. Prav tako težko fizično delo pospešuje razgradnjo glikogena. Glikogen je pomemben v procesih energetskega metabolizma (v procesih, kjer se pridobiva energija). Z razgradnjo glikogena do glukoze-6-fosfata in naprej do glukoze je omogočen hiter dostop do te univerzalne energetske bogate molekule, ko je le ta nujno potrebna za delovanje organizma (Abram, 2003).

### 3.4.3 Celuloza

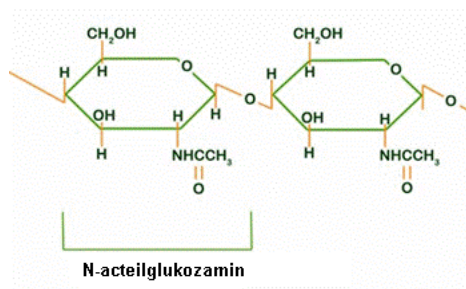
Celuloza je strukturni polisaharid rastlinskega izvora in je najbolj razširjen ogrodni material rastlin. Sestavljena je iz približno 15000 molekul D-glukoze, ki so povezane z  $\beta$ -1,4-glikozidno vezjo (slika 28). Takšen način vezave daje celulozi vlaknasto strukturo, ki je izredno kompaktna. Kompaktnost je posledica vodikovih vezi, ki se tvorijo med OH-skupinami vzporednih verig. Celuloza je v vodi netopna. V celični steni rastlinskih celic so celulozna vlakna povezana še s številnimi drugimi molekulami, ki še dodatno prispevajo h kompaktnosti celične stene. V lesu je taka molekula lignin, plastiki podoben fenolni polimer. Človeški organizem celuloze ne more razgraditi, ker ne vsebuje encimov - **celulaz**, ki razgrajujejo celulozo. Celulozo pa razgrajujejo nekateri mikroorganizmi (na primer mikrobnna flora v vampu prežvekovalcev) (Boyer, 2002, str. 196). Druga pomembna komponenta celičnih sten je **pektin**, polimer D-galakturonske kisline (derivata glukoze). Pektin, ki ga ekstrahiramo iz rastlin, uporabljamo kot želirno sredstvo pri pripravi marmelad, džemov in želejev.



Slika 28: Strukturna formula dela molekule celuloze

### 3.4.4 Hitin

Hitin je tako kot celuloza strukturni polisaharid, ki se pojavlja v živalskem svetu (pri žuželkah, rakih itd.). Hitin je homopolimer N-acetil-D-glukozamina, kjer so enote povezane z  $\beta$ -1,4-glikozidno vezjo (slika 29). Od celuloze se razlikuje le v skupini, ki je vezana na C2-atomu, ki je pri celulozi  $-OH$  skupina pri hitinu pa je to acetamid. Struktura hitina je vlaknasta, tako kot celulozna. S kislom hidrolizo pa se poleg glikozidne vezi cepi še vez med dušikom in ogljikom, tako da nastaneta 2-D-glukozamin in očetna kislina (Boyer, 2002, str. 197)



Slika 29: Strukturna formula dela molekule hitina

### 3.4.5 Glikozaminoglikani

Glikozaminoglikani so polisaharidi, sestavljeni iz ponavljajočih se disaharidnih enot, ki so med seboj povezane z  $\beta$ -1,4-glikozidno vezjo. Nahajajo se v vezivnih tkivih in sluzi živali. Vežejo vodo in katione in s tem povečajo elastičnost vezivnih tkiv. V vezivnih tkivih sesalcev so povezani s proteini, kot so: kolagen, elastan in keratin. Eden izmed najpomembnejših glikozaminoglikanov je **hialuronska kislina**. To je linearen polimer polisaharidov, ki jo

najdemo v koži, hrustancu sklepov in sklepnih tekočinah sesalcev ter v kapsulah ponavadi patogenih bakterij. Veže veliko vode ter daje visoko elastičnost oziroma drsnost sklepne tekočine in s tem izboljša prehrano sklepov. Sinteza glikozaminoglikanov poteka na ribosomih endoplazemskega retikuluma. Razgradnja poteka v lizosomih, s pomočjo lizosomalnih hidrolaz in transferaz. Razgradnja hialuronske kisline na disaharidne enote poteče z encimom hialuronidazo (Voet in Voet, 1995, str. 264). Primeri še nekaterih glikozaminoglikanov so: dermatan-sulfat, ki se nalaga v fibrilarni strukturi kolagena in koži, hondroitin-4-sulfat, ki je trdna snov v hrustancu in aorti, keratan-sulfat, ki ga najdemo v mrežnici in hrustancu ter heparan-sulfat, ki je normalno samo v stenah krvnih žil.

### **Spletne povezave:**

<http://www.stolaf.edu/people/giannini/biological%20ananimations.html>

spletna stran, kjer je več animacij, med drugim tudi animacija raztapljanja glukoze v vodi

<http://www.wiley.com/legacy/college/boyer/0470003790/animations/animations.htm>

interaktivni koncepti v biokemiji pri založbi Wiley; kliknite na »gluconeogenesis« - animacija procesa nastajanja glukoze, kliknite na »glycolysis« - animacija procesa glikolize

### **Vprašanja za ponavljanje:**

1. Definirajte vsakega od navedenih izrazov in, če je mogoče, navedite primer:

- i) monosaharid
- ii) ketoza
- iii) oligosaharid
- iv) kiralni center
- v) anomerni center
- vi) reducirajoči sladkor
- vii) hitin
- viii) ksilan
- ix) celuloza
- x) lignin
- xi) laktozna intoleranca
- xii) inzulin
- xiii) homopolisaharid
- xiv) D- konfiguracija
- xv) mutarotacija
- xvi) glikozidna vez
- xvii) glikoprotein
- xviii) proteoglikan
- xix) glikogen

2. Naštete po dve spojini, ki ju uvrščamo med naslednje vrste ogljikovih hidratov:

- i) monosaharid
- ii) disaharid
- iii) polisaharid
- iv) homopolisaharid
- v) heteropolisaharid

3. Navedite encime, ki sodelujejo pri razgradnji naslednjih saharidov:

- i) celuloza
- ii) škrob
- iii) laktoza
- iv) hitin

4. Zakaj so vsi monosaharidi in disaharidi topni v polarnih topilih – vodi?

5. Kaj bi svetoval prijatelju, ki trpi za laktozno intoleranco in kaj v primeru, če je alergičen na gluten?

## 4 AMINOKISLINE IN BELJAKOVINE

### 4.1 UVOD

Izraz protein je leta 1838 prvič uporabil nizozemski kemik Gerardus Mulder, ko je poimenoval skupine molekul, ki so široko zastopane v vseh rastlinah in živalih. V grščini pomeni *proteios* glavni oziroma prvi v vrsti, s čimer je Mulder pravilno napovedal pomen proteinov. V slovenščini, posebej v zvezi s prehrano, proteine pogosto imenujemo tudi beljakovine. Proteini, ki so biološki polimeri aminokislin, imajo veliko različnih struktur in funkcij. Strukturo vsakega od proteinov določa njegovo zaporedje aminokislin, ki je zapisano v genih (odsekih DNA). Značilna sestava in zaporedje aminokislin omogočata vsakemu proteinu, da se zvije v natančno določeno tridimenzionalno strukturo, ki jo potrebuje za svojo natančno določeno biokemijsko vlogo. Veliko število raznovrstnih bioloških funkcij je pri proteinih posledica številnih možnih kombinacij v aminokislinski sestavi (Boyer, 2002, str. 70).

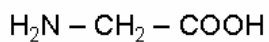
Beljakovine so pomembna komponenta v človekovi prehrani. Dnevno jih rabimo 0,8 g na kilogram telesne teže. V prebavnem traktu se pod vplivom prebavnih encimov beljakovine razgradijo na aminokislino, te pa telo absorbira in iz njih gradi svoje lastne beljakovine. Aminokislinska sestava proteinov v hrani ponavadi ni povsem enaka potrebam organizma, zato ta sam pretvarja aminokislino eno v drugo. Nekaterih aminokislin organizem ne more sintetizirati sam in jih mora dobiti s hrano. Tem pravimo esencialne aminokislino (npr. lizin, leucin, fenilalanin in druge). Cilj poglavja aminokislino in beljakovine je, da spoznate njihove osnovne strukture, lastnosti, delovanje in možnost njihove uporabe.

### 4.2 AMINOKISLINE

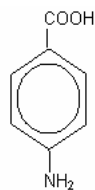
Aminokislino so derivati karboksilnih kislin, v katerih je eden ali več vodikovih atomov v alkilnem ali arilnem radikalni z eno ali več amino skupinami,  $-\text{NH}_2$  (sliki 30A, 31). Zato lahko aminokislino reagirajo kot kisline, baze ali pufri. Aminokislino so gradbeni deli beljakovin. Med seboj se povezujejo s **peptidno vezjo** ( $-\text{CO}-\text{NH}-$ ) (slika 33). Glede na lego amino ( $-\text{NH}_2$ ) skupine in karboksilne ( $-\text{COOH}$ ) skupine ločimo  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -, ...itd. aminokislino (slika 30B). Najvažnejše so  $\alpha$ -aminokislino, kjer je amino skupina vezana na ogljikov atom ob karboksilni skupini ( $\alpha$ -C-atom) (slika 30B, levo). V splošni obliki jih zapišemo tako, kot je prikazano na sliki 31 (Klofutar s sod., 1998, str. 250).

Glede na široko definicijo poznamo več sto aminokislin, ki so prisotne v rastlinskih in živalskih celicah. Osredotočili pa se bomo samo na aminokislino, ki so genetsko kodirane za vgradnjo v beljakovine (proteine) (razpredelnica 4). Samo 20 od znanih aminokislin sestavlja beljakovine. Aminokislino je sicer mogoče imenovati s sistematičnimi imeni, vendar so ta včasih dolga. Zato za najpogostejše aminokislino uporabljamo trivialna imena (razpredelnica 4). Vse aminokislino (razen heterocikličnih aminokislin prolina in hidrokisprolina) se dobro raztapljajo v vodi in so praktično netopne v etanolu in drugih organskih topilih. Naravne  $\alpha$ -aminokislino (izjema je le glicin) so optično aktivne, ker je  $\alpha$ -ogljikov atom asimetričen. Zaradi tega sta možna dva enantiomera. Živa bitja pa uporabljajo za gradnjo beljakovin samo aminokislino L- konfiguracijske vrste (Boyer, 2002, str. 70).

A.

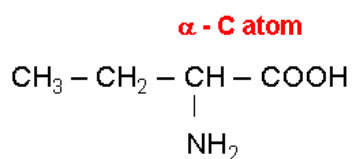


aminoocetna kislina (glicin)

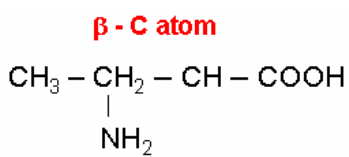


p-aminobenzojska kislina

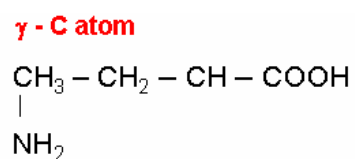
B.



