

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** والعلاقات بين كل المكونات الحيوية وغير الحيوية المكونه 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 والخرن،

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

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** مايلي
- 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 بالنسب المطلوبة لتخليق انسجة الجسم
 - 2 - البقوليات والنقل والبذور الزيتية هي غنية بالبروتينات ولكنها لا تحتوي على كل الاحماض الامينية الاساسية التي يحتاجها جسم الانسان
- C - الاغذية الدفاعية والمنظمة : 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

1 – الاغذية الغنية بالفيتامينات والعناصر المعدنية وبروتيناتها عالية القيمة الغذائية مثل الحليب والبيض والاسماك 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

**يوجد الماء في :

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

* يعبر عن وجود الماء في الغذاء بمصطلح المحتوى الرطوبي Moisture content أو

مصطلح النشاط المائي (aw) water activity للغذاء

مصطلح الرطوبة : مرتبط بكمية الماء الموجودة في الغذاء

مصطلح النشاط المائي مرتبط بالهيئة التي يوجد بها الماء في الغذاء

جدول 1(للاطلاع) المحتوى الرطوبي في بعض انواع الاغذية SR(للاطلاع)

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

يوجد الماء في الاغذية بثلاث هيئات

1 – 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 تتواجد بها الهيئات الثلاث

ان الهيئة التي تتواجد بها الماء في الغذاء تحدد الخواص الفيزيائية للغذاء

مثال الحليب السائل وثمار التفاح تحتوي على نفس الكمية من الماء تقريبا ولكن يختلف الماء في كليهما من ناحية الصفات الفيزيائية

* الماء الحر FREE WATER

اغلب الماء في الغذاء الطازج يطلق عليه الماء الحر (غير مرتبط مع جزيئات مركبات اخرى) ويمكن لقسم من هذا الماء ان يكون محجوزا في المسامات والانابيب الشعرية (كحالة مشابه للماء في الاسفنج)

* هذا الماء (خواصه)

يمكن ان يزال بسهولة بالضغط البسيط

يمكن ان يسلك سلوك العامل المشتت

وكمذيب

يمكن ازالته 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 بجدران الخلايا وبالبروتينات

*** الماء المرتبط BOUND WATER

الماء الذي يبقى غير منجمدا في درجات حرارة اقل 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 اقل من 6%

في الانسجة الحيوانية من 8 – 10 %

النشاط المائي 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 يتناسب

عكسيا 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

النقي (P_0) المقاسان في نفس الدرجة الحرارية

$$a_w = \frac{p}{p_o}$$

يقاس الضغط البخاري بجهاز يطلق عليه المانوميتر manometer



في المصطلحات البسيطة فان a_w هي مقياس للرطوبة النسبية (RH) relative humidity

فعند ضرب قيمة النشاط المائي بـ 100 فالقيمة الناتجة هي قيمة توازن الرطوبة النسبية ERH

عندما يكون الرطوبة المحيطة بالمادة الغذائية في حالة توازن مع ماموجود في الغذاء

** تعرف توازن الرطوبة النسبية للمنتج الغذائي بأنها الرطوبة النسبية للهواء المحيط بالغذاء

والذي يكون فيه المنتج الغذائي اما يكتسب او 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 المائي لبعض الأغذية (للاطلاع)

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

بعض الأغذية ثابتة في محتوى رطوبي منخفض بينما قسما منها ثابتة نسبيا في محتوى رطوبي عالي مثال :

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

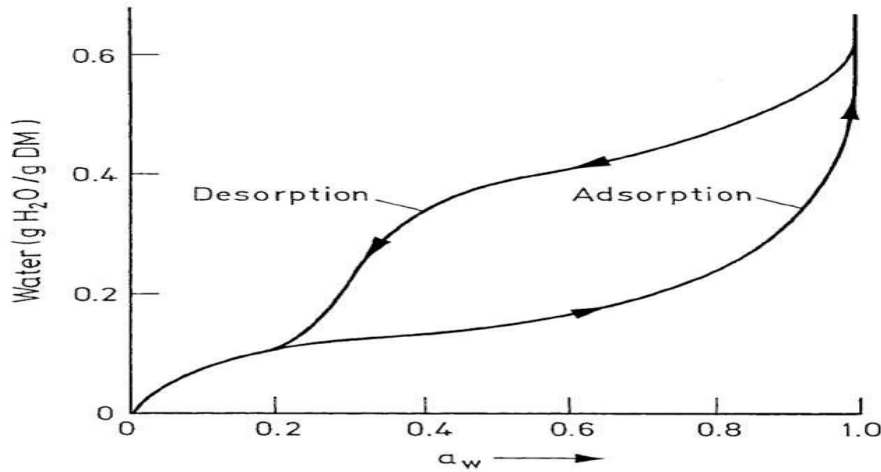
** النشاط المائي كمصطلح ذو علاقة غير خطية مع المحتوى المائي وهذه العلاقة تسمى منحنى الامتزاز الحراري للرطوبة Moisture sorption isotherm curve ويمكن تقسيمه الى قسمين

1 - منحنى الادمصاص 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 الادمصاص لايتطابق مع منحنى فقدان كما يتضح من الرسم البياني التالي



للنشاط المائي دور مهم في حفظ الاغذية

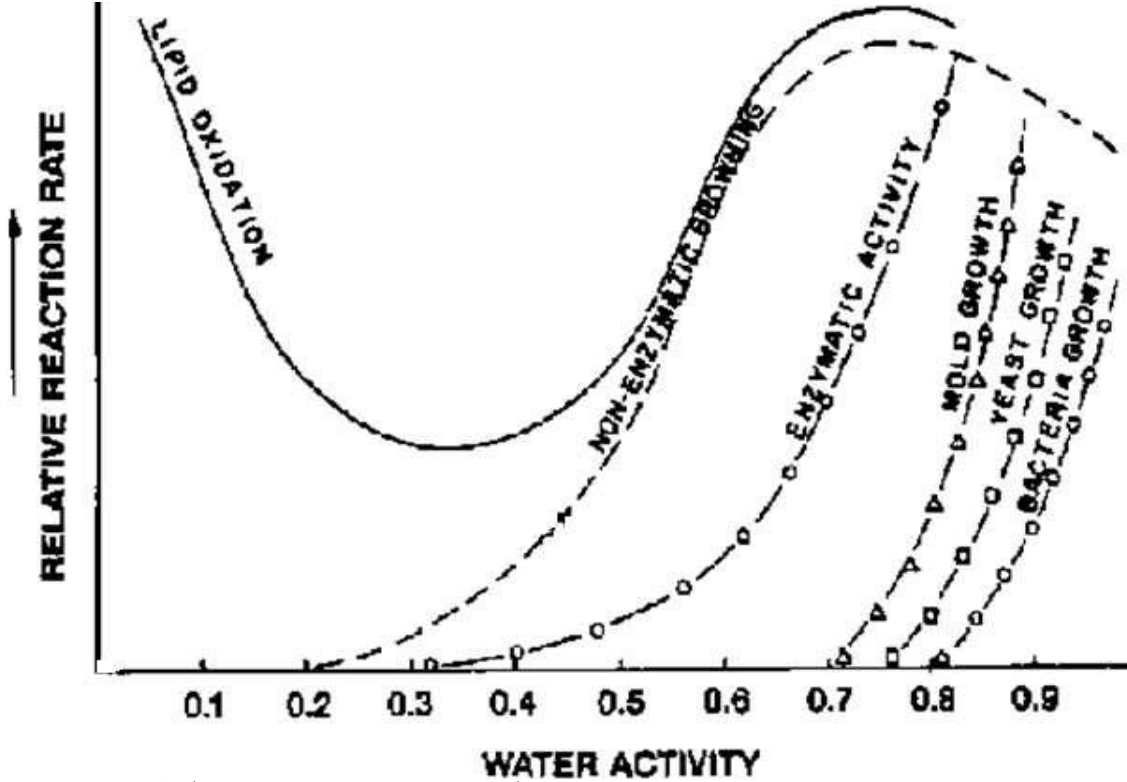
مثال :كل كائن حي مجهري له نشاط مائي حرجة اقل منها لايمكن ان ينمو

1-المرضية لايمكن ان تنمو في نشاط مائي اقل من 0.86

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

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

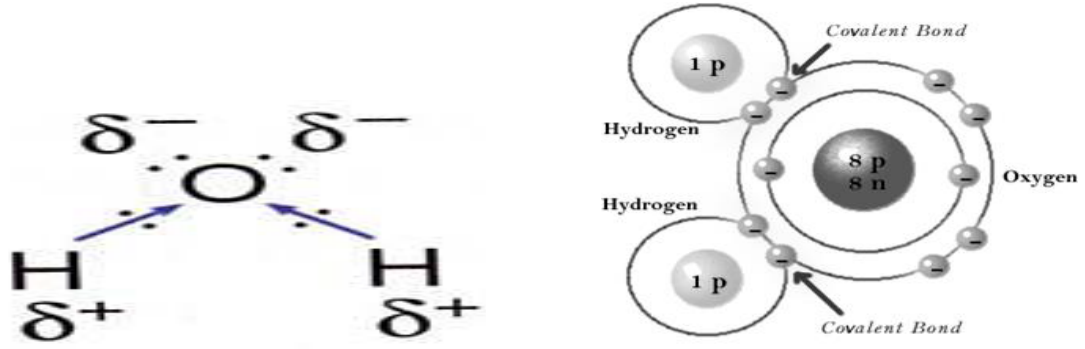
3- اكسدة الدهون تكون ادنى مايمكن في قيم نشاط مائي 0.2—0.3 واعلى مايمكن في قيم نشاط مائي 0.8 كما هو موضح من المنحنى التالي



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

- ** ان من من المهم السيطرة على المحتوى الرطوبي للمنتج الغذائي للأسباب التالية:**
- 1 - الماء مذيب للجزيئات الصغيرة لتكوين المحاليل الحقيقية وايضا وسط مشتمت للجزيئات الكبيرة لتكوين محاليل مشتمته .
 - 2 - الماء مسؤول عن جودة الأغذية التي تتأثر بالتغيرات الكيميائية والفيزيائية والميكروبية ومدى ثباتية وتقبله للتلف .
 - 3 - الماء عامل محدد للصفات الحسية مثل القوام (يؤثر الماء على تركيب ومظهر الغذاء) والنكهة

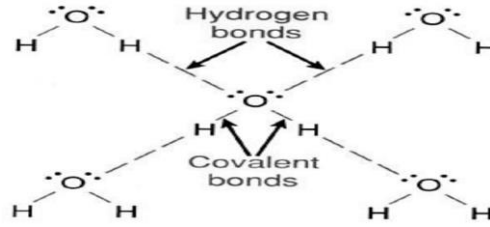
صفات الماء يمتلك الماء صفات مميزة لكونه يسلك الماء سلوكا مختلفا عن بقية المركبات الأخرى ويعزى هذا الى وجود الأواصر الهيدروجينية بين جزيئات الماء والى تركيب جزيئة الماء ، تتكون جزيئة الماء من ذرتي هيدروجين مرتبطة تساهميا مع ذرة أوكسجين ، تمتلك ذرة الأوكسجين شحنتين سالبتين قوية بسبب سحبه الالكترونات من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



توزيع الشحنات لجزيئة الماء

توزيع الالكترونات ونوع الاصره لجزيئة الماء

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



الأصرة التساهمية لجزيئه ماء والأصرة الهيدروجينية بين جزيئات الماء

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

• يؤدي إضافة إي مادة للماء إلى:

- 1 - تغير خواص كل من المادة والماء .
 - 2 - إرتفاع نقطة الغليان واللزوجة وإنخفاض نقطة الإنجماد للمحلول .
 - 3 - ينخفض عدد الأواصر الهيدروجينية بين جزيئات الماء وهذا يسهل من تميئ المواد المذابة ,
- ##** والمادة المضافة للماء تكون أما ذائبة Dissolve أو مشتته Disperse أو معلقه Suspende ,
- **** انواع المحاليل :

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

أ - المحلول الايوني Ionic: يتكون المحلول الأيوني عند تأين جزيئات المادة المذابة في الماء وتنفصل إلى أيونات وتحاط وتنمى بجزيئات الماء مثل محلول ملح الطعام NaCl.

ب - المحلول الجزيئي Molecular: يؤدي إضافة جزيئات السكر او الكحول الي الماء تكوين محاليل جزيئية , هذه الجزيئات المحبة للماء Hydrophilic تنمى بالأواصر الهيدروجينية بين المجاميع القطبية لهذين المركبين مع جزيئات الماء إلا إن الجزيئات المذابة تحتفظ بهيئتها مثل محلول الكلوكوز

2 - المحاليل المشتته: عندما تكون جزيئات المذاب كبيرة الحجم (1 -- 100 نانوميتر) 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 الأصماغ والتي عند تشتيتها في كتله من الماء فالنتاج يطلق عليه Sol

(محلول غروي) ، أما الهلام Gel فهو مشتمل غروي يتكون من طورين وفيه المذيب وهو الماء مشتمل في كتلة المذاب بقوام لدن
 3 - المحلول المعلق عندما تكون الجزيئات كبيرة جدا ذات حجم أكبر من 100 نانوميتر فإنها تنتشت في الماء مكونه محاليل معلقة Suspensions مثل إضافة النشا إلى الماء وعند ترك المحلول لفترة بدون تحريك ، فإن المادة المشتملة تترسب ،
ملاحظة: يؤدي ارتفاع درجة الحرارة الى زيادة ذوبان المذابات في الماء .

الماء العسر Hard water

تعزى عسرة الماء الكلية إلى محتواه الكلي من ايونات الكالسيوم والمغنسيوم.

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

- 1 - مشاكل صحية لمتناوله
- 2 - تغيرات نوعيه في صفات المنتج الغذائي عند معاملته به أثناء التصنيع
- 3 - تكوين قشور ورواسب في الأنابيب والمرجل البخارية مما يسبب انسدادها وإنفجارها

** يكون الماء حامضيا عند أحتوائه على كميته كافيه من غاز ثنائي أوكسيد الكربون CO_2 بهيئة حامض الكربونيك H_2CO_3 وهذا بدوره يتفاعل مع ايونات الكالسيوم والمغنسيوم اذا كانت موجودة بتراكيز تسمح بتكوين بيكاربونات الكالسيوم $CaCO_3$ وبيكاربونات المغنسيوم $MgCO_3$ الذائبة في الماء المسببة للعسرة .

