

VÝSKYT A VÝZNAM ENANTIOMERŮ V POTRAVINÁCH

SIMONA SRKALOVÁ, KVĚTA KALÍKOVÁ
a EVA TESAŘOVÁ

Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta, Katedra fyzikální a makromolekulární chemie, Hlavova 8, 128 43 Praha 2
tesarove@natur.cuni.cz

Došlo 17.5.07, přijato 13.11.07.

Klíčová slova: enantiomery, potraviny, hodnocení kvality

Obsah

1. Úvod
2. Enantiomery jako složky potravin – vývoj poznání
3. Význam enantiomerů v potravinách
 - 3.1. Aminokyseliny
 - 3.2. Hydroxykyseliny
 - 3.3. Karboxylové kyseliny s rozvětveným řetězcem
 - 3.4. Laktony
 - 3.5. Ketony, alkoholy a ethery
 - 3.6. Terpenoidy
 - 3.7. Flavonoidy
 - 3.8. Sloučeniny obsahující síru
 - 3.9. Vitaminy
4. Závěr

1. Úvod

Významná část přírodních látek je chirálních, vyskytují se ve formě enantiomerů, případně diastereomerů¹. Lze říci, že chiralita je základní vlastností živé hmoty. Proto je oprávněná pozornost věnována sledování stereoselektivního chování/působení sloučenin a z toho vyplývajících důsledků při aplikaci léčiv, agrochemikálií i při kontrole složek potravin. Především odlišnému chování enantiomerů léčiv je věnována pozornost již delší dobu. V posledních letech se zájem rozšiřuje i do oblasti agrochemikálií s ohledem na rozdílné účinky enantiomerů i enantioselektivní metabolismus². Záměna chirálních složek potravin nemá tak závažné důsledky jako třeba použití nevhodného enantiomeru léčiva¹, nicméně stanovení enantiomerního zastoupení může dobře posloužit v řadě aplika-

cí. Cílem tohoto přehledu je poskytnout základní informace o nejdůležitějších chirálních složkách potravin a jejich významu při hodnocení kvality potravin. Problematika enantioselektivní analýzy v biologických matricích, stejně jako články zaměřené na různé složky potravin se v Chemických listech objevují^{3–6}. Avšak tematika chirálních složek potravin zatím souhrnně pojednána nebyla.

2. Enantiomery jako složky potravin – vývoj poznání

Dlouhou dobu nebyla významu stereochemie (enantiomernímu zastoupení) u složek potravin věnována odpovídající pozornost. Teprve v posledních desetiletích, s rozvojem stereoselektivních analytických metod, dosáhlo sledování enantiomerů významnějšího postavení i v potravinářské chemii. Enantiomery se vyznačují rozdíly nejen v prostorovém uspořádání, ale v důsledku toho také v chuti, vůni, výživové hodnotě, a tím ovlivňují celkovou kvalitu potravin². Enantioselektivní analýza může být využita při kontrole technologického zpracování, identifikaci příměsí, kontrole fermentačních procesů, stáří, hodnocení mikrobiální kontaminace a skladovacích podmínek, určování zeměpisného původu a při studiu a kontrole příchutí a aditiv v potravinách a nápojích^{2,7}.

Shodou okolností byla chiralita poprvé pozorována právě v nápoji. L. Pasteur si všiml, že krystalky soli kyseliny vinné vytvořené kolem hrdla lahve od vína se lišily od těch, které se objevily na dně lahve. Obě rozdílné krystalické struktury byly později identifikovány jako enantiomery, tj. sloučeniny, které jsou si navzájem zrcadlovými obrazy*.

Obecně se předpokládá, že přírodní makromolekuly jsou „homochirální“ (molekuly, které obsahují stereogenní centra se stejnou konfigurací)⁷. Aminokyseliny, ze kterých se skládají peptidy a bílkoviny, se v organismech vyskytují převážně v L-formě. Příčinou „homochiralit“ může být fakt, že L-aminokyseliny jsou stabilnější než D-formy⁹. Pro sacharidy, které jsou např. složkou nukleových kyselin, jsou typické D-isomery². Přírodní výskyt D-aminokyselin nebo L-sacharidů je vzácný nebo je výsledkem neobvyklých transformací.

Potraviny obsahují přírodní sloučeniny - některé sloučeniny jsou přítomné pouze jako čisté enantiomery, jiné se zde vyskytují ve specifickém enantiomerním poměru nebo jako diastereomery.

* O podrobném popisu a názvosloví enantiomerů pojednává článek O. Červinky⁸. Uvedené názvosloví jsme se snažily dodržovat. Avšak vzhledem k obecně nejednotnému označování enantiomerů v literatuře, a následně možnosti nesprávné interpretace faktů získaných z literatury, ponecháváme označení převzatá z citovaných článků.

