

**التلون البني غير الإنزيمي : non – enzymatic – browning reaction**

وهي تتضمن ثلاث أشكال من التفاعلات

a-Millard reaction:

وهي التفاعلات الحاصلة بين السكريات والأحماض الامينية (الأحماض الامينية الحرة أو في الببتيدات أو البروتينات) .

b- Caramelization

وهي عبارة عن احتراق حراري للسكر في غياب المركبات الامينية وهذه التفاعلات أحياناً تحتاج إلى طاقة تنشيط عالية .

c- Ascorbic acid

وهي التفاعلات التي يشترك بها حامض الاسكوربيك .

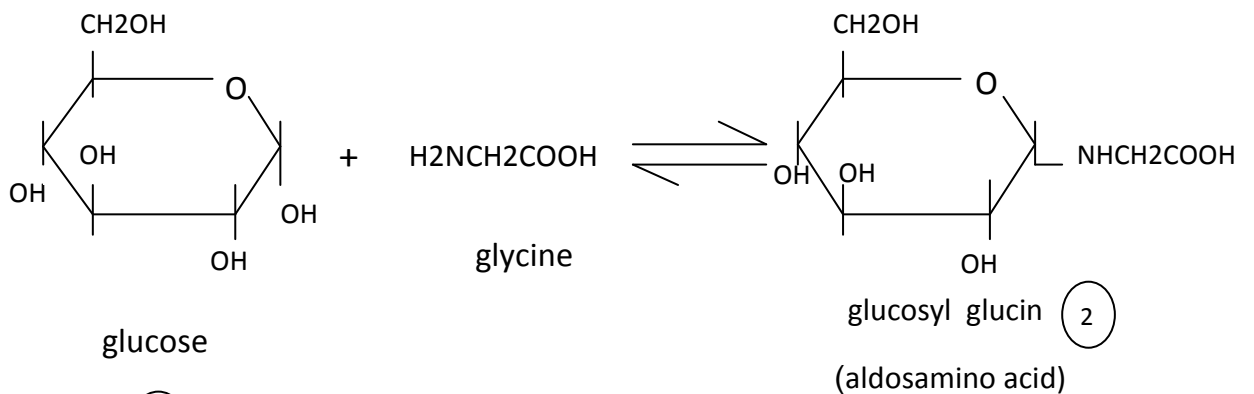
**تفاعلات ميلارد :**

أشير لهذا التفاعل لأول مرة من قبل العالم الفرنسي ميلارد Louis Millard عام ١٩١٢ حيث لاحظ تكوين مواد بنية اللون عند تسخين خليط من الأحماض الامينية والسكريات وقد اتفق الباحثين بعد ذلك على تعريف هذه التفاعلات بأنها سلسلة من التفاعلات تشترك بها الكربوهيدرات ذات الوزن الجزيئي الواطئ ومشتقاتها (السكريات والأحماض السكرية وحامض الاسكوربيك مع الأحماض الامينية الحرة للبروتينات وكذلك الببتيدات والتي تؤدي في النهاية إلى تكوين مركبات نايتروجينية بنية اللون تسمى

بالميلانويدينات melanoidins ميكانيكية التفاعل تشمل الخطوات التالية .

١. **تكثيف السكرية – الأحماض الامينية condensation**

عند بدء التفاعل تحدث عملية تكثيف مجموعة الأمين amino group للحامض الاميني مع مجموعة الكربونيل carbonyl group للسكر مع فقد للماء .

