

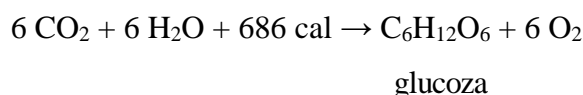
GLUCIDE

A. ROLUL GLUCIDELOR ÎN ORGANISM

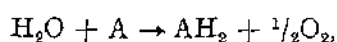
Glucidele sunt substanțe de bază în nutriție (zahăr, amidon), reprezentând circa 2/3 din componentele unei rații alimentare pentru un adult; ele sunt foarte răspândite în natura, prezente în toate organismele vegetale și animale.

Glucidele sunt sintetizate în natura de către plante, asimilând bioxidul de carbon din aer și apă din pământ. Sinteza are loc în părțile verzi ale plantelor (cloroplaste), care conțin clorofilă. Fenomenul este cunoscut sub numele de *asimilație clorofiliană*, datorită rolului jucat de clorofilă, și este un proces de *fotosinteză* catalizat de energia luminoasă. Rolul clorofilei este de sensibilizator fotochimic, adică face posibilă utilizarea energiei luminoase în reacții chimice.

Reacția de sinteză a glucidelor necesită un aport mare de energie și poate fi reprezentată schematic prin următoarea ecuație:



Mecanismul fotosintezei este destul de complicat. Cercetări recente, folosind izotopi ^{18}O , au pus în evidență că oxigenul degajat provine din apă, care prin fotoliză este descompusă în hidrogen și oxigen. Deasemenea, folosind izotopi ^{14}C , s-a ajuns la concluzia că bioxidul de carbon se integrează într-un compus organic (acid acetic sau acid glicolic) prin carboxilare și astfel primul produs al fotosintezei ar fi o substanță cu trei atomi de carbon (acidul fosfogliceric)



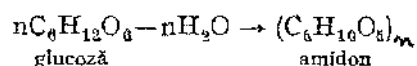
unde A este un acceptor de hidrogen.



Ecuația totală este următoarea:



Mai departe, prin condensare a două molecule de trioze se obține glucoza, iar din glucoză prin policondensare rezultă amidon, principala substanță de rezervă a plantei.



Glucidele au un rol important în organismele vegetale și animale. În regnul vegetal, pe lângă rolul de **substanță de rezervă (amidon)**, glucidele îndeplinesc și un **rol plastic**, ca material de susținere (celuloză hemiceluloze), constituind uneori până la 80 – 90 % din substanța uscată a acestora.

Animalele nu pot realiza sinteza glucidelor și le procură din diferite alimente: zahăr, miere, pâine, paste făinoase etc. În organismul animal, glucidele suferă diferite transformări pentru a putea fi utilizate, îndeplinind în primul rând un rol energetic și în al doilea rând un rol plastic. Din punct de vedere energetic sunt mai puțin importante decât lipidele, pentru fiecare gram de substanță oxidată rezultând numai 4,1 calorii.

CLASIFICAREA GLUCIDELOR

Glucidele sau *zaharidele* sunt substanțe organice cu funcțiuni mixte care conțin în molecula lor grupa funcțională *carbonil* și grupa funcțională *hidroxil*, fiind deci hidroxialdehide (aldoze) sau hidroxiketone (cetoze).

Compoziția chimică la majoritatea glucidelor corespunde formulei generale $\text{C}_n(\text{H}_2\text{O})_n$ și, prin faptul că în molecula lor hidrogenul și oxigenul se găsesc în proporția din apă, au fost denumite impropriu *hidrați de carbon*.

Denumirea glucidelor se face folosind sufixul *-oză*, la rădăcina unui cuvânt care arată, după caz, fie originea zahărului (fructoză – zahăr din fructe), fie o proprietate (glucoza – substanța dulce).

Clasificarea glucidelor poate fi prezentată schematic astfel:

Glucide	Oze	Monoglucide	Trioze
			Tetroze
			Pentoze
			Hexoze
	Ozide	Holozide	Oligoglucide
			Poliglucide
		Heterozide	

Ozele sunt glucide simple (monoglucide) care nu pot fi hidrolizate. Ozele se subdivid în *trioze*, *tetroze*, *pentoze*, *hexoze*, în funcție de numărul de atomi de carbon din moleculă.

Ozidele sunt glucide hidrolizabile, ce pot fi descompuse în componentele din care sunt alcătuite: în cazul *holozidelor* componentele sunt numai zaharuri, iar în cazul *heterozidelor* rezultă și substanțe neglucidice.

Holozidele se subdivid în *oligoglucide*, alcătuite dintr-un număr mic de molecule de monozaharide (2 – 6) și *poliglucide*, când numărul moleculelor componente este foarte mare.

B. MONOGLUCIDELE

Monoglucidele sau *monozaharidele* sunt cele mai simple glucide, nehidrolizabile, formate din trei până la șase atomi de carbon și denumite astfel: trioze, tetroze, pentoze și hexoze. Cele mai importante monoglucide sunt pentozele (riboza, arabinoza, xiloza) și hexozele (glucoza, galactoza, fructoză).

PROPRIETĂȚILE FIZICO-CHIMICE

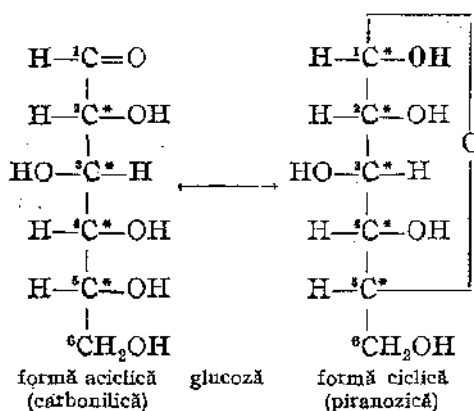
Monoglucidele (pentozele și hexozele) sunt substanțe solide, cristalizate, incolore, cu gust dulce; ele sunt ușor solubile în apă și mai puțin solubile în alcool.

Monoglucidele, ca și celelalte glucide, sunt substanțe *optic-active* adică au proprietatea de a devia planul de vibrație a luminii polarizate care le străbate. Dacă devierea se produce spre dreapta (+) substanța este *dextrogiră*, iar dacă este spre stânga (–) substanța este *levogiră*. Majoritatea glucidelor sunt substanțe dextrogire; excepție face de exemplu fructoza. Puterea rotatorie variază în funcție de natura substanței și concentrația acesteia și permite astfel determinarea diferitelor zaharuri prin metode optice, folosind **polarimetrul**.

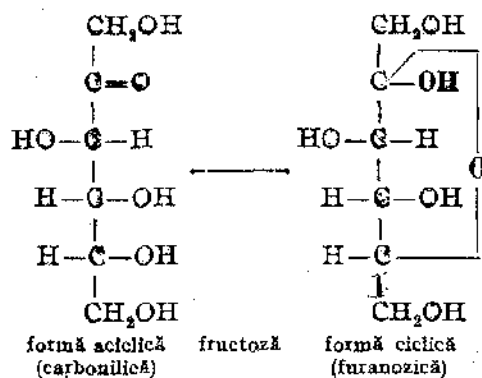
Proprietățile chimice ale monoglucidelor sunt determinate de structura moleculară, de prezența grupelor funcționale hidroxil și carbonil.

Corespunzător formulei moleculare $C_6H_{12}O_6$, structura hexozelor a fost reprezentată inițial printr-o formulă **aciclică**, care însă nu a putut explica multe din proprietățile monoglucidelor. Astfel, în soluție apoasă, monoglucele nu dau toate reacțiile caracteristice aldehydelor (de exemplu cu fucsina, dioxid de sulf, reactiv Schiff), deoarece grupa carbonil nu se găsește liberă. Grupa carbonil este mascată, căci a reacționat cu una din grupările hidroxil din aceeași moleculă: se formează un semiacetal intramolecular și apare în locul ei o nouă grupă hidroxil cu proprietăți specifice, numită **hidroxil glicozidic**, într-o structură ciclică. Structura ciclică explică și existența unui **număr mai mare de izomeri stereochemici**, datorită apariției unui nou atom de carbon asimetric.

