

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE POTRAVIN A BIOTECHNOLOGIÍ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF FOOD SCIENCE AND BIOTECHNOLOGY

ROSTLINNÉ POLYSACHARIDY A JEJICH VÝZNAM V
POTRAVINÁŘSKÉM PRŮMYSLU

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

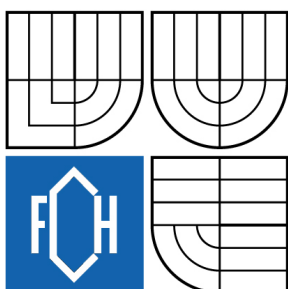
AUTOR PRÁCE
AUTHOR

BARBORA KLANICOVÁ

BRNO 2008



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE POTRAVIN A BIOTECHNOLOGIÍ
FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF FOOD SCIENCE AND BIOTECHNOLOGY

ROSTLINNÉ POLYSACHARIDY A JEJICH VÝZNAM V POTRAVINÁŘSKÉM PRŮMYSLU

PLANTS POLYSACCHARIDES AND THEIR IMPORTANCE IN FOOD PRODUCTION

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

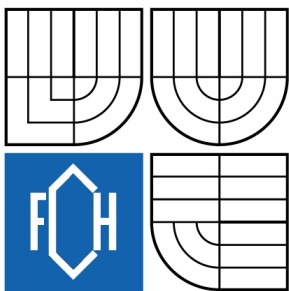
AUTOR PRÁCE
AUTHOR

BARBORA KLANICOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

doc. Ing. JIŘINA OMELKOVÁ, CSc.

BRNO 2008



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce	FCH-BAK0064/2006	Akademický rok: 2007/2008
Ústav	Ústav chemie potravin a biotechnologií	
Student(ka)	Klanicová Barbora	
Studijní program	Chemie a technologie potravin (B2901)	
Studijní obor	Potravinářská chemie (2901R021)	
Vedoucí bakalářské práce	doc. Ing. Jiřina Omelková, CSc.	
Konzultanti bakalářské práce		

Název bakalářské práce:

Rostlinné polysacharidy a jejich význam v potravinářském průmyslu

Zadání bakalářské práce:

Literární přehled:

- rozdělení a složení rostlinných polysacharidů
- biosyntesa polysacharidů
- výskyt a izolace polysacharidů
- průmyslové využití

Termín odevzdání bakalářské práce: 31.7.2007

Bakalářská práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu bakalářské práce. Toto zadání je přílohou bakalářské práce.

Barbora Klanicová
student(ka)

doc. Ing. Jiřina Omelková, CSc.
Vedoucí práce

Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.9.2006

doc. Ing. Jaromír Havlica, CSc.
Děkan fakulty

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
FAKULTA CHEMICKÁ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

**Rostlinné polysacharidy a jejich význam v potravinářském
průmyslu**

BRNO 2008

BARBORA KLANICOVÁ

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracovala samostatně a že všechny literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....

podpis studenta

SOUHRN

V práci jsou popsány literární poznatky o rostlinných polysacharidech, jejich vlastnosti a struktury, modifikace, změny, jejich biosyntézy a izolace a především jejich význam v potravinářském průmyslu. Větší pozornost byla věnována škrobu a celulóse zejména kvůli jejich modifikacím a významné úloze při využití těchto látek v potravinářství. Pro pochopení dějů a jejich celkového významu bylo nutné věnovat se tématu od začátku – tedy i stavbě rostlinné buňky a následně syntézám, především fotosyntéze, kterými monosacharidy a polysacharidy vůbec vznikají.

SUMMARY

Some findings about plant polysaccharides, their characteristics and structures, modifications, changes, their biosyntheses, isolations and primarily their importance in food-stuff industry are the subject matter of this review. Because of their modifications and because of the significant role they play in food-processing industry it is focused on starch and cellulose. For better understanding of whole meaning it was necessary to attend to the theme from the initiation – mainly the cell structure and then syntheses, especially photosynthesis, ways that are monosaccharides and polysaccharides generated.

OBSAH

1	SACHARIDY OBECNĚ	- 7 -
1.1	Monosacharidy	- 7 -
1.1.1	Deriváty monosacharidů	- 8 -
1.2	Oligosacharidy	- 9 -
1.3	Polysacharidy	- 10 -
2	ROSTLINNÁ BUŇKA	- 14 -
2.1	Stavba eukaryotické buňky	- 14 -
2.2	Syntéza monosacharidů a polysacharidů	- 16 -
2.2.1	Glukoneogenese	- 17 -
2.2.2	Pentosový cyklus	- 17 -
2.2.3	Syntéza směsi cukrů vázaných na nukleotidy	- 18 -
2.2.4	Biosyntéza cukrů s rozvětveným řetězcem	- 18 -
2.3	Fotosyntéza	- 19 -
2.3.1	Záření	- 20 -
2.3.2	Fotosyntetické struktury	- 21 -
2.3.3	Princip fotosyntézy a základní součásti fotosyntetického aparátu	- 22 -
2.3.4	Světelná fáze a temná reakce	- 23 -
2.3.5	Světelná fáze fotosyntézy	- 23 -
2.3.6	Spřažení transportu elektronů a výroby ATP	- 25 -
2.3.7	Temností fáze fotosyntézy	- 26 -
2.3.8	Calvinův cyklus	- 26 -
2.3.9	Fotorespirace	- 28 -
3	ROSTLINNÉ POLYSACHARIDY A JEJICH VÝZNAM	- 28 -
3.1	Škrob	- 28 -
3.1.1	Další zásobní polysacharidy	- 39 -

3.2	Celulosa.....	- 40 -
3.3	Hemicelulosy.....	- 46 -
3.4	Pektiny.....	- 49 -
3.5	Doprovodné látky.....	- 53 -
3.5.1	Lignin.....	- 53 -
3.5.2	Další polymery	- 55 -
3.6	Rostlinné gumy a slizy	- 55 -
4	ZÁVĚR	- 57 -
5	LITERATURA.....	- 58 -

1 SACHARIDY OBECNĚ

Názvem sacharidy se označují polyhydroxyaldehydy a polyhydroxyketony, které obsahují v molekule minimálně tři alifaticky vázané uhlíkové atomy a také sloučeniny, které se z nich tvoří vzájemnou kondenzací za vzniku acetalových vazeb, tj. látky, ze kterých vznikají sacharidy hydrolýzou. K sacharidům se také řadí sloučeniny vzniklé ze sacharidů oxidačními, redukčními, substitučními a jinými reakcemi¹.

Jejich název pochází z řeckého sákcharon (cukr, sladkost). Synonymem názvu sacharidy je termín glycidy, který se dnes již nepoužívá².

Z množiny organických látek, které se nacházejí v živé přírodě, mají největší zastoupení z kvantitativního hlediska právě sacharidy. Spolu se svými deriváty se vyskytují v každé buňce, kde mají různé funkce. Jsou důležitým a lehkou dostupným zdrojem energie (např. glukosa). Jsou stavebními složkami buněk a tkání (celulosa a chitin), tvoří zásobní látky (glykogen, škrob) a jsou složkami nukleotidů a jiných účinných látek (koenzymy, glykoproteiny, antibiotika). Sacharidy jsou též prekurzory lipidů, aminokyselin, kyseliny askorbové a jiných významných složek živých soustav³.

Sacharidy vznikají v přírodě v buňkách fotoautotrofních organismů asimilací vzdušného oxidu uhličitého v přítomnosti vody a za využití energie denního světla (fotosyntézou) přeměněné ve fotosystémech na chemickou energii. Heterotrofní organismy získávají potřebné sacharidy z organismů autotrofních nebo z nesacharidových substrátů dějem – glukoneogenezí. Sacharidy jsou tedy stálou složkou všech buněk. V živočišných tkáních bývá obsah sacharidů jen několik procent, v rostlinných pletivech tvoří běžně 85 – 90 % sušiny¹.

Rozdělení sacharidů³

- jednoduché (monosacharidy)
 - podle počtu atomů C (triosy, tetrosy, pentosy, hexosy...)
 - podle funkčních skupin (aldosy, ketosy)
 - deriváty monosacharidů (alkoholy, kyseliny, estery sacharidů, deoxysacharidy, aminosacharidy)
- složené (glykosidy)
 - homoglykosidy
 - oligosacharidy
 - polysacharidy (glykany) – homoglykany a heteroglykany
 - heteroglykosidy.

1.1 Monosacharidy

Základem stavby molekuly monosacharidů je alifatický uhlíkový řetězec, obsahující jednu karbonylovou skupinu a skupiny hydroxylové na všech ostatních atomech uhlíku. Je-li karbonylová skupina na primárním atomu uhlíku, nazýváme sacharid obecně aldosa, je-li na sekundárním atomu uhlíku – ketosa. Podle počtu atomů uhlíku v řetězci se monosacharidy označují jako triosy (C3), tetrosy (C4), pentosy (C5), hexosy (C6), heptosy (C7) a nonosy (C9) (jiné typy se v organismech běžně nevyskytují)³.

Monosacharidy jsou bezbarvé látky rozpustné ve vodě, téměř nerozpustné v organických rozpouštědlech. Některé z nich mají výrazně sladkou chuť (zejména fruktosa). Ve volné formě se monosacharidy v přírodě vyskytují jen zřídka. Výjimku tvoří glukosa a některé

ketosy; ostatní monosacharidy nejčastěji tvoří složky oligosacharidů, polysacharidů, glykosidů, nukleotidů, glykolipidů nebo glykoproteinů³.

Kromě základní ketosy jsou všechny monosacharidy v organismech opticky aktivní látky. Obsahují jedno nebo více center chiralit [1⁴] a jejich roztoky stáčí rovinu polarizovaného světla doprava (+) nebo doleva (-). Charakteristickou vlastností monosacharidů je mutarotace, tj. změna otáčivosti vodných roztoků cukrů v čase (s časem klesá). Po rozpuštění monosacharidů v roztoku nastane po určité době rovnováha mezi α - a β -anomerem [2⁴]³.

Výskyt monosacharidů z potravinářského hlediska¹

- maso a masné výrobky: monosacharidy se vyskytují v mase po proběhlém zrání, respektive jejich fosforečné estery. Nejvíce glukosa-6-fosfát, glukosa-1-fosfát a fruktosa-1,6-bisfosfát.
- mléko a mléčné výrobky: monosacharidy se v mléce vyskytují v nevýznamném množství.
- vejce: 98% monosacharidů tvoří glukosa, dále mannosu, galaktosu, arabinosu, xylosu, ribosu a 2-deoxyribosu.
- cereálie a cereální výrobky: obsah monosacharidů je proměnlivý, závisí na stupni hydrolýzy škrobu, na množství případně přidaných sacharidů apod.
- ovoce a zelenina: v ovoci i zelenině jsou hlavními cukry glukosa a fruktosa.

1.1.1 Deriváty monosacharidů

Chemické reakce hydroxylových a karbonylových skupin monosacharidů vedou k řadě derivátů, z nichž mnohé mají biochemický význam jako meziprodukty metabolismu nebo složky oligosacharidů a polysacharidů³.

Redukcí karbonylové skupiny monosacharidů vznikají cukerné polyalkoholy - alditoly, polyoly. Většinou jsou pro živočichy a rostliny metabolicky inertní, jako např. nejznámější D-glucitol (sorbit), který se užívá jako sladidlo pro diabetiky³.

Oxidací aldosa vznikají tři řady cukerných kyselin podle působení oxidačního činidla. S použitím mírných oxidačních činidel vznikají aldonové kyseliny. Užití silnějších oxidačních činidel vede ke tvorbě kyseliny aldarové. Je-li při oxidaci karbonylová skupina maskována (např. tvorbou acetalu), je oxidována primární alkoholová skupina a vzniká kyselina aldurová. Ketosy se štěpí silnými oxidačními činidly za vzniku aldonových kyselin o uhlík chudších. Aldosy jsou tedy obecně redukční činidla; tato vlastnost má význam při analytickém stanovování v klinické a potravinářské chemii (např. Fehlingovou reakcí)³.

Fosforečný ester kyseliny D-glukonové je meziproduktem odbourávání glukosy. Kyselina glukuronová se účastní detoxikace cizorodých látek v játrech a spolu s kyselinou iduronovou

[1] Prostorově-geometrická vlastnost molekuly nebo jiného objektu; chirální objekt není totožný se svým zrcadlovým obrazem, nemá střed ani rovinu symetrie, může však mít osu symetrie. Vztah objektu je stejný jako vztah pravé a levé ruky. Chirální molekuly jsou opticky aktivní; jejich roztoky stáčí rovinu lineárně polarizovaného světla.

[2] Diastereoizomery cyklických forem monosacharidů, které se liší konfigurací na poloacetalovém uhlíku. Pokud není poloacetalový hydroxyl zablokován, jsou oba anomery a jejich necyklická forma v rovnováze.

se vyskytuje ve formě esterů kyseliny sírové u heteropolysacharidů. Kyselina galakturonová je základní složka rostlinného polysacharidu pektinu³.

Esterifikací hydroxylových skupin monosacharidů vícesytnými kyselinami přecházejí tyto elektroneutrální látky na aniony. Z biochemického hlediska jsou nejvýznamnější estery kyseliny fosforečné – cukerné fosfáty³.

Náhradou jedné či více hydroxylových skupin vodíkem lze odvodit deoxymonosacharidy. Významná je 2-deoxy-D-ribose jako základní složka deoxyribonukleotidů a L-fukosa a L-rhamnosa jako složky rostlinných heteroglykosidů a oligosacharidových antigenních determinantů³.

Aminomonosacharidy lze odvodit náhradou nepoloacetalové hydroxylové skupiny aminoskupinou³.

Výskyt derivátů monosacharidů z potravinářského hlediska

Alditoly vyskytující se v potravinách jako přirozené složky vznikají biochemickými reakcemi a některé alditoly také chemicky (Cannizzarovou reakcí)¹.

Jak již bylo zmíněno v úvodu o derivátech monosacharidů, jejich rozsáhlé využití spočívá v náhradě sladidel pro diabetiky. Jedná se o alkoholické cukry xylitol, D-glucitol a D-mannitol. Dále se využívají v cukrovinkářských (např. u žvýkaček xylitol a D-glucitol) a pekařských výrobcích jako sloučeniny se schopností snižovat aktivitu vody, zlepšovat rehydrataci suchých výrobků atd. Dále se k některým uzeninám - fermentovaným salámům – přidává δ -lakton D-glukonové kyseliny, protože lakton se postupně hydrolyzuje a volná kyselina potlačuje růst nežádoucí hnilobné mikroflóry¹.

1.2 Oligosacharidy

Oligosacharidy jsou cukry, které obsahují dva až deset monosacharidů navzájem spojených glykosidovou vazbou. Podle počtu monosacharidových jednotek se oligosacharidy dělí na di-, tri-, tetra- až dekasacharidy. Kyselinami nebo danými enzymy se oligosacharidy štěpí na nižší jednotky⁴.

Disacharidy jsou nejvýznamnější oligosacharidy. Disacharid může vznikat kondenzací α - nebo β - anomerní hydroxylové skupiny monosacharidu s libovolnou hydroxylovou skupinou jiného monosacharidu. Je-li v molekule oligosacharidu zachován alespoň jeden poloacetalový hydroxyl volný, má redukční vlastnosti (redukuje Fehlingův roztok). Redukující disacharid vykazuje v roztocích mutarotaci a vyskytuje se tedy jako α - nebo β -anomer. Mezi redukující disacharidy patří maltosa, isomaltosa, cellobiosa a laktosa. Jsou-li všechny poloacetalové hydroxylové skupiny zablokovány, jde o cukr neredukující. Mezi neredukující disacharidy řadíme sacharosu a trehalosu⁵.

Výskyt oligosacharidů z potravinářského hlediska

Mezi nejvýznamnější oligosacharidy, které se běžně vyskytují v potravinách jako jejich přirozené složky, patří zejména oligomery skládající se hlavně z D-glukosy (tzv. glukooligosacharidy), D-fruktosy, nebo D-glukosy a D-fruktosy zároveň. Dominujícím disacharidem tohoto typu v potravinách je sacharosa. V mléce se vyskytuje laktosa. Ta je přítomna samozřejmě ve všech výrobcích obsahujících mléko. Laktosa se získává ze syrovátky kravského mléka ultrafiltrací, nebo krystalizací ze zahuštěné syrovátky, zvané laktosový sirup¹.

V poslední době se řada oligosacharidů vyrábí a používá jako potravinářská aditiva. Surovinami pro výrobu potravinářských oligosacharidů jsou přirozeně přítomné oligosacharidy (sacharosa, laktosa) nebo polysacharidy. V současné době se vyrábí více než 10 různých druhů oligosacharidů (ze sacharosy palatinosa, glykosylsacharosa, laktosacharosa a fruktooligosacharidy; z laktosy se získává laktulosa, laktosacharosa a galaktooligosacharidy). Získávané oligosacharidy nachází uplatnění jako nízkoenergetická sladidla, do výrobků kde se požaduje zvýšená viskozita a nižší aktivita vody. Velmi se také oceňují fyziologické účinky těchto uměle vytvořených oligosacharidů, které nejsou vesměs využitelné mikroflórou ústní dutiny a nejsou proto kariogenními sacharidy. Mnohé z nich jsou nestravitelné, čehož se využívá při výrobě potravin s nízkým obsahem energie a potravin pro diabetiky¹.

Některé oligosacharidy vykazují prebiotické účinky, neboť selektivně stimulují růst a metabolismus žádoucí mikroflóry tlustého střeva; a účinky probiotické, neboť spolu s vlákninou potravy pozitivně ovlivňují a regulují střevní peristaltiku. Mohou vykazovat oba účinky zároveň (prebiotické i probiotické), pak tyto oligosacharidy nazýváme jako synbiotické¹.

1.3 Polysacharidy

Polysacharidy (glykany) patří mezi nejrozšířenější biopolymery v přírodě. Jsou složeny z velkého počtu monosacharidů nebo jejich derivátů, spojených glykosidovými vazbami do lineárních (větvených či nevětvených) a cyklických řetězců. Tvoří-li polymer jen jeden druh monosacharidu, jde o homoglykany (homopolysacharidy), účastní-li se stavby molekul více monosacharidů, jde o heteroglykany (heteropolysacharidy). Stavební jednotku polysacharidu tvoří jednotlivé monosacharidy, ale oligosacharidy, charakterizované svými složkami a vazbou mezi nimi. Strukturální jednotkou amylasy je např. disacharid maltosa, celulosy cellobiosa atd. V závislosti na své struktuře mají různé polysacharidy různé vlastnosti: některé se rozpouštějí ve vodě (např. amylosa), jiné bobtnají a tvoří viskózní roztoky (např. pektiny), některé jsou ve vodě zcela nerozpustné (např. celulosa). Mají také různý fyziologický význam: v organismu jsou součástí stavebních a podpůrných struktur (celulosa, chitin), zásobními látkami (škrob, glykogen, insulin) a plní funkci fyziologicky aktivních látek (heparin, polysacharidy krevních skupin). Názvy polysacharidů se tvoří příponou -an ke kmeni názvu základního monosacharidu³.

Názvosloví polysacharidů

Názvy jednotlivých homoglykanů se tvoří z názvu monosacharidového základu náhradou zakončení -osa zakončením -an. Některé starší triviální názvy se změnila a shodují se s dnešní terminologií (např. karagenin na karagenan), jiné se natolik vžily, že se stále používají (dextrin, pektin, inulin a také škrob, celulosa aj.). Stavebními jednotkami homopolysacharidů jsou nejčastěji pentosy, hexosy a glukuronové kyseliny. Příslušné polymery se nazývají pentosany, hexosany a glukuronany (dříve též polyuronidy). Nejběžnější pentosou vázanou v pentosanech je D-xylosa přítomná v tzv. xylanech. Nejrozšířenějšími stavebními jednotkami hexosanů jsou D-glukosa, D-mannosa, D-galaktosa a D-fruktosa. Homopolysacharidy, které se nazývají glukany se skládají výhradně z glukosových jednotek (amylasa, amylopektin, celulosa). Jsou-li glykosidovou vazbou vzájemně spojeny α -anomery monomeru (amylosa), jedná se o α -glukany, celulosa je β -glukanem. Pouze z fruktosových jednotek jsou složeny fruktany. Mannany jsou složeny z mannosových jednotek, galaktany z galaktosových

jednotek. Běžnou složkou řady polysacharidů jsou alduronové kyseliny, např. D-galakturonová v pektinech, D-mannurová a L-guluronová kyselina v alginátech¹.

Názvy heteroglykanů majících hlavní řetězec složený z jediného druhu monosacharidu se v názvu zakončují názvem homopolysacharidu tvořícího hlavní řetězec. Ostatní sacharidové zbytky přítomné v postranních řetězcích se uvádějí v abecedním pořadí před tímto základním názvem. Mezi pentosany se např. řadí arabinoxylany, jejichž hlavní řetězec je tvořen D-xylosou. V postranním řetězci je přítomna L-arabinoza. Cukry D-xylosa a D-glukosa se vyskytují v xyloglukanech. Hexosy D-glukosa, D-fruktosa, D-mannosa a D-galaktosa jsou běžné v heteropolysacharidech jako jsou např. glukofruktany (inuliny a fleiny), glukomannany (konjaková guma) a galaktomannany (guarová guma)¹.

Pokud polysacharid nemá hlavní řetězec homopolymerní, uvádí se v abecedním pořadí všechny monosacharidové zbytky obsažené v řetězci. Příkladem takových heteropolysacharidů jsou arabinoglukuronoxylany¹.

Struktura polysacharidů

Polysacharidy mají většinou na jednom konci řetězce redukující monosacharidový zbytek, některé však mohou mít na obou koncích zbytky neredukující. Lineární homopolysacharid jako je amylosa má na začátku řetězce neredukující monosacharidovou jednotku a konec řetězce tvoří redukující jednotka s poloacetalovou hydroxylovou skupinou. Větvené polysacharidy, jako je například amylopektin, mají jednu redukující jednotku a $n+1$ neredukujících začátků, které připadají na každé z n větvení molekuly¹.

Primární struktura polysacharidu (pořadí monosacharidů) je u homoglykanů (jako např. v amylose a celulose) a některých heteroglykanů (arabinoxylanů) pravidelná, u řady heteroglykanů se jednotlivé monosacharidy pravidelně střídají (karagenany) nebo dochází po určitých úsecích v řetězci k porušení pravidelné struktury a pořadí monomerů se mění (např. u pektinů)¹.

Polysacharidy jsou polydisperzní látky neboť jsou směsí polymerů o různém stupni polymerace a mají tedy určitou průměrnou molekulovou hmotnost¹.

Druh monosacharidových jednotek, jejich konformace a způsob vzájemné vazby mají vliv na konformaci makromolekuly, tzv. sekundární strukturu glykanu. Lineární makromolekuly jako je celulosa jsou často stabilizovány vodíkovými vazbami mezi hydroxylovými skupinami jedné molekuly glukosy a kyslíkem pyranosového cyklu druhé molekuly. Dalším typem jsou konformace označované jako krabice na vejce, kde se uplatňují vodíkové vazby mezi hydroxylovými skupinami monomerů a ionty vápníku či iontové vazby disociovaných karboxylových skupin a iontů vápníku (u alginátů). Pro některé polysacharidy jsou typické šroubovicové konformace (např. u karagenanů)¹.

Kombinací sekundárních struktur vznikají terciální struktury, např. krystalické mikrofibrily celulosy nebo dvojité a trojitě šroubovice κ -karagenanu¹.

Rozdělení polysacharidů

Polysacharidy se běžně dělí podle svého původu. Největší význam ve výživě člověka mají přirozené polysacharidy rostlin, kdežto polysacharidy živočichů a ostatní přirozené polysacharidy mají význam malý, nebo žádný. Polysacharidy mnohých rostlin (guarová nebo lokustová guma), mořských řas (např. agary, karagenany a algináty), mikroorganismů (např. lanthanová guma) se stávají součástí řady potravin jako aditiva, a to ve formě přirozené nebo modifikované (modifikované škroby, celulosy, chitosan)¹.

Podle základních funkcí, které vykonávají v tkáních živočichů, v pletivech a buňkách rostlin, řas, vyšších hub a mikroorganismů se polysacharidy dělí na¹:

- zásobní neboli rezervní
- stavební neboli strukturní
- mající jiné funkce

U živočichů je zásobním polysacharidem glykogen. Stavební funkci má také chitin tvořící exoskelety např. koryšů, měkkýšů a hmyzu a mukopolysacharidy vyskytující se jako proteoglykany v pojivových tkáních¹.

Jako zásobní polysacharidy rostlin v semenech, hlízách, oddencích, cibulích a kořenech slouží škroby (obiloviny, luštěniny, hlízy brambor); neškrobové polysacharidy, mezi něž se řadí glukofruktany a fruktany (kořen čekanky, semena obilovin), galaktomannany, tzv. gumy semen (zásobní polysacharid luštěnin jako guarová guma a lokustová guma), glukomannany (konjakové hlízy) a xyloglukany (řepková a tamarindová semena). Funkci stavebních látek ve stěnách rostlinných buněk má celuloza a s ní asociované necelulosové polysacharidy. Mezi necelulosové polysacharidy se řadí hemicelulosy (u ovoce, u většiny zelenin, okopanin a luštěnin jsou důležitými hemicelulosami xyloglukany, u obilovin arabinoxylany a tzv. β -glukany, u některých luštěnin galaktomannany), dále se mezi necelulosové polysacharidy řadí pektiny. Ke strukturním materiálům stěn rostlinných buněk se dále řadí polymer fenylpropanových jednotek lignin, který sice není složen ze sacharidových jednotek, ale je asociován s celulosou, stejně tak jako necelulosové strukturní polysacharidy. Doprovází jej další polymerní fenolové sloučeniny (trísloviny), proteiny a polymerní lipidy. Další polysacharidy rostlin mají zřejmě různé funkce související s hospodařením s vodou a ochrannou poškozených pletiv. Mezi ně se řadí rostlinné exudáty či gumy některých rostlin (např. arabská guma a tragant) a rostlinné slizy (např. okra)¹.

Z polysacharidů řas se k potravinářským účelům jako aditivní látky využívají stavební polysacharidy (zejména agar, karagenany a algináty)¹.

Z polysacharidů mikroorganismů mají potravinářský význam jako aditivní látky extracelulární polysacharidy (xanthanová guma aj.). Některé extracelulární a také strukturní polysacharidy mikroorganismů a vyšších hub našly použití jako imunomodulátory a antikarcinogenní látky¹.

