

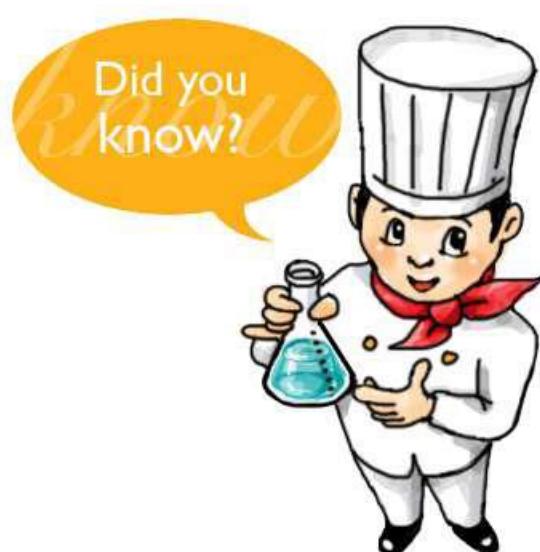
الأكاديمية العربية الدولية



الأكاديمية العربية الدولية
Arab International Academy

الأكاديمية العربية الدولية المقررات الجامعية

كيمياء الاغذية



FOOD CHEMISTRY



المصادر: المحاضرات 2020-2021 أ.د. مازن محمد
كتاب كيمياء الاغذية تاليف د باسل كامل دلالي 1988
Principles of food chemistry , DeMan ,2019
2021--2020

الفصل الاول :المقدمة

***كيمياء الاغذية** : العلم الذي يهتم بدراسة **التفاعلات الكيميائية** و العلاقات بين كل المكونات الحيوية وغير الحيوية المكونة للمادة الغذائية

يشتمل هذا العلم على دراسة **المكونات الاساسية للاغذية وهي الماء والكاربوهيدرات والبروتينات والدهنيات والفيتامينات والعناصر المعدنية والانزيمات والتعرف على خواصها والتغيرات الكيميائية التي تظهر في الغذاء اثناء التصنيع والخزن،'

***المكونات الاساسية للاغذية** : **الغذاء** اي مادة تتكون من الكاربوهيدرات والدهنيات والبروتينات والماء والفيتامينات والعناصر المعدنية والانزيمات ومكونات اخرى يمكن تناولها من قبل الانسان لغذائه

مكونات الغذاء تقسم الى مجموعتين

- 1- المكونات الكبرى وتشمل : الماء والكاربوهيدرات والبروتينات والدهنيات
- 2- المكونات الصغرى الفيتامينات والعناصر المعدنية والصبغات ومركبات النكهة والرائحة وغيرها من المركبات الموجودة بنسبة ضئيلة

ان كل هذه المكونات (الكبرى والصغرى) مجتمعة تمنح الغذاء مالي

- 1- القوام
- 2- التركيب
- 3- النكهة
- 4- اللون
- 5- القيمة الغذائية

** تصنيف الاغذية تصنف الاغذية اعتمادا على وظائفها في الجسم

A- **الاغذية المجهزة للطاقة** : هذه الاغذية غنية بالكاربوهيدرات والدهنيات الكاربوهيدرات تمنح 4 سعرات حرارية اغم , الدهنيات تمنح 9 سعرة حرارية اغم وهي تصنف الى نوعين:

- 1- الكاربوهيدرات النقية مثل السكر والدهون والزيوت
- 2- الحبوب(الحنطة) والبقوليات(الباقلاء) والجذور والدرنات(البطاطا)

B- **الاغذية البنائية للجسم** : الاغذية الغنية بالبروتين وتصنف الى قسمين 1 - الحليب والبيض واللحوم والاسماك وهي غنية بالبروتينات ذو القيمة الغذائية العالية وهي تحتوي على كل الاحماض الامينية الاساسية بالنسبة المطلوبة لتخليق انسجة الجسم 2 - البقوليات والنفل والبنور الزيتية هي غنية بالبروتينات ولكنها لا تحتوي على كل الاحماض الامينية الاساسية التي يحتاجها جسم الانسان

C - **الاغذية الدفاعية والمنظمه** : اغذية غنية بالبروتينات والفيتامينات والعناصر المعدنية ولها وظائف منظمه في جسم الانسان مثل

- 1 - تنظيم دقات القلب
- 2 - الحفاظ على درجة حرارة الجسم
- 3 - تخثر الدم
- 4 - التخلص من الفضلات

تصنف الى مجموعتين

١- الاغذية الغنية بالفيتامينات والعناصر المعدنية وبروتيناتها عالية القيمة الغذائية مثل الحليب والبيض والأسماك والكبد

2 - الاغذية الغنية ببعض انواع الفيتامينات والعناصر المعدنية فقط مثل الخضروات الورقية
الخضراء وبعض انواع الفاكهة

الفصل الثاني الماء Water

الماء مكون اساسي في الاغذية

يُوجَدُ الماءُ فِي :

داخل وخارج خلايا المنتجات النباتية والحيوانية بهيئة مشتته (الزبدة) او وسط تشتت (نظام المستحلبات مثل الحليب) او كمذيب في العديد من الاغذية (العصائر) او بنسبة قليلة كما في الاغذية المجمففة

* يعبر عن وجود الماء في الغذاء بمصطلح المحتوى الرطوي **Moisture content** أو مصطلح النشاط المائي **water activity (aw)** للغذاء

مُصطلح الرطوبة: مرتبط بكمية الماء الموجودة في الغذاء

مصطلاح النشاط المائي مرتبط بالهيئة التي يوجد بها الماء في الغذاء

جدول 1 (اللاظف) المحتوى الرطبوى فى بعض انواع الاغذية SR (اللاظف)

الجبن 37%	اللبنان 95 %
الخبز 35%	البرتقال 87 %
المربيات 28%	اللهاي 92 %
العسل 20%	التفاح 87 %
الزبده المارجرين 16%	الحليب 87%
الطحين الأبيض 12%	البطاطا 78 %
الرز 12%	الموز 75%
القهوة المحمصة 5%	لحم الدجاج 70%
الحليب المجفف 4%	اللحم الاحمر 65%

يوجد الماء في الأغذية بثلاث هيئات

١ - الماء الحر Free water

2 – الماء المدمص Absorbed water

3 – الماء المرتبط Bound water

** كيميائيا كل هيئة من الماء المذكور سابقا له نفس الصيغة الكيميائية H_2O ولكنها تختلف في الظروف الفيزيائية والكيميائية التي تتوارد بها الهيئات الثلاث

الظروف الفيزيائية والكيميائية التي تتوارد بها الهيئات الثلاث

ان الهيئة التي تتواجد بها الماء في الغذاء تحدد الخواص الفيزيائية للغذاء مثل الحليب السائل وثمار التفاح تحتوي على نفس الكمية من الماء تقريبا ولكن يختلف الماء في كل منها من ناحية الصفات الفيزيائية

* الماء الحر **FREE WATER**

أغلب الماء في الغذاء الطازج يطلق عليه الماء الحر (غير مرتبط مع جزيئات مركبات أخرى) ويمكن لقسم من هذا الماء أن يكون محجوزاً في المسامات والأنابيب الشعرية (حالة مشابه للماء في الأسفنج)

***هذا الماء (خواصه)**

يمكن أن يزال بسهولة بالضغط البسيط يمكن أن يسلك سلوك العامل المشتت

وكذيب

يمكن إزالته بالتجفيف

* الماء المدمص **ADSORBED WATER**

هذا الماء يوجد بهيئة طبقة من جزيئات الماء مرتبطة فيما بينها باواصر هيدروجينية حول جزيئات الغذاء الكارهة للماء هذا الماء مرتبط بقوة بجدار الخلية وبالبروتينات

** الماء المرتبط **BOUNDED WATER**

الماء الذي يبقى غير منجداً في درجات حرارة أقل من الصفر المئوي عادة -20 م وهو كمية الماء في الغذاء الغير متوافرة لكي تسلك سلوك المذيب ان معظم الفواكه والخضروات محتواها من الماء المرتبط أقل من 6% في الأنسجة الحيوانية من 8 - 10%

WATER ACTIVITY

النشاط المائي هو مقياس لتوافر جزيئات الماء للمساهمة في التفاعلات الكيميائية والانزيمية والنمو الميكروبي

يعبر عنه بالرمز a_w

* ان توفر الماء يحدد فترة صلاحية الغذاء shelf life, ومن هنا فان الماء المرتبط يتاسب عكسياً مع النشاط المائي ، وكلما زادت كمية الماء المرتبط في الغذاء انخفضت قيمة النشاط المائي

يعرف **النشاط المائي** بأنه النسبة بين ضغط بخار الماء في المادة الغذائية (P) وضغط بخار الماء النقى (P_0) المقاسان في نفس الدرجة الحرارية

$$a_w = \frac{P}{P_0}$$

يُقاس الضغط البخاري بجهاز يطلق عليه المانوميتر **manometer**



في المصطلحات البسيطة فإن a_w هي مقياس للرطوبة النسبية (RH) عند ضرب قيمة النشاط المائي بـ 100 فالقيمة الناتجة هي قيمة توازن الرطوبة النسبية ERH عندما يكون الرطوبة المحيطة بالمادة الغذائية في حالة توازن مع ما موجود في الغذاء

* تعرف توازن الرطوبة النسبية للمنتج الغذائي بأنها الرطوبة النسبية للهواء المحيط بالغذاء والذي يكون فيه المنتج الغذائي أما يكتسب أو يفقد من رطوبته الطبيعية وتكون في حالة توازن مع رطوبة الهواء المحيطة بالمنتج الغذائي

$$RH(\%) = 100 \times a_w$$

$$a_w = \frac{100}{RH}$$

يبين الجدول التالي قيم النشاط الماء لبعض الأغذية (للاطلاع)

الماء النقي	1
اللحم الطازج	0.985
الحليب	0.97
الخبز	0.96
الطحين	0.72
المعكروني	0.45

بعض الأغذية ثابتة في محتوى رطوبى منخفض بينما قسما منها ثابتة نسبيا في محتوى رطوبى عالي مثل :

زيت فستق الحقل يفسد في محتوى رطوبى اعلى من 0.6%
نشا البطاطا ثابت في محتوى رطوبى 20%

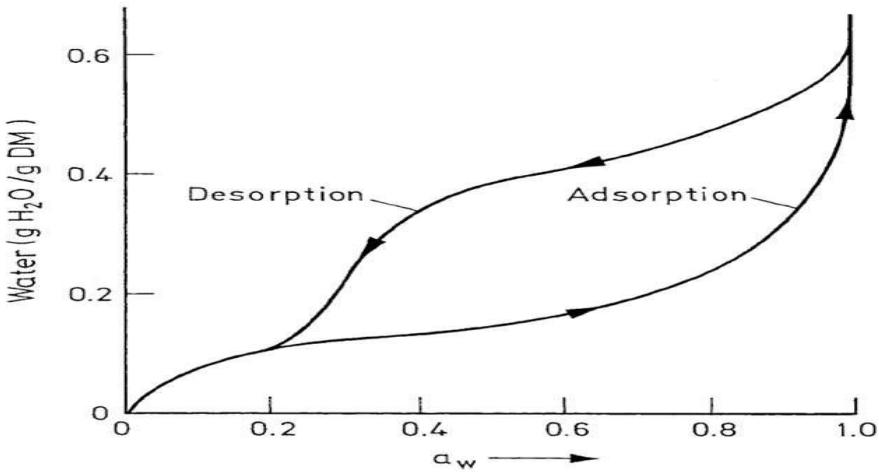
** النشاط المائي كمصطلح ذو علاقة غير خطية مع المحتوى المائي وهذه العلاقة تسمى منحنى الامتزاز الحراري للرطوبة Moisture sorption isotherm curve ويمكن تقسيمه إلى قسمين

1 - منحنى الامتصاص adsorption (اخذ الماء) اي الترطيب

2 - منحنى نزع الماء desorption (فقد الماء) اي التجفيف

* ومنه يمكن معرفة النشاط المائي للغذاء في درجة حرارة معينة عبر مستويات مختلفة من الرطوبة للبيئة المحيطة بالغذاء

* *اثبتت التجارب ان منحنى الامتصاص لا يتطابق مع منحنى فقدان كما يتضح من الرسم البياني التالي



للنشاط المائي دور مهم في حفظ الأغذية

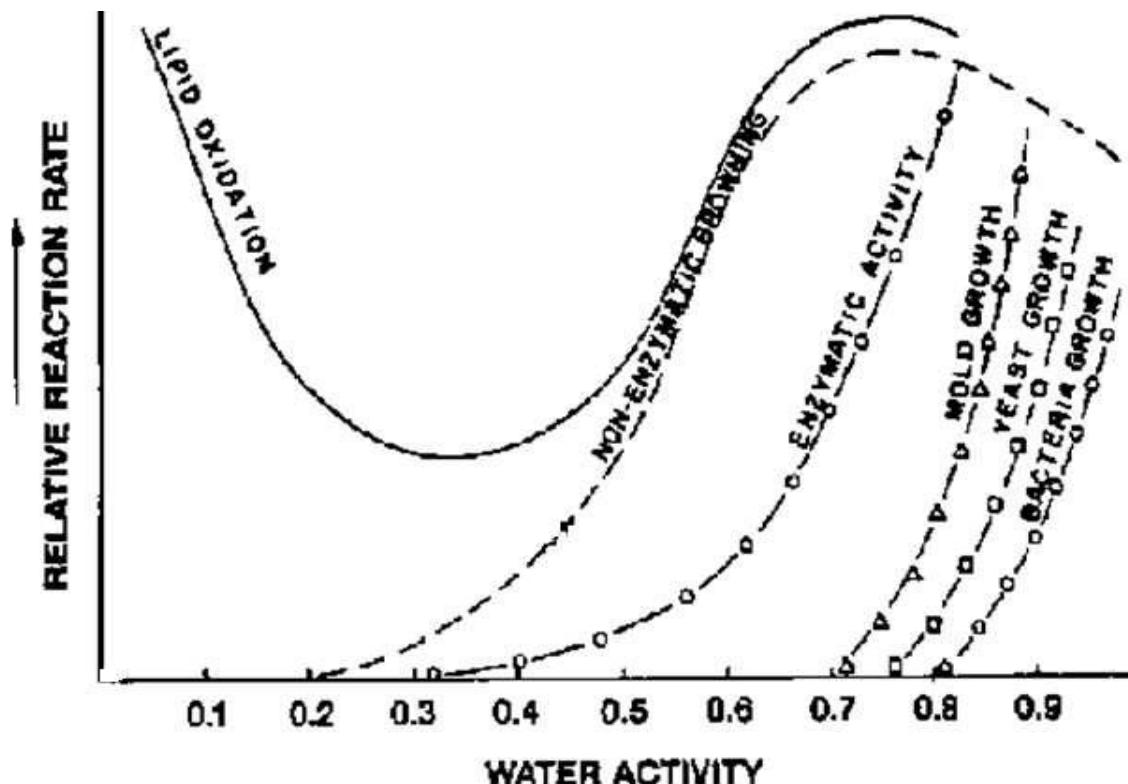
مثال: كل كائن حي مجهرى له نشاط مائي حرجة اقل منها لا يمكن ان ينمو

1-المرضية لا يمكن ان تنمو في نشاط مائي اقل من 0.86

2-الخمائر والاعفان لا يمكن ان تنمو في نشاط مائي اقل من 0.62

ومن الملاحظ ان خفض النشاط المائي في المنتج الغذائي يعيق من نمو الاحسية المجهرية والتفاعلات الانزيمية والتلوّن البني غير الانزيمي

- اكسدة الدهنيات تكون ادنى ما يمكن في قيم نشاط مائي $0.2 - 0.3$ واعلى ما يمكن في قيم نشاط مائي 0.8 كما هو موضح من المنحنى التالي

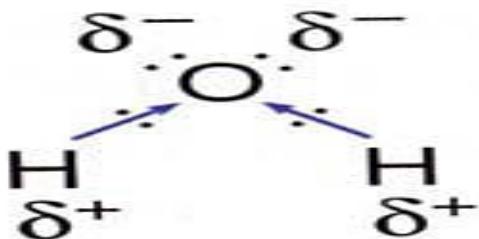


قيم النشاط المائي المحددة لنمو الاحسية المجهرية وبعض التفاعلات المهمة في التصنيع الغذائي

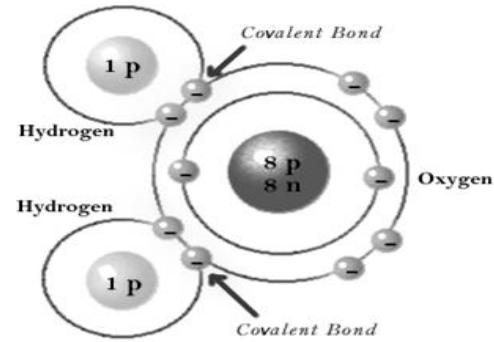
** ان من من المهم السيطرة على المحتوى الرطوي للمنتج الغذائي لاسباب التالية:

- 1 - الماء مذيب للجزيئات الصغيرة لتكوين المحاليل الحقيقة وايضا وسط مشتت لجزيئات الكبيرة لتكوين محاليل مشتتة.
- 2 - الماء مسؤول عن جودة الأغذية التي تتأثر بالتغييرات الكيميائية والفيزيائية والميكروبية ومدى ثباتية وقبله للتلف .
- 3 - الماء عامل محدد للصفات الحسية مثل القوام (يؤثر الماء على تركيب ومظهر الغذاء والنكهة)

صفات الماء يمتلك الماء صفات مميزة لكونه يسلك الماء سلوكا مختلفا عن بقية المركبات الأخرى ويعزى هذا الى وجود الأواصر الهيدروجينية بين جزيئات الماء والى تركيب جزيئه الماء ، تكون جزيئه الماء من ذرتى هيدروجين مرتبطة تساهما مع ذرة أوكسجين ، تمتلك ذرة الأوكسجين شحنتين سالبتين قوية بسبب سحبه الألكترونات من ذرتى الهيدروجين تاركا ذرتى الهيدروجين بشحنتين موجبتين ، ويسبب تموضع الألكترونات إلى تكوين شكل ذو اربع اسطح بأقطاب رباعية (2 شحنة سالبة و 2 شحنة موجبة) ،

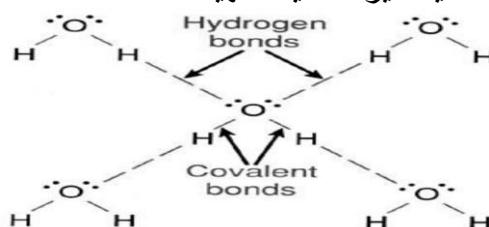


توزيع الشحنات لجزيئه الماء



توزيع الالكترونات ونوع الاصره لجزيئه الماء

** أربطة جزيئات الماء : تمتلك جزيئه الماء عدد متساوي من المواقع المانحة والمستقبلة للأصرة الهيدروجينية ، وتنجذب جزيئه الماء إلى ما يجاورها من جزيئات ماء أخرى بألفة موقع الشحنة الموجبة لجزيئه ماء مع موقع الشحنة السالبة لجزيئه ماء أخرى مجاورة والعكس صحيح ، ويطلق على قوى التجاذب هذه مصطلح الأصرة الهيدروجينية ، ويمكن لكل جزيئه ماء إن ترتبط بأربع جزيئات ماء أخرى مكونة تركيب ذو ترتيب رباعي الاوجه ، ومن هذا فان جزيئه الماء تعتبر جزيئه قطبية تساهمية غير مستقيمة الهيئه .



الأصرة التساهمية لجزيئه ماء والأصرة الهيدروجينية بين جزيئات الماء

الماء كمذيب : الماء مذيب عام لمعظم الجزيئات الحيوية المشحونة او القطبية

• يؤدي إضافة اي مادة للماء إلى :

1 - تغير خواص كل من المادة والماء .

2 - إرتفاع نقطة الغليان واللزوجة وإنخفاض نقطة الإنجماد للمحلول .

3 - ينخفض عدد الأصره الهيدروجينية بين جزيئات الماء وهذا يسهل من تميي الماء المذابة ،

والمادة المضافة للماء تكون أما ذائبة Dissolve أو مشتته Disperse أو معلقه Suspend ،

** انواع المحاليل :

1-المحلول الحقيقي True solution: يذيب الماء الجزيئات الصغيرة ذات حجم أقل من 1 نانومتر مثل الأملاح والسكريات والفيتامينات الذائبة في الماء مكونا محلول حقيقي وهو على نوعين :

أ - المحلول الايوني Ionic: يتكون المحلول الايوني عند تأين جزيئات المادة المذابة في الماء

وتنفصل إلى أيونات وتحاط وتميي بجزيئات الماء مثل محلول ملح الطعام NaCl .

