المحاضرة السادسة

السكريات Carohyrates

مقدمة

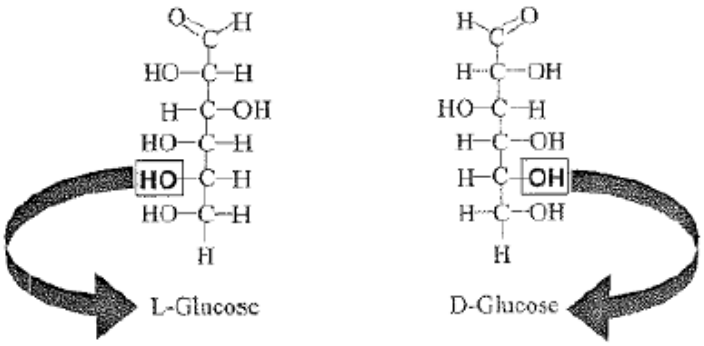
تتشكل السكريات في النباتات من خلال عملية التركيب الضوئي photosynthesis ، وهي مصدر مهم للطاقة عالمياً، ففي عملية التركيب الضوئي تصبح طاقة الشمس جزءاً من جزيئة الغلوكوز، حيث يتحد ثاني أوكسيد الكربون مع الماء بوجود طاقة الشمس وضمن اليخضور Chlorophyll ليعطيا الغلوكوز C6H12O6 والأوكسجين وفق المعادلة الشهيرة:

$$6CO_2 + 6H_2O + energy \rightarrow C_6H_{12}O_6 + 6O_2$$

- تمثّل السكريات (CHOs طاقة مخزّنة من أجل النباتات والحيوانات)النشاء، الغليكوجين والسيللوز.)
- تؤدي السكريات وظائف هامة في فيزيولوجيا البشر، وهي جزء من الغليكوبروتينات والغليكولبيدات.

الصيغة العامة للسكريات

- تمتلك السكاكر الصيغة العامة Cn(H2O)n.
- تسمى السكاكر بإضافة اللاحقة ose– مثالGlucose
- بما أن السكريات تمتلك مركز عدم تناظر(أي تمتلك فحماً يحمل أربع مجموعات مختلفة: فحماً عديم التناظر المرآتي أو يدوياً) chiral فإن معظمها يمتلك مماكباً آخر، إما من الشكل Dأو من الشكل L .



معظم السكريات الموجودة في الغذاء هي من النمط D ، فالمالتوز مثلاً يتألف من سكّري غلوكوز من النمط D

تصنيف السكريات

تصنف السكاكر بعدة طرق نذكر منها التصنيع حسب:

1. المجموعة الوظيفية.
2. عدد ذرات الكربون في السكر.
3. عدد السكاكر المتحدة معاً.
4. تجانس أو تغاير السكر.

A. تقسيم السكريات وفقاً للمجموعة الوظيفية:

- سكاكر ألدوز : Aldose (تحتوي مجموعة ألدهيدية)، ومن السكاكر الأحادية التي تنتمي إلى هذه المجموعة هي الغلوكوز والغالاكتوز والريبوز والغليسرالدهايد. الغليسرالدهايد هو أول السكاكر الألدهيدية، ممتلكاً 3 ذرات كربون.
- سكاكر كيتوز : Ketoses (تحتوي مجموعة كيتونية)، والسكر الأحادي الأهم في هذه المجموعة المماكب الكيتوني من الغليسرالداهيد هو الديهيدروكسي أسيتون، وهو السكّر الوحيد الذي لا يمتلك مركز عدم تناظر، حاملاً على ذرة الكربون في مجموعة الكربونيل مجموعتين CH_2OH .

B. تقسيم السكاكر بحسب عدد السكاكر المتحدة معاً إلى:

تصنف السكاكر وفقاً لذلك إلى سكاكر أحادية Monosaccharides تحوي سكراً واحداً، وسكاكر ثنائية Disaccharides تحوي سكّرين اثنين،وسكاكر متعددة Polysaccharides

السكاكر الأحادية	السكاكر الثنائية	السكاكر المتعددة
الغلوكوز	السكروز	النشاء
الغالاكتوز	المالتوز	الغليكوجين
الفركتوز	اللاكتوز	السيللوز
الريبوز		

الاسم	اشتقاق الاسم ومصادر السكّر
	السكاكر الأحادية
الغلوكوز Glucose	سكر سداسي اشتق من الكلمة اليونانية التي تعني النبيذ الحلو، يدعى أيضاً سكر العنب grape sugar، سكر الدم، الديكستروز (منلاقي هاد الاسم بالمشافي أكتر الشي)
الغالاكتوز Galactose	اشتقّ من الكلمة اليونانية galact وتعني الحليب، ويوجد كمركب في الحليب (يدخل في تركيب اللاكتوز).
الفركتوز Fructose	اشتق من كلمة لاتينية تعني الفواكه fructus، يعرف أيضاً باسم الليفولوز levulose، وهو سكر ميسر L يوجد في الفواكه والعسل، أحلى من السكر، يدعى أيضاً سكر الفواكه.
الريبوز Ribose	سكر خماسي يوجد الريبوز والديوكسي ريبوز في بنية الـ DNA والـ RNA

السكاكر الثنائية، تضم سكّرين اثنين:	
السكروز Sucrose	كلمة فرنسية للسكر sucre، وهو سكر ثنائي يحوي الغلوكوز والفركتوز، يدعى أيضاً سكر المائدة table sugar، سكّر القصب cane sugar، سكّر الشمندر beet sugar.
اللاكتوز Lactose	اشتقّ من الكلمة اللاتينية lact التي تعني الحليب، وهو سكّر ثنائي يوجد في الحليب، يحوي الغلوكوز والغالاكتوز، يدعى سكّر الحليب.
المالتوز Maltose	كلمة فرنسية للشعير malt، وهو سكر ثنائي يحوي وحدتين من الغلوكوز، يوجد في الحبوب المستنبتة المستخدمة في صناعة البيرة، لذا يدعى سكّر الشعير.

عديدات السكريد الشائعة	
النشاء Starch	تخزّن النباتات الغلوكوز بشكل عديد سكريد هو النشاء. الحبوب (كالقمح wheat، الأرز rice، الذرة corn، الشوفان oats والشعير barley) بالإضافة إلى الدرنات tubers كالبطاطا غنية بالنشاء.
السيللوز Cellulose	المكون الرئيس في جدران الخلايا الصلبة في النباتات هو السيللوز، وهو بوليمر عديد سكريد خطّي يمتلك العديد من وحدات السكّر الأحادي الغلوكوز.
الغليكوجين Glycogen	الغليكوجين هو مخزن الغلوكوز في الحيوانات البشر وهو يضاهي النشاء في النباتات. يُصنّع الغليكوجين ويُخزّن بشكل رئيس في الكبد والعضلات.

