تفاعلات الاسمرار او التفاعلات البنية في الاغذية

من الطبيعي جدا تكوين صبغات ملونة في الاغذية خلال عمليات التصنيع والخزن، ولهذا التغير اهمية كبيرة في كيمياء الاغذية لأنه لا يشمل على لون الاغذية فقط بل يشتمل على نكهة الاغذية وقيمتها الغذائية ومظهرها ودرجة تقبل المستهلك لها. ان انتاج اللون يصحبه تغيرات مرغوبة في النكهة في كثير من الحالات كما في تحميص القهوة وصناعة الخبز والمعجنات لكن من المؤشرات على تلف الاغذية هو تغير لونها الى البني او الاسمرار. التغيرات التي تحدث داخل الاغذية متعددة وعلى درجة عالية من التعقيد مثل التي تحصل في الحليب المجفف والبيض المجفف والخضراوات المجففة والفواكه المعلبة وعصائر الفواكه ومركزاتها وفي النشاء وشراب الذرة وتسمى هذه التغيرات بـ(التفاعلات البنية غير الانزيمية). وتساعد الانزيمات في بعض التفاعلات وتشمل تفاعلات الاكسدة التي تشارك فيها المركبات الفينولية ويطلق على هذه التفاعلات بـ(التفاعلات البنية الانزيمية).

١-التفاعلات البنية غير الانزيمية

وتقسم هذه التفاعلات الى قسمين:-

أ-تفاعلات ميلارد Maillard Reactions

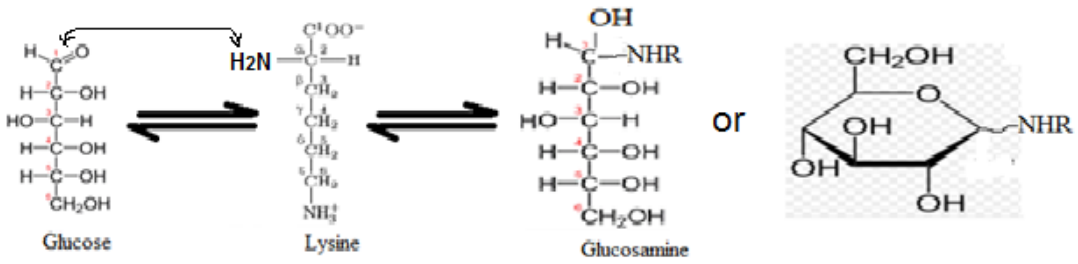
ب-الكرملة او التكرمل Caramelization

أ-تفاعلات ميلارد Maillard Reactions:

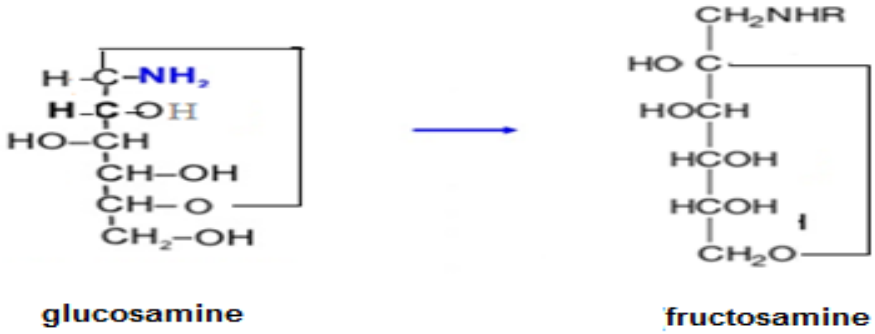
ذكر العالم ميلارد بانها سلسلة من التفاعلات تبدأ بمجموعة الامين الموجودة في الحوامض الامينية والببتيدات والبروتينات مع المجموعة المختزلة من السكريات والتي تؤدي الى تكوين مركبات نايتروجينية بنية اللون او ما يسمى بالميلانويدين Melanoidins وهذا يسبب خفض للقيمة الغذائية من خلال هدمها للحوامض الامينية خاصة حامض اللايسينLysine وكذلك هدم السكريات المختزلة، وقد وجد ان الحامض الاميني المذكور من انشط الحوامض الامينية في تفاعلات الاسمرار خصوصاً عند وجود نسبة عالية من السكريات المختزلة. ولان اللايسين من الاحماض الامينية الاساسية وذا اهمية غذائية كبيرة من الناحية الحيوية حيث يؤدي هدمه الى نقض في القيمة الغذائية للبروتين.