ب - المحلول الجزيئي Molecular: يؤدي إضافة جزيئات السكر او الكحول الى الماء تكوين محلاليل جزيئيه ، هذه الجزيئات المحبة للماء Hydrophilic تتميي بالأصره الهيدروجينية بين المجاميع القطبية لهذين المركبين مع جزيئات الماء إلا إن الجزيئات المذابة تحافظ بهيئتها مثل محلول الكلوكوز

2 - المحاليل المشتته : عندما تكون جزيئات المذاب كبيرة الحجم (1 -- 100 نانومتر) فإنها تتشتت عند إضافتها للماء مكونة محلول مشتت Dispersed أو مشتتات غروية Colloidal dispersions مثل جزيئات بعض أنواع البروتينات وخاصة الألبومينات وبعض أنواع السكريات المتعددة مثل الأصماع والتي عند تشتتها في كتله من الماء فالنتائج يطلق عليه Sol

(محلول غروي) ، أما الهمام Gel فهو مشتت غروي يتكون من طورين وفيه المذيب وهو الماء مشتت في كثافة المذاب بقوام لدن

3 - محلول المعلق عندما تكون الجزيئات كبيرة جدا ذات حجم أكبر من 100 نانومتر فإنها تتشتت في الماء مكونه محليل معلقه Suspensions مثل إضافة النشا إلى الماء وعند ترك محلول لفترة بدون تحريك ، فإن المادة المشتتة تترسب ،

ملاحظة: يؤدي ارتفاع درجة الحرارة إلى زيادة ذوبان المذابات في الماء .

الماء العسر Hard water

تعزى عسرة الماء الكلية إلى محتواه الكلي من أيونات الكالسيوم والمغنيسيوم.

** يسبب الماء العسر العديد من المشاكل عند استخدامه منها :

1 - مشاكل صحية لمتناوليه

2 - تغيرات نوعيه في صفات المنتج الغذائي عند معاملته به أثناء التصنيع

3 - تكوين قشور ورواسب في الأنابيب والمراجل البخارية مما يسبب إنسدادها وإنفجارها

** يكون الماء حامضيا عند احتواه على كمية كافية من غاز ثاني أوكسيد الكاربون CO_2 بهيئة حامض الكاربوني H_2CO_3 وهذا بدوره يتفاعل مع أيونات الكالسيوم والمغنيسيوم اذا كانت موجودة بتراكيز تسمح بتكوين بيكاربونات الكالسيوم $CaCO_3$ وبيكاربونات المغنيسيوم $MgCO_3$ الذائبة في الماء المسبيبة للعسرة .

انواع العسرة :

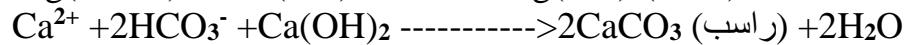
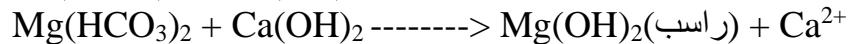
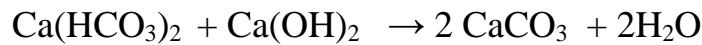
1- العسرة المؤقتة : يطلق على الماء الذي يحتوي على بيكاربونات الكالسيوم وبيكاربونات المغنيسيوم الذائبة بماء العسرة المؤقتة **Temporary hard water**

* تزال العسرة المؤقتة :

أ - تسخين الماء: يؤدي إلى خفض ذوبان ثانوي أوكسيد الكاربون وخفض حموضة الماء وتحول بيكاربونات الكالسيوم والمغنيسيوم الذائبة في الماء إلى كاربونات الكالسيوم والمغنيسيوم غير الذائبة وترسبها



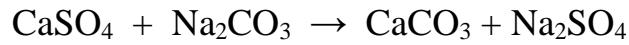
ب - إضافة الجير المطفأ (هيدروكسيد الكالسيوم) $Ca(OH)_2$: يتم بمعادلة كمية أيونات الكالسيوم والمغنيسيوم الذائبة في الماء وترسيب أيونات المغنيسيوم بهيئة هيدروكسيد المغنيسيوم وترسيب أيونات الكالسيوم بهيئة كاربونات الكالسيوم



2- العسرة الدائمة : يحتوي ماء العسرة الدائمة water على أيونات الكبريتات SO_4^{2-} بالإضافة إلى أيونات الكالسيوم والمغنيسيوم

وتزال بالطرق التالية :

أ - إضافة كاربونات الصوديوم



ب - استخدام المبادلات الأيونية بوجود الراكتجات Resins أو الزيوليتات Zeolites وفيها يتم أدمصاص أيونات الكالسيوم والمغنيسيوم من قبل المبادل الأيوني وتحرر أيونات الصوديوم أو الهيدروجين إلى الماء إلا إن هذه الطريقة غير صالحة لإنتاج الماء اليسر

كاربوهيدرات الأغذية

تفاعلات السكريات الأحادية

1- الاختزال وتكوين الكحولات السكرية :Sugar alcohols

اختزال السكريات إلى كحولات سكرية بالهدرجة

اساس التفاعل : اختزال المجموعة الكاربونيلية للسكر المختزل إلى مجموعة هيدروكسيلية امثلة على الكحولات السكرية ذات الأهمية في التصنيع الغذائي :

1- الزايلitol Xylitol وهو كحول سكري مشتق من الزايلوز

2- السوربيتول Sorbitol (المشتقة من د - كلوكوز ،

خواص الكحولات السكرية

1- ثابتة تجاه المعاملات الحرارية

2- ثابتة في قيم pH المختلفة

3- لاتساهم في تفاعل ميلارد

4- تمنج سعرات حرارية قليلة

5- احلى من مصادرها الاولية (السكريات الطبيعية)

استخداماتها في التصنيع الغذائي

1- بدائل للسكريات الطبيعية كمحليات في خلائق أغذية الحمية

2- خفض النشاط المائي في الأغذية المتوسطة الرطوبة

3- مواد مرطبة

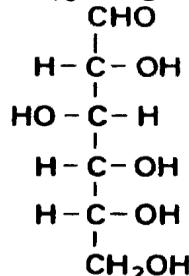
4- مثبط للبلورة

5- تحسين خواص استرجاع الماء للأغذية المجففة ،

التوارد الطبيعي للسكريات الكحولية

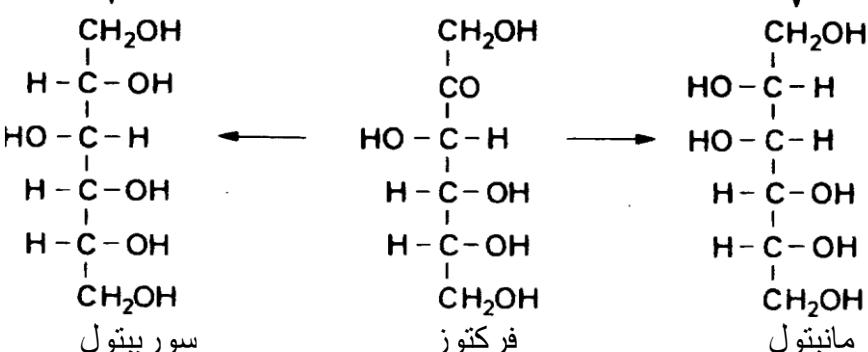
توجد الكحولات السكرية في العديد من الفواكه مثل الأجاص والتفاح ،

لاحظ التفاعل التالي لاختزال سكري الكلوكوز والفركتوز ونواتجهما من السكريات الكحولية



D-Glucose

د - كلوكوز



لاحظ الاسهم (تكون المانيتول والسوربيتول من الفركتوز وتكون السوربيتول من الكلوكوز)

2 - اكسدة السكريات Oxidation of sugars

أ - الاكسده الى احماض الالدونيك : Aldonic acids

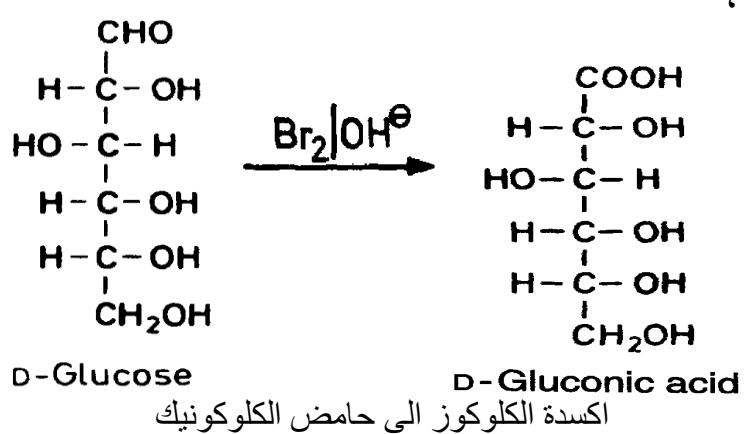
تتاكسد السكريات الالدوزيه إلى أحماض الألدونيك Aldonic acids بوجود عامل مؤكسد ضعيف في بيئة قلوية

اساس القاعل : اكسدة مجموعة الكاربونيل لذرة كاربون 1 للسكريات الالدوزية او ذرة كاربون

2 للسكريات الكيتونية الى مجموعة كاربوكسيل ،

مثال : تحول د- كلوكوز إلى حامض الكلوكونيك Gluconic acid يوجد العديد من التطبيقات لهذا التفاعل مثل

1 - استخدام إنزيم كلوكوز أوكسidiز Glucose oxidase لاكسدة الكلوكوز الى حامض الكلوكونيك في إنتاج مسحوق البيض المجف بطريقة الرذاذ لخض تأثير تفاعل ميلارد لمنع دكاثلة من المنتج.

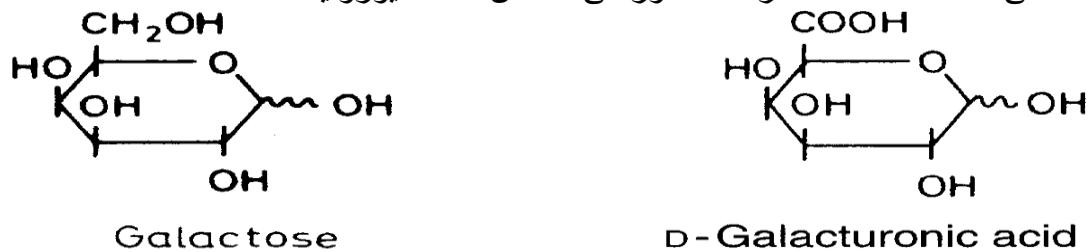


ب - الأكسدة إلى أحماض البيرنيك Urinic acids

تتاكسر السكريات إلى أحماض البيرنيك ولبعض الانزيمات لها القدرة على إكسدة مجاميع الهايدروكسيل لبعض الألدوزات

اساس النقاول : أكسدة مجموعة OH لذرة الكاربون 6 للسكر فقط الى مجموعة كاربوكسيل الاصميمية: ان احماض الاليورنيليك وحدات بنائيه للعديد من السكريات المكوثره غير المتجانسه مثل البكتين(وحداته البنائيه حامض الكالاكتيورونيك) ،

مثال على التفاعل: اكسدة سكر الكالاكتوز إلى حامض الكالاكتيورونيك

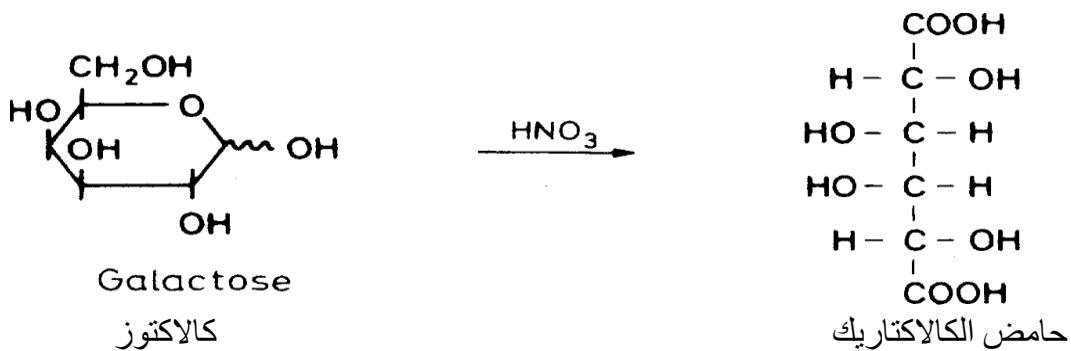


ج - الاكسده الى احماض الألداريك Aldaric acid

تتأكسد السكريات إلى أحماض الألداريك في ظروف قاسية باستخدام عوامل مؤكسدة قوية مثل حامض النتريك 30% مع الغليان

اساس التفاعل : أكسدة المجموعة الكاربونيلية في ذرة كاربون 1 ومجموعة الهيدروكسيل لذرة الكاربون الأخيرة (رقم 6 في السكريات سداسية الكاربون) إلى مجموعتي كاربوكسيل وتحولها إلى احماض ثنائية الكاربوكسيل

مثال : اكسدة سكر الكالاكتوز الى حامض الكالاكتاريک Galactaric acid

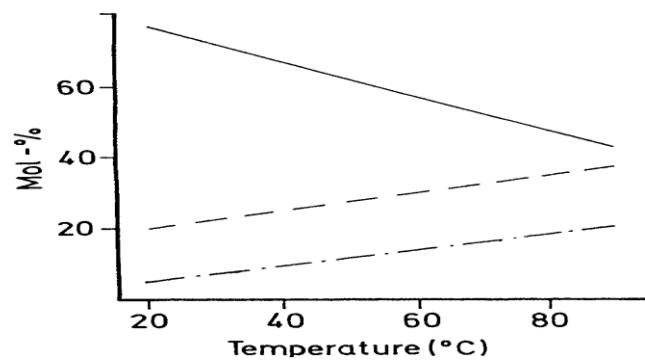


تبديل الدورة : Mutarotation

يحدث تغير تدريجي لقيمة الدوران الضوئي عند إذابة سكر مختزل في الماء بسبب تكوين عدة هيئات تاتوميرية Tautomeric، اساس الظاهرة : عند إذابة بلورة السكر ينفتح التركيب الحلقي لجزئية السكر ثم إغلاق حلقي متتالي لتكوين أنوميرات الفا وبيتا للبايرنوز والفيورانوز هذه الهيئات لها خواص كيميائية وفيزيائية مختلفة مثل 1- الاختلاف في قيم الدوران الضوئي Optical rotation 2- الذوبان 3- الفعالية الكيميائية و 4- الحلاوة النسبية.

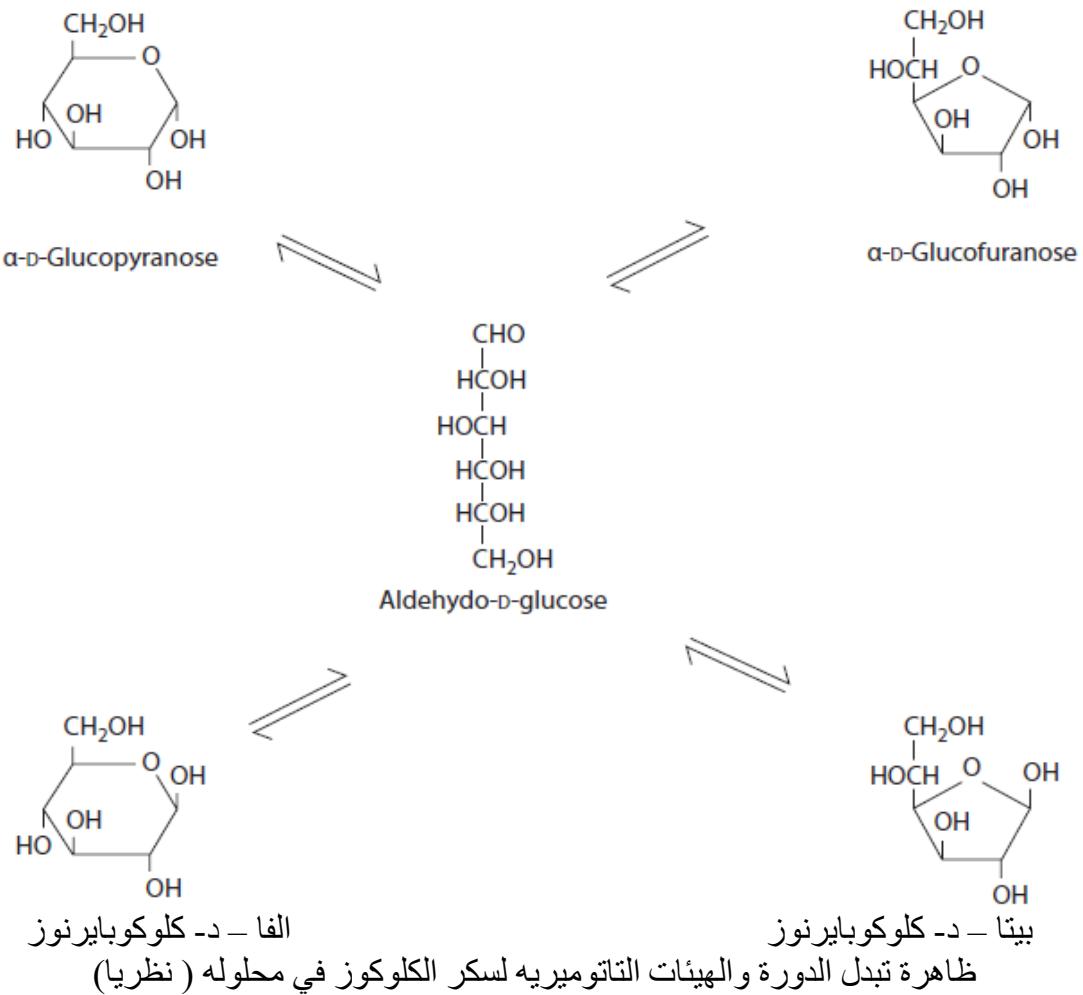
يبين الشكل التالي الهيئات الخمسة للكلوكوز D-glucose المتكونه عند اذابة بلورته بالماء والتي نظريا يفترض وجودها في المحلول ، ولكن من الناحية العملية فإن محلول الكلوكوز يتكون فقط من هيئتي الفا وبيتا بايرنوز بكميه كبيره وآثار من الهيئة المفتوحة ، إن الهيئة الحلقيه الفا- بايرنوز للكلوكوز α -D-glucopyranose لها دوران ضوئي أولي $^{0}112$ بينما الهيئة الحلقيه بيتا- بايرنوز للكلوكوز β -D- glucopyranose لها دوران ضوئي أولي $^{0}19+$ ، إن الهيئة الحلقيه بيتا بايرنوز للكلوكوز β -D-glucopyranose هي الشائعة والأكثر ثباتيه ، وتكون مانسبته 62 % والهيئة الحلقيه الفا بايرنوز للكلوكوز α -D-glucopyranose 38 % والهيئة المفتوحة 0.0026 % عند حالة التوازن لمحلول الكلوكوز في 20°C . يصنف الكلوكوز على إن له تبدل دوره بسيط Simple mutarotation لأن محلوله له هيئتين تاتوميريتين فقط ،

يبينما يتبع الكالاكتوز تصنيف تبدل الدوره المعقد Complex mutarotation والذي يعني وجود أكثر من ثلاثة هيئات تاتوميريه بكميات كبيره في محلوله المائي فلذلك من الصعوبة إن لم يكن من المستحيل تقدير كمياتها من قيم الدوران الضوئي ، إن لدرجة الحرارة تأثير يكون مهم جدا لمختلف الأغذية التي تستهلك ساخنة أو باردة أو في درجة حرارة معتدلة لأنها تؤثر على نسب هيئات السكر في محلوله كما هو موضح من الشكل التالي