α - aminobutanojska kislina  
(α - aminomaslena kislina)

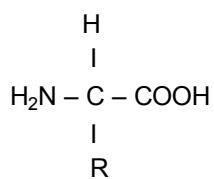


β - aminobutanojska kislina  
(β - aminomaslena kislina)



γ - aminobutanojska kislina  
(γ - aminomaslena kislina)

Slika 30: A) Različni aminokislini in B) poimenovanje aminokislin glede na položaj amino skupine



Slika 31. Splošen zapis molekule aminokislina; R – radikal

Tabela 4: Seznam 20 aminokislin, ki sestavljajo proteine ter njihove okrajšave

ime aminokislina	enočrkovni zapis	tričrkovni zapis
glicin	G	Gly
alanin	A	Ala
valin	V	Val
leucin	L	Leu
izoleucin	I	Ile
metionin	M	Met
fenilalanin	F	Phe
prolin	P	Pro
serin	S	Ser
treonin	T	Thr
cistein	C	Cys
asparagin	N	Asn
glutamin	Q	Gln
tirozin	Y	Tyr
triptofan	W	Trp
aspartat	D	Asp
glutamat	E	Glu
histidin	H	His
lizin	K	Lys
arginin	R	Arg

Vir: Prirejeno po Boyer, 2002, str. 70.

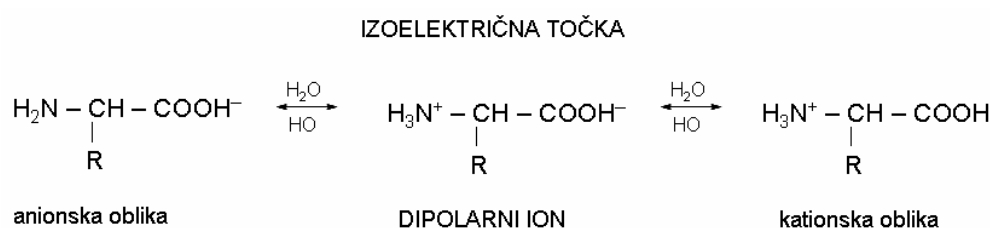
Glede na zmožnost sinteze aminokislin v človeškem telesu, jih delimo v dve skupini: esencialne aminokislina (telo jih ne more samo sintetizirati, dobiti jih mora s hrano) ter neesencialne aminokislina (telo jih lahko samo sintetizira). Človeški organizem rabi dnevno določeno količino esencialnih aminokislin. V različnih vrstah hrane so različne vsebnosti esencialnih aminokislin, v nekaterih pa določenih aminokislin sploh ni. Na primer, proteini žitaric in drugih rastlin ne vsebujejo lizina, v proteinih kravjega mleka in mesa ni metionina, v proteinih pšenice in rži ni treonina, v proteinih koruze in riža ni triptofana itd. Dodajanje esencialnih aminokislin v živila ima velik pomen predvsem v predelih sveta, kjer hrane ni v zadostnih količinah, oziroma ta ni raznolika. Z dodajanjem teh aminokislin povečajo hranilno vrednost živil ter tako zmanjšajo pomanjkanje esencialnih aminokislin v človeških organizmih. Znano je bogatenje riža z lizinom in treoninom. Zelo pomembno je tudi dodajanje aminokislin v prehrano za živali (Belitz in sod., 2004, str. 9).

#### 4.2.1 Razdelitev aminokislin

A–Aminokislina so osnovne enote polimernih spojin – polipeptidov in beljakovin. Glede na strukturo radikala R oziroma stranske verige, jih delimo v naslednje skupine (Klofutar s sod., 1998, str. 250):

1. Skupina, kjer je stranska veriga R je nevtralna (npr. glicin, alanin, leucin in izoleucin),
2. Skupina, kjer stranska veriga R vsebuje –OH skupino (npr. serin, treonin, tirozin, hidroksiprolin),
3. Skupina, kjer stranska veriga R vsebuje žveplov atom (npr. cistein, metionin),
4. Skupina, kjer stranska veriga R vsebuje karboksilno skupino (npr. asparaginska kislina, glutaminska kislina),
5. Skupina, kjer stranska veriga R vsebuje dodatno amino skupino (npr. lizin, arginin, histidin).

Nevtralne  $\alpha$ -aminokisljine so **amfoterne spojine**, ker vsebujejo bazično amino skupino in karboksilno skupino. V vodnih raztopinah obstajajo aminokisljine v obliki **dipolarnih ionov**, ki so v ravnotežju z **anionsko** in **kationsko** obliko aminokisljine (slika 32). Relativne koncentracije posameznih oblik  $\alpha$ -aminokisljin so odvisne od vrednosti pH raztopine, v katerem se te nahajajo in od vrste aminokisljine. V močno kislem mediju so vse aminokisljine v kationski obliki, v močno alkalnem pa v anionski obliki. Vrednost pH, pri kateri je koncentracija dipolarnega iona maksimalna in pri katerem sta koncentraciji anionske in kationske oblike enaki, imenujemo **izoelektrična točka**. Ta točka je odvisna od protonacijske konstante amino skupine in od deprotonacijske konstante karboksilne skupine. Izoelektrične točke nevtralnih aminokisljin so v območju vrednosti pH = 6,0 – 6,5, bazičnih aminokisljin pri vrednosti pH > 9, kisljih aminokisljin pa pri vrednosti pH < 4 (Klofutar s sod., 1998, str. 251).



Slika 32: Disociacija aminokisljin v vodi

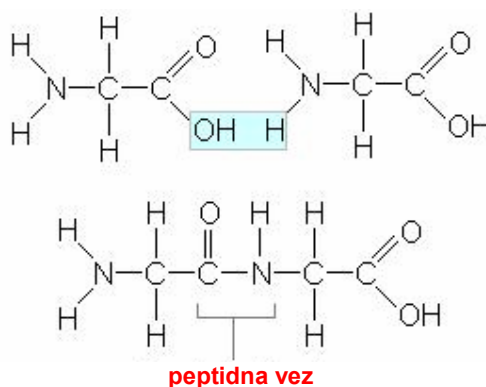
#### 4.3 PEPTIDI

*V zadnjem času so odkrili v kratkih peptidih, ki se nahajajo v celičnih stenah nekaterih bakterij tudi D-aminokisljine (npr. D-alanin, D-glutamat)? Ali lahko sklepate, kaj to pomeni za preživetje bakterij?*

*Ali veste, kaj bi se zgodilo, če bi v naše telo vnesli proteine z D-obliko aminokisljin?*

V polipeptidih in proteinih so  $\alpha$ -aminokisljine med seboj povezane s peptidno vezjo, **–CO–NH–** (slika 33). Reakcija, ko se dve aminokisljini povežeta med seboj s peptidno vezjo, ni spontana. Živa bitja za to porabljajo energijo. Nasprotno pa je hidroliza peptidov do aminokisljin spontana reakcija. Ko se aminokisljina vgradi v polipeptid, jo imenujemo **aminokisljinski ostanek**, ker se pri tem odcepi voda. S peptidno vezjo se lahko povezuje v verigo neomejeno število molekul aminokisljin. Peptide z dvema do desetimi aminokisljinami poimenujemo po predponi, ki izraža število spojenih aminokisljin, na primer: di-, tri-, tetra-, ... deka - peptid. Produkta z 10 – 100 aminokisljinami imenujemo **polipeptidi**, medtem ko tiste z več kot 100 aminokisljinami imenujemo **beljakovine** (Boyer, 2002, str. 78). Večina peptidov in proteinov, ki se nahajajo v celicah, vsebuje od 2 do 2000 aminokisljin (razpredelnica 5). Če predpostavimo, da je povprečna masa ene aminokisljine 110 Da

(Daltonov), potem je molekulska masa večine peptidov in proteinov med 220 in 220 000 Da (razpredelnica 5). Ne glede na število aminokislin, ki so prisotne v polipeptidu, ima ta vedno dva različna konca: **aminski** (N-konec) in **karboksilni** (C-konec). Po dogovoru se začne zapis in številčenje aminokislin v peptidu z aminskega konca (z leve strani) in gre v smeri proti karboksilnemu koncu (proti desni) (Boyer, 2002, str. 78).



Slika 33: Nastanek peptidne vezi iz dveh aminokislin glicina, pri čemer se je odcepila molekula vode

Pri nastanku peptidne verige se spremenijo lastnosti  $\alpha$ -aminskih in  $\alpha$ -karboksilnih skupin (razen tistih na N- oziroma C-koncih), lastnosti stranskih verig (R) pa ostanejo nespremenjene. To dejstvo ima velik pomen pri zgradbi beljakovin, ki jo bomo spoznali kasneje. Peptidna vez ima delno značaj dvojne vezi, kar pomeni omejeno vrtljivost. Ta lastnost močno vpliva na prostorsko strukturo polipeptidov, kar je za živi svet velikega pomena. Skupine N-H ene peptidne verige tvorijo vodikove vezi s karbonilnimi skupinami sosednje verige. Tako se lahko polipeptidne verige povezujejo med seboj. Vodikove vezi energetske gledano res niso posebno močne, vendar če jih je veliko, lahko dokaj trdno povezujejo polipeptidne verige (glej 1.2). Podobno lahko povezujejo vodikove vezi aminokislinske ostanke znotraj verige, če se ta zvije v spiralo. Vijačnica je namreč zelo pogosta oblika polipeptidnih verig v peptidih in beljakovinah (Boyer, 2002, str. 79).

Tabela 5: Lastnosti nekaterih proteinov

protein	molekulska masa (Da)	število aminokislinskih ostankov	število polipeptidnih verig
inzulin (goveji)	5733	51	2
citokrom c (človeški)	13 000	104	1
ribonukleaza A (goveji pankreas)	13 700	124	1
lizocim (jajčni beljak)	13 930	129	1
mioglobin (konjsko srce)	16 890	153	1
kimotripsin (goveji pankreas)	21 600	241	3
hemoglobin (človeški)	64 500	574	4
serumski albumin (človeški)	68 500	550	1
imunoglobulin G (človeški)	145 000	1320	4
RNA polimeraza ( <i>E.coli</i> )	450 000	4100	5
ferritin	450 000	4100	24
glutamat dehidrogenaza (goveja jetra)	1 000 000	8300	40

Vir: Prirejeno po Boyer, 2002, str.83.

Primeri biološko pomembnih peptidov z vidika človeka so:

- glutation – tripeptid, ki ima važno vlogo pri uravnavanju oksidoredukcijskih reakcij in kot »lovilec« prostih radikalov v celici;
- aspartam – dipeptid, ki se ga uporablja kot sladilo (200-krat slajši in s 16-krat nižjo kalorično vrednostjo kot saharoza);
- inzulin - polipeptid (sestavlja ga 51 aminokislin), ki regulira presnovo ogljikovih hidratov;
- enkefalini – peptidni hormoni, ki uravnavajo občutek bolečine;
- bradikinin (mediator vnetja).

## 4.4 BELJAKOVINE

Polipeptidom z velikim številom aminokislinskih ostankov (od sto do nekaj tisoč) pravimo **beljakovine** ali **proteini**. Molekule beljakovin so ene od osnovnih molekul življenja ali biomolekul. Prisotne so v vsaki živi celici in v vsakem njenem delu. Beljakovine tvorijo približno polovico mase suhe snovi v celici. V živi celici opravljajo številne in raznovrstne funkcije, pri čemer je njihova kemijska struktura zelo podobna. Sinteza proteinov, ki poteka v celici v skladu z informacijo, ki je zapisana v DNA, pripelje do nastanka mnogih različnih molekul. Za sintezo beljakovin uporabljajo živi organizmi le 20 aminokislin, in sicer v najrazličnejših kombinacijah. Tako kot iz 25 črk abecede tvorimo nešteto besed in stavkov, tako narava iz 20 aminokislin sestavlja veliko različnih beljakovin (Boyer, 2002).

