الكاربوهيدرات carbohydrates

مواد عضوية تتركب من الكاربون والهيدروجين والأوكسجين $C_n(H_2O)_n$ تتراوح قيمة n بين ٣-عده ألاف هذا التعريف محدد وبالتالي فالتعريف الأكثر فائدة هو الديهايدات أو كيتونات عديدة الهيدروكسيل ومشتقاتها.

-polyhydroxy keton

-polyhydroxy aldehyde or derivitives

تعتبر الكاربوهيدرات من أوسع المواد الغذائية انتشاراً في العالم وحتى الدول المتقدمة تشكل هذه المجموعة ٥٠%من غذائها وتزيد في الدول النامية والكاربوهيدرات تعتبر كمصدر للطاقة إضافة إلى استخدام الدهن بكفاءة .

جدول (٤-١) يوضح محتوى بعض الأغذية من السكريات

يلاحظ من الجدول أن التفاح يحتوي ١٤,٥% والعنب ١٧,٣% وأن نوع السكريات أحادية في حين البطاطا تحتوي على ٢٢% اغلبها من نوع النشأ أما العسل فيحتوي على ٨٢,٣% واغلبه كلوكوز وفركتوز أما اللحم فيحتوي على نسبه قليلة قسماً منها بهيئة كلايكوجين ١٠٠ غ

بعض الأمراض تتسبب عند بعض الأفراد عند اخذ السكريات مثل مرض السكري diabetes تعتمد بعض الصناعات كصناعة المعجنات والسكر والدبس على السكريات وعليه تحتل هذه المجموعة مكانه جيدة في الاقتصاد لأي قطر وبالأخص الدول الزراعية .

تصنيف السكريات classification of carbohydrate

البسيطة أو الأحادية (monosaccharide) 1-simple sugar

المركبة 2-compound sugar

يعتمد هذا التصنيف على عدد الوحدات السكرية الناتجة عن التحلل المائي لهذه المركبات فالكاربوهيدرات كالكلوكوز والفركتوز لايمكن تحللها مائياً إلى مركبات ابسط فتدعى بالسكريات البسيطة بينما السكروز والمالتوز واللاكتوز والنشأ والسليلوز واللكتين والكايتين chitin جميعها تتحلل عند تعرضها لنفس الظروف التي تعرض لها الكلوكوز وتنتج مجموعة من الوحدات السكرية .

تقسم السكريات المركبة compound إلى :

١-أل oligosaccharide تعطي عند تحللها (٢-١٠)وحدات من السكريات الأحادية مثل السكروز سكر ثنائي والرافنيوز سكر ثلاثي .

٢-ألpolysaccharide تعطي عند تحللها أكثر من ١٠ وحدات من السكريات الأحادية وهذه تقسم بدورها إلى :

تعطي نوع واحد من السكريات البسيطة 1-homopolysaccharide

تعطي أكثر من نوع من السكريات البسيطة 2-hetetropolysaccharide

تحتوي على مركب النتروجين 3-N-containing polysaccharide

السكريات ألأحادية والثنائية حلوة المذاق وذائبة بالماء أما المتعددة فتكون غروية وقابلة للانتشار بالماء تحت ظروف معينة وعديمة الطعم .

الكاربوهيدرات التي يهيم بها كيميائي الأغذية

1-Monosaccharide

a-Trios: 3carbon atoms ex .glyceraldehyde

b-Tetrose: 4carbon atoms ex. Erythrose

c- pentoses :5 carbon atoms ex . xylose , ribose

d- hexose : 6 carbon atoms ex. Glucose ,fructose

2- oligosaccharide

a-Disaccharide ex: sucrose (non-reducing sugar)

lactose
maltose
} reducing sugar

b-trisaccharide ex: rafinose

3- polysaccharide

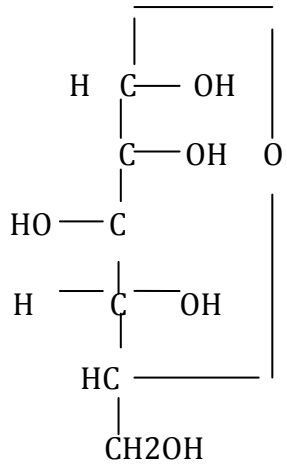
a-Homo (one kind of mono saccharide unit) ex:starch

b-Hetro (two kinds of mono saccharide unit) ex: pectin

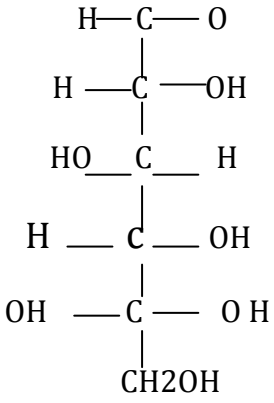
c-Nitrogen containing (chitin)

Monosaccharide

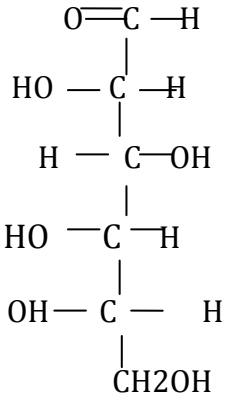
يكتب التركيب الكيميائي لهذه السكريات أما بهيئة سلسلة بسيطة مفتوحة تدعى صيغة fisher