C. تقسيم السكريات حسب عدد ذرات الكربون:

عدد ذرات الكربون	اسم الصنف	أمثلة
4	تيتروز	الإريتروز Erythrose، الثريوز Threose
5	بنتوز	الأرابينوز Arabinose، الريبوز Ribose، الريبولوز Ribulose، الكسيلوز Xylose، الكسيلولوز Xyl;ulose، الليكسوز Lyxose.
6	هكسوز	الألّلوز Allose، الألتروز Altrose، الفركتوز، الغالاكتوز، الغلوكوز، الغولوز Gulose، الإيدوز Idose، التالوز Talose، المانوز Mannose، السوربوز Sorbose، التاغاتوز Tagatose،وهي السكاكر الأكثر تواجداً في الغذاء.
7	هيبتوز	السيدوهبتولوز Sedoheptulose.

D. **تصنيف السكاكر وفقاً للتجانس والتغاير:**

تصنف السكاكر وفقاً لذلك إلى

- السكاكر المتجانسة Holosides ، وتكون إما أوليغوزيدات Oligosides أو بوليزيدات Polysidesمثل النشاء (فتحطّم النشاء يعطي الغلوكوز فقط، لذلك يدعى سكّراً متجانساً.)
- السكاكر المتغايرة Heterosides ، وفيها يتصل الجزء السكري بجزء غير سكري، فالسكاكرالمتجانسة تحوي الذرات C و H و O فقط، وتدعى متغايرة إذا اتصلت مثلاً بلبيد lipid أو بروتين كالغليكوبروتين أو بذرّات أخرى، مثلاً:

O – Heterosides.

N – Heterosides.

C – Heterosides.

S – Heterosides

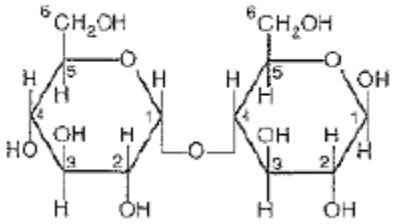
أمثلة عن أهم السكاكر:

1. السكاكر الثنائية

➢ **المالتوزMaltose**

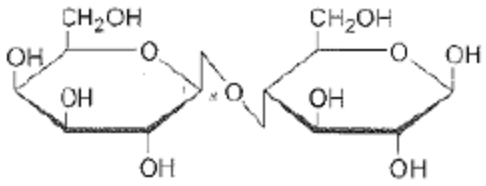
- هو سكر مرجع يتألف من وحدتي غلوكوز.

- التسمية: يصل بين وحدتي الغلوكوز رابط غليكوزيدي بين الكربونين 4 – 1 ، وبما أن اتجاهOH الكربون الرابط (رقم 1) بعكس اتجاه الكربون السادس CH2OH فإن الرباط الغليكوزيدي يكون من النمط α الارتباط في المالتوز هو رابط غليكوزيدي من النمط α4،1
- يستخدم باعتدال كمحلٍّ خفيف ويُستحصل من حلمهة النشاء.



➢ **اللاكتوزLactose**

- مصدره الحليب، ويكون بنسبة 4.8 – 4.5 % من حليب البقر و 7 % في حليب الأم.
- يتألف من الغلوكوز (على اليمين) والغالاكتوز(على اليسار)
- التسمية: يرتبط السكرين برباط غليكوزيدي 4 – 1 أيضاً، لكن OH الكربون الرابط (رقم 1) بنفس جهة الفحم السادس، لذلك يكون الرباط الغليكوزيدي من النمط. ß
- الارتباط في المالتوز هو رابط غليكوزيدي من النمط 4-1 ß
- يحفّز اللاكتوز ادمصاص الكالسيوم واحتباسه المعويين.



عدم تحمل اللاكتوز: lactose intolerance

هي متلازمة سريرية تحدث حينما يتحلمه اللاكتوز المبتلع جزئياً لا كلياً بسبب عوز أنزيم اللاكتاز المسؤول عن هضم اللاكتوز، متظاهراً بتطبّل في البطن وغثيان وإسهال وتقيؤ عقب تناول الحليب.

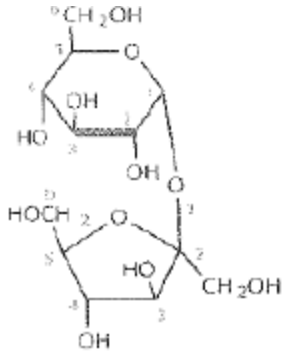
توضيح: عند تناول السكريات تهضم بالفم بفعل الأميلاز اللعابي حيث يتحطم النشاء لجزيئات أصغر ولكنه لا يتم تحطيم كمية كبيرة لأن فترة بقاء النشاء بالفم قليلة ثم تذهب

الجزيئات السكرية للمعدة والتي لاتملك تأثير كبير لهضم السكريات، بعدها تنتقل للأمعاء الدقيقة وينفرز الأميلاز البنكرياسي فيحطم سلسلة النشاء إما لغلوكوز أو لمالتوز، أيضاً يوجد سكريات أخرى مثل السكروز واللاكتوز الذين لاعلاقة للأميلاز بتحطيمهم فيتم إفراز الأنزيمات من الأمعاء وهي اللاكتاز لهضم اللاكتوز، السكراز لهضم السكروز، المالتاز لهضم المالتوز، وتدعى هذه الإنزيمات إنزيمات حافة الفرشاة brush border enzymes، وسميت بهذا الاسم لأن هذه الإنزيمات لا يفرزها البنكرياس، بل الزغابات المعوية التي تتحرك كألياف الفرشاة. أيضاً من هذه الزغابات تفرز أنزيمات أخرى مسؤولة عن تحلل الببتيدات.

- وعند وجود نقص بأنزيم اللاكتاز لايهضم اللاكتوز فيبقى في الأمعاء وكما نعلم أنه يملك تأثير تناضحي فيسحب الماء ويسبب إسهال ويتخمر فيُطلق غازات ويؤدي إلى آلام وتطبل بطن.
- والحل هو شرب حليب خال من اللاكتوز lactose free أو بالامتناع عن إعطاء حليب الأم بالنسبة إلى الأطفال، أما بالنسبة إلى الكبار فيكون الحل بالامتناع عن الحليب لفترة من الزمن ريثما يعاد تشكيل كميات كافية من اللاكتاز، أو يمكن تناول مضغوطات اللاكتاز.

