

تحضير خلطات لتفاعلات ميلارد ودراسة العوامل المؤثرة في تكوين

نواتجها المضادة للأكسدة *

نزار أحمد شكري علي خضير جابر الركابي

قسم علوم الأغذية والتغذية / كلية الزراعة / جامعة البصرة

الخلاصة

حضرت ست خلطات من الحامضين الأمينيين هستيدين و أرجنين وثلاثة سكريات احادية كلوكوز وفركتوز وزايلوز و درس تأثير نوع الحامض الأميني و السكر، مدة التسخين ، التركيز المولاري ، درجة الحرارة و الأس الهيدروجيني في احداث وتكوين نواتج تفاعلات ميلارد (MRPs) Maillard Reaction Products المضادة للأكسدة المحضرة بتقدير اللون البني الناتج ، شدة التفلور ، قياس قوة الأختزال ، قياس الفعالية المضادة للأكسدة. اظهرت الخلطات المحتوية على سكر الزايلوز تطورا "لونيا" وزيادة في شدة التفلور بشكل اكبر مقارنة بالخلطات المحتوية على الكلوكوز والفركتوز ، و اظهر الخليطان أرجنين-زايلوز و أرجنين-فركتوز أقصى قوة اختزال و أعلى فعالية مضادة للأكسدة . ازداد التطور اللوني بشكل اكبر بزيادة التركيز المولاري للسكر . كما اظهر خليط أرجنين-زايلوز زيادة في تطور اللون البني بشكل اكبر مقارنة بخليط أرجنين-فركتوز . بلغت أقصى شدة تفلور عند التركيز المولاري 1:5 لخليط أرجنين-زايلوز وعند التركيز المولاري 1:2 لخليط أرجنين-فركتوز . اظهر التركيز 1:2 أعلى قوة اختزال لكلا الخليطين. بلغت أقصى فعالية مضادة للأكسدة بتركيز 1:2 بدرجة حرارة 80م° واس هيدروجيني 9 لخليط أرجنين-زايلوز ، و بتركيز 1:2 ودرجة حرارة 100م° وعند الأس الهيدروجيني 7 لخليط أرجنين-فركتوز.

● بحث مستل من أطروحة دكتوراه للباحث الثاني.

المقدمة

تعرف تفاعلات ميلارد بأنها سلسلة من التفاعلات تشترك فيها الكربوهيدرات ذات الوزن الجزيئي الواطئ ومشتقاتها مع الأحماض الامينية الحرة أو المجاميع الامينية الحرة للبروتينات والبيتيدات التي تؤدي تكوين مركبات نتروجينية بنية اللون يطلق عليها بالميلانويدينات [8]. هناك الكثير من الجوانب الايجابية لتفاعلات ميلارد خلال عمليات تصنيع وخزن الأغذية، إذ يرافق تكوين اللون البني تغيرات مرغوبة في النكهة، فضلاً عن ذلك فإن بعض MRPs بإمكانها أن تعمل مواداً مضادة للأكسدة، إذ أثبتت العديد من الدراسات قدرة العديد من هذه النواتج على إعاقة الأكسدة الذاتية للدهون، إذ تعمل هذه النواتج مواداً مثبطة تتحد مع الجذور الحرة الضرورية لاستمرار تفاعلات الأكسدة الذاتية للدهون، ومن ثم إيقاف هذه التفاعلات بعدم تحول جزيئات الدهن إلى النواتج الأولية للأكسدة التي تعرف بالهيدروبيروكسيدات [2]. كما أن لـ MRPs المضادة للأكسدة أهمية من الناحية الطبية والبيولوجية، إذ وجد أن العديد من المركبات الحلقية غير المتجانسة المعزولة من MRPs لها القدرة على منع الإصابة بالعديد من الأمراض مما يدل على أهمية هذه المركبات في العلوم الطبية [3]، أما من الناحية البيولوجية، فإن MRPs تساعد على حماية جسم الإنسان من التأثيرات الضارة لأنواع الأوكسجين الفعالة التي تسبب أضراراً للحامض النووي منقوص الأوكسجين وانقسام البروتين [4]. نظراً للجوانب الايجابية أعلاه فقد استهدفت هذه الدراسة تحضير خلطات تفاعلات ميلارد باستعمال الكلوكوز، الفركتوز، الزايلوز والحامضين الأمينيين الأرجنين والهستيدين ودراسة العوامل المؤثرة على هذه التفاعلات وعلى تكوين MRPs المضادة للأكسدة.

المواد وطرائق العمل

١- **المواد المستخدمة** : استخدمت ثلاثة أنواع من السكريات الأحادية، كلوكوز اللامائي و زايلوز و فركتوز المجهزة من شركة BDH الإنكليزية و استخدم الحامضان الامينيان أرجنين و ل- هستيدين المجهزان من شركة Fluka الألمانية، كما استخدم حامض اللينوليك (نقاوته لا تقل عن ٩٨%) لدراسة الفعالية المضادة للأكسدة والمجهز من شركة Fluka الألمانية.

٢- طرائق العمل

٢-١: **تحضير خلطات لتفاعلات ميلارد** : أتبعنا الطريقة التي ذكرها [4] لتحضير ست خلطات من السكريات زايلوز، كلوكوز و فركتوز مع الحامضين الأمينيين أرجنين وهستيدين بتركيز مولاري ١:١، ضبط الأس الهيدروجيني للخلطات على ٧ و سخنت على درجة حرارة ٨٠°م

وللمدد الزمنية ١، ٢، ٥، ١٠ و ٢٠ ساعة. تم متابعة حدوث تفاعلات ميلارد وفقاً للاختبارات المذكورة في الفقرة ٢-٢ لتحديد أفضل خليطين لإنتاج الفعالية المضادة للأكسدة، وحضرت خمسة تراكيز مولارية من الخليطين أرجنين- زایلوز وأرجنين- فركتوز.

درست قابلية الخليطين المحضرين بالتراكيز أعلاه على تكوين نواتج تفاعلات ميلارد Maillard Reaction Products (MRPs) المضادة للأكسدة على وفق الاختبارات في الفقرة ٢-٢-٣ لتحديد أفضل التراكيز لإنتاج الفعالية المضادة للأكسدة. كما درس تأثير درجة الحرارة والأس الهيدروجيني بتسخين الخليطين المحضرين على درجات الحرارة ٦٠، ٨٠ و ١٠٠م° واس هيدروجيني ٥، ٧، ٩ و ١١ لتحديد الظروف المثلى للحصول على أقصى إنتاجية للفعالية المضادة للأكسدة على وفق الاختبارات المذكورة في الفقرة 2-2.