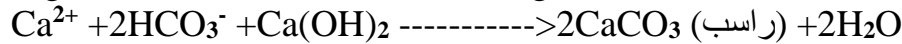
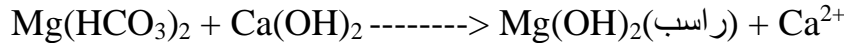
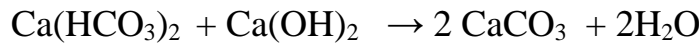
انواع العسرة :

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

أ - تسخين الماء: يؤدي إلى خفض ذوبان ثنائي أوكسيد الكربون وخفض حموضة الماء وتحول بيكاربونات الكالسيوم والمغنسيوم الذائبة في الماء إلى كربونات الكالسيوم والمغنسيوم غير الذائبة وترسبها



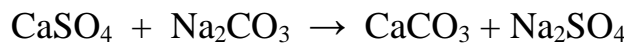
ب - إضافة الجير المطفأ(هيدروكسيد الكالسيوم) $Ca(OH)_2$: تتم بمعادلة كمية ايونات الكالسيوم والمغنسيوم الذائبة في الماء وترسيب ايونات المغنسيوم بهيئة هيدروكسيد المغنسيوم وترسيب ايونات الكالسيوم بهيئة كربونات الكالسيوم



2 -العسرة الدائمة : يحتوي ماء العسرة الدائمة Permanent water على ايونات الكبريتات SO_4^{2-} بالإضافة إلى ايونات الكالسيوم والمغنسيوم

وتزال بالطرق التالية :

أ - إضافة كربونات الصوديوم



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

كاربوهيدرات الاغذية

تفاعلات السكريات الاحادية

1- الاختزال وتكوين الكحولات السكرية Sugar alcohols:

تختزل السكريات إلى كحولات سكرية بالهدرجة
اساس التفاعل : اختزال المجموعة الكربونيلية للسكر المختزل الى مجموعة هيدروكسيلية
امثلة على الكحولات السكرية ذات الأهمية في التصنيع الغذائي :

1 - الزايلتول Xylitol وهو كحول سكري مشتق من الزايلوز

2 - السوربيتول (Sorbitol) المشتق من د - كلوكوز و

خواص الكحولات السكرية

1 -ثابتة تجاه المعاملات الحرارية

2 - ثابتة في قيم الـ pH المختلفه

3 -لاتساهم في تفاعل ميلارد

4 - تمنح سعرات حرارية قليلة

5 - احلى من مصادر ها الاولية(السكريات الطبيعية)

استخداماتها في التصنيع الغذائي

1 - بدائل للسكريات الطبيعية كمحليات في خلطات أغذية الحمية

2 - خفض النشاط المائي في الأغذية المتوسطة الرطوبة

3 - مواد مرطبة

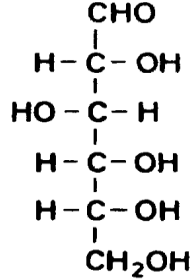
4 - مثبته للبلورة

5 - تحسين خواص استرجاع الماء للأغذية المجففة ،

التواجد الطبيعي للسكريات الكحولية

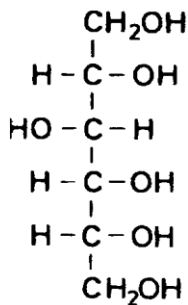
توجد الكحولات السكرية في العديد من الفواكه مثل الأجاص والتفاح ،

لاحظ التفاعل التالي لاختزال سكري الكلوكوز والفركتوز ونواتجهما من السكريات الكحولية

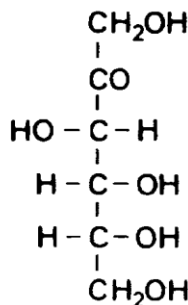


D-Glucose

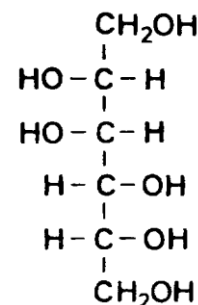
د - كلوكوز



سوربيتول



فركتوز



مانيتول

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

2 - اكسدة السكريات Oxidation of sugars

أ - الاكسدة الى احماض الالدونيك Aldonic acids :

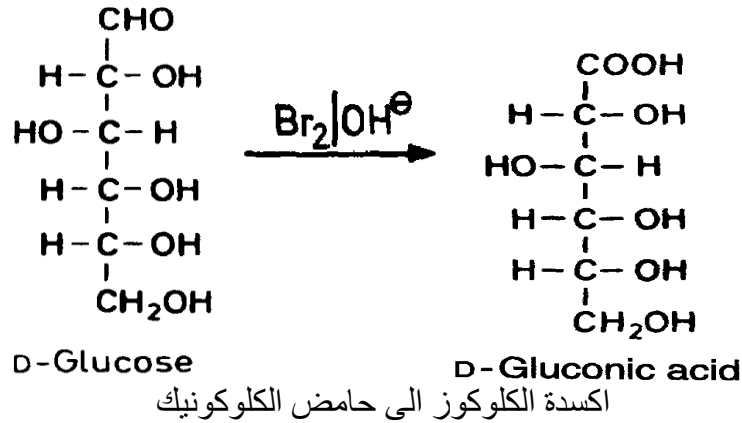
تتأكسد السكريات الالدوزيه إلى أحماض الالدونيك Aldonic acids بوجود عامل مؤكسد ضعيف في بيئة قلوية

اساس التفاعل : اكسدة مجموعة الكربونيل لذرة كربون 1 للسكريات الالدوزية او ذرة كربون 2 للسكريات الكيتونية الى مجموعة كربوكسيل ,

مثال : تحول د- كلوكوز إلى حامض الكلوكونيك Gluconic acid

يوجد العديد من التطبيقات لهذا التفاعل مثال

1 - استخدام إنزيم كلوكوز أوكسيداز Glucose oxidase لأكسدة الكلوكوز الى حامض الكلوكونيك في إنتاج مسحوق البيض المجفف بطريقة الرذاذ لخفض تأثير تفاعل ميلارد لمنع دكالة لون المنتج ،



ب - الأكسدة إلى أحماض اليورنيك Urinic acids

تتأكسد السكريات إلى أحماض اليورنيك ولبعض الانزيمات لها القدرة على أكسدة مجاميع الهيدروكسيل لبعض الالدوزات

اساس التفاعل : أكسدة مجموعة OH لذرة الكربون 6 للسكر فقط الى مجموعة كربوكسيل
الاهمية: ان احماض اليورنيك وحدات بنائية للعديد من السكريات المكوثة غير المتجانسه مثل البكتين (وحداته البنائية حامض الكالاكتيورونيك) ,
مثال على التفاعل: اكسدة سكر الكالاكتوز الى حامض الكالاكتيورونيك

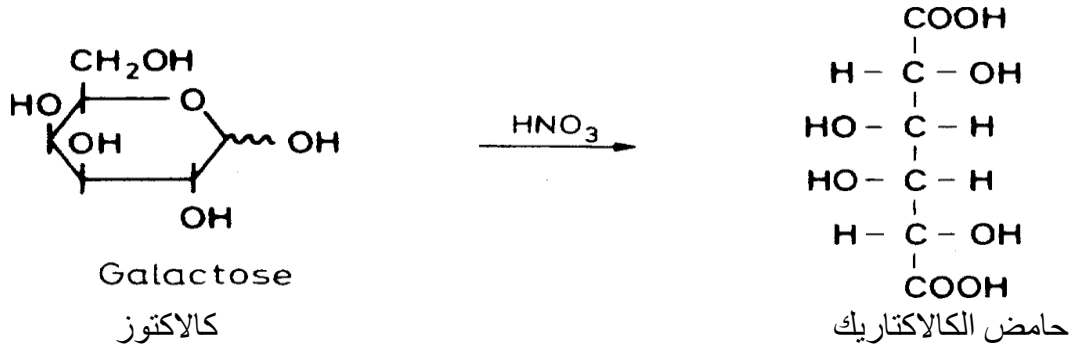


ج - الاكسدة الى احماض الالداريك Aldaric acid

تتأكسد السكريات إلى أحماض الالداريك في ظروف قاسية باستخدام عوامل مؤكسده قويه مثل حامض النتريك 30 % مع الغليان

اساس التفاعل : أكسدة المجموعة الكربونيل في ذرة كربون 1 ومجموعة الهيدروكسيل لذرة الكربون الاخيرة (رقم 6 في السكريات سداسية الكربون) الى مجموعتي كربوكسيل وتحولها إلى احماض ثنائية الكربوكسيل

مثال : اكسدة سكر الكالاكتوز الى حامض الكالاكتاريك Galactaric acid



تبدل 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 لجزيئة 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.

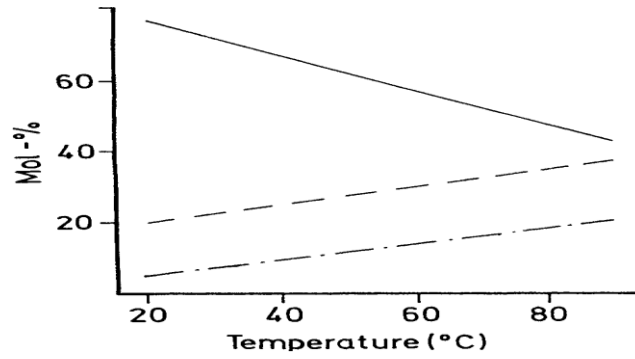
يبين الشكل التالي الهيئات الخمسة للكلوكوز D-glucose المتكونه عند إذابة بلورته بالماء والتي نظريا يفترض وجودها في المحلول ، ولكن من الناحية العملية فإن محلول الكلوكوز يتكون فقط من هيتي الفا وبيتا بايرنوز بكميه كبيره وأثار من الهيئة المفتوحة ، إن الهيئة الحلقية الفا- بايرنوز للكلوكوز α-D-glucopyranose لها دوران ضوئي أولي $+112^{\circ}$

بينما الهيئة الحلقية بيتا- بايرنوز للكلوكوز β-D-glucopyranose لها دوران ضوئي أولي $+19^{\circ}$ ، إن الهيئة الحلقية بيتا بايرنوز للكلوكوز β-D-glucopyranose هي الشائعة والأكثر ثباتيه ، وتكون مانسبته 62 %

والهيئة الحلقية الفا بايرنوز للكلوكوز β-D-glucopyranose 38 % والهيئة الفتوحة 0.0026 % عند حالة التوازن لمحلول الكلوكوز في 20م° . يصنف الكلوكوز على إن له تبدل دوره بسيط Simple mutarotation لأن محلوله له هيتين تاتوميريتين فقط ،

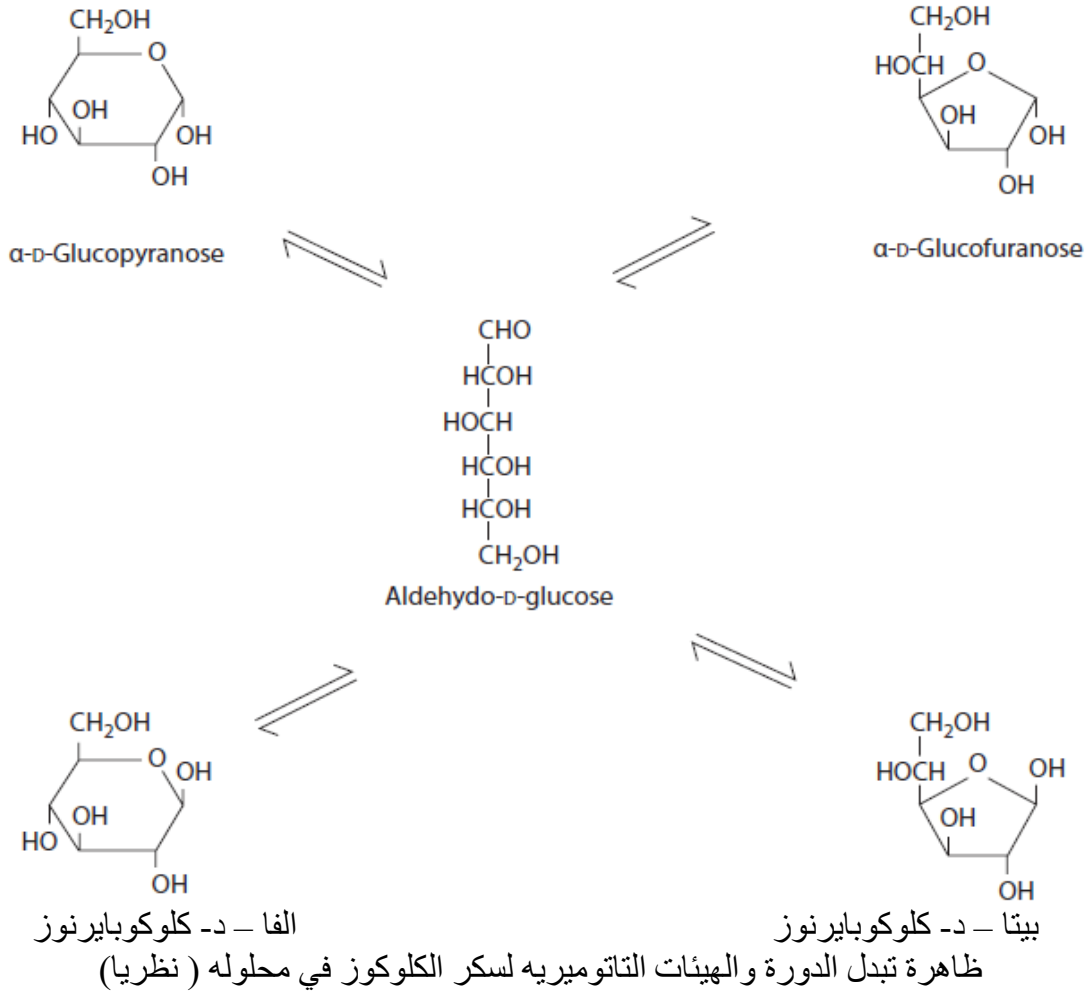
بينما يتبع الكالاكتوز تصنيف تبدل دوره المعقد Complex mutarotation والذي يعني وجود أكثر من ثلاث هيئات تاتوميرية بكميات كبيره في محلوله المائي فلذلك من الصعوبة إن لم يكن من المستحيل تقدير كمياتها من قيم الدوران الضوئي ،

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 التاتوميرية لسكر الفركتوز

α-D-fructofuranose ----- و B-D--fructofuraose , و α-D-fructo-pyranose

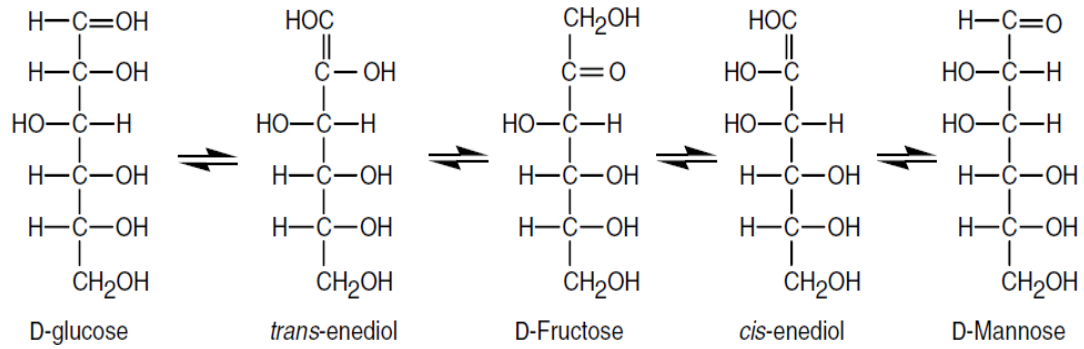


Enolization and Isomerization الايزوميريزيشن والانيلة

تتحول السكريات فيما بينها بوجود القلوي
اساس التفاعل :

تفاعل الايميره epimerization (الذي يشتمل على تفاعلين هما الانيلة والايزوميريزيشن) لكل من الالدوزات والكيثوزات , أي عملية الانتقال(التحول) بين الالدوزات والكيثونات , ان الية هذا التفاعل موضحة في الشكل التالي , فاذن من خلال الانيلة والايزوميريزيشن 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



الايزوميريشن والانيلة

الكرملة Caramelization

اساس التفاعل : الكرملة مجموعة تفاعلات تشتمل 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 بتسخين محلول السكرز بوجود كبريتات الامونيوم وعند عدم السيطرة على تفاعلات الكرملة فانه تنشئ طعم مر محروق وغير مرغوب

بلورة السكريات Crystallinity of sugars

تعرف الحالة البلورية بأنها الترتيب المنظم للجزيئات بهيئة مصفوفات منظمه ومنسقه ومكرره ثلاثية الأبعاد ،

يمكن إن توجد السكريات بهيئتين أو عدة هيئات بلورية (ذات نفس التركيب الكيميائي 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 اذا كانت قليلة الذوبان ،

أن مزيج من السكريات أو السكريات المختزلة من الصعوبة بلورتها مقارنة بالسكر النقي أو السكريات غير المختزلة بسبب وجود عدة هيئات انوميرية وحلقية للسكريات المختزلة ، ،

إن السكريات محدودة التكوثر غير المختزلة من السهولة بلورتها وإن تكرير السكر وتنقيته هي الأساس عملية تنقيه بالبلورة ،

إن وجود السكريات الأخرى في محلول السكرز سوف يمنع من بلورة السكرز بعد تركيز محلوله ،

ويشبط إضافة شراب الذرة إلى منتجات المرببات وإلى الحلويات المثالجة بلوره السكرز ، .

تشتمل عملية تكون بلورات السكرز من مرحلتين :-

المرحلة الأولى: الانتقال الكتلي لجزيئات السكرز إلى سطح البلورة

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

ويكون تأثير المواد الأخرى (كل المركبات ماعدا السكروز) والتي يطلق عليها الشوائب Impurities على بلورة السكروز بمسارين:
الأول: إن زيادة اللزوجة تخفض من معدل انتقال جزيئات السكروز الى سطح البلورة للمساهمة في تكوينها
الثاني: ادمصاص المواد غير النقية على سطح البلورات وهذا يخفض من مساهمة جزيئات السكروز في تكوين البلورة السكروزيه

الجزء الثان من محاضرة الكاربوهيدرات

محليات الذرة Corn Sweeteners ومتحللات النشا Starch Hydrolyzates

يتحلل النشا بالحامض أو الإنزيم أو كلاهما (إن التحويل الحامضي محدد بـ 55 مكافئ ديكستروزي وأعلى من هذه القيمة يتكون لون داكن وطعم مر) ، وأمكن الحصول على العديد من المنتجات بتحلل نشا البطاطا أو الذرة أو الحنطة ، إن أشربة الكلوكوز Glucose syrups والمعروفة في بعض مناطق العالم بأشربة الذرة Corn syrups هي نواتج تحلل 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 بالمكافئ الديكستروزي Dextrose Equivalent (DE) ويعرف بأنه كمية السكريات المختزلة كديكستروز مقدرة كنسبه مئوية من كمية المادة الجافة الكلية ، تمتلك أشربه الكلوكوز مكافئ ديكستروزي أكثر من 20 وأقل من 80 ، وإذا أقل من 20 فإن الناتج يطلق عليه المالتوديكستريانات Maltodextrins وأعلى من 80 تسمى المتحللات Hydrolyzates (شراب الذرة أو شراب الكلوكوز أو سكر الكلوكوز بعد التجفيف) .