### 4.4.1 Vloga beljakovin

Beljakovine imajo v organizmih številne funkcije (razpredelnica 6). Zelo pogosto delujejo kot **encimi**. Katalizirajo in uravnavajo kemijske reakcije v organizmih (na primer razgradnja hrane v prebavnem traktu, sinteza snovi, procesi celične delitve, itd.). Delujejo tudi kot **transportne molekule**. Transportni proteini vežejo in prenašajo organizmu potrebne snovi (hemoglobin v eritrocitih prenaša kisik do tkiv, lipoproteini prenašajo po krvi lipide, ki niso topni v krvi itd.). Beljakovine so tudi **obrambne molekule**. Protitelesa ščitijo organizem pred tujimi snovmi. Znani so proteini, ki sodelujejo v procesu strjevanja krvi (na primer fibrinogen in trombin) in s tem ščitijo organizem pred izgubo krvi. Po drugi strani pa so toksini, strupene substance, ki služijo kot obramba pred drugimi organizmi (na primer strupi kač, žuželk, mikroorganizmov – botulinum, itd.). Ena od vlog proteinov je, da delujejo kot **regulatorne** (hormoni) in **receptorske molekule**. Na ta način regulirajo delovanje organizma (na primer hormon inzulin regulira koncentracijo glukoze v krvi, G-protein pa prenaša signal hormonov v notranjost celice). Proteini pa delujejo tudi kot **skladiščne molekule**. Služijo kot zaloga za razvijajoči se organizem (na primer jajčni albumin, kazein iz mleka, gluten kot vir aminokislin za kalitev semena, itd.). In nenazadnje, proteini omogočajo gibanje. **Gibalna proteina**, kot sta na primer aktin in miozin, sta funkcionalni komponenti kontraktilnega sistema skeletnih mišic, se pravi, omogočata premikanje organizma. Dinein pa je osnova za premikanje spermijev in bičkarjev (Boyer, 2002, str. 79 - 82).

### 4.4.2 Velikost, sestava in lastnosti beljakovin

Vsaki beljakovini daje značilne in posebne lastnosti samo njej lastni nabor aminokislin (katerih zaporedje je določeno v genetskem kodu). Ena od pomembnih lastnosti je molekulska masa beljakovine. Izračunamo jo iz molekulskih mas posameznih aminokislin (razpredelnica

5). Glede na število polipeptidnih verig, ki sestavljajo proteine, jih delimo na monomerne proteine, ki so zgrajeni iz ene same polipeptidne verige ter na oligomerne proteine, ki so kompleksnejši, sestavljeni iz več polipeptidnih verig. Posamezno polipeptidno verigo imenujemo **podenota**. Celemu proteinu pravimo **protein z več podenotami**. Podenote, ki so med seboj povezane z nekovalentnimi interakcijami, so lahko enake ali različne (na primer hemoglobin je sestavljen iz dveh podenot  $\alpha$  in dveh podenot  $\beta$ ) (razpredelnica 5). Glede na to, ali imajo proteini v svoji strukturi neproteinske dele, jih razvrščamo v dve skupini: na enostavne proteine in sestavljene proteine. **Enostavni proteini** so zgrajeni samo iz aminokislinskih ostankov, medtem ko imajo sestavljeni proteini v svoji strukturi še dodatno komponento, imenovano **prostetična skupina** (na primer majhna organska molekula ali ion kovine), ki je pomembna za aktivnost proteina (Boyer, 2002, str. 83).

Fizikalne lastnosti proteinov so odvisne predvsem od narave stranskih verig na aminokislinskih ostankih. Pri fiziološki vrednosti pH (nevtralna vrednost pH) določimo električni naboj proteina tako, da seštejemo vse naboje na stranskih verigah, pri čemer se pozitivni naboj na N-koncu in negativni naboj na C-koncu izničita. Celokupni naboj proteina je predvsem pomemben pri raztapljanju proteina in pri različnih elektroforetskih tehnikah. Elektroforeza je metoda, s katero čistimo, ločujemo proteine iz zmesi in jim določamo molekulsko maso. Na osnovi oblike pa tudi topnosti v vodnem mediju, delimo proteine v dve skupini: na vlaknaste in kroglaste (razpredelnica 6) (Boyer, 2002, str. 83). **Vlaknaste (fibrilarne) beljakovine** predstavljajo temelj strukturne čvrstosti in trdnosti celic in organizmov (predvsem živalskih, pri rastlinah ima podobno vlogo celuloza). Prisotne so na primer v celicah kože (keratin, elastin), dlakah, nohtih (keratin), kitah (elastin), v medceličnem prostoru vezivnih tkiv (kolagen), v svili, vlaknih pajkovih mrež itd. V svoji zgradbi vsebujejo pretežno aminokislinske ostanke z nepolarnimi stranskimi verigami. Molekule vlaknastih beljakovin so med seboj povezane s številnimi medmolekulskimi vezmi, kar jih še v večji meri dela slabo topne v vodi, pri čemer pa imajo veliko natezno čvrstost. **Kroglaste (globularne) beljakovine** so večinoma topne v vodi in jih najdemo v telesnih in celičnih tekočinah, bodisi raztopljene bodisi kot sestavne dele celičnih in znotraj-celičnih membran. Imajo dinamično vlogo pri transportu, imunski zaščiti, katalizi in drugih procesih. Ker so topne v vodnih raztopinah je pričakovati, da imajo visoko vsebnost aminokislinskih ostankov s polarnimi in nabitimi stranskimi verigami (Boyer, 2002, str. 83).

Tabela 6: Primeri globularnih in fibrilarnih proteinov

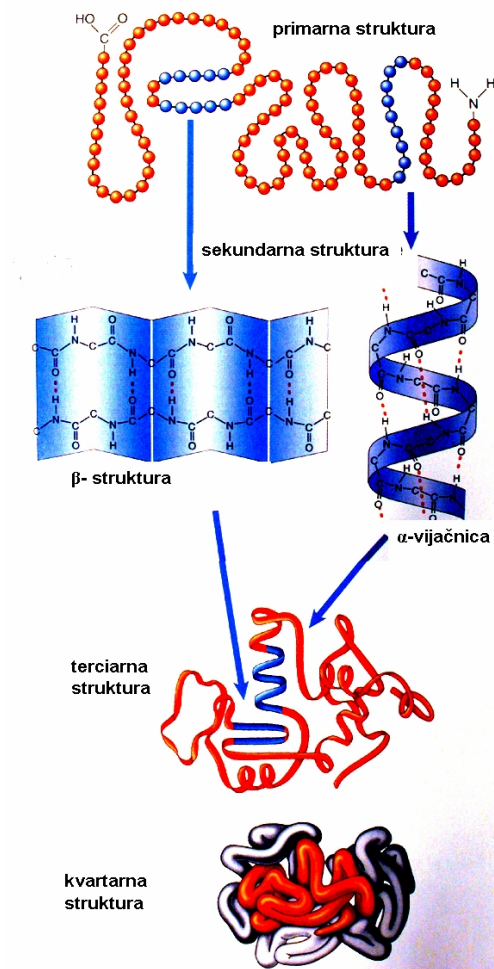
vrsta proteina	vloga
<b>GLOBULARNI PROTEINI</b>	
hemoglobin	transport kisika
mioglobin	skladiščenje kisika
ribonukleaza	hidroliza RNA
lizocim	hidroliza bakterijske stene
citokrom c	transport elektronov
imunoglobulin	obramba (protitelesa)
aktin	gibanje (mišični protein)
<b>FIBRILARNI PROTEINI</b>	
kolagen	strukturni protein
keratin	strukturni protein
miozin	gibanje (mišični protein)
elastin	prožnost

Vir: Prirejeno po Boyer, 2002, str. 84.

### 4.4.3 Struktura beljakovin

Zgradbo proteinov opisujemo na štirih ravneh: na ravni primarne, sekundarne, terciarne in kvartarne strukture (slika 34). **Primarna struktura** proteina je določena z zaporedjem (sekvenco) aminokislinskih ostankov v proteinu, ki so med seboj povezani s kovalentno peptidno vezjo. To zaporedje pa je izpeljano iz zaporedja nukleotidov v sporočilno RNA ali mRNA, ki je prepis zaporedja nukleotidov (gena) v DNA. Primarna struktura je, kot smo že omenili, torej neizbežna posledica zaporedja nukleotidov v DNA. **Primarna struktura je osnova za vse nadaljnje strukture**, oziroma ima odločujoč vpliv na tridimenzionalno strukturo. Krajši predeli primarnega zaporedja se zvijejo (drug drugemu se približajo zaradi intramolekularnih vodikovih vezi) v **sekundarne strukture**, ki vsebujejo ponavljajoče se elemente, kot sta  $\alpha$ -vijačnica in  $\beta$ -struktura (struktura nagubanega lista), zavoj in zanka. Elementi sekundarnih struktur se lahko povezujejo med seboj in se končno zvijejo v **terciarno strukturo**, ki podaja popolno tridimenzionalno ureditev v prostoru. Za četrto raven, **kvartarno strukturo**, je značilno povezovanje dveh ali več polipeptidnih verig (podenot) v funkcionalen protein z več podenotami. Tipičen protein, ki ima kvartarno strukturo je **hemoglobin**. Sestavljen je iz **dveh  $\alpha$**  in **dveh  $\beta$**  polipeptidnih verig (Boyer, 2002, str. 84).

Zelo pomembni dejavniki, ki določajo proteinsko strukturo, so šibke nekovalentne interakcije, ki predstavljajo najpomembnejše stabilizirajoče sile v molekuli proteina. To so (Boyer, 2002, str. 98-100): vodikove vezi (ki se vzpostavijo med atomi posameznih aminokislinskih ostankov ali pa med atomi aminokislinskih ostankov in vodo), elektrostatične sile, hidrofobne interakcije (ki se vzpostavijo med aminokisljinami z nepolarnimi stranskimi verigami in na ta način iz osrednjega dela izločijo vodo) in van der Waalsove interakcije. Relativen pomen posameznih nekovalentnih interakcij se razlikuje med posameznimi proteini in je odvisen od aminokislinske sestave, to je od zaporedja aminokislin. Poleg naštetih nekovalentnih interakcij so pri tvorbi terciarne proteinske strukture zelo pomembne disulfidne vezi (S-S), ki pa so kovalentne. Nativna konformacija proteina je bolj stabilna od razvite konformacije proteina (biološko neaktivne oblike), zato se protein po sintezi v celici vedno **zvije** v nativno – biološko funkcionalno obliko. V celici ta proces poteka večinoma spontano, pri zvijanju določenih proteinov pa pomagajo pomožni proteini t.i. **šaperoni** (angl. chaperones). Delujejo tako, da se vežejo na razvito ali delno razvito polipeptidno verigo in preprečujejo tiste interakcije, ki ne vodijo do nastanka biološko aktivne strukture (Boyer, 2002, str. 109).