تأثير الحرارة على كمية الهيئات التautomيرية لسكر الفركتوز

α -D-fructofuranose ——— و β -D-fructofuranose ----- و α -D-fructo-pyranose ————



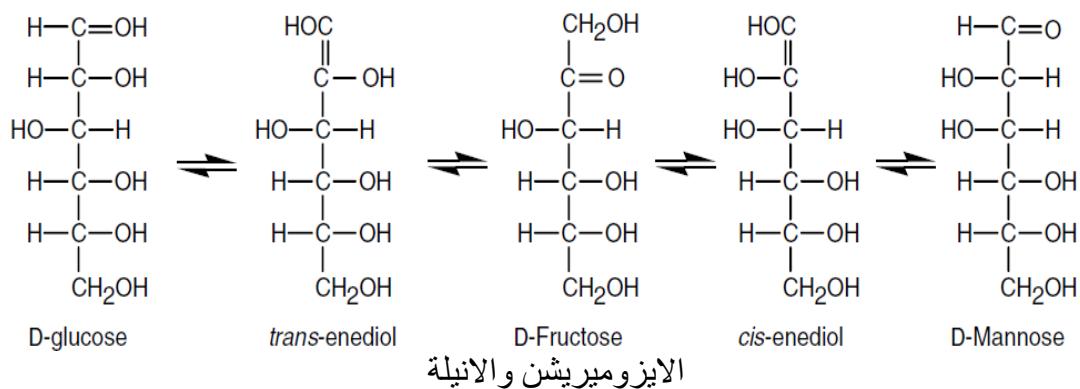
الايزوميريزشن والانيلة Enolization and Isomerization

تحول السكريات فيما بينها بوجود القلوي

اساس التفاعل :

تفاعل الايبيريزشن epimerization (الذي يشتمل على تفاعلين هما الانيلة والايزوميريزشن) لكل من الالدوزات والكيتوزات ، أي عملية الانتقال (التحول) بين الالدوزات والكيتونات ، ان اليه هذا التفاعل موضحة في الشكل التالي ، فاذن من خلال الانيلة والايزوميريزشن فانه من السهولة حدوث تحول بيني بين الكلوكوز والمانوز والفركتوز ، وعموما هذا التفاعل من الممكن ان يحدث

في الوسط الحامضي او المتعادل ولكن بمعدل ابطأ، وفي وجود القلوي فان السكريات سهلة التحول البيني



الكرملة Caramelization

اساس التفاعل : الكرملة مجموعة تفاعلات تشمل على تفاعلات الانيلة والتجفيف و الفصم والانشطار للسكريات سواء سكريات مختزلة او غير مختزلة بالحرارة العالية والـ pH المنخفض بغياب المركبات الأمينية والناتج الكراميل caramel البني الداكن اللون ، وتكوين العديد من مركبات الرائحة يستخدم الكراميل كمادة ملونة ومنكهة في منتجات الكولا والمنتجات المخبوزة والحلويات وانواع اخرى من المنتجات الغذائية بتخزين محلول السكرورز بوجود كبريتات الامونيوم وعند عدم السيطرة على تفاعلات الكرملة فانه تتشكل طعم مر محروق وغير مرغوب

بلورة السكريات Crystallinity of sugars

تعرف الحالة البلورية بأنها الترتيب المنظم للجزئيات بهيئة مصفوفات منظمه ومنسقه ومكرره ثلاثية الأبعاد ، يمكن إن توجد السكريات بهيئتين أو عدة هيئات بلوريه (ذات نفس التركيب الكيمياوي الا انها مختلفة في هيئها البلورية Allomorphic ، بينما تعني الحالة غير البلورية Amorphous غياب التركيب المنظم ، ومن الصفات المهمة للسكريات قابليتها على التبلور، وتمتاز المواد البلورية بانها ذات نقطة انصهار حادة ،

تميل السكريات عالية الذوبان إلى البلورة والعكس صحيح إذا كانت قليلة الذوبان ، أن مزيج من السكريات أو السكريات المختزلة من الصعوبة بلورتها مقارنة بالسكر النقى أو السكريات غير المختزلة بسبب وجود عدة هيئات انوميريه وحلقية للسكريات المختزلة ، إن السكريات محدودة التكوثر غير المختزلة من السهولة بلورتها وإن تكرير السكر وتنقيته هي بالأساس عملية تنقيه بالبلورة ، إن وجود السكريات الأخرى في محلول السكرورز سوف يمنع من بلورة السكرورز بعد تركيز محلوله ،

ويثبط إضافة شراب الذرة إلى منتجات المربيات وإلى الحلويات المثلجة بلوره السكرورز .

تشتمل عملية تكون بلورات السكرورز من مرحلتين :-

المرحلة الأولى: الانقال الكتلوى لجزئيات السكرورز إلى سطح البلورة

المرحلة الثانية : تشتمل على مساهمة الجزيئات السكرورزية في تكوين سطح البلورة.

ويكون تأثير المواد الأخرى (كل المركبات ماعدا السكروز) والتي يطلق عليها الشوائب
على بلورة السكروز بمسارين: Impurities

الأول: إن زيادة اللزوجة تخفض من معدل انتقال جزيئات السكوز إلى سطح البلورة لمساهمة في
تكوينها

الثاني: إدمصاص المواد غير النقية على سطح البلورات وهذا يخفض من مساهمة جزيئات
السكروز في تكوين البلورة السكروزية

الجزء الثاني من محاضرة الكاريوكيدرات

محليات الذرة Corn Sweeteners ومتحللات النشا Starch Hydrolyzates

يتحل النشا بالحامض أو الإنزيم أو كلاهما(إن التحويل الحامضي محدد بـ 55 مكافئ ديكستروزى وأعلى من هذه القيمة يتكون لون داكن وطعم مر) وأمكن الحصول على العديد من المنتجات بتحل نشا البطاطا او الذرة او الحنطة ، إن أشربة الكلوكوز Glucose syrups المعروفة في بعض مناطق العالم بأشربة الذرة Corn syrups هي نواتج تحل النشا ذات المحتوى المختلف من الكلوكوز والمالتوز والسكريات المحدودة التكوثر والمكوثرة ، واعتمادا على طريقة التحليل المستخدمة فإنه يمكن الحصول على مدى واسع من منتجات بتراكيب وصفات وظيفية مختلفة. يعبر عن درجة التحلل بالكافئ الديكستروزى Dextrose Equivalent (DE) ويعرف بأنه كمية السكريات المختزلة ديكستروز مقدرها كنسبة مئوية من كمية المادة الجافة الكلية ، تمتلك أشربه الكلوكوز مكافئ ديكستروزى أكثر من 20 واقل من 80 ، وإذا أقل من 20 فإن الناتج يطلق عليه المالتوديكسترينات Maltodextrins وأعلى من 80 تسمى المتحللات Hydrolyzates (شراب الذرة او شراب الكلوكوز او سكر الكلوكوز بعد التجفيف).

تم المرحلة الأولى من إنتاج مطبيات ومتطلبات النشا بالإضافة إلى إنزيم الفا-أميليز الداخلي Endo- α -amylase والثابت تجاه الحرارة إلى المعلق النشوي Slurry starch ، يهاجم الإنزيم عشوائياً أواصر الفا 1--->4 الكلايوكسيديه مسبباً انخفاضاً سريعاً في لزوجة المعلق النشوي وتنسمى هذه المرحلة بالتسيل Liquifying ويستخدم هذا الإنزيم حتى في درجة حرارة 105° ويتبعد استخدام إنزيم البولولانيز Pullulanase الذي يحل أواصر 1 --- < 6 (ازالة التفرعات) وينتج من هذه المرحلة المالتودكسترينات والتي تستخدم كمكونات وظيفية مهمة كمواد مالثة ومثخنه ومثبته ومتمنية جداً وتعيق من بلورة السكروز، والمرحلة الثانية وتنسمى التسكيير Saccharification باستخدام مجموعة من الإنزيمات وخاصة إنزيم كلوكاميليز الذي تحل أواصر الفا 1--->4 لللاميلاز وأواصر 1--->6 للاميلازوبكتين المتفرع. والناتج ذو مكافئ ديكستروزوي أعلى من 20 بقيم مختلفه من المكافئات الديكستروزويه اعتماداً على درجة التحلل.

إن تحويل الكلوكوز إلى الفركتوز فتح الطريق لاستبدال السكروز المنتج من البنجر السكري وقصب السكر بمحملات النشا ، ويتم هذا بإنزيم كلوكوز أيزوميريز Glucose isomerase في مفاعلات أنزيمية ثابتة (مقيدة) ، ومنه امكان إنتاج اشربة الذرة عالية المحتوى الفركتوزي يصل محتواها من الفركتوز 90 %

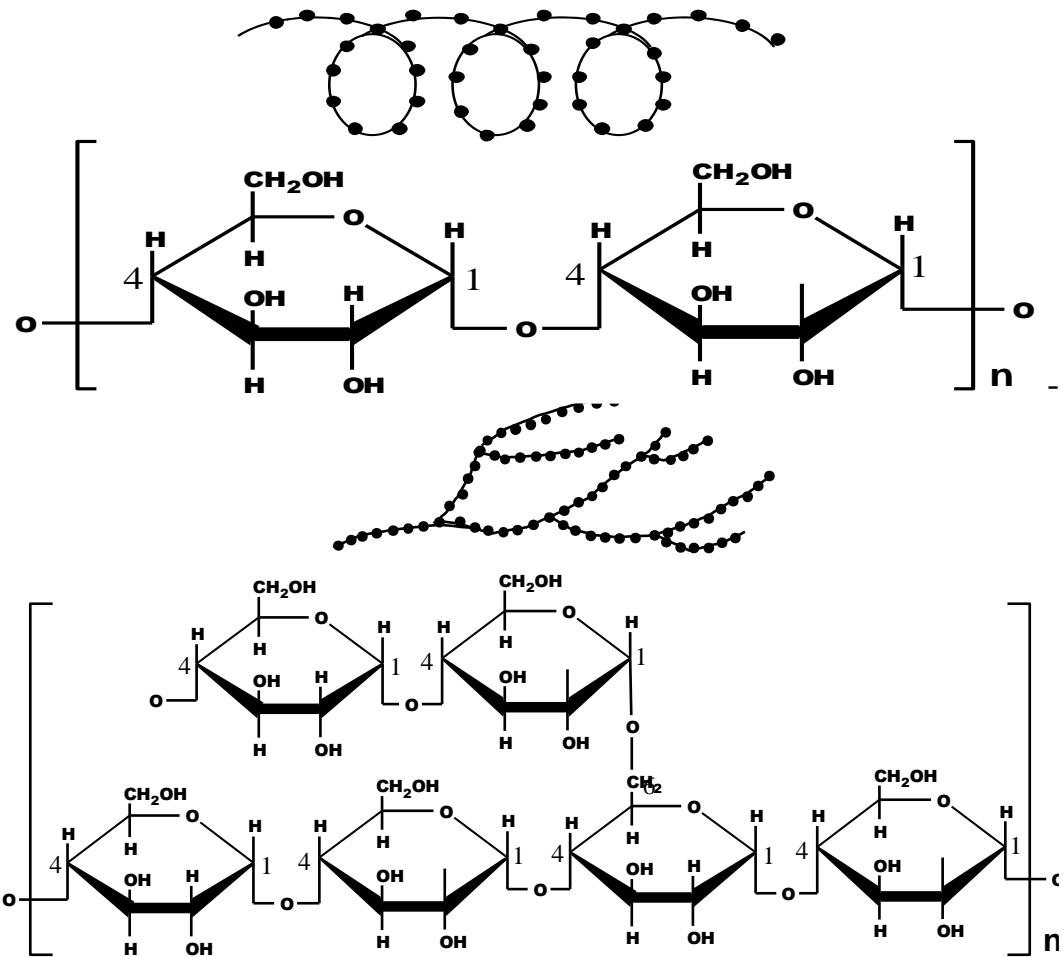
Starch النشا

النشا مادة الخزن الكاربوهيدراتية الغذائية الشائعة في النباتات ، يتم الحصول على النشويات التجارية من بذور المحاصيل الحبوبية وبالأخص الذرة والحنطة والرز ومن الدرنات مثل البطاطا ، إن للنشويات والنشويات المحورة استخدامات مختلفة في التصنيع الغذائي كعوامل ربط ولصق وتعكير وترغى وتهليم وتلميع وتكوين الأغشية ومثبته وللاحتفاظ بالرطوبة ومكونه للقوام ومثخنه ، يتميز النشا عن بقية الكاربوهيدرات الأخرى بوجوده الطبيعي على هيئة حبيبات ، تعتبر حبيبات النشا كثيفة وغير ذائبة في الماء ، والخاصية الأخرى هي إن معظم الحبيبات النشوية تتكون من مزيج من مكوثرين : الأول سكر مكوثر خطي يطلق عليه الأميلوز Amylose والثاني سكر مكوثر كثير التفرع يطلق عليه الأميلوبكتين Amylopectin

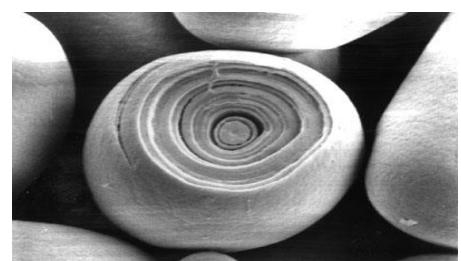
الأميلوز عبارة عن سلسله خطيه تتكون من وحدات من الفا-د-كлюكوبايرنوز مرتبطة بعضها مع بعض بأوامر كلايكوسيديه الفا-(1--4)، الوزن الجزيئي للأميلوز 10^6 ، وله هيئة الحزون

الأمليوبكتين Amylopectin

جزيئه كبيره جداً كثيرة التفرع، يتراوح الوزن الجزيئي لجزيئه الأمليوبكتين بين 5×10^7 - 10^8



تتكون الحبيبات النشوية من جزيئات الأميلوز والأميوبكتين بترتيب قطري وتحتوي على مناطق بلوريه وغير بلوريه بهيئة طبقات متبادلة وهذا مما يمنع من ذوبان النشا في الماء، تحتوي النشوياتكافه كمية قليله من الرماد واللبادات والبروتينات ومجاميع فوسفاتية



مقطع عرضي للحبيبة النشوية

جلنة الحبيبة النشوية والعجانية Starch granule gelatinization and pasting

لا تذوب الحبيبات النشوية غير المتضررة بالماء البارد ، وعند تسخين المحلول النشوي ، تمر الحبيبة النشوية بعملية يطلق عليها الجلنة Gelatinization وهي عملية تفتيت الترتيب الداخلي للحبيبات النشوية ، ان الأدلة على فقدان الترتيب هو الانتفاخ الحبيبة وفقدان انكسار الضوء وفقدان البلوريه ونضج الأميلوز أثناء الجلنة Birefringence

يؤدي استمرار التسخين للحبوب النشوية بوجود الماء إلى انتفاخ أكثر للحبوب النشوية بسبب دخول كميات كبيرة من الماء مع نضح كميات إضافية من مكونات الحبوب النشوية إلى الوسط المائي وفي النهاية ومع المزج فإنه يحدث تفتيت كامل للحبوب، هذه الظاهرة تؤدي إلى تكون العجينة النشوية ويؤدي تبريد عجينة نشا الذرة الساخنة إلى تكوين هلام لدن لزج متماسك محكم القوام،

الارتداد والبيات **Retrogradation**

يؤدي تبريد العجينة النشوية الساخنة إلى تكوين هلام متماسك قوي ويمكن اعتبار تكوين مناطق الاتصال لسلسل الأميلوز في الهلام المرحلة الأولى من محاولة جزيئات الأميلوز للتبlier ، وبتبريد عجائن النشا وخزتها ، فإن النشا يصبح أقل ذوبانا بشكل مستمر ، يطلق على الظاهرة مصطلح الارتداد **Retrogradation** ، ويساهم في ارتداد النشا المطبوخ مكوني النشا الأميلوز في البداية وبعد فترة يساهم الأميلوبكتين ، إلا إن ارتداد جزيئات الأميلوز أسرع من جزيئات الأميلوبكتين

تعيق اغلب الدهنيات القطبية لخواصها الفعالة سطحيا من تصلب القشرة، وتضاد الكلسيرولات احدية الأساليب إلى عجائن المخبوزات وبقية البضائع المخبوزة الأخرى لإطالة فترة الصلاحية وكذلك التجميد يعيق من تأثير هذه الظاهرة من خلال منع اتصال سلاسل الأميلوز

كيمياء الأغذية النظرية

المرحلة الثالثة/ قسم علوم الأغذية/ كلية الزراعة والغابات/ جامعة الموصل

دهنيات الأغذية Food Lpids

تعرف دهنيات الأغذية ا مجموعه واسعة من المركبات الذائبة في المذيبات العضوية(الایثر ، البنزين ، الكلوروفورم) وعديمة الذوبان في الماء،
أهمية دهنيات الأغذية في التصنيع الغذائي

1 - تساهم في قوام واستساغة ونكهة المنتج الغذائي

التصنيف Classification: التصنيف على اساس التركيب الكيميائي:

1 - الدهنيات البسيطة Simple lipids : استرات الاحماس الدهنية مع الكحول(الكلسيرون)، وتسمى كلسيرونات ثلاثية الأسایل Triacylglycerol وهي من أكثر مجاميع دهنيات الأغذية الشائعة في الإنسجه الحيوانيه والنباتية (تكون 99% من دهنيات الأغذية) ، مثل : الزيوت النباتية والدهون الحيوانية

2 - الدهنيات المركبة Compound lipids تتكون من جزء دهني وجزء غير دهني اي تحتوي بالإضافة الى الاحماس الدهنية والكحول العديد من المكونات الاخرى ، مثل : الفوسفوليبات

3 - الدهنيات المشتقة Derived lipids نواتج تحل الدهنيات، مثل : احماض دهنية حرة وكحولات وكاروتينويدات وستيرولات

الأحماض الدهنية Fatty acids

أحماض عضوية تتكون من سلسلة اليفاتيه ومجموعة كاربوكسيليه احادية
تمييز الأحماض الدهنية

1 - عدد الذرات الكاربون المكونه لها زوجيه

2 - ذات سلسلة خطيه،

تصنف الأحماض الدهنية كما يلي :

التصنيف الاول : اعتمادا على درجة التشعب من عدمه وتصنف إلى مجموعتين:

أ- أحماض دهنية مشبعة تحتوي على أواصر مفردة (Single bonds) فقط بين ذرات الكاربون

وفيما يلي التركيب الكيميائي لأهم الأحماض الدهنية المشبعة

Butyric acid	$CH_3(CH_2)_2COOH$	حامض البيوتيريك
Caproic acid	$CH_3(CH_2)_4COOH$	حامض الكابرويك
Caprylic acid	$CH_3(CH_2)_6COOH$	حامض الكاپريليك
Capric acid	$CH_3(CH_2)_8COOH$	حامض الكابرييك
Lauric acid	$CH_3(CH_2)_{10}COOH$	حامض الليوريك
Myristic acid	$CH_3(CH_2)_{12}COOH$	حامض المايرستيك
Palmitic acid	$CH_3(CH_2)_{14}COOH$	حامض البالمنتيك
Stearic acid	$CH_3(CH_2)_{16}COOH$	حامض الستياريك

ب- أحماض دهنية غير مشبعة مشابه في تركيبها للأحماض الدهنية المشبعة ماعدا وجود الأصمة المزدوجة $-CH=CH-$ بالإضافة الى اواصر مفردة ويختلف عدد الاواصر المزدوجة باختلاف نوع الحامض الدهني ،
يؤدي وجود الاواصر المزدوجة الى

1 - خفض من درجة حرارة انصهار المكون الدهني(فلهذا الزيت سائل لارتفاع محتواه من الاحماس الدهنية غير المشبعة بعكس الدهن Fat الذي يمتاز بارتفاع محتواه من الاحماس الدهنية المشبعة)

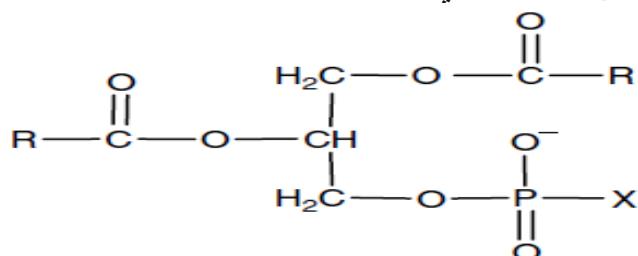
1 - بالحجم
2 - والشكل

3 - قطبية مكون الرأس القطبي ،
4 - بمجموعتي الأسالي (الحامضين الدهنيين)

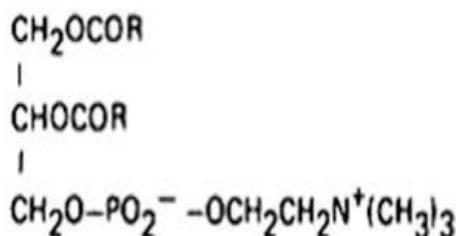
- وعادةً أحدهما مشبع والأخر غير مشبع والآخر يتموضع في موقع sn-2 ، تحتوي الأغذية على العديد من الفوسفودهنيات مثل الفوسفاتيدايل كولين phosphatidylcholine (اللستين Lecithin) (تؤستر المجموعة الفوسفاتية مع الكولين) ، والفوسفاتيدايل إيثانول أمين Phosphatidyl ethanolamine (تؤستر مجموعته الفوسفاتية مع الإيثانول أمين) والفوسفاتيدايل سيرين Phosphatidylserine (تؤستر مجموعته الفوسفاتية مع السيرين) والفوسفاتيدايل إينوسitol Phosphatidylinositol تؤستر مجموعته الفوسفاتية مع الإينوسitol توجد الفوسفودهنيات بكمية قليلة في معظم الأغذية التي مصدرها حيواني، بينما يكون محتواها مرتفعاً في بعض أنواع النبات،
- تعتبر الفوسفودهنيات من المركبات الفعالة سطحياً Surface active (عوامل استحلاب لاحتواها على رأس قطبي وذيلين هيدروكربونيين ، الفوسفودهنيات حساسة للأكسدة الذاتية لأنها تحتوي على حامض اللينوليك ، ومن الأحماض المشبعة الشائعة في تركيبها حامض البالmitic،

مثال عن الفوسفودهنيات

اللستين Lecithin : يعتبر عامل استحلاب فعال سطحياً يستخدم في إنتاج المستحلبات ، حيث يستخدم اللستين للمساعدة على ثباتية المايونيز واسمية الزلاطه وأنواع الكيك والمنتجات القشديه والحلويات واللستين الخام يستخلص من فول الصويا أو من صفار البيض (يحتوي صفار البيض على 10% فوسفودهنيات) متوفراً على نطاق تجاري ، ..



