

المرحلة الثالثة
المحاضرة الثالثة
مدرس المادة: م.م. مناف أكرم قاسم

قسم علوم الأغذية
المادة : كيمياء الأغذية
الجزء العملي

كيمياء الاغذية
المرحلة الثالثة
الجزء العملي
المحاضرة الثالثة

عنوان المحاضرة : تفاعلات الاسمرار غير الانزيمية

**Title of the lecture: Non-enzymatic browning
reactions**

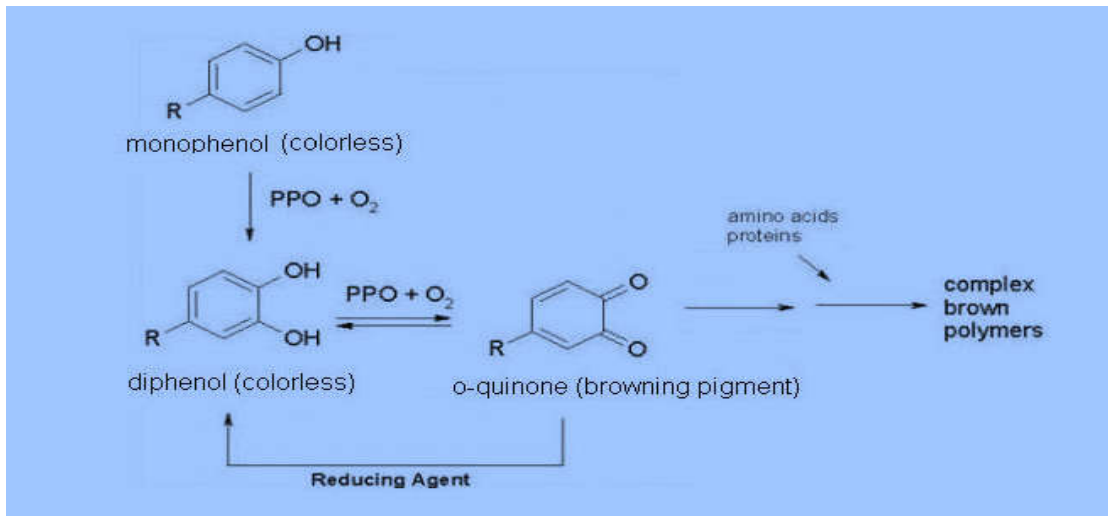
تفاعلات الاسمرار غير الإنزيمية

تعد تفاعلات الاسمرار الإنزيمي من التفاعلات المهمة التي تكتسب أهمية كبيرة في الصناعات الغذائية هي تفاعلات الاسمرار Browning reactions والتغير الناتج في لون الغذاء بسبب هذه التفاعلات قد يكون مرغوبا فيه كما هو الحال في تكون اللون البني على السطح الخارجي للمعجنات والخبز واللحوم والأسماك عند إجراء الشوي والقهوة المحمصة والفسق المحمص، وليس اللون هو الناتج الوحيد لهذه التفاعلات بل النكهة التي تسببها المركبات الالديهيدية والكيتونية الطيارة. ويكون اللون البني غير مرغوب في أغذية أخرى مثل الحليب المعقم واسمرار قطع الكمثرى والتفاح والموز والبطاطا بعد تقشيرها.

تقسم التفاعلات التي تحدث في الأغذية الى:

أولاً: تفاعلات الاسمرار الإنزيمية Enzymatic (Oxidative) browning reactions

إن الاسمرار التأكسدي أو الإنزيمي هو تفاعل يحدث بين إنزيم البولي فينول اوكسيديز (PPO) Polyphenol oxidase والمركبات الفينولية بوجود الأوكسجين الجوي (O_2)، يحدث هذه التفاعل عندما تتعرض الثمرة للجروح الخارجية أو بعد تقطيعها أو تقشيرها، إذ يصبح الأوكسجين الخارجي على تماس مع النسيج النباتي الذي كان محميا بالقشرة، ونتيجة لهذا التفاعل تتحول الفينولات الأحادية Monophenols الى فينولات ثنائية Diphenols ومن ثم الى مركبات الكوينون Quinones العديمة اللون والتي تتجمع بدورها (تتبلر) وتتفاعل مع الأحماض الامينية والبروتينات في الخلايا معطية صبغة ذات لون بني وتسمى هذه الصبغة Melanin .



