

CHƯƠNG III GLUCID VÀ SỰ CHUYỂN HÓA PHÂN TỬ GLUCID

Mục tiêu:

- Nắm vững các kiến thức về cấu tạo, vai trò và tính chất của glucid.
- Phân tích được quá trình chuyển hóa glucid trong cơ thể sống.
- Xác định được các tính chất đặc trưng của glucid.

Nội dung chính:

1. Khái niệm và vai trò của glucid

Glucid (còn gọi là saccharide hoặc hydratcarbon) là những hợp chất hydratcarbon có chứa nhóm aldehyde hoặc ceton (ở các monosaccharide) hoặc tạo thành những chất như vậy khi bị thủy phân, là những chất đường bột, chất xơ, là nguồn dinh dưỡng quan trọng hàng ngày của mọi cơ thể sinh vật. Glucid phổ biến khá rộng rãi trong cơ thể sinh vật. Nhìn chung, glucid ở thực vật cao hơn động vật.

Glucid có nhiều vai trò quan trọng như cung cấp năng lượng cho cơ thể (cung cấp 60% năng lượng cho các quá trình sống), tham gia cấu trúc, bảo vệ, góp phần đảm bảo tương tác đặc hiệu của tế bào v.v...

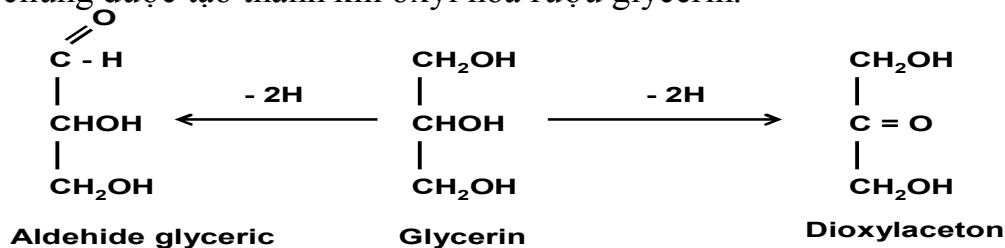
2. Phân loại glucid

2.1. Monosaccharide

Monosaccharide (từ tiếng Hy Lạp monos : duy nhất, sacchar: đường)

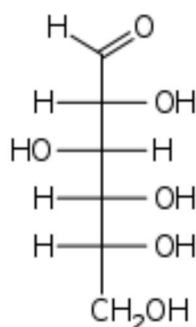
Monosaccharide là dẫn xuất của rượu đa nguyên tử, chứa đồng thời các nhóm chức rượu (-OH) và chức aldehyde (-CHO) hoặc ceton (=CO).

Ví dụ: aldehyde glyceric và dioxyliceton là hai monosaccharide đơn giản nhất, chúng được tạo thành khi oxyl hóa rượu glycerin.

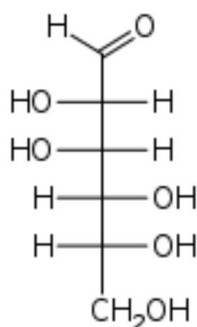


Các monosaccharide có nhóm aldehyde được gọi là aldose, các monosaccharide có nhóm ceton được gọi là cetose (keton).

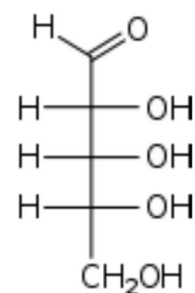
Một số loại Aldose tiêu biểu như D-Glucose, D-Malnose, D-Ribose...



D-Glucose

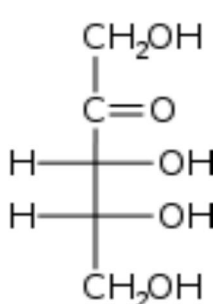


D-Mannose

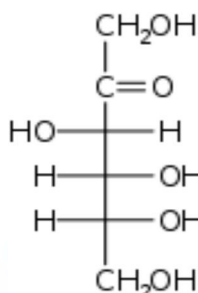


D-Ribose

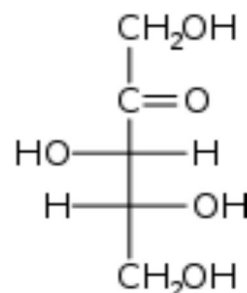
Một số ketose có thể kể đến như: D-Ribulose, D-Fructose, D-Xylulose...



