الفصل الأول

الكاربوهيدرات Carbohydrates

تشمل الكاربوهيدرات المواد السكرية والنشوية وتحتوي هذه المواد على عناصر الـ C,H_2,O_2 حيث أن نسبة الهيدروجين إلى الأوكسجين كنسبتهما في الماء 2:1 .

أمثلة على المواد الكربوهيدراتية :-

السليلوز، النشا، الفركتوز، الكلوكوز، الصمغ، البكتينات، الكلوكوسيدات.

القانون العام للمواد الكاربوهيدراتية : $C_nH_{2n}O_n$

تحتوي المواد الكاربوهيدراتية على مجاميع هيدروكسيلية متعددة (كحولية) كما تحتوي على مجاميع كيتونية (−C=O) أو الديهايدية (−CHO) حرة في تركيبها الكيمياوي أو تعطي مركبات تحتوي على مثل هذه المجاميع عند تحللها مائيا.

تقسم المواد الكاربوهيدراتية إلى ما يلي :

1 – السكريات الأحادية :-

وهي مشتقات لكحول متعدد الهيدروكسيل مثل الكلوكوز ،الفركتوز ، الكالاكتوز، وهذه السكريات لا يمكن تحللها إلى سكريات ابسط منها وغالبا ما تمتاز بالحلاوة ويمكن تقسيمها تبعا لعدد ذرات الكربون أو الأوكسجين إلى :

ا – سكريات أحادية ثلاثية الكربون Trioses

ب – سكريات أحادية رباعية الكربون Tetroses

جـ – سكريات أحادية خماسية الكربون Pentoses

د – سكريات أحادية سداسية الكربون Hexoses

أمثلة على السكريات الأحادية التي تحتوي على مجموعة الديهايدية :

الارابينوز ،الزايلوز ،الرايبوز ، الكلوكوز .

سكريات تحتوي على مجموعة كيتونية : الفركتوز .

2- **السكريات القليلة السكر Oligo saccharides**

وهي السكريات الناتجة من اتحاد عدد من وحدات السكر الأحادي مع بعضها البعض بواسطة الأواصر الكلايكوسيدية ويمكن تقسيمها الى ما يلي :

أ – السكريات الثنائية Di saccharides

وهي سكريات ناتجة من اتحاد جريئتين من السكريات الأحادية بآصرة كلايكوسيدية وهي أما نوع الفا أو بيتا مثل

سكر السكروز ⟵ الكلوكوز + الفركتوز .

اللاكتوز ⟵ كلوكوز + كالاكتوز .

المالتوز ⟵ كلوكوز +كلوكوز .

القانون العام للسكريات الثنائية : $C_{12}H_{22}O_{11}$

تختزل السكريات الثنائية محلول بندكت عند احتوائها على مجموعة الديهايدية او كيتونية حرة .

ب – السكريات الثلاثية Tri saccharides

تتكون من اتحاد (3) جزيئات من السكر الأحادي (بعد فقد جريئتين من الماء). مثل سكر الرافينوز (Raffinose)

يتكون من سكرالكلوكوز، الفركتوز، كالاكتوز. والذي يوجد في المولاس الناتج من سكر البنجر.

القانون العام للسكريات الثلاثية $C_{18}H_{32}O_{16}$

3- السكريات المتعددة Poly saccharides

وهي السكريات التي تحتوي على أكثر من (10)جزيئات من السكريات الأحادية وتوجد اغلب المواد الكاربوهيدراتية في الطبيعة بصيغة جزيئات متعددة السكر ذات أوزان جزيئية عالية مثل :

النشا Starch ، الدكسترين Dextrin ، الكلايكوجين Glycogen

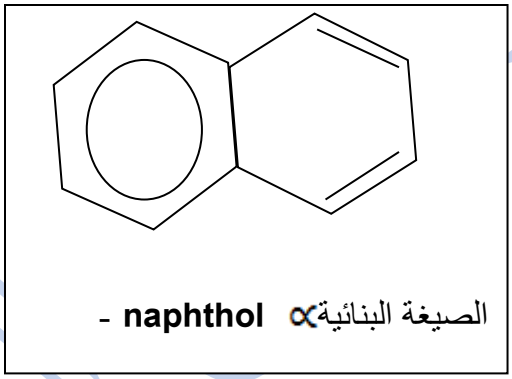
التفاعلات اللونية للمواد الكاربوهيدراتية

1-اختبار مولش Molish's Test

يعتبر كشف عام عن وجود الكاربوهيدرات سواء أكانت بصورة حرة مثل الكلوكوز، الفركتوز، أو متحدة مع غيرها من المواد مثل الدهون وبعض البروتينات المركبة .

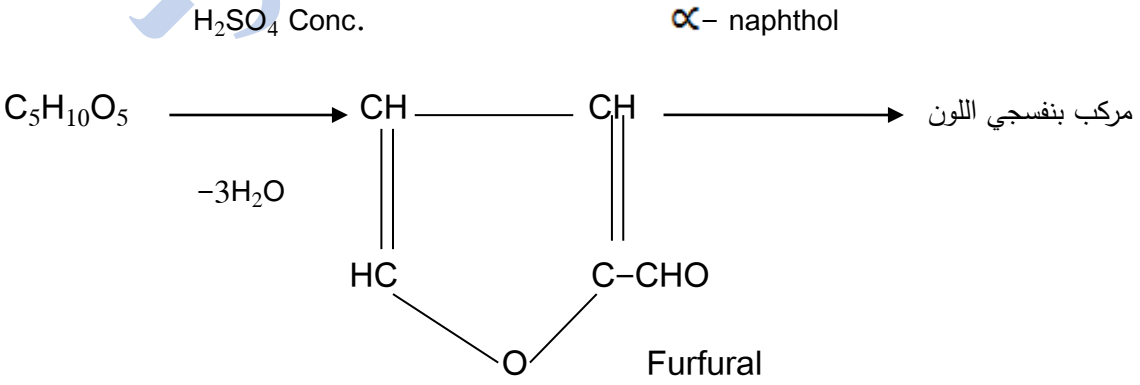
يعتمد هذا الاختبار على وجود المواد النازعة أو الساحبة للماء مثل حامض الكبريتيك المركز حيث تفقد المادة الكربوهيدراتية جزيئات الماء لتكون مركب الفورفورال أو مشتقاته وهي مركبات حلقية التركيب (Furfural، Hydroxy methyl Furfural)

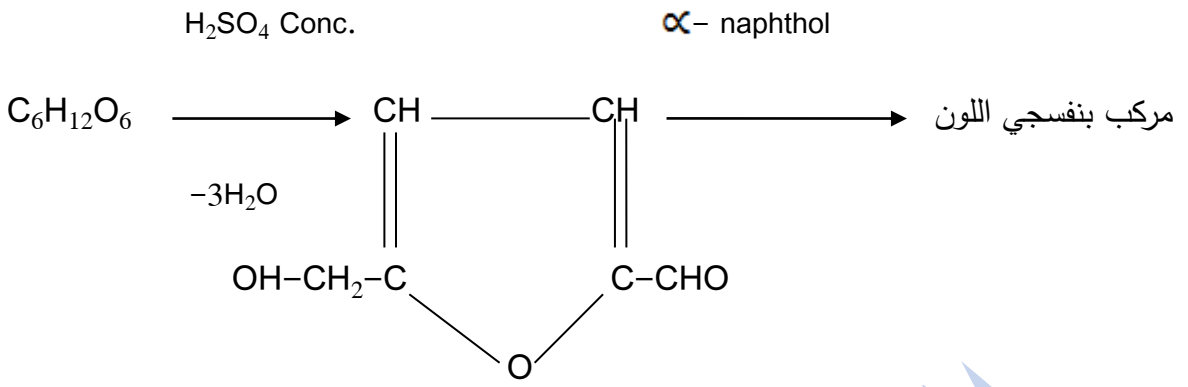
وهذه المركبات الحلقية تتكاثف مع مركب فينولي هو **∝-naphthol** معطيا مركب بنفسجي اللون .



