

كلية الصيدلة
السنة الرابعة

السكريات

د. لينا صبح

Food Chemistry | كيمياء الأغذية

نظري

40

140

RB Pharmac

فريق الكليات الحمراء التطوعي

السلام عليكم ورحمة الله وبركاته

نفتتح معكم هذه المحاضرة بفقرة صغيرة تتمة بحث البروتينات ثم سنبدأ بموضوع جديد وهو

السكريات * _ *



جودة البروتين:

❖ لا تمتلك جميع البروتينات نفس الجودة، ويتم تحديد جودة بروتين ما بحسب الحموضة الأمينية الموجودة فيه، فكلما احتوى البروتين حموضاً أمينياً أساسية أكثر كان أكثر جودة.

ندعو الحموض الأمينية الناقصة من غذاء ما بالحموض الأمينية (المحدودة Limited amino acids

كما نعلم يوجد نوعين من البروتينات :

➤ البروتينات الحيوانية: ذات جودة عالية فهي لا تفتقر إلى أي حمض أميني.

➤ البروتينات النباتية: ذات جودة منخفضة أو بروتينات غير كاملة، أي إنها تحتوي حموضاً أمينية محدودة، ونذكر الحبوب والبقول كمثال توضيحي:

⇐ فلقد وُجد أن البقوليات Legumes تحتوي الحمضين الأميين الليزين والإيزولوسين، ولكنها تفتقر إلى الميثيونين (أساس تصنيع السستئين) والتربتوفان (سؤال امتحان وطني)، فإذا ما اقتصر الغذاء على البقوليات فقط فلا بد أن يحدث عوز في التربتوفان و الميثيونين (وبالتالي عوز في السستئين).

⇐ أما الحبوب Grains فهي تحتوي الميثيونين والتربتوفان ولكنها تفتقر إلى الليزين والإيزولوسين، فإذا ما اقتصر الغذاء على الحبوب فقط فلا بد أن يحدث عوز في الليزين والإيزولوسين.

لذلك ينصح النباتيون بتناول البقول والحبوب -العدس مع الأرز مثلاً أو الذرة مع الحمص- لتحقيق التكامل في الغذاء وضمان الحصول على كافة الحموض الأمينية الأساسية (التي لا يمكن للجسم تصنيعها)، وهو ما يدعى بالمعاوضة.

جدول يبين الحموض الأمينية الموجودة في كل من البقوليات والحبوب:

	Ile	Lys	Met	Trp
Legumes				
Grains				
Together				



❖ حينما يتناول الإنسان بروتيناً ما فإنه يتفكك في جهاز الهضم إلى حموضه الأمينية التي تمتص إلى الدوران ثم تسلك بالجسم طرق مختلفة:
(١) يستخدمها الجسم لتصنيع بروتينات جديدة.

(٢) في تصنيع مركبات نيتروجينية غير بروتينية كالبيورينات و البيريميديينات.

(٣) في إنتاج الطاقة (عبر أكسدة البروتين) وهي أسوأ مصادر الطاقة، إذ لا يستخدمها الجسم إلا بعد استنفاد السكريات والدهن.

✳ إذا سلك الجسم طريق تصنيع بروتينات جديدة ولم يكن لديه مخزون كافٍ من الحموض الأمينية اللازمة فإن اصطناع البروتينات يتوقف، فإذا افترضنا أن بروتيناً يحتوي الحموض الأمينية C و A و R (رموز عشوائية لتوضيح المثال) بالترتيب CAR. فإذا ما كان الحمض الأميني C محدوداً فإنه لن تبقى منه كمية كافية لاستكمال اصطناع سلسلة البروتين ولن يستطيع الجسم وضع حمض أميني بدل آخر ← توقف عميلة التصنيع:

CCCC
AAAAAAAAA ⇒ CAR, CAR, CAR, CAR, CAR, R, A, A, A
RRRRRR

والحل هو التعويض بغذاء آخر يحتوي بروتينات أخرى (بروتينات تكميلية Complementary proteins) تكون فيها كمية الحمض C أكثر لضمان استمرارية التصنيع وهذا هو مبدأ **المعاوضة**:

CC CCCC
AAAA + AA ⇒ CAR, CAR, CAR, CAR, CAR, CAR
RRR RRR





METHODS FOR EVALUATING PROTEIN QUALITY طرق تحديد جودة البروتين

الحرز الكيميائي
CS

قابلية الهضم
TD

القيمة الحيوية
BV

حرز الحموض
الأمينية AAS

نسبة كفاءة
البروتين PER

صافي استخدام
البروتين NPU

قابلية هضم البروتين (True Protein digestibility) (TD)

من أبسط الطرق لتحديد جودة البروتين ، فكلما كانت قابلية هضم البروتين أكبر كان أكثر جودة.

العوامل المؤثرة على قابلية البروتين للهضم :

- ❖ **هيئة البروتين Protein conformation:** تتواجد الحموض الأمينية بشكلين فراغيين ميم D وميسر L وفي الغذاء تكون من الشكل الميسر غالباً.
- ❖ **حجم جزيئة البروتين ومساحة سطحها Size and surface of the protein particle.**
- ❖ **عمليات المعالجة:** فسلق البيض يسهل هضم البروتين نتيجة لتمسخه، وسحق الحبوب يجعل سطح التماس أوسع ويسهل عملية الهضم.
- ❖ **العوامل المضادة للتغذية Ant nutritional factors،** فمثلاً: تحتوي بعض أنواع البقوليات مثبطات للتريبسين **Trypsin inhibitor:** التي تثبط التريبسين والكيموتريبسين (أنزيمات هاضمة للبروتينات) فيتوقف هضم البروتين ➔ تقل قابلية الهضم ➔ تنخفض جودة البروتين، ويتم التخلص من مثبطات التريبسين بطبخ البقول.

ونذكر من المحاضرة السابقة بروتين الأفيدين الذي يرتبط بالبروتين (فيتامين B7) ويمنع الاستفادة منه ➔ نصنف الأفيدين كمضاد تغذية.



❖ البروتين المرتبط إلى المعادن أو اللييدات أو الحموض النووية (نيكلوبروتين) أو السيللوز أو عديدات السكريد الأخرى (جليكوبروتين) يمكن أن محدود قابلية الهضم جزئياً، كما أن تناول بعض الألياف مع البروتينات يمكن أن يشكل معقدات معها، فالتانينات في الشاي يمكن أن تشكل أيضاً معقدات مع البروتين فتحد من هضمها وامتصاصها.

- تحسب قابلية الهضم الحقيقية True Digestibility (TD) وفق العلاقة الآتية:

$$\text{true digestibility} = \frac{N_{\text{absorbed}}}{N_{\text{intake}}} \times 100$$

حيث:

- N_{absorbed} تشير إلى البروتين الممتص من الأمعاء .

- N_{intake} تشير إلى البروتين المتناول.

حيث **البروتين الممتص** = كمية البروتين المتناول in take - كمية البروتين المطروحة في البراز eliminated ، وبالتالي:

$$\text{true digestibility} = \frac{N_{\text{intake}} - N_{\text{eliminated}}}{N_{\text{intake}}} \times 100$$

القيمة الحيوية (BV) Biological value

- لكن تبين أن الكلام السابق غير دقيق تماماً، إذ إن امتصاص الأمعاء لا يعبر عن استهلاك البروتين، فقد تمتص الأمعاء بشراهة مقداراً كبيراً من البروتين لكن لا يشترط أن يستخدمها الجسم كلها، فتطرح ما لم تستهلكه على شكل نيتروجين في البول، لذلك تم الاتفاق على مصطلح البروتين **المحتبس retained**، أي ما استفاد منه الجسم، وهو يساوي المتناول مطروحاً منه مجموع المطروح في البراز (الذي لم يمتص) مع المطروح في البول (الذي امتص لكن لم تكن ثمة حاجة إليه):

$$\text{المحتبس} = \text{المتناول} - (\text{المطروح في البراز} + \text{المطروح في البول})$$





❖ و باستخدام المحتبس من البروتين أمكن حساب القيمة الحيوية BV التي يعطيها هذا البروتين للجسم وهي تساوي المحتبس مقسوماً على الممتص:

$$BV = \frac{N_{\text{retained}}}{N_{\text{absorbed}}} \times 100$$

صافي استخدام البروتين (NPU) Net protein utilization

طريقة حساب تستند على المشاركة بين القيمة الحيوية وقابلية هضم بروتين الطعام، ويساوي TD مضروباً بـ BV أي المحتبس مقسوماً على المتناول:

$$NPU = TD \times BV \times 100 = \frac{N_{\text{absorbed}}}{N_{\text{intake}}} \times \frac{N_{\text{retained}}}{N_{\text{absorbed}}} \times 100 = \frac{N_{\text{retained}}}{N_{\text{intake}}} \times 100$$

- لو فرضنا تناولنا 100g بروتين عندها كمية امتصاص أكبر تعني هضم أكبر وكل ما امتص سوف يطرح بالبراز
- وكلما كانت القيم TB أو BV أو NPU أعلى كانت جودة البروتين أعلى.

نسبة كفاءة البروتين (PER) Protein efficiency ratio

- بما أن أكثر استخدام البروتين في الجسم هو بهدف البناء فلذلك تمّت الاستعانة بحيوانات التجربة لتحديد جودة البروتين بدقة وكانت خطة العمل كالآتي:
- قُسمت 10 فئران إلى مجموعتين الأولى مجموعة شاهدة وتسمى مجموعة الحمية diet group أعطيت غذاء لا يحتوي على بروتين إطلاقاً، وأعطيت الثانية مجموعة الاختبار test group غذاء يحوي البروتين المراد فحصه لمدة شهر و بانتهاء فترة الاختبار يفترض أن ينخفض وزن المجموعة التي لم تعط البروتين، وأن يزداد وزن التي أعطيت إيّاه بحسب جودة البروتين.