D-Ribulose



D-Fructose



D-Xylulose...

Trong thiên nhiên monosaccharide có chứa từ 2 đến 7 carbon và được gọi tên theo số carbon... Tùy theo số carbon có trong phân tử mà monosaccharide được phân thành các nhóm triose (3C); tetrose (4C), pentose (5C); hexose (6C)...

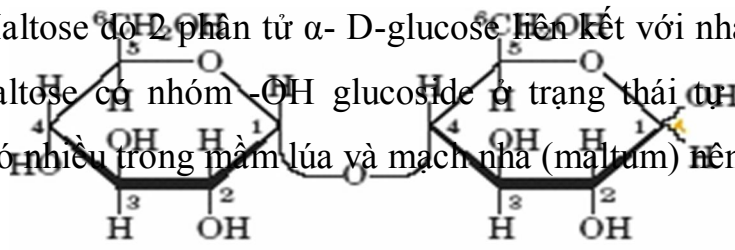
- Triose ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$): Đại diện là glyceraldehyde
- Tetrose ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4$): Đại diện là Erythrose, Threose
- Pentose ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$): Đại diện là Ribose, Deoxyribose, Arabinose, Xylose
- Hexose ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$): Đại diện là Glucose, galactose, Allose, manose

2.2. Disaccharide

Là một Oligosaccharide do sự kết hợp của 2 monose cùng loại hay khác loại nhờ liên kết glucosidic. Liên kết glucosidic có thể được tạo thành giữa -OH glucoside của monose này với -OH glucoside của monose kia, hay giữa một nhóm -OH glucoside của monose này với -OH (không phải -OH glucoside) của monose kia.

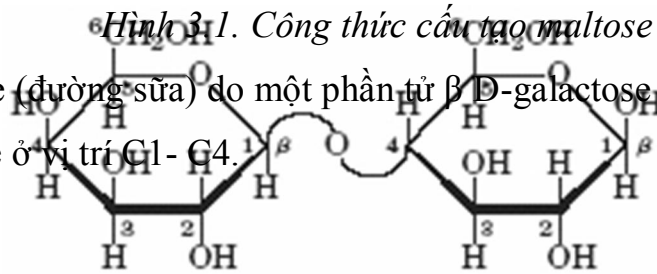
Một số disaccharide tiêu biểu:

- Maltose do 2 phân tử α -D-glucose liên kết với nhau ở vị trí $C_1 - C_4$ tạo thành. Maltose có nhóm -OH glucoside ở trạng thái tự do nên có tính khử. Maltose có nhiều trong mầm lúa và mạch nha (maltum) nên gọi nó là maltose.



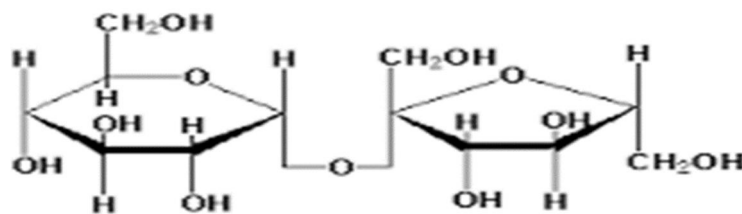
Hình 3.1. Công thức cấu tạo maltose

- Lactose (đường sữa) do một phân tử β -D-galactose liên kết với một phân tử β -D-glucose ở vị trí $C_1 - C_4$.



Hình 3.2. Công thức cấu tạo lactose

- Saccharose do một phân tử α -D-glucose liên kết với một phân tử β -D-fructose ở vị trí $C_1 - C_2$. Do đó nó không có tính khử, còn gọi là đường mía vì có nhiều trong mía. Dễ bị thủy phân khi đun nóng.



Hình 3.3. Công thức cấu tạo saccharose

2.3. Polysaccharide

Còn gọi là glycan, đóng vai trò quan trọng trong đời sống động vật, thực vật. Một số polysaccharide thường gặp như tinh bột, glycogen, cellulose...