Z nutričního hlediska se rozeznávají polysacharidy využitelné a nevyužitelné (dříve označované za balastní – neštěpí se sacharasy trávicího ústrojí). Za využitelné polysacharidy se považují rostlinné škroby (hlavní energetický zdroj) a živočišný glykogen. Mezi nevyužitelné polysacharidy se řadí celuloza, hemicelulosy a pektin, dále polysacharidy používané jako aditivní látky (polysacharidy mořských řas, mikrobiální polysacharidy, rostlinné gumy a slizy, modifikované polysacharidy) a lignin, z živočišných polysacharidů chitin. Některé z nich, např. pektin, mohou být relativně dobře využitelné. Souhrnně se tyto látky nazývají sice nepřesným, avšak akceptovatelným termínem vláknina nebo také vláknina potravy. Podle rozpustnosti ve vodě se dále rozeznává rozpustná a nerozpustná vláknina. K rozpustné vláknině se řadí určitý podíl hemicelulos. Např. asi třetina strukturních arabinoxylanů obilovin je rozpustných, rozpustná je také čtvrtina až asi polovina tzv. β -glukanů ječmene a i jistý podíl glukomannanů a galaktomannanů luštěnin, které se řadí především k rostlinným gumám. Rozpustné jsou také pektiny, rostlinné slizy, polysacharidy mořských řas, modifikované škroby a modifikované celulosy. Hlavní složkou nerozpustné vlákniny je celuloza, určitý podíl hemicelulos a dále lignin. Vyšší obsah ligninu je v otrubách a konzumovaných semenech ovoce, např. zahradních jahod, malin, rybízu aj.¹.

Nerozpustná vláknina zvětšuje objem potravy, zkracuje dobu jejího průchodu zažívacím traktem a zlepšuje střevní peristaltiku¹.

Rozpustná vláknina zvyšuje viskozitu obsahu žaludku a střev, zpomaluje promíchávání jejich obsahu, omezuje přístup pankreatických amylas a lipas k substrátům a tím absorpci živin střevní stěnou. Tím se zpomalí průchod střevního obsahu a sníží se difuze živin, váží se minerální látky (zejména ionty vápníku, železa, mědi, zinku) a modifikuje se tak jejich dostupnost. Část vázaných kationů se uvolní při fermentaci v tlustém střevě. Doprovodné taniny také částečně inhibují digestivní enzymy¹.

Vláknina je projektivním materiálem při konstipaci (zácpě), gastrických a duodenálních vředech, hemeroidech, také rakovině střev a konečníku aj. chorobách. Konzumace potravin s vysokým obsahem vlákniny je doporučována pro modulaci hladiny glukosy v krevním séru při některých formách diabetu (zejména typu II). Konzumace vlákniny má též za následek snížení hladiny cholesterolu v séru a je prevencí kardiovaskulárních chorob¹.

Z hlediska výživy lze rozdělit polysacharidy na využitelné (rostlinné škroby, živočišný glykogen) a nevyužitelné - balastní (z rostlinných jsou to celulósa, hemicelulosa, pektin, lignin, aditivní polysacharidy – mořských řas, aditivní polysacharidy, rostlinné gummy a slizy, modifikované polysacharidy; z živočišných chitin). Toto rozdělení je z důvodu schopnosti trávení daného polysacharidu zažívacím ústrojím člověka či jiných monogastričních živočichů, jelikož enzymový aparát pro jejich trávení může chybět = neštěpí se sacharasy trávicího ústrojí³.

Balastní látky jsou označovány také jako vláknina. Dle rozpustnosti ve vodě se vláknina rozděluje na rozpustnou (hlavní složkou rozpustné vlákniny jsou hemicelulosa, rostlinné gummy, pektiny, rostlinné slizy, polysacharidy mořských řas, modifikované škroby a celulósy) a nerozpustnou (hlavní složku tvoří celulósa, dále podíl hemicelulosa a lignin). Oba typy vlákniny mají velmi příznivé účinky pro organismus. Zatímco nerozpustná vláknina zvětšuje objem potravy, zkracuje dobu jejího průchodu zažívacím traktem a zlepšuje peristaltiku střev; rozpustná vláknina zvyšuje viskozitu obsahu žaludku a střev, zpomaluje promíchávání jejich obsahu, omezuje přístup pankreatických enzymů a tím absorpci živin střevní stěnou – tím se zpomalí průchod střevního obsahu a sníží se difuze živin, váží se minerální látky (zejména ionty Ca, Fe, Cu, Zn)³.

Přirozený výskyt polysacharidů v potravinách

V ovoci je převládajícím polysacharidem pektin, v menším množství se vyskytuje celulósa, hemicelulosa (převládající složkou jsou xyloglukany) a lignin. Škroby se vyskytují jen v nezralém ovoci (asi 2,5 % u nezralých jablek) a jejich obsah se snižuje během zrání, ve zralém ovoci nejsou prakticky přítomny. Výjimkou jsou banány, které i při plné zralosti obsahují minimálně 3 % hmotnosti škrobu a kolem 1 % glukofruktanů (fruktanů)¹.

Škroby jsou převládajícími polysacharidy kořenových zelenin a okopanin (brambor). Na rozdíl od ovoce obsah škrobů zráním roste, vyšší obsah bývá v přezrálých zeleninách. U dvouděložných zelenin čeledi hvězdnicovitých, kam náleží např. černý kořen, artyčoky (konzumuje se květenství) a topinambury (hlízy) a v cibulích jednoděložných rostlin z čeledi liliovitých, česneku, a kuchyňské cibuli, jsou hlavními rezervními sacharidy glukofruktany (fruktany). Důležitou složkou většiny zelenin bývá celulósa, hemicelulosa (převládají xyloglukany), pektiny a lignin¹.

Škroby jsou hlavními polysacharidy také u všech obilovin. Z neškrobových polysacharidů převládají hemicelulosa, jejichž hlavními složkami jsou u pšenice a žita arabinoxylany a u ječmene a ova tzv. β -glukany. Ve významném množství se také vyskytují glukofruktany

(fruktany), xyloglukany, celuloza, lignin (přítomný zejména v otrubách). Obsah škrobu se pohybuje v širokých mezích, neboť závisí zejména na stupni vymletí mouky (vysoce vymílané mouky mají vyšší obsah neškrobových polysacharidů) i na dalších faktorech. Endosperm představuje asi 83 % hmotnosti zrna, otruby 15 % a klíček asi 2 %. V otrubách činí např. obsah škrobu jen asi 15 %, ale obsah celulosy bývá kolem 35 % a obsah hemicelulos dokonce 40 – 50 %¹.

2 ROSTLINNÁ BUŇKA

Buňka je základní jednotkou v biologii, podobně jako je atom základní jednotkou v chemii; všechny organismy jsou tvořeny buňkami. V hierarchii živých soustav je buňka nejjednodušším souborem hmoty, který může přežít⁶.

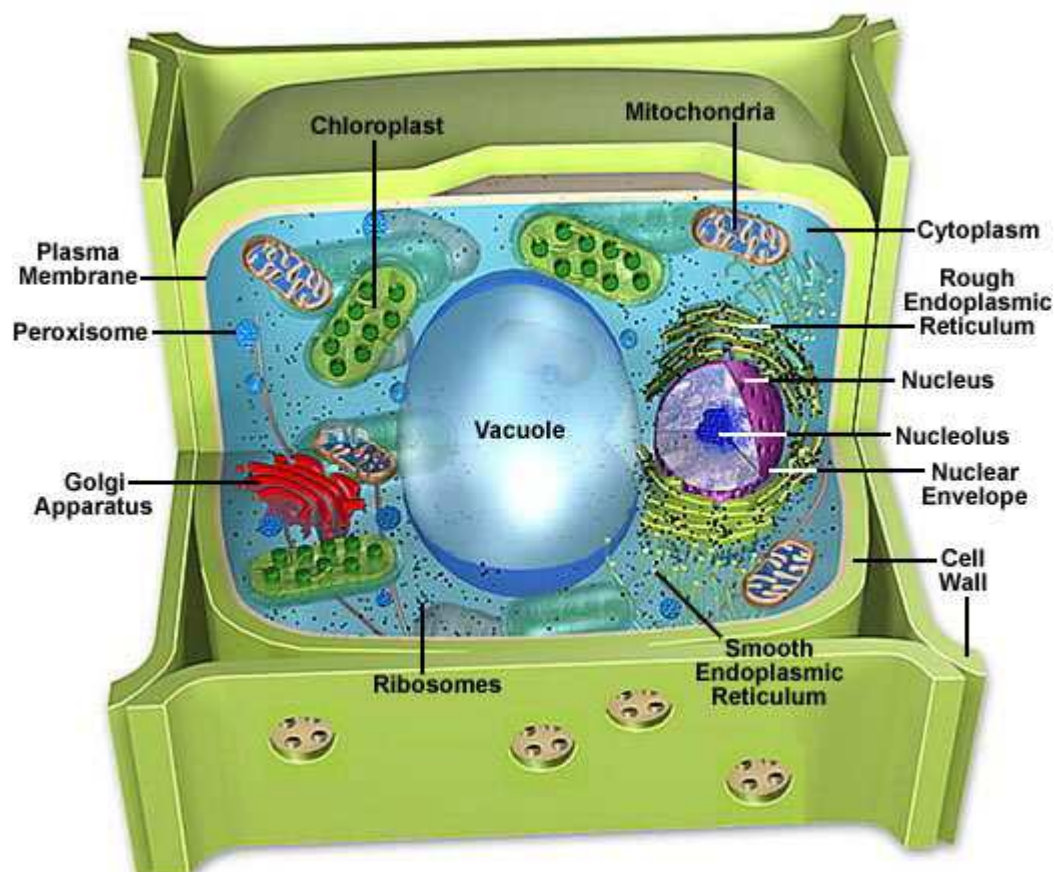
Rostlinná buňka je tvořena buněčnou stěnou a protoplastem. Označení protoplast je odvozeno od slova protoplazma, které se po dlouhou dobu užívá pro označení živého buněčného obsahu. V případě rostlinné buňky jde o cytoplazmu s jádrem, ohraničenou plazmatickou membránou (plazmalemou)⁷.

Protoplast obsahuje cytoplazmu, v níž je jádro (nukleus) a ostatní buněčné organely. Kromě organel (např. ribozomů, plastidů, mitochondrií) zahrnuje cytoplazma soustavu membrán (např. endoplazmatické retikulum a Golgiho aparát) označovanou jako endomembránový systém. S výjimkou jádra, plastidů a mitochondrií můžeme tyto struktury rozlišit pouze pomocí elektronového mikroskopu. Kromě tohoto cytoplazma obsahuje nestrukturální základní substanci – cytozol, ve kterém jsou organely a membránová struktura rozptýleny. Na rozdíl od většiny živočišných buněk mají rostlinné jednu nebo více vakuol, vyplněných kapalinou. Vakuola je ohraničena jednotkovou membránou zvanou tonoplast⁷.

U živých rostlinných buněk je cytoplazmatický obsah v pohybu. Tento pohyb je označován jako cytoplazmatické proudění neboli cyklóza. Jak cyklóza vzniká, není doposud objasněno. Předpokládá se, že příčinou a vlastním mechanismem tohoto pohybu je přeměna určitých struktur cytoplazmy (např. změna bílkovinných struktur globulárních ve fibrilární a naopak), včetně cytoskeletu. Je nepochybné, že cyklóza zabezpečuje výměnu látek uvnitř buňky a mezi buňkami a prostředím⁷.

2.1 Stavba eukaryotické buňky⁸

- Buněčná stěna (*obr. 1.*) – stejně tak jako její prokaryotický předchůdce má i rostlinná buňka tuhou stěnu, obklopující plazmatickou membránu. Je to velmi komplexní struktura, mající mnoho funkcí – počínaje ochrannou až po regulaci životního cyklu buňky.
- Chloroplasty – nejdůležitější vlastností buňky je její schopnost fotosyntézy za účelem tvorby živin pro vlastní potřebu, prostřednictvím přeměny světelné energie na chemickou. Tento děj se odehrává právě v těchto specializovaných organelách – chloroplastech.



Obr. 1. Anatomie rostlinné buňky⁸

- Endoplazmatické retikulum – ER – je systém sítě váčků, které vyrábějí, zpracovávají a transportují chemické sloučeniny pro potřebu uvnitř i mimo buňku. Je spojené s dvojvrstevným jaderným obalem a poskytuje tak spojení mezi jádrem a cytoplazmou.
- Golgiho aparát – je místem distribuce a přepravy chemických produktů buňky. Upravují se zde proteiny a lipidy vzniklé v ER a připravují se na export mimo buňku.
- Mikrofilamenta – jsou pevné pruty tvořené globulárními proteiny zvanými aktin. Tato mikrovlákná plní primárně strukturní funkci a jsou důležitou složkou buněčného cytoskeletu.
- Mikrotubuly – tyto rovné duté válce se nacházejí v celé cytoplazmě eukaryotických buněk (prokaryota je nemají) a plní různé funkce – od transportních až po strukturní.
- Mitochondrie – jsou podlouhlé organely, jejichž funkcí je odbourávání sacharidů a sacharidových molekul za účelem poskytování energie, obzvláště v nepřítomnosti světla, pro produkci energie v chloroplastech.

- Jádru – nukleus – je vysoce specializovaná organela, která slouží jako centrum zpracovávající informace a administrativní centrum buňky. Tato organela má dvě hlavní funkce: je místem uložení genetické informace DNA a řídí buněčné aktivity, jako např. růst, intermediální metabolismus, syntézu proteinů a reprodukci (buněčné dělení).
- Peroxizomy – mikrotělíška tvoří odišnou skupinu organel, která se nachází v cytoplasmě. Většinou jsou kulovitého tvaru a ohraničená jednoduchou membránou. Existuje několik typů mikrotěles, avšak nejběžnějším typem jsou právě peroxizomy.
- Plasmodesma – jsou malé trubice, které spojují rostlinné buňky jednu ke druhé, čímž zajišťují živé mosty mezi buňkami.
- Plazmatická membrána – všechny živé buňky mají plazmatickou membránu, která ohraničuje jejich obsah. U prokaryot a rostlin je vnitřní ochranná vrstva obehnaná pevnou buněčnou stěnou. Tyto membrány také regulují průchod molekul do a ven z buňky.
- Ribozómy – všechny živé buňky obsahují ribozómy – malé organely složené přibližně ze 60 % z RNA a 40 % tvoří proteiny. U eukaryot jsou ribozómy tvořeny čtyřmi řetězci RNA.
- Vakuola – každá rostlinná buňka má jednu velkou vakuolu, která je zásobárnou sloučenin, pomáhajících při růstu rostliny a má také důležitou strukturální funkci – řídí stálé napětí v buňce, tzv. turgor.

2.2 Syntéza monosacharidů a polysacharidů

Buňka si dovede oddělit z přísunu uhlíkatých sloučenin při amfibolní látkové přeměně látky pro syntézu sacharidů *de novo*. Výchozím bodem je oxalacetát nebo malát z citrátového mitochondriálního cyklu, z nichž se potom v cytoplasmě vytváří sledem reakcí – tzv. glukoneogenesí – sacharid. Kromě počátečního a konečných stupňů, které určují a regulují reakční rychlost, jsou všechny enzymy pro glukoneogenesi identické s enzymy glykolysy. Glukosa-6-fosfát může být formálně považována za její konečný produkt a je místem, kde se dělí více syntetických cest. Ke kvantitativně nejvýznamnějším procesům, které na glukoneogenezi navazují, patří pentosový cyklus a tvorba cukrů vázaných na nukleotidy. Pentosový cyklus je hlavním dodavatelem NADPH v cytoplasmě a vytváří sacharidové mezistupně pro jiné buněčné synthesy. Nukleotidově vázané cukry se mohou různě přeměňovat a přeměny se klasifikují podle typu reakce na oxidační, redukční a epimerační. Slouží k rozmanitým potřebám buňky pro výstavbu strukturních polysacharidů, nebo pro tvorbu cukerného podílu glykoproteinů nebo glykolipidů⁹.

Citrátový cyklus díky své amfibolní povaze představuje nejen vyústění pro sledy odbourávacích reakcí, ale také představuje výchozí bod pro novou tvorbu sacharidů v cytoplasmě. Nyní je třeba popsat podrobněji ty reakce, které vytvářejí z oxalátu hexosy a v další návaznosti cukry vázané na nukleotidy⁹.

2.2.1 Glukoneogenese

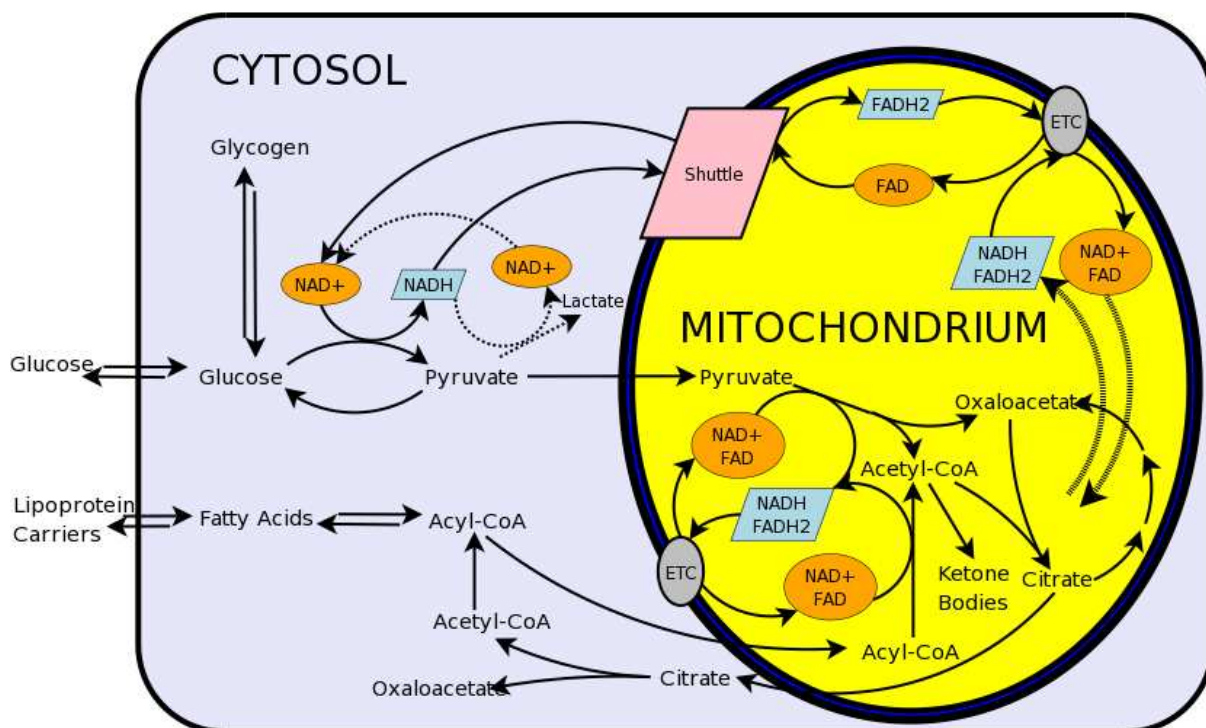
Představuje novou tvorbu glukosy a jejích metabolitů z oxalacetátu (*Obr. 2.*). Enzymy glukoneogenese jsou mezi fosfoenolpyruvát (klíčový enzym fosfoenolpyruvátkarboxykinasa kontroluje látkový tok z citrátového cyklu do glukoneogenese) a fruktosobisfosfát (druhý klíčový enzym fruktosabisfosfátfosfatasa katalysuje ireversibilní reakci) – totožné s enzymy glykolysy. Směr přísunu uhlíkatých látek je předurčen tím, že oba charakteristické enzymy, které podle situace katalysují rychlost určující a prakticky ireversibilní reakce, jsou regulovány navzájem koordinovaně; znamená to, že otevřením „kohoutku“ do jednoho směru se uzavírá „ventil“ pro látkový tok do druhého směru⁹.

2.2.2 Pentosový cyklus

Je jedním z nejdůležitějších pochodů navazujících na glukoneogenesi. Formálně se dá glukosa-6-fosfát považovat za konečný produkt glukoneogenese. O jeho neustálé využívání se starají v podstatě dva kvantitativně převažující děje, a to oxidační Calvinův cyklus a tvorba cukrů vázaných na nukleotidy⁹.

Pentosový cyklus je spolu s cytoplasmatickou isocitrátdehydrogenasou ($\text{isocitrát} + \text{NADP}^+ \rightarrow \alpha\text{-oxoglutarát} + \text{CO}_2 + \text{NADPH} + \text{H}^+$) hlavním dodavatelem NADPH v cytoplasmě pro anaboličké pochody buňky. NADPH vzniká jako druhý produkt reakcí glukosa-6-fosfátdehydrogenasy a 6-fosfoglukonátdehydrogenasy. Množství sacharidů transformovaných tímto cyklem se reguluje pravděpodobně potřebou NADPH v buňce⁹.

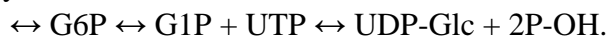
Druhá důležitá funkce tohoto cyklu spočívá v tvorbě sacharidových meziproductů pro jiné buněčné syntézy⁹.



*Obr. 2. Metabolismus*¹⁰

2.2.3 Syntéza směsi cukrů vázaných na nukleotidy

Cukry vázané k nukleosiddifosfátům slouží obecně při biosyntéze strukturních polysacharidů (např. složek buněčných stěn), glykolipidů, glykoproteinů (a glykosidů) jako donory glykosylových skupin akceptorům při reakcích glykosyltransferasy. Rozdělíme-li syntézy nukleotidových cukrů podle typu chemických reakcí, mohou probíhat u cukrů vázaných k nukleosiddifosfátům epimerace, oxidace či redukce cukerných částí. UDP-glukosa je klíčovou látkou při biosyntézách strukturních polysacharidů u vyšších rostlin a působí jednak jako donor glukosových zbytků a jednak jako substrát při různých chemických modifikacích glukosové části molekuly. UDP-glukosa vzniká z glukosa-1-fosfátu a UTP v reakci s UDP-glukosasyntetasou⁹:



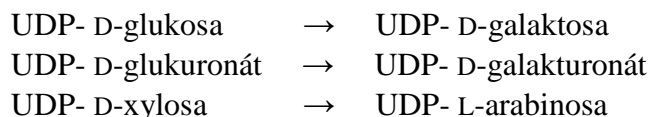
U strukturálních polysacharidů vyšších rostlin jsou stavební jednotky spojovány většinou β -D-glukosidickými vazbami⁹.

Celulosa je 1,4- β -D-glukan (v polymerech jsou molekuly D-glukosy napojeny 1,4- β -D-glukosidicky)⁹.

Hemicelulosa obsahuje zejména 1,4- β -spojené D-xylosové a L-arabinosové zbytky a dále xyloglukan (tj. polymerní molekulu vystavěnou z D-glukosy a D-xylosy)⁹.

Pektiny jsou složitou směsí D-galakturonanů. U různých rostlin existuje značná pestrost matričních látek napojených na celulosu, a to jak v typech stavebních složek, tak i ve spojení těchto stavebních jednotek glykosidickými vazbami⁹.

Existují dva typy reakcí vedoucí ke strukturním modifikacím sacharidového podílu cukrů vázaných na nukleotidy: jednak je to oxidace primární hydroxylové skupiny na uhlíku C-6 (např. v UDP-glukose při tvorbě UDP-glukuronátu), jednak epimerace hydroxyly na uhlíku C-4⁹:



Zásobní polysacharidy řas a vyšších rostlin mohou být rozdílné. V analogii k vyšším rostlinám vytvářejí řasy ve svých chloroplastech asimilační škrob z ADP-glukosy. Červené řasy fotoasimilují do zásoby látky (také přes ADP-glukosu) podobné amylopektinu, které obsahují 1,4- α -vazby, obvyklá rozvětvení 1,6- α - a možná také 1,3- α -vazby. Buněčné stěny červených a zelených řas jsou vystavěny z celulosity, do níž jsou mnohdy zabudovány 1,4- β -mannany nebo 1,4- β -D-xylany. Kromě toho se ještě vyskytují jako matricové látky u červených řas galaktany (i průmyslově využívané) nebo u hnědých řas algináty. U řas je také jako komponenta strukturních polysacharidů hojně rozšířena L-fukosa (6-deoxy-L-galaktosa). Nápadný na obou epimeracích D-mannosy (na C-3 a C-5), které jsou nutné pro její přeměnu na L-galaktosu, resp. L-fukosu, je fakt, že probíhají na sacharidu vázaném na guanosindifosfátu⁹.

2.2.4 Biosyntéza cukrů s rozvětveným řetězcem

Rozvětvené cukry se v poslední době hojně a často izolují z mikroorganismů vyšších rostlin, kde často tvoří glykosidické podíly antibiotik nebo fenolických sloučenin. V četných rostlinách se vyskytují také v polysacharidech buněčných stěn. Dosud byly v přírodě nalezeny cukry, kde rozvětvení vytvářejí methylové, hydroxymethylové, hydroxyethylové nebo formylové skupiny. Cukry s methylovým rozvětvením vznikají přenosem uhlíku C-1, zatímco

rozvětvení hydroxymethylovou a formylovou skupinou se vytváří přesmykem uhlíkatého skeletu hexosu nebo pentosu. Rozvětvuující hydroxyethylskupina vzniká přenosem uhlíku C-2 na hexosu⁹.

Rozvětvené cukry se skupinou hydroxyethylovou vznikají přenosem dvou uhlíků na hexosu. Přitom se hexosový řetězec vrací zpět k formě D-glukosy a pomocí značených uhlíků se dalo prokázat, že nastává specifické zabudování 2-¹⁴C- nebo 3-¹²C-pyruvátu do bočního řetězce. Z toho se dalo vyvodit, že klíčovou reakcí biosyntézy hydroxyethylcukrů je kondenzace „aktivního acetaldehydu“ s ketohexosou⁹.