ثانياً: تفاعلات الاسمرار غير الإنزيمية Non-Enzymatic (Non-Oxidative) browning reactions

وتشمل التفاعلات الآتية:

1- تفاعلات ميلارد Maillard reactions**2- تفاعل الكرملة Caramelization reactions****3- أكسدة حامض الأسكوربيك Ascorbic acid oxidation****1- تفاعلات ميلارد**

أول من أشار لهذا التفاعل هو العالم الفرنسي ميلارد عام 1912 عند تفاعل محلول الكلوكوز مع الكلايسين، فعند إجراء تسخين أو خزن للمواد يحصل تفاعل بين المجاميع الامينية في البروتين والبيتيدات والأحماض الامينية مع المجموعة المختزلة في السكر ويؤدي هذا التفاعل الى تكون مركبات نتروجينية بنية اللون تسمى ميلانويدين Melanoidin ويصاحب هذا التغير في اللون إنتاج نكهة تعتمد على طبيعة الحامض الاميني وتعد هذه التفاعلات احد أنواع تفاعلات نزع الماء، ويكون تكون اللون المستمر تحت هذه الظروف بدرجة اكبر مما لو سخنت الكاربوهيدرات لوحدها وهذه التفاعلات تكون مصاحبة لعمليات تصنيعية مثل الخبز والقلبي والتحميص.

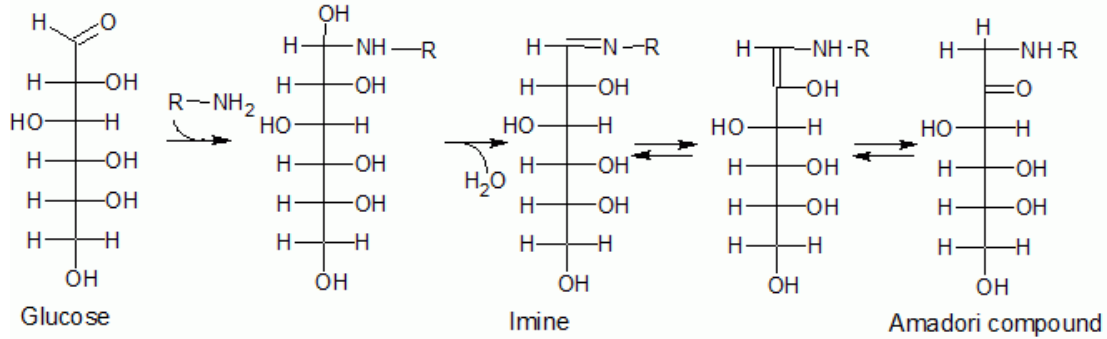
يطرأ في عملية الطهي للمواد الغذائية العديد من التغيرات الكيميائية في تركيب الجزيئات المسؤولة عن اللون والرائحة والنكهة نتيجة التغيرات العالية في درجات الحرارة. ومن أشهر هذه التفاعلات تفاعل ميلارد Maillard المسبب الأساس لظهور اللون البني الذي يشير إلى نضج اللحوم والخبز عند إعدادها، وهو تفاعل يتم بين جزيئات الأحماض الأمينية الناتجة من تحلل البروتينات والسكريات المختزلة.

يتم تفاعل مجموعة الكاربونيل في السكريات مع مجموعة الأمين في الأحماض الأمينية لينتج المئات من المركبات ذات النكهات المختلفة، وهذه المركبات بدورها تتكسر لينتج المزيد من المركبات ذات النكهات الجديدة، وكل نوع من الطعام يتألف من مجموعات مميزة لها من مركبات النكهة التي تتشكل من عمليات التكسير بفعل الحرارة والوسط القاعدي أو الحامضي الذي تتم فيه.