3. Význam enantiomerů v potravinách

Chuť a vůně jsou tvořeny komplexní směsí stovek sloučenin, z nichž některé jsou přítomné pouze ve stopových množstvích¹⁰. V potravinách a nápojích bylo identifikováno množství těkavých látek, jejichž značná část je známá svou chiralitou. Řada chirálních složek je přirozeného původu, zatímco jiné vznikají během výrobního procesu (fermentace, sušení, pražení, alkalického zpracování atd.)⁷. Chuťové a čichové vnímání je způsobeno interakcí molekuly s receptorem, který je tvořen chirálními látkami (např. proteiny). Receptor má tedy možnost enantioselektivního rozpoznávání daného rozdílnou interakcí s enantiomery¹¹. Např. D-sacharidy jsou kalorické a kario- genní. L-Sacharidy by neměly být kalorické, ani způsobovat zubní kaz, což by mohlo být využito při uplatnění L-sacharidů jako náhražky sacharosu. Obě enantiomerní formy sacharidů mají sladkou chuť¹². Chirální chuťové a vonné složky v přírodních produktech jsou obecně charakterizovány specifickou distribucí enantiomerů; sloučeniny nejsou vždy přítomné ve formě jednoho čistého enantiomeru, ale vyskytují se ve specifickém enantiomerním poměru. Tento poměr se může lišit podle druhu a stupně zrání, ale i podle zeměpisného původu⁷. Vyhodnocením specifického enantiomerního zastoupení sloučenin, které nejsou citlivé k racemizaci, mohou být rozlišeny přírodní a umělé (obvykle racemické) složky přidané do potravin.

Detekce přítomnosti jiných enantiomerů může mít velký význam pro stanovení kvality daného produktu. Např. proteiny v potravinách mohou racemizovat následkem nevhodného technologického zpracování, jako je nadměrný ohřev, ozáření nebo úprava za extrémních hodnot pH. Eventuelně mohou být do produktu přidány umělé, racemické přísady, čímž dochází k jeho znehodnocení. Během minulých let proto vzrostl zájem o prověřování enantiomerní čistoty složek potravin. Napomohl tomu i fakt, že enantiomery mohou mít rozdílné výživové hodnoty, chuť, vůni, a zejména biologickou aktivitu⁷. Škála chirálních složek potravin, o jejichž sledování je z tohoto pohledu zájem, se tudíž stále rozšiřuje. Patří sem především aminokyseliny, karboxylové kyseliny a jejich deriváty, ketony, aldehydy, cukry, ethery, laktony a řada dalších.

3.1. Aminokyseliny

Enantiomery aminokyselin obecně, včetně těch přítomných v potravinách, jsou jednoznačně nejlépe prozkoumanou skupinou chirálních sloučenin. Je to dáno nejen četností výskytu, ale i relativně dobře zvládnutou, tudíž dnes už jednoduchou, možností stanovení enantiomerů aminokyselin. Lze říci, že většina stávajících enantioselektivních separačních systémů umožňuje dobré rozdělení a následnou kvantifikaci enantiomerů aminokyselin. Problematika separace je však nad rámec tohoto článku. Zájemce o podrobnější informace týkající se metod používaných pro enantioselektivní separaci lze odkázat na řadu článků^{13–16}, kapitol v knihách² i monografií¹⁷.

Enantiomery aminokyselin se často liší chutí. Napří-

klad většina hydrofóbních L-aminokyselin je hořkých, zatímco příslušné D-formy mají velmi sladkou chuť (např. D-asparagin)².

D-Aminokyseliny mohou sloužit jako vhodné ukazatele podmínek zpracování. Jsou obsaženy v potravinách a nápojích vystavených vysokoteplotní úpravě, fermentačním procesům a extrémním hodnotám pH. Všechny aminokyseliny přítomné v peptidech a proteinech racemizují, avšak rozdílnou rychlostí, což je dáno odlišnými konstantami racemizace. Rychlost racemizace je dále ovlivňována vnějšími faktory, jakými jsou právě teplota, pH, ale i koncentrace aj.¹⁰. Bylo prokázáno, že L-aminokyseliny vázané v proteinech podléhají racemizaci desetkrát rychleji než volné aminokyseliny. Racemizace aminokyselin během zpracovávání za vysokých teplot nebo v alkalickém prostředí může být zodpovědná za tvorbu DD-, DL- a LD-peptidových vazeb. Taková variabilita vazeb následně snižuje schopnost proteolytických enzymů tyto proteiny trávit, a tím dochází ke snižování nutriční hodnoty daných potravin¹⁸. Zpracování proteinů může zahrnovat žádoucí změny v chuti, struktuře a rozpustnosti proteinů; stejně tak mohou být vyvolány i změny nežádoucí, jako je zesíťování nebo hnědnutí, a v neposlední řadě racemizací procesy. Faktory, které ovlivňují racemizaci aminokyselin v proteinech během jejich zpracování, byly už dříve studovány. Na aminokyselinách a proteinech v mléce byl prováděn výzkum, který měl za cíl určit, zda-li je racemizace vyvolána během obvykle používaných průmyslových procesů, jako je pasterizace a zpracování za vysokých teplot. Výsledky ukázaly, že krátkodobé vystavení relativně vysokým teplotám v průběhu zpracování racemizaci nevyvolalo¹⁹.

Pražení kávových a kakaových bobů představuje další příklad vysokoteplotních procesů, kde lze využít racemizace aminokyselin pro hodnocení kvality finálního výrobku. Stupeň pražení bývá popisován hodnotou organického úbytku při pražení, která je zjišťována jako hmotnostní úbytek. Z důvodu obtížnosti měření této hodnoty se stupeň pražení obvykle stanovuje jako úbytek či nárůst některých složek⁷. Vzájemný vztah mezi stupněm pražení, parametry procesu a racemizací aminokyselin byl popsán matematickou funkcí. Tak lze zjistit hodnotu organického úbytku při pražení z poměru D/L enantiomerů a celkového množství aminokyselin. Tato metoda může být použita také u jiných procesů zpracování a jiných potravinových produktů, např. u pečených výrobků. Stupeň racemizace aminokyselin tak může být významným ukazatelem podmínek zpracování a kvality potravin²⁰.

