Katedra Biochemii
ul. Akademicka 12, 20-033 Lublin
tel. 081 445 66 08
www.biochwet.up.lublin.pl

Cukry

Z chemicznego punktu widzenia cukry to grupa związków organicznych o ściśle zdefiniowanych właściwościach i znaczeniu biologicznym. Najbardziej znanym przedstawicielem tej grupy jest glukoza, którą chemicy opisują jako polihydroksylowy alkohol zawierający grupę aldehydową, a więc jest to aldoza. Obecność grup funkcyjnych warunkuje możliwość udziału cukru w charakterystycznych reakcjach.

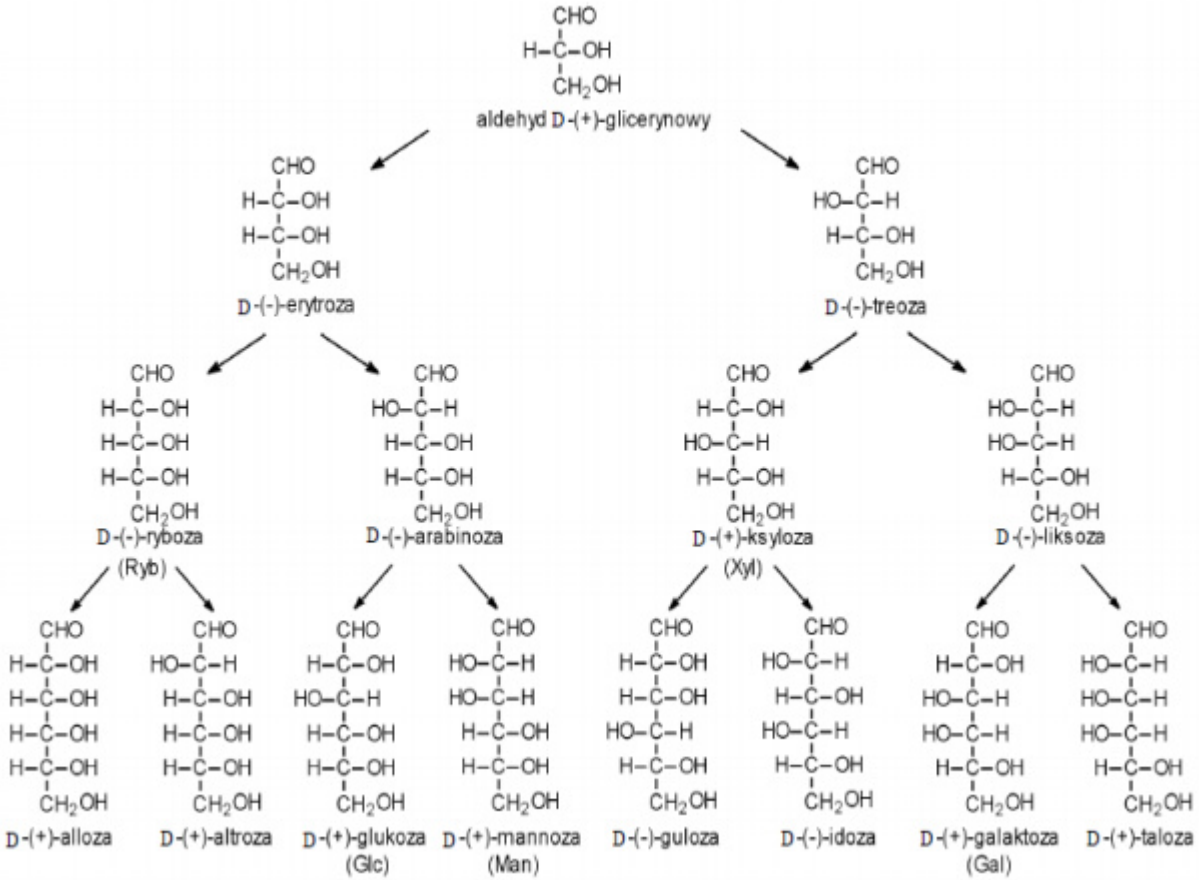
Ale z lekarskiego i biochemicznego punktu widzenia glukoza to najważniejszy cukier krwi i komórek. To glukoza podczas swoich przekształceń daje energię niezbędną do różnych przemian metabolicznych. Glukoza to cząsteczka w pewnym sensie sygnałowa. To spadek stężenia glukozy we krwi daje poczucie głodu a jej wzrost sytości. Ze względu na kluczowe znaczenie glukozy dla właściwego funkcjonowania komórek jej stężenie jest ściśle kontrolowane przez cały zestaw hormonów. Ale żeby glukoza zawarta w pokarmie najczęściej w formie policząsteczek znalazła się we krwi musi zostać strawiona i wchłonięta w przewodzie pokarmowym (istnieją różnice gatunkowe w budowie przewodu pokarmowego i obecności enzymów). Najważniejszym enzymem odpowiedzialnym za trawienie polisacharydów w jelitach jest amylaza trzustkowa, enzym rozkładający wiązania 1,4 glikozydowe. W przewodzie pokarmowym wchłaniane są również inne monocukry, które w zależności od swoich właściwości chemicznych mogą być także dalej wykorzystywane metabolicznie. Rezerwa węglowodanowa dorosłego człowieka określana jest na ok. 300 g. Z krwi glukoza przechodzi do wnętrza komórek co po części także jest kontrolowane hormonalnie. Tam podlega przemianom umożliwiającym nie tylko pozostanie w komórce ale także wejście w anaboliczne i kataboliczne przemiany. Warte podkreślenia jest to, że poszczególne atomy węgla glukozy mogą znaleźć się zarówno w innych monocukrach jak i cząsteczkach tłuszczowych czy aminokwasach. Jaki jest biochemiczny mechanizm „zatrzymywania" glukozy w komórkach oraz jak węgle glukozy trafiają do innych grup związków organicznych?? A także jak powstają heteroglikany i dlaczego właśnie takie a nie inne funkcje biologiczne pełnią? Odpowiedzi na te pytania pojawią się podczas zajęć z biochemii, jednak żeby zrozumieć te biochemiczne mechanizmy podstawowe informacje o glukozie oraz innych cukrach, ich budowie, właściwościach i znaczeniu biologicznym muszą być przekazane oraz przyswojone w ramach zajęć z chemii.

Monocukry to związki dwufunkcyjne definiowane jako polihydroksylowe alkohole zawierające dodatkowo albo aldehydową (przy węglu numer 1 - aldozy) albo ketonową (przy węglu numer 2 - ketozy) grupę funkcyjną oraz co najmniej jeden węgiel asymetryczny.