الصيغة البنائية ∝- **naphthol**

بعض الأحيان تتكون حلقة خضراء أسفل الحلقة البنفسجية وهذا ناتج من تفاعل حامض الكبريتيك مع صبغة **∝- naphthol**





Hydroxy Methyl Furfural

وتختلف السكريات الخماسية الكربون عن السكريات السداسية الكربون في أنها تعطي الفورفورال بوجود حامض (HCl) أو (H_2SO_4) في حين السداسية تعطي الفورفورال بوجود(H_2SO_4) فقط .

اختبار اليود **Iodine Test**

يعتبر من الاختبارات الحساسة جدا لوجود النشا والدكسترين والكلايكوجين كما إن الاختبار حساس بالنسبة للحرارة ووسط التفاعل حيث يعطي نتيجة موجبة في الوسط المتعادل والحامضي وسالبة في الوسط القاعدي .

يعتمد الاختبار على ادمصاص اليود الحر على سطح المادة الكاربوهيدراتية المتعددة السكر معطيا اللون الأزرق في حالة النشا والبنفسجي في حالة الدكسترين والأحمر الفاتح في حالة الكلايكوجين .

ولا يصح إجراء تجربة اليود في المحاليل القلوية حيث يختفي اليود الحر متحولا إلى ملح يوديد (Iodide) وملح ايودات (Iodate) كالأتي :

$$6NaOH + 3I_2 \longrightarrow \underline{5NaI} + \underline{NaIO_3} + 3H_2O$$

يوديد ايودات

لذا تكون نتيجة الاختبار سالبة ولا يظهر اللون الأزرق مع النشا ولكن عند إضافة حامض معدني مثل (HCl) ينطلق اليود الحر مرة أخرى عن طريق تفاعل الايودات مع اليود في الوسط الحامضي وبذلك يظهر اللون الأزرق مرة أخرى .

$$HCl + KI \longrightarrow HI + KCl$$

$$HCl + KIO_3 \longrightarrow HIO_3 + KCl$$

$$HIO_3 + 5HI \longrightarrow \underline{3I_2} + 3H_2O$$

اليود الحر

فعند إجراء كشف اليود يجب أن يكون النشا أو الدكسترين في درجة حرارة الغرفة لكون الحرارة لا تساعد على ادمصاص اليود على سطح النشا أو الدكسترين .

أما إضافة محلول ثايوكبريتات الصوديوم يختفي اللون الأزرق لتفاعل اليود مع الثايوكبريتات مكونا ملح اليود .

$$2Na_2S_2O_3 + I_2 \longrightarrow 2NaI + Na_2S_4O6$$

3-اختبار بندكت Bendicts Test

يستخدم هذا الاختبار للكشف عن وجود السكريات التي لها قابلية اختزالية (سكريات مختزلة) وهي السكريات الأحادية التي تحتوي على مجاميع الديهايدية أو كيتونية حرة في تركيبها حيث يتم أكسدة هذه المواد السكرية في المحاليل القاعدية بواسطة ايونات ألنحاسيك Cu+2 .

محلول بندكت أزرق اللون يتكون من (كبريتات النحاس و كاربونات الصوديوم وسترات البوتاسيوم او الصوديوم)

يستخدم كشف بندكت للتعرف على وجود سكر الكلوكوز في البول بالنسبة للمرضى للمصابين بالبول السكري .

النتيجة الموجبة للكشف هو ظهور راسب احمر أو برتقالي ويعتبر هذا الاختبار حساس جدا للسكريات الأحادية المختزلة .

4- اختبار بارفويد Barfoeds

اختبار خاص بالسكريات المختزلة محلول بارفويد عبارة عن محلول حامضي (لوجود حامض الخليك) لخلات النحاس .يتم في هذا الاختبار اختزال ايونات النحاسيك إلى ايونات النحاسوز وهذا يتم في حالة وجود السكريات الأحادية المختزلة والتي تعتبر من اقوي السكريات من حيث صفتها الاختزالية مقارنة مع السكريات الثنائية المختزلة لأن السكريات الأحادية كل جزيئه تحتوي على مجموعة مختزلة في حين السكريات الثنائية المختزلة بالرغم من كونها مكونة من وحدتين من السكر الأحادي إلا أنها تحتوي على مجموعة مختزلة واحدة لذا يتميز اختبار بارفويد بكونه يميز السكريات الأحادية عن السكريات الثنائية المختزلة بسبب تفاوت صفاتها الاختزالية .

ويلاحظ بأن زيادة وقت التسخين يمكن للسكريات الثنائية المختزلة أن تعطي نتيجة موجبة بسبب تحللها مائيا في الوسط الحامضي بالتسخين إلى سكريات أحادية مما تعطي نتيجة موجبة للاختبار إذ يجب التقيد بزمن التسخين .

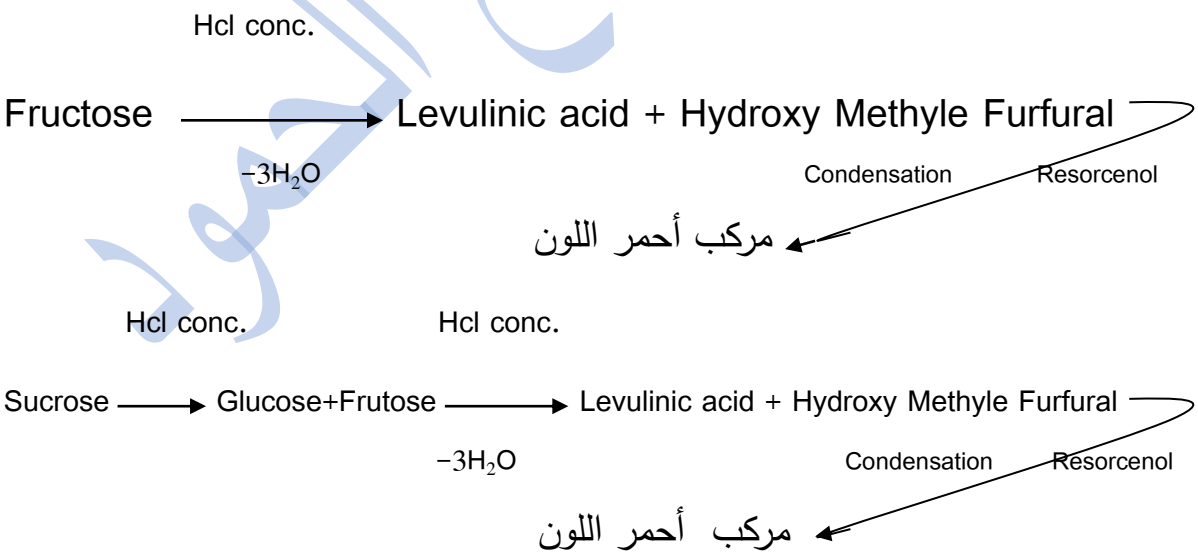
النتيجة الموجبة للكشف هي تكون راسب احمر قليل جدا في قعر أنبوبة الاختبار الذي يدل على وجود السكريات الأحادية المختزلة .

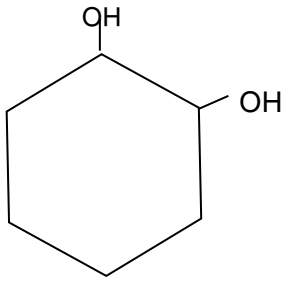
5- اختبار سلوانوف Seliwanoffs Test

يعتبر هذا الاختبار تعديل أو تحوير لكشف مولش حيث استبدل حامض الكبريتيك بحامض الهيدروكلوريك HCl ومادة ∝-naphthol بمادة Resorcenol .

حامض HCl الساخن يحول الفركتوز إلى حامض Levulinic acid وهيدروكسي مثيل فورفورال Hydroxy methyl Furfural بعد ذلك تحدث عملية تكثيف (Condensation) بين مركب الفورفورال ومادة الريزورسينول (Resorcenol) مما يعطي اللون الأحمر للمركب .