يمكن توضيح تفاعلات ميلارد عبر الخطوات التالية:

١-انتاج مشتقات الكلايكوزايل امين النيتروجينية N-substituted glycosylamine تتفاعل مجموعة الامين $-NH_2$ الموجودة في الحامض الاميني او الببتيد او البروتين مع المجموعة (المختزلة) الالديهيدية او الكيتونية وكما موضح في التفاعل ادناه:



٢-اعادة ترتيب الكلايكوزايل امين بواسطة تغير امادوريAmadori rearrangement وذلك لانتاج كيتوز امين أو الدوز امين كما في المعادلات التالية:



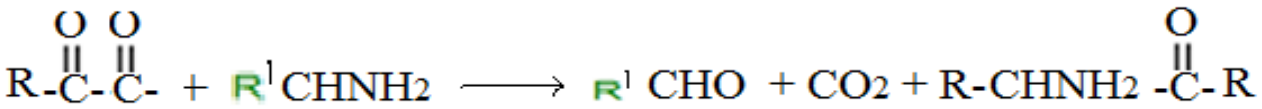
٣-يجب اعادة ترتيب مركب الكيتوز امين مع جزيئ ثاني من الالدوز للمرة الثانية لتكوين امين ثنائي الكيتوز او يتفاعل الدوز امين مع جزيئ ثاني من الامينات لينتج سكريات ثنائية الامين.

٤-تحلل الكيتوز امين عن طريق تحولها الى مركب في صورة اينول ١،٢ او صورة اينول ٢، ٣ فاذا سلكت عمليات التحلل الطريق الاول يتسبب عن ذلك تكون **اللون البني** بينما اذا سلكت الطريق الثاني فيؤدي ذلك الى تكوين المركبات الخاصة بظهور **النكهة**. كما ويؤدي ايضاً الى ظهور النكهة من خلال تكوين مركب هيدروكسي مثل فورفورال hydroxyl methyl furfral(HMF) والذي يعزى اليه تكون وظهور النكهة في منتجات الاغذية المخزونة او المسخنة بدرجة اكثر من اللازم .

كلوكوزامين عدة تحولات وهدم للسكريات الامينية مع فقدان جزيء او اكثر من الماء ينتج مركب هيدروكسي مثيل فورفورال المسؤل عن النكهة واللون.

٥-يتبع ذلك حدوث سلسلة من تفاعلات الهدم degradations و condensation لتكوين الميلانويدين حيث يحدث تكاثف لمركبات الفا-بيتا ثنائية الكربونيل والتي تؤدي الى تكوين بوليميرات ليست لها تركيب محدد وتحتوي على نسبة عالية من النيتروجين ويختلف تركيبها حسب طبيعة المواد المتفاعلة ودرجة الحموضة ودرجة الحرارة والظروف المحيطة بها.

اما تكوين النكهة المنتجة بواسطة تفاعل ميلارد فإنها تختلف كثيراً في درجتها وفي بعض الاحيان تكون النكهة مشابهة لتلك النكهة الموجودة في التكرمل ويؤدي هدم الالفا–احماض امينية عن طريق هدم ستريكر الى تكوين المركبات المسؤولة عن النكهة ولعمليات الهدم اهمية بالغة في تفاعل ميلارد. حيث تتفاعل المركبات الثنائية الكاربونيل مع الفا–احماض امينية كالتالي:



يتحول الحامض الاميني الى الديهيد ينقص بمقدار ذرة كربون واحدة عن الحامض الاميني. وتتكون مركبات النكهة المميزة والمعروفة باسم نكهة الخبز او الحنطة او نكهة الجوز او نكهة المواد المجففة بالحرارة من مركبات حلقية غير متجانسة وغير مشبعة تحتوي على ذرة او اثنين من ذرات النيتروجين على التركيب الحلقي. كما تتكون مركبات النكهة ايضاً من مركبات حلقية غير متجانسة نيتروجينية مشبعة جزئياً مع وجود مجموعة الكيل Alkyl او استيلAcetyl .