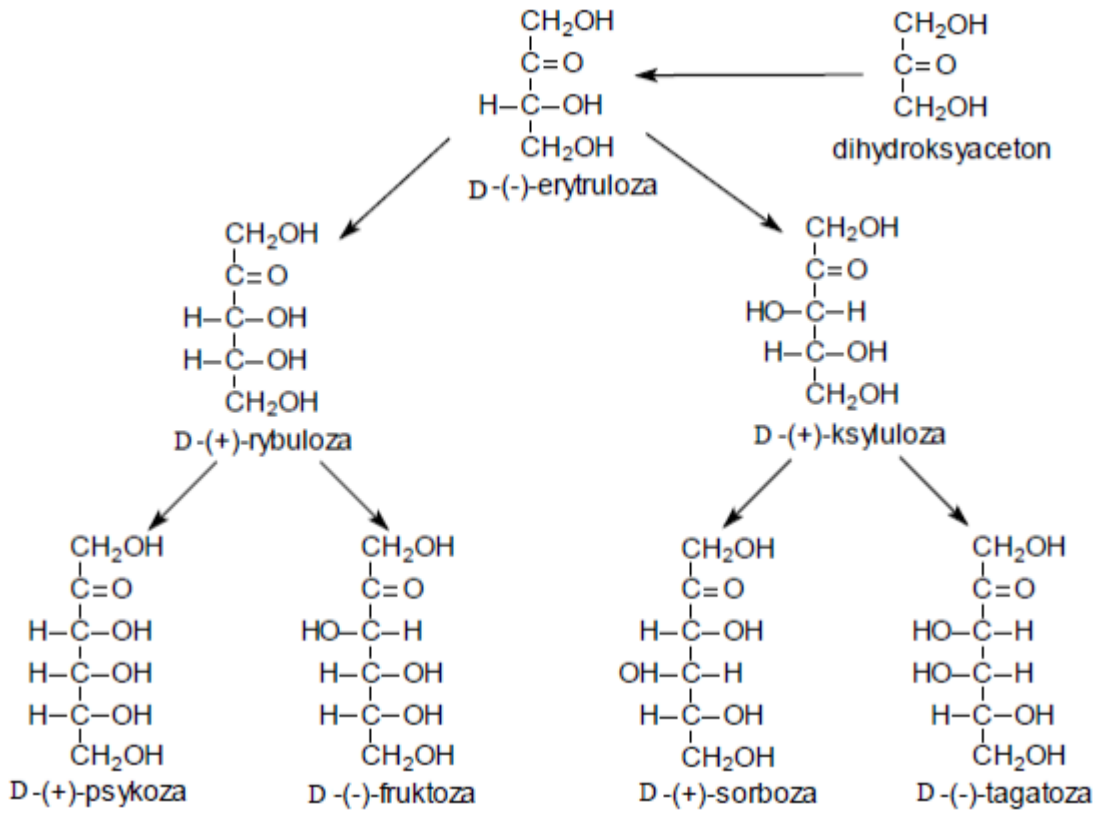
Istnieje wiele podziałów monocukrów uwzględniających różne kryteria np:

Ilość węgli w cząsteczce:

aldozy – triozy (aldehyd glicerynowy),
tetrozy -(erytroza, treoza),
pentozy -(ryboza, arabinoza, ksyloza, liksoza),
heksozy -(glukoza, galaktoza, mannoza, guloza, alloza, artroza, idoza, taloza)



Ketozy – tetruloza (erytruloza), pentuloza (rybuloza, ksyluloza), heksuloza (fruktoza, sorboza, tagatoza, psykoza), heptuloza

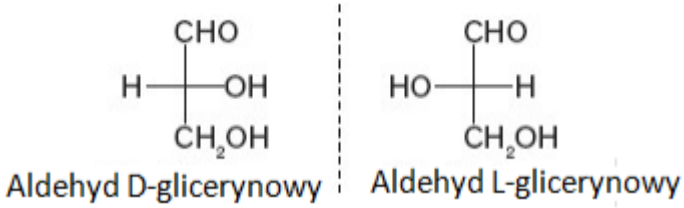


Rodzaj tworzonych pierścieni: furanozy, piranozy

Zjawisko izomerii dotyczy związków chemicznych o różnej budowie i ma wiele aspektów zarówno poznawczych jak i praktycznych istotnych dla przemysłu spożywczego, kosmetycznego, farmaceutycznego czy wreszcie lekarskiego. Niniejsze opracowanie będzie dotyczyć znaczenia zjawiska izomerii monocukrów dla zrozumienia ich przemian metabolicznych w żywych komórkach budujących tkanki zwierząt. Pamiętać należy, że o ile główne tory metaboliczne opierają się na przemianach glukozy to także inne cukry są w komórkach i stanowią np. składniki laktozy, nukleotydów, glikoprotein, glikolipidów czy wreszcie samych heteroglikanów tak istotnych dla właściwego funkcjonowania tkanki łącznej.

Znajomość mechanizmów wzajemnych przekształceń pomiędzy izomerami to wiedza przydatna w zrozumieniu metabolizmu cukrowego a także znaczenia poszczególnych cukrów w pełnionych przez nie funkcjach biologicznych. Ich aktywność biologiczna jest oparta o ich właściwości chemiczne. Znając jedno łatwo poznać i zrozumieć drugie.

Konfiguracja: wyróżnia szereg D i L oparte o wzorzec aldehyd glicerynowy (będący również wzorcem dla wszystkich monocukrów oraz innych związków optycznie czynnych). Obecność asymetrycznego węgla w cząsteczce aldehydu glicerynowego oraz innych cukrów pozwala wyróżnić dwa enancjomery różniące się przestrzennym rozmieszczeniem 4 różnych podstawników wokół asymetrycznego węgla czyli konfiguracją.



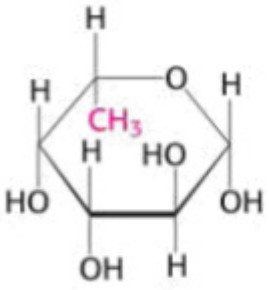
Aldehyd D-glicerynowy Aldehyd L-glicerynowy

O przynależności do szeregu D lub L innych monocukrów wnioskuje się na podstawie położenia grupy OH przy ostatnim węglu asymetrycznym (o najwyższej numeracji). Obecność grupy OH z prawej strony klasyfikuje tę cząsteczkę do szeregu D a z lewej do szeregu L (nie mylić tutaj ze skręcalnością optyczną!).

Enancjomery o różnej konfiguracji powinny posiadać podobne właściwości fizyczne i chemiczne ale mogą się różnić własnościami optycznymi i aktywnością biologiczną. Enancjomery skręcają płaszczyznę światła spolaryzowanego odpowiednio w prawo (+) lub w lewo (-) niezależnie od przynależności do szeregu D lub L. Skręcalność enancjomerów ustala się doświadczalnie.

Mieszanina racemiczna – mieszanina równych ilości prawo- i lewoskrętnego enancjomeru

Organizmy żywe posiadają zdolność rozpoznawania i przyswajania związków optycznie czynnych tylko o określonej konfiguracji i tylko takie mogą wykorzystywać w dalszych przemianach w komórkach. Generalnie komórki wykorzystują monocukry szeregu D (istotne przy produkcji leków!).

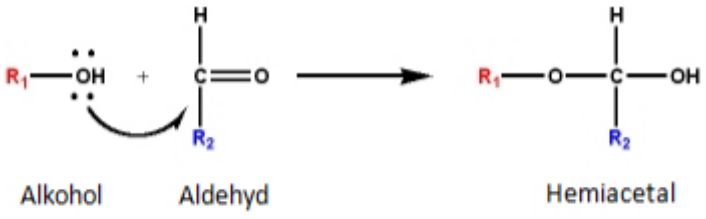


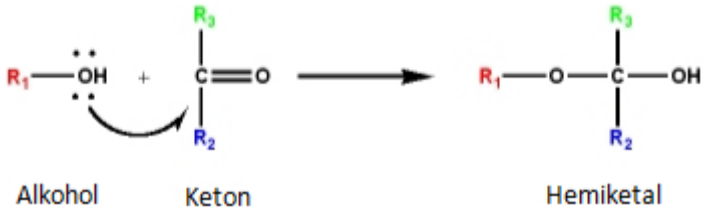
β-L-fukoza (Fuc)

Istnieje niewiele wyjątków od tej reguły dlatego warto je zapamiętać. L-fukoza oraz Linduronian nie istnieją w stanie wolnym, są

składnikami oligo i polisacharydów w komórkach ssaków.

