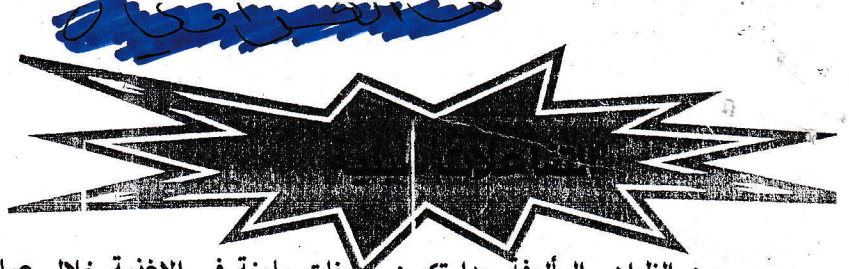


الخاصة

التفاعلات الكيميائية



من الظواهر المألوفة جدا تكوين صبغات ملونة في الاغذية خلال عمليات تصنيع وخرن الاغذية ، ولهذا الموضوع اهمية كبيرة في كيمياء الاغذية لانه لا يشتمل على لون الاغذية ومظهرها فقط بل يشتمل على نكهة الاغذية وقيمتها الغذائية. ان انتاج اللون الداكن الذي يصاحب التغيرات في النكهة يكون مرغوبا في العديد من الحالات مثل تصنيع المولت وتحميص القهوة والخبز ولكن كقاعدة عامة يمكن القول انه من العلامات المميزة لتلف منتجات الاغذية هو تغير لونها الى بني او اسمرارها . وتعد التفاعلات البنية من الاسباب الرئيسية التي تؤدي الى تلف العديد من الاغذية والتي تحد من فترة خزنها وحفظها . ويمكن تقسيم هذا النوع من التفاعلات الى نوعين رئيسيين هما:

وتعد من مخلفات القهوة

- ١- التفاعلات البنية غير الانزيمية
- ٢- التفاعلات البنية الانزيمية

التفاعلات البنية غير الانزيمية

على الرغم من انه لم يتم التعرف بشكل تفصيلي على جميع الخطوات والتفاعلات التي تؤدي الى هذه الظاهرة وخاصة بالنسبة للمراحل النهائية الا انه يفترض بوجود ثلاث ميكانيكيات في التفاعلات البنية غير الانزيمية وهي:

١- تفاعلات ميلارد Maillard reaction

يشتمل على التفاعل او التداخل او التكثيف الحاصل بين السكريات والاحماض الامينية (الاحماض الامينية قد تكون حرة او في الببتيدات او البروتينات) . وكان العالم الفرنسي ميلارد اول من درس هذه الظاهرة حيث لاحظ عام ١٩١٢ تكوين مواد بنية اللون عند تسخين خليط من الاحماض الامينية والسكريات ومنها اعتبر هذا التفاعل السبب الرئيسي للتفاعلات البنية غير الانزيمية في الاغذية ، وعادة يتم هذا التفاعل بعدة خطوات رئيسية تشمل :

تعد من مخلفات القهوة

- ١- تكثيف السكريات مع الاحماض الامينية
- ٢- اعادة ترتيب rearrngment نواتج التكثيف
- ٣- فقدان تمييه dehydration النواتج المعاد ترتيبها
- ٤- تحلل وانشطار النواتج
- ٥- عمليات البلمرة وتكوين الصبغات

ان نواتج تكثيف السكريات مع الاحماض الامينية تكون عديمة اللون وتعتمد فعالية المادتين المتفاعلتين على نوع السكر وكذلك على نوع الاحماض الامينية. فبالنسبة للسكر تكون البنتوزات (السكريات التي تحوي خمسة ذرات كاربون) اكثر فعالية في هذا المجال مقارنة بالهكسوزات (الحاوية على ستة ذرات كاربون) ، كما ان الالدوزات اكثر فعالية من الكيتوزات، كما ان السكريات الاحادية اكثر فعالية من الثنائية ، ومن البديهي القول ان احد الشروط الملائمة لحدوث تفاعل التكثيف هو احتواء جزيئة السكر على OH حرة عائدة لمجموعة كلايكوسيدية وهذا يفسر سبب الخمول النسبي للسكرز وسكريات اخرى غير مختزلة في تفاعلات ميلارد ، اما بالنسبة للاحماض الامينية فقد وجد ان الاحماض الامينية القوية تكون اكثر فعالية مقارنة ببقية الاحماض الامينية.

