

جامعة حماه
كلية الصيدلة
كيمياء الأغذية و مراقبتها

عبدالكريم مغمومه

السكريات

المحاضره 4

مقدمة

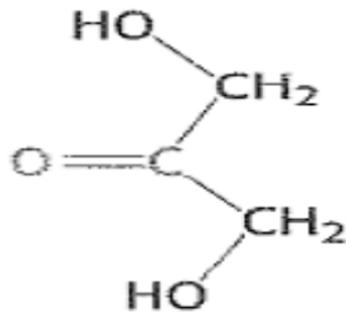
- تتشكل السكريات في النباتات من خلال عملية التركيب الضوئي ، وهي مصدر مهم للطاقة،
- تمثل السكريات (CHOs) طاقة مخزنة من أجل النباتات والحيوانات (النشاء، الغليكوجين والسيللوز)
- تؤدي السكريات وظائف هامة في فيزيولوجيا البشر، وهي جزء من الغليكوبروتينات والغليكوليبيدات الموجودة في الجسم
- تمتلك السكاكر الصيغة العامة $C_n(H_2O)_n$

تصنيف السكريات

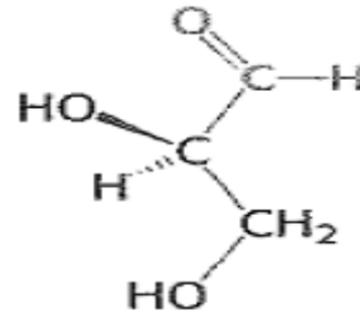
1. المجموعة الوظيفية
2. عدد ذرات الكربون في السكر
3. عدد السكاكر المتحددة معاً
4. تجانس أو تغاير السكر

1- تقسيم السكريات وفقاً للمجموعة الوظيفية

- سكار ألدوز : Aldose (تحتوي مجموعة ألدهيدية)، ومن السكار الأحادية التي تنتمي إلى هذه المجموعة هي الجلوكوز والغالكتوز والريبوز والجليسرالدهايد. الجليسرالدهايد هو أول السكار الألدهيدية، ممتكاً 3 ذرات كربون.
- سكار كيتوز : Ketoses (تحتوي مجموعة كيتونية)، والسكار الأحادي الأهم في هذه المجموعة المماكب الكيتوني من الجليسرالدهايد هو الديهيدروكسي أسيتون، وهو السكار الوحيد الذي لا يملك مركز عدم تناظر، حاملاً على ذرة الكربون في مجموعة الكربونيل مجموعتين CH_2OH .



Dihydroxyacetone
(a ketose)



D-Glyceraldehyde
(an aldose)

2- تقسيم السكريات حسب عدد السكاكر المتحدده معا

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

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

3- 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	الألوز 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.

3- تقسيم السكريات وفق للتجانس أو التغاير

تصنف السكاكر وفقاً لذلك إلى

- السكاكر المتجانسة Holosides ، وتكون إما أوليغوزيدات Oligosides أو بولييزيدات Polysides مثل النشاء (فتحطّم النشاء يعطي الغلوكوز فقط، لذلك يدعى سكرًا متجانسًا).
- السكاكر المتغايرة Heterosides ، وفيها يتصل الجزء السكري بجزء غير سكري، فالسكاكر المتجانسة تحوي الذرات C و H و O فقط، وتدعى متغايرة إذا اتصلت مثلاً بليبيد lipid أو بروتين كالجليكوبروتين أو بذرات أخرى، مثلاً:

O – Heterosides.

N – Heterosides.

C – Heterosides.

S – Heterosides

مصادر السكريات

- يختلف محتوى الأغذية من السكاكر باختلافها، فأكثر السكاكر توافرا في الفواكه هو الفركتوز، أما أكثرها في الخضراوات كالشوندر وقصب السكر والبطاطا الحلوة فهو السكروز
- السكر 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 أعلى السكاكر الطبيعية)
- يبين الجدول الآتي الحلاوة النسبية للسكاكر

الحلاوه النسبية للسكاكر

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

المنسب السكري للأغذية

- المنسب السكري : Glycemic index (GI) لغذاء ما هو قيمة تدلّ على قدرة هذا الغذاء على رفع سكر 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 الإطاء (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 بالمرّة الأولى فنأخذ 50g تفّاح) وتُحسب ال AUC ثم يتم نسبها إلى AUC محلول الغلوكوز واستنتاج قيمة المنسب السكري 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.