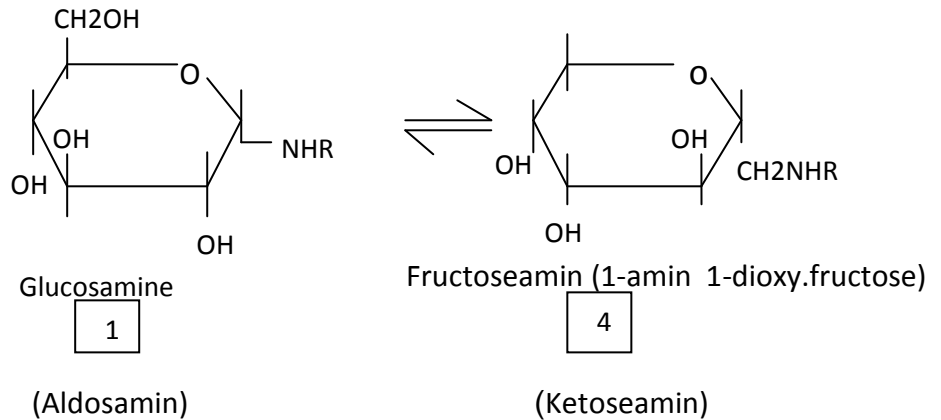


الناتج عديم اللون. إن فعالية تفاعل الحامض الاميني مع السكر يعتمد على نوعية السكر والحامض الاميني. فالـ pentoses أكثر تفاعل من الـ hexoses و الـ aldoses أكثر من الـ ketoses والـ nonosacch أكثر من الـ disaccharide والسكريات المحتوية على مجاميع فوسفاتية مثل glucose 6-phosphate أسرع من السكر الأصلي كلوكوز. أما بالنسبة للأحماض الامينية القاعدية القوية أكثر فعالية مقارنة ببقية الأحماض الامينية.

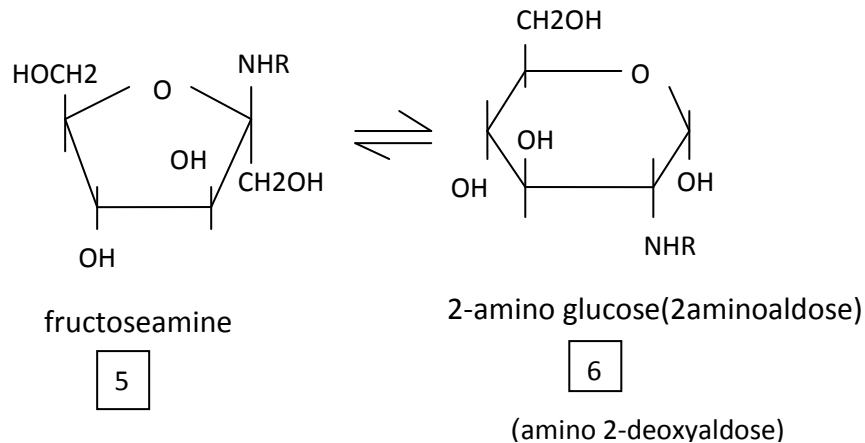
## ٢- إعادة ترتيب نواتج التكثيف

### Rearrangement of the condensation products

يتم إعادة ترتيب نواتج التكثيف أعلاه وتسمى هذه المرحلة بإعادة ترتيب امادوري Amadori وهي مرحلة إعادة الترتيب الجزيئي.