În soluția apoasă se găsesc în echilibru ambele structuri, atât aciclică cât și ciclică. De exemplu, pentru glucoza (aldoză) structura este următoarea:



Pentru fructoză (cetoză) structura este următoarea:

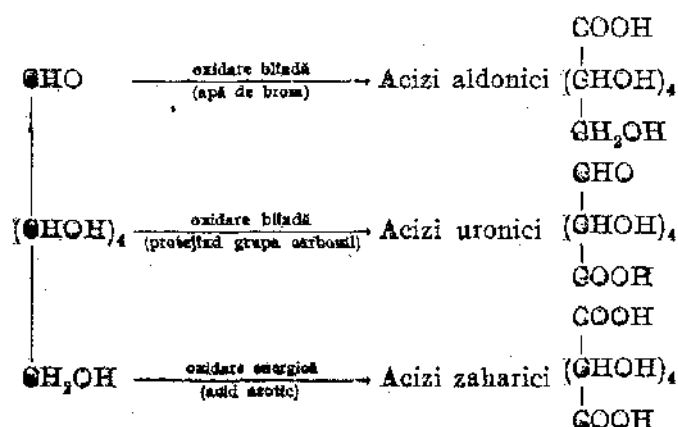


Reacțiile caracteristice monoglucidelor sunt: **oxidarea, reducerea, eterificarea și esterificarea**. De asemenea, mono glucele sunt substanțe **fermentescibile**.

Monoglucele care conțin grupa funcțională carbonil aldehydă (aldoze) sunt mai

reactive decât monoglucidele care conțin grupa funcțională carbonil cetonă (cetoze), participând la mai multe reacții,

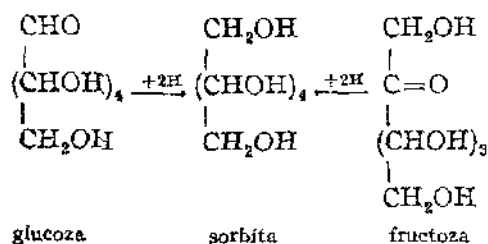
Oxidarea. Monoglucidele participă la reacții de oxidoreducere, funcționând ca reductori. Prin oxidarea monoglucidelor pot rezulta diferiți produși, în funcție de condițiile de reacție, de natura agentului oxidant. Prin oxidare **blândă**, aldozele formează, acizi monocarboxilici (acizi aldonic); în urma unei oxidări **energice** rezultă acizi dicarboxilici (acizi zaharici), iar dacă s-a protejat îrrtâi grupa funcțională carbonil, se obțin acizi **uronici**, astfel:



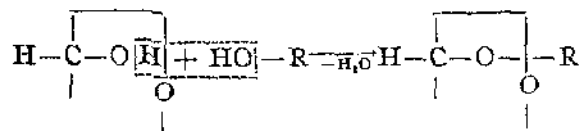
Oxidarea blândă nu are efect asupra cetozelor, iar prin oxidare energetică se produce o scindare a moleculei, cu formare de diferiți acizi, în special acid oxalic.

Caracteristice pentru zaharurile reducătoare sunt reacțiile de oxidare folosind săruri ale unor metale grele: **reacția Tollens** (oglindea de argint) și **reacția Fehling** care stă la baza unei metode chimice de dozare.

Reducerea. Prin hidrogenare catalitică monoglucidele se transformă în polialcooli (polioli); de exemplu din glucoza și fructoză se obține sorbită;

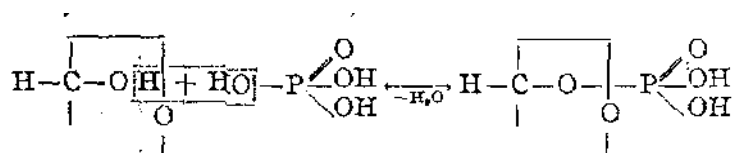


Eterifierea. Monoglucidele, prin reacții cu alcooli, conduc la formarea unor substanțe importante în natură denumite *glicozide*, astfel:

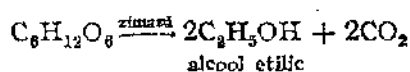


În cazul că eterificarea are loc între două sau mai multe molecule de monoglucide rezultă di-, tri- și poliglucide.

Esterificarea. Reacția are loc în prezența acizilor anorganici sau organici. Cei mai importanți esteri, cu rol în metabolismul glucidelor, se obțin cu acidul fosforic. Astfel:



Fermentarea. Monoglicidele sunt zaharuri ușor fermentescibile sub influența diferitelor enzime secretate de către microorganisme (drojdii, mucegaiuri și bacterii). De exemplu, sub acțiunea zimazei din drojdia de bere, hexozele pot fi transformate în alcool etilic și dioxid de carbon (fermentația alcoolică):



1. PENTOZELE

Pentozele (C₅H₁₀O₅) nu se găsesc sub formă liberă în natură. În regnul vegetal, majoritatea se găsesc sub formă condensată, ca poliglucide (pentani). Cele mai importante pentoze sunt: arabinoza, xiloza și riboza.

Arabinoza intră în compoziția **hemicelulozelor** și a **materiilor pectice**. Sub formă de poliglucid – *arabani* – se găsește în gumele naturale din unele plante (guma arabică).

Xiloza, ca și arabinoza, este un component al **gumelor vegetale**. Xiloza poate fi obținută prin hidroliză din tărațe, paie, lemn, unde se găsește sub formă policondensată – *xilani*.

Riboza și dezoxiriboza sunt pentozele cele mai importante, pentru că participă la formarea **acizilor nucleici**.

Pentozele nu prezintă interes din punct de vedere alimentar.

2. HEXOZELE

Hexozele ($C_6H_{12}O_6$) cele mai răspândite și mai importante sunt glucoza, fructoza și galactoza.

Glucoza (dextroza, zahărul de struguri) se găsește în natură atât în stare liberă, cât și sub formă de combinații.

În stare liberă glucoza este prezentă în toate **fructele dulci**, cea mai mare cantitate găsiindu-se în **struguri**. De asemenea, se găsește în **sânge** în concentrație de 0,8 – 1 ‰ (glicemie normală), ca rezultat al metabolismului. În cazul când intervine o dereglare metabolică, cantitatea de glucoză în sânge crește (**hiperglicemie**) și apare boala denumită **diabet zaharat**.

Sub formă de combinații glucoza este prezentă în toate oligozaharidele (zaharoză, lactoză, maltoză) și polizaharidele mai importante (amidon, glicogen, celuloză).

Glucoza este o substanță solidă, cristalizată, de culoare albă, Are putere de îndulcire mai mică decât zaharoza. Este foarte solubilă în apă, în proporție de 80 %, obținându-se chiar la rece un sirop; în alcool este mai puțin solubilă. Glucoza este o substanță dextrogiră și de aceea a fost denumită **dextroză**.

Glucoza prezintă toate proprietățile chimice ale monozaharidelor (aldoze). Prin reducere se obține polialcoolul *sorbită*, iar în funcție de condițiile în care se face oxidarea rezultă **acid gluconic** sau **acid glucozaharic** (acid zaharic):

acizilor tricarboxilici" (ciclul lui Krebs). Pornind de la acidul piruvic, care este produsul intermediar principal în degradarea glucidelor, dioxidul de carbon rezultă prin dehidrogenări. Schema ciclului acizilor tricarboxilici poate fi urmărită în figura 2.