- **السكروزSucrose**

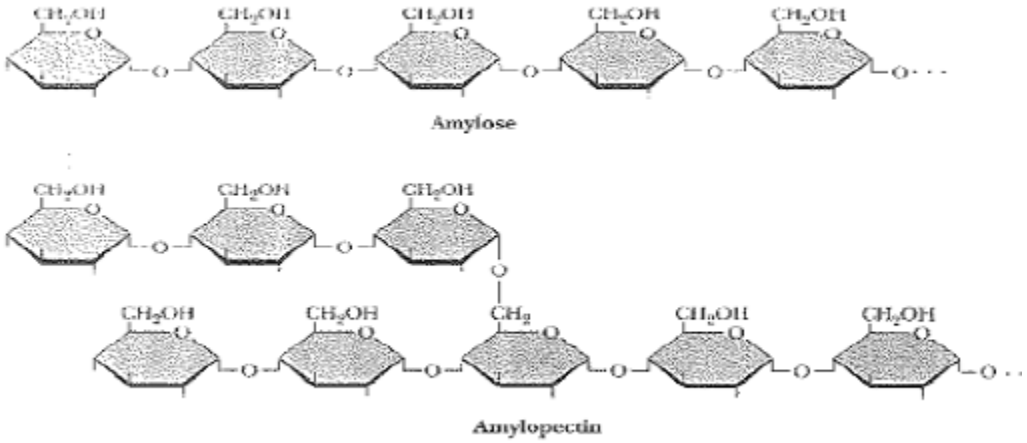
- السكروز سكر غير مرجع.
- يستخدم كمحلّ، و يُعد مصدراً للطاقة بالنسبة إلى البشر.
- المصادر الرئيسية له هي قصب السكّر والشمندر السكّري.
- يتألف من الغلوكوز سكر سداسي(في الأعلى)والفركتوز سكر خماسي(في الأسفل)،
- التسمية :يصل بين السكرين رابط غليكوزيدي بين الفحمين 1 و 2 ،وجهة OH الكربون الرابط(رقم) 1 بعكس جهة الفحم السادس. لذلك يكون الرباط في السكروز هو رابط غليكوزيدي من النمط 1.2 α.



2. عديدات السكاكرPolysaccharides

➢ النشاءstarch

يتألف النشاء من الأميلوز و الأميلوبكتين.



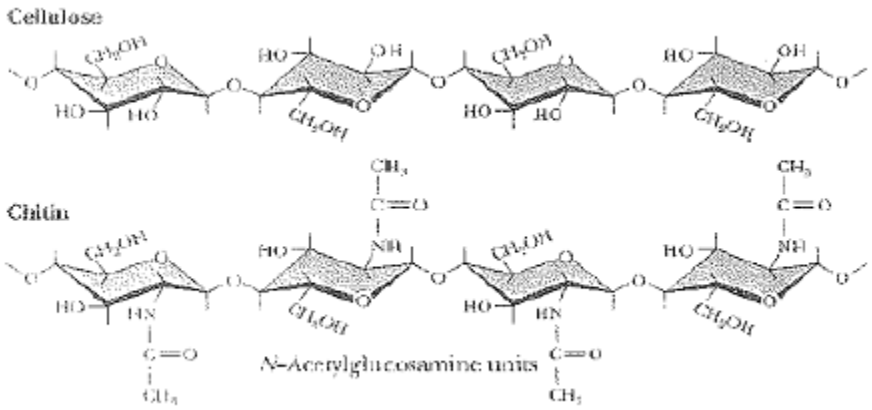
- يتألف الأميلوز من – D غليكوبيرانوز(يدعى هيكل الغلوكوز بالغلوكوبيرانوز)
  - روابط الأميلوز غليكوزيدية من النمط 1,4 αبشكل سلسلة خطّية.
  - الوحدات المتكررة هي المالتوز(وحدتي غلوكوز)، وعموماً تحتوي سلسلة الأميلوز 200 إلى2500 وحدة.
- يتألف الأميلوبكتين كذلك من وحدات الغلوكوز لكنّها تمتلك في كل 15 – 12 وحدة رابطة 1غليكوزيدية من النمط 1,6-α مما يؤدي إلى تشكّل الفروع، لذا يكون الأميلوبكتين متشعباً branched بشكل كبير فتكون روابط الأميلوبكتين من النمط 1,4 α ضمن الفروع و 1,6 α عند نقطة التفرّع.
- إذا تمت حلمهة النشاء إلى سكاكر أحادية حصلنا على غلوكوز، وإذا تمت الحلمهة إلى سكاكر ثنائية حصلنا على المالتوز، لكن إذا تمت الحلمهة إلى سكاكر تتألف من 6 أو 7 وحدات حصلنا على الديكسترينات، وإذا كان بشكل حلقي سُمّيت السيسكلوديكسترينات.
- للسيكلوديكسترينات العديد من الاستخدامات في عمليات الفصل باستخدام ال HPLC لأن لها القدرة على الارتباط بأحد المماكبات بشكل أكبر من المماكبات الأخرى حيث أحد المركبين يستطيع الدخول ضمن التجويف وينحجز داخله أما المركب الثاني فلايستطيع الدخول فيتم فصلها ، أحد السيكلوديكسترينات هو السيكلوهيبتا أميلوز.

➢ **السيللوز**

- عديد سكاريد يشبه الأميلوز، فكلاهما يتألف من سلسلة من وحدات الغلوكوز، غير أن الروابط في السيللوز تكون من نمط ß ، ولذلك يكون السيللوز غير قابل للهضم في البشر، لأن الإنزيم المسؤول عن هضم السكريات لديهم هو - α أميلاز، القادر على تفكيك الروابط α فقط أي هضم النشاء فقط لذلك يعتبر السيللوز من الألياف.

➢ **الكيتين**

- يتألف من وحدات – N أسيتيل غلوكوزامين(وبذلك فهو سكر غير متجانس)، وهو خطي(الروابط من نوع) ß وهو عديد سكاريد يتواجد ضمن قشور الحشرات.



➢ **الغليكوجين**

- هو الشكل الإدخاري للغلوكوز في الجسم، وترتبط فيه وحدات الغلوكوز بروابط غليكوزيدية من النمطα 1,4- و α-1,6 بشكل متفرع يشبه الأميلوبكتين في تشعبه إلا أن الغليكوجين متشعب أكثر.

ملاحظة :

1. أي شيء لا يهضم نسميه ألياف.
2. الغليكوجين ذو مصدر حيواني فقط، في حين أن السيللوز نباتي فقط.

مصادر السكرياتSugar sources

يختلف محتوى الأغذية من السكاكر باختلافها، فأكثر السكاكر توافراً في الفواكه هو الفركتوز، أما أكثرها في الخضراوات كالشوندر وقصب السكر والبطاطا الحلوة فهو السكروز.

السكّر المعياري للحلاوة هو السكروز لأنه سكر الطعام ويعطى قدرة تحلية معيارية 100 وتنسب له باقي السكاكر حيث أن جميع السكاكر أقل حلاوة من السكروز باستثناء الفركتوز (يعتبر أحلى السكاكر الطبيعية.)

