

فصل ششم:

1

واکنش های قهوه ای شدن



مقدمه:

2

- واکنش های قهوه ای شدن در طول فرآیند و نگهداری مواد غذایی به طور گسترده اتفاق می افتد.
- این واکنش ها ضمن تأثیر روی رنگ، طعم و ظاهر و همچنین اثر تغذیه ای مواد غذایی را نیز تحت الشعاع قرار می دهد.

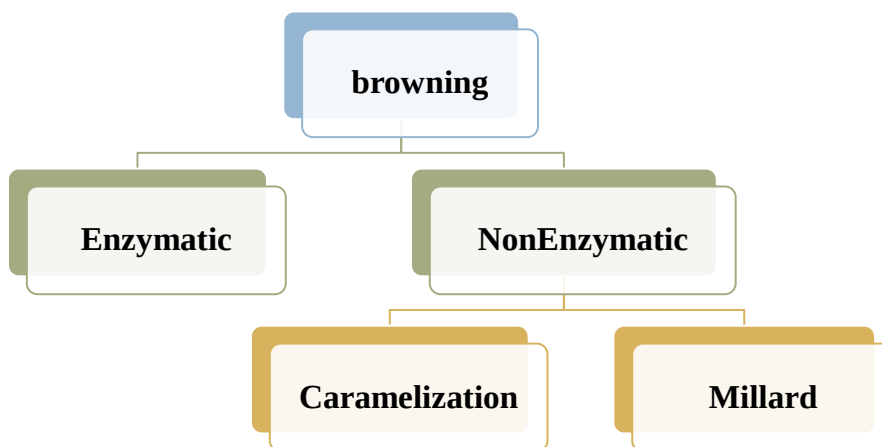
مطلوب: تولید چای، برشته کردن نان

نامطلوب: قهوه ای شدن آب سیب، چیپس

واکنش های قهوه ای
شدن

انواع روش های قهوه ای شدن

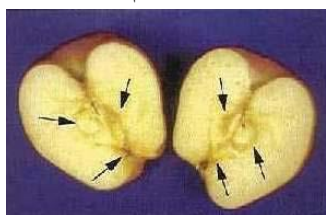
3



قهوه ای شدن آنزیمی

4

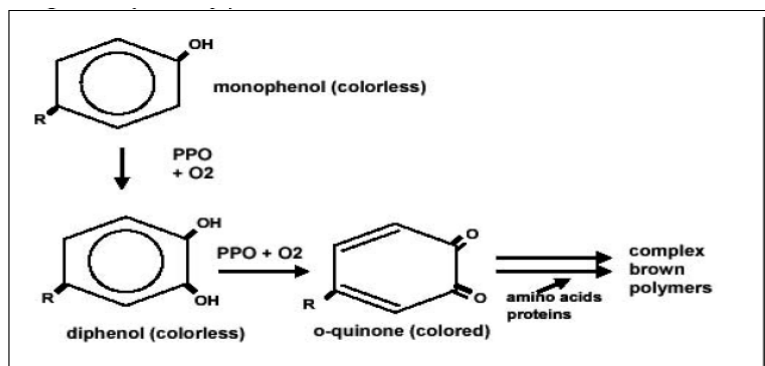
- در بسیاری از میوه ها و سبزیجات دیده می شود.
- هر گاه بافت گیاهان بریده یا پوست گیری شود، به سرعت در معرض هوا تیره می شود که این عمل به دلیل تبدیل ترکیبات فنولی گیاهان به رنگدانه های قهوه ای رنگ ملانین (Melanin) است.
- این واکنش ها توسط فنلاز ها انجام می شود.
- یون مس (Cu) به عنوان کوفاکتور آنزیم های فنلاز عمل می کند.



B

واکنش های قهوه ای شدن آنزیمی در دو مرحله انجام می شود:

- ۱- تبدیل مونوفنول ها به اورتو دی فنول در حضور O_2 و آنزیم پلی فنول اکسیداز و شرایط احیا
- ۲- اکسایش دی فنول ها به اورتو دی کینون ها

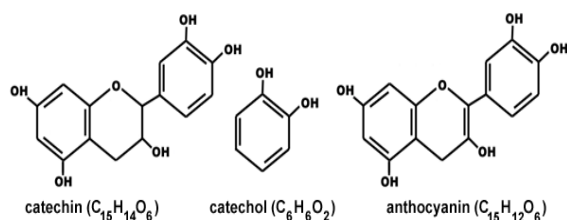


سوبستراهای فنولی

□ ترکیبات فنولی به طور گسترده در منابع گیاهی وجود دارد.

□ ترکیبات فنولی در منابع حیوانی، منشأ گیاهی دارند زیرا سلول های حیوانی قادر به سنتز این ترکیبات از پیش سازهای آن نیست.

□ از نظر ساختمانی، فنول ها از یک حلقه آروماتیک تشکیل شده که یک یا چند گروه هیدروکسیل (OH) به آن متصل است.



□ فنول های ساده

□ سینامیک آلدهید و مشتقات آن

□ فلاونوئیدها

□ کاتکین ها

روش های کنترل قهوه ای شدن آنزیمی

7

1. جلوگیری از تماس اکسیژن
2. دناتوره کردن آنزیم
3. ممانعت از فعالیت آنزیم
4. واکنش با مس در آنزیم
5. واکنش با ترکیبات فنولی و کینونی

۱- جلوگیری از تماس اکسیژن

8

- پلی فنول اکسیداز ها نوعی اکسیدوردوکتاز هستند، لذا به O_2 نیاز دارند.
- حال چنانچه اکسیژن از دسترس خارج شود، قهوه ای شدن آنزیمی متوقف می شود.
- غوطه ور کردن سوبسترای مورد نظر در آب ، شربت و دیگر مایعات و همچنین بسته بندی تحت خلأ از روش های جلوگیری از تماس با O_2 هستند.