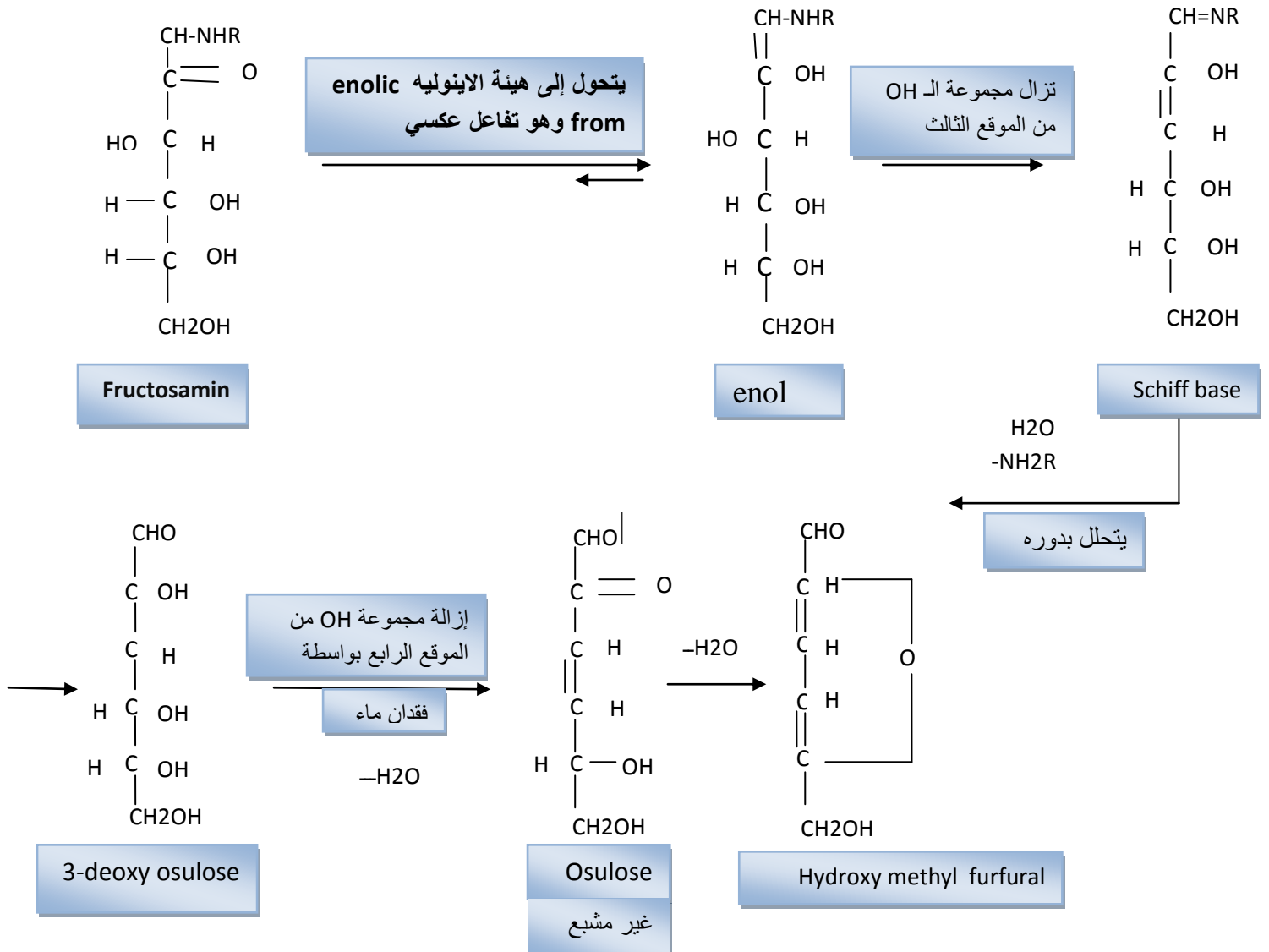
أما تحول النظائر isomerization من الـ ketoseamine إلى الـ aldoses فينتج ما يسمى بإعادة ترتيب هينز Heyns arrangement



النواتج عديمة اللون ولا تمتص الأشعة فوق البنفسجية.

### Dehydration of rearrangement products **٣- فقدان الرطوبة من نواتج إعادة الترتيب**

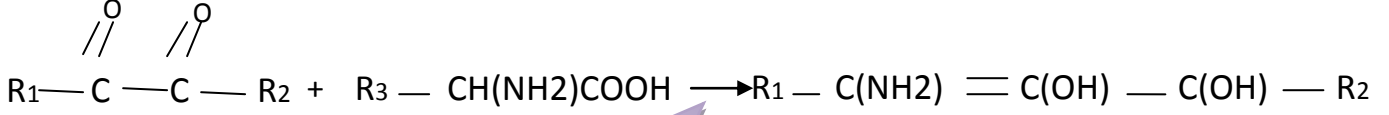
إن المركبات الوسطية يحصل لها فقد للرطوبة متحولة إلى مركبات اقل ثباتاً. المركبات الوسطية تكون غير مشبعة وتحتوي على مجاميع كاربونيلية يطلق عليها osuloses والنواتج النهائية لهذه المرحلة عبارة عن مشتقات الفورفرال واحد هذه المشتقات hydroxy methyl furfural عندما تكون الهكسوزات هي المادة الأولية لبدء التفاعل. أدناه المسالك المقترحة



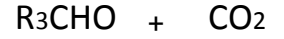
يتبلر المركب الأخير إلى مركبات نتروجينية مثل ال- Pyrazines وال- Pyrroles وال- Pyridines والتي تعطي نكهات مختلفة للأطعمة المسخنة .