يبين الجدول الآتي الحلاوة النسبية للسكاكر:

السكروز	100	الغلوكوز	74
الفركتوز	174	اللاكتوز	16
السكّر المنقلب	126	المالتوز	32
الغالاكتوز	132		

المنسب السكّري للأغذية

- المنسب السكّري : Glycemic index (GI) لغذاء ما هو قيمة تدلّ على قدرة هذا الغذاء على رفع سكّر الدم.
- يتم حساب المنسب السكري باستخدام متطوعين، حيث يقاس الغلوكوز الصيامي لديهم، ثم يُعطون الغذاء السكري المراد حساب GI له(وليكن محلول غلوكوز يحوي 50g غلوكوز مثلاً)ثم يتم قياس غلوكوز الدم على فترات متساوية عقب هذا الإعطاء(بمبدأ يشبه اختبار تحمل السكر) منطقياً، فإن تركيز سكر الدم سوف يرتفع تدريجياً ليصل إلى ذروة ثم يعود لينخفض، وي رسم منحنٍ ثم تحسب المساحة تحت المنحني. AUC
- محلول الغلوكوز هو المادة المعيارية التي يقاس المنسب السكري بالنسبة إليها، ويُعطى القيمة. 100
- في وقت آخر، تتم إعادة نفس الخطوات على غذاء سكري آخر ما يعادل وزن السكر الذي أخذناه بالمرة الأولى فنأخذ 50g تفّاح)وتُحسب ال AUC ثم يتم نسبها إلى AUC محلول الغلوكوز واستنتاج قيمة المنسب السكّري الخاص بها، ووفقاً لذلك يصنّف التفاح في أحد الأصناف الثلاثة المبينة في الجدول السابق :ففي حال المساحة صغيرة مقارنة بالعياري نقول أن المادة low GI وفي حالة كبيرة تكون high GI وفي حال تساويها مع العياري تكون medium GI لنجد أنه ضمن الأغذية ذات GI منخفض، أي أنه يرفع غلوكوز الدم بمقدار بسيط ولا يهبط به فجأة بعد ذلك.
- يمكن اتخاذ الخبز الأبيض معيارياً بدلاً من الغلوكوز، لأنه يرفع سكر الدم بشكل كبير.

- يفيد حساب GI في تحديد أغذية الحمية لمرضى السكري فمثلاً يتم استبدال الغلوكوز والمالتوز (GI مرتفع(بالفركتوز) GI منخفض.

معايرة السكريات

تصعب معايرة جميع السكريات بنفس الطريقة، لذلك نعاير في المادة البروتينات والدسم والرطوبة والألياف والمعادن ونطرحها من 100 فنحصل على مقدار السكريات.

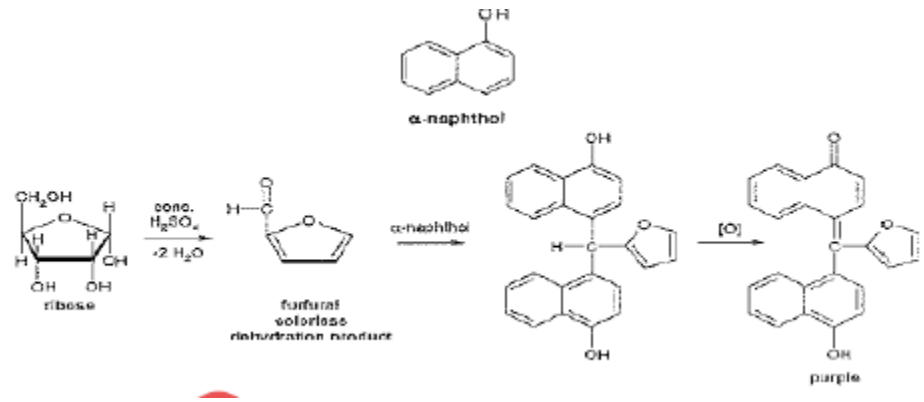
كما توجد طرق متخصصة لمعايرة السكريات، ولكن قبل البدء بها لا بد من تحديد نمط السكر الموجود في المادة الغذائية، فلن تجدي طريقة تعتمد على الخواص الإرجاعية مع سكاكر غير مرجعية، وهكذا.. ومن هنا تأتي أهمية الاختبارات الدالة على طبيعة السكر.

- **الاختبارات الدالة على طبيعة السكر:**

1. اختبار موليش: Molisch test

- يستخدم اختبار موليش للكشف عن وجود السكريات بغض النظر عن بنيتها (هل يوجد سكر أم لا؟.)
- كاشف موليش (ألفا نفتول في الكحول)+ حمض الكبريت.

بإضافة الحمض تتحول الوظيفة الغولية في السكر إلى وظيفة ألدهيدية فيتشكل الفورفورال الذي يشكل مع الألفا نفتول معقداً ملوناً بلون بنفسجي دليل وجود السكر.

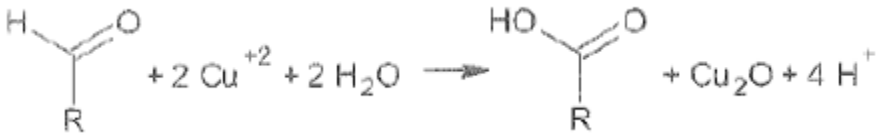


2. اختبار بارفود: Barfoed's test

- يفيد في تحديد نوع السكر أهو أحادي أم ثنائي.

يعتمد اختبار بارفورد على الخصائص الإرجاعية للسكّر، يعمل هذا التفاعل على إرجاع شاردة النحاس الثنائي الى أوكسيد النحاسي O2Cu الأحمر مما يشير إلى وجود سكّر مرجع.

- يستخدم زمن ترسب هذا الراسب الأحمر للتمييز بين السكاكر الأحادية والثنائية، إذ إن ظهور اللون الأحمر يستغرق 2 – 3 دقائق في الاختبار الإيجابي للسكاكر الأحادية(غلوكوز-غالاكتوز-فركتوز)في حين أنه يستغرق قرابة 10 دقائق في السكاكر الثنائية المرجعة مثل اللاكتوز أو المالتوز، ولا يظهر اللون الأحمر مع السكاكر الثنائية غير المرجعة مثل السكروز.

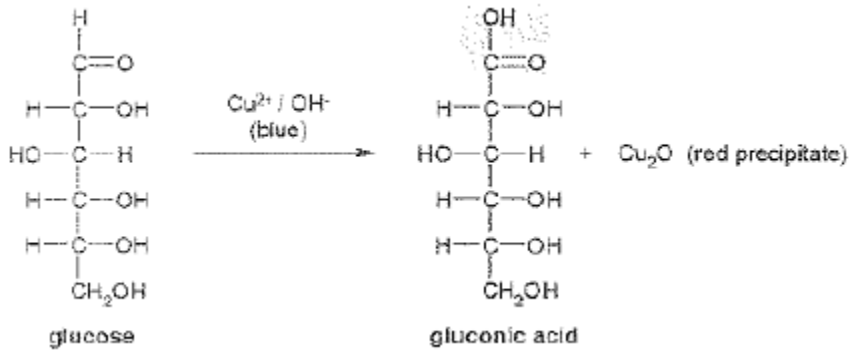


في نهاية هذا التفاعل نكون أمام احتمالين:

- أن يكون السكر أحادياً، وهو بالتالي إما غلوكوز أو فركتوز أو غالاكتوز، وثلاثتها مرجعة، لذلك لا حاجة لتطبيق اختبار بينيديكت التالي.
- وإما أن يكون السكر ثنائياً، وهو بالتالي إما مالتوز أو لاكتوز وكلاهما مرجعان، أو سكروز وهو غير مرجع، لذلك فنحن بحاجة إلى تطبيق اختبار يميّز لنا بين السكّر المرجع وغير المرجع، وهو الاختبار التالي.

