جامعة دمشق

كلية العلوم _ قسم الكيمياء

ميّار وخواصها التفاعلية والمضادة للتأكسد ومنتجات تفاعلها

إشراف : الدكتور فرانسواه قره بيت

إعداد : كندة القصاب و لانا أرناؤوط

الملخّص :

◄ منتجات تفاعل ميار لها آثار إيجابية وسلبية على الصحة، وهذه المنتجات المتنوعة تعمل كمضادات للأكسدة ، و مواد مسببة للسرطان .

الكلمات المفتاحية :

◄ منتجات تفاعل ميّار(MRPs: Maillard Reaction Products) ،

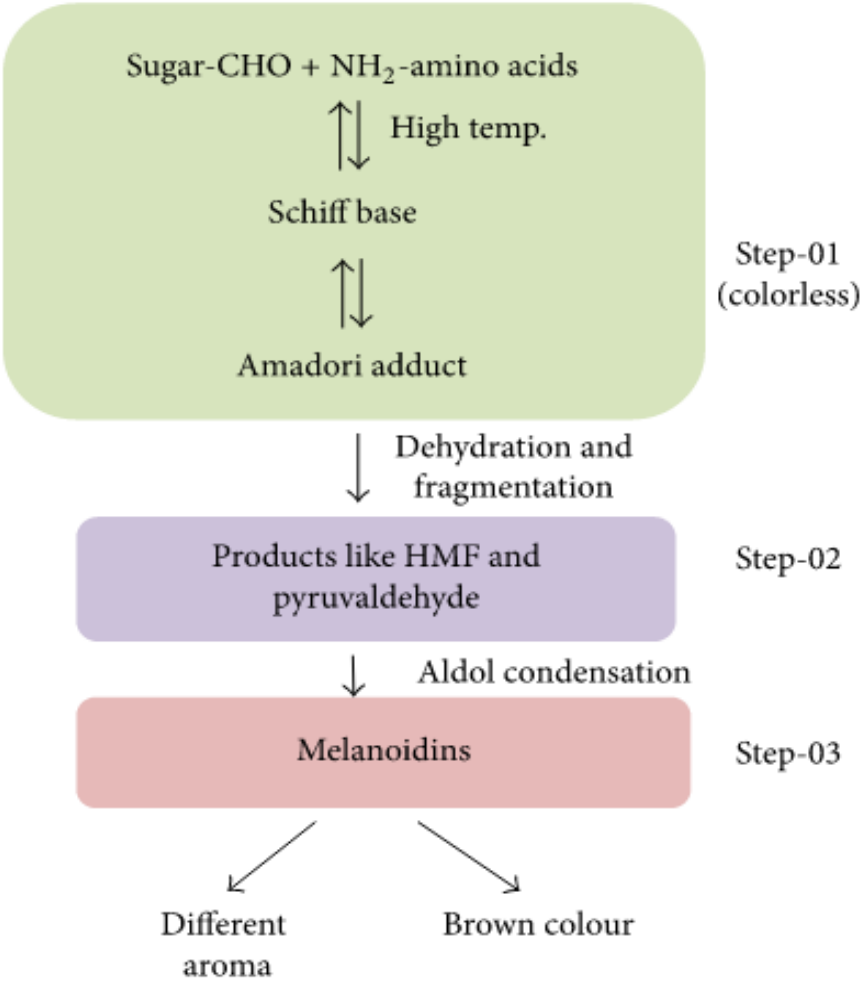
مضادات الأكسدة ، DPPH ، القدرة الإرجاعية .

المقدمة :

◄ دعي تفاعل ميار نسبة للعالم الفرنسي Louis Camille Maillard (1878– 1936) ، حيث فسر لويس التفاعل بين الزمرة الكربونيلية والزمرة الأمينية،وغالباً مايعرف هذا التفاعل بتفاعل الاسمرار اللاأنزيمي .

وبينما تتم المعالجة الحرارية للأغذية في درجة حرارة عالية يحدث تفاعل كيميائي بين الحموض الأمينية (حيث أن الحموض الأمينية ذات مجموعة أمين أولية تعد أكثر أهمية من ذات مجموعة الأمين الثانوية بسبب كون تركيزها أعلى في الأغذية عادةً و هي تتفاعل بسرعة أكبر مع السكريات) والسكاكر المرجعة التي تولد نكهات مختلفة ولون بني.

كما في الشكل :



مخطط تفاعل ميار وتشكيل النكهة في الغذاء

Hydroxymethylfurfural (HMF)

◄ إذاً يمكن تقسيم عملية تشكل منتجات تفاعل ميار (MRPs) إلى ثلاث مراحل أساسية اعتماداً على تكوين اللون بما في ذلك المرحلة المبكرة و المتقدمة و النهائية .