ينجح هذا الاختبار مع السكريات أو المواد الكاربوهيدراتية التي تحتوي على مجموعة كيتونية حرة أو التي تعطي سكريات كيتونية عند تحللها المائي مثل السكروز والانيولين وكلاهما يعطي سكر الفركتوز عند تحللهم المائي .السكروز عند تحلله المائي بوجود حامض HCl وبالتسخين إلى كلوكوز وفركتوز حيث يتفاعل الأخير مع الحامض ثم مع الكاشف ليعطي المركب الأحمر .



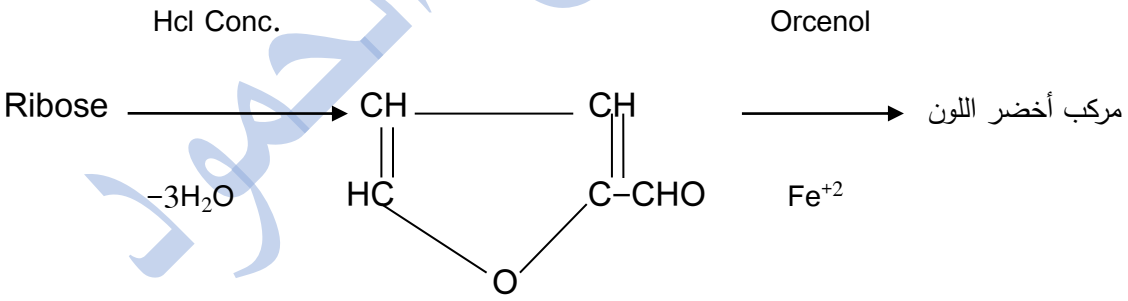


الصيغة البنائية لـ Resorcenol

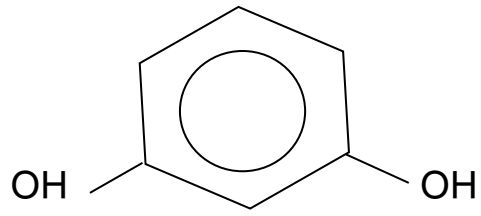
إذن يعتمد هذا الكشف على وجود المجموعة الكيتونية الحرة في سكر الفركتوز

6- اختبار بيال Bials Test

يعتبر هذا الاختبار خاص بالسكريات الأحادية خماسية الكربون مثل سكر الرايبوز وأيضا هو تحوير أو تعديل لكشف مولش حيث استبدل حامض H_2so_4 بحامض HCl المركز مادة ال α-naphthol استبدلت بمادة الـ orcenol حيث تتحول السكريات الخماسية الكاربون إلى مركب الـ Furfural الذي بوجود ايونات الحديديك يتحد مع مادة الـ orcenol مكونا مركب اخضر اللون .



Furfural



الصيغة البنائية لـ (Orcenol)

7-اختبار الاوزازون Ozazone Test

تتفاعل جميع السكريات الأحادية والسكريات الثنائية المختزلة مع مركب الفنيل هيدرازين phenyl hydrazine مكونة مركبات بلورية صفراء أو برتقالية اللون لها شكل مميز .

عندما يكون السكر أحادي الدوزي مثل الكلوكوز عند تفاعله مع محلول الاوزازون تتكون بلورات الكلوكوزازون الابرية الصفراء .

أما في حالة السكريات الأحادية الكيتونية مثل الفركتوز فعند تفاعله مع مركب الفنيل هيدرازين ينتج مركب بلوري ابري اصفر يسمى بالفركتوزازون والذي يشابه من حيث صفاته الطبيعية والكيمياوية مركب الكلوكوزازون .

إذن تتفاعل السكريات المختزلة (جميع السكريات الأحادية وبعض السكريات الثنائية مثل الكالاكتوز والاكتوز) مع الفنيل هيدرازين مما يؤدي إلى تكون بلورات أو مركبات بلورية ذات شكل مميز تسمى بالاوزازونات لذا يمكن من خلال هذا الاختبار التمييز بين السكريات المختزلة ولكن بعض أنواع السكريات لا يمكن التمييز بينها لكونها تعطي نفس الاوزوزون مثل الكلوكوز والفركتوز .

ملاحظات

1-مادة الفنيل هيدرازين مادة سامة جدا لذا يجب الحذر عند استخدامها.
2-ينجح الكشف عند اضافة زيادة من الكاشف لأن كل جزيئه سكر تحتاج 3 جزيئات من الفنيل هيدرازين
3-تكون الاوزوزونات يعتمد على وجود المجاميع الالديهايدية والكيتونية الحرة في جزيئه السكر .
4-لا تعطي السكريات غير المختزلة نتيجة موجبة مع الاختبار لعدم وجود مجاميع الديهايدية أو كيتونية حرة .

طرق العمل:

كشف مولش

1-يؤخذ (1) مل من محلول السكر ويضاف له (3-2) قطرات من محلول الفانافثول.

2-ترج الأنبوبة جيداً ويضاف لها (1) مل من حامض الكبريتيك المركز بشكل قطرات على جدران الأنبوبة.

3-يلاحظ تكون حلقة بنفسجية بين طبقتي الحامض والألفانافثول والتي تدل على وجود الكاربوهيدرات بصورة عامة.

كشف اليود

1-يؤخذ (1) مل من محلول السكر ويضاف له (3-2) قطرات من محلول اليود.

2-ترج الأنبوبة جيداً ويلاحظ اللون المتكون ويعتبر كشف خاص عن السكريات المتعددة حيث تفاعل النشا مع اليود يعطي اللون الأزرق والدكسترين يعطي اللون البنفسجي والكلايكوجين يعطي اللون الأحمر الفاتح.

كشف بندكت

1-يضاف (1) مل من كاشف بندكت إلى (1)مل من محلول السكر.

2-تسخن الأنبوبة في الحمام المائي لمدة (3) دقائق حيث نلاحظ تكون الراسب الأحمر أو البرتقالي المتكون الذي يدل على وجود السكريات المختزلة.

كشف بارفويد

1- يضاف (1) مل من كاشف بارفويد إلى (1) مل محلول السكر.

2- تسخن الأنبوبة في الحمام المائي لمدة (3) دقائق حيث نلاحظ تكون الراسب الأحمر الذي يستقر في قعر الأنبوبة .

كشف سلوانوف

1- يضاف (1) مل من كاشف سلوانوف إلى الأنبوبة الحاوية على(1) مل محلول السكر.

2- ترج محتويات الأنبوبة جيداً وتسخن في الحمام المائي لمدة (5) دقائق حيث يلاحظ تكون اللون الأحمر الذي يدل على وجود الكيتوزات (السكريات الحاوية على مجموعة الكيتون).

