الفصل الثالث

مضادات الأكسدة في الفواكه والعناب والخضراوات
Antioxidants in Fruits Berries and Vegetables

آي إم هيينونين، جامعة هلسنكي و أ. اس. ماير، الجامعة التقنية الدنماركية
I.M. Heinonen, University of Helsinki and A.S. Meyer, Technical University of Denmark

(٣,١) مقدمة
Introduction

تحتوي الفواكه والعناب والخضراوات على مختلف الكيمياويات النباتية (phytochemicals) ذات النشاطات الحيوية المختلفة مثل النشاط المضاد للأكسدة (antioxidant activity). يناقش هذا الفصل النشاطات المضادة للأكسدة المنسوبة للفواكه والعناب والخضراوات ، وبصفة خاصة المتعلقة بالمركبات التي يبدو أنها مسئولة عن هذا النشاط ، ومستويات محتوياتها ، ومصير هذه المركبات أثناء عمليات التصنيع المختلفة. سيتم استعراض أو توضيح تركيب مضادات الأكسدة [الفلافونويدات (flavonoids) والأحماض الفينولية (phenolic acids) التوكوفيرولات (tocpherols وفيتامين هـ (vit E) وحمض الأسكوربيك (ascorbic acid) أي فيتامين ج (vit c والكاروتينويدات (carotenoids) لفواكه وعناب وخضراوات مختارة وشائعة الاستهلاك ومنتجاتها.

قد لا تؤثر عمليات التصنيع الغذائي مثل التقشير (peeling) والغلي (boiling) أو العصر (juicing) أي تأثير، ويعتمد التثبيط الزائد أو التثبيط المنخفض للأكسدة على تغيرات المكونات المضادة للأكسدة. فتحويل مضادات الأكسدة إلى مركبات أكثر نشاطا يحسن النشاط المضاد للأكسدة، بينما يقلل إتلاف أو فقد المركبات المضادة للأكسدة من النشاط المضاد للأكسدة، ولكن توجد استثناءات مهمة. لذا، فإن البيانات/المعلومات عن النشاط المضاد للأكسدة في الفواكه والعناب والخضراوات ومنتجاتها تتباين تباينا واسعا بسبب الفروقات في المادة الخام (raw material) وبالمثل، تختلف بسبب طرق تصنيع الأغذية المختلفة والتي قد تسبب تغييرات في المركبات المضادة للأكسدة. إضافة لذلك، قد تختلف المعلومات حول النشاطات المضادة للأكسدة للفواكه والعناب والخضراوات المختلفة ومنتجاتها، استجابة للفروقات أو الاختلافات في تحضير العينات لاختبار النشاط المضاد للأكسدة، وعلى سبيل المثال، تحضير مواد أولية (خام) (crude homegenate) أو مستخلصات. عند تحضير المستخلصات، فإن عوامل: طريقة الاستخلاص (mode of extraction) بما في ذلك نوع المذيب (solvent type) ونسبة المذيب للعينة والفترة التي يستغرقها الاستخلاص كلها تؤثر على المعلومات تأثيراً بالغاً. وأخيراً يؤثر استخدام أنظمة أكسدة مختلفة (different oxidation systems) وطرق قياس النشاط المضاد للأكسدة على النتائج.

وبالرغم من عدم إمكانية تضمين كل تفاصيل الطرق التي تقف خلف التباين في معلومات النشاط المضاد للأكسدة لمختلف الفواكه والعناب والخضراوات ومنتجاتها، إلا أن جهوداً قد بذلت لتوضيح الطرق الاختبارية (test methodolgies) المستخدمة في الدراسات أو البحوث. وللتوضيح، وبصفة خاصة، كيف تؤثر مختلف بروتوكلات اختبارات النشاط المضاد للأكسدة على النتائج، يبين الجدول رقم (٣,٢) مقارنة بين

النشاطات المضادة للأكسدة المتحصل عليها من مركبات نقية معينة (relevant pure compounds)، وبمختلف الطرق.

(٣,٢) مضادات الأكسدة من الفواكه والعناب: نظرة شاملة

Antioxidants from Fruits and Barries: Overview

تعتبرالفواكه والعناب مصادر جيدة لمضادات الأكسدة التي تشمل الكاروتينويدات وحمض الأسكوربيك والتوكوفيرولات والفلافونويدات والأحماض الفينولية. وقد عرف منذ عهد بعيد بأن الفينولات وبعض المكونات المضادة للأكسدة الأخرى ترتبط ارتباطاً وثيقاً بالخواص الحسية للفواكه والعناب (الطازجة والمصنعة) والأغذية النباتية الأخرى. وبصفة خاصة تعرف مساهمتها في اللون مثل مساهمة الكاروتينويدات (الأصفر إلى البرتقالي والأحمر) ومساهمة الأنثوسيانينات (anthocyanins) الأحمر إلى البنفسج والأزرق) معرفة جيدة. وقد أثبت وبدرجة كبيرة دور محدد لبعض المواد الفينولية في تطور النكهة (flavour development) وإحساس التذوق (taste sensation) [1]. والمركبات الفينولية شاملة التي لها نشاط مضاد للأكسدة قوي هي أيضا مواد لتفاعلات الاسمرار التأكسدية (oxidative browing reactions) غير المرغوبة، والتي تحدث أثناء خدش الفواكه (bruising of fruits) وتقطيعها أثناء تصنيعها.

لقد درست الوظائف الحيوية محتملة الفائدة، للفيتامينات التقليدية المضادة للأكسدة، أي حمض الأسكوربيك والألفاتوكوفيرول (α-tocho- pherol) وبدرجة أقل البيتا- كاروتين (beta-carotene) أي طليع فيتامين أ (provitamin A) بكثافة لمدة ٥٠ سنة على الأقل، ومازالت تجد اهتماماً بحثياً كبيراً ومستمراً. وحديثاً، وجدت الوظائف المضادة للأكسدة للفلافونويدات وغيرها من المركبات الفينولية مزيداً من الاهتمام. إن الأدوار البايولوجية (الحيوية) لهذه الفينولات النباتية ذات النشاط المضاد للأكسدة

مازالت تحتاج للتوضيح الكامل، ولكن تتجمع البراهين التي تشير إلى أنه لفينولات الكيمياويات النباتية آثار وقائية للإنسان. وبسبب الفوائد المحتملة للكيمياويات النباتية الفينولية لصحة الإنسان، بدأت المعلومات حول وجودها الكمي (quantitative occurance) ومحتواها أو تركيبها من مختلف الفواكه والعناب تتجمع وتظهر تدريجياً في الاستعراضات الأدبية(literature). لذا، فقد عرف الآن بأن الفلافونويدات وغيرها من المركبات الفينولية توجد بكميات كبيرة في الفواكه والعناب، بصفة خاصة. وعلى أي حال وبصفة عامة وكما هو أمر معلوم فيما يتعلق بتجميع بيانات/معلومات تركيب(محتوى) الأغذية(compilation of food composition data)، فإن هناك تبايناً كبيراً في مستويات المكونات المذكورة؛ حيث إن ذلك يعتمد على عوامل مثل الأنواع المدروسة ووقت الحصاد (harvest time) ودرجة النضج للفاكهة(fruit maturity stage) والمصدر الجغرافي (geographical origin) إلخ.. وأيضاً، تؤثر اختلافات الطرق المستخدمة في الاستخلاص والتحليل تأثيرا بالغا؛ ولذا فهناك عدم ثبات في البيانات المتوافرة، أو وجود مدى واسع لمستويات مكونات محددة في مختلف الفواكه.

قيمت بعض الدراسات محتوى الفواكه من الفينولات في أكثر من مرحلة من مراحل النضج (ripening stage)، ففي حالة البرقوق (الخوخ) (plums) وبالمثل في العنب الأحمر (red grapes) المخصص لصنع النبيذ (wine making)، وجدت زيادة ملحوظة في محتواهما من الفينولات قوية المفعول التي تعمل كمضادات أكسدة (potential antioxidents) في مرحلة النضج الكامل التام (fulley ripe stage) مقارنة بمرحلة النضج غير الكامل (less ripe stage)[٢،٣]. في المقابل، لم تلاحظ فروقات واضحة في الفواكه الأخرى، مثل الخوخ (peaches) أو النيكتارين (nectarines)[٣]؛ لذا يبدو أنه لا توجد قاعدة عامة تربط بين المحتوى الفينولي (phenolic content) وقوة النشاط المضاد للأكسدة مع مرحلة نضج الفاكهة.