العوامل التي تؤثر على تفاعلات التلون البني غير الانزيمية (تفاعلات ميلارد)

١–درجة الحرارة:

زيادة درجة الحرارة يزداد التلون البني كما يؤثر على الطريقة التي يسلكها التفاعل لتكوين صبغة الميلانويدين.

٢–رقم الـ PH :

تختفي مجموعة الامين القاعدية اثناء تفاعل ميلارد لذلك تركيز ايون الهيدروجين له الاثر على سير التفاعل|.

٣–نسبة الرطوبة:

يتوقف تأثير الـPH على تفاعلات ميلارد بدرجة كبيرة على نسبة الرطوبة ، فعند وجود نسبة مرتفعة من الماء فان اغلب التفاعلات البنية تتم عن طريق التكرمل ولكن وجود نسبة منخفضة من الماء مع كون الـPH اعلى من ٦ فان ذلك يؤدي الى ان تسود تفاعلات ميلارد.

٤–طبيعة السكر:

تلعب السكريات المختزلة دوراً هاماً من ناحية نشاطها وتأثيرها على التفاعلات البنية غير الانزيمية.

٥–نوع الاحماض الامينية :

وجد ان الكلايسين انشط الاحماض الامينية وكلما ارتفع الوزن الجزيئي للحامض الاميني او احتوى على مجموعات اخرى قل معدل التلون البني اما بالنسبة الى للاوميكا احماض امينية فان معدل التلون يزداد بزيادة السلسلة. ومن المواد المستخدمة بكثرة في الصناعات الغذائية والتي لها القدرة على منع التفاعلات هو ثاني

اوكسيد الكبريت، حيث يمكن لهذه المواد او املاح الكبريتيت ان تتحد بمجموعة كربونيل الالدوزات المختزلة لتعطي مركبات غير نشطة .

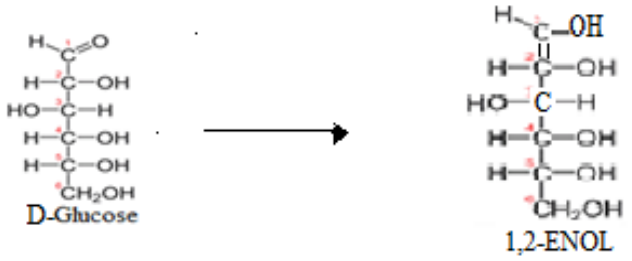
ب-الكرملة او التكرمل Caramelization

ان هذه العملية تعتبر مثل اخر لعملية الاسمرار البني غير الانزيمي وتتضمن تهدم السكريات في غياب الاحماض الامينية او البروتينات حيث ان تسخين السكريات الى درجة حرارية اكثر من انصهارها يؤدي الى تكوين لون غامق الى بني.

ان ميكانيكية تهدم السكريات في الوسطين الحامضي والقاعدي كما يلي:

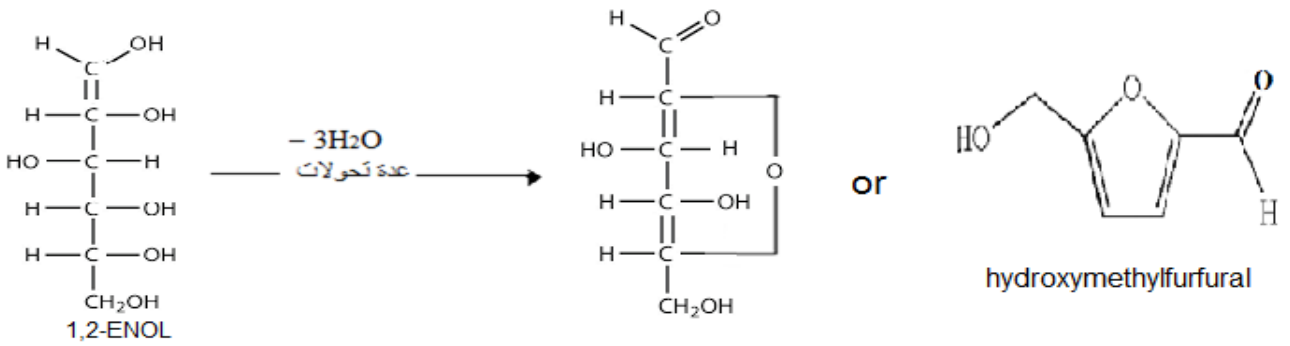
التهدم الحامضي تجري هذه التفاعلات بعدة مراحل