تتم المرحلة الأولى من إنتاج محليات ومتحللات النشا باضافة إنزيم الفا-اميليز الداخلي Endo- α -amylase والثابت تجاه الحرارة الى المعلق النشوي Slurry starch ، يهاجم الإنزيم عشوائيا أو اصر الفا 1---<4 الكلايكوسيديه مسببا انخفاضا سريعا في لزوجة المعلق النشوي وتسمى هذه المرحلة بالتسييل Liquifying ويستخدم هذا الإنزيم حتى في درجة حرارة 105م° ويتبعه استخدام انزيم البولولانيز Pullulanase الذي يحلل أو اصر 1 --- <6 (ازالة التفرعات) وينتج من هذه المرحلة المالتوديكستريانات والتي تستخدم كمكونات وظيفية مهمة كمواد مائه ومثخنه ومثبته ومتمينة جدا وتعيق من بلورة السكروز ، والمرحلة الثانية وتسمى التسكير Saccharification باستخدام مجموعة من الإنزيمات وخاصة انزيم كلوكواميليز التي تحلل أو اصر الفا 1---<4 للاميلوز أو اصر 1---<6 للاميلوبكتين المتفرع . والناتج ذو مكافئ ديكستروزي أعلى من 20 بقيم مختلفه من المكافئات الديكستروزيه اعتمادا على درجة التحلل . إن تحويل الكلوكوز إلى الفركتوز فتح الطريق لاستبدال السكروز المنتج من البنجر السكري وقصب السكر بمتحللات النشا ، ويتم هذا بإنزيم كلوكوز ايزوميريز Glucose isomerase في مفاعلات أنزيمية ثابتة (مقيده) ، ، ومنه امكن إنتاج اشربة الذرة عالية المحتوى الفركتوزي يصل محتواها من الفركتوز 90 %

النشا Starch

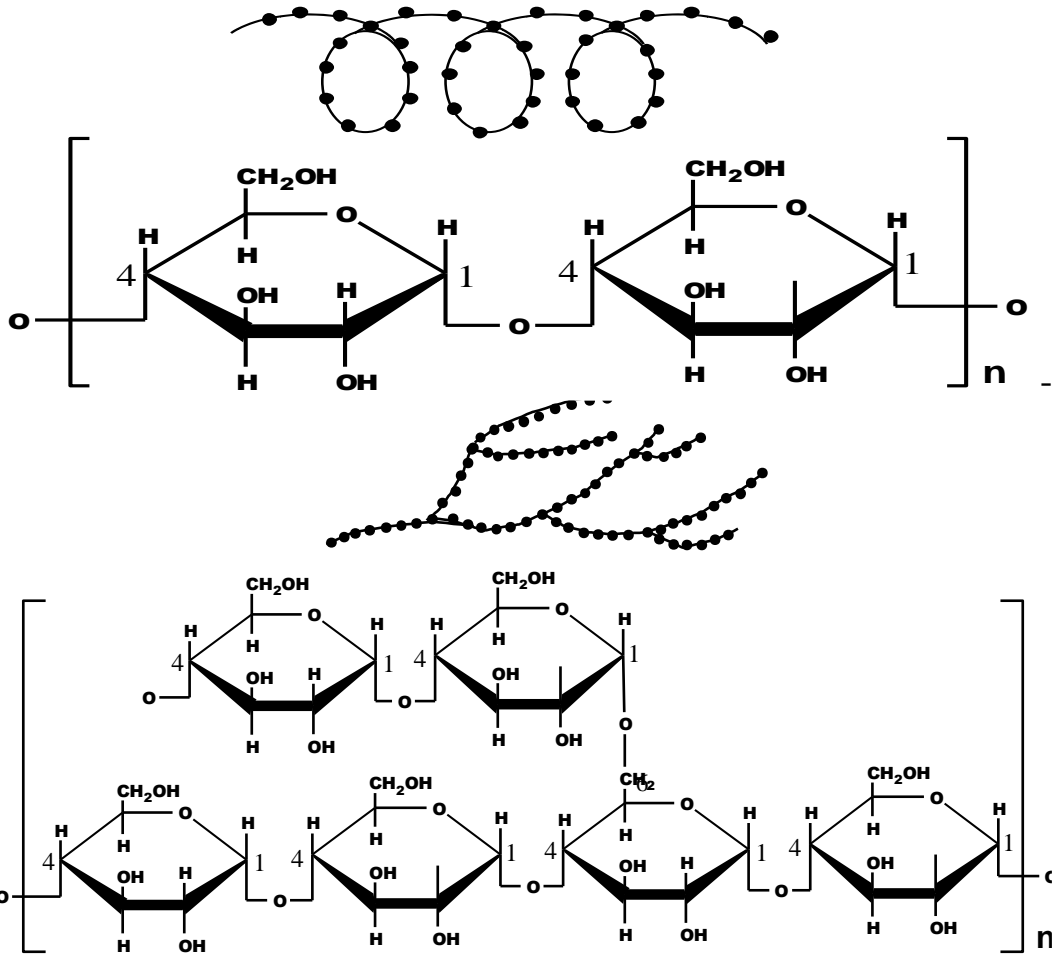
النشا ماده الخزن الكاربوهيدراتية الغذائية الشائعة في النباتات ، يتم الحصول على النشويات التجارية من بذور المحاصيل الحبوبية وبالأخص الذرة والحنطة والرز ومن الدرنات مثل البطاطا ، إن للنشويات والنشويات المحورة استخدامات مختلفة في التصنيع الغذائي كعوامل ربط ولصق وتعكير وترغي وتهيلم وتلميع وتكوين الأغشية 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 Amylose

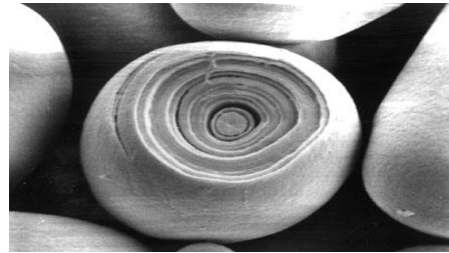
الأميلوز عبارة عن سلسلة خطيه تتكون من وحدات من الفا -د-كلوكوبايرنوز مرتبطة بعضها مع بعض بأواصر كلايكوسيديه الفا-(1---<4) ، الوزن الجزيئي للاميلوز 10⁶ ، وله هيئة الحلزون

الأميلوبكتين Amylopectin

جزيئه كبيره جدا كثيرة التفرع ، يتراوح الوزن الجزيئي لجزيئة الأميلوبكتين بين 5×10^7 - 10^8



تتكون الحبيبات النشوية من جزيئات الأميلوز والأميلوبكتين بترتيب قطري وتحتوي على مناطق بلورية وغير بلورية بهيئة طبقات متبادلة وهذا مما يمنع من ذوبان النشا في الماء، تحتوي النشويات كافة كميه قليله من الرماد و اللبيدات والبروتينات ومجاميع فوسفاتية



مقطع عرضي للحبيبة النشوية

جلتنة الحبيبة النشوية والعجانة Starch granule gelatinization and pasting

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

يؤدي استمرار التسخين للحبيبات النشوية بوجود الماء إلى انتفاخ أكثر للحبيبات النشوية بسبب دخول كميات كبيره من الماء مع نضح كميات إضافية من مكونات الحبيبة النشوية الى الوسط المائي وفي النهاية ومع المزج فإنه يحدث تفتيت كامل للحبيبات، هذه الظاهرة تؤدي إلى تكون العجينة النشوية ويؤدي تبريد عجينه نشا الذرة الساخنة الى 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 لسلاسل الاميلوز في الهلام المرحلة الأولى من محاولة جزيئات الأميلوز للتبلور ، وبتبريد عجائن النشا و تخزينها ، فإن النشا يصبح اقل ذوبانا بشكل مستمر ، يطلق على الظاهرة مصطلح الارتداد Retrogradation ، ويساهم في ارتداد النشا المطبوخ مكوني النشا الأميلوز في البداية وبعد فترة يساهم الأميلوبكتين، الا إن ارتداد جزيئات الأميلوز أسرع من جزيئات الأميلوبكتين

تعيق اغلب الدهون القطبية لخواصها الفعالة سطحيا من تصلب القشرة، وتضاف الكليسيرولات احادية الأسايل إلى عجائن المخبوزات وبقية البضائع المخبوزة الأخرى لإطالة فترة الصلاحية وكذلك التجميد يعيق من تأثير هذه الظاهرة من خلال منع اتصال سلاسل الاميلوز

كيمياء الاغذية النظري

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

دهنيات الاغذية Food Lipids

تعرف دهنيات الأغذية ا مجموعة واسعة من المركبات الذائبة في المذيبات العضوية (الايثر , البنزين , الكلوروفورم) وعديمة الذوبان في الماء ,

اهمية دهنيات الاغذية في التصنيع الغذائي

1 – تساهم في قوام واستساغة ونكهة المنتج الغذائي

التصنيف Classification: التصنيف على اساس التركيب الكيميائي:

1 - الدهنيات البسيطة Simple lipids : استرات الاحماض الدهنية مع الكحول (الكليسرول), وتسمى كليسرولات ثلاثية الأسايل Triacylglycerol وهي من أكثر مجاميع دهنيات الأغذية الشائعة في الأنسجة الحيوانية والنباتية (تكون 99 % من دهنيات الاغذية) , مثال : الزيوت النباتية والدهون الحيوانية

2 - الدهنيات المركبة Compound lipids تتكون من جزء دهني وجزء غير دهني اي تحتوي بالاضافة الى الاحماض الدهنية والكحول العديد من المكونات الاخرى , مثال : الفوسفوليبيدات

3 - الدهنيات المشتقة Derived lipids نواتج تحلل الدهنيات, مثال : احماض دهنية حرة وكحولات وكاروتينويدات وستيرولات

الأحماض الدهنية Fatty acids

أحماض عضوية تتكون من سلسلة اليفاتيه ومجموعة كاربوكسيليه احادية

تتميز الأحماض الدهنية

1 - عدد الذرات الكربون المكونه لها زوجيه

2 – ذات سلسلة خطيه,

تصنف الاحماض الدهنية كما يلي :

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

أ- أحماض دهنيه مشبعه تحتوي على أواصر مفردة (Single bonds) فقط بين ذرات الكربون

وفيما يلي التركيب الكيميائي لأهم الأحماض الدهنيه المشبعة

Butyric acid	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	حامض البيوتريك
Caproic acid	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	حامض الكابرويک
Caprylic acid	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$	حامض الكابرليک
Capric acid	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	حامض الكابريك
Lauric acid	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	حامض الليوريک
Myristic acid	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$	حامض المايرستيک
Palmitic acid	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	حامض البالمتيک
Stearic acid	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	حامض الستياریک

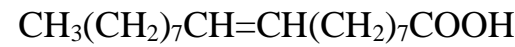
ب -احماض دهنيه غير مشبعه مشابه في تركيبها للأحماض الدهنيه المشبعة ماعدا وجود الأصرة المزدوجة $\text{CH}=\text{CH}$ - بالاضافه الى اواصر مفردة ويختلف عدد الاواصر المزدوجة باختلاف نوع الحامض الدهني ,

يؤدي وجود الاواصر المزدوجة الى

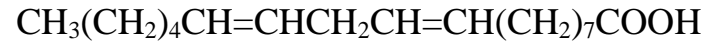
1 - خفض من درجة حرارة انصهار المكون الدهني(فلهذا الزيت سائل لارتفاع محتواه من الاحماض الدهنية غير المشبعة بعكس الدهن Fat الذي يمتاز بارتفاع محتواه من الاحماض الدهنية المشبعة)

2 - عدم الثباتية تجاه الاكسدة
وفيما يلي بعض أهم الأحماض الدهنية غير المشبعة وتراكيبها الكيميائية وكيفية تسميتها الشائعة والنظامية :

1- حامض الأوليك Oleic acid 18:1 ω-9 , Δ9



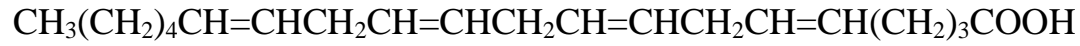
2-حامض اللينولييك Linoleic acid 18:2 ω-6 , Δ9,12



3- حامض الفا- لينولينيك α-Linolenic acid 18:3 ω-3, Δ 9,12, 15



5- حامض الاراشيدونيك Arachidonic acid 20:4 ω-6 , Δ 5, 8, 11, 14



التصنيف الثاني - اعتمادا على طول السلسلة إلى مايلي:

أ - أحماض دهنية قصيرة السلسلة عدد ذرات كربون سلسلتها من 4 - 10 وتشتمل على حامض

البوتريك (C-4) وحامض الكابريك (C-6) وحامض الكابرليك (C-8) وحامض الكابريك (C-10)

ب- أحماض دهنية متوسطة السلسلة عدد ذرات كربون سلسلتها من 12 - 14 وتشتمل على

حامضي الليوريك (C-12) والمايرستيك (C-14)

ج - احماض دهنية طويلة السلسلة عدد ذرات كربون سلسلتها 16 أو أكثر مثل حامض البالميتيك

(C-16) وحامض الستياريك (C-18) حرارة انصهاره 70 م

ملاحظة: إن معظم الأحماض الدهنية غير المشبعة في الزيوت والدهون الطبيعية تتصف

أواصرها المزدوجة

1 - بهيئة الـ Cis اي ان السلسلة الاليفاتية تمتد بنفس اتجاه الاصرة وسلاسلها الاليفاتية

2 -محدبة الهيئة

3 - درجة حرارة انصهارها منخفضة مثل حامض الاوليك درجة حرارة انصهاره 5 م ،

وهيئة الـ Trans تتصف

1 - السلسلة الاليفاتية تمتد عكس اتجاه الاصرة المزدوجة

2 - نادرة الوجود في الطبيعة

3 - درجة حرارة انصهارها مرتفعة

4 - هيئة سلاسلها خطية الهيئة مثل حامض الاليديك حرارة انصهاره 44م وهيئتها شبيهة بهيئة

الاحماض الدهنية المشبعة

5 - تتكون بفعل بعض العمليات التصنيعية مثل هدرجة الزيوت



الفوسفودهنيات Phospholipids

الفوسفودهنيات مركبات محوره عن الكليسيرولات ثلاثية الأسايل بارتباطها مع مجموعه

فوسفاتية في الموقع sn-3 بدلا من مجموعة اسايل (الحامض الدهني عند ارتباطه) ، إن أبسط

فوسفودهنى هو حامض الفوسفاتيديك Phosphatidic acid حيث ترتبط مجموعة هيدروكسيل

للكحول بمجموعة الفوسفات في موقع sn-3 فأذن كل الفوسفودهنيات تحتوى على رأس قطبي (

مجموعة الفوسفات)ومن هنا يأتي مصطلح الدهنيات القطبية Polar lipid مع ذيلين

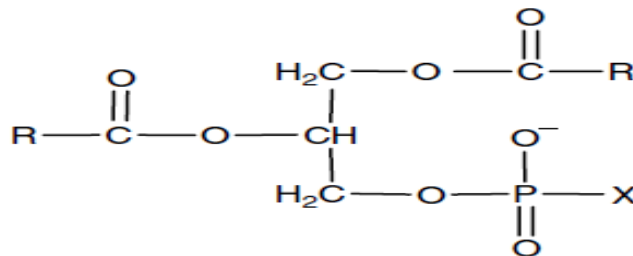
هيدروكربونيين كارهين للماء (مجموعتي اسايل)،

تختلف هذه المركبات بعضها عن بعض

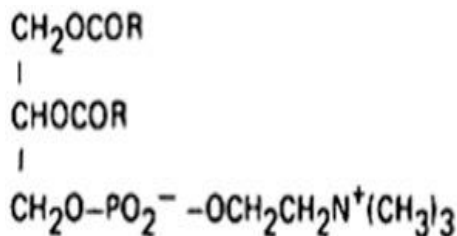
- 1 - بالحجم
 - 2 - والشكل
 - 3 - قطبية مكون الرأس القطبي ،
 - 4 - بمجموعتي الأسايل (الحامضين الدهنيين)
- وعادة أحدهما مشبع والآخر غير مشبع والآخر يتموضع في موقع $sn-2$, تحتوي الاغذية على العديد من الفوسفودهنيات مثل الفوسفاتيداي كولين phosphatidylcholine (اللسين Lecithin) (تؤسترالمجموعة الفوسفاتيه مع الكولين) ، والفوسفاتيداي ايثانول امين Phosphatidyl ethanolamine (تؤستر مجموعته الفوسفاتيه مع الايثانول امين) والفوسفاتيداي سيرين Phosphatidylserine (تؤستر مجموعته الفوسفاتيه مع السيرين) والفوسفاتيداي اينوسيتول Phosphatidylinositol (تؤستر مجموعته الفوسفاتيه مع الاينوسيتول) توجد الفوسفودهنيات بكميه قليله في معظم الأغذية التي مصدرها حيواني, بينما يكون محتواها مرتفعا في بعض انواع النبات، تعتبر الفوسفودهنيات من المركبات الفعالة سطحيا Surface active (عوامل استحلاب) لاحتوائها على راس قطبي وذيلين هيدروكاربوني ، الفوسفودهنيات حساسة للأكسدة الذاتية لأنها تحتوي على حامض اللينوليك ، ومن الأحماض المشبعة الشائعة في تركيبها حامض البالمتيك،

مثال عن الفوسفودهنيات

اللسين Lecithin: يعتبر عامل استحلاب فعال سطحيا يستخدم في إنتاج المستحلبات ، حيث يستخدم اللسين للمساعدة على ثباتية المايونيز واكسيه الزلاطه وأنواع الكيك والمثلجات القشديه والحلويات واللسين الخام يستخلص من فول الصويا أو من صفار البيض (يحتوي صفار البيض على 10% فوسفودهنيات) متوفر على نطاق تجاري ،..