$X = OH = \text{Phosphatidic acid}$



Phosphatidylcholine
(lecithin)

التركيب الكيميائي لللستين

التزنج Rancidity: تكوين النكهة (الطعم والرائحة) غير المرغوبة في الدهنيات والأغذية ومنتجاتها التي تحتوي عليها ، يصنف التزنج إلى نوعين:

1 - التزنج التحليلي Hydrolytic rancidity

التزنج التحليلي أو التحلل الدهني هو فصم الأوصار الاستيريه بين الكلسيرون ووحدات الأساليب (الأحماض الدهنية) لجزيئات كلسيرونات الأساليب بمسارين تفاعلين

1 - التحلل الإنزيمي بإنزيمات الليبيزات Lipases

2 - التحلل المائي الحراري بوجود الماء وحرارة عالية

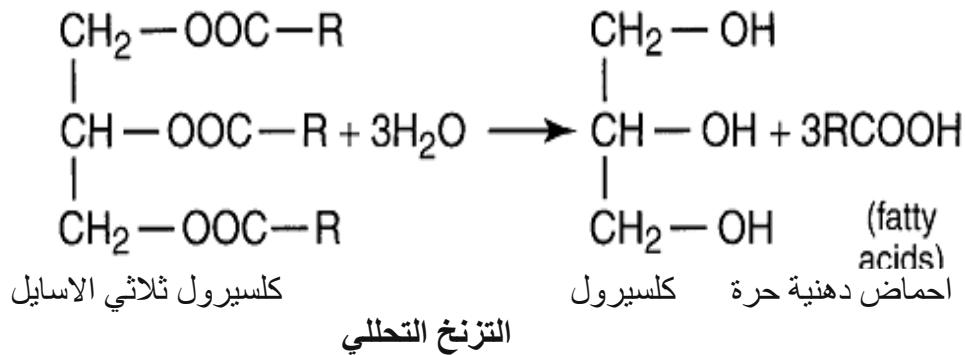
يؤدي التزنج التحليلي إلى تكوين كلسيرونات احاديه وثنائيه الأساليب واحماض دهنيه حرة وكلسيرون وقد يكون الناتج النهائي احماض دهنية حرة وكحول الكلسيرون فقط ، وإذا الاحماض الدهنية المترحة قصيرة السلسلة فإنها تمنح رائحة طياره وظهور النكهة سواء كانت مرغوبة في بعض أنواع الجبن والشوكولاته والمنتجات المخبوزة في ظروف مسيطر عليها ، أو غير مرغوبة في طحين الحنطة وفي اللحوم ومنتجاتها ، ولحوم الأسماك بتحلل الفوسفودهنيات التي تحتوي عليها ، وأيضا الزيوت والدهون التي لم يتم تثبيط إنزيمات الليبيزات فيها بكفاءة، ويعتبر التحلل الدهني التفاعل الرئيسي أثناء القلي العميق بسبب الكمية الكبيرة من الماء الموجوده في الغذاء والحرارة العالية ،

يسبب ارتفاع كمية الأحماض الدهنية الحرة في الزيت إلى

1 - انخفاض نقطة التدخين للزيت

2 - انخفاض نوعية الغذاء المقلية

3 - الأحماض الدهنية الحرة الناتجة من التحلل أكثر تقبلا للأكسدة مقارنة بالمرتبطة مع جزيئه الكلسيرون ،



2 - التزنج التأكسدي Oxidative rancidity

التزنج التأكسدي أو الأكسدة الذاتيه Autoxidation التفاعل الرئيسي لتأكسد الدهنيات خاصة التي تحتوي على نسبة عالية من الأحماض الدهنية غير المشبعة والأغذية التي تحتوي عليها ، هذه الظاهرة في الزيوت أو الأغذية التي تحتوي عليها يتم اعاقتها لاسباب عدة منها

1 - صحة المستهلك

2 - نوعية الغذاء

3 - نواحي اقتصاديه مثل ظهور نكهات غير المرغوبة فيها والتي يجعل هذه المنتجات أقل تقبلا من قبل المستهلك

4 - إنخفاض القيمة الغذائية

5 - تدهور نوعية المنتج

6 - تكون نواتج سامه فيها.

إن الأكسدة الذاتيه للدهنيات غير المشبعة هي تفاعل مجاميع الأساليب (الأحماض الدهنية) غير المشبعة لجزيئات كلسيرونات الأساليب مع الأوكسجين الجزيئي عبر آلية التحفيز الذاتي .

مراحل الأكسدة الذاتية :

1- التحفيز Initiation : إزالة ذرة هيدروجين من جزيئة الحامض الدهني غير المشبع (يرمز بـ RH) لتكوين جذر الحامض الدهني بوجود محفزات مثل أيونات العناصر المعدنية والضوء والحرارة ، يمكن توضيح هذه المرحلة من المعادلة التالية

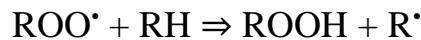
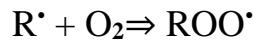


حامض دهني = RH ، جذر الحامض الدهني = R^\cdot ، ذرة هيدروجين مزالة من الحامض الدهني

2- التكاثر Propagation : بوجود كمية من الأوكسجين، فإن التفاعل بين جذور الحوامض الدهنية والأوكسجين يؤدي إلى تكوين جذور البيروكسي (ROO[•]) وبدورها تتفاعل مع جزيئة حامض دهني آخر لأخذ ذرة هيدروجين منه مكونة الهيدروبيروكسيدات Hydroperoxides (يطلق عليها نواتج الأكسدة الأولى) وايضاً تكوين جذور احماض دهنية حرة جديدة أخرى تساهم بتفاعل يسمى تفاعل السلسلة Chain reaction وهذه الجذور بدورها تتفاعل مع جزيئات أخرى من الأوكسجين مكونة جذور البيروكسي ثم الهيدروبيروكسيدات مرة أخرى وبصورة متتالية ،

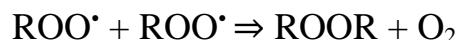
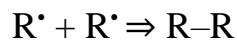
ويمكن وبمسار تفاصيلي فرعى إن تهم الهيدروبيروكسيدات لتكوين جذور الكوكسي (RO[•]) والتي تتنشر إلى مزيج معقد من الألدهايدات ومركبات أخرى يطلق عليها نواتج الأكسدة الثانوية ذات نكهات مختلفة يمكن تحسسها بالأضافه إلى تأثيراتها التغذوية والحسية السلبية.

ويمكن توضيح هذه المرحلة من المعادلة التالية :



جذور البيروكسي (ROO[•]) ، هيدروبيروكسيدات = peroxy

3- الإفقاء Termination : تفاعل الجذور الحرية فيما بينها لتكوين نواتج ثابتة. ويمكن توضيح هذه المرحلة من المعادلات التالية



العوامل المؤثرة على معدل أكسدة الدهنيات الغذائية

1- نوع الأحماض الدهنية : علاقة عدد للأوصار المزدوجة بسرعة الأكسدة علاقة طردية ، وتنأكسد احماض الـ Cis بصورة أسرع من احماض Trans، والمفترضه أسرع بالأكسدة مقارنة بغير المفترضه ، وأكسدة الأحماض الدهنية المشبعة بطيئة جداً ،

2- تركيز الأوكسجين : معدل الأكسدة يتتناسب طردياً مع تركيز الأوكسجين ،

3- درجة الحرارة : معدل الأكسدة يزداد بزيادة درجة الحرارة ،

5- المساحة السطحية : يزداد معدل الأكسدة مع زيادة المساحة السطحية للدهنيات المعرضة للهواء

6- الرطوبة : زيادة النشاط المائي يعيق من أكسدة الدهنيات

7- المواد المحفزة للأكسدة Pro-oxidants : العناصر المعدنية وخاصة الثنائية التكافؤ أو أكثر مثل والنحاس والحديد لها فعل محفز للأكسدة فعال حتى في تركيز منخفضة

9- الضوء المرئي والأشعة فوق البنفسجية وأشعة كاما : تعتبر من العوامل المحفزة للأكسدة .

مضادات الأكسدة Antioxidants

مواد تبطئ سرعة أكسدة المواد التي تتآكسد ذاتياً ، ومن مضادات الأكسدة الرئيسية الذائبة في الدهنيات والمستخدمة على نطاق واسع في الإنتاج الغذائي هي BHT و BHA والتوكوفيرولات(فيتامين E) ، إن مضادات الأكسدة ترتبط تكوين الجذور الحرة ، من خلال كونها واهبة للهيدروجين للجذور الحر كما هو موضح من المعادلة التالية



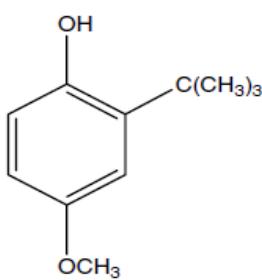
جذر البيروكسي = ROO^{\cdot} مضاد أكسدة واهب لذرة هيدروجين

اهم صفات الجذر الحر للمادة المضادة للأكسدة

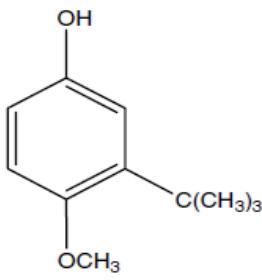
- 1 - يجب إن لا يحفز تكوين جذور حره جديدة ،
- 2 - لا يكون معرضاً للأكسدة السريعة
- 3 - مانحه للهيدروجين
- 4 - جذورها ثابتة نسبياً

التآزر Synergism

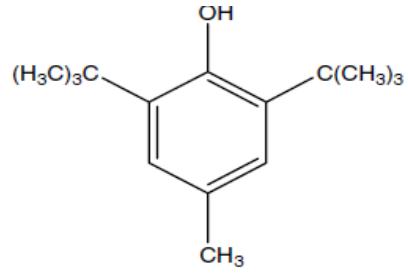
مزيج من مضادات الأكسدة يمنح فعاليه مضادة للأكسدة أعلى بكثير من الفعالية المضادة للأكسدة لكل مضاد أكسده اذا استخدم على حدا ، وهي تمنح بروتون او تخلب العناصر المعدنية ، يسمى المركب الفينولي لوحده مضاد الأكسدة الأولي مثل BHT و BHA أما حامض الاسكوربيك فيسمى مضاد الأكسدة الثانوي أو المؤازر وايضا العوامل الخالية للعناصر المعدنية مثل حامض الستريك والفوسفوريك والفوسفات المتعددة وحامض الاسكوربيك.



2-BHA



3-BHA



Butylated hydroxytoluene

BHA و BHT تركيب

كيمياء الأغذية النظري

المرحلة الثالثة/ قسم علوم الأغذية/ كلية الزراعة والغابات/ جامعة الموصل

البروتينات الجزء الأول

التحوير الكيميائي للبروتينات Chemical modification of proteins

ان الغاية من التحوير الكيميائي هو تغيير وتحسين الصفات الوظيفية لبروتينات الأغذية ويتم تحوير البروتينات كيميائياً للسلالس الجانبية للاحماض الاميني المكونة لها وخاصة مجموعة الامين ابسلون للحامض الاميني الالايسين ومجموعة الثايلول للستين.

سلبيات التحوير الكيميائي: بعض انواع التحوير الكيميائي يسبب خفض القيمة الغذائية للبروتين ولهذا فان ليس كل انواع التحوير الكيميائي للبروتينات مناسبة للتطبيقات الغذائية

انواع التحوير الكيميائي

1- الأسيلة Acylation

الربط التساهمي لمجموعة اسایل مع المجموعة الامينية ابسلون للحامض الاميني الالايسين الفائد يزيد من ذوبان البروتين المؤسّن

السلبيات

1 - يسبب تلف بقية الصفات الوظيفية للبروتين مثل التهيلم

2 - خفض امتصاصها

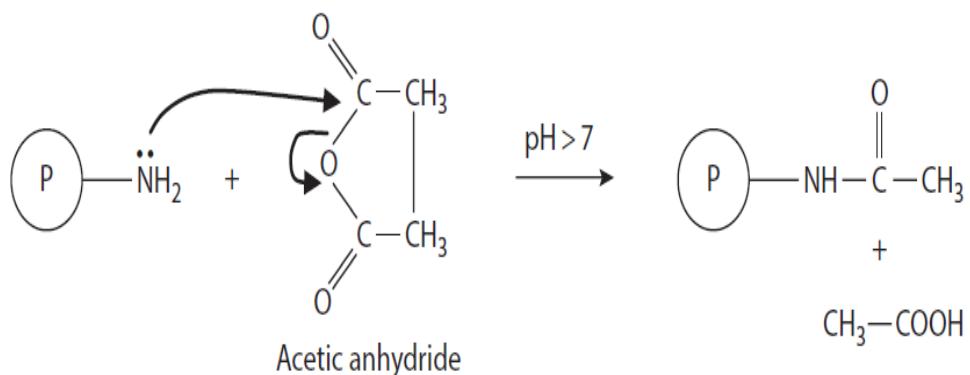
3 - خفض قابلية هضمها لمقاومتها للانزيمات الهاضمة

انواع الأسيلة

1- الأستله باستخدام حامض الخليك المجفف

2 - السكستنه او السكستيك المجفف

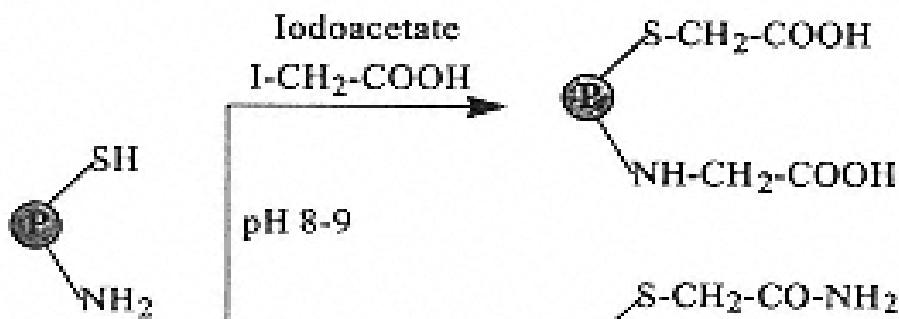
ظروف الأسيلة تتم في pH 8 حيث تزال الشحنة الموجبة من الالايسين ويحل محلها شحنة سالبة وتزداد سالبية البروتين ، وبما ان تفاعلات الأسيلة تشمل على الارتباطات التساهمية فلابيمكن ان تكون عكسية



الأسيلة (الأستله) مع حامض الخليك المجفف

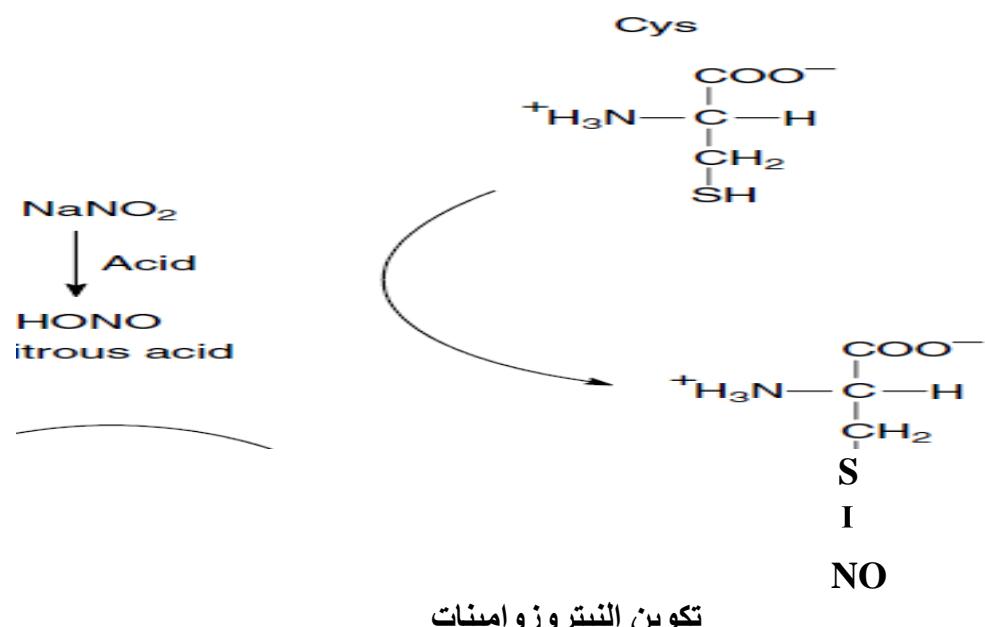
2 - الألكلة Alkylation

أ - تفاعل كيميائي بين الأيدوستيت مع مجموعة سلفهایدرل حرة للستين او مجموعة الامين ابسلون للالايسين وفي pH 8 - 9 حيث تزال الشحنة الموجبة من الالايسين عند تفاعل مجموعته الوظيفية الامين ابسلون مع الايدوستيت وايضا ارتباطه تساهميا مع مجموعة السلفهایدرل للستين وهذا يمنع من استمرار التفاعلات التي تساهم بها هذه المجموعة وينع شحنة سالبة لكل من الالايسين والستين وهذا يزيد من سالبة البروتين .