Cukry vázané na nukleosiddifosfát nejsou vždy donory glykosylových skupin při vzniku glykosidických vazeb. Převážná část sacharidů vzniká pomocí glykosyltransferasy, kterou využívají cukry vázané v nukleosiddifosfátu jako dárce glukosových zbytků. Kromě toho je však známa skupina rostlinných oligosacharidů, u nichž je donor glykosylové skupiny jedna složka disacharidu. Do této skupiny patří fruktany a oligosacharidy příbuzné s raffinosem. Raffinosa a stachyosa jsou po sacharose nejrozšířenějšími oligosacharidy ve vyšších rostlinách. Koncentrují se převážně v zásobních orgánech rostliny a jejich přítomnost v listech je prokazatelná pouze ve stopových množstvích. V pokusech asimilace CO₂ v listech se ukázalo, že sacharidy příbuzné raffinose se tvoří v zelených částech rostlin a pak jsou transportovány do zásobních orgánů. Stejně tak se v listech tvoří i galaktinol, který se naproti tomu prakticky nepřemísťuje⁹.

Dle pokusů bylo vypracováno schéma biosyntézy cukrů skupiny raffinose, které bylo později upřesněno charakterizací všech zúčastněných enzymů⁹:

- UDP-galaktosa + myoinositol → galaktinol + UDP
- galaktinol + sacharosa ↔ raffinosa + myoinositol
- galaktinol + raffinosa ↔ stachyosa + myoinositol
- galaktinol + stachyosa ↔ verbaskosa + myoinositol

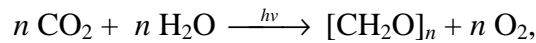
Myoinositol se patrně vyskytuje ve volné nebo vázané formě ve všech organismech. Jeho hlavní funkce – odhlédneme-li od zvláštního metabolismu klíčícího semene – spočívá asi v tom, že je stavební jednotkou inositolfosfatidů, které hrají roli při tvorbě a metabolismu membrán. Myoinositol nacházíme především v semenech vyšších rostlin, ale také např. v ptačích erythrocytech, jako hexafosforečný ester, tzv. kyselinu fytinovou či její vápenatou a hořečnatou sůl. V semeni je k. fytinová rezervní látkou (především fosfátů). Během klíčení se fosfát z kyseliny fytinové uvolňuje⁹.

2.3 Fotosyntéza

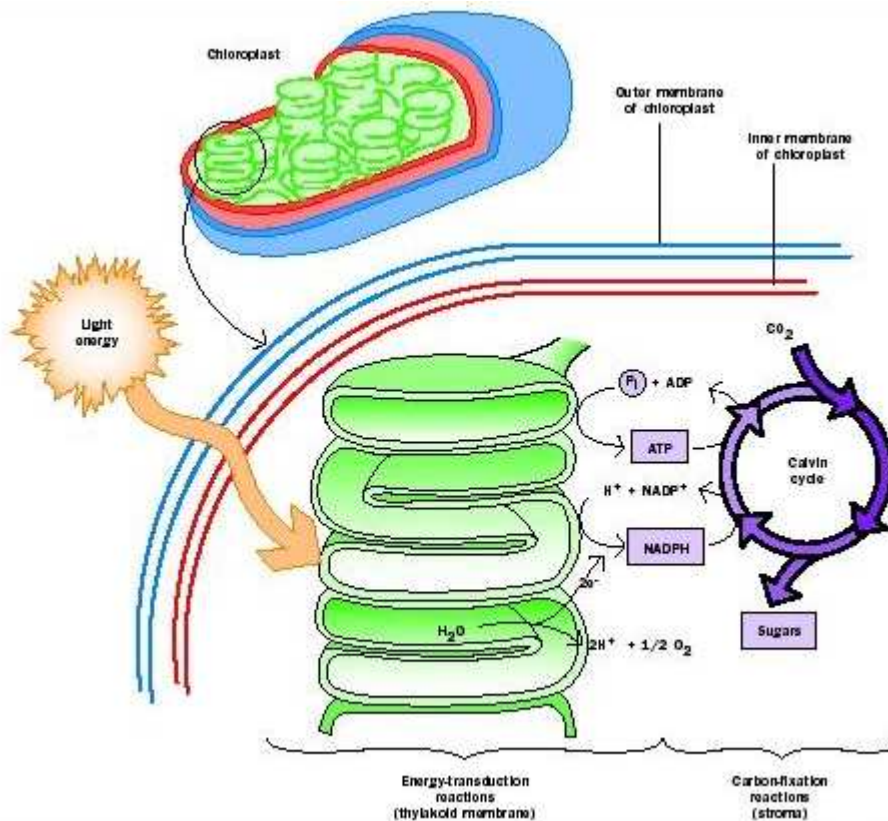
Rostliny představují otevřené systémy, v nichž dochází k trvalé výměně hmoty (CO₂, O₂, H₂O, minerálních látek), energie a informací s okolím. Vlastní metabolické přeměny v rostlinách lze členit na anaboličké, související s výstavbou struktur, a na kataboličké, spojené s odbouráváním a rozkladem látek. Přitom se získává, přenáší a využívá energie. Převážná většina rostlin patří mezi organismy autotrofní, u nichž je zdrojem energie záření (fotoautotrofie) nebo některé anorganické látky⁷.

Fotoautotrofní rostliny získávají svou energii fixací energie záření v procesech fotosyntézy (Obr. 3.). Tímto způsobem se zpřístupní nejen energie pro metabolismus rostlin, ale doslova pro všechny organismy na celé planetě⁷.

Jako fotosyntéza se označuje velký soubor reakcí, které se často vyjadřují tímto způsobem:



kde $h\nu$ je kvantum zářivé energie⁷.



Obr. 3. Fotosyntéza¹¹

2.3.1 Záření

▪ Energie záření

Základní jednotkou záření je foton, který se může jevit buď jako částice, nebo jako vlna. Tato dualistická povaha zářivé energie se projevuje tím, že má vlastnosti vlnění a současně i nespojitých diskretních částic. Základní charakteristikou elektromagnetického vlnění je jeho vlnová délka (λ [nm]). Je to vzdálenost mezi dvěma následnými body stejné fáze nebo také vzdálenost, kterou záření urazí za jeden cyklus. Záření má však i vlastnosti pohybujících se pevných částic. Jeho energie je tedy rozdělena, kvantifikována, do diskretních částic – kvant čili fotonů. Platí, že energie fotonů je nepřímo úměrná vlnové délce záření⁷.

▪ Sluneční záření

S výjimkou elektrických zdrojů zářivé energie používaných ve výzkumu či skleníkovém provozu je Slunce jediným zdrojem zářivé energie, který je využíván při fotosyntéze. Jako sluneční záření se označuje elektromagnetické záření Slunce. Jeho spektrum zahrnuje všechny druhy záření elektromagnetické povahy, tedy od záření γ až po radiové vlny. Maximum vyzařované energie je kolem 475 nm. Právě oblast elektromagnetického záření v rozsahu vlnových délek 400 až 700 nm je záření fotosynteticky účinné (fotosynteticky aktivní radiace, FAR). Tato oblast je zároveň velmi blízká části spektra, které je označováno jako světlo. Sluneční záření dopadající na povrch listu se odrazí (reflexe), pohltí (absorpce) nebo listem projde (transmise). Podíl odraženého, pohlceného i procházejícího záření závisí na anatomické stavbě listu a obsahu pigmentů i sklonu listu ke směru dopadajícího záření.

Nejvíce je však podíl jednotlivých složek ovlivněn samotnou vlnovou délkou dopadajícího záření⁷.

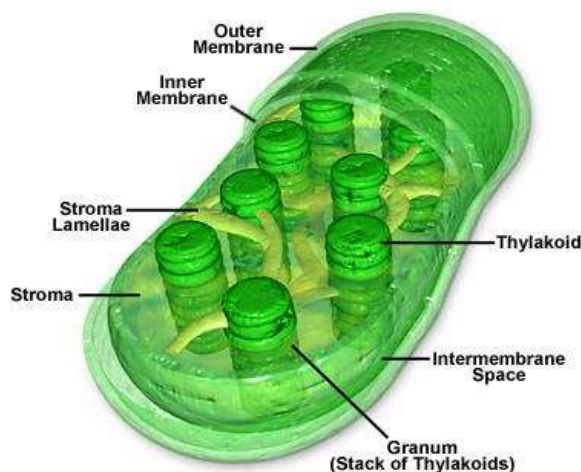
2.3.2 Fotosyntetické struktury

▪ Listy

Listy jsou nejvýznamnější morfologickou strukturou rostlin adaptovanou pro zabezpečení celého komplexu procesů označovaných souhrnně jako fotosyntéza. Představují velmi specifické orgány: tenké ploché útvary naznačují vývojové přizpůsobení k maximální absorpci slunečního záření a k maximálnímu zkrácení transportních drah při výměně plynů mezi vnitřním prostorem listu a okolní atmosférou. Maximální absorpce však není dosaženo pouze tímto; významně se uplatňuje i vnitřní povrch listu, který je 10 – 20krát větší než vnější povrch listu. Z hlediska fyziologie fotosyntézy je neobyčejně významné rozlišení anatomické struktury listu vyznačující se tzv. věčným typem. Pro tuto věčitou strukturu je charakteristickým rysem parenchymatická pochva cévních svazků, jejíž buňky často obsahují agrární chloroplasty vesměs s velkými škrobovými zrny. Tento typ anatomické struktury je jedním ze znaků, jimiž se vyznačují rostliny s C4-typem fixace metabolismu uhlíku⁷.

▪ Chloroplasty

Chloroplast je nejmenší strukturní i funkční jednotkou, která je schopna i po izolaci absorbovat záření, fixovat CO₂ a zabudovávat uhlík do sacharidů. Pod dvěma obalovými membránami chloroplastu je vnitřní amorfní médium, stroma. Typickými útvary chloroplastů jsou tylakoidy, představující rozprostřené systémy vnitřní membrány podobné zploštělým měchýřkům. Membránu tylakoidů lze považovat za lipidovou dvojitou vrstvu, na níž jsou uloženy a do níž jsou vnořeny bílkoviny (hlavní složkou jsou galaktolipidy a fosfolipidy). Absorpci kvant záření a jejich přenos zabezpečují pigmentoproteinové komplexy, které jsou tvořeny chlorofyly a karotenoidy vázanými na bílkoviny. S těmito komplexy jsou pak spojeny cytochromy a chinony i enzymy podílející se na oxidaci vody a redukci NADP⁺⁷.



Obr. 4. Struktura chloroplastu⁸

Stavba chloroplastů – v chloroplastech vyšších rostlin se vytvářejí tzv. grana (Obr. 4.), což jsou shluky stěsnaných tylakoidů, přirovnávané často ke sloupečku naskládaných mincí. Některé tylakoidy, stromatální, jsou však celým svým vnějším povrchem vystaveny stromatu. Poměr mezi počtem stromatálních a granálních tylakoidů je do značné míry proměnlivý a závisí na podmínkách během vývoje chloroplastů (zvláště světelné podmínky). Vzájemně na sebe naléhající membrány granálních tylakoidů jsou označovány jako stěsnané, zatímco

membrány svou vnější stranou „omývané“ stromatem jsou nestěsnané. Význam gran je předmětem spekulací. Grana asi umožňují prostorové rozdělení PSI (v nestěsnaných) a PSII (ve stěsnaných membránách). Důvodem také může být to, že PSI využívá záření o nízké energii a při blízkém kontaktu by mohl přebírat i excitony z PSII. Většina molekul chlorofylů a ostatních doplňkových pigmentů vytváří tzv. anténní systém či světlosběrné systémy, zachycující kvanta záření a převádějící takto získanou elektronovou excitační energii do reakčního centra (RC). Konečnými produkty reakcí katalyzovaných osvětlenými tylakoidy je O₂, NADPH + H⁺ a ATP. Konverze a uchování energie v chloroplastech úzce souvisí s chlorofylem vázaným na bílkoviny, které pohlcují zářivou energii a mění ji na energii redoxní. Druhou významnou funkcí tylakoidů je stabilizace takto fixované energie následnými, sekundárními redoxními reakcemi⁷.

- Fotosyntetické pigmenty

Veškerá fotosyntetická barviva jsou lokalizována v chloroplastech, a to výhradně v membránách. K fotosyntetickým pigmentům patří chlorofyly, fykobiliny a karotenoidy⁷.

Chlorofyly – základem struktury chlorofylu jsou porfiriny, což jsou tetrapyroly vzájemně spojené metinovými můstky (–CH=) a s komplexně vázaným kationtem Mg²⁺. Hydrofilní charakter porfyriu je do značné míry překryt lipofilním charakterem fytolu. Rozdíl mezi chlorofylem *a* a chlorofylem *b* je tvořen pouze rozdílnými skupinami na 3. atomu uhlíku. Celkově převládá lipofilní charakter chlorofylů, které jsou rozpustné v nepolárních organických rozpouštědlech. Chlorofyl *a* je nezbytný pro vlastní přeměnu energie ve fotosyntéze. Všechny ostatní pigmenty mají jen pomocnou funkci, protože zachycují dopadající kvanta záření, a energii svého excitovaného stavu předávají na chlorofyl *a*⁷.

Fykobiliny – představují doplňkové pigmenty u sinic, ruduch a skrytěnek. Skládají se z vlastního chromoforu fykobiline a bílkoviny. Na rozdíl od chlorofylu jsou však s příslušnou bílkovinou svázány velmi pevně a tvoří ve vodě dobře rozpustné biliproteiny⁷.

Karotenoidy – jsou izoprenoidy, jejichž základní skelet obsahuje 40 atomů uhlíku. Jsou to buď uhlovodíky (karoteny), nebo jejich kyslíkaté deriváty (xantofyly). Z karotenů se v listech vyšších rostlin nejčastěji vyskytuje β-karoten, z xantofylů pak violaxantin, lutein a zeaxantin. Bývají rovněž částečně vázány na bílkoviny. Jsou to doplňkové pigmenty, které však také chrání fotosyntetický aparát před nevratnou fotooxidací⁷.

2.3.3 Princip fotosyntézy a základní součásti fotosyntetického aparátu

Z fyzikálního hlediska je fotosyntéza přeměnou energie slunečního záření na energii chemickou biologickým objektem. Chemicky představuje fotosyntéza velmi náročný úkol: převedení uhlíku z nejméně oxidované formy o nízké energii – oxidu uhličitého – na redukovaný materiál o vysoké energii – sacharidy. Je to tedy silně endergonický redukční proces: energii poskytuje sluneční záření, zachycované fotoreceptory (chlorofylem) a redukční síla pochází u vyšších zelených rostlin z vodíku vody. Redukce CO₂ na cukry je pak zpražena s oxidací H₂O, vedoucí ke vzniku O₂²:

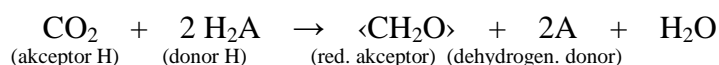


Fotosyntetický aparát tedy realizuje obrácení oxidace uhlíku a vodíku, ke které dochází během aerobní respirace za účasti dýchacího řetězce. Oba mají obdivuhodně podobný mechanismus jednotlivých reakčních stupňů².

U nižších fotosyntetizujících organismů (fotosyntetizující bakterie) jsou donory vodíku místo vody H₂S, H₂, nebo organické kyseliny; nedochází tedy k uvolňování O₂. Hovoříme proto o oxygenní a anoxygenní fotosyntéze. Jak uvidíme, liší se účinností využívání energie,

podobně jako se energetickou účinností liší aerobní a anaerobní respirace a fermentace u chemotrofních organismů².

Stechiometrii fotosyntézy můžeme tedy obecně vystihnout rovnicí



2.3.4 Světelná fáze a temná reakce

Fotosyntéza probíhá ve dvou oddělených, ale na sebe navazujících fázích – světlé (světelné) a temné (temnostní)².

Světelná fáze je fotochemický děj, spočívající v přeměně energie fotonů slunečního záření na energii chemickou. Energie záření se nejprve mění na energii excitovaných elektronů, která se pak v „biochemické baterii“, složené z oxidoreuktas, používá na výrobu makroergických sloučenin – ATP, zdroje chemické energie a NADPH, energií bohatého redukovačla. Světelnou reakci provádí fotosyntetizující aparát, který u všech fototrofů sestává ze tří součástí²:

1. Fotoreceptory, které tvoří pigmenty absorbující záření.
2. Fotosyntetické reakční centrum, přeměňující světelnou energii na energii elektrickou, tj. provádějící excitaci elektronů absorbovaným zářením.
3. Řetězec (baterie) oxidoreuktas, přeměňující energii excitovaných elektronů na energii chemickou (výroba ATP a NADPH)².

V nejdokonalejší podobě (u oxygenních fototrofů) sestává světelná fáze ze čtyř procesů:

1. Fotochemická excitace fotoreceptoru (chlorofylu), tj. zachycení (absorpce) slunečního záření. Výsledkem tohoto fyzikálního děje je vznik excitovaných elektronů (tj. jejich přesun do vyšších energetických hladin molekuly).
2. Fotooxidace (fotolýza vody): $\text{H}_2\text{O} \rightarrow (2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-) + \frac{1}{2} \text{O}_2$
3. Fotoredukce NADP^+ : $\text{NADP}^+ + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{NADPH} + \text{H}^+$. Elektrony použité v této endergonické reakci nepocházejí z fotolýzy vody, ale jsou to elektrony chlorofylu, které byly excitovány slunečním zářením.
4. Fotofosforylace (tvorba ATP)²: $\text{ADP} + \text{P}_i + \text{H}^+ \xrightarrow[\text{vyvolaný tokem elektronů}]{\text{protonový gradient}} \text{ATP} + \text{H}_2\text{O}$.

Paralelně s unikátní světelnou fází probíhá temnostní fáze fotosyntézy. Ta už není jedinečná pro fototrofy – většina jejích reakcí je identická nebo podobná jako obrácené reakce glykolýsy a obrácená regenerační fáze pentosového cyklu. Temná reakce sestává ze série enzymových reakcí, které využívají energii a redukovačlo, vyrobené ve světelné fázi, k redukci CO_2 na cukry².

2.3.5 Světelná fáze fotosyntézy

Prvním stupněm fotosyntézy je absorpce záření chlorofylovými molekulami, které jsou organizovány v kvantosomech tylakoidů. Jednotlivé kvantosomy, tvořící fotosyntetizující jednotky, obsahují stovky molekul chlorofylu. Ty jsou většinou vázány na molekuly speciálních bílkovin, které je udržují optimálně nasměrované, aby si mohly předávat absorbovanou energii. Prostřednictvím těchto „sběračů“ je pak nashromážděná energie přenesena na molekulu chlorofylu v tzv. reakčním centru. Tato molekula má vlivem odlišného okolí schopnost realizovat fyzikální proces – přeměnu energie fotonů na elektrickou energii.

Podstatou této přeměny je přechod některých elektronů molekuly chlorofylu do hladiny o vyšší energii, takže mají negativnější redoxpotenciál².

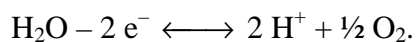
Absorpčí fotonů excitované elektrony opustí molekulu chlorofylu, projdou systémem transelektronas o stoupajícím redoxpotenciálu a vrátí se do základního stavu v molekule chlorofylu reakčního centra, která se tak stane schopnou znovu absorbovat fotony nashromážděné jejich sběrači. Na cestě řetězcem transelektronas se část energie excitovaných elektronů použije k výrobě ATP, ve spřaženém ději nazývaném fotofosforylace. Existuje tedy systém transportu elektronů, který začíná a končí v molekule chlorofylu reakčního centra, která je současně donorem i akceptorem elektronů. Tento cyklický tok elektronů se nazývá cyklická fotofosforylace a je v zásadě stejný u vyšších rostlin i nižších fototrofů. Z energetického hlediska představuje přeměnu světelné energie nejprve na energii elektrickou a ta se pak v „biochemické baterii“ transelektronas převede na energii chemickou (energii ATP)².

Energie světlem excitovaných elektronů se však dá uložit i do další makroergické sloučeniny – NADPH – a umožňuje tak vyrobit energii bohaté redukovaadlo. Pak je ale tok elektronů otevřený, necyklický: excitované elektrony se nevracejí zpět do molekuly chlorofylu, ale využívají se k redukci NADP⁺. K regeneraci chlorofylu do původního (redukovaného) stavu se tedy musí použít elektrony z oxidace vhodné sloučeniny, sloužící jako donor elektronů. V této necyklické fosforylaci je hlavní rozdíl mezi oxygenní a anoxygenní fotosyntézou. Na rozdíl od cyklického toku elektronů je tedy necyklický tok oxidoredukční proces zahrnující transfer 2 H (2 H⁺ + 2 e⁻) z redukovaného donoru na oxidovaný akceptor (NADP⁺). U vyšších rostlin a modrozelených řas (sinic) je donorem protonů molekula vody, jejíž oxidace vede ke vzniku O₂. U fotosyntetizujících bakterií to jsou anorganické sloučeniny síry, molekulový vodík nebo některé organické látky².

R. Emerson v padesátých letech zjistil, že při oxygenní fotosyntéze spolupracují dva fotosystémy (*Obr. 5*). První vyrábí silné redukční činidlo (ferredoxin), které redukuje NADP⁺, druhý naopak silné oxidans O₂, které produkuje z vody. Oba fotosystémy s příslušnými soubory oxidoreduktas jsou v každém kvantosomu umístěny odděleně a jsou propojeny řetězcem transelektronas. Fotosyntetizující bakterie, neprodukující O₂, obsahují pouze jeden fotosystém².

Podívejme se nyní na oba fotosystémy blíže. Fotosystém I (PI) obsahuje převážně molekuly chlorofylu *a*, s absorpčním maximem asi 700 nm. Většinou jsou vázány na molekuly nosičové bílkoviny. Přenosem fotonů ze sběračových chlorofylových molekul dojde k distribuci elektronů molekuly P₇₀₀ a k jejímu přechodu do excitovaného stavu P^{*}₇₀₀, za poklesu potenciálu. Excitované elektrony se pak přesunou z molekuly P^{*}₇₀₀ na oxidoreduktasu ferredoxin (nehemový metalloprotein typu Fe₄S₄), vázaný na thylakoidovou membránu. Ten přenese elektrony na rozpustný ferredoxin, jehož redukovaná forma předá prostřednictvím flavoproteinu elektrony NADP⁺ za vzniku NADPH. Potřebné protony pocházejí z fotolýzy vody, spřažené s fotosystémem II².

Fotosystém II (PII) obsahuje molekuly typu chlorofylu *a* i *b* opět většinou vázané na molekuly nosičové bílkoviny (po třech molekulách chlorofylu *a* a *b* na jednu molekulu bílkoviny). Absorpční maximum PII je asi 680 nm. Akceptorem excitovaných elektronů P^{*}₆₈₀ je asi látka povahy karotenoidu. Tyto elektrony se pak přenášejí systémem oxidoreduktas o stoupajícím redoxpotenciálu a zaplní mezery v molekule chlorofylu reakčního centra P₇₀₀ fotosystému I a převedou ji zpět do základního (redukovaného) stavu. Uvolněním elektronů z P^{*}₆₈₀ a jejich přechodem na P₇₀₀ vznikne oxidovaná forma chlorofylu P₆₈₀, která zatím ne zcela objasněným sledem reakcí oxiduje vodu za součinnosti iontů Mn²⁺ za uvolnění O₂:²

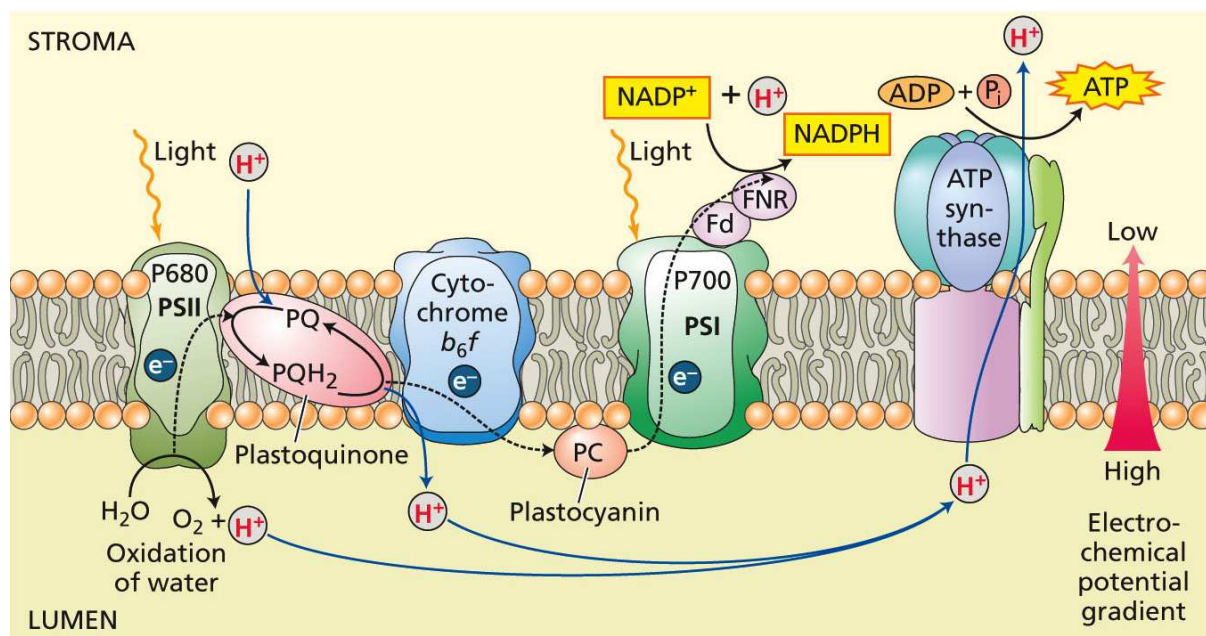


Elektrony odebrané vodě regenerují (redukují) P_{680} a protony jsou použity při redukcí NADP^+ , prováděné fotosystémem I a uvolňuje se O_2^2 .

Dva v sérii zapojené fotosystémy tedy působí jako „elektronové pumpy“, využívající u fotosystému I pokles potenciálu asi o 1 V (což odpovídá zisku energie asi 96 kJ/mol elektronů) a 0,8 V u fotosystému II (asi 77 kJ/mol elektronů). Část uvolněné energie se použije na transport protonů do thylakoidových váčků (vzniklá protonmotivní síla se využije na výrobu ATP) a část se použije na redukcí NADP^+2 .