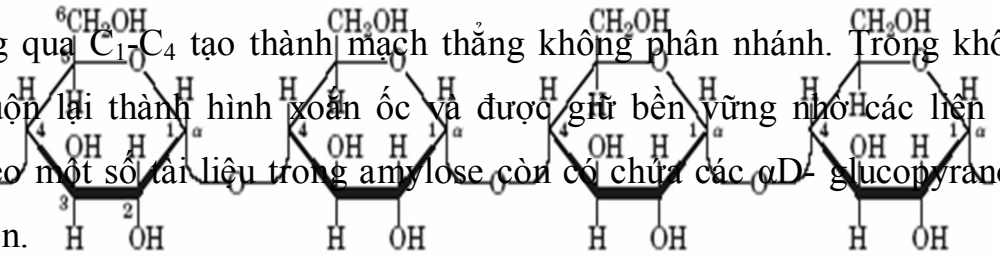
2.3.1. Tinh bột

Là polysaccharide dự trữ của thực vật, do quang hợp tạo thành. Trong củ và hạt có từ 40 đến 70% tinh bột, các thành phần khác của cây xanh có ít hơn và chiếm khoảng từ 4 đến 20%.

Tinh bột không hòa tan trong nước, đun nóng thì hạt tinh bột phồng lên rất nhanh tạo thành dung dịch keo gọi là hồ tinh bột. Tinh bột có cấu tạo gồm hai phần: amylose và amylopectin, ngoài ra còn có khoảng 2% phospho dưới dạng ester. Tỷ lệ amylopectin/amylose ở các đối tượng khác nhau là không giống nhau, tỷ lệ này ở gạo nếp là lớn hơn gạo tẻ.

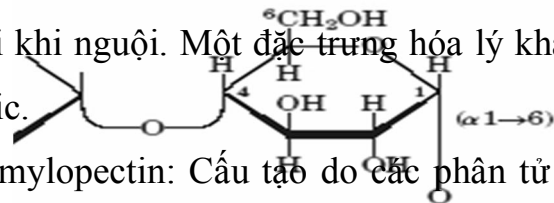
- Amylose

Chiếm 15 đến 25% lượng tinh bột, do nhiều gốc α -D- glucose liên kết với nhau thông qua C1-C₄ tạo thành mạch thẳng không phân nhánh. Trong không gian nó cuộn lại thành hình xoắn ốc và được giữ bền vững nhờ các liên kết hydro. Theo một số tài liệu trong amylose còn có chứa các α -D- glucofuranose dạng thuyền.

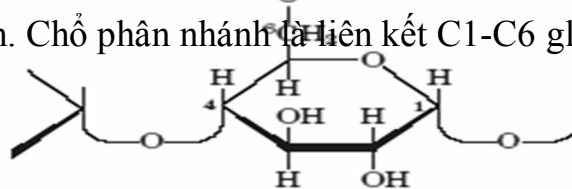


Hình 3.4. Công thức cấu tạo amylose

Amylose bắt màu xanh với iodine, màu này mất đi khi đun nóng, hiện màu trở lại khi nguội. Một đặc trưng hóa lý khác cần chú ý là nó bị kết tủa bởi rượu butylic.



- Amylopectin: Cấu tạo do các phân tử α -D- glucose liên kết với nhau, nhưng có phân nhánh. Chỗ phân nhánh là liên kết C1-C6 glucosidic.



Hình 3.5. Công thức cấu tạo amylopectin

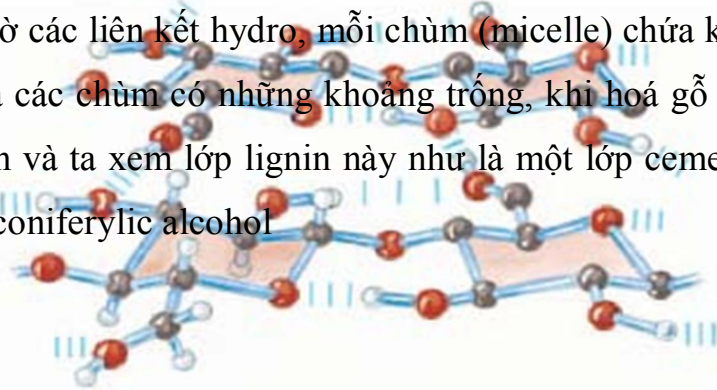
2.3.2 Cellulose

Được cấu tạo bởi những phân tử α -D-glucose liên kết với nhau bằng liên

kết 1-4 glucosidic. Chúng là thành phần chủ yếu của vách tế bào thực vật. Đối với người thì cellulose không có giá trị dinh dưỡng vì cellulose không bị thủy phân trong ống tiêu hóa, nhưng vai trò quan trọng trong điều hòa tiêu hóa. Động vật ăn cỏ thủy phân được cellulose nhờ enzyme cellulase.

