# السكريات

تنتشر السكريات في الطبيعة بشكل واسع حيث تشكل 80-70% من المادة الجافة في المواد النباتية وتشكل أيضاً قسماً لا بأس به من الأغذية التي يتناولها الإنسان يوميا.

تملك السكريات الصيغة العامة $(CH_2O)_n$ أو $C_n(H_2O)_n$ وتقسم إلى:

١. السكريات الأحادية (البسيطة): مثل الغلوكوز والفركتوز.
٢. السكريات المتعددة: وتضم السكريات الثنائية مثل السكروز والمالتوز واللاكتوز والسكريات الثلاثية مثل الرافينوز.
٣. السكريات كثيرة التعدد: مثل النشاء والسيللوز والغليكوجين.

## ١. طرق تعيين السكريات:

يتم تعيين السكريات بعدة طرق وهي:

١. **طرق فيزيائية**: وتشمل عدة طرق نذكر منها طريقة الاستقطاب وطريقة قرينة الانكسار وطريقة استخدام الهيدرومترات واستخدام السبيكتروفوتومتر.....الخ.
٢. **طرق كيميائية**: تعتمد هذه الطرق على قدرة السكريات الأحادية وبعض السكريات المتعددة التي تتمتع بخواص إرجاعية نظراً لأنها تحتوي على مجموعة كاربونيلية حرة (ألدهيدية أو كيتونية) التأكسد بأكاسيد المعادن الثقيلة.

تنتشر بشكل واسع في المخابر الكيميائية طرق الإرجاع في وسط قلوي لأكسيد النحاس (II) إلى أو كسيد النحاسي(I) وفق المعادلة:

$$2CuO \rightleftharpoons Cu_2O + O$$

**التي تعتمد على قدرة السكريات أن تتحول في وسط حمضي قوي إلى مركبات حلقية** مثل الفورفورال (أو هيدروكسي ميتيل الفورفورال أو أحد مشتقاته) التي تعطي مع بعض الكواشف مركبات ملونة حيث تتم بعد ذلك المعايرة بالطرق اللونية.

١. **الطرق الأنزيمية**: تعتمد هذه الطرق على خاصية الأنزيم أن يلعب دور وسيط لبعض التفاعلات المعينة، حيث يقوم بتحطيم رابطة كيميائية محددة.

## ٢. طريقة تعيين قرينة الانكسار:

مبدأ الطريقة: يؤدي تغير تركيز محلول ما دائماً إلى تغير في قرينة الانكسار لهذا المحلول. ويترافق عادة زيادة التركيز بارتفاع قيمة قرينة الانكسار بحيث يمكن الكتابة:

**N=f(c)** حيث **n**- قرينة الانكسار. **C**- التركيز.

في بعض الحالات هناك علاقة خطية بين قرينة انكسار المحاليل وتركيزها. وغالباً ما يعبر عن هذه العلاقة بشكل منحني، ويفضل لتعيين تركيز المحاليل بواسطة قرينة الانكسار استخدام المنحنيات التجريبية أو الجداول الخاصة.

تعتبر قرنية الانكسار إحدى الثوابت الفيزيائية الأساسية كالكثافة، وتقاس للمحاليل بسهولة وبسرعة وبدقة بواسطة أجهزة الريفراكتومتر Refactometer- الكمية اللازمة لإجراء القياس تتراوح بين 0.5-1g وبعض أنواع أجهزة قياس قرينة الانكسار تسمى أحياناً أيضاً هذه الأجهزة بأجهزة البريكس.