۲- دنا توره کردن آنزیم

9

□ معمولاً در صنعت از حرارت های بالا برای عقیم کردن آنزیم استفاده می شود.

□ HTST یا بلانچینگ سزیجات قبل از کنسرو کردن، انجماد یا خشک کردن باعث دنا تورا سیون آنزیم فنولاز می شود.

□ شدت عملیات حرارتی به pH بستگی دارد. اگر محدوده pH محیط خارج از رنج pH اپتیمم آنزیم باشد، می توان از حرارت های کمتر استفاده کرد.

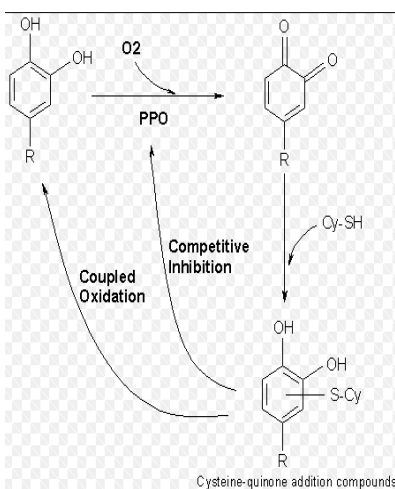


□ برای پلی فنول اکسیدازها pH opt=4-7 است.

□ از اسیدهای خوراکی برای کنترل pH استفاده می شود.

۳- ممانعت از فعالیت آنزیم

10



□ ترکیبات زیادی در طبیعت وجود دارد که دارای ساختمان شیمیایی مشابه دی فنول هاست ولی نمی تواند به عنوان سوبسترای فنولازها عمل کنند.

□ این ترکیبات به عنوان بازدارنده های رقابتی عمل کرده و با آنزیم کمپلکس عقیم ایجاد کرده که محصول کینونی تولید نمی کند.

□ دی اکسید گوگرد و سولفیدها از مهم ترین بازدارنده های مورد استفاده در مواد غذایی است.

۴- واکنش با مس در آنزیم

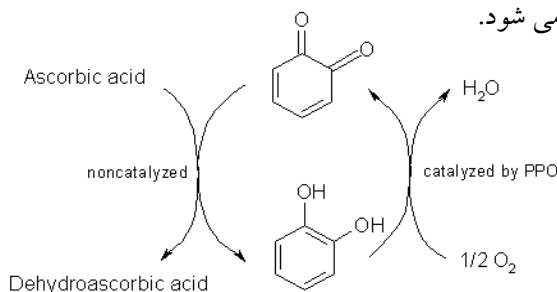
11

- همانطور که ذکر شد، فنولازها در ساختار خود دارای مس هستند. اگر چنانچه مس از ساختمان آنزیم جدا شود، آنزیم فعالیت خود را از دست می دهد.
- سکوتران هایی نظیر اسید آسکوربیک، اسید سیتریک و EDTA می توانند با مس کمپلکس داده و آن را دسترس آنزیم خارج نمایند.

۵- واکنش با ترکیبات فنولی یا کینونی

12

- اگر در هر مرحله از فرایند قهوه ای شدن، یکی از عوامل مؤثر حذف شود، واکنش متوقف می شود.
- برای تبدیل دی فنول ها به کینون ها باید فرایند اکسیداسیون صورت گیرد.
- اگر با استفاده از ترکیبات احیا کننده نظیر اسید آسکوربیک، سیستین و آنتوسیانین ها، کینون ها را قبل از تبدیل به ترکیبات رنگی احیا کنیم، و مجدداً به دی فنول ها تبدیل شود، واکنش متوقف می شود.



قهوه ای شدن غیر آنزیمی (واکنش میلارد)

13

- واکنش های میلارد نوعی قهوه ای شدن غیر آنزیمی، شامل یک سری واکنش های پی در پی است که شروع آن از واکنش گروه های آمینی (اسید آمینه، پپتون، پروتئین) با ترکیبات کربونیلی (قندها، فرآورده های ناشی از اکسایش لیپیدی) است.
- در ادامه واکنش ها، یک سری ترکیبات که بر روی عطر و طعم و بو اثر دارند، ایجاد می شود.
- ترکیبات قهوه ای رنگی که در این واکنش ها تولید می شود، ملانوئیدین (Melanoidin) نام دارد.

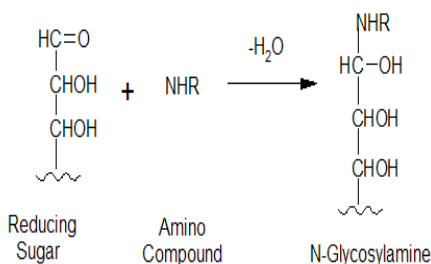


- واکنش های میلارد در سه مرحله اصلی انجام می شود:
- 1. واکنش های کربونیلی آمینی
- 2. نوآرایی Heyns و Amadori
- 3. تشکیل پیگمان های رنگی و ترکیبات طعمی

A) Carbonyl/Amine Reaction

14

- عبارتست از واکنش های تراکمی گروه آمینی با گروه کربونیل قندهای احیا کننده.
- در ادامه این واکنش ها، با از دست رفتن آب از ترکیبات حاصله، N-گلی کوزیدها تولید می شوند.