▲ ونقول أن نسبة كفاءة البروتين في النمو تعتمد على الوزن المكتسب في الفئران النامية مقسوماً على تناولها من بروتين طعام معيّن خلال فترة الاختبار، ويُحسب بتقسيم مجموع **القيمة المطلقة** للوزن المكتسب من قبل مجموعة الاختبار التي أعطيت البروتين والوزن المفقود من قبل مجموعة الحمية الأساسية (المجموعة الشاهدة التي لم تعط البروتين) على المتناول من البروتين:

$$PER = \frac{\text{wt gain test group} + \text{wt loss of basal diet group}}{\text{protein intake}}$$

فإذا اكتسبت مجموعة الاختبار 5 غرامات من الوزن، وفقدت المجموعة الشاهدة 10 غرامات من الوزن، فإن بسط العلاقة السابقة يساوي $5 + |-10| = 15$.

كلما كانت PER أعلى (ازداد وزن المجموعة الأولى ونقص وزن الأخرى) كان البروتين أجود

الحَزْر الكيمياء Chemical score

☞ طريقة أخرى تستخدم لتقييم جودة البروتين ، ويساوي النسبة المئوية لكمية الحموض الأمينية المحدودة في البروتين المختبر test protein مقسومة على كمية الحموض الأمينية المحدودة في البروتين المعياري reference protein (وغالباً ما يكون البروتين المعياري هو الكازئين أو بروتين البيض لأنه من أجود أنواع البروتينات)

مثلاً: البقول ينقصها الميثونين (يوجد بكمية محدودة) فنحسب كم غرام موجود منه في وزن معين من العينة المأخوذة وليكن x وننسبه إلى كمية هذا الحمض في بروتين البيض الموجود في وزن x من البيض .

$$\text{Chemical score} = \frac{\text{of limited amino acid in test protein}}{\text{g of limited amino acid in reference protein}} \times 100$$

مثال آخر حسابي: بروتين قمح ينقصه الليزين ويحتوي البيض من الليزين 72g/kg أما القمح فيحتوي 27g/kg فتكون

$$\text{Chemical score} = \frac{27}{72} \times 100 = 0.375 \times 100 = 37.5$$





حز الحموض الأمينية (AAS)

- * أو قابلية هضم البروتين المصححة بحرّز الحموض الأمينية
- * Protein digestibility corrected amino acid score (PDCAAS) وهي طريقة جديدة ومن المحتمل أنها أكثر دقة لتقييم جودة بروتينات الطعام.
- * وتستند على محتوى بروتين الطعام من الحموض الأمينية وقابلية هضمها الحقيقية وقدرتها على الإمداد بالحموض الأمينية التي لا غنى عنها بكميات كافية لاستيفاء احتياجات الجسم من الحموض الأمينية.
- * إن AAS يساوي نسبة الحموض الأمينية في البروتين المختبر على حاجة الجسم السليم اليومية من هذه الحموض الأمينية :

$$AAS = \frac{\% \text{ amino acid in test protein}}{\% \text{ correspondy amino acid requirment}}$$

- * فحساب AAS للميتيونين في فول الصويا مثلاً، فإننا نحسب النسبة المئوية للميتيونين في فول الصويا وننسبه إلى الحاجة اليومية للجسم من الميتيونين
- * يوضح الجدول الآتي مقارنة بين قيم الجودة لأشيع مصادر البروتين: (للاطلاع)
- لاحظ أن قيم البيض مرتفعة جميعها لذلك يعتبر من أجود البروتينات، وبالمقابل قيم الأرز وفول الصويا أقل لأنها مصادر نباتية وهي من البروتينات منخفضة الجودة.

مصدر البروتين	قابلية الهضم (%)	PER	BV	NPU
البيض	97	3.9	94	94
الحليب	95	3.1	84	82
اللحم، السمك	94	3.5	76	79
الأرز	88	2	73	70
فول الصويا	95	2.3	73	61



السكريات Carbohydrates

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 $C_6H_{12}O_6$ والأوكسجين وفق المعادلة الشهيرة:



تمثل السكريات (CHOs) طاقة مخزنة من أجل النباتات والحيوانات (النشاء، الغليكوجين والسيللوز).

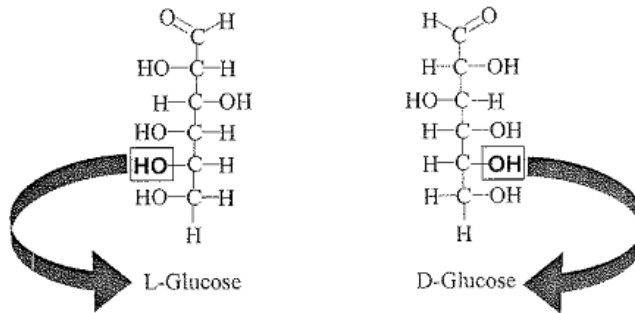
تؤدي السكريات وظائف هامة في فيزيولوجيا البشر، وهي جزء من الغليكوبروتينات و الغليكوليبيدات.

الصيغة العامة للسكاكر

تمتلك السكاكر الصيغة العامة $C_n(H_2O)_n$.

تسمى السكاكر بإضافة اللاحقة -ose مثال Glucose

بما أن السكريات تمتلك مركز عدم تناظر (أي تمتلك فحماً يحمل أربع مجموعات مختلفة: فحماً عديم التناظر المرآتي أو يدوياً chiral) فإن معظمها يمتلك مراكباً آخر، إما من الشكل D أو من الشكل L.



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





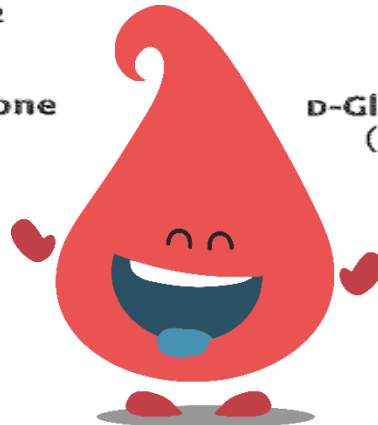
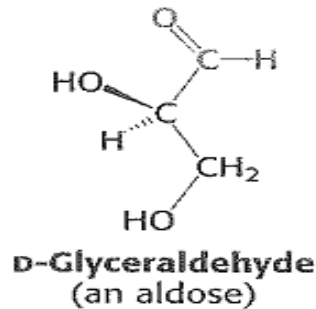
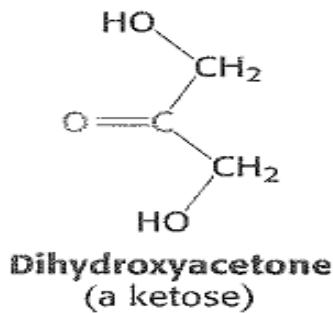
تصنيف السكريات

✳ تصنف السكاكر بعدة طرق نذكر منها التصنيف حسب:

- ❖ المجموعة الوظيفية.
- ❖ عدد ذرات الكربون في السكر.
- ❖ عدد السكاكر المتحدة معاً.
- ❖ تجانس أو تغاير السكر.

وفقاً للمجموعات الوظيفية يمكن تقسيم السكاكر إلى:

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





تصنف السكاكر بحسب عدد الساكر المتحددة معاً إلى:

- ① أحادية Monosaccharides تحوي سكرًا واحداً، ثنائية Disaccharides تحوي سكرين اثنين، ③ متعددة Polysaccharides.

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

الاسم	اشتقاق الاسم ومصادر السكر
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 أكثر شي)
الجالاكتوز Galactose	اشتق 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





الساكر الثنائية، تضم سكرين اثنين:

السكروز Sucrose	كلمة فرنسية للسكر sucre، وهو سكر ثنائي يحوي الغلوكوز والفركتوز، يدعى أيضاً سكر المائدة table sugar، سكر القصب cane sugar، سكر الشمندر beet sugar.
اللاكتوز Lactose	اشتق من الكلمة اللاتينية lact التي تعني الحليب، وهو سكر ثنائي يوجد في الحليب، يحوي الغلوكوز والجالاكتوز. يدعى سكر الحليب.
المالتوز Maltose	كلمة فرنسية للشعير malt، وهو سكر ثنائي يحوي وحدتين من الغلوكوز، يوجد في الحبوب المستنبطة المستخدمة في صناعة البيرة، لذا يدعى سكر الشعير.

عديدات السكريد الشائعة

النشاء Starch	تخزن 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 خطي يمتلك العديد من وحدات السكر الأحادي الغلوكوز.
الجليكوجين Glycogen	الجليكوجين هو مخزن الغلوكوز في الحيوانات البشر وهو يضاهاى النشاء في النباتات. يصنع الجليكوجين ويخزن بشكل رئيس في الكبد والعضلات.

أشهر الساكر الثلاثية trisaccharides هو (الرافينوز Raffinose).

تصنيف السكاكر وفقاً لعدد ذرات الكربون إلى:

عدد ذرات الكربون	اسم الصنف	أمثلة
4	تيتروز	الإريثروز 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.

تصنيف السكاكر وفقاً للتجانس والتغاير 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.



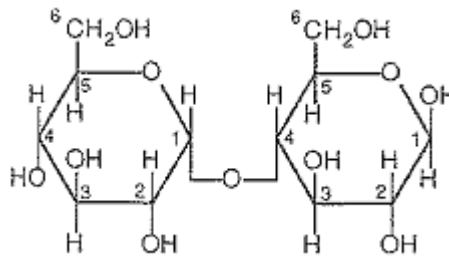
السكريات الثنائية Disaccharides

المالتوز Maltose

- ♣ هو سكر مرجع يتألف من وحدتي غلوكوز.
- ♣ التسمية: يصل بين وحدتي الغلوكوز رابط غليكوزيدي بين الكربونين 1 - 4، وبما أن اتجاه OH الكربون الرابط (رقم 1) بعكس اتجاه (trans) الكربون السادس CH₂OH فإن الرابط الغليكوزيدي يكون من النمط α .

الارتباط في المالتوز هو رابط غليكوزيدي من النمط α -1,4

- ✓ يستخدم باعتدال كمحلّ خفيف ويُستحصل من حلمة النشاء.