هناك مركب آخر ينتج عند فقدان الرطوبة وإعادة الترتيب وهو 2,3 enediol الذي يستمر بالتحويل methyl - α dicarbonyl والذي يكون مركب وسطي وترتيبات مختلفة تؤدي إلى تكوين مركبات ثنائية الكاربونيل مثل 2-dicarbonyl acetol و 2-oxopropanol وال- diacetyl ذات النكهات المختلفة .

وتسمى بمرحلة هدم ستريكر Strecker degradation ويتم بهذه المرحلة تفاعل مركب dicarbonyl compound مع الأحماض الامينية لتعطي الالديهيد مثل مركب Pyrrolidines ومركب اسبين Azepine الذي يملك الطعم المر اللاذع وهذا يترافق مع تحرير غاز CO2



إزالة مجموعة امينية deamination  
وجزيئة كاربون في آن واحد من الحامض  
الاميني والذي يتحول بدوره إلى الديهايد



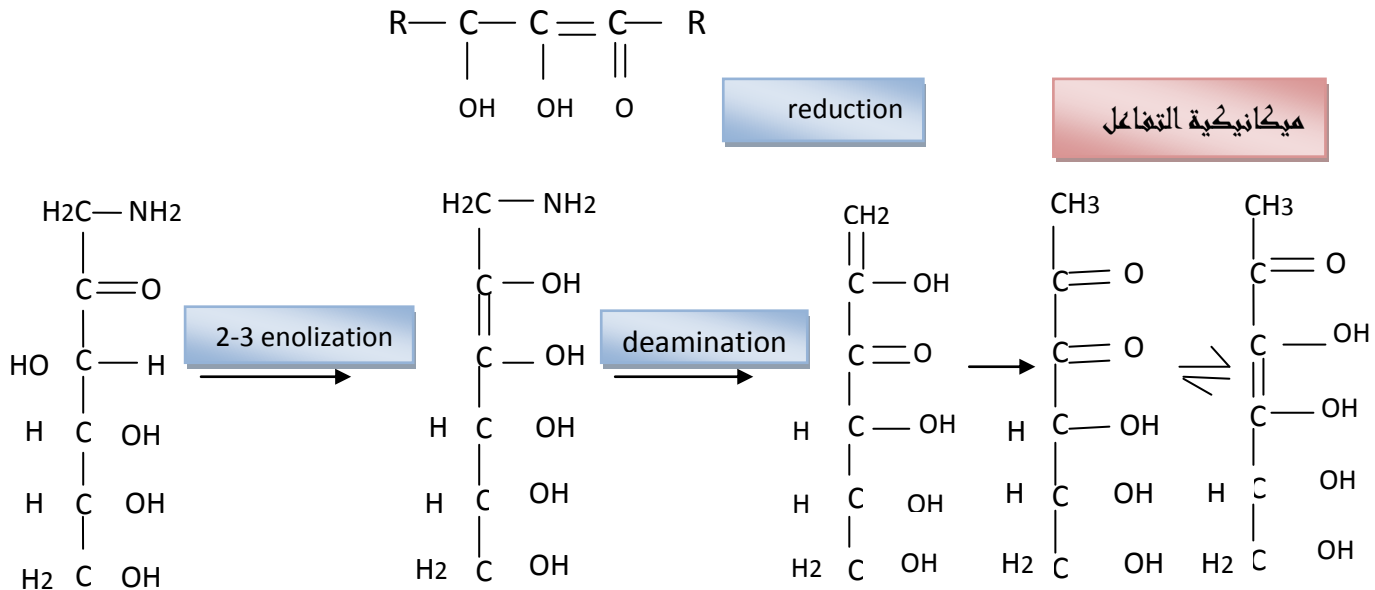
Aldehyde

### ٥ - بلمرة الصبغات البنوية polymerization of brown pigment

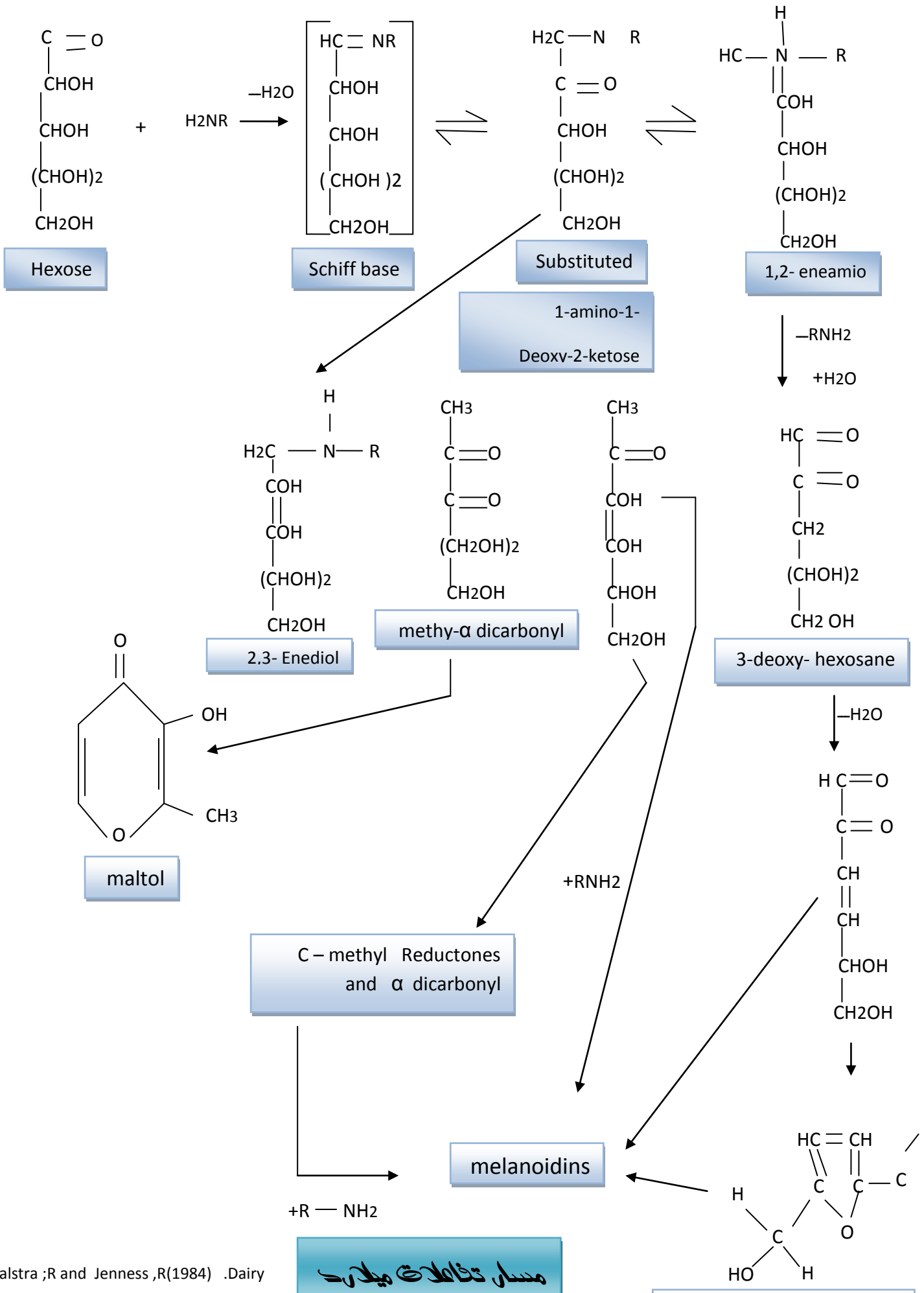
وهذه المرحلة الأخيرة للتفاعل التي تشتمل على البلمرة العشوائية للمركبات الوسطية الكاربونيلية بوجود الأحماض الامينية والنواتج النهائية للتفاعل عبارة عن صبغات بنية معقدة ذات تركيب حلقي وغير مشبعة تمتص الأشعة فوق البنفسجية . هذه الصبغات معقدة وذات وزن جزيئي عالي غير معروفة التركيب بنية اللون يطلق عليها ميلانوايديينات.