Pro elektrony pocházející z excitovaného centra P_{700}^* existuje ještě druhá alternativa, zkratková cesta. Tok elektronů při ní probíhá jako cyklická fotofosforylace. Excitované elektrony jsou převáděny z ferredoxinu místo na NADP^+ přes komplex cytochromů *b* a *f* a plastoquinon zpět na molekulu chlorofylu reakčního centra, která se tím regeneruje do původního stavu. Redoxpotenciál postupně stoupá a přes thylakoidovou membránu vzniká protonový gradient. Ten je základem pro vznik ATP. Cyklický tok elektronů tak pohání cyklickou fotofosforylací. Neúčastní se ho tedy druhý fotosystém a nevzniká při něm NADPH, ani se nvolňuje O_2 z vody. Zkratková cesta s cyklickou fotofosforylací je použita, když je poměr NADPH k NADP^+ v buňce vysoký, takže není třeba produkovat další redukovaadlo².

Tedy funkce fotosystému II a jím vytvořeného toku elektronů sestává z uvolnění elektronů z vody (fotolýsa vody a tvorba O_2), transferu elektronů přes jejich nosiče (transelektronasy) na reakční centrum P_{700} a z vytvoření protonového gradientu pro výrobu ATP. Tok elektronů realizovaný fotosystémem I je pak využit k výrobě redukovaadla NADPH a při zkratové cestě (cyklický tok), kdy pracuje bez kooperace s fotosystémem II, vytváří protonový gradient využitelný k syntéze ATP².



Obr. 5. Elektronový transport při fotosyntéze¹²

2.3.6 Spřažení transportu elektronů a výroby ATP

K výrobě ATP z ADP a P_i dochází ve světelné reakci fotosyntézy, podobně jako při respiraci, spřažením s transportem elektronů, a to z P_{680}^* na P_{700} , resp. při realizaci cyklického

toku z P_{700}^* na P_{700} . Podle Mitchelovy chemiosmotické teorie umožňuje spřažení toku elektronů a výroby ATP protonový gradient přes membránu thylakoidů (vzniklý přebytkem protonů na vnější straně membrány). Tímto protonovým gradientem nahromaděná energie se použije na syntézu ATP. Vlastní tvorbu ATP provádí opět ATP-synthetasa (ATPasa), která je součástí thylakoidové membrány. Tento enzymový komplex, podobně jako mitochondriální, sestává ze dvou základních složek, označovaných CF1 a CF0 (CF = chloroplastový faktor). Katalytická složka CF1 se skládá ze dvou párů polypeptidových řetězců, zatímco CF0, sestávající ze tří typů podjednotek, tvoří kanál pro prostup protonů thylakoidovou membránou².

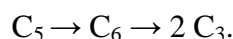
2.3.7 Temností fáze fotosyntézy

Fotosyntézou, tj. dějem realizovaným za pomoci světelné energie je pouze světelná reakce. Temnou reakcí v užším slova smyslu je biosyntéza sacharidů z CO_2 za pomoci redukčního činidla NADPH a energie ATP. Nepotřebuje světelnou energii a probíhá ve tmě, pokud se nevyčerpají zásoby ATP a NADPH. Biosyntéza sacharidů se odehrává v kapalné části chloroplastu (stroma) a v cytosolu a zahrnuje řadu enzymových reakcí. Je realizována několika metabolickými cestami, z nichž všechny nejsou zatím objasněny. Nejznámější je tzv. hexosafosfátový – pentosafosfátový cyklus, nazývaný podle objevitele M. Calvina (1930) též Calvinův cyklus².

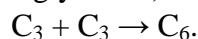
2.3.8 Calvinův cyklus

Tento cyklický děj sestává ze tří fází:

- Fixace CO_2 v organické formě: aktivace CO_2 jeho inkorporací do ribulosa-1,5-bisfosfátu jako karboxyl za rozpadu vzniklé nestálé sloučeniny na dvě tříuhlíkové molekuly 3-fosfoglycerátu



- Redukce aktivovaného CO_2 (3-fosfoglycerátu) za vzniku hexosy



Tato část odpovídá biosyntéze sacharidů u heterotrofů.

- Regenerace akceptoru CO_2 : je obrácenou regenerační fází pentosového cyklu².

Fixace oxidu uhličitého slouží k převedení energeticky chudé, neaktivní molekuly CO_2 na aktivovanou redukovatelnou formu. Toho se dosáhne tím, že se CO_2 zabuduje jako karboxyl do 3-fosfoglycerátu. Není to jednoduchý děj a k jeho realizaci je zapotřebí zvláštní cukerný fosfát (ribulosa-1,5-bisfosfát). Jeho molekula přijme CO_2 a přejde na nestabilní šestiuhlíkový meziprodukt, který se ihned rozštěpí na dvě molekuly 3-fosfoglycerátu, který je prvním zachytitelným meziproduktem cyklu².

Ve druhé, redukční fázi, se redukuje 3-fosfoglycerát s NADPH za spotřeby 2 ATP přes 1,3-bisfosfoglycerát na glycerinaldehyd-3-fosfát. Z něho pak izomerací vzniká dihydroxyacetonfosfát. Část trios přechází vnější chloroplastovou membránou do cytosolu buňky a tam se aldolovou kondenzací, katalyzovanou aldolasou, přeměňují na fruktosa-1,6-bisfosfát. Z něho pak po odštěpení fosforylové skupiny v poloze 1 izomerací vzniká glukosa-6-fosfát. Tato fáze je tedy zcela analogická úseku biosyntézy glukosy u heterotrofů s tím rozdílem, že glycerinaldehyd-3-fosfátdehydrogenasa užívá NADPH místo NADH. Z glukosy vznikají rezervní sacharidy, sacharosa a škrob. Část triosafosfátů se využije na výrobu lipidů a aminokyselin nezbytných pro růst rostlin. Během jednoho cyklu vznikne tedy z pentosy hexosa a využije se jeden atom uhlíku asimilovaného CO_2 . Aby se z molekul CO_2 vyrobila

hexosa, musí proběhnout cyklus šestkrát. Přitom se regeneruje 6 molekul ribulosity (čímž se cyklus uzavře)².

K regeneraci ribulosa-5-fosfátu dochází složitým procesem zahrnujícím řadu reakcí vzájemných přeměn cukrů – transglykosidačních reakcí: transketolysa katalysuje přenos C₂ (glykoaldehydu) a C₃ (glyceraldehydu) pomocí thiamindifosfátu jako kofaktoru z ketos na aldosa a transaldolasa katalysuje reakce dihydroxyacetonfosfátu s fosforečnými estery aldosa. Regenerace pentos v Calvinově cyklu je vlastně obráceným sledem reakcí realizovaných v regenerační fázi pentosového cyklu².

Jiné způsoby fixace CO₂

Calvinův cyklus používá k fixaci CO₂ většina rostlin a řas; označujeme je jako C₃-rostliny, protože prvním produktem asimilace je tříuhlíková sloučenina, 3-fosfoglycerát. M. Hatch a C. Slack v roce 1970 objevili, že některé rychle rostoucí tropické rostliny (např. cukrová třtina a bambus) jsou schopné fixovat CO₂ jiným způsobem. Primárním akceptorem CO₂ je přitom fosfoenolpyruvát a meziproductem místo 3-fosfoglycerátu oxalacetát, který se dále přeměňuje převážně na malát nebo aspartát. Hovoříme proto o čtyřuhlíkové (nebo též C₄) cestě a o C₄-rostlinách. Dekarboxylací oxalacetátu, resp. z něho vzniklého malátu nebo aspartátu, se může vytvořit v místě Calvinova cyklu vysoká koncentrace CO₂, což umožňuje velkou rychlost a účinnost fotosyntézy².

Oxid uhličitý fixovaný při C₄-cestě nemusí být nutně zpracován v Calvinově cyklu. Byly navrženy další odlišné cesty přenosu uhlíku ze čtyřuhlíkových dikarboxylových kyselin až do sacharidů. Může se též tvořit malát a aspartát, které mohou vstupovat do dalších metabolických přeměn².

Pro rostliny z čeledi tučnolistých je charakteristický vyslovený rytmus den/noc v obsahu C₄-dikarboxylových kyselin, zejména malátu. Přes noc se hromadí produkt fixace, malát, vznikající při C₄-cestě z oxalacetátu a ukládá se do vakuol. Ve dne dochází k jeho dekarboxylaci a uvolněný CO₂ vstupuje do Calvinova cyklu. Tento typ asimilace, při kterém se uplatňují C₃- i C₄-karboxylační systémy, se označuje CAM. Mezi CAM-rostliny patří asi 300 druhů z 18 rodů².

V následující tabulce jsou srovnány biochemické, fyziologické a anatomické rozdíly C₃- a C₄-rostlin²:

Tab. 1. Biochemické, fyziologické a anatomické rozdíly C₃- a C₄-rostlin (Podle H. P. Klebeho a D. Schlee)²

Znak (vlastnost)	Rostliny	
	C ₃	C ₄
Anatomie listu		Větší a silnější list s mohutnějším mezofylem
Karboxylační enzym	Ribulosa-1,5- bisfosfátkarboxylasa	fosfoenolpyruvátkarboxylasa
Primární produkt vazby CO ₂	C ₃ -kyselina (fosfoglycerát)	C ₄ -dikarboxylové kyseliny (oxalacetát, malát, aspartát)
Zjevná fotosyntéza (mg CO ₂ /dm ² plochy listu za 1 h)	15 – 40	60 – 100
Teplotní optimum	10 – 25 °C	30 – 45 °C

Teoretická stechiometrie (pro 1 CO ₂)	3 ATP + 2 (NADPH + H ⁺)	5 ATP + 2 (NADPH + H ⁺)
Podíl fotorespirace	30 – 50 % brutto fotosyntézy	neprokazatelná

2.3.9 Fotorespirace

Z důvodů ještě neznámých je většina rostlin schopná během ozáření konzumovat též O₂ a uvolňovat CO₂



Proces je nazýván fotorespirace (světelné dýchání) a liší se od mitochondriální respirace, kterou užívají rostliny při heterotrofním metabolismu. Je umožněn druhou katalytickou aktivitou ribulosa-1,5-bisfosfátkarboxylasy, vedoucí ke vzniku fosfoglykolátu. Ten je pak při fotorespiraci, probíhající v peroxizomech, přeměňován účinkem O₂ na glyoxylát. Přitom vznikající peroxid vodíku je rozkládán katalázou. Glykolát se tvoří z ribulosa-1,5-bisfosfátu přijetím O₂ místo CO₂, za vzniku peroxidového meziproductu. Oxid uhličitý a kyslík jsou tedy soutěžící substráty bifunkčního enzymu: při vysokém poměru CO₂/O₂ pracuje enzym jako karboxylasa, při nízkém poměru CO₂/O₂ jako oxygenasa².

Fotorespirace sice znamená pro rostlinu ztrátu absorbovaného CO₂, ale umožňuje jí syntézu aminokyselin glycinu a serinu. Glycin vzniká z glyoxylátu účinkem aminotransferasy a v mitochondriích pak probíhá jeho přeměna na serin².

Postavení Calvinova cyklu v metabolismu rostlin

Calvinův cyklus má v metabolismu rostlin ústřední postavení. Má řadu divergentních výstupů a konvergentních vstupů. Tak předně, cyklem vyrobený hexosafosfát se použije v chloroplastech na syntézu škrobu. Donorem glykosyly je hlavně ADP-glukosa a částečně i UDP-glukosa, užívaná živočichy. Vznik 1,6-větvení molekul amylopektinu katalyzuje větvicí enzym².

Část triosafosfátů, resp. fosfoglycerátů, vznikajícího v Calvinově cyklu, opouští chloroplasty a v cytoplazmě může být zpracována enzymy glykolysy za vzniku pyruvátu (přes fosfoenolpyruvát) nebo se z nich může tvořit sacharosa, která je důležitou transportní formou sacharidů. Celulosa vzniká přes GDP-glukosu (tedy nikoli přes ADP- nebo UDP-glukosu jako škrob)².

Pyruvát se může přeměnit oxidační dekarboxylací na acetyl-CoA, z něhož může vycházet syntéza mastných kyselin a izoprenoidních látek. Acetyl-CoA dále vstupuje do citrátového, případně i glyoxalátového cyklu. Použitím anorganických zdrojů dusíku a meziproductů těchto cyklických dějů a z pyruvátu a glykolátu pak vznikají aminokyseliny a z nich ostatní dusíkaté látky. Fototrofní organismy jsou tak schopné pomocí svého autotrofního metabolismu vyrobit z CO₂ a anorganických zdrojů dusíku všechny své součásti².

3 ROSTLINNÉ POLYSACHARIDY A JEJICH VÝZNAM

3.1 Škrob

Škrob je hlavní zásobní živinou rostlin sloužící jako pohotová zásoba glukosy. Na rozdíl od strukturních polysacharidů, které jsou součástí buněčných stěn, se škrob nachází

v organelách cytoplasmu nazývaných plastidy. V pletivech, kde probíhá fotosyntéza, je v malém množství v chloroplastech, ve velkém množství v amyloplastech, speciálních buňkách kořenů, hlíz a semen. Je uložen v nerozpustných micelách nazývaných škrobová zrna nebo škrobové granule, které mají druhově specifický, geneticky daný tvar (kulatý, oválný aj.), a rozměry. Ukládání glukosy získané fotosyntézou ve formě škrobu silně snižuje velké intracelulární osmotické tlaky, kterým by jinak byly buňky vystaveny¹.

Morfologie a struktura škrobu

Škrobová zrna jsou většinou kulovitá (od 1 – 100 μm v průměru), a kvůli jejich kompaktní struktuře jsou zcela nerozpustná ve vodě při pokojové teplotě. Prokazují také značnou mechanickou sílu. Škrob je syntetizován v mnoha částech rostlin, např. pyl, listy, stonek, kořeny, hlízy, cibule, oddenky, plody, květy a semena. Biosyntéza škrobu se děje uvnitř tří typů membránově vázaných buněčných organel: chloroplasty, chloroamyloplasty a amyloplasty. Chloroplasty produkují nestálý škrob, který je syntetizován během dne a mobilizován během noci. Skladovacím místem jsou amyloplasty v dobře známých „škrobových“ tkáních, tak jako u obilného endospermu a bramborových hlíz. Na velké množství tkání připadá pouze jedna granule na jeden amyloplast („samostatné“ granule, např. pšenice, ječmen, kukuřice, proso, čirok, hrášek a brambora), zatímco v jiných (např. rýže, oves, maniok, ságo a sladký brambor) se nachází několik („složených“) granulí. Nehledě na různé velikosti a tvary granulí, je také míra distribuce dalším faktorem rozlišení¹³.

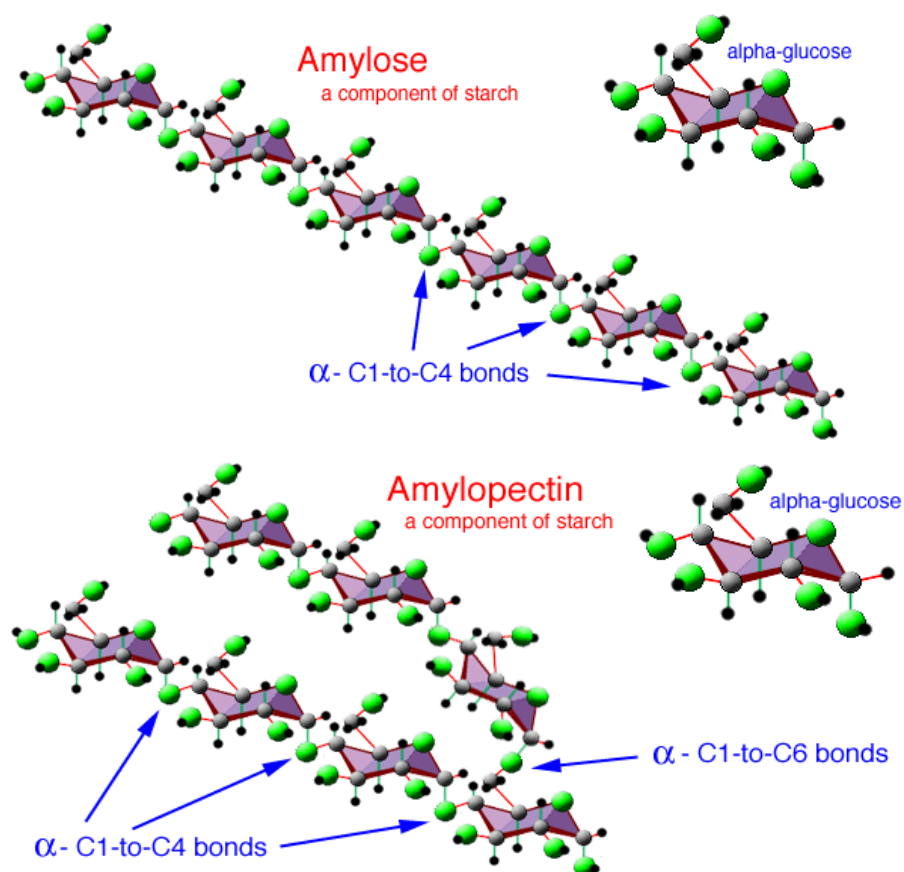
Tvar škrobových granulí je zodpovědný za jeho unikátní vlastnosti. I když je nerozpustný ve studené vodě, granule se zvětšují a tvoří hustou pastu při teplotách nad 60°C. Tyto vlastnosti (zvětšování a houštění) jsou známé jako želatínace (viz dále *Vlastnosti a změny*) a má důležitý vliv na praktické využití škrobu, včetně výživy lidí a zvířat¹³.

Škrobové granule jsou složeny ze dvou hlavních α -glukanů, amylosy a amylopektinu (více viz dále), a představují asi 98 – 99 % jejich vysušené váhy. Podíl těchto dvou složek se mění v závislosti na jejich rostlinném původu. „Voskové“ škroby obsahují méně jak 15 % amylosy, normální škroby 20 – 35 % a vyšší obsahují více jak 40 % amylosy. Voskové druhy ječmene, kukuřice a rýže byly dlouho dostupné díky relativně snadnému získání vyššího amylopektinu genetického původu. Obsah vlhkosti vzducho-vyváženého obilného škrobu je běžně 10 – 12 %, avšak škrob v kořeni a hlíze je obsažen ve vyšším množství (okolo 14 – 18 % pro brambor)¹⁴.

Obilné škroby obsahují lipidy (lysofosfolipidy - LPL a volné mastné kyseliny - FFA); zde je patrný přímý vztah mezi amylosou a obsahem lipidu. Povrch škrobových zrn je, pokud není dokonale vyčištěný, kontaminován triacylglyceroly, glykolipidy, fosfolipidy a volnými mastnými kyselinami původem z membrány amyloplastu a z neškrobových zdrojů. Právě škrobové lipidy tvoří FFA a LPL. Voskové obilné škroby obsahují velmi málo lipidů, zatímco normální škroby a obilné škroby obsahují 1 – 1,5¹⁴.

Čištěné škroby obsahují méně jak 0,6 % proteinů, které jsou soustředěny do granulí a v první řadě představují zbytkové biosyntetické enzymy. Minerály (jako Ca, Mg, P, K a Na) představují množství menší jak 0,4 % granule. Fosfátové esterové skupiny připojené na amylopektin a amylosu jsou zvláště bohatě zastoupeny v bramborovém škrobu¹⁵.

Amylosa a Amylopektin



Obr.6. Struktura Amylosy a Amylopektinu¹⁶

Většina nativních škrobů je směsí amylosy a amylopektinu, dvou homopolysacharidů složených z molekul α -D-glukopyranosy (obr. 6). Vyskytují se obvykle v poměru 1:3¹.

Amylosa je lineární α -D-(1 \rightarrow 4)-glukan a proto je vlastně polymerem disacharidu maltosy. V omezené míře dochází k větvení asi na deseti místech molekuly. Amylosa je částečně esterifikována kyselinou fosforečnou (pšeničný škrob obsahuje 0,055 % fosforu, bramborový 0,07 – 0,09 %), u obilných škrobů tvoří komplexy s lipidy. Molekula amylosy má jeden redukující zbytek monosacharidu. Molekula amylopektinu se skládá z řetězců D-glukosových jednotek vázaných α -(1 \rightarrow 4) vazbami (polymer maltosy), z nichž se po 10 – 100 (průměrně po 25) jednotkách odvětvují vazbou α -(1 \rightarrow 6) postranní řetězce (stavební jednotkou je isomaltosa). Vyjíměčně se mohou vyskytovat také vazby α -(1 \rightarrow 3). Stavební jednotkou takto vázané biosy je laminaribiosa. Asi na 400 glukosových zbytků připadá jeden zbytek esterifikovaný kyselinou fosforečnou¹.

Granule škrobu se liší v závislosti na rostlinném zdroji, ale mají společný obecný model, jehož základem jsou radiálně uspořádané (směřující od středu na obvod) molekuly amylopektinu ve tvaru disku, v nichž jsou neredukující konce situovány ven z granulí a tvoří jejich povrch. V oblastech neredukujících konců a střední části řetězců (v délce odpovídající asi 15 jednotkám glukosy) se tvoří antiparalelní dvojité šroubovice s uspořádanou (krystalovou) trojrozměrnou strukturou. V oblastech větvení řetězců má amylopektin a doprovázející jej amylosa neuspořádanou amorfní strukturu. Krystalové a amorfní oblasti se pravidelně střídají (obr. 7). Podle stupně krystalinity granulí, související s uspořádáním a

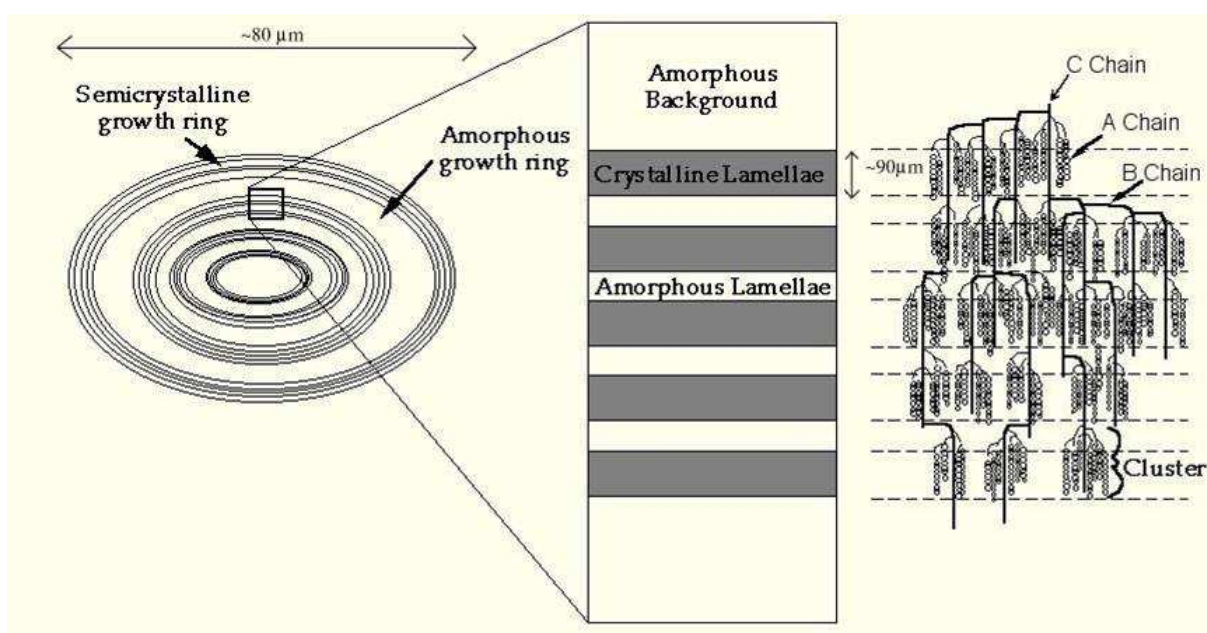
chiralitou dvojitých šroubovic postranních řetězců amylopektinu v krystalických oblastech granulí, se rozeznávají 4 polymorfní formy škrobu označované A, B, C a V¹.

Nejstabilnější forma A se vyskytuje u cereálních škrobů s výjimkou vysoce amylosových. Dvojitá spirála vytváří centrální kanál, který vyplňuje další dvojitý helix, v prostoru mezi oběma dvojitými helixy je vázána voda (pevněji než u formy B)¹.

Nejméně stabilní forma B, kde se v centrálním kanálu dvojitého helixu nacházejí pouze molekuly vody, se vyskytuje u škrobů kořenové zeleniny, brambor a u vysoce amylosových škrobů obilovin¹.

Forma C je přítomna u luštěnin (zřejmě se jedná o kombinaci forem A a B). U želatinovaných škrobů s amorfnní strukturou vzniká při retrogradaci nejprve méně stálá forma B, z ní vzniká forma C a ta přechází na nejstabilnější formu A¹.

Forma typu V se vyskytuje v želatinovaných škrobech obsahujících lipidy, kde dochází k interakci amylosy s mastnými kyselinami¹.



Obr. 7. Schéma struktury škrobové granule se střídajícími se amorfnními krystalickými zónami, uspořádanými do kruhů¹⁷

Výskyt a výroba škrobu

Hlavními zdroji škrobu v potravinách i jeho průmyslovými zdroji jsou v našich podmínkách brambory (*Solanum tuberosum*) a obiloviny, zejména pšenice (*Triticum aestivum*), žito (*Secale cereale*), ječmen (*Hordeum vulgare*), oves (*Avena sativa*), kukuřice (*Zea mays*) a rýže (*Oryza sativa*), nově také pseudocereálie laskavec (*Amaranthus hypochondriacus*) aj. Důležitým zdrojem škrobu jsou dále zralá semena luštěnin, hrachu (*Pisum sativum*), různých druhů fazolí (*Phaesolus* sp. aj.) a čočky (*Lens culinaris*)¹.

Obilná zrna obsahují 40 až 90 % škrobu v sušině, luštěniny 30 – 70 % a hlízy 65 – 85 %.

Významným zdrojem škrobu jsou v mnoha zemích dále hlízy sladkých brambor (topinambur, *Heliantus tuberosus*) a rostliny *Manihot esculenta* zvané v Asii a Africe kasava, v Jižní Americe maniok, juka a též tapioka. Dalšími zdroji škrobu je ságo (dřeň některých palm a cykasů)¹.

Z ovoce stojí za zmínku banány (*Musa cavendishii*) obsahující malé množství škrobu a ze semen jedlé kaštiny (*Castanea sativa*) a různé ořechy.

Vyšší obsah škrobu mají např. oříšky ledvinovníku západního (*Anacardium occidentale*) zvané kešu, kašu nebo akašu¹.