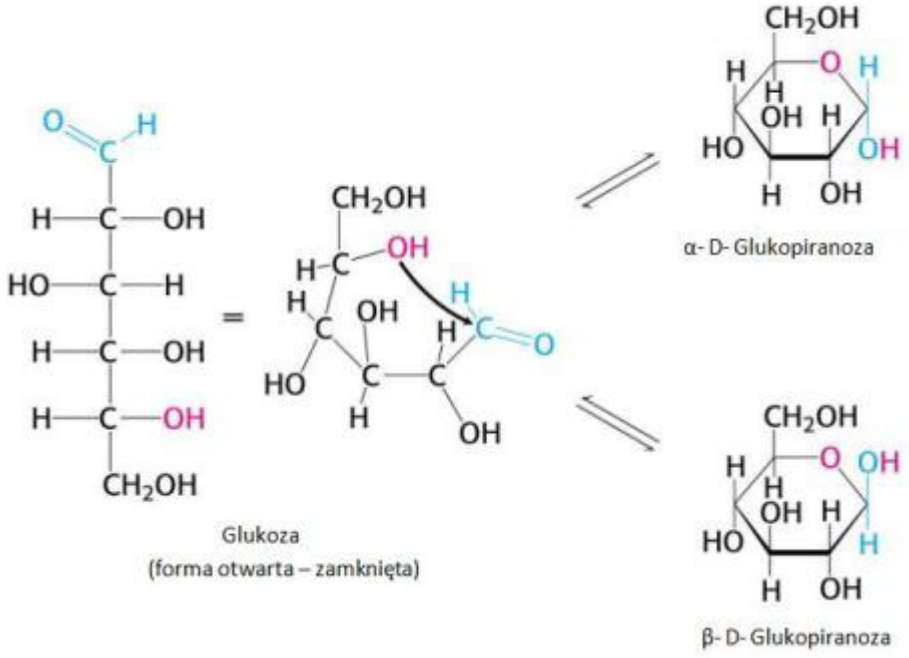
Monosacharydy w roztworach wodnych występują głównie jako formy pierścieniowe. Wynika to z wytworzenia hemiacetalowych lub hemiketalowych wiązań wewnątrzcząsteczkowych. Wiązanie hemiacetalowe powstaje pomiędzy grupą OH przy C5 i grupą aldehydową przy C1 co prowadzi do powstania cyklicznego sześcioczłonowego układu określanego jako pierścień piranozowy. Jeżeli wiązanie hemiacetalowe tworzone jest pomiędzy grupą OH przy C4 a grupą aldehydową przy C1 wówczas powstaje pięcioczłonowy cykliczny układ określany jako pierścień furanozowy. Analogicznie powstają hemiketalowe połączenia tworzące odpowiednio pierścień piranozowy i furanozowy.



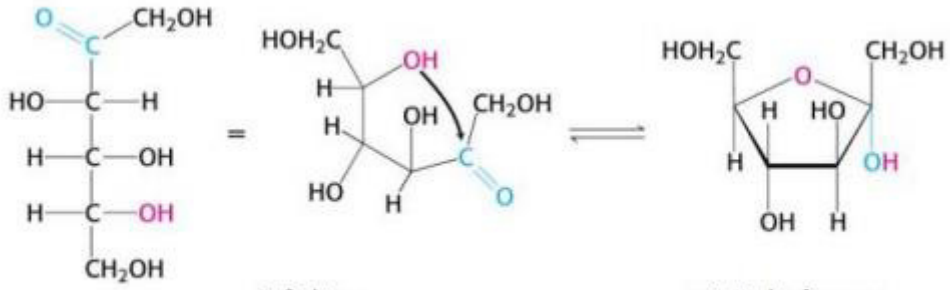


Proces tworzenia pierścieniowych form monocukrów związany jest z pojawieniem się **zjawiska anomerii,** która dotyczy położenia grup OH przy anomerycznym atomie węgla czyli C1 w aldozach i C2 w ketozach.

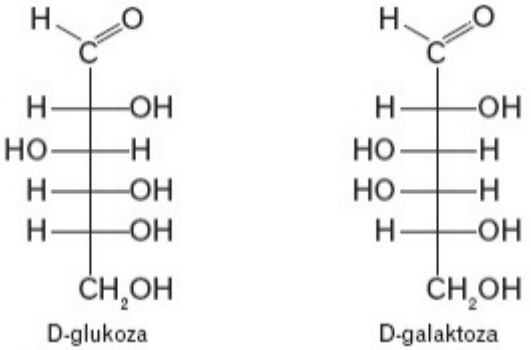
Anomer α to taki w którym grupa OH przy anomerycznym atomie węgla we wzorze Hawortha znajduje się pod płaszczyzną pierścienia



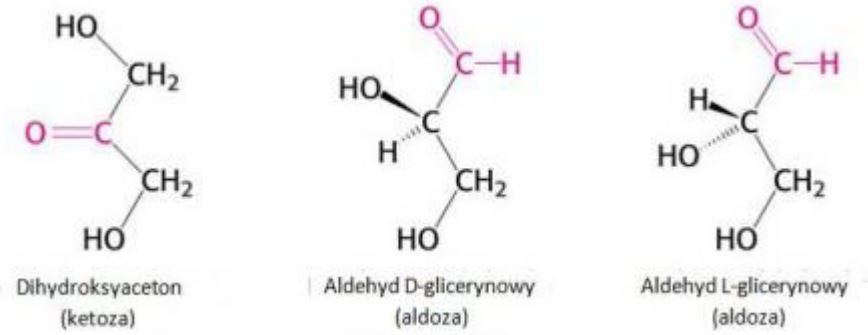
czyli po przeciwnej stronie niż ostatnia grupa $-CH_2OH$ w szeregu D. Odpowiednio anomer β charakteryzuje się położeniem grupy OH węgla anomerycznego nad płaszczyzną pierścienia czyli po tej samej stronie co ostatnia grupa $-CH_2OH$ w szeregu D. Ze zjawiskiem anomerii łączy się ściśle **zjawisko mutarotacji** polegające na przechodzeniu jednego anomeru w drugi poprzez formę łańcuchową krótko po rozpuszczeniu krystalicznego monosacharydu w wodzie. Dochodzi do czasowej zmiany skręcalności roztworu aż do ustalenia stanu równowagi. Mutarotacja stanowić może dowód na pierścieniową budowę monosacharydów w roztworach.