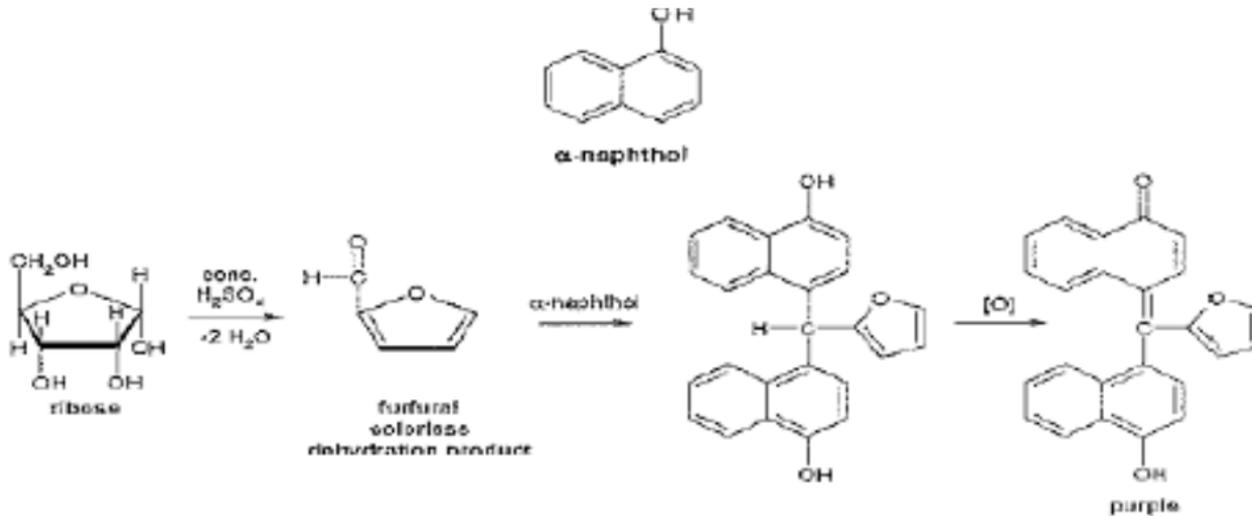
الكشف عن السكريات

➤ 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.

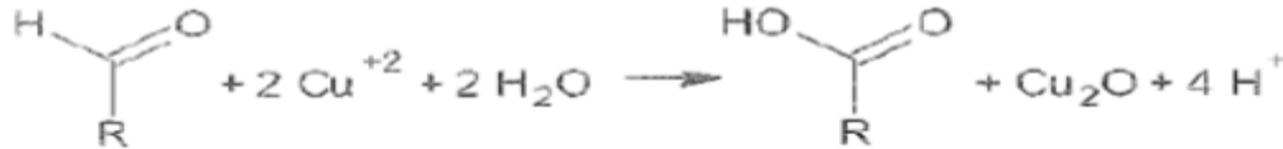


2. اختبار بارفود: Barfoed's test

- يفيد في تحديد نوع السكر أهو أحادي أم ثنائي.

يعتمد اختبار بارفود على الخصائص الإرجاعية للسكر، يعمل هذا التفاعل على إرجاع شاردة النحاس الثنائي الى أوكسيد النحاسي O_2Cu الأحمر مما يشير إلى وجود سكر 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.