Slika 34: Shematski prikaz štirih ravni proteinske strukture: primarna , sekundarna, terciarna in kvartarna struktura

Vir: Prirejeno po [http://academic.brooklyn.cuny.edu/biology/bio4fv/page/prot\\_struct-4143.JPG](http://academic.brooklyn.cuny.edu/biology/bio4fv/page/prot_struct-4143.JPG)

*Dobesedni slovenski prevod angleške besede chaperone je gardedama. Ali veste, kaj pomeni ta izraz? Zakaj mislite, da so ga uporabili za opis posebnih proteinov šaperonov, pomagačev pri zvižanju ?*

V določenih primerih se protein razvije. Popolni izgubi organizacije proteinske strukture pravimo **denaturacija**. Denaturacija vključuje porušitev sekundarne, terciarne in kvartarne strukture. Primarna struktura pa se pri tem ohrani; peptidne vezi ostanejo nedotaknjene. Kadar se denaturirani protein ne more več vrniti v svojo biološko nativno obliko, pravimo, da je denaturacija ireverzibilna (obratno stanje ni mogoče); v nasprotnem primeru pa je reverzibilna. Kot primer **ireverzibilne denaturacije** proteinov lahko navedemo spremembo jajčnih beljakovin po termični obdelavi. V jajčnem beljaku je prisoten protein albumin, ki je brezbarven. Ko ga segrevamo, porušimo njegovo nativno obliko - protein denaturiramo, kar lahko vidimo kot spremembo brezbarvnega beljaka v bel koagulant. Poleg segrevanja pa

lahko za ireverzibilno denaturacijo proteinov uporabimo tudi anorganske in organske kisline, soli težkih kovin, močne solne raztopine, organska topila (etanol) itd. Beljakovine lahko denaturiramo tudi **reverzibilno**, ponavadi z reagenti, kot so: blage solne raztopine lahkih kovin, ioni  $\text{NH}_4^+$ , aceton (pri nizkih temperaturah), sečnina (v neionski obliki) in blagi detergenti. Če tak denaturant odstranimo, se lahko razvit protein povrne v svojo nativno obliko (pravilno zvita polipeptidna veriga, ki je osnova za funkcionalen protein). Temu procesu pravimo **renaturacija**. Za denaturacijo proteinov se najpogosteje uporabljata sečnina ter gvanidinijev ion (gvanidinijev izotiocianat, gvanidinijev klorid) v 5 do 10 M koncentracijah (Boyer, 2002, str. 109).

Razgradnja beljakovin v našem telesu se prične v želodcu. Tam se proteini pod vplivom klorovodikove kisline (HCl) iz želodčnega soka najprej denaturirajo. Denaturacija proteinov močno olajša hidrolizo (encimsko razgradnjo), ker so v denaturirani molekuli peptidne vezi proteolitičnim encimom (proteazam) lažje dostopne kot pa v tesno zvitih nativnih proteinskih molekulah.

*Ali je po vašem mnenju prebava surovega jajca lažja ali težja kot prebava termično obdelanega jajca?*

#### 4.4.4 Proteini in peptidi kot kelatorji

**Kelatorji so snovi, ki vežejo kovinske ione.** Ta njihova lastnost zelo pripomore k stabilizaciji barvil in arome v hrani, kar ima na primer velik pomen za kvaliteto zelenjave v pločevinkah ter njeno teksturo. Vlogo kelatorjev ima lahko veliko naravnih sestavin hrane. To so: karboksilne kisline (oksalna, sukcinčna kislina), hidroksi kisline (mlečna, malična, citronska, tartarična kislina), polifosforne kisline (ATP – adenzin trifosfat), aminokisline, peptidi in proteini in porfirini. Sledi težkih kovin v hrani so lahko katalizatorji za oksidacijo lipidov. Ko se vežejo na kelatorje (proteine), se poveča učinkovitost antioksidantov in se zavre oksidacija askorbinske kisline ter lipidotopnih vitaminov, kar poveča kvaliteto in hranilno vrednost živila ter podaljša rok njegove uporabe (Belitz in Grosch, 1999).

#### **Spletne povezave:**

<http://www.stolaf.edu/people/giannini/biological%20anamatons.html>

spletna stran, kjer je več animacij; kliknite na »protein organization« - animacija strukture proteinov; kliknite na »protein folding« - animacija tvorbe proteinske strukture v vodi (pomen vodikovih vezi)

<http://www.wiley.com/legacy/college/boyer/0470003790/animations/animations.htm>

interaktivni koncepti v biokemiji pri založbi Wiley; kliknite na »protein folding« - animacija zvijanja proteinov (interaktivno); kliknite na »protein synthesis« - interaktivna animacija procesa sinteze proteinov

**Vprašanja za ponavljanje:**

1. Definirajte vsakega od navedenih izrazov in, če je mogoče, navedite primer:

- i) *protein*
- ii) *protein z več podenotami*
- iii) *aminokislina*
- iv) *aminokislinska stranska veriga*
- v) *primarna struktura proteina*
- vi) *terciarna struktura proteina*
- vii) *esencialna aminokislina*
- viii) *anionska oblika aminokislina*
- ix) *kationska oblika aminokislina*
- x) *dipolarni ion*
- xi) *izoelektrična točka*
- xii) *deprotonacija*
- xiii) *amfoterna spojina*
- xiv) *amfifilna spojina*
- xv) *aminski konec proteina*
- xvi) *karboksilni konec proteina*
- xvii) *prostetična skupina*
- xviii) *šaperoni*
- xix) *denaturacija – reverzibilna in ireverzibilna*

3. Navedite vsaj štiri biološko pomembne peptide in njihovo delovanje:

- i)
- ii)
- iii)
- iv)

4. Navedite razlike med globularnimi in fibrilarnimi proteini. Naštejte nekaj primerov v vsaki skupini!

5. Kakšna je vloga beljakovin, peptidov in aminokislina?

## 5 ENCIMI

### 5.1 UVOD

Večino celičnih procesov oziroma biokemijskih reakcij katalizirajo posebne beljakovine, ki jim pravimo **encimi** ali **biološki katalizatorji**. Ti so sposobni opravljati specifično reakcijo kemijsko gledano v relativno milih pogojih. Čeprav so encimi podvrženi enakim zakonom narave, ki urejajo interakcije in obnašanje snovi, se od navadnih kemijskih katalizatorjev pomembno ločijo v naslednjih točkah (Voet in Voet, 1995, str. 332): 1. večje reakcijske stopnje, 2. milejši pogoji poteka reakcij, 3. večja specifičnost reakcij, 4. možnost regulacije reakcij. Stopnje encimsko kataliziranih reakcij so tipično  $10^6$ - do  $10^9$ -krat večje od nekataliziranih reakcij in nekaj desetkrat večje od tistih, s katerimi potekajo kemijsko katalizirane reakcije. Encimsko katalizirane reakcije potekajo v relativno milih pogojih: temperature pod  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , pri  $10^5$  Pa ali približno 1 atmosfere in v območju nevtralne vrednosti pH. Nasprotno pa učinkoviti kemijski katalizatorji zahtevajo povišane temperature, večje koncentracije reaktantov, ekstremnejše vrednosti pH in tlake. Encimi imajo bistveno višjo stopnjo specifičnosti kot kemijski katalizatorji glede na lastnosti reaktantov - substratov, ki vstopajo v reakcijo, in produktov, ki nastajajo. To pomeni, da imajo encimske reakcije zelo redko stranske produkte. Primer: pri sintezi proteinov na ribosomih v celici, kjer je vpletenih zelo veliko različnih encimov, se tvorijo polipeptidi dolžine 1000 aminokislinskih ostankov praktično brez ene same napake. Nasprotno pa pri kemijski sintezi polipeptidov v laboratoriju stranske reakcije in nepopolne reakcije omejujejo natančne sinteze polipeptidov na 100 aminokislinskih ostankov. Katalitične aktivnosti mnogih encimov se spreminjajo v prisotnosti tudi drugih snovi, ne le substratov. Ti mehanizmi regulacije vključujejo: regulacijo same sinteze encima, regulacijo encimske aktivnosti z reverzibilno vezavo inhibitorja ali kofaktorja – aktivatorja, in nenazadnje s kovalentno modifikacijo encima.

Vse te posebne katalitične lastnosti encimov nas pripeljejo do centralnega vprašanja biokemije oziroma živilske kemije, s katerim se boste na kratko seznanili v tem poglavju: kako so encimi zgrajeni in kako delujejo? Glede na to, da danes pri procesiranju živil skoraj ni industrijskega procesa, kjer ne bi uporabljali encimov, jih bomo spoznali tudi kot »delovne konje« v živilstvu.

*Ali lahko napoveste, kakšne bi bile posledice za živilsko industrijo, če uporaba encimov v njenih procesih ne bi bila več možna ?*

### 5.2 ZGRADBA ENCIMOV

Vsi encimi so globularni proteini (glej 4.4.2.), katerih katalitične sposobnosti so odvisne od tridimenzionalne razporeditve njihovih polipeptidnih verig. Encimi se med seboj razlikujejo po svoji kvartarni ureditvi (v povezovanju več enot) in po prisotnosti neproteinskih komponent (kofaktorjev oziroma koencimov in prostetičnih skupin, ki so lahko različno trdno pripeti na polipeptidno verigo). Ti s svojo prisotnostjo ali odsotnostjo regulirajo katalitične lastnosti encima.

Encime v splošnem poimenujemo s končnico **-aze**, ki jo dodamo imenu substrata ali fraze, ki opisuje katalitično funkcijo encima (**ureaza**, alkoholna dehidrogenaza, oksidaza, katalaza). Po mednarodnem dogovoru, encime razdelimo v šest različnih razredov na osnovi kemijske reakcije, ki jo katalizirajo (Boyer, 2002, str. 128):

1. **oksidoreduktaze**: katalizirajo prenos vodikovih atomov, kisikovih atomov ali elektronov z enega substrata na drugega;
2. **transferaze**: katalizirajo prenos kemijske skupine med substrati;
3. **hidrolaze**: katalizirajo hidrolitične reakcije;
4. **liaze**: katalizirajo cepitve substrata v reakcijah, ki niso hidroliza;
5. **izomeraze**: konvertirajo izomere z znotrajmolekularnim preurejanjem;
6. **ligaze – sintetaze**: katalizirajo nastanek kovalentnih vezi, za kar potrebujejo energijo v obliki nukleozid trifosfatov (ki so lahko različni, ne samo ATP).

Vsak razred se nadalje deli glede na naravo kemijskih skupin, koencimov in drugih skupin, ki so vpletene v reakcijo. Vsakemu encimu je pripisana ustrezna štirištevilčna koda in nezamenljivo sistematično ime glede na reakcijo, ki jo katalizira.

Natančno poznavanje encima vključuje poznavanje številnih značilnosti encima. To so: molekularna struktura (primarna, sekundarna, terciarna, kvartarna struktura, vezava morebitnih kofaktorjev); biokemijske lastnosti proteina (izoelektrična točka, elektroforetska mobilnost, območje stabilnosti pri določeni vrednosti pH in temperature, spektroskopske lastnosti); encimske lastnosti (specifičnost, reverzibilnost, kinetika reakcij); termodinamika (aktivacijska energija, prosta energija, entropija); aktivno mesto (njihovo število, molekularna sestava, mehanizem delovanja med aktivnim mestom in substratom) in biološke lastnosti (mesto delovanja v celici, izoencimi, metabolni pomen reakcije, ki jo katalizirajo).

Za razumevanje delovanja encima je potrebno encim izolirati v čisti obliki in njegovo delovanje proučiti izven celice. Take študije so osnova za biokemijo, saj dajejo podatke, na osnovi katerih je možno razumeti lastnosti encimov in jih uporabiti v druge, tudi industrijske namene (reakcije na veliki skali). Te raziskave omogočajo tudi izdelavo ustreznih inhibitorjev, ki jih lahko uporabimo kot zdravila, omogočajo industrijsko rabo encimov, ali pa uporabo encimov kot senzorjev. Znan je test ELISA (encimsko vezan imunoabsorpcijski test) s katerim ugotavljajo prisotnost specifičnih snovi v nekem vzorcu, na primer: prisotnost kontaminant v hrani (alergeni, patogeni, herbicidi, insekticidi, itd...), prisotnost hormona nosečnosti v urinu (test nosečnosti), ali prisotnost specifičnih patogenih organizmov na nekem pridelku.