3. <u>اختبار بينيديكت Benedict's test :</u>

- يتفاعل كاشف بينيديكت (كبريتات النحاس CuSO4 + حمض) مع السكاكر المرجعة ليشكل رواسب غير عضوية يمكن تحرّيها بسرعة بالملاحظة البصرية.
- في التفاعل بين هذا الكاشف والسكاكر المرجعة يتم إرجاع النحاس الثنائي II في كبريتات النحاس الأحادي I بالمجموعة الوظيفية الألدهيدية، ويشير تشكّل راسب أحمر آجري إلى وجود سكّر مرجع.

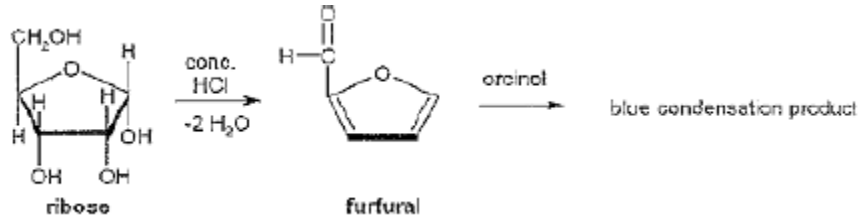


إذا كان اختبار بينيديكت إيجابياً فالسكّر هو إما مالتوز أو لاكتوز، وإذا كان سلبياً فهو سكروز.

وعلاوة على ذلك، فإذا كان الاختبار 2 أي اختبار بارفورد إيجابياً فنحن بحاجة إلى معرفة طبيعة السكر المرجع الموجود، أهو خماسي أم سداسي.

4. اختبار بيال: Bial's test

- كاشف بيال :أورسينول + حمض
- يقوم الاختبار على تفاعل الأورسينول مع السكاكر الخماسية فإذا كان السكر خماسياً أعطى لوناً أزرق، وإذا كان الاختبار سلبياً فالسكّر سداسي

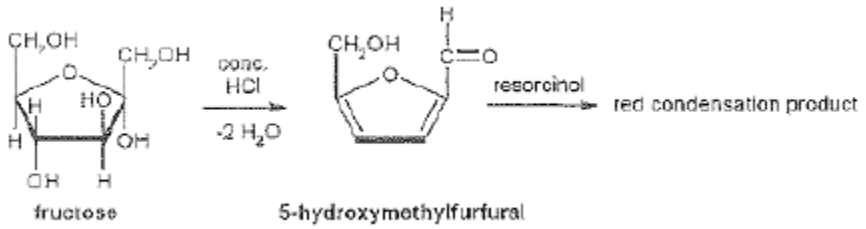


بعد تعيين السكر باختبار بيال، فإذا كان سداسياً فيتعين علينا معرفة نوع هذا السكر،هل هو ألدوز أم كيتوز، ولذلك نلجأ إلى الاختبار التالي، اختبار سيليفانوف.

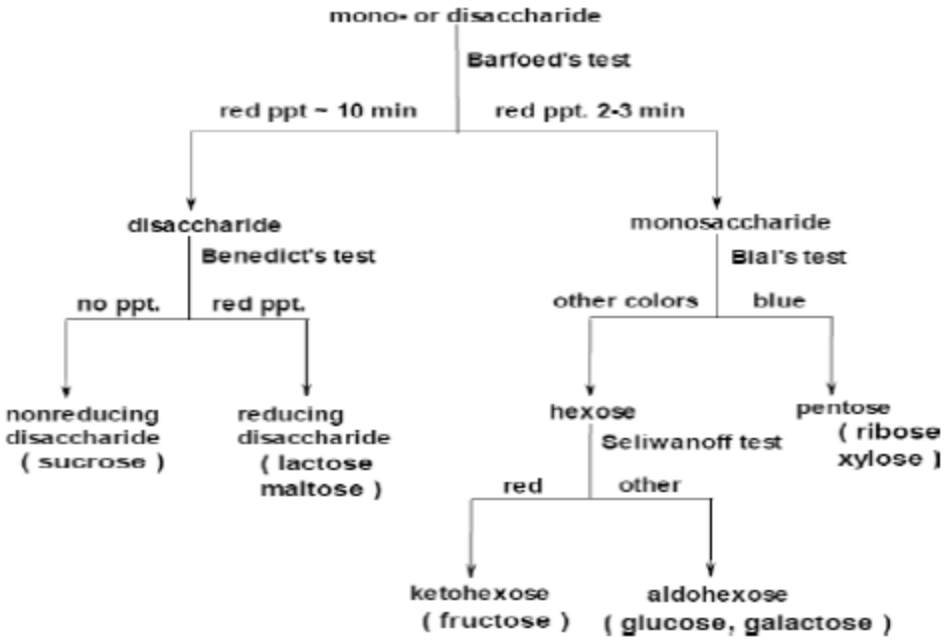
5. اختبار سيلفانوف: Seliwanoff test

- تفاعل نوعي للوظيفة الكيتونية يستخدم للتفريق بين السكاكر الألدهيدية والكيتونية (كالفركتوز.)
- كاشف سيلفانوف: حمض HCl المركّز + الريزورسينول.

حينما يعمل HCl على نزع الماء من سكاكر الكيتوهكسوز فإنها تتحول إلى – 5 هيدروكسي ميتيل فورفورال، الذي يمكن أن يخضع لتكثف مع الريزورسينول في غضون دقيقتين ليشكّل مركباً أحمر اللون.

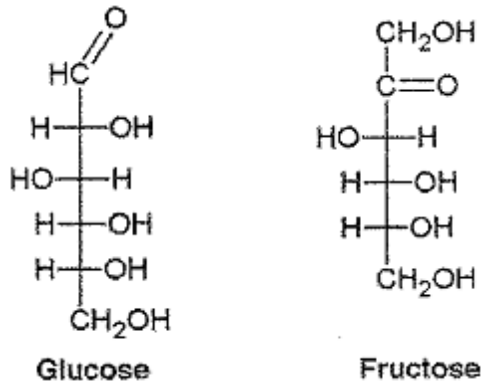


يلخّص المخطط الآتي الخطوات المتسلسلة للتفاعلات السابقة للوصول إلى نوع السكر:



معايرة السكاكر

- الخطوة الأساس في معايرة السكاكر هي بالاعتماد على الخصائص الإرجاعية، حيث تنقسم السكاكر إلى مرجعة وغير مرجعة.
  - تتضمن السكاكر المرجعة:كلاً من الغلوكوز والغالاكتوز والفركتوز والمالتوز واللاكتوز.
  - تتضمن السكاكر غير المرجعة:كلاً من السكروز والرافينوز(سكر ثلاثي) والسيللوز والأميلوبكتين(النشاء)والديكسترينات.
- بالنسبة إلى الفركتوز على وجه الخصوص فيفترض ألا تكون الوظيفة الكيتونية فيه مرجعة فالخصائص الإرجاعية عادة ما تُعزى إلى المجموعة الألدهيدية)، ولكن تمتاز الوظيفة الكيتونية فيه بأنها من النمط - α كيتون، أي إنها تقع مباشرة في الموقع α بالنسبة إلى الكربون المجاور، وهذا يمكّنها من أن تتحول إلى وظيفة ألدهيدية مرجعة، في حين أنها لو كانت(أي الوظيفة الكيتونية)على الكربون 3 بدلاً من 2 لما كان الفركتوز مرجعاً، لذا يمكن عدّ الفركتوز حالة خاصة.