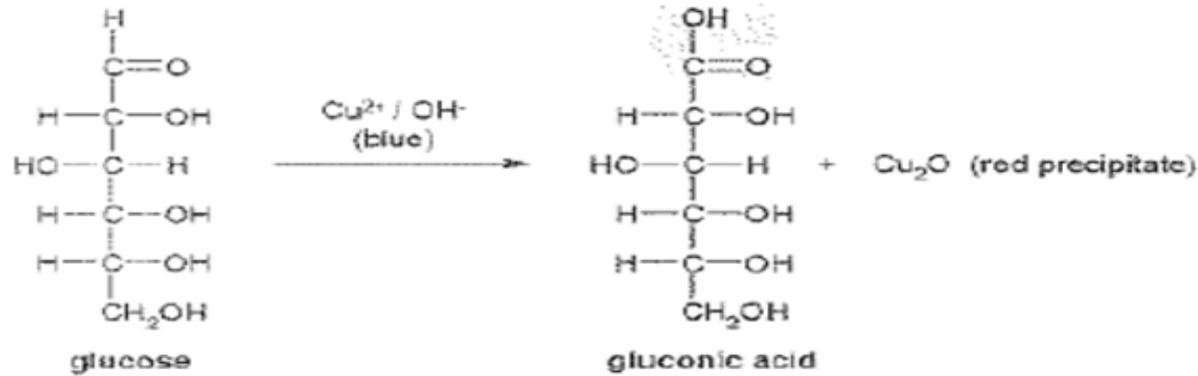


في نهاية هذا التفاعل نكون أمام احتمالين:

- 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 يميز لنا بين السكر المرجع وغير المرجع، وهو الاختبار التالي.

3. اختبار بينيديكت Benedict's test :

- يتفاعل كاشف بينيديكت (كبريتات النحاس CuSO_4 + حمض) مع السكاكر المرجعة ليشكل رواسب غير عضوية يمكن تحريها 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 سكر مرجع.

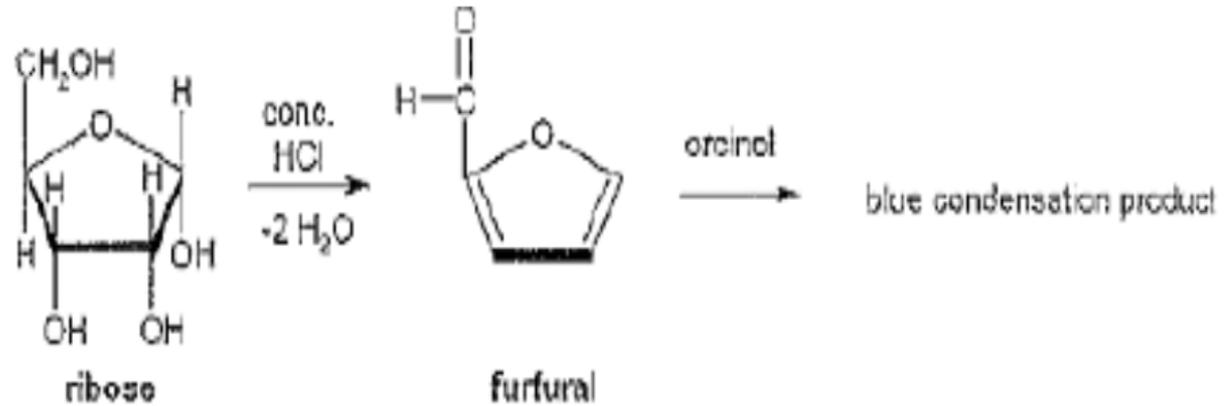


إذا كان اختبار بينيديكت إيجابياً فالسكر هو إما مالتوز أو لاكتوز، وإذا كان سلبياً فهو سكروز.