Výroba škrobu je poměrně jednoduchá. Granule se vyskytují v amyloplastech volné a nejsou chemicky ani fyzikálně vázány na jiné složky suroviny. Jejich měrná hmotnost je vysoká (kolem 1600 kg.m⁻³), a proto je lze po rozdrcení suroviny vypíráním a dekantací na sítích nebo v odstředivkách oddělit a získat škrob v čisté formě¹.

Biosyntéza škrobu

Biosyntéza zásobního škrobu (stálého) je velmi komplexní proces, který se odehrává v buněčné organelle zvané amyloplast (přechodný škrob je syntetizován v chloroplastu). Proces zahrnuje akumulaci uhlíku z primárního asimilátu fotosyntézy, sacharosy, k vytvoření škrobových polymerů amylosy a amylopektinu. Zatímco toho víme hodně o *in vitro* enzymové aktivitě spojené s ukládáním škrobu, instrumentace a regulace jeho aktivity *in vivo* stále není zcela pochopena. To představuje velkou výzvu, které čelí biochemikové zabývající se studiem škrobu. Aby toto vyřešili, jejich výzkum se musí soustředit na porozumění specifickým mutantům a transgenním rostlinným genomům, které vytvářejí změny v biochemických vlastnostech, spojených také s uložením škrobu¹⁸.

▪ Zásoba a transport zdroje uhlíku

Sacharosa je primárním fotosyntetickým asimilátem. Při syntéze je transportována přes floém vyšších rostlin z fotosyntetizujících tkání (chloroplasty), do buněk odpovědných za biosyntézu škrobu (amyloplasty). Zde se objevují rozdíly ve způsobu začlenění sacharosy do rozdílných tkání syntetizujících škrob. Navíc mohou být do biosyntézy škrobových polysacharidů zapojeny i další zdroje uhlíku¹⁹.

▪ Akumulace sacharosy v cytoplazmě

Je málo známo o tom, jak sacharosa, která vejde do buněčné cytoplazmy zapojená do biosyntézy škrobu, může být rozdělena mezi biosyntézu škrobu a další metabolické pochody. Nicméně hladina sacharosy neovlivňuje syntézu škrobu – alespoň ne v cereálních zrnech, kde je její hladina udržována během vývoje zrna¹⁹.

▪ Přeměna sacharosy na glukóza-6-fosfát v cytosolu

Sacharosa uvnitř buněčného cytosolu je přeměněna sacharosasyntasou na UDP-glukosu a fruktosu (v přítomnosti UDP). UDP-glukosa je následně přeměněna (v přítomnosti PP_i) na glukosa-1-fosfát pomocí UDP-glukosafosforylasy, která je dále přeměněna na glukosa-6-fosfát fosfoglukomutasou. Glukosa-6-fosfát je transportována přes plastidovou membránu¹⁷.

V zásobních tkáních jsou hexosafosfáty importovány do amyloplastu. Existuje důkaz, že do cereálií je také přemístěn glukosa-1-fosfát. To je také patrné z toho, jak je v nějakých obilovinách umístěna ADP-glukosapyrofosforylase – vně plastid – a že je transportována do plastidu přímo¹⁹.

▪ Přeměna glukosa-6-fosfát na glukosa-1-fosfát v amyloplastech

Když je glukosa-6-fosfát transportována přes membránu amyloplastu, je přeměněna na glukosa-1-fosfát fosfoglukomutasou. Glukosa-1-fosfát a ADP-glukosa se dále přemísťují do biosyntetických drah¹⁹.

▪ Přeměna glukosa-1-fosfátu na α-glukan v amyloplastech

Konverze glukosa-1-fosfátu na škrob (uvnitř plastidů) zahrnuje tři hlavní enzymové systémy:

1. ADP-glukosapyrofosforylase
2. syntéza škrobu
3. větvený škrobový enzym

ADP-glukosa pyrofosforylase katalyzuje tvorbu ADP-glukosy z glukosa-1-fosfát a ATP. To je klíčový regulační enzym v biosyntéze škrobu a je inhibován inorganickým fosfátem, avšak aktivován 3-fosfoglycerátem¹⁹.

Škrobové syntázy následně přidávají glukosové jednotky z ADP-glukosy na neredukující konce amylosy a amylopektinu. Existují dvě hlavní třídy škrobových syntáz: „granulově vázaná“ (GBSS = granule-bound starch synthase; zodpovědná za produkci amylosy); a „rozpuštěná“ (SSS = soluble starch synthase; někdy zkracovaná jako SS, která zodpovídá za produkci amylopektinu). Hlavní třídy škrobových syntáz mohou být dále rozděleny; jsou běžně známy tři větší izoformy SSS (SSI, SSII a SSIII)¹⁹.

GBSSI byla prokázána jako účinná k prodloužení produkce amylosy nižších malto-oligosacharidů. Zatímco tvoření základních maltooligosacharidů je špatně srozumitelné a komplikované faktem, že SSS může *in vitro* prodlužovat amylosu i amylopektin, rozdělení rolí *in vivo* – GBSS pro amylosu a SSS pro amylopektin – je popsáno jako nejvíce pravděpodobné uspořádání¹⁹.

Větvené enzymy škrobu (SBE = starch branching enzyme) tvoří α -(1→6) vazby v amylopektinu po tom, co přemění α -(1→4) glukonové řetězce. Existují dvě hlavní třídy (SBEI a SBEII), které mají maximální aktivitu v různou dobu během ukládání škrobu. Délka řetězce amylopektinových molekul může souviset s aktivitou různých izoform tohoto enzymu. Bylo dokázáno, že amylopektin je předupravován během biosyntézy odvětvovacím enzymem (DBE = debranching enzyme). Vzhledem k této teorii, když jsou řetězce dostatečně dlouhé, aby se staly substráty pro SBE, je vytvořena vysoce větvená pre-amylopektinová forma. Aktivita DBE potom tvoří malé řetězce, na které může v dalším kole biosyntézy navazovat. Jiné modely ovšem ukazují menší řídicí roli DBE (glukan recyklační model)¹⁹.

Uložení škrobových zrn

Škrobové granule, jak bylo popsáno dříve, vznikají v amyloplastech. V raných fázích ukládání škrobu se zvyšuje počet a velikost gran v rostlinných buňkách. Nános nového škrobu se objevuje na povrchu těchto gran. V pšenici se začnou vyvíjet velké A formy granulí v amyloplastech 4 – 5 dní po období květu, konečný počet se ustálí obvykle po 7. dni. Malá B forma granulí v pšenici se vyvíjí okolo 10 – 14 dní po květu. Profil uložení škrobu v různých rostlinách vede k charakteristickému tvaru a rozdělení škrobu. Navíc jsou zde specifické rozdíly v genotypu u daných druhů, jako např. u kukuřičných škrobových zrn²⁰.

Během vývoje cereálních a bramborových škrobových zrn vzrůstá obsah amylosy a lipidů, zatímco v jiných osivech (např. kasava a sladký brambor) tento vzrůst není tak patrný. Toto tvoří asymetrii vzhledem ke granulovému složení. Následkem toho je granulové hilum (střed) relativně vysoké vzhledem k amylopektinu a nízké vzhledem k amylose a lipidům, avšak se vzrůstající inverzí tohoto vztahu směrem k okraji zrna. I když se obsah amylosy rýžového škrobu během vývoje zvětšuje, je zde malý velikostní i tvarový rozdíl mezi molekulami amylosy a amylopektinu. Obsah fosfátového esteru (na glukosový zbytek) malých bramborových škrobových zrn je vyšší než velkých škrobových zrn¹⁸.

Vlastnosti a změny škrobu

▪ Želatinace (mazovatění)

Škrobová zrna přijímají z atmosféry při běžné relativní vlhkosti vzduchu asi 0,2 g vody (na 1 g suchého škrobu) a obsahují zhruba 17 % vody (asi 13 % pšeničný a 18 – 22 % bramborový škrob), aniž se mění objem zrn. Děj se nazývá imbibice. Na jednu molekulu glukosy připadá 1,5 molekuly vázané vody. Jak už bylo řečeno dříve, škrobová zrna jsou ve

studené vodě nerozpustná a tvoří suspenzi. Při záhřevu suspenze nepoškozených škrobových zrn množství absorbované vody dále poněkud roste, aniž se poruší jejich integrita, dochází pouze k imbibici. Až do určité teploty, při které nastává botnání zrn, se jedná o reverzibilní proces. Tato teplota se nazývá počáteční želatinační teplota. Ta závisí na druhu škrobu a vzájemném poměru škrobu a vody, pH prostředí a přítomnosti dalších složek (soli, cukry, lipidy, bílkoviny). Běžně leží počáteční želatinační teplota mezi 50 – 70 °C¹.

V procesu želatinace jsou změny škrobových zrn nevratné. Tepelným pohybem molekul se přerušují stávající vazby, molekuly vody pronikají amorfními oblastmi zrn a interagují s volnými vazebnými místy polymerů. Hydratované řetězce se vzájemně oddalují, odhalují se tak další vazebná místa, která rovněž interagují s vodou, rozpadají se dvojitě šroubovice postranních řetězců amylopektinu, čímž mizí krystalické zóny a celá struktura se stává neorganizovanou, amorfní. Granule intenzivně botnají a zvětšují svůj objem (u pšeničného škrobu bývá jejich velikost v průměru až 30 μm¹).

Při dalším záhřevu se některé molekuly amylosy a amylopektinu (nacházející se původně v granuli v radiálním směru) dostávají na povrch. Lineární molekuly amylosy (méně objemné než molekuly amylopektinu) pronikají tímto tangenciálně situovaným sítím molekul a uvolňují se do prostředí (částečně se také štěpí na kratší molekuly), kde jsou zcela hydratovány. Do extragranulárního prostředí se uvolňuje i malý podíl molekul amylopektinu¹.

Jako důsledek hydratace (např. při 70 °C) granule přijímají vodu asi v 25 násobku své hmotnosti, 1 g suchého bramborového škrobu může po proběhlém botnání zaujmout objem asi 200 ml), a uvolněním amylosy z granulí roste viskozita; při dostatečné koncentraci škrobu (již zhruba z 1 % suspenzí) vzniká viskózní škrobový maz. Ten obsahuje škrobová zrna, ovšem mnohonásobně zvětšená. V nich se nachází většina molekul amylopektinu a zbývající molekuly amylosy (např. u pšeničného škrobu 8 % původního množství amylosy po záhřevu na 90 °C). Pokračuje-li záhřev, viskozita klesá s další ztrátou integrity granulí¹.

Ochlazením škrobového mazu viskozita opět roste, neboť se obnovují vodíkové vazby mezi makromolekulami amylosy a amylopektinu. Je-li koncentrace škrobu dostatečná, vzniká z tohoto solu pevná trojrozměrná síť zachycující velké množství vody, tzv. škrobový gel. Z málo koncentrovaných suspenzí škrobu vzniká viskózní pasta nebo viskózní koloidní roztok. Škrobový gel je komplexním systémem želatinovaných granulí nacházejících se v matici tvořené amylosou¹.

Rheologické vlastnosti škrobových gelů závisí na původu škrobu, stupni degradace granulí, vzájemném poměru interagujících polysacharidů (amylosy a amylopektinu), teplotě, množství přítomné vody, druhu a množství dalších složek¹.

Cereální škroby kupříkladu tvoří obecně kalné, opaleskující gely. Gely z amylosových škrobů vznikají rychleji a při vyšších teplotách než gely ze škrobů voskových odrůd obilovin, jsou pevnější a jejich pevnost roste s koncentrací škrobu. Rychle však u nich dochází k rozsáhlé retrogradaci. Škroby z voskových odrůd obilovin, kde převládá amylopektin, tvoří gely obtížně a až po ochlazení na nízkou teplotu. Gely jsou čiré, měkké až tekoucí (pasty). Lineární segmenty amylopektinu také mají časem tendenci asociovat. Delším skladováním při nízkých teplotách proto dochází k retrogradaci, ztrátě vaznosti vody, podobně jako je tomu u gelů amylosových. Čirý a středně tuhý gel vzniká z bramborového škrobu¹.

▪ Retrogradace

Zmazovatělý (želatinovaný) škrob není v termodynamické rovnováze, proto se po několika hodinách stání škrobových gelů, past i zředěných disperzí mění jejich struktura a rheologické vlastnosti. Dochází k intermolekulární asociaci mezi dvěma nebo více lineárními řetězci amylosy vodíkovými vazbami, čímž se ztrácejí vazebná místa poutající molekuly vody. Gely

a koncentrované pasty získávají gumovitou texturu a vyšší pevnost, zředěné disperze ztrácejí viskozitu a srážejí se, vylučuje se voda, která byla původně vázána, a vzniká dvoufázový systém pevná látka – kapalina. Děj se nazývá synereze. Tyto změny související s vlastnostmi amylosy (jen velmi málo s vlastnostmi amylopektinu) se u škrobových gelů nazývají retrogradace. Děj je vlastně opakem želatinace¹.

Rychlost a rozsah retrogradace závisí, stejně tak jako u želatinace, na řadě faktorů., např. na původu škrobu, množství a stupni polymerace amylosy (k retrogradaci jsou např. náchylnější kukuřičné škroby ve srovnání s bramborovými), teplotě, obsahu vody a dalších složek¹.

Při skladování škrobových gelů s 40 – 50 % vody při nízkých teplotách (nižších než asi –5 °C) je retrogradace silně inhibována, v rozmezí od teploty –5 °C do pokojové teploty je rychlost retrogradace vyšší než při pokojové teplotě. Ještě vyšší teploty (32 – 40 °C) retrogradaci účinně potlačují a při teplotě kolem 65 °C a vyšší k ní nedochází vůbec¹.

Pro mražené potraviny se proto lépe hodí voskové škroby s vysokým obsahem amylopektinu, kde je rozsah retrogradace malý. Při skladování za nízkých teplot však dochází i u těchto škrobů ke ztrátě čirosti a vaznosti gelů, což se připisuje intermolekulárním asociacím postranních řetězců. Retrogradace je též ovlivňována množstvím vody ve škrobovém gelu. Dochází k ní tehdy, je-li obsah vody mezi 20 až 90 %. Největší sklon k retrogradaci mají gely s 45 – 50 % vody¹.

Jsou-li přítomny např. soli (chlorid sodný) nebo cukry, je stupeň retrogradace nižší. Vliv jednotlivých cukrů se liší a závisí na řadě faktorů, např. na koncentraci apod. Retrogradace je potlačována také v přítomnosti lipidů tvorbou inkusních sloučenin s amylosou¹.

Modifikované škroby

I když jsou v přírodě produkovány škroby s rozdíly ve velikosti granulí, složení, struktuře a fyzikálních vlastnostech, právě toto rozlišení omezuje jejich praktické využití a aplikaci. Některé z běžně dostupných škrobů byly vytvořeny mutacemi genomů, např. voskové a vysoce amylosové druhy. Transgenetická technologie umožnila dále modifikovat biosyntetický škrob enzymy a následně regulovat jeho fyzikální vlastnosti. Komerční využití škrobu se velmi často, i pro svou ekonomickou stránku, setkává s přeměňováním škrobových struktur, pomocí mnoha chemických, enzymatických a fyzikálních technik²¹.

▪ Chemické modifikace

Kyselinami modifikované škroby

Vznikají zahřátím koncentrovaných škrobových disperzí se zředěnými minerálními kyselinami (nejčastěji s < 7 % HCl, 2 % H₂SO₄) na želatinační teplotu škrobu. Cílem je produkce škrobů, které mají nízkou viskozitu (roste fluidita) během želatinace a snadno dispergují i za přítomnosti více koncentrovaných látek. Proto jsou také známy jako škroby ředitelné kyselinami a jsou charakterizovány svou fluiditou. To je důležité např. pro užití škrobů jako plnidel, náhrad tuků nebo sacharosy²⁰.

Oxidované škroby

Bělící činidla (např. chlornan sodný, kyselina peroctová a chlorid sodný) mohou být v malé koncentraci použity ke snadnějšímu odstranění nečistot a odbarvení, s malými změnami v modifikaci škrobu. Oxidace je dosaženo působením chlornanu sodného (méně jak 5,5 % chloru) na vodnou suspenzi. Dochází k oxidaci primárních alkoholových skupin na karbonylové až karboxylové, oxidací sekundárních vzniká formylová kyselina, a následnou další oxidací z formylové vzniká dikarboxylová kyselina²⁰.

Dextriny

Získávají se pyrokonverzí v pouze suchých systémech (sušením); výsledkem jsou tři typy dextrinů: bílé dextriny, žluté (též kanárkové) dextriny nebo britské gummy. Vysušené škroby jsou po přidání velmi malého množství kyseliny, nebo pouze zahříváním (britské gummy), vystaveny vysokým teplotám. Bílé dextriny jsou hydrolyzovány, přičemž vznikají hlavně lineární molekuly větvené na 2,5 % glukosových jednotek. Hydrolytické a transglukosidační reakce u žlutých dextrinů dávají vznik asi 25 % větvených molekul. U britských gum je hydrolyza značně omezena, hlavní reakcí je transglukosidace s obsahem asi 25 % větvených molekul. Tyto produkty jsou užívány jako adhezivní látky, nosiče, k potahování a také jako enkapsulační činidla²⁰.

Zesíťené

Tyto škroby odolávají želatinaci a rozpustnosti pokud jsou zahřáty ve vodě, díky zesíťení α -glukanových řetězců. Mohou účinně odolávat vysokým teplotám, a nízkému pH. Takto je dosaženo požadované viskozity a lepší pastové struktury po mírném nebo extrémním procesu vaření. Nachází uplatnění u dresinků, desertů, k zahušťování polévek, omáček a podobných produktů. Za tímto účelem se připravují zejména dva typy zesíťených škrobů – adipáty a fosfáty. Adipáty se připravují reakcí škrobu s adipanhydridem (ve směsi s acetanhydridem); fosfáty reakcí s oxychloridem fosforečným nebo trimetafosfátem sodným. Zesíťení je omezeno na asi jednu příčnou vazbu na 1000 – 2000 glukosových jednotek²⁰.

Stabilizované škroby

Funkční skupiny, které jsou vázané na skupiny hydroxylové, zabraňují spojování a tudíž želatinaci a retrogradaci α -glukanového řetězce. Tyto skupiny také mohou usnadňovat želatinaci a botnání při nižších teplotách, na rozdíl od těch, které se nacházejí v nativních škrobech. Různé reakce se odehrávají se škrobem ve formě kaše (acetát, oxalsukcinát nebo hydroxypropylové skupiny), nebo v suché formě v případě monofosfátů. Škrob je následně vyprán, aby se odstranily zbytkové reagenty²⁰.

Acetylové škroby se získávají reakcí škrobů s acetanhydridem nebo vinylacetátem. Obsahují do 2,5 % acetylových skupin. Tyto škroby se používají v mnoha potravinách, hlavně v chlazených či mražených²⁰.

Sukcinylované škroby jsou připravovány reakcí vodního škrobu se sukcinanhydridem nebo alk(en)ylsukcinanhydridy v neutrálním prostředí. Povolené množství sukcinátových jednotek je do 3 %²⁰.

Hydroxypropylované škrobové ethery jsou připravovány zahříváním škrobové suspenze s propylenoxidem za přítomnosti hydroxidu sodného. Hladina propylenoxidu je povolená pod 10 %²⁰.

Monofosfátové škroby (monoestery) jsou včleňovány do škrobů zahříváním za přítomnosti fosfátů. Produkty obsahují méně než 0,5 % monofosfátových jednotek, i když některé z nich se v produktech vyskytují přirozeně. Tyto škroby, na rozdíl od jejich nativních ekvivalentů, také podléhají želatinaci za nižších teplot a mají širokou oblast použití jako zahušťovadla v potravních systémech²⁰.

Pro modifikace je využíván kvůli čirosti své pasty při želatinaci voskový kukuřičný škrob²⁰.

▪ Modifikace enzymy

Enzymová hydrolyza poskytuje obdobné produkty jako kyselá hydrolyza (dextriny, maltooligosacharidy, maltosu, glukosu), ale vznikající produkty jsou lépe definovány a proces lze lépe regulovat. Biotechnologickými postupy lze však získat také produkty, které chemická hydrolyza nemůže poskytnout (např. fruktosu, cyklodextriny)¹.

Vazby α -(1→4) amylosy a amylopektinu na oligosacharidy o různé délce štěpí endoamylasy (termostabilní α -amylasy – získávané z bakterií rodu *Bacillus subtilis*, *Bacillus amyloliquefaciens* a *Bacillus licheniformis*; a termolabilní α -amylasy – získávané z plísní *Aspergillus oryzae*) a exoamylasy (maltogenní β -amylasy – získávají se z bakterií rodu *Bacillus*, *Pseudomonas* a z bakterií *Clostridium thermosulfurogenes*, a glukogenní amyloglukosidasy či glukoamylasy)¹.

Vazby α -(1→6) amylopektinu a také dextrinů štěpí α -(1→6)-sacharidasy nazývané triviálně pullulanasy a isoamylasy. Získávají se z bakterií *Klebsiella aerogenes*, isoamylasa také z bakterií rodu *Pseudomonas*¹.

Konverzi glukosy na fruktosu katalyzuje enzym glukosaisomerasa, který se získává z bakterií *B. circulans*¹.

Hydrolýzu škrobu na neredukující cyklomaltooligosacharidy, nazývané cyklodextriny, katalyzuje cyklodextringlykosyltransferasa (také CGTasa), produkovaná zejména bakteriemi rodu *Bacillus*¹.

▪ Fyzikální modifikace

Mechanicky poškozené granule

Poškozený škrob vzniká následkem nárazu a odíráním. Pšeničná mouka například obsahuje poškozené granule škrobu vzniklé následkem mletí. Tyto typy modifikovaných zrn mají trhlinu či prasklinu, nebo mohou být více poškozená. V komerčně čistěných škrobech jsou přítomna jen malá množství poškozených gran; mohou být identifikována pod mikroskopem po přidání kongočerveně, po které zůstávají granule červené. I když tyto granule docela bobtnají ve (studené) vodě, netvoří silné gely kvůli molekulární fragmentaci¹⁸.

Předželatinované škroby

Také známé jako fyzikálně modifikované škroby. Jsou získány pomocí simulované želatinace a vysušováním škrobové suspenze na horkém povrchu rotačního bubnu při teplotě okolo 150°C. Také se mohou získat nástřikovým sušením. Tvoří pastu se studenou vodou či mlékem a tvoří základ instantním desertům, moučnickovým náplním a podobným produktům, kde se nesmí použít ohřev¹⁸.

Žihání

Žihání představuje fyzikální změnu škrobových zrn při určité želatinační teplotě, která vede ke zvýšení želatinační teploty granulí, avšak želatinační entalpie (ΔH) zůstává konstantní, nebo je jen nepatrně zvětšena. Proces nezpůsobuje tvorbu nové struktury dvoušroubovice, ale usnadňuje její zápis do dokonalejších krystalů s možnou optimalizací délky šroubovice a zvětšení tuhosti amorfních oblastí¹⁸.

Teplo-vlhkostní úprava

Teplo-vlhkostní úpravy řídí molekulární pohyblivost za vysokých teplot (např. 100°C), detekováním množství vody menšího jak kolem 35 % – kvůli želatinaci. Společně se žiháním, má tato úprava za následek fyzikální reorganizaci granulových složek¹⁸.

Význam škrobu v potravinářském průmyslu

Zhruba polovina produkce škrobů se jako nativní škroby (nebo spíše modifikované) používá pro výrobu potravin a krmiv, zbytek se využívá v mnoha dalších odvětvích průmyslu (viz Tab. 2.). Používají se přímo nativní škrobová zrna, zrna v dispergované formě, filmy získané sušením škrobových disperzí nebo extrudovaný škrob¹.

Tab. 2. Shrnutí možností využití nativního škrobu²²

Vlastnost škrobu	Průmyslové odvětví
Zvyšování viskozity	Potravinářský průmysl
Tvorba gelu	
Vaznost vody	
Adhesivní vlastnosti	Výroba papíru
Tvorba filmů	Textilní průmysl
Schopnost odbourání	Výroba biodegradabilních produktů
Tvorba ochranných koloidů	Výroba polymerních disperzí

V potravinářství, ve farmaceutickém průmyslu a technických odvětvích nacházejí velké uplatnění modifikované škroby. Během modifikace škrobu se mění jeho vlastnosti jako relativní molekulová hmotnost, distribuce molekulových hmotností, schopnost krystalizace a na molekulu škrobu jsou vázány různé deriváty. Tím jsou ovlivněny vlastnosti nativního škrobu a vznikají vlastnosti nové²².

Prvním stupněm je tepelná úprava, kdy se získává produkt vhodný pro přípravu cukrovinek, krémů, pudinků. Škrob je možno podrobit kyselé hydrolyze, kdy podle reakčních podmínek vznikají produkty, které se používají v textilním a papírenském průmyslu. Hlubším rozkladem vznikají dextry, které slouží jako lepidla. Kyselou hydrolyzou škrobu se vyrábí škrobový sirup, který obsahuje zhruba 20 % glukosy a další vyšší homology. Škrobový sirup je základní surovinou při výrobě nečokoládových cukrovinek. V posledních letech začíná být nahrazován maltosovým sirupem, který se vyrábí enzymovou hydrolyzou a obsahuje malé množství glukosy a maltosy více než 50 %²².

Maltodextriny se připravují enzymovou hydrolyzou škrobu a jejich střední relativní molekulová hmotnost se pohybuje kolem 100 000. Maltodextriny tvoří gely, které se při teplotě 50 až 80 °C taví, přičemž vzniká čirá tavenina. Ochlazováním se znovu tvoří gel. Čirá tavenina se chová jako roztavený tuk, takže maltodextriny se používají jako náhrada tuku, která není křehká ani při teplotách v chladících zařízeních²².

Enzymové hydrolyzáty škrobu je možno katalyticky hydrogenovat a komerční produkty jsou maltitové sirupy nebo sypké materiály, které se používají při výrobě diabetických potravin. Zejména v sypkém stavu, v kombinaci s vhodným sladidlem, nahrazují tyto produkty sacharosu²².