Cellulose không tan trong nước, tan trong dung dịch Schweitzer. Khi đun nóng với H_2SO_4 , cellulose sẽ bị thủy phân thành các phân tử α D-glucose.

Cellulose có dạng hình sợi dài, nhiều sợi kết hợp song song với nhau thành chùm nhờ các liên kết hydro, mỗi chùm (micelle) chứa khoảng 60 phân tử cellulose. Giữa các chùm có những khoảng trống, khi hoá gỗ khoảng trống này chứa đầy lignin và ta xem lớp lignin này như là một lớp cement. Lignin là chất trùng hợp của coniferyl alcohol

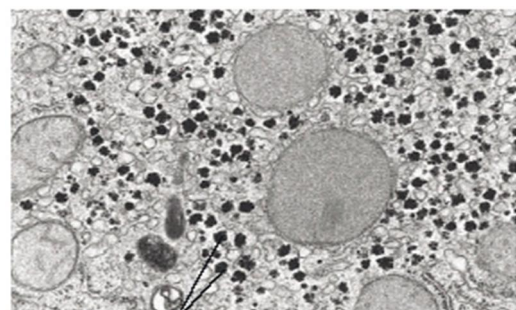
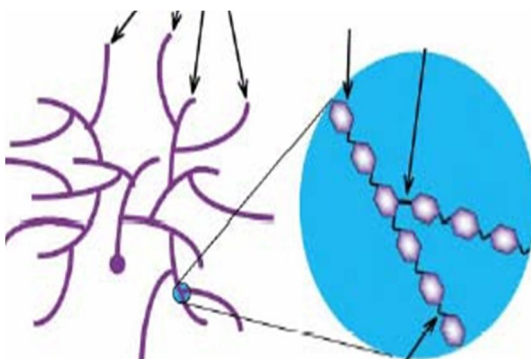


Hình 3.6. Cấu tạo cellulose

Các gốc $-OH$ của cellulose có thể tạo ester với acid ví dụ: tạo nitro cellulose với HNO_3 , tạo axetyl cellulose với CH_3COOH .

2.3.3. Glycogen

Là polysaccharide dự trữ ở động vật được tìm thấy trong gan và cơ, hiện nay còn tìm thấy trong một số thực vật như ngô, nấm. Có cấu tạo giống amylopectin nhưng phân nhánh nhiều hơn, bị thủy phân bởi phosphorylase (có coenzyme là pyridoxal phosphate), để cắt liên kết 1-6 cần enzyme debranching. Sản phẩm cuối cùng là các phân tử glucose-1-P.



Mạch chính

Hạt glycogen ở tế bào gan

Hình 3.7. Cấu tạo và hình ảnh glycogen

3. Tính chất lý học và hóa học của glucid

- Lý tính: Tan trong nước, ít tan trong rượu, không tan trong dung môi hữu cơ (ete, chlorofooc, benzen), tan trong dung dịch etanol 80%, có vị ngọt, có khả năng quay cực (trừ biose vì không có bất đối C* - vị trí C xa nhất so với nhóm carbonyl).

- Hoá tính:

+ Là tác nhân khử: do nhóm chức aldehyde hoặc ceton đảm nhận.

Trong môi trường kiềm, khử các ion kim loại nặng có hoá trị cao thành hóa trị thấp hay các ion kim loại thành kim loại, nhóm aldehyde hay nhóm ceton tạo ra và các monose biến thành acid. Ví dụ: Cu^{2+} bị biến đổi thành Cu^+ trong phản ứng với thuốc thử Fehling, Ag^+ bị biến đổi thành Ag trong phản ứng tráng gương.

+ Phản ứng với các chất oxi hóa: Tùy thuộc vào chất oxi hóa

Chất oxi hóa nhẹ như nước brom đường aldose sẽ thành aldonic acid, với ketose phản ứng không xảy ra.