X = OH = Phosphatidic acid



Phosphatidylcholine
(lecithin)

التراكيب الكيميائية للسين

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

1 - التزنخ التحللي Hydrolytic rancidity

التزنخ التحللي أو التحلل الدهني هو فسم الأواصر الاستيرييه بين الكليسيرول ووحدات الأسايل (الأحماض الدهنيه) لجزيئات كليسرولات الأسايل بمسارين تفاعلين

1 - التحلل الإنزيمي بانزيمات اللايبزات Lipases

2 - التحلل المائي الحراري بوجود الماء وحرارة عالية

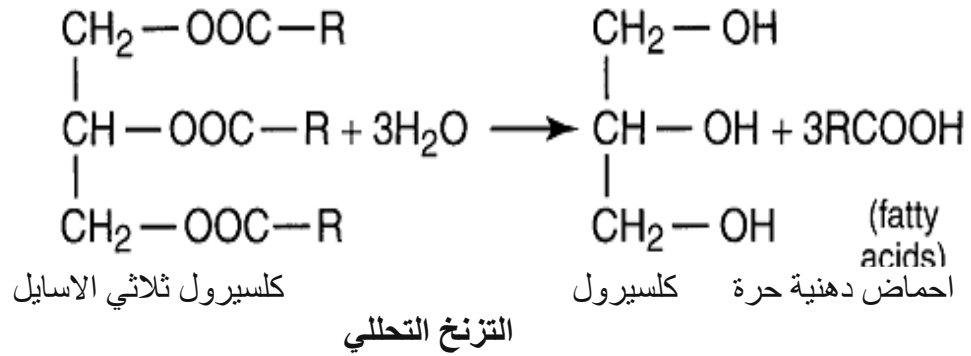
يؤدي التزنخ التحللي إلى تكوين كليسرولات احادية وثنائية الأسايل واحماض دهنيه حرة وكليسيرول وقد يكون الناتج النهائي احماض دهنية حرة وكحول الكليسيرول فقط ، وإذا الاحماض الدهنيه المتحررة قصيرة السلسلة فإنها تمنح رائحة طياره وظهور النكهة سواء كانت مرغوبة في بعض أنواع الجبن و الشوكولاته والمنتجات المخبوزة 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 اللايبزات 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 الى

1 - انخفاض نقطة التدخين للزيت

2 - انخفاض نوعية الغذاء المقلي

3 - الأحماض الدهنية الحرة الناتجة من التحلل أكثر تقبلا للأكسدة مقارنة بالمرتبطة مع جزيئة الكليسيرول ،



2 - التزنخ التأكسدي Oxidative rancidity

التزنخ التأكسدي أو الأكسدة الذاتية Autoxidation التفاعل الرئيسي لتلف الدهون خاصة التي تحتوي على نسبة عالية من الاحماض الدهنية غير المشبعة والأغذية التي تحتوي عليها ، هذه الظاهرة في الزيوت أو الأغذية التي تحتوي عليها يتم عاقتها لاسباب عدة منها

1 - صحة المستهلك

2 - نوعية الغذاء

3 - نواحي اقتصاديه مثل ظهورنكهات غير المرغوبة فيها والتي تجعل هذه المنتجات اقل تقبلا من قبل المستهلك

4 - إنخفاض القيمة الغذائية

5 - تدهور نوعية المنتج

6 - تكون نواتج سامه فيها.

إن الأكسدة الذاتية للدهنيات غير المشبعة هي تفاعل مجاميع الأسايل (الأحماض الدهنيه) غير المشبعة لجزيئات كليسرولات الأسايل 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 ايونات العناصر المعدنية والضوء والحرارة ، يمكن توضيح هذه المرحلة من المعادلة التالية

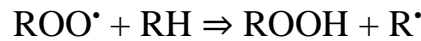
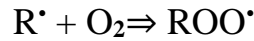
$$RH \Rightarrow R^{\bullet} + H^{\bullet}$$

حامض دهني RH ، جذر الحامض الدهني R^{\bullet} ، ذرة هيدروجين مزالة من الحامض الدهني H^{\bullet}

2- التكاثر Propagation : بوجود كميته مناسبة من الأوكسجين، فإن التفاعل بين جذور الحوامض الدهنية والأوكسجين يؤدي الى تكوين جذور البيروكسي peroxy (ROO^{\bullet}) وبدورها تتفاعل مع جزيئة حامض دهني آخر لآخذ ذرة هيدروجين منه مكونة الهيدروبيروكسيدات Hydroperoxides (يطلق عليها نواتج الأكسدة الأولية) وايضا تكوين جذور احماض دهنية حره جديدة اخرى تساهم بتفاعل يسمى تفاعل السلسلة Chain reaction وهذه الجذور بدورها تتفاعل مع جزيئات اخرى من الأوكسجين مكونة جذور البيروكسي ثم الهيدروبيروكسيدات مرة اخرى وبصوره متتالية ،

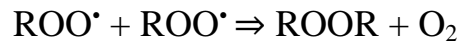
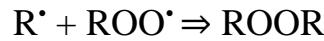
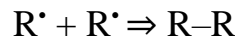
ويمكن وبمسار تفاعلي فرعي إن تهدم الهيدروبيروكسيدات لتكوين جذور الكوكسي (RO^{\bullet}) والتي تنشط إلى مزيج معقد من الالدهايدات ومركبات اخرى يطلق عليها نواتج الأكسدة الثانويه ذات نكهات مختلفة يمكن تحسسها بالاضافه إلى تأثيراتها التغذوية والحسيه السلبية.

ويمكن توضيح هذه المرحلة من المعادلة التالية :



جذور البيروكسي peroxy (ROO^{\bullet}) ، هيدروبيروكسيدات ROOH

3- الإقناء Termination : تتفاعل الجذور الحرة فيما بينها لتكوين نواتج ثابتة. ويمكن توضيح هذه المرحلة من المعادلات التالية



العوامل المؤثره على معدل أكسدة الدهون الغذائية

- 1- نوع الأحماض الدهنيه : علاقة عدد للأواصر المزدوجة بسرعة الأكسدة علاقة طردية ، وتتأكسد احماض الـ Cis بصوره أسرع من احماض Trans، والمقترنه أسرع بالأكسدة مقارنة بغير المقترنة ، وأكسدة الأحماض الدهنيه المشبعة بطيئة جدا ،
- 2 - تركيز الأوكسجين : معدل الأكسدة يتناسب طرديا 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

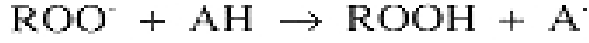
6- الرطوبة : زيادة النشاط المائي يعيق من أكسدة الدهون

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

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

مضادات الأكسدة Antioxidants

مواد تبطئ سرعة أكسدة المواد التي تتأكسد ذاتيا، ، ومن مضادات الأكسدة الرئيسية الذاتية في الدهون والمستخدمه على نطاق واسع في الإنتاج الغذائي هي BHA و BHT والتوكوفيرولات (فيتامين E) ، إن مضادات الأكسدة تثبط تكوين الجذور الحرة ، من خلال كونها واهبه للهيدروجين للجذر الحر كما هو موضح من المعادلة التالية



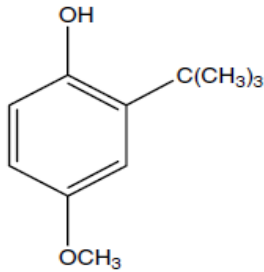
جذر البيروكسي ROO^{\bullet} ، AH مضاد أكسدة واهب لذرة هيدروجين

اهم صفات الجذر الحر للمادة المضادة للأكسدة

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

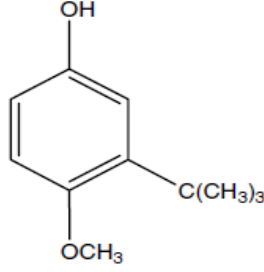
التآزر Synergism

مزيج من مضادات الأكسدة يمنح فعالية 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 BHA و BHT أما حامض الاسكوربيك فيسمى مضاد الأكسدة الثانوي أو المؤازر وايضا العوامل الخالبة للعناصر المعدنية مثل حامض الستريك والفوسفوريك والفوسفات المتعددة وحامض الاسكوربيك.

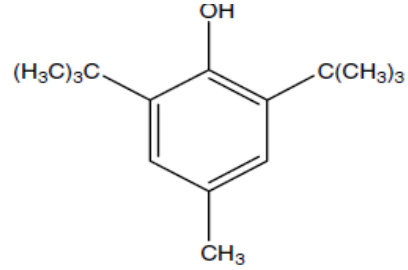


2-BHA

Butylated hydroxyanisole



3-BHA



Butylated hydroxytoluene

تركيب BHA و BHT

كيمياء الاغذية النظري

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

البروتينات الجزء الاول

التحوير الكيميائي للبروتينات Chemical modification of proteins

ان الغاية من التحوير الكيميائي هو تغيير وتحسين الصفات الوظيفية لبروتينات الاغذية ويتم تحوير البروتينات كيميائيا للسلاسل الجانبية للحموض الامينية المكونة لها وخاصة مجموعة الامين ايسلون للحمض الاميني اللايسين ومجموعة الثايول للسستئين .

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 أسايل مع المجموعة الامينية ايسلون للحمض الاميني اللايسين

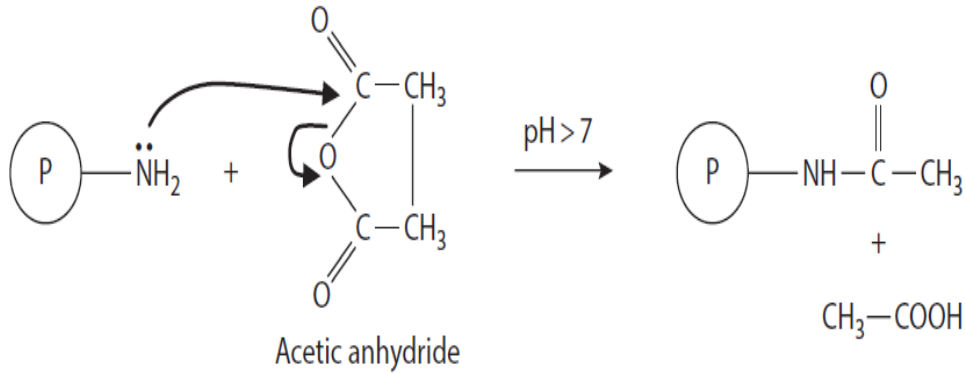
الفائدة يزيد من ذوبان البروتين المؤسئل

السلبيات

- 1 - يسبب تلف بقية الصفات الوظيفية للبروتين مثل التهيلم
 - 2 - خفض امتصاصها
 - 3 - خفض قابلية هضمها لمقاومتها للانزيمات الهاضمة
- انواع الأسيلة**

- 1 - الأسيلة باستخدام حامض الخليك المجفف
- 2 - السكسنة او السكسنيك المجفف

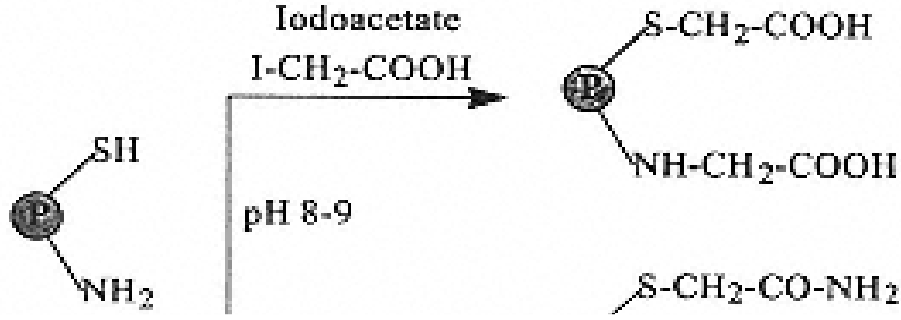
ظروف الاسيلة تتم في pH 8 حيث تزال الشحنة الموجبة من اللايسين ويحل محلها شحنة سالبة وتزداد سالبية البروتين , وبما ان تفاعلات الاسيلة تشتمل على الارتباطات التساهمية فلا يمكن ان تكون عكسية



الأسيلة (الأسيلة) مع حامض الخليك المجفف

2 - الألكلة Alkylation

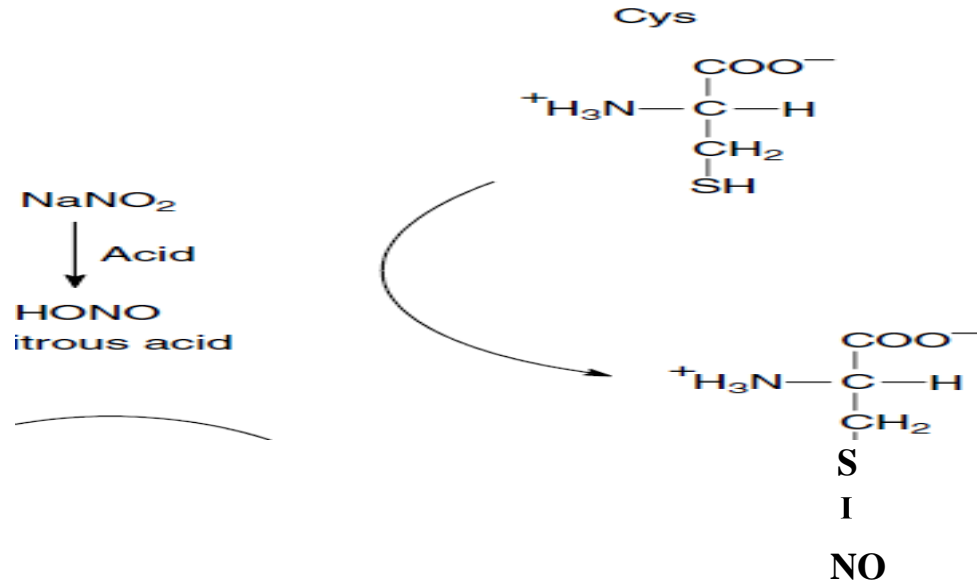
أ - تفاعل كيميائي بين الأيودواستيت مع مجموعة سلفهايدريل حرة للسستئين او مجموعة الامين ايسلون لللايسين وفي pH 8 - 9 حيث تزال الشحنة الموجبة من اللايسين عند تفاعل مجموعته الوظيفية الامين ايسلون مع الايودواستيت وايضا ارتباطه تساهميا مع مجموعة السلفهايدريل للسستئين وهذا يمنع من استمرار التفاعلات التي تساهم بها هذه المجموعة ويمنح شحنة سالبة لكل من اللايسين والسستئين وهذا يزيد من سالبية البروتين .



