## المحاضرة الثالثة

**تفاعلات الاسمرار غير الانزيمية – ميلارد – الكرملة – أكسدة حامض الاسكوربيك**

تفاعلات الاسمرار غير الانزيمية Non enzymatic Browning Reactions وتنقسم الى

**١- تفاعلات ميلارد Maillard Reactions**

وهي سلسلة من التغيرات الكيمياوية وتبدا بتفاعل مجموعة الأمين مع المجموعة المختزلة للسكريات التي تؤدي الى تكوين مركبات نايتروجينية بنية اللون او ما يسمى بالميلانويدين Melanoidins وقد عرفها ميلارد عام ١٩١٢ ولأول مرة عندما كان يلاحظ ما ينتج من تفاعل خليط من سائل سكر الكلوكوز والحامض الاميني الكلايسين عند التسخين ويمكن توضيح تفاعلات عبر الخطوات التالية :-

١- انتاج مشتقات الكيكوزايل امين النتروجينية من تفاعل المجموعة الامينية الموجودة في الحوامض الامينية او الببتيدات او البروتينات مع المجموعات الالديهايدية او الكيتونية المختزلة .

٢- إعادة ترتيب الكيكوزايل امين بواسطة تغير (امادوري) او تغير هينز وذلك لانتاج كيتوز امين او الدوز امين .

٣- يحدث إعادة ترتيب مركب الكيتوز امين Ketose amine مع جزئ ثاني من الالدوز Aldose للمرة الثانية لتكوين امين ثنائي الكيتوز او يتفاعل الدوز امين Aldose amine مع جزئ ثاني من الامينات لينتج سكريات ثنائية الأمين.

٤- تحلل الكيتوز امين عن طريق تحولها اما الى مركب في صورة اينول ١، ٢ (1,2 enol ) او صورة( 2,3 enol) فاذا سلكت عمليات التحلل الطريق الأول يتسبب عن ذلك تكون اللون البني بينما اذا سلكت الطريق الثاني فيؤدي ذلك الى تكوين المركبات الخاصة بظهور النكهة وان كان يعتقد ان الطريق الأول أي التحلل عن طريق الصورة الاينولية ١,٢ هو الطريق الرئيسي للتلون البني كما يؤدي أيضا الى تكوين المركبات المسؤولة عن طهور النكهة من خلال تكوين

مركب الهيدروكسي مثيل فورفورال (hydroxy methyl furfural) (HMF) والذي يعزى اليه تكون وظهور النكهة في منتجات الأغذية المخزونة او المسخنة بدرجة اكثر من اللازم او المجففة .

٥- يتبع ذلك حدوث سلسلة من التفاعلات الهدم والتكاثف لتكوين الميلانويدين حيث يحدث تكاتف مركبات الفا -ب يتا ثنائية الكربونيل $\propto -\beta - dicarbonyl\ compounds$ والتي تؤدي الى تكوين بوليمرات تكون في البداية صغيرة الحجم وباستمرار التكاتف يؤدي الى تكوين صبغة الميلانويدين البنية.

**عوامل التي تؤثر على تفاعلات ميلارد :-**

١- درجة الحرارة:- فزيادة درجة الحرارة يزداد معدل التلون البني كما يؤثر على الطريقة التي يسلكها التفاعل لتكوين الصبغة ويزداد تاثير درجة الحرارة مع وجود نسبة مرتفعه من السكر

٢- درجة الـ pH :- تختفي مجموعة الأمين القاعدية اثناء تفاعل ميلارد لذلك فان درجة تركيز ايون الهيدروجين او وجود مواد منظمة لها تاثير هام على سير التفاعل ووجد ان التلون البني ينخفض بخفض الـ pH ويتوقف كلياً التفاعل عند خفض الـ pH الى درجة معينة عن طريق فقدان مجموعة الأمين .