Zjawisko epimeryzacji pozwala na wzajemne przekształcanie monocukrów dzięki zmianie położenia podstawników przy pojedynczym asymetrycznym atomie w monocukrach. Epimery są to te izomery, które różnią się położeniem tylko jednej grupy OH ale innej niż przy C1 w aldozach lub C2 w ketozach oraz innej niż przy ostatnim węglu asymetrycznym. Po rozpuszczeniu monosacharydu w słabo zasadowym roztworze dochodzi do rozpadu wiązania w pierścieniu, przejścia monocukru w formę łańcuchową a także przegrupowania tautomerycznego poprzez formę pośrednią tzw. endiol do innej aldozy lub ketozy. Wspólną formę endiolową mają np. glukoza, mannoza i fruktoza. Zjawisko epimeryzacji przebiega w komórkach, katalizowane jest przy udziale enzymów epimeraz i umożliwia między innymi przekształcenie D-glukozy w D-galaktozę, która jest niezbędna do syntezy laktozy w gruczole mlekowym podczas laktacji.



Triozy reprezentowane przez aldehyd glicerynowy oraz dihydroksyaceton to metabolity glikolizy powstające z rozpadu 1,6- bisfosfofruktozy.



Tetrozą ważną biologicznie jest erytrozo-4-fosforan – metabolit cyklu pentozofosforanowego.

Pentozy budujące nukleotydy to β-D-ryboza oraz β-D-deoksyryboza. Ufosforylowana β-D-ryboza jest metabolitem w cyklu pentozowym oraz bierze udział w syntezie 5-fosfo- β-D-rybozylodifosforanu (PRPP) związku niezbędnego do biosyntezy nukleotydów pirymidynowych i purynowych.

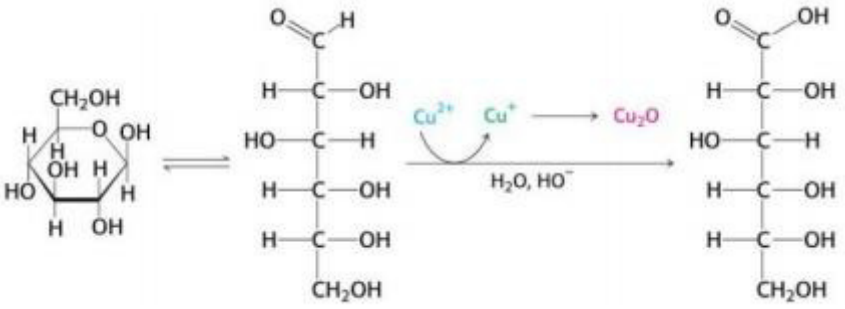
Wśród heksoz ważne biologicznie są glukoza, fruktoza i galaktoza. Glukoza występuje w osoczu człowieka w stężeniu ok. 0.1% i zwierząt (0.03-0.15%). Galaktoza występuje w komórkach żywych organizmów w formie związanej w laktozie, jako wolna w warunkach patologicznych zaburzeń przemian węglowodanowych. Fruktoza w formie estrów fosforanowych bierze udział w przemianach cukrowych a także stanowi istotny składnik nasienia.

Charakterystyczne reakcje:

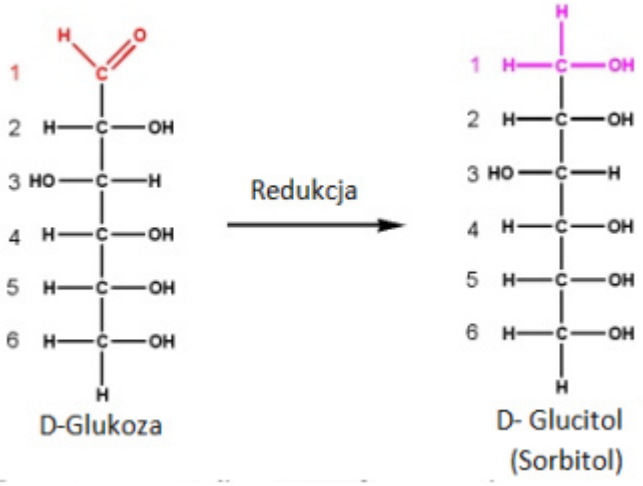
Utlenianie i redukcja

Aldozy zachowują się tak jak inne aldehydy ponieważ mają tę samą grupę funkcyjną (znajomość właściwości aldehydów ułatwi przyswojenie i zrozumienie właściwości monosacharydów zawierających tę samą grupę).

Węgle C1 grupy aldehydowej aldoz podobnie jak aldehydy łatwo ulegają utlenieniu do grupy karboksylowej. Utlenieniu ulec może także grupa OH przy węglu C6 niezależnie od węgla C1 lub razem. Powstają odpowiednie produkty:



Kwasy uronowe, odpowiednio: C1 – glukonowy (aldonowy), C6 – glukuronowy (uronowy), C1 + C6 – glukarowy (aldarowy).



Kwas D-glukuronowy ma szczególne znaczenie biologiczne - jest składnikiem heteroglikanów oraz bierze udział w procesach detoksykacji, ulega sprzęganiu z hydrofobowymi substancjami zwiększając ich rozpuszczalności co prowadzi do łatwiejszego wydalenia z moczem związków toksycznych. Kwas glukuronowy poza ksenobiotykami czy lekami może sprzęgać się z hormonami sterydowymi i bilirubiną. W wyniku epimeryzacji z kwasu glukuronowego może tworzyć wspomniany wyżej kwas L-iduronowy.

Redukcja monosacharydów prowadzi do powstania alkoholi wielowodorotlenowych tzw alditoli. Reakcje takie przebiegają w również w komórkach w warunkach fizjologicznych i patologicznych. Znanym produktem redukcji glukozy jest sorbitol, który odpowiedzialny jest za uszkodzenie komórek nerwowych i późne konsekwencje cukrzycy. Również niekorzystne działanie ma galaktitol powstający z galaktozy w przebiegu galaktozemii. Odkładając się w soczewce oka może prowadzić do zaćmy. W wyniku redukcji fruktozy powstać może sorbitol oraz mannitol (lek moczopędny, zwiększający ciśnienie osmotyczne i powodujący przesunięcie płynów z komórek do światła naczyń krwionośnych co prowadzi m in. do redukcji ciśnienia śródczaszkowego i zmniejszenia obrzęku mózgu; przyspiesza także wydalanie substancji toksycznych przez nerki ale z nimi również sodu i

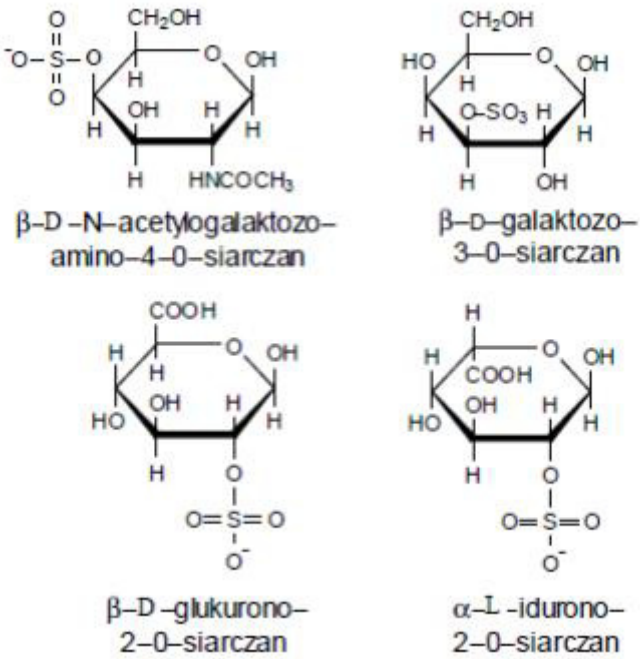
chlorków).