کربونیل اولیه اگر آلدوز باشد، محصول عمل آلدوزیل آمین است و اگر کتوز باشد، کتوزیل آمین تولید می شود.

B) Amadori and Heyns rearrangement

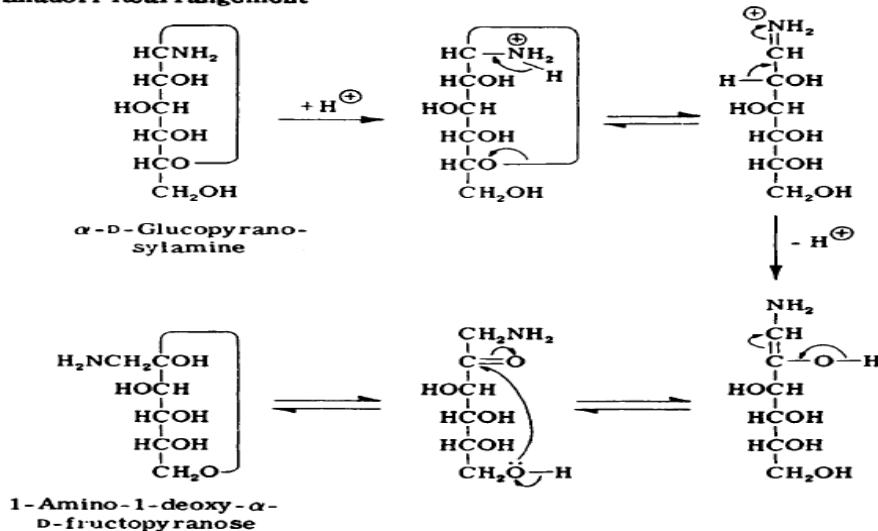
15

- گلیکوزیل آمین های تولیدی در مرحله قبل بسیار ناپایدار است و به سرعت متحمل یک سری واکنش های نوآرایی می شود.
- اگر محصول مرحله قبل، آلدوزیل آمین باشد طی یک سری واکنش ها به کتوز آمین تبدیل می شود. مجموعه ای واکنش ها را "نوآرایی آمادوری" گویند.
- اما اگر محصول مرحله قبل، کتوزیل آمین باشد طی یک سری واکنش ها به آلدوز آمین تبدیل می شود. مجموعه ای واکنش ها را "نوآرایی هینز" گویند.