٣- نسبة الرطوبة : يتوقف الـ pH بدرجة كبيرة على الرطوبة فعند وجود نسبة مرتفعة من الماء فان اغلب تفاعلات التلون البني تتم عن طريق التكرمل Caramelization ولكن عند انخفاض نسبة الماء مع pH = 6 فان يؤدي الى ان تود تفاعلات ميلارد .

٤- طبيعة السكر : تلعب السكريات المختزلة دوراً هاماً من ناحية نشاطها وتأثيرها على هذه التفاعلات وقد وجد ان السكريات الأحادية الخماسية ( البنتوزات) اكثر نشاطاً من السكريات الأحادية السداسية (الهكسوزات) والسداسية اكثر نشاطاً من الثنائية المختزلة .

٥- نوع الاحماض الامينية : وجد انه كلما ارتفع الوزن الجزيئي للحامض الاميني او احتوى على مجموعات أخرى قل معدل التلون البني.

**التاثيرات السلبية لتفاعلات ميلارد على القيمة الغذائية**

١- تحطيم الاحماض الامينية الأساسية وإنتاج مواد مضادة للتغذية وسموم.

٢- خفض هضم البروتينات بتكوين روابط معقدة اثناء التفاعل تؤدي الى إعاقة هضم البروتينات

٣- تؤثر على بعض الانزيمات الهاضمة من خلال تثبيط نشاطها

٤- تحطيم فيتامين C

**الجوانب المفيدة لتفاعلات ميلارد**

رغم كل ما ذكر من مشاكل الا ان هناك بعض الجوانب الإيجابية ويمكن اجمالها في انتاج مواد النكهة والطعم وإنتاج مضادات الاكسدة وتأثيرها الفعال على تثبيط نمو بعض المايكروبات وايضاً انتاجها اللون البني قد يكون مرغوباً عند تحميص الخبز والمكسرات وغيرها.

**٢- الكرملة**

وهي عملية شبيهة بتفاعل ميلارد ولكن هنا لا يتم تفاعل السكر مع الاحماض الامينية بل تحدث عمليات انحلال حراري للسكر حيث ينحل سكر السكروز الى الكلوكوز والفركتوز ومن ثم تحدث عمليات فقدان للماء من هذه السكريات الأحادية لتكون مبلمرات من السكريات اللامائية (الانهيدريد) وهي التي تنتج اللون البني والرائحة المميزة للكراميل وتفاعلات الكراميل هي تفاعلات بين السكريات فقط تتم عملية الكرملة بتسخين السكر ببطء الى حرارة تصل الى ما يقارب ١٧٠مْ وعندما يبدأ السكر بالذوبان تتحطم جزيئاته وتعيد تكوينها مما ينتج مركبا بلون ونكهة مميزين.