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 فالسكر سداسي



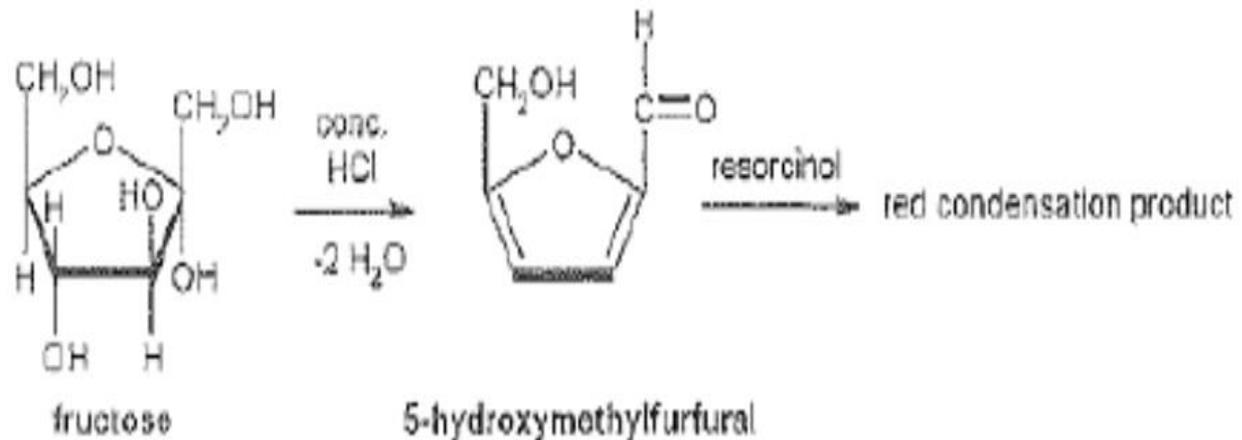
بعد تعيين السكر باختبار بيال، فإذا كان سداسياً فيتعين علينا معرفة نوع هذا السكر، هل هو ألدوز أم كيتوز، ولذلك نلجأ إلى الاختبار التالي، اختبار سيليفانوف.

5. اختبار سيلفانوف: Seliwanoff test

● تفاعل نوعي للوظيفة الكيتونية يستخدم للتفريق بين السكاكر الألدهيدية والكيتونية (كالفركتوز).

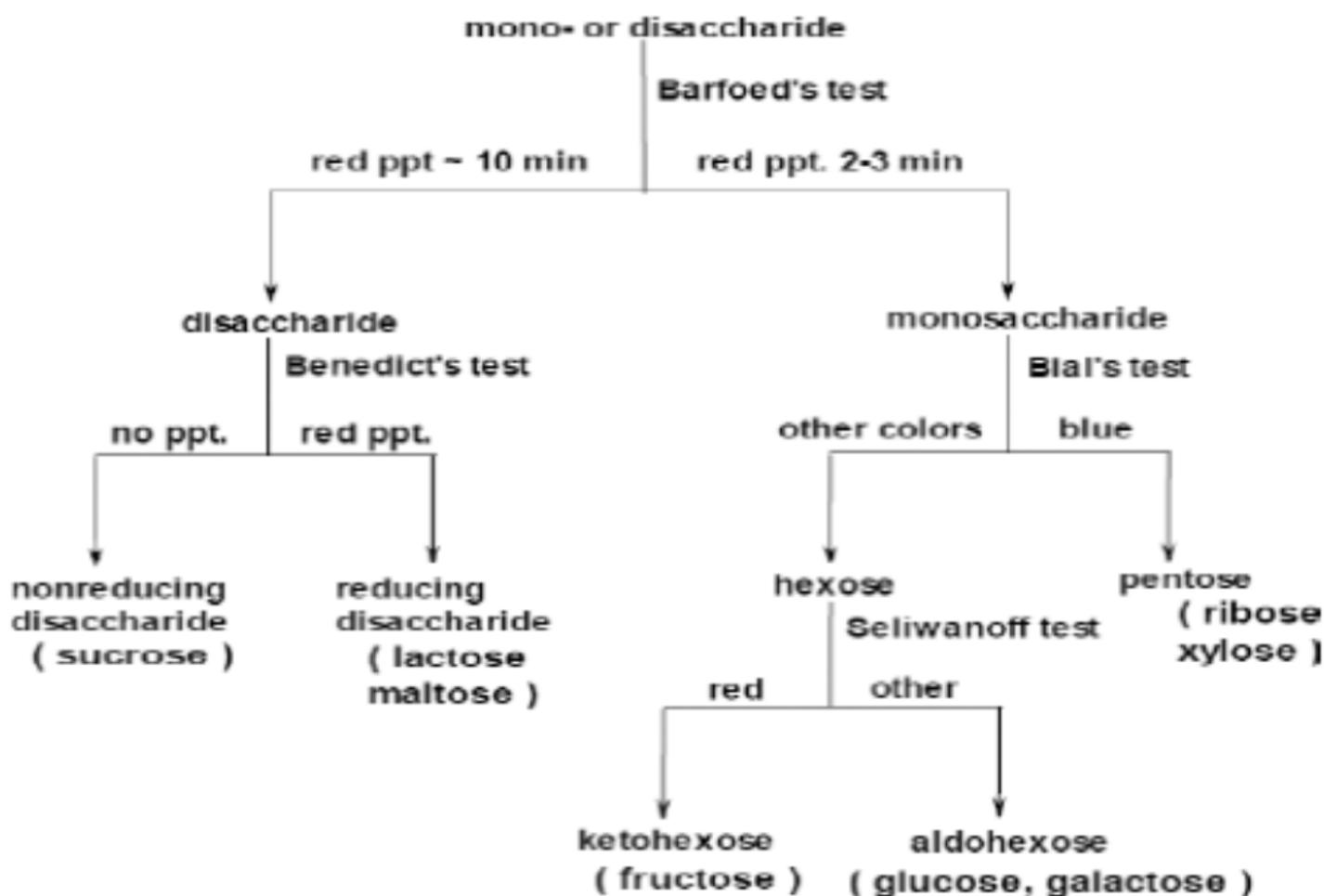
● كاشف سيلفانوف: حمض HCl المركز + الريزورسينول.