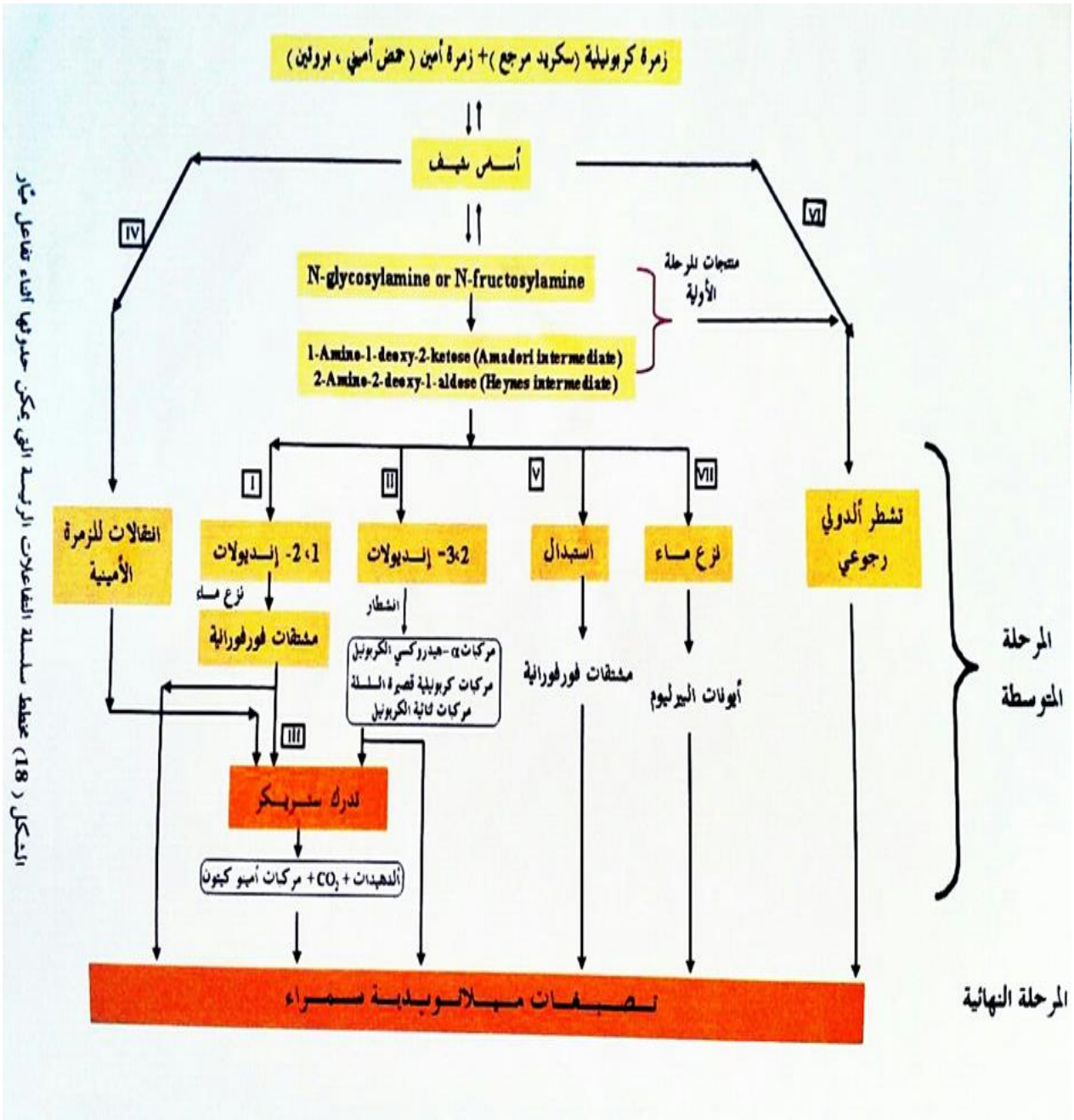
حيث أن المجموعات الأمينية الحرة تتفاعل مع مجموعات الكربونيل لتشكيل أساس شيف الغير مستقر وذلك خلال المرحلة المبكرة .

أما في المرحلة المتقدمة فإن عدة مركبات متوسطة منخفضة الوزن الجزيئي يتم انتاجها وهذه المركبات يمكن أن تشارك في نشاط مضادات الأكسدة لجميع منتجات تفاعل ميار MRPs .

والمركبات المنتجة خلال المرحلة النهائية هي بشكل أساسي أصباغ بنية اللون تدعى بالميلانوئيدات والتي تحتوي على كميات مختلفة من النتروجين متفاوتة الأوزان الجزيئية والانحلال بالماء .

◄ و يمكن أيضاً لتفاعل ميار أن يأخذ مكان في الكائنات الحية، وقد أفيد أن بعض الـ MRPs ولاسيما الميلانوئيدات Melanoidins بأن لها آثار مفيدة على الصحة مثل مضادات الأكسدة وتأثيرات المضادات الحيوية، وبالرغم من ذلك فقد اقترحت تقارير أخرى أيضاً بأن الـ MRPs مثل كربوكسي ميتيل الليزين Carboxymethyl Lysine (CML) فإنه يعزز أمراض السكري والقلب والأوعية الدموية، في حين أن الأكريل أميد acrylamide يعمل كمادة مسرطنة .

◄ و يوضح المخطط التالي سلسلة التفاعلات الرئيسية التي يمكن حدوثها أثناء تفاعل ميّار :



◄**ينتج من تفاعلات ميّار المواد التالية :**

- أصباغ بنية اللون تعرف بالميلانوئيدات .
- مركبات طيارة .
- مواد النكهة .
- مركبات ذات خواص إرجاعية عالية التي يمكن أن تساهم في ثبات الأغذية اتجاه تدهور الأكسدة .
- خسارة في الحموض الأمينية الأساسية (ليزين،أرجينين ..) .
- مركبات ذات خواص مطفرة كامنة .
- مركبات يمكن أن تسبب روابط تقاطعية في البروتينات .

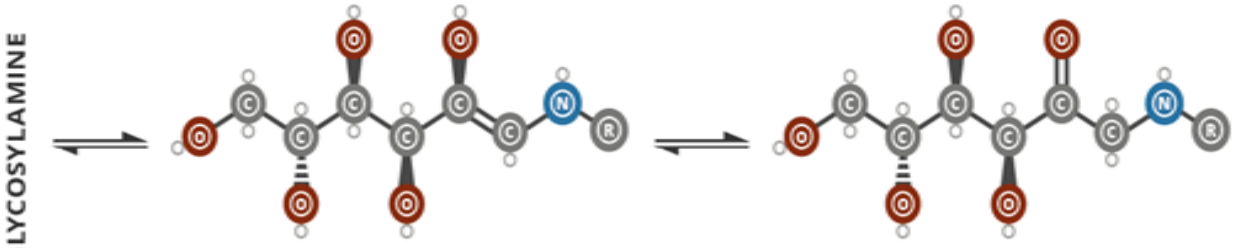
A GUIDE TO THE MAILLARD REACTION

The Maillard reaction occurs during cooking, and it is responsible for the non-enzymatic browning of foods when cooked. It actually consists of a number of reactions, and can occur at room temperature, but is optimal between 140-165˚C. The Maillard reaction occurs in three stages, detailed here.