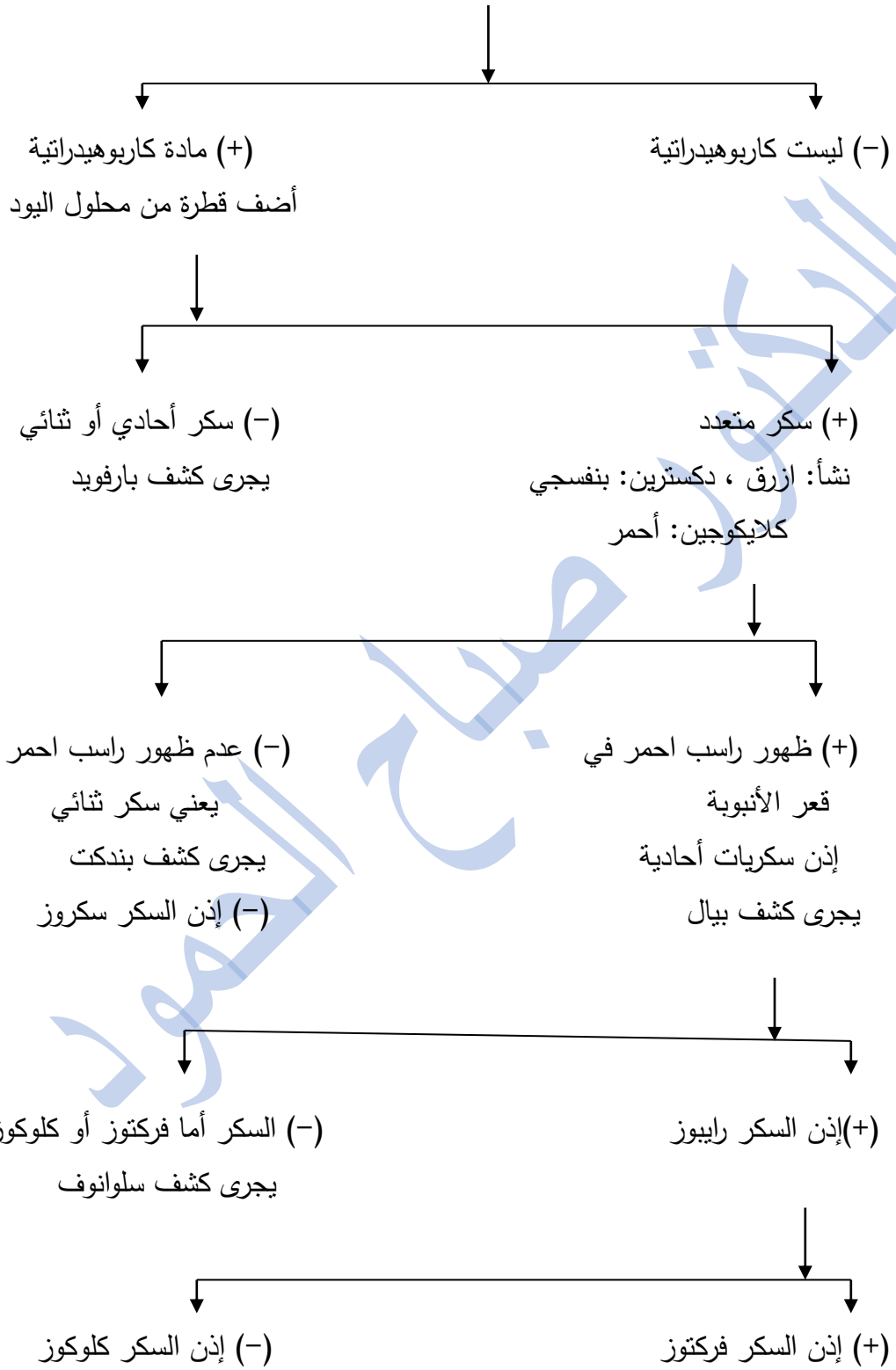
كشف بيال

1- يؤخذ (1) مل من محلول السكر ويضاف له (1) مل من كاشف بيال.

2- ترج محتويات الأنبوبة جيداً وتسخن في الحمام المائي لمدة (5-3) دقائق حيث يلاحظ تكون اللون الأزرق المخضر الذي يدل على وجود السكريات الخماسية الكاربون (البنتوزات)

الكشف عن المحلول المجهول

حسب المخطط الآتي : يجرى كشف مولش على المحلول المجهول



الدكتور صباح الحمود

الفصل الثاني

اللبيدات (الدهون او الشحوم) lipids

اللبيدات : عبارة عن مواد عضوية تتميز بانها لا تذوب في الماء ولكنها تذوب في مذيبات خاصة تسمى مذيبات الدهون وهي(الايثر،الايثر البترولي، البنزين ، الكلوروفورم ، رابع كلوريد الكاربون ، الكحول الساخن)

Lipids

تعريف الدهون :- عبارة عن أسترات ناتجة من اتحاد الكليسيرين مع الأحماض الدهنية . (وهي تجمع الدهون والزيوت) .

مصادر اللبيدات:-

المملكة الحيوانية ، المملكة النباتية

أمثلة عن اللبيدات الحيوانية : الزبد، دهن الحيوان .

اللبيدات النباتية : زيت الزيتون ،زيت جوز الهند ،زيت بذور القطن والسمسم .

التركيب الكيمياوي للدهون:-

تتركب الدهون من :-

1 – الكليسيرين Glycerin .

2 – الأحماض الدهنية Fatty acid .

عند اتحاد الكليسيرين مع الأحماض الدهنية يتكون الاستر الذي هو عبارة عن الدهن أو الزيت . والكليسيرين هو عبارة عن كحول ثلاثي الهيدروكسيل .

إذن كل جزء من الكليسيرين يمكن ان يتحد مع ثلاث جزيئات من الأحماض الدهنية مكونا ثلاثي الكليسريد وهو اصطلاح للدهون او الزيوت وهي كلمة تطلق على الاستر. إذن كل ما نأكله من دهون أو زيوت ما هو إلا مركب ثلاثي الكليسريد (كليسيرين + أحماض دهنية) .

الكليسيرين Glycerin

كحول ثلاثي الهيدروكسيل سائل كثيف القوام حلو الطعم يذوب في الماء ولا يذوب في البنزين أو الايثر ، وله القابلية على الاحتفاظ في الماء لذا يضاف إلى بعض المواد للمحافظة على نسبة رطوبة ثابتة مثل التو باكو .

Glycerin

الأحماض الدهنية :-

تقسم الأحماض الدهنية إلى :-

1- أحماض دهنية ذات عدد منخفض من ذرات الكاربون (4-10) مثل

حامض البيوتريك Butyric acid 4 ذرات كاربون

حامض الكبرويك	Caproic acid	6	ذرات كاربون
حامض الكبر يليك	Caprelic acid	8	= =
حامض الكبريك	Capric acid	10	= =

وتسمى الحوامض الدهنية الطيارة .

2 – أحماض دهنية ذات عدد مرتفع من ذرات الكاربون (وزن جزيئي مرتفع)

وتقسم إلى :-

أ– أحماض دهنية مشبعة ذات عدد مرتفع من ذرات الكاربون (وزن جزيئي مرتفع)

عدد ذرات الكاربون (16–18) مثل :

حامض البالمتيك	Palmitic acid	$C_{15}H_{31}COOH$
حامض السيتاريك	Stearic acid	$C_{17}H_{35}COOH$

صفاتها :

1–لها عدد زوجي من ذرات الكاربون .

2–كثافتها منخفضة.

3–لا تذوب في الماء بل في المذيبات الخاصة بالدهون .

4–صلبة .

5–ليست أساسية بالنسبة للجسم .

6–لا يمكن إضافة اليود أو الهيدروجين .

ب – أحماض دهنية غير مشبعة ذات وزن جزيئي مرتفع :-

خواصها :-

1-تتميز باحتوائها على أواصر مزدوجة وكلما ازداد عدد الأواصر المزدوجة قل تشبع الحامض .

أهم الحوامض غير المشبعة :-

Oleic acid ← آصرة مزدوجة واحدة بين ذرتي الكاربون 9 ،10 .

Linoleic acid ← آصرتين مزدوجتين .

Linolenic acid ← ثلاثة أواصر مزدوجة .

وهذه الحوامض هي مشتقات من الحامض الدهني Stearic acid وحامض الاراجيدونك Arachidonic acid .

1- تذوب في مذيبات الدهون فقط .

2- بعضها ضرورية للجسم تسمى بالحوامض الدهنية الأساسية (EFA).

وسميت أساسية لعدم قدرة الجسم على تكوينها ولا يستطيع العيش بدونها مثل :-

(Arachidonic acid , Linolenic acid , Linoleic acid).

تقسم المواد الدهنية (اللبيدات) إلى ما يلي :-

1- لبيدات بسيطة : مثل الدهون والزيوت والشمع .

2- لبيدات مركبة : مثل Galacto lipids , Phospho lipids .

3- لبيدات مشتقة : مثل الكولسترول الفيتامينات الذائبة في الدهن .

اللبيدات البسيطة :-

عبارة عن أسترات ناتجة من اتحاد الكليسرين مع الأحماض الدهنية فعندما تكون الأحماض الدهنية الداخلة في تركيب الاستر أحماض دهنية مشبعة فالمادة الدهنية تكون بحالة صلبة في درجة حرارة الغرفة مثل الزبد ،الدهن الحيواني .