يوضح الجدول رقم (٣,١) تركيب مضادات الأكسدة (الأنثوسيانينات، الفلافانولات والبروأنثوسيانينات(proanthocyanins)، والفلافونولات، والهايدروكسي سينامات(hydroxycinnamates) والكاروتينويدات، وفيتامين ج وفيتامين هـ) لفواكه عناب مختارة شائعة الاستهلاك. توجد كميات كبيرة من الأنثوسيانينات (مايصل إلى ٨١٠٠ملجرام/كيلوجرام) في الفواكه والعناب الملونة تلويناً قوياً بما في ذلك الأويسة، (عنب الأحراج أو عنب الدب bilberries) (فصيلة برية من الأويسة) والكشمش الأسود (black currant) والكرز (cherries) و(cranberry) (من عنب الأحراج) والعنب الأحمر (red grapes) والعليق (raspberries). إن كمية الفلافانولات الموجودة في هذه الفواكه والعناب عامة أقل من ١٥٠ ملجرام/كيلوجرام مع وجود كميات أكبر في الكشمش الأسود وعنب الدب/الأويسة (cranberry) وعنب النبيذ الأحمر والخوخ والبرقوق والعليق الأحمر. وباستثناءات قليلة مثل استثناء عنب الدب والعنب الأحمر، فإن الفواكه والعناب الأخرى وبصفة عامة، تحتوي على قليل من الفلافونولات، ولكن تحتوي على كميات كبيرة من الأحماض الفينولية مثل حمض الهايدروكسي سينامات حيث توجد كميات منه في الكرز (٣٠٠-١٩٣٠ملجرام/كيلوجرام) وفي البرقوق (١٢١-٨٩٦ ملجرام/كيلوجرام) وفي الخوخ (٨١-٧٥٠ملجرام/كيلوجرام). وأيضاً، توجد الفينولات عالية الوزن الجزيئي (high molecular weight phenolics) والتانين (tannins) في الفواكه والعناب مع وجود كميات كبيرة من الإلاجيتانينات (ellagitannins) في توت العليق الأحمر(red raspberries) (٢٢٠٠ملجرام/كيلوجرام) وفي عليق السحاب(cloud berries) (١٨٠٠-٢٦٠٠ملجرام/كيلوجرام)، وتوجد كميات متوسطة منه في الفراولة(٩٠-٢٠٠ملجرام/كيلوجرام)[٤]. عامة، يكون محتوى الفواكه الطازجة والعناب من فيتامين ج

الجدول رقم (٣,١). المركبات المضادة للأكسدة في فواكه وعناب مختارة ومنتجاتها (ملجرام/كيلوجرام وزن طازج).

الفاكهة/أو العناب	انثوسيانينات	فلافونولات وبروانثوسيانينات	فلافونولات	هايدروكسي سيناميات	كاروتينويدات بيتا- كاروتين	فيتامين ج	فيتامين هـ
تفاح	٤-٥ [٤]	صفر-١٥ [١١٦]	١٧-٧٠ [٤، ٧٤]	٢٦٣-٣٠٨ [٤]	٠,٤ [٩٤]	٤٠ [١١٧]	٢ [١١٧]
عصير	–	صفر-٢٩٨ [١١٨]	٢,٥ [١١٩]	٠,١-١٦٢ [١٠، ١٧، ١٢٠]	٠,٢ [١١٧]	٣٠٠ [١١٧]	صفر [١١٧]
الأويسة	٣٤٥٠-٤٦٣٣٥ [٤]	١٣-٢٩ [٤]	٤١-١٩٥ [٤، ١٢]	١٧٠-٣٤٧ [٤]	٠,٥ [٩٤]	١٥٠ [١١٧]	١٩ [١١٧]
شوربة	–	–	٦ [١٢]	–	٠,٠١ [٩٤]	٢٠ [١١٧]	٥ [١١٧]
الأويسة البرية	٣٩٧٠-٤٨٤٠ [٢٩]	٦٣-٧٠ [٢٩]	١١٥-١٢٩ [٢٩]	٢٢٦-٣١٥ [٢٩]	–	–	–
الكشمش الأسود	١٣٠-٨١٠٠ [٤، ٦٢]	٢٠٥-٣٧٤ [٤]	١٣٣-١٥٧ [٤، ١٢]	١٠٤-١٦٧ [٤]	١,٠ [٩٤]	١٢٠٠ [١١٧]	٢٣ [١١٧]
عصير	٢٤ [١٧]	–	٣٦ [١٢]	–	٠,١ [١١٧]	٣٨٠-٤٢١ [١٢، ١١٧]	١١ [١١٧]
كرز – حلو – أحمر	٢٢-٤٥٠٠-٣١ [٣١]	٢٠-٦٣ [٢٨-٣١]	١٠-٢٣ [٢٩]	١٠٠-١٩٠٠ [٢٨-٣١]	١,٢ [٩٤]	٧٠ [١٢١]	١ [١١٧]
عليق السحاب	٧-١٥ [٤]	٢-٦ [٤]	٣٤-٩٠ [٤]	٩٠-١٢٨ [٤]	١,٤ [٩٤]	١٠٠٠ [١١٧]	٣١ [١١٧]
الأويسة الخليجية عصير	٤٦٠-١٧٢٠ [٤، ٦٠، ١٢٢، ١٢٣، ١٢٤] ١٨-٥١٢	٢٨٥ [٤] –	١٣٩-٣٣٤ [١٢٢-١٢٤] –	١٩١ [٤] –	٠,٢ [٩٤] –	١٢٠ [١٢١] –	١٠ [١٢١] –
عنب، طاولة، أحمر	٧٢,٥-٧٦٥ [١٢٥]	١-١٦٠ [١١٨]	١٣-٢٥ [١٢٥]	٥-١٩ [١٢٥]	٠,٣ [١١٧]	٥٠ [١١٧]	٧ [١١٧]
خمر، أحمر	٠,٦-٣٨٥ [١٣، ١٥]	صفر – ٥٠٠ [١١٨]	١٠-٥٥ [١٣، ١٥]	٤-١٣ [١٣، ١٥]	آثار [١٢١]	صفر [١٢١]	صفر [١٢١]
عنب، طاولة، أبيض	صفر [١٢٥]	صفر [١٢٥]	١٠-١٣,٥ [٧٤-١٢٥]	٥,٥ [١٢٥]	٠,٣ [١١٧]	٥٠ [١١٧]	٧ [١١٧]
نبيذ، أبيض	صفر [١١٥]	صفر – ١٠٦ [١٥]	–	١-٣٤ [١٥]	آثار [١٢١]	صفر [١٢١]	صفر [١٢١]
برتقال	–	–	صفر – ٥ [٧٠]	١٣٦-١٦٣ [١٢٦]	صفر-٥ [٧٠، ٧٤]	٥١٠ [١١٧]	٤ [١١٧]
عصير	–	–	–	–	٠,١ [٩٤]	٣٠٠-٤٥٠ [٤١]	٢ [١١٧]
خوخ	صفر-١٧,٨ [٢٧]	٢٤,٥-٧٠٠ [٢٧، ٣]	صفر – ١١,٩ [٢٧]	٥٤-١٤٨ [٢٧]	٠,٩ [٩٤]	٨٠ [١٢١]	١٠ [١٢١]
معلب	صفر [١٢٣]	آثار [١٢٧]	آثار [١٢٧]	١١-٢٩ [١٢٧]	١,٠ [٩٤]	٢٠ [١١٧]	٢٠ [١١٧]
برقوق	١٩-٧٦ [٣١، ٣٧]	١٤٠-٦٠٠ [٣]	٥,٧-٢٧ [٣٧]	٥٠٠-٩٠٠ [٢٣، ٣٠]	٤,٣ [١٢١]	٥٤ [١٢١]	٨,٦ [١٢١]
مجفف قراصيا	صفر [٣٧]	صفر [٣٧]	٤٢ [٣٧]	١٨٠٠ [٣٧]	١,٤ [٩٤]	صفر [١١٧]	١٨ [١٢١]
توت العليق – أحمر	٢٠٠-٢٢٠٠ [٤، ٢٩]	٤-٤٨٠٠ [٢٤، ٢٩]	٦-٣٩ [٤، ٢٩، ١٢٨]	٣-٣٥ [١٢، ٢٩]	٠,١ [٩٤]	٢٩٦-٣٨٠ [١٢، ١١٧]	١١ [١١٧]
عناب نبق البحر	–	–	–	–	١٥ [١٢١]	٢٠٠٠ [١٢١]	٣٢ [١٢١]
الفراولة	٢٠٢-٧٩٠ [٤، ٢٩]	٩-١٨٤ [٤، ٢٩]	٧-١٧٤ [٤، ٢٩، ١٢٨]	١٤-٦٩ [٤، ٢٩]	٠,١ [٩٤]	٤٢٠-٦٠٠ [١٢، ١١٧، ١٢٨]	٦ [١١٧]
مربى الفراولة	٤-٢٢ [١١]		١١,٤ [١٢]		٠,٠٤ [١١٧]	٨٠-٢٣٦ [١٢، ١١٧]	١,٠ [١١٧]