1 The carbonyl group on a sugar reacts with a protein or amino acid's amino group, producing an N-substituted glycosylamine.

SUGAR (GLUCOSE) + AMINO GROUP → GLYCOSYLAMINE (+ WATER)

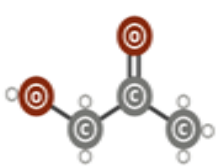
2 The glycosylamine compound generated in the first step isomerises, by undergoing Amadori rearrangement, to give a ketosamine.



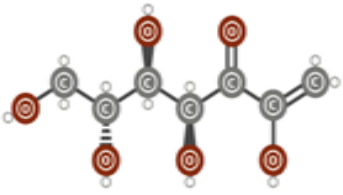
1,2-ENAMINOL AMADORI COMPOUND

3 The ketosamine can react in a number of ways to produce a range of different products, which themselves can react further.

ALKALINE CONDITIONS

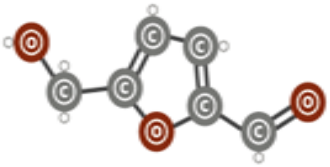


FISSION PRODUCTS



REDUCTONES

ACIDIC CONDITIONS



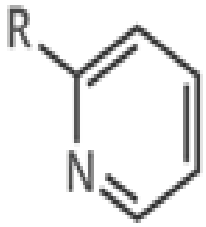
HYDROXYMETHYLFURFURAL

Classes of Maillard Reaction Products

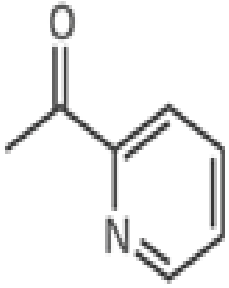
The Maillard reaction produces hundreds of products; a small subset of these contribute to flavour and aroma, some groups of which are described below. Melanoidins are also formed, brown, polymeric substances which contribute to the colouration of many cooked foods.

PYRAZINES
cooked
roasted
toasted

PYRROLES
cereal-like
nutty



ALKYLPYRIDINES
bitter
burnt
astringent



ACYLPYRIDINES
cracker-like
cereal

FURANONES
sweet
caramel
burnt

FURANS
meaty
burnt
caramel-like

OXAZOLES
green
nutty
sweet

THIOPHENES
meaty
roasted

من ميزات منتجات تفاعل ميار :

الفعل المضاد للتأكسد :

◀ تملك منتجات التأكسد عامة بما فيها منتجات تاكسد الحموض الدسمة في الأوساط الغذائية خاصة أثراً سلبياً على صحة الإنسان، حيث تسهم في تشكل الخثرات الدموية وتزيد من احتمال ظهور الأورام الخبيثة، إضافة إلى الضرر التي تلحقه عملية التأكسد بثبات الطعام وتغير في خواصه الحسية، لذا تم اللجوء لاستخدام مضادات التأكسد في عمليات حفظ الأغذية وعلى رأسها مضادات التأكسد الصنعية مثل :

Butylated Hydroxyel Anisole (BHA)

و بوتيل هيدروكسي التولوين Butylated Hydroxyel Toluene (BHT) .

وقد أظهرت الدراسات السمية لـ (BHA) و (BHT) دورهما في تطور الأورام وفي التفاعلات التحسسية لدى تجاوز الجرعة اليومية منها .