يتم تحديد المادة الجافة للمحاليل على هذه الأجهزة بدرجة حرارة $20^oc$ وفق الترتيب التالي:

١. معايرة جهاز الريفراكتومتر بواسطة الماء المقطر، تؤخذ نقطة من الماء المقطر بواسطة قضيب زجاجي وتدهن على سطح موشور الجهاز بحيث لا يلامس القضيب الزجاجي سطح الموشور حتى لا يصيبه بخدوش، وبعد ضبط الحد الفاصل بين الجزء المعتم والجزء المضيء على التصالب والتأكد من عدم أي تبدد للضوء تقاس نسبة المادة الجافة بدرجة الحرارة $20^oc$. في هذه الحالة ستكون القراءة على تدريجة الجهاز مساوية للصفر، أما قرينة الانكسار فيجب أن تكون مساوية إلى 1.3330.
٢. بعد المعايرة بالماء المقطر والتأكد من صحة عمل الجهاز يتم مسح وتنشيف الموشور بشكل كامل بواسطة قطعة من القطن أو ورقة ترشيح.
٣. تؤخذ نقطة من السائل المراد تحديد المادة الجافة فيه بواسطة قضيب زجاجي وتتبع الخطوات كما في حالة معايرة الجهاز بالماء المقطر.
٤. بعد إجراء القياس يجب تنظيف موشور الجهاز وتنشيفه كاملاً ويفضل أن توضع قطعة من ورق الترشيح على السطح الفاصل بين الموشورين في الجهاز بعد عملية التنظيف والتنشيف.

أما إذا كانت درجة الحرارة في أثناء القياس أعلى أو أقل من $20^oc$ فهناك جدول خاص يتضمن معامل تصحيح حراري حيث تضاف قيمة هذا التصحيح (في حالة درجة الحرارة في أثناء القياس أعلى من $20^oC$) إلى القراءة وتطرح (إذا كانت حرارة القياس أقل من $20^oC$) الملحق رقم(٤).

المواد الجافة المحددة بواسطة جهاز الريفراكتومتر تسمى المواد الجافة الظاهرية أو المنظورة وليست المواد الجافة الحقيقية.

## ٣. طريقة الاستقطاب لتعيين السكريات:

تعتمد هذه الطريقة على قدرة السكريات على تدوير مستوى الاستقطاب للضوء المستقطب المار عبر محاليلها المائية نظراً لتمتعها بفعالية ضوئية.

تُتبع طرق الاستقطاب لتعيين السكريات في العصائر والأشربة وفي المواد الأولية والمنتجات النهائية والثانوية في صناعة السكر، بالإضافة لتعيين السكريات المتعددة بعد حلمهتها، وتعتمد هذه الطرق على قدرة السكريات على تدوير مستوى الاستقطاب للضوء المستقطب المار في محاليلها المائية نظراً لتمتعها بفعالية ضوئية.

من أجل قياس الفعالية الضوئية لمحاليل المواد السكرية المختلفة وبهدف المقارنة والتحديد الكمي لها فقد اعتمد قياس زاوية الدوران بدرجة حرارة $20C^o$ واستخدام الضوء الأصفر(لطيف الصوديوم) وكذلك تسمية زاوية الدوران التي يتم الحصول عليها بنتيجة القياس بالقدرة التدويرية النوعية (زاوية الدوران النوعية) ويرمز لها بـ$[\alpha]^{20}_D$ حيث:

D - طول موجة الإشعاع D من الطيف أو الإشعاع الذي طول موجته 589nm .

$20C^o$- درجة حرارة القياس.

ويعبر عن القدرة التدويرية النوعية بالدرجات الدائرية ويمكن تعريفها على الشكل التالي: هي عبارة عن زاوية دوران مستوى الاستقطاب التي تلاحظ عندما يمر الضوء خلال محلول ثخانته 1dm وتركيز هذه المادة في المحلول يساوي 100g في 100ml محلول ويعبر عنها رياضياً $[\alpha]^{20}_D = \alpha * 100/L*C$ حيث:

- $\alpha$- زاوية دوران مستوى الاستقطاب.
- L- ثخانة الطبقة الفعالة ضوئياً، dm.
- C- تركيز المادة الفعالة ضوئياً، 100g في 100ml محلول.
- $[\alpha]^{20}_D$- القدرة التدويرية النوعية للمادة الفعالة ضوئياً.