خطوات التفاعل:

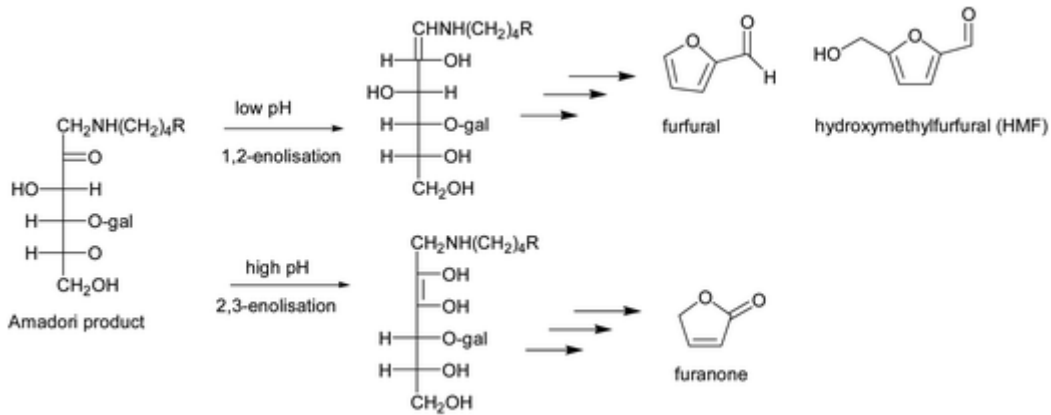
1- إنتاج الكلايكوسيل أمين Glycosylamin production

وهي المرحلة الأولى من مراحل تفاعل ميلارد وهي عبارة عن تفاعل بين سكر وبروتين (حامض أميني) وبتعبير كيميائي هو عبارة عن تفاعل السكر المختزل (سواء كان الديهايدي او كيتوني) مع مجموعة الأمين من البروتين ويختلف الناتج باختلاف نوع السكر حيث اما ينتج مركب امادوري اذا كان السكر الديهايدي (كلوكوز - أمين) او مركب هاينس إذا كان السكر كيتوني (فركتوز-أمين) بالإضافة الى الماء كناتج ثانوي عن التفاعل.



2- إعادة ترتيب أمادوري Amadori rearrangement

في هذه المرحلة يخضع ناتج التفاعل الأول (الكلوكوز-أمين) غير المشبع الى إعادة ترتيب امادوري مكونا الأيمينات الكيتوزية وتشير هذه المرحلة الى بداية التفاعلات التي تسبب اللون البني.



3- إنتاج هيدروكسي مثيل فورفورال (HMF) Hydroxy methyl furfural (HMF) production

هي المرحلة الثالثة والأخيرة من تفاعل ميلارد والتي يحدث فيها تكاثف ينتج عنه مركب (HMF) وهو عبارة عن بوليمر ذو وزن جزيئي عالي الذي ينتج عنه صبغة الميلانويدن وهي التي تعطي اللون البني المميز بالإضافة الى العديد من مركبات النكهة ومركبات ثانوية أخرى .

ان هذا التفاعل يعد من التفاعلات المفيدة وتطبيقاته كثيرة ومهمة وبنفس الوقت لها ظواهر سلبية وهي:

- 1- خفض القيمة الغذائية للمواد الغذائية لان البروتينات والسكريات إذا اتحدت لا يتفاد منها خاصة هدم الحوامض الامينية الأساسية مثل اللايسين .
- 2- هدم السكريات المختزلة وهي أسرع مصادر الطاقة بالهدم.
- 3- تثبيط نشاط الفيتامينات
- 4- بعض النواتج الثانوية لهذا التفاعل تكون لها خواص مطفرة Mutagenic.

العوامل المؤثرة في تفاعلات ميلارد ووسائل تثبيط التفاعل

1- الأس الهيدروجيني pH : تنخفض تفاعلات ميلارد بخفض pH الى درجة معينة عن فقدان مجموعة الأمين القاعدية. ويحدث التفاعل في pH يتراوح بين (7.8 - 9.2) ولا يحدث التفاعل عند pH (6) أو اقل ففي أس هيدروجيني حامضي تكون مجموعة الأمين NH_3 غير قادرة على التفاعل مع السكر ولذلك لا يتكون Glycosylamin أي إن مجموعة الأمين تكون متأنية Protonated في المحاليل الحامضية القوية.