أ-تكوين الاينولات formation of enols تتكون الاينولات من السكريات سواء كانت من الالدوزات او الكيتونات كما يلي:



تفاعلات نزع الماء Dehydration Reactions

يتعرض المركب الناتج الى سلسلة من التفاعلات يحدث فيها فقدان المركب الناتج ٣ جزيئات ماء وتقود تلك التفاعلات الى تكوين مركب الـ 5-(hydroxymethyl)2-furaldehyde كما في المعادلات التالية:



التفاعلات البنية لحامض الاسكوربيك

يكون حامض الاسكوربيك مسؤلا الى حد كبير في ظاهرة التفاعلات البنية غير الانزيمية التي تحدث في عصائر الفواكه ومركزاتها ولحامض الاسكوربيك دور مهم في تغيير لون نواتج الحمضيات. في وجود حامض الاسكوربيك يكون تلون المحاليل السكرية المحتوية على الاحماض الامينية اسرع وتكون داكنة اكثر وفي حالة غياب الاسكوربيك يكون اللون اخف في حالة توفر نفس الظروف. وتحدث التفاعلات البنية ايضاً في محاليل نقية لحامض الاسكوربيك وخاصة على قيم عالية من الـpH، كما وجد ان عصير البرتقال على pH ٣.٤ او اعلى يكون اقل تاثر بهذه التفاعلات. وتحدث التفاعلات البنية في عصائر الحمضيات بعد اختفاء كل حامض الاسكوربيك اذ يبدأ تحلل حامض الاسكوربيك بوجود الهواء او بوجود الظروف المؤكسدة، حيث يتأكسد الحامض الى ديهايدروأسكوربيك ومن ثم يتحول الى حامض ٢،٣-داي كيتو-كولونيك 2,3-diketo-gulonic acid ثم الى مركب الفورفورال.

مادة الفورفورال تؤدي الى تكوين مادة غامقة تسبب اللون البني. ان زيادة درجة الحرارة تؤدي الى زيادة سرعة التفاعل وزيادة في انتاج ثاني اوكسيد الكاربون وبالتالي تكون اللون البني

التغيرات في التركيب الكيميائي للمواد الغذائية التي ترافق التفاعلات البنية غير الانزيمية.

١-انتاج CO_2 : يتسبب انتاج هذا الغاز نتيجة تفاعلات الاسمرار انتفاخ العلب واسمرار عصير البرتقال، حيث ان معدل انتاج الغاز يتضاعف مع ارتفاع درجات الحرارة، وفي الظروف اللهوائية يكون الانتاج اسرع.

٢-تحطم حامض الاسكوربيك: يرافق تفاعلات الاسمرار تحطم حامض الاسكوربيك، وحامض الاسكوربيك يساهم في احتمالين اما ان يؤثر كعامل مضاد للاكسدة ويكون مفضلاً في عملية الاكسدة اذا ما قورن ببقية المواد التي تعطي لون بني عند الاكسدة او مركبات وسطية لتكوين المركبات البنية، والاحتمال الثاني ان تكون المركبات الناتجة من اكسدة الحامض هي المادة الوسطية للمركبات البنية اللون اما بالنسبة لانتاج CO_2. وتاثره بدرجات الحرارة فان تحطيم حامض الاسكوربيك يتاثر بالحرارة اثناء الخزن .

٣-التغير في المكونات النيتروجينية: تقل او تختفي المركبات النيتروجينية في العصير(عصير البرتقال) الذي تحدث فية تفاعلات الاسمرار.

٤-التغير في تركيز السكر:تقل كمية السكريات المختزلة بعد حدوث تفاعلات الاسمرار

٥- تكون مركبات الفورفورال الديهايد:ان السكريات والحوامض السكرية تتحلل في المحاليل الحامضية وتكون هذه المركبات وان تلك الالديهايدات غير المشبعة تتبلمر وتكون مركبات صمغية بنية اللون ويتوقع ان تفاعلات الاسمرار تنتج جزئياً عن هذه المركبات.ومركبات الفورفورال هي مركبات وسطية في هذه التفاعلات.