Při výrobě mléčných výrobků, piva, vína, pečiva a dalších potravin a nápojů jsou používány určité kmeny mikroorganismů. Selektivní mikroorganismy svou činností mohou zlepšovat či naopak zhoršovat chuť, vůni, strukturu, výživovou hodnotu a skladovatelnost potravin¹⁰. Všechny bakterie produkující mléčnou kyselinu mají v peptidoglykanu buněčné stěny kromě jiných D-aminokyselin také D-asparagovou kyselinu, zatímco jiné bakterie tuto aminokyselinu neobsahují. D-Aminokyseliny jsou v bakteriích tvořeny z L-analogů za katalýzy matemas

a epimeras⁷. Čerstvě nadojené mléko je většinou kontaminováno mikroorganismy přítomnými v batoru, zejména anaerobními bakteriemi rodu *Bacteroides*, *Ruminococcus* a *Butyrivibrio*²¹. Nízké, avšak významné hladiny D-aminokyselin nalezených v mléce jsou výsledkem trávení a autolýzy batorových bakterií. Zastoupení D-aminokyselin bylo sledováno ve vzorcích mléka skladovaných několik týdnů při teplotě 4 °C. D-Alanin byl jedinou volnou aminokyselinou, u které proběhly znatelné změny v enantiomerním poměru D/L. Patrně šlo o důsledek činnosti psychrotrofních bakterií. Přítomnost D-alaninu v množství větším než 4 % proto může fungovat jako indikátor kontaminace mléka a je používán při sledování trvanlivosti produktu²².

Hladina D-alaninu v sušeném mléce bývá někdy vyšší (13–16 %), což signalizuje přítomnost bohaté mikroflóry uvolňující alanin racemasu. Racemasa má maximální aktivitu při teplotě 65 °C a během technologického procesu produkuje D-alanin²³.

D-Aminokyseliny by neměly být přítomné v kvalitních nekvašených, nijak nezpracovaných potravinách. Racemizace aminokyselin je obecně ukazatelem buď přítomnosti příměsí, a nebo jiného znehodnocení potravin. Konkrétně přítomnost pouze D-alaninu, D-glutamové kyseliny a D-asparágové kyseliny znamená mikrobiální kontaminaci⁷.

Enantioselektivní analýza aminokyselin je novým prostředkem pro hodnocení kvality dalších nekvašených potravinových výrobků, jakými jsou třeba ovocné džusy a med⁷. V ovocných nápojích lze přídavek levně, uměle připravené aminokyseliny použít k zamaskování zředování produktu vodou snadno rozpoznat z přítomnosti syntetické, tedy racemické směsi aminokyselin¹². Sedm aminokyselin, konkrétně DL-arginin, DL-prolin, DL-asparagin, DL-serin, DL-alanin, DL-glutamová kyselina a DL-asparágová kyselina, je zodpovědných za 90 % veškerého obsahu aminokyselin nalezených v pomerančových džusech²⁴. D-Arginin, D-alanin, D-glutamová kyselina a D-asparágová kyselina byly však detegovány v pomerančových džusech rovněž jako přirozeně se vyskytující D-enantiomery z rostlinných zdrojů, půdy nebo mikroorganismů²⁵. Významné hladiny D-aminokyselin byly nalezeny také v medu. Určení enantiomerního poměru vybraných aminokyselin může být použito při zjišťování doby skladování a podmínek, za kterých byl med vyráběn. Enantioselektivní analýza aminokyselin však také může poskytnout informace o bylinném a zeměpisném původu medu²⁶. Nejvýznamnější aminokyselina v medu je L-prolin, jehož obsah činí 50 až 85 % z celkového množství volných aminokyselin. Zpracováním medu za vysokých teplot se jednak snižuje celkové množství aminokyselin, a zároveň se zvyšuje relativní zastoupení D-aminokyselin¹⁰.

Výskyt D-aminokyselin v kvašených potravinách je přirozený. Důvodem je jednak přítomnost D-aminokyselin v buněčné stěně bakterií, odkud se mohou uvolňovat do okolí, a dále pak působení bakteriálních racemas či epimeras, které přeměňují L-aminokyseliny na jejich D-analogy²⁷. V sýru, jogurtu, víně, octu atd. jsou ve větším

množství opět zastoupené D-alanin, D-glutamová kyselina a D-asparágová kyselina. Narozdíl od výše uvedených nekvašených produktů je však zde jejich přítomnost žádoucí. Významné je zastoupení těchto aminokyselin ve zrajících sýrech; jejich množství roste v průběhu zrání. Zrající sýry jsou vyráběny ze syrového mléka, do kterého je přidáno syřidlo a bakteriální kultury. Stejně D-aminokyseliny převládají také v jogurtech. Množství těchto enantiomerů je v korelaci s bakteriálním nárůstem *Streptococcus thermophilus* a *Lactobacillus bulgaricus*. Zvláště obsah D-alaninu, který je produkován pouze bakterií *L. bulgaricus*, je používán jako platný rychlý ukazatel pro měření koncentrace *L. bulgaricus* v jogurtu²⁸.

D-Aminokyseliny mohou vznikat v potravinách nejen činností mikroorganismů, ale také v kyselém prostředí z L-analogů za přítomnosti glukosy, fruktosy nebo sacharosy²⁹.