نوآرایی آمادوری

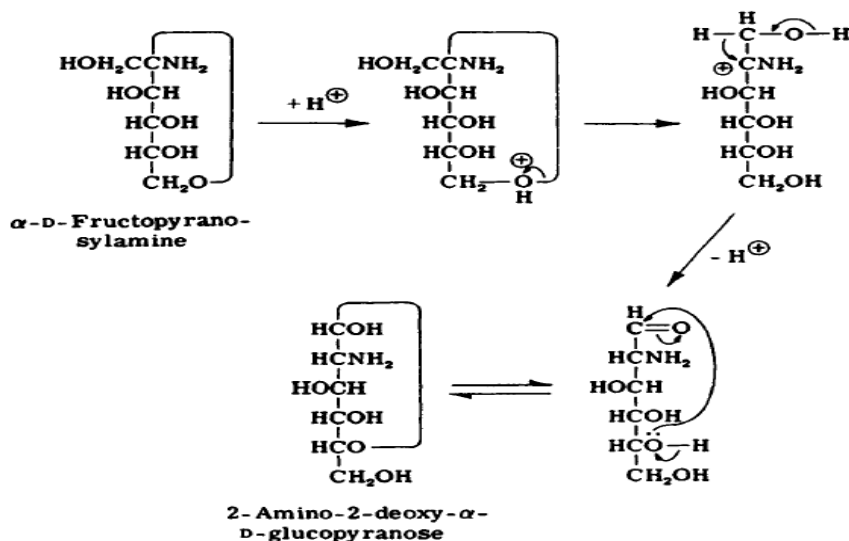
16

Amadori Rearrangement



نوآرایی هینز

17

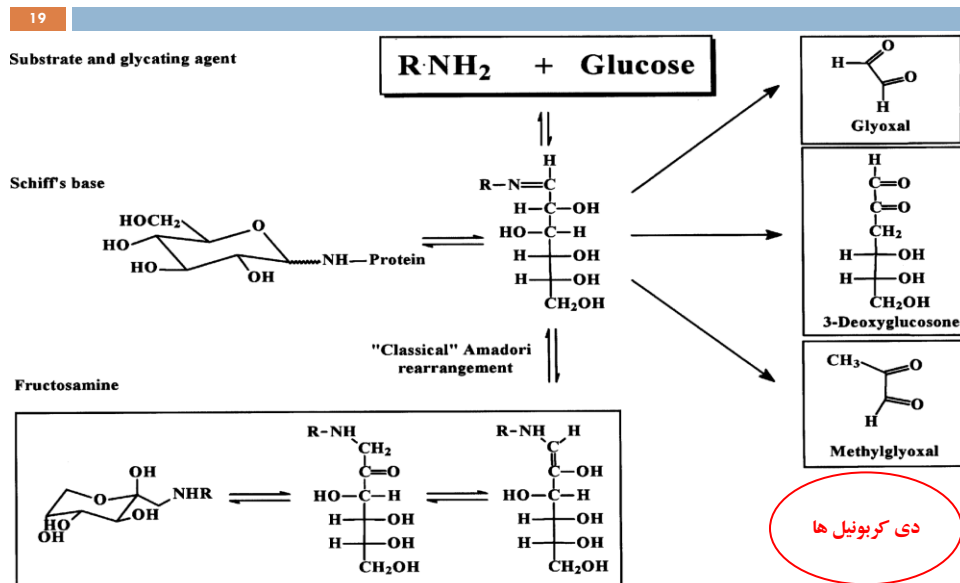


C) Pigment and flavour formation

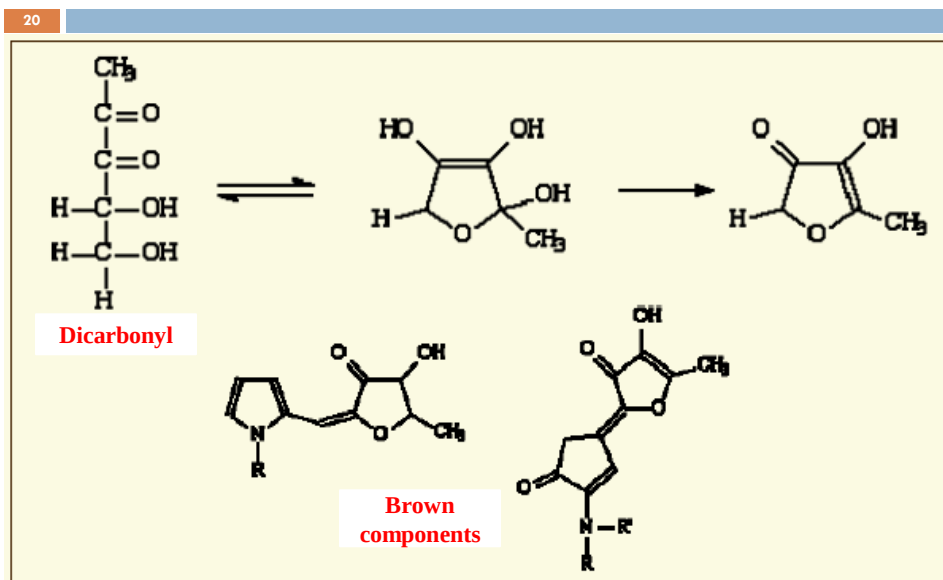
18

- در این مرحله محصولات آمادوری (یا هینز) تحلیل رفته و تجزیه می شوند که منجر به تولید ترکیباتی نظیر α -دی کربونیل ها می شود.
- دی کربونیل های حاصل می توانند در واکنشی موسوم به واکنش "استرکر" مجدداً با اسید های آمینه واکنش داده و تولید ترکیبات طعم زا یا رنگی نماید.
- در ادامه این ترکیبات پلیمریزه شده و تولید ترکیبات رنگی ملانوئیدین یا مواد مولد آروما و طعم می کند.

تجزیه محصولات آمادوری (هینز) و تولید دی کربونیل



پلیمریزاسیون دی کربونیل ها و تولید مواد رنگی



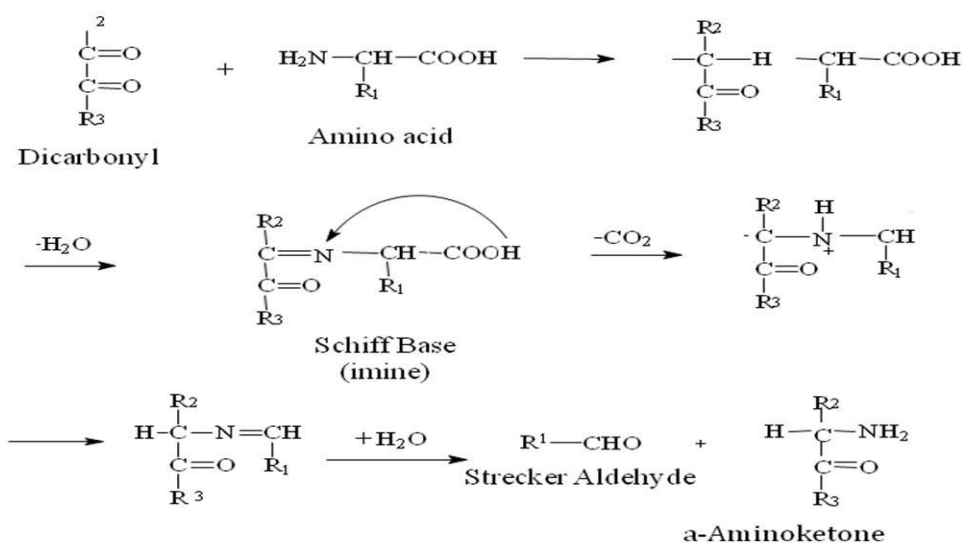
واکنش های استر کر

21

- چنانچه در محیط عمل اسید آمینه وجود داشته باشد، α -دی کربونیل های تولیدی مراحل قبل با آنها واکنش داده و دکربوکسیله می شوند (CO_2 از دست می دهد). سپس ترکیبات حاصل در حضور آب، گروه آلدهیدی از دست داده و مواد مؤثر در طعم و رنگ ایجاد می کنند.
- گروه آلدهیدی جدا شده، حاصل از اسید آمینه است با این تفاوت که نسبت به اسید آمینه اولیه یک کربن کمتر دارد.
- طعم مواد غذایی بو داده معمولاً ناشی از واکنش های استر کر است.