الالكلة بين الايودواستيت مع مجموعة سلفهايدريل حرة للسستئين او مجموعة الامين ايسلون للايسين

3- التفاعل مع النتريت Nitrite : يؤدي تفاعل النتريت مع الأمينات (مركبات تحتوي على مجموعة الأمين) إلى تكوين نيتروزوأمينات (N-nitrosoamines) وهو من أكثر المركبات المسرطنة التي تتكون في الغذاء،

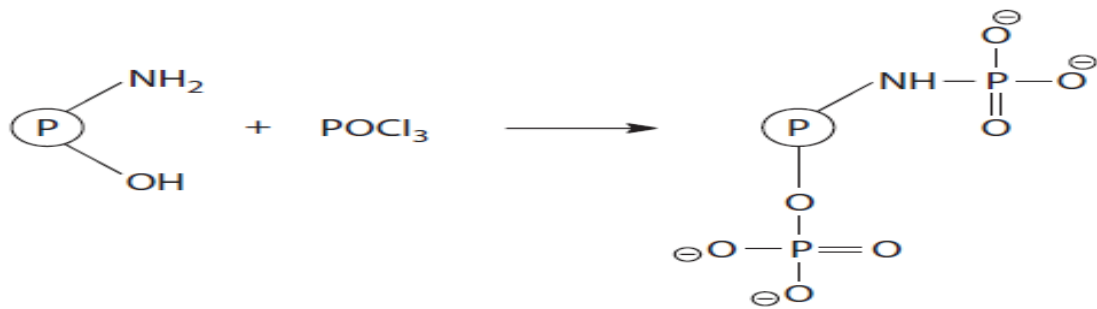
تضاف النتريت إلى منتجات اللحوم لتحسين اللون ومنع النمو الميكروبي (في اللحوم المعلبة)، وتساهم العديد من الأحماض الأمينية في هذا التفاعل مثل التايروسين والسستئين ويحدث التفاعل في الظروف الحامضية وفي درجات حرارة مرتفعة (طبخ وقلي اللحوم) ، ويمكن إعاقه التفاعل (تكوين نيتروزوأمينات) بإضافة حامض الأسكوربيك



تكوين النيتروزوأمينات

4 - الفسفرة Phosphorylation

تفاعل كيميائي بين مجموعة الهيدروكسيل للسيرين او الثريونين او مجموعة الامين ايسلون للايسين مع مركب اوكسي كلوريد الفوسفور ، ان الفسفرة الكيميائية لا تؤدي الى تلف هضم اللايسين بل تسبب زيادة الشحنة السالبة للبروتين وزيادة الذوبان والبروتينات المفسفرة اكثر حساسية للتهيلم بوجود ايونات الكالسيوم

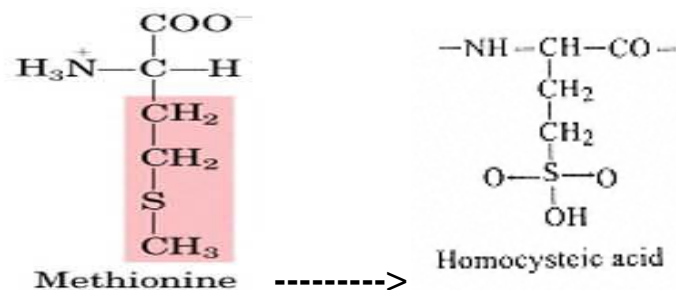


تفاعل الفسفرة

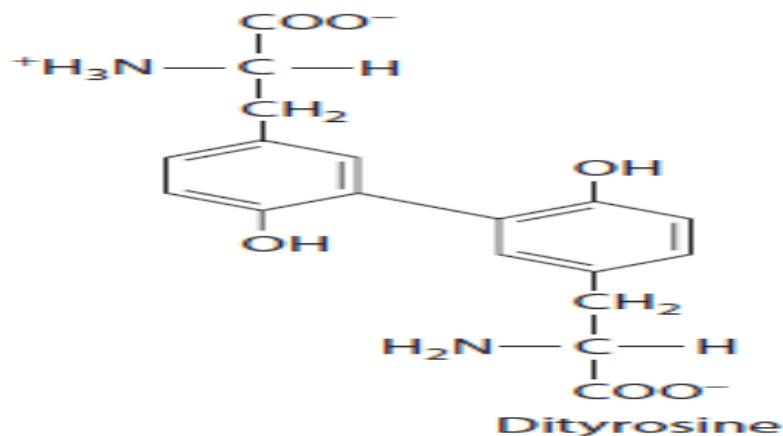
تأثير العوامل المؤكسدة Effects of Oxidizing Agents

تستخدم العوامل المؤكسدة مثل بيروكسيد الهيدروجين وبيروكسيد البنزويل او هايپوكلوريت الصوديوم لغرض

- 1 - عوامل قاتلة للحياة المجهرية
 - 2 - عوامل قاصرة لطحين الحنطة ولمعزولات البروتينات ومعزولات بروتينات الاسماك
 - 3 - ازالة السموم من كسبة البذور الزيتية , والطحين والكسبة بالاضافة الى اضافة العوامل المؤكسدة الى الاغذية ,
- هذه العوامل التاكسديه القوية تسبب اكسدة العديد من الاحماض الامينية وكثرة البروتينات , واكثر الاحماض الامينية تقبلا للاكسدة هي الميثونين والسستين والتربتوفان والهستيدين وبدرجة اقل التايروسين فمثلا الميثونين يتأكسد إلى حامض الهوموسستينك (غير متوفر حيويًا) واكسدة السستين والسستين الى حامض السلفونيك والسلفونات الاحادية والثنائية على التوالي واكسدة التايروسين الى التايروسين الثنائي



اكسدة الميثونين



اكسدة التايروسين

تأثير المعاملة الحرارية على الاحماض 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) للاحماض الامينية من نوع L الى نوع D , وتشتمل الآلية في الوسط القلوي على الازالة الاولى لبروتون من ذرة كربون الفا للحمض الاميني بايون الهيدروكسيل والناجم كاربان ايون carbanion ومن ثم تحدث اضافة متتالية لبروتون من المحلول للكاربان ايون ينتج منها المراسمة للحمض الامينية (تكون احماض نوع L ونوع D) , تسبب مراسمة الاحماض الامينية

1 - اختزال في قابلية هضم البروتينات بسبب ان الاصرة الببتيدية المرتبطة بالاحماض الامينية التي حدث لها المراسمة لا تتحلل بالانزيمات الهاضمة البروتيزية سواء من قبل المعدة او الامعاء

2 - مما سبق ذكره يحدث فقد في الاستفادة من الاحماض الامينية الاساسية التي حدث لها المراسمة

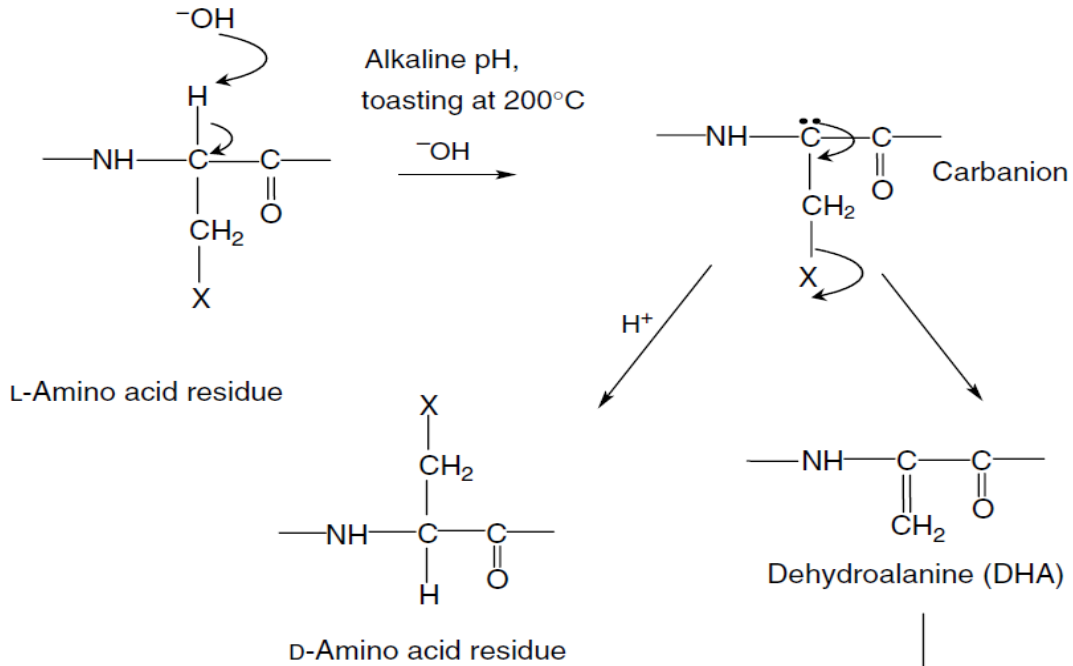
3 - م خفض القيمة الغذائية للبروتين وايضا الاحماض الامينية التي حدث لها المراسمة اقل امتصاصا من قبل خلايا الامعاء الدقيقة وحتى لو امتصت فانها لا تستخدم لتخليق البروتينات ,

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

التفاعل الثاني في الوسط القلوي تفاعل ازالة بيتا :

ايون الكاربان المتكون في الوسط القلوي من التفاعل الاول يمكن ان يحدث له تفاعل ازالة بيتا β -elimination ويتكون مركب الالنين المجفف Dehydroalanine (DHA)

التفاعل الثالث في الوسط القلوي :بالاضافة الى تفاعلي المراسمة وازالة بيتا فان تسخين البروتينات في الوسط القلوي تؤدي الى هدم عدة احماض امينية مثل الارجنين والسيرين والثريونين واللايسين مثال : هدم الارجنين الى الاورنيثين ornithine ,

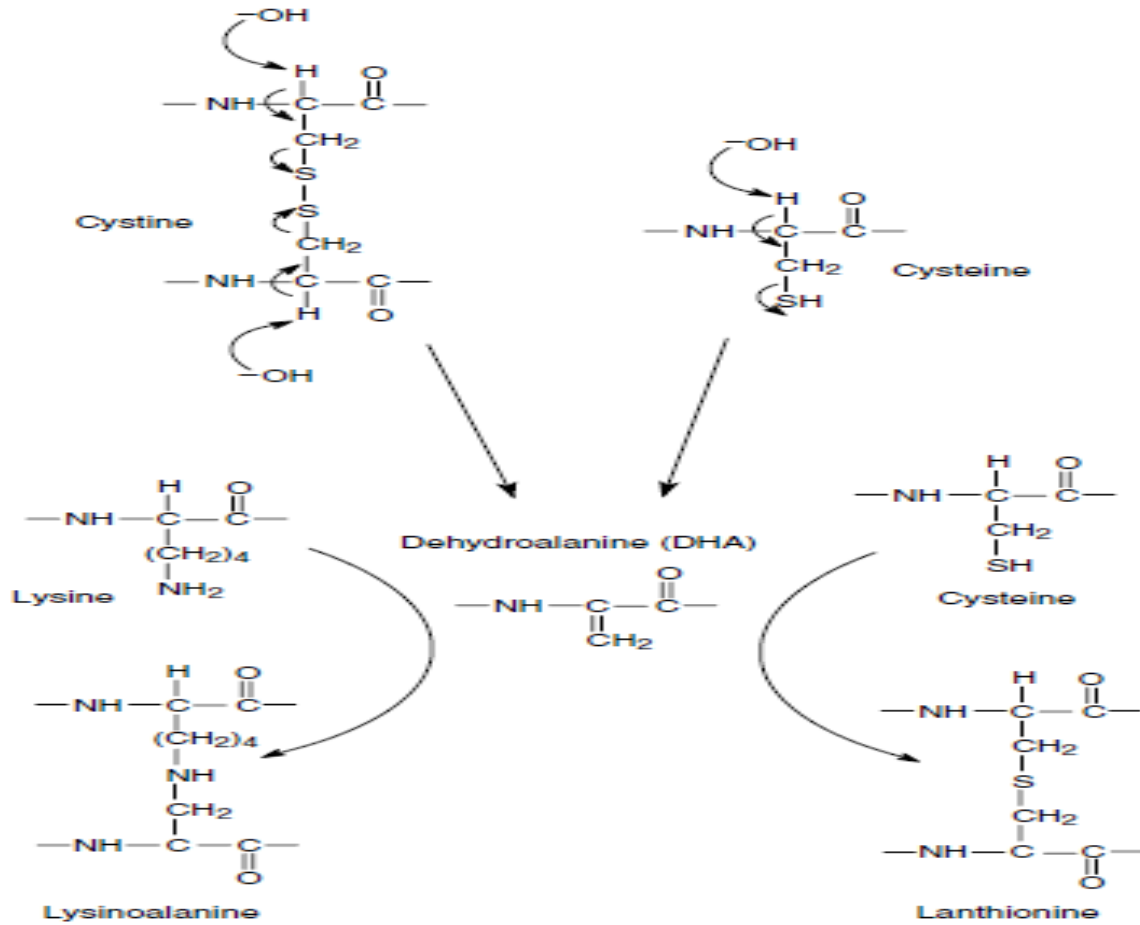


ظاهرة المراسمة (للحمض المينية ضمن السلسلة الببتيدية للبروتين) وتكوين الالنين المجفف

التفاعل الرابع - الأرتباطات العرضية Cross-Linking :

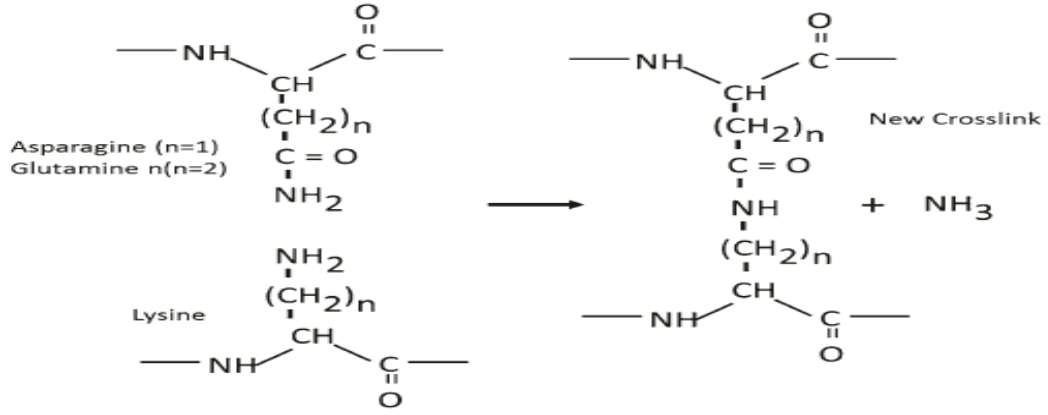
1 - تحتوي العديد من البروتينات اواصر عرضية كحالة طبيعية
 أ - سواء ضمن نفس الجزئية او بين الجزيئات او ضمن نفس السلسلة الببتيدية او بين السلاسل الببتيدية مثل اواصر ثنائية الكبريتيد في البروتينات الكروية
 ب - تكوين الاحماض الامينية المشتقة البسيطة مثل الديسموسين والايذوديسموسين وايضا التايروسين الثنائي والثلاثي من خلال الاواصر العرضية فيما بين الاحماض الامينية كما في البروتينات الليفية كالكولاجين حيث يحتوي الكولاجين على ارتباطات عرضية بين الكلوتاميك واللايسين , والاسبارتيك واللايسين ,
 من وظائف هذه الارتباطات العرضية الطبيعية في البروتين الطبيعي هو خفض الادنى للتحلل البروتيني في الخلايا الحية ,

ان تصنيع بروتينات الاغذية وخاصة في الظروف القلوية تحفز من تكوين الاواصر العرضية , ومثلما 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 الانلين المجفف وانه من الممكن تكوين الانلين المجفف ان يحدث بخطوة واحدة بدون ان تمر بمرحلة تكون الكاربان ايون , واذا تكون الانلين المجفف فانه سوف يتفاعل مع مجموعة الامين ايسلون لللايسين او مجموعة الثايول للسستئين مكونا اللانثيونالين (LAL) lysinoalanine واللانثيون lanthionine على التوالي من خلال الاواصر العرضية وهذا لوحظ في البروتينات المعاملة بالقلوي , ان الاواصر التساهمية غير الطبيعية بين السلاسل الببتيدية المكثرة تخفض من التوافر الحيوي للاحماض الامينية الاساسية والتي تساهم او التي مجاورة للارتباطات العرضية



تكوين الlanthionine وال lysinoalanine

تكوين الاواصر الشبيهة بالببتيدية **Isopeptides** , وهي نوع اخر من الاواصر العرضية , ان المعاملة الحرارية اكثر من المطلوب للمحاليل البروتينية النقية او الاغذية البروتينية تسبب تكوين الارتباطات العرضية بين الكلوتامين واللايسين ويشتمل التفاعل على نقل الاميد بين اللايسين والكلوتامين او الاسبارجين مكونا اصرة 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 لللايسين



تكوين اواصر Isopeptide

بروتينات اللحوم

تتكون بروتينات العضلات من

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

أ - بروتينات التقلص

ب - بروتينات الانسجة الرابطة

2 - 30 % بروتينات ذائبة في الماء , تشمل على المايوجينات myogens مجموعة غير متجانسة من الانزيمات الايضية