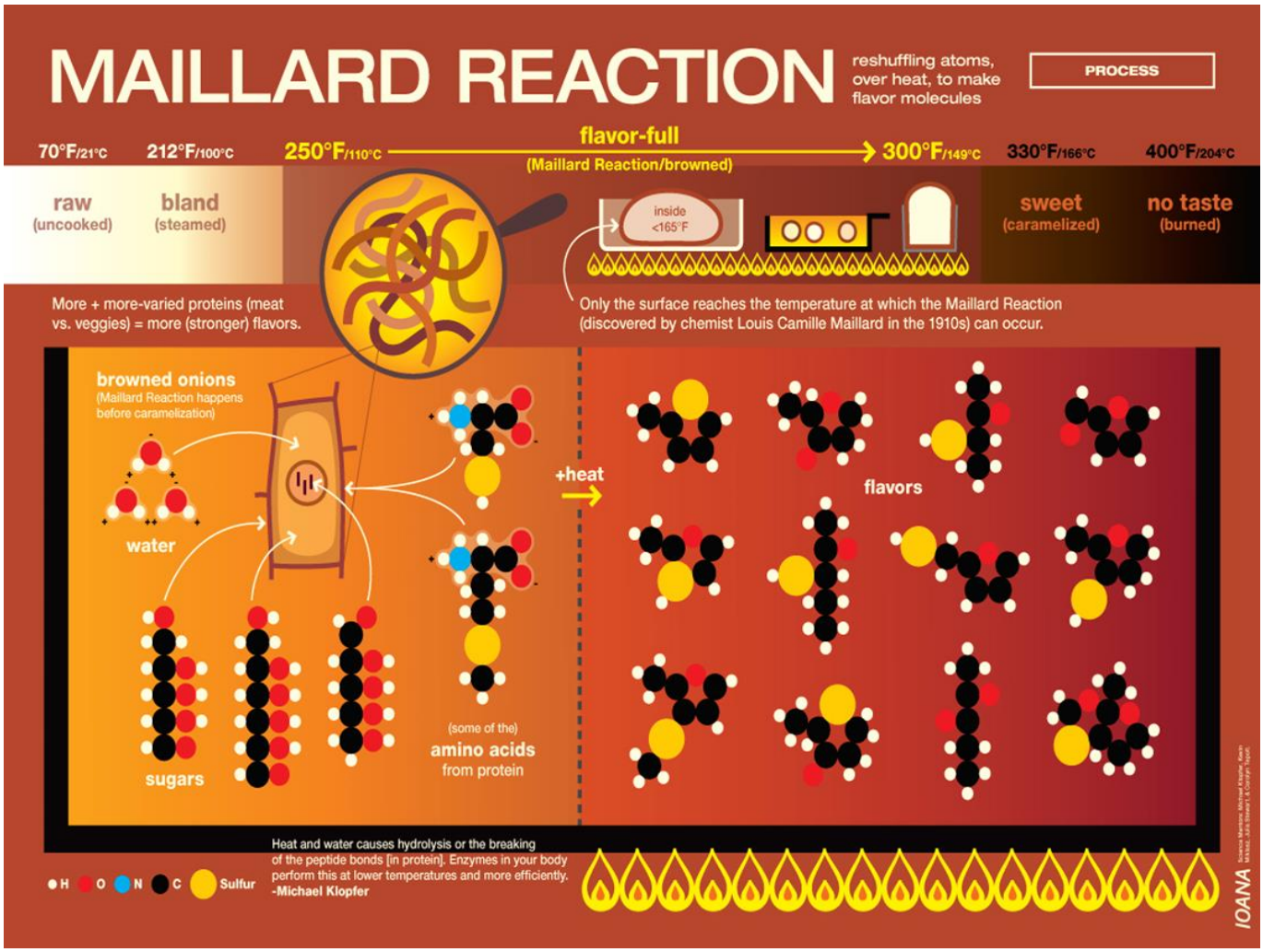
◀ لجأ الباحثون بعدها إلى مضادات التأكسد الطبيعية كبدائل للمضادات الصنعية وربما كان تفاعل ميار المجال الأكثر فعالية في البحث العلمي لاستخدام منتجاته كمضادات تأكسد وتطبيقها على الأغذية.

لوحظت الخواص المضادة للتأكسد لمنتجات تفاعل ميار لأول مرة من قبل العالم Franzke والعالم Iwainsky في عام 1954 .

بينت أحد الدراسات بأن الفعالية المضادة للتأكسد لمنتجات تفاعل ميار تتأثر بعدة عوامل أهمها : نوع ونسبة المركبات الأمينية والسكريدات الداخلة في وسط التفاعل ، درجة الحرارة ، Phالوسط .

◄ في الأطعمة يتم تعريف المواد المضادة للتأكسد كمواد بكميات صغيرة قادرة على إعاقة أو منع اكسدة المواد القابلة للاكسدة مثل الدهون، ودور المضادات ليس فقط في تعزيز وتحسين نوعية الأطعمة ولكنها أيضا تحافظ على جودة الغذاء .

مركبات النكهة الناتجة عن تفاعل ميّار كما في الشكل :



تأثير منتجات تفاعل ميار في القيمة الغذائية ودرجة السمية :

الأكريل أميد :

من المصادر الأساسية للتعرض لمادة الأكريل أميد الغذاء و الدخان .

حيث يعد الأكريل أميد مادة كيميائية تستخدم بالمقام الأول كحجر بناء أساسي لتصنيع بولي أكريل أميد .

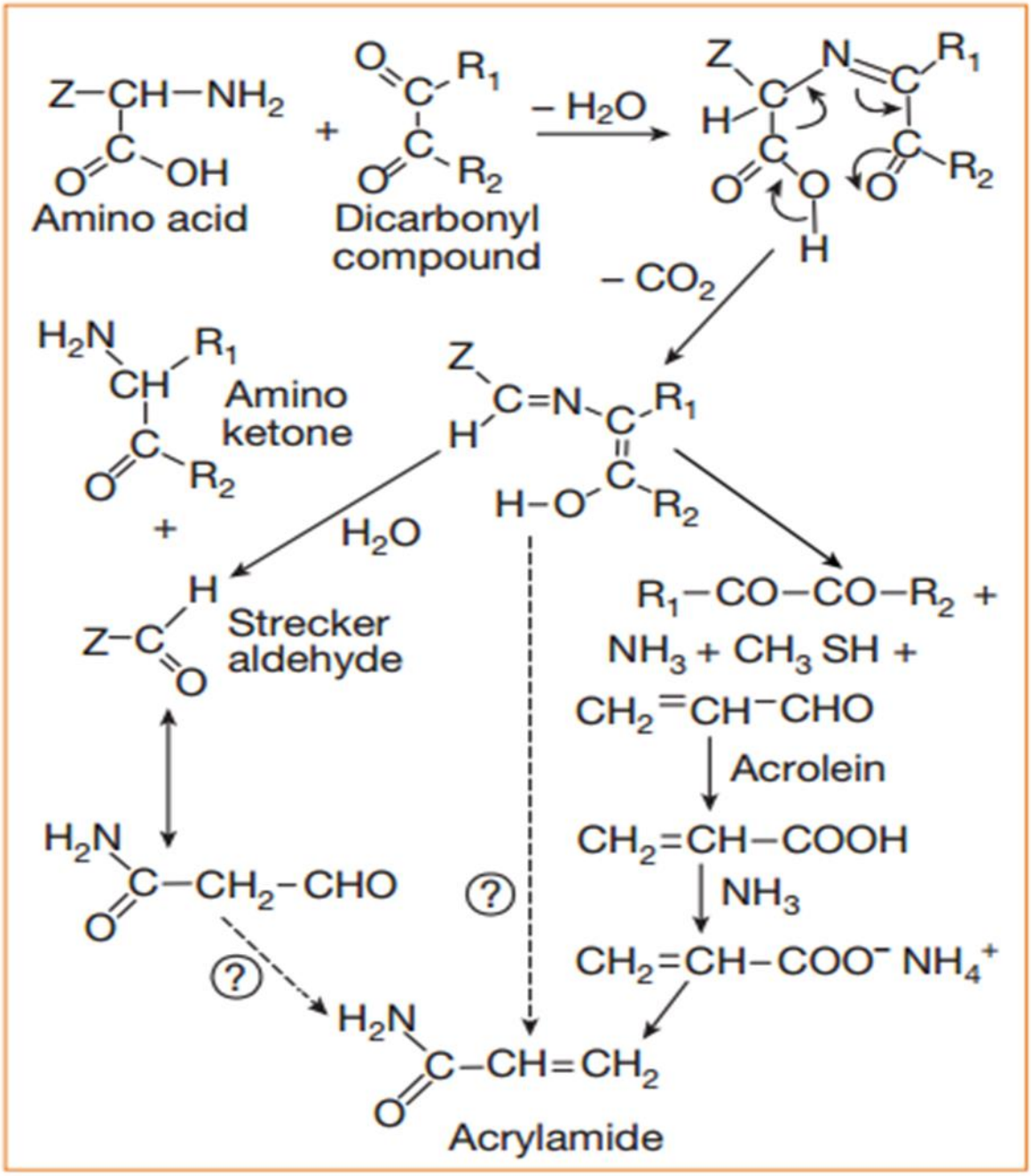
وهو واحداً من المركبات الطيارة الثانوية المتكونة أثناء تسخين الطعام، وقد اظهرت التجارب النموذجية أنه ينتج من تفاعلات الأسبارجين مع الكربوهيدرات المختزلة .