Hlavní zdroje D-aminokyselin pro člověka jsou potraviny a nápoje. Dále získává člověk D-aminokyseliny degradací buněčných stěn mikroorganismů ve střevě a *de novo* syntézou³⁰. Pouze 10–20 % přijatých D-aminokyselin je vyloučeno, zbylých 80–90 % je zachyceno ve střevě a přeměněno na α -oxokyseliny za působení oxidasy D-aminokyselin, která je přítomná zejména v játrech, ledvinách a mozku³¹. Toxicita D-aminokyselin pro lidský organismus nebyla dosud jasně prokázána, také jejich metabolická dráha není dodnes zcela známa¹⁹. Nahromadění D-aminokyselin v organismu, způsobené nízkou aktivitou oxidasy, však může vyvolat řadu poškození, např. inhibici enzymové syntézy nebo potlačení růstu³². Metabolismus těchto enantiomerů může být ovlivněn i dalšími faktory, jako např. rychlostí transportu, činností střevních enzymů a bakterií, absorpcí a ledvinovým oběhem⁷. Při intravenózním podání čisté racemické směsi aminokyselin dospělým osobám i dětem se neprojeví žádné toxické účinky, přestože podaná dávka obsahovala vyšší koncentraci aminokyselin, než je množství přijímané v běžné potravě²¹.

L-Valin, L-leucin a L-isoleucin (L-enantiomery rozvětvených aminokyselin) jsou součástí mnoha potravinových doplňků užívaných lidmi s nadměrnou fyzickou zátěží (např. sportovci). Tyto aminokyseliny pomáhají snižovat únavu v důsledku zvyšování hladiny serotoninu. Proto je nesmírně důležité kontrolovat enantiomerní čistotu těchto výrobků, aby nedocházelo k výživovým ztrátám z důvodu vzniku nemetabolisovatelných a biologicky nevyužitelných forem těchto aminokyselin³³.

Volná kyselina glutamová se přirozeně vyskytuje ve větším množství v bramborách, rajčatech, hrášku a jedlých houbách. Její sodná sůl se běžně používá jako potravinové aditivum zlepšující chuť. Pro tento účel má však význam pouze L-enantiomer, označovaný jako E 621 (cit.¹⁰).

Čajové aroma a chuť ovlivňují kromě řady dalších těkavých složek také chirální aminokyseliny. Mezi aminokyselinami běžně se vyskytujícími v čaji má unikátní postavení theanin (5-N-ethylglutamin). Tato aminokyselina se vyskytuje pouze volná, nevázaná v proteinech a je majoritní volnou aminokyselinou v čaji. Aminokyselina L-theanin se kromě čaje vyskytuje pouze v jednom dalším přírodním zdroji, v houbě *Xerocomus badius*¹⁰. L-Enan-

tiomer theaninu tvoří téměř 2 % sušiny z čaje³⁴. Theanin zlepšuje kvalitu a charakteristickou chuť zeleného čaje. Oba čisté enantiomery theaninu, stejně jako racemická směs, mají sladkou chuť¹⁰. Při analýze několika druhů čaje bylo zjištěno, že celkové množství theaninu a podíl D-isomeru se mění podle druhu analyzovaného čaje^{35*}. Sledováním procesů racemizace mohou být získány informace o výrobě, skladování a přepravě čajových produktů.

3.2. Hydroxykyseliny

Bakterie *Streptococcus thermophilus* vytváří pouze (*S*)-formu mléčné (2-hydroxypropanové) kyseliny, *Lactobacillus bulgaricus* produkuje naopak (*R*)-enantiomer. Proto je možné sledovat růst těchto mikroorganismů měřením poměru *R/S* mléčné kyseliny. Korelace mezi počtem mikroorganismů a poměrem enantiomerů poskytuje spolehlivý a rychlý prostředek při kontrole dodržování pravidel Evropské Unie pro výrobu potravinových produktů⁷.

Mléčná kyselina je hlavní organickou kyselinou přítomnou v sáke a víně. Přirozeně se vyskytující mikroorganismy produkující mléčnou kyselinu jsou tradičně využívány při výrobě sáky; přídavek (*S*)-mléčné kyseliny má zajistit zjednodušení procesu zrání. (*S*)-Mléčná kyselina zabraňuje růstu neúčinných (nežádoucích) mikroorganismů v sáke. Kvasinky (druh *Saccharomyces cerevisiae*) během procesu zrání sáky produkují (*R*)-mléčnou kyselinu, nikoliv však její (*S*)-isomer. Množství (*S*)-mléčné kyseliny tedy během zrání v důsledku produkce (*R*)-isomeru klesá³⁶.

Jablečná (hydroxybutandiová) kyselina se v přírodě vyskytuje pouze ve své (*S*)-formě. Příměs racemické kyseliny v různých ovocných džusech je proto snadno detegována.

Podle požadavků na kvalitu nápojů mohou ovocné nápoje obsahovat syntetickou příměs, zatímco ovocné džusy musí být ryze přírodní¹⁰.

Dalším příkladem využití chirální látky ke kontrole kvality potravin je (*S*)-vinná (2,3-dihydroxybutandiová) kyselina, která je rozšířená v rostlinách, zejména v hroznech vinné révy, zatímco (*R*)-vinná kyselina není v přírodě běžná³⁷. I v tomto případě lze využít enantioselektivní analýzu k ověření pravosti přírodní vinné šťávy.

3.3. Karboxylové kyseliny s rozvětveným řetězcem

Rozvětvené karboxylové kyseliny a jejich estery jsou známé přírodní aromatické sloučeniny přítomné v ovoci a sýrech. Přítomnost racemických směsí těchto látek v potravinách může znamenat jejich užití jako umělých aditiv, což není vždy povoleno.