٢-٢: تفاعلات ميلارد وتكوين النواتج المضادة للأكسدة : تم متابعة حدوث تفاعلات ميلارد للخليطين المحضرين عند قيم مختلفة من الأس الهيدروجيني ودرجات الحرارة والمدة الزمنية للتفاعل والتراكيز المولارية للأحماض الامينية والسكريات وفقاً للاختبارات الآتية:

٢-٢-١: تكوين اللون البني : اتبعت الطريقة التي أوردتها [4] لمتابعة تطور اللون البني أثناء تفاعلات ميلارد على طول موجي مقداره ٤٢٠ نانوميتر باستخدام جهاز المطياف الضوئي .

٢-٢-٢: تطور شدة التفلور : اتبعت الطريقة التي أوردتها [4] لمتابعة تطور شدة التفلور أثناء حدوث تفاعلات ميلارد وقيس التفلور بتقدير الانبعاث على طول موجي ٥٣٠ نانوميتر وعند تهيج مقداره ٤٥٢ نانوميتر باستخدام جهاز مطياف التفلور.

٢-٢-٣: قياس قوة الاختزال : قيس قوة الاختزال لنواتج تفاعلات ميلارد وفق الطريقة التي ذكرها [4] وقيست قوة الاختزال على طول موجي مقداره ٧٠٠ نانوميتر.

٢-٢-٤: قياس الفعالية المضادة للأكسدة : اتبعت طريقة ثايوسيانات الحديدك التي ذكرها [3] لقياس الفعالية المضادة لأكسدة حامض اللينوليك بفعل نواتج تفاعلات ميلارد المحضرة في الفقرة ٢-٢ ، وقيست الامتصاصية للنماذج ونموذج المعاملة الضابطة على طول موجي مقداره ٥٠٠ نانوميتر و حسبت الفعالية المضادة لأكسدة حامض اللينوليك وفقاً للمعادلة التالية:

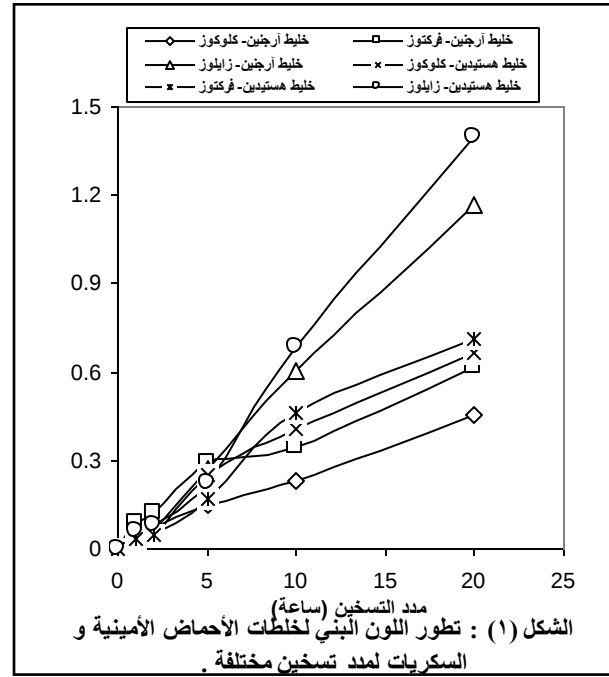
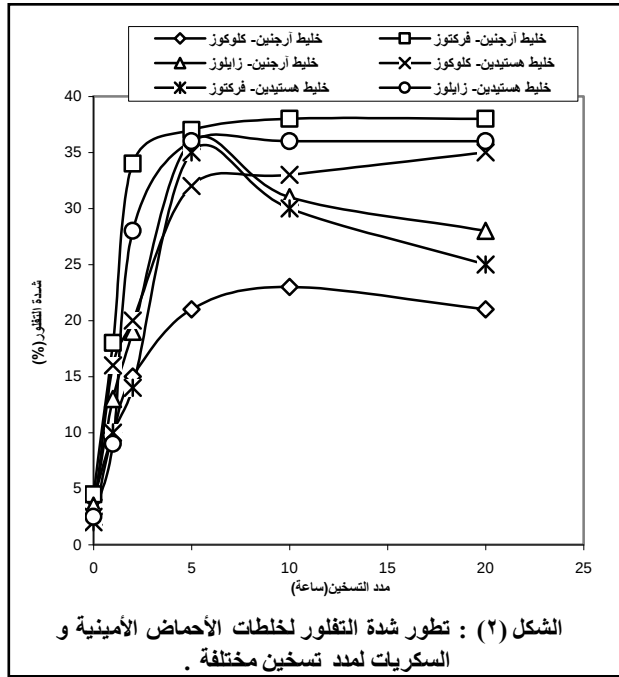
$$\left[\frac{\text{الفعالية المضادة للأكسدة (\%)} = 100}{\text{قراءة الامتصاصية لنواتج تفاعلات ميلارد}} \times 100 \right] \text{ (قراءة الامتصاصية للعينة الضابطة)}$$

1: تأثير نوعية الأحماض الامينية والسكريات ومدد التسخين:

1-1: تطور اللون البني : يوضح الشكل (1) تطور اللون البني لست خلطات من الأحماض الامينية والسكريات المحضرة بتركيز مولاري 1:1 وبدرجة حرارة 80م واس هيدروجيني 7 ولمدد التسخين 0، 1، 2، 5، 10 و 20 ساعة. يلاحظ أن هنالك زيادة خطية في تطور اللون البني لجميع الخلطات بتقدم مدد التسخين ، إلا أن مقدار الزيادة للخلطات المحتوية على سكر الزايلوز اكبر مقارنة بالخلطات المحتوية على الكلوكوز والفركتوز، وهذا يتفق مع [2] عند دراستهما لتكوين الصبغة البنية بمقارنة سكر الرايبوز مع الكلوكوز والفركتوز . كما يلاحظ أن طبيعة سكر الفركتوز أكثر تفاعلاً من سكر الكلوكوز اي أكثر قابلية لتكوين الصبغة البنية في تفاعلات ميلارد وهذا يتفق مع [7] للذين وجدوا أن السكر الكيتوزي أكثر تفاعلاً من السكر الألدوزي. في حين وجد [13] أن الألدوزات أكثر تفاعلاً من الكيتوزات. كما يلاحظ من الشكل (1) أن تطور اللون البني خلال مدة التسخين الأولى بطيئاً وهذا قد يرجع إلى وجود مدد حث أو تحفيز لتكوين الصبغات البنية ، إذ افترض [9] أن المركبات الوسطية المسؤولة عن تكوين الصبغات البنية تكون غير ملونة وتنتج أثناء مدد التحفيز الابتدائية.