Glicoliza reprezintă degradarea anaerobă a glucozei cu formare de acid lactic și în acest caz energia rezultată este mult mai mică, deoarece este eliberată parțial:

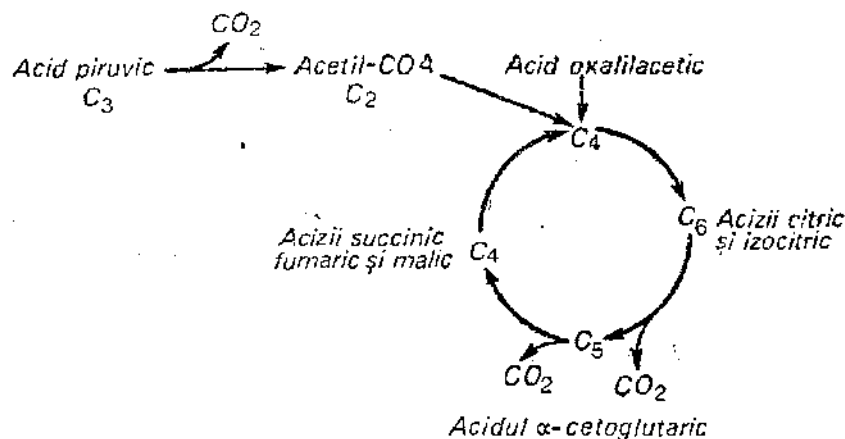
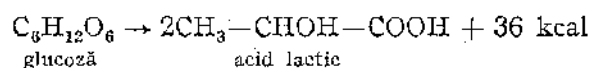
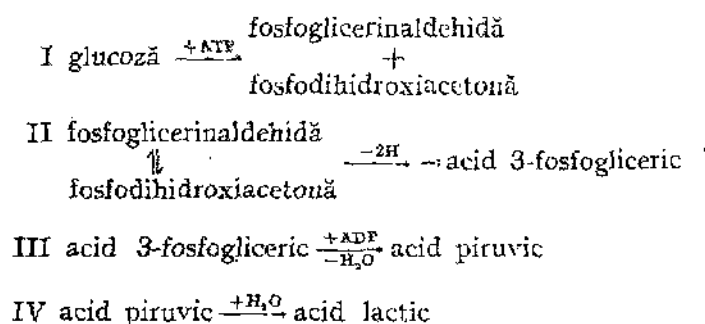


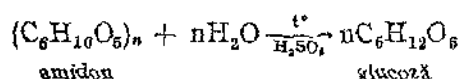
Fig. 2. Schema ciclului acizilor tricarboxilici în respirație.

Glicoliza are loc în mușchi, în urma unui efort intens, când cantitatea de oxigen nu este suficientă. Procesul se petrece sub acțiunea unui complex *enzimatic* și cuprinde patru faze principale, reprezentate schematic astfel:



Primele trei faze de degradare a glucidelor, până la formarea acidului piruvic, sunt comune atât procesului de glicoliză cât și celui de respirație.

Industrial, glucoza se obține prin hidroliza acidă a amidonului (zaharificare) din cartofi, porumb etc., ca sirop de glucoză sau glucoză solidă (zahăr de amidon):

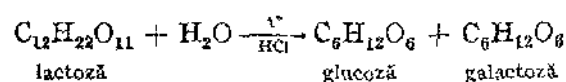


În industria alimentară glucoza este folosită la fabricarea diferitelor produse zaharoase (bomboane, rahat, halva, gemuri etc.) și ca înlocuitor al zahărului la fabricarea siropurilor, la îndulcirea vinurilor. Glucoza, este folosită și în industria medicamentelor la prepararea diferitelor siropuri medicinale, a serului glucozat pentru hrănirea artificială, la obținerea vitaminei C etc.

Galactoza este o aldoliexoză ca și glucoza.

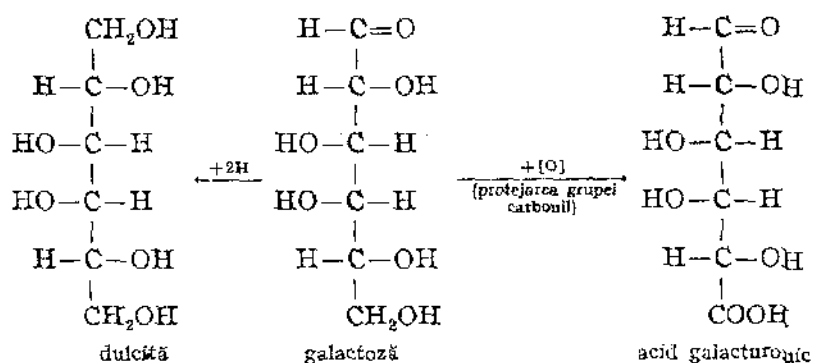
Galactoza nu se găsește liberă în natură, ci numai sub formă de combinații, în lapte ca lactoză sau în unele poliglucide (materii pectice). Nu prezintă importanță industrială.

Galactoza se poate obține prin hidroliza acidă din lactoză:



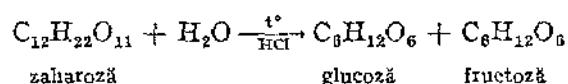
Galactoza este o substanță solidă, cristalizată, de culoare albă, cu gust mai puțin dulce decât glucoza, solubilă în apă și dextrogiră.

Prin reducere, din galactoza se obține polialcoolul *dulcitol*, iar prin oxidare, în funcție de condițiile de reacție, ca și în cazul glucozei, rezultă *acidul galactonic* și *acidul mucic*. Important este însă *acidul galacturonic*, componentul principal al materiilor pectice, care se obține tot prin oxidare, în cazul când grupa carbonil a fost protejată în prealabil:



Fructoza (levuloza, zahărul de fructe) este o cetoheoză. Este foarte răspândită în natură atât în stare liberă, alături de glucoza, cât și sub formă de combinații în diglucidul zaharoză și în unele poliglucide (inulină). Fructoza nu prezintă importanță industrială.

Această substanță se poate obține prin hidroliza acidă din zaharoză:



Fructoza este o substanță solidă cristalizată, de culoare albă, solubilă în apă și în alcool

diluat. Are o foarte mare **putere de îndulcire**, de 1,5 ori mai mare decât zaharoză și de 2,5 ori mai mare decât glucoza. Este o substanță optic-activă, levogiră, fapt pentru care a fost denumită **levuloză**.

Prin reducerea fructozei se obțin doi polialcoolizomeri: **sorbită și manită**. Manita poate rezulta și dintr-un proces anormal de vinificație, ca un defect al vinului (manitare).

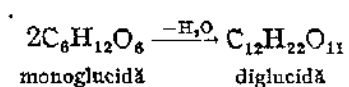
Fructoza este un zahăr reducător, dar fiind o cetoză nu dă toate reacțiile aldazelor (nu poate fi oxidată cu soluție de iod în mediu alcalin). Ea este un zahăr direct fermentescibil, ca și glucoza.

C. OLIGOGLUCIDELE

Oligoglucidele sau *oligozaharidele* sunt glucide rezultate prin condensarea unui număr mic de molecule de monoglucide (*oligos* = puțin).