هذا

وتستمر التفاعلات بالخطوات المذكورة الى ان تتكون النواتج النهائية للتفاعل والتي هي عبارة عن صبغات معقدة ذات وزن جزيئي عالي غير معروفة التركيب بنية اللون يطلق عليها ميلانويدينات (melanoidins) ، وفي المراحل الاولى من تكوين هذه المركبات تكون المركبات الناتجة ذائبة بالماء .

٢- التفاعلات البنية لحمض الاسكوربيك (ascorbic acid)

يمكن ان يكون حامض الاسكوربيك مسؤولا الى حد كبير عن ظاهرة التفاعلات البنية غير الانزيمية التي تحدث في عصائر الفواكه ومركزاتها ، ولحامض الاسكوربيك دور مهم في تلون او تغير لون نواتج الحمضيات ، وقد وجد ان المحاليل الحاوية على حامض الاسكوربيك وبوجود الاحماض الامينية يدكن لونها بسرعة اكبر مقارنة بالمحاليل المحتوية على سكر وحامض اميني عند نفس الظروف .

٣- كرملة السكريات (caramelization of sugar)

وفيها تتكرمل السكريات النقية وبسرعة وفي درجات الحرارة العالية والتي تزيد عن ١٠٠ م ، وهناك العديد من المركبات التي تمتاز بان لها دور مساعد في هذه العملية منها الفوسفات والقواعد والاملاح والاحماض الكاربوكسيلية.

العوامل المؤثرة على التفاعلات البنية غير الانزيمية

تتأثر هذه التفاعلات الى حد كبير بالظروف البيئية ومنها :

١- تأثير درجة الحرارة - تزداد سرعة التفاعلات البنية غير الانزيمية بارتفاع درجة الحرارة . وتعد هذه التفاعلات السبب الرئيسي في

تلف الاغذية المخزونة في درجات حرارية مرتفعة ، وكذلك فان الاغذية التي تعرضت الى درجات حرارة عالية خلال عملية التصنيع سوف يغمق لونها بسرعة في اثناء الخزن .

٢- تأثير الـ pH : يكون تأثيره اكثر تعقيدا ، وتعد القيم العالية من الرقم من الـ pH مؤاتية لعملية تكثيف السكر - الامين ومن ناحية

اخرى يعمل الحامض عاملا مساعدا في المراحل اللاحقة . حيث لوحظ ان التفاعلات البنية غير الانزيمية تكون سريعة عند قيم منخفضة جدا او مرتفعة جدا من الـ pH وتكون على ادناها في قيم متوسطة من الـ pH .

٣- تأثير المستوى الرطوبي : تزداد سرعة التفاعلات البنية غير الانزيمية بزيادة تركيز المواد المذابة لذلك نجد ان مركبات العصائر

للفواكه يدكن لونها اسرع مقارنة بالعصائر غير المركزة ، كما ان سرعة التفاعلات هذه تقل عند نسب واطئة جدا من الرطوبة وهذا يعود الى عدم حركة المواد المتفاعلة .

٤- تأثير الاوكسجين :- يساهم الاوكسجين على الاقل في نوع واحد من التفاعلات البنية غير الانزيمية وهي التفاعلات العائدة

لحامض الاسكوربيك .

٥- منشطات ومثبطات التفاعلات البنية غير الانزيمية :- تعمل الفوسفات والاحماض الكاربوكسيلية واملاح هذه الاحماض على سرعة

التفاعلات البنية وتعمل ايضا على زيادة اللون النهائي . ومن افضل المثبطات المعروفة للتفاعلات البنية غير الانزيمية المعروفة للتفاعلات البنية غير الانزيمية هو SO2 وحامض الكبريتوز واملاحه .