- المالتوز(: وحدتي غلوكوز) وظيفة ألدهيد دخلت في الارتبط والثانية حرة سكر مرجع.
- السكروز(غلوكوز+فركتوز)الوظيفة الألدهيد دخلت في الارتبط والفركتوز كيتوني غير مرجع.

طرق معايرة السكاكر

1. طريقة فهلنغ.
2. طريقة لوف شورل.
3. طريقة بيرتراند.
4. طريقة مقياس الاستقطاب.
5. طرائق الكروماتوغرافيا غاز – سائل.
6. الطرائق الإنزيمية.

1. طريقة فهلنغ: Fehling's method

يقوم مبدأ معايرة السكاكر على قدرة السكّر على إرجاع النحاس في محلول فهلنغ A إلى أوكسيد النحاسي cuprous oxide الأحمر الآجري غير الذوّاب، ويكون ذلك وفق المعادلة الآتية:

$$2Cu + C_6H_{12}O_6 \rightarrow Cu_2O + HCOO\text{-}(CHOC)_4 - CH_2O$$

حمض الغلوكورونيك(لونه أحمر)

- ونفصّل في طرق المعايرة:
  - كاشف : A كبريتات النحاس لونه أزرق.
  - كاشف : B طرطرات الصوديوم والبوتاسيوم مع HNao وهو عديم اللون.

- وتكون أهمية طرطرات الصوديوم والبوتاسيوم إبقاء الناتجة عن تفاعل النحاس مع الصود بشكل منحل ولايتحول لراسب فيكون مجموع فهلنغ و لون أزرق.
- إذا كان لدينا سكر مرجع فإن هذا السكر سوف يرجع شاردة النحاس في محلول فهلنغ إلى شاردة النحاسي في أوكسيد النحاسي Cu2O ، وهو راسب أحمر آجري brick red
- تمكن المعايرة بأخذ هذا الراسب ووزنه (معايرة وزنية)، ولكنّها طريقة غير دقيقة، لذا تم التعديل على هذه الطريقة لتصبح باسم طريقة كوس – بونان (معايرة حجمية) أو تسمى (فهلنغ المعدلة).
- طريقة فهلنغ المعدلة
- في هذه الطريقة(كوس بونان)تتم إضافة فروسيانور البوتاسيوم 5% لحل الراسب الأحمر فيتغير اللون من أزرق إلى أخضر إلى أصفر إلى أسمر فأسود، واسوداد المحلول يشير إلىCu2O
- انتهاء المعايرة، فيكون فروسيانور البوتاسيوم بمثابة مشعر، وتتحول المعايرة من وزنية إلى معايرة حجمية(لذلك تسمى فهلنغ المعدلة) وتكون معادلتها:

$$Cuso4 + NaoH \rightarrow CU(0H)2$$

2. طريقة لوف شورل

تعتمد هذه الطريقة أيضاً على الخواص الإرجاعية للسكاكر، ويقوم مبدأ هذه الطريقة على أنه

إذا تمت إضافة محلول يودور البوتاسيوم KI (العديم اللون) إلى محلول كبريتات النحاس

ذي اللون الأزرق) فإنّهما يتفاعلان مشكلين كبريتات البوتاسيوم ويودور النحاس وفق المعادلة الآتية:

$$K2SO4 + CuI2 + 2KI \leftrightarrow CuSO4$$

لكنّ يودور النحاس مركّب غير ثابت، فيتفكك إلى اليود ويود النحاسي .يمتلك اليود لوناً بني، وتتم معايرته بتحت كبريتيت الصوديوم ويتم اصطلاح هذا المصروف ب v1 واعتبار التجربة تجربة شاهدة.

في التجربة الفعلية يوضع محلول كبريتات النحاس مع يودور البوتاسيوم(نفس كميات التجربة الشاهدة)لكن يضاف إليهما أيضاً المحلول السكري المرادة معايرته(يجب أن يكون مرجعاً)

حيث يتفاعل السكر مع كبريتات النحاس بقدر كميته، وما فاض من كبريتات النحاس يخضع

لتفاعل مشابه للذي في التجربة الشاهدة، فتصبح المعايرة معايرة بالرجوع، ويكون المصروف v2 .

ويكون المصروف v1 أكبر من v2 ، ويكون مقدار الفرق بينهما تقابل السكر المرجع من السكر، حيث يُقارن الناتج بجداول مرجعية لمعرفة التركيز.

3. طريقة بيرتراند :Bertrand method

- تعتمد هذه الطريقة كذلك على الخواص الإرجاعية للسكاكر لكبريتات النحاس، حيث يتشكل بداية نتيجة الإرجاع راسب من أوكسيد النحاسي لونه أحمر آجري:

$$2Cu^{+2} + 2OH^{-} + 2e- \leftrightarrow Cu_2O + H_2O$$

- بدلاً من حل هذا الراسب في فروسيانور البوتاسيوم كما في طريقة فهلنغ يتم حله في محلول من كبريتات الحديد، حيث تتم أكسدة النحاسي في أوكسيد النحاسي إلى نحاس وإرجاع الحديد في كبريتات الحديد إلى حديدي:

$$Cu_2O + 2H^{+} + 2Fe^{+3} \leftrightarrow 2Fe+^{2} + H_2O+ 2Cu^{+2}$$

- بعد ذلك تتم معايرة كبريتات الحديدي المتشكلة ببرمنغنات البوتاسيوم بوجود كاشف الفينانترولين الذي يحول اللون من أخضر إلى أورانج يدل على نهاية المعايرة:

$$5Fe^{+2} + MnO^{-}_4 + 8H^{+} \leftrightarrows Mn^{+2} + 4H_2O + 5Fe^{+3}$$

- الملخص: هي طريقة تعتمد على الخصائص الإرجاعية، حيث نستخدم كبريتات الحديد في إرجاع البرمنغنات إلى منغنيز.
- مشكلة الطريقة أنها طويلة، ومشكلة الطرق الثلاثة السابقة أنها لا تعاير إلا السكاكر المرجعة، والسكروز مثلاً غير مرجع، فكان لا بد من طرق أخرى لمعايرته.
- تمكن معايرة السكروز في مزيج من السكاكر بمعايرة السكاكر المرجعة أولاً، ثم حلمهة السكروز (إلى سكاكر مرجعة) عبر إضافة HCl ووضعه على حمام مائي ثم معايرة إجمالي السكاكر المرجعة، ويكون الفرق بينهما عائداً إلى السكروز.