α-D- glucose



D- glucose



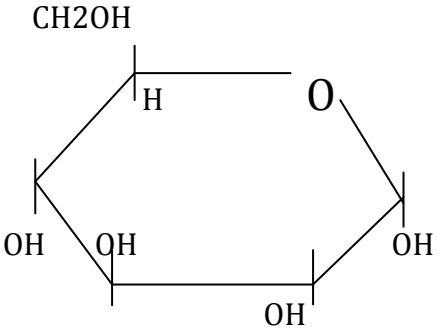
L-glucose

يلاحظ وجود الالديهايد في القمة والكحول الأولي في الأسفل

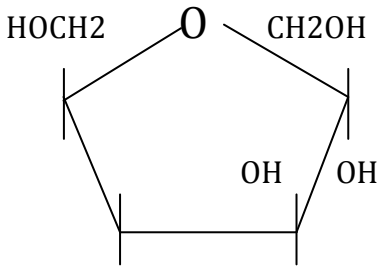
ألـ (D) يعني (+) **Dextrorotary إلى اليمين (دوران الضوء)**

ألـ (L) يعني (-) **Levorotary إلى اليسار (دوران الضوء)**

أما صيغة هوراث howarth



α-D-glucopyranose



α –D- fructofuranose

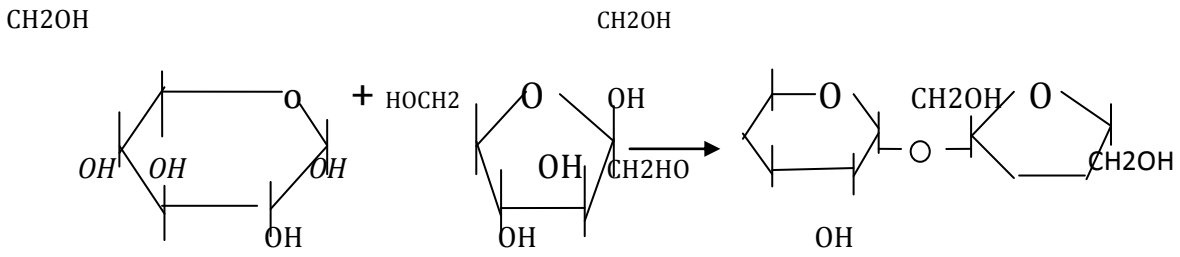
Disaccharide

عبارة عن مركبات كاربوهيدراتية ناتجة من ربط اثنين من السكريات ألأحادية بواسطة رابطة كلايكوسيدية **glycosidic bond** ويمكن أحداث كسر تحليلي للسكريات الثنائية بواسطة الأحماض أو الإنزيمات .

sucrose

ويسمى أحياناً سكر القصب أو سكر البنجر أو ببساطة سكر ويعد من أكثر السكريات انتشاراً وينتج عند تحلله مائياً كلوكوز وفركتوز بواسطة إنزيمات الانفرتيز والأحماض المخففة وهو سكر غير مختزل وذلك لأن مجاميع الالديهايد والكيتون غير حرة ووجود الربطة الكلايكوسيدية

No free aldehyde groups and no free keton



α-glucopyranose B-fructofuranose sucrose

(α-D-glucopyranosy) (1⟶2) β

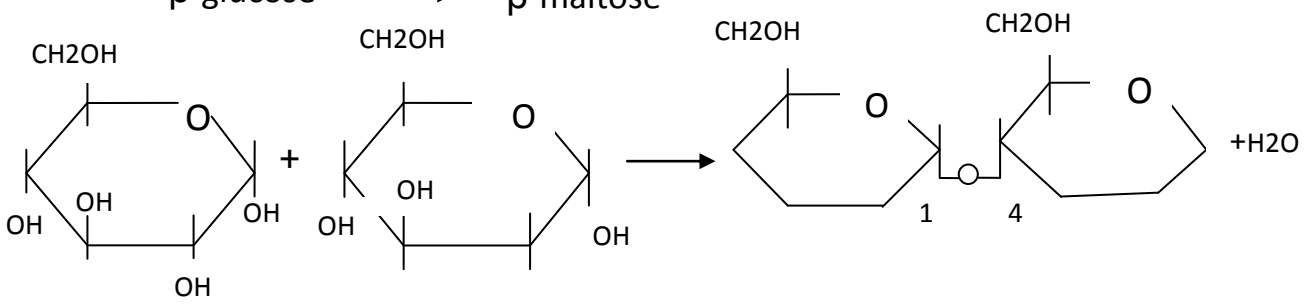
D-fructofuranose

عند تسخين السكروز إلى 210ْم يفقد الماء ويكون شراباً بنياً يعرف بالكراميل كما انه يتخمر بسهولة بواسطة الخميرة

Maltose

يوجد في مستخلص الشعير المنبت ويتركب من وحدتا كلوكوز ويتكون من التحلل المائي للنشأ بواسطة إنزيم الاميليز وهو سكر مختزل بوجود free aldehyde