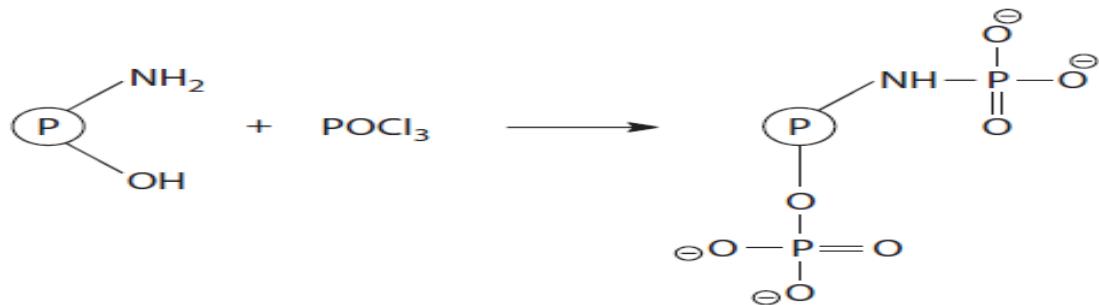


الالكلة بين الايدواسيت مع مجموعة سلفهيدرل حرة للستين او مجموعة الامين ابسلون للايسين

3- التفاعل مع النتريت Nitrite : يؤدي تفاعل النتريت مع الأمينات(مركبات تحتوي على مجموعة الامين) إلى تكوين نيتروزوامينات(N- nitrosoamines) و هو من أكثر المركبات المسرطنة التي تتكون في الغذاء، تضاف النتريت إلى منتجات اللحوم لتحسين اللون ومنع النمو الميكروبي(في اللحوم المعلبة)، وتساهم العديد من الأحماض الأمينية في هذا التفاعل مثل التايروسين والستين ويحدث التفاعل في الظروف الحامضية وفي درجات حرارة مرتفعة (طبخ وقلي اللحوم) ، ويمكن إعاقة التفاعل (تكوين نيتروزوامينات) بإضافة حامض الأسكوربيك



4 - الفسفرة Phosphorylation
تفاعل كيماوي بين مجموعة الهيدروكسيل للسيرين او الثريونين او مجموعة الامين ابسلون للايسين مع مركب اوкси كلوريد الفوسفور ، ان الفسفرة الكيميائية لا تؤدي الى تلف هضم الاليسين بل تسبب زيادة الشحنة السالبة للبروتين وزيادة الذوبان والبروتينات المفسرة اكثر حساسية للتهيلم بوجود ايونات الكالسيوم



تفاعل الفسفرة

تأثير العوامل المؤكسدة Effects of Oxidizing Agents

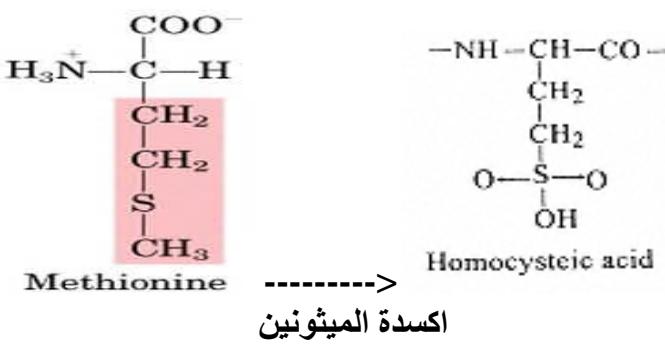
تستخدم العوامل المؤكسدة مثل بيروكسيد الهيدروجين وبيروكسيد البنزوويل او هايبوكلوريت الصوديوم لغرض

1 - عوامل قاتلة للحياء المجهرية

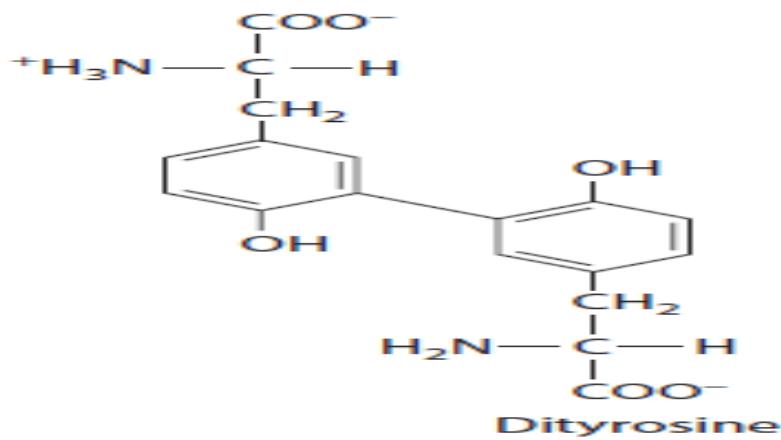
2 - عوامل قاصرة لطحين الحنطة ولمعزولات البروتينات ومعزولات بروتينات الاسماك

3 - ازالة السموم من كسبة البنور الزيتية ، والطحين والكسبة بالإضافة الى اضافة العوامل المؤكسدة الى الاغذية ،

هذه العوامل التاكسدية القوية تسبب اكسدة العديد من الاحماس الامينية وكوثرة البروتينات ، واكثر الاحماس الامينية تقبلا للاكسدة هي الميثونين والستينين والتربيوفان والهستدين وبدرجة اقل التايروسين فمثلا الميثونين يتاكسد إلى حامض الهاوموستيك (غير متوفر حيويا) واقسدة الستينين والستينين إلى حامض السلفونيك والسلفونات الاحادية والثانية على التوالي واقسدة التايروسين إلى التايروسين الثنائي



اقسدة الميثونين



اقسدة التايروسين

تأثير المعاملة الحرارية على الاحماس الامينية والبروتينات في الوسط القلوي

التفاعل الاول في الوسط القلوي يطلق عليه تفاعل المراسمة : Racemization المعاملة الحرارية للبروتينات في وسط قلوي تؤدي الى المراسمة الجزئية (التحول) للحامض الامينية من نوع L الى نوع D ، وتشتمل الالية في الوسط القلوي على الازالة الاولية لبروتون من ذرة كاربون الفا للحامض الاميني بایون الهيدروكسيل والناتج كاربان ايون carbanion ومن ثم تحدث اضافة متنالية لبروتون من المحلول للكاربان ايون ينتج منها المراسمة للحامض الامينية (تكون احماض نوع L ونوع D) ، تسبب مراسمة الاحماس الامينية

- 1 - اختزال في قابلية هضم البروتينات بسبب ان الاصرة البيتية المرتبطة بالاحماس الامينية التي حدث لها المراسمة لاتحل بالانزيمات الهاضمة البروتينية سواء من قبل المعدة او الامعاء
- 2 - مما سبق ذكره يحدث فقد في الاستفادة من الاحماس الامينية الاساسية التي حدث لها المراسمة

3 - م خفض القيمة الغذائية للبروتين وايضا الاحماس الامينية التي حدث لها المراسمة اقل امتصاصا من قبل خلايا الامعاء الدقيقة وحتى لو امتصت فانها لا تستخدم لتخليق البروتينات ،

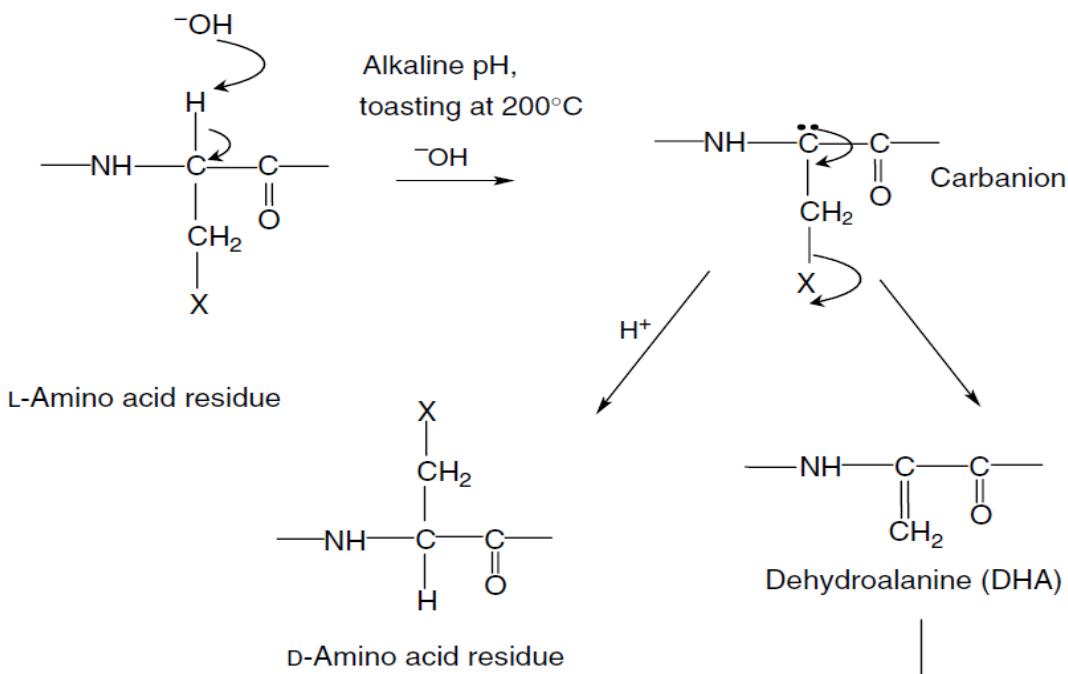
4 - اكثر من هذا فان الحامض الاميني البرولين نوع D وجد انه سام للجهاز العصبي

التفاعل الثاني في الوسط القلوي تفاعل ازالة بيتا :

ایون الكاربان المتكون في الوسط القلوي من التفاعل الاول يمكن ان يحدث له تفاعل ازالة بيتا

ويتكون مركب الالين المجف (DHA) β -elimination Dehydroalanine

التفاعل الثالث في الوسط القلوي :بالاضافة الى تفاعل المراسمة وازالة بيتا فان تسخين البروتينات في الوسط القلوي تؤدي الى هدم عدة احماض امينية مثل الارجينين والسيرين والثريونين واللايسين مثل : هدم الارجينين الى الورنيثين ، ornithine



ظاهره المراسمة (للاحماس المينية ضمن السلسلة البيتية للبروتين) وتكوين الالين المجف

التفاعل الرابع - الأرتباطات العرضية : Cross-Linking

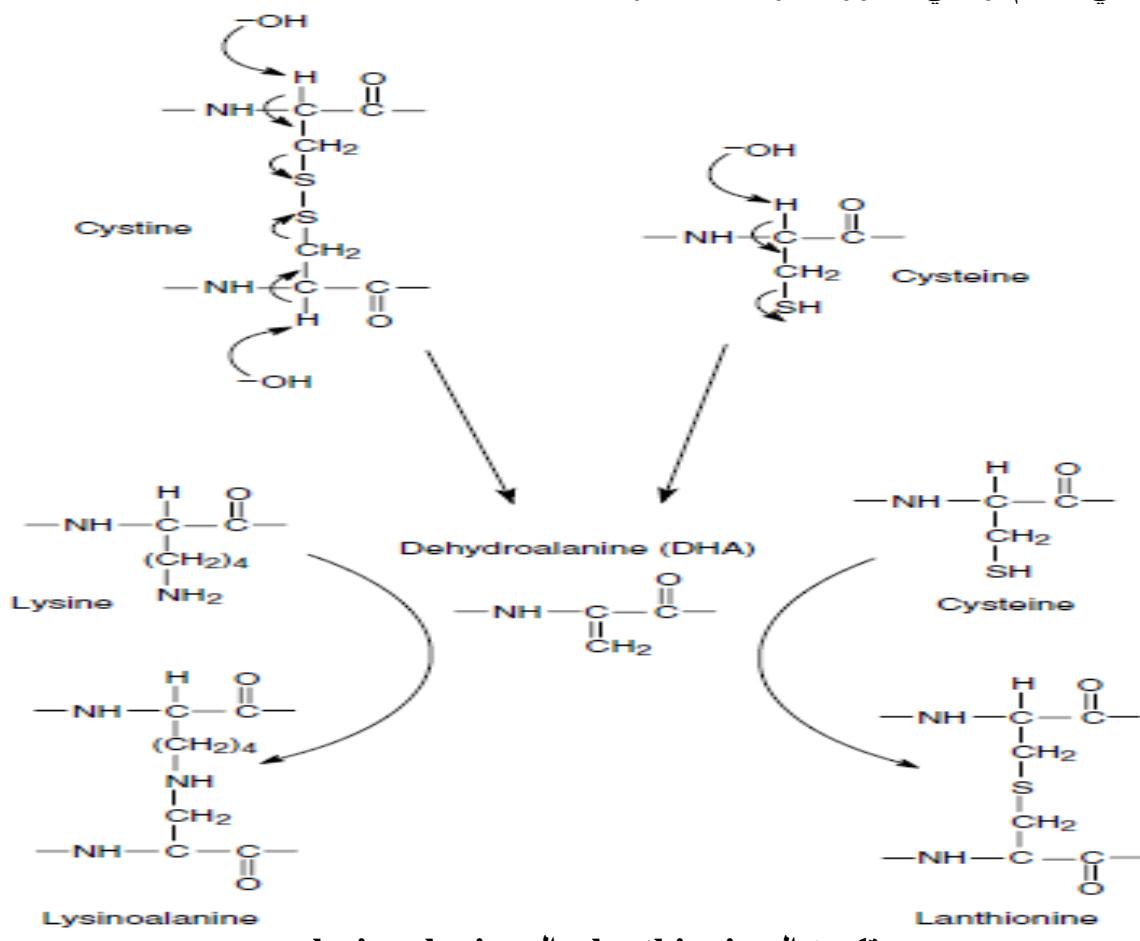
1 - تحتوي العديد من البروتينات او اصر عرضية كحالة طبيعية

أ - سواء ضمن نفس الجزيئية او بين الجزيئات او ضمن نفس السلسلة البتيدية او بين السلسلات البتيدية مثل او اصر ثنائية الكبرتيد في البروتينات الكروية

ب - تكوين الاحماض الامينية المشتقة البسيطة مثل الديسموسين والايزو ديسموسين وايضا التايروسين الثنائي والثلاثي من خلال الاواصر العرضية فيما بين الاحماض الامينية كما في البروتينات الليفية كالكولاجين حيث يحتوي الكولاجين على ارتباطات عرضية بين الكلوتاميك واللايسين ، والاسبارتاك واللايسين ،

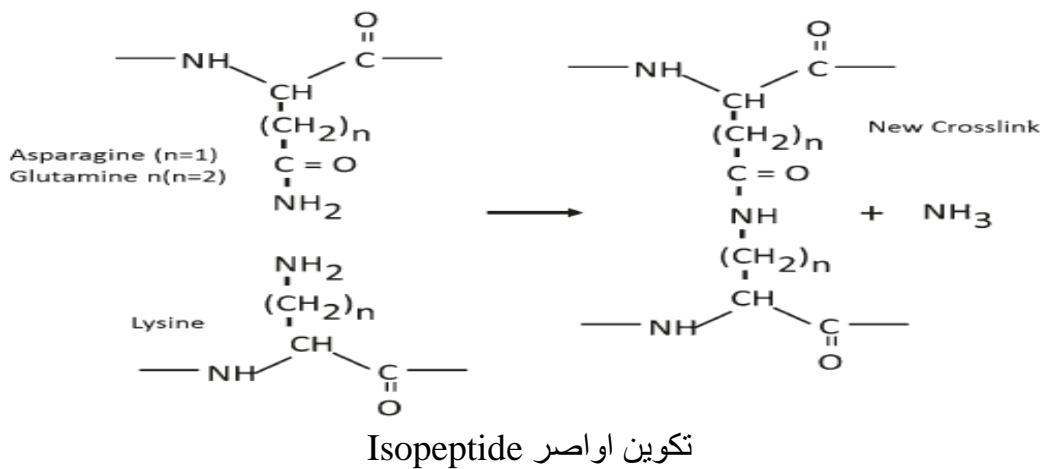
من وظائف هذه الارتباطات العرضية الطبيعية في البروتين الطبيعي هو الحفظ الادنى للتحلل البروتيني في الخلايا الحية ،

ان تصنيع بروتينات الاغذية وخاصة في الظروف القلوية تحفز من تكوين الاواصر العرضية ، ومثلا ذكرنا سابقا فان التسخين في وسط قلوي او التسخين في درجة حرارة اعلى من 200م في وسط متعادل ينتج منه ازالة بروتون من ذرة كاربون الفا للحامض الاميني والذي يتكون منه الكاربان ايون والذي يؤدي الى تكوين الالنين المجفف وانه من الممكن تكوين الالنين المجفف ان يحدث بخطوة واحدة بدون ان تمر بمرحلة تكون الكاربان ايون ، واما تكوين الالنين المجفف فانه سوف يتفاعل مع مجموعة الامين ايسليون للايسين او مجموعة الثايلول للستين مكونا الاليسينوالالنين (LAL) واللانثيون lanthionine على التوالي من خلال الاواصر العرضية وهذا لوحظ في البروتينات المعاملة بالقلوي ، ان الاواصر التساهمية غير الطبيعية بين السلسل البتيدية المكونة تخفض من التوافر الحيوي للحامض الامينية الاساسية والتي تساهم او التي مجاورة لارتباطات العرضية



تكوين الـ Lysinoalanine والـ Lanthionine

تكوين الاوامر الشبيهة بالببتيدية **Isopeptides** ، وهي نوع اخر من الاوامر العرضية ، ان المعاملة الحرارية اكثر من المطلوب للمحاليل البروتينية النقيه او الاغذية البروتينية تسبب تكوين الارتباطات العرضية بين الكلوتامين واللايسين ويشتمل التفاعل على نقل الاميد بين الاليسين والكلوتامين او الاسبارجين مكونا اصرا عرضية بينهما تسمى الاصرة الشبيهة بالببتيدية لانها غريبة عن تركيب البروتينات وهي مقاومه لفعل الانزيمات المحللة ومن ثم فقد القابلية على هضم البروتين وفقدان التوافر الحيوي للاليسين



بروتينات اللحوم

ت تكون بروتينات العضلات من

1 - 70% بروتينات هيكلية (ليفية) غير ذائبة بالماء وبدورها تكون من

أ - بروتينات التقلص

ب - بروتينات الانسجة الرابطة

2 - 30% بروتينات ذائبة في الماء ، تشمل على المايوجينات myogens والمايوالبيومينات myoalbumins ،

البروتينات الليفيّة تتكون من

1 - بروتينات التقلص وتشتمل على

32—38% مايوسين

و 17% اكتين

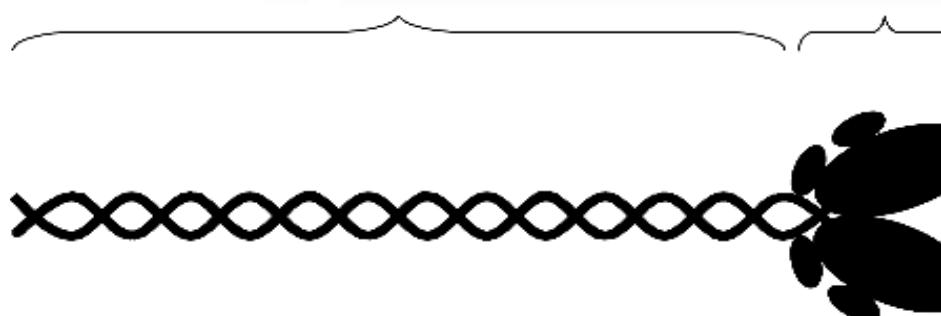
و 7% تروبومايوسين

2 - 6% بروتينات الانسجة الضامّة (الرابطة) ،

المايوسين للمايوسين فعالية فصم الـ ADP الى ATP وفوسفات احادي اي تحرر طاقة تستخدم لتقلص العضلة ،

Rod

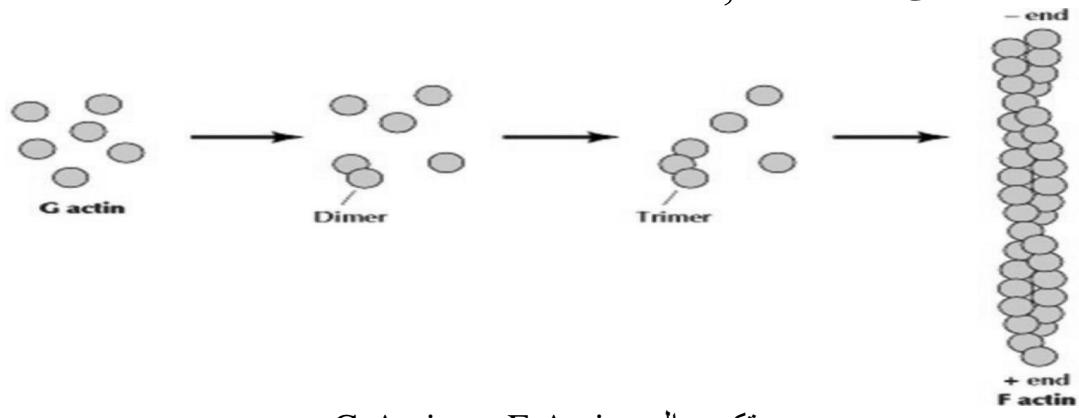
Head



هيئه جزيئه المايوسين

الاكتين Actin: يوجد الاكتين بهيئتين الاولى G-Actin (الاكتين الكروي) والثانية

F - Actin (الاكتين الليفي) ، الاكتين الكروي جزيئه احادية كروية الشكل ، الاكتين الليفي متكون من كثيير ي تكون باندماج وحدات الاكتين الكروي لتكوين حلزون ثنائي بطول غير محدد، ان الاكتومايوسين معقد الاكتين الليفي مع المايوسين وهو مسؤول عن تقلص العضلة وارتخائها ، وارتخاء العضلة يعتمد على اعادة تخلق ADP من الـ ATP



تكوين الـ F-Actin من G-Actin

الكولاجين Collagen

بروتينات التقلص في اللحوم تكون معزولة ومحاطة بطبقات من انسجة رابطة وان طبيعة وكمية هذه الانسجة الرابطة عامل مهم مؤثر على طراوة او صلابة ونوعية اللحوم، الكولاجينات من اكثر مجاميع البروتينات انتشارا في اجسام الحيوانات وهي جزء من الانسجة الرابطة في العضلات والاعضاء الداخلية والجلد والعظام والاسنان والغضروف ، ان تخلق الكولاجين عملية معقدة تشمل على تكوين البروكولاجين procollagen والتراكم والارتباطات العرضية لها ، لتكوين التروبوكولاجين tropocollagen ذو هيئة الحلزون الثلاثي السلسلة والتي تنظم بهيئة مصفوفات منتظمة مرتبه لتكوين الليفة الكولاجينية وهذه الاليفات تجتمع في هيئة طبقات لتكوين النسيج الرابط وعموماً تمتاز هذه التراكيب بارتفاع محتواها من الهيدروكسي برولين

والهيدروكسي لايسين، وعند زيادة درجة الحرارة إلى 80م فان كولاجين الثديات يتتحول إلى الجيلاتين.