العوامل المثبطة لتفاعلات الاسمرار غير الانزيمية

١-**درجة الحرارة:** العديد من التفاعلات تحتاج الى حرارة عالية وان انخفضت الحرارة اثناء الخزن تؤدي الى تقليل او وقف هذه التغيرات.

٢-**درجة الرطوبة:** تفاعلات الاسمرار تحتاج الى رطوبة مناسبة لغرض حدوثها وقلة الرطوبة عن الرطوبة المناسبة تؤدي الى تقليل او وقف هذه التفاعلات.

٣-**الحموضة:** تحتاج تفاعلات ميلارد وسط قاعدي لغرض التفاعل بينما تحتاج اكسدة حامض الاسكوربيك الى وسط حامصي، لذلك يعتبر التحكم بالحموضة من انجع الطرق للسيطرة على منع هذه التفاعلات .

٤-**تعبئة الغازات:** ان وجود غازات خاملة لمنع وجود الاوكسجين في الاغذية المعلبة يعتبر من الطرق المهمة لتقليل اكسدة الزيوت مما يتسبب انتاج مركبات مختزلة تؤدي الى التفاعل مع الاحماض الامينية وتكون اللون الاسمر.

٥-**الانزيمات:** تستعمل الانزيمات لتحويل جزء من مكونات المادة التي تشترك في تفاعلات الاسمرار الى شكل اخر غير قابل للتفاعل، فمثلاً يستعمل انزيمGlucose oxidase بالاتحاد مع انزيم كاتاليز لغرض التحويل المباشر للكلوكوز الى حامض الكلوكونيك gluconic acid وهذا الاخير غير قادر على التفاعل مع الاحماض الامينية، وكذلك بإزالة سكر الكلوكوز من بياض البيض بالتخمر بواسطة الخمائر قبل تجفيفه .

٦-**المثبطات الكيميائية:** تستخدم مواد عديدة لمنع تفاعلات الاسمرار ومن اهم هذه المواد:-

*-**الكبريتات** :-ان استعمال المركبات الكبريتية يعتبر من الطرق الناجحة في السيطرة على عدد كبير من تفاعلات الاسمرار حيث ان كبريتات الصوديوم الهيدروجينية تحول الكلوكوز الى مركب غير قادر على تكوين الفورفورال .

*-**الثايولات** thiols : وجد ان اضافة السستئين الى البيض او بياضه يساهم في تأخير تفاعلات الاسمرار.

*-املاح **الكالسيوم:** تعتبر املاح الكالسيوم مثل كلوريد الكالسيوم مثبط لتفاعلات الاسمرار في كثير من الاغذية ومصدر هذه الفاعلية هو ارتباط هذه الاملاح مع الاحماض الامينية ويمنع تفاعلات الاسمرار وبشكل خاص تفاعل ميلارد ، ومثال على ذلك استعمال كلوريد الصوديوم في تصنيع البطاطا.

٧-**المعاملة بالمحاليل السكرية:**

وجد ان تركيز المحاليل السكرية من ٤٠-٧٠ يحافظ على لون الفاكهة كالمشمش مدة اطول ويمنع حدوث تفاعلات الاسمرار.

التفاعلات البنية الانزيمية

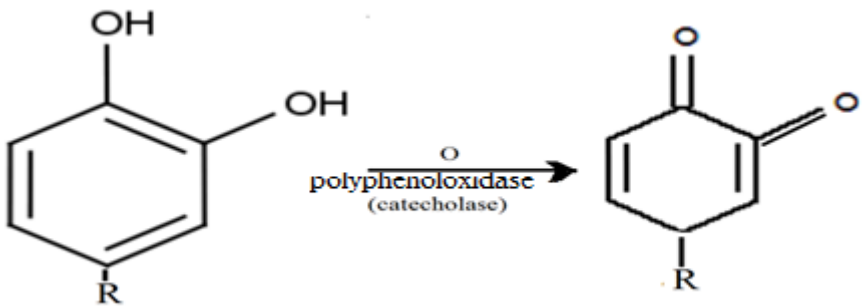
تواجه العاملين في صناعة الاغذية مشكلة التحول السريع للون الطبيعي في العديد من الفواكه والخضار (الموز ، التفاح، الافوكادو، البطاطا، الباذنجان) الى لون غامق وعلى عكس التفاعلات البنية غير الانزيمية ، فان التفاعلات البنية الانزيمية تكون سريعة جداً، ويترتب على ذلك تغير سريع في اللون وتحتاج الاوكسجين الذي يجب ان يكون في تماس مع المادة الغذائية. وفي الغالب التفاعلات البنية الانزيمية غير مرغوب فيها ويجب الحد منها، كما هو الحال في رقائق البطاطا او صلصة التفاح او عجينة الموز.