V průmyslovém měřítku se vyrábějí deriváty jak škrobu, tak jeho zhydrolyzovaných produktů. Acetylovaný škrob má zvýšenou stabilitu viskozity, sníženou teplotu tvorby gelu a snadněji vytváří filmy. Takže acetylovaný škrob se využívá v cukrovinkářském průmyslu při výrobě želé. Působením fosforylu chloridu (POCl₃) nebo trimetafosforečnanu sodného na škrob dochází k jeho zesítnění. Tento derivát se nazývá difosfát škrobu, má zvýšenou teplotu tvorby gelu, je stabilnější vůči kyselému prostředí, je stálý při zmrazování a rozmrazování a odolný vůči střížným silám. Difosfáty škrobu slouží jako zahušťující prostředek do polévek a přidávají se do snackových výrobků²².

Oxidací škrobu chlornanem sodným se získá škrob, který obsahuje kolem 1 % karboxylových skupin. Oxidovaný škrob tvoří roztok se sníženou viskozitou, méně podléhá retrogradaci a má zvýšenou schopnost vázat vodu. Oxidovaný škrob je surovinou pro výrobu cukrovinkářského želé²².

Směsné deriváty škrobu, např. směsný ester s kyselinou octovou a kyselinou adipovou nebo difosfát škrobu, který současně obsahuje hydroxypropylové skupiny, se používají jako stabilizátory při výrobě UHT mléčných výrobků (krátkodobý ohřev při vyšší teplotě)²².

Reakcí škrobu s anhydridem kyseliny n-oktenyl-jantarové se získá ester, který má značně snížený stupeň polymerizace, a proto je snadno rozpustný ve studené vodě. Produkt stabilizuje aroma, uplatňuje se při výrobě dresinků a nealkoholických nápojů. Tento derivát, n-oktenyl jantarát škrobu, se dále přidává do šamponů, kde má funkci tzv. kondicionéru²².

Výroba biodegradabilních polymerů ze škrobu využívá v zásadě tři možnosti:

- polymerní částice je stabilizována obalením škrobové vrstvy
- polymerní částice obsahují inkluze škrobu
- škrobové částice obsahují inkluze polymeru²²

V léčivech se nativní škrob i jeho deriváty používají do obalových vrstev, neboť podporují pomalé uvolňování účinné složky²².

3.1.1 Další zásobní polysacharidy

Hlízy, kořeny, semena, ale i některé vegetativní části rostlin obsahují zásobní neškrobové polysacharidy, které se účastní dějů souvisejících s klíčením a růstem. Většina těchto polysacharidů je strukturou podobná necelulosovým polysacharidům buněčných stěn, které se řadí mezi hemicelulosey a pektiny. Nejvýznamnějšími reprezentanty této skupiny polysacharidů jsou¹:

- Heterofruktany
- Heteromannany
- Heteroglukany

Heterofruktany syntetizuje jako rezervní látky mnoho vyšších rostlin i mikroorganismů (některé druhy plísní rodu *Aspergillus*, *Claviceps*, *Fusarium*, *Penicillium*, kvasinky *Saccharomyces cerevisiae* a další). Přírodní fruktany se nejčastěji klasifikují na **inuliny** a **levany** (též fleiny). Inulin extrahovaný z topinambur nebo čekankového kořene se v malém množství používá jako surovina pro výrobu fruktosových sirupů pro diabetiky a dále k výrobě různých aditivních látek nazývaných fruktooligosacharidy. Hlavní surovinou pro výrobu sirupu je však škrob¹.

Heteromannany jsou kromě škrobu a heterofruktanů zásobními polysacharidy některých semen. Dle typů vazeb je lze rozdělit na galaktomannany (nevýznamnějšími reprezentanty pro potravinářský průmysl jsou guarová guma a lokustová guma) a glukomannany (zde je to konjaková guma). **Guarová guma** (guaran) se získává jako mouka z endospermu semen luštěniny *Cyamopsis tetragonoloba*; má velmi široké použití a je nejčastěji konzumovanou gumou rostlinných semen; užívá se jako zahušťovadlo, modifikátor viskozity a stabilizátor disperzí v potravinách a nápojích. **Lokustová guma** je mouka z endospermu semen rohovníku obecného (*Ceratonia siliqua*) nazývaná též svatojánský chléb, karoba, karubin nebo algaroba; užívá se jako stabilizátor emulzí – např. v masných výrobcích, jako zahušťovadlo mléčných výrobků, náplní mražených potravin, pekařských výrobků (váže vodu). **Konjaková guma** se získává ve formě mouky z hlíz rostliny *Amorphallus konjak*; užívá se hlavně ve východoasijských zemích jako zahušťovadlo a želírující látka, pro přípravu jedlých filmů a povlaků polorozpustných pro vodní páru a kyslík¹.

Heteroglukany – dalšími zásobními polysacharidy rostlin jsou xyloglukany. Jediným xyloglukanem, který má potravinářské použití jako hydrokoloid je **tamarindová guma**. Jedná se o xyloglukan, který se nachází v endospermu semen lusků stromu tamarind východní

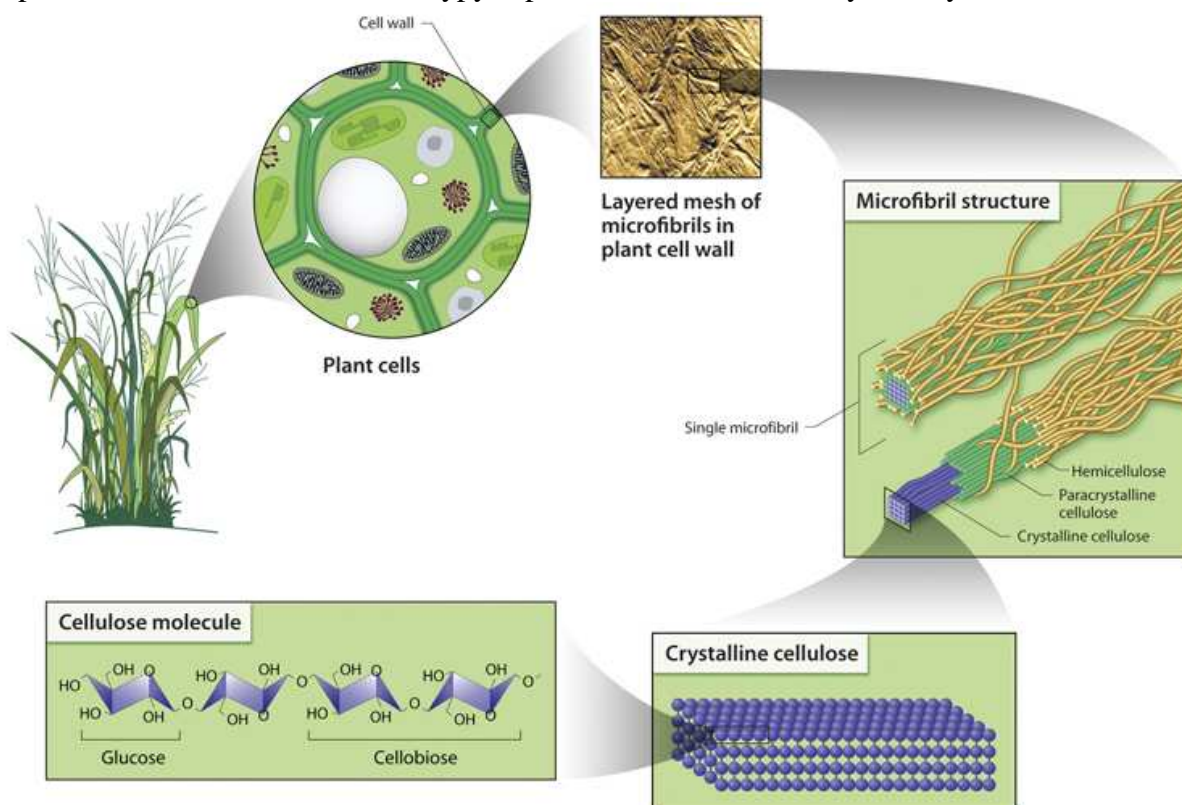
(*Tamarindus indica*); prakticky se při výrobě potravin nepoužívá, s výjimkou některých speciálních aplikací (zahušťovadlo a stabilizátor pěn)¹.

3.2 Celulosa

Celulosa je v přírodě nejrozšířenější organickou sloučeninou. Vyskytuje se jako základní strukturní polysacharid buněčných stěn vyšších rostlin. Nachází se také v zelených řasách, houbách a výjimečně i ve stěnách buněk jednoduchých mořských bezobratlých živočichů (pláštěnců rodu *Tunicata*)¹.

Morfologie a struktura

Celulosa je polydisperzní lineární homopolymer (Obr. 8.), skládající se z D-glukosových jednotek vázaných glykosidovými vazbami β -(1 \rightarrow 4). Hydroxylové skupiny jsou uloženy v kruhové rovině (ekvatoriální), zatímco vodíkové atomy jsou ve vertikální pozici (axiální). Polymer obsahuje volné hydroxylové skupiny na C-2, C-3 a C-6 atomech. Na základě OH skupin a atomech kyslíku pyranosového kruhu společně s glykosidickými vazbami, tvoří uspořádaná vodíková vazba různé typy supramolekulárních semikrystalických struktur²³.



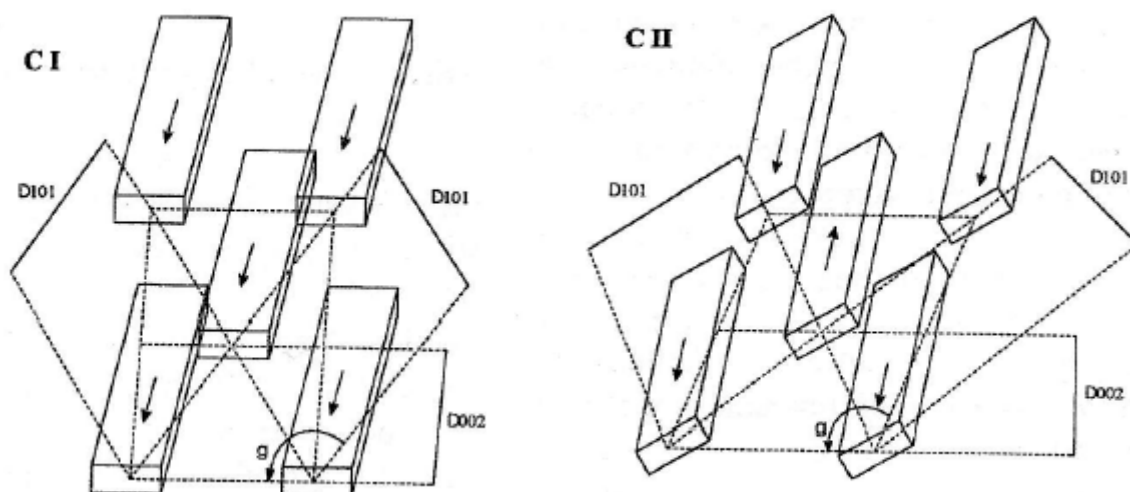
Obr.8. Schéma molekuly celulosy¹²

Vodíkové vazby

V celulose se vyskytují intra- i intermolekulární vodíkové vazby. Detailní struktura těchto vazeb je však stále předmětem diskuze. Velký význam má přítomnost intramolekulárních vodíkových vazeb vzhledem k jednořetězcové konformaci a tuhosti. Existence vodíkových vazeb mezi O-3-H a O-5' sousední glukopyranosové jednotky a O-2-H a O-6' v nativní krystalické celulose může být odvozena z rentgenové difrakce a NMR- a IR- spektroskopie²³.

V krystalické celuloze typu II jsou hydrogenové vazby v zásadě stejné jako u celulosy typu I, uvažujeme-li vodíkové vazby O-3-H a O-5'. Konformace C-6 hydroxymethylové skupiny se liší v každém řetězci; protože jsou řetězce orientovány antiparalelně v buněčné jednotce, např. CH₂OH skupiny příslušného řetězce, nejsou rovnocenné. Jelikož má jeden z řetězců jednu intramolekulovou vodíkovou vazbu na glukosovou jednotku zatímco další řetězec má dvě, objevuje se více komplexní hydrogen-vazebná síť²³.

Intermolekulové vodíkové vazby v celuloze jsou zodpovědné za listovitý vzhled nativního polymeru. Předpokládá se pozice intermolekulární H vazby pouze mezi OH skupinou a C-6' a C-3' (tedy sousedními řetězci) molekul celulosy, sousedně umístěných ve stejné síťové rovině. Intermolekulární H vazby v celuloze II jsou významně komplexnější v porovnání s celulosou typu I. Antiparalelní řetězcový model (Obr. 9.) umožňuje nejen formaci meziřetězce, ale také meziorovinné H vazby²³.



Obr.9. Uspořádání celulosových řetězců CI a CII²²

Krystalická struktura

Řád makromolekul ve vláknech celulosy není uniformní v celé její struktuře. Existují zde oblasti nižšího stupně uspořádání (tak zvané amorfní oblasti), i oblasti s vysokým faktorem krystalického uspořádání. Experimentálním důkazem je interpretace pomocí dvoufázového frakcionovaného vláknitého modelu, který znázorňuje amorfní a krystalické oblasti; nezmiňuje se však o velmi malých oblastech hmoty s mezistupněm těchto dvou konformací. Celulosa existuje v několika krystalických modifikacích, lišících se v jednotkovém rozměru buněk a také možná v polaritě řetězce²⁴.

Polymorfní celulosa I

Pro krystalickou nativní celulosu, tj. celulosa I, navrhli Meyer, Mark and Misch (Meyer a Mark, 1929; Meyer a Misch, 1937) již před šedesáti lety buněčný model krystalové mřížky, který je platný i v dnešní době. Tento model předpokládá monocyklickou jednotkovou buňku, s meziprostorem a dvěma antiparalelními celobiosovými řetězcovými segmenty jdoucími proti sobě podél axiálních vláken. Existuje však daleko více podobných interpretací modelu celulosy I²⁴.

Další polymorfní struktury

Kromě celulosy I existuje celuloza II, která je nejdůležitější formou z pohledu technického a komerčního. Celuloza II může být připravována srážením rozpuštěné celulosy ve vodném roztoku; toto je typický proces technické výroby syntetických celulosových vláken. Celulosovou strukturu III obdržíme reakcí nativní celulosy s roztokem amoniaku (pod -30°C) nebo s organickým aminem jako např. etylendiamin, za promývání alkoholem. Typ IV vznikne při zpracování jiné modifikace celulosy ve vhodném roztoku za vyšší teploty a tlaku²⁴.

Morfologie celulosy

Morfologie celulosy představuje velmi dobře organizovanou vláknitou strukturu. Předpokládalo se, že základní vlákno celulosy je nejmenší morfologickou jednotkou s průměrem okolo 3,5 nm. Výzkumy pomocí elektronového mikroskopu a WAXS metody (Wide angle X-ray scattering = rentgenová širokouhlá difrakční technika) ukázaly, že se průměr může pohybovat od 3 – 35 nm, přičemž záleží na zdroji celulosy. Takzvané mikrofibrily jsou popsány jako nejnižší definovaný morfologický útvar, i když se skládají z neuniformních podjednotek. Délka mikrofibril může dosahovat několika mikrometrů, čímž střídavě tvoří makrofibrily s průměrem v oblasti mikrometrů. Mikro- a makrofibrily představují konstrukční jednotky celulosových vláken buněčné stěny, které jsou charakterizovány vrstvami lišícími se ve vláknité struktuře. Vlákná se skládají z rozdílných vrstev, přičemž pozice vláken určuje rozdílnou hustotu a texturu. Vlákná primární stěny mají v průměru okolo 10 nm a jsou uložena napříč stěnou; ta má tloušťku okolo 50 nm. Sekundární buněčná stěna se skládá ze dvou vrstev, s tloušťkou od 100 nm (bavlna) do 300 nm (dužina jedle). Obě sekundární vrstvy obsahují nejvíce celulosové hmoty. Vlákná jsou uspořádána paralelně a hustě naskládána do šroubovice. Vnitřní vrstva nejbližší lumenu vlákna tvoří terciální vrstvu, která je docela tenká a má také vlákna zarovnaná do šroubovice²³.

Biosyntéza celulosy

Biosyntéza celulosy ještě není zcela objasněna. Navíc bylo popsáno mnoho navzájem vyvracejících se poznatků. Během několika posledních let vzrostly výzkumy v této oblasti kvůli zajímavým možnostem zvýšit obsah celulosy v rostlinách a vytvořit tak nové a efektivnější rostliny. Kvůli schopnostem bakteriálních druhů tvořit celulosu a kvůli některým podobnostem v biosyntetickém aparátu bylo provedeno mnoho výzkumů užitím právě bakterií²⁵.

▪ Syntéza substrátů pro polymerační enzym

Jediným substrátem pro biosyntézu celulosy je UDP-glukosa. Biosyntéza této energeticky bohaté sloučeniny následuje běžné biosyntetické dráhy v buňkách, které začínají glukosou. Enzym syntetizující celulosu uznává jako substrát pouze UDP-glukosu, navíc se přišlo na to, že krměním bakterií (*Gluconacetobacter xylinium*) modifikovanou glukosou, stejně tak jako rostlinné buňky či extrakty, nebyla zaznamenána žádná formace modifikované glukosy²⁵.

Dalším možným zdrojem UDP-glukosy by mohla být syntéza sacharosy – enzym, spojovaný s plazmatickou membránou, např. vláken bavlny. Kvůli tomuto umístění je možné přímé spojení mezi substrátovou UDP-glukosou a polymerizačním enzymem. Avšak regulace, kontrola a zaměření tohoto děje je zcela neznámá. Dalšími možnými zdroji pro stabilizaci a transport substrátu jsou molekuly podobné annexinu, které jsou schopny navázat UDP-glukosu. Shrnutím těchto poznatků lze uvést, že na jednu stranu UDP-glukosa a na druhou stranu sacharosa, stejně tak jako mnohé rozpustné intermediáty z těchto drah, by mohly sloužit jako možné prekurzory²⁵.

- Polymerační enzymový systém a enzymy biosyntézy

O syntéze celulosy, kde představuje aktivní enzymový systém, jsou popsány různé studie. Některé hovoří o tvorbě jako o důsledku působení *celA* genu, který kóduje katalytickou podjednotku syntázy celulosy. Další popisují celuloso-syntázový komplex jako různicovitou strukturu, charakterizovanou ultrastrukturální analýzou. Tato struktura je vysoce symetrická a obsahuje transmembránové částicové podjednotky²⁵.

Diskutuje se o čtyřech modelech pro syntézu celulosy:

1. Nejpřijatelnější model, číslo 1, pracuje s předpokladem, že katalytická podjednotka enzymového komplexu je lokalizována na vnitřní straně buněčné stěny. V tomto případě polymerační řetězec musí být transportován skrz plazmatickou membránu a vyžaduje tunelovitou strukturu v membráně²⁶.

2. V modelu 2 je umístění biosynteticky aktivní enzymové části na povrchu buňky. V tomto případě by se měl transport řetězců obejít bez problémů. Ovšem transport UDP-glukosy je důležitým předpokladem a vyžaduje, aby specifické transportní proteiny spolupracovaly s aktivní enzymovou podjednotkou²⁶.

3. V modelu 3 se odehrává tvorba glykosidických vazeb skrz lipidovou dvojvrstvu. Je však ještě nutné detailní studium, založené na experimentálních studiích²⁶.

4. V budoucnu bude jistě prozkoumána možnost spojení modelu 2 a 3. Ovšem také musí být učiněny další a další výzkumy pro jeho objasnění²⁶.

Experimenty pro syntézu celulosy in vitro užitím rostlinných membrán, neměly určité výsledky. Ty ukázaly, že terciální a kvarterní struktury enzymových systémů mají velký význam pro reakci enzymových agregátů. Výsledky řešení tohoto problému byly prokázány pomocí afinitní chromatografie, která využila kolonu s vázanými protilátkami. Možná tyto výzkumy ukáží nové cesty k izolaci aktivních enzymových komplexů z rostlin²⁶.

Také se diskutuje o spoluúčasti xyloglukanu během biosyntézy celulosy. To by tedy znamenalo, že endoglukanasy hrají roli v biosyntéze rostlinné celulosy, včetně transglykosylačního kroku²⁶.

- Genetická podstata syntézy

Informace enzymaticky aktivních polypeptidů pro tvorbu celulosy je zakódována v DNA sekvencích, např. v *celA* genech (*Gossypium*, *Arabidopsis*) a dalších genech s docela odlišnou strukturou. Podstata těchto rozdílů je stále neznámá. Některé z těchto sekvencí také prokazují homologie s bakteriálními geny, kódujícími syntézu celulosy²⁷.

- Regulace syntézy

V případě bakteriální biosyntézy celulosy je aktivátorem cyklický di-GMP, narozdíl od rostlinného enzymu, který nereaguje v přítomnosti c-di-GMP. Pro *Gluconacetobacter xylinum* byly nalezeny různé sloučeniny, které způsobují inhibici diguanylát cyklázy. Takové proteiny byly také detekovány v cévnatých rostlinách, ale jejich funkce zůstává stále nejasná²⁶.

Na enzymové úrovni je celobiosa efektoem in vitro aktivity celulosové syntézy v bezbuněčných přípravcích z rostlin. Analogický efekt je popsán pro přípravy membrán z *G. Xylinum*. Biosyntéza celobiosy rostlinami nebyla doteď objasněna. Celobiosa je intermediální produkt degradace celulosy u rostlin předtím, než je celulosa zcela rozštěpena²⁶.

Signál pro regulaci by mohl přicházet z Golgiho aprátu, cytoplazmatického retikula, nebo plazmatické membrány. V tom případě jsou demonstrovány zajímavé vlivy lipidů, např. sterolů či sfingolipidů²⁶.

Byl popsán pozitivní vliv celulosových vazebných oblastí, extrahovaných z bakterií, např. *Clostridium cellulovorans*, na aktivitu syntázy celulosy z rostlin²⁶.

Přehled o mikrofibrilární formaci a orientaci je důležitý pro morfologii rostlin. Pro tuto orientaci je důležitý předtvarovaný cytoskelet. Vnější mikrotubuly v těchto procesech tedy hrají roli²⁶.

- Shrnutí nezodpovězených otázek ve výzkumu rostlinné syntézy celulosy²⁸

Aktuálních znalosti a nedostatky v biosyntéze celulosy se dají shrnout do následujících bodů:

- Je známo, že jsou nutné prekurzory ve vodě rozpustné, nízkomolekulární. Hlavně UDP-glukosa a sacharosa byly detekovány jako prekurzory. Ovšem i další volně difuzní intermediáty jsou možné jako substráty.
- V opozici k faktům získaným během několika posledních let stojí možnost interakce či ovlivnitelnosti lipidových intermediátů.
- Není zcela jisté, z jaké strany se celulosa prodlužuje – zda z redukující či z neredukující části. Pravděpodobný mechanismus byl diskutován pro obě možnosti.
- Tvorba glykosidických vazeb je uskutečňována pomocí endoglukanás, působících jako glykosyltransferázy nebo transglykosylázy. Z těchto poznatků mohou být odvozovány výsledky stejně tak jak na genetické, tak i biochemické úrovni.
- Je nejasné kolik genů syntázy celulosy je přítomno v jedné rostlině. V tomto směru existuje mnoho možností. Byl detekován více než jeden gen ve studovaných rostlinách. Stále ovšem není jasné, kolik z těchto genů je aktivních a na jakém základě je tato aktivita regulována.
- Je možné, že formace mikrofibril z celulosových řetězců se účastní další proteiny. Energetická bilance pro tyto procesy také není zcela jasná.
- Není známo zda točivá callosa (beta-1,3-glukan) je tvořena jinou či porušenou formou syntázy celulosy²⁸.

Vlastnosti a změny celulosy

Celulosa je nerozpustná ve vodě, zředěných kyselinách, zásadách a většinou rozpouštědel. Rozpouštědla však pronikají do přístupnějších amorfních oblastí mikrofibril a dochází k botnání, ale stupeň botnání je vždy nižší než u škrobů. Celulosa se rozpuští v koncentrovaných kyselinách, neboť podle podmínek (koncentrace kyseliny, teplota) dochází k hydrolyze na rozpustné fragmenty s kratším řetězcem, disacharid celobiosu, případně až na D-glukosu. V roztocích hydroxidů je botnání intenzivnější než ve vodě a v kyselých roztocích, při vyšších teplotách dochází k hydrolyze, případně k oxidaci¹.

Působením vysokých tečných napětí a tlaku, tedy fyzikální modifikací, dochází ke štěpení celulosy na mikrofibrily a produktem je tzv. mikrofibrilární celulosa s vysokou schopností vázat vodu. Při zahřívání zůstává viskozita disperze stálá. Tento produkt však nemá na rozdíl od chemicky modifikovaných celulos významné použití¹.

Modifikované celulosy

Rozlišují se dvě hlavní skupiny chemicky modifikovaných celulos:

- Hydrolyzované celulosy
- Derivatizované celulosy

Jediným reprezentantem hydrolyzovaných celulos je mikrokystalická celuloza. Získává se parciální hydrolysou celulosy HCl, která rozpouští amorfni oblasti polysacharidu, ale krystalické zóny zůstávají zachovány. Výrobek je znám nejčastěji pod obchodním názvem avicel. Produkty vykazují vlastnosti pseudoplastických a thixotropních soustav. Viskozita je nezávislá na teplotě a pH. Funkční vlastnosti zůstávají stálé i při vysokých teplotách a v kyselém prostředí, např. při pečení, mikrovlnném ohřevu a UHT procesech. Používá se jako potravinářská vláknina, nízkoenergetické plnidlo, nosič aromatických látek, stabilizátor pěn nebo v extruzních technologiích¹.

Z mnoha derivátů celulosy nalezly potravinářské použití pouze některé ethery. Nejčastěji používaným derivátem je karboxymethylceluloza (její sodná sůl), z dalších etherů je významná methylceluloza a hydroxypropylceluloza¹.

Polyelektrolyt karboxymethylceluloza (sodná sůl) se vyrábí reakcí celulosy s chloroctovou kyselinou v alkalickém prostředí (NaOH). Disperze jsou neneutonovskými kapalinami (= kapalina obsahující shluky většího počtu molekul) a podle stupně substituce se chovají jako pseudoplastické nebo thixotropické soustavy. Karboxymethylceluloza se používá jako zahušťovadlo (tvarohové a sýrové pomazánky), stabilizátor emulzí (omáčky, polévky, dresinky), stabilizátor některých proteinů (želatina, kasein) a také retardér tvorby krystalů (zmrzliny)¹.