أما إذا كانت الأحماض الدهنية الداخلة في تركيب الاستر أحماض دهنية غير مشبعة فالمادة الدهنية تكون سائلة في درجة حرارة الغرفة وتسمى بالزيوت مثل زيت الزيتون ،زيت الذرة ،زيت زهرة الشمس .

الشمع :-عبارة عن أسترات لأحماض دهنية عالية وتختلف عن الدهون والزيوت كونها تحتوي على كحولات ذات وزن جزيئي مرتفع وهي تتكون من اتحاد كحول أحادي الهيدروكسيل له وزن جزيئي مرتفع مع حامض دهني واحد يتميز بارتفاع وزنة الجزيئي .

اللبيدات المركبة :-

عبارة عن أسترات ترتبط بها مجموعة إضافية لذا تقسم إلى :

1-فوسفو لبيدات : تحتوي على عنصر الفسفور والنتروجين .

2-كالاكتولبيدات : تحتوي على سكر الكالاكتوز .

3-ليبوبروتينات : تحتوي على (بروتين+ مواد دهنية) مثل أنزيم الثرومبوكينيز.

4-لبيدات كبريتية : تحتوي على الكبريت .

اللبيدات المشتقة :-

وهي اللبيدات التي يمكن الحصول عليها بالتحلل المائي للبيدات البسيطة والمركبة

وتشمل :-

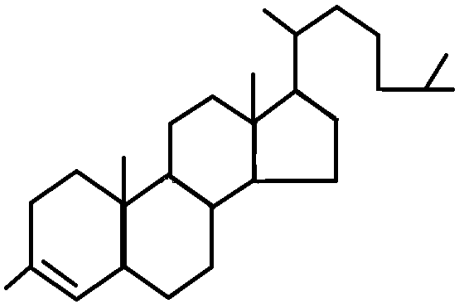
1-الأحماض الدهنية .

2-الستيرولات Sterols .

3-اللبيدات الملونة (الكاروتينات) Lipo chrotines .

4-الفيتامينات الذائبة في الدهن .

مثال على Sterols هو الكولسترول Cholesterol



الخواص الطبيعية للدهون

1-ذوبان الدهون

2-خاصية عدم الإشباع في الأحماض الدهنية

3-استحلاب الزيوت

1-ذوبان الدهون :-

الدهون مواد لا تذوب في الماء ولكنها تذوب في المذيبات العضوية والتي تسمى بمذيبات الدهون مثل البنزين، الكلوروفورم، الكحول، رابع كلوريد الكاربون .

2-خاصية عدم الإشباع في الأحماض الدهنية :-

الأحماض الدهنية المشبعة تكون فيها جميع ذرات الكاربون مشبعة لذا لا يمكن لهذا النوع من الأحماض الدهنية أن تتفاعل مع اليود . أما الأحماض الدهنية غير المشبعة تتفاعل مع اليود حيث تتشبع الأواصر المزدوجة باليود فنلاحظ في البداية اختفاء لون اليود ويبقى اللون ثابت عند تشبع كافة الأواصر المزدوجة .

لذا يكون الرقم اليودي للحوامض الدهنية غير المشبعة أعلى من الرقم اليودي للحوامض الدهنية المشبعة .

كما تتحول الحوامض الدهنية غير المشبعة إلى حوامض دهنية مشبعة بإضافة الهيدروجين وهذه الفكرة الأساسية المستخدمة في هدرجة الزيوت النباتية وتحويلها من حالة سائلة إلى دهون صلبة والتي تسمى بالسمن النباتي .

أمثلة على حوامض دهنية مشبعة :-

Palmetic acid ، Stearic acid

أمثلة على حوامض دهنية غير مشبعة :-

Oleic acid , Linoleic acid , Linolenic acid , Arachidonic acid

3-استحلاب الزيوت :-

عند وضع قطرة من الزيت في أنبوبة اختبار فيها ماء ورجها نلاحظ أن قطرة الزيت تنقسم إلى أجزاء صغيرة تنتشر في الماء مكونة مستحلب غير دائم لأنة سرعان ما تتجمع هذه الأجزاء الصغيرة مرة أخرى مكونة قطرة الزيت والتي تطفو على سطح الماء وهذا ما يسمى بالمستحلب الوقتي .

وجد انه في وجود مواد معينة تسمى بالعوامل الاستحلابية يبقى المستحلب مدة أطول مثل استخدام الأحماض الصفراوية ،الصابون ، زلال البيض ،بعض أنواع الاصماغ وغيرها .

عمل العوامل الاستحلابية :-

تقوم العوامل الاستحلابية بتقليل أو خفض التوتر السطحي للوسط المائي حيث إنها تدمص على سطح الحبيبات الدهنية مكونة غشاء رقيق وبذلك تقلل من تجمع هذه الحبيبات فيبقى المستحلب ثابتا لمدة طويلة .

وهناك نوعان من الاستحلاب :-

1-الاستحلاب الوقتي .

2-الاستحلاب الدائمي .

التفاعلات الكيمياوية للدهون

1-اختبار سالكوفسكي

يستخدم هذا الاختبار للتعرف على وجود الكولسترول ولكنة لا يستخدم في المختبرات الصحية لكونه غير حساس ودقيق .النتيجة الموجبة للاختبار هي تكون طبقتين حمراء (حمراء وحمراء مصفرة) .

ملاحظة : يجب أن تكون أنبوبة الاختبار جافة عند إجراء الاختبار .

2-اختبار ليبرمان

من الاختبارات الخاصة بالكولسترول حيث يستخدم هذا الاختبار لتقدير كمية الكولسترول في الدم لكونه من الاختبارات الحساسة للكولسترول. النتيجة الموجبة للاختبار هو تكون لون وردي فاتح الذي يتحول بسرعة إلى اللون البنفسجي المائل الى الزرقة ثم يتحول في النهاية إلى اللون الأخضر .

الثوابت الدهنية

تسمى الثوابت لأنها لا تتغير للنوع الواحد في المادة الدهنية لان أي تغيير في قيمتها يدل على عدم نقاوة تلك المادة الدهنية .

1-رقم الحموضة Acidity Number

هو عدد ملغرامات هيدروكسيد البوتاسيوم اللازمة لمعادلة الأحماض الدهنية الحرة الموجودة في غرام واحد من الدهن أو الزيت .

أهمية هذا الثابت :-

إن زيادة رقم الحموضة للمادة الدهنية عن المعدل الاعتيادي يدل على حدوث تزنخ تحليلي للمادة الدهنية ونتيجة لذلك تنفصل الأحماض الدهنية من الدهون وتبقى موجودة بصورة حرة وهي الأحماض التي تجرى لها المعايرة .

ويقصد بالتزنخ التحليلي هو تحلل بعض الدهن أو الزيت إلى أحماض دهنية وكليسيرين وهذا التحلل المائي قد يحدث نتيجة لوجود أنزيم اللايبيز بالبكتيريا أو الفطريات التي تهاجم المادة الدهنية أو الزيت أو لان المادة الدهنية نفسها تحتوي على آثار من هذا الإنزيم مثل البذور الزيتية أو الزيوت المستخلصة بواسطة العصر أما المستخلصة بواسطة المذيبات العضوية فلا تحتوي على هذا الإنزيم فيصعب تزنخها اما الدهن الحيواني عملية تزنخه تعود نتيجة تلوثه بالفطريات المفرزة لإنزيم اللايبيز .

$$\text{Acid Value} = \frac{\text{Titration}(A-B)\times N \times 56.1}{\text{Wt. of sample}}$$

$$\text{Free fatty acid \%} = \frac{\text{Titration}(A-B)\times N \times 282 \times 100}{1000 \times \text{Wt. Of sample}}$$

282 = الوزن الجزيئي ل Olic acid لكونه موجود في الأنسجة الدهنية .