وسائل السيطرة على التفاعل: بما ان تفاعل ميلارد يحتاج الى وسط قاعدي، لذلك يمكن السيطرة على التفاعل عن طريق إضافة محاليل منظمة والتي تؤدي الى فقدان مجموعة الأمين القاعدية

2- درجة الحرارة : ان زيادة درجة الحرارة تؤدي الى زيادة معدل التلون البني، اذ يزداد معدل التفاعلات بدرجة سريعة كما تؤثر درجة الحرارة في تركيب الصبغات المتكونة.

وسائل السيطرة على التفاعل: استخدام درجات حرارية منخفضة تؤدي الى إيقاف او تقليل التفاعل.

3- محتوى الرطوبة : تتراوح أفضل نسبة رطوبة لكي يتم التفاعل بين 20-40% ويحصل أعلى اسمرار عند نسبة رطوبة 30%.

السيطرة على التفاعل: يمكن التحكم في نسبة الرطوبة للسيطرة على التفاعل وهذا يعتمد على طبيعة الغذاء، فإذا كان الغذاء بشكل صلب يمكن خفض الرطوبة فيه عن طريق تجفيفه، وإذا كان الغذاء سائلا فيتم عن طريق زيادة التخفيف، اذ يعمل الماء كحاجز لمواد التفاعل عن طريق زيادة المسافات البينية بين مواد التفاعل. (يجب مراعاة ان التخفيف لا يؤثر على تقبل المادة الغذائية من قبل المستهلك، او على عمليات التعبئة والخرن للمنتج الغذائي).

4- **طبيعة السكر:** تؤدي السكريات المختزلة دورا مهما في تفاعلات ميلارد وقد وجد ان السكريات الخماسية أكثر نشاطا من السكريات السداسية، وهذه الأخيرة تكون أنشط من السكريات الثنائية المختزلة

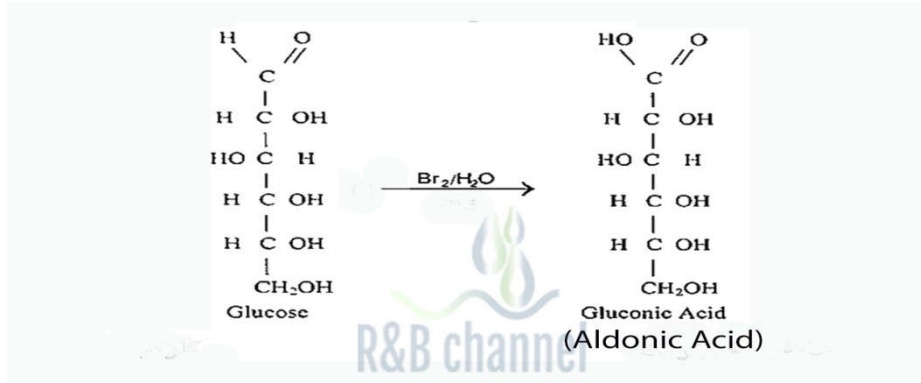
السيطرة على التفاعل: تتم بإضافة السكرورز او تستخدم سكريات معقدة مثل النشا لإيقاف التفاعل.

5- **طبيعة الحامض الاميني:** وجد ان الكلايسين هو أنشط الحوامض الامينية في تفاعلات ميلارد، وكلما ارتفع الوزن الجزيئي للحامض الاميني او احتوى على مجاميع أخرى قل معدل التلون.

6- **وجود او غياب ايونات المعادن:** تساعد ايونات المعادن على تطور اللون مثل النحاس والحديد ولا يوجد تأثير لايون الصوديوم في تطور التفاعل.

يمكن تثبيط التفاعل وبشكل دائم عن طريق حجب احد مواد التفاعل (السكر او الحامض) باستخدام وسائل عديدة منها:

1- **استخدام الإنزيمات :** مثل إنزيم كلوكوز اوكسيداز (GOS) لغرض تحويل الكلوكوز الى حامض الكلوكونيك وبالتالي تصبح المجموعة الالديهيدية غير حرة وغير قادرة على الارتباط مع الحوامض الامينية.