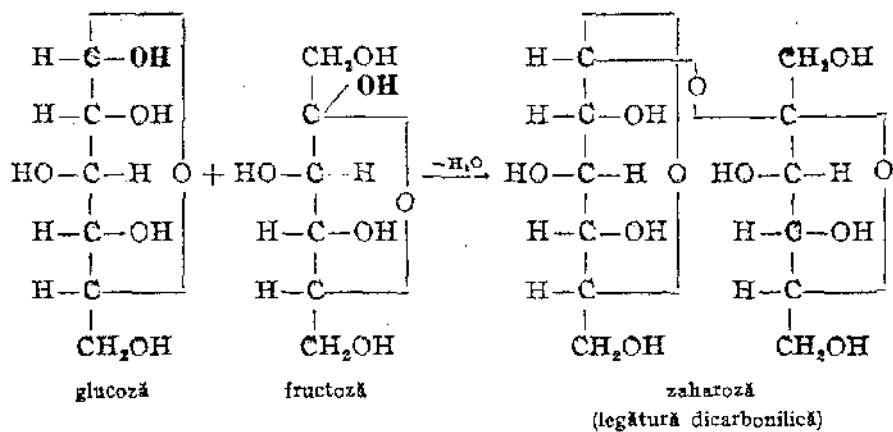
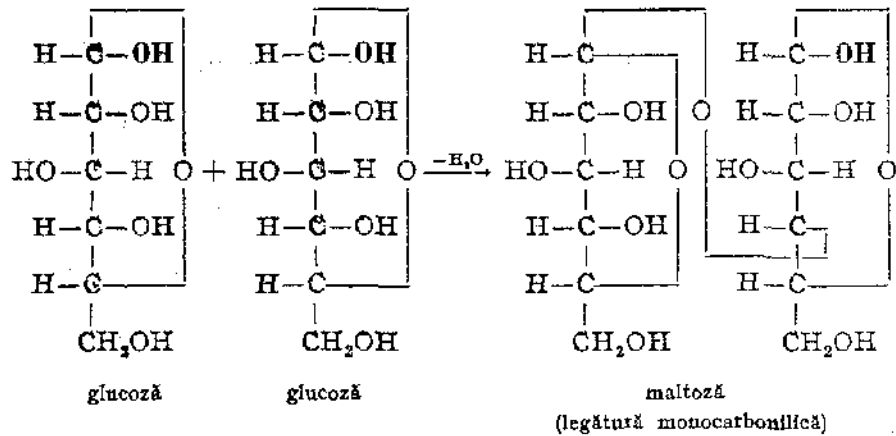
Oligoglucidele se clasifică, în funcție de numărul de molecule de monoglucide condensate pe care le conțin, în: diglucide, triglucide etc. Cele mai importante sunt diglucidele zaharoză, lactoză și maltoză foarte răspândite în natură. Dintre triglucide face parte rafinoza prezentă în sfecla de zahăr.

Diglucidele (C₁₂H₂₂O₁₁) rezultă prin condensarea a două molecule de monoglucide în urma unei reacții de eterificare:



Unirea celor două molecule de monoglucide se face printr-o *legătură glicozidică* (R — O — R'), care poate fi de două feluri;

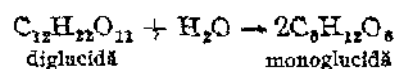
- *legătura monocarbonilică*, când eterificarea se face cu participarea numai a unui hidroxil glicozidic, celălalt rămâne liber și substanța păstrează proprietăți reducătoare (de exemplu, la maltoză și lactoză);
- *legătura dicarbonilică*, când eterificarea se face între ambii hidroxili glicozidici și ca urmare substanța pierde caracterul reducător (de exemplu la zaharoză).



PROPRIETĂȚII FIZICO-CHIMICE

Oligoglucidele sunt substanțe solide, cristalizate, incolore și cu gust dulce. Sunt solubile în apă și mai puțin solubile în alcool etilic. Sunt substanțe optice-active, dextrogire. Reacțiile caracteristice oligoglucidelor sunt următoarele:

Hidroliza. Oligoglucidele, având structură de eteri, se pot descompune prin hidroliza în monoglucidele componente; hidroliza are loc în mediu acid prin încălzire, sau enzimatic:



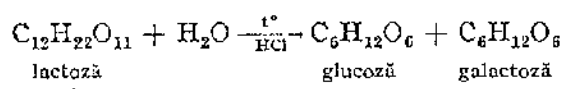
Reacția de hidroliza este cea mai importantă proprietate a oligoglucidelor, pentru că aceste zaharuri nu sunt direct fermentescibile și nu pot suferi diferitele procese biochimice decât după ce au fost descompuse în monoglucidele componente.

Lactoza (zahărul din lapte) este un diglucid format dintr-o moleculă de glucoză și una de galactoză unite printr-o legătură glicozidică monocarbonilică.

Lactoza se găsește în lapte în concentrație de 4 – 5 %. După îndepărtarea din lapte a cazeinei prin precipitare, lactoza se poate obține din zer.

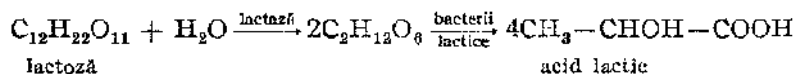
Lactoza este o substanța solidă, albă, sub forma unei pulberi cristaline; este mai puțin dulce și mai greu solubilă decât zaharoza. Este o substanță optic-activă dextrogiră și prezintă proprietăți reductoare.

Prin hidroliză acidă sau enzimatică (lactază), lactoza este scindată în monoglucidele componente și poate fi fermentată:

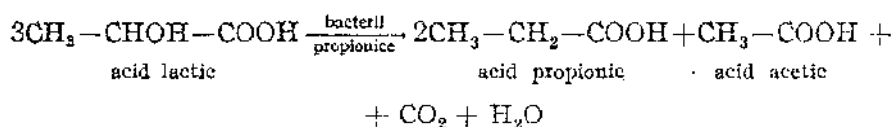


Lactoza poate suferi diferite fermentații sub acțiunea microorganismelor specifice, cu aplicații în industria produselor lactate:

— *fermentația lactică* este produsă de către bacteriile lactice și stă la baza obținerii tuturor produselor lactate acide:



— *fermentația propionică*, specifică unor brânzeturi (șvaițer), este produsă de către bacteriile propionice care transformă acidul lactic format prin fermentație în acid propionic:



— *fermentația alcoolică* a lactozei are loc sub influența unor drojdii specifice și stă la baza obținerii kefirului.

Maltoza (zahărul din malț) este un diglucid format din două molecule de glucoză, unite printr-o legătura glicozidică monocarbonilică.

Maltoza este o substanță solidă, cristalizată, albă, cu gust slab dulce, solubilă în apă. Este o substanță optic-activă dextrogiră și are proprietăți reductoare.

Maltoza se găsește în regnul vegetal, în semințe germinate, unde ia naștere prin hidroliză parțială a amidonului. În cantitate mare se găsește în orzul încolțit (malț) folosit pentru fabricarea berii și a spiritului. Maltoza este un zahăr fermentescibil și cu ajutorul drojdiei de bere este transformată prin fermentare în alcool etilic și dioxid de carbon.

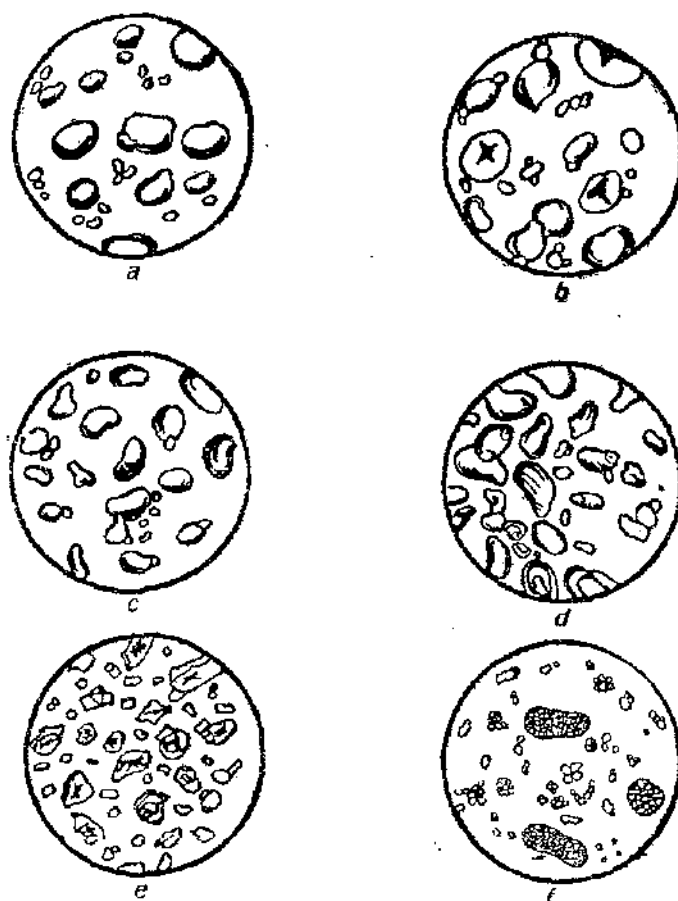


Fig. 3. Diferite specii de amidon :

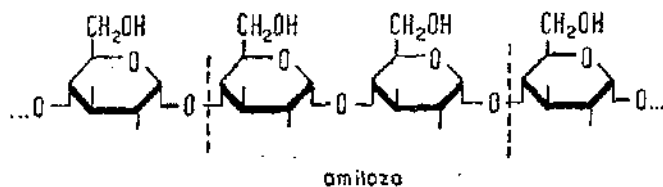
a — grâu ; b — secară ; c — orz ; d — cartof ; e — porumb ; f — orez.