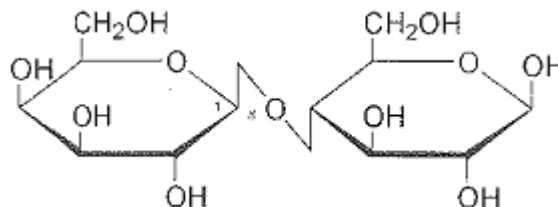


اللاكتوز Lactose

- ✓ مصدره الحليب، ويكون بنسبة 4.5 - 4.8% من حليب البقر و 7% في حليب الأم.
- ✓ يتألف من الغلوكوز (على اليمين) والغالاكتوز (على اليسار)
- ✓ التسمية: يرتبط السكرين برابط غليكوزيدي 1 - 4 أيضاً، لكن OH الكربون الرابط (رقم 1) بنفس جهة (cis) الفحم السادس، لذلك يكون الرابط الغليكوزيدي من النمط β .

الارتباط في المالتوز هو رابط غليكوزيدي من النمط β -1,4

- ✓ يحفّز اللاكتوز ادمصاص الكالسيوم واحتباسه المعويين.



عدم تحمل اللاكتوز lactose intolerance:

هي متلازمة سريرية تحدث حينما يتحلّمه 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 لا تملك تأثير كبير لهضم السكريات، بعدها تنتقل للأمعاء الدقيقة وينفرز الأميلاز البنكرياسي فيحطم سلسلة النشاء إما لغلوكونز أو لمالتوز، أيضاً يوجد سكريات أخرى مثل السكروز واللاكتوز الذين لا علاقة 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 تحليل الببتيدات.

وعند وجود نقص بأنزيم اللاكتاز لا يهضم 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.

السكروز Sucrose

✓ السكروز سكر غير مرجع.

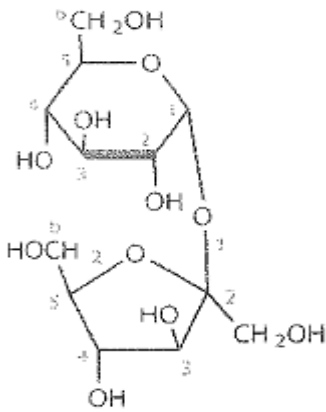
✓ يستخدم كمحلّ، ويُعد مصدراً للطاقة بالنسبة إلى البشر.

✓ المصادر الرئيسية له هي قصب السكر والشمندر السكري.

✓ يتألف من الغلوكونز سكر سداسي (في الأعلى) والفركتوز سكر خماسي

✓ التسمية: يصل بين السكرين رابط غليكوزيدي بين الفحمين 1 و 2،

وجهة OH الكربون الرابط (رقم 1) بعكس جهة الفحم السادس.

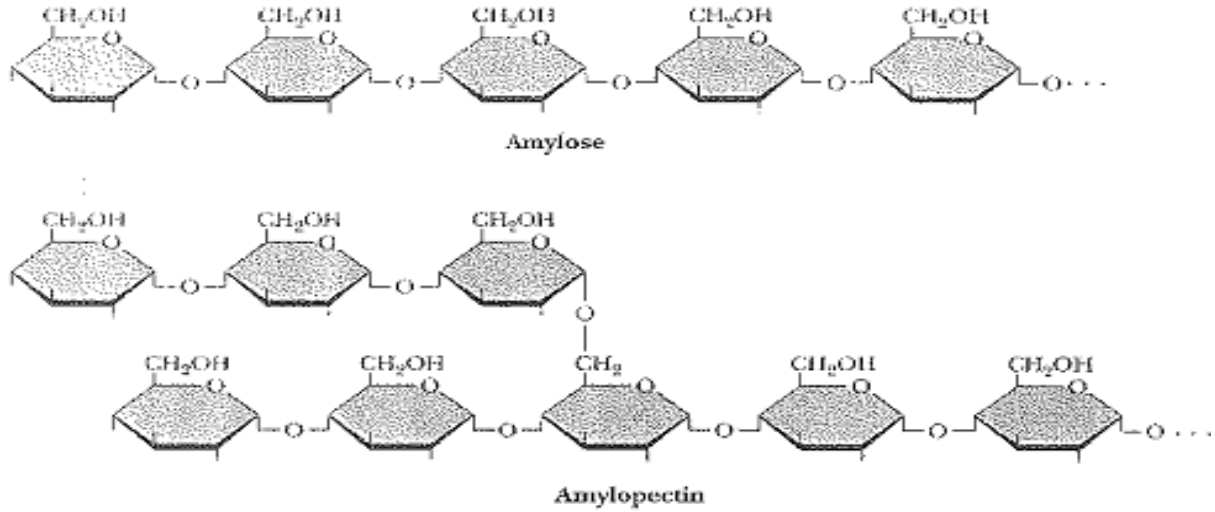


لذلك يكون الرباط في السكروز هو رابط غليكوزيدي من النمط α -1,2

عديدات السكار Polysaccharides

النشاء starch

➤ يتألف النشاء من الأميلوز و الأميلوبكتين.

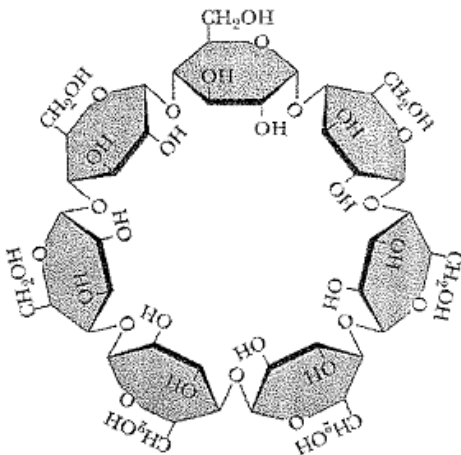


■ يتألف الأميلوز من D – غليكوبيرانوز (يدعى هيكل الغلوكوز بالغلوكوبيرانوز)

روابط الأميلوز غليكوزيدية من النمط α -1,4 بشكل سلسلة خطية.

الوحدات المتكررة هي المالتوز (وحدتي غلوكوز)، وعموماً تحتوي سلسلة الأميلوز 200 إلى 2500 وحدة.

■ يتألف الأميلوبكتين كذلك من وحدات الغلوكوز لكنها تمتلك في كل 12 – 15 وحدة رابطة 1 غليكوزيدية من النمط α -1,6 مما يؤدي إلى تشكّل الفروع، لذا يكون الأميلوبكتين متشعباً branched بشكل كبير



فتكون روابط الأميلوبكتين من النمط α -1,4 ضمن الفروع و α -1,6 عند نقطة التفرّع



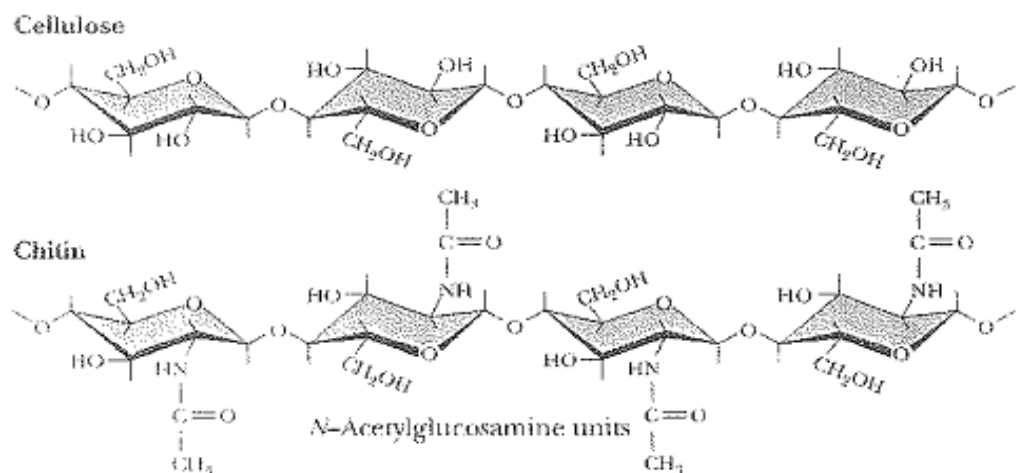
- إذا تمت حلمهة النشاء إلى سكاكر أحادية حصلنا على غلوكوز، وإذا تمت الحلمهة إلى سكاكر ثنائية حصلنا على المالتوز، لكن إذا تمت الحلمهة إلى سكاكر تتألف من 6 أو 7 وحدات حصلنا على الديكستريانات، وإذا كان بشكل حلقي سُمّيت السيكلوديكتريانات.
للسيكلوديكتريانات العديد من الاستخدامات في عمليات الفصل باستخدام الـ 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 فلا يستطيع الدخول فيتم فصلها ، أحد السيكلوديكتريانات هو السيكلوهيبتا أميلوز، المبين في الشكل.

السيلوز

عديد سكاريد يشبه الأميلوز، فكلاهما يتألف من سلسلة من وحدات الغلوكوز، غير أن الروابط في السيلوز تكون من نمط β ، ولذلك يكون السيلوز 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 السيلوز من الألياف .

الكيتين

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



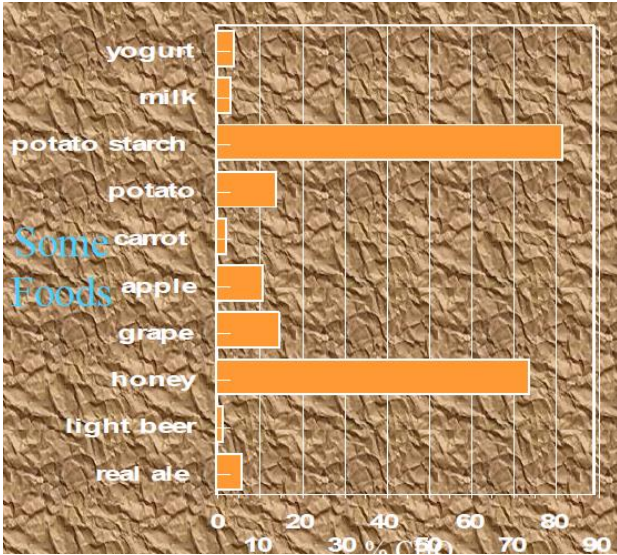
الجليكوجين

هو الشكل الإذخاري للغلوكوز في الجسم، وترتبط فيه وحدات الغلوكوز بروابط غليكوزيدية من النمط $\alpha-1,4$ و $\alpha-1,6$ بشكل متفرع يشبه الأميلوبكتين في تشعبه إلا أن الغليكوجين متشعب أكثر.