والمايوالبومينات myoalbumins ,

البروتينات الليفية تتكون من

1 - بروتينات التقلص وتشمل على

32—38 % مايوسين

و 13—17 % اكتين

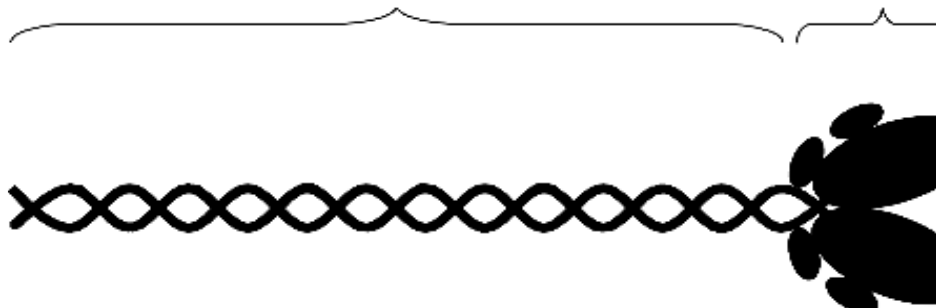
و 7 % تروبومايوسين

2 - 6 % بروتينات الانسجة الضامة (الرابطة) ,

المايوسين للمايوسين فعالية فسم الـ ATP الى ADP وفوسفات احادي اي تحرر طاقة تستخدم لتقلص العضلة ,

Rod

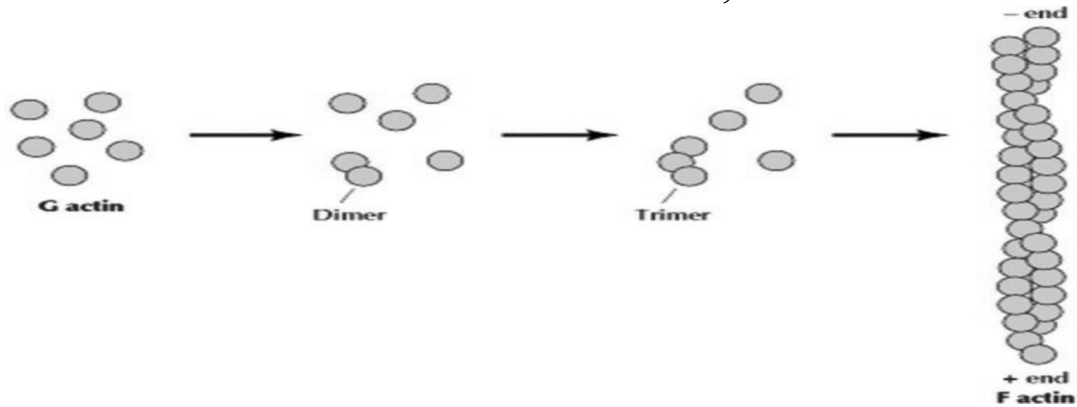
Head



هيئة جزيئة المايوسين

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

F - Actin (الاكتين الليفي) , الاكتين الكروي جزيئة احادية كروية الشكل , , الاكتين الليفي متكوثر كبير يتكون 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 تخليق الـ ATP من الـ ADP,



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 للحوم. الكولاجينات من اكثر مجاميع البروتينات انتشارا في اجسام الحيوانات وهي جزء من الانسجة الرابطة في العضلات والاعضاء الداخلية والجلد والعظام والاسنان والغضروف , ان تخليق الكولاجين عملية معقدة تشتمل على تكوين البروكولاجين procollagen والتراكم والارتباطات العرضية لها , لتكوين التروبوكولاجين tropocollagen ذو هيئة الحلزون الثلاثي السلسلة والتي تنتظم بهيئة مصفوفات منتظمة مرتبه لتكوين الليفة الكولاجينية وهذه الالياف تتجمع في هيئة طبقات لتكوين النسيج الرابط وعموما تمتاز هذه التراكييب بارتفاع محتواها من الهيدروكسي برولين

والهيدروكسي لايسين, وعند زيادة درجة الحرارة الى 80م
فان كولاجين الثدييات يتحول الى 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 : محلل لجدران البكتريا الموجبة
لصبغة كرام ومضاد حيوي للعديد من انواع الفطريات وهو
بروتين كروي مقاوم للعديد من عوامل الدنتره ومقاوم للتحلل بانزيم
الباباين والتربسين

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

3- الاوفاميوكويد Ovamucoid : مثبط لانزيم التربسين مقاوم
للدنتره

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

5 - الافدين Avidin : يرتبط مع البايوتين (B7) ومضاد حيوي
بالاضافة الى بروتينات اخرى بنسب منخفضة تشكل مانسبته
اقل من 8 % من كمية بروتينات بياض البيض, تتصف ألبومينات
بياض البيض بانها ذائبة في الماء، ويستخدم بياض البيض وظائفا
لتكوين الرغوة وعمل الهلام , و تتكون بروتينات الصفار من
بروتينات فوسفاتيه وليوبروتينات ، وتستخدم 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 صنف الى اربع مجاميع رئيسية

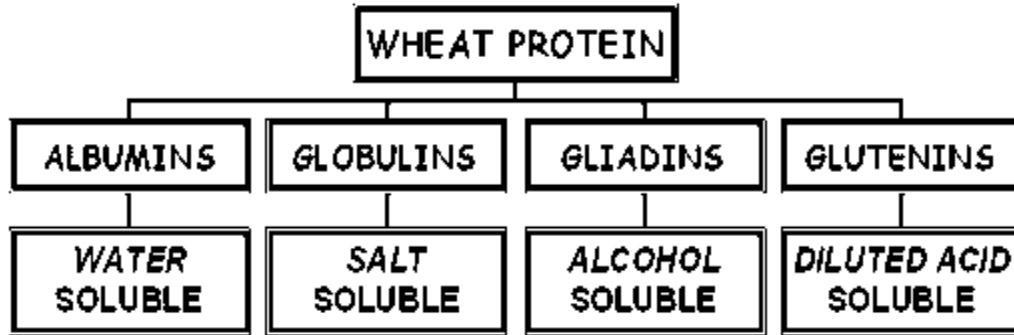
1 -الالبومينات

2 - الكلوبولينات

3 - الكليادينات

4 - الكلوتينينات

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



تصنيف بروتينات الحنطة حسب قابلية الذوبان

بروتينات فول الصويا

بروتينات فول الصويا مصدر جيد للامحماض الامينية الاساسية ماعدا الميثثون والتربتوفان , ان المستوى العالي من اللايسين لبروتينات فول الصويا يجعل هذه البروتينات مكملات لبروتينات الحبوب الاخرى ولاحتوي حبوب فول الصويا بروتينات الكليادين والكلوتين فلهاذا لايمكن 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 المستخلصة 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 تايين الملح مثل NaCl شحنات سالبة وموجبة كثيرة على سطح البروتين وهذا يساعد على ارتباط جزيئة البروتين مع جزيئات الماء ولكن في تراكيز عالية من الاملاح ينخفض

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

الاستحلاب Emulsification: البروتينات عوامل استحلاب ممتازة لاحتوائها على مجاميع محبة وكاره للماء في آن واحد ومن الأمثلة على البروتينات التي تستخدم كعامل استحلاب بروتينات الشرش

3 - الارتباط بالماء

من الأمور المهمة في التصنيع الغذائي هو قابلية المنتج الغذائي وخاصة بروتيناته على مسك أو اخذ الماء للحصول على ريع وعصيريه أكثر ونوعية أفضل ،

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 الماء المرتبط او المحتفظ به

3- دنترة البروتين : تقل قابلية البروتينات المدنترة 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:

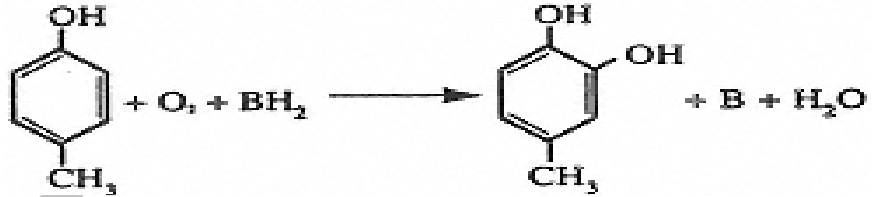
الأول : إنزيمي Enzymatic browning

الثاني: غير إنزيمي. Non Enzymatic browning

1- التلون البني الانزيمي يظهر هذا النوع من التلون البني في بعض الاغذية 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 أوكسيداز Phenol oxidase والبولي فينول أوكسيداز Polyphenol oxidase (هذه التسميات العامة تعني انها تعمل على المركبات الفينولية) والكاتيكوليز Catecholase والكريسوليز 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 و جلده .

اساس التفاعل

ويشتمل التفاعل بفعل انزيمات الفينول اوكسيداز على ثلاث مراحل
أ – الهيدروكسيليشن Hydroxylation اضافة مجموعة هيدروكسيل OH- اخرى الى الحلقه الفينولية ، بفعل الانزيم الفينولي Phenolase كما هو موضح من التفاعل التالي



فينول احادي الهيدروكسيل

فينول ثنائي الهيدروكسيل

BH_2 = مركب مانح للهيدروجين يقوم الانزيم بنقل ذرة الهيدروجين منه الى الحلقة الفينولية للمركب الفينولي احادي الهيدروكسيل

تفاعل الـ Hydroxylation

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



الفينول ثنائي الهيدروكسيل

الاورثو- كينونون

تفاعل الأكسدة الانزيمية

ج - التكتيف وتكوين الصبغات البنية : إن الفعل الإنزيمي لهذه الإنزيمات الفينولية لا تؤدي مباشرة الى تكون الصبغات البنية ،حيث يحدث للأورثو- كيونونات المتكونه بالمرحلة الثانية تفاعلات تكتيفيه كيميائيه غير إنزيميه لجزيئات الأورثو- كيونونات (ارتباط بعضها مع بعض) ، وقسم من الاورثو كيونونات ممكن ان يحدث لها تفاعلات تكتيفيه مع الامينات والبروتينات مؤدية في النهايه التي تكوين نواتج(صبغات) يطلق عليها الميلانينات Melanins ذات اللون البني المحمر ،

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

الظروف المثلى لعمل الانزيمات الفينولية : الـ pH الأمثل لعمل إنزيمات البولي فينول أو كسديز في أنسجة الفاكهه والخضروات هو بين 4 - 7 ، ودرجة الحرارة المثلى لعملها بين 30 - 50 م° ، و الماده الخاضعة التي يفضل إن تعمل عليها المركبات الفينولية

التاثيرات فيما يتعلق بالتصنيع الغذائي :

- 1 -التاثير الايجابي :إن فعل الإنزيمات الفينولية لإحداث التلون البني الإنزيمي في بعض المنتجات الغذائية يكون مرغوبا به لتطور اللون المرغوب كما في انتاج العنب المجفف (الزبيب) ونقل الكاكاو واوراق الشاي وبذور القهوة وخل التفاح .
- 2 -التاثير السلبي: هذه الإنزيمات تكون عادة مرتبطة بالتلون البني الإنزيمي غير المرغوب مثل تغير اللون الطبيعي الى البني وهذا يسبب انخفاض نوعية الفاكهة (الكمثرى والموز والتفاح) والخضروات (الباذنجان والبطاطا) وغيرها من المنتجات النباتية وايضا التلون غير المرغوب كما في صناعة الروبيان(Shrimp).

طرق التثبيط:

أ - الطرق الفيزيائية :

1 -التجميد

2- المعاملات الحرارية المثبطة للانزيمات الفينولية

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

4 - اكساء أنسجة الماده الغذائية بأشربة سكريه أو التغليف بأغشية قابله للأكل لخفض نفاذية الأوكسجين ومنع الاتصال مع الهواء ،

ب - الطرق الكيميائية

1 - استخدام مواد حمضه مثل حامض الستريك او المالك او الفوسفوريك لخفض الـ pH بالمدى الذي يتم فيه إيقاف عمل الإنزيم

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

3 - إضافة الكبريتات او حامض الأسكوربيك او السستئين او الكلوتاثايون Glutathione لكونها عوامل مختزلة التي تؤدي الى اختزال الأورثو- كيونون الى الفينولات الثنائيه أو الكيونونات المقترنة(ترتبط مع الكيونونات) وهذا يمنع من تكوين الميلانينات

4 - اضافة حامض الكوجيك Kojic لكونه من المثبطات الفعاله للانزيمات الفينولية

5 - اضافة بعض أنواع البيبتيدات الحلقية مستخلصه من العسل أو من بذور الذرة المنبتة

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

7-إضافة الشيتوسان Chitosan والدكسترين الحلقي Cyclodextrin وهذه المركبات لها القدرة على تكوين معقدات مع المركبات الفينولية إلا إنها تخفض القيمة الغذائية

أحمد بن محمد

ادمان محمد

2022-2021

كيمياء الاغذية النظري

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

التلون البني Browning discoloration

الجزء الثاني

2 - التلون البني غير الإنزيمي Nonenzymatic browning

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

انواع التلون البني غير الإنزيمي :

1- تفاعل ميلارد Maillard reaction

2- الكرملة : (راجع فصل الكربوهيدرات)

3- هدم حامض الأسكوربيك ويتم بمسارين:

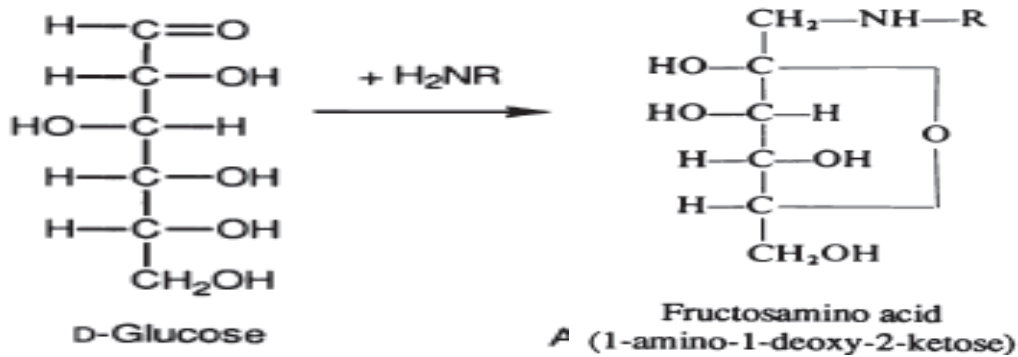
أ – هدم هوائي (الأكسدة) بوجود الاوكسجين

ب – هدم لاهوائي بسرعة بطيئة في درجة حرارة عالية وحموضة مرتفعة

ثم تتكون صبغات بنية مع نواتج الهدم من المسارين (هدم لاهوائي او هوائي) بوجود المركبات الأمينية أو بغيابها

تفاعل ميلارد Maillard reaction : سلسلة من التفاعلات الكيميائية التي يساهم بها مركب أو عدة مركبات تؤدي في النهاية الى تكوين صبغات يتراوح لونها من الأصفر الى البني الداكن تسمى الميلانويدات Melanoidins ونكهات مختلفة ولا تساهم الانزيمات في هذه التفاعلات يشتمل تفاعل ميلارد الى ثلاث مراحل:

1 - التكتيف : تفاعل المجاميع الكربونيلية (الدهايدية او الكيتونية) الحرة للسكريات المختزلة مع المجاميع الامينية الحرة للأحماض الامينية او البروتينات وتكوين سكريات امينية (مثلا بدء بالكلوكوز يتكون كلوكوز امين), هذا المركب كلوكوز امين يعاد ترتيب تركيبه , فاذا بدأ التفاعل بالكلوكوز فيتحول الى الفركتوز امين ويسمى التفاعل اعادة ترتيب امادوري Amadori rearrangement , اما اذا بدأ التفاعل بالفركتوز فيتكون كلوكوز امين ويسمى اعادة ترتيب هاينز Hynes

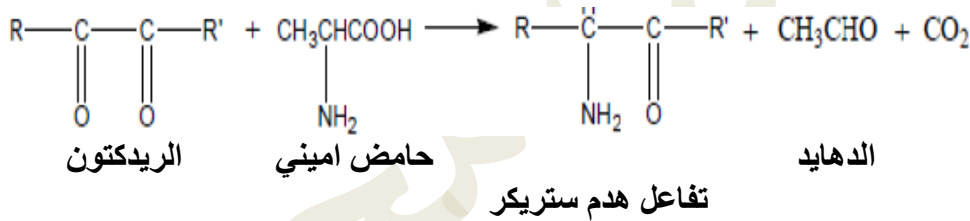
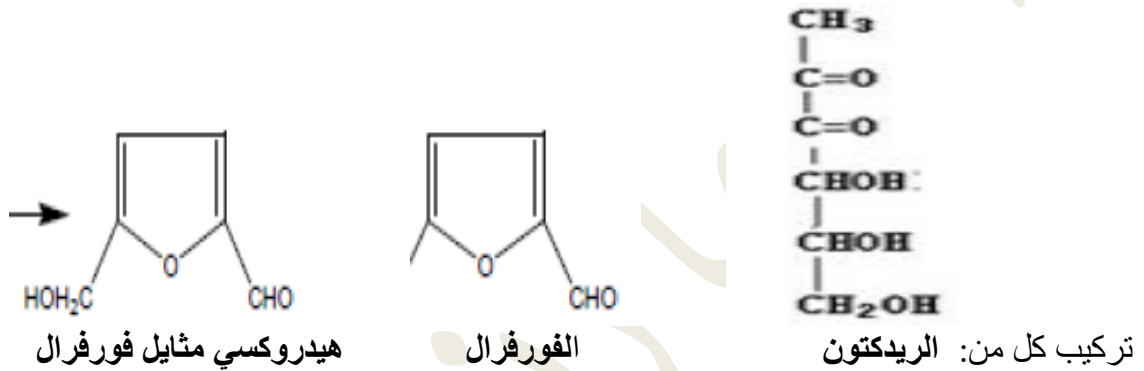


مرحلة التكتيف (اعادة ترتيب امادوري)

2 - **مرحلة التجفيف والهدم والانحطاط**: السكريات الامينية تخضع للعديد من المسارات التفاعلية الهدمية وحسب ظروف التفاعل , مثلا في نهاية هذه المرحلة وفي الوسط الحامضي يتكون مركبات الفورفرال من السكريات الخماسية الكربون , ويتكون الهيدروكسي مثايل فورفرال من السكريات سداسية الكربون. وفي الوسط القلوي تتكون الريدكتونات Reductones والعديد من المنشطات الاخرى .