Właściwości redukcyjne cukrów są wykorzystywane w reakcjach ich identyfikacji.

Estryfikacja

Wśród estrów monocukrów z biochemicznego punktu widzenia ważnymi są estry fosforanowe. Powstają w żywych komórkach w reakcjach fosforylacji katalizowanych przez kinazy i są substratami w procesach przemian cukrowych. Znane są estry fosforanowe posiadające grupę fosforanową przy C1 lub/i przy C6. Ufosforylowanie glukozy jest także niezbędne do tego aby mogła być zatrzymana w komórkach – taka reakcja uniemożliwia ufosforylowanej glukozie przejście przez błonę komórkową z powodu uzyskania ujemnego ładunku. Fosforylacja poprzedza wejście glukozy do procesu syntezy glikogenu czy syntezy laktozy. Warto zapamiętać, że w wyniku fosforolitycznego rozpadu glikogenu w komórkach powstaje glukozo-1-fosforan. Defosforylacja odbywa się przy udziale fosfataz.

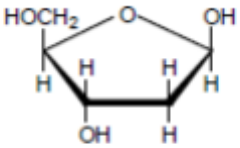
Estry siarczanowe monocukrów są składnikami heteroglikanów.



Inne

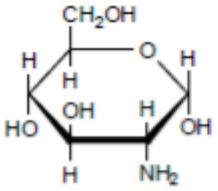
Deoksycukry charakteryzują się brakiem grupy hydroksylowej. Zalicza się tutaj deoksyrybozę budującą nukleotydy kwasu DNA. Przekształcenie rybozy w deoksyrybozę odbywa się w żywych komórkach. Wspomniana wyżej L-fukoza budująca cukry złożone jest

także przykładem deoksycukru.

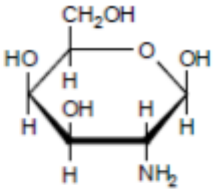


2-deoksy-β–D-rybofuranoza

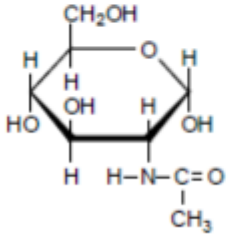
Aminocukry powstają podczas zamiany grupy hydroksylowej przy węglu C2 na grupę aminową. Dodatkowo w komórkach zwykle ulegają reakcji acetylacji tworząc acetylo pochodne. Są składnikami heteroglikanów. Jednym z niewielu aminocukrów nie ulegających acetylacji w komórkach jest α-D-glukozamina znana z preparatów stosowanych do leczenia stawów.



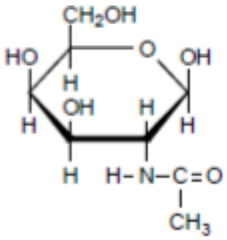
α–D-glukozoamina
(GlcN)



β–D-galaktozoamina
(GalN)



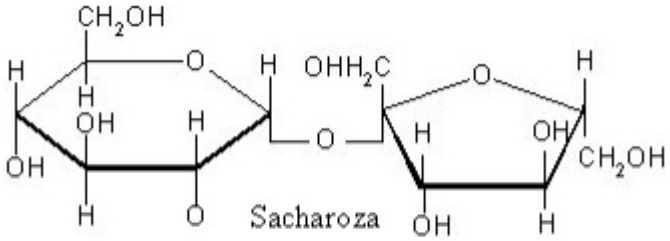
α–D-N-acetyloglukozoamina
(GlcNAc)

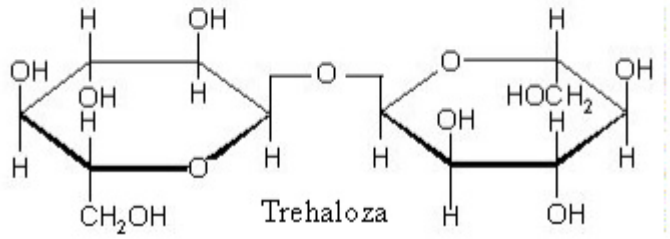


β–D-N-acetylogalaktozoamina
(GalNAc)

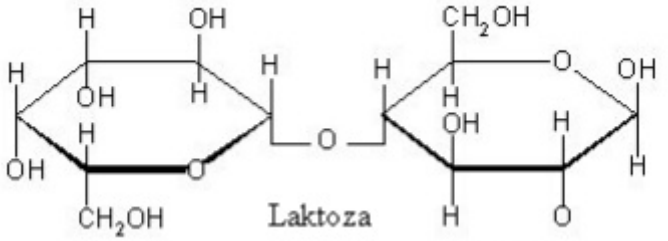
Disacharydy

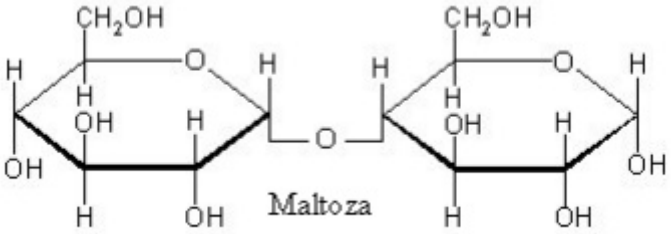
Dwa monocukry mogą reagować ze sobą tworząc wiązanie glikozydowe. Jednak w zależności od tego które grupy funkcyjne tworzą to wiązanie powstaną disacharydy o różnych właściwościach. Wyróżniamy disacharydy nieredukujące i nie wykazujące zjawiska mutarotacji jeśli wiązanie glikozydowe połączy grupę hemiacetalową z hemiketalową. Zaliczymy tu: trehalozę (α-D-glukopiranozylo-1 1- α-glukopiranozyd) oraz sacharozę ((α-D-glukopiranozylo-1 2-β -fruktofuranozyd).





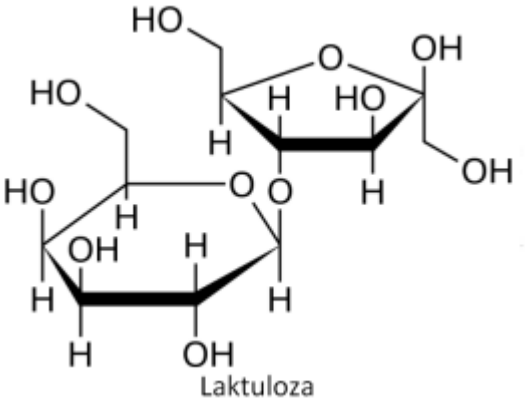
Disacharydy redukujące powstają wtedy gdy wiązanie glikozydowe tworzy się pomiędzy hemiacetalową grupą jednego monocukru a grupą hydroksylową nie będącą hemiacetalową w drugim monocukrze. Spowoduje to zablokowanie jednej grupy hemiacetalowej ale nadal drugi monocukier będzie posiadał swoją wolną grupę hemiacetalową odpowiedzialną za wykazanie właściwości redukujących, utlenianie do kwasów karboksylowych, zjawisko mutarotacji oraz tworzenie glikozydów z alkoholami. Zalicza się tu: maltozę, izomaltozę, celobiozę i laktozę. Pierwsze trzy nie występują w stanie wolnym, są produktami degradacji odpowiednio skrobi oraz celulozy. Laktoza jest cukrem mleka, rozkładanym w przewodzie pokarmowym przez β-galaktozydazę. Brak tego enzymu może powodować nietolerancję laktozy. Dochodzi wtedy do absorpcji wody w jelicie grubym, rozkładu mikrobiologicznego i biegunki fermentacyjnej. Laktoza jest syntetyzowana w żywych komórkach.