ملاحظة: ١- أي شيء لا يهضم نسميه ألياف.

٢- الغليكوجين ذو مصدر حيواني فقط، في حين أن السيللوز نباتي فقط.

مصادر السكريات Sugar 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.

السكر المعياري للحلاوة هو السكروز لأنه سكر الطعام ويعطى قدرة تحلية معيارية ١٠٠ وتنسب له باقي السكاكر حيث أن جميع السكاكر أقل حلاوة من السكروز باستثناء الفركتوز (يعتبر أحلى السكاكر الطبيعية).

يبين الجدول الآتي الحلاوة النسبية للسكاكر:

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

المنسب السكّري للأغذية

(ذكرت الدكتور فكرة مبسطة و سنتوسع في دراستها في مقررات قادمة)

➤ **المنسب السكّري (Glycemic index (GI):** لغذاء ما هو قيمة تدلّ على قدرة هذا الغذاء على رفع سكر الدم.

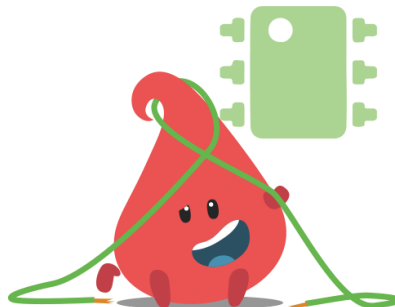
➤ يتم حساب المنسب السكري باستخدام متطوعين، حيث يقاس الغلوكوز الصيامي لديهم، ثم يُعطون الغذاء السكري المراد حساب GI له (وليكن محلول غلوكوز يحوي 50g غلوكوز مثلاً) ثم يتم قياس غلوكوز الدم على فترات متساوية عقب هذا الإغطاء (بمبدأ يشبه اختبار تحمل السكر) منطقياً، فإن تركيز سكر الدم سوف يرتفع تدريجياً ليصل إلى ذروة ثم يعود لينخفض، ويُرسم 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 تفاح) و تحسب الـ 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).





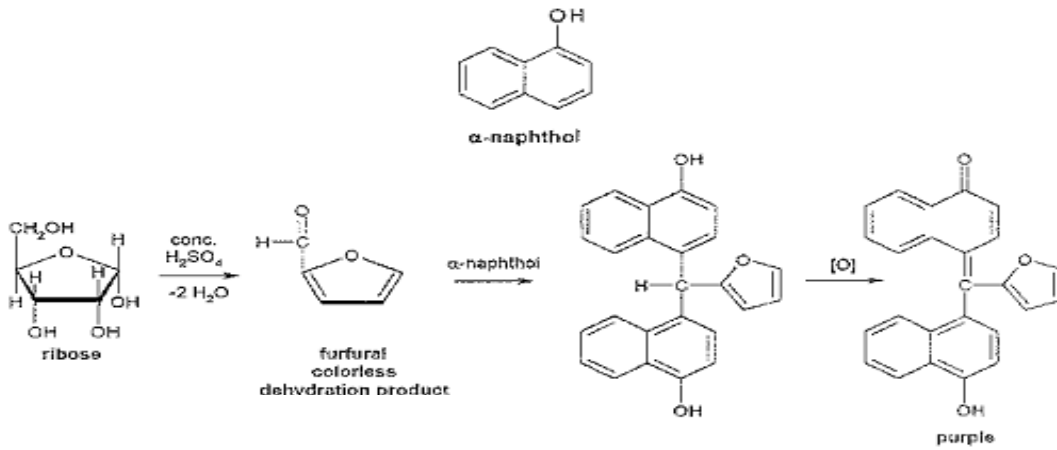
معايرة السكريات

- تصعب معايرة جميع السكريات بنفس الطريقة، لذلك نعاير في المادة البروتينات والدهن والبرطوبة 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:

اختبار موليش Molisch test:

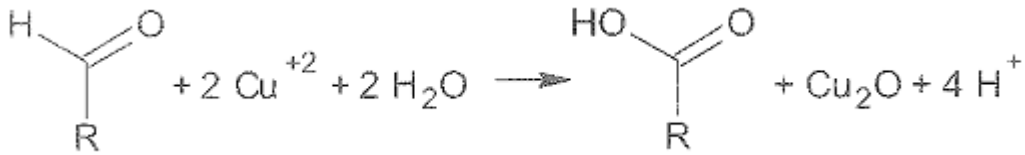
- يستخدم اختبار موليش للكشف عن وجود السكريات بغض النظر عن بنيتها (هل يوجد سكر أم لا؟).
- كاشف موليش (ألfa نفتول في الكحول) + حمض الكبريت.
- بإضافة الحمض تتحول الوظيفة الغولية في السكر إلى وظيفة ألدهيدية فيتشكل الفورفورال الذي يشكل مع ألfa نفتول معقداً ملوناً بلون بنفسجي دليل وجود السكر.





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 إلى أوكسيد النحاسي Cu_2O 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.



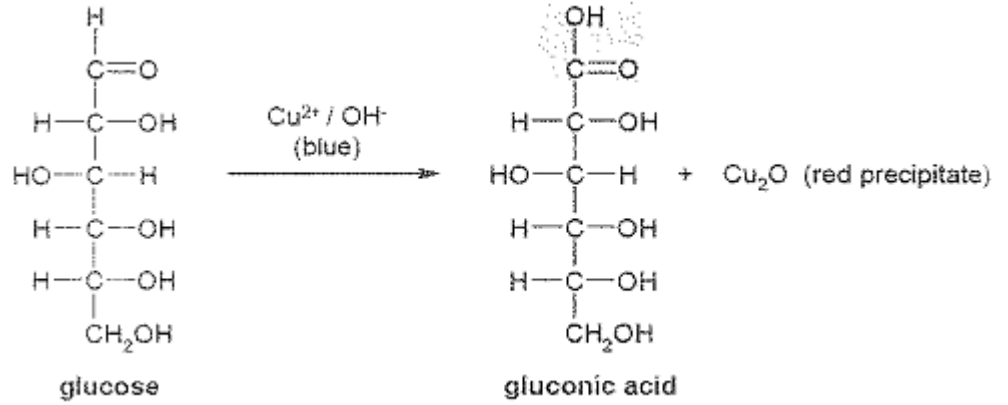
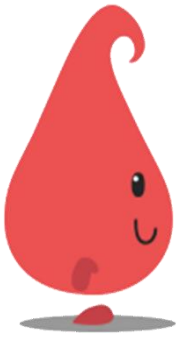
في نهاية هذا التفاعل نكون أمام احتمالين:

- ① أن يكون السكر أحادياً، وهو بالتالي إما غلوكوز أو فركتوز أو غالاكتوز، وثلاثتها مرجعة، لذلك لا حاجة لتطبيق اختبار بينيديكت التالي.
- ② وإما أن يكون السكر ثنائياً، وهو بالتالي إما مالتوز أو لاکتوز وكلاهما مرجعان، أو سكروز وهو غير مرجع، لذلك فنحن بحاجة إلى تطبيق اختبار يميز لنا بين السكر المرجع وغير المرجع، وهو الاختبار التالي.

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] إلى النحاس الأحادي (I) بالمجموعة الوظيفية الألدهيدية، ويشير تشكّل راسب أحمر آجري إلى وجود سكر مرجع.





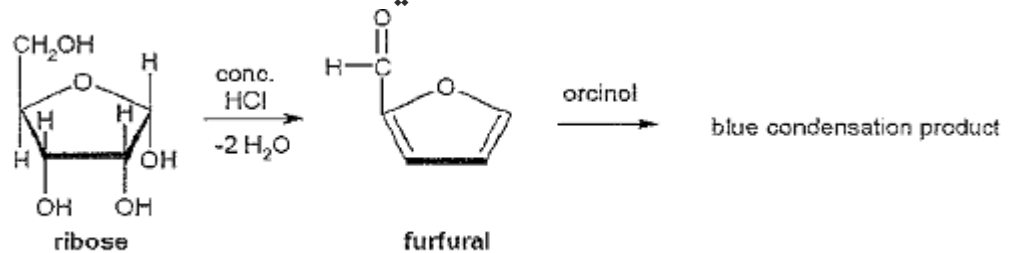
إذا كان اختبار بينيديكت إيجابياً فالسكر هو إما مالتوز أو لاکتوز، وإذا كان سلبياً فهو سكروز.

وعلاوة على ذلك، فإذا كان الاختبار (٢) أي اختبار بارفورد إيجابياً فنحن بحاجة إلى معرفة طبيعة السكر المرجع الموجود، أهو خماسي أم سداسي

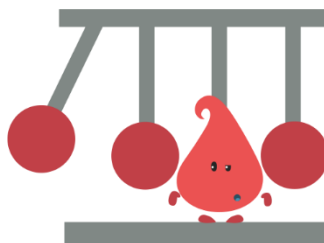
اختبار بيال Bial's test:

- 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.



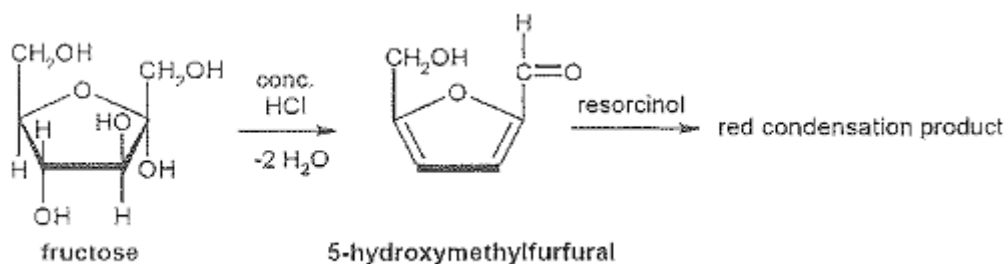
بعد تعيين السكر باختبار بيال، فإذا كان سداسياً فيتعين علينا معرفة نوع هذا السكر، هل هو ألدوز أم كيتوز، ولذلك نلجأ إلى الاختبار التالي، اختبار سيليفانوف.