Methylcelulosy se získávají methylací celulosy methyljodidem v alkalickém prostředí. Reakcí s propylenoxidem (podobně jako u škrobu) se získávají hydroxypropylcelulosy. Běžné jsou s obsahem současně dvou funkčních skupin. Méně běžné jsou dále ethylmethyl celulosy obsahující methoxylové a ethoxylové funkční skupiny. Výrobky jsou známé např. pod obchodním názvem methocel. Na rozdíl od jiných gum vykazují tyto ethery termoželatinaci, neboť jejich koloidní roztoky tvoří při záhřevu na 50 – 85 °C gely. Ochlazením gely tají a vzniká opět viskózní koloidní roztok, který je neneutonovskou pseudoplastickou soustavou¹.

Gely vznikají také přidávkem anorganických solí (fosfátů, sulfátů). Ethery a celulosy se používají jako zahušťovadla, stabilizátory emulzí (dresinky) a pěnotvorná činidla (hydroxypropylceluloza). Přidávají se k pečivu pro zvýšení vaznosti vody a omezení absorpce tuků výrobkem (např. koblih při smažení), ke zpomalení synerze mražených výrobků a pro výrobu jedlých filmů (gelů tloušťky 2 – 5 μm) chránících kupříkladu mražené výrobky před vysycháním¹.

Význam celulosy v potravinářském průmyslu

Průmyslově se celuloza získává z bavlníkových semen, ze dřeva a slámy. Surová bavlna obsahuje 85 – 90 % celulosy. Surová bavlna se zbavuje příměsí jako jsou pektin, hemicelulosy, bílkoviny, vosky a minerální soli extrakcí za varu zředěným hydroxidem draselným. Následuje bělení peroxidem vodíku nebo chlornanem sodným. Uvolněná vlákna jsou potom propírána vodou a změkčována ochranným filtrem, např. volnými vyššími mastnými kyselinami. Upravená vlákna jsou pak různým způsobem zpracována na textilní bavlněné látky, vatu nebo modifikována na viskózu²².

Obsah celulosy ve dřevě se pohybuje kolem 40 – 60 % a ve slámě kolem 30 %. To znamená, že ve srovnání s bavlníkovými semeny je ve dřevě vyšší podíl ostatních polysacharidů, vosků, bílkovin a ligninu. Celuloza se z rozdrčené suroviny uvolňuje při vyšší teplotě buď působením hydroxidu sodného (alkalický postup), síranem sodným (sulfátový postup) aj. Po promytí se uvolněná buničina podobně jako bavlna bělí. Z takto zpracované buničiny se vyrábí vata, papír a viskóza²².

Při výrobě viskózy je základní surovinou celuloza. Působením zředěného hydroxid sodného se připraví sodná sůl celulosy. Působením vzdušného kyslíku dochází současně k oxidativnímu štěpení, kdy klesá stupeň polymerizace. Při reakci sodné soli celulosy se sirouhlíkem vznikají xanthogenáty celulosy. Roztok, který obsahuje 7 – 8 % celulosy je vstřikován tryskami do lázně s kyselinou sírovou. Tím vznikají vlákna, která se nazývají viskózové hedvábí, viskóza nebo Reyon. Jsou-li trysky nahrazeny štěrbinou, vzniká celofán, vynikající obalový materiál²².

Takto regenerovaná celuloza se také používá k výrobě hygienických a zdravotních materiálů, jako jsou různé druhy obvazů, gáz apod.²²

Po rozpuštění celulosové suroviny při výrobě viskózy zředěným roztoku hydroxidu sodného zůstává nerozpustný podíl, který se mele na práškovou celulosu. Prášková celuloza po částečné kyselé hydrolyze se nazývá mikroceluloza, která má široké uplatnění jako plnicí látka, stabilizátor suspenzí, mastí apod.²²

Výroba viskozového vlákna xantátovým způsobem značně zatěžuje životní prostředí. Postup, který se začíná uplatňovat, je chráněný patentem US 576810. Prvním krokem nového postupu je rozpuštění rozdrčené celulosy v *N*-methylmorpholin-*N*-oxidu. Stupeň polymerizace DP (z angl. degree of polymerization) je stabilizován síranem hořečnatým a propylgallátem (propylester gallové kyseliny). Koncentrace celulosy v reakčním roztoku se pohybuje kolem 15 %. Roztok se po odpaření chová jako newtonovská kapalina. Při teplotě 110 až 125° C se začínají spřádat viskózová vlákna, která se potom promývají, suší a tkají. Další postup, který je ve stadiu výzkumu a ověřování spočívá v syntéze karbamátů celulosy reakcí s kyselinou kyanatou (HOCN)²².

Ve farmacii se uplatňuje směsný ester acetát-ftalát (CAP), kterým se potahují lékové tablety, granule a dražé. Ochranné CAP filmy chrání tyto léky před žaludečními šťávami¹⁷.

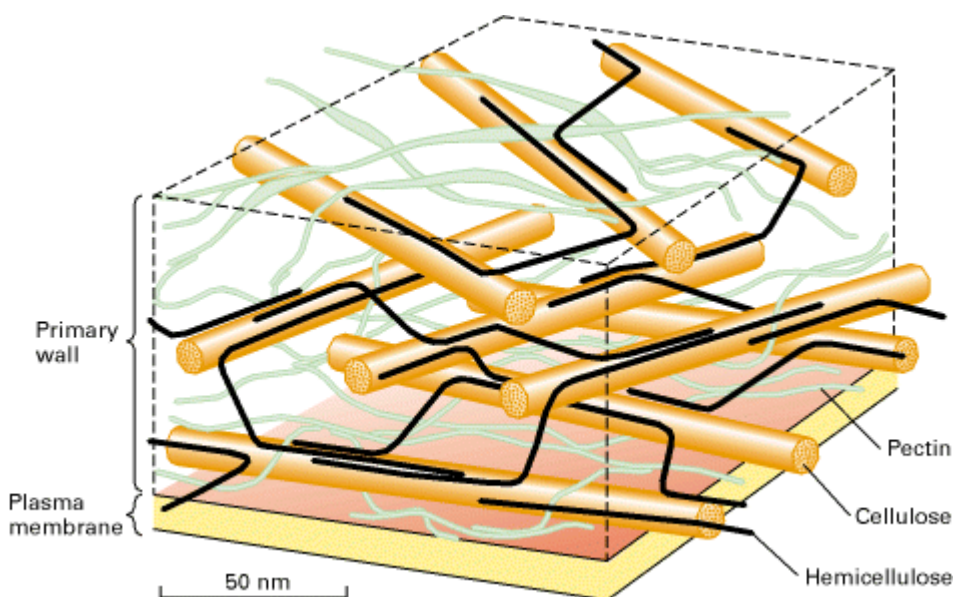
Ethylestery celulosy nachází uplatnění v obalových vrstvách různých léků a mikrokapslí, kde má za úkol zpomalovat uvolňovací účinné látky. Ethylcelulosové filmy také mohou ochraňovat tablety kyseliny askorbové před oxidací. Při alkylacích vznikají jako vedlejší produkt hydroxyalkylderiváty, které se opět využívají ve farmaceutickém, potravinářském průmyslu a kosmetice jako zahušťující prostředky, emulgátory a stabilizátory²².

3.3 Hemicelulosity

Termín hemicelulosity je společným názvem pro strukturní necelulosové polysacharidy buněčných stěn rostlin, které vyplňují prostory mezi celulosovými vlákny (*Obr. 10.*). Mezi hemicelulosity se řadí dvě hlavní skupiny polysacharidů:

- Heteroglukany
- Hetroxylany

Buněčné stěny rostlin obsahují velký počet dalších polysacharidů tvořících vlákninu potravy. Jistý význam jako hemicelulosity mají také heteromannany (galaktomannany a glukomannany), které se vyskytují v menším množství¹.



Obr. 10. Schéma buněčné stěny²⁹

Struktura hemicelulos

▪ Heteroglukany

Hlavními strukturními heteroglukany, které se řadí mezi hemicelulosy, jsou xyloglukany a β -glukany¹.

Základem molekuly xyloglukanů je β -D-(1 \rightarrow 4)-glukan (celulosa) s jednotkami D-xylopyranosy v postranních řetězcích, které jsou vázány na glukosu α -(1 \rightarrow 6) glykosidovými jednotkami. Na rozdíl od příbuzných rezervních xyloglukanů, přítomných v semenech rostlin, obsahují strukturní xyloglukany zbytek D-galaktosy vázaný na D-xylosu blízko redukujícího konce polysacharidu vazbami β -(1 \rightarrow 2). Také mohou obsahovat L-fukopyranosu vázanou na galaktosu α -(1 \rightarrow 2) vazbou. Xyloglukany hemicelulosového typu jsou dominantními hemicelulosami buněčných stěn dvouděložných rostlin, kam se řadí ovoce, většina zelenin, okopaniny a luštěniny. Xyloglukany jsou z větší části nerozpustné složky vlákniny¹.

Polysacharidy nazývané β -glukany se nacházejí v buněčných stěnách vyšších rostlin a ve větším množství v semenech některých obilovin (ječmen, oves). Tyto hemicelulosy se vyskytují ve větším množství v buněčných stěnách obilovin, kde tvoří až 30 % sušiny neškrobových polysacharidů. β -glukany jsou zčásti rozpustnou, zčásti nerozpustnou vlákninou potravy. β -glukany ovesa a ječmene snižují biologickou využitelnost krmiv, což se projevuje nižšími hmotnostními přírůstky u drůbeže. Jsou významné hlavně v pivovarské technologii. Jejich obsah v sladařském ječmeni kolísá podle klimatických podmínek a doby skladování a pohybuje se kolem 0,2 – 1 %¹.

▪ Heteroxylyny

Hlavní řetězec heteroxylyanů je tvořen D-xylanopyranosovými jednotkami vzájemně vázanými vazbami β -(1 \rightarrow 4). Terminální jednotkou je α -L-arabinofuranosa. U žitných polysacharidů se vyskytují úseky řetězce výlučně substituované na C-2 a menší počet úseků obsahujících disubstituované zbytky xylosy (na C-2 a současně na C-3). S ohledem na primární strukturu se tyto heteroxylyny nazývají arabinoxylany. Kromě xylosy a arabinosy však také obsahují D-glukosu a některé další cukry. Arabinoxylany různých obilovin se liší ve způsobu substituce xylanového řetězce a také obsahem arabinosy, resp. poměrem obou cukrů – arabinosy a xylosy¹.

Výskyt a izolace hemicelulos

Heteroxylyany jsou hlavními polysacharidy primárních buněčných stěn jednoděložných rostlin (jejich vegetativních částí) a lignifikovaných buněk jednoděložných i dvouděložných rostlin, které mají jako složky potravy značný význam. Jsou zastoupeny v lodyhách rostlin, např. také v kukuřičných klasech (20 – 35 %) a dřevní hmotě (20 – 30 % sušiny)¹.

Složkami potravy se stávají převážně heteroxylyany obilovin přítomné v tenkých stěnách buněk endospermu, aleuronové vrstvě a lignifikovaných buňkách otrub. Stěny buněk endospermu většiny obilovin obsahují 60 – 70 % arabinoxylanů, stěny buněk ječmene 20 % a rýže 40 %. Pluchy (slupky) pšeničných zrn obsahují průměrně 1,4 – 2,1 % heteroxylyanů, rýže obsahuje 7 – 8 % heteroxylyanů¹.

Izolaci hemicelulosity (tzv. „corn fiber gum“ – neboli guma z kukuřičných vláken – potencionální náhrada arabské gummy) lze provést působením peroxidu vodíku na kukuřičná zrna či vlákna během alkalické extrakce. Nejdříve se smíchají kukuřičná vlákna s alkalickým roztokem. Následně je vzniklá hmota podrobena reakci s peroxidem vodíku při pH od 10 – 12,5. Oddělí se nerozpustná frakce z kukuřičné suspenze pro získání gumových kukuřičných vláken. Takto získaná guma je dobře rozpustná ve vodě a poskytuje nízko viskózní roztoky, které jsou téměř bezbarvé. Guma má širokou oblast využití, např. při tvoření povrchových filmů, k zahušťování, emulgování (olej ve vodě) a nebo stabilizaci vodných roztoků a suspenzí³⁰.

Biosyntéza hemicelulosity

Mnoho glykosylových jednotek, nacházejících se v hemicelulose, je odvozeno od sacharidového prekursoru UDP-glukuronové kyseliny. Ta může být přeměněna na UDP-arabinosu, UDP-apiosu, UDP-galakturonovou kyselinu a UDP-xylosu. Enzym řídící biosyntézu UDP-glukuronové kyseliny – UDP-glukosadehydrogenasa – byl izolován ze sojových zrn pomocí afinitní chromatografie s užitím protilátek (antibody screening procedure). Tento enzym je překvapivě homologní k hovězí sekvenci, která je jedinou další známou sekvencí eukaryotické UDP-glukosadehydrogenasy. Charakteristické prvky enzymu, katalytické centrum, vazebné místo atd. jsou uvnitř prokaryotických i eukaryotických sekvencí zachovány. Enzym se hojně vyskytuje v kořenech mladých rostlin, menší výskyt byl naopak pozorován v rašících listech. UDP-glukosadehydrogenasa je klíčovým regulátorem pro použitelnost hemicelulosových prekurzorů³¹.

Vlastnosti

Arabinoxylany mají vysokou schopnost vázat vodu (15 až 100 g vody na 1 g sušiny). Některé frakce arabinoxylanů jsou ve vodě rozpustné a tvoří mimořádně viskózní disperze. Rozdíly v rozpustnosti závisí na stupni větvení. Rozpustnější jsou více větvené molekuly. V přítomnosti oxidačních činidel vznikají měkké a elastické gely, při jejichž vzniku hraje klíčovou roli ferulová kyselina vázaná v molekule arabinoxylanů¹.

Význam hemicelulosity v potravinářském průmyslu

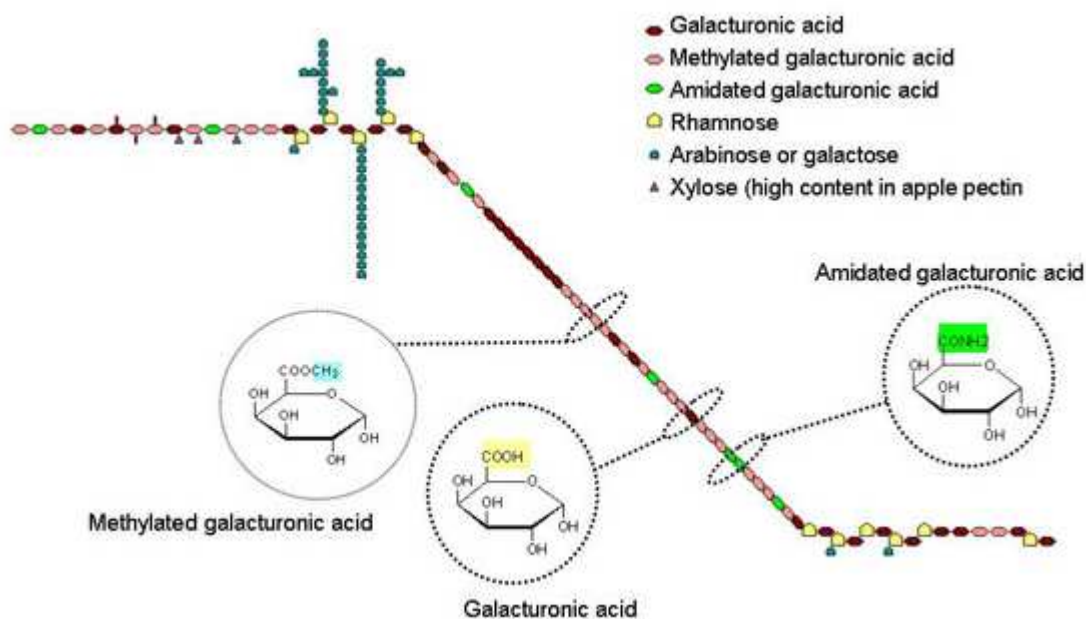
Rozpustné arabinoxylany jsou důležitými složkami pšeničné a hlavně žitné mouky. Mají značný vliv na absorpci vody moukou (hydrataci) a její distribuci v těstě, na viskozitu těsta a jeho rheologické vlastnosti. Také další žádoucí pekařské vlastnosti mouky souvisí s přítomností arabinoxylanů (větší objem chleba a kynutého pečiva jako důsledek zadržování oxidu uhličitého, snížení rychlosti retrogradace škrobu, a tedy také stárnutí chleba a pečiva, vliv na žádoucí organoleptické vlastnosti chlebové kůrky). Na rheologických vlastnostech

těsta se podílejí také produkty reakcí ve vodě rozpustných pentosanů s proteiny lepku vznikající reakcemi ferulové kyseliny s cysteinovými zbytky proteinu. Ve vodě nerozpustné pentosany zhoršují pekařské vlastnosti mouky¹.

3.4 Pektiny

Pektiny jsou skupinou značně polydisperzních polysacharidů o proměnném složení. Nacházejí se v pletivech vyšších rostlin jako součást stěn primárních buněk a mezibuněčných prostor. Vznikají a ukládají se hlavně v ranných stádiích růstu, zrání, skladování a zpracování; mají značný vliv zejména na texturu ovoce a zeleniny¹.

Morfologie a struktura



Obr.11. Molekula pektinu³²

Základní struktura pektinů (Obr. 11.) je tvořena lineárním řetězcem, který je složen z 25 – 100 jednotek D-galakturonové kyseliny spojených vazbami α -(1→4). Tento polymer se často nazývá polygalakturonová kyselina. Jednotky galakturonové kyseliny jsou do různého stupně (průměrně ze 70 %) esterifikovány methanolem, některé α -D-galaktopyranuronáty nebo methyl-(α -D-galaktopyranuronáty) jsou acetylovány v poloze C-2 nebo C-3. Volné karboxylové skupiny galakturonové kyseliny mohou být neutralizovány různými kationty¹.

Stupeň esterifikace (methylace) je definován jako % esterifikovaných karboxylových skupin. Je-li stupeň methylace > 50 %, hovoří se o vysokomethoxylových nebo vysokoesterifikovaných pektinech, je-li < 50%, jedná se o nízkomethoxylové neboli nízkoesterifikované pektiny¹.

Lineární sekvence jednotek α -D-galakturonové kyseliny jsou ukončeny jednotkou α -L-rhamnopyranosy vázané glykosidovou vazbou α -(1→2). Obsah rhamnosy v pektinech bývá 1 – 4 %. Tyto polysacharidy (příslušné úseky molekul pektinů) se nazývají rhamnogalakturonany¹.

Pektiny obsahují kromě hlavních řetězců galakturonové kyseliny přerušované rhamnosou ještě řadu neutrálních cukrů v postranních řetězcích. V největším množství je přítomna L-

arabinosa a D-galaktosa, méně často D-xylosa, D-glukosa, D-mannosa, L-fruktosa a D-glukonová kyselina¹.

Arabinosa a galaktosa jsou přítomny ve větvených postranních řetězcích s často značným počtem cukerných jednotek, které mají strukturu¹:

- Arabinanů
- Arabinoglukanů

K hlavnímu rhamnogalakturonovému řetězci jsou tyto postranní řetězce připojeny prostřednictvím rhamnosy na C-4 nebo na C-3 nebo méně často prostřednictvím C-2 či C-3 galakturonové kyseliny¹.

Rhamnosylové zbytky jablečných pektinů bývají např. substituovány z 25 – 100 %, pektiny mrkve z 10 – 50 %. Galakturonosylové zbytky pektinů brambor bývají větveny z 32 %, ale pektiny řepkových semen až ze 75 %¹.

Arabinany a arabinogalaktany tvoří tzv. vlasové oblasti molekuly, nesubstituované (hladké) úseky tvořené nesubstituovanou polygalakturonovou kyselinou jako vazebnými zónami. Rhamnosa je cukr nekompatibilní s pravidelnou konformací polygalakturonátů, proto její umístění v řetězci určuje velikost vazebných zón uplatňujících se při tvorbě pektinových gelů¹.

Obecným termínem pektinové látky se dnes označují dříve rozlišované kategorie, což jsou polygalakturonáty s větším počtem methoxylových skupin - pektinové kyseliny, jejich soli pektinany, neesterifikované polygalakturonáty, tzv. pektové kyseliny a jejich soli pektáty a také doprovodné neutrální polysacharidy (arabinany a arabinogalaktany různých struktur). Pro nerozpustné nativní pektiny buněčných stěn asociované s celulosou se používá název protopektiny (dříve pektosy). Enzymovou hydrolýzou komplexem enzymů zvaných protopektinasa se přeměňují na více či méně rozpustné nízkomolekulární pektinové látky¹.

Výskyt a výroba

Pektin se získává ze slupek citrusů z Ameriky, Afriky a jižní Evropy, z dužiny jablek ve střední Evropě, případně z řepy cukrové²².

Nachází se prakticky ve všech druzích ovoce a zeleniny. Jejich obsah však není vysoký, v ovocné dužině kolísá okolo 1 %. Více pektinu se nachází např. v jablkách, slívách, renklódách, rybízu, angreštu, kdoulích a brusinkách, méně v třešních, višních bezinkách a borůvkách ($\leq 0,5$ %). Ze zelenin obsahují nejvíce pektinu rajčata a mrkev. Více pektinu obsahuje také cukrová řepa¹.

Pektin je extrahován přidáváním horké zředěné kyseliny o pH od 1,5 – 3,5. Během několikahodinové extrakce ztrácí protopektin větvení a přechází do roztoku. Po zfiltrování je extrakt pektinu srážen za vakua přidáváním ethanolu nebo isopropanolu. Již se nepoužívá starých technik, kdy se pektin srážel reakcí s aluminiovými solemi (kromě alkoholů a polyvalentních kationtů; pektin se také sráží s proteiny a detergenty). Vysrážený pektin je následně oddělen, promyt a usušen. Chemickým působením zředěných kyselin na výchozí pektin se získávají nízkooesterifikované pektiny. Pokud tento proces zahrnuje hydroxid amonný, jsou pak získány amidované pektiny. Po usušení a rozemletí je obvykle pektin standardizovaný podle cukru a někdy také vápennými solemi nebo organickými kyselinami pro lepší použití³³.

Biosyntéza pektinu

Rostlinný Golgiho aparát je místem syntézy necelulosových polysacharidů. Pro syntézu rostlinných polysacharidů buněčné stěny jsou nezbytné dva typy enzymů. První typ katalyzuje

produkcí energeticky aktivovaných glykosidových zbytků pro polysacharidovou syntézu, zatímco druhý transferuje glykosidové zbytky z aktivovaných donorů na rostoucí polysacharidový řetězec. Z nasyntetizované UDP-glukosy a GDP-glukosy produkují různé nukleotidové cukry dráhami pro interkonverzi nukleotidových cukrů, pomocí enzymově katalyzovaných reakcí. Mnoho z těchto interkonverzních enzymů (jako epimerasy, reduktasy, dekarboxylasy) je ohraničeno membránou a jsou lokalizovány v endoplazmatickém retikulu – v Golgiho aparátu. Přesná lokace polysacharidových syntáz, na či uvnitř Golgiho membrán, nebyla ještě úplně prozkoumána. Syntéza komplexních sacharidů však musí být jasně spřažena s transportem některých nukleotidových cukrů do Golgiho aparátu³⁴.

Poznatky o polysacharidové biosyntéze pektinů jsou značně limitovány. Existuje nejméně 46 glykosyltransferas, které jsou nutné pro syntézu pektinu. Jsou založeny na jedné vazbě – předpokladu jednoho enzymu a na struktuře pektinu³¹.

Po biosyntetických krocích jsou polysacharidy určené pro buněčnou stěnu pravděpodobně zabaleny do sekrečních váčků a transportovány na povrch buňky; následně integrovány do buněčné stěny³¹.

Vlastnosti a změny

Pektiny jsou obecně rozpustné ve vodě a nerozpustné ve většině organických rozpouštědel. Rozpustnost ve vodě klesá s rostoucí molekulovou hmotností a stupněm esterifikace karboxylových skupin (vysokoesterifikované pektiny se rozpouštějí za tepla). Soli polygalakturonových kyselin jsou vesměs lépe rozpustné než volné kyseliny (soli s monovalentními ionty jsou rozpustnější než vápenaté soli, soli nízkoesterifikovaných pektinů jsou rozpustné za studena). Disperze jsou relativně málo viskózní, a pektin se proto nepoužívá jako zahušřovadlo. Viskozita vysokoesterifikovaných pektinů se zvyšuje přidávkou sacharosu, u nízkoesterifikovaných pektinů v přítomnosti Ca^{2+} iontů. V obou případech mohou za určitých podmínek vznikat gely¹.

▪ Vznik gelů

Mechanismus tvorby gelů závisí na stupni esterifikace pektinu. Vysokoesterifikované pektiny tvoří gely s cukrem v kyselém prostředí. Cukr váže vodu, a snižuje tak stupeň hydratace pektinu. Kyseliny potlačují disociaci karboxylových skupin. Čím je vyšší stupeň esterifikace, tím menší množství kyselin je třeba, totálně esterifikovaný pektin tvoří gely pouze s cukrem. Rychle želírující pektiny tvoří gel při pH asi 3,3, pomalu želírující při pH asi 2,8. Gely nejsou termoreverzibilní¹.

V přítomnosti alginátu sodného se tvoří pevnější gely v kyselém prostředí (pH < 3,5) bez přidávku vápníku a při nízké koncentraci cukru. Gely jsou termoreverzibilní. Mechanické vlastnosti těchto směsných gelů závisí na poměru pektinu k alginátu a na stupni esterifikace pektinu. Algináty s vyšším obsahem guluronové kyseliny tvoří stabilnější gely zejména v kombinaci s pektiny se stupněm esterifikace kolem 70 %. Nízkoesterifikované pektiny (< 50 % esterifikovaných karboxylových skupin) tvoří gely jen v přítomnosti vápenatých iontů. Želatinace závisí na teplotě, pH, iontové síle a množství přidaného vápníku. V kyselém – pH asi 3,5 – prostředí je potřeba k želatinaci více vápníku než v prostředí méně kyselém. Kombinovaný vliv pH a přidávku cukru vede k tvorbě gelu při snížené koncentraci iontů Ca^{2+} . Gely z nízkoesterifikovaného pektinu jsou termoreverzibilní¹.

▪ Změny a reakce

K hydrolyze pektinových látek dochází jednak působením enzymů, jednak v kyselém nebo alkalickém prostředí. Na enzymové hydrolyze pektinů ovoce a zelenin se podílí řada

nativních enzymů nebo enzymů produkovaných mikroorganismy. Rozlišují se dvě základní skupiny enzymů, pektinesterasy a pektindepolymerasy¹.