α-glucose + { α-glucose ⟶ α-maltose
β-glucose ⟶ β-maltose

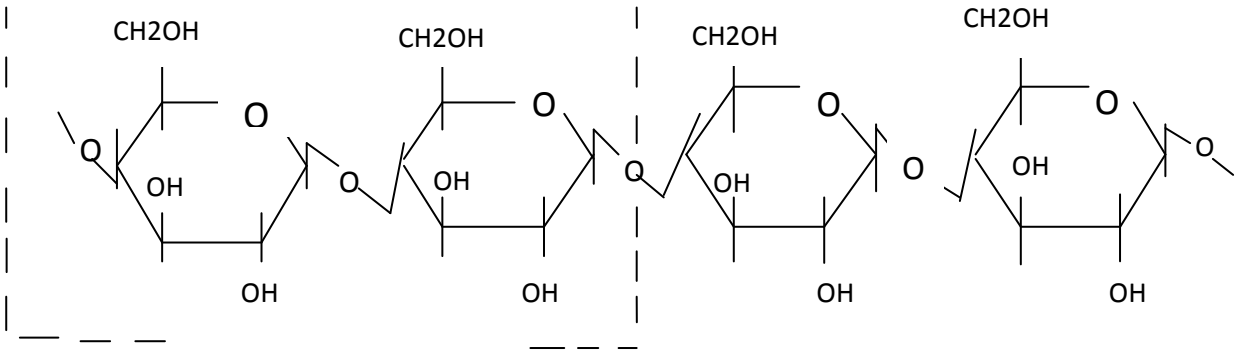


α-glucopyranose α-glucopyranose α-maltose

polysaccharides

1-Cellulose

السليلوز موجود في أنسجة النباتات حيث تعطي قوة ومتانة للأنسجة ومثال على ذلك الألياف الخشبية وألياف القطن . السليلوز عبارة عن سلسلة طويلة من وحدات الكلوكوز مرتبطة بروابط glycosidic bond(كلايكوسيدية) β-1-4



مقطع من جزيئه السليلوز

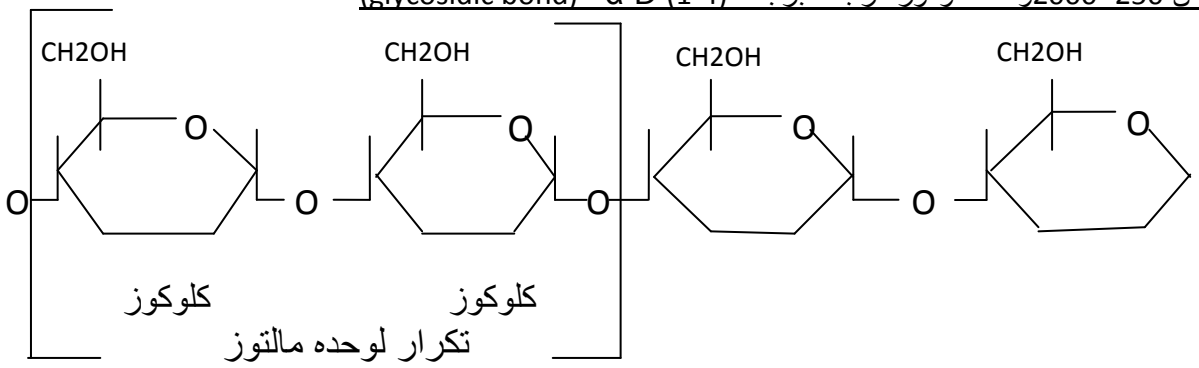
الوزن الجزيئي للسليلوز عالي جداً ويتراوح بين 100,000إلى مليونين والسليلوز لا يذوب بالماء ويقاوم إلى حد كبير فعل اغلب ألإنزيمات والأحماض والقواعد المختلفة ولذلك تكون صعبة الهضم

2-Starch

الوزن الجزيئي للنشأ مرتفع طعمه باهت لونه ابيض عديم الذوبان بالماء البارد ولكن يمكن إذابته بالماء الحار وتكوين مادة جيلاتينية لذا يستعمل في التثخين للمواد الغذائية الأخرى. حبيبات النشأ تتكون من طبقات تحاط بغلاف من البروتين . تختلف حبيبات النشأ في شكلها وحجمها حسب مصدرها. مادة النشأ تتكون من مركبين هما الاميلوز والاميلوبكتين

