***Aminokyseliny a bílkoviny***

Dnes je popsáno přibližně sedm set látek, které se mohou díky svému chemickému složení řadit k aminokyselinám.

Dělení aminokyselin je velmi pestré. Jde o to z jakého hlediska budeme tyto látky posuzovat.

Z hlediska obsahu v živé hmotě a jejich formy v ní můžeme aminokyseliny rozdělit na :

**Základní**  – to jsou ty které se pravidelně vyskytují ve všech živých organismech a to většinou ve formě polypeptidů a bílkovin. Někdy se taky nazývají strukturní, protože se podílejí na stavbě jedné z nejdůležitějších struktur a to na stavbě bílkovin. Uvádí se zpravidla 20 až 21 takových to základních aminokyselin.

# Ostatní vyskytující se pouze u některých organismů a většinou nejsou součástí polypeptidů ani bílkovin. Jsou většinou zaznamenány při výzkumu membrán buněk nebo mikroorganismů.

Dále se budeme zabývat pouze základními aminokyselinami.

Jiné dělení je z hlediska výživového. Zde se aminokyseliny dělí podle toho zda je nutno aminokyselinu přijmout potravou - **esenciální** aminokyseliny ( leucin, izoleucin, methionin, lysin, fenylalanin, threonin, tryptofan, valin ) nebo si organismus umí dotyčnou aminokyselinu vyrobit sám **– neesenciální** aminokyseliny. ,

Malá skupina aminokyselin, která není dostatečně syntetizovaná u mladých jedinců . Ty se uvádí jako **semiesenciální** aminokyseliny ( arginin a histidin )

Podíl různých přírodních aminokyselin v bílkovinách je v průměru kolem 6-8%, sirných a aromatických aminokyselin je v bílkovinách zastoupeno méně a to kolem 3%,

 ***Dělení z chemického hlediska :***

**Neutrální aminokyseliny**  mající pouze jednu karboxylovou a aminovou skupinu. U aminokyseliny jsou většinou obsaženy ve všech strukturních částech podobně. Pokud jsou nějaké výrazné odlišnosti, bude o nich zmíněno dále.

* glycin obsažen více ve strukturních proteinech jako je kolagen a v potravinářském produktu jako je želatina
* alanin běžný
* valin esenciální ve všech běžných bílkovinách, důležitou součástí elastinu
* leucin esenciální běžný všude
* izoleucin esenciální více obsažen v mléčných bílkovinách

**Zásadité aminokyseliny** mají v molekule jednu karboxylovou skupinu a dvě aminoskupiny

* arginin je hodně obsažen v olejninách
* histidin – v rybách až 2% volného histidinu nevázaného v bílkovinynných nebo polypeptidických strukturách. Proto snadno podléhá chemickým reakcím například dekarboxylaci. Vzniká histamin – důkaz kažení ryb, má nebezpečné vlastnosti ohledně alergických reakcí.
* lysin esenciální velmi málo obsažen v rostlinných bílkovinách **limitující AK**

**Kyselé aminokyseliny** mají v molekule dvě karboxylové skupiny a pouze jednu aminoskupinu

* kys asparagová a asparagin
* glutamová a glutamin nejčastější aminokyseliny nervové tkáně

**Sirné aminokyseliny** – mají ve své molekule obsaženu síru a to ve formě – S – nebo – SH skupin.

* cystein který je vysoce obsažen v keratinech
* cystin derivát cysteinu vznikající oxidací – (dva spojené –S-S-)
* methionin esenciální limitující pro luštěniny

**Hydroxy aminokyseliny**  - obsahující v molekule alkoholovou skupinu - OH

* serin je kromě jiného významnou součástí fosfolipidů kefalinového typu a tím se podílí na stavbě buněčných membrán.
* treonin esenciální aminokyselina

**Aromatické aminokyseliny**

* fenylalanin je esenciální aminokyselinou rovnoměrně zastoupenou
* tryptofan je esenciální. Je minimálně obsažen v kolagenních strukturách svalu. Této vlastnosti se může využívat pro důkaz složení masných výrobků
* tyrozin – je základem pro stavbu hormonu štítné žlázy – tyroxinu a také pro stavbu neurotransmiterů jako jsou DOPA, adrenalin, noradrenalin.