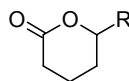
2-Methylbutanová kyselina a její methyl- a ethyl-

estery byly nalezeny v opticky čisté (*S*)-formě v jablkách, kterým propůjčují příjemně ovocně sladké aroma. Rovněž všechny přírodní jablečné produkty obsahují opticky čistou (*S*)-2-methylbutanovou kyselinu. Přídavek umělé racemické sloučeniny je snadno rozpoznatelný, (*R*)-enantiomer této kyseliny má pronikavý sýrově nasládlý zápach⁷.

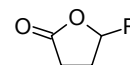
3-Methylpentanová, 4-methylhexanová, 4-ethylheptanová a 4-methylnonanová kyselina byly detegovány v sýrech. Ve všech případech měly (*S*)-enantiomery dvojnásobně nižší práh zápachu než (*R*)-enantiomery³⁸. Je zřejmé, že stáří resp. kvalitu sýrů je možné určovat podle zastoupení (*R*)-forem příslušných kyselin, a to jak pouhým čichem, tak instrumentální analytickou metodou.

3.4. Laktony

Laktony jsou látky ovlivňující chuť potravin. Vyskytují se např. v ovoci, mléčných výrobcích, nápojích. Důležitější jsou zejména δ - a γ -laktony⁷. δ -Laktony jsou obsaženy především v živočišných produktech (mase, tuku, mléce) a kvašených potravinách. γ -Laktony jsou naopak aromatickými komponentami v ovoci, zelenině a dalších produktech rostlinného původu. Molekuly těchto laktonů obsahují pět resp. šest uhlíkových atomů se vyskytují ve dvou enantiomerních formách. Činností kvasinek mohou vzniknout opticky aktivní γ - a δ -laktony přeměnou 4- a 5-oxo-kyselin.



γ -lakton (I)



δ -lakton (II)

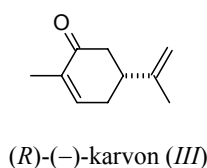
Enzymatickými procesy vznikají tyto laktony v charakteristickém enantiomerním poměru. Během zrání se však může měnit enzymová aktivita, metabolismus, a tedy i zastoupení chirálních komponent. Tyto změny pak ovlivňují chuť, vůni i strukturu ovoce a zeleniny¹⁰. Speciifické a charakteristické enantiomerní poměry laktonů byly nalezeny v meruňkách, broskvích, malinách, jahodách, švestkách, mangu, rynglích, mučence, a také v ovocných džusech, vínech a lihovinách. Opticky čisté γ -laktony mají sladkou bylinnou chuť různé intenzity. Obecně je (*R*)-konfigurace laktonů aromatictější než (*S*)-forma. (*R*)- γ -Laktony byly detegovány ve vysoké optické čistotě; (*R*)- γ -dekalakton a (*R*)- γ -dodekalakton jsou převládajícími složkami v jahodách. Významný nadbytek (*R*)- γ -dekalaktonu byl nalezen rovněž v malinovém džusu, zatímco v malinách převládají (*S*)- δ -laktony. V kokosovém ořechu byla zjištěna převládající (*R*)-forma δ -oktalaktonu a δ -dekalaktonu, přičemž množství těchto (*R*)- δ -laktonů klesá s rostoucí délkou uhlíkového řetězce v molekule⁷. Opačný trend byl

* Při zpracování a výrobě čaje se využívá procesu fermentace. Podle toho jsou rozlišovány 3 druhy čajů: zelený (nefermentovaný) čaj, oolong (polofermentovaný) čaj a černý (fermentovaný) čaj.

zaznamenán v mléčných výrobcích. Poměr *R/S* mléčných δ -laktónů je používán jako parametr při určování původu tuků³⁹. Specifické enantiomerní poměry γ - a δ -laktónů nejsou ovlivněny teplotními procesy⁷, proto lze enantioselektivní analýzou stanovit specifický enantiomerní poměr těchto sloučenin v různých přírodních zdrojích, který umožňuje detegovat přídavek syntetických laktónů.

3.5. Ketony, alkoholy a ethery

Mnohé ketony, alkoholy a ethery jsou chirální aromatické sloučeniny běžně přítomné v potravinách. Karvon (2-methyl-5-(1-methylethenyl)-2-cyklohexen-1-on) se vyskytuje v rozdílném enantiomerním složení v mátě, kopru, kmínu, pomerančích a grapefruitech. (*S*)-(+)-karvon má kmínovou vůni, ale (*R*)-(–)-karvon voní po mátě⁷.



Opticky čistý (*S*)-heptan-2-ol byl detegován v ovoci a listech černého rybízu⁷. Naopak v kukuřici a kokosovém ořechu je přítomna převážně (*R*)-forma heptan-2-olu (cit.¹⁰). Výsledky studie zabývající se přítomností (*R*)- a (*S*)-butan-2-olu v destilátech ukázaly, že v těchto nápojích významně převládá (*R*)-enantiomer⁴⁰. Ten je v alkoholických nápojích pravděpodobně tvořen činností bakterií v zápaře, neboť kvasinky produkují pouze (*S*)-butan-2-ol. Přítomnost (*R*)-enantiomeru je proto obecně považována za důsledek bakteriálního znečištění zápaře nebo vína používaných k destilaci⁷.

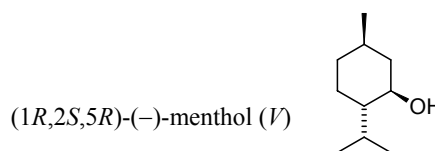
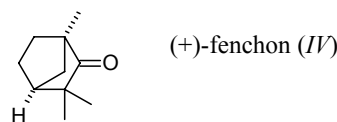
Vyšší obsahy (*R*)-1-okten-3-olu, (*S*)-pentan-2-olu a (*S*)-heptan-2-olu byly nalezeny v houbách a ovoci. Zvláště intenzivní houbovitý zápach má (*R*)-1-okten-3-ol (cit.⁷). Tento enantiomer se vyskytuje v mnoha jedlých druzích hub, např. v *Psalliota campestris* a *Psalliota bispora*¹⁰. (*S*)-Analog je méně aromatický.