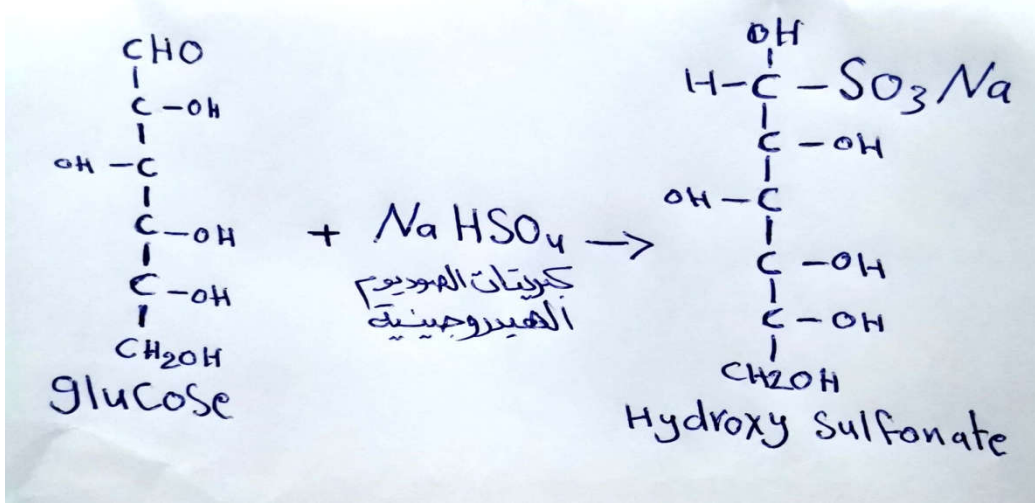


إذ تستخدم الإنزيمات لتحويل جزء من مكونات المادة التي تشترك في تفاعلات الاسمرار الى شكل آخر ليس له القابلية على التفاعل، اذ ان حامض الكلوكونيك المتكون غير قادر على التفاعل مع الحوامض الامينية وتستخدم هذه الطريقة لإزالة الكلوكوز من بياض البيض قبل تجفيفه. كما يستخدم إنزيم D-ribose oxidase الذي يحول سكر الرايبوز الخماسي الموجود في اللحم الى حامض ومن ثم يصبح غير قادر على الارتباط بالمجموعة الامينية.

2- **إضافة مواد كيميائية: وأهمها**

أ- **أملاح الكالسيوم:** مثل كلوريد الكالسيوم $CaCl_2$ الذي يثبط تفاعلات الاسمرار عن طريق مسك او حجز مجموعة الأمين، (تعد عاملا مخلبيا chelating agent تمنع مجموعة الأمين من الارتباط بالسكر والتفاعل).

ب- الكبريتات: ان استعمال المركبات الكبريتية من الطرق الناجحة في السيطرة على عدد كبير من تفاعلات الاسمرار، اذ ان إضافة NaHSO_4 تعمل على منع تحويل الكلوكون الى مركب الفورفورال.

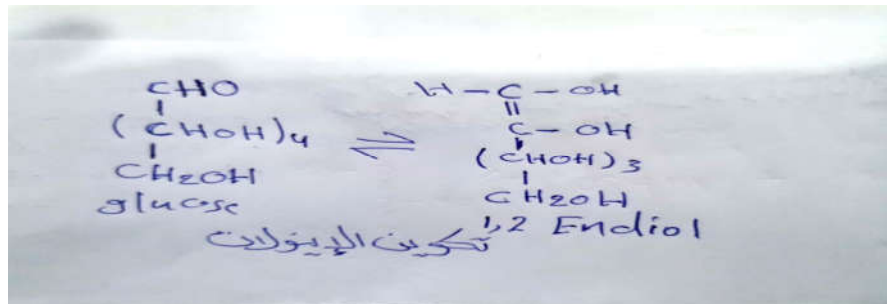


ج- الثايولات **THIOLS**: وجد ان إضافة السستين الى البيض او بياضه يسهم في تأخير تفاعلات الاسمرار وان إضافة مركب 2-mercaptoethanol أو mercaptoacetic acid يثبط تفاعل الكلوكون مع الكلايسين الا ان استعمال الثايولات البسيطة محدود نتيجة خواصها غير المفضلة.

2- الكرملة: هي تفاعلات معقدة يحصل فيها هدم او تحطم للكربوهيدرات بصورة مباشرة، ويمكن تسريع التفاعل بإضافة الحامض او بعض الأملاح. وتحصل هذه التفاعلات بغياب الحوامض الامينية عند تسخين السكريات بحرارة أكثر من حرارة انصهارها. وتحصل في الوسط الحامضي والقاعدي بأليتين مختلفتين.