حيث أن الأسبارجين هو عبارة عن حمض أميني (حجر البناء الأساسي للبروتينات) والموجود في العديد من الخضراوات، ويوجد بتراكيز عالية في بعض أصناف البطاطا .

عندما يتم التسخين لدرجات حرارة عالية في وجود سكاكر معينة فإن الأسبارجين يمكن أن يشكل الأكريل اميد .

و إن أوقات الطهي الطويلة يمكن أن تزيد من إنتاج الأكريل أميد عندما تكون درجة الحرارة أعلى من 120 سيليسيوس .

◄ وجدت الدراسات على القوارض بأن التعرض للأكريل أميد يشكل خطراً لعدة أنواع من السرطان، وممكن أن يسبب أيضاً أضرار عصبية إذا كان بنسب مرتفعة .



مسار مقترح لتشكل الأكريل أميد بعد تدرّك ستريكر من الحموض الأمينية (الأسبارجين والميثيونين).

*السلسلة الجانبية Z هي في الأسباراجين : –CH2CONH2 وفي الميثيونين : –CH2CH2SCH

مضادات التأكسد :

◄هي مواد تؤخر حدوث عمليات الأكسدة في المواد الغذائية نتيجة تفاعل هذه المركبات بشكل انتقائي إما مع الأكسجين او مع المواد المؤكسدة الأخرى الموجودة ضمن وسط التفاعل، أو تعمل على تخميد الجذور الحرة في وسط التفاعل عند تشكلها، وذلك بسبب تحولها إلى جذور حرة جديدة اكثر استقراراً .

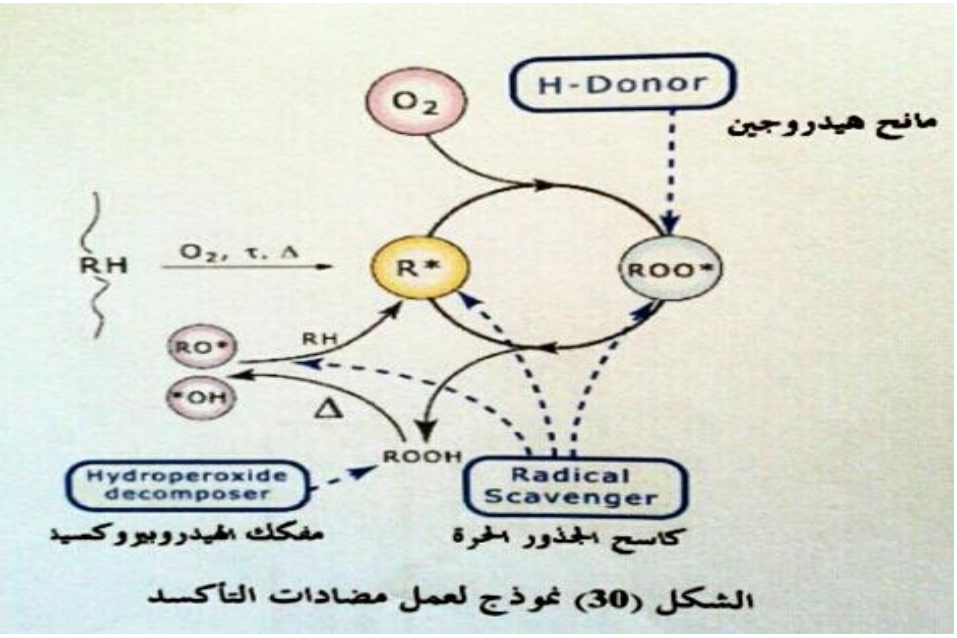
ويجب أن تكون مضادات الأكسدة المستخدمة في تجهيز الأغذية غير مكلفة، غير سامة، فعالة بتراكيز صغيرة، ومستقرة .