وفي حالات اخرى تكون التفاعلات البنية الانزيمية اساسية ومهمة لتطوير اللون والنكهة المرغوب فيها في الشاي والكاكاو، وللتفاعلات البنية الانزيميمية علاقة بتخليق الصبغات الغامقة اللون المسماة ميلانين melanin في الجلد والشعر داخل الكائن الحي(in vivo synthesis).

تساعد الانزيمات في هذه التفاعلات وتشمل تفاعلات الاكسدة التي تشارك فيها المركبات الفينولية وكما مبين في الخطوات اللاحقة.

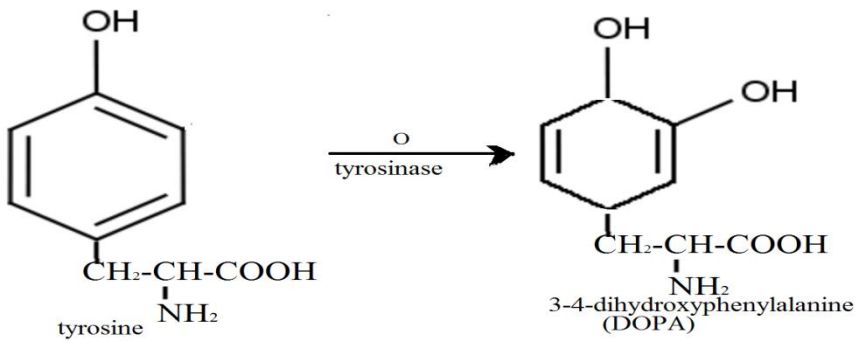
ميكانيكية التفاعلات الانزيمية

١-العملية الاجمالية: الخطوة الاولى في التفاعلات البنية الانزيمية هي اكسدة مشتقات الكاتيكول الى الكوينونات O-quinones، ان الانزيمات التي تشارك في هذه التفاعلات يطلق عليها بولي فينول اوكسيديز او كاتيكوليز او بولي فينوليز وكما موضح في المعادلة:

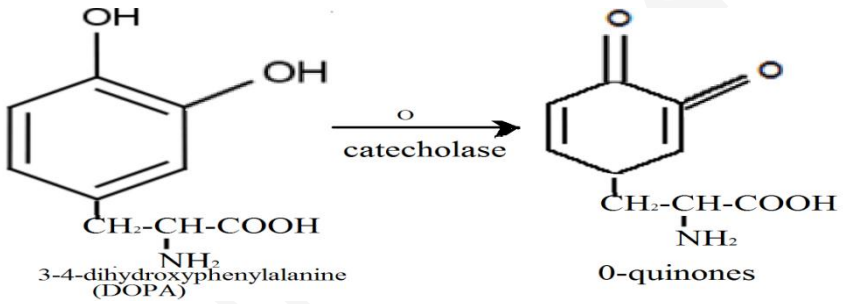


في الغالب تكون المادة الخاضعة متعددة الفينول، وقد تكون احادية الفينول كما في الحامض الاميني التايروسين وفي هذه الحالة يتم اضافة مجموعة هيدروكسيل لينتج الـ 0-diphinol ويسمى ايضاً بالكاتيكول.

على ضوء هذا التفاعل يتحول الحامض الاميني التايروسين الى٣-٤- داي هايدروكسي فنيل الانين 3-4-dihydroxyphenylalanine وهذا التفاعل مهما في التفاعلات التي تحدث في انسجة البطاطا وفي تخليق مادة الميلانين في الحيوانات.