Amidonul de grâu, secara și orz se prezintă sub forma de granule sferice, de mărimi diferite, între 2 și 60 μm secara are granulele mai mari și pot prezenta o crăpătură caracteristică sub formă de stea, iar orzul are granule mai mici și cu forme mai puțin regulate. Amidonul de cartofi (fecula) are granulele cele mai mari (60 – 120 μm) ovoidale, cu straturi dispuse excentric, având aspectul unor scoici.

Amidonul de porumb și de orez se aseamănă prin forma lor poliedrică; porumbul are însă granulele mai mari (20 – 25 μm) cu colțurile rotunjite, iar orezul are granulele foarte mici (2 – 10 μm) grupate sub formă de fagure.

Amidonul nu este o substanță chimică unitară, ci este formata din două componente **amiloza și amilopectină**, de obicei în proporție de 1 : 4 (20 – 30 % amiloză și 70 – 80 % amilopectină).

— *Amiloza* este formată din lanțuri de glucoza, 250 – 300 molecule unite prin legături glicozidice, baza structurală fiind maltoza:



Macromolecula de amiloză nu este însă liniară, ci are aspect de spirală (fig. 4).

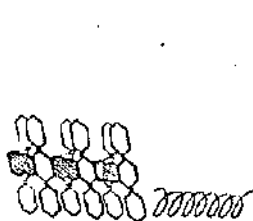


Fig. 4. Macromolecula de amiloză.

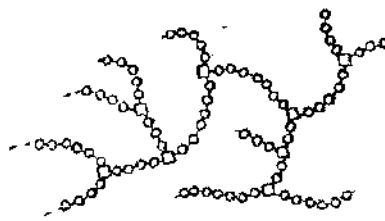
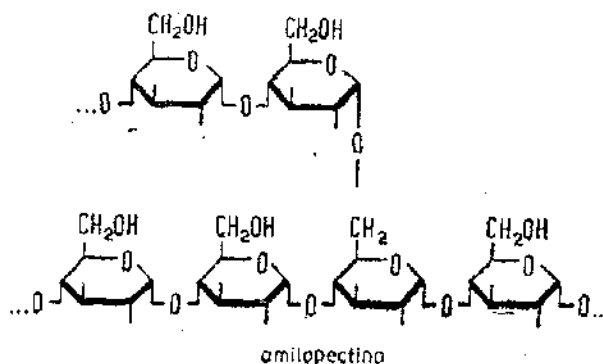


Fig. 5. Macromolecula de amilopectină.

— *Amylopectina* este formată tot din lanțuri de glucoză, dar prezintă o structură ramificată (fig. 5):



Proprietățile fizice ale amidonului sunt determinate de structura sa macromoleculară. Amidonul este o substanță higroscopică, insolubilă în apă rece; la cald se obțin soluții coloidale, vâscoase, care prin răcire formează un gel omogen (clei de amidon). Temperatura la care are loc gelatinizarea variază cu originea amidonului (cartofi 65°C, porumb 75°C, grâu, secară, orez 80°C) și are o deosebită importanță în prelucrarea produselor bogate în amidon, pentru obținerea unor preparate de calitate.

Amidonul solubil, folosit ca indicator în chimia analitică, este obținut prin tratamente speciale (prin încălzire cu acizi, substanțe oxidante) și în urma degradării suferite a pierdut proprietățile gelatinizante.

Amidonul în soluție este o substanță optic-activă dextrogiră.

Amidonul dă cu iodul o colorație caracteristică albastră, datorită prezenței amilozei (amilopectina se colorează slab în violaceu), colorația dispăre prin încălzire și reapare la răcire. Această reacție de culoare este folosită atât pentru identificarea amidonului, cât și în

structură foarte ramificată.

Glicogenul se prezintă ca o pulbere albă, amorfă, fără miros și fără gust. Glicogenul este solubil în apă caldă, rezultând soluții coloidale opalescente, nevâscoase și fără tendință de gelificare. Este o substanță optic-activă dextrogiră.

Glicogenul dă cu iodul o colorație roșie-brună care nu dispare prin încălzire. Glicogenul prezintă proprietăți reducătoare și prin hidroliză acidă sau enzimatică, se transformă în glucoză.

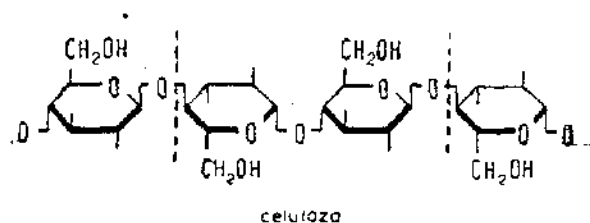
Inulina, ca și amidonul, constituie o substanță de rezervă în regnul vegetal; ea se acumulează în organele subterane: tuberculi de napi, dalie, cicoare, în anghinaie etc.

Inulina este o substanță granulară, cu masă moleculară mai mică ($n < 100$), rezultată prin policondensarea fructozei. Este solubilă în apă caldă, soluțiile fiind levogire. Nu dă colorație cu iodul.

Celuloza constituie componentul principal din regnul vegetal, îndeplinind rolul unei substanțe de schelet. Cea mai mare cantitate de celuloză se găsește în bumbac (90 – 95 %) și în alte fibre vegetale (în, cânepă). Celuloza se extrage din lemn, stuf sau paie și constituie o materie primă importantă pentru obținerea hârtiei, a mătăsii artificiale, a celofanului etc.

Celuloza este prezentă în cereale (circa 2 %) și în toate fructele și legumele, cantitățile variind cu specia și cu gradul de maturitate fiziologică a plantei (normal între 0,5 – 4 %). Celuloza nu poate fi digerată de către om, acestuia lipsindu-i enzima *citază* capabilă să producă hidroliza.

Celuloza este un poliglucid care se formează tot prin policondensarea glucozei, dar legătura glicozidică între molecule este diferită, astfel că unitatea structurală nu mai este maltoza, ca în cazul amidonului, ci un alt diglucid, *celobioza*:



Gradul de polimerizare al celulozei este foarte mare, superior celui de la amidon. Structura moleculei este filiformă; lanțurile de glucoza sunt dispuse paralel, unite prin legături de hidrogen în *micelii* (fig. 6).

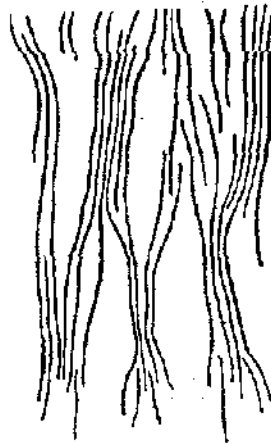


Fig. 6. Celuloză-micelli.

Celuloza este o substanță de culoare albă, cu aspect fibros, insolubilă în apă, în acizi sau alcalii diluate. Este solubilă numai în reactivul Schweizer $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$.

Materiile pectice, împreună cu hemicelulozele, sunt poliglucide complexe (heteropoliglucide) rezultate prin condensarea de molecule de pentoză (arabinoză), hexoze (galactoză) și la care participă și alte substanțe neglucidice (alcool metilic, acid acetic etc).