- Amylose

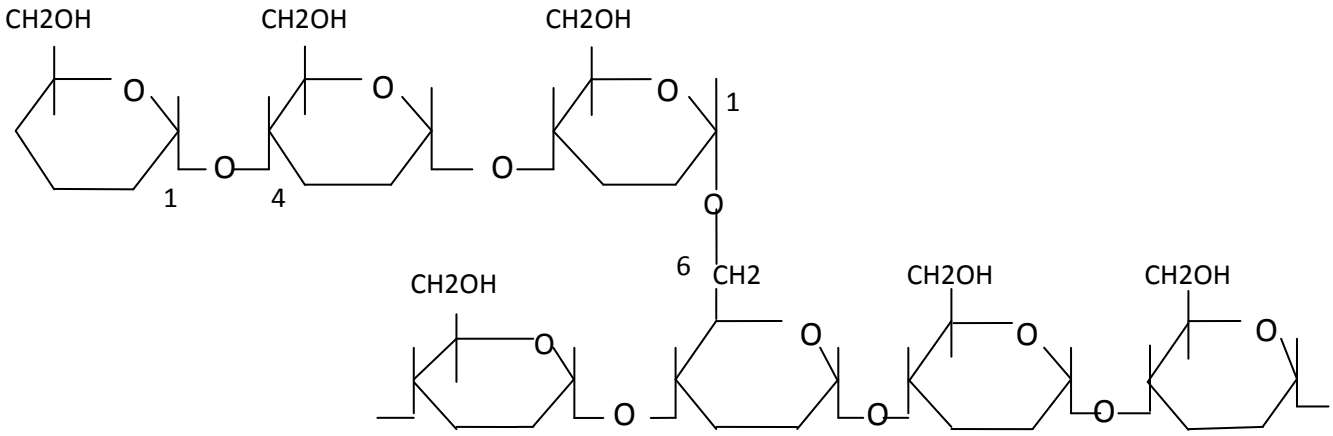
بوليمر يتألف من 250- 2000وحده كلوكوز مرتبطة برابطة (1-4) α-D (glycosidic bond)



نشأ الذرة والقمح والبطاطا يحتوي على 10 - 30 % اميلوز بينما لا يتجاوز بعض أصناف الذرة السكرية والرز على الاميلوز ويعرف بالنشأ الشمعي wax starch يتحد اليود مع الاميلوز مكوناً معقدات .الاميلوز يكون سهل التبلور

-Amylopectin

هو المكون الآخر لحبيبات النشأ ويشكل 70-100%من النشأ. وهو عبارة عن بوليمر متفرع يتألف من وحدات كلوكوز مرتبطة ببعضها بروابط (α–D-1-4) بينما ترتبط نقطة التفرع المتكونة (α-1 →6) . السلسلة الأصلية تكون اقصر من سلسلة الاميلوز ،لكن الوزن الجزيئي اكبر بسبب التفرعات الموجودة وقد يصل إلى المليون . يعطي لون احمر بنفسجي مع اليود وهو مقاوم للتهليم (الجلتية) بعكس الاميلوز الذي يكوّن الخاصية الجيلاتينية بصورة أسهل بسبب طبيعة سلاسلها وقابليتها للانتظام .



(تركيب الاميلوبكتين)

Modified starch النشأ المحور

يمكن تغير خواص النشأ بواسطة بعض المعاملات الكيميائية للحصول على ناتج يصلح لبعض الصناعات الغذائية . من التحويرات البسيطة مثلاً معاملة النشأ مع الحامض ليعطي نشأ ذا قوام ضعيف عند الغليان . أن الحامض لا يؤثر على طبيعة النشأ وإنما يدخل أو ينفذ إلى مناطق مابين الجسيمات مما يؤدي إلى ضعف تركيب النشا بتحلل عدد من الأواصر ولذلك عند جلتنة هذا النشأ يعطي محلول أو عجينة ذات لزوجة منخفضة يحضر النشأ المؤكسد بإضافة هايبوكلورات الصوديوم حيث تقل لزوجة عجينة النشأ وتتحسن صفاتها ويستعمل النشأ المؤكسد كمادة مثبتة أو مستحلبة .

الدكسترينات

هي نواتج التكسير الجزيئي الناتجة بفعل الإنزيمات والحوامض والحرارة على النشأ . هناك ثلاثة أنواع من الدكسترينات كنواتج وسطية للتحلل المائي وهي :

١- اميلو دكسترين :يكون أكثر تعقيد وهو قابل للذوبان بالماء ويعطي لون ازرق مع اليود .
٢- اريثرو دكسترين : نتيجة لاستمرار التحلل المائي ينتج هذا المركب الذي يكون اقل تعقيد ويعطي لون احمر مع اليود .
٣- اكرو دكسترين :لا يعطي لون مع اليود .

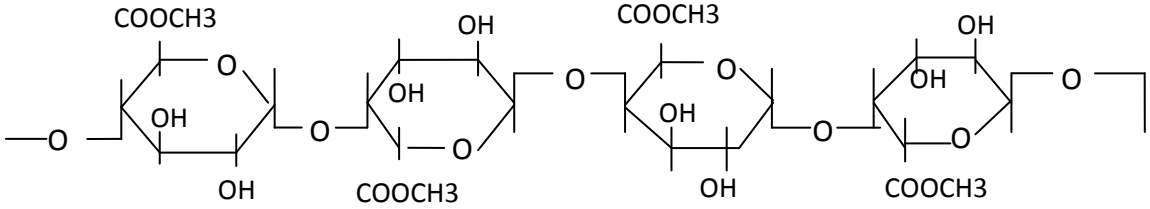
الدكسترينات بصورة عامه ذائبة بالماء وتترسب في محاليلها المائية عند إضافة الكحول . لها مجاميع كاربونيل حرة ولذلك فهي تختزل محلول فهلنك