**Heterocyklycké aminokyseliny**

* prolin je z chemického hlediska zvláštní. Aminoskupina se účastní tvorby heterocyklu a původně nebyl řazen mezi aminokyseliny. Až později při zkoumání jeho struktury byl mezi aminokyseliny zařazen. Je obsažen hodně v pšeničném lepku a mléčné bílkovině
* hydroxyprolin málo obsažený v bílkovinách masa, ale velmi v kolagenech a želatině – používá se pro důkaz kvality masa a masných výrobků

.

Ze skupiny  ostatních AK je zajímavý **ornitin** – zásaditá AK má velký význam při biosyntéze močoviny. Jako zajímavost je možno uvést aminokyselinu β alanin. Jako součást kyseliny pantotenové a tím i acetylkoenzymu A je to jediná β aminokyselina využívaná k funkci organismů.

**Dělení z hlediska rozpustnosti ve vodě**

**Hydrofóbní aminokyseliny** – je to většina neutrálních aminokyselin s výjimkou glycinu, alaninu a tryptofanu. Tyto aminokyseliny tvoří určitý mezistupeň. Mají velmi krátký řetězec a projevuje se u nich indukční efekt karboxylové skupiny.

**Hydrofilní aminokyseliny** – jsou to aminokyseliny, které obsahují kromě jedné karboxylové a jedné aminoskupiny ještě nějakou jinou skupinu, která má k dispizici parciální elektrocký náboj.

**Reakce aminokyselin**

**Dekarboxylace** – zahříváním a v organismech za pomoci enzymu dekarboxylázy – vznikají z aminokyselin příslušné aminy za odštěpení CO2 .

**Transaminace** – pomocí enzymů skupiny transamináz jsou v těle syntetizovány neesenciální aminokyseliny. K reakci je potřeba aminokyseliny a α ketokyseliny s jiným počtem uhlíků než aminokyselina. Za pomoci enzymu dojde k výměně amino a keto skupin. Tím vznikne nová aminokyselina a nová α ketokyselina.

**Deaminace prostá** odštěpení NH3 a vznik nenasycené aminokyseliny . Z hlediska živé hmoty nevýznamná reakce.

 **Deaminace oxidativní**  za odštěpení 2H vzniká iminokyselina, která podléhá hydrolýze (+ H2O) a za odštěpení NH3 vznikne ketokyselina která může sloužit např.k transaminaci,vzniku hydroxykyselin nebo dekarboxylovat (redukovat) za odštěpení CO2 na aldehyd a následně redukovat na alkohol. Nebo ještě z ketokyseliny oxidativní dekarboxylací může vznikat kyselina o uhlík kratší ( z kyseliny pyrohroznové se stane kyselina octová )

Streckerova deaminace – spíše zajímavost. Je to vlastně dekarboxylace. Výsledkem jsou streckerovy aldehydy. Vznikají při skladování a tepelném zpracování potravin – vůně , tavené

**Další vlastnosti aminokyselin:**

**Isomerie** - aminokyseliny využívané organismem jsou všechny ve formě L aminokyselin. , D formy nevyužitelné, ale mohou se užívat např. jako léčiva.

**Optická aktivita** – aminokyseliny se vyznačují optickou aktivitou, ale je značně ovlivněna hodnotou pH. Proto je analyticky využívána omezeně. ( např. histidin je v kyselém pH pravotočivý a alkalickém pH levotočivý )

**Acidobazické vlastnosti aminokyselin**. – patří mezi amfoterní elektrolyty – mohou se chovat jako kyselina i jako zásada. Jednoduchá aminokyselina má dvě disociační konstanty. První vyjadřuje míru kyselosti karboxylu. Její hodnota pK1 bývá 3. Druhá disociační konstanta vyjadřuje míru bazicity α aminoskupiny. Její pK2 bývá kolem 9. Aritmetický průměr těchto veličin dává pI – izoelektrický bod což je fukce vztažená k pH. Pokud jde o aminokyselinu bazickou nebo kyselou je to aritmetický průměr pK2 a pK3

Izoelektrický bod – je to pH , kdy celkový náboj dané aminokyseliny se rovná nule.