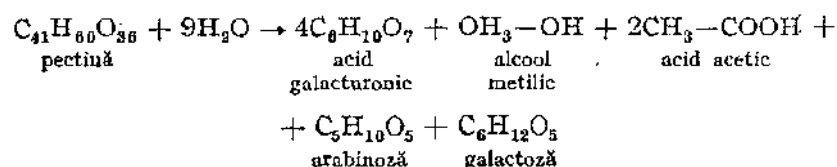
Materiile pectice sunt foarte răspândite în regnul vegetal, în rădăcini, tulpini tinere, frunze, fructe și legume. Cantitatea de substanță pectică variază în funcție de specie și de gradul de maturitate fiziologică; cea mai mare cantitate se găsește în coaja de lămâie, de portocală și în mere.

În fructe și legume, materiile pectice se găsesc sub formă de:

- *protopectină* (pectoză), insolubilă în apă, prezentă mai ales în fructele necoapte;
- *pectină*, solubilă în apă, prezenta în sucul celular.

Protopectina este o combinație a pectinei, cu celuloza, și, pe măsură ce fructele se coc, aceasta este transformată pe cale enzimatică în pectină, consistența fructelor scade, pulpa devine zemoasă și mai solubilă.

Materiile pectice sunt ușor hidrolizate. Pectină hidrolizează parțial, prin fierbere îndelungată cu apă, rezultând *acid pectic*. În prezența acizilor poate avea loc hidroliza totală a pectinei și puterea gelifiantă dispare:



Pectina are proprietatea de a gelifica, în prezența unui acid și a zahărului în concentrație de 60 – 70 %. Astfel se explică consistența mare a unor produse obținute din

fructe prin fierbere cu zahăr (peltea, gemuri, marmelade etc. Datorită puterii gelificante, pectina poate fi folosită și la obținerea jeleurilor. Un gram de pectina poate gelatiniza 750 g soluție de zaharoză 68 %.

E. HETEROZIDELE

Heterozidele sunt combinații rezultate prin condensarea unui zahăr cu o componentă neglucidică, denumită *aglicon*. Sunt substanțe solide, în majoritate cristaline, cu gust amar și aromă specifică; cea mai mare parte sunt solubile în apă și alcool.

Heterozidele sunt foarte răspândite în regnul vegetal, în scoarță, fructe, având un rol protector. Cele mai cunoscute heterozide sunt: amigdalina și sinigrina.

Amigdalina este un heterozid format din glucoză, aldehydă beuzoică și acid cianhidric. Se găsește în semințele multor fructe: caise, piersici, cireșe, vișine, prune etc.; cea mai mare cantitate o conțin sămburii de migdale amare (1,7 – 3,3 %).

Sinigrina se găsește în semințele muștarului negru, căruia îi imprimă miros specific și gust arzător-amar caracteristic.

Verificați-vă cunoștințele!

1. Ce sunt glucidele și după ce criterii se clasifică?
2. Ce zaharuri reducătoare cunoașteți și prin ce reacții chimice se poate pune în evidență această proprietate?
3. Ce cantitate de zaharoză a fost supusă hidrolizei, dacă au rezultat 240 g zahăr invertit?
R: 228 g zaharoză
4. Ce transformări cu aplicații practice poate suferi lactoza?
5. Ce asemănări și ce deosebiri puteți stabili între amidon, giicogen și inulină?
6. Care sunt produșii ce se pot obține prin hidroliză din amidon și în ce condiții?
7. Ce este pectina și cum se explică importanța ei în obținerea unor produse zaharoase?
8. Ce sunt heterozidele? Dați câteva exemple.

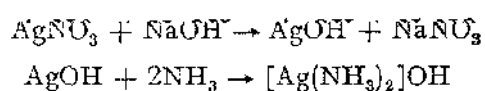
LUCRĂRI PRACTICE

A. CERCETAREA PROPRIETĂȚILOR MONOZAHARIDELOR (glucoza)

Proprietățile reducătoare ale glucozei pot fi puse în evidență prin reacții de oxidare în mediu alcalin, folosind săruri ale unor metale grele.

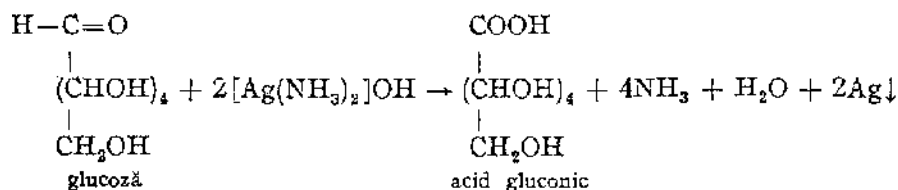
1. OXIDAREA GLUCOZEI CU REACTIVUL TOLLENS

Reactivul Tollens este o soluție de hidroxid de argint amoniacal, care se prepara în momentul folosirii. Într-un vas se introduc 10 – 20 mL soluție azotat de argint 2 %, peste care se adaugă puțin hidroxid de sodiu soluție 5 %. Se precipită hidroxidul de argint, care se dizolvă apoi prin adăugarea, în picături, a unei soluții de amoniac 2 %, astfel:



Pentru oxidarea glucozei, într-o eprubeta se introduc 2 mL reactiv Tollens, 2 mL glucoza soluție 1 % și se încălzește pe baia de apă la 60 – 80°C.

Glucoza se oxidează, reducând hidroxidul de argint la argint metalic, care se depune pe pereții eprubetei (oglanda de argint):



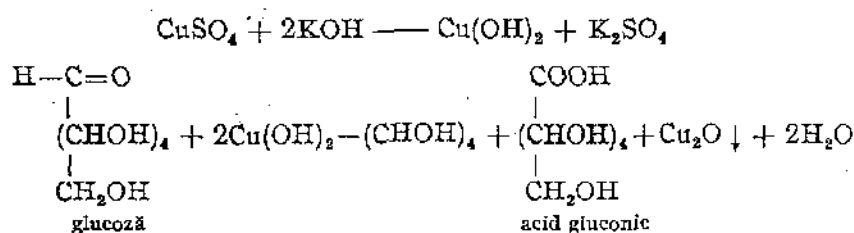
2. OXIDAREA GLUCOZEI CU REACTIVUL FEHLING

Reactivul Fehling se obține amestecând, în volume egale, următoarele soluții:

- soluție cuprică (Fehling I): 4 g sulfat de cupru la 100 mL;
- soluție sodică (Fehling II): 20 g tartrat dublu de sodiu și potasiu (sarea Seignette) și 15 g hidroxid de sodiu la 100 mL.

Pentru oxidarea glucozei, într-o eprubetă se introduc 2 mL soluție Fehling I și 2 mL soluție Fehling II, după care se încălzește până la fierbere. Se adaugă apoi câteva picături de glucoza soluție 1 % și se continuă fierberea până la apariția unui precipitat roșu.

Glucoza se oxidează, reducând hidroxidul de cupru, format inițial, la oxid de cupru (I), astfel:



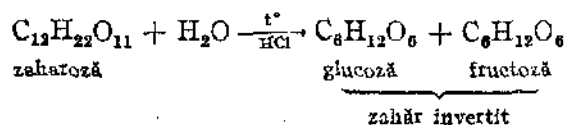
Reactivul Fehling poate fi folosit și pentru a pune în evidență caracterul reducător al altor zaharide (fructoză, maltoză, lactoză). În cazul zaharozei, nu se obține precipitat, substanța nefiind reducătoare.

6. CERCETAREA PROPRIETĂȚILOR DIZAHARIDELOR (zaharoza)

Dizaharidele pot fi hidrolizate, obținându-se un amestec echimolecular din monozaharidele componente.

1. HIDROLIZA ZAHAROZEI

Hidroliza zaharozei (invertire) se face prin încălzire în mediu acid, astfel:



Într-o eprubetă se introduc 10 mL zaharoză soluție 1 % și 1 mL acid clorhidric concentrat ($d = 1,19 \text{ g/mL}$). Amestecul se încălzește la $60 - 70^\circ\text{C}$, timp de 5 min, prin cufundare într-o baie de apă. După aceea, amestecul este răcit și se neutralizează cu hidroxid de sodiu soluție 30 %, în prezență de fenolftaleină.