الكلايكوجين Glycogen

تقوم الحيوانات بخزن السكريات على هيئة كلايكوجين ويعتبر الكبد والعضلات المواقع المخزنيه الرئيسية للكلايكوجين. يشبه الكلايكوجين في تركيبه الاميلوبكتين عدا كونه أكثر تفرعاً وأعلى وزناً جزيئياً حيث يحتوي على أواصر ألفا (1 ← 4) وألفا (1← 6) ويعطي لون بني محمر مع اليود .والكلايكوجين ماده بيضاء غير متبلوره بلا طعم وتتحلل مائياً لتعطي دكسترينات ومالتوز وكلوكوز .

المواد البكتينية pictic substances

وهذه المواد موجودة في الجدار الخلوي ولها طبيعة غروية وقابلة على امتصاص كميات كبيرة من الماء وهي تقع ضمن مجموعة السكريات المتعددة غير المتجانسة وتكون متحدة عادة مع السليلوز لتكوّن بروتوبكتين protopectin ويسمى ايضاً بكتوز pectose . ويعتبر حامض الكلاكتيورونيك الوحدة البنائية للبكتين . يتحرر البروتوبكتين عند التسخين لبعض النباتات الغنية بالبكتين في ماء حامضي وينفصل عن السليلوز ومن ثم يتحلل البروتوبكتين إلى بكتين ذائب بالماء . في النباتات تحلل البروتوبكتين بإنزيم الـprotopectinase إلى مواد بكتينية ذائبة . يترسب البكتين بسهوله بواسطة الكحول والأسيتون أو كبريتات الألمنيوم وهيدروكسيد الألمنيوم . تتحلل المواد البكتينية بفعل القواعد والحوامض والإنزيمات مثل الـ pectin esterase الذي يساعد في إزالة مجاميع الميثوكسيل جزئياً من جزيئة البكتين .



Galactrunic acid

Portion of the pectic molecular

تختلف المواد البكتينية في قابليتها على تكوين الجيلي بسبب الاختلاف في طول السلسلة لحامض الكلاكترونيك ودرجة أسترة المجاميع الكاربوكسيلية مع الحامض ألمثيلي . إن أهم صور البكتين هي :

١- حامض البكتيك pectic acid : عبارة عن وحدات متعددة من حامض الكلاكترونيك والمجاميع الكاربوكسيلية العائدة للحامض الأخيرة غير مؤسترة esterified. يكوّن أملاح الكالسيوم والمغنيسيوم في النباتات

٢- حامض البكتنيك pectinic acid : يسمى ايضاً بالبكتين pectin .مجاميع الكاربوكسيل تكون مؤسترة ويطلق على أملاحه بالبكتينات pectinates يستعمل في تكوين الجيلي مع السكر والحامض.

٣- البكتين الواطئ الميثوكسيل low methyl pectins :عبارة عن حامض البكتنيك الذي تكون غالبيته المجاميع الكاربوكسيلية حرة غير مؤسترة فيه.

بالنسبة لنظرية تكوين الهلام بوجود البكتينات والسكر والحامض هي إن البكتينات عبارة عن مواد محبة للماء .

الصمغ Gums :

سكريات متعددة تحتوي على الهكسوزات والبنتوزات بالارتباط مع حامض يورونيك . تستعمل في الصناعات الغذائية كمواد مثبتة أو مواد تساعد على تكوين الهلام gelling agents أو مواد معلقة suspending agents .وهي تكون محاليل لزجة حتى في التراكيز القليلة . الاصماغ تحتوي على جزيئات محبة للماء hydrophilic molecules . مصادرالاصماغ كثيرة منها نباتية (اصماغ البذور) والأعشاب البحرية والميكروبية والاصماغ المشتقة من النشأ والسليلوز . هناك العدد من الاصماغ ولكل منها استعمال مدد منها .

- Arabic gum الصمغ العربي
- Guar gum صمغ الكوار
- Agar الاكار
- Algin الالجين
- Carrageenan كاراجينات

الصمغ العربي : عبارة عن ملح الكالسيوم والمغنيسيوم والبوتاسيوم المعقد لحامض العربيك Arabic acid الذي يعطي عند تحلله بالحامض D-galactose ; L-Arabinose; L-Rafinose ; D-glucuronic acid

الصمغ العربي قابل للذوبان بالماء ويكون قليل الحموضة يستخدم كماده لاصقة في تغطية المعجنات المخبوزة ومثبت للرغوة مقارنة بالاصماغ الأخرى.

التغيرات التى تحدث فى المواد الكاربوهيدراتية أثناء الطبخ :

١-الذوبان حيث تزداد ذوبان المواد الكاربوهيدراتية أثناء عملية الطبخ

٢-جلتنة النشأ gelatinization

٣-التفاعل البني browning reaction

٤-الكرملة carmilization

وهذه التغيرات سوف يتم التطرق إليها لاحقاً.