| نوع السكر | C=10% | C=15% | C=20% | C=25% |
|---|---|---|---|---|
| غلوكوز | $52.5^{+}$ | $52.9^{+}$ | $53.1^{+}$ | $53.5^{+}$ |
| فركتوز | $90.7^{-}$ | $92^{-}$ | $93.3^{-}$ | $94.6^{-}$ |
| سكروز | $66.5^{+}$ | | | |
| لاكتوز | $52.5^{+}$ | | | |

ويعتبر الدوران النوعي خاصة مميزة ومقدار ثابت لكل مادة فعلة ضوئياً وذلك عند ظروف معينة وثابتة. ولكن يجب الإشارة إلى أنه لبعض السكريات المرجعة مثل الغلوكوز والفركتوز والسكر المحلول (الإنفرت Invert Suger) دوران نوعي يتغير بشكل كبير بتغير درجة الحرارة وتركيز المحلول. حيث أن هناك بعض العلاقات الرياضية التي يمكن من خلالها حساب قيمة $[\alpha]^{20}_{D}$ مع الأخذ بعين الاعتبار تغير درجة الحرارة والتركيز.

## ٤. تحديد السكروز بطريقة الاستقطاب:

تستخدم طريقة الاستقطاب بشكل واسع للتحديد الكمي للسكروز وتتميز هذه الطريقة بالدقة العالية في حال مراعاة الشروط آنفة الذكر في أثناء إجراء عمليات القياس، أما إذا احتوى المحلول المراد اختباره أكثر من نوع من السكريات فإنه لا يمكن تحديد هذه السكريات بدقة، لذلك فإن هذه الطريقة تستعمل بشكل واسع في تحديد السكروز وخاصة في مصانع السكر والمحاليل السكرية التي تحتوي فقط على السكروز.

| الأجهزة والأدوات المستخدمة | المحاليل المستخدمة |
|---|---|
| - جهاز استقطاب – بالون معايرة – وعاء بورسلان- قمع – ورق ترشيح | محلول خلات الرصاص الأساسية $2pb(CH_3COO)_2bp(OH)_2$ |

**طريقة العمل**

- يوزن 0.01g $_{-}^{+}26$ من المادة السكرية (الشراب السكري) في وعاء زجاجي ويحل بكمية من الماء المقطر. وينقل محتوى الوعاء الزجاجي إلى بالون معايرة سعة 100ml دون أي فاقد ويجب ألا يزيد حجم المحلول عن 3/4 حجم بالون المعايرة.
- يضاف إلى المحلول 5-10ml من محلول خلات الرصاص الأساسية يمكن إضافة محلول خلات الرصاص بكمية أكبر إذا ازدادت نسبة الشوائب غير السكرية (مواد بروتينية وصباغية) وبكمية أقل إذا كانت كمية الشوائب المذكورة قليلة.

- يحرك البالون جيداً بحركة دائرية.
- يكمل الحجم بالماء المقطر حتى الإشارة (حتى 100ml) ويمكن إزالة الرغوة في حال تشكلها بإضافة عدة نقاط من الإيتر أو الكحول الإتيلي (قبل الإكمال حتى الإشارة).
- يحرك محتوى البالون مرة أخرى وذلك بقلبه عدة مرات.
- يترك المحلول بدون تحريك مدة 3-2 دقائق ومن ثم يُرشح المحلول.
- إذا كانت الرشاحة عكرة تعاد إلى المحلول الأصلي ويتم ترشيحها من جديد.