Strecker degradation

22



Summary of Maillard Reaction

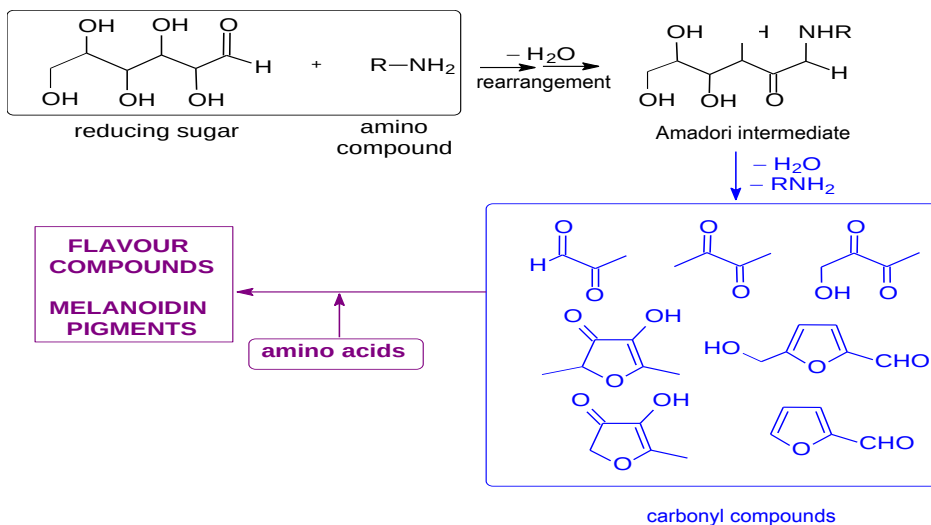
23

The general types of products and consequences of this reaction include:

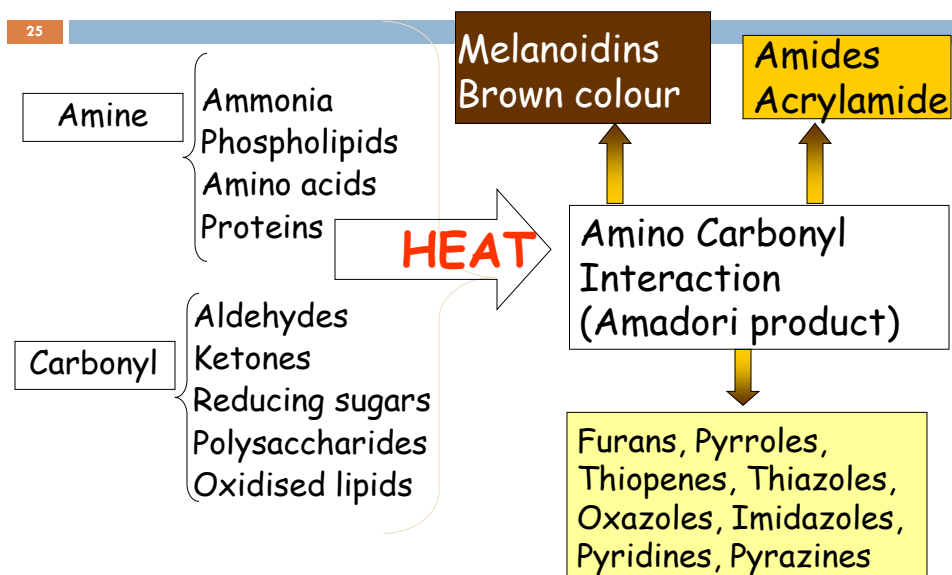
1. insoluble brown pigmented products, 'melanoidins', which have variable structures, molecular weights and nitrogen content.
2. volatile compounds that contribute to the aroma associated with many cooked foods.
3. flavored compounds, often bitter substances.
4. reducing compounds that may help prevent oxidative deterioration, increasing the stability (shelf life) of the food.
5. the formation of mutagenic compounds.
6. loss of (essential) amino acids.

Flavour and Colour in the Maillard Reaction

24



General scheme of MR browning



کاهش ارزش تغذیه ای مواد غذایی توسط واکنش میلارد

26

- واکنش های میلارد بین گروه های آمینی آزاد پروتئین با گروه های کربنیلی صورت می گیرد.
- اکثر اسیدهای آمینه چنانچه در ساختار پروتئین قرار گیرند، گروه آمین آزاد ندارند.
- تنها سه اسید آمینه لیزین، هیستیدین و آرژنین که دارای یک گروه آمینی آزاد در زنجیره جانبی خود هستند، چنانچه در ساختمان پروتئین قرار گیرند می توانند وارد واکنش میلارد شوند و از این طریق نابود می شوند.
- از بین اسیدهای آمینه ذکر شده، نظر به اینکه **لیزین** یک اسید آمینه ضروری محسوب می شود، اهمیت بیشتری دارد.
- با انجام واکنش میلارد و نابودی لیزین، کیفیت پروتئینی ماده غذایی کاهش و از ارزش تغذیه ای آن کاسته می شود.

عوامل مؤثر بر واکنش های میلارد:

27

pH – ۱

- واکنش های میلارد در محیط های قلیایی بهتر صورت می گیرد، بنابراین می توان برای کنترل واکنش میلارد pH را کاهش داد.
- در طی واکنش های میلارد با کاهش ترکیبات آمینی محیط (در اثر ترکیب با کربونیل ها) pH محیط کاهش می یابد، لذا با گذشت زمان سرعت این واکنش ها کم و در $\text{pH} < 6$ متوقف می شود. بنابراین، واکنش های میلارد “خودبازدارنده” هستند.
- اگر نیاز به ادامه واکنش های میلارد داشته باشیم، بایستی ترکیبات بافری به محیط اضافه کنیم.