### التفاعلات البنية من خلال تكون الرديكتيونات Browning vis Reductones

من المركبات التي سبق ذكرها نتيجة إعادة الترتيب وفقدان الرطوبة هو 2,3 enediol (2,3 enolization) وطبقاً للعالم Hodge فان هذه الطريقة هي الميكانيكية السائدة لفقدان السكر للماء في الأنظمة المحتوية على نسبة واطئة من الرطوبة وان والمركبات الوسطية في هذه الميكانيكية عبارة عن reductones .



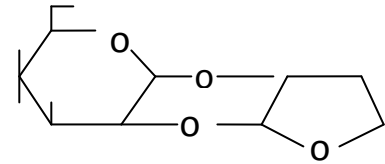
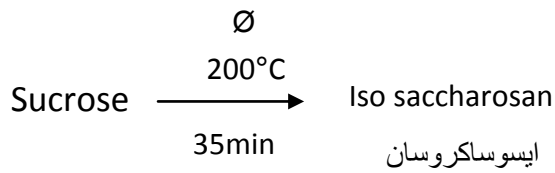
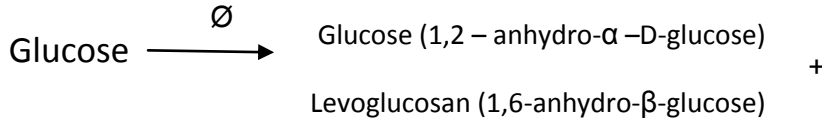
هذه الرديكتيونات قد تتبلمر لتكوين الميلانويدينات أو تتحلل لمنتج الاستيل الثاني وحامض الخليك والبايروفالديهيد أو تكون الرديكتونات أكثر استقرار محتوية على أوامر مزدوجة مقترنة conjunctive



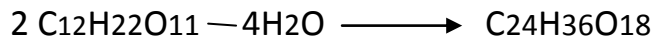
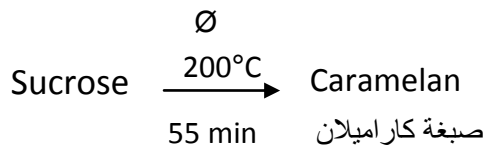
الكريمة Caramelization

الكريمة تفاعل بني غير إنزيمي . فعند تعرض السكر إلى الحرارة تحدث سلسلة من التفاعلات تؤدي إلى تكوين الكارامين .

المرحلة الأولى للتفاعل تتكون السكريات اللامائية **anhydrosuger**



تفقد الجزيئة ماء من السكروز وبالتالي يفقد 4.5% من وزنه



فقد ٩% من وزن السكروز

من مميزات صبغة الكاراميلان

١. لها طعم مر

٢. ذائبة بالماء والكحول (الايثانول) ethanol



فقد ١٤% من وزن السكروز

من مميزات صبغة

الكاراميلين أنها ذائبة

بالماء



وعند الاستمرار بالتسخين تنتج صبغة غامقة اللون جداً لا تذوب بالماء ويكون تركيبها ( **C125H188O80** )

تسمى هيومين أو كاراميلين **humin or caramelin** تساعد في إعطاء النكهة الخاصة

## Browning of Ascorbic Acid التفاعلات البنية لحمض الاسكوربيك

حامض الاسكوربيك يكون مسؤول عن ظاهرة التفاعلات البنية غير الإنزيمية التي تحدث في عصائر الفواكه ومركزاتها حيث إن وجود الحامض مع الأحماض الامينية يؤدي إلى التفاعل البني كذلك عند وجود الحامض بحالة نقية وعلى **PH** مرتفع يتحلل حامض الاسكوربيك بوجود الهواء أو تحت الظروف المؤكسدة إلى **dehydroascorbic acid** والذي يتحول إلى **2,3 diketo gluconic acid** الذي له دور في التفاعل البني. لقد وجد إن حامض الاسكوربيك مع الكلايسين وبوجود حامض الستريك أدى إلى سرعة تكون الصبغة بوجود الأوكسجين وقد نتج عن التفاعل **CO2** الذي جاء أصلا من حامض الاسكوربيك وليس من الكلايسين. إن المركبات الوسيطة التي لوحظت خلال تحلل حامض الاسكوربيك وحامض **dehydro ascorbic acid** هي الفورفورال والـ **2,furonic acid** وحامض الثريونيك **threonic** وحامض **oxalic** وكذلك **osone of L-xylose** و **CO2**.