ان للتفاعلات البنية غير الانزيمية تأثير على القيمة الغذائية للمواد وذلك نتيجة ارتباط الاحماض الامينية مع الصبغات اضافة الى ان

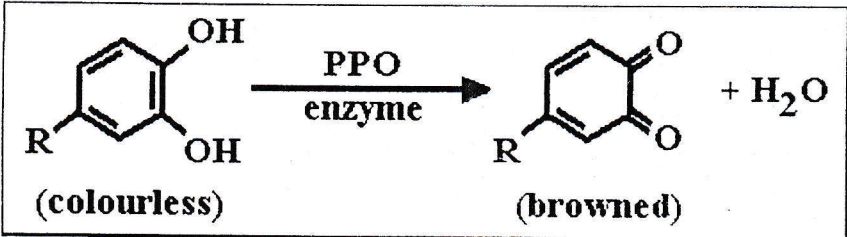
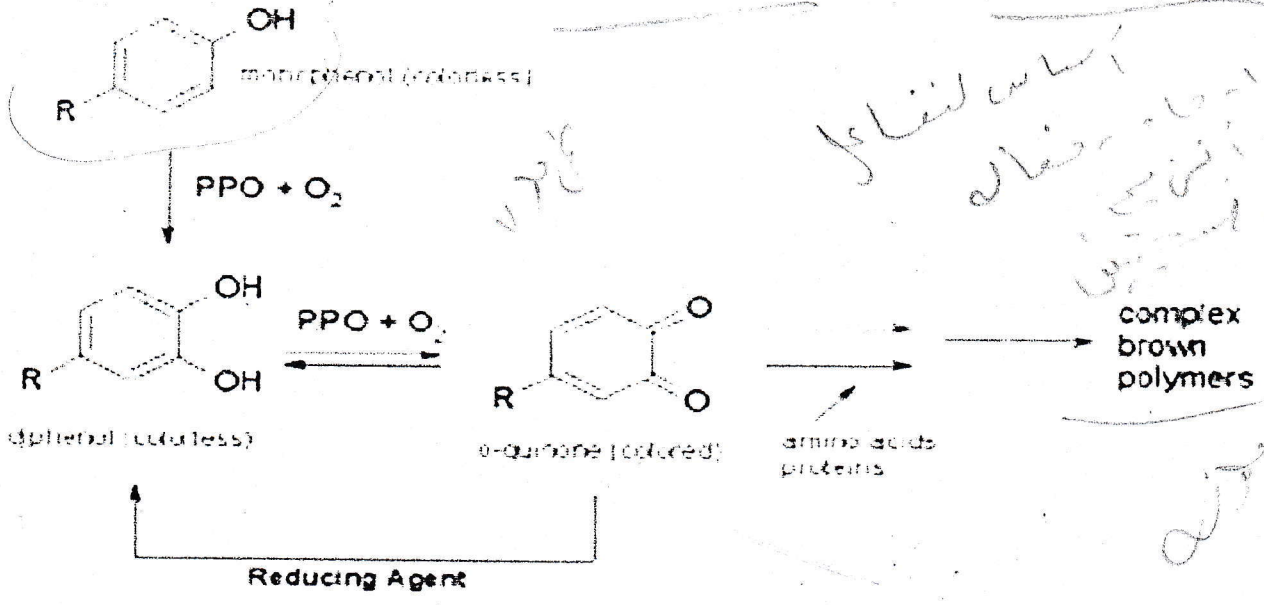
بعض الاحماض يمكن ان تتحطم ، ويعد اللايسين من اكثر الاحماض تعرضا لفقدان قيمته الغذائية خلال هذه التفاعلات وذلك لاستعد

هذا الحامض الاميني للاتحاد مع مجاميع الكربونيل ومن المعلوم فان اللايسين من الاحماض الازينية الاساسية المحددة **Limiting** a.a في العديد من الاغذية ، لذلك فان فقده يؤثر كثيرا في القيمة الحيوية للبروتين.

Enzymatic browning التفاعلات البنية الانزيمية

غالبا ما تواجه العاملين في مجال صناعة الاغذية مشكلة التحول السريع للون الطبيعي للعديد من الفواكه والخضروات (التفاح ، الموز، البطاطا، الباذنجان) الى لون داكن او غامق (لون بني او اسمرار) وعلى عكس التفاعلات البنية غير الانزيمية فان التفاعلات البنية الانزيمية تكون سريعة جدا ويترتب على ذلك تغير سريع في اللون وتحتاج الى الاوكسجين الذي يجب ان يكون على تماس مع نسيج المادة الغذائية ، وغالبا ما ينظر الى هذا النوع من التفاعلات على انها غير مرغوب فيها ويجب الازالة منها. الا انه في حالات اخرى تكون اساسية ومهمة لتطور اللون والنكهة المرغوب فيها في الشاي والكاكاو ، وللتفاعلات البنية الانزيمية علاقة للتخليق داخل نسيج الكائن الحي للصبغات الغامقة اللون المسماة ميلانين في الجلد والشعر.