**ملاحظات:**

١. **إذا كان تلون الرشاحة الناتجة طبيعياً (خفيفاً) يستعمل أنبوب استقطاب طول 200mm وتكون القراءة على تدريجة جهاز الاستقطاب معبرة عن النسبة المئوية للسكروز في العينة المختبرة.**

٢. **إذا كانت الرشاحة ذات تلون كبير فيستعمل أنبوب استقطاب طوله 100mm ويمكن إضافة الفحم الفعال للمحلول قبل الترشيح لإزالة اللون ويجب أن تتم إضافة الفحم قبل الإكمال حتى الإشارة.**

٣. **في حال تم استخدام وزنات غير نظامية من المادة السكرية واستعمل أنبوب استقطاب غير نظامي فيتم تحديد نسبة السكروز في هذه الحالة بالعلاقة التالية:**

$$X = \frac{26.200 \cdot V \cdot S}{M \cdot L \cdot 100}$$

حيث:

V- حجم المحلول الذي يحتوي على العينة ذات الوزن m مقدراً بـml.

m- وزن العينة المأخوذة، g.

L- طول أنبوب الاستقطاب المستخدم في القياس، mm.

S- القراءة على جهاز الاستقطاب، $^oS$.

## . تحديد السكريات الكلية والسكروز بالطرق الكيميائية (طريقة فهلنغ)

لا يمكن استخدام الطرق الفيزيائية للتعيين الكمي الدقيق للسكريات (بطريقة الاستقطاب) وخصوصاً المادة المختبرة (كالشراب السكري مثلاً) تحتوي على أكثر من نوع واحد من المواد السكرية، وذلك لأن كل سكر من السكريات التي تدخل ضمن تركيب المادة المختبرة ذو قوة تدويرية نوعية معينة أي $[\alpha]^{20}_{D}$ وتختلف هذه المقدرة من سكر لآخر بالقيمة وأحياناً كثيرة باتجاه التدوير لمستوى الاستقطاب.

ولذلك لتقدير محتوى كثير من المواد الغذائية من السكريات بشكل دقيق كان من الضروري اتباع طرق كيميائية لهذا الغرض وهذه الطرق تعتمد على مقدرة المجموعة الفعالة الحرة (الألدهيدية أو الكيتونية) الموجودة في كثير من السكريات على التأكسد بواسطة أكاسيد المعادن الثقيلة.

يعبر عن كمية السكريات الكلية في كثير من المنتجات الغذائية (الأشربة) كمجموع السكريات المرجعة والسكروز أو مجموع السكريات مقدرة كسكر مرجع موجود في المنتج الغذائي قبل عملية التحويل وبعد الحلمهة الحمضية للسكروز. في كثير من الأحيان يسمى هذا المؤشر (السكريات المرجعة الأساسية + السكريات المرجعة الناتجة عن الحلمهة الحمضية للسكروز) بكمية السكر المحلول (**Invert Sugar**)، ويعتبر هذا خطأ وذلك لأن المفهوم العلمي للسكر المحوّل هو عبارة عن المجموع الوزني المتساوي للغلوكوز والفركتوز والناتج عن الحلمهة الحمضية لمحلول السكروز وفق المعادلة التالية:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \xrightarrow[t]{H} C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$$

| سكروز | ماء | غلوكوز | فركتوز |
|---|---|---|---|
| 342 | 18 | 180 | 180 |

يتم تحديد كمية السكريات الكلية والسكروز وفق الترتيب التالي:

١. يتم تعيين كمية السكريات المرجعة (الغلوكوز والفركتوز مثلاً) بإحدى الطرق المعروفة.
٢. يتم تحويل السكروز إلى سكر محول (غلوكوز وفركتوز) بالحلمهة الحمضية.
٣. يتم تعيين مجموع السكريات المرجعة الموجودة في المحلول (السكريات الكلية).
٤. بإيجاد الفرق ما بين كمية السكر المرجع المعينة سابقاً ومجموع السكريات الموجودة في المحلول بعد عملية التحويل يتم الحصول على كمية السكر المحلول (**Invert Sugar**) التي تحولت نتيجة لحلمهة السكروز.