1-okten-3-ol vzniká také v máselném oleji (výrobku získaném z másla postupným odstraňováním vody a tukuprosté sušiny) jako produkt autooxidace linolové kyseliny (majoritní mastná kyselina). Zvýšení množství (*R*)-(–)-1-okten-3-olu během skladování je tedy důkazem degradace oleje⁴¹.

I další chirální alkoholy jsou významné z hlediska kontroly kvality potravin. Např. linalool je důležitou chuťovou složkou vyskytující se v proměnlivém enantiomerním složení v koriandru a dalších esenciálních olejích. V olejích ze sicilských a španělských sladkých pomerančů je hlavní složkou (*S*)-linalool, zatímco v olejích z hořkých pomerančů převládá (*R*)-forma. Stanovení poměru enantiomerů proto umožňuje detegovat znehodnocení olejů z hořkých pomerančů příměsí levnějšího oleje ze sladkých pomerančů. V kyselém prostředí však linalool podléhá

racemizaci, a proto musí být tento fakt brán v úvahu při stanovování enantiomerního poměru třeba v ovocných džusech a vínech⁷.

Enantioselektivní vyhodnocení se používá jako velmi úspěšná metoda zjišťování kvality olejů. (*S*)-Borneol (endo-(1*S*)-1,7,7-trimethylbicyklo[2,2,1]heptan-2-ol) je spolehlivým indikátorem přírodního charakteru rozmarýnového oleje. (+)-Fenchon ((1*S*)-1,3,3-trimethylbicyklo[2,2,1]heptan-2-on) je zodpovědný za typickou vůni feňklového oleje⁷. Menthol (5-methyl-2(1-methylethyl)cyklohexanol), chirální monoterpenický alkohol, je významnou složkou mnoha komerčně vyráběných produktů, jejichž součástí je mentholový olej, např. tabák, kosmetika, farmaceutické výrobky, alkoholické a nealkoholické nápoje aj.⁴¹ Tento alkohol má tři chirální centra, tudíž osm stereoisomerů, avšak známé mentholové aroma má pouze (1*R*,2*S*,5*R*)-isomer⁴².



Theaspirany (chirální spiroethery) (2,6,10,10-tetramethyl-1-oxaspiro[4,5]dec-6-en) byly nalezeny jako směs diastereomerů v černém čaji, vanilce, angreštu a malinách různého zeměpisného původu⁷. V angreštu a kdoulicích byl zjištěn značně vyšší obsah (2*S*,5*S*)- a (2*S*,5*R*)-isomerů theaspiranu než (2*R*,5*R*)- a (2*R*,5*S*)-isomerů. V malinách se vyskytovaly tyto isomery v opačném poměru⁴³.

3.6. Terpenoidy

Monoterpeny a seskviterpeny jsou primární produkty rostlin. Tyto těžké látky jsou významnými složkami rostlinných silic (etherických olejů)¹⁰. Příkladem chirálních terpenoidů je limonen, α -pinen a β -pinen.

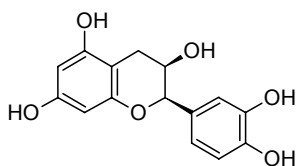
Limonen je obsažen v citronové, pomerančové, mandarinkové, grapefruitové, kmínové a koprované silici⁴². (*S*)-Enantiomer voní po citronech, zatímco (*R*)-limonen má pomerančové aroma.

α -Pinen a β -pinen mají typickou terpentýnovou vůni¹⁰. Příkladem rozdílného enantiomerního zastoupení pinenu je pryskyřice smrku ztepilého (*Picea abies* (L.) Karsten), kde množství (1*S*)-(–) enantiomerů α -pinenu a β -pinenu významně převládá nad množstvím (1*R*)-(+)-enantiomerů⁴⁴.

3.7. Flavonoidy

Flavonoidy jsou fenolické sloučeniny široce rozšířené v potravinách a nápojích. Tyto látky jsou zpravidla synteti-

zovány rostlinami; nalézají se v zelenině, ovoci, koření, léčivých rostlinách a vyskytují se buď volně (aglykon), nebo ve formě glykosidů. K flavonoidům se řadí zejména flavony, isoflavony, flavonoly, flavonony, katechiny, anthokyanidiny a chalkony. Mnoho z nich přispívá k chuti a barvě potravin. Tyto sloučeniny mají antioxidační, antimikrobiální a antivirovou aktivitu, jsou známy jejich protizánětlivé, a dokonce i protinádorové účinky. Flavonoidy mají v potravinách důležité nutriční, ale i farmaceutické funkce. Z důvodu jejich specifického výskytu v různých druzích rostlin mohou být vhodnými ukazateli kvality a bezpečnosti potravin¹². Zatímco čokoláda obsahuje pouze (+)-katechin ((2*R*,3*S*)-2-(3,4-dihydroxyphenyl)-3,4-dihydro-1(2*H*)-benzopyran-3,5,7-triol) a (–)-epikatechin, spektrum katechinů vyskytujících se v čajích je širší⁴⁵. (–)-Epigallokatechin gallát spolu s galláty dalších katechinů tvoří více než 90 % z celkového množství katechinů v zeleném čaji⁴⁶. Světle růžový (–)-epikatechin tvoří podstatnou část fenolických sloučenin v čaji vyráběného z listů čajovníku čínskému (*Camellia sinensis*), které jsou zodpovědné za charakteristickou chuť a vůni čaje⁴⁷. V ovoci guarana (*Paullinia cupana*) byly nalezeny obě enantiomerní formy katechinů, zatímco jiné druhy ovoce obsahují pouze (+)-katechin⁴⁸.