Chất oxi hóa mạnh như HNO_3 đậm đặc có sự oxi hóa xảy ra ở 2 đầu cho ta di acid.

Trường hợp đặc biệt nếu ta bảo vệ nhóm -OH glucoside bằng cách methyl hóa hay acetyl hóa trước khi oxi hóa bằng nước brom, sản phẩm tạo thành là uronic acid.

+ Phản ứng với chất khử: Dù dạng vòng chiếm tỷ lệ rất lớn trong thành phần, dạng thẳng chiếm tỷ lệ nhỏ nhưng đủ để cho ta thấy rõ tính chất của một carbonyl thật sự. Khi bị khử, monose sẽ biến thành polyalcohol.

+ Phản ứng tạo furfural: Dưới tác dụng của acid đậm đặc, các aldopentose tạo thành furfural và aldohexose biến thành hydroxymethylfurfural. Các sản phẩm này khi cho tác dụng với các phenol cho màu đặc trưng như naphthol cho

vòng màu tím (Molisch). Đây là phản ứng để phân biệt đường với các chất khác. Phân tử đường 5C sẽ cho màu xanh cẩm thạch với orcinol (Bial).

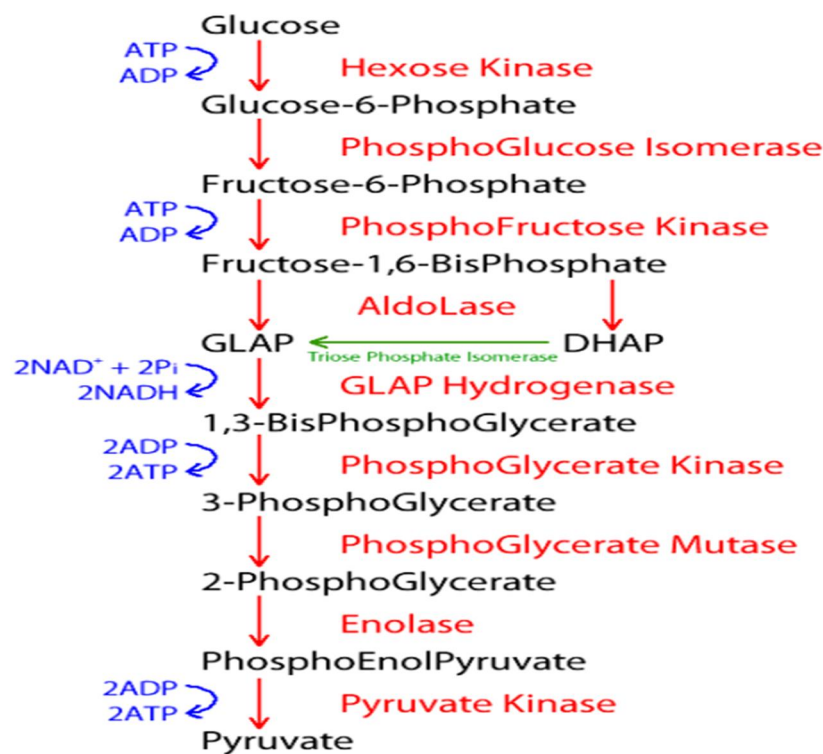
+ Phản ứng ester hoá: Các gốc rượu của monose có khả năng kết hợp với acid để tạo thành ester. Các ester phosphate thường gặp là: Glucose-6-phosphate, fructose 6-phosphate...

4. Chuyển hóa glucid

Chuyển hóa glucid là các quá trình phân giải các saccharide thành dạng năng lượng để cung cấp cho hoạt động sống của cơ thể. Sau khi saccharide bị phân giải thành các loại đường đơn khác nhau thì tùy vào điều kiện môi trường mà các loại đường đơn này sẽ được phân giải theo các chu trình khác nhau.

4.1. Chu trình EMP

Chu trình EMP được phát hiện vào năm 1933 bởi Embden, Mayerhof và Parnas. Đây là một quá trình phức tạp, được xúc tác bởi nhiều enzyme và không có sự tham gia của oxi (lên men kỵ khí).



Hình 3.8: Sơ đồ chu trình EMP

Sản phẩm lên men theo chu trình AMP đa số là acid lactic. Chỉ một lượng nhỏ pyruvate bị khử carbon để tạo thành acid axetic, etanol, CO₂ và aceton. Lượng sản phẩm phụ tạo thành phụ thuộc vào sự có mặt của oxy.