يعود الفضل في التعرف على الطبيعة الانزيمية لهذا النوع من التفاعلات البنية في بعض الفواكه الى العالم Lindet عام 1895 الا انه عام 1920 تمكن العالم Onslow من تفسير هذه التفاعلات ووجد انها تعود الى وجود مشتقات المركب **O-dihydroxy phenol** ومنها الكاتيكول (**Catechol**) - وحامض الكافيك (**Caffeic acid**) وغيرها ، حيث تتضمن الخطوة الاولى اكسدة مشتقات الكاتيكول الى كوينونات **O-quinones** وبوجود انزيمات مساعدة يطلق عليها بوليفينول اوكسيداز (**polyphenol oxidase**) او الكاتيكولاز (**catecholase**) او البوليفينولاز (**polyphenolase**).



Handwritten notes in Arabic: "هذا" (this), "لقد حصلنا على" (we have obtained), "النتيجة" (the result).

وغالبا ما تكون المادة الخاضعة الاصلية متعددة الفينول ولكنها قد تكون احادية الفينول كما هو الحال في الحامض الاميني التايروسين وفيهذه الحالة يتم اولا اضافة مجموعة هيدروكسيل لينتج O-diphenol (يسمى ايضا كاتيكول) ويطلق عليه دوبا (Dopa) وتشمل الخطوة اللاحقة على جميع الكونونات الى مواد معقدة ملونة وهي صبغات ذات لون احمر -ارجواني - بني - اسود ، ويعتقد ان هذه الخطوة غير انزيمية ولا تحتاج الى وجود الاوكسجين .

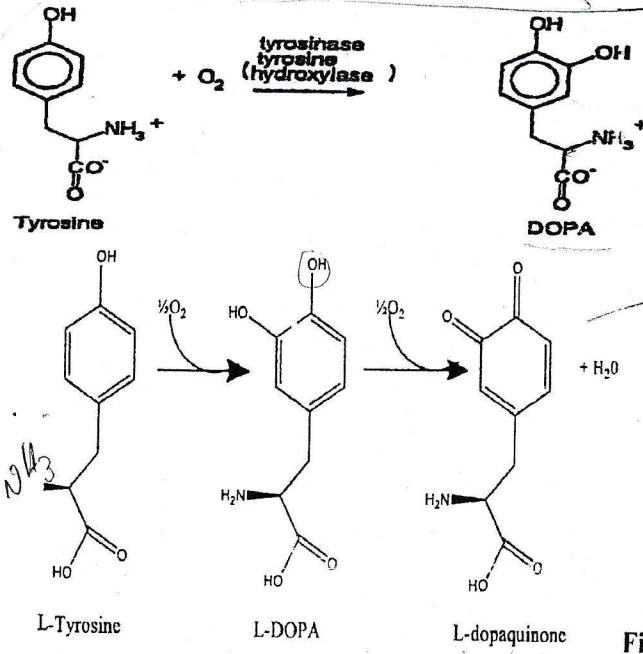


Figure 1

السيطرة على التفاعلات الانزيمية

هنالك ثلاثة عوامل يجب ان تتوافر لحدوث التفاعلات البنوية الانزيمية هي:

- ١- المواد الخاضعة الفينولية المناسبة.
- ٢- انزيمات فعالة من الفينول او كسديزات
- ٣- الاوكسجين

ومن الناحية العملية لا يمكن عمل الكثير للسيطرة على التفاعلات البنوية الانزيمية فيما يتعلق بالمادة الخاضعة وعزلها من ان تتفاعل ومع ذلك فقد اجريت عدة محاولات لازالة المادة الخاضعة وتحويرها ولكنها لم تنجح عمليا ، وان اكثر الطرق استعمالا من الناحية العملية

تتركز على الانزيم والاوكسجين اعتمادا على الاسس التالية:

- ١- فقدا انزيم لفعاليتها. inactivation باضافة المثبدلات او بالسلق الخفيف blanching .
- ٢- جعل الظروف غير مؤاتية لفعل الانزيم كخفض ال pH الى اقل من ٤ او خفض الفعالية المائية water activity .
- ٣- الإقلال قدر المستطاع من التماس بالاوكسجين
- ٤- استعمال مضادات الاكسدة مثل حامض الاسكوربيك وثاني اوكسيد الكبريت حيث يعمل حامض الاسكوربيك على اختزال الكونونات الى الفينولا الثانية الاصلية.