رقم البيروكسيد Peroxide

تعريفة

هو عدد الملليلترات من محلول ثايوكبريتات الصوديوم (0.001) اللازمة لمعايرة اليود الناتج من معاملة (1) غم من المادة الدهنية بيوديد البوتاسيوم في وسط حامضي .

إن زيادة هذا الرقم يدل على حدوث تزنخ بالمادة الدهنية مع تكون فوق اكاسيد أي يعطي فكرة عن مدى التزنخ الاوكسيدي للمادة الدهنية .حيث إن التزنخ التاكسدي هو نتيجة لتعرض المادة الدهنية لأوكسجين الجو حيث يضاف الأوكسجين إلى الأواصر المزدوجة وتتكون مركبات فوق اوكسيدات التي تتحلل إلى الديهايدات وكيتونات .

$$\text{Peroxide value} = \frac{\text{ml of } Na_2S_2O_3 \times N \times 1000}{\text{Wt . of sample}}$$

الرقم اليودي Iodine Number

هو عدد غرامات اليود التي تمتصها(100) غم من الزيت أو الدهن لتشبيع الأواصر المزدوجة الموجودة بهذه الكمية من المادة الدهنية .

أهمية الرقم اليودي :

عادة يتحد اليود مع الأحماض الدهنية التي تحتوي على أواصر مزدوجة حيث يعطي فكرة عن مدى عدم تشبع الأحماض الدهنية الداخلة في تركيبها . وعند انخفاض قيمة الرقم اليودي يدل ذلك على تشبع الأحماض الدهنية التي تدخل في تركيبها المادة الدهنية .

$$-CH=CH-+I_2 \rightarrow -CHI-CHI-$$

مثال :-

الرقم اليودي لزيت جوز الهند ثابت (9-10)

الرقم اليودي لزيت بذور الكتان (180-200)

إن الزيوت القابلة للجفاف تعتبر أعلى الزيوت من حيث قيمة رقمها اليودي ودائما الرقم اليودي للزيوت يكون أعلى من الرقم اليودي للدهون الصلبة أيضا يستخدم لكشف الغش الموجود في زيت الزيتون

$$\text{Iodine Number} = \frac{\text{Titration (B-A) N x0.1269 x100}}{\text{Wt . of sample}}$$

حيث أن:-

A= عدد سم^3 من ثايوكبريتات الصوديوم (عشر عياري) اللازمة لمعادلة عينة الزيت .

B = عدد سم^3 من ثايوكبريتات الصوديوم (عشر عياري)اللازمة لمعادلة عينة البلانك(Blank)،1269 غم يود=1سم^{3}من محلول ثايوكبريتات الصوديوم (N0.1)

الخواص الطبيعية والكيميائية للدهون

ذوبان الدهون :-

أ- تضاف قطرتين من الدهن أو الزيت إلى (1) مل من هذه المذيبات: الماء، 2%كربونات الصوديوم ، الكحول البارد، الكحول الحار .

ب- ترج الأنابيب جيدا ويلاحظ ذوبان الدهن أو الزيت في المذيب باختفاء طبقة الدهن

استحلاب الزيوت :-

أ- تؤخذ ثلاثة أنابيب اختبار ويوضع في الأولى (2) مل ماء مقطر وفي الثانية (2) مل من محلول الألبومين وفي الثالثة (2) مل من ملح العصارة الصفراوية المخففة.

ب - تضاف قطرتين من الزيت إلى كل أنبوبة .

ج - ترج الأنابيب جيدا وتترك في حامل الأنابيب ،ظهور التعكر يعني تشتت الزيت في الماء ليكون المستحلب .

د - يعاد فحص الأنابيب الثلاث بعد (10) دقائق.

اختفاء التعكر وظهور مؤقت فأن المستحلب وقتي وفي حالة عدم اختفاء المستحلب فأن المستحلب دائمي .

ظاهرة عدم الاشباع

أ- تذاب كمية من زيت الطبخ الاعتيادي في (2)مل من الكلوروفورم ثم يضاف محلول اليود الكحولي الخاص قطرة قطرة . فيلاحظ اختفاء لون اليود .

ب - يستمر في الإضافة حتى يلاحظ عدم اختفاء لون اليود بل يظل كما هو ثم تحسب عدد القطرات المستخدمة .

ج - تعاد التجربة السابقة على زيت الذرة وزيت الزيتون .

كشف سالكوفسكي

أ- تضاف كمية من بلورات الكولسترول في (2) مل من الكلوروفورم .

ب - يضاف (2) مل من حامض الكبريتيك المركز بهدوء وحذر على جدران الأنبوبة لتكون طبقتين حمراء منفصلتين وتلاحظ الألوان المتكونة .

كشف ليبرمان

أ- تذاب كمية قليلة من بلورات الكولسترول في (2) مل الكلوروفورم .

ب- تضاف (10) قطرات من انهدريد حامض ألخليك ثم قطرتين من حامض الكبريتيك المركز في الأنبوبة جيدا وتلاحظ الألوان المتكونة .

رقم الحموضة Acidity Number & Free Fatty Acid

عدد ملي غرامات هيدروكسيد البوتاسيوم (KOH) اللازمة لمعايرة الأحماض الدهنية في (1) غم من الزيت أو الدهن .

تقدير رقم الحموضة Aacid Value

1-يوزن (5-2) غم من الزيت او الدهن في دورق مخروطي سعة (250) مل .

2-أضف إلى العينة (50) مل من الكحول الاثيلي (98%).

3-سخن محتويات الدورق في حمام مائي حتى الغليان .

4-أضف إلى محتويات الدورق (3-2) قطرات من دليل الفينولفثالين ثم معادلة المحتويات بواسطة محلول (KOH) (N 0.1) حتى ظهور اللون الوردي الفاتح الذي يدوم (20)ثانية .

5-كرر العملية السابقة بدون إضافة دهن أو زيت .

$$\text{Acid Value} = \frac{\text{Titration}(A-B)\times N \times 56.1}{\text{Wt.of sample}}$$

$$\text{Free Fatty Acid \%} = \frac{\text{Titration}(A-B)\times N \times 282 \times 100}{1000 \times \text{wt.of sample}}$$

282 : الوزن الجزيئي ل Oleic acid وهو الحامض الناتج من الأنسجة الدهنية .

رقم البيروكسيد Peroxide value

عدد مليلترات من محلول ثايوكبريتات الصوديوم اللازمة لمعايرة (1) من الزيت أو الدهن.

1-يوزن(2-1) غم من الزيت أو الدهن في (30) مل من محلول الكلوروفورم في حامض ألخليك الثلجي (60+40)في دورق مخروطي .

2-أضف (5-3)مل من يوديد البوتاسيوم المشبع إلى محتويات الدورق ثم يقفل الدورق جيدا .

3-تحرك محتويات الدورق حركة دائرية حتى يذوب الدهن او الزيت ثم وضع الدورق في مكان مظلم لمدة (25-20)دقيقة .

4-أضف إلى محتويات الدورق (20)مل من الماء المقطر ثم عادل اليود المنفرد بمحلول ثايوكبريتات الصوديوم (N 0.0001)حتى الوصول إلى ما قبل نقطة التعادل (لون اصفر باهت).

5-أضف بضع قطرات من محلول النشا إلى الدورق مع الاستمرار في التعادل حتى زوال اللون الأزرق

6-احسب رقم البيروكسيد :-

$$\text{Peroxide value} = \frac{\text{ml of } Na_2S_3O_4 \times N \times 1000}{\text{Wt. of sample}}$$

الرقم اليودي

1-اخلط العينة جيدا أو سخنها إذا لزم الأمر .

2-أوزن دورقا زجاجيا فارغا ثم سجل الوزن ثم ضع في الدورق (0.2 -0.5)غم من العينة المراد تقدير رقمها اليودي .

3-أوزن بدقة الدورق مع الزيت وسجل وزن عينة الزيت .

4-أضف إلى الدورق (30-20)مل من الكلوروفورم ليذوب الزيت.