1-2: تطور شدة التفلور: يوضح الشكل (2) تطور الشدة النسبية للتفلور للخلطات الست، اتبعت شدة التفلور للخلطات أسلوباً مختلفاً عن تطور اللون البني، إذ يلاحظ زيادة سريعة في مدد التسخين الأولى ، تبعها حالة استقرار في شدة التفلور لبعض الخلطات وانخفاضها لخلطات أخرى . يعزى تطور الشدة النسبية للتفلور في مدد التسخين المبكرة إلى تكوين العديد من المركبات الحلقية التي تحتوي على العديد من الأواصر المزدوجة وعلى مجاميع واهبة للالكترونات مثل مجموعة الأمين والهيدروكسيل التي لها القدرة على ابعاث الضوء ومن ثم اعطاء تفلوراً معيناً" بقيم مختلفة من الشدة اعتماداً على نوع تلك النواتج وتركيبها الكيميائي والأطوال الموجية المستخدمة ، إذ من الشروط المطلوبة لعملية التفلور وجود تركيب جزيئي له القدرة على امتصاص الضوء، وكلما زاد امتصاص الجزيئة للضوء زادت شدة تفلورها، لذا يصاحب تطور تفاعلات ميلارد زيادة في تكوين المركبات الحلقية الممتصة للضوء ومن ثم تكون هنالك زيادة في شدة التفلور [6]. أما الانخفاض الحاصل في الشدة النسبية للتفلور في مدد التسخين اللاحقة فيعزى إلى تكوين مركبات متألفة جديدة ذات تراكيب جزيئية مختلفة عن تلك المركبات المتكونة خلال مدد التسخين الأولى وهذه المركبات الجديدة تحتوي على تراكيب حلقية غير مشبعة تعطي انبعاث ضوئي يمكن قياسه على أطوال موجبة أخرى غير الطول الموجي المستخدم ومن ثم يقل انبعاثها

ويصاحب ذلك انخفاضاً في الشدة النسبية للتفلور لهذه المركبات [9] . يلاحظ أن تطور الشدة النسبية للتفلور لنواتج تفاعلات ميلارد يسبق تطور اللون البني لتلك النواتج (الشكل 1) وهذا يدل على أن مركبات الفلورة من المحتمل أن تكون بادئات لتكوين الصبغات البنية التي قد تمتلك الفعالية المضادة للأكسدة [12]. تتفق النتائج أعلاه مع [7] عند متابعتها للتغير الحاصل في شدة التفلور لخلطات بروتين الكازين مع الكلوكوز والفركتوز والرايبوز، إذ حصلت زيادة سريعة في شدة التفلور في مدد الخزن الأولى، تبعها زيادة تدريجية ثم انخفاض في شدة التفلور.

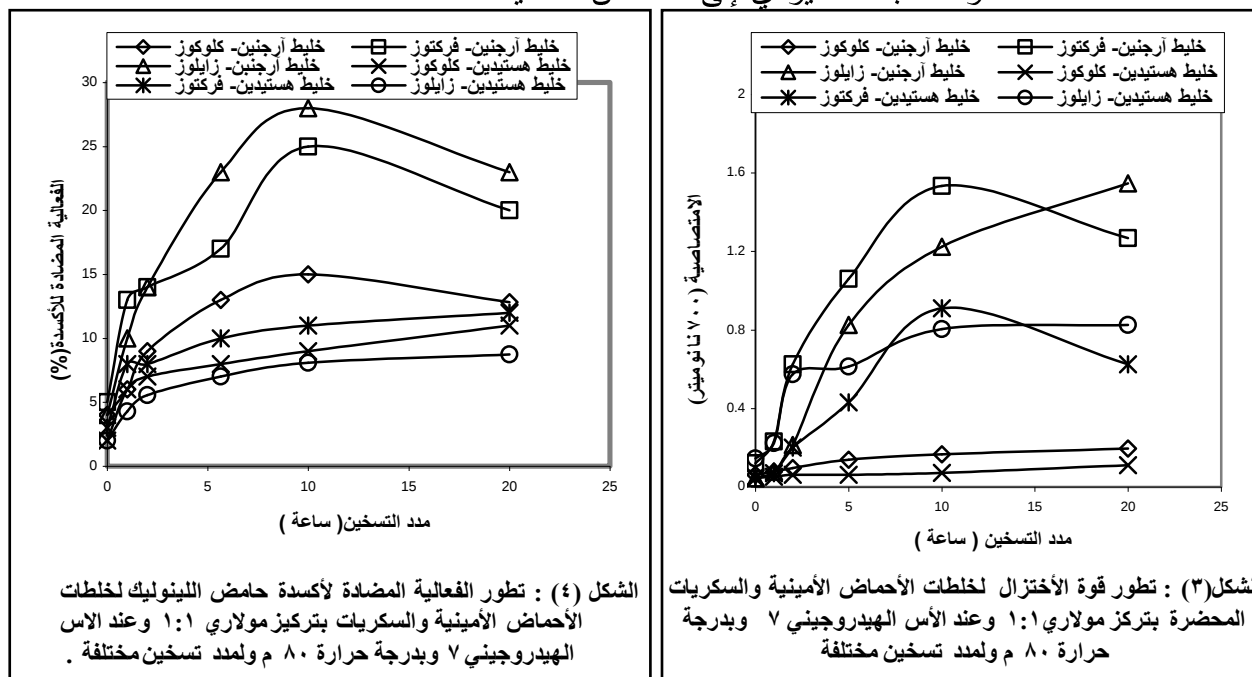


1-3: تطور قوة الاختزال

يوضح الشكل (3) تطور قوة الاختزال للخلطات الستة ، إذ دلت الزيادة في الامتصاصية على زيادة قوة الاختزال للخلطات، يلاحظ أن قوة الاختزال قد ازدادت بسرعة لجميع الخلطات في مدد التسخين الأولى عدا الخليطين أرجنين-كلوكوز و هستدين-كلوكوز التي لم يحصل فيهما أية زيادة في قوة الاختزال خلال مدد التسخين الأولى ثم أصبحت الزيادة تدريجية في المدد اللاحقة ، واستمرت هذه الزيادة للخليطين أرجنين-زايلوز و هستدين-زايلوز، في حين حصل انخفاض في قوة الاختزال للخليطين أرجنين-فركتوز و هستدين-فركتوز في مدد التسخين النهائية. اظهر الخليطان أرجنين-زايلوز و أرجنين-فركتوز أقصى قوة اختزال خلال مدد التسخين مقارنة ببقية الخلطات.