◄و تصنف مضادات الأكسدة إلى صنفين :

1) مضادات أكسدة أولية

2) مضادات أكسدة ثانوية

مضادات الأكسدة الأولية يمكن أن تتفاعل مع جذور الدهون لتحويلها إلى منتجات أكثر استقرارا، في حين المضادات الثانوية تقلل من معدل أكسدة الدهون .



الشكل (30) نموذج لعمل مضادات التأكسد

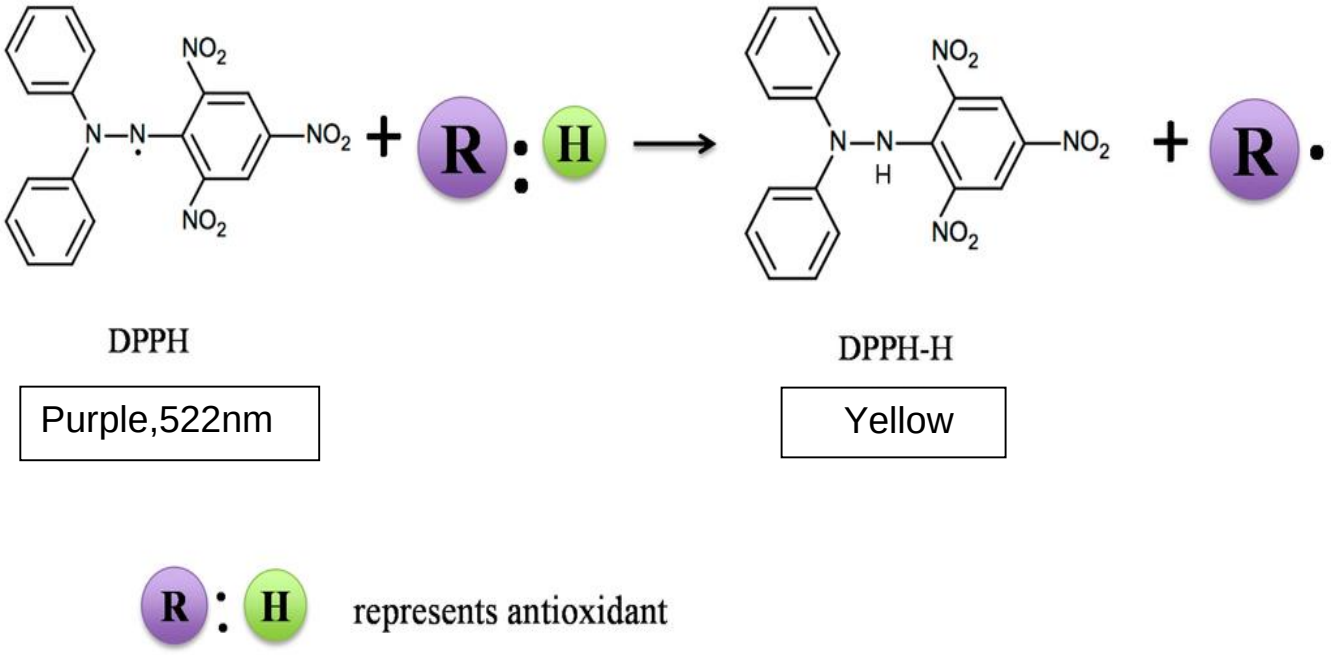
تعيين فعالية مضادات التأكسد :

◄ يوجد عدة طرق لتعيين فعالية مضاد التأكسد وسنذكر منها من الطرائق الكيميائية :

اختبار DPPH (1,1-diphenyl1-2picrylhydrazyl) :

يعد هذا الاختبار من أهم وأكثر الاختبارات استخداماً لتعيين قدرة المواد على تثبيط الجذور الحرة، حيث تقاس قدرة المركبات المدروسة (بوصفها مضادات تأكسد) على كسح جذور حرة ثابتة باستخدام طرائق التحليل الطيفية ، إذ يدل تغير شدة اللون مع الزمن على القدرة الإرجاعية، وقد استخدم الجذر المستقر لـ DPPH على نطاق واسع لتحديد نشاط مضادات الأكسدة الأولية.

مبدأ هذا التفاعل يعتمد على التغير اللوني لجذر كاشف الـ .DPPH ذو اللون البنفسجي نتيجة تقديم مضاد التأكسد أو المادة المدروسة جذر الهيدروجين له فيتحول إلى الشكل المرجع DPPH-H ذو اللون الأصفر، ويستخدم لهذا الغرض مطياف مافوق البنفسجي والمرئي UV/vis حيث تقاس الامتصاصية عند طول الموجة 522 نانومتر، حيث يوضح هذا الشكل التفاعل :



◄ يستخدم القانون التالي لحساب قدرة مضاد التأكسد على تثبيط الجذور الحرة :

$$C_{DPPH}\% = [\ (A_B - A_A)\ ]\ X\ 100$$ المتفاعل (المثبّط)