بروتينات البيض

نسبة البروتين في بياض البيض السائل بين 9.7-10.6% وفي الصفار 15.7-16.6% ، تتكون بروتينات البياض من 19 نوع من البروتينات اهمها :

1-اللايسوزايم Lysozyme : محل لجدران البكتيريا الموجبة لصبغة كرام ومضاد حيوي للعديد من انواع الفطريات وهو بروتين كروي مقاوم للعديد من عوامل الدنتره ومقاوم للتحلل بانزيم الباباين والتربيسين

2- الكونالبيومين Conalbumin : يرتبط مع الحديد ومثبط لنمو الاحياء الدقيقة

3- الاوفاميكويد Ovamucoid : مثبط لانزيم التربيسين مقاوم للدنتره

4- الاوفالبيومين Ovalbumin : يمتلك مجاميع السلفهيدرايل ويدنتر بسرعة وبروتين فوسفاتي

5 - الافدين Avidin : يرتبط مع البايوتين (B7) ومضاد حيوي بالإضافة الى بروتينات اخرى بنسب منخفضة تشكل مانسبته اقل من 8% من كمية بروتينات بياض البيض، تتصف البيومينات بياض البيض بانها ذائبة في الماء، ويستخدم بياض البيض وظائفها لتكوين الرغوة وعمل الهلام ، و ت تكون بروتينات الصفار من بروتينات فوسفاتيه ولبيوبروتينات ، و تستخدم بروتينات الصفار كعوامل استحلاب .

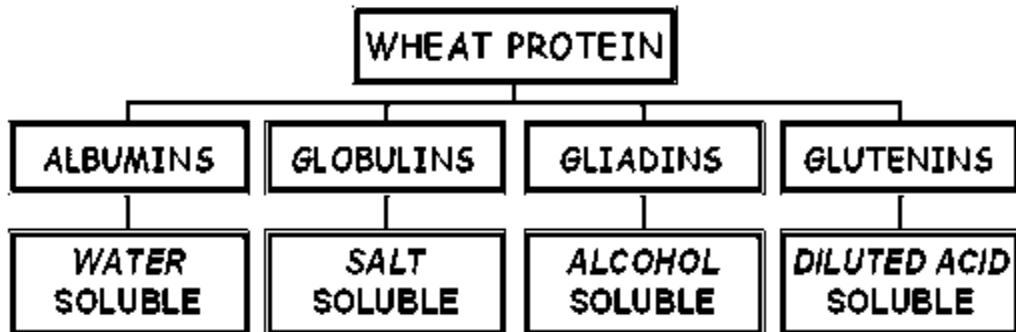
بروتينات الحنطة

بروتينات الحنطة فريدة من نوعها مقارنة ببروتينات المحاصيل الحبوبية الاخرى وهي مسؤولة عن صفات الخبازة لعجينة حبوب الحنطة واستنادا الى قابلية الذوبان

لبروتيناتها في المذيبات المختلفة فقد صفت الى اربع مجاميع رئيسية

- 1 - الالبومينات
- 2 - الكلوبيلينات
- 3 - الكليادينات
- 4 - الكلوتينيات

ان كل من الكليادين والكلوتين بروتينات خزن ومزيجهما المرطب مكون الكلوتين وهو ذو كتلة مرنة متماسكة والتي تحافظ بقية مكونات المنتج المخبوز مثل النشا وفقاعات الغاز وتحسن قوام المنتج، الكلوتين ذو محتوى منخفض من اللايسين وان عدم ذوبان الكلوتين تعزى الى ارتفاع محتواه من الاحماض الامينية الكاره للماء ،



تصنيف بروتينات الحنطة حسب قابلية الذوبان

بروتينات فول الصويا

بروتينات فول الصويا مصدر جيد للامحامض الامينية الاساسية ماعدا الميثون والتربيوفان ، ان المستوى العالى من اللايسين لبروتينات فول الصويا يجعل هذه البروتينات مكملات لبروتينات الحبوب الاخرى ولا تحتوى حبوب فول الصويا بروتينات الكليادين والكلوتين فلهذا لا يمكن ان يساهم طحين فول الصويا في صناعة المخبوزات بدون استخدام المحسنات لتحسين الحجم، فصلت بروتينات فول الصويا المستخلصة بالماء والمرسبة بالطرد المركزي الفائق الى اربع اجزاء ، 2S, 7S, 11S, 15S ،

الصفات الوظيفية للبروتينات Functional properties of proteins

تعرف الصفات الوظيفية للبروتينات بانها الصفات الفيزيائية والكيميائية للبروتينات المستخلصه التي تمنح صفات معينة للمنتج الغذائي عند اضافته اليه والتي لها علاقة مع خواصه الحسية ، وتعزى العديد من الصفات الحسية والريولوجية (القوام) للعديد من الاغذية الى محتواها من او المضافة اليها البروتينات الطبيعية.

1 - الذوبان : البروتينات في pH نقطة تعادلها الكهربائي (الشحنة = صفر) تكون غير ذائبة ، بينما يزداد ذوبان البروتين بزيادة او انخفاض الـ pH عن pH نقطة تعادلها الكهربائي ، وبوجود تراكيز منخفضة من الاملاح يزداد ذوبان البروتينات وتسمى هذه الظاهرة Salting in حيث يمنح تأين الملح مثل NaCl شحنات سالبة وموجهة كثيرة على سطح البروتين وهذا يساعد على ارتباط جزيئه البروتين مع جزيئات الماء ولكن في تراكيز عاليه من الاملاح ينخفض

ذوبان البروتينات (Salting out) بفعل منافسة جزيئات الملح للارتباط مع الماء بدل جزيئات البروتين

الاستحلاب Emulsification: البروتينات عوامل استحلاب ممتازه لاحتواها على مجاميع محبه وكاره للماء في آن واحد ومن الامثلة على البروتينات التي تستخدم كعامل استحلاب بروتينات الشرش

3 - الارتباط بالماء

من الامور المهمة في التصنيع الغذائي هو قابلية المنتج الغذائي وخاصة بروتيناته على مسك او اخذ الماء للحصول على ربع وعصيريه اكثر ونوعية افضل ،

العوامل المؤثرة على ارتباط البروتينات بالماء

1- نوع البروتين : كلما كان البروتين محب للماء كلما زادت قابليته للارتباط والاحتفاظ بالماء والعكس صحيح

2- كمية البروتين : كلما زادت كمية البروتين زادت كمية بالماء المرتبط او المحتفظ به

3- دنترة البروتين : تقل قابلية البروتينات المدتره للاحتفاظ بالماء

كيمياء الاغذية 2021 - 2020 الفصل الخريفي
قسم علوم الاغذية - كلية الزراعة والغابات - جامعة الموصل

أ. د. مازن محمد ابراهيم الزبيدي

التلون البني Browning Discoloration
الجزء الاول

التلون البني الانزيمي Enzymatic browning

المقدمة: يوجد نوعين من التلون البني في الأغذية ومنتجاتها:

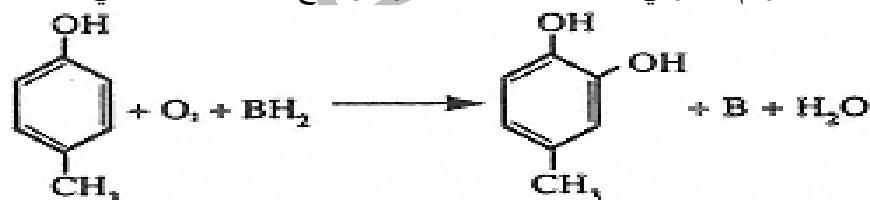
الأول : إنزيمي Enzymatic browning

الثاني: غير إنزيمي. Non Enzymatic browning

1-التلون البني الانزيمي يظهر هذا النوع من التلون البني في بعض الأغذية وخاصة الفواكه والخضروات الطازجة عند تقطيعها او خدشها او اثناء التصنيع او الخزن بفعل مجموعة من إنزيمات لها نفس الفعل المؤدي الى التلون البني ، ولها تسميات عديدة مثل الفينوليز Phenolase والفينول أوكسديز Phenol oxidase والبولي فينول أوكسديز Polyphenol oxidase (هذه التسميات العامة تعني انها تعمل على المركبات الفينولية) والكاتيكوليز Catecholase والكريسواليز Cresolase والتايروسينيز Tyrosinase () والتسميات الثلاث الاخيرة سميت على اساس المركب الفينولي الذي تعمل عليه)، توجد هذه الإنزيمات في العديد من الأحياء المجهرية والنباتات والحيوانات وحتى في الإنسان حيث تعمل على تلوين شعره وجلده .

اساس التفاعل

ويشتمل التفاعل بفعل إنزيمات الفينول أوكسديز على ثلاثة مراحل
أ - الهيدروكسيليشين Hydroxylation اضافة مجموعة هيدروكسيل OH - اخرى الى الحلقة الفينولية ،
بفعل الإنزيم الفينولي Phenolase كما هو موضح من التفاعل التالي



فينول احادي الهيدروكسيل
= مركب مانح للهيدروجين يقوم الإنزيم بنقل ذرة الهيدروجين منه الى الحلقة الفينولية للمركب الفينولي احادي
الهيدروكسيل

تفاعل a- Hydroxylation

ب - الأكسدة الإنزيمية (Enzymatic oxidation) هي المرحلة الثانية من التلون البني الانزيمي حيث يعمل الإنزيم Phenolase على أكسدة المركب الفينولي الثاني الهيدروكسيل diphenol الى الأورثو- كيونون O-quinone .



الفينول ثالثي الهيدروكسيل
تفاعل الأكسدة الإنزيمية
الاورثو- كيونون

ج - التكثيف وتكون الصبغات البنية : إن الفعل الإنزيمي لهذه الإنزيمات الفينولية لا تؤدي مباشرة إلى تكون الصبغات البنية ، حيث يحدث للأورثو- كيونونات المكونة بالمرحلة الثانية تفاعلات تكثيفية كيميائية غير إنزيمية لجزئيات الأورثو- كيونونات (ارتباط بعضها مع بعض) ، وقسم من الأورثوكيونونات ممكّن أن يحدث لها تفاعلات تكثيفية مع الأمينات والبروتينات مؤدية في النهاية إلى تكوين نواتج(صبغات) يطلق عليها الميلانينات Melanins ذات اللون البني المحمّر ،

ملاحظة : لاتمتلك كل الإنزيمات الفينولية المؤكسدة للمركبات الفينولية فعل الهيدروكسيليشن (اضافة مجموعة هيدروكسيل) بل انها من الممكن ان تؤكسد مباشرة المركب احادي الفينول الى الكيونونات مباشرة

الظروف المثلث لعمل الإنزيمات الفينولية : pH الأمثل لعمل إنزيمات البولي فينول أوكسديز في أنسجة الفاكهة والخضروات هو بين 4 - 7 ، ودرجة الحرارة المثلث لعملها بين 30 - 50 $^{\circ}\text{C}$ ، و الماده الخاضعة التي يفضل إن تعمل عليها المركبات الفينولية

التأثيرات فيما يتعلق بالتصنيع الغذائي :

1- التأثير الإيجابي : إن فعل الإنزيمات الفينولية لإحداث التلون البني الإنزيمي في بعض المنتجات الغذائية يكون مرغوبا به لتطور اللون المرغوب كما في إنتاج العنب المجفف (الزبيب) ونقل الكاكاو ووراق الشاي وبذور القهوة وخل التفاح .

2- التأثير السلبي: هذه الإنزيمات تكون عادة مرتبطة باللون البني الإنزيمي غير المرغوب مثل تغيير اللون الطبيعي إلى البني وهذا يسبب انخفاض نوعية الفاكهة (الكمثرى والموز والتفاح) والخضروات (الباذنجان والبطاطا) وغيرها من المنتجات النباتية وأيضا التلون غير المرغوب كما في صناعة الروبيان(Shrimp).

طرق التثبيط:

أ - الطرق الفيزيائية :

1- التجميد

2- المعاملات الحرارية المثبتة للإنزيمات الفينولية

3- التعبئة في أجواء مسيطر عليها (تغير نسب غازات الهواء)

4 - اكساء أنسجة المادة الغذائية بأشريدة سكريه أو التغليف بأغشية قابلة للأكل لخفض نفاذية الأوكسجين ومنع التصال مع الهواء ،

ب - الطرق الكيميائية

1 - استخدام مواد محمضه مثل حامض الستريك او الماليك او الفوسفوريك لخفض pH بالمدى الذي يتم فيه ايقاف عمل الإنزيم

2 - اضافة عوامل خالبه ترتبط مع النحاس الضروري لعمل الإنزيمات الفينولية مثل EDTA وحامض الأوكزاليك او حامض الستريك

3 - إضافة الكبريتات او حامض الأسكوربيك او السستين او الكلوتاثيون Glutathione لكونها عوامل مخترلة التي تؤدي إلى اختزال الأورثو- كيونون إلى الفينولات الثانية أو الكيونونات المفترضة(ترتبط مع الكيونونات) وهذا يمنع من تكوين الميلانينات

4 - اضافة حامض الكوجيك Kojic لكونه من المثبتات الفعالة للإنزيمات الفينولية

5 - اضافة بعض أنواع البيتيدات الحلقية مستخلصه من العسل أو من بذور النزرة المنبه

6 - اضافة مواد لها القدرة على الارتباط مع الموقع الفعال للإنزيم الذي يوجد فيه النحاس مثل الـ 4-hexylresorcinol و Tropolone

7- اضافة الشيتوسان Chitosan والدكسترين الحلقي Cyclodextrin وهذه المركبات لها القدرة على تكوين معقدات مع المركبات الفينوليه الا إنها تخفض القيمة الغذائية

ابراهيم
محمد

ارمنستان میہم

2022-2021
 كيمياء الأغذية النظرية
 المرحلة الثالثة/ قسم علوم الأغذية/ كلية الزراعة والغابات/ جامعة الموصل
Browning discoloration
التلون البني
الجزء الثاني

2 - التلون البني غير الإنزيمي Nonenzymatic browning

يحدث التلون البني غير الإنزيمي خلال تصنيع وхран الأغذية ومنتجاتها وخاصة المعرضة للمعاملات الحرارية (بسترة، تعقيم، تركيز، تحفيف، تحميص، خبازة) وفي معظم الحالات تسبب هذه الظاهرة انخفاضاً في قيمتها الغذائية وفي خواصها الحسية.

أنواع التلون البني غير الإنزيمي :

1- تفاعل ميلارد **Maillard reaction**

2- الكرملة : (راجع فصل الكاربوهيدرات)

3- هدم حامض الأسكوربيك ويتم بمسارين:

أ - هدم هوائي (الأكسدة) بوجود الأوكسجين

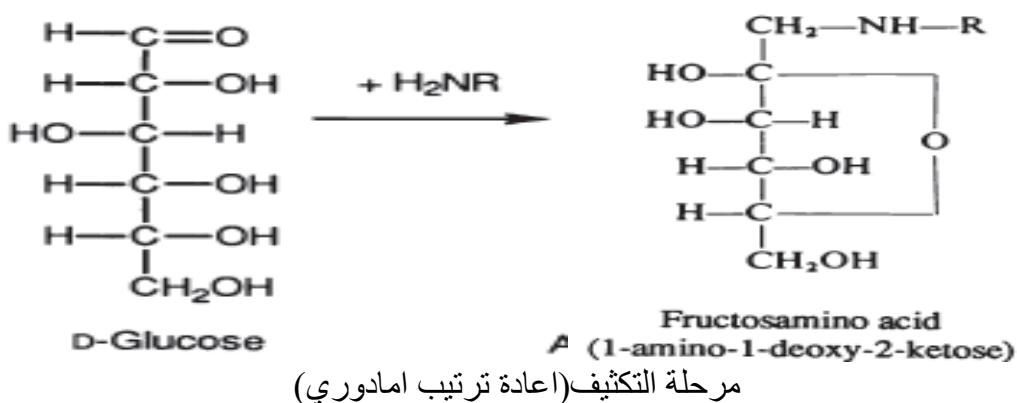
ب - هدم لا هوائي بسرعة بطيئة في درجة حرارة عالية ومحومة مرتفعة

ثم ت تكون صبغات بنية مع نواتج الهدم من المسارين (هدم لا هوائي او هوائي) بوجود المركبات الأمينية او بغيابها

تفاعل ميلارد Maillard reaction : سلسلة من التفاعلات الكيميائية التي يساهم بها مركب او عدة مركبات تؤدي في النهاية الى تكوين صبغات يتراوح لونها من الأصفر الى البني الداكن تسمى الميلانوينات Melanoidins ونكهات مختلفة ولا تساهم الإنزيمات في هذه التفاعلات

يشتمل تفاعل ميلارد الى ثلاثة مراحل:

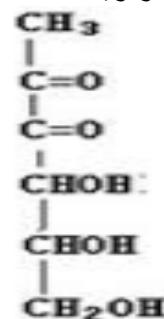
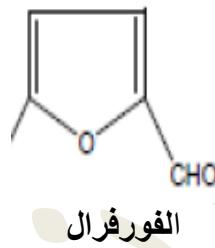
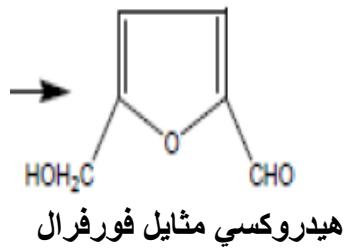
1 - التكثيف : تفاعل المجاميع الكاربونيلا (الالدهايدية او الكيتونية) الحرارة للسكريات المختلفة مع المجاميع الأمينية الحرارة للاحماض الأمينية او البروتينات وتكوين سكريات امينية (مثلاً بـدء بالكـلوكـوز يتـكونـ كـلوكـوزـ اـمـينـ) ، هذا المركـبـ كـلوكـوزـ اـمـينـ يـعادـ تـرتـيـبـ تـرـكـيـبـ ، فـاـذاـ بـدـأـ التـفـاعـلـ بـالـكـلوكـوزـ فـيـتـحـولـ إـلـىـ الـفـرـكـتـوـزـ اـمـينـ وـيـسـمـيـ التـفـاعـلـ اـعـادـةـ تـرـتـيـبـ اـمـادـورـيـ Amadori rearrangement ، اـمـاـ اـذـاـ بـدـأـ التـفـاعـلـ بـالـفـرـكـتـوـزـ فـيـتـكـونـ كـلوكـوزـ اـمـينـ وـيـسـمـيـ اـعـادـةـ تـرـتـيـبـ هـايـنـزـ Hynes



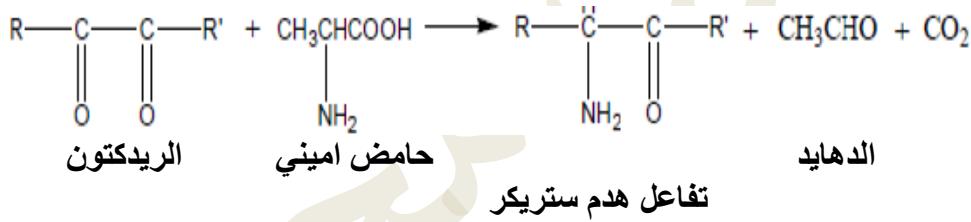
2 - مرحلة التجفيف والهدم والانشطار: السكريات الامينية تخضع للعديد من المسارات التفاعلية الهدمية وحسب ظروف التفاعل، مثلاً في نهاية هذه المرحلة وفي الوسط الحامضي يتكون مركبات الفورفال من السكريات الخامسة الكاربون، ويكون الهيدروكسي مثايل فورفال من السكريات سداسية الكاربون، وفي الوسط القلوي تتكون الريديكتونات Reductones والعديد من المنشطات الأخرى.