Laktuloza to syntetyczny disacharyd zbudowany z galaktozy i fruktozy połączonych wiązaniem 1 4 glikozydowym. Dzięki

właściwościom zatrzymywania wody w jelitach sprzyja uwodnieniu mas kałowych i jest wykorzystywana do leczenia zaparć. Dodatkowo zakwaszając treść jelitową powoduje korzystną zmianę składu flory jelitowej.

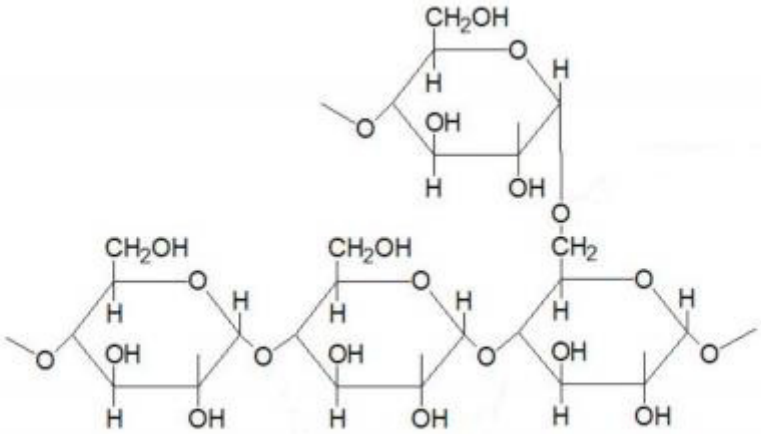


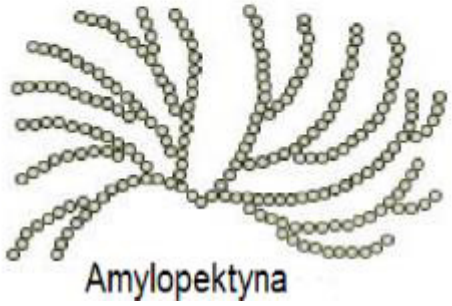
Laktuloza

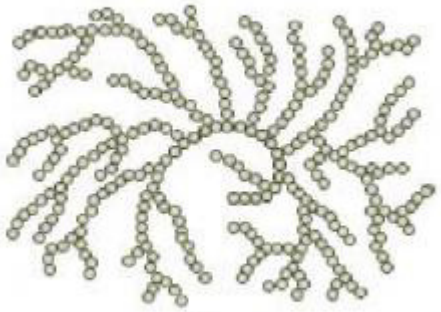
Homoglikany

Homoglikany definiujemy jako cukry złożone z jednakowych jednostek budulcowych. Pełnią funkcje zapasowe i strukturalne zarówno u roślin jak i u zwierząt. Na ile komórki zwierzęce mogą je wykorzystać zależy od rodzaju wiązań glikozydowych występujących w tych związkach i na ile przewód pokarmowy zwierząt jest wyposażony w enzymy trawiące te cukry. Stąd wiedza o właściwościach homoglikanów i rodzaju wiązań je tworzących pozwala na prognozowanie wykorzystania poszczególnych homoglikanów przez poszczególne zwierzęta oraz ludzi.

Glikogen jest homoglikanem zapasowym w komórkach zwierzęcych, zbudowanym z cząsteczek glukozy połączonych wiązaniami α-1,4- glikozydowymi oraz α-1,6-glikozydowymi. Zapewnia to charakterystyczną silnie rozgałęzioną strukturę glikogenu dzięki której w sytuacji konieczności szybkiego podniesienia stężenia glukozy we krwi enzymy fosforolityczne działając na wielu nieredukujących końcach cząsteczki uwalniają w stosunkowo krótkim czasie wiele cząsteczek ufosforylowanej glukozy. Zawartość glikogenu w poszczególnych tkankach jest uwarunkowana specyfiką metaboliczną – tam gdzie przebiega intensywny metabolizm tlenowy glikogenu jest mniej niż w tkankach o metabolizmie beztlenowym. W sercu i mózgu glikogenu jest mniej niż w mięśniach szkieletowych, a wątroba stanowiąca magazyn glikogenu nie podlega tej zasadzie.







Skrobia jest homoglikanem zapasowym w komórkach roślinnych i stanowi jeden z ważniejszych składników odżywczych dla człowieka. Zbudowana jest z cząsteczek glukozy połączonych podobnymi jak w glikogenie wiązaniami glikozydowymi ale o nieco innej strukturze przestrzennej. Składa się z liniowej amylozy i rozgałęzionej amylopektyny. Skrobia jest trawiona w przewodzie pokarmowym ludzi i zwierząt przy udziale amylazy z trzustki.

Dekstryny to grupa produktów enzymatycznej hydrolizy skrobi zbudowanych z pochodnych cukrów prostych i złożonych z 3 do ok. 12-14 merów. To białe substancje krystaliczne, łatwo rozpuszczalne w wodzie. Rozróżnić można dekstryny liniowe (o otwartych łańcuchach) oraz dekstryny cykliczne zwane cyklodekstrynami.

Podczas hydrolizy skrobi powstają kolejno coraz krótsze łańcuchy polisacharydowe, które dają różne zabarwienie z jodem:

– amylodekstryny (barwiące się z I_2 na niebiesko),

- erytrodekstryny (barwiące się z I_2 na czerwono),
- achrodekstryny (niebarwiące się z I_2)
- maltoza i glukoza

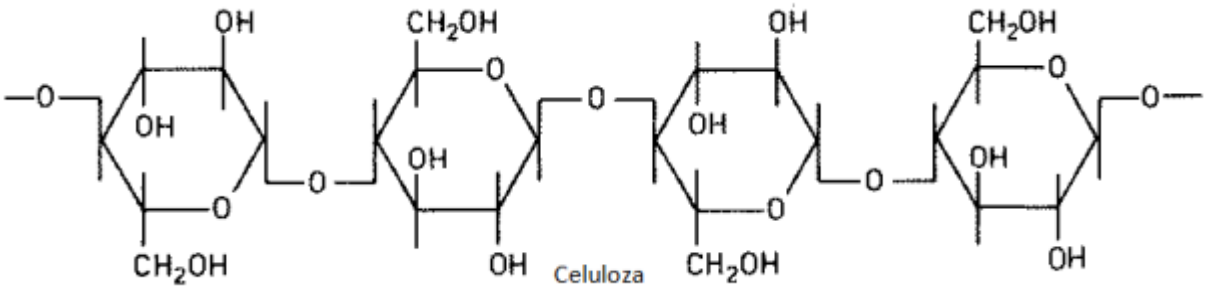
Dekstryny mają szereg zastosowań praktycznych, ze względu na łatwość ich produkcji i niską cenę. W medycynie są stosowane jako masy tabletkowe, powłoki tabletek oraz otoczki kapsułek, które po spożyciu same rozpuszczają się w przewodzie pokarmowym. Wodne roztwory dekstryn, są stosowane jako płyny krwiozastępcze, gdyż stosunkowo łatwo jest uzyskać z dekstryn roztwór o odpowiedniej lepkości umożliwiającej ich podawanie dożylne w formie kroplówki. Cyklodekstryny, dzięki swojej unikalnej budowie są stosowane jako cząsteczki zdolne do transportu leków do ściśle określonych tkanek.