1-4: الفعالية المضادة للأكسدة

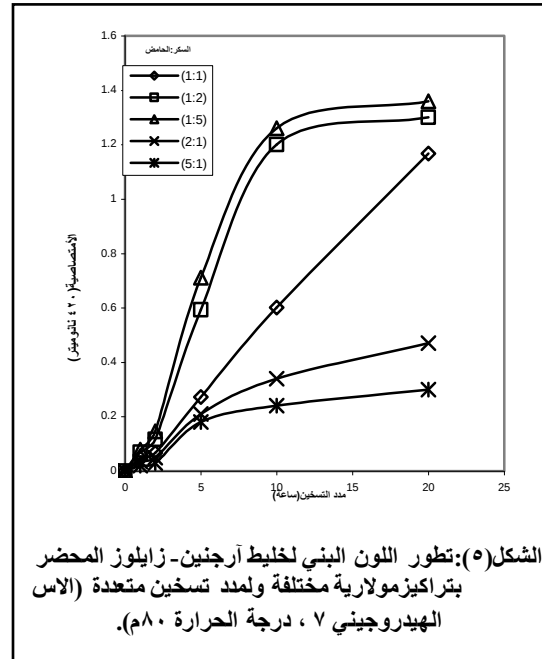
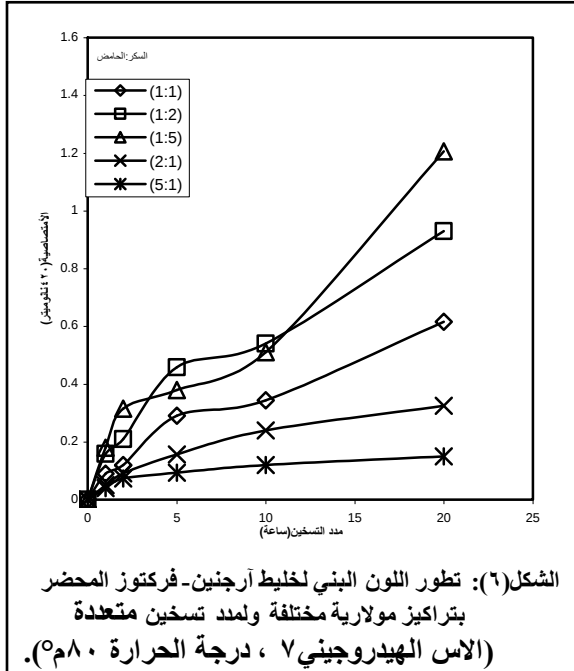
يوضح الشكل (4) تطور الفعالية المضادة لأكسدة حامض اللينوليك بفعل نواتج تفاعلات ميلارد لخلطات الأحماض الأمينية والسكريات المحضرة بتركيز مولاري 1:1 وعند الأس الهيدروجيني 7 وعلى درجة حرارة 80م ولمدد التسخين 0، 1، 2، 5، 10 و 20 ساعة. حصلت زيادة سريعة في الفعالية المضادة للأكسدة في مدد التسخين الأولى ، إلا أن الخليطين أرجنين- زيلوز و أرجنين- فركتوز اظهرا أعلى فعالية مقارنة ببقية الخلطات في مدة التسخين اللاحقة. أصبحت بعدئذ الزيادة تدريجية واستمر تفوق هذين الخليطين على بقية الخلطات وبلغت أقصى فعالية بعد مرور 10 ساعات من التسخين ، اظهر الخليطان انخفاضاً في فعاليتيهما المضادة للأكسدة، إلا أن تفوق هذين الخليطين استمر على بقية الخلطات التي أظهرت حالة استقرار ولم تلاحظ أية زيادة في فعاليتها في مدة التسخين النهائية. تتفق النتائج أعلاه مع [3] عند متابعتهم لتطور الفعالية المضادة للأكسدة لخليط تفاعل ميلارد تربتوفان- كلوكوز والذين ارجحو امتلاك خليط التفاعل في الوقت صفر إلى وجود الحامض الأميني الذي يمتلك أساساً تأثيراً مضاداً لأكسدة حامض اللينوليك ، أما الزيادة الحاصلة في الفعالية المضادة للأكسدة عند حدوث تفاعلات ميلارد ربما تعزى إلى تكون المركبات المضادة للأكسدة وهذه المركبات قد تكون ملونة وأهمها الميلانويدات وهي النواتج النهائية للتفاعلات أو تكون مركبات غير ملونة والتي تسبق تكوين المركبات الملونة [3] . أما الانخفاض الحاصل في الفعالية المضادة للأكسدة عند إطالة مدة التسخين فتعزى لسببين هما تكسر المركبات ذات التأثير المضاد للأكسدة المتكونة في مدد التسخين الأولى أو تكوين مواد مشجعة لحدوث الأكسدة عند إطالة مدة التسخين بجانب المركبات المضادة للأكسدة المتكونة سابقاً مما يؤدي إلى انخفاض الفعالية المضادة للأكسدة .



2: تأثير التركيز المولاري

2-1: تطور اللون البني

يوضح الشكلان (5 و 6) تطور اللون البني معبراً عنه بالامتصاصية عند الطول الموجي 420 نانومتر للخليطين أرجنين- زايروز و أرجنين- فركتوز المحضرين بتركيز مولارية مختلفة ولمدد تسخين متعددة وعند الأس الهيدروجيني 7 وعلى درجة حرارة 80م . اظهر التطور اللوني زيادة بطيئة في مدد التسخين الأولى ، بعدها أصبحت الزيادة سريعة في المدة اللاحقة واستمرت هذه الزيادة للتركيز المولاري 1:1 لخليط أرجنين- زايروز والتركيز 5 : 1 لخليط أرجنين- فركتوز ، في حين أصبحت الزيادة تدريجية لبقية التركيزات . عموماً فقد ازداد التطور اللوني بشكل اكبر بزيادة التركيز المولاري للسكر واطهر التركيز 1 : 5 أقصى تطوراً لونياً خلال مدد التسخين المتعددة. كما اظهر خليط أرجنين- زايروز زيادة في تطور اللون البني بشكل اكبر مقارنة بخليط أرجنين- فركتوز وعند جميع التركيزات المولارية المحضرة. تتفق النتائج أعلاه مع [3] عند متابعتهم لتطور اللون البني لخليط تربتوفان- فركتوز بتركيز مولارية متعددة ولمدد تسخين 0-60 ساعة وعند الأس الهيدروجيني 7 وعلى درجة حرارة 65م، أظهرت نتائج التحليل الإحصائي تفوق التركيزين 2:1 و 5:1 معنوياً في تطور اللون البني لكلا الخليطين.