هدم ستريكر Strecker degradation مسار فرعي من مرحلة التجفيف والهدم والانحطاط للسكر الاميني(المتكون في مرحلة التكتيف), حيث تتفاعل الريدكتونات مع الاحماض الامينية والنتاج :

- 1 - الدهايدات تساهم في نكهة العديد من المنتجات الغذائية مثل اللحوم المعاملة حراريا او المنتجات المخبوزه
- 2 - الامينات الكيتونية التي تتكوثر بعضها مع بعض مكونة الباييرزينات pyrazines التي تساهم في نكهة الاغذية المعاملة حراريا .



3 - **التكوثر(البلمرة)** : تتكوثر(تتحد) نواتج الهدم والانحطاط مثل الفورفرال والهيدروكسي مثايل فورفرال والريدكتونات والالدهايدات بعضها مع بعض سواء مع المركبات الامينية لتكوين مركبات ملونة يتراوح لونها من الاصفر الى البني الداكن يطلق عليها صبغات الميلانويدات 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 رطوبي متوسط وقيمة النشاط المائي 0.6 - 0.8)
- 3 - يرتفع معدل التفاعل بزيادة قيم pH ، والمعدل الأقصى لتفاعل ميلارد يكون في الوسط القاعدي الخفيف.

التثبيط

- 1 - في محتوى مائي منخفض (وسط عالي التركيز) في نشاط مائي 0.2 – 0.3 , فإن سرعة التفاعل ادى مايمكن, و في محتوى مائي عالي جدا (وسط مخفف) فإن سرعة التفاعل تكون بطيئة 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 ثنائي أكسيد الكبريت (SO_2) والكبريتات (SO_3^{2-}), تؤدي الى ارتباطها مع المجاميع الكربونيلية الحرة وتجعلها غير متوافرة للتفاعل
- 5 - إزالة او تغيير تركيب احد المكونات المساهمة في التفاعل , يستخدم إنزيم الكلوكوز أوكسيدز لتحويل الكلوكوز الى حامض الكلوكونيك
- 6- إزالة البروتينات بالترشيح أو أدمصاصها على الفحم أو بالمبادلات الأيونية

تأثيرات تفاعل ميلارد

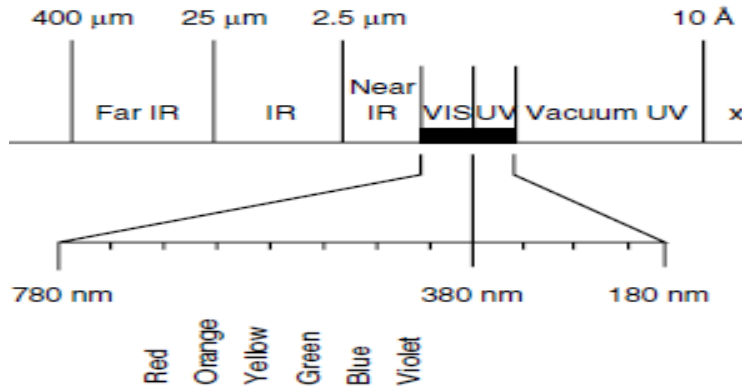
- يعتبر تفاعل ميلارد من اهم التفاعلات التي تحدث اثناء تصنيع وخزن الاغذية ومنتجاتها , والعديد من مكونات الاغذية تساهم بها (اي مركب يحتوي على مجاميع كربونيلية حرة (السكريات المختزلة) واي مركب يحتوي على المجاميع الامينية الحرة مثلا: الاحماض الامينية) مما يؤدي الى
- 1 - تكوين العديد من المركبات الطيارة وغير الطيارة والتي تؤثر على النكهة (تكوين النكهة غير المرغوبة
 - 2 - تكوين اللون البني
 - 3 - خفض القيمة الغذائية
 - 4 - التأثير على مدى أمانية المنتج الغذائي (تكوين مواد مطفرة او سرطنه) مثل تكوين الاكراميل أميد Acrylamide,
 - 5 - النواتج النهائية لتفاعل ميلارد غير متوافرة حيويا , وبشكل عام فإن اللايسين من أكثر الأحماض الأمينية مساهمه بهذا التفاعل في الأغذية المعاملة بالحرارة أثناء الخبازة والشوي والقلي , 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 المخبوزة واللحوم المعاملة حراريا (الغلي والشوي والقلي)

كيمياء الاغذية النظري

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

لون الاغذية

اللون كل الأحاسيس التي تنشئ من نشاط شبكية العين ، والضوء المرئي طاقه 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 مظهر قله 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 .



الاطوال الموجية لالوان الضوء المرئي

الصبغات pigments مركبات طبيعيه تمنح اللون وتوجد في خلايا وأنسجه النباتات والحيوانات ، والعديد من صبغات الأغذية غير ثابتة أثناء التصنيع والخرن ، وتتأثر ثباتية الصبغات بعوامل عدة مثل وجود أو غياب الضوء والأكسجين والعناصر المعدنية والعوامل المؤكسدة والمختزلة 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 منذ آلاف السنين فلذلك يعتبر استهلاكها من الناحية التغذوية أمينا

تصنف الصبغات الطبيعية اعتمادا على تركيبها الكيميائي الى:

أ - مركبات البايروول 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 وبعد ذبح ونزف الحيوان,وتختلف 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 بايروول Pyrrole مرتبطه بعضها مع بعض ومتصله بـ
 - 3 - ذرة حديد مركزيه تمتلك ستة مواقع ارتباطيه أربعة منها مرتبطة بأربع ذرات نيتروجين لحلقات البايروول الأربعة والموقع الخامس مرتبط بذرة النيتروجين لهستدين الكلوبين أما الموقع السادس فله القدرة على الارتباط مع الأوكسجين .
- ان وظيفة المايوكلوبين هو خزن الأوكسجين داخل الأنسجة وجعله متوافرا للايض الغذائي .

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

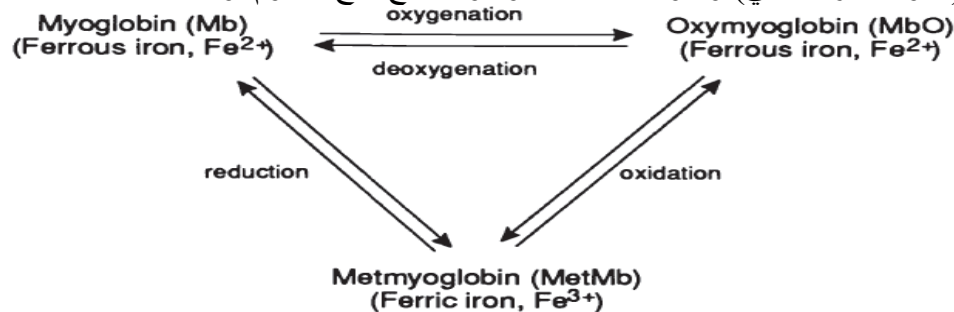
1- عند ارتباط الأوكسجين الجزيئي مع المايوكلوبين فيتكون الأوكسي مايوكلوبين Oxymyoglobin، وهذه العملية يطلق عليها الـ Oxygenation ،

2 - عند أكسدة Oxidation المايوكلوبين فان ذرة الحديد تتحول الى حالة الحديدك ويتكون الميت مايوكلوبين (MMb) Metmyoglobin ،

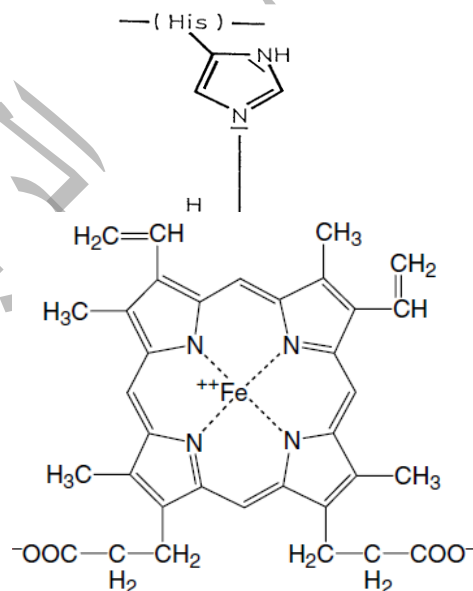
ان حالة الحديدوز الناقص الارتباط في الموقع السادس فتسمى الصبغة المايوكلوبين وان أنسجة اللحوم التي تحتوي على المايوكلوبين تكون ذات لون أحمر بنفسي أو وردي ،

ان ارتباط الأوكسجين الجزئي في الموقع السادس مع ذرة الحديد الهيمي Oxygenation يؤدي الى تكوين الأوكسي مايوكلوبين ويتحول لون اللحم الى الاحمر البراق،

تؤدي أكسدة المايوكلوبين والأوكسي مايوكلوبين Oxidation الى تحول الحديدوز الى حديدك (تحول غير عكسي) وتكوين الميت مايوكلوبين مع منح اللحوم لونا بنيا ،



تغيرات المايوكلوين في اللحم

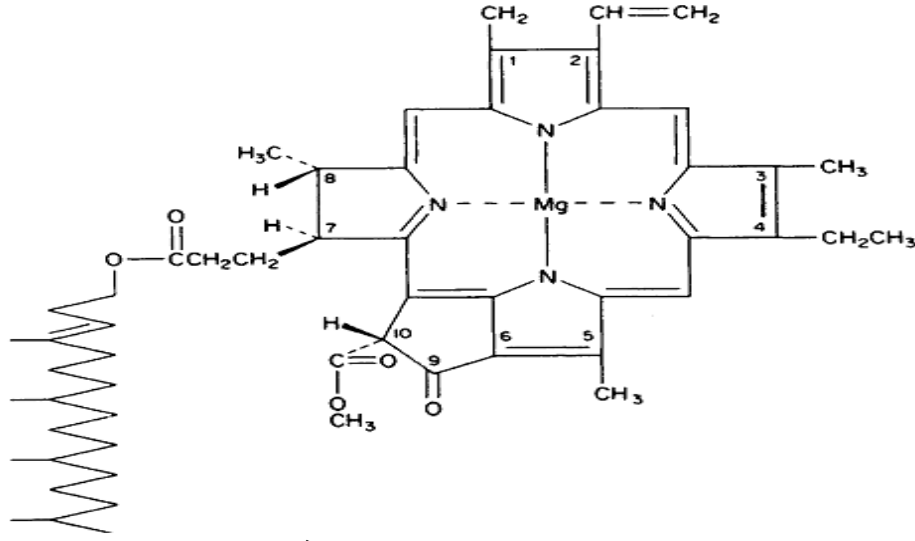


التركيب الكيميائي للمايوكلوبين

2 - الكلوروفيلات Chlorophylls

تركيب الكلوروفيلات ومشتقاتها: من الصبغات الحاصدة للضوء في النباتات الخضراء والطحالب والبكتريا الضوئية ، وهي معقدات المغنسيوم مع البورفين Porphin ، والبورفين ذو تركيب حلقي غير مشبع ويتكون من أربع حلقات بايروزول مرتبطة بعضها مع بعض .

توجد العديد من الكلوروفيلات في الطبيعة وتراكيبها تختلف في المجاميع الوظيفية المرتبطة بحلقات البايرول ، يوجد كلوروفيل a و b في النباتات الخضراء وبنسبة 1:3 ، وهي تختلف بالمجموعة المرتبطة بذرة الكربون 3 ،

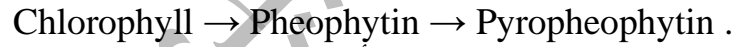


التركيب العام للكلوروفيلات

الفيوفايتين Pheophytin : مشتق الكلوروفيل الخالي من المغنسيوم
الكلوروفيليد Chlorophyllide : مشتق الكلوروفيل الخالي من الفايترول
الفيوفوربيد Pheophorbide : مشتق الكلوروفيل الخالي من المغنسيوم والفايترول

التغيرات غير المرغوبة للكلوروفيلات

- 1 - يزيل إنزيم الكلوروفيليز Chlorophyllase وحدة الفايترول من جزيئة الكلوروفيل وإن درجة الحرارة المثلى لعمله بين 60 - 82.2 م° ويفقد فعاليته في 100 م° ،
- 2 - تأثير الحامض و الحرارة : عند تسخين النسيج النباتي تزال ذرة المغنسيوم من الكلوروفيل وتستبدل بذرتي هيدروجين وتكوين الفيوفايتين Pheophytin ذو اللون البني الزيتوني ، يكون الكلوروفيل غير ثابت بدرجة كبيرة جدا تجاه الحرارة في البيئة الحامضية (pH = 3) ، وينخفض الـ pH أثناء تسخين النسيج النباتي بسبب تحرر الأحماض العضوية الذي يجعل من خلال التحفيز الحراري وتمزق الأغشية الخلوية وتزداد نفاذية أيونات الهيدروجين عبر الأغشية الخلوية ، إن التغيرات في الكلوروفيل أثناء التسخين تستمر استنادا الى التسلسل التالي :



يعتبر البايروفيوفايتين مشتق كلوروفيلي مسؤول عن اللون الأخضر الزيتوني في العديد من الخضروات المعلبة ، وسبب أحلال ذرة المغنسيوم في الكلوروفيليد ذو اللون الأخضر بايونات الهيدروجين تكوين الفيوفوربيد ذو اللون البني الزيتوني ،

تكوين المعقدات المعدنية

يمكن أحلال ايونات الخارصين والنحاس بسهولة محل ذرتي الهيدروجين داخل حلقة البورفيرين الخالية من المغنسيوم للمشتق الكلوروفيلي وتكوين معقدات معدنية ذات لون اخضر ، هذه المعقدات النحاسية والخارصينية أكثر ثباتا في البيئة الحامضية مقارنة بالبيئة القلوية

تقنيات حفظ اللون الأخضر للكلوروفيل

- 1- معادلة الحموضة : يتم إضافة عوامل قلوية مثل أوكسيد الكالسيوم او مزيج من كربونات المغنسيوم وكربونات الصوديوم مع فوسفات الصوديوم الى ماء السلق للمحافظة على pH المنتج أو رفع الـ pH الى 7 ، (الا ان هذه المعاملة تؤدي الى تطرية النسيج النباتي وتمنح النكهة القلوية) ، الا ان الدمج مع هيدروكسيد الكالسيوم أو المغنسيوم تؤدي الى صلابة النسيج النباتي

ورفع الـ pH مع المحافظة على القوام ، وهذا الدمج في المعاملات يطلق عليها عملية بلير 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 : اقترح السلق في درجه حرارة بين 54-76م والمستخدم لتنشيط الإنزيمات للاحتفاظ بأكبر كميته ممكنة من الكلوروفيل، بالفعل المحفز الحراري لتحويل الكلوروفيلات إلى الكلوروفيليدات بانزيم الكلوروفيليز إلا إن هذه الطريقة غير كافية للوصول إلى متطلبات العمليات التصنيعية التجارية .