يستمر التفاعل لتكوين الـ O-quinones



تشتمل الخطوة اللاحقة على تجميع الكوينونات O-quinones الى مواد معقدة ملونة ولا يعرف بالضبط التركيب الفعلي لهذه الصبغات، وعملية البلمرة تؤدي الى تكوين صبغات ذات لون احمر-ارجواني - بني - اسود ، ويعتقد ان هذه التفاعلات (الاخيرة)غير انزيمية ولاتحتاج الى وجود اوكسجين.

السيطرة على التفاعلات البنية الانزيمية

هناك ثلاث عوامل يجب ان تتوفر لحدوث التفاعلات البنية الانزيمية

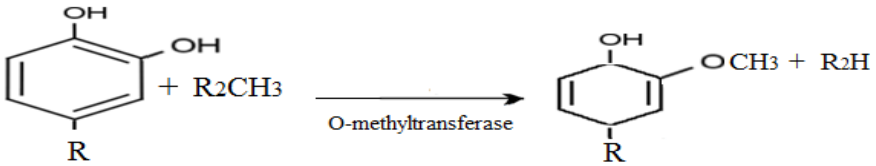
اولاً:-المواد الخاضعة الفينولية المناسبة.

ثانياً:-الانزيمات الفعالة من الفينول اوكسيديزات

ثالثاً:-الاوكسجين.

من الناحية العملية لايمكن عمل الكثير للسيطرة على التفاعلات البنية الانزيمية فيما يتعلق بالمادة الخاضعة وعزلها من ان تتفاعل.

واقترح العالم فنكل Finkle مثيلة الفينولات المتعددة الطبيعية بواسطة الانزيم O-methyltransferase كمايلي:



في هذه الطريقة تمنع الاكسدة الاضافية للكوينونات O-quinones وتحد من التفاعلات البنية الانزيمية.

ان اكثر الطرق استعمالاً من الناحية العملية تتركز على الانزيم والاوكسجين واعتماداً على الاسس التالية:

أ-فقدان الانزيم لفعاليته بإضافة المثبطات او السلق الخفيف .

من اكثر الطرق استخداماً لهذا الغرض هو السلق الخفيف وهو تسخين الفواكه والخضار في ماء او بخار حتى يفقد الانزيم فعاليته.

ب-جعل الظروف غير مواتية لفعل الانزيم كخفض الـpH او خفض الفعالية المائية a_w .

وهي خفض الpH باستخدام الحوامض ، ويكون الـpH الامثل للانزيمات(الفينوليزات) بحدود ٧.٠ وتقل فعالية الانزيم الى حد كبير بخفض الـpH الى ٤.٠وتستعمل هذه الطريقة على نطاق واسع في المصانع والبيوت.

جـ-الاقلال قدر المستطاع من التماس بالاوكسجين.

يتم منع الاوكسجين عن المنتوج وهو التعبئة تحت النيتروجين لمنع تغير اللون. ولسبب عدم امكانية الحد من فعالية الانزيم في بعض المنتجات بالسلق كما في الافوكادو ولان السلق يسبب تطور الطعم المر فيها كما لا يمكن خفض الـpH لان ذلك يؤدي الى تغير النكهة، وفضلاً عن ذلك تكون فعالية الاسكوربيك تكون محدودة في هذا المجال اذ يسبب تطور لون غامق في قشرة الافوكادو في درجة حرارة الثلاجة.

د-استعمال مضادات الاكسدة مثل حامض الاسكوربيك وثاني اوكسيد الكبريت.

من مزايا هذه المركبات هي انها تحد من التفاعلات الانزيمية وغير الانزيمية وتبط من التخمرات بنفس الوقت . وتستعمل تراكيز قليلة بالمليون من SO_2 الحر.

هـ- استعمال الاملاح:

يتم تغطيس الخضار في محاليل مخففة من كلوريد الصوديوم مباشرة بعد تفشيرها وتقطيعها. وتستعمل عدة غرامات من كلوريد الصوديوم في التر الواحد ويحدد استعمال الاملاح في الخضار بسبب تأثيرها على الطعم ولا تستعمل في الفاكهة .

المصادر

الدكتور باسل كامل دلالي، الدكتور كامل حمودي الركابي، ١٩٨٨م

الدكتور : طارق اسماعيل كخيا. الكيمياء الصناعية – جزء٢.