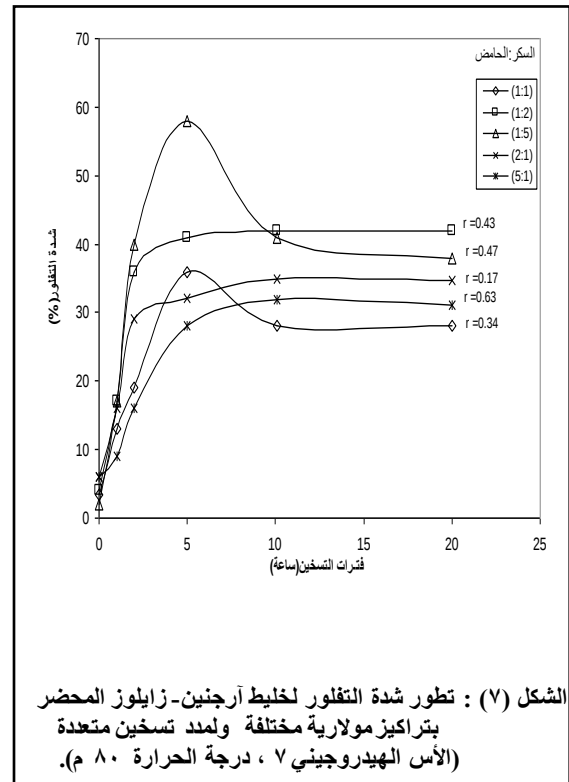
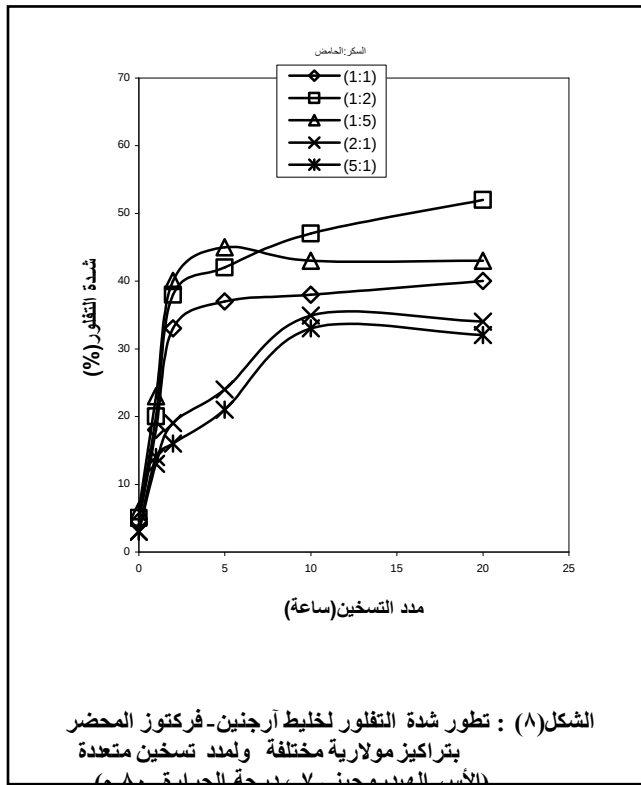


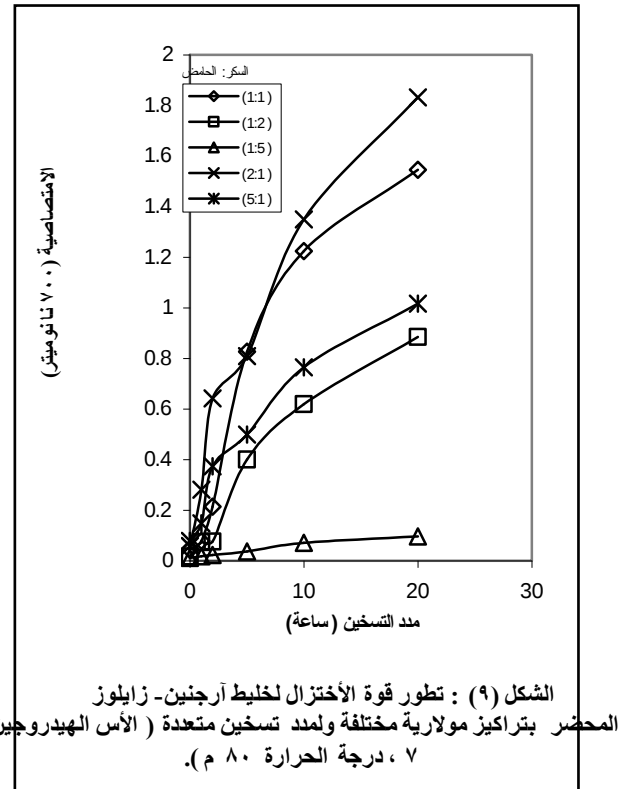
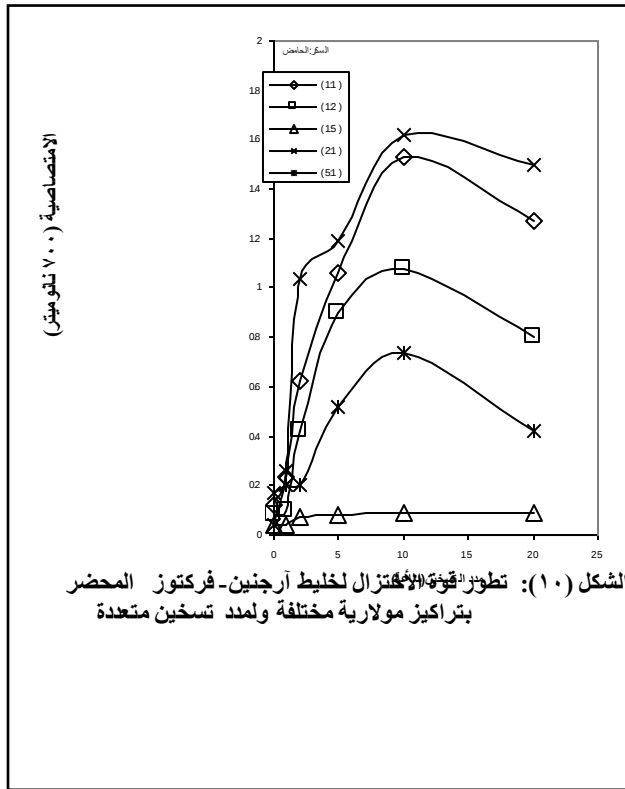
2-2: تطور شدة التفلور

يوضح الشكلان (7 و 8) تطور شدة التفلور للخليطين (أرجنين- زايروز) و (أرجنين- فركتوز) المحضرين بتركيز مولارية مختلفة ولمدد تسخين متعددة وعند الأس

الهيدروجيني 7 وعلى درجة حرارة تسخين 80م. في المدد الأولى للتسخين ازدادت شدة التفلور بسرعة لكلا الخليطين وعند جميع التراكيز المولارية المحضرة. وفي المدة اللاحقة للتسخين ، حصلت حالة استقرار في شدة التفلور ولم تلاحظ زيادة واضحة في شدة التفلور لخليط (آرجنين- زايروز) وحصول زيادة طفيفة لخليط (آرجنين- فركتوز)، وبلغت أقصى شدة تفلور عند التركيز المولاري 1:5 لخليط آرجنين- زايروز بعد 5 ساعات تسخين وعند التركيز المولاري 1:2 لخليط آرجنين- فركتوز بعد 20 ساعة تسخين. أظهرت نتائج التحليل الإحصائي فروقات معنوية في تطور شدة التفلور بتقدم مدد التسخين ولجميع التراكيز المولارية لكلا الخليطين.