عالياً بينما يكون محتواها من طلائع فيتامين أ (أي الكاروتينويدات) وفيتامين هـ منخفضاً. إن الكشمش الأسود وعليق السحاب والفراولة والبرتقال غنية جداً بفيتامين ج إذ يحتوي كل منها على ١٢٠٠-١٥٠٠ملجرام/كيلوجرام و١٠٠٠ملجرام/كيلوجرام و٥٥٠-١٠٠٠ملجرام/كيلوجرام و٥١٠ ملجرام/كيلوجرام من فيتامين ج، على التوالي. ويوجد استثناء واحد غني بدرجة بالغة بفيتامين ج هو عناب النبق البحري (sea buckthorn berry) ٢٠٠٠ملجراما/كيلوجرام) وبالمثل توجد به كميات كبيرة من البيتا كاروتين (١٥ملجراماً/كيلوجراماً) وفيتامين هـ (٣٢ ملجراماً/كيلوجراماً).

بصفة عامة، تؤدي عمليات التصنيع الغذائي للفواكه والعناب وتحويلها إلى عصائر ومربى وكذلك تجفيفها، إلى خفض كمية المركبات المضادة للأكسدة. على سبيل المثال، فقد ذكر فقد وانخفاض في الأنثوسيانينات في عصائر وهريس الفراولة وفي دبس الفراولة والكشمش الأسود وعصير الأويسة وعصير العليق والنبيذ [٥- ٩]، وكذلك فقد أشير الى حصول هدم في الفينولات (phendlic degradation) أثناء تصنيع عصير التفاح[١٠]. في المقابل، ليس لعمليات التصنيع أي آثار على المحتوى الكيفي للأنثوسيانينات في المربى التجارية المصنوعة من الفراولة والتوت الشوكي والعليق والكشمش الأسود والكرز[١١].

في ممارسات التصنيع المنزلي للعناب (domestic berry processing practices) لوحظ فقد بنسبة ١٥٪ من الكوريستين (quercetin) في مربى الفراولة و٨٥٪ في عصير الكشمش الأسود و٤٠٪ في شوربة الأويسة (bilberry soup) و ٨٥٪ في عصير الـ lingonberry، وذلك جراء عمليات تصنيعها [١٢]. ويتم استخلاص الفلافانولات بكفاءة في سيدر التفاح (عصير التفاح المخمر) وعصير الكشمش الأسود والخمر

الأحمر، وتكون الكميات فيها أعلى مما في المواد الخام [١٣- ١٧]. وقد ذكر حدوث زيادة في حمض الإلاجيك (ellagic acid) في مربى العليق، وذلك غالباً بسبب تحرره من الإلاجيتانينات بالمعاملة الحرارية [١٨]، ذلك بالرغم من أن محتوى مربى الفراولة من حمض الإلاجيك وفقا لهكينين وآخرين(Hakkinen *et. al*)[١٩] يبلغ ٨٠٪ من محتوى الفراولة غير المصنعة منه.

وبالنسبة للمركبات المضادة للأكسدة الأخرى، فإن التقشير (peeling) والعصر(juicing) يؤديان إلى فواقد كبيرة في الكاروتينويدات (طلائع فيتامين أ)، والتي كثيراً ما تفوق الفواقد المرتبطة بالمعاملة الحرارية[٢٠]. زد على ذلك، تختلف ثباتية الكاروتينويدات في مختلف الأغذية حتى عندما يتم استخدام نفس ظروف التصنيع. يتأكسد حمض الأسكوربيك بسهولة في عصيرات الفواكه مثل عصيرات البرتقال والخوخ والجريب فروت والأناناس والتفاح والمانجو، ويفقد عندما تخزن هذه العصائر، إذ قد تتراوح نسبة الفقد بين ٢٩ و٤١٪ على درجة حرارة الغرفة لمدة ٤ شهور تخزين[٢١]. وقد وجد كالت وآخرون(Kalt *et al.*)[٢٢] فروقات ملحوظة في ثباتية الأسكوربات في الخضراوات الليفية الخضراء مقارنة مع الفواكه. على سبيل المثال، في السبانخ يتم فقد أكثر من ٩٠٪ من الأسكوربات خلال ثلاثة أيام بعد الحصاد عندما تخزن على درجة حرارة الجو (ambient temperature)، بينما تكون فواقد الأسكوربات عند تخزين الأويسة البرية\ وتوت العليق والفراولة، قليلة[٢٢].

تختلف النشاطات المضادة للأكسدة للفواكه والعناب ومنتجاتها والمنشورة في دراسات كثيرة، اختلافاً كبيراً، وذلك جزئياً بسبب استخدام أنظمة أكسدة مختلفة وكذلك لاستعمال طرق مختلفة لتحليل المركبات المضادة للأكسدة.لاختبار النشاط المضاد للأكسدة، تم استخدام عصيرات أو مستخلصات الفواكه والعناب والتي أدت

إلى اختلاف في محتويات تراكيب المواد المضادة للأكسدة (different antioxidant compositions) اعتماداً على مذيبات الاستخلاص المختارة لمثلاً المركبات الذائبة في الماء (water soluble compounds) أو المركبات الذائبة في الدهون (lipid soluble compunds) والمستخلصة بطريقة واحدة) أو استخدام الترشيح أو الفلترة (filteration) (مثلاً فواقد محتملة للمركبات المضادة للأكسدة). وقد ركزت الاستعراضات الأدبية المرجعية على الآثار المضادة للأكسدة للفلافونويدات والأحماض الفينولية أكثر من غيرها بالرغم من مساهمة حمض الأسكوربيك والكاروتينويدات والتوكوفيرولات في النشاط المضاد للأكسدة للفواكه والعناب. ولكثير من الفلافونويدات والأحماض الفينولية نشاطات كاسحة أو كانسة للجذور الحرة أكثر وأفضل مما لفيتاميني ج وهـ [٢٣].

خارج نطاق هذه المعالجة، لن نناقش المشكلة التي تنشأ بسبب أن الكفاءة المطلقة والنسبية لكثير من مضادات الأكسدة الطبيعية تختلف اعتماداً على طريقة الاختبار المستخدمة، وخاصة أن طرق الإحاطة بـ أو حجز الجذور الحرة (free radicals trapping) (أي تحاليل الـ DPPH والـ ORDC والـ TEAC والـ TRAP) قد لا تشابه آليات النشاط المضاد للأكسدة متعددة الوظائف المعقدة، لمضادات الأكسدة الطبيعية. وعلى أي حال، من المهم أن نلاحظ أو نذكر أن آليات النشاط المضاد للأكسدة ذات العلاقة بالعديد من مضادات الأكسدة الطبيعية والفينولات العديدة، مثل خلب المعادن (metal chelation) وتثبيط إنزيمات الأكسدة (oxidative enzymes) ... إلخ، قد تم تخطيها ولم يهتم بها في كثير من طرق التحليل الحالية السريعة المستخدمة. بالإضافة لذلك، لم يعط اعتبار في الاختبارات البسيطة لإزاحة الجذور، ذلك، للآثار المحتملة لعوامل: ذوبانية مضادات الأكسدة (antioxidant solubility) والتجزئة (partitioning) والشحنات الأيونية (ionic charge) والتعقيدات/التداخلات (complexing/interaction) مع مركبات أخرى ونوع النشأة (type of initiation) والأس الهيدروجيني (pH) للنظام وغيرها من العوامل، وقد نوقشت هذه المسألة بتفصيل من قبل فرانكيل (Frankel) ومايير

(Meyer)[٢٤]. وكثيراً ما وجد أن جلايكوسيدات (glycosides) الفينولات العديدة أقل نشاطا كمضادات أكسدة مقارنة مع الأجليكونات (aglycones) التي تقابلها في اختبارات إزاحة وكنس الجذور[٢٨]. وعلى أي حال، فإن هذا قد يكون براعةً (artefact) مثل مواد التفاعل الأكثر واقعية، على سبيل المثال، في تحاليل الـ LDL ولايبوسومات الفوسفوليسيثين (phospholecithin liposomes) *خارج الجسم (in vitro)*، يبدو أن موضوع الجلوكوسيد/أجليكون أكثر تعقيداً. عليه، عند تقييم الريوتين والكيوريسيتين (quercetin)عند مستوى إضافة مولية دقيقة، مشابهة، على الـ LDL المحفز بالنحاس خارج الجسم، وجد أن للأول (الريوتين)قوة مضادة للأكسدة أفضل مما للكيوريسيتين وبالمثل، كان حمض الكلوروجينك (Chlorogenic acid) أفضل من حمض الكافييك (caffeic acid) فيما يتعلق بأكسدة الـ LDL البشري خارج الجسم، وذلك عندما تتم الأكسدة باستخدام AAPH[٢٥]، بينما لم يتم إثبات فروقات معنوية بين قوة هذين المركبين كمضادي أكسدة عندما تتم الأكسدة لـ LDL باستعمال أيونات النحاس[٢٦]. إن بعض الفروقات المتحصل عليها في عدة اختبارات نشاط مضاد للأكسدة خارج الجسم بالمركبات المضادة للأكسدة الموجودة في الفواكه والعنب ملخصة وممثلة في الجدول رقم (٣,٢).