هدم ستريker Strecker degradation مسار فرعى من مرحلة التجفيف والهدم والانشطار للسكر الاميني (المكون في مرحلة التكثيف)، حيث تتفاعل الريديكتونات مع الاحماس الامينية والناتج:

- 1 - الدهايدرات تساهم في نكهة العديد من المنتجات الغذائية مثل اللحوم المعاملة حرارياً أو المنتجات المخبوزة
- 2 - الامينات الكيتونية التي تتكون بعضها مع بعض مكونة البايرازينات pyrazines التي تساهم في نكهة الأغذية المعاملة حرارياً.



تركيب كل من: الريديكتون



3 - التكوثر (البلمرة): تتكون نواتج الهدم والانشطار مثل الفورفال والهيدروكسي مثايل فورفال والريديكتونات والالدهايدات بعضها مع بعض سواء مع المركبات الامينية لتكوين مركبات ملونة يتراوح لونها من الاصفر إلى البني الداكن يطلق عليها صبغات الميلانوينات Melanoidins

تأثير ظروف التفاعل

- 1 - الحرارة تزداد سرعة تفاعل ميلارد بزيادة درجة الحرارة
- 2 - المحتوى المائي: تزداد سرعته بزيادة كمية الماء (على سرعة تفاعل محتوى رطوبى متوسط وقيمة النشاط المائي $0.6 - 0.8$)
- 3 - يرتفع معدل التفاعل بزيادة قيم pH ، والمعدل الأقصى لتفاعل ميلارد يكون في الوسط القاعدي الخفيف.

التشريع

- 1 - في محتوى مائي منخفض (وسط عالي التركيز) في نشاط مائي $0.2 - 0.3$ ، فان سرعة التفاعل ادنى ممكناً ، وفي محتوى مائي عالي جداً (وسط مخفف) فأن سرعة التفاعل تكون بطبيعة لانخفاض تركيز المواد المتفاعلة وقلة اتصال الجزيئات المتفاعلة
 - 2 - التبريد والتجميد يخفض من سرعة التفاعل
 - 3 - خفض الـ pH (وسط حامضي) يخفض من سرعة التفاعل
 - 4 - إضافة شائي أوكسيد الكبريت(SO_2) والكبريتات(SO_3^{2-}) ، تؤدي الى ارتباطها مع المجاميع الكاربونيلية الحرة وجعلها غير متوفّرة للتفاعل
 - 5 - إزالة او تغيير تركيب احد المكونات المساهمة في التفاعل ، يستخدم إنزيم الكلوکوز أوكسديز لتحويل الكلوکوز الى حامض الكلوکونيك
 - 6 - إزالة البروتينات بالترشيح او أدمصاصها على الفحم او بالمبادلات الايونية

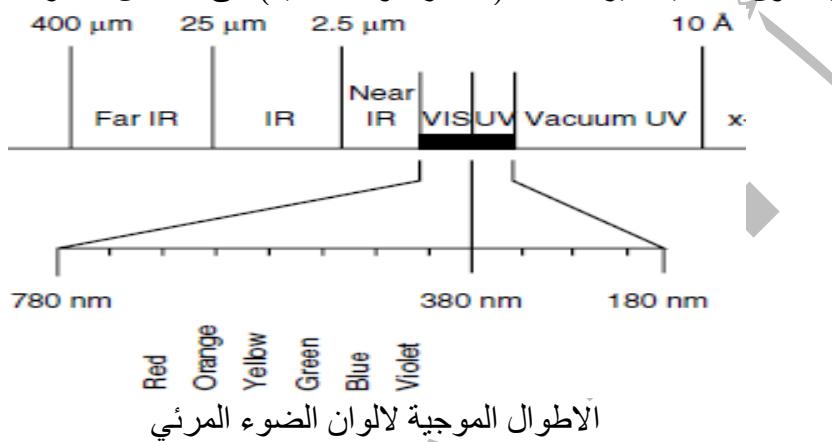
تأثیرات تفاعل میلارد

يعتبر تفاعل ميلارد من اهم القاعلات التي تحدث اثناء تصنيع وخزن الاغذية ومنتجاتها ، والعديد من مكونات الاغذية تساهم بها (اي مركب يحتوي على مجاميع كاربونيلية حرر (السكريات المختزلة) (واي مركب يحتوي على المجاميع الامينية الحرر مثلا: الاحماض الامينية) مما يؤدي الى تكثيف المركبات المائية في الماء التي تتشكل النكارة في الشفاف

- 1 - تكوين العديد من المركبات الطيارة وغير الطيارة والتي تؤثر على الكحمة (تكوين الكحمة غير المرعوبة)
 - 2 - تكوين اللون البني
 - 3 - خفض القيمة الغذائية
 - 4 - التأثير على مدى أمانية المنتوج الغذائي (تكوين مواد مطفرة او سرطنه) مثل تكوين الاكراليل أمайд ,*Acrylamide*
 - 5 - النواتج النهائية لتفاعل ميلارد غير متوافره حيويا ، وبشكل عام فإن اللايسين من أكثر الأحماض الأمينية مساهمه بهذا التفاعل في الأغذية المعاملة بالحرارة أثناء الخبازة والشوي والقلوي ، وينخفض التوافر الحيوي لللايسين في الأغذية السائلة والمساحيق الغذائية المصنعة تجاريا ، وبما إن اللايسين حامض أميني أساسي فإن هدمه بهذه الطريقة يخفض من القيمة الغذائية في الأغذية المخبوزة والمحمصة . عموما السيطرة على هذا التفاعل يمنح اللون والنكهات المرغوبة للعديد من المنتجات الغذائية مثل المنتجات المخبوزه واللحوم المعامله حراريا (الغلي والشوي والقلوي)

كيمياء الأغذية النظرية
المرحلة الثالثة/ قسم علوم الأغذية/ كلية الزراعة والغابات/ جامعة الموصل
لون الأغذية

اللون كل الأحساس التي تنشئ من نشاط شبكة العين ، والضوء المرئي طاقة أشعاعيه بمدى طول موجي بين 380-780 نانوميتر ، واللون مؤشر مهم لنوعية الأغذية ومنتجاتها ، ودوره مهم في تقبل الغذاء لكونه مؤشر على التغيرات الكيميائية والفيزيائية والميكروبيه، الا ان مظاهر قلة من الأغذية السائلة الرائقة الشفافة مثل الزيوت والمشروبات الرائقة عائد الى نفاذية الضوء ، بينما يعزى لون الأغذية غير الشفافة (العكارة أو الضبابية) الى انعكاس الضوء .



الصبغات **pigments** مركبات طبيعية تمنح اللون وتوجد في خلايا وأنسجة النباتات والحيوانات ، والعديد من صبغات الأغذية غير ثابتة أثناء التصنيع والخزن ، وتنثر ثباتية الصبغات بعوامل عده مثل وجود أو غياب الضوء والأوكسجين والعناصر المعدنية والعوامل المؤكسدة والمحترلة ودرجة الحرارة وفعالية الماء والـ pH ، وبسبب عدم ثباتية الصبغات الطبيعية في المنتج الغذائي فتضاف مواد ملونه اليه. يتم تناول واستهلاك الصبغات الطبيعية كجزء من الوجبات الغذائية اليومية في أغذية الانسان منذآلاف السنين فلذلك يعتبر استهلاكها من الناحية التغذوية أمينا

تصنف الصبغات الطبيعية اعتمادا على تركيبها الكيميائي الى:
أ - مركبات البايرول الرباعية وتشتمل على :

1- **مركبات الهيم Heme compounds**: تعتبر صبغات الهيم مثل المايوكلوبين myoglobin صبغه العضلات الرئيسية والهيموكلوبين Hemoglobin صبغة الدم فله أهميه ثانوية حيث يزال معظم الهيموكلوبين أثناء وذبح ونزع الحيوان وتخالف كمية المايوكلوبين بين العضلات اعتمادا على النوع والجنس والعمر والنشاط الفيزيائي وموقع العضلة ،

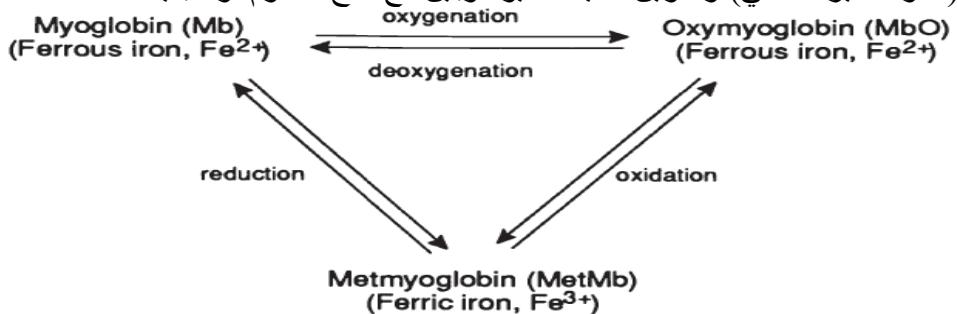
تركيب المايوكلوبين : يتكون المايوكلوبين من 1 - بروتين كروي بهيئة سلسله ببتيديه أحاديه ويسمى الكلوبين Globin ، متصلة بـ 2 - حلقة البورفيرين Porphyrin وهي المسؤولة عن امتصاص الضوء ومنح اللون، تتكون حلقة البورفيرين من اربعة حلقات بايرول Pyrrole مرتبطة بعضها مع بعض ومتصلة بـ 3 - ذرة حديد مركزيه تمتلك ستة مواقع ارتباطيه أربعة منها مرتبطة بأربع ذرات نيتروجين لحلقات البايرول الأربعه والموقع الخامس مرتبط بذرة النيتروجين لهستدين الكلوبين أما الموضع السادس فله القدرة على الارتباط مع الأوكسجين .
ان وظيفة المايوكلوبين هو خزن الأوكسجين داخل الأنسجة وجعله متوفرا للإيض الغذائي .

الحالة التأكسدية للمايوكلوبين :

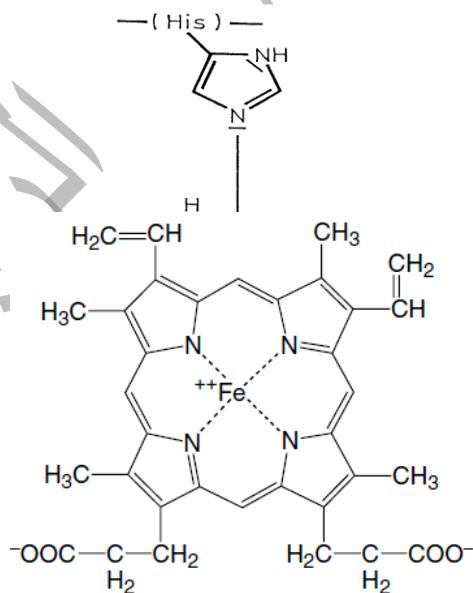
يتحدد لون اللحوم بكميائة المايوكلوبين وحالته أثناء الأكسدة ، يمكن أن يوجد الحديد في صورتين ، أما بصورة حيدرو مختزل (Fe^{2+}) أو حيدريك مؤكسد (Fe^{3+}) ، ويجب تمييز حالة oxygenation عن حالة الـ الأكسدة oxidation للمايوكلوبين كما يلي :

1- عند ارتباط الأوكسجين الجزيئي مع المايوكلوبين فيتكون الأوكسي مايوكلوبين Oxymyoglobin ، وهذه العملية يطلق عليها الـ Oxygenation ،
2 - عند أكسدة Oxidation المايوكلوبين فان ذرة الحديد تتحول الى حالة الحيدريك ويكون الميت مايوكلوبين (MMb) ،

ان حالة الحديد الناقص الارتباط في الموقع السادس فتسمي الصبغة المايوكلوبين وان أنسجة اللحوم التي تحتوي على المايوكلوبين تكون ذات لون أحمر بنفسي أو وردي ،
ان ارتباط الأوكسجين الجزيئي في الموقع السادس مع ذرة الحديد الهيمي Oxygenation يؤدي الى تكوين الأوكسي مايوكلوبين وتحول لون اللحم الى الاحمر البراق ،
تؤدي اكسدة المايوكلوبين والأوكسي مايوكلوبين Oxidation الى تحول الحديد الى حيدريك (تحول غير عكسي) وتكون الميت مايوكلوبين مع منح اللحوم لونا بنيا ،



تغيرات المايوكلوبين في اللحم

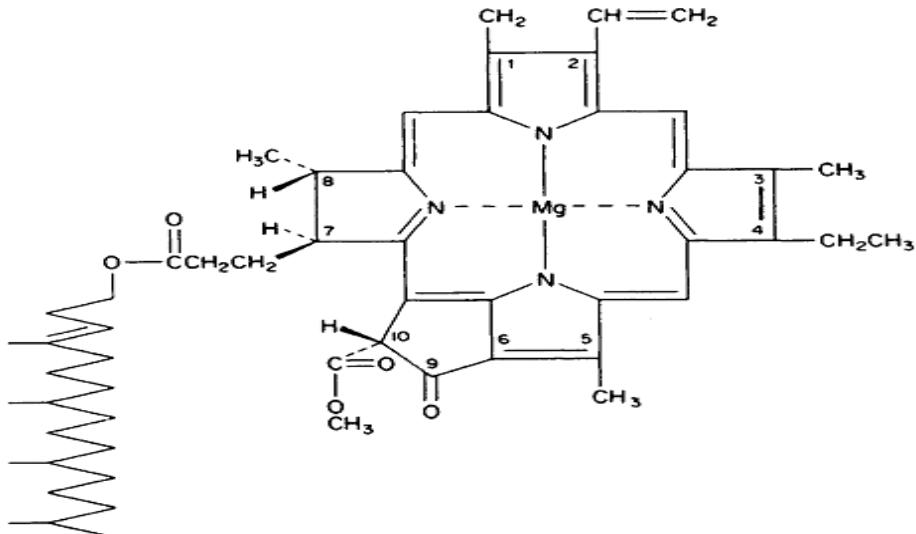


التركيب الكيميائي للمايوكلوبين

2 - الكلوروفيلات Chlorophylls

تركيب الكلوروفيلات ومشتقاتها : من الصبغات الحاسدة للضوء في النباتات الخضراء والطحالب والبكتيريا الضوئية ، وهي معقدات المغنيسيوم مع البورفين Porphin ، والبورفين ذو تركيب حالي غير متشبع ويكون من أربع حلقات بايرول مرتبط بعضها مع بعض .

توجد العديد من الكلورو فيلات في الطبيعة وتراكيتها تختلف في المجاميع الوظيفية المرتبطة بحلقات البايرول ، يوجد كلورو فيل a و b في النباتات الخضراء وبنسبة 1:3 ، وهي تختلف بالمجموعة المرتبطة بذرة الكاربون 3 ،



التركيب العام للكلورو فيلات

الفيفايتين Pheophytin : مشتق الكلورو فيل الخلالي من المغنيسيوم
 الكلورو فيل Chlorophyllide : مشتق الكلورو فيل الخلالي من الفايتول
 الفيفوربيد Pheophorbide : مشتق الكلورو فيل الخلالي من المغنيسيوم والفايتول

التغيرات غير المرغوبة للكلورو فيلات

- 1 - يزيل إنزيم الكلورو فيليز Chlorophyllase وحدة الفايتول من جزيئة الكلورو فيل وإن درجة الحرارة المثلث لعمله بين 60 - 82.2 م° ويفقد فعاليته في 100 م° ،
- 2 - تأثير الحامض والحرارة : عند تسخين النسيج النباتي تزال ذرة المغنيسيوم من الكلورو فيل وتستبدل بذرتى هيدروجين وتكون الفيفايتين Pheophytin ذو اللون البنى الزيتوني ، يكون الكلورو فيل غير ثابت بدرجة كبيرة جدا تجاه الحرارة في البيئة الحامضية (pH = 3) ، وينخفض الـ pH أثناء تسخين النسيج النباتي بسبب تحرر الأحماض العضوية الذي يعدل من خلال التحفيز الحراري وتمزق الأغشية الخلوية وتزداد نفاذية أيونات الهيدروجين عبر الأغشية الخلوية ، إن التغيرات في الكلورو فيل أثناء التسخين تستمر استنادا إلى التسلسل التالي :

Chlorophyll → Pheophytin → Pyropheophytin .

يعتبر البايروفيفايتين مشتق كلورو فيلي مسؤول عن اللون الأخضر الزيتوني في العديد من الخضروات المعلبة ، وسبب أحلال ذرة المغنيسيوم في الكلورو فيل ذو اللون الأخضر بآيونات الهيدروجين تكون الفيفوربيد ذو اللون البنى الزيتوني ،
 تكوين المعقّدات المعدنية

يمكن أحلال آيونات الخارصين والنحاس بسهولة محل ذرتى الهيدروجين داخل حلقة البورفرين الخلالية من المغنيسيوم للمشتقة الكلورو فيلي وتكون المعقّدات المعدنية ذات لون أخضر ، هذه المعقّدات النحاسية والخارصينية أكثر ثباتا في البيئة الحامضية مقارنة بـ البيئة القلوية
 تقنيات حفظ اللون الأخضر لـ الكلورو فيل

- 1- معادلة الحموضة : يتم إضافة عوامل قلوية مثل أوكسيد الكالسيوم أو مزيرج من كاربونات المغنيسيوم وكاربونات الصوديوم مع فوسفات الصوديوم إلى ماء السلق للمحافظة على pH المنتج أو رفع الـ pH إلى 7 ، (الا ان هذه المعاملة تؤدي إلى تطرية النسيج النباتي وتنمك النكهة القلوية) ، الا ان الدمج مع هيدروكسيد الكالسيوم أو المغنيسيوم تؤدي إلى صلاحة النسيج النباتي

ورفع pH مع المحافظة على القوام ، وهذا الدمج في المعاملات يطلق عليها عملية Blair process، إلا إن التطبيق التجاري لهذه المعاملات غير ناجح بسبب عدم قدرة العوامل القلوية بالاستمرار على معادلة الأحماض داخل الأنسجة لفترة طويلة ومن ثم إلى تغيرات وفقد في اللون الأخضر للخضروات المصنعة ،

2- الفعل الإنزيمي : اقتراح السلق في درجة حرارة بين 54-76م والمستخدم لتنبيط الإنزيمات للاحتفاظ بأكبر كمية ممكنة من الكلوروفيل، بالفعل المحفز الحراري لتحويل الكلوروفيلات إلى الكلوروفيليدات بإنزيم الكلوروفيليز إلا إن هذه الطريقة غير كافية للوصول إلى متطلبات العمليات التصنيعية التجارية .