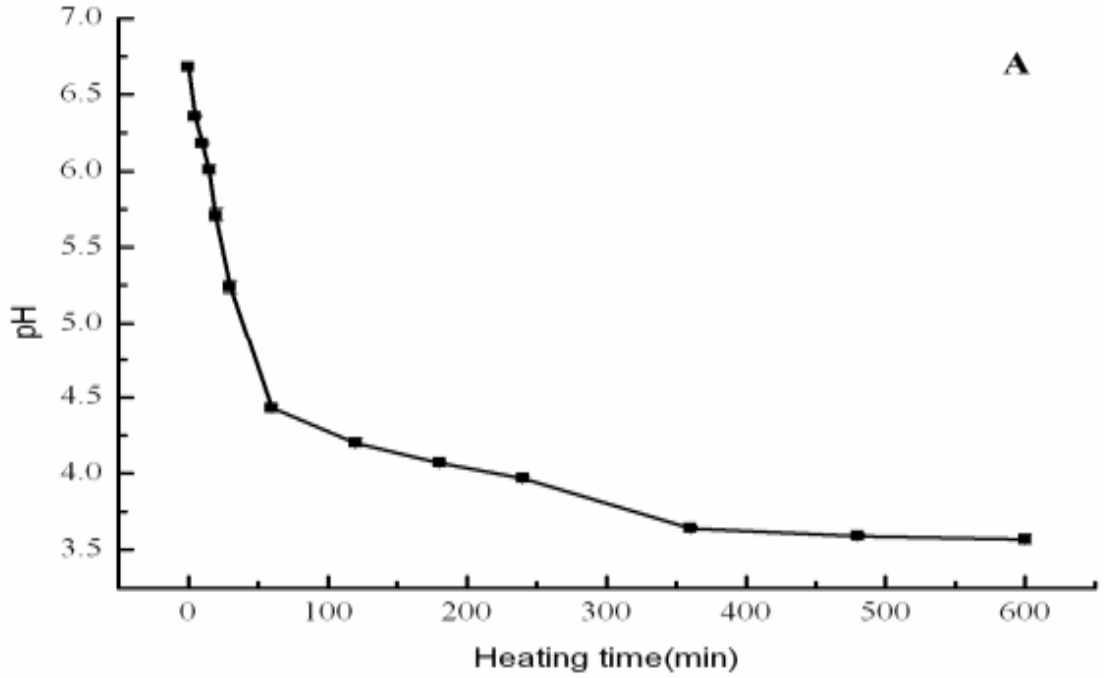
حيث : $\mathbf{A_A}$ امتصاصية العينة و $\mathbf{A_B}$ امتصاصية العينة الشاهدة .

تعيين القدرة الإرجاعية :

وهو اختبار تقاس فيه القدرة الإرجاعية لمضاد التأكسد المدروس التي تقوم على تحويل شاردة الحديد الثلاثية إلى الثنائية ويتم تحديد مقدار التحول من خلال إضافة كاشف الفينانترولين الذي يشكل المعقد $Fe\ (C_{12}H_8N_2)_3^{+2}$ مع شاردة الحديد الثنائية وتقاس الامتصاصية عند طول الموجة 560 نانومتر ، أو يمكن إرجاع الحديد الثلاثي أيضاً من خلال معقد فريسيانيد الحديد بقياس شدة الامتصاص لأزرق بروسيا عند طول الموجة 700 نانومتر .

و تزداد القدرة الإرجاعية لمنتجات تفاعل ميار في بداية التفاعل بسبب تشكل المركبات الكيتونية وثنائيات الأسيتيل والريدوكتونات وغيرها من المركبات الوسطية، ثم تنخفض هذه المقدرة لدى ظهور اللون الأسمر نتيجة لتشكل الميلانويدينات .

◄ وتوضح الأشكال التالية المأخوذة من أحد الدراسات تطور تفاعل ميار في جملة ليزين/غلوكوز التي تم تعريضها للحرارة :



تناقص Ph بزيادة وقت التسخين (دقيقة)

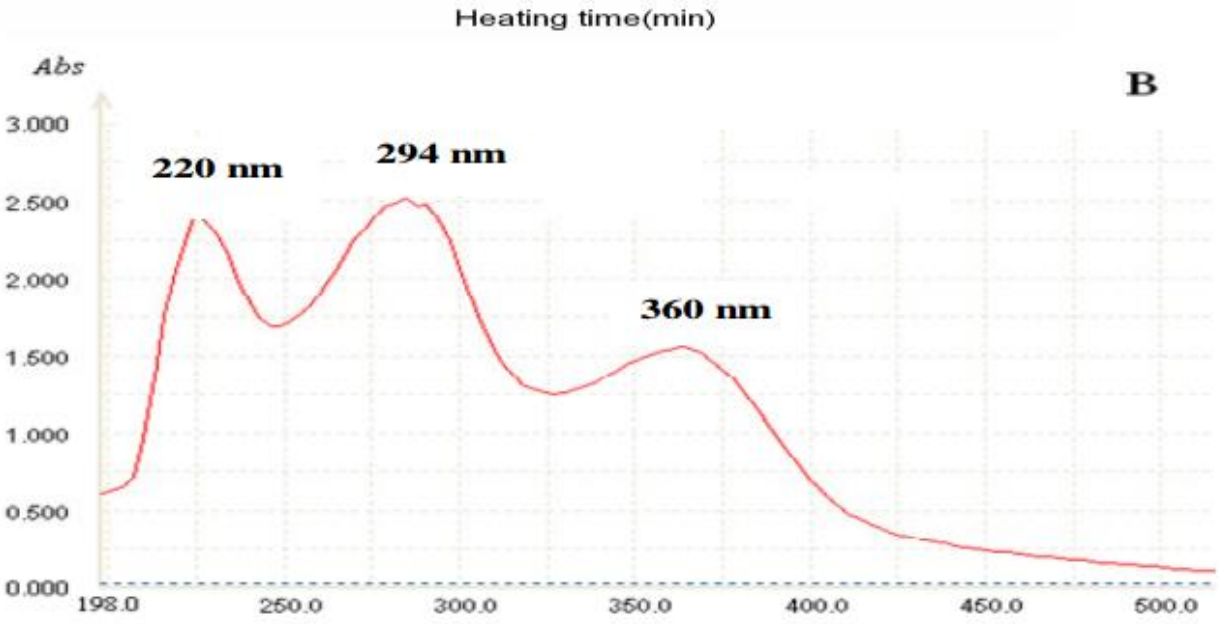


Figure 1. Maillard reaction progression in heated Lys-glu model system: (A) development of pH as function of heating time (min). Bars indicate the standard deviation from triplicate determinations; (B) the UV-Vis absorbance spectrum of MRPs from Lys-glu model system heated for 8 h; (C) optical properties

طيف امتصاص UV–Vis من جملة Lys–Glu تم تسخينها لمدة 8 ساعات

وفي هذه الدراسة تم تحديد القدرة الإرجاعية و نشاط كبح الجذور لل $DPPH^{\cdot}$ و ذلك لتقييم الخواص المضادة للتأكسد لمنتجات تفاعل ميّار في جملة Lys-Glu .