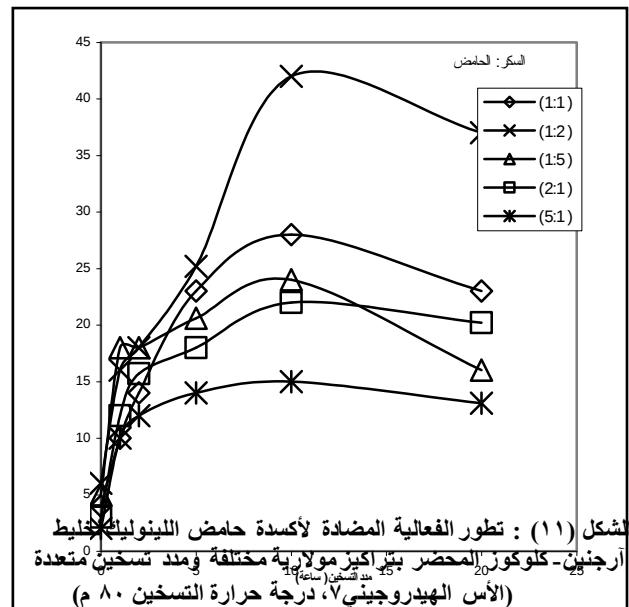
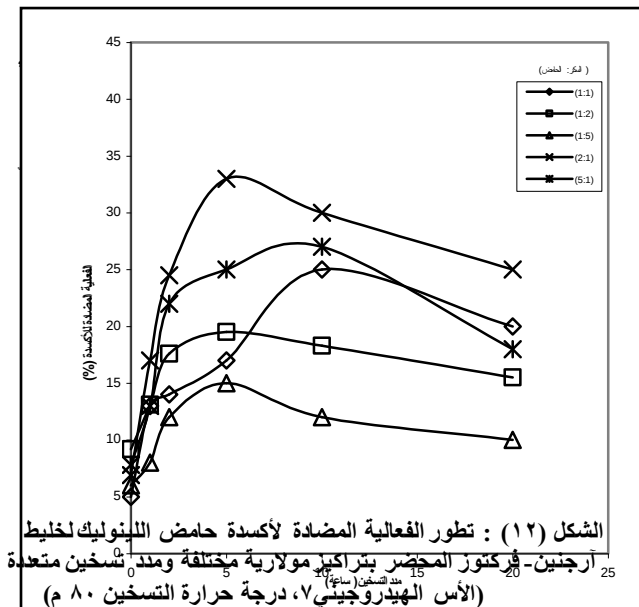
3-2: تطور قوة الاختزال : يبين الشكلان (9 و 10) تطور قوة الاختزال للخليطين آرجنين- زايروز و آرجنين- فركتوز المحضرين بتراكيز مولارية مختلفة ولمدد تسخين متعددة وعند الأس الهيدروجيني 7 وعلى درجة حرارة 80م. يلاحظ أن قوة الاختزال قد تزايدت بشكل سريع لكلا الخليطين ، واستمرت هذه الزيادة لخليط آرجنين- زايروز خلال مدة التسخين اللاحقة ، في حين انخفضت قوة الاختزال بشكل واضح لخليط آرجنين- فركتوز ولجميع التراكيز المحضرة عدا التركيز 1:5 . عموماً فقد اظهر التركيز 1:2 أعلى قوة اختزال لكلا الخليطين.





2-4: تطور الفعالية المضادة للأكسدة

يوضح الشكلين (11 و 12) تطور الفعالية المضادة لأكسدة حامض اللينولييك للخليطين أرجنين- زایلوز و أرجنين- فركتوز المحضرين بتركيزات مولارية مختلفة ولمدد تسخين متعددة وعند الأس الهيدروجيني 7 وعلى درجة حرارة 80 م . يلاحظ أن الفعالية ازدادت بشكل سريع خلال مدد التسخين الأولى 0، 1 و 2 ساعة، بعدها أصبحت الزيادة تدريجية لمدتي 5 و 10 ساعة ولجميع التراكيز المولارية المحضرة ، إذ بلغت أقصى فعالية لها عند التركيز المولاري 1:2 للخليط الأول عند مدة التسخين 10 ساعة و للخليط الثاني

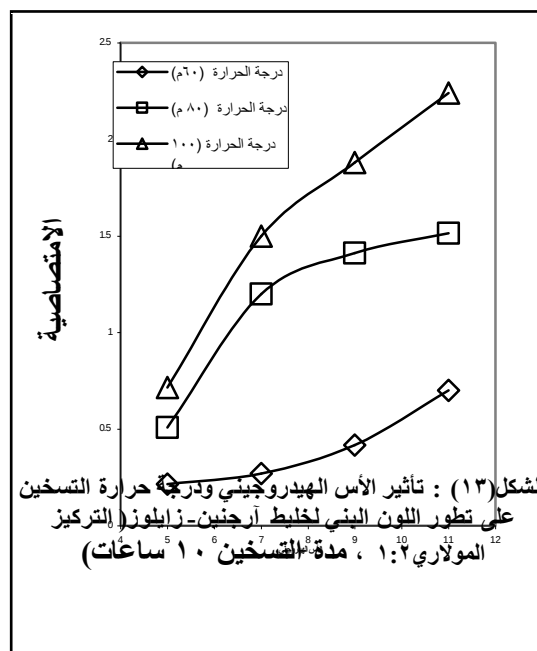
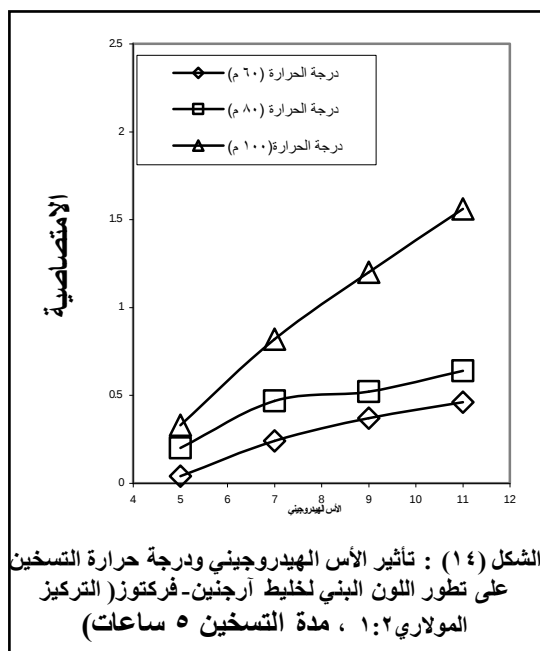