الجدول رقم (٣,٢). النشاطات الكاسحة للجذور والمضادة للأكسدة في مختلف أنظمة اختبار حمض الأسكوربيك ومضادات أكسدة فينولية مختارة مستخلصة من الفواكه والعناب والخضراوات .

المركب	النسبة المئوية (٪) لتثبيط أكسدة الـ LDL بمستوى ٥ ميكرومولات GAE [٢٩، ٣٣، ٦٤، ١٢٩]	التثبيط ٪ لأكسدة لايسوسوم الليسيثين بمستوى ١٠ميكرومولات GAE [٦٤]	ORAC (ميكرومول مكافئات ترولوكس) [١٣٠،١٣٢]	TEAC (مليمول مكافئات ترولوكس)[١٣٣]
فلافانويدات	-	-	-	-
نارينجينين			٢,٦٧	٠,٧٢
هيسبيريدين			-	١,٣٧ [٢٣]

تابع الجدول رقم (٣,٢).

المركب	النسبة المئوية (٪) لتثبيط أكسدة الـ LDL بمستوى ٥ ميكرومولات GAE [٢٩، ٣٣، ٦٤، ١٢٩]	التثبيط ٪ لأكسدة لايسوسوم الليسيثين بمستوى ١٠ ميكرومولات GAE [٦٤]	ORAC (ميكرومول مكافئات ترولوكس) [١٣٠،١٣٢]	TEAC (مليمول مكافئات ترولوكس) [١٣٣]
فلافونولات				
كايميفيرول			٢,٦٧	١,٠٢
كيورسيتين	٥٠,٦		٣,٢٩	٢,٨٨
ريوتين	٦٧,٦		٠,٥٦	٢,٤٠ [٢٣]
ميريسيتين	٦٨,١		٤,٣٠	٣,١٠ [٢٣]
الفلافان - ٣ أولس				
كاتيشين	٨٧,٨	-	٢,٤٩	٢,٤٠ [٢٣]
إبكاتيشين	٦٧,٦	-	٢,٣٦	٢,٥٠ [٢٣]
بروسيانيدينات				
أنثوسيانينات				
سيانيدين	٧٩,٤	طليع أكسدة	٢,٢٠	٢,٨٠
مالفيدين	٥٩,٣	٢٣,٩	٢,٠٠	١,٨٠
بيلارجونين	٣٩,٠	طليع أكسدة	١,١٠	١,٣٠ [٢٣]
ديليفيندين	٧١,٨	طليع أكسدة	١,٨٠	٤,٨٠
هايدروكسي				
سينامات	٢٤,٥		١,٠٩	١,٥٦
ب- كويماريك	٢٤,٣		١,٣٣	١,٧٥
فيروليك	٩٦,٧		٢,٢٣	٠,٩٩
كافييك	٩٠,٧			
كلوروجينيك				

تابع الجدول رقم (٣,٢).

المركب	النسبة المئوية (٪) لتثبيط أكسدة الـ LDL بمستوى ٥ ميكرومولات GAE [٢٩، ٣٣، ٦٤، ١٢٩]	التثبيط ٪ لأكسدة لايسوسوم الليسيثين بمستوى ١٠ ميكرومولات GAE [٦٤]	ORAC (ميكرومول مكافئات ترولوكس) [١٣٠،١٣٢]	TEAC (مليمول مكافئات ترولوكس) [١٣٣]
أخرى	٤٥,٢(عند ١٠	٢,٥(عند ١٠		
حمض أسكوربيك	ميكرومول)	ميكرمول)	٠,٥٢	١,٠٥
حمض الجاليك	٦٣,٣		١,٧٤	٣,٠١ [٢٣]
حمض الإ لاجيك	صفر- ٣٦		-	-

(٣,٣) الفواكه الحجرية (ذات النواة الحجرية)

Stone Fruits

تشمل الفواكه الحجرية الدراق nectarines (*Prunus persica* var nucipersica) والخوخ peaches [(*Prunus persica* L.)] والبرقوق plums [(*Prunus domestica*)] والكرز الحلو sweet cherries [(*Prunus avium* L.)] والكرز الحامض sour cherries [(*Prunus cerasus* L.)]. وبصفة عامة يوجد حمض الأسكوربيك بتركيزات عالية في لحم (لب) الفواكه (fruit flesh) ولكن يحتوي جلد الفواكه (قشرتها) على كميات أكبر من الفينولات مقارنة بمحتوى لحم الفواكه منها. عليه، ففي دراسة للمركبات الفينولية في الدراق والخوخ والبرقوق، أشير إلى أن الأنثوسيانينات والفلافونولات [الأخيرة كجلوكوسيدات كيورسيتين بشكل أساسي (quercetin glucosides)] موجودة بشكل شبه مطلق في الأنسجة القشرية[٣]. وعلى أي حال، توجد الفلافانولات و تحديدا

الكاتشينات والايبكاتشينات والبروسيانيدين بي١ (procyanidin B1) وغيرها من البروسيانيدنينات في لحم الفواكه، أيضاً، وبمتوسط يتراوح بين ١٠٠-٧٠٠ ملجرام/كيلوجرام في لحم الدراق والخوخ، ويميل المحتوى إلى أن يصبح أعلى في أصناف الخوخ ذات اللحم (اللب) الأبيض مما في الأصناف ذات اللب الأصفر[٣، ٢٧]. يحتوي البرقوق على مستويات أعلى من الايبكاتشينات تفوق محتواه من الكاتيشينات مع بلوغ كمية هذه الفلافانولات مدى يتراوح بين ٥ و٥٠ملجرام/كيلوجرام وزن طازج للبرقوق الكامل[٢٨]. وتتراوح القيم الأحدث للفلافانولات الكلية، والتي تشمل البروسياندينات في لب البرقوق وحدها، بين ١٤٠-٦٠٠ ملجرام/كيلوجرام وزن طازج (الجدول رقم ٣,١)[٣]. وقد تكون القيم الأعلى المتحصل عليها في الدراسات الأكثر حداثة[٣] بسبب كل من تقنيات الاستخلاص الأكثر شمولاً وكذلك بسبب استخدام طرق تحليل أفضل.