4. طريقة مقياس الاستقطاب: Polarimetric Method

- نتذكر أن المركبات عديمة التناظر المرآتي chiral تحرف الضوء المستقطب polarized light .

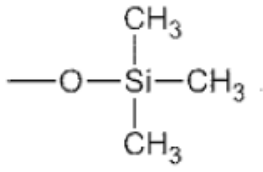
- بما أن جميع السكاكر تحتوي مركز عدم تناظر فهي قادرة على حرف الضوء المستقطب.
- يتم تحري زاوية التدوير باستخدام مقياس الاستقطاب. Polarimeter

التدوير البصري :Optical rotatio هو الزاوية التي يدور من خلالها المستوى الاهتزازي للاستقطاب الخطّي للضوء حينما يعبر الضوء المستقطب خلال محلول يحوي مركّباً فعالاً ضوئياً.

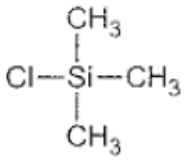
إذا لم يُنص على أمور محددة فإنه عادة ما يتم قياس التدوير البصري بشعاع الصوديوم على طبقة بثخن 1 دسم عند درجة حرارة 20^{o} س.

5.الكروماتوغرافيا غاز – سائل:

تتطلب هذه الطريقة أن يكون المركّب طيار ا، ولكن السكاكر جميعها مركبات صلبة، لذلك يتطلب الأمر اشتقاقها أولاً، حيث تشكّل السكاكر مركب تري ميتيل سيليل إيتر Trimethylsilyl etherمن خلال تفاعلها مع مركّب تري ميتيل كلوروسسيلان Trimethyl chlorosilane

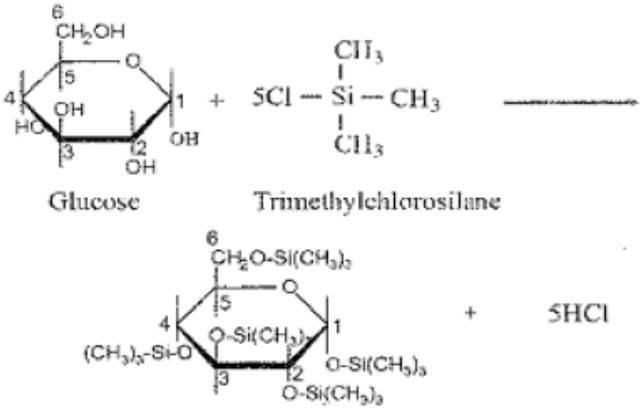


رابط إيتري



تري ميتيل كلوروسيلان

فمثلاً يتم اشتقاق الغلوكوز على النحو الآتي:



Glucose Trimethylchlorosilane

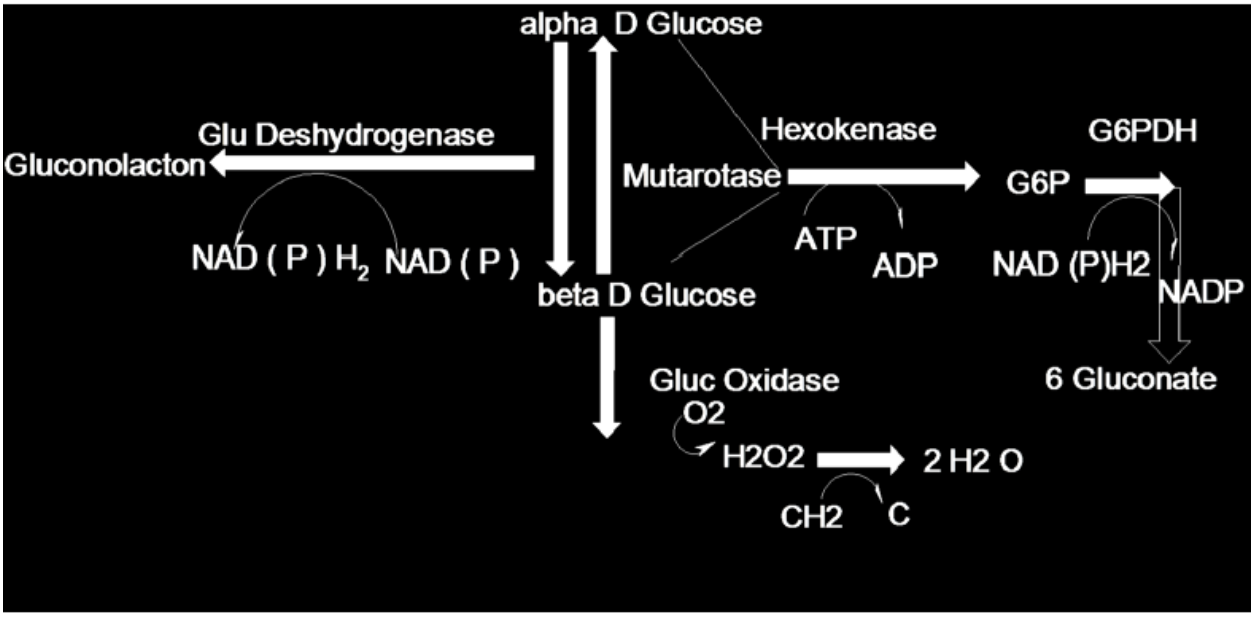
- كما يمكن استخدام. HPLC

6.الطرائق الإنزيمية: Enzyme methods

تعتمد الطرائق الإنزيمية على تفاعلات لونيّة باستخدام إنزيم، وهي طرائق لقياس الغلوكوز glucose measurement methodsغالباً ما تستخدم في المعايرات الحيوية، حيث نجد حالياً ثلاثة أنظمة إنزيمية لقياس الغلوكوز، وهي:

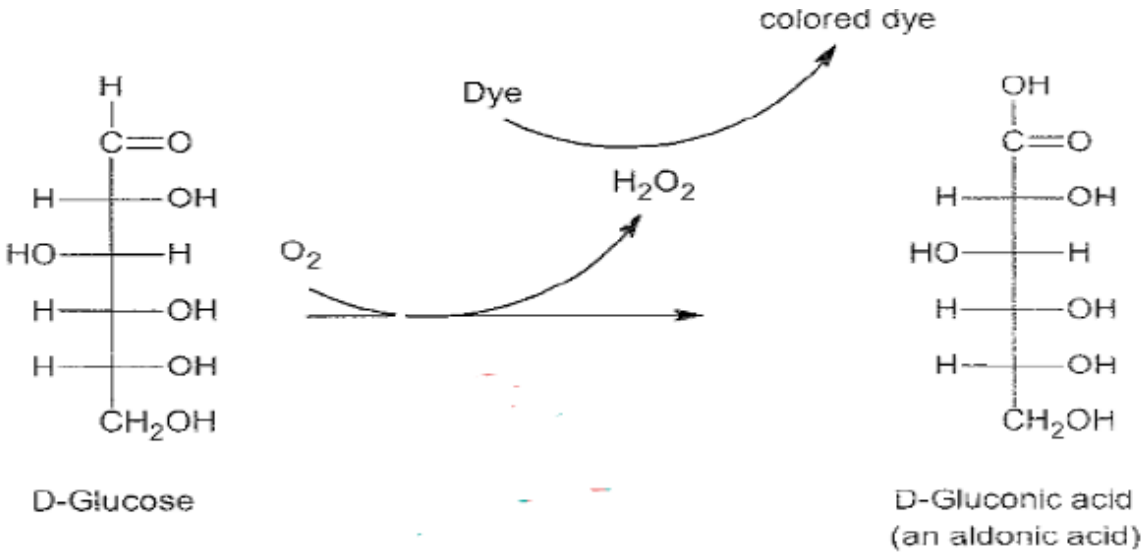
A. الغلوكوز أوكسيداز. glucose oxidase
B. الغلوكوز ديهيدروجيناز. Glucose dehydrogenase
C. الهكسوكيناز. Hexokinase

يتولّد عن هذه الطرق مركبات يمكن قياسها إما ضوئياً أو بتيار كهربائي يتناسب مع تركيز الغلوكوز البدئي.



➢ **<u>الغلوكوز أوكسيداز:</u>**

يؤكسد الغلوكوز أوكسيداز الغلوكوز إلى حمض – D غلوكونيك(وهو حمض ألدوني)وينتج عن ذلك الماء الأوكسجيني، ويقوم الماء الأوكسجيني بأكسدة صباغ أورتو – ديانيزيدين عديم اللون إلى مركّب ملوّن يقاس بمقياس الطيف الضوئي، كلما كان اللون أغمق ← كلما تشكل الماء أوكسجيني بشكل أكبر← وهذا يدل على وجود غلوكوز بشكل أكبر.

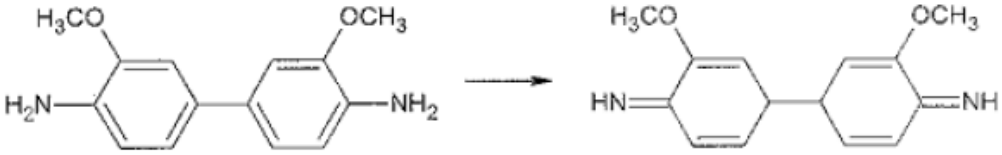


وتكون التفاعلات على النحو الآتي:

$$D-Glucose + O_2 \xrightarrow{\text{Glucose Oxidase}} Gluconic\ acid + H_2O_2$$

$$H_2O_2 + O,\ Dianisidine \xrightarrow{\text{Peroxidase}} 2H_2O + oxi.\ O,\ dianisidine$$

عديم اللون بني



- **الهسكوكيناز:**

يأخذ الهيسكوكيناز فوسفوراً منATP ويثبته على الغلوكوز معطياً الغلوكوز -6- فوسفات و ADP ، ويتفاعل الغلوكوز-6- فوسفات مع +NADP معطياً الغلوكونات -6- فوسفات و NADPHو +H بوساطة أنزيم G-6-P دي هيدروجيناز كما يلي:

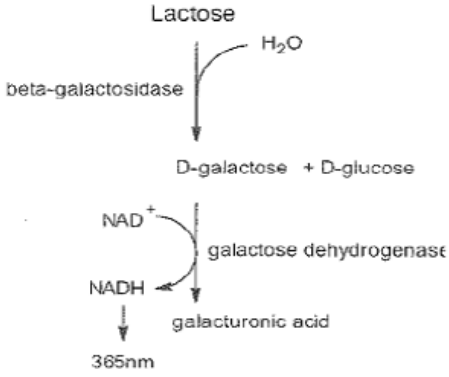
$$Glucose + ATP \xrightarrow{\text{Hexokinase}} G\text{-}6\text{-}P + ADP$$

$$G6P + NADP^+ \xrightarrow{\text{G6P DH}} Gluconate\ 6\ phosphate + NADPH + H^+$$

حيث $NADP^+$: هو النيكوتين أميد أدينين دي نوكليوتيد فوسفات.

إن كمية NADPH المتشكلة في هذا التفاعل تكون ستيكومترية مع كمية الغلوكوز حيث يُقاس NADPH بامتصاصه عند طول موجة 334 nm.

❖ بنفس الطريقة تمكن معايرة اللاكتوز بحلمهته بالإنزيم بيتا – غالاكتوزيداز(وهو نفسه أنزيم اللاكتاز) الذي يفككه إلى D – غالاكتوز و D – غلوكوز. يعطي D – غالاكتوز مع إنزيم غالاكتوز ديهيدروجيناز حمض الغالاكتورونيك، محولاً في طريقه +NAD إلى NADH التي تقاس بامتصاصها عند طول موجة 365 nm .



معايرة عديدات السكريد: Polysaccharides

عادة ما تنطوي معايرة عديدات السكريد على إجراء حلمهة إنزيمية أو كيميائية لها متبوعة بتحليل للمواحيد الناتجة عن ذلك.

يعطي الأميلوز مع اليود لوناً أزرق شهيراً(فاللون الأزرق لليود مع النشاء عائد إلى تشكيل اليود معقداً مع الأميلوز لا الأميلوبكتين، حيث يتعقّد اليود ضمن لولب الأميلوز)،وباستخدام مقياس الطيف الضوئي يمكن تحديد مقدار معقّد الأميلوز – يود وفقاً لقراءة الجهاز.

أما الأميلوبكتين وحده فيعطي مع اليود لوناً ضارباً إلى الحمرةreddish

نهاية المحاضرة السادسة

ملحق المحاضرة الخامسة

1 = ميتان methane، 2 = إيتان ethan، 3 = بروبان propane، 4 = بوتان butane، 5 = بنتان pentane، 6 = هيكسان hexane، 7 = هيبتان heptane، 8 = أوكتان octane، 9 = نونان nonan، 10 = ديكان decan، 11 = آن ديكان undecan، 12 = دوديكان dodecan، 13 = تري ديكان tridecan، 14 = تيترا ديكان tetradecan،16:هكساديكان ,18 : Hexadecan, أوكتاديكانoctadecan، 20 = إيكوسان eicosane، 21 = هين إيكوسان heneicosane، 22 = دوكوسان Docosane، 23 = تري كوسان Tricosane..

1 = مونو mono، 2 = دي di، 3 = تري tri، 4 = تيترا tetro، 5 = بنتا Penta، 6 = هيكسا hexa، 7 = هيبتا hepta، 8 = أوكتا octa، 9 = نونا nona، 10 = ديكا deca.