(–)-epikatechin (IT)

3.8. Sloučeniny obsahující síru

Mučenka je tropické ovoce, za jehož unikátní chuť jsou zodpovědné sloučeniny obsahující ve své struktuře síru. Směs *cis*- a *trans*-2-methyl-4-propyl-1,3-oxathianu dodává ovoci silné ovocné aroma⁷. Další sloučeninou je 3-merkaptiohexanol, který je přítomný zejména jako (*S*)-enantiomer, ačkoliv poměrně zastoupení obou isomerů se mění v širokém rozmezí. Naopak 3-methylthiohexanol je přítomen v mučenke ve vysoce čisté (*S*)-formě, a proto je vhodným kritériem pro hodnocení kvality produktu⁴⁹.

3.9. Vitaminy

Vitaminy tvoří rozsáhlou skupinu strukturně různorodých látek, které obecně obsahují jedno nebo více chirálních center. Vitaminy se vyskytují přirozeně v živých organismech, ale mohou být také používány jako potravinová aditiva. Sledováním stereochemického složení vitaminů mohou být získány informace o jejich odlišné účinnosti, ale také stáří, původu, skladovacích podmínkách atd¹⁰.

Panhotenová kyselina (vitamin B5) je součástí koenzymu A, biologickou aktivitu vykazuje pouze (+)-enan-

tiomer¹⁰. Askorbová kyselina (vitamin C), známý přírodní antioxidant a neenzymový přenašeč vodíku, je nezbytná pro syntézu vaziva a odolnost organismu. Těmito vlastnostmi se vyznačuje pouze (*S*)-forma askorbové kyseliny². Biotin (vitamin H), koenzym karboxylas, se podílí na správné funkci kůže. Biologicky aktivní formou je (+)-forma, která má všechny části postranního řetězce v *cis* konfiguraci. Tokoferol (vitamin E), významný přírodní antioxidant, obsahuje ve své molekule tři chirální centra, tudíž existuje osm isomerů. Tokoferol, který má všechna chirální centra v *R* konfiguraci, vykazuje nejvyšší biologickou aktivitu a je označován jako α -tokoferol. Působí příznivě proti srdečním a cévním chorobám a v pokročilejším věku zpomaluje pokles imunity. (*R*)-isomer fylochinonu (vitamin K) je nezbytný pro srážlivost krve. Dostatek (*S*)-methylmethioninu (vitamin U) slouží jako prevence komplikací v těhotenství a při porodu. Vysoké dávky (6*S*)-isomeru folinové kyseliny v kombinaci s fluorouracilem jsou používány jako protinádorová léčiva u pacientů s pokročilým karcinomem. (6*R*)-isomer je neúčinný¹⁰.

Vitaminy patří mezi významná přírodní potravinová aditiva s antioxidačními účinky. Širší použití našly především vitaminy C a E.

4. Závěr

Znalost chiralit přírodních a uměle připravených sloučenin má pro hodnocení kvality potravin nemalý význam. Enantiomerní poměry potravinových komponent neovlivňují pouze chuť a vůni výrobku, ale také výživovou hodnotu. Vlivem nevhodného zpracování potravin může docházet k racemizaci jednotlivých složek. Ke změně poměru enantiomerů dochází také při nesprávném skladování, např. v důsledku bakteriální kontaminace, či přidávkem syntetické příměsi. Určování enantiomerního zastoupení v potravinách a nápojích má tudíž velkou vypovídající hodnotu a je důležitou součástí potravinářské analýzy.

Autoři děkují za finanční podporu Grantové agentuře UK, projekt č. 305/2006 B CH, projektu Kontakt ME 895 od MŠMT a dlouhodobému výzkumnému záměru MŠMT, projekt č. MSM0021620857.

LITERATURA

1. Maier N. M., Franco P., Lindner W.: *J. Chromatogr., A* 906, 3 (2001).
2. Tesařová E., Armstrong D. W., v knize: *Advanced Chromatographic and Electromigration Methods in BioSciences* (Deyl Z., ed.), kap. 5. Elsevier, Amsterdam 1998.
3. Zahradníčková H., Hartvich P., Holoubek I.: *Chem. Listy* 99, 703 (2005).
4. Lapčík O., Čopíková J., Uher M., Moravcová J., Drašar P.: *Chem. Listy* 101, 44 (2007).
5. Doležal M.: *Chem. Listy* 100, 959 (2006).