يبدو أن الكرز الحلو والحامض أغنى بالأنثوسيانينات وبمشتقات حمض الهيدروكسي سينامك (hydroxy cininnamic acid) مقارنة بالخوخ والدراق والبرقوق. ويحتوي الكرز الحلو على ٣٥٠٠-٤٥٠٠ملجرام/كيلوجرام أنثوسيايننات و١٠٠-١٩٠٠ ملجرام/كيلوجرام هايدروكسي سينامات بصورة حمض كافييك (caffeic acid) ومشتقات حمض ب- كويوماريك (P-coumaric acid derivative) حيث قد يصل محتواه من حمض الـ ٣'- ب كويومارايل كوينيك (3'-P-coumaryl quinic acid) بصفة خاصة إلى ما بين ٥٠- ٧٥٪ ومحتواه من النيوكلوروجينيك (neochlorogenic acid) إلى ١٥-٦٠٪ من الهايدروكسي سينامات، اعتماداً على الصنف (variety)[٢٨-٣٠]. ويذكر أن الكرز الحامض يحتوي على مستويات أعلى من الفلافان — ٣- أولس (flavan-3-ols) مقارنة بالكرز الحلو، وبصفة أساسية الإبكاتشين والكاتشين ويقدر المحتوى الكلي منهما في الكرز الحامض بمدى ٧٠ إلى ١٧٠ملجراماً/كيلوجراماً مقابل ٢٠ إلى

٦٠ ملجراما/كيلوجراما في الكرز الحلو (جدول رقم ٣,١) [٢٨- ٣١]. تظهر هذه المركبات فرديا، نشاطا مضاداً للجذور (antiradical activity) قوياً، على سبيل المثال، في تحليل الـ DPPH خارج الجسم، عندما يقيم في تركيزات مولارية دقيقة [٣٢] وكذلك تعتبر الفلافانولات مثبطات فعالة لأكسدة الـ LDL البشري خارج الجسم [٣٣]. يعتبر الكاتشين، بصفة خاصة، أحد المكونات الفينولية الفردية الموجودة بمستويات عالية في الخمر (النبيذ) الأحمر وله نشاط قوي مضاد للأكسدة في تثبيط أكسدة الـ LDL البشري خارج الجسم[١٥]. لقد تمت تنقية (استخلاص) عدد من مركبات الفلافانون (flavanone) والفلافون (flavone) والفلافونول (flavonol) وكذلك استرات ميثايل حمض الكلوروجينيك وبعض مشتقات السيناموال الجديدة (some novel cinnamoul derivatines) —وعلى وجه التحديد السايكلوبينتا ٢-٣ و٢-٥ دايولس لحمض الكافييك (namely the cyclopenta -2,3 and 2,5-diols of caffeic acid) من بعض أصناف الكرز الحامض مثل البالاتون (balaton) والمونتمورينسي (montmorency) [٣٤]. وفي تحليل للنشاط المضاد للأكسدة باستخدام لايبوسومات الفوسفاتيديل كولين (phosphatidyl choline liposomes) كمادة تفاعل للأكسدة (oxidising substrate)، أظهرت مركبات الكرز الحامض الجديدة، نشاطات مضادة للأكسدة مشابهة ومقارنة مع نشاطات الـ TBHQ والـ BHT وحمض الكافييك[٣٤]، وعلى أي حال، فإن معرفتنا للوجود الكمي لهذه المركبات في الكرز قليلة.

تتفوق مستخلصات صنفين من الكرز الحلو على مستخلصات مختلف أنواع العناب (الأويسة البرية والتوت والتوت الشوكي والفراولة) فيما يتعلق بتثبيط أكسدة الدهون خارج الجسم في نظام الفوسفاتيديل ليسيثين النموذجي (lipid oxidation in an in vitro phosphatidyl lecithine model system)، وفي المقابل كانت النشاطات المضادة

للأكسدة النسبية لنفس مستخلصات الكرز في أكسدة الـ LDL البشرية خارج الجسم، أقل من النشاطات المعتادة لأكسدة التوت الشوكي وتوت العليق، ولكن أعلى أو أكبر من نشاطات الأويسة (عنب الدب والأحراج) والفراولة، وذلك عندما تم التقييم عند نفس التركيز المولاري الدقيق البالغ ١٠ ميكرومولات فينولات كلية[٢٩]. ارتبطت النشاطات المضادة للأكسدة لمستخلصات العناب الفينولية مقابل(باستخدام) لايبوسومات الليثيسين ارتباطاً إيجابياً وثيقاً معنوياً (significantly positively correlated) مع محتواها من الهايدروكسي سينامات، ولكن ارتبطت قوة مضادات الأكسدة في مستخلصات العناب بكمية الفلافونات بصرف النظر عن هل تم ذلك باستخدام أكسدة الـLDL خارج الجسم أم تم استخدام نظام لايبوسوم الليسيثين[٢٩]. وقد وجد أن مستخلصات الكرز الحلو هي الأفضل من بين عدد كبير من الفواكه الأخرى فيما يتعلق بتثبيط أكسدة مخزون LDL+VLDL خارج الجسم. للكرز الحلو قدرة تثبيط أكسدة IC_{50} (الكمية المطلوبة لتثبيط الأكسدة بنسبة ٥٠٪) تبلغ فقط ٠,٠١ ميكرومول فينولات كلية، بينما يأتي العنب الأحمر في المرتبة الثانية بقدرة تثبيط أكسدة IC_{50} تبلغ ٠,٢٧ ميكرومول[٣٥]. و للدراق والخوخ والبرقوق قوة أقل ويأتي ترتيبها في تدريج النشاط المضاد للأكسدة في الدرجات الرابعة عشر والخامسة عشر والعاشرة، على التوالي.

أثبت أن الفينولات الكلية بتركيز ١٠ ميكرومولات فينولات كلية كمكافئات لحمض الجاليك المستخلصة من أصناف خوخ الكلينجستون تثبط أكسدة الـ LDL البشري خارج الجسم بنسبة ٤٤-٨٤٪ اعتمادا على نوع الصنف[٢٧]. أيضاً، أظهرت مستخلصات لب وقشر الخوخ نشاطا مثبطا لأكسدة الـ LDL خارج الجسم حيث تحتوي مستخلصات قشور الخوخ فينولات كلية أكثر وتتراوح بين ٩١٠ و١٩٢٠ مليجرام/كيلوجرام كمكافئ حمض جاليك مقارنة بما تحتويه مستخلصات

اللب التي تتراوح مستويات الفينولات فيها بين ٤٣٠ و٧٧٠ ملجرام/كيلوجرام: فقد وجد شانج وآخرون Chang *et. al.*[٢٧] علاقة إحصائية خطية بين النشاط النسبي المضاد للأكسدة وتركيز الفينولات الكلية لمستخلصات الخوخ البالغة ٠,٧٦. وعليه، فقد وجد أن النشاط النسبي المضاد للأكسدة لمستخلصات القشرة أفضل من نشاط مستخلصات الخوخ كاملاً أو مستخلصات لب الخوخ، بالرغم من أن نسبة التثبيط عند ١٠ميكرومولات كانت في مدى متساو لكل أنواع مستخلصات الخوخ. وتبرهن هذه النتائج على أن النشاط المضاد للأكسدة واسع التوزيع في الفينولات المستخلصة من الخوخ. تنحصر الأنثوسيانينات في الخوخ بصفة أساسية في نسيج القشرة[٣، ٢٧]. وعلى أي حال، عندما تم تقييم النشاط المضاد للأكسدة لمستخلصات خوخ الكلينجستون مقابل أكسدة الـ LDL خارج الجسم، لم يثبت ارتباط معنوي بين هذا النشاط المضاد للأكسدة والأنثوسيانينات. في المقابل، وجد ارتباط وثيق(r=0.96) بين النسبة المئوية للنشاط التثبيطي واحمرار (redness) مستخلصات الخوخ الكلية عندما قيس اللون بتدريج هنتر (Hunter scale)[٢٧].

يحتوي البرقوق على مستويات عالية من أحماض الهايدروكسي سينامك(الجدول رقم ٣,١)، وبخاصة حمضا النيوكلورجنيك والكلوروجنيك (neochlorgenic & choroenic acids) مع النيوكلوروجنيك كمركب سائد إذ يتراوح محتوى البرقوق منه بين ٥٠٠ و٧٧٠ملجرام/كيلوجرام وزن طازج[٢٨]. وفردياً، تظهر هذه المركبات نشاطا مضادا للأكسدة قويا في أكسدة الـ LDL البشري خارج الجسم، وقد ثبت أنها تثبط أكسدة الـ LDL خارج الجسم تثبيطاً تاماً عند مستويات إضافة تبلغ ١٠ ميكرومولات كفينولات كلية [٢٦]. وجد أن مستخلصات البرقوق المختبرة خارج الجسم، عملت كمثبطات أفضل لأكسدة الدهون في ميكروسومات وفوسفاتايديل