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 ليشكل مركباً أحمر اللون.



يلخص المخطط الآتي الخطوات المتسلسلة للتفاعلات السابقة للوصول إلى

نوع السكر:



معايرة السكاكر

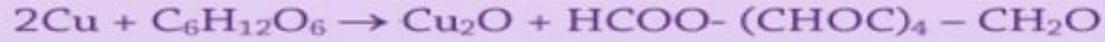
- الخطوة الأساسية في معايرة السكاكر هي بالاعتماد على الخصائص الإرجاعية حيث تنقسم السكاكر إلى مرجعة وغير مرجعة
- تتضمن السكاكر المرجعة كلا من الغلوكوز والجالاكتوز والفركتوز والمالتوز واللاكتوز
- تتضمن السكاكر غير المرجعة كلا من السكروز والرافينوز (سكر ثلاثي) والسيللوز والأميلوبكتين (النشاء) والديكستريينات

طرق معايرة السكاكر

1. طريقة فهانغ.
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 السكر على إرجاع النحاس في محلول فهلنغ A إلى أوكسيد النحاسي cuprous oxide الأحمر الأجرى غير الذواب، ويكون ذلك وفق المعادلة الآتية:



حمض الفلوكورونيك (لونه أحمر)

- ونفصل 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 Cu_2O ، وهو راسب أحمر آجري brick red
- تمكن المعايرة بأخذ هذا الراسب ووزنه (معايرة وزنية)، ولكتّها 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 إلى Cu_2O
- انتهاء المعايرة، فيكون فروسيانور البوتاسيوم بمثابة مشعر، وتتحول المعايرة من وزنية إلى معايرة حجمية (لذلك تسمى فهلنغ المعدلة) وتكون معادلتها:



2. طريقة لوف شورل

تعتمد هذه الطريقة أيضاً على الخواص الإرجاعية للساكر، ويقوم مبدأ هذه الطريقة على أنه إذا تمت إضافة محلول يودور البوتاسيوم KI (العديم اللون) إلى محلول كبريتات النحاس ذي اللون الأزرق (فإنهما يتفاعلا لتشكيلين كبريتات البوتاسيوم ويودور النحاس وفق المعادلة الآتية:



لكن يودور النحاس مركب غير ثابت، فيتفكك إلى اليود ويود النحاسي يمتلك اليود لوناً بني، وتتم معايرته بتحت كبريتيت الصوديوم ويتم اصطلاح هذا المصروف بـ [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