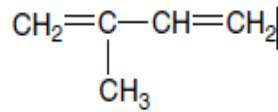
3- تكوين المعقدات اللونية: تكوين معقد مشتقات الكلوروفيل (الفيوفايتين) مع الخارصين أو النحاس ،

ب - التيربينويدات الرباعية Tetraterpenoids

الكاروتينويدات: من أكثر الصبغات انتشارا في الطبيعه وذات اللون الاصفر - الاحمر والتركيب الأساس للكاروتينويدات هو وحدات من الايزوبرين Isoprene ترتبط تساهميا ثمان وحدات منها لتكوين جزيئه متناسقة ، ويشقق تركيب بقية الكاروتينويدات من هذا التركيب الأولي الذي يتكون من 40 ذرة كاربون

تصنف الكاروتينويدات إلى مجموعتين رئيسيتين:

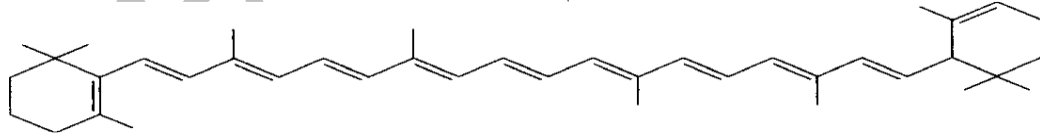
- 1 - الكاروتينات Carotenes الهيدروكاربونية
- 2 - الزانثوفيلات Xanthophylls تحتوي تراكيها الهيدروكاربونية على الأوكسجين بهيئة مجاميع هيدروكسيل أو إيبوكسي أو ألدهايد أو كيتون ،



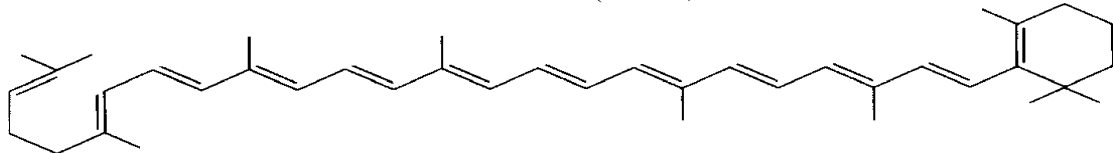
Isoprene

تركيب وحدة الايزوبرين

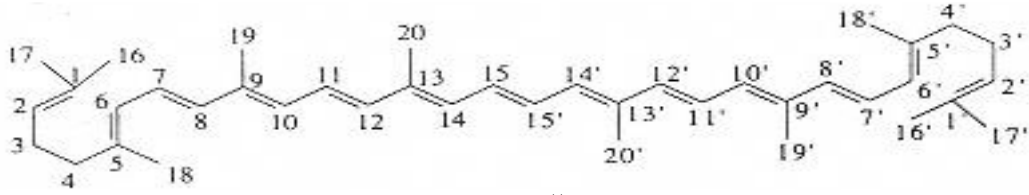
تحتوي تراكيب بعض صبغات الكاروتينات مجموعتين طرفيتين حلقيتين مغلقة مثل صبغة بيتا - كاروتين ذات اللون البرتقالي في الجزر الاصفر والبرتقالي ، بينما صبغات أخرى تمتلك حلقة مغلقة واحدة مثل صبغة كاما - كاروتين ذات اللون البرتقالي في ثمار المشمش ، ومن الامثلة على التي لا تمتلك مجموعة طرفية حلقية مغلقة صبغة الليكوبين Lycopene ذات اللون الأحمر في ثمار الطماطة والرقى والتي لا تمتلك فعالية فيتامين A . إن الكاروتينويد الشائع في الأنسجة النباتية هو البيتتا - كاروتين ويستخدم كملون للأغذية ،



α - Carotene (C₄₀H₅₆)



γ -carotene



الليكوپين

الخواص الكيميائية

الأكسدة: تتأكسد الكاروتينويدات بسهولة بأوكسجين الهواء بسبب أحتواء تركيبها على عدد كبير من الأواصر المزدوجة المقترنة ،وتؤدي الى فقدان لونها ، ، ومنه تفقد الكاروتينويدات فعاليتها كمصادر أوليه لفيتامين A وتحدث الانشطارات التأكسديه في مواقع مختلفة على طول السلسلة الهيدروكاربونية ،

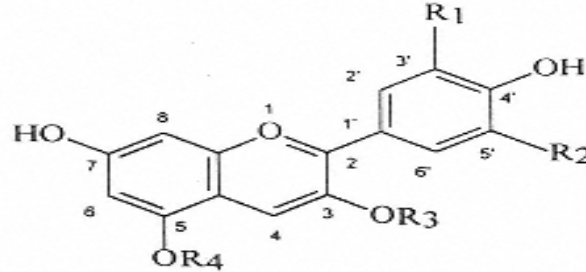
الكاروتينويدات كمواد مضادة للأكسده

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 الى الشيخوخة

ج - الفلافونويدات Flavonoids مثل

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

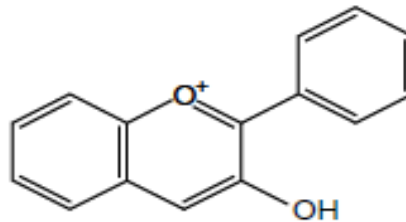
التركيب: إن التركيب الاساس للأنثوسيانينات هومشتقات متعددة الهيدروكسيل او متعددة الميثوكسيل لـ 2- فنابل بينزوبايريليوم لملاح الفلافيليوم بهيئة كلايكوسيدات 2-phenylbenzopyrylium Flavylum salt كما هو موضح من الشكل التالي



The flavylum cation (الفلافيليوم الموجب) : R₁ and R₂ = - H or - OH or - OCH₃

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

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



Anthocyanidins

التركيب العام للأنثوسيانيدينات

وتختلف الأنثوسيانينات فيما بينها

1 - عدد مجاميع الهيدروكسيل ومجاميع الميثوكسي

2 - نوع وعدد وحدات السكر (الكلوكوز والرامنوز واللاكتوز والارابينوز والزايروز وسكريات ثنائيته وثلاثيته متجانسه وغير متجانسه والتي تكون الجزء السكري للأنثوسيانينات) ومواقع اتصالها مع الجزء غير السكري

3 - نوع وعدد الأحماض العضويه ومواقع اتصالها مع الجزء السكري ،
ينشئ لون الأنثوسيانينات من تهيج الأواصر المزدوجة لجزيئاتها من قبل الضوء المرئي ووجودها أساس لظهور اللون .

تزداد دكانة لون جزيئات الأنثوسيانينات بزيادة عدد المجاميع الوظيفية في تراكيبها و تؤدي زيادة مجاميع الهيدروكسيل في تركيب جزيئة الأنثوسيانينات الى تحول اللون البرتقالي الأحمر الى اللون الأزرق البنفسجي والعكس صحيح عند زيادة مجاميع الميثوكسي في تراكيبها , كذلك لنوع وعدد وحدات السكر والتغير في pH والعناصر المعدنية ووجود الصبغات الأخرى تأثير على اللون ، و الأنثوسيانيدينات اقل ذوبانا من الأنثوسيانينات في الماء ، وبسبب الاختلاف التركيبي 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 - بضع غرامات 100/غم من هذه الصبغات .

ثباتية لون الأنثوسيانينات

الأنثوسيانينات صبغات ثابتة في البيئة الحامضية ويتأثر لون الأنثوسيانينات ودكأنته بالمجاميع الوظيفية المرتبطة بالجزء غير السكري ويظهر هدم الأنثوسيانينات ليس فقط خلال الاستخلاص من النسيج النباتي بل أيضا خلال تصنيع وخزن المنتجات الغذائية ومن العوامل المؤثرة على هدمها درجة الحرارة والأكسجين والـ pH ووجود الأنزيمات الهادمة وحامض الأسكوربيك وثاني أكسيد الكبريت وايونات المعادن والسكريات . فمثلا أن زيادة محتوى جزيئة الأنثوسيانينات من مجاميع الهيدروكسيل تخفض من ثباتيتها والعكس صحيح بزيادة محتواها من مجاميع الميثوكسيل ووجود السكريات يزيد من ثباتيتها. وتنخفض ثباتيتها بزيادة درجة الحرارة ووجود الضوء والأكسجين ونواتج اكسدة حامض الاسكوربيك وثنائي اوكسيد الكبريت والانزيمات المحللة والانزيمات الفينولية

كيمياء الاغذية النظري

المرحلة الثالثة/ قسم علوم الاغذية/ 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 بمايلي :

1- تسرع 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 مرافقة Co-factors قد تكون اما من : ايونات غير عضوية مثل ايون Fe^{2+} ، Mg^{2+} ، Mn^{2+} و Zn^{2+} أو جزيئات عضوية يطلق عليها مرافقات إنزيمية- Co enzymes تشترك عادة من الفيتامينات والتي تصنف الى المجاميع التكميلية Prosthetic groups حيث يرتبط العامل المرافق أو المرافق الإنزيمي بقوة مع الإنزيم ، ومثال لهذه المجموعة الفلافين أدنين داي نيوكلوไทيد (FAD) Flavine Adenine Dinucleotide وهو جزء من إنزيم الكلوكرز أو كسديز , , وايضا من الممكن ان العوامل المرافقة ترتبط بالإنزيم ارتباط ضعيف عندما يبدأ الإنزيم بعمله التحفيزي وتتفصل عنه بعد إنتهاء التفاعل اي لاتعتبر العوامل المرافقه هنا من التركيب الاساسي للإنزيم .

تخلق بعض الإنزيمات في الخلايا بهيئة غير فعالة يطلق عليها طليعة الإنزيم Proenzyme أو مولد الإنزيم (الزايموجين) Zymogen لحماية الخلايا من الفعل غير المنظم لها وهو(اي الإنزيم) يحتوي على عدة احماض امينية إضافية في جزيئة 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 (الركيزة) Substrate, و يشغل حيز بسيط من سطح الإنزيم ويتكون من عدد ونوع محدد من الأحماض الأمينية لتعطي شكلا محددنا يناسب هيئة المادة الخاضعة .

الإنزيمات ودورها في التصنيع الغذائي:

لأستخدام 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 لاتؤدي 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 الأستيرييه في جزيئات الكليسيرولات ثلاثية الاسايل وناتج التحلل أحماض دهنية حرة وكحولات وأهمها :

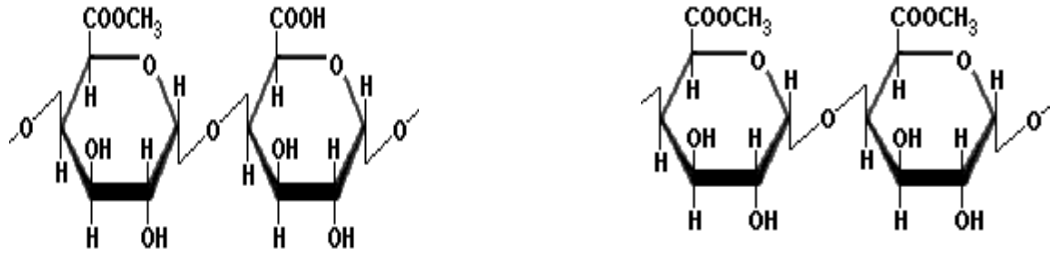
اللايبيزات lipases التي لها القدرة على إن تحليل الأواصر الاستيرية للكليسرولات ثلاثية الأسايل الى كحول الكليسروول واحماض دهنية حرة ، والتي تؤدي إلى ظاهرة التزنج التحلي للدهنيات(راجع فصل دهنيات الاغذية) ، ويسبب وجود هذه الإنزيمات في البذور الزيتية تحلل زيوتها، وفي بعض الحالات يكون استخدامها مفيدا لإنتاج دهون ذات محتوى عالي من الأحماض الدهنية الأساسية ومحتوى منخفض من الأحماض الدهنية نوع الـ trans . وايضا ذات فعل مرغوب به في بعض منتجات الشوكولاته

2 - الأميليزات : Amylases : الأميليزات تحلل الأواصر الكلايكوسيدية بين وحدات السكر المكونة للسكريات المكثرة والمحدودة التكاثر ، (يراجع فصل الكاربوهيدرات , متحللات النشا)

3 - الإنزيمات البكتينية Pectic enzymes

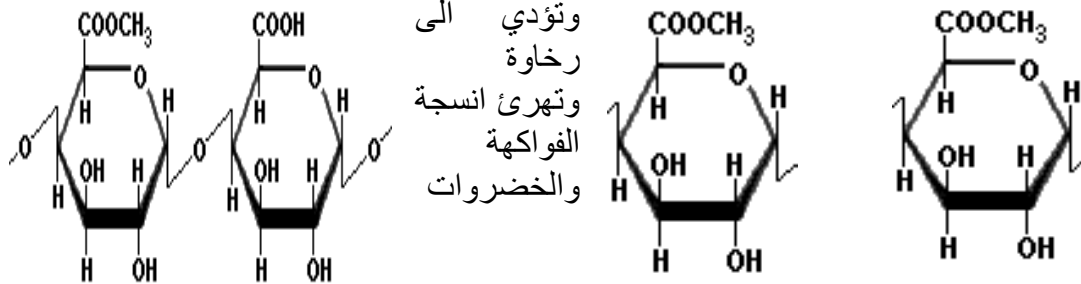
توجد عدة مجاميع من الإنزيمات البكتينية منها

أ - البكتين استريز Pectin esterase: يزيل هذا الإنزيم مجاميع الميثوكسيل من وحدات حامض الكالاكتيرونك المكونة لجزيئة البكتين ويسبب وجود هذه الإنزيمات انفصال قوام العصائر اللبية الى جزء رائق في الأعلى وجزء عكر في الأسفل.توجد هذه الإنزيمات في البكتريا والاعفان وفي ثمار الحمضيات والطماطة، وتتطلب بعض أنواع العصائر إن يكون قوامها عكرا(ليبيا) للحصول على المظهر المرغوب ،إن تثبيط هذه الإنزيمات أثناء إنتاج منتجات الطماطة والعصائر اللبية من الأمور المهمة جدا لمنع انفصال القوام ، وللحفاظ على ثباتية العكاره في عصائرالفاكهه اللبية فتستخدم البسترة السريعة (درجه حرارة عاليه وزمن قصير) , وتهشم ثمار الطماطة في درجه حرارة عاليه لتثبيط هذه الإنزيمات (طريقة التوقف الساخن Hot-break).



آلية عمل إنزيم البكتين استريز

ب - إنزيمات البولي كالاكتيرونيز Polygalacturonase: تحلل الأواصر الكلايكوسيدية بين وحدات حامض الكالاكتيرونك المكونة للمواد البكتينية ، وتوجد في الأعفان والبكتريا و النباتات



آلية عمل إنزيم البولي الاكتيرونك

4 - البروتيازات Proteases: هذه الإنزيمات تحلل الأواصر الببتيدية بين وحدات الاحماض الامينية المكونة للبروتينات وتصنف الى :

أ - البروتيازات الحامضية : هذه الإنزيمات لها فعاليتها مثلى في pH منخفض، و أهمها الببسين والرينين Rennin (الكيموسين) المستخدم في صناعة الجبن.

ب - إنزيمات البروتيز السيرينيه: تشتمل هذه المجموعة على إنزيمات الكيموتربسين

Chymotrypsin و التربسين Trypsin والايلاستيز Elastase

ج- إنزيمات بروتيز السلفهايدرايل: يشترط وجود مجاميع السلفهايدرايل في جزيئة المادة الخاضعة لعمل الإنزيم ,معظمها موجود في النباتات وأهمها البابين Papain والفسين Ficin وتستخدم لمنح الثباتية لبعض أنواع المشروبات وعدم تأثرها بالأنجماد ،لان وجود جزيئات البروتينات الكبيرة فيها تؤدي إلى الضبابية والعكارة 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 تطرية اللحوم

5 - انزيمات الاكسدة-اختزال (الأوكسيديو - ريدكتيزات) Oxidoreductases

أ - الفينوليزات Phenolases: (راجع محاضرة التلون البني الانزيمي)

ب- - الكلوكوز أوكسيديز Glucose Oxidase : يحفز هذا الإنزيم أكسدة الكلوكوز إلى حامض الكلوكونيك gluconic acid , يستخدم الكلوكوز أوكسيديز لإزالة الأوكسجين المتبقي في الفراغ الراسي في المنتجات الغذائية المعبئة في قناني زجاجيه أو المعلبة في علب معدنية أو إزالة الأوكسجين الذائب الذي يؤكسد حامض الاسكوريك في عصائر الحمضيات و تكوين لون داكن ونكهة غير مرغوبة ويستخدم ايضا لإزالة الكلوكوز 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 مدعمة خاملة غير ذائبة بالماء ثم سريان تيار محلول المادة الخاضعة على هذه الانزيمات المثبتة بشكل مستمر وفوائد هذه الطريقة هو

احتفاظ الإنزيم بفعاليته

وسهولة استبعاد الإنزيم أو أضافته إلى مزيج التفاعل

وزيادة كفاءة الإنزيم

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