كولين كبد الإنسان مقارنة بتثبط مستخلصات الخوخ والتفاح والجريب فروت والكمثرى[٣٦]. أوضحت تحاليل المستخلصات الميثانولية لأصناف البرقوق غير المصنع المحصود طازجاً لنوع الـ La petite d'agen ، أن متوسط التركيزات الفينولية فيها قد بلغ حوالي ١١٠٠ملجرام/كيلوجرام وزن طازج ، وبلغ وزن حمض النيوكلوروجينيك ٧٣٪ من وزن الفينولات (٨٠٧ملجرام/كيلوجرام) وكون حمض الكلوروجنيك ١٣٪ منها (١٤٤ملجرام/كيلوجرام) وقد وجدت كميات بسيطة من حمض الـ ٣'-كويوماريل لكوينيك 3'-caumary lquinic acid (١٠ملجرامات/كيلوجرام)[٣٧]. وقدرت مستويات الأنثوسيانينات في هذه الأصناف من البرقوق بـ ٧٦ملجراماً/كيلوجراماً ، بينما وجد فيها ٥٤ملجرام/كيلوجرام كاتشينات و٢٧ملجرام/كيلوجرام فلافونولات أخرى ، بصفة أساسية ريوتين (rutin)[٣٧]. وفي دراسة حللت فيها ٥ أصناف من البرقوق المزروعة في كالفورنيا لمحتواها من الفينولات ، وجدت مستويات عالية من الأنثوسيانينات ، حوالي ١٦٠٠ملجرام/كيلوجرام وزن طازج في جلد قشرة البرقوق الأزرق(blue plum) صنف أنجلينو(Angeleno) ، والسائدان من الأنثوسيانينات في هذا الصنف هما السيانيدين ٣- جلوكوزايد 3-glucoside cyanidin) حوالي ١٠٤٠ملجرام/كيلوجرام والسيانيدين —٣— ريوتينوزايد -3- cyanidin) rutinaside) (٥٦٠ملجرام/كيلوجرام). وتحتوي أصناف البرقوق الحمراء والزرقاء الأخرى ، وبصفة أساسية ، على نفس هذين الجلوكوزايدين الأنثوسيانينية في قشرتها ، ولكن بمستويات منخفضة تتراوح بين ١٣٠ و٧٠٠ملجرام/كيلوجرام. وفي كل أصناف البرقوق الزرقاء والحمراء التي تم تحليلها ، وجدت مستويات بسيطة من الأنثوسيانينات في الجزء اللحمي فقط[٣]. في البرقوق المزال الأنوية (pitted prunes) ، لا توجد أنثوسيانينات ولا كاتيشينات ويسود حمض النيوكلوروجنيك الهايدروكسي سينامات

مكونا ٩٨٪ من وزن المادة الفينولية التي بلغت التركيزات المتوسطة لها ١٨٤٠ملجرام/كيلوجرام[٣٧]. لقد أثبت أن مستخلصات البرقوق المجفف وعصائرها تثبط الأكسدة المحفزة بواسطة النحاس، للدهون في الـ LDL البشري وبدرجة معنوية عند مستويات اختبار ٥- ١٠ميكرومولات، مع إظهار مستخلصات البرقوق الجاف نشاطاً مضاداً للأكسدة أعلى مقارنة بالعصير[٣٧]. وقد قيمت قياسات الـ ORAC على أساس وزن يبلغ١٠٠ جرام، فاحتلت قوة النشاط المضاد للأكسدة للبرقوق الجاف أي (القراصيا) مرتبة أكبر قوة من بين قوى النشاط المضاد للأكسدة لمدى من الفواكه الأخرى. وعلى أساس استخدام هذا المقياس، فإن البرقوق المجفف قد حصل على درجة مضادة للأكسدة تبلغ ٥٧٧٠، بينما حصل البرقوق الطازج على ٩٤٩[٣٨]، وعلى أي حال، فإن جزءاً من الزيادة قد يكون بسبب زيادة المادة الجافة في البرقوق المجفف مقارنة بكميتها في البرقوق الطازج.

(٣,٤) الموالح (الحمضيات)

Citrus Fruits

تتميز الموالح(Citrus fruits) باحتوائها على مستويات عالية من حمض الأسكوربيك وكذلك بمستويات عالية نسبياً من فلافونويدات معينة. تحتوي الحمضيات في قشورها على مقترنات حمضي الجلوكاريك والجالاكتاريك المميزين والتابعة لأحماض الهيدروكسي سينامك (unique glucaric and galactaric acid conjugates of hybroxycinnamic acids) وهذه المقترنات أساساً هي فيرولويال (ferulyl) و ب-كويوماروبال (P-coumeroyl) بمستويات ١٧٠-٢٥٠ملجرام/كيلوجرام في البرتقال وأقل بمقدار ٣-١٠أضعاف في الليمون والجريب فروت (grapefruits)[٣٩، ٤٠]. ويبدو أن القوى المضادة للأكسدة لهذه المقترنات المحددة، لم تختبر بطريقة نظامية (not systematically tested).

يعتبر حمض الأسكوربيك واحداً من العناصر التغذوية الرئيسة في الموالح، وذلك لنشاطه كفيتامين ج ويبدو من الناحية الظاهرية(plausible) أن لوجوده أثراً في قوة النشاط المضاد للأكسدة لمنتجات الحمضيات. وتتراوح مستويات حمض الأسكوربيك في مختلف منتجات عصير الموالح (عصير البرتقال وعصير الجريب) المصنعة في فلوريدا بين أقل من ٣٠٠ و٤٥٠ملجرام/لتر[٤١].

الفلافونويدات السائدة في الجزء المأكول من الحمضيات موجودة في صورة هيسبيريدين(hesperidin)، وهو مركب له نشاط مضاد للأكسدة ومضاد للجذور محدود باستخدام أنظمة التحاليل الاختبارية المختلفة[٢٣]. وتتراوح تركيزات الهيسبيريدين في الموالح بين ٥٤٠٠ و٥٥٠٠ملجرام/كيلوجرام وزن جاف، اعتماداً على تحليل ٦٦ نوعاً مختلفاً من الحمضيات[٤٢]. عند تقييم كفاءة عصير البرتقال في حجز جذور الـ ABTS في تحليل الـ TEAC، عُزي النشاط المضاد للأكسدة لعصير البرتقال أساساً لوجود الهيسبيريدين والنارينجين (naringin) والناريريوتين (narirutin)[١٧]. وفي المقابل، لم تُظهر عصيرات البرتقال والتانجيرين (Tangerine) والجريب فروت ولا حتى الهيسبريدين نشاطا مضادا للأكسدة على أو في الـ LDL البشري بعد وصوله للذروة في البلازما[٤٣]، بالرغم من أن مستخلصات الجريب فروت، قد ثبطت أكسدة الدهون لميكروسومات كبد الإنسان المحدثة بالأسكوربات/الحديد خارج الجسم بنفس درجة أكسدة مستخلصات الخوخ لها، ولكن بكفاءة أقل مما فعلت مستخلصات البرقوق، وقد أظهرت نشاطا مضادا للأكسدة ضعيفا جداً عندما تمت أكسدة نفس ميكروسومات الكبد بالـ NADPH أو عندما كانت مادة تفاعل الأكسدة هي الفوسفاتيديل كولين[٣٦].

تحتوي الزيوت الأساسية للموالح (essential oils) على عدد كبير من المكونات الطيارة (volatile components) وبصفة خاصة مستويات عالية من الليمونين (limonene)

الذي له آثار كاسحة للجذور ضد الـ DPPH ، ويظهر هذا في الزيوت الأساسية لليمون الكوري (korean lemon) صنف أيشانج (lChang) ولايم تاهيتي (Tahiti lime) وليمون الايوريكا (Eureka lemon) إذ وجد أنها كاسحات جذور قوية ، وبصفة أساسية في الـ DPPH خارج الجسم [٤٤]. وبالإضافة لذلك ، تظهر المكونات الطيارة الفردية الأخرى للموالح مثل التيربينولين (terpinolene) والجيرانيول(geranrol) والجاما – تيربينين (gama terpinene) نشاطاً كاسحاً للجذور على الـ DPPH[٤٤]. وعلى أي حال ، لم تثبت أي علاقات واضحة بين مكونات زيوت أساسية محددة أو تراكيب زيوت أساسية محددة من جهة وكفاءة النشاط الكاسح للجذور من الجهة الأخرى. تحتوي مستخلصات قشور وبذور الموالح على فلافانونات جليكوزيليتية (glyscosyleted flavanones) وفلافونات عديدة الميثوكسي (polymethoxylated flavones) خاصة النارينجين والنيوهيسيبريدين (neohesperidin) والهيسبيريدين والناريريوتين (narirutin) ، وكذلك تحتوي على الهيدروكسي سينامات مع ارتفاع محتوى القشور من الفلافانونات بدرجة أعلى من مستوياتها في البذور[٤٥، ٤٦]. وفي نظام نموذجي وباستخدام السيترونيلال (citronellal) كمادة تفاعل ، أظهرت مستخلصات بذور مختلف الموالح نشاطاً مضاداً للأكسدة أكبر من نشاط مستخلصات القشور ، ولكن لم توجد علاقات واضحة بين النشاط المضاد للأكسدة و التركيب الفينولي لمستخلصات القشور والبذور[٤٥]. و بناء على ما تقدم ، يتضح أن منتجات الموالح تحتوي على مدى من أنواع المركبات المضادة للأكسدة المختلفة ، والتي إضافة إلى ذلك ، تتوزع توزعا مختلفاً في الأجزاء المختلفة للفاكهة.