عوامل مؤثر بر واکنش های میلارد:

28

۲- دما

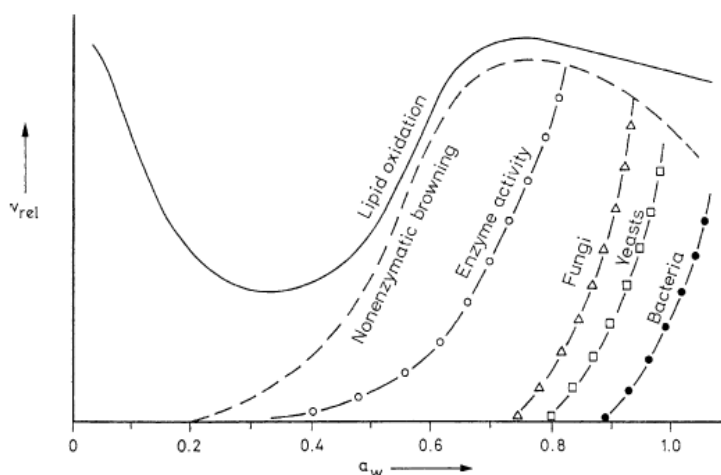
- افزایش درجه حرارت سبب تسریع واکنش میلارد می شود.
- میزان قهوه ای شدن به ازای هر 10°C ، ۲-۳ مرتبه افزایش می یابد.

۳- میزان رطوبت

- واکنش میلارد در aw خاصی حداکثر سرعت را دارد و در طرفین آن (محیط های خیلی خشک و خیلی رقیق) از سرعت آن کاسته می شود.
- در جریان کندانه شدن ترکیبات حاصل از واکنش میلارد و تولید ملانوییدین ها، مقداری آب تولید می گردد که با پیشرفت واکنش، سبب رقیق کردن محیط و بازدارندگی واکنش می شود.

اثر میزان رطوبت بر واکنش های قهوه ای شدن غیر آنزیمی

29



عوامل مؤثر بر واکنش های میلارد:

30

۴- قندها:

- شرط اساسی شرکت قندها در واکنش میلارد، قدرت احیا کنندگی و موتاروتاسیون آنها است.
- میزان سرعت تبدیل قند حلقوی به فرم زنجیره ای و ثبات ساختمان قند در سرعت واکنش میلارد اهمیت دارد. (که خود ممکن است تابع pH و دما باشد)
- به طور کلی پنتوزها نسبت به هگوزها و مونوهگوزها نسبت به دی ساکاریدهای احیا کننده به سهولت بیشتری وارد واکنش های میلارد می شوند.
- میزان آمادگی قندهای ساده برای شرکت در واکنش میلارد به ترتیب زیر است:
ریبوز < گزیلوز < آرایینوز < گالاکتوز < مانوز < فروکتوز < گلوکز < مالتوز

عوامل مؤثر بر واکنش های میلارد:

31

۵- آمین ها

- هرچه زنجیره جانبی اسید آمینه کوچک تر باشد و ممانعت فضایی برای برقراری پیوند نداشته باشد، راحت تر در واکنش میلارد شرکت می کند.
- اسیدهای آمینه بازی و هیدروکسیلی نسبت به دیگر اسیدهای آمینه واکنش پذیرترند.
- حضور اسیدهای آمینه در ایجاد ترکیبات مولد آروما توسط واکنش های استرکر حائز اهمیت است.

۶- فلزات

- برخی از فلزات نظیر آهن و مس نقش تشدید کننده واکنش میلارد و برخی دیگر مانند منگنز و قلع کاهنده واکنش محسوب می شوند.

عوامل مؤثر بر واکنش های میلارد:

32

۷- SO₂ و بیسولفیت ها

- این ترکیبات به عنوان بازدارنده های قوی واکنش میلارد محسوب می شوند.
- سولفیت ها با کربونیل ها وارد واکنش شده و یک ترکیب افزایشی تولید کرده که ادامه فرایند را مختل کرده و از ایجاد ترکیبات رنگ زا و مولد عطر و طعم جلوگیری می کند.

۸- اکسیژن

- O₂ غیرمستقیم سبب افزایش واکنش میلارد می شود. با حضور اکسیژن ، اکسیداسیون لیپیدها و تولید کربونیل ها افزایش یافته و سوبسترای واکنش میلارد زیاد می شود.

قهوه ای شدن غیر آنزیمی (کاراملیزاسیون)

33

□ کاراملیزاسیون یک نوع واکنش قهوه ای شدن غیر آنزیمی است که در غیاب ترکیبات از ته صورت می گیرد.

□ این دسته از واکنش ها زمانی ایجاد می شود که قندها را در معرض دماهای بالاتر از نقطه ذوب (معمولاً بالای 120°C) قرار دهیم. در این حالت شاهد سوختن قندها خواهیم بود. در واکنش های کاراملیزاسیون مجموعه ای از واکنش های پیچیده نظیر آبگیری از قند، پلیمریزاسیون و تکه تکه شدن قند صورت می گیرد که در نهایت منجر به تشکیل ترکیباتی با ساختار آمرف، قهوه ای رنگ با بو و طعم مشخص به نام "کارامل" می شود.