6. Čopíková J., Lapčík O., Uher M., Moravcová J., Drašar P.: *Chem. Listy* 100, 778 (2006).
7. Marchelli R., Dossena A., Palla G.: *Trends Food Sci. Technol.* 7, 113 (1996).
8. Červinka O.: *Chem. Listy* 93, 294 (1999).
9. MacDermott A. J.: *Origins Life Evol. Biosphere* 25, 191 (1995).
10. Ekborg –Ott K. H., Armstrong D. W., v knize: *Chiral Separations: Applications and Technology* (Ahuja S., ed.), kap. 9. American Chemical Society, Washington 1997.
11. Pickenhagen W., v knize: *Flavor Chemistry – Trends and Developments* (Teranishi R., Buttery R. G., Shahidi F., ed.). American Chemical Society, Washington 1989.
12. Simó C., Barbas C., Cifuentes A.: *Electrophoresis* 24, 2431 (2003).
13. Tesařová E., Bosáková Z., Pacáková V.: *J. Chromatogr., A* 838, 121 (1999).
14. Berthod A., Liu Y. B., Bagwill C., Armstrong D. W.: *J. Chromatogr., A* 731, 123 (1996).
15. Ilisz I., Berkecz R., Peter A.: *J. Sep. Sci.* 29, 1305 (2006).
16. Gubitz G., Schmid M. G.: *Electrophoresis* 25, 3981 (2004).
17. Beesley T. E., Scott R. P. W.: *Chiral Chromatography*. JohnWiley & Sons, Chichester 1998.
18. Liardon R., Lederman S.: *J. Agric. Food Chem.* 34, 557 (1986).
19. Tovar L. R., Schwass D. E., v knize: *Xenobiotics in Foods and Feeds* (Finley J. W., Schwass D. E., ed.). American Chemical Society, Washington 1983.
20. Nehring U. P.: *Proceedings of the Symposium on Chemical Reactions in Foods* (Velíšek J., ed.). VUPP-STI, Praha 1992.
21. Brückner H., Jaek P., Langer M., Godel H.: *Amino Acids* 2, 271 (1992).
22. Gandolfi I.: *J. Food Sci.* 57, 377 (1992).
23. Marchelli R.: *J. Sci. Food Agric.* 59, 217 (1992).
24. Simó C., Barbas C., Cifuentes A.: *J. Agric. Food Chem.* 50, 5288 (2002).
25. Friedman M. J.: *J. Agric. Food Chem.* 47, 3457 (1999).
26. Poncini L., Wimmer F. L., Vakamoce V.: *Fiji Agric. J.* 45, 65 (1983).
27. Casal S., Alves A. R., Mendes E., Oliveira M. B. P., Ferreira M. A.: *J. Agric. Food Chem.* 51, 6495 (2003).
28. Pantó F., v knize: *Progress in Food Fermentation, Proceedings of the Euro Food Chem.* (Benedito de Barber C., ed.), sv. VII. IATA-CSIC, Valencia 1993.
29. Brückner H., Justus J., Kirschbaum J.: *Amino Acids* 21, 429 (2001).
30. Zagon J., Dehne L. I., Bögl K. W.: *Nutr. Res.* 14, 445 (1994).
31. D'Aniello A., D'Onofrio G., Pischetola M., D'Aniello G., Vetere A., Petrucelli L., Fisher G. H.: *J. Biol. Chem.* 268, 16949 (1993).
32. D'Aniello A., Di Fiore M., Fisher G.: *Trends Compar. Biochem. Physiol.* 4, 1 (1998).
33. Boniglia C., Carratu B., Sanzini E.: *J. Food Sci.* 67, 1352 (2002).
34. Lekh R. J., Djong-Chi C., Tsutomu O., Yukiko N., Hidehiko Y.: *Trends Food Sci. Technol.* 10, 199 (1999).
35. Ekborg-Ott K. H., Armstrong D. W., Taylor A. D.: *J. Agric. Food Chem.* 50, 473 (2002).
36. Kodama S., Yamamoto A., Matsunaga A., Matsui K., Nakagomi K., Hayakawa K.: *J. Agric. Food Chem.* 50, 767 (2002).
37. Kodama S., Yamamoto A., Matsunaga A., Hayakawa K.: *J. Chromatogr., A* 932, 139 (2001).
38. Karl V., Gutser J., Dietrich A., Maas B., Mosandl A.: *Chirality* 6, 427 (1994).
39. Nago H., Matsumoto M.: *Biosci., Biotechnol., Biochem.* 57, 427 (1993).
40. Manitto P., Chialva F., Speranza G., Rinaldo C.: *J. Agric. Food Chem.* 42, 886 (1994).
41. Mosandl A.: *J. Chromatogr.* 624, 267 (1992).
42. Mosandl A.: *Food Rev. Int.* 4, 1 (1988).
43. Schmidt G., Full G., Winterhalter P., Schreier P.: *J. Agric. Food Chem.* 40, 1188 (1992).
44. Silvestrini E., Michelozzi M., Skroppa T., Brancaleoni E., Ciccio P.: *J. Chromatogr., A* 1034, 183 (2004).
45. http://www.zdrava-rodina.cz/med/med899/med899_29.html, staženo 2.4.2007.
46. Zimeri J., Tonh Ch.: *J. Food Sci.* 64, 753 (1999).
47. Čopíková J., Uher M., Lapčík O., Moravcová J., Drašar P.: *Chem. Listy* 99, 802 (2005).
48. Kofink M.: *Lebensmittelchemie* 59, 111 (2005).
49. Weber B.: *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 199, 48 (1994).

S. Srkalová, K. Kalíková, and E. Tesařová
(Department of Physical and Macromolecular Chemistry, Faculty of Science, Charles University, Prague): **The Presence and Importance of Enantiomers in Food**

The chirality of natural and synthetic compounds is a significant factor in evaluation of food quality. Individual enantiomers or enantiomeric ratios in food components do not influence only flavour and aroma but also affect their nutritional values. As a consequence of foodstuff processing, chiral components can racemize. The enantiomer distribution can change also during storage due to, e.g., bacterial contamination or adulteration with synthetic additives. Determination of enantiomeric ratios in food and beverages can therefore provide valuable information for food quality control.