V izoelektrickém bodě aminokyseliny získávají význačné vlastnosti. Mají oba náboje stejně velké a tím se jeví jako elektroneutrální (zwitteriont). Proto neputují v elektrickém poli. Této vlastnosti se využívá při dělení aminokyselin v elektroforéze. V izoelektrickém bodě jsou nejméně rozpustné – dobře denaturují. Jako příklad je snížená tepelná odolnost nakyslého mléka. Protože pI aminokyselin a bílkovin mléka je v kyselé oblasti, tak posun pH mléka při zvýšené tvorbě kyseliny mléčné do kyselého pH, způsobuje snížení disociační schopnosti aminokyselin ( viz. teorie kyselin a zásad ) a tím při zahřátí mléka jeho sražení.

***Bílkoviny***

Složeny s aminokyselin vázány peptidickou vazbou

# Struktura bílkovin

* primární struktura.- pořadí aminokyselin za sebou. Rozhoduje kompletně o dalších strukturách bílkovin. Toto pořadí je dáno geneticky. V řadě případů se u bílkovin objevují relativně dlouhé sekvence aminokyselin o stejném složení **– homologické proteiny** – velmi často bílkoviny obsahující takovéto sekvence mají i podobnou funkci v organismu ( enzymy trypsin a chymotrypsin ).
* sekundární struktura – prostorové uspořádání řetězce aminokyselin. Jde buď o helikální uspořádání, které je udržované intramolekulárnímy vodíkovými můstky. Různé druhy helixů – nejčastější je **α helix** 3,6 aminokyselin na jednu otáčku a většinou 11 aminokyselin celkem. Šroubovice může být pravo i levotočivá, ale až na výjimky (kolagen) je pravotočivá. Zvláštní helixy tvoří kolagen - ač je vlákno levotočivé tak kolagen je tvořen třemi takovými vlákny a ty jsou stočeny pravotočivě.. Druhá typická struktura **je β – struktura – zvaná taky skládaný list** – tvořené intermolekulárními vodíkovými můstky-tudíž je potřeba minimálně dvou řetězců-běžně bývá 6 -řetězců s maximálně s 15 aminokyselin.
* **Terciální struktura** určuje prostorové stočení sekundárních struktur. Chemicky na tomto uspořádání se vedle vodíkových můstků podílejí můstky disulfidické, elektrostatické – iontové- mezi COO- a NH3+ , pokud se takto jednotlivé části bílkovinných řetězců spojují do vyšších celků mluvíme o **kvarterní struktuře** – např. kasein mléka..

Velikost bílkovin se vyjadřuje molekulovou hmotností. Je známo určité omezení délky řetězců. Jen málo bílkovinných řetězců obsahuje více jak aminokyselin což může odpovídat m.w. 33000 - 35000. Protože však velká část bílkovin má daleko vyšší molekulovou hmotnost je to dáno agregací jednotlivých řetězců do složitějších útvarů což je kvarterní struktura.

**Fyzikálně chemické vlastnosti**

rozdělení bílkovin

 - podle rozpustnosti ve vodě, či lépe řečeno ve slabých roztocích solí, což lépe vyjadřuje poměry v živé hmotě, jsou ve vodě rozpustné **globulární proteiny (sféroproteiny)**  a **nerozpustné fibrilární proteiny (skleroproteiny)**

Rozpustné disociují jako aminokyseliny, stejně jako ony se pak rozpouštějí, hlavně ty mající více aminokyselin s polárními skupinami např. bazické, kyselé apod.. Rozpustné bílkoviny mají charakter micely – hydrofilní povrch – **monomolekulární vrstva**. Je potřeba asi 0,2g – 0,5g vody na 1 g bílkoviny aby se udržela v roztoku. Uvádí se poměr gramů vody potřebných na udržení 1 gramu bílkoviny v roztoku – svalové 0,3 , ovoalbumin až 0,8.

**Rozpustnost bílkovin** je závislá především na pH - mají izoelektrický bod a jeho vliv je stejný jak u aminokyselin. Dále na iontové síle roztoku. Nízká iontová síla zlepšuje rozpustnost bílkovin – vsolovací efekt. Vysoká iontová síla snižuje rozpustnost – vysolovací efekt.