و لقياس القدرة الإرجاعية (الاختزالية) :

$$Fe^{+3} \longrightarrow Fe^{+2}$$

و قد تم التحقق من هذا التحول بوجود MPRs .

◄ لدينا المخطط التالي الذي يوضح تطور نشاط مضادات الأكسدة لمنتجات تفاعل ميّار بدلالة وقت التسخين (دقيقة) :

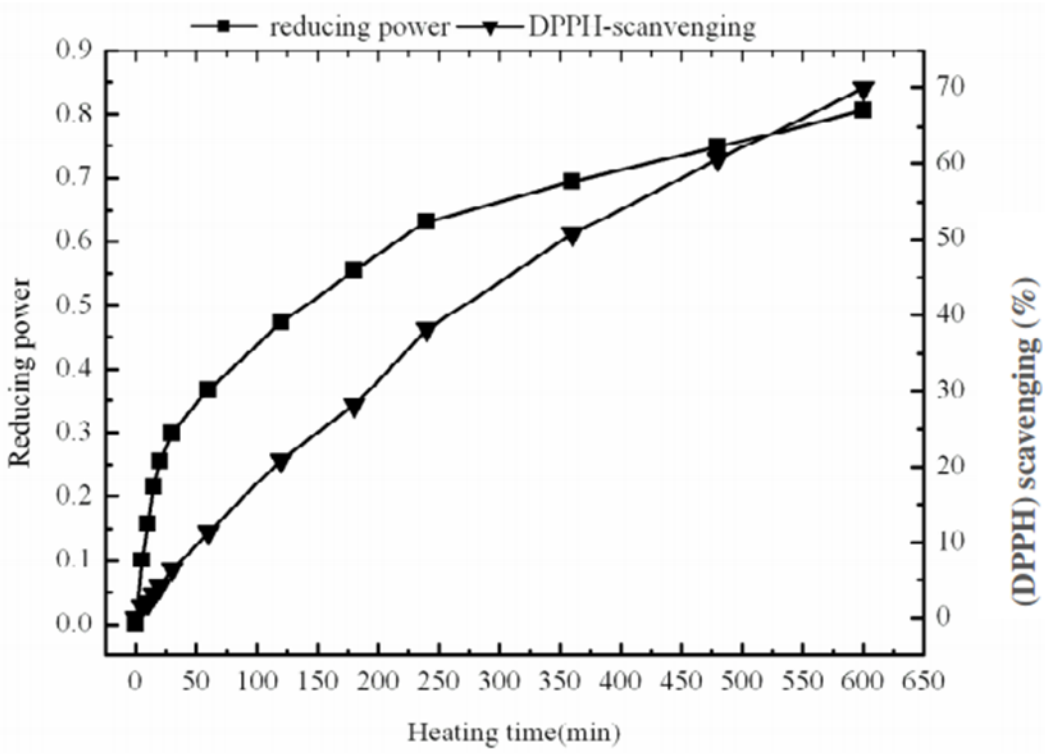


Figure 2. Antioxidant activity development of MRPs as function of heating time (min).

حيث أن القوة الإرجاعية ل MPRs قد زادت بزيادة وقت التسخين، كما يتضح من الزيادة في الامتصاصية عند طول موجة 700 نانومتر (الشكل 2) .

و تم التحقق من نشاط كسح الجذور الحرة بواسطة DPPH· .

◄أظهرت MPRs نشاط كبيرلكسح الجذور الحرة وذلك بزيادة وقت التسخين (الشكل 2) ، ولكن مع ذلك فإن نمط الزيادة بين القوة الإرجاعية و كبح الجذور غير متطابقة.

حيث في أول 30 دقيقة من التسخين زادت القدرة الإرجاعية خطياً مع الميل الذي يساوي 0.0098 ، و كان معامل الارتباط (R^2=0.9247) ، وبعدها فإن الزيادة الخطية لم تكن شديدة مع الميل الذي يساوي 0.0008 وكان معامل الارتباط (R^2 = 0.9103) بينما نشاط كسح الجذور الحرة زاد بشكل خطي خلال كامل عملية التسخين .

الخاتمة :

◄لا يقتصر الحديث عن تفاعل ميّار في مجال الغذاء فقط بل إنه يحدث أيضاَ في الجسم بمعدّل بطيء ، و قد تمّ ربطه كمساهم بظروف طبية عديدة .

المراجع (References) :

- Food Processing and Maillard Reaction Products : Effect on Human Health and Nutrition For : Nahid Tamanna and Niaz Mahmood 2015.
- Acrylamide in Food and Cancer Risk (www.cancer.gov)
- www.compoundchem.com.
- Antioxidant Activity of Maillard Reaction Product from Lysine-Glucose Model System for : Yongliang Zhuang and Liping Sun 2011.
- Advances in Food Science and Nutrition for : Dr.Yashi Srivastava.
- Food Chemistry Book.
- Acrylamide from Maillard Reaction Product 2002 (www.nature.com/nature)
- مساهمة في دراسة تفاعلات الاسمرار اللاإنزيمية (تفاعل ميّار) وتأثير منتجاتها في ثبات بعض المواد الدسمة. منال نزار داغستاني. كلية العلوم، جامعة دمشق. "رسالة دكتوراة"