### 5.3 DELOVANJE ENCIMOV

Nekovalentne vezi, s katerimi se substrat in druge molekule (na primer voda kot topilo) vežejo na encim, so po svoji naravi identične tistim, ki narekujejo konformacijo samega proteina. To so: van der Waalsove sile, elektrostatske sile, vodikove vezi in hidrofobne interakcije. Za delovanje encimov so izjemnega pomena. **Van der Waalsove sile** so nespecifične privlačne sile, ki delujejo na razdaljah do 3-4 Å ( $10^{-10}$  m), na krajših razdaljah pa delujejo odbijajoče. Nastanejo zaradi nihanja naboja okrog atomov, ki je posledica gibanja elektronov v elektronskih ovojnicah. **Elektrostatske sile** nastanejo med dvema nabitima delcema. Enako nabiti delci se odbijajo, različno nabiti delci privlačijo. **Vodikove vezi** nastanejo med atomi vodika, kisika in dušika. So šibke, vendar zaradi velikega števila vezi igrajo zelo pomembno vlogo v bioloških sistemih, saj povečujejo stabilnost s povezovanjem med in znotraj molekul, posebno pri urejanju vode in zvijanju proteinov. Vodikove vezi določajo lastnosti vode, in so pomembne za zvijanje in stabilizacijo aminokislinskih ostankov sekundarne in terciarne strukture encimov (glej 1.2.). **Hidrofobne interakcije** nastanejo med

nepolarnimi molekulami, okrog katerih se molekule vode težko urejajo, zato je energetsko ugodnejše stanje, ko se nepolarne molekule zbližajo in medsebojno povežejo. Te sile so pomembne pri zvijanju encimov, saj povzročijo, da se hidrofobni aminokislinski ostanki skrijejo v notranjost globularne terciarne strukture encima, hidrofilni pa so v stiku z vodo, hkrati pa igrajo pomembno vlogo pri vezavi substrata (Voet in Voet, 1995, str. 174-178).

V splošnem je **vezavno mesto za substrat** nekakšna vdolbina na površju encima. Ta vdolbina je komplementarna geometrični obliki substrata (**princip »ključ in ključavnica«**). Aminokislinski ostanki, ki tvorijo vezavno mesto za substrat na površju encima so organizirani tako, da specifično interagirajo s substratom na način, ki substrat privlači - elektrokomplementacija. Molekule, ki se ločijo v obliki ali porazdelitvi funkcionalnih skupin od pravega substrata, se ne morejo produktivno vezati na encim. To pomeni, da ne morejo tvoriti stabilnih kompleksov substrat-encim, ki sicer vodijo v pretvorbo substratov v produkt. Z drugimi besedami, če nimate pravega ključa, pa naj je videti še tako podoben originalu, ne morete odkleniti komplementarne ključavnice. Vezavna mesta na površju encimov obstajajo tudi v odsotnosti vezanega substrata ali pa se pravilno uredijo tekom vezave substrata na encim. Študije kažejo, da je večina vezavnih mest za substrate v veliki meri že definirana v odsotnosti substrata, vendar se večina od njih tudi še do določene mere dodatno prilagaja vstopajočemu substratu (Boyer, 2002, str. 137).

Da je nek določen encim lahko aktiven, je nujno, da so zagotovljene naslednje zahteve: stereospecifičnost, geometrična specifičnost in morebitni kofaktorji encima (Voet in Voet, 1995, 334-337). Stereospecifičnost pomeni, da so encimi visoko specifični pri vezavi kiralnih substratov (ogljikovih atomov, na katere so pripete različne funkcionalne skupine) in katalizirajo njihove reakcije. Torej je vezavno mesto komplementarno organizirano kot substrat. Do produktivne vezave pride le s tistim substratom, ki ima prostorsko pravilno orientirane skupine, kar omogoči pravilno orientacijo substrata glede na aktivni center (podobno kot gre leva roka le v levo rokavico). Še pomembnejša lastnost od stereospecifičnosti encimov pa je njihova visoka selektivnost glede identitete kemijskih skupin na substratu (**geometrična specifičnost**). Poleg pravilne tridimenzionalne razporeditve skupin, morajo te skupine imeti tudi ustrezne kemijske lastnosti. Encimi se lahko razlikujejo v stopnji geometrijske specifičnosti. Nekateri so absolutno specifični le za eno spojino, drugi pa katalizirajo reakcije majhne skupine zelo sorodnih spojin (podobno kot različnim levim rokam bolj ali manj ustreza leva rokavica). **Kofaktorji** so ključni za delovanje nekaterih encimov (slika 35). Ob njihovi odsotnosti encimi ne morejo delovati. Glede na kemično zgradbo so si izredno različni (razpredelnica 7). Navadno so to **kovinski ioni**, ki predstavljajo center aktivnega mesta, ali **organske molekule**. Koencimi delujejo kot **kosubstrati**, brez njih reakcija tudi v prisotnosti substrata ne more poteči. **Prostetične skupine** so kofaktorji, ki so kovalentno pripete organske molekule (torej zelo močno), in zagotavljajo trajno delovanje encima – na primer hem, ki je vezan v hemoglobinu. Nekaj primerov koencimov najdete v razpredelnici 7.



Slika 35: Shematski prikaz aktivacije encima, ki za svoje delovanje potrebuje prisotnost neproteinske komponente – kofaktorja

Tabela 7: Primeri nekaterih encimskih kofaktorjev

IME KOFAKTORJA	KRATICA KOFAKTORJA
nikotinamid adenin dinukleotid	NAD <sup>+</sup>
nikotinamid adenin dinukleotid fosfat	NADP <sup>+</sup>
flavin adenin dinukleotid	FAD
flavin mononukleotid	FMN
koencim A (vitamin B <sub>5</sub> ali pantotenska kislina)	CoA
Tetrahidrofolat	THF
kovinski ioni: magnezij, železo, cink, baker	Mg, Fe, Zn, Cu
vitamin B <sub>1</sub> ali tiamin	TPP
biocitin (vitamin B <sub>7</sub> ali biotin)	
vitamin B <sub>12</sub> ali kobalamin	
oligosaharidi	
hem	

## 5.4 KEMIZEM ENCIMOV

### 5.4.1 Enote encimske aktivnosti

Delovanje encimov ni izraženo v enotah mase ali molov enot encima, ampak v obliki, ki ponazarja delovanje encima in potek encimske reakcije v določenih pogojih. **Internacionalna enota (U)** (angl. international unit) encima je definirana kot količina encima, ki spremeni 1  $\mu\text{mol}$  substrata v produkt v 1 minuti v definiranih pogojih (navadno pri temperaturi 25 – 30 °C in pri nevtralnem vrednosti pH). Standardna enota encimske aktivnosti ali **katal (kat)** je definirana kot količina encima, ki pretvori 1 mol substrata v produkt v 1 sekundi. En katal ustreza  $6 \cdot 10^7$  U. Za nekatere encime (amilaza, pepsin, DNAza, RNAza, celuloza), kjer so substrati kompleksne makromolekule z neznanimi relativnimi molekularnimi masami, ni možno definirati zgornjih dveh enot. V takih primerih uporabimo arbitrarne enote, ki jim za osnovo vzamemo neko oprijemljivo spremembo v kemičnih ali fizikalnih lastnostih substrata, na primer spremembo absorpcije v času (Belitz in Grosch, 1999).

Čistost encima v vodnih reakcijah je zelo pomembna. Čistost je definirana s specifično aktivnostjo, ki povezuje celokupno aktivnost s celotno količino prisotnega proteina. Specifična aktivnost je definirana kot razmerje med skupnim številom enot encima v reakciji in skupno količino proteina v reakciji. To je pomembno predvsem s proizvodnega stališča, saj je potrebno za proizvodnjo določene količine produkta uporabiti večjo količino manj čistega encimskega pripravka ali pa v primeru deaktivacije encima, večjo količino slabše aktivnega encima. Določanje števila enot encima je odvisno od spremljanja merljivih kinetičnih lastnosti, dostopnosti substrata in dostopnosti analitičnih pristopov k meritvam aktivnosti (Belitz in Grosch, 1999).

### 5.4.2 Regulacija encimske aktivnosti

Da lahko organizmi koordinirajo številne metabolne procese, odgovarjajo na spremembe v okolju, rastejo in se spreminjajo, morajo biti sposobni regulirati katalitične aktivnosti svojih encimov. To lahko naredijo ali z reguliranjem hitrosti sinteze in razgradnje tega encima ali s

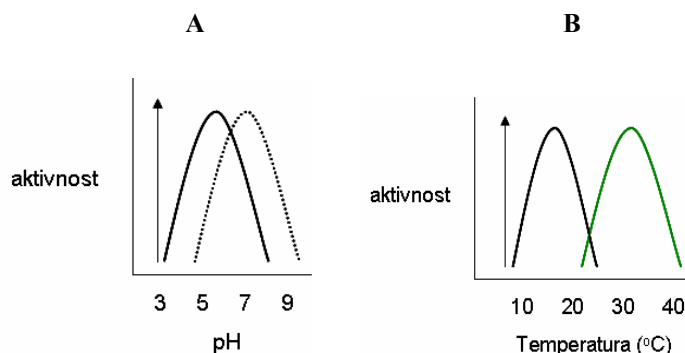
kontrolno encimske aktivnosti preko konformacijskih in strukturnih sprememb. S stališča delovanja encimov so zelo pomembne majhne molekule, efektorji, ki spreminjajo encimsko katalitično aktivnost. To se dogaja na dveh nivojih: ali s povratno inhibicijo s produktom ali z alosteričnimi spremembami aktivnosti z vezavo manjših regulatornih molekul na molekulo encima (Voet in Voet, str. 338).

S stališča uporabnosti encimov tudi v industriji pa so pomembni inhibitorni dejavniki ali inhibitorji. Poznamo več vrst inhibicije (Voet in Voet, 1995, str. 356 - 360). Na grobo inhibitorje delimo na **ireverzibilne** (ki tvorijo kovalentne vezi z aminokislinskimi ostanki v aktivnem centru encima in ga popolnoma inaktivirajo) in reverzibilne, pri katerih so interakcije z encimom prehodnega značaja. Reverzibilni inhibitorji so lahko kompetitivni, nekompetitivni ali mešani. O **kompetitivni inhibiciji govorimo takrat**, ko inhibitor in substrat tekmujeta za isto vezavno mesto na encimu (aktivni center). Inhibitor se veže na isto vezavno mesto kot substrat, zato se substrat ne more vezati. Inhibitor zmanjša koncentracijo prostega encima, ki lahko veže substrat. **Nekompetitivna inhibicija** poteka tedaj, ko se inhibitor veže zunaj aktivnega centra na encimu, kar povzroči spremembo aktivnega centra in posledično zelo močno zmanjša ali popolnoma izniči encimsko aktivnost. O **mešani inhibiciji** govorimo tedaj, ko se inhibitor veže na prosti encim in na kompleks encim-substrat.

### 5.4.3 Dejavniki okolja

Encimi so molekule, katerih lastnosti se zelo spreminjajo glede na dejavnike okolja: vrednost pH, temperaturo, količino proste vode in ionsko jakost okolja. Večina proteinov vretenčarjev je aktivnih znotraj ozkega območja vrednosti pH (5 do 9) (slika 36A) in temperature (10 do 60 °C) (slika 36B). Ta občutljivost je rezultat učinkov vrednosti pH in temperature na encim na več nivojih: na nivoju vezave substrata na encim, na nivoju katalitične aktivnosti encima na nivoju ionizacije substrata in na nivoju variacije proteinske strukture zaradi sprememb v interakcijah aminokislinskih ostankov, ki tvorijo protein, kar privede do razpleta proteina ali celo do kisle hidrolize. Zaradi zviševanja temperature v okolju lahko pride do naslednjih učinkov: do povišane notranje energije, do večje energije trkov in do večjega števila trkov na enoto časa (Whitehurst in Law, 2002, str. 6).