الخواص الوظيفية للسكريات فى الأغذية:

١-علاقة السكر بالماء : إن جزيئة الكاربوهيدرات لها قابلية على تكوين أواصر هيدروجينية مع الماء ولذلك فهي مواد محبه للماء hydrophilic ولكن بدرجات مختلفة اعتماداً على تركيب السكر وهل يوجد بهيئة ألفا أو β وكذلك درجة نقاوة السكر .فمثلاً المالتوز واللاكتوز لهما قابليه محدودة لامتصاص الرطوبة الهواء ،أما الكلوكوز والسكر المقلوب له القابلية على الاحتفاظ بالرطوبة ولذلك تستخدم في المعجنات والحلوى المرنة أو اللدنه plasticizing agent .إن امتصاص الماء على سطح البلورات السكرية يؤدي إلى ذوبان السكر في هذه المنطقة . إن زيادة ذوبان السكر في الماء يؤدي إلى التقليل من نمو الأحياء المجهرية لانخفاض فعالية الماء بسبب الأواصر الهيدروجينية المتكونة بين السكر والماء . تحاط مجاميع لـ OH للسكريات الذائبة بالمحاليل بجزيئات ماء مرتبط بعضها مع بعض بواسطة أواصر هيدروجينية .وعند التجفيف بالرذاذ أو التجفيد يزال الماء مما يؤدي إلى تكوين أواصر هيدروجينية داخله بين مجاميع الهيدروكسيل العائدة للسكريات مما يؤدي إلى تبلور هذه السكريات .

٢- النكهات الناتجة من التفاعلات البنية Flavour from browning reaction

هذه النكهات مشتقة من التفاعلات البنية غير الإنزيمية كتحميص القهوة حيث إن الروائح الخاصة بعد التحميص هي نواتج طياره تظهر نتيجة تفاعلات ميلارد Millard reaction كذلك التفاعلات الناتجة بين الأحماض الامينية والسكريات في مرحلة التكثيف condensation في تفاعلات ميلارد ينتج عنها مركبات طياره نتيجة تحلل السكر والحامض الاميني. هناك أمثلة كثيرة للتفاعلات البنية كالتي تحدث في الفول السوداني والذرة النشوية والخبز الطازج حيث إن الحرارة تحلل السكريات مما يؤدي إلى إنتاج مجاميع مثل الفيوران furans والفيورانون furanones والبايرون pyrones واللاكتون والالديهايد والكيتونات والأحماض والاسترات.

٣-المحليات والحلاوة Sweeteners and sweetness

الإنسان والأطفال بالذات يكون ردهم ايجابي بالنسبة لحلاوة السكريات . وتختلف السكريات في حلاوتها فمثلاً الفركتوز حلاوته ١,٤ مرة حلاه السكروز أما الفركتوز فتقل صلادته إلى ٠,٨ من صلادة السكروز . الكحولات تعمل على زيادة حلاوة السكريات بينما يعمل الكاربوكسي مثيل سليلوز وهو احد المضافات الغذائية على حجب حلاوة السكروز .

الخواص الوظيفية للسكريات المتعددة Functional properties of polysaccharide

هناك ثلاثة وظائف رئيسية للسكريات في النبات والحيوان :

١-تعتبر مواد ذات وظائف تركيبية أو بنائية structural material مثل السليلوز والهيموسليلوز والمواد البكتينية في النبات والكايتين في الحيوان .

٢- خزين للطاقة مثل النشأ والدكسترين والكلايكوجين.

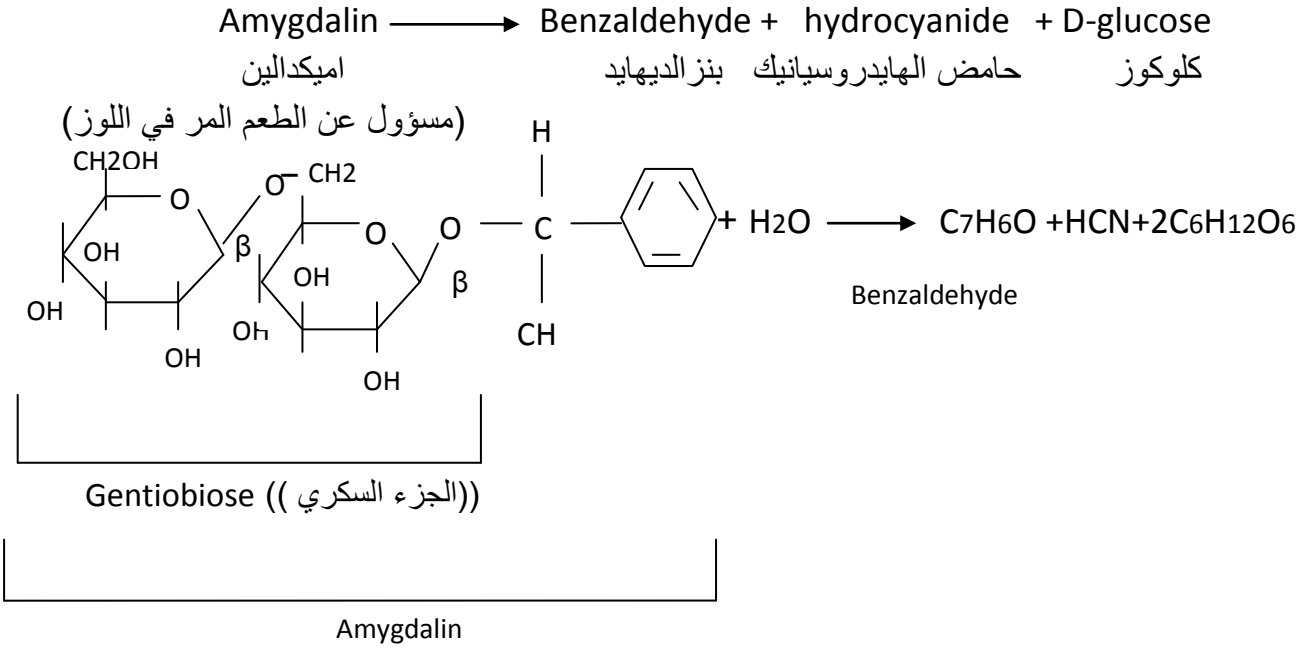
٣-قدرتها على الاحتفاظ بالماء بحيث تستمر الفعاليات الإنزيمية (الحياة) تحت ظروف الجفاف .