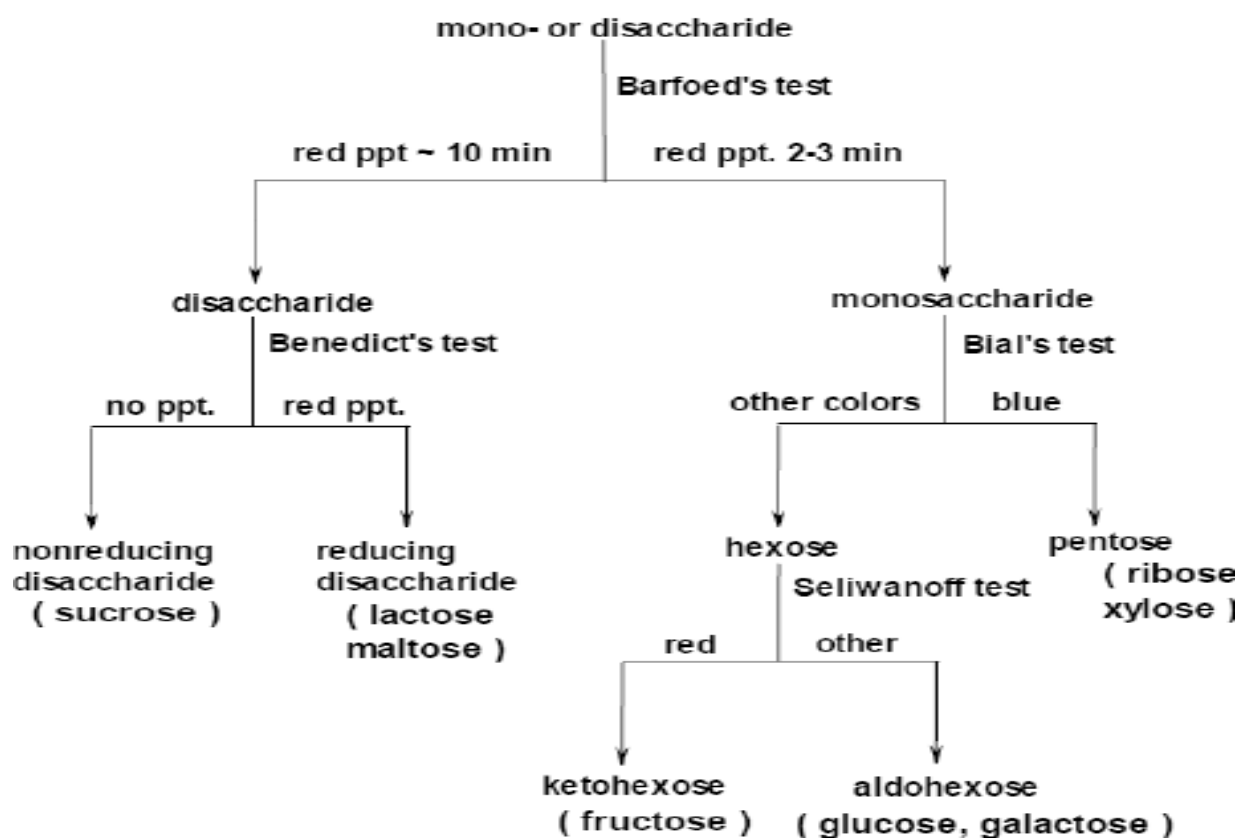


اختبار سيلفانوف Seliwanoff test:

- 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.



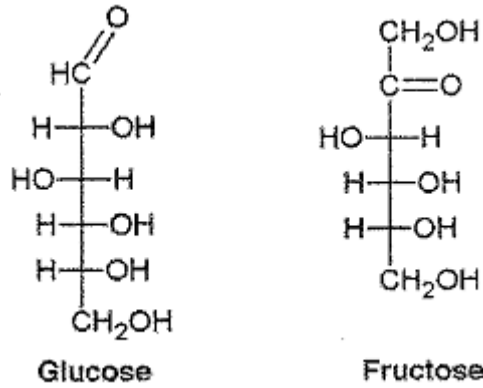
يلخص المخطط الآتي الخطوات المتسلسلة للتفاعلات السابقة للوصول إلى نوع السكر:





معايرة السكاكر

- الخطوة 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) والسييلوز والأميلوبكتين (النشاء) والديكستريانات.
- بالنسبة إلى الفركتوز على وجه الخصوص فيفترض ألا تكون الوظيفة الكيتونية فيه مرجعة (فالخصائص الإرجاعية عادة ما تعزى 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 يمكنها 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.





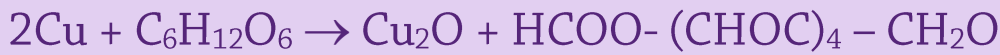
طرق معايرة السكاكر



١. طريقة فهلنغ.
٢. طريقة لوف شورل.
٣. طريقة بيرتراند.
٤. طريقة مقياس الاستقطاب.
٥. طرائق الكروماتوغرافيا غاز - سائل.
٦. الطرائق الإنزيمية.

طريقة فهلنغ Fehling's method:

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



حمض (الغلوكورونيك) (لونه أحمر)

ونفصل في طرق المعايرة:

كاشف A: كبريتات النحاس لونه أزرق.

كاشف B: طرطرات الصوديوم والبوتاسيوم مع NaOH وهو عديم اللون.

وتكون أهمية طرطرات الصوديوم والبوتاسيوم إبقاء $\text{Cu}(\text{OH})_2$ الناتجة عن تفاعل النحاس مع الصود بشكل منحل ولايتحول لراسب فيكون مجموع فهلنغ A و B لون أزرق.

إذا كان لدينا سكر مرجع فإن هذا السكر سوف يرجع شاردة النحاس في محلول فهلنغ إلى شاردة النحاسى في أوكسيد النحاسى Cu_2O ، 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 Cu_2O فيتغير اللون من أزرق إلى أخضر إلى أصفر إلى أسمر فأسود، واسوداد المحلول يشير إلى انتهاء المعايرة، فيكون فروسيانور البوتاسيوم بمثابة مشعر، وتتحول المعايرة من وزنية على إلى معايرة حجمية (لذلك تسمى فهلنغ المعدلة) وتكون معادلتها:

$$CuSO_4 + NaOH \rightarrow Cu(OH)_2$$

طريقة العملي بالخبر:

فإذاً وبشكل مجمل، يوضع 10 ml من فهلنغ A و 10 ml من فهلنغ B و 5 ml من فروسيانور البوتاسيوم 5٪ لحل الراسب ويتم غلي المزيج، ثم يتم وضع المحلول السكري المراد معايرته في الستالة وهو الحليب بعد ترشيحه * في العملي *، ويتم البدء بالتستيل مع بدء الغليان، يبدأ بالتشكل Cu_2O وهو راسب أحمر آجري + حمض الغلوكورنيك أي أن السكر تحول لحمض وشاردة النحاس تحولت من Cu^{+2} إلى Cu^{+1} والتي تكون على شكل راسب أحمر آجري، فيتشكل الراسب وينحل ويتغير اللون وفق الألوان السابق ذكرها حتى الوصول إلى اللون الأسود، فنستدل على انتهاء المعايرة.

للحساب نجلب محلولاً عيارياً من السكر، ونعمل عليه كمعايرة شاهدة. هذا المحلول العياري هو محلول غلوكوز 5 غ/ل (*) (سنوضح خلاف هذا الأمر لاحقاً)، ثم نضع 10 من فهلنغ A و 10 من فهلنغ B و 5 مل من فروسيانور البوتاسيوم 5٪ ونغلي المزيج ثم نستل عليه من محلول الغلوكوز العياري، ولقد عُثر في المراجع على أن هذا المقدار من هذا المزيج (10 + 10 + 5) يستهلك 10 مل من محلول الغلوكوز العياري 5 غ/ل من أجل الوصول إلى نقطة نهاية المعايرة.

وبما أن كل لتر من هذا المحلول يحوي 5 غ من الغلوكوز، فإن الميليترات العشرة المصروفة تحوي 0.05 غ منه، وعليه فقد اصطلح على أن كل 10 مل من فهلنغ A مع 10 مل من فهلنغ B مع 5 مل من فروسيانور البوتاسيوم تستلزم 0.05 غ من الغلوكوز، وبناءً على هذه النسبة تتم المقارنة، فإذا ما صرفنا في التجربة العملية n مل من المحلول السكري، فإن n مل تعادل 0.05 غ من الغلوكوز وبالتالي فإن 1 مل تعادل x:

$$x = \frac{0.05}{n}$$





وإذا نصّفنا المقادير فاستعملنا في التجربة العملية مزيجاً من (5 + 5 + 2.5 مل) بدلاً من (5 + 10 + 10 مل) فإننا نكتب:

$$x = \frac{0.05}{2n} = \frac{0.025}{n}$$

يتم عادة نسب نتيجة الحساب إلى السكر المنقلب.