Pektinesterasy, pektinmethylesterasy nebo pektinpektylhydrolasy a pektasy katalyzují hydrolyzu methylesterů na nízkoesterifikované pektiny (pektové kyseliny). Vznikající kyseliny reagují s přítomnými bivalentními ionty a může dojít ke spontánnímu želírování (ovocné šťávy), případně tvrdnutí (při zpracování brambor nebo kvěťáku). Enzymy jsou přítomny v různém ovoci a zelenině, aktivní jsou zejména ve višních, citrusovém ovoci, rajčatech a mrkvi¹.

Byl také popsán enzym pektinacetylerasa odštěpující acetylové skupiny v hladkých oblastech pektinových řetězců a rhamnogalakturonacetylerasa katalyzující tutéž reakci v oblastech větvení. Spolu s rhamnogalakturonasou odštěpuje oligosacharidy obsahující rhamnosu¹.

Enzymy štěpící glykosidové vazby (pektindepolymerasami) jsou glykosidasy a lyasy. Glykosidasy zvané polygalakturonasy hydrolyzují α -(1→4) glykosidovou a esterovou vazbu. Rozlišují se podle místa, v němž atakují pektinovou molekulu. *Exo*-enzymy odštěpují monomery od konce řetězce, *endo*-enzymy působí uvnitř řetězce, přičemž produktem jsou buď monomery nebo oligomery s různě dlouhým řetězcem. Polymethylgalakturonasy štěpí vysokoesterifikované pektiny úplně nebo téměř úplně deesterifikované. Nacházejí se ve vyšších rostlinách i mikroorganismech¹.

Pektátlyasy se též dělí na *exo*- a *endo*-enzymy. Degradují esterifikované nebo neesterifikované pektiny odlišným mechanismem než glykosidasy, tzv. β -eliminací. Pektátlyasy jsou typické bakteriální enzymy. Pektinlyasy štěpí glykosidové vazby mezi esterifikovanými galakturonovými kyselinami β -eliminací. Pektinlyasy jsou produkovány jen plísněmi¹.

Význam pektinu v potravinářském průmyslu

Pektin patří mezi polysacharidy tvořící vlákninu potravy. Ovlivňuje metabolismus glukosy a snižuje množství cholesterolu v krvi. Účinnější je pektin s vyšším obsahem methoxylových skupin¹.

Nerozpustné pektinové látky jsou příčinou tvrdosti a pevnosti nezralého ovoce a zeleniny. Během zrání, posklizňového skladování a zpracování podléhají pektinové látky enzymové a neenzymové degradaci, což vede k měknutí plodů a ztrátě želírující schopnosti pektinu¹.

Změny během zrání se projevují měknutím rostlinných pletiv. Pektiny se uvolňují z komplexů polysacharidů tvořících buněčné stěny. Tento proces pokračuje i po sklizni během skladování. Plody obsahující aktivní *endo*-polygalakturonasy a pektinmethylesterasy měknou tak významně a rychle, že se tento proces často stává ekonomickým problémem (hrušky, višně, kiwi, rajčata). Měknutí je méně výrazné u plodů obsahujících pouze *exo*-polygalakturonasy (jablka, broskve)¹.

Pektiny jsou zodpovědné i za konzistenci sterilovaného ovoce a zeleniny, za lisovatelnost olejnin, filtrovatelnost a tvorbu některých zákalů ovocných šťáv. Změny během zpracování se potlačují tepelnou inaktivací pektolytických enzymů a přidávkem monovalentních (měknutí) nebo bivalentních (zpevnování textury) kationtů. Bivalentní ionty chrání pektiny před depolymerací a zpevňují texturu pletiv, monovalentní kationty vytěsňují bivalentní ionty, čímž se dosahuje opačného efektu¹.

Některé technologické postupy, např. v konzervářském průmyslu, využívají pektolytických enzymů ke zvýšení výtěžnosti při výrobě ovocných šťáv lisováním a k jejich čiření. Podobné použití mají pektolytické přípravky v cukrovarnictví¹.

V průmyslové praxi se pektiny nejčastěji získávají ze slupek citrusového ovoce (albeda), které obsahují zhruba 20 – 40 % pektinu, nebo z jablečných výlisků obsahujících asi 10 – 20 % pektinů¹.

Vysokoesterifikované pektiny tvoří netermoreversibilní gely. Jejich stupeň esterifikace se dá upravovat v alkalickém prostředí na různé hodnoty v rozmezí 50 – 75 %. Tím se získají produkty, které mají řízenou želírující rychlost. Této vlastnosti se využívá při výrobě cukrovinkářského želé s ovocnými příchutěmi a ovocných pomazánek²².

Naproti tomu nízkoesterifikované pektiny tvoří termoreverzibilní, což se s výhodou využívá při výrobě polev (top-dresinky) na pečivo, cukrovinkářského želé s jinou příchutí než ovocnou a při výrobě nízkoenergetických diabetických potravin²².

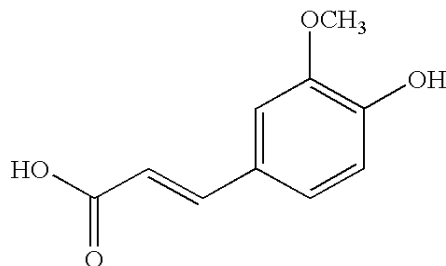
3.5 Doprovodné látky

S celulosou a dalšími strukturními polysacharidy buněčných stěn jsou asociovány různé polymerní necukerné materiály, které je fixují a zpevňují stěny buněk a také dále tvoří jejich hydrofóbní vnější vrstvu (nepropustnou pro vodu). Považují se za součást vlákniny potravy. Svým chemickým složením se tyto doprovodné látky polysacharidů řadí mezi fenolové sloučeniny, bílkoviny a lipidy¹.

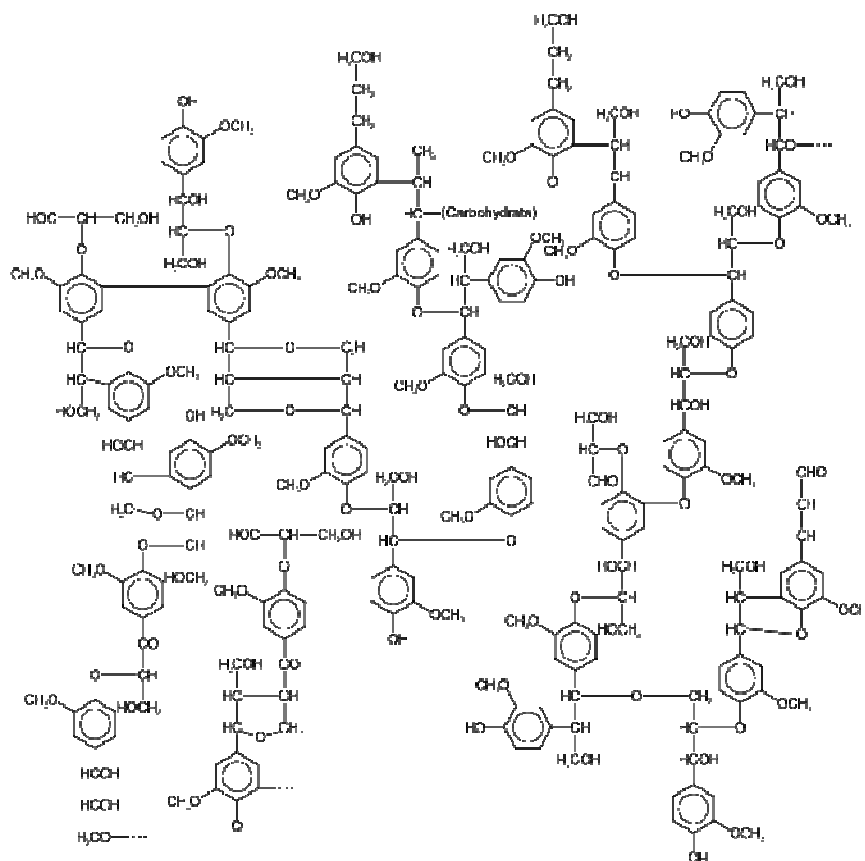
3.5.1 Lignin

Struktura

Lignin (*Obr. 13.*) je kopolymerem fenylypropanových jednotek, které jsou nepravidelně vázány do trojrozměrných struktur etherovými vazbami (C-O-C) nebo vazbami mezi dvěma atomy uhlíku (C-C). Lignin je kovalentně vázán na polysacharidy buď přímo prostřednictvím cukerných zbytků, nebo nepřímo prostřednictvím ferulové kyseliny (*Obr. 12.*), kterou jsou některé polysacharidy (např. arabinoxylany) esterifikovány¹.



*Obr.12. Ferulová kyselina*³⁵



Obr.13. Základní struktura ligninu³⁶

Výskyt

Lignin je jednou z hlavních komponent dřevní hmoty, kde tvoří asi 25 % biomasy. Podobné složení mají také skořápky ořechů. V menším množství je lignin součástí vlákniny ovoce, zelenin, a obilovin. Stěny primárních buněk lignin prakticky neobsahují. Vysoký obsah je ve stěnách lignifikovaných sekundárních buněk, jako jsou aleuronové a subaleuronové buňky obilovin (otruby), které obsahují kolem 8 % ligninu. Lignin se v malém množství (desítky až stovky $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$) vyskytuje i v lihovinách zrajících v dubových sudech, kam se dostává výluhem ze dřeva¹.

Biosyntéza

Biosyntéza ligninu začíná v cytosolu syntézou glykosilovaných jednotek ligninu z aminoacidfenylalaninu. Tyto první reakce sdílejí dráhy s fenylypropanovými. Připojená glukosa je udržuje voděodolné a méně toxické. Jakmile jsou transportovány přes buněčnou membránu do apoplastu, glukosa je odstraněna a začíná polymerizace. Polymerizační krok, který je párováný radikál – radikál, je katalyzován oxidativními enzymy. Tyto enzymy katalyzují tvorbu monoligninových radikálů. Další kroky biosyntézy jsou nadále zkoumány, existují stále nové hypotézy, které jsou ovšem následně vyvráceny³⁷.

Význam ligninu v potravinářském průmyslu

Během zrání lihovin vznikají z ligninu některé fenolové sloučeniny, které se uplatňují jako složky aroma. Fenolové složky udíčního kouře vznikají z ligninu pyrolýzou dřeva při uzení masa, masných výrobků a dalších potravin¹.

3.5.2 Další polymery

V rostlinách se vedle ligninu nacházejí i strukturně podobné typy fenolových polymerů, které se řadí mezi třísloviny čili tanniny¹.

Nejnámějším strukturním proteinem buněčných stěn rostlin je extensin, který je v buněčných stěnách přítomen v množství zhruba 0,5 – 5 %. Extensin je glykoprotein s neobvyklým složením aminokyselin. Obsahuje asi 40 % hydroxyprolinu a také velké množství lysinu a serinu. Prostřednictvím hydroxyaminokyselin jsou vázány oktasacharidy složené z arabinosy a galaktosy. Prostřednictvím tyrosinu jsou vázány fenolové sloučeniny, tvořící v molekule extensinu příčné vazby¹.

Součástí vlákniny potravy jsou dále lipidové materiály na povrchu buněčných stěn složené z vosků, kutinu (zesíťovaný polyester mastných hydroxykyselin) a suberinu (polyester složený z vyšších dikarboxylových, mastných kyselin, hydroxykyselin a alkoholu, který obsahuje rovněž ferulovou kyselinu)¹.

3.6 Rostlinné gummy a slizy

Exudáty rostlin nazývané rostlinné gummy nebo také klovatiny jsou zpravidla lepkavé šťávy vytékající samovolně z pletiv v důsledku působení různých stresových faktorů, především při napadení mikroorganismy a při poranění. Na vzduchu časem tuhnou v pevné gumovité hmoty¹.

Jako rostlinné slizy se označují slizké sekundární metabolity, vyskytující se v různých částech (plodech, semenech aj.) některých rostlin¹.

Polysacharidy nejvýznamnějších rostlinných gum a slizů jsou kyselé polysacharidy. Rostlinné gummy a slizy jsou vysoce hydrofilní, ve vodě dobře rozpustné polysacharidy. Jsou značně polydisperzní, větvené, velmi neuniformní struktury. Řadí se mezi hydrokoloidy, i když se v případě nízkomolekulárních frakcí jedná o pravé roztoky. Disperze nebo roztoky jsou viskózní, v některých případech mohou také vznikat gely¹.

Mezi rostlinné gummy se často také ještě řadí neškrobové zásobní polysacharidy některých semen a hlíz, např. guarová, lokustová, tamarindová a konjaková guma (viz str. 39)¹.

▪ Guma arabská

Arabská guma (zvaná též akáciová guma) je exudátem stromů rodu *Acacia*, zejména kapinice senegalské (*A. senegal*), které rostou v Africe, především v Senegalu, Nigérii a v zemích západní Afriky. Existuje více než 100 různých akáciových gum, ale strukturní rozdíly mezi jednotlivými druhy nejsou velké¹.

Schopnost arabské gumy tvořit koncentrované disperze (až 50 %), aniž by se výrazně zvyšovala jejich viskozita, je využívána pro stabilizaci a emulgaci různých potravinářských soustav. Guma stabilizuje emulze typu olej ve vodě, neboť se pevně absorbuje na kapky oleje díky přítomným proteinům vázaným na polysacharidy. Ve zmrzlínách přispívá k jemné konzistenci (tvorbě malých krystalů). V cukrovinkách brání krystalizaci cukrů a vlhnutí polev. Arabskou gumu lze také dobře kombinovat s ostatními gummy, škroby, želatinou a sacharidy¹.

▪ Guma modřínová

Průmyslovým zdrojem je modřín západní (*Larix occidentalis*), jehož dřevo obsahuje až 35 % arabinogalaktanů, které se získávají extrakcí horkou vodou. Obdobná guma se nachází i v jiných druzích modřínů. Alternativními zdroji mohou být také některé druhy borovice, jedle a jiných jehličnanů¹.

Guma se používá jako zahušťovadlo a povrchově aktivní látka. S rozvojem výroby zajímavější arabské gummy význam modřínové gummy klesá¹.

- Tragant

Zdrojem taragantu (zvaného též tragakanth, guma bassora nebo bassorin) jsou křoviny rodu *Astragalus* (kozinec), z nichž nejvýznamnější jsou *A. gummifer*, *A. microcephalus* a *A. kurdicus* rostoucí v suchých horských oblastech Íránu a Turecka¹.

Taragant se používá jako zahušťovací prostředek, emulgátor a stabilizátor (salátové zálivky, zmrzlina, náplně do pečiva apod.)¹

- Guma karaja

Guma karaja (indická guma) je exudát kůry stromů *Sterculia urens* rostoucích na náhorních rovinách střední a severní Indie. Podobné vlastnosti mají gummy některých dalších druhů rodu *Sterculia* (lejnice), nebo rodu *Cochlospermum*¹.

Guma karaja se používá jako zahušťovadlo (pro polévky, omáčky, kečupy, majonézy), látka zvyšující vaznost vody (v tavených sýrech, masných výrobcích) a stabilizátor pěn vznikajících z proteinů (šlehaný bílek, šlehačka)¹.

- Guma ghatti

Guma ghatti je exudát stromů *Anogeissus latifolia* rostoucích v suchých oblastech Indie, Cejlonu a Afriky (Ghana)¹.

Díky své vyšší viskozitě se uplatňuje jako výborný stabilizátor emulzí a suspenzí¹.

- Rostlinné slizy

Rostlinné slizy se používají v některých afrických a asijských zemích jako přísady do polévek a omáček, kterým propůjčují charakteristickou táhlou konzistenci. Hlavním zástupcem této skupiny látek je glykanorhamnogalakturonan, který pochází z plodů ibišku jedlého (*Hibiscus esculentus*), zvaných okra (též bamie a gombo). Podobné složení mají i např. slizy junsai (*Brasenia schreberi*), baobabový sliz (*Adansonia digitata*), ruredzo (*Dicerocaryum zanguebarium*) a další¹.

Tyto slizy se ovšem komerčně nevyužívají a jsou významné převážně lokálně¹.

4 ZÁVĚR

Příroda každým rokem vyrobí $4 \cdot 10^{11}$ tun sacharidů převážně ve formě polysacharidů. Z toho rostlinné polysacharidy patří mezi biopolymery, hrající důležitou roli při stavbě rostlin, (celulosa, pektin, hemicelulosa), jsou zdrojem energie pro různé biochemické reakce (škrob) či ovlivňují hospodaření s vodou (rostlinné gemy a slizy).

Rostlinné polysacharidy mají nejen obrovský význam v přírodě, ale také mají široké využití v průmyslu, především v potravinářském. Například celulóza, která váže více jak polovinu uhlíku vyskytujícího se v přírodě a je tedy nejhojněji se vyskytující organickou sloučeninou v přírodě, se v modifikované formě používá jako zahušťovadlo, stabilizátor emulzí, pěnotvorné činidlo. Přidává se k pečivu pro zvýšení vaznosti vody a omezení absorpce tuků výrobkem a ke zpomalení synerge mražených výrobků. Škrob, který je nejrozšířenějším zásobním polysacharidem rostlin, nachází často uplatnění jak v nativní, tak i v modifikované formě jako celulóza. Přidává se do desertů, zmrzlin, cukrovinek, dresinků a kečupů, jako zahušťovadlo do omáček, je nosičem aromatických látek a mimo jiné je i součástí masných výrobků a uzenin. Rozpustné hemicelulosa mají značný vliv na absorpci vody moukou a její distribuci v těstě (tedy vliv na kynutí, stárnutí i na žádoucí organoleptické vlastnosti pečiva). Pektin je v přírodě součástí buněčné stěny rostlin a patří nejen k nejrozšířenějším polysacharidům v přírodě, ale podobně jako škrob nebo i deriváty celulózy, nachází široké uplatnění v potravinářském průmyslu třeba jako výborná želírující látka, v konzervárenství a cukrovarnictví. Některé fenolové sloučeniny vznikající z ligninu se uplatňují zase jako složky aróma.

Studium polysacharidů je z mnoha pohledů velmi zajímavou, v hodně odvětvích ještě neprozkoumanou, oblastí chemie. Příroda tvoří nevyčerpatelnou zásobárnu těchto biopolymerních látek, které nacházejí, a jistě i v budoucnosti budou nacházet nová uplatnění, ať již v nativní či modifikované podobě.

5 LITERATURA

- ¹ Jan Velíšek: *Chemie potravin*, 1. vyd. OSSIS 1999, 163-240s., ISBN 80-902391-3-7
- ² Zdeněk Vodrážka: *Biochemie*, 2. vyd. Academia Praha 1996, Kniha druhá, 39-99s., ISBN 80-200-0438-6
- ³ Zdeněk Šípál: *Biochemie*, 1. vyd. Státní pedagogické nakladatelství v Praze 1992, 99-140s., ISBN 80-04-21736-2
- ⁴ Milan Kodíček: *Biochemické pojmy, výkladový slovník*, 1. vyd. Vydavatelství VŠCHT v Praze, 36-76s., ISBN 80-7080-551-X
- ⁵ Ignác Hoza: *Potravinářská biochemie I.*, 1. vyd. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 26-48s., ISBN 978-80-7318-295-3
- ⁶ Neil A. Campbell, Jane B. Reece: *Biologie*, 1. vyd. Copyright © Computer Press, a. s., Brno 2006, 108s., ISBN 80-251-1178-4
- ⁷ Stanislav Procházka, Ivana Macháčková, Jan Krekule, Jiří Šebánek a kolektiv: *Fyziologie rostlin*, 1. vyd. Academia Praha 1998, nakladatelství Akademie věd České republiky, 29s., ISBN 80-200-0586-2
- ⁸ Michael W. Davidson and The Florida State University; 1995-2008, Last modification 6th of September 2003; Dostupné z: <http://micro.magnet.fsu.edu/cells/plants/plantmodel.html>
- ⁹ H. Kindl, G. Wöber: *Biochemie rostlin*, 2. vyd. Československá akademie věd Praha 1981, 314-332s., ISBN 509-21-857
- ¹⁰ Clarke Earley, Kent State University Stark Campus; Dostupné z: <http://www.personal.kent.edu/~cearley/PChem/krebs/metabolism.png>
- ¹¹ David W. Tapley, Copyright © Advameg, Inc., 2007; Dostupné z: <http://www.biologyreference.com/Ph-Po/Photosynthesis.html>
- ¹² Taiz and Zieger: *Plant physiology*, 4thed., 2006, Fig. 7.22.; Dostupné z: <http://genomics.energy.gov/gallery/gtl/gallery-02.html>
- ¹³ Schenck F. W., Hebeda R. E., Eds. : Alexander, Maltodextrins: properties and applications, in: *Starch Hydrolysis Products, Worldwide Technology, Production, and Applications*, New York 1992; VCH, 233-275
- ¹⁴ Seneviratne H. D., Biliaderis C. G.: *Action of α -amylases on amylose-lipid superstructures*, *Journal of Cereal Science* 1991, 13:129-143
- ¹⁵ Greenwell P., Schofield J. D.: A starch granule protein associated with endosperm softness in wheat, *Cereal Chem.*, 1986, 63:379-380
- ¹⁶ John Blamire, BIODotEDU © 2004; Dostupné z: http://www.brooklyn.cuny.edu/bc/ahp/LAD/C4c/C4c_polysaccharides.html

-
- ¹⁷ The University of Cambridge, Department of Chemical Engineering web server, © 2006; Dostupné z: <http://www.cheng.cam.ac.uk/research/groups/polymer/RMP/nitin/Starchstructure.html>
- ¹⁸ Martin C., Smith A.: Starch biosynthesis, *Plant Cell*, Jul. 1995, Vol. 7:971-985
- ¹⁹ Duffs C. M.: Starch synthesis and deposition in developing cereal endosperms, in: *Seed Storage Compounds – Biosynthesis, Interactions and Manipulation* (Shewry P. R., Stobart K., Eds.), Oxford University Press 1993, 191 – 209
- ²⁰ Morrison W. R.: Cereal starch granule development and composition, in: *Seed Storage Compounds: Biosynthesis, Interactions and Manipulation* (Shewry P. R., Stobart K., Eds.), Oxford: Oxford Science Publications 1993, 175-190
- ²¹ Blanshard P. H., Katz F. R.: Starch hydrolysates, in: *Food Polysaccharides and their Applications* (Stephen A. M., Ed.), New York 1995; Marcel Dekker, 99-122
- ²² Jana Čopíková: *Chemie a analytika sacharidů*, 1. vyd., Vydavatelství VŠCHT Praha 1997, 72-97 s., ISBN 80-7080-306-1
- ²³ Krässig H. A.: *Cellulose – Structure, Accessibility and Reactivity*. Gordon & Breach, Science Publishers, Polymer. Monographs, Yverdon, Switzerland, 1993, Vol. 11 pp. 167–323
- ²⁴ Fink H. P., Hofmann D., Purz H. J.: *On the fibrillar structure of native cellulose*, *Acta Polymerica* 1990, 41:131-137
- ²⁵ Brown R. M. Jr.: Cellulose structure and biosynthesis, *Pure Appl. Chem.* 1999; 71, 767-775
- ²⁶ Delmer D. P.: Recent progress in studies on cellulose biosynthesis in plants, in: *Book of Abstracts, 219th ACS National Meeting*, pp. CELL-002. Washington, DC: American Chemical Society, 2000
- ²⁷ Brown R. M. Jr., Saxena I. M.: Cellulose biosynthesis: *A model for understanding the assembly of biopolymers*, *Plant Physiol. Biochem.* 2000; 38, 57-67
- ²⁸ Brett C. T.: Cellulose microfibrils in plants: biosynthesis, deposition, and integration into the cell wall, *Internat. Rev, Cytol.* 2000; 199, 161-99
- ²⁹ McCann MC, Roberts K.: Architecture of the primary cell wall. In CW Lloyd, ed, *The Cytoskeletal Basis of Plant Growth and Form*. Academic Press, New York 1991, p. 126
- ³⁰ Madhav P. Yadav, David B. Johnston, Arland T. Hotchkiss, Jr and Kevin B. Hicks: *Corn fiber gum: A potential gum arabic replacer for beverage flavor emulsification*, Eastern Regional Research Center, Agricultural Research Service, US Department of Agriculture, 600 East Mermaid Lane, Wyndmoor, PA 19038, USA, Sep. 2006.
- ³¹ R. Tenhaken and O. Thulke: *Cloning of an enzyme that synthesizes a key nucleotide-sugar precursor of hemicellulose biosynthesis from soybean: UDP-glucose dehydrogenase*, Universität Kaiserslautern, Germany, *Plant Physiol.* November 1996; 112(3): 1127–1134.

-
- ³² Hoefler, A. C.: Effect of calcium concentration, degree of amidation, soluble solids, and carbohydrate type on the gel strength of low ester citrus pectin. *Animal and Food Sciences*. Newark, DE, University of Delaware 2003
- ³³ G. Eisenbrand, P. Schreier: RÖMPP Lexikon der Lebensmittelchemie 2.8 ed.; Thieme Verlag, Stuttgart; Mai 2006
- ³⁴ Mohnen D. : Biosynthesis of pectins and galactomannans, in: *Comprehensive Natural Products Chemistry, Vol. 3, Carbohydrates and Their Derivatives Including Tannis, Cellulose and Related Lignins* (pinto B. M., Ed.), Amsterdam: Elsevier Science 1999, 497-527.
- ³⁵ Yu Jaehoon Shin, Kye-jung Kim, Dong-jin Lee, Kyung-sik: Ferulic acid dimers and their pharmaceutically acceptable salts, their preparation and use thereof for treating dementia, United States, KOREA INST. SCIENCE TECHNOLOGY (KR) 2006, 7005539, <http://www.freepatentsonline.com/7005539.html>
- ³⁶ Glazer A. W., and Nikaido, H.: *Microbial Biotechnology*. New York: W. H. Freeman, p. 340., 1995, ISBN-10: 0716726084
- ³⁷ W. Boerjan, J. Ralph, M. Baucher.: "Lignin bios". *Ann. Rev. Plant Biol.* 54: 519-549., Jun 2003, [doi:10.1146/annurev.arplant.54.031902.134938](https://doi.org/10.1146/annurev.arplant.54.031902.134938).