من المعادلة السابقة يتبين أن كل 0.95g سكروز تعطي 1g سكر محول ولذلك يتم ضرب كمية السكر المحول التي تم الحصول عليها ب 0.95 والنتيجة ستكون كمية السكروز الموجودة في المنتج الغذائي.

تتلخص الطريقة القياسية المعتمدة لتحويل السكروز إلى غلوكوز وفركتوز بالحلمهة الحمضية بالتالي:

يؤخذ 50ml من الرشاحة الأساسية لمحلول العينة في بالون معايرة سعة 100ml ويضاف إليها 5ml من حمض كلور الماء المركز، يتم تسخين العينة لدرجة حرارة $68\text{-}72C^o$ خلال 2.5 دقيقة في حمام مائي وتبقى 5 دقائق في الحمام بدرجة الحرارة المذكورة. بعد ذلك يتم تبريد المزيج بسرعة حتى درجة حرارة $20C^o$ خلال 2.5 دقيقة أي أن عملية التحويل بالكامل يجب أن لا تستغرق أكثر من 10 دقائق. بعد التبريد مباشرة يتم تعديل المزيج بإضافة محلول NaOH تركيز 20% ويكمل الحجم بعد ذلك حتى الإشارة بالماء المقطر. (التبريد والتعديل السريعان ضروريان وذلك لأن الفركتوز الناتج حساس جداً ويتأثر بالحموضة وارتفاع درجة الحرارة).

يتم تعيين كمية السكريات المرجعة في هذه العينة بالطرق المعروفة وينصح باستعمال طريقة فهلنغ والتي سيتم شرحها لاحقاً.

يجب الأخذ بعين الاعتبار بأنه قد تم تمديد العينة الأساسية بنسبة 1:1 لإجراء عملية الحلمهة أو التحويل وخلال حساب كمية السكروز. كمية السكروزX تعين حسب المعادلة التالية:

$$X=[A_1_A_2]0.95 \qquad (1)$$

$A_1$- كمية السكريات الكلية المعينة بعد عملية حلمهة السكروز، %.

$A_2$- كمية السكريات المرجعة قبل إجراء عملية الحلمهة، %.

- تعين السكريات الكلية والسكروز بطريقة فهلنغ (عن طريق إرجاع أو كسيد النحاس II):

| الأجهزة والأدوات المستخدمة | المحاليل المستخدمة |
|---|---|
| **- ميزان تحليلي- حمام مائي - ميزان حرارة.** | **- محلول فهلنغ I- محلول فهلنغ II** |
| **- بالون معايرة سعة ML 100 عدد2.** | **- محلول السكر المرجع أو المعايرة تركيز 1%.** |
| **- دورق معايرة سعة ML 300-200 عدد 4.** | **- محلول سكر مرجع تركيزه 0.2%** |
| **- سحاحة- ممص عدد3 - قمع مع ورق ترشيح- منبع حراري.** | **- كاشف أزرق الميتيلين - برتقالي الميتيل كمشعر.**<br>**- حمض كلور الماء المركز (ذو كثافة نسبية 1.19).**<br>**- محلول ماءات الصوديوم تركيزه 20%.** |

**طريقة العمل:**

- يوزن 10ml من الشراب السكري وتنقل إلى بالون معايرة سعة 100 ml بدون فاقد ويضاف كمية من الماء المقطر ويحرك بعدها حتى تمام الانحلال ثم يكمل الحجم حتى الإشارة بالماء المقطر، أما إذا كانت العينة تحتوي على الشوائب فتضاف كمية من خلات الرصاص المعتدلة من 2-10ml وبعد التحريك يكمل الحجم حتى الإشارة بالماء المقطر ومن ثم يتم الترشيح.
- يؤخذ 50ml من الرشاحة في بالون معايرة سعة 100 ml ويضاف إليها 5 ml من حمض كلور الماء المركز ويوضع ضمن البالون ميزان حرارة بحيث لا يلامس قعر البالون، ومن أجل حلمهة أو تفكك السكروز في العينة يتم إتباع الطريقة التالية:

- التسخين في حمام مائي حتى درجة حرارة $67\text{-}72C^o$ خلال 2.5دقيقة.
- إبقاء العينة في درجة الحرارة المذكورة لمدة 5 دقائق.
- تبريد العينة حتى درجة حرارة $20C^o$ خلال 2.5 دقيقة.