عند مدة التسخين 5 ساعة اشارة على أن تكوين الصبغات إثناء التطور اللوني في تفاعلات ميلارد قد لا يرافق تكوين المركبات المضادة للأكسدة ، وهذا يعني أن المركبات المضادة للأكسدة عبارة عن مركبات غير ملونة تسبق تكوين المركبات المسؤولة عن اللون البني. أما تطور شدة التفلور فقد توافقت مع تطور الفعالية المضادة للأكسدة وهذا قد يدل على أن مركبات الفلورة هي المسؤولة عن تطور التأثير المضاد للأكسدة لـ MRPs وهذا يتفق مع [5] عند متابعتهم لتطور شدة التفلور لخليط تربتوفان- فركتوز المحضر بتركيز مولارية مختلفة، إذ ازدادت شدة التفلور لهذا الخليط بزيادة التأثير المضاد للأكسدة. كما أن تطور قوة الاختزال ترافق مع تطور الفعالية المضادة للأكسدة دلالة على أن تراكم مركبات الاختزال ضرورياً لتطور التأثير المضاد للأكسدة لمركبات (MRPs) ومن ثم فإن هذه المركبات قد تكون هي المسؤولة عن تطور التأثير المضاد للأكسدة لتلك النواتج.

3: تأثير الأس الهيدروجيني ودرجة الحرارة

3-1: تطور اللون البني

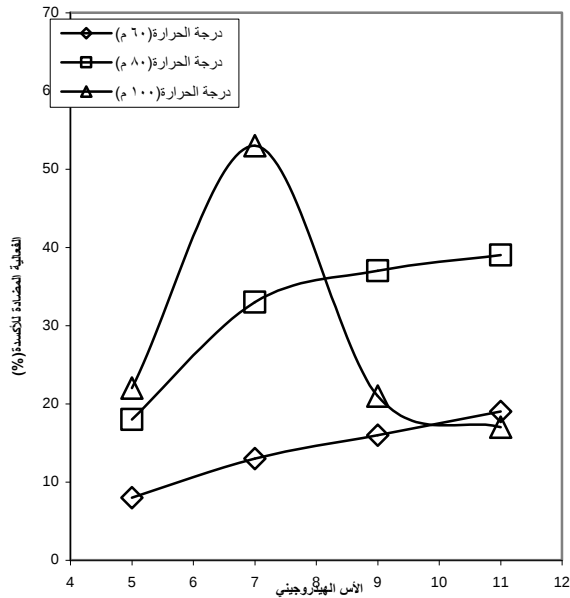
يوضح الشكلان (13و14) تأثير الأس الهيدروجيني ودرجة الحرارة على تطور اللون البني للخليطين أرجنين- زایلوز و أرجنين- فركتوز المحضرين بالتركيز المولاري 2:1 ولمدة تسخين 10 و 5 ساعة على التوالي. يلاحظ أن مقدار التلون البني ازداد خطياً بزيادة الأس الهيدروجيني ودرجة الحرارة لكلا الخليطين. تتفق النتائج أعلاه مع [14] عند متابعة التطور اللوني بارتفاع الأس الهيدروجيني ومدد التسخين لخليط هستدين- كلوكوز المحضر بتركيز مولاري 1:3 . أن زيادة التلون البني ترجع إلى زيادة درجة التفاعل بين السكر ومجموعة الأمين ، إذ إن ارتفاع درجة الحرارة يؤدي إلى زيادة سرعة الجزيئات وزيادة العدد الكلي للأصطدامات ، وهذا بدوره يؤدي الى زيادة تردد هذه الاصطدامات وزيادة سرعة التفاعل الكيميائي [1]. أما زيادة التلون البني فانه يرجع إلى تكوين العديد من المركبات الوسطية عند الأس الهيدروجيني القاعدي التي تكون بادئات لتكوين الصبغات البنية إضافة لذلك فان الهيئة غير البروتونية لمجموعة الأمين وهيئة السلسلة المفتوحة تعد الأشكال الفعالة عند الأس الهيدروجيني الأعلى ، أما عند الـ pH الاوطأ فان مجموعة الأمين تمتلك بروتوناً لذلك فأنها اقل تفاعلاً مع السكر [16].



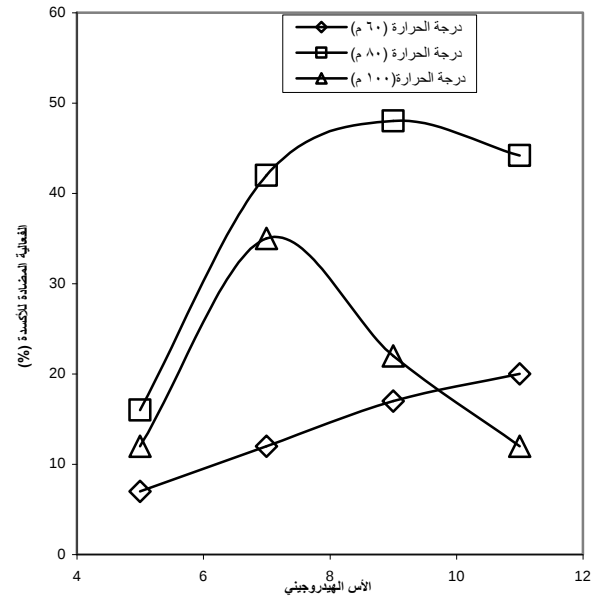
3-2: تطور الفعالية المضادة للأكسدة

يوضح الشكلان (15 و 16) تأثير الأس الهيدروجيني ودرجة الحرارة على تطور الفعالية المضادة لأكسدة حامض اللينوليك للخليطين أرجنين-زايلوز و أرجنين-فركتوز المحضرين بتركيز 2:1 ولمدتي تسخين 10 و 5 ساعة على التوالي. يلاحظ من الشكل (15) أن الفعالية المضادة للأكسدة لخليط أرجنين-زايلوز على درجة حرارة 60م ازدادت تدريجياً بتقدم الأس الهيدروجيني. أما عند درجة الحرارة 80م ازدادت الفعالية بشكل سريع بزيادة الأس الهيدروجيني، بعدها أصبحت الزيادة تدريجية أما عند درجة الحرارة 100م كانت الزيادة سريعة بين قيم الأس الهيدروجيني 5 - 7 بعدها حصل انخفاض تدريجي بزيادة قيمة الأس الهيدروجيني ، وقد يرجع هذا الانخفاض إلى تفكك المركبات المضادة للأكسدة المتكونة في الخليط عند الـ pH القاعدي أو بسبب تكوين بيروكسيدات حامض اللينوليك بشكل سريع عند الـ pH الأعلى [3]. يلاحظ من الشكل (١٦) أن الفعالية المضادة للأكسدة لخليط أرجنين-فركتوز عند درجتي الحرارة 60 و 80م قد ازدادت تدريجياً بتقدم الأس الهيدروجيني ، إلا إن مقدار الزيادة عند درجة