* podle chem složení – jednoduché, obsahující pouze aminokyseliny. Ty se mohou dále dělit podle tvaru molekuly na :

globulární (sféroproteiny) – patří sem např. albuminy, globuliny, kulovitý tvar, hydrofóbní konce řetězců a struktur jsou orientovány dovnitř molekuly a hydrofilní části řetězců jsou orientovány na povrch molekuly. Proto jsou velmi dobře rozpustné i ve vodě. Výborně rozpustné v zředěných roztocích solí, kde tvoří koloidy . Jako příklad albuminy – v krvi, vejci – ovoalbumin a konalbumin, v mléce – laktalbumin, velmi dobře rozpustné ve vodě, těžce se vysolují.

 globuliny – špatně rozpustné ve vodě, ale dobře v zředěných roztocích neutrálních solí, lehce se srážejí ( aktin a myosin ).

histony – bazické proteiny dobře rozpustné ve vodě s vysokým obsahem lysinu a argininu, jsou v jádrech buněk. Tepelně nedenaturují

fibrilární (skleroproteidy) – jsou vláknité patří sem kolageny,elastiny, keratiny. Ve vodě téměř nerozpustné.

**Kolageny** – mají enormě vysoký podíl glycinu 30%,prolinu a hydroxyprolinu přes 10%. Kromě vodíkových a –s-s- vazeb s věkem živočicha narůstá počet zvláštních vazeb – NH - , zvětšení pevnosti na úkor pružnosti a proto se starší maso musí déle vařit tyto můstky se rozpadají až při teplotě 90o C , Po ochlazení dojde k určité restrukturizaci s množstvím molekul vody a vzniká gel. Kolageny taky mají poměrně vysoký podíl sacharidů extrémě až 10%. v postranních řetězcích vázaných O glyksidickou vazbou. Hlavně glukozu a galaktózu jsou to tudíž také glykoproteiny..

**Elastiny** – doprovázejí kolagen, dodávají vazivu pružnost, dále tvoří důležitou součást cévní stěny . Chemicky – základní jednotkou je tropoelastin**.** Typické je husté zesíťování vláken způsobené příčnými vazbami – např. desmosinu a isodesmozinu.

**Keratiny** – v kůži – hlavně ve vnější vrstvě (epidermis) a jejich derivátech- srst, rohy, kopyta. Struktura velmi složitá, ale velké množství –S-S- můstků

**Složené neboli konjugované bílkoviny mají kovalentně navázanou nebílkovinnou část**

* nukleoproteidy esterově vázané nukleové kyseliny
* lipoproteidy – s lipidy popř. fosfolipidy(cholesterol)
* glykoproteiny mající na postraní řetězce navázány O glykosidickou vazbou cukr ( přes hydroxyaminokyseliny)- kolagen
* fosfoproteiny
* chromoproteiny vázané deriváty porfyrinu nebo flavinu – hemoglobin, řada enzymů
* metaloproteiny koordinačně váží kovy(feritin obsahuje až 25% Fe, ceruloplasmin váže Cu

**Denaturace**

Teplem - téměř všechny rozpustné bílkoviny zahřátím na 40 – 60oC koagulují, dochází pouze k povrchovým změnám a konformace u řady bílkovin se výrazněji nemění. V tomto stavu při upravení podmínek se řada bílkovin ještě může vrátit strukturálně do původního stavu. Je ovšem otázka zda se obnoví v plné míře biologická aktivita bílkoviny. Po delším působení nepříznivých podmínek koagulace přechází v denaturaci-výrazná změna konformace bílkovin, a 100% ztráta biologické aktivity, nevratný proces. Z energetického hlediska to je na začátku silně endotermní proces zaměřený na zvýšení entropie systému (uspořádaný stav přechází na neuspořádaný). V kritické teplotě kdy dojde ke zhroucení základní struktury přejde v exotermní proces. Význam – denaturované bílkoviny se lépe tráví.

Další denaturační činidla

* většina anorganických kyselin a zásad
* silnější org. Kyseliny – asi nejtypičtější denaturační činidlo je kyselina trichlooctová
* soli – souvisí to s rostoucí iontovou sílou roztoku. Soli jako silné elektrolyty výborně disociují a odnímají molekuly vody z solvatačního obalu bílkovin. Je to velmi šetrná denaturace, která se často využívá při analytickém vyšetření bílkovin. Častou solí takto užívanou je síran amonný.
* organická rozpouštědla mísitelná s vodou – při větší koncentraci organického rozpouštědla dochází k poklesu počtu molekul vody v okolí bílkoviny
* mechanicky – šlehání bílku.