Ứng dụng chu trình EMP

- Sản xuất acid lactic

Nguyên liệu dùng để sản xuất acid lactic là: rỉ mật, đường, tinh bột đã được đường hoá. Nồng độ đường sử dụng cho quá trình lên men lactic từ 8 đến 20%. Nếu nguyên liệu là rỉ mật phải làm trong để loại bỏ các hợp chất chứa nitơ.

- Xử lý môi trường ao nuôi

Quá trình lên men lactic xảy ra rất tốt trong môi trường acid, tuy nhiên vi khuẩn lactic không có khả năng chịu được nồng độ acid quá cao. Khi nồng độ acid quá cao sẽ ảnh hưởng đến sự phát triển của vi khuẩn, vì vậy cần phải điều chỉnh độ pH của môi trường từ $6,3 \div 6,5$. Trong thực tế sản xuất người ta thường xuyên bổ sung vôi tôi hoặc carbonat calci để giữ pH của môi trường không thay đổi. Acid lactic thu được sẽ ở dạng muối calcilactate, được sử dụng rộng rãi trong công nghiệp, ví dụ như làm dung môi cho công nghiệp sản xuất sơn, vecni, nhuộm và thuộc da... Nhiệt độ tối ưu cho quá trình lên men lactic là 50°C , trong quá trình lên men lactic có nhiều vi khuẩn tham gia vì vậy sản phẩm thu được ngoài acid lactic còn có CO_2 và một số sản phẩm phụ khác.

Người ta sản xuất acid lactic rồi tinh chế thành acid lactic tinh khiết để ứng dụng vào trong ngành công nghệ thực phẩm, thay thế acid citric trong sản xuất bánh kẹo, đồ hộp...

- Chế biến các sản phẩm sữa

Trong sữa chứa đường, casein và các loại muối khoáng khác nên là môi trường thuận lợi cho vi sinh vật phát triển. Trong sữa bình thường chứa khá nhiều vi sinh vật (khoảng 300 đến 400 tế bào/1ml), vi sinh vật xâm nhập vào sữa bằng nhiều con đường khác nhau. Để sản xuất các sản phẩm sữa khác nhau người ta dùng các giống vi khuẩn lactic khác nhau. Ứng dụng vi sinh vật vào trong chế biến sữa được biết từ rất lâu.

+ Sản xuất sữa chua: nguyên tắc làm sữa chua là do sự phát triển của vi khuẩn lactic làm pH giảm mạnh, casein trong sữa bị đông tụ. Sữa từ dạng lỏng chuyển sang dạng keo sệt và có mùi vị thơm ngon. Quá trình làm sữa chua người ta phải sử dụng hai chủng vi khuẩn lactic đồng hình và dị hình. Vi khuẩn

lactic đồng hình lên men nhanh làm giảm pH, vi khuẩn lactic dị hình lên men chậm và tạo thành mùi thơm đặc trưng của sữa chua.

+ Sản xuất phomat: để sản xuất phomat người ta dùng enzyme đông kết thu casein trong sữa, sau đó tiếp tục cho lên men với nồng độ muối loãng. Tùy loại phomat mà trong quá trình ủ chín người ta sử dụng các loài vi sinh vật khác nhau. Các loại vi sinh vật thường được sử dụng để làm chín phomat là: vi khuẩn propionic, nấm mốc...

- Muối chua rau quả

Muối chua rau quả nhằm hai mục đích cơ bản sau đây: bảo quản nguyên liệu và làm tăng giá trị dinh dưỡng, giá trị cảm quan của rau quả. Nguyên tắc để muối chua rau quả là tạo điều kiện để phát triển vi khuẩn lactic đồng thời hạn chế tác dụng của vi khuẩn gây thối rữa. Hiện nay, có rất nhiều sản phẩm rau quả muối chua được sử dụng rộng rãi ở Việt Nam cũng như trên thế giới.

Thông thường muối chua rau quả người ta sử dụng 3% lượng muối so với rau quả. Nếu nồng độ muối thấp thì rau quả dễ bị thối. Nếu nồng độ muối quá cao thì quá trình lên men chậm, sự tạo thành acid lactic giảm. Tác dụng của một số quá trình cơ bản trong muối chua rau quả.