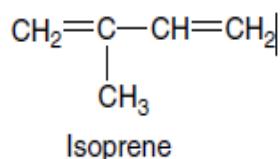
3- تكوين المعقدات اللونية: تكوين معقد مشتق الكلوروفيل(الفيوفايتين) مع الخارصين أو النحاس ،

ب - التيريبينويات الرباعية Tetraterpenoids

الكاروتينوидات: من أكثر الصبغات انتشارا في الطبيعة ذات اللون الأصفر - الأحمر والتركيب الأساس للكاروتينويدات هو وحدات من الإيزوبرين Isoprene ترتبط تساهميا ثمان وحدات منها لتكوين جزيئه متناسقة ، ويشتق تركيب بقية الكاروتينويدات من هذا التركيب الأولي الذي يتكون من 40 ذرة كARBON

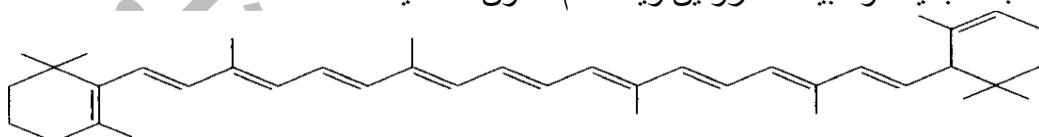
تصنيف الكاروتينويدات إلى مجموعتين رئيسيتين:

- 1 - الكاروتينات Carotenes الهيدروكاربونية
- 2 - الزانثوفيلات Xanthophylls تحتوي تراكيبيها الهيدروكاربونية على الأوكسجين بهيئة مجاميع هيدروكسيل أو إيبوكسي أو ألدهايد أو كيتون ،

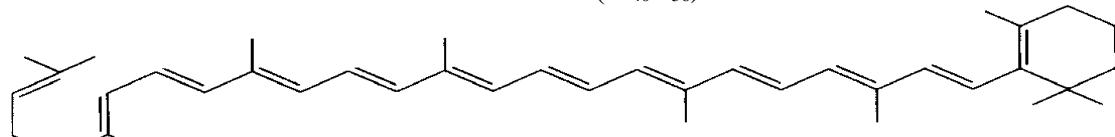


تركيب وحدة الإيزوبرين

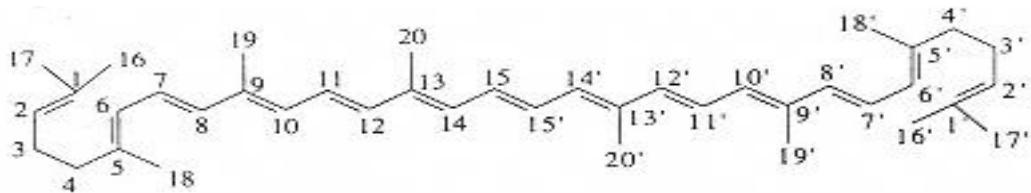
تحتوي تراكيبي بعض صبغات الكاروتينات مجموعتين طرفيتين حلقيتين مغلقة مثل صبغة بيتا - كاروتين ذات اللون البرتقالي في الجزر الأصفر والبرتقالي ، بينما صبغات أخرى تمتلك حلقة مغلقة واحدة مثل صبغة كاما - كاروتين ذات اللون البرتقالي في ثمار المشمش ، ومن الأمثلة على التي لا تمتلك مجموعة طرفية حلقة مغلقة صبغة الليكوبين Lycopene ذات اللون الأحمر في ثمار الطماطم والرقي والتي لا تمتلك فعالية فيتامين A . إن الكاروتينويد الشائع في الأنسجة النباتية هو البيتا - كاروتين ويستخدم كملون للأغذية ،



α - Carotene ($\text{C}_{40}\text{H}_{56}$)



γ -carotene



الليكوبين

الخواص الكيميائية

الأكسدة: تتأكسد الكاروتينوидات بسهولة باوكسجين الهواء بسبب احتواء تركيبها على عدد كبير من الأواصر المزدوجة المترنة، وتؤدي إلى فقدان لونها ، ومنه تفقد الكاروتينويدات فعاليتها كمصادر أولية لفيتامين A وتحت الانشطارات التأكسديه في موقع مختلفة على طول السلسلة الهيدروكاربونيه ،

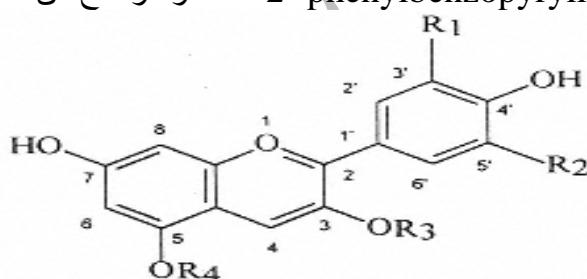
الكاروتينويدات كمواد مضاده للاكسدة

تعتبر الكاروتينويدات مركبات ماسكه للأوكسجين ومنه فإن لها القدرة على حماية الأنسجة الخلوية من الهدم التأكسدي ، افترض منه ان للكاروتينويدات القدرة على خفض مخاطر السرطان وأمراض الجهاز الدموي والعمليات المؤدية إلى الشيخوخة

ج - الفلافونويدات Flavonoids مثل

الأنثوسيانينات Anthocyanins: تتنتمي الأنثوسيانينات إلى مجموعة الفلافونويدات والتي تعتبر من ضمن المركبات الفينولية وهي من أهم وأكثر مجاميع الصبغات إنتشارا في المملكة النباتية ومسئولة عن مدى واسع من الألوان النباتية مثل الأزرق والبنفسجي والأرجواني والأحمر والبرتقالي .

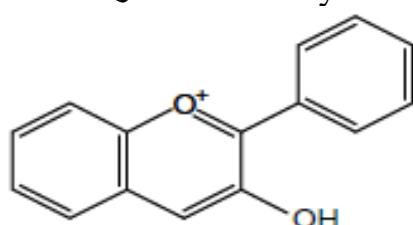
التركيب: إن التركيب الاساس للأنثوسيانينات هو مشتقات متعددة الهيدروكسيل او متعددة الميثوكسيل -L-2- فناليل بيبنزو بيريليلوم لملح الفلافيليوم بهيئة كلايكوسيدات -2-phenylbenzopyrylium Flavylium salt



The flavylium cation : R₁ and R₂ = - H or - OH or - OCH₃

R₃ = - glycosyl, R₄ = - H or - glycosyl (وحدة سكريه)

عند فصل الجزء السكري من جزيئ الأنثوسيانين ، فيطلق على الجزء غير السكري (الأنثوسيانيدين aglycone) Anthocyanidin . كما هو ملاحظ من الشكل التالي



Anthocyanidins

التركيب العام للأنثوسيانيدينات

وتحتختلف الأنثوسيانينات فيما بينها

1 - عدد مجاميع الهيدروكسيل ومجاميع الميثوكسي

2 - نوع و عدد وحدات السكر (الكلوكوز والرامنوز واللاكتوز والارابينوز والزاليوز وسكريات ثنائية وثلاثية متجانسة وغير متجانسة والتي تكون الجزء السكري للأنثوسيانينات) وموقع اتصالها مع الجزء غير السكري

3 - نوع و عدد الأحماض العضوية وموقع اتصالها مع الجزء السكري ، ينشئ لون الأنثوسيانينات من تهيج الأوصار المزدوجة لجزيئاتها من قبل الضوء المرئي ووجودها أساس لظهور اللون .

تزداد دكانة لون جزيئات الأنثوسيانينات بزيادة عدد المجاميع الوظيفية في تراكيبيها و تؤدي زيادة مجاميع الهيدروكسيل في تركيب جزيئ الأنثوسيانينات الى تحول اللون البرتقالي الأحمر الى اللون الأزرق البنفسجي والعكس صحيح عند زيادة مجاميع الميثوكسي في تراكيبيها ، كذلك لنوع و عدد وحدات السكر والتغير في pH والعناصر المعدنية ووجود الصبغات الأخرى تأثير على اللون ، و الأنثوسيانيدينات أقل ذوبانا من الأنثوسيانينات في الماء ، وبسبب الاختلاف التركيبى بين هذه الأنواع من الأنثوسيانينات فإنه يوجد أكثر من 600 نوع منها في المملكة النباتية وتحتوي النباتات على مزيج من أنواع وبنسب مختلفة منها بين 20 ملغم/100 وزن طازج - بعض غرامات 100/غم من هذه الصبغات .

ثباتية لون الأنثوسيانينات

الأنثوسيانينات صبغات ثابتة في البيئة الحامضية ويتأثر لون الأنثوسيانينات ودكتنه بالمجاميع الوظيفية المرتبطة بالجزء غير السكري ويفسر هدم الأنثوسيانينات ليس فقط خلال الاستخلاص من النسيج النباتي بل أيضا خلال تصنيع وخزن المنتجات الغذائية ومن العوامل المؤثرة على هدمها درجة الحرارة والأوكسجين والـ pH ووجود الانزيمات الهاامة وحامض الأسكوربيك وثنائي أوكسيد الكبريت وايونات المعادن والسكريات . فمثلاً أن زيادة محتوى جزيئ الأنثوسيانينات من مجاميع الهيدروكسيل تخفض من ثباتيتها والعكس صحيح بزيادة محتواها من مجاميع الميثوكسيل ووجود السكريات يزيد من ثباتيتها وتتخفض ثباتيتها بزيادة درجة الحرارة ووجود الضوء والأوكسجين ونواتج اكسدة حامض الأسكوربيك وثنائي أوكسيد الكبريت والانزيمات المحلة والانزيمات الفينولية

كيمياء الأغذية النظري

المرحلة الثالثة/ قسم علوم الأغذية/ كلية الزراعة والغابات/ جامعة الموصل

إنزيمات الأغذية Foods enzymes

الإنزيمات محفزات حيوية تؤدي إلى تسريع التفاعلات الكيميائية الحيوية داخل الخلايا وخارجها ، وتنجز وظائف متخصصة ، خواص الإنزيمات تتصف الإنزيمات بـ :

1- تسريع التفاعل بخفض طاقة التنشيط

2- معظم الإنزيمات متخصصة لتفاعل معين

3 - يمكن السيطرة على التفاعلات الإنزيمية

تركيب الإنزيم: الإنزيمات نوع خاص من البروتينات تتكون من سلسلة ببتيدية متعددة واحدة أو أكثر ، بعض الإنزيمات لا تحتاج لفعاليتها مجاميع كيميائية اي تعتمد فعالية الإنزيم على مكونه البروتيني فقط .

والنوع الآخر من الإنزيمات يرتبط مكونها البروتيني مع مكونات كيميائية تسهل من فعاليتها كمحفزات وفي هذه الحالة يطلق عليها Holoenzyme (الإنزيم الكامل) الذي يتكون من جزء بروتيني يسمى Apoenzyme (وهو غير فعال في تركيبه البروتيني) متصل به مواد غير بروتينية يطلق عليها عوامل مرافقه Co-factors قد تكون اما من : ايونات غير عضوية مثل ايون Fe^{2+} ، Mn^{2+} ، Mg^{2+} أو جزيئات عضوية يطلق عليها مرافقات إنزيمية- Co enzymes تشتغل عادة من الفيتامينات والتي تصنف الى المجاميع التكميلية Prosthetic groups حيث يرتبط العامل المرافق أو المرافق الإنزيمي بقوه مع الإنزيم ، ومثال لهذه المجموعة الفلافين أدينين داير نيوكلوتايد Flavine Adenine Dinucleotide (FAD) وهو جزء من إنزيم الكلوکوز أوكسیديز ، وايضا من الممكن ان العوامل المرافقه ترتبط بالإنزيم ارتباط ضعيف عندما يبدأ الإنزيم بعمله التحفيزي وتنفصل عنه بعد إنتهاء التفاعل اي لا تعتبر العوامل المرافقه هنا من التركيب الاساسي للإنزيم .

تخلق بعض الإنزيمات في الخلايا بهيئة غير فعاله يطلق عليها طليعة الإنزيم Proenzyme أو مولد الإنزيم (الزيموجين) Zymogen لحماية الخلايا من الفعل غير المنظم لها وهو (اي الإنزيم) يحتوي على عدة احماض امينيه اضافية في جزيئه الإنزيم البروتينيه والتي تزال ومن ثم يصبح الإنزيم فعالا ، و يحتوي الإنزيم على موقع ذو شكل هندسي متخصص يطلق عليه الموقع الفعال Active site والذي يحدث فيها الارتباط والتفاعل مع المادة الخاضعة (الركيزه) Substrate ، و يشغل حيز بسيط من سطح الإنزيم ويكون من عدد ونوع محدد من الأحماض الأمينية لتعطي شكلًا محدداً يناسب هيئة المادة الخاضعة .

الإنزيمات ودورها في التصنيع الغذائي:

لاستخدام الإنزيمات في التصنيع الغذائي الفوائد التالية:

1- بدائل للمواد الكيميائية المستخدمة في العمليات التصنيعية.

2- خفض تلوث البيئة عبر خفض استهلاك الطاقة والمخلفات الحيوية.

3- التفاعلات الإنزيمية تفاعلات متخصصة لا تؤدي الى تفاعلات فرعية

4- تمنح العمليات التصنيعية التي تستخدم الإنزيمات منتجات ذات نوعية عالية

5- تسمح الإنزيمات بان تجري الخطوات التصنيعية وفقا لما هو مطلوب مثل إنتاج مركز عصير التفاح الرائق بإنزيم البكتينيز Pectinase.

أمثله على الإنزيمات المستخدمة في التصنيع الغذائي :

1- الأستيريزات Esterases : هذه الإنزيمات تحلل الأواصر الأستيريه في جزيئات الكليسيرولات ثلاثة الاصيل وناتج التحلل أحماض دهنية حرة وكتحولات وأهمها :

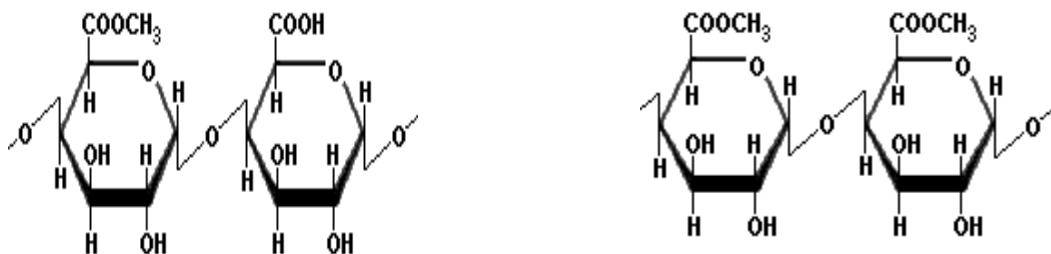
اللاببيزات lipases التي لها القدرة على إن تحليل الأوصار الستيرية للكلسيرولات ثلاثية الأسالي إلى كحول الكلسيروول وأحماض دهنية حرة ، والتي تؤدي إلى ظاهرة الترنسن التحلل للدهنيات (راجع فصل دهنيات الأغذية) ، ويسبب وجود هذه الإنزيمات في البذور الزيتية تحمل زيوتها، وفي بعض الحالات يكون استخدامها مفيدة لإنتاج دهون ذات محتوى عالي من الأحماض الدهنية الأساسية ومحتوى منخفض من الأحماض الدهنية نوع الـ trans . وأيضا ذات فعل مرغوب به في بعض منتجات الشوكولاتة

2 - الأميليزات : Amylases : تحلل الأوصار الكلايوكسيديه بين وحدات السكر المكونه للسكريات المكونه للمحودة التكواثر ، (يراجع فصل الكاربوهيدرات ، متحللات النشا)

3 - الإنزيمات البكتينيه Pectic enzymes

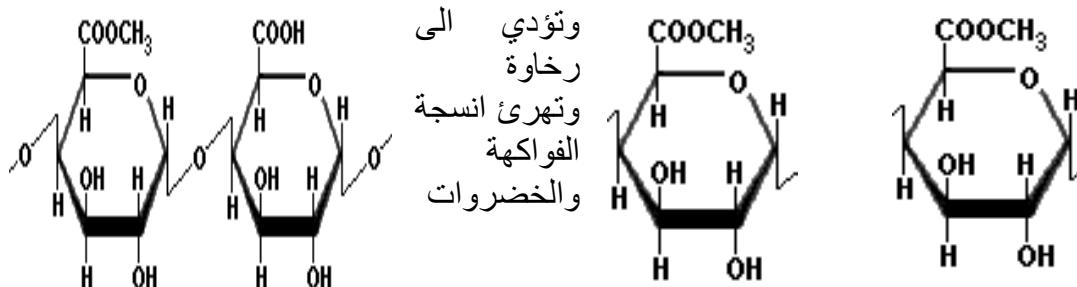
توجد عدة مجاميع من الإنزيمات البكتينيه منها

أ - البكتين استريلز Pectin esterase: يزيل هذا الإنزيم مجاميع الميثوكسييل من وحدات حامض الكلاكتيورونيك المكونه لجزئية البكتين ويسبب وجود هذه الإنزيمات انفصال قوام العصائر الليبية إلى جزء رائق في الأعلى وجزء عكر في الأسفل. توجد هذه الإنزيمات في البكتيريا والاعفان وفي ثمار الحمضيات والطماطة، وتتطلب بعض أنواع العصائر إن يكون قوامها عكرا (ليبا) للحصول على المظهر المرغوب ، إن تثبيط هذه الإنزيمات أثناء إنتاج منتجات الطماطة والعصائر الليبية من الأمور المهمة جدا لمنع انفصال القوام ، وللحفاظ على ثباتية العكارة في عصائر الفاكهة الليبية فتستخدم البسترة السريعة (درجة حرارة عالية و زمن قصير) ، وتهشم ثمار الطماطة في درجة حرارة عالية لتثبيط هذه الإنزيمات (طريقة التوقف الساخن). Hot-break .



آلية عمل إنزيم البكتين استريلز

ب - إنزيمات البولي كلاكتيورونيك Polygalacturonase: تحلل الأوصار الكلايوكسيديه بين وحدات حامض الكلاكتيورونيك المكونه للمواد البكتينيه ، وتوجد في الأعفان والبكتيريا و النباتات



آلية عمل إنزيم البولي الاكتيورونيك

4 - البروتيزات Proteases: هذه الإنزيمات تحلل الأوصار الستيريدية بين وحدات الأحماض الامينية المكونه للبروتينات وتصنف إلى :

أ - البروتيزات الحامضيه : هذه الإنزيمات لها فعاليه مثلى في pH منخفض، وأهمها الـ بيسين والـ رينين (الـ كيموسين) المستخدم في صناعة الجبن.

ب - إنزيمات البروتين السيرينية: تشمل هذه المجموعة على إنزيمات الكيموتروبين Trypsin و التربسين Chymotrypsin والالياستيز Elastase

ج- إنزيمات بروتيرن السلفهایدرایل: يتضمن وجود مجاميع السلفهایدرایل في جزيئات المادة الخاضعة لعمل الإنزيم، معظمها موجود في النباتات وأهمها البابين Papain والفسين Ficin و تستخد لمنع الثباتية لبعض أنواع المشروبات وعدم تأثيرها بالأنجماد، لأن وجود جزيئات البروتينات الكبيرة فيها تؤدي إلى الضبابية والعكاره عند الخزن في درجات حرارة منخفضة، إلا إن التحلل المسيطر عليه بهذه الإنزيمات يؤدي إلى خفض الوزن الجزيئي لها بحيث تبقى بهيئة معلق ، ومن الاستخدامات الأخرى لها هو في تطريدة اللحوم

5 - إنزيمات الأكسدة-اخترال (الأوكسيدو - ريدكتيزات) Oxidoreductases

أ - الفينوليلزات Phenolases: (راجع محاشرة التلون البني الإنزيمي)

ب - الكلوکوز أوكسيديز Glucose Oxidase: يحفز هذا الإنزيم أكسدة الكلوکوز إلى حامض الكلوکونيك gluconic acid ، يستخدم الكلوکوز أوكسيديز لإزالة الأوكسجين المتبقى في الفراغ الراسي في المنتجات الغذائية المعبئة في قناني زجاجيه أو المعلبة في علب معدنية أو إزالة الأوكسجين الذائب الذي يؤكسد حامض الاسكوربيك في عصائر الحمضيات و تكوين لون داكن ونكهة غير مرغوبه ويستخدم ايضا لإزالة الكلوکوز من البيض قبل التجفيف لمنع تفاعل ميلارد

الإنزيمات الثابتة Immobilized Enzymes

إن من أهم التطورات في استخدام الإنزيمات للتصنيع الغذائي هو تثبيت الإنزيمات على مادة مدعمه خاملة غير ذائبة بالماء ثم سريان تيار محلول المادة الخاضعة على هذه الإنزيمات المثبتة بشكل مستمر وفوائد هذه الطريقة هو

احتفاظ الإنزيم بفعاليته

و سهولة استبعاد الإنزيم أو إضافته إلى مزيج التفاعل

و زيادة كفاءة الإنزيم

و من أهم استخدامات هذه التقنية هو استخدام إنزيم الكلوکوز ايزوميريز الثابت لإنتاج شراب الذرة عالي المحتوى الفركتوزي من شراب الكلوکوز