أولاً: الوسط الحامضي: ويتم التفاعل بثلاث مراحل هي

1- تكوين الاينولات Enol formation



المرحلة الثالثة
المحاضرة الثالثة
مدرس المادة: م.م. مناف أكرم قاسم

قسم علوم الأغذية
المادة : كيمياء الأغذية
الجزء العملي

2- إزالة الماء Dehydration

حيث باستمرار التسخين يحصل فقد لثلاث جزيئات من الماء

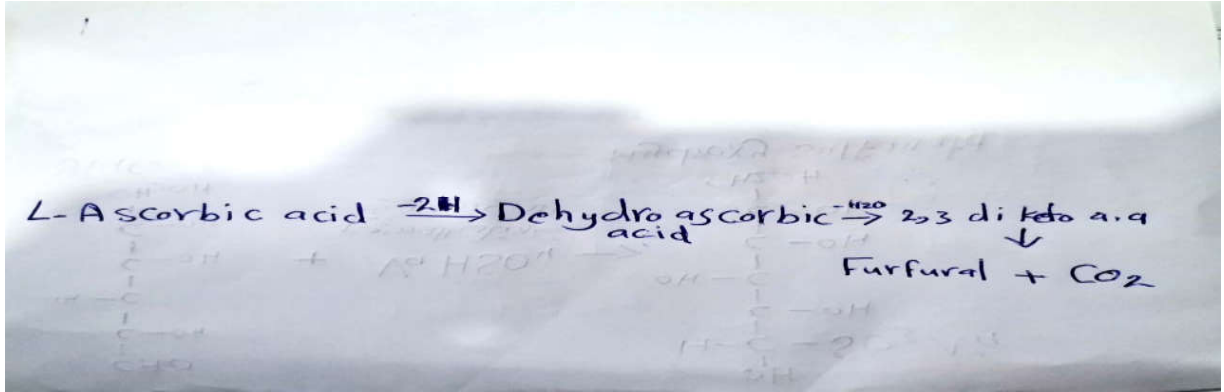
3- تكوين مركب هايدروكسي مثيل فورفورال HMF Formation

ثانيا: الوسط القاعدي

في هذا التفاعل نحصل عملية Enolization بشكل أسرع مما هي عليه في الوسط الحامضي، إذ يتكون في المرحلة الأولى مركب (1,2 Enol) وفي المرحلة الثانية يتحطم هذا المركب المتكون وينتج عنه أحماض عضوية مثل حامض اللاكتيك والخليك والفورميك مع تصاعد غازات مثل CO_2 و CO وتكون أنواع من مواد كاربونية مثل Furan و Diacetyl و Alcohol .

3- أكسدة حامض الاسكوريك :

وهو التفاعل المسؤول عن تكون اللون البني في عصير الحمضيات خاصة الليمون والكريب فروت ويرافق اسمرار اللون في العصير إنتاج CO_2 ومركبات أخرى ويتكون اللون البني نتيجة لتكون مركب الفورفورال Furfural وتؤدي زيادة درجة الحرارة الى سرعة ميكانيكية التفاعل وزيادة إنتاج CO_2 ومن ثم زيادة تكون اللون البني.



المرحلة الثالثة
المحاضرة الثالثة
مدرس المادة: م.م. مناف أكرم قاسم

قسم علوم الأغذية
المادة : كيمياء الأغذية
الجزء العملي

المصادر

- محاضرات كيمياء الاغذية - الجزء العملي - الدكتورة ايناس مظفر
- كتاب كيمياء تحليل الاغذية - الدكتور محمد امين عبدالله - الدكتور ممدوح القليوبي - الدكتور محمد مجدي خلاف
- كتاب كيمياء الاغذية - الدكتورة ملداء الأتاسي
- كتاب كيمياء الاغذية - الدكتور محمد مصطفى صفوت

Queiroz, C., Mendes Lopes, M. L., Fialho, E., & Valente Mesquita, V. L. (2008). Polyphenol oxidase: characteristics and mechanisms of browning control. Food reviews international, 24(4), 361-375.