Są używane także w przemyśle spożywczym i do produkcji jednorazowych naczyń.

Dekstran to polimer glukozy wytwarzany ze śluzu pokrywającego komórki bakterii Leuconostoc mesenteroides. Charakteryzuje się wysokim ciężarem cząsteczkowym, dobrą rozpuszczalnością w wodzie a stosowany jest jako płyn krwiozastępczy.

Po podaniu dożylnym podnosi ciśnienie osmotyczne i zwiększa objętość osocza (1g dekstranu wiąże 20 ml wody). Zmniejsza także lepkość krwi co przeciwdziała agregacji krwinek. Pamiętać jednak należy, że dekstran nie ma właściwości wiązania i przenoszenia tlenu - dlatego nie może być stosowany jako substytut pełnej krwi. Okres jego półtrwania wynosi 6- 8h, wydala się głównie przez nerki (w mniejszym stopniu płuca). Nie wydalony dekstran ulega metabolizmowi w wątrobie do dwutlenku węgla i wody. Nie przenika przez barierę krew-mózg.

Celuloza jest homoglikanom budulcowym w komórkach roślinnych zbudowanym z glukozy połączonej wiązaniami β-1.4-glikozydowymi. Ze względu na formę β cukier ten nie może być rozkładany w przewodzie pokarmowym ludzi i zwierząt. Robią to jedynie mikroorganizmy bytujące w przedżołądkach przeżuwaczy produkujące konieczne enzymy. Mimo braku możliwości trawienia, celuloza wykazuje znaczenie biologiczne jako naturalny balast jelit pobudzający perystaltykę.

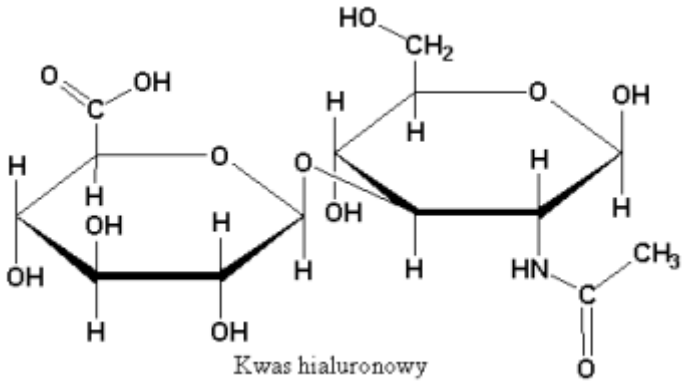


Inulina jest zapasowym polisacharydem roślinnym zbudowanym z 30-35 reszt fruktofuranozy połączonych wiązaniami β-2,1-glikozydowymi z jedną resztą glukozy. Jest wykorzystywana w diagnostyce laboratoryjnej do badania objętości płynów. Inulina jako naturalny wielocukier ma tę właściwość, że w nerkach swobodnie się przesącza, nie ulega zwrotnemu wchłanianiu i cały przesączony ładunek substancji wydziela się do moczu. Do obliczenia klirensu czyli poziomu przesączania kłębuszkowego, jest potrzebne utrzymywanie przez pewien czas stałego stężenia tego wielocukru we krwi, znajomość tego stężenia oraz ilość wydzielonej inuliny do wyprodukowanego w tym czasie moczu wg wzoru ogólnego na klirens nerkowy.

Heteroglikany definiujemy jako polimery złożone z różnych elementów budulcowych. Charakteryzują się w związku z tym różnymi właściwościami chemicznymi, które odzwierciedlają ich właściwości biologiczne. W większości są to związki o charakterze strukturalnym budujące tkankę łączną.

- **mukopolisacharydy kwaśne** (glikozoaminoglikany to liniowe długołańcuchowe polimery o charakterze polianionowym, występują jako estry siarczanowe i są kowalencyjnie połączone z białkiem (za wyjątkiem kwasu hialuronowego). Dzielimy je na:

Kwas hialuronowy - kwas glukuronowy połączony z Nacetylglukozaminą wiązaniem β 1,3 glikozydowym. Jedyny glikozaminoglikan nie wiążący się z białkiem i niesiarczanowany. Charakteryzuje się dużą zdolnością wiązania wody tym samym zatrzymywania jej w tkance łącznej i chronienia przed urazami. Tworzy wyjątkowo lepkie roztwory koloidalne dzięki czemu stanowi smar biologiczny w stawach i tkance mięśniowej. Rozkładany jest przy udziale hialuronidazy, enzymu obecnego w niektórych bakteriach co ułatwia im penetrację tkanek podczas zakażenia ze względu na utratę lepkości roztworów.



Kwas hialuronowy

Galaktozaminoglikany – siarczany chondroityny (A – kwas glukuronowy połączony z N-acetylogalaktozo-4-siarczanem wiązaniem β 1,3 glikozydowym oraz C - kwas glukuronowy połączony z Nacetylgalaktozo-6-siarczanem) i siarczan dermatanu (kwas indurowy połączony z N-acetylgalaktozoaminą). Są elementami budulcowymi tkanki łącznej, występują w ścięgnach, kościach, skórze, chrząstkach i ścianach naczyń krwionośnych – przeważnie w połączeniach z białkami. Związki te są rozkładane przez specyficzne liazy – chondroitynazy

Glukozaminoglikany – siarczan heparanu, heparyna, siarczan keratanu

Heparyna (kwas glukozoamino-N-siarkowy połączony z kwasem glukuronowym wiązaniem 1,4 glikozydowym) i siarczan heparanu znane są jako antykoagulanty. Właściwość tę zawdzięczają obecności pentasacharydowej sekwencji wiążącej antytrombinę III hamującą krzepnięcie krwi (hamowanie przekształcania protrombiny w trombinę i trombiny w fibrynogen).

– **mukopolisacharydy obojętne**

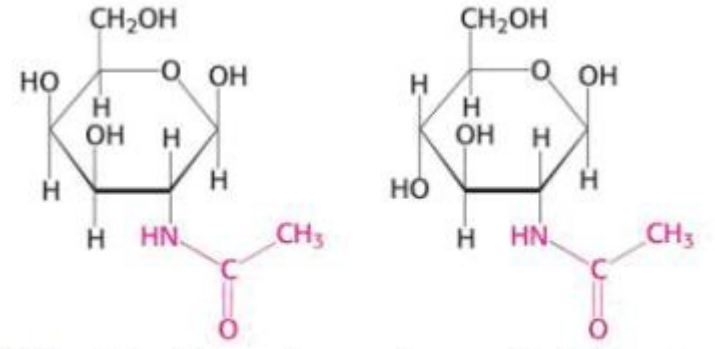
chityna – N-acetyl-D-glukozamina połączona wiązaniem 1,4 glikozydowym, składnik szkieletu u bezkręgowców.

glikoproteiny (mukoproteiny) – nie zawierają kwasów uronowych ale fragmenty polipeptydowe oraz najczęściej acetylglukozaminę, arabinozę, kwasy sjalowe (pochodne ufosforylowanych aminocukrów np. kwasu Nacetyloneuroaminowego. Są składnikami antygenów komórkowych).