34

□ کارامل شدن ساکاروز به حرارتی حدود 200°C نیاز دارد. کنترل این شرایط دشوار است و منجر به تشکیل کارامل های بدشکل و با شدت رنگ پایین می شود.

□ برای حل این مشکل، در صنعت از کاتالیزورهای اسیدی یا قلیایی مانند اسیدهای سیتریک، فسفریک، سولفوریک، آمونیاک و هیدروکسید سدیم استفاده می کنند. در این حالت دمای 120°C تا 160°C کافیت و محصول دارای رنگ قوی تری است.



□ مونوساکاریدها در $\text{pH} = 3-7$ نسبتاً پایدارند، اما هرچه از این شرایط دورتر شویم شدت واکنش های کاراملیزاسیون افزایش می یابد.

کاراملیزاسیون در شرایط اسیدی

35

□ اولین واکنشی که در مورد دی و الیگوساکاریدها در محیط های اسیدی دیده می شود، شکسته شدن پیوندهای گلیکوزیدی و تشکیل پیوندهای جدید درون یا برون مولکولی است که به این عمل reversion گویند.

□ در پدیده reversion معمولاً برقراری پیوند 6→1 غلبه دارد.

□ بنابراین در محیط اسیدی هیدرولیز پلی ساکاریدها ۱۰۰٪ نیست و امکان ایجاد ترکیبات دی یا الیگوساکاریدی دیگر در اثر reversion وجود دارد.

□ فرآورده های reversion غالباً غیر قابل هضم هستند و بر همین اساس از آنها به عنوان شیرین کننده های غیرکالریک استفاده می کنند.

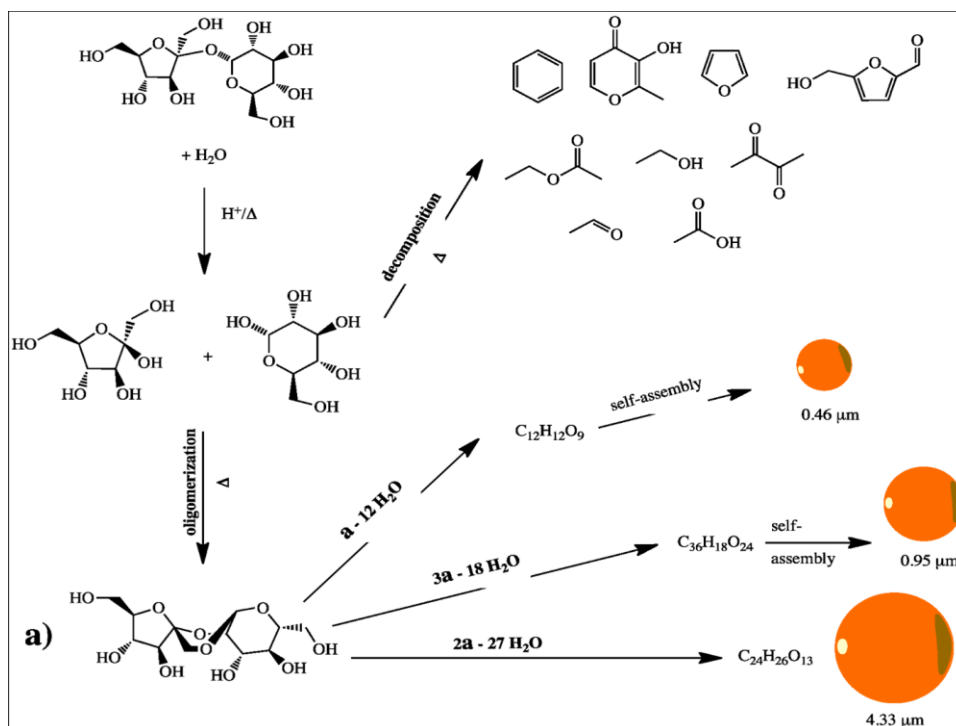
36

□ در ادامه واکنش ها، قندها دهیدراته شده و آب از دست می دهند.

□ آبدگیری از ساکاروز منجر به تشکیل محصولات زیر می شود:



کاراملان ($C_{12}H_{12}O_9$) در آب و اتانول محلول بوده و دارای طعم تلخ است.
 کاراملن ($C_{36}H_{18}O_{24}$) فقط در آب محلول است.
 کاراملین ($C_{24}H_{26}O_{13}$) در اثر حرارت دادن اضافی ایجاد شده که رنگدانه ای بسیار تیره با وزن مولکولی خیلی بالاست و تقریباً نامحلول است.



38

- هگزوزها در طی واکنش های کاراملیزاسیون سه مولکول آب از دست داده و پس از طی یک سری واکنش ها به هیدروکسی متیل فورفورال (HMF) تبدیل می شوند.
- در این واکنش ها، پنتوزها به فورفورال تبدیل می شوند.
- HMF در بسیاری از فراورده های حرارتی قندها دیده می شود. (شاخص عسل تقلبی)



39

- غالب واکنش های کاراملیزاسیون در شرایط اسیدی، آبدگیری است و معمولاً تغییر چندانی در طول زنجیره قندی ایجاد نمی شود.
- بنابراین محصولات واکنش های کاراملیزاسیون اسیدی، بیشتر باعث رنگ می شوند.
- تحت شرایط اسیدی ضعیف به همراه حرارت، محصولات دیگری نظیر دی کربونیل ها نیز تولید می شود که طی یک سری واکنش ها به ترکیبات Reducton تبدیل می شوند. این ترکیبات در محیط های اسیدی به راحتی H^+ از دست داده و نقش آنتی اکسیدانی دارند.