Ko se temperatura okolja dviguje, se poveča **notranja energija** molekul. Ta vključuje vibracijsko, rotacijsko in kinetično energijo. Previsoka raven te energije povzroči prekinitev šibkih vezi, ki določajo tri-dimenzionalno strukturo encima, kar na koncu pripelje do inaktivacije encima ali razpada substrata (Belitz in Grosch, 1999). Ko molekule trčijo, se kinetična energija molekul lahko spremeni v kemično potencialno energijo molekule, **energija trkov je večja**. Če ta postane dovolj visoka, lahko preide aktivacijsko energijo reakcije in prišlo bo do spremembe kemičnega stanja. Pri višjih temperaturah bo več molekul na enoto časa doseglo aktivacijsko energijo, kar lahko poveča stopnjo reakcije (Belitz in Grosch, 1999). Da bi encimi pretvorili substrat, morajo trčiti s substratom in vezati substrat na aktivno mesto. Pri višjih temperaturah je takih **trkov na enoto časa več**, zaradi tega je tudi več možnosti, da pride do pravih ureditev substrata in vezavnega mesta, kar posledično poveča stopnjo reakcije (Belitz in Grosch, 1999).



Slika 36: Shematičen prikaz različnih optimalnih vrednosti pH (A) in temperature (B) za dva različna encima

Kot velja za večino kemijskih reakcij, se stopnja encimskih reakcij povečuje s povišanjem temperature. Povišanje temperature za 10 °C poveča aktivnost za 50 do 100 % in variacije v temperaturi za 1 do 2 °C lahko povzročijo spremembe rezultatov za 10 do 20 % (slika 36B). Za večino encimskih reakcij prav tako velja, da se hitrost reakcij strmo povečuje proti optimalni temperaturi, nato pa strmo pada z nadaljnjim povečevanjem temperature. Ker večina encimov vretenčarjev denaturira pri temperaturah nad 40 °C, ti niso najbolj uporabni za industrijsko rabo. Zato se v industrijskih procesih uporablja encime drugih organizmov, ki so ali prilagojeni na višje (80 do 120 °C pri visokem tlaku) ali pa na nižje temperature (1 do 10 °C) (slika 36B). Ti encimi izvirajo iz virusov, bakterij, arhej in gliv, ki v naravi živijo v ekstremnih okoljih. Shranjevanje encimov pri 5 °C je v splošnem primerno, vendar so nekateri encimi tako nestabilni, da izgubijo svojo aktivnost četudi so zamrznjeni pri nižjih temperaturah (Belitz in Grosch, 1999).

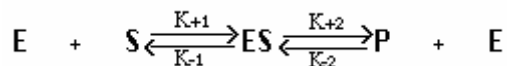
Kako vpliva pH vrednost na delovanje encimov (slika 36A)? To lahko dobro pogledamo na primeru dveh encimov, ki sodelujeta pri prebavi proteinov v človeških prebavilih, pepsinu in tripsinu. Glavni hidrolitični encim v želodcu je pepsin. Ta nastane iz neaktivnega predhodnika, pepsinogena, pod vplivom HCl v želodčnem soku in samega pepsina. Pepsin je endopeptidaza in najbolje deluje pri vrednosti pH okrog 1. Pankreasni sok, ki se izloča v začetni del tankega črevesa (dvanajstnik), pa je alkalen (vrednosti pH 8-9) zaradi visoke vsebnosti hidrogenkarbonatnih ionov ( $\text{HCO}_3^-$ ). V takem bazičnem okolju pa zelo dobro delujejo tripsin, kimotripsin in elastaza. Pepsin v tem okolju ne deluje več. Vsi naštetni encimi pankreasnega soka se izločajo v obliki prekursorjev, iz katerih pod določenimi pogoji nastanejo aktivni encimi po odcepitvi krajših peptidov (Abram, 2003).

#### 5.4.4 Encimska kinetika

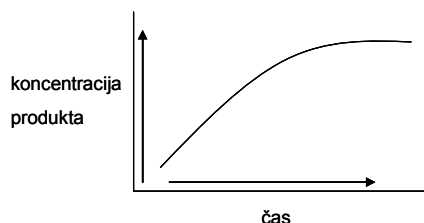
Encimska kinetika je le veja kemijske kinetike in kot taka in ima z njo veliko skupnega. Stopnja encimske reakcije je premo sorazmerna frekvenci, s katero se srečajo ustrezne molekule in aktivacijski energiji, ki jo je potrebno dovesti, da reakcija steče. Michaelis in Mentenova sta že v 19. stoletju predlagala mehanizem, po katerem se molekule encima (E) in substrata (S) hitro in reverzibilno vežejo v kompleks encim-substrat (ES). Kompleks ES lahko doživi dve usodi, saj lahko razpade nazaj na prosti encim in substrat, ali pa se reverzibilno pretvori v prosti encim in produkt (P) (Voet in Voet, 1995, str. 351-352). Simboli  $K_{+1}$ ,  $K_{-1}$  in

$K_{+2}$  in  $K_{-2}$  označujejo hitrostne konstante za posamezne stopnje, kar lahko opišemo z enačbo na sliki 37A in grafičnim prikazom na sliki 37B.

A.



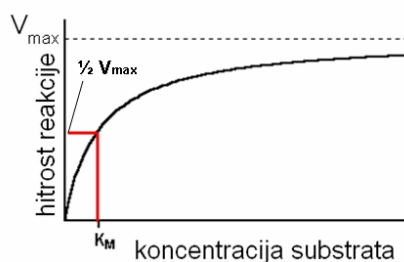
B.



Slika 37: Enačba (A) in shematičen prikaz (B) poteka nastajanja encimskega produkta

**Michaelis - Mentenina konstanta  $K_M$**  je definirana kot koncentracija substrata, pri kateri ima reakcija polovico maksimalne hitrosti  $V_{max}$  (sliki 38 in 39). Majhna  $K_M$  kaže, da je encim zasičen (saturiran) že pri nizkih koncentracijah substrata. Ima torej veliko afiniteto za substrat, kar pomeni, da je maksimalna hitrost dosežena že pri relativno nizkih koncentracijah substrata. Nasprotno pa velika  $K_M$  kaže, da encim potrebuje visoke koncentracije substrata, da doseže maksimalno hitrost (Voet in Voet, 1995, str. 351-352).

Graf, ki prikazuje hitrost encimsko katalizirane reakcije v odvisnosti od koncentracije substrata (pri konstantni koncentraciji encima), imenujemo tudi Michaelis-Mentenin graf. Hitrost reakcije pri nizkih koncentracijah substrata narašča linearno s koncentracijo substrata, saj ima vsaka molekula substrata na razpolago »svojo« encimsko molekulo, ki jo pretvori v produkt. Iz tega, linearnega dela grafa, lahko določimo tudi začetno hitrost encimske reakcije ( $v_0$ ). Ko pa koncentracijo substrata povečujemo, pride do nasičenja razpoložljivih encimskih molekul s substratom in hitrost reakcije se zmanjša. Pri popolnem nasičenju encim »dela« z maksimalno hitrostjo ( $V_{max}$ ), ki je neodvisna od nadaljnjega povečanja koncentracije substrata.



Slika 38: Shematičen prikaz odvisnosti hitrosti encimske reakcije od koncentracije substrata (Michaelis-Mentenin graf)

$$v_o = \frac{V_{\max} [S]}{K_M + [S]}$$

$v_o$ .....začetna hitrost encimske reakcije

[S].....trenutna koncentracija substrata

$V_{\max}$ .....maksimalna hitrost reakcije pri danih reakcijskih pogojih (vrednost pH, temperatura, ...)

$K_M$ .....Michaelis-Mentenina konstanta izbranega encima

Slika 39: Zapis za določanje hitrosti encimsko katalizirane reakcije

## 5.5 ENCIMI V ŽIVILSTVU

Pri procesiranju hrane je človek uporabljal kemijske reakcije, ki jih katalizirajo encimi, že od davnih časov naprej. Encimi so ali integralni deli hrane ali pa pridejo vanjo z mikroorganizmi, ki so v živilih namerno ali pa kot kontaminacija. Dodatek encimskih preparatov živalskega, rastlinskega in predvsem mikrobnega izvora je dandanes stalna praksa. Taka namenska uporaba encimskih dodatkov zagotavlja vrsto prednosti pri procesiranju hrane: izrazito specifičnost do substrata, velike reakcijske hitrosti pri blagih reakcijskih pogojih (temperatura, vrednost pH, tlak) ter hiter in neprekinjen, lahko kontroliran reakcijski proces ob splošno nizkih stroških obratovanja in investicij.

Kot že omenjeno, pridobivajo encime za uporabo pri industrijski predelavi hrane iz različnih virov: višjih rastlin, živali in predvsem iz **mikroorganizmov**. Najpogosteje uporabljajo glive in sicer vrste iz rodu *Aspergillus*, *Penicillium*, *Saccharomyces* ter bakterije (vrste iz rodu *Bacillus*). V zadnjih letih se v teh procesih vedno bolj uporablja mikroorganizme, ki so genetsko modificirani. Na ta način se izognejo pridobivanju določenih encimov iz živali. Na primer encim renin, ki se ga uporablja pri sirjenju mleka, so včasih pridobivali iz želodca mladih telet, zdaj pa v ta namen uporabljajo genetsko spremenjene proteinaze, ki jih pridobijo iz gliv rodu *Mucor* (Whitehurst in Law, 2002).

Encimi, ki jih uporabljajo pri industrijski predelavi hrane so: oksidoreduktaze, hidrolaze in izomeraze. Iz skupine **oksidoreduktaz** se v proizvodnji hrane najpogosteje uporabljajo: glukoza-oksidadza, katalaza in lipookisgenaza. Glukoza-oksidadza katalizira oksidacijo glukoze, pri čemer se porablja kisik iz okolice. Zato se jo uporablja za odstranitev glukoze ali kisika iz živila. Pri tem se tvori  $H_2O_2$ , ki se ga občasno uporablja kot oksidirajočo snov, najpogosteje pa se ga odstrani z encimom katalazo. Ko se kisik iz okolice v tesno zaprti embalaži v tej reakciji porabi, se zniža oksidacija maščob in oksidativna razgradnja naravnih pigmentov. Katalaza razgrajuje vodikov peroksid,  $H_2O_2$ , ki je v hrani prisoten kot stranski produkt po delovanju glukoze-oksidadze. Lipookisgenaza katalizira oksidacijo nekaterih nenasičenih maščobnih kislin, na primer linolne, linolenske, arahidonske kisline, v monohidroperoksidi. Uporablja se jo pri pridelavi testa iz pšenične moke (Belitz in Grosch, 1999).

Največ encimov, ki jih uporabljajo pri industrijski predelavi hrane, je iz skupine **hidrolaz**. Od vseh proteolitičnih encimov v industrijskih procesih se najpogosteje uporabljajo **endopeptidaze** (na primer tripsin, kimotripsin, papain), ki hidrolizirajo peptidno vez. Proteinaze dodajajo pšenični moki, s čimer spreminjajo lastnosti testa, mleku (za sirjenje),

mesu (za zorenje in mehčanje) itd. **Lipaze**, ki hidrolizirajo samo emulgirane acil-lipide in so aktivne na stiku vodnega in lipidnega sloja, uporabljajo pri pridelavi sira (ojačanje arome), čokolade, želatine, itd. Iz skupine hidrolaz, ki cepijo glikozidno vez (**glikozidaze**), uporabljajo  $\alpha$ -amilaze,  $\beta$ -amilaze, glukoamilaze (predelava škroba, pridelava piva), in številne druge. Iz skupine **izomeraz** je zelo pomembna glukoza-izomeraza, ki jo uporabljajo pri proizvodnji škrobnega sirupa z visoko vsebnostjo fruktoze (Belitz in Grosch, 1999).