- glikoproteiny osocza
- mucyna – ma właściwości śluzowate
- substancje grupowe krwi – aglutynogeny A, B, O w erytrocytach

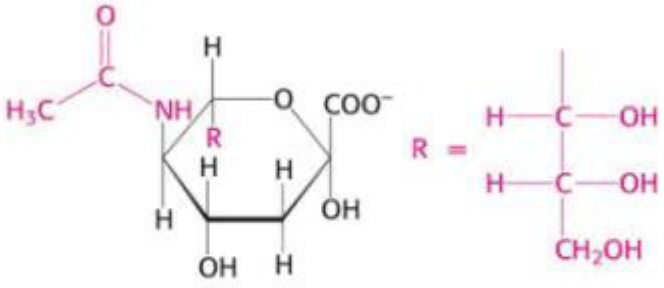
Grupy krwi determinowane są poprzez aglutynogeny A, B i 0 o budowie glikoproteinowej. Część białkowa i część fragmentu cukrowego są podobne ale istnieją różnice w obwodowo zlokalizowanym cukrze w poszczególnych grupach krwi. W grupie krwi A cukrem tym jest Nacetylogalaktozyloamina, w grupie B – galaktoza a brak obydwu charakteryzuje grupę 0. Podczas niezgodnej grupowo transfuzji może dojść do serologicznej reakcji z izoaglutyninami i hemolizy krwinek czerwonych co prowadzi do zniszczenia „transporterów" tlenu i poważnych negatywnych konsekwencji dla organizmu. Dlatego niezbędna jest znajomość grup krwi przed transfuzją a jeśli to niemożliwe przeprowadza się odpowiednie testy potwierdzające zgodność antygenową. W przeciwnym wypadku zamiast pomóc można poważnie zaszkodzić pacjentowi.

W medycynie weterynaryjnej także stosuje się transfuzje krwi i powyższe reguły muszą być przestrzegane. Obecnie zdefiniowano 3 grupy krwi u kotów, 12 u psów, 11 u bydła, 16 u świń oraz 34 u koni. W przypadku PIERWSZEJ transfuzji u psa czy konia sprawdzanie zgodności antygenowej nie ma aż tak istotnego znaczenia gdyż u tych gatunków przeciwciała pojawiają się dopiero po ekspozycji na antygen. Wtedy druga transfuzja u takich zwierząt już musi być zgodna antygenowo.



β-D-acetylogalaktozamina (GaINAc)

β-D-acetyloglukozamina (GlcNAc)



kwas sialowy (Sia)

kwas N-acetyloneuraminowy

Glikozydy definiujemy jako związki powstające z połączenia

wiązaniem glikozydowym cząsteczek cukru między sobą lub cukru z innym związkiem niecukrowym. Wyróżniamy O-glikozydy gdzie cukier połączony jest z cząsteczką alkoholu, fenolu lub kwasu karboksylowego przez atom tlenu. W zależności od rodzaju części aglikonowej mogą powstać wiązania z udziałem węgla – C-glikozydy, azotu – N-glikozydy (nukleotydy) lub siarki – S-glikozydy. Glikozydy są rozpowszechnione w świecie roślinnym i pełnią rolę substancji biologicznie czynnych jak np. flawonoidy o działaniu antyoksydacyjnym czy glikozydy nasercowe. Są wśród tych związków także trucizny np. solaniny czy amigdalina. W organizmach żywych powstają glikozydy kwasu glukuronowego czy sterydów. Jest to jedna z form metabolizowania i wydalania zbędnych produktów przemiany materii.

- **glikozydy fenolowe** (flawonoidy roślinne)
- **glikozydy sterydowe** – nasercowe, saponiny, glikoalkaloidy sterydowe – w większości trujące, zawierają alkaloidy (np. pomidor – tomatyna, ziemniak – solaniny)
- **glikozydy cyjanogenne** – amygdalina w migdałach, pestkach brzoskwini, śliwek – podczas przemian uwalnia się cyjanowodór
- **glikozydy kwasu glukuronowego** (glukuronidy) – umożliwiają wydalanie fenoli, sterydów czy aspiryny w formie sprzężonej

Metabolizm cukrowy w komórkach przebiega według znanych schematów kontrolowanych hormonalnie. Zdarzają się jednak warunki patologiczne gdzie te schematy ulegają zaburzeniom często na tle genetycznym prowadzącym do enzymopatii enzymów biorących udział w tych przemianach. Znana jest galaktozemia prowadząca do zablokowania przemian galaktozy i gromadzenia jej co w konsekwencji powoduje poważne zmiany w układzie nerwowym. Glikogenozy dotyczą zaburzeń w przemianach glikogenu i gromadzenia tego cukru w wątrobie co prowadzi do marskości wątroby oraz zmian w mięśniach.

Hemoglobina glikowana to parametr diagnostyczny w zaburzeniach przemian cukrowych. Powstaje w wyniku procesu glikacji czyli nieenzymatycznego łączenia glukozy z białkami, w tym wypadku z hemoglobiną, w sytuacji zwiększonego stężenia glukozy we krwi. Podobne znaczenie ma **fruktozamina** (glikowane białko osocza krwi).

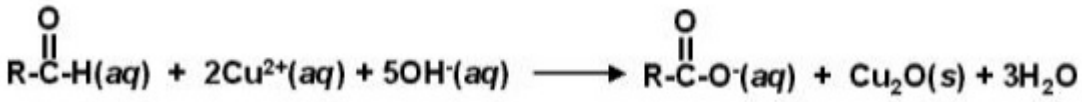
Przy podejrzeniu zaburzeń przemian cukrowych oznacza się przede wszystkim stężenie glukozy w osoczu, bądź bezpośrednio bądź w różnych testach metabolicznych. Dobór tych testów, sposób pobierania i przechowywania prób mają istotne znaczenie dla

wiarygodności uzyskanych wyników. A wiedza ta sprowadza się do znajomości właściwości fizykochemicznych glukozy.

Ketoza to schorzenie występujące u krów a związane z zaburzeniami przemian glukozy. Prowadzi do wzmożonej syntezy ciał ketonowych i gromadzenia ich we krwi oraz wydalania z moczem.

Cukrzyca to zaburzenie wydzielania insuliny prowadzące do poważnych nieprawidłowości metabolizmu cukrów a w konsekwencji niebezpiecznych dla zdrowia i życia objawów klinicznych pojawiających się szybko lub w dłuższym czasie trwania choroby tzw konsekwencje ostre i przewlekłe. Generalnie istotą choroby jest pozostawanie glukozy w krążeniu obwodowym, brak transportu do wnętrza komórek a tym samym brak tego cukru wewnątrz komórek i wydalanie go z moczem. Wywołane tym stanem zaburzenia biochemiczne w konsekwencji prowadzą do pojawienia się objawów klinicznych. W dużej części objawy te pozostają w ścisłym związku z właściwościami fizykochemicznymi glukozy.

Reakcja wykrywania glukozy u cukrzyków opiera się na powstawaniu ceglastego osadu tlenku miedzi (I) przy udziale siarczanu miedzi w środowisku alkalicznym i grup aldehydowych z cukru.



Opisy reakcji wykrywania pentoz, ketoz, dwucukrów redukujących, dwucukrów nieredukujących, skrobi oraz ich wyników a także sposobów identyfikacji i rozróżniania poszczególnych cukrów znajdują się w materiałach ćwiczeniowych.