حرارة 80م اكبر مقارنة بتلك على درجة 60م . أما عند درجة الحرارة 100م ازدادت الفعالية سريعاً بعدما حصل انخفاض سريع وحاد عند الأس الهيدروجيني ٩ ثم أصبح الانخفاض تدريجياً وصولاً للأس الهيدروجيني 11.



الشكل (١٦) : تأثير الأس الهيدروجيني ودرجة حرارة التسخين على تطور الفعالية المضادة للأكسدة لخليط أرجنين- فركتوز (التركيز المولاري ١:٢ ، مدة التسخين ٥ ساعات)



الشكل (١٥) : تأثير الأس الهيدروجيني ودرجة الحرارة على الفعالية المضادة للأكسدة لخليط أرجنين- زایلوز (التركيز المولاري ١:٢ ، مدة التسخين ١٠ ساعات)

المصادر

- 1- الزكوم، مهدي ناجي . (١٩٧٧). مقدمة في الكيمياء التحليلية والفيزيائية. وزارة التعليم العالي والبحث العلمي، جامعة البصرة، مطبعة جامعة البصرة.
- 2- Ashoor, S. H. & Zent, J. B. (1984). Maillard browning of common amino acids & sugars. J. Food Sci., 49: 1206-1207.
- 3- Azuma, K.; Ippoushi, K.; Ito, H.; Higashio, H. & Terao, J. (1999). Evaluation of antioxidative activity of vegetable extracts in linoleic acid emulsions & phospholipids bilayers. J. Sci. Food Agric., 79: 2010-2016.
- 4- Bersuder, P.; Hole, M. & Smith, G. (1998). Antioxidants from a heated histidine-glucose of the antioxidant role of histidine & isolation of antioxidants by High Performance Liquid Chromatography. J. Am. Oil. Chem., 75: 181-187.
- 5- Chiu, W. K.; Tanaka, M.; Nagashima, Y. & Taguchi, T. (1991). Prevention of sardine oxidation by antioxidative Maillard reaction products prepared from fructose-tryptophan Nippon Suisan Gakkaishi, 57: 1773-1781.
- 6- Forss, D. A. (1979). Review of the progress of dairy science, mechanisms of formation of aroma compounds in milk & milk products. J. Dairy Res. 46: 691-706.
- 7- Jing, H. & Kitts, D. D. (2002). Chemical & biochemical properties of casein-sugar Maillard reaction products. Food & Chemical Toxicology, 40 (7):1005-10015.
- 8- Hurrell, R. F. (1989). Reaction of food proteins during processing, storage & their nutritional consequence. In: Developments in food proteins. B. J. F. Hudson (Editor). Vol.
- 9- Li-Chan, E. & Nagy, S. (1981). Comparison of browning in wheat glutens enriched by covalent attachment & addition of lysine. J. Agric. Food Chem., 29: 1200-1205.
- 10- Martins, S. I. (2003). Unraveling the Maillard reaction network by multiresponse kinetic modeling. Ph. D. Thesis, Wageningen University, The Netherlands, 170pp.. Elsevier Scientific publishing Co., New York, pp: 213-244.
- 11- Morales, F. J. & Perez, S. J. (2001). Free radical scavenging capacity of Maillard reaction products as related to colour & fluorescence. Food. Chem., 72 (1): 119-125.

- 12- Morales, F. J. & Perez, S. J. (2004). Peroxyl radical scavenging activity of melanoidins in aqueous systems. *Europ. Food. Res. Technol.*, 218 (6): 515-520.
 - 13- Severini, C., Baiano, A.; Romani, S.; Massini, R. & Lericci, C. R. (2000). Maillard reaction & lipid oxidation interactions as affection by temperature. *Res. Acid. Food. Sci.*, No. (1): 33-
 - 14- Spark, A. A. (1969). Role of amino acids in non-enzymatic browning. *J. Sci. food & Agriculture*, 20: 308-316.
 - 15- Tanaka, M.; Chiu, W. K.; Nagashima, Y. & Taguchi, T. (1988). Application of antioxidative Maillard reaction products from histidine & glucose to sardine products. *Nippon Suisan Gakkaishi*, 54: 1409-1414. Tanaka, M.; Chiu, W.
 - 16- Tanaka, M.; Nagashima, Y. & Taguchi, T. (1986). A kinetic study of the non-enzymatic browning reaction between histamine & glucose. *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.*, 52 (7): 1271-1274s.
 - 17- Yanagimoto, K.; Lee, K. G.; Ochi, H. & Shibamoto, T. (2002). Antioxidative potential of heterocyclic compounds formed in Maillard reaction mixture products. *International Congress Series* 1245: 335-340.
-

Preparation of Maillard Reaction Mixtures and Study of Factors effecting the formation of antioxidative Productions

Nazar A. Shukri

Ali K. J. Al-Rikaby

*Department of Food Science and Biotechnology – College of Agriculture –
University of Basrah*

SUMMARY

Six mixtures of amino acids and sugars were prepared . Factors effecting the formation of antioxidative Maillard Reaction Products (MRPs); types of amino acids and sugars , heating treatment , molar concentration , temperature and pH were studied by measuring color density , fluorescence , reducing power and antioxidative activity

Mixtures contained xylose showed higher color development and fluorescence density ,in comparison with mixtures contained glucose and fructose . Mixtures of (Arg-Xyl) and (Arg-Fru) showed maximum reduction power and highest antioxidative activity .Color development increased with molar concentration (sugar : amino acid) .Mixture of (Arg-Fru) showed higher increase in brown color development in comparison with that of mixture (Arg-Xyl). Maximum fluorescence density was at molar concentration (5:1) for (Arg-Xyl) and at (2:1) for (Arg-Fru) mixture .