السكر المنقلب invert sugar

- هو السكروز حينما يتحلّمه ليعطي مقداراً متساوي المولية equimolar من الغلوكوز مع مقدار متساوي المولية من الفركتوز (أي نصفه غلوكوز ونصفه فركتوز)، وبذلك ندعو مزيج 50% غلوكوز و 50% فركتوز بالسكر المنقلب (أو السكر المتحول) invert sugar، وسُمّي منقلباً لأن:
- السكروز كان يحرف الضوء المستقطب نحو اليمين بقدرة تدويرية تساوي +66.5، أما حينما يتحلّمه إلى سكرٍ منقلب فإنه يحرف الضوء المستقطب نحو اليسار بقدرة تدويرية تساوي -19.5 تقريباً (ينقلب من D إلى L).
- السكروز غير مرجع لكن السكر المنقلب مرجع.
- السكروز حلو، لكنّه حينما يتحلّمه فإنه يعطي الغلوكوز ذا الحلاوة الأقل والفركتوز ذا الحلاوة الأعلى، ويكون حاصل الحلاوة أعلى من حلاوة السكروز نفسه.
- اعتمد السكر المنقلب عيارياً في جميع المراجع، وهو الذي تم وضعه حقاً في الستالة في الخطوة (*)، ولذا فإن نسب النتيجة يكون إلى السكر المنقلب، واصطلاح على أن القدرة الإرجاعية للسكر المنقلب تساوي ١، ثم يتم حساب القدرة الإرجاعية لكل سكر من السكاكر بالنسبة إليه بضربها بعدد ما، فعلى سبيل المثال للمقارنة بين القدرة الإرجاعية للاكتوز مع القدرة الإرجاعية للسكر المنقلب يتم ضرب المقدار السابق بـ 1.46 فتصبح العلاقة على الشاكلة الآتية:

$$x = \frac{0.025 \times 1.46}{n}$$

لكن لوحظ أن فروسيانور البوتاسيوم يزيد من القوّة الإرجاعية للمادة السكرية، ولذلك يتم ضرب بعامل تصحيح (أقل من 1) لإعادة القدرة الإرجاعية إلى قيمتها الطبيعية. قيمة عامل التصحيح في مثالنا عن اللاكتوز تساوي 0.82، فتؤول العلاقة السابقة إلى:

$$x = \frac{0.025 \times 1.46 \times 0.82}{n}$$





طريقة لوف شورل Luff – Schoorl:

تتعمد هذه الطريقة أيضاً على الخواص الإرجاعية للسكريات، ويقوم مبدأ هذه الطريقة على أنه إذا تمت إضافة محلول يودور البوتاسيوم KI (القديم اللون) إلى محلول كبريت النحاس CuSO_4 (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 V_1 ، 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 هنا V_2 .

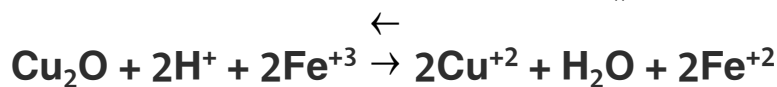
يكون المصروف V_1 أكبر، ويكون مقدار الفرق بينهما $V_1 - V_2$ وهي تقابل القسم المرجع من السكر، حيث يُقارن الناتج بجدول مرجعية لمعرفة التركيز.

طريقة بيرتراند Bertrand method:

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



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:



$$n(\text{Cu}^+) = 2(\text{Fe}^{+2})$$



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

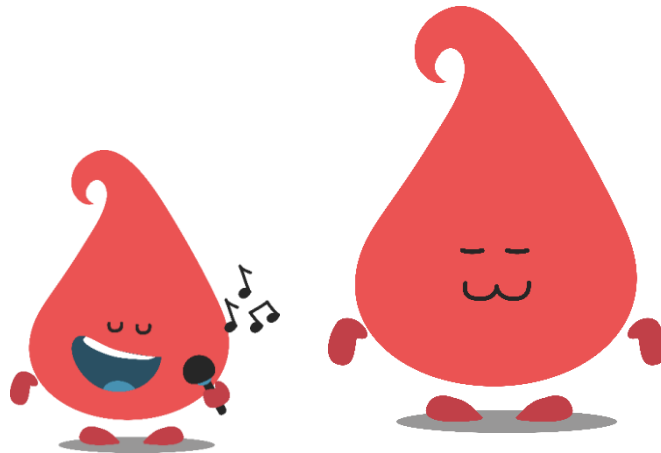


♣ الملخص يلي بهمنا: هي طريقة تعتمد على الخصائص الإرجاعية، حيث نستخدم كبريتات الحديد في إرجاع البرمنغنات إلى منغنيز.

- مشكلة هذه الطريقة أنها طويلة، ومشكلة الطرق الثلاثة السابقة أنها لا تعير 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 بحلقة السكروز (إلى سكاكر مرجعة) عبر إضافة HCl ووضعه على حمام مائي ثم معايرة إجمالي السكاكر المرجعة، ويكون الفرق بينهما عائداً إلى السكروز.

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 rotation: 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.





يمكن التعبير عن التدوير النوعي Specific rotation (أو الطاقة التدويرية النوعية) المقيس باستخدام مزدوجة الصوديوم بالصيغة الآتية:

$$\text{Specific rotation at } 20^{\circ}\text{C} = [\alpha]_D^{20} = \frac{100\alpha}{l.c}$$

حيث:

- α : زاوية التدوير المقاسة.
- l : طول الأنبوب بالديسيمترات أي المسافة التي اخترقها الضوء مقدرة بـ dcm.
- C : تركيز المحلول مقدراً بـ غ / 100 مل.

يوضح الجدول الآتي قيم التدوير البصري لبعض السكاكر (للاطلاع):

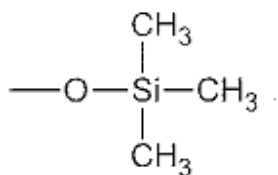
الاسم	الصيغة	التدوير النوعي $[\alpha]_D^{20}$	نقطة الانصهار	مع فهلنغ
السكاكر الأحادية:				
الأرابينوز	$C_5H_{10}O_5$	+190.6 → +104.5	160	+
الديكستروز	$C_6H_{12}O_6$	+112.2 → +52.7	146	+
الفركتوز	$C_6H_{12}O_6$	-132.2 → - 92.4	103	+
الغالاكتوز	$C_6H_{12}O_6$	+151 → +80.2	167	+
المانوز	$C_6H_{12}O_6$	-17.0 → + 14.2	132	+
السكاكر الثنائية:				
السكرز	$C_{12}H_{22}O_{11}$	66.53	160	-
اللاكتوز (لا مائي)	$C_{12}H_{22}O_{11}$	+34.9 → +55.4	252	-
اللاكتوز (hydrate)	$C_{12}H_{24}O_{12}$	+85.0 → +52.6	203	+
المالتوز (hydrate)	$C_{12}H_{24}O_{12}$	+111.7 → + 130.4	102	+



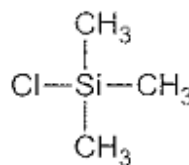
ولطرق أكثر دقة في المعايرة يمكن اللجوء إلى الكروماتوغرافيا:

الكروماتوغرافيا غاز – سائل:

تتطلب هذه الطريقة أن يكون المركّب طيّاراً، ولكن السكاكر جميعها مركبات صلبة، لذلك يتطلب الأمر اشتقاقها أولاً، حيث تشكّل السكاكر مركب تري ميثيل سيليل إثير Trimethylsilyl ether من خلال تفاعلها مع مركّب تري ميثيل كلوروسيلان Trimethyl chlorosilane:

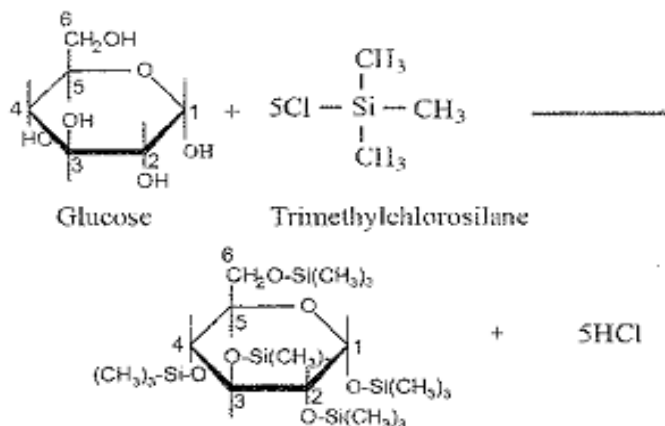


رابطہ ایترق



تری میتیل کلوروسیلان

فمثلاً يتم اشتقاق الغلوكونز على النحو الآتي:



👉 **كما يمكن استخدام HPLC.**

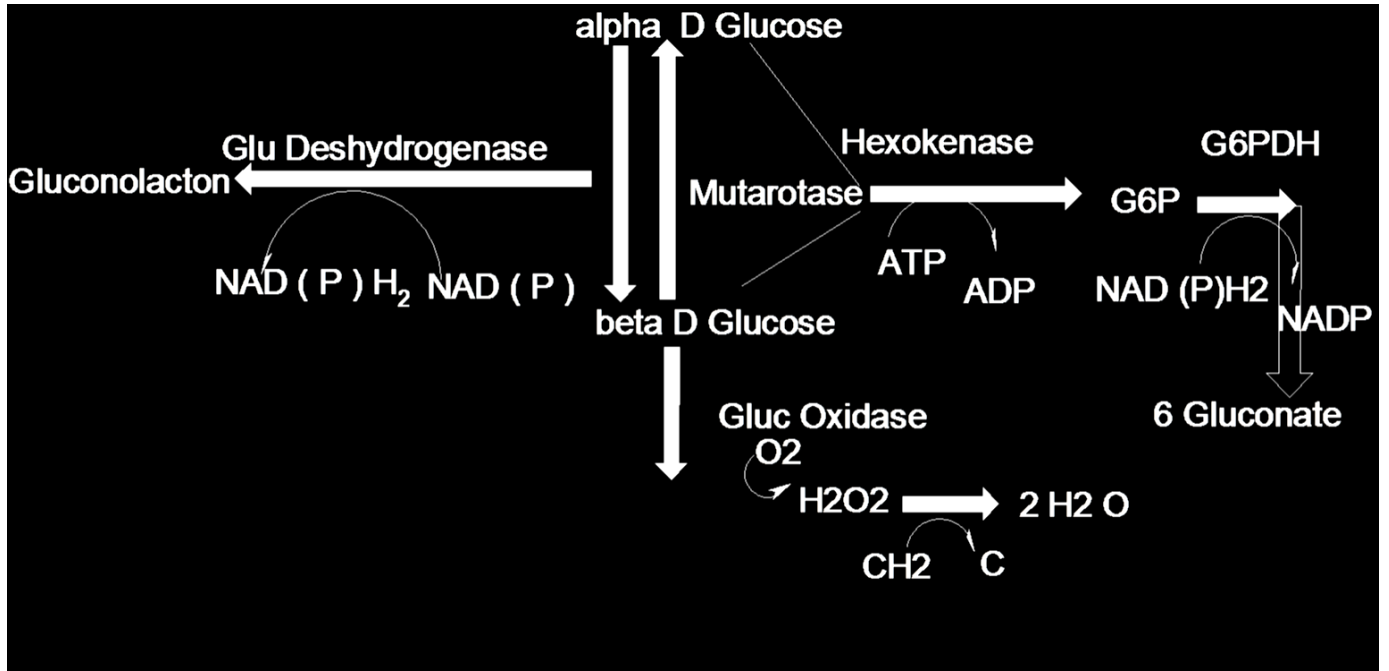
الطرائق الإنزيمية :Enzyme methods

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

ثلاثة أنظمة إنزيمية لقياس الغلوكوز، وهى:

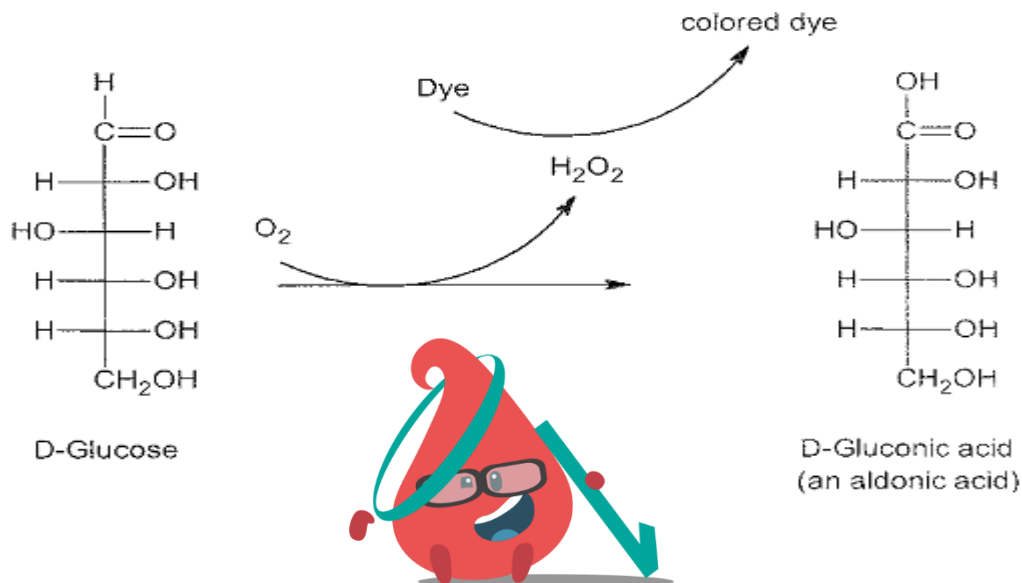
- الغلوكوز أوكسيداز glucose oxidase.
- الغلوكوز ديهيدروجيناز Glucose dehydrogenase.
- الهكسوكيناز Hexokinase.

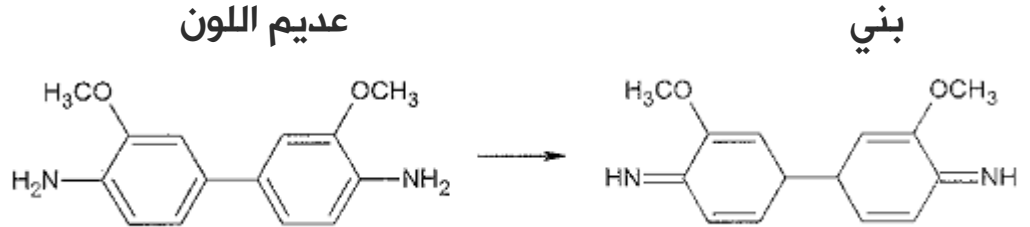
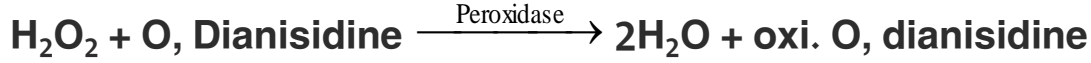
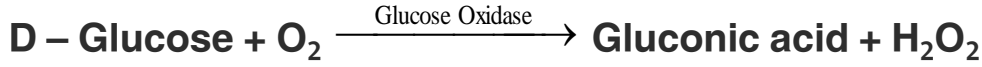
يتولّد عن هذه الطرق مركّبات يمكن قياسها إما ضوئياً أو بتيار كهربائي يتناسب مع تركيز الغلوكوز البدئي.



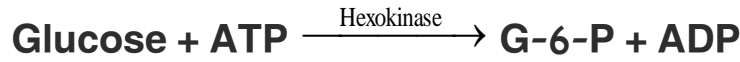
الغلوكوز أوكسيداز:

يؤكسد الغلوكوز أوكسيداز الغلوكوز إلى حمض D - غلوكونيك (وهو حمض ألفدوني) 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:****الهسكوكيناز:**

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

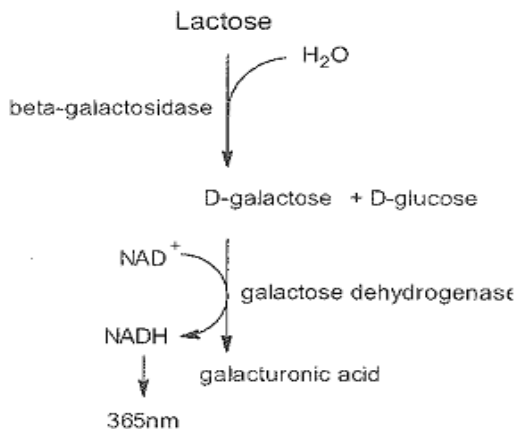


حيث NADP^+ : هو النيكوتين أميد أدينين دي نوكليويتيد فوسفات.

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 .





قيمة مكافئ الديكستروز DE value (dextrose equivalent):

نعلم أن الديكستروز نفسه الغلوكوز يُعدّ سكر غالي الثمن إذا ما تم استخدامه في التحلية في الصناعة الغذائية، لذا تمكن الاستفادة من المركبات الأرخص ثمناً، كالنشاء (القطر الإفريقي) وخصوصاً نشاء الذرة (في شراب الذرة (Corn syrup) (النشويات بشكل عام).

النشاء ليس حلواً، لكن إذا تمت حلمته (بترق إنزيمية أو باستخدام HCl) فإنه إما أن يعطي الغلوكوز إذا حلمناه لجزيئة واحدة أو المالتوز إذا حلمناه لجزيئتان، وهما حلوان، أو أن يعطي ديكستريينات في حال عدة حلقات، وهي مركبات غير حلوة.

كلما كان ناتج فيه غلوكوز أكثر حصلنا على طعم حلو أكثر، وكلما كانت الديكستريينات أكثر حصلنا على طعم أقل حلاوة. وبدلاً من الاعتماد على حاسة الذوق في التعرف إلى النقطة التي تعطي فيها نواتج الحلمة الطعم الحلو الأفضل، فإنه يتم الاعتماد على «قيمة مكافئ الديكستروز».

تساوي قيمة مكافئ الديكستروز القوة المرجعة لناتج الحلمة hydrolyzate على

القوة المرجعة للديكستروز النقي مضروبة بـ 100:

$$DE = \% \text{ reducing ends} = \frac{\text{reducing power of hydrolyzate}}{\text{reducing power of pure dextrose}} \times 100$$

الغلوكوز والمالتوز مرجعان، لكن الديكستريينات ليست مرجعة، فإذا كانت كمية الديكستريينات كبيرة كانت القدرة الإرجاعية لناتج الحلمة (الحلّامة) أقل، وكانت قيمة DE أقل، وإذا كانت كمية الغلوكوز كبيرة كانت القدرة الإرجاعية لناتج الحلمة أكبر، ويتم الحساب بالنسب إلى القدرة الإرجاعية للديكستروز (الغلوكوز) النقي، ولذلك ستكون القيمة DE أقل من 1 حتماً، وبالضرب بـ 100 نحصل على نسبة مئوية تتراوح بين 0 و 100.

إذا كانت القيمة DE تساوي الصفر، فهذا يعني أن لدينا نشاء فقط (لا توجد حتى ديكستريينات، فوجود ديكستريينات يعني أن ثمة غلوكوزاً).

إذا كانت القيمة DE تساوي 100 فلا يحتوي المحلول إلا على غلوكوز نقي.

يملك شراب الذرة قيمة DE بين 20 و 97، وبشكل أكثر شيوعاً يتم التوقف عن الحلمة حتى الحصول على قيمة DE بحدود 42.

يملك المالتوديكسترين قيمة DE تساوي 20.



ع إذا أردنا جعل شراب الذرة أحلى من ذلك فإن ذلك ممكن بتحويل محتواه من الغلوكوز إلى الفركتوز الأكثر حلاوة، وذلك باستخدام إنزيم يدعى الغلوكوز إيزوميراز، ويدعى شراب الذرة حينها شراب الذرة عالي محتوى الفركتوز (High fructose corn syrup (HFCS.

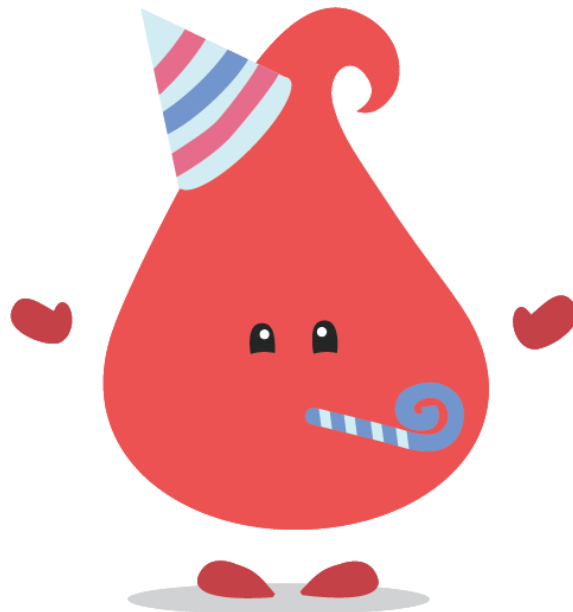
إثراء: يعتبر HFCS من المضافات الغذائية السيئة، إذ عُثر على أنه يحرّض المقاومة للإنسولين مسهلاً الإصابة بالداء السكري من النمط الثاني، وأنه يحرّض السمنة.