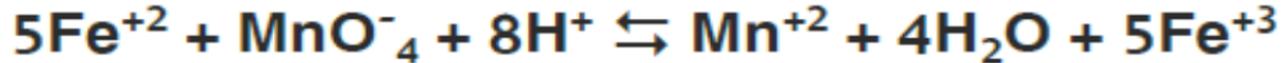
- تعتمد هذه الطريقة كذلك على الخواص الإرجاعية للساكر لكبريتات النحاس، حيث يتشكل بداية نتيجة الإرجاع راسب من أكسيد النحاسي لونه أحمر أجري:



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



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



- 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 تعابير إلا الساكر المرجعة، والسكروز مثلاً غير مرجع، فكان لا بد من طرق أخرى لمعايرته.
- تمكن معايرة السكروز في مزيج من الساكر بمعايرة الساكر المرجعة أولاً، ثم حلمهة السكروز (إلى ساكر مرجعة) عبر إضافة HCl ووضعه على حمام مائي ثم معايرة إجمالي الساكر 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

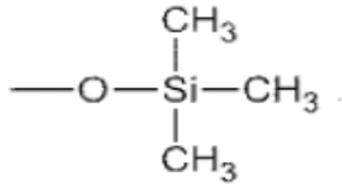
التدوير البصري: Optical rotatio هو الزاوية التي يدور من خلالها المستوى الاهتزازي للاستقطاب الخطي للضوء حينما يعبر الضوء المستقطب خلال محلول يحوي مركباً فعالاً ضوئياً.

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

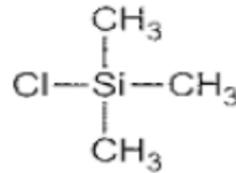
5. الكروماتوغرافيا غاز - سائل:

تتطلب هذه الطريقة أن يكون المركب طياراً، ولكن السكاكر جميعها مركبات صلبة، لذلك يتطلب الأمر اشتقاقها أولاً، حيث تشكل السكاكر مركب تري ميثيل سيليل إيثري

Trimethylsilyl ether من خلال تفاعلها مع مركب تري ميثيل كلوروسيلان Trimethyl chlorosilane

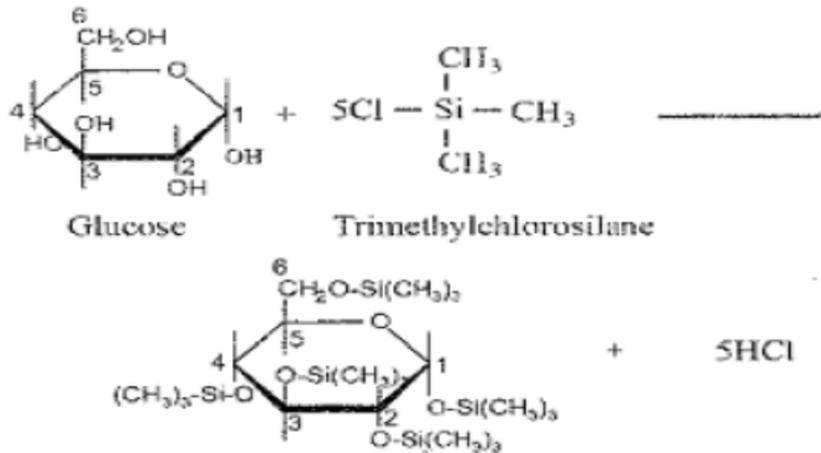


رابط إيثري



تري ميثيل كلوروسيلان

فمثلاً يتم اشتقاق الغلوكوز على النحو الآتي:



6. الطرائق الإنزيمية: Enzyme methods

تعتمد الطرائق الإنزيمية على تفاعلات لونية باستخدام إنزيم، وهي طرائق لقياس الغلوكوز glucose measurement methods غالباً ما تستخدم في المعايير الحيوية، حيث نجد حالياً ثلاثة أنظمة إنزيمية لقياس الغلوكوز، وهي:

A. الغلوكوز أوكسيداز. glucose oxidase.

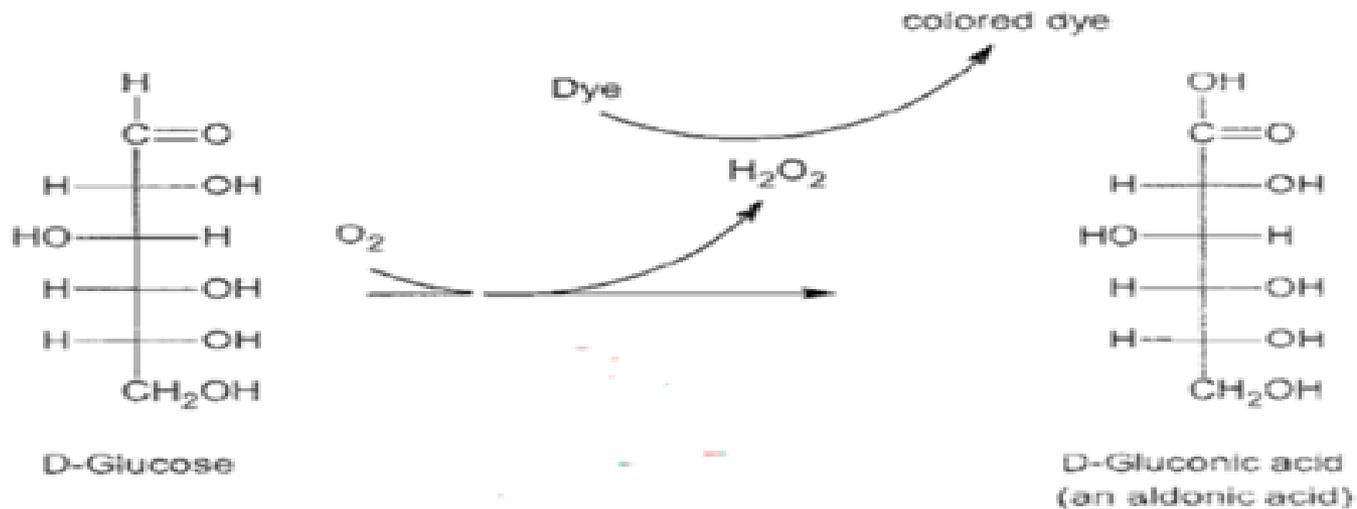
B. الغلوكوز ديهيدروجيناز. Glucose dehydrogenase.

C. الهكسوكيناز. Hexokinase.

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

➤ الغلوكوز أوكسيداز:

يؤكسد الغلوكوز أوكسيداز الغلوكوز إلى حمض D - غلوكونيك (وهو حمض الدوني) وينتج عن ذلك الماء الأوكسجيني، ويقوم الماء الأوكسجيني بأكسدة صباغ أورتو - ديانيزيدين عديم اللون إلى مرئب ملون 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:



عديم اللون

بني



➤ الهيسكوكيناز:

يأخذ الهيسكوكيناز فوسفوراً من ATP ويثبته على الغلوكوز معطياً الغلوكوز -6- فوسفات و ADP ، ويتفاعل الغلوكوز -6- فوسفات مع $NADP^+$ معطياً الغلوكونات -6- فوسفات و $NADPH$ و H^+ بواسطة أنزيم G-6-P دي هيدروجيناز كما يلي:



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

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

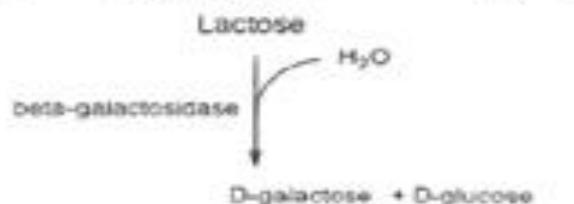
❖ بنفس الطريقة تمكن معايرة اللاكتوز بحلمته بالإنزيم بيتا - غالاكتوزيداز (وهو نفسه أنزيم

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 السكريات

عادة ما تنطوي معايرة عديدات السكريد على إجراء حلمة إنزيمية أو كيميائية لها متبوعة بتحليل للمواحد 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 يتعدّ اليود ضمن لولب الأميلوز)، وباستخدام مقياس الطيف الضوئي يمكن تحديد مقدار معقدّ الأميلوز – يود وفقاً لقراءة الجهاز.

أما الأميلوبكتين وحده فيعطي مع اليود لوناً ضارباً إلى الحمرة reddish