المركبات المتعلقة بالسكريات Related compound :

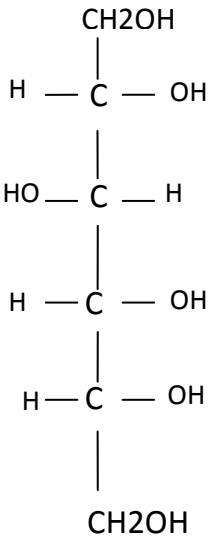
تشمل :

- السكريات الامينية مثل glucose amin حيث تستبدل مجموعة OH– الواقعة على ذرة الكاربون الثانية مجموعة NH2– والسكريات الامينية ذات وزن جزيئي عالي لأنها تكون على شكل سلاسل متعددة مثل الكايتين chitin الذي هو الغطاء الخارجي الصلب للعديد من الحشرات .
- السكريات المشتقة (الكلايكوسايدات) glycosides

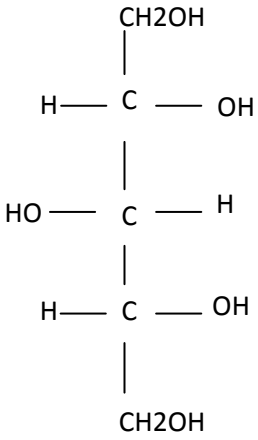
سكريات استبدل فيها ذرة الهيدروجين الواقعة على ذرة الكاربون الأولي بمجموعة alkyl لتكون acetal (اسيتال) .تتحلل الاكلايكوسيدات إلى سكر أو كلايكون glycon واكلايكون aglycon وهو الجزء غير السكري في الاكلايكوساید من الاكلايكوسيدات الأخرى مجموعة الفلافونون flavonone الموجود في الحمضيات والهيسبرين hesperidine والنارنجين naringin ويسمى الكلايكوساید الموجود في الخردل بالسيرنجين siringren



- السكريات اللامائية anhydrous sugar
مثل الاكار والالجينات وهي توجد بهيئة سكريات متعددة في الأعشاب البحرية .
- الحوامض السكرية موجودة في المواد البكتينية وعندما تتأسترesterified بعض المجاميع الكاربوكسيلية مع الميثانول يطلق على المركب الناتج بالبكتين
- السكريات الكحولية :موجودة بشكل طبيعي في الفواكه ويمكن إنتاجها صناعياً بأختزال السكريات الحرة بواسطة ملكات الصوديوم .حلاوة السكريات الكحولية مثل السكريات لكنه يمتص ببطء في الأمعاء لذا تستعمل كمحليات في الأغذية الخاصة بمرض السكر .يدعى المركب الناتج من اختزال الكلوكوز بالسوربيتول Sorbitol والسكر الكحولي الذي ينتج بنطاق واسع ويستعمل للمصابين بمرض السكر هو زايلتول Xylitol ويحتوي على خمس ذرات كاربون .



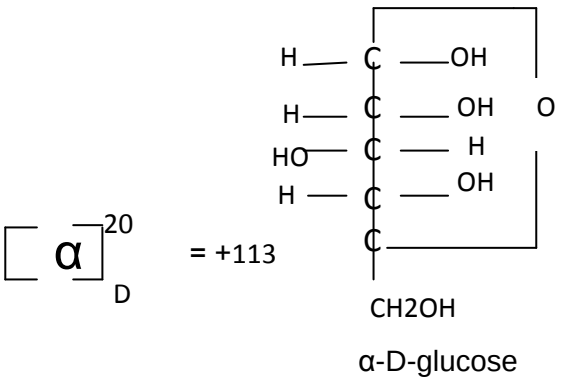
sorbitol



Xylitol

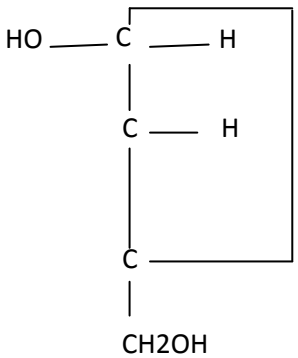
تبدل الدورة: Mutarotation

عند وضع سكر متبلور مختزل في الماء يحصل تعادل بين مشابهات isomers ذلك السكر .فمثلاً عند وضع محلول محضر من α–D-glucose (+١١٣°) على ٢٠°م تستمر هذه الدورة النوعية بالنقصان حتى تثبت على(+ ٥٢°) وهي حالة التعادل بين أشكال الكلوكوز ألفا وبيتا .