5-أضف (25)مل من محلول هانس اليودي واترك الدورق ساكنا لمدة 30 دقيقة مع التحريك لفترة زمنية وذلك بعد غلق الدورق جيدا.

6-أضف (10) مل من يوديد البوتاسيوم (10%) وحرك جيدا ثم أضف مباشرة (100) مل من الماء المقطر لغسيل جميع اليود قد يكون علق بعنق الدورق .

7-عادل الزائد من اليود بمحلول ثايوكبريتات الصوديوم (0.1) حتى يصبح لون المحلول الأصفر الشاحب .

8-أضف بضع قطرات من دليل النشا ثم استمر في المعايرة حتى زوال اللون الأزرق تماما .

9-كرر الخطوات السابقة بدون إضافة الزيت أو الدهن .

10- احسب قيمة الرقم اليودي كما يلي :

$$\text{Iodine Number} = \frac{(B-A) \times N \times 0.1269 \times 100}{\text{Wt . of sample}}$$

A عدد مللترات ثايوكبريتات الصوديوم التي لزمت لمعادلة عينة الزيت.

B عدد مللترات ثايوكبريتات الصوديوم التي لزمت لمعادلة عينة البلانك .

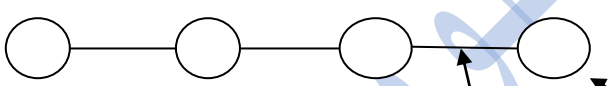
0.1269 غم يود = اسم^3 من محلول ثايوكبريتات الصوديوم (0.1 N) .

الفصل الثالث

البروتينات PROTEINS

المواد البروتينية : مواد عضوية معقدة التركيب تحتوي على عناصر الكربون والهيدروجين والأوكسجين وأحيانا على الكبريت والفسفور ،

وهي تنتج من اتحاد عدد كبير من الأحماض الامينية مع تكوين آصرة ببتيدية بين كل حامض أميني والحامض الذي يليه .



ويعتبر البروتين المكون الرئيسي للمادة الحية البروتوبلازم ويكون النتروجين (16%)من وزن البروتين .

تقسم المواد البروتينية إلى ما يلي :-

1-بروتينات بسيطة :- وهي البروتينات التي عند تحللها المائي تعطي أحماض امينية فقط .مثل الالبومينات ،الكلوبيولينات .

2-البروتينات المركبة :- وهي البروتينات التي عند تحللها المائي تعطي أحماض امينية ومجموعات كيميائية ليس لها صلة بالبروتين مثل الفوسفوبروتينات ،كلوكوبروتينات ،كروموبروتينات .

3-البروتينات المشتقة :- وهي البروتينات التي تنتج من التحلل المائي للبروتينات البسيطة مثل ميتابروتين ، ببتونات، ببتيدات ، الجلاتين.

ترسيب البروتينات

1-الترسيب بواسطة المعادن الثقيلة

تترسب البروتينات بواسطة المعادن الثقيلة وقد استخدمت هذه الطريقة في معالجة حالات التسمم بالمعادن الثقيلة حيث انه عند حدوث تسمم بواسطة المعدن الثقيل يمكن استخدام زلال البيض كترياق حيث يترسب المعدن الثقيل على شكل البومينات الفلز الثقيل الذي يخرج مع البراز دون امتصاصه وبذلك يفقد المعدن الثقيل سميته .

إذن هناك عدد كبير من البروتينات تترسب بواسطة ايونات المعادن الثقيلة عن طريق تكوين الأملاح البروتينية لهذه المعادن الثقيلة وهي مركبات غير ذائبة . ويمكن استخدام البيض النيئ وخاصة بياض البيض الذي يرسب المعدن الثقيل . وصناعيا تستخدم بعض المعادن في ترسيب البروتينات كما في حالة دباغة الجلود مثل الكروم وتسمى هذه الحالة بالدباغة المعدنية .

2-الترسيب باستخدام الأحماض العضوية وغير العضوية

أ- استخدام حامض السالسلبك (20%) حيث يتكون راسب ابيض ويعتبر هذا كشف عن وجود الألبومين في الإدرار .

ب-استخدام كاشف أسباخ (حامض الكبريتيك +حامض الستريك) حيث يتكون راسب اصفر ويستخدم هذا الاختبار لتحديد كمية الألبومين في الإدرار

جـ-استخدام حامض البكريك المشبع .

د-استخدام تنكستات الصوديوم (10%)

هـ- استخدام حامض التانيك .

و- استخدام حامض الخليك في صناعة الجبن

3-ترسيب البروتينات باستخدام الاملاح المعدنية

كبريتات الامونيوم :-

تعتبر كبريتات الامونيوم من المرسبات القوية للبروتينات أكثر من كلوريد الصوديوم أو كبريتات المغنيسيوم . عند إضافة كميات مناسبة من الملح إلى محلول البروتين مثل كبريتات الامونيوم الجاف أو محلولة فيقال حدوث ترسيب بالتشبع النصفي بواسطة كبريتات الامونيوم إذا حدث الترسيب بإضافة حجم من محلول كبريتات الامونيوم المشبع إلى حجم من محلول البروتين وفي هذه الحالة الراشح لا يعطي اختبار بيوريت لانفصال البروتين على ورق الترشيح .

أما الترسيب بالتشبع الكامل يحدث بإضافة كبريتات الامونيوم الصلبة حتى تبقى كميات غير ذائبة وأيضا في هذه الحالة لا يعطي الراشح اختبار بيوريت لانفصال البروتين على ورق الترشيح .

في هذا النوع من الترسيب (الأملاح المعدنية) لا يحدث تغير في جزيء البروتين فنلاحظ إن البروتين المترسب يذوب مرة أخرى في مذيباته مثل الماء . أما البروتين المترسب بالكحول أو بالتجلط الحراري لا يذوب في مذيباته التي كان ذائبا فيها لان الترسيب بها يحدث تغير في طبيعة البروتين .

4-الترسيب باستخدام الكحول الاثيلي

الكحول لايرسب البروتينات ترسيبا كاملا والراسب المتكون لا يذوب في المذيب الأصلي لان الكحول يغير من طبيعة جزيء البروتين لذا يعتبر ترسيب البروتينات باستخدام الكحول غير كفوء مقارنة بالأملاح المعدنية الثقيلة لكونه يكون جزيئا .

5-الترسيب باستخدام الأحماض المعدنية المركزة

حامض الكبريتيك ، حامض النتريك

يرسب حامض النتريك المركز البروتين (الألبومين) ويستفاد من هذة الخاصية في الكشف عن وجود البروتين في البول حيث تتكون عند سطح الانفصال عند إضافة حامض النتريك المركز على جدران الأنبوبة حلقة بيضاء نتيجة لترسيب الألبومين ويسمى هذا الاختبار باختبار هيلر ، والراسب المتكون يصعب اذابتة في الزيادة من الحامض . أما حامض الكبريتيك والهيدروكلوريك فترسب البروتين ولكن الراسب يذوب بإضافة زيادة من الحامض المركز .

الدكتور صباح الحمود

الاختبارات اللونية للمواد البروتينية

تعتمد الاختبارات اللونية للمواد البروتينية على وجود الأواصر الببتيدية أو وجود مجاميع كيمياوية مميزة في تركيب الأحماض الامينية المكونة للسلسلة البروتينية .