*Več informacij o biotehnološkem pridobivanju aminokislin in encimov, ki jih potem uporabljajo tako v prehranbeni kot tudi v drugih industrijah, lahko dobite na primer v učbeniku *Microbiology of Microorganisms* (Brock s sod., 1994, str. 380 – 384).*

#### **Spletne povezave:**

<http://www.stolaf.edu/people/giannini/biological%20anamations.html>

spletna stran, kjer je več animacij; pod napisom »Enzymes« je 6 različnih animacij; za ogled kliknite na vsako od njih

<http://www.wiley.com/legacy/college/boyer/0470003790/animations/animations.htm>

interaktivni koncepti v biokemiji pri založbi Wiley; kliknite na »enzyme inhibition« - animacija encimske inhibicije (interaktivno); kliknite na »enzyme specificity« - interaktivna animacija specifičnosti delovanja encimov

#### **Vprašanja za ponavljanje:**

1. Definirajte vsakega od navedenih izrazov in, če je mogoče, navedite primer:

- i) encim
- ii) aktivno mesto
- iii) aminokislina
- iv) reverzibilni - ireverzibilni inhibitor
- v) model ključa in ključavnice
- vi) Michaelis-Mentenin graf
- vii) nekompetitivni inhibitor
- viii) kofaktor
- ix) geometrična specifičnost
- x) kosubstrat
- xi) prostetična skupina
- xii) aktivni center

2. Katere za živilsko kemijo uporabne encime poznaš? Opiši njihove osnovne reakcije.

3. Katere izjave ne veljajo za encime?

- i) vsi encimi so beljakovine
- ii) encimi povečajo hitrost reakcije

iii) encim in substrat povezujejo nekovalentne interakcije

iv) encimi so specifični za substrat

4. Katere encime dodajajo v prehranske izdelke, da bi zmanjšali pojavljanje laktozne intolerance?

5. Kako dejavniki okolja vplivajo na delovanje encimov? Kako to vpliva na izbiro encimov za industrijske postopke priprave hrane?

## 6 VITAMINI IN MINERALI

### 6.1 UVOD

Danes se pri procesiranju živilom velikokrat dodaja vitamine in minerale. S tem izboljšajo njihovo prehransko vrednost. Glede na to, da imajo vitamini in minerali odločujoč vpliv na naše življenje, je prav, da se seznanite z osnovnim vedenjem o teh izredno pomembnih substancah za človeški organizem.

*Ali veste, kaj se je zgodilo evropskim pomorcem v 16. stoletju, ko so začeli pluti po vsem svetu in so bili mesece na ladjah brez svežega sadja in zelenjave? Kakšen je bil ukrep angleške mornarice v 18. stoletju, da so te tegobe premagali ?*

### 6.2 VITAMINI

**Vitamini** so velika skupina precej majhnih organskih molekul, ki so si po kemijski zgradbi zelo različne. Povezuje pa jih njihova skupna lastnost in sicer, da so (sicer v majhnih količinah) organizmu nujno potrebni za rast in razvoj, saj so vpleteni v različne biološke procese. Ljudje in večina drugih organizmov potrebujejo vitamine v prehrani, saj so tekom evolucije izgubili sposobnost njihove sinteze v zadostni količini za svoj obstoj (Carola s sod., 1992, str. 831). Ime vitamini izvira iz obdobja, ko so odkrili prve tovrstne spojine, ki so bile po zgradbi amini (*vita* – lat. življenje, *amin* – snov, ki vsebuje dušik). V celici imajo katalitično vlogo, pogosto so deli koencimov oziroma prostetičnih skupin (primer: vitamin niacin in koencim NAD<sup>+</sup>). Izraz **koencim** označuje organsko ali koordinacijsko spojino, ki pomaga encimu. Ko sodeluje v katalitičnem procesu, je koencim lahko vezan na encim šibko ali zelo močno. Izraz **prostetična skupina** uporabljamo za tisti koencim, ki je na encim vezan kovalentno ali zelo močno nekovalentno in je zato z njimi stalno združen (Boyer, 2002, str. 156).

Vitamine delimo v dve veliki skupini glede na njihovo topnost – vodotopne in lipidotopne. Predstavniki obeh skupin, njihove kemijske značilnosti in biološko vlogo najdete v razpredelnici 7. Vitamine, topne v lipidih oziroma nepolarnih topilih, lahko večinoma opredelimo kot terpene (derivate izoprena) (Boyer, 2002, str. 223). Dandanes mnogo vitaminov sintetično pridobivajo v biotehnoloških procesih s pomočjo mikroorganizmov, bakterij in gliv. Tak primer je pridobivanje vitaminov B<sub>12</sub> (kobalamina) in B<sub>2</sub> (riboflavina) (Brock s sod., 1994, str. 380).

Tabela 8: Vodotopni in lipidotopni vitamini, njihove kemijske značilnosti in biološka vloga

VODOTOPNI VITAMINI			
VITAMIN	SPLOŠNO IME	KEMIJSKE ZNAČILNOSTI	BIOLOŠKA VLOGA
B <sub>1</sub>	tiamin	pirimidinski in tiazolni obroč s krajšo verigo ogljikovodikov	del koencima tiamin pirofosfata, dekarboksilacija
B <sub>2</sub>	riboflavin	derivati aromatskih cikličnih spojin, ki vsebujejo dušik, pripeto imajo še ogljikovodikovo verigo	glavni del encimskih kofaktorjev FMN, FAD; oksidoredukcija, energetski metabolizem
B <sub>3</sub>	niacin, niakotinamid	piridinski derivat s karboksilno skupino (niacin) oziroma amidno skupino (nikotinamid)	del NAD <sup>+</sup> , NADP; oksidoredukcija; metabolizem maščob, ogljikovih hidratov
B <sub>5</sub>	pantotenska kislina	amid D-pantoata in beta alanina	sestavni del koencima-A; prenašanje acilnih skupin, metabolizem in sinteza maščob, proteinov in ogljikovih hidratov
B <sub>6</sub>	piridoksin, piridoksamin, piridoksal	derivati aromatskih cikličnih spojin, ki vsebujejo dušik	sodeluje v metabolizmu aminokislin, sintezi hemoglobina, histamina in neurotransmiterjev
B <sub>7</sub>	biotin, vitamin H	tetrahidroimidazoloni obroč pripet na tetrahidrotiofenski obroč	prenašalec -COO <sup>-</sup> skupine; celična rast, metabolizem lipidov in aminokislin
B <sub>9</sub>	folna kislina	sistem več aromatskih obročev, ki vsebujejo dušik, pripeto imajo še ogljikovodikovo verigo	nastajanje in vzdrževanje novih celic; izjemen pomen pri intenzivnih celičnih delitvah (podvajanje DNA); koencim tetrahidrofolat prenaša C1 skupine
B <sub>12</sub>	kobalamin	ciklični tetrapirrol	prenos metilne skupine, redukcija ribonukleotidov do deoksiribonukleotidov
C	L-askorbinska kislina	derivat furana	prenašalec elektronov; antioksidant, preprečuje poškodbo bioloških makromolekul zaradi delovanja prostih radikalov
	holin	aminoalkohol	struktura membran, prenos živčnih signalov (acetilholin), vir metilnih skupin
LIPIDOTOPNI VITAMINI			
VITAMIN	SPLOŠNO IME	KEMIJSKE ZNAČILNOSTI	BIOLOŠKA VLOGA
A	retinol	terpen z 20 ogljikovimi atomi	pretvori se v retinal; absorpcija svetlobe
D	več oblik, ena je D3 – holekalciferol	po kemijski zgradbi je steroid, nastane s pomočjo UV-svetlobe	regulacija metabolizma kalcija in fosforja
E	α-tokoferol	aromatski obroč z dolgo verigo ogljikovodikov	antioksidant, preprečuje oksidativno poškodbo membran in bioloških makromolekul zaradi delovanja prostih radikalov
K	filokinon	dvociklični sistem z dolgo verigo ogljikovodikov	regulacija strjevanja krvi, nastajanja kosti

Vir: Prirejeno po Carola s sod., 1992, str. 832-833.

*Vitamine dodajajo v hrano, da nadoknadijo njihovo izgubo med procesiranjem ali da izboljšajo njeno prehransko vrednost. Ti dodatki so pomembni še posebej pri izdelavi (ali predelavi) sadnih sokov, zelenjave v pločevinkah, mleka, moka in peciva, margarine ter prehranskih formul za majhne otroke (adaptirane mlečne formule ter sadne in zelenjavne kašice, sokovi).*

Človeku je večinoma potrebno s hrano dobiti dnevno zelo majhno količino vitaminov, navadno mikrogram ali miligram. Za preprečevanje nekaterih bolezni pa včasih priporočajo izredno velike količine, tudi nekaj gramov na dan (npr. vitamin C in niacin). Pomanjkanje nekega vitamina v prehrani navadno povzroči točno določeno bolezen ali stanje. Za pomanjkanje nekega vitamina ali več vrst vitaminov v telesu uporabljamo izraz **hipovitaminoza** (v ekstremni obliki **avitaminoza**). Uživanje velikih količin vodotopnih vitaminov navadno za človeka ni škodljivo, saj se količine, ki so večje od potrebnih, izločijo z urinom iz organizma. Nasprotno pa uživanje prevelikih količin lipidotopnih vitaminov (na primer vitaminov A ali D), ki se kopičijo v maščobnih tkivih in membranah, lahko povzroči resne zdravstvene težave. Takemu stanju pravimo **hipervitaminoza**. Biološka vloga koencimov, ki nastajajo iz vodotopnih vitaminov, so dobro poznane, medtem ko je delovanje lipidotopnih vitaminov na molekularni ravni slabše znano. Ni še povsem jasno, ali so tudi ti vitamini izhodne snovi za koencime. Nekateri od lipidotopnih vitaminov se v celici pretvorijo v »aktivno obliko«. Na primer, vitamin A (razpredelnica 8), ki je alkohol retinol, se v celici pretvori v aldehyd retinal. Ta v procesih vidnega ciklusa deluje kot kromoforni koencim in absorbira svetlobo (Belitz in Grosch, 1999).

*Ali veste, da so iz ostankov nekaterih fosilnih kosti človeških prednikov ugotovili, da je bil vzrok njihove smrti zastrupitev z vitaminom A?*

### 6.3 MINERALI

Hrana je ponavadi obilen vir mineralov. V prehrabeni industriji jih uporabljajo kot aditive, od teh najbolj pogosto železo (Fe), ki ponavadi ni v celoti na voljo, kalcij (Ca), magnezij (Mg), baker (Cu) in cink (Zn). Jodiranje soli pa je zlasti pomembno za ljudi, ki živijo na področjih kjer je pomanjkanje joda. **Minerali** so anorganske snovi, ki v organizmu vzdržujejo konstanten osmotski tlak telesnih tekočin (zunaj- in znotraj-celičnih tekočin, krvi, cerebrospinalne tekočine, itd.), ki predstavlja pomemben gradnik opornih tkiv (kosti, hrustanca, ..), mišic, zob in so nasploh vpleteni v vsa dogajanja v telesu (encimske reakcije, fiziološki procesi, imunski procesi,...). So nujno potrebne sestavine, ki jih organizmi ne morejo sami sintetizirati, ampak jih dobijo iz okolja s prehrano. Minerali so največkrat v obliki soli, ki v vodnih raztopinah disociirajo (razpadejo na ione). Tudi v vitaminsko-mineralne izdelke so minerali vgrajeni v obliki soli (na primer magnezijev sulfat, železov fumarat, bakrov sulfat).