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 يتعقد اليود ضمن لولب الأميلوز)، وباستخدام مقياس الطيف الضوئي يمكن تحديد مقدار معقد الأميلوز - يود وفقاً لقراءة الجهاز.
✿ أما الأميلوبكتين وحده فيعطي مع اليود لوناً ضارباً إلى الحمرة reddish.

وهنا نصل لنهاية محاضرتنا والآن نترككم مع ملخص لأفكار المحاضرة *_





ملخص المحاضرة

✓ تمتلك السكاكر الصيغة العامة $C_n(H_2O)_n$.

يمكن تقسيم السكاكر:

عدد السكاكر	وفقاً للتجانس والتغاير	وفقاً لعدد ذرات الكربون	وفقاً للمجموعات الوظيفية
أحادية Monosaccharides تحتوي سكرًا واحدًا	السكاكر المتجانسة Holosides تحتوي الذرات C و H و O فقط	سكاكر التيتروز Tetrose، وتحتوي ٤ فحوم.	سكاكر ألدوز Aldose: (تحتوي مجموعة ألدهيدية)
أو ثنائية Disaccharides تحتوي سكرين اثنين	السكاكر المتغايرة Heterosides، وفيها يتصل الجزء السكري بجزء غير سكري	سكاكر البنتوز Pentose، وتحتوي ٥ فحوم.	سكاكر كيتوز Ketoses: (تحتوي مجموعة كيتونية)
أو متعددة Polysaccharides		سكاكر الهكسوز Hexose، وتحتوي ٦ فحوم	
		سكاكر الهبتوز Heptose، وتحتوي ٧ فحوم.	





مصادر السكريات

- ✓ فأكثر السكاكر توافراً في الفواكه هو الفركتوز
- ✓ أما أكثرها في الخضراوات كالشوندر وقصب السكر والبطاطا الحلوة فهو السكروز.
- ✓ السكر المعياري للحلاوة هو السكروز، وجميع السكاكر أقل حلاوة من السكروز باستثناء الفركتوز (يعتبر أحلى السكاكر الطبيعية).

الاختبارات الدالة على طبيعة السكر

الاختبار	مبدأه	الكاشف	الدالة
اختبار موليش	لتحديد وجود السكريات بغض النظر عن بنيتها	كاشف موليش: ألفا نفتول في الكحول + حمض الكبريت	معقداً ملوناً بلون بنفسجي
اختبار بارفود	لمعرفة نوع السكر أهو أحادي أم ثنائي اعتماداً الخصائص الإرجاعية للسكر	عامل مرجع لشاردة النحاس الثنائي	راسب أحمر من أكسيد النحاسي
اختبار بينيديكت	للكشف عن السكاكر المراجعة	كاشف بينيديكت : كبريتات النحاس + CuSO_4 حمض	راسب أحمر آجري
اختبار بيال	لتمييز السكر، أهو خماسي (بنتوز) أم سدسي (هكسوز)	حمض مركز + الأورسينول	فإذا كان السكر خماسياً أعطى لوناً أزرق، وإذا كان الاختبار سلبياً فالسكر سداسي.
اختبار سيليفانوف	نوعي للوظيفة الكيتونية، أي للفركتوز	حمض HCl المركز + الريزورسينول	مركباً أحمر اللون

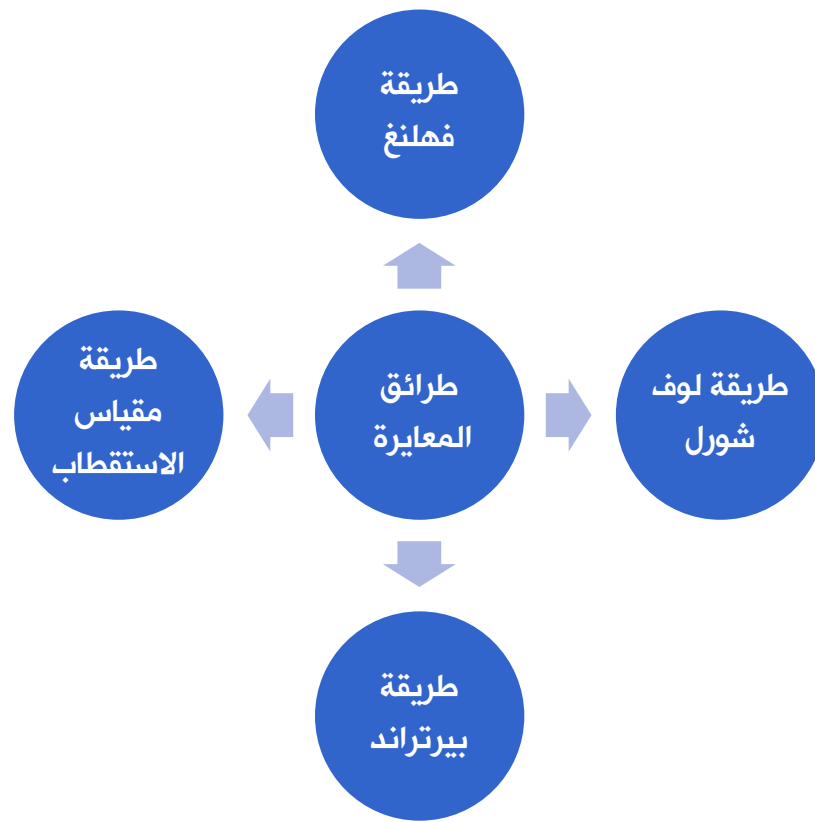


معايرة السكاكر

الخطوة الأساس في معايرة السكاكر هي بالاعتماد على الخصائص الإرجاعية، حيث تنقسم السكاكر إلى مرجعة وغير مرجعة.

تتضمن السكاكر المرجعة: الغلوكوز والفركتوز (يعد حالة خاصة) والمالتوز واللاكتوز

بينما تتضمن السكاكر غير المرجعة: السكروز والرافينوز والسيللوز والأميلوبكتين والديكستريانات.



ويمكن اللجوء لطرائق أخرى:

✓ الكروماتوغرافيا غاز - سائل

✓ طرائق أنزيمية



اختر الإجابة الصحيحة أو الخاطئة	
1	تستخدم طريقة بيرتراند (طرق إرجاعية) لمعايرة:
B	A. الدسم B. السكريات C. الرطوبة
2	مقياس الاستقطاب (الإجابة الخاطئة):
A	A. يستخدم في معايرة الألياف. B. يستخدم في معايرة السكريات. C. يجب أن يكون المركب المقاس قادرا على حرف الضوء المستقطب. D. يقيس الجهاز زاوية التدوير α .

أخطاء وردت في محاضراتنا السابعة

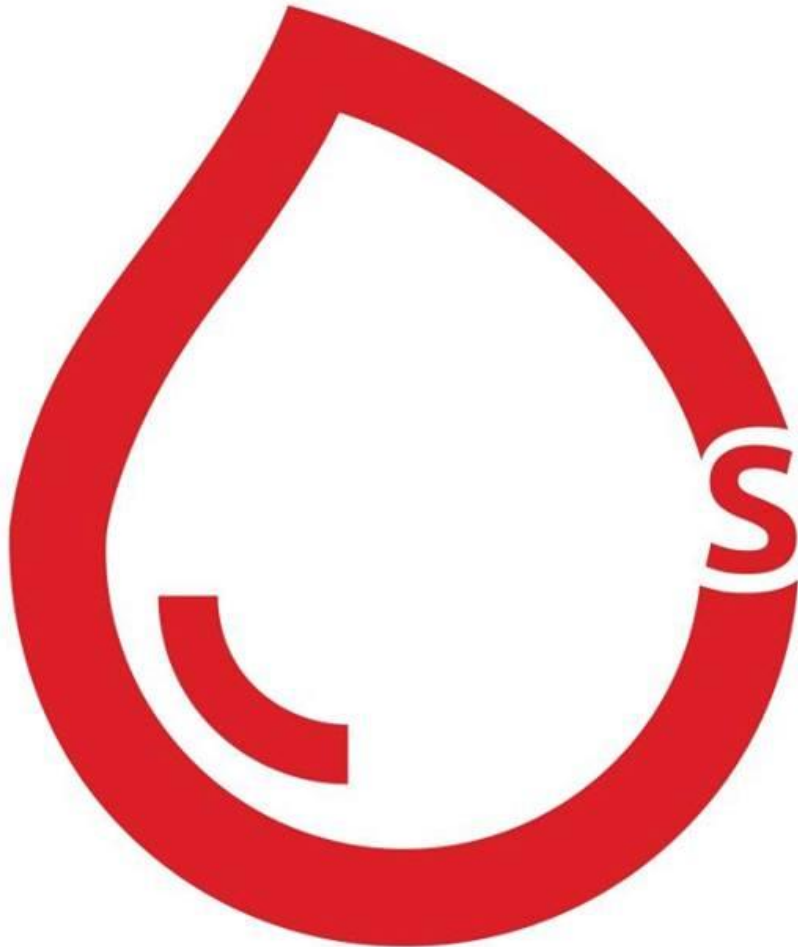
المحاضرة الرابعة:

- صفحة ٢ سطر ١٢ تلعب --> مستضدات تعداد كامل.
- صفحة ٩ سطر ٦ حطو خط تحت فينيل ألانين متل يلي تحت \wedge _ \wedge
- صفحة ١١ سطر ٢ الأرجينين بدل الأسبارجين.

المحاضرة الثانية:

- صفحة ٣ سطر ١١ نكهة*
- صفحة ١٣ سطر ٨ SO_2 وليس CO_2





RBCs