1-**اختبار بيوريت** Buret Test

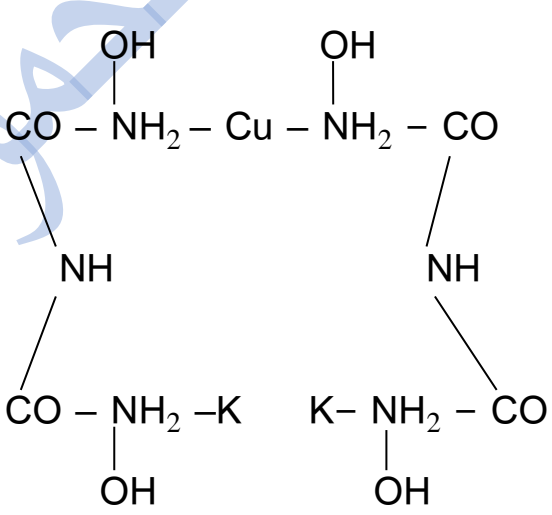
يعتبر كشف عام عن جميع المواد البروتينية لذا يكون موجب مع جميع المركبات البروتينية التي تحتوي على اصرتين من الأواصر الببتيدية على الأقل كما يعطي نتيجة موجبة مع نواتج التحلل المائي للبروتينات حتى مرحلة الببتيدات الثلاثية Tripeptides

أما الببتيدات الثنائية والأحماض الامينية فلا تعطي هذا الاختبار لكون الأحماض الامينية لا تحتوي على آصرة ببتيدية والببتيدات الثنائية تحتوي على آصرة ببتيدية واحدة

النتيجة الموجبة لاختبار بيوريت هي تكون مركب معقد يسمى

Copper– Potasium (or sodium) – Complex

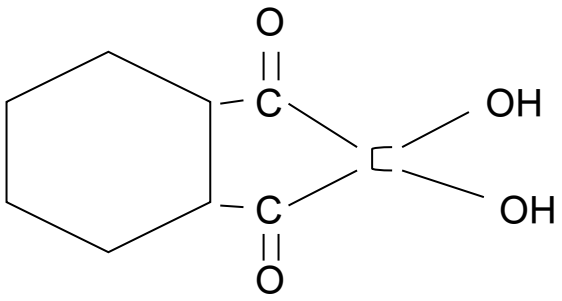
الذي يكون بنفسجي اللون .



Copper– Potasium (or sodium) – Complex

2 – اختبار النـنهيدرين Ninhydrine

يعتبر هذا الاختبار عام لجميع البروتينات والأحماض الامينية حيث يتفاعل مركب النـنهيدرين مع الأحماض الامينية بالتسخين فيتصاعد غاز CO_2 ويتلون المحلول بلون ازرق أو بنفسجي .



الصيغة البنائية لـ Ninhydrin

3 – اختبار الزانثوبروتين

يعتمد هذا الاختبار على وجود حلقة البنزين في تركيب الحامض الاميني فهو كشف خاص بالأحماض الامينية الاوروماتية مثل التايروسين، فينيل النين، التربتوفان ، حيث يعتمد هذا الاختبار على نيترة حلقة البنزين (إدخال مجموعة النترو NO_2 في حلقة البنزين) الموجودة في هذه الأحماض الامينية ، كما يعطي الاختبار نتيجة موجبة مع جميع المركبات الاروماتية .

النتيجة الموجبة هي تكون اللون الأصفر عند غلي البروتين مع حامض النتريك الذي يتحول إلى اللون البرتقالي عند إضافة هيدروكسيد الصوديوم .

وهذا ما يفسر تلون الجلد باللون الأصفر عند ملامسته لحامض النتريك لتفاعله مع الأحماض الامينية الاروماتية الداخلة في تكوين الجلد ،

ملاحظة :- يظهر راسب ابيض عند إضافة حامض النتريك إلى محلول البروتين نتيجة لترسيب الميتابروتين في حالة الألبومين. كما يلاحظ بأن الجيلاتين لا يعطي نتيجة موجبة مع الكشف لعدم احتوائه على الأحماض الامينية الاروماتية .

4-اختبار ميلون Millons Test

يستخدم هذا الاختبار للكشف عن وجود الحامض الاميني التايروسين لكونة الحامض الاميني الوحيد الذي يحتوي على مجموعة الفينول كما يعطي الاختبار نتيجة موجبة مع البروتينات الحاوية على هذا الحامض الاميني كما يعتبر هذا الاختبار كشف عام عن جميع الفينولات مثل حامض السالسليك .

النتيجة الموجبة للاختبار هو تكون اللون الأحمر أو الراسب الأحمر .

لا يعطي الجيلاتين نتيجة موجبة مع الاختبار لعدم احتوائه على الحامض الاميني التايروسين .

عدم إضافة كمية زائدة من محلول ميلون لانه يؤدي إلى اختفاء اللون الأحمر بالغليان.

5 – اختبار هوبكنز كول

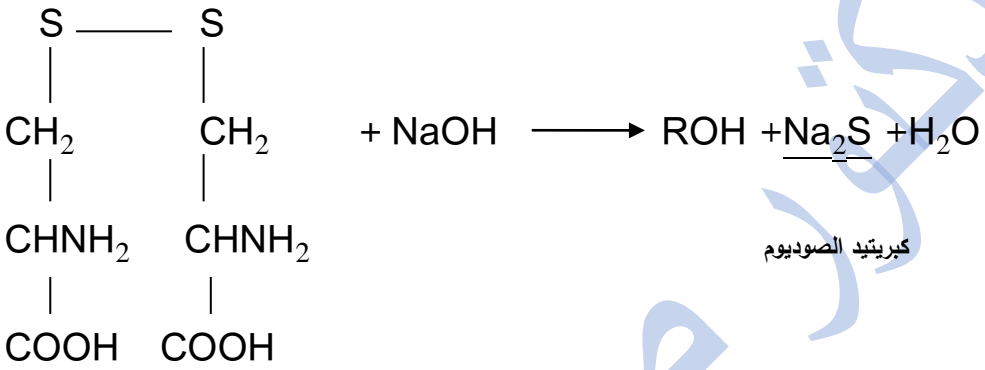
يستخدم هذا الاختبار للتعرف على وجود الحامض الاميني التربتوفان لكونه الحامض الاميني الذي يحتوي على حلقة الاندول في تركيبة .

لا يعطي الجيلاتين نتيجة موجبة مع الاختبار لعدم احتوائه على التربتوفان والنتيجة الموجبة هي تكون حلقة بنفسجية بين طبقتي البروتين والحامض .

6 – اختبار الكبريت (خلات الرصاص)

يستخدم هذا الاختبار للتعرف على وجود الأحماض الامينية الحاوية على الكبريت مثل الحامض الاميني السستين و السستئين . وطريقة التفاعل كالآتي :-

1-يتفاعل البروتين مع (NaOH) ، إن الكبريت الموجود في الأحماض الامينية يتفاعل مع القاعدة مكونا كبريتيد الصوديوم .



$$R-SH + NaOH \longrightarrow ROH + Na_2S + H_2O$$

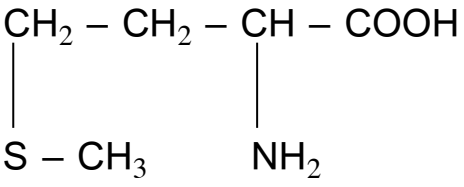
2 – يتفاعل كبريتيد الصوديوم مع خلات الرصاص مكونا كبريتيد الرصاص الأسود اللون

$$Na_2S + (CH_3COOH)_2Pb \rightleftharpoons PbS + 2CH_3COONa$$

خلات الرصاص كبريتيد الرصاص راسب أسود أو رمادي

إذن النتيجة الموجبة لكشف الكبريت هو ظهور راسب اسود أو رمادي الذي يدل على وجود الكبريت .

ملاحظة :- الميثيونين يحتوي على الكبريت إلا انه لا يعطي نتيجة موجبة مع اختبار الكبريت كما في الكازين لكون الكبريت غير طرفي في هذا الحامض الاميني .



الصيغة البنائية لـ Methaionine

إذن اختبار الكبريت يعطي نتيجة موجبة في حالة وجود مجموعة

(– S – S –) أو المجموعة (– SH) .

6-اختبار باولي (جاولي)

يستخدم هذا الاختبار للتعرف على وجود الحامض الاميني التايروسين أو الحامض الاميني الهستدين حيث إن الأول يحتوي على مجموعة الفينول والثاني يحتوي على مجموعة الاميدازول والنتيجة الموجبة للكشف هو ظهور اللون الأحمر المكتوم أو الغامق الذي يدل على وجود هذه الأحماض الامينية .