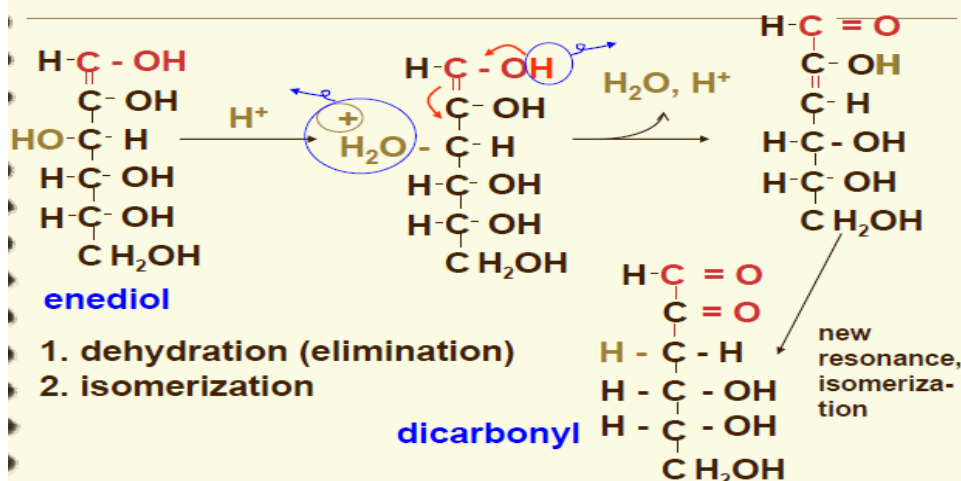


- Reducton ها در ساختارشان یک گروه $CH=O$ در مجاورت گروه کربونیل دارند.

آبدگیری قندها در واکنش کاراملیزاسیون در شرایط اسیدی

40

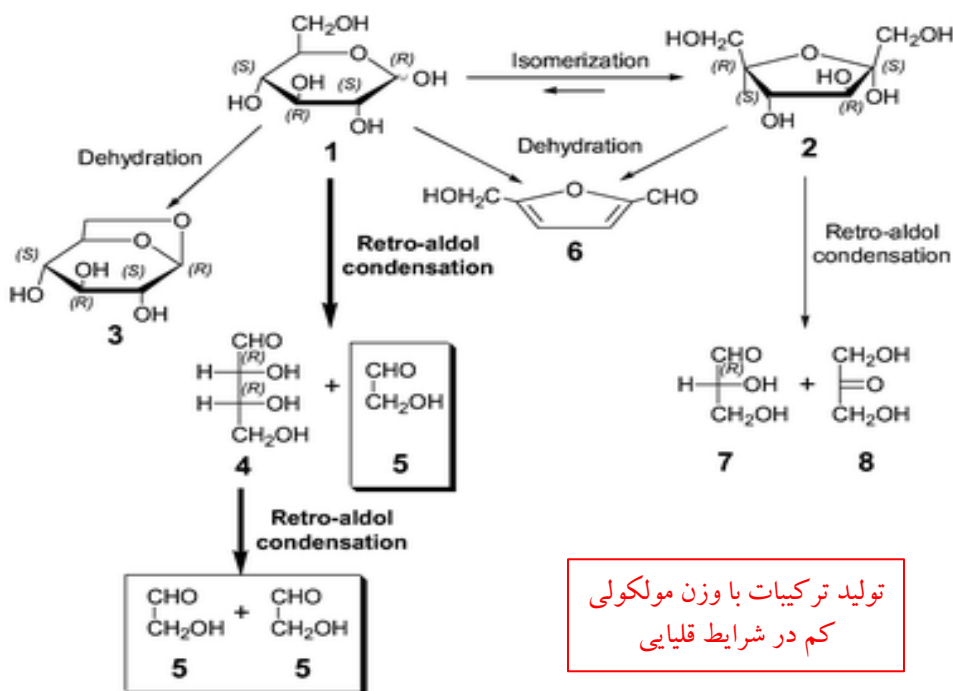
Dehydration mechanism



کاراملیزاسیون در شرایط قلیایی

41

- اولین واکنش در محیط های قلیایی، ایزومریزاسیون قندهاست.
- در صورت حضور O_2 ، پیوندهای دوگانه در قندها شکسته و به ترکیبات کربوکسیلی تبدیل می شوند. به عنوان مثال گلوکز در این شرایط به اسید فرمیک تبدیل می شود.
- حرارت دادن قندها در شرایط قلیایی، تکه تکه شدن قندها را به دنبال دارد که منجر به تولید مواد مولد عطر و طعم می شود. از جمله این ترکیبات می توان به دی استیل، اسید استیک، اسید فرمیک، دی هیدروفرانون و اشاره کرد.



تولید ترکیبات با وزن مولکولی کم در شرایط قلیایی

کاربرد رنگهای کارامل در مواد غذایی

43

- از کارامل به طور گسترده ای در صنعت نوشابه سازی برای ایجاد رنگ کولا استفاده می شود.
- اساس تولید سوهان ها واکنش کاراملیزاسیون است.
- کارامل به عنوان امولسیون کننده نیز برای تعلیق اسانس های گیاهی در نوشابه ها کاربرد دارد.
- در صنایع قنادی کاربرد فراوان دارد.