+ Quá trình phơi nắng: làm giảm lượng nước có trong nguyên liệu.

+ Cho thêm muối, đường: tạo áp suất thẩm thấu, làm nguyên liệu dễ nén chặt, không bị nát và trở nên giòn. Làm tăng nhanh quá trình lên men.

Nhiệt độ thích hợp cho quá trình lên men là $26 \div 35^{\circ}\text{C}$. Tuy nhiên, ở nhiệt độ này vi khuẩn butyric có thể phát triển mạnh nên trên thực tế người ta không chế ở nhiệt độ trong khoảng $20 \div 25^{\circ}\text{C}$. Thông thường vi khuẩn lactic chịu được nhiệt độ thấp hơn so với vi khuẩn khác, vì vậy trong muối chua cần tăng nhanh độ acid để loại trừ khả năng nhiễm của một số loài vi sinh vật khác.

- Ủ chua thức ăn gia súc

Từ lâu người ta đã biết sử dụng quá trình lên men lactic để ủ chua thức ăn gia súc. Nguyên liệu dùng làm thức ăn cho gia súc nếu đem phơi khô sẽ làm giảm 50% giá trị của chúng. Nhưng nếu ta đem ủ chua thì chỉ giảm khoảng 10% giá trị. Đặc biệt bằng phương pháp ủ chua sẽ tăng nhiều chỉ số dinh dưỡng khác

của thức ăn. Một trong những phương pháp phổ biến là ủ chua thức ăn thủ công. Các loại thức ăn gia súc là thực vật được băm nhỏ rồi cho vào vật chứa, cho thêm một ít nước vo gạo. Sau đó ủ kín 1 đến 2 ngày và cho gia súc ăn.

Nhiệt độ thích hợp cho khối ủ là $25 \div 30^{\circ}\text{C}$. Hiện nay trong quá trình ủ chua người ta còn cho thêm muối với nồng độ từ $0,1 \div 0,5\%$ so với nguyên liệu. Cho thêm muối để làm tăng khả năng trích ly các chất và tăng cường khả năng trao đổi chất của vi sinh vật.

4.2. Chu trình Krebs

Khi mô bào được cung cấp đủ oxi thì quá trình khai thác năng lượng sẽ đi theo quá trình oxi hóa khử với sự tham gia của chuỗi hô hấp (có oxi) và chỉ có đi theo con đường này năng lượng mới được giải phóng một cách triệt để.

Vòng Krebs là cơ chế hóa sinh rất phổ biến trong giới sinh vật hiếu khí dùng để chuyển hóa triệt để các hợp chất hữu cơ cần khai thác năng lượng. Qua vòng này, các sản phẩm trung gian của quá trình phân giải đường, mỡ, amino acid đều được phân giải thành CO_2 và H_2O là dạng ban đầu của vòng tuần hoàn vật chất. Năng lượng tích lũy được giải phóng hoàn toàn và phần lớn được dùng tạo ATP. Đây là vòng chu chuyển lần lượt của ba nhóm acid carbonxylic là acid oxaloaxetic, Acetyl CoA và acid α -xetoglutamic nên được gọi là chu trình acid Xitric carbonxylic hay là chu trình citric (dựa vào sản phẩm đầu tiên được tạo ra). Vòng Krebs xảy ra trong tế bào, chất nền của ty lạp thể.

Bản chất của vòng Krebs là một quá trình oxi hóa khử nhằm khai thác các cặp hydro cao năng hay các cặp điện tử cao năng. Qua quá trình đường phân của tế bào chất thì glucose được chuyển thành pyruvic acid, sau đó chất này được vận chuyển tới màng của ty lạp thể, đến chất nền và được khử carbonxyl hóa – oxi hóa thành Acetyl CoA.

Có thể chia quá trình này ra làm 4 giai đoạn chính:

- Phân giải glucose thành pyruvate (xem quá trình đường phân).
- Chuyển hóa pyruvate thành acetyl- CoA.
- Oxi hóa acetyl- CoA thông qua chu trình Krebs (chu trình citric acid).
- Oxi hóa các coenzyme khử qua chuỗi hô hấp (xem phần khái niệm về sự