Soluția obținută are caracter reductor, care poate fi pus în evidență cu reactivul Fehling.

C. CERCETAREA PROPRIETĂȚILOR POLIZAHARIDELOR (amidonul)

1. RECUNOAȘTEREA AMIDONULUI

Într-o eprubetă se face o suspensie de amidon în puțină apă și se fierbe 2 – 3 min.

După răcire, se adaugă câteva picături de soluție de iod iodurat (1 g iod + 2 g KI la 100 mL apă distilată).

Soluția de amidon se colorează în albastru-închis. Prin încălzire culoarea dispare, dar re apare la rece.

2. SOLUBIUZAREA AMIDONULUI

Într-o eprubetă se introduc 1 g amidon și 10 mL apă. Suspensia obținută prin agitare, se răstoarnă într-un pahar în care se găsesc 90 mL apă adusă la fierbere, amestecând cu baghetă. Se obține cleiul de amidon.

În cazul că se folosește amidon solubil, se formează o soluție coloidală, opalescentă. Soluția de amidon nu are caracter reductor (reacția Tollens este negativă).

3. HIDROLIZA AMIDONULUI

Într-o eprubetă se introduc 5 mL soluție de amidon și câteva picături de acid sulfuric 20 %. Conținutul eprubetei se fierbe timp de 3 minute după care se răcește.

Soluția are acum proprietăți reductoare (reacția Tollens este pozitivă), datorită prezenței glucozei, care a rezultat prin hidroliza totală a amidonului.

D. DETERMINAREA CONCENTRAȚIEI GLUCIDELOR PRIN METODE FIZICE

1. DOZAREA GLUCIDELOR PRIN METODA REFRACTOMETRICĂ

Determinarea zaharurilor prin metoda refractometrică se bazează pe măsurarea indicelui de refracție, care variază cu concentrația soluției și cu temperatura.

Metoda refractometrică se folosește curent, fiind o metodă rapidă, la determinarea substanței uscate la sucuri de fructe, gem, dulceață, marmeladă etc.

MODUL DE LUCRU

Analiza se poate efectua cu ajutorul *refractometrului universal Zeiss* (fig. 7).

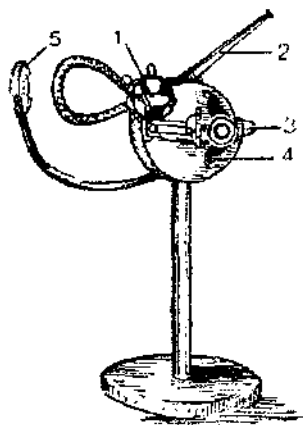


Fig. 7. Refractometrul universal Zeiss :

1 — prismă ; 2 — termometru ; 3 — ocular ; 4 — pârghie pentru fixarea compensatorului ; 5 — oglindă.

Se deschide prisma dublă și, cu ajutorul unei vergele de sticlă, se pun pe suprafața inferioară câteva picături din soluția de analizat, după care se închid prismele. Cu ajutorul oglinzii se îndreaptă razele de lumină pentru a avea câmpul bine luminat. Se privește prin ocular și se deplasează pârghia compensatorului în sus și în jos până când linia de demarcație, între zona întunecată și cea luminată, coincide cu linia orizontală punctată (fig. 8).

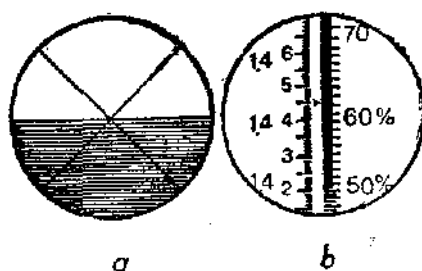


Fig. 8. Citirea la refractometru :
a — delimitarea câmpurilor ; b — citirea diviziunilor.

Se citesc diviziunile corespunzătoare: indicele de refracție (în stînga) sau direct procentul în cazul xaharozei (în dreapta).

Daca temperatura la citire nu este de 20°C, este necesar să se aplice o corecție, conform relației:

$$\text{Grade refractometrice} = R \pm 0,07 \Delta t,$$

în care:

R = numărul de grade refractometrice citite;

Δt = diferența de temperatură, în °C.

Corecția se adaugă, dacă determinarea s-a făcut la o temperatură superioară, pentru că

indicele de refracție scade cu creșterea temperaturii, sau scade dacă temperatura a fost mai mică.

2. DOZAREA GLUCIDELOR PRIN METODA POLARIMETRICA

Analiza polarimetrică a zaharurilor se bazează pe activitatea optică a acestor substanțe și pe determinarea unghiului de rotație, care depinde de natura substanței, de grosimea stratului străbătut, de temperatură și de concentrație. Determinarea se efectuează cu ajutorul polarimetrului (fig. 9).

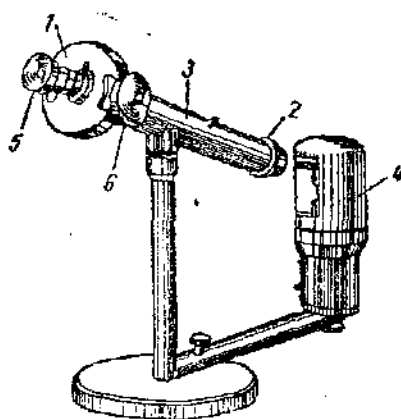


Fig. 9. Polarimetru :
1 – analizor ; 2 – polarizor ;
3 – ocular ; 4 – sursă de lumină ;
5 – lunetă ; 6 – șurub micrometric.



Fig. 10. Tub polarimetric.



Fig. 11. Citirea cu ajutorul vernierului.

MODUL DE LUCRU

Soluția de analizat se introduce în tubul polarimetric (fig. 10). Pentru a determina unghiul de rotație α , se rotește analizorul, cu ajutorul șurubului micrometric, până când câmpul vizual apare uniform luminat. Mărimea unghiului α se citește pe scara gradată a polarimetrului cu ajutorul vernierului, ca de exemplu în figura 11 unde $\alpha = 11,9^\circ$.

Concentrația procentuală în zahăr a soluției se calculează pe baza relației:

$$C = \frac{100\alpha}{[\alpha]_D^{20} \cdot l}$$

în care:

α = unghiul citit la polarimetru, în grade;

l = lungimea tubului polarimetric, în dm;

$[\alpha]_D$ = puterea rotatorie specifică a zahărului analizat, în grade, care se ia din tabele:

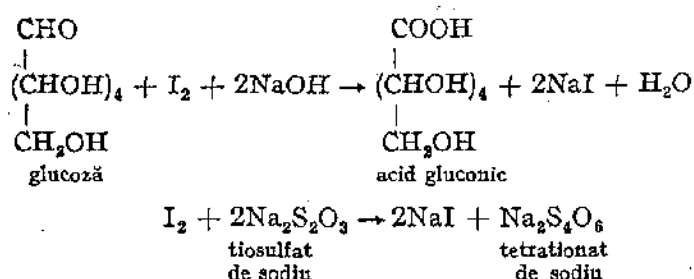
glucoza + 52,5°, fructoza - 92° zaharoză + 66,5°.

E. DETERMINAREA CONCENTRAȚIEI GLUCIDELOR PRIN METODE CHIMICE

1. DOZAREA GLUCOZEI PRIN METODA IODOMETRICA

Glucosa poate fi dozată cu iod în mediu alcalin, care o oxidează transformând-o în acid gluconic. Metoda este aplicată la toate aldozele, spre deosebire de cetoze (fructoză) care nu poate reacționa astfel.

Oxidarea se realizează prin tratare cu iod în exces, iar iodul care nu a reacționat se determină prin titrare cu tiosulfat de sodiu în mediu acid. Reacțiile care stau la baza determinării sunt următoarele;



REACTIVI NECESARI:

- Iod 0,1 n.
- Tiosulfat de sodiu 0,1 n.
- Hidroxid de sodiu 0,1 n.
- Acid sulfuric 0,1 n.
- Amidon soluție 1 %.