(٣,٥) العنب
Grapes

يحتوي العنب *(vitis vinifeara and vitis lubrucama)* وخاصة أصناف العنب داكنة الحمرة (dark red varieties) على كميات وافرة من الفلافونويدات وكميات كبيرة

نسبيا من الهيدروكسي سينامات، ولكل منها نشاطات مضادة للأكسدة قوية في مختلف أنظمة التحليل والاختبارات. وجد النشاط المضاد للأكسدة للخمر (النبيذ wine) اهتماماً زائداً، وذلك بسبب فوائدها الفسيولوجية المحتملة (possible physiological benefits). وعلى أي حال، فإن كثيراً من الفينولات الموجودة في العنب الطازج وعصير العنب هي أيضا مضادات أكسدة قوية في مختلف الاختبارات خارج الجسم، والتي تشمل مواد تفاعل بيولوجية دهنية مناسبة، وبصفة خاصة الـ LDL البشري. توجد مركبات الفينولات العديدة بشكل أساسي على صورة جلوكوزيدات (glucosides) في العنب الطازج وعصير العنب، بينما توجد الفينولات في الخمر أساساً، على صورة أجليكونات (aglycones). وبصفة عامة، تعتبر الجلكزة (إضافة الجلوكوز glycosylation) مضعفة (dampen) للقوة المضادة للأكسدة للفينولات العديدة، ولكن المعلومات المتوافرة في هذا الموضوع متناقضة، إذ إن أثر إضافة السكر وبدوره ما يحدث من ذوبانية لمضاد الأكسدة (antioxidant solubility) والتجزئة (partitioning) يعتمد بدرجة كبيرة على النظام الموجود (system dependent).

اعتماداً على النوع، فقد يحتوي العنب الأحمر على حوالي ١٠٠-٤٠٠٠ملجرام/كيلوجرام أنثوسيانينات، ٥-٢٨٥ملجرام/كيلوجرام فلافونولات أساساً في شكل ريوتين ومن ٠- ٢٥ملجرام/كيلوجرام فلافانولات و٢-٢٥ملجرام/كيلوجرام هايدروكسي سينامات ومستوى منخفضاً جداً من أحماض الهيدروكسي بنزويك (hydroxy benzoic acids) ونادرا ما توجد فيتامينات ج وهـ أو الكاروتينويدات (الجدول رقم ٣,١)[٣١]. وباستثناء الهيدروكسي سيانمات الذي يتساوى محتوى العنب الأبيض مع محتوى العنب الأحمر منه، تقريباً، إلا أن مستوى الفينولات في العنب الأبيض يقل بمقدار ٢٠-٢٥ ضعفاً مما في العنب الأحمر الداكن

اللون، كما أن العنب الأبيض لا يحتوي على أنثوسيانينات[٢، ٣١]. وتحتوي أنواع معينة من العنب الأبيض على فلافونولات، وبصفة أساسية على صورة ريوتين، وبنفس المستويات التي توجد بها في العنب الأحمر. تتم أسترة هايدروكسي سينامات العنب إلى حمض التارتريك (tartaric acid) بشكل متميز، وبصفة عامة، توجد تارتارات- الكافيول — كويوماروريال- و تارتارات الفيريولوريال (caffeoyl coumaroyl - and feruloyl tartrates) في لب العنب (grape plup).

توجد الفلافونويدات والهايدروكسي سيانمات الحرة وأحماض الهيدروكسي بنزويك بصفة أساسية في جلد (قشور) وبذور العنب، ولكن يعتمد المستوى والتركيب بدرجة كبيرة، على نوع العنب. وحيث إن قشرة وبذور العنب (خاصة العنب الأحمر) غنية بدرجة خاصة بالمركبات الفينولية، فإن طريقة الاستخلاص المستخدمة لاستخلاص الفينولات من العنب كله تؤثر تأثيراً كبيراً على نواتج المواد الفينولية وكذلك على القوة المضادة للأكسدة للمستخلصات. وعليه فاستخدام أوقات ممتدة يلامس فيها المذيب العنب (exteded solvent contact times) أي إلى ما قد يتراوح ما بين ٢٤ و١٦٥ ساعة، وكذلك سحق (crushing) البذور قبل الاستخلاص، يمكّن من الحصول على الفلافان — ٣- أولس (flavan-3-ols) والهايدروكسي بنزوات (hydroxybenzoate) (أي المركبات المضادة للأكسدة ذات القوة المعتبرة)— بكميات كبيرة في مستخلصات العنب الطازج، بينما تكون غير موجودة تماماً في مستخلصات العنب المنتجة في فترة استخلاص قصيرة (short extraction) على سبيل المثال، تلامس المذيب والعنب لمدة دقيقة واحدة فقط[٢].

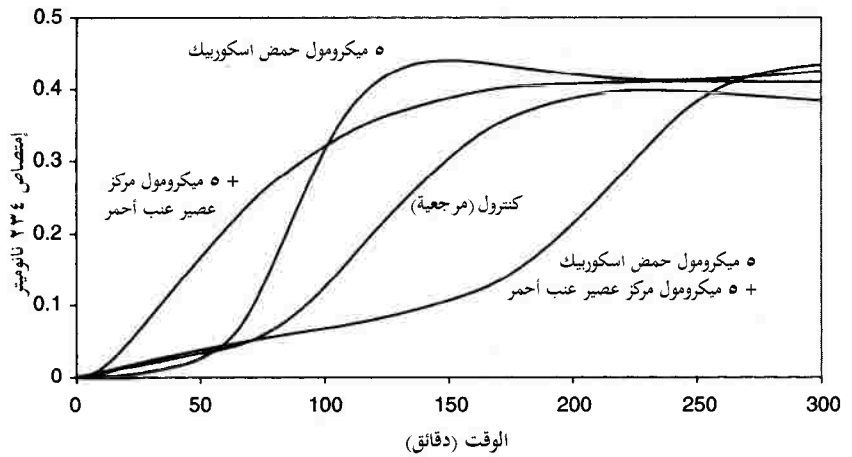
يثبط الخمر الأحمر (النبيذ الأحمر red wine) ومستخلصات مختلف أنواع العنب الطازج ومستخلصات جلد (قشرة) العنب (grape skin extract) وعصير العنب

الأمريكي صنف الكونكورد (American Concord grape juice) وعصيرات العنب الأحمر الأوروبية (European red grape)، أكسدة الـ LDL البشري خارج الجسم، ويرتبط هذا النشاط المضاد للأكسدة بقوة بالمركبات الفينولية [٢، ٤٧- ٥٠]. ليس فقط أن النشاطات المضادة للأكسدة لعينات العنب المخففة المتشابهة في التخفيف قد وجدت أنها متناسبة مع تركيزات الفينولات الكلية، ولكن أيضا في حالات معينة ترتبط القوة المضادة للأكسدة بمستويات المجموعات المختلفة للمركبات. وعليه، فإن القوة المضادة للأكسدة النسبية فيما يتعلق بأكسدة الـ LDL البشري خارج الجسم ترتبط ارتباطاً وثيقاً بمستويات الأنثوسيانينات والفلافونولات في مستخلصات العنب الطازج؛ ففي عصير عنب الكونكورد وعصير العنب الأحمر الأوروبي ارتبط هذا النشاط ارتباطاً وثيقاً بمستوى الأنثوسيانينات، ولعينات من عصير العنب الأبيض، ارتبطت القوة المضادة لأكسدة الـ LDL بمستويات الهايدروكسي سينامات والفلافان — ٣- أولس-3-flavans) ols) [٢، ٤٩، ٥٠]. وأيضاً، تثبط مستخلصات العنب الطازج كلا من تطور هيدروكسيزيدات الدهون (lipid hydroxsides) وهدمها لإنتاج الهكسانال (hexanal) في الليثيسين (lecithin) في اللايبوسومات، وترتبط القوة المضادة للأكسدة النسبية إحصائياً، بالفينولات الكلية[٥١]. وبمقارنة المعلومات/البيانات المتحصلة من أكسدة الـ LDL البشري خارج الجسم، وجد أن مستخلصات العنب التي تظهر أعلى نشاط مضاد للأكسدة على ليبوسومات الليثيسين (lecthin liposomes) هي مستخلصات أنواع المائدة الحمراء (الريد جلوب (Red Globe) والإمبيرور (Emperor)) ومستخلصات أصناف عنب النبيذ الأبيض (white wine grape varieties) (أي الشاردوناي (Chardonney) والساوفيجنون بلانك (Sauvignon Blanc))؛[٥١] ولهذه المستخلصات قوة مضادة للأكسدة ضعيفة على الـ LDL البشري خارج الجسم[٢]. وقد وجد أن إزالة

المركبات الفينولية بواسطة حلب البوليفينايل – بوليبابروليدون – (polyvinyl polypyrrolidone stripping) يزيل أو يلغي النشاط المضاد للأكسدة لعصير العنب، ولا يظهر خليط من الأحماض الكاربوكسيلية الممثلة (representive carboxylic acids) للنبيذ الأحمر نشاطا مضادا للأكسدة[١٦]. ومن المثير للدهشة أن وجود حمض الأسكوربيك نوعا ما في عصير عنب الكونكورد، لم يكن له نشاط مضاد للأكسدة كما لوحظ ذلك في أكسدة الـ LDL خارج الجسم [٤٧].