أي أن الزمن اللازم لإجراء عملية التحويل يجب أن لا يتجاوز 10دقائق. يتم بعد ذلك تعديل المحلول الناتج بـNaOH تركيزه 20%، ويكمل الحجم حتى الإشارة بعد تعديل المحلول.

**<u>ملاحظة</u>: يتم غسيل الجزء الذي غمر في ميزان الحرارة بكمية من الماء المقطر وتعاد هذه الكمية إلى بالون المعايرة قبل إكمال الحجم حتى الإشارة بالماء المقطر.**

**<u>إجراء المعايرة:</u>**

أولاً: يؤخذ 5ml من محلول فهلنغ I و5ml من محلول فهلنغ II في دورق معايرة سعة 200ml ويتم تسييل محلول السكر المرجع المعاير ذي التركيز 0.2% على المحلول السابق بدرجة الغليان، ويراقب زوال اللون الأزرق للمحلول، تضاف بعد ذلك عدة نقاط من أزرق الميتيلين كمشعر، تُحدد نهاية المعايرة عند زوال اللون الأزرق وتحوله إلى اللون الأحمر (لون أوكسيد النحاسي الناتج)، وتسجل الكمية المصروفة من محلول السكر المرجع المعايرة ولتكن $V_1$ ml.

ثانياً: تكرر العملية الأولى بعد إضافة 5 ml من محلول العينة قبل إجراء عملية التحويل وتسجل الكمية المصروفة من محلول السكر المرجع المعايرة ولتكن $V_2$ ml.

ثالثاً: تكرر العملية الأولى بعد إضافة 5ml من محلول العينة بعد التحويل وتسجل الكمية المصروفة من محلول السكر المرجع المعاير ولتكن $V_3$ ml.

**ملاحظات هامة:**

- تؤثر مدة التسخين بشكل كبير على دقة النتائج ولذلك فإنه يجب أن يتم الوصول إلى درجة الغليان خلال 2 دقيقة وليس أكثر، أما زمن المعايرة فيجب أن لا يزيد عن 3 دقائق، ولذلك نلجأ في البداية

إلى معرفة الكمية المصروفة من السكر المرجع المعاير بشكل تقريبي، ثم تكرر العملية بعد تسييل كمية أقل من الكمية المصروفة السابقة قبل عملية الغليان والبدء بالمعايرة.

- إذا أُرجعت محاليل فهلنغ قبل بدء عملية المعايرة، نلجأ إلى أخذ أقل من 5ml من محلول العينة.

**التعبير عن النتائج:**

نسبة السكر المرجع في العينة قبل إجراء عملية التحويل، $A_2$، %.

$$A_2 = \frac{(V_1_V_2).C_2*100}{g.\ C_1}$$

نسبة السكر المرجع بعد إجراء عملية التحويل، $A_1$، %.

$$A_1 = \frac{(V_1_V_3).C_2*100}{g.\ C_1}$$

حيث $V_1,V_2,V_3$- كمية السكر المرجع المعاير المصروفة على تجربة الشاهد وعلى محلول العينة وبعد التحويل، ml.

$C_1$ – تركيز العينة، %.

$C_2$- تركيز محلول السكر المرجع المعاير، %.

g- كمية العينة المأخوذة، ml.

وبتطبيق العلاقة (1) يمكن الحصول على كمية السكروز في العينة المختبرة.