MODUL DE LUCRU

Într-un vas Erlenmeyer cu dop rodat se introduc 10 mL din soluția de analizat, diluată astfel încât să conțină maximum 0,1 g glucoza. Se adaugă 25 mL soluție iod și 30 mL soluție hidroxid de sodiu, se închide vasul cu dopul și se lasă în repaus, la întuneric, timp de 15 min. Se adaugă apoi 35 mL soluție acid sulfuric și se titrează cu soluția de tiosulfat de sodiu, în prezența amidonului ca indicator. Amidonul (circa 5 mL) se adaugă spre sfârșitul titrării, când soluția capătă culoarea galben-deschis; apoi titrarea se continuă până dispare culoarea albastră care indică prezența iodului.

Cantitatea de glucoza din soluția de analizat se calculează pe baza relației:

$$\text{mg Glucoză} = (25 - F) 9,005,$$

în care:

25 = volumul de iod 0,1 n adăugat, în mL;

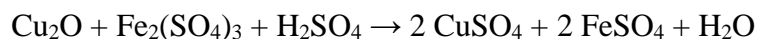
V = volumul de tiosulfat 0,1 n folosit pentru titrare, în mL;

9,005 = echivalentul în glucoză corespunzător la 1 mL soluție iod 0,1 n, în mg.

2. DOZAREA ZAHARURILOR PRIN METODA MANGANOMETRICĂ (metoda Bertrand)

Metoda se bazează pe proprietatea zaharurilor de a reduce la cald soluția Fehling cu formare de oxid cupros (vezi „Cercetarea proprietăților monozaharidelor”).

Cantitatea de oxid cupros formată este determinată prin oxidare cu o soluție de sulfat feric, în mediu puternic acid, iar sulfatul feros, rezultat în urma reacției de reducere, este determinat apoi prin titrare cu permanganat de potasiu, care-l oxidează din nou în sulfat feric:



— Soluție cuprică (Fehling I): 40 g sulfat de cupru cristalizat la 1 Litru.

— Soluție sodică (Fehling II): 200 g tartrat dublu de sodiu și potasiu și 150 g hidroxid de sodiu la 1 Litru.

— Soluție ferică: 50 g sulfat feric și 200 mL acid sulfuric conc. ($d = 1,84 \text{ g/mL}$) la 1 Litru.

— Permanganat de potasiu 0,1 n.

MODUL DE LUCRU

Într-un vas Erlenmeyer se introduc 20 mL soluție Fehling I și 20 mL soluție Fehling II, se încălzesc până la fierbere și apoi se adaugă 20 mL din soluția de analizat, diluată astfel încât să nu conțină o cantitate mai mare de 1 % zahăr. Amestecul se fierbe 3 min.

Oxidul cupros format, precipitat de culoare roșie, este separat prin filtrare sub vid (fig. 12) și spălat de 2 – 3 ori cu apă distilată fiartă.

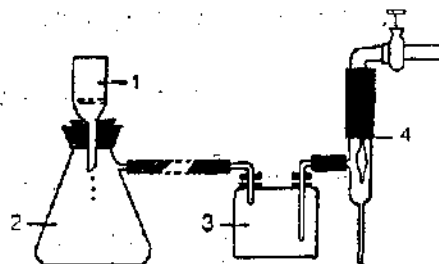


Fig. 12. Dozarea zaharurilor prin metoda manganometrică :

1. — pîlnie filtrantă Gooch ; 2 — vas de trompă ; 3 — vas de siguranță ; 4 — trompă de apă.

Precipitatul se dizolvă apoi în 20 mL soluție ferică și se tratează soluția la rece cu permanganat de potasiu până când apare o colorație roz.

Concentrația de zahăr se calculează astfel:

$$\text{mg Cu} = 6,354 V,$$

în care:

V = volumul- de permanganat de potasiu 0,1 n folosit la titrare, în mL;

6,354 = cantitatea de cupru corespunzătoare la 1 mL permanganat de potasiu 0,1 n în mg.

Cantitatea de zahăr corespunzătoare cuprului găsit prin analiză se stabilește cu ajutorul unor tabele, deoarece cantitatea de oxid cupros precipitată nu este în raport stoichiometric cu cantitatea de zahăr, ci variază cu natura zahărului și condițiile de lucru, în tabelele 5 și 6 sunt indicate cantitățile de zahăr exprimate ca glucoza și ca zahăr invertit.

Pentru a cunoaște conținutul de zaharoză, cantitatea de zahăr invertit obținută se va înmulți cu 0,95, factorul de transformare a zahărului invertit în zaharoză:

$$K = \text{zaharoză} / \text{zahăr invertit} = 342 / 366 = 0,95$$

Tabelul 5. Conținutul de glucoză după Bertrand

Glucoză mg	Cupru mg	Glucoza mg	Cupru mg	Glucoza mg	Cupru mg
10	20,4	40	77,5	71	131,4
11	22,4	41	79,3	72	133,1
12	24,3	42	81,1	73	134,7
13	26,3	43	82,9	74	136,3
14	28,3	44	84,7	75	137,9
15	30,2	45	86,4	76	139,6
16	34,2	46	88,2	77	141,2
17	34,2	47	90,0	78	142,8
18	36,2	48	91,8	79	144,5
19	38,1	49	93,6	80	146,1
20	40,1	50	95,4	81	147,7
21	42,0	51	97,1	82	149,3
22	43,9	52	98,4	83	150,9
23	45,8	53	100,6	84	152,5
24	47,7	54	102,3	85	154,0
25	49,6	55	104,1	86	155,6
26	51,5	56	105,8	87	157,2
27	53,4	57	107,6	88	158,8
28	55,3	58	109,3	89	160,4
29	57,2	59	111,1	90	162,0
30	59,1	60	112,8	91	163,6
31	60,9	61	114,5	92	165,2
32	62,8	62	116,1	93	166,7
33	64,6	63	117,9	94	168,3
34	66,5	64	119,6	95	169,9
35	68,3	65	121,3	96	171,5
36	70,1	66	123,0	97	173,1
37	72,0	67	124,7	98	174,6
38	73,8	68	126,4	99	176,2
39	75,0	69	128,1	100	177,8
		70	129,8		

Tabelul 6. Conținutul de zahăr invertit după Bertrand

Zahăr Invertit mg	Cupru mg	Zahăr Invertit mg	Cupru mg	Zahăr Invertit mg	Cupru mg
10	20,6	40	77,7	71	130,8
11	22,6	41	79,5	72	132,4
12	24,6	42	81,2	73	134,0
13	26,5	43	83,0	74	135,6
14	28,5	44	84,8	75	137,2
15	30,5	45	86,5	76	138,9
16	32,5	46	88,3	77	140,5
17	34,5	47	90,1	78	142,1
18	36,4	48	91,9	79	143,7
19	38,4	49	93,6	80	145,3
20	40,4	50	95,4	81	146,9
21	42,3	51	97,1	82	148,5
22	43,2	52	98,8	83	150,0
23	46,1	53	100,6	84	151, G
24	48,0	54	102,3	85	153,2
25	49,8	55	104,0	86	154,8
26	51,7	56	104,7	87	156,4
27	53,6	57	107,4	88	157,9
28	55,5	58	109,2	89	159,5
29	57,4	59	110,9	90	161,1
30	59,3	60	112,6	91	162,6
31	61,1	61	114,3	92	164,2
32	63,0	62	115,9	93	165,7
33	64,8	63	117,6	94	167,3
34	66,7	64	119,2	95	168,8
35	68,5	65	120,9	96	170,3
36	70,3	66	122,6	97	171,9
37	72,2	67	124,2	98	173,4
38	74,0	68	125,9	99	175,0
39	75,9	69	127,5	100	176,5
		70	129,2		