Nekatere minerale, kot so: natrij, klor, kalij, fosfor, kalcij in magnezij, štejemo k **makroelementom**, ker jih naše telo potrebuje v razmeroma velikih količinah. Drugi minerali, ki jih telo potrebuje v majhnih količinah imenujemo tudi **mikroelementi** (minerali v

sledovih). V to skupino mineralov štejemo železo, cink, baker, mangan, molibden, selen, jod, fluor itd. (Carola s sod., 1992, str. 831). Zadostno količino mineralnih snovi dobimo le s pravilno in uravnoteženo prehrano. Če v naši prehrani primanjkuje mineralnih snovi, je smotno, da jih zaužijemo s pomočjo prehranskih dopolnil. Vendar pa moramo biti pozorni, da jih ne uživamo v prevelikih odmerkih, saj ima lahko presežek nekaterih mineralov škodljive (toksične) posledice na človeški organizem. V spodnjem besedilu je kratek opis vloge glavnih mikro- in makro-elementov v našem organizmu ter posledice, ki se pojavijo, če jih ne zaužijemo v zadostni količini (povzeto po Carola s sod., 1992, str. 834 – 835).

### 6.3.1 Makroelementi

**Natrij in kalij** sta nepogrešljiva minerala za normalno rast, v kolikor je njuno ravnotežje porušeno pa je prizadeto tudi delovanje živcev in mišic. Glavni vir natrija v naši prehrani je sol, meso, sir in zelenjava, medtem ko večji del kalija zaužijemo z mlekom, bananami, slivami ali rozinami. Posledica pomanjkanja natrija je premajhna koncentracija natrija v krvi, kar povzroči zmedenost, nastopi pa lahko tudi koma. Posledica pomanjkanja kalija pa je poleg premajhne koncentracije v krvi lahko tudi paraliza ter prizadeto delovanje srca.

**Kalcij** ima številne zelo pomembne naloge pri delovanju organizma. Pomemben je za krčenje mišic, prenos živčnih signalov po živcih, delovanje čutilnih celic, za strjevanje krvi, oblikovanje kosti in zob ter normalen srčni ritem. Pomanjkanje kalcija povzroči mišične krče, izgubo mineralov v kosteh, pri odraslih osteoporozo.

**Fosfor** deluje v kombinaciji z različnimi koencimi v več metabolnih procesih. Fosfor je sestavina nukleinskih kislin in energetske pomembne molekule ATP (ključen pri zagotavljanju energije organizmu). Pomemben je za pravilno oblikovanje kosti in zob ter ohranjanje kislinsko-baznega ravnotežja. Pomanjkanje fosforja je redko, kaže se v izgubi mineralov v kosteh.

**Magnezij** je zelo pomemben element za pravilno zgradbo kosti in zob, za regulacijo delovanja živcev in mišic. Je katalizator za znotrajcelične encimske reakcije, še posebej tiste, ki so vpletene v metabolizem ogljikovih hidratov. Premajhna koncentracija magnezija v krvi vpliva predvsem na nepravilno delovanje živčevja in mišic (mišični krči) ter težave pri presnovi.

**Klor** uravnava kislinsko-bazno ravnovesje v krvi, deluje pa skupaj z natrijem in kalijem. Pomanjkanje klora privede do motenega kislinsko-baznega ravnovesja v krvi. Je glavni anion v zunajceličnem področju.

**Žveplo** je pomemben mineral za pravilno strukturo proteinov (glej 4.4.3.).

### 6.3.2 Mikroelementi

**Železo** je nujno potrebno za tvorbo glavnih sestavin rdečih krvničk, hemoglobina (glej str. 4.4.1. in 4.4.2.), ter mioglobina v mišičnih celicah. Poleg tega je potrebno tudi za nastajanje nekaterih encimov, ki v telesu uravnavajo številne kemične reakcije. Pomanjkanje železa povzroči anemijo, težave pri požiranju, črevesne bolezenske spremembe ter zmanjša sposobnost za delo in učenje.

**Cink** je kot sestavina številnih encimov nepogrešljiv za delovanje encimskega sistema in celic. Vključen je namreč tudi v sestavo encimov, ki sodelujejo pri tvorbi nukleinskih kislin RNA in DNA. Cink sodeluje pri tvorbi inzulina, poleg tega pa omogoča, da je naša koža zdrava, da se rane lepše in hitreje celijo. Med simptomi pomanjkanja cinka so izguba teka, izpadanje las, dermatitis, nočna slepota, slabost, bruhanje in povišana telesna temperatura.

**Baker** je sestavina več encimov, potrebnih za pridobivanje energije, antioksidativno delovanje, nastajanje hormona adrenalina in tvorbo vezivnega tkiva. Poleg tega zagotavlja pravilno absorpcijo železa iz črevesja. Pomanjkanje bakra je pri zdravih ljudeh redko. Pomanjkanje bakra v prehrani privede do utrujenosti, anemije (zmanjšane števila rdečih krvničk), zmanjšane števila belih krvničk (levkopenija) in posebne vrste belih krvničk, nevtrofilcev (nevtropenija). Kostem lahko začne primanjkovati kalcija, zato lahko pride do osteoporoze.

**Mangan** je sestavina več encimov in je nujen za normalno zgradbo kosti. Poglavitni je za tvorbo hemoglobina in aktivacijo encimov. Pomanjkanje mangana se kaže v mišični šibkosti in v težavah v živčnem sistemu.

**Molibden** je potreben pri oksidaciji žvepla, ki je sestavina beljakovin. Je komponenta več encimov. Sodeluje pri prebavi maščob in ogljikovih hidratov, odgovoren je tudi za izrabo železa ter aktivacijo določenih encimov. Pomanjkanje molibdena povzroči manjšo encimsko aktivnost.

**Selen** je potreben za delovanje encimov. Deluje v metabolizmu maščob in je pomemben pri antioksidativnem delovanju. Deluje tudi sinergistično z vitaminom E, kar pomeni, da je njuno skupno delovanje močnejše kot delovanje vsakega od njiju posamezno. Ker imunske reakcije pospešujejo oksidacijske procese v telesu, je selen zelo koristen dodatek, kadar mora imunski sistem delovati bolj intenzivno, torej pri bolnikih z okužbami, zlasti kadar so te kronične. Simptomi pomanjkanja selena so težave s prebavili in pljuči.

**Jod** je nujno potreben za nastajanje ščitničnih hormonov, ki uravnavajo pridobivanje energije v telesu. Jod navadno dodajajo kuhinjski soli (jodirana sol). Pri pomanjkanju joda poskuša žleza ščitnica ujeti več tega minerala za tvorbo svojih hormonov in se zato poveča (golšavost).

**Fluorid** (oblika fluora), je esencialno hranilo, potrebno za čvrste kosti in zobe. Bogat prehranski vir fluorida se morske ribe in pravi čaj, pomemben vir pa je predvsem pitna voda. Pomanjkanje fluora povečuje nevarnost kariesa (zobne gnilobe).

**Krom** je nujno potreben v metabolizmu glukoze, pri tvorbi inzulina, ki uravnava koncentracijo glukoze v naši krvi. Na hitrejšo porabo kroma v našem organizmu vpliva predvsem stres, intenzivna fizična aktivnost ter uživanje prevelikih količin sladkorja ali poživil.

*Če želite izvedeti več o vitaminih in mineralih, tudi o posledicah prekomernega uživanja ali pa premajhnega vnosa, preberite del poglavja v knjigi *Human anatomy and physiology* (Carola s sod., 1992, str. 831 – 835).*

**Spletne povezave:**

<http://lpi.oregonstate.edu/infocenter/vitamins.html>

Na tej spletni strani dobite veliko informacij o lastnostih in delovanju vitaminov in mineralov, o posledicah prekomernega uživanja ali pa premajhnega vnosa vitaminov, o vsebnosti vitaminov v različnih živilih, itd.

<http://www.fda.gov/CONSUMER/updates/vitamins111907.html>

Na tej spletni strani dobite informacije o vitaminih s strani ameriške organizacija FDA (Food and drug administration)

Na spletu je še veliko informacij o vitaminih in mineralih, pogledjte si jih! (Lahko uporabite brskalnik Google.)

**Vprašanja za ponavljanje:**

1. Definirajte vsakega od navedenih izrazov in, če je mogoče, navedite primer:

- i) lipidotopni vitamini
- ii) vodotopni vitamini
- iii) mikroelementi
- iv) makroelementi

2. Kakšno vlogo imajo naslednje snovi v človeškem organizmu: železo, natrij, kalij, klor, selen, vitamin C, folna kislina?

3. Kateri so glavni viri za sintetično pridobivanje vitamina B<sub>12</sub> in riboflavina?

4. Ali procesiranje živil vpliva na vsebnost vitaminov? Primer? Kako bi to v postopkih predelave hrane izboljšali?

5. Ali se lahko zastrupite z vodotopnimi vitamini? Kaj pa z lipidotopnimi vitamini? Razložite!

## LITERATURA

- Abram, V. *Vaje iz biokemije za študente agronomije, zootehnike in živilstva*. Ljubljana: Biotehniška fakulteta, 2003.
- Abramovič, H. Je voda v vašem živilu aktivna? *Kemija v šoli*. 2003, 15, št. 4, str. 23-26.
- Abramovič, H. *Voda v živilih, cikel predavanj*. (online). 2006. (citirano 25.9.2008).  
Dostopno na naslovu: <http://www.bf.uni-lj.si/yt/index.html>.
- Belitz, H-D., in Grosch, W. *Food Chemistry*. 2. izd. Berlin: Springer, 1999.
- Belitz, H-D., et al. *Food Chemistry*. 3. izd. Berlin: Springer, 2004.
- Boyer, R. *Temelji biokemije*. 1. izd. Ljubljana: Študentska založba, 2005.
- Brock, T., et al. *Biology of Microorganisms*. 7. izd. New Jersey: Prentice-Hall, 1994.
- Bukovec, N., et al. *Kemija za gimnazije 2*. 2. izd. Ljubljana: DZS, 2006.
- Carola, R., et al. *Human anatomy and physiology*. 2. izd. New York: McGraw-Hill, 1992.
- Franks, F. *Water*. 1. izd. London: The Royal Society of Chemistry, 1984.
- Klofutar, C., et al. *Laboratorijske vaje iz kemije*. Ljubljana: Biotehniška fakulteta, 1998.
- Voet, D., in Voet, J. *Biochemistry*. 2. izd. New York: Wiley, 1995.
- Whitehurst, R.J., in Law, B.A. *Enzymes in food technology*. 1. izd. Sheffield: Scheffield Academic Press, 2002.

## **PRILOGE**

### **Koristne spletne povezave:**

<http://www.wiley.com/legacy/college/boyer/0470003790/>

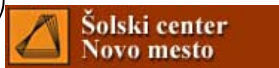
Na tej spletni strani so predstavljeni interaktivni koncepti v biokemiji. Nekateri biokemijski procesi, ki so opisani v knjigi Temelji biokemije (R. Boyer), so animirani, precej je tudi dodatnih informacij za študente, vprašanj za ponavljanje snovi, računalniških igrice na temo biokemijskih procesov. Priporočam za ogled.

<http://www.stolaf.edu/people/giannini/biological%20anamations.html>

Prav tako priporočam za ogled to stran. Na njej lahko najdete številne zanimive animacije določenih biokemijskih procesov.

## Projekt Impletum

Uvajanje novih izobraževalnih programov na področju višjega strokovnega izobraževanja v obdobju 2008–11  
Konzorcijski partnerji:



Operacijo delno financira Evropska unija iz Evropskega socialnega sklada ter Ministrstvo RS za šolstvo in šport. Operacija se izvaja v okviru Operativnega programa razvoja človeških virov za obdobje 2007–2013, razvojne prioritete 'Razvoj človeških virov in vseživljenjskega učenja' in prednostne usmeritve 'Izboljšanje kakovosti in učinkovitosti sistemov izobraževanja in usposabljanja'.