α-D-glucose

$[\alpha]_D^{20} = +113$



β-D-Glucose

$[\alpha]_D^{20} = +19$

وبالمقابل تكون الدورة لمحلول محضر حديثاً من β-D-glucose (+١٩°) تستمر هذه الدورة بالزيادة حتى تصل (+٥٢) وهي حالة التعادل في حالة التعادل يكون المحلول محتوي على ٣٦% ألفا-D-كلوكوز و ٦٤%من بيتا-D-كلوكوز إن مصطلح إلoptical rotation أو الفعالية الضوئية هي قدرة بعض المركبات لتغير اتجاه الضوء المستقطب polarized light هذه المواد تدعى بالمواد الفعالة بصرياً . الجهاز المستعمل لقياس مثل هذه الخاصية يدعى polarimeter عبارة عن منشورين القريب من العين يدعى analyzer والبعيد الموجود في الطرف الآخر والقريب من المصدر الضوئي ويعرف بالمنشور المستقطب . الموشور القريب من مصدر الضوء يكون ثابت والآخر يكون متحرك ، وإذا وضع الموشورين بحيث تتطابق محاورها فإن جميع الضوء يمر خلال الـ analyzer . بين الموشورين يوجد أنبوب بطول معين يستعمل لوضع محلول المادة المفحوصة .إذا كانت المادة المفحوصة من النوع الفعال يتغير مسار الحزمة الضوئية الدوران الذي سيتعرض إليه الموشور الثاني يحدد متجه الفعالية للمادة المفحوصة يمين أو يسار للمادة أو لنوع المادة المفحوصة .

الكرملة Caramelization:

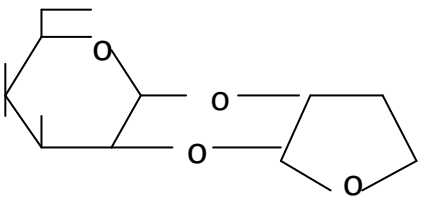
الكرملة هي تفاعل بني غير إنزيمي .عند تعرض السكر إلى الحرارة تحدث سلسلة من التفاعلات تؤدي إلى تكوين الكارامين .

المرحلة الأولى للتفاعل : تتكون السكريات اللامائية anhydro sugar

Glucose ⟶ Glucosan (1,2- anhydro –α-D-glucose)

Levo Glucosan (1,6-anhydro –β-glucose)

Sucrose $\xrightarrow[35\ min]{\text{Ø}\ 200c^{\circ}}$ isosacchrosan أيسو ساكروسان



تفقد جزيئة ماء من السكروز وبالتالي يفقد ٥، ٤٪ من وزنه

Sucrose $\xrightarrow[55\ min]{\text{Ø}\ 200\ C^{\circ}}$ Caramelan

صبغة كاراميلان

$C_{12}H_{22}O_{11} - 4H_2O \longrightarrow C_{24}H_{36}O_{18}$

فقد ٩٪ بالوزن

من مميزات صبغة الكارميلان ذائبة بالماء والكحول (الايثانول)ولها طعم مر

Sucrose $\xrightarrow[55\ min]{200\ ^{\circ}c}$ caramelen

مقدار الفقد ١٤٪

إضافية

$3C_{12}H_{22}O_{11} - 8H_2O \longrightarrow C_{36}H_{50}O_{25}$

مميزات الكاراميلين ذائب بالماء

وعند الاستمرار بالتسخين تنتج صبغة غامقة اللون جداً لا تذوب بالماء ويكون تركيبها الكيميائي ($C_{125}H_{188}O_{80}$) تسمى هيومين أو كاراميلين humin or caramelin تساعد في إعطاء النكهة الخاصة .

التبلور Crystallization:

إحدى الخواص المهمة للسكريات وتستخدم البلورة كخطوة مهمة في تنقية السكريات . تتبلور السكريات المتعددة مغيرة السلسلة oligosaccharides غير المختزلة بسهوله أكثر من المختزلة ويعود سبب ذلك إلى وجود مشابهات isomers كثيرة للسكريات المختزلة مما يجعلها غير نقية البلورة أحياناً غير مرغوبة في بعض الحالات كبلورة سكر اللاكتوز في الحليب المركز والآيس كريم .العوامل التي تؤثر على تكوين بلورات السكروز هي درجة فوق الإشباع للمحلول ودرجة الحرارة والسرعة النسبية للمحلول والبلورات وطبيعة سطح البلورات .