**خطوات حدوث الكرملة**

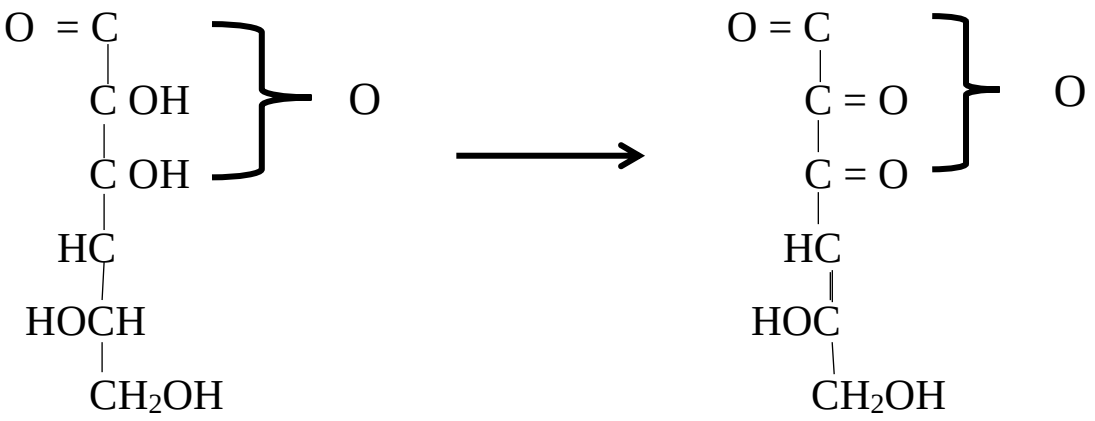
١- تحلل السكروز الى كلوكوز وفركتوز

٢- يفقد كل من الكلوكوز والفركتوز جزيء ماء لكل منهما ويتحولان الى كلوكوزات وفركتوزات على الترتيب .

٣- يتحد كل من الكلوكوز والفركتوز وتتكون مركبات ذات وزن جزيئي عالي والتي تميز عملية الكرملة وتتغير في اللون مع انطلاق بعض الاحماض.

### ٣- اكسدة حامض الاسكوربيك Ascorbic acid oxidation

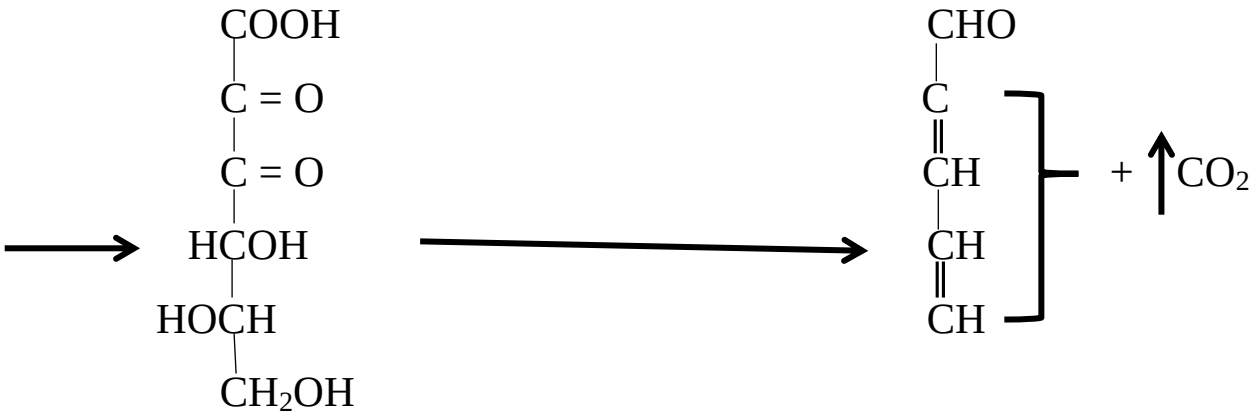
تلعب اكسدة حامض الاسكوربيك دوراً مهما في تكون اللون البني للعصير المنتج من الحمضيات وبشكل خاص الليمون وترافق اسمرار اللون في العصير انتاج ثاني أوكسيد الكاربون ومركبات عديدة أخرى وان ميكانيكية التفاعل تتم بتحطيم حامض الاسكوربيك وتكون مركبات Furfural التي يصاحبها تحرر ثاني أوكسيد الكربون كما في التفاعل التالي:-



L-Ascorbic acid



Dehydroassorbic acid



2,3 Diketogulonic acid



furfural

وان مركبات الفورفورال تؤدي بدورها الى تكون المادة الغامقة التي تسبب اللون البني وان ارتفاع درجة الحرارة يؤدي الى سرعة ميكانيكية التفاعل وزيادة في انتاج ثاني أوكسيد الكاربون وبالتالي تكون اللون البني كما ان التفاعلات المذكورة في

عصير الفواكه المركز تعتمد بدرجة كبيرة على الـ pH وتركيز تلك المنتجات وقد وجد ان عصير البرتقال على 3.4 pH او اكثر يكون اقل تأثيرا بهذا النوع من التفاعلات .