وفي المقابل، فإن الإضافة المولارية المكافئة (equilmolar addition) لحمض الأسكوربيك (٥ ميكرومولات) لعينات من عصير العنب الأحمر الأوربي رفعت النشاطات المضادة للأكسدة لعصيرات العنب الأحمر، أي أكسدة الـ LDL البشري خارج الجسم، بدرجة معنوية (الشكل رقم ٣,١). إن المحتوى الفينولي لعصيرات عنب الكونكورد تغلب فيه الأنثوسيانينات، وتتراوح مستوياتها بين حوالي ٣٠٠ و٤٥٠ملجرام/ليتر[٤٩]، بينما المركب السائد، وهو نفسه المساهم الأساسي في اللون الداكن البنفسجي المزرق (dark purpule-bluish) هو الديلفينيدين أو–٣– مونوجلوكوزايد (delphindin –O-3- monoglucoside). وفي نظام تحليل النشاط المضاد للأكسدة الـ ORAC المستخدم فيه بيتا فايكوإيريثين (β- phycoerythrin) كمادة تفاعل للأكسدة، أظهر عصير عنب الكونكورد من بين عصائر الفواكه التجارية، أعلى نشاط مضاد للأكسدة، وجاء بعده عصير الجريب فروت ثم عصير الطماطم وعصير البرتقال وعصير التفاح[٥٢]. تعتبر المستخلصات الفينولية من لب العنب الأحمر (red grape pomace) الذي تبقى بعد إنتاج الخمر الأحمر، والكاتشينات والبروسيانيدينات (procyanidins) المستخلصة من بذور العنب، مثبطات فعالة لأكسدة الـ LDL البشري خارج الجسم[٢٦، ٣٣]. وتعمل البروسيناندينات من بذور العنب ككاسحات لأكسجين

الجذور الحرة(free radical oxygen scavengers) في الأنظمة النموذجية المائية خارج الجسم (in aqueous in vitro model systems) ، مع ملاحظة أن البروسياندين بي ٣٢ – أو – جالات(procyandin B2 3- O- gallate) هو أقوى مركب فيها[٥٣]. وعطفا على ذلك ، يلاحظ أن النشاط المضاد للأكسدة الملحوظ للعنب الطازج وعصير العنب يرجع للمكونات الفينولية المختلفة ، ولكن ترتبط الفعالية المضادة للأكسدة في أنظمة الأكسدة المختلفة بالأنواع الفينولية المميزة وتركيزاتها النسبية في مختلف العينات.



الشكل رقم (٣,١). أثر إضافة حمض الأسكوربيك على النشاط المضاد للأكسدة لمُرَكَّز عصير العنب الأحمر الأوروبي، على أكسدة البروتينات الشحمية المنخفضة الكثافة للإنسان خارج الجسم

(٣,٦) التفاح
Apple

أظهر التفاح نشاطاً مضاداً للأكسدة قوياً في أكسدة الميثايل لينوليت (methyl linoleate) ، بالرغم من أن محتوى مستخلصات التفاح المختبرة من الفينولات الكلية منخفضة وكذلك منخفض محتوياتها من الأسكوربيك[٤، ٥٤]. يمثل نشاط فيتامين ج في

عصير التفاح جزءاً بسيطاً من النشاط الكلي المضاد للأكسدة، مع اعتبار أن حمض الكلوروجينيك وجلوكوزيدات الفلوريتين(phloretin glycosides) هي الأكثر تواجدا كمضادات أكسدة [١٧، ٥٥]. يصل مستوى الدايهايدروكالكونات (dihydrochalcones) مثل جلوكوزيدات الفلورتين والفلورزدين (phloridzin) في عصير التفاح إلى ٥-٢٢٣ملجرام/كيلوجرام، وهذا المحتوى أعلى مما يوجد في التفاح الطازج[٥٥]. ووفقاً لبلمب وآخرين (Plumb *et al.*,)[٣٦]، يساهم حمض الكلوروجنيك بحوالي ٢٧٪ من النشاط الكلي الكاسح للجذور الهايدروكسيلية (scavenging hybroxyl radicals) الموجود في مستخلصات التفاح. تظهر الفينولات العديدة المستخلصة من لب تفاح جالا مثل الإيبيكاتشين ومشابهاته في الصيغة الجزيئية الثنائية (dimer) (البروسيانيدين ب٢ procyandin B2) والثلاثية(trimer) والرباعية (tetramer) والأوليجومير (oligomer) وجلوكوزيدات الكيورستين (quercetin glucosides) وحمض الكلوروجنيك والبالوريدزين والـ٣- هايدروكسي- فلورزدين (3- hydroxy-phlorizidin) نشاطات مضادة للأكسدة باستخدام نظام بيتاكاوروتين حمض اللينوليك (beta-carotene linoleic acid system) والنشاطات الكاسحة للجذورلل DPPH[٣٦]. أثناء الإنتاج التقليدي لعصير التفاح بالضغط المباشر (straight pressing) أو معاملة اللب بالإنزيمات (pulp enzyming) تتبقى أكثر من ٨٠٪ من جلوكوزيدات الكيوريسيتين في الكيك المضغوط (press cake) ويتواجد أقل من ١٠٪ منها في العصير الخام. وقد اقترح أن جلوكوزيدات الكيوريسيتين والنشاط المضاد للأكسدة في عصير التفاح يمكن رفعها إلى عشرة أضعاف باستخلاص اللب بمذيب كحولي مثل الميثانول والإثانول[٥٦].

(٣,٧) العناب
Berries

تمثل العناب مصادر مهمة لمضادات الأكسدة، وأهم المركبات هي الفلافونويدات والأحماض الفينولية وبدرجة أقل حمض الأسكوربيك. قد تساهم الكاروتنويدات في النشاط المضاد للأكسدة ، على سبيل المثال، في نبق البحر الغني بالكاروتينويدات (carotenoides sea buckthorn bery, *Hippophae rhamnoides* L.cv. Indian-Summer) والذي له نشاط مضاد للأكسدة كبير باستخدام طريقة تبييض البيتاكاروتين (beta- carotene bleaching method)[٥٧]. لقد درس النشاط المضاد للأكسدة للعناب والمركبات المضادة للأكسدة (بصفة أساسية الفينولات) المستخلصة من العناب، باستخدام طرق تحليل مضادات الأكسدة المختلفة وقد نتج عن تلك الدراسات نتائج متضاربة (contradictory) اعتماداً على الطرق المختارة. على سبيل المثال، أشير إلى أن أعلى قدرة مضادة للأكسدة هي للفراولة باستخدام أنظمة الجذور النموذجية (radical model systems)[٢٢، ٥٢، ٥٨]، بينما تأتي المستخلصات الفينولية من الفراولة في أنظمة أكسدة الدهون(ميثيل لينوليات وLDL)، في أدنى درجات النشاط المضاد للأكسدة مقارنة بنشاطات أنواع عناب أخرى[٢٩، ٥٤].

أشد العناب مفعولا (مضادا للأكسدة) هي الثمر، العليق الأسود للشجيرة الحجرية crowberry (*Empetrum nigrum*) وفريز السحاب cloudberry (*Rubus chamaemorus*) والعنبية whortleberry (*Vacciniumu ulligonosum*) والتوت البري cranberry (*Vaccinium oxycoccus*) وثمر غبيراء الحبالين rowanberry (*Sorbus aucuparia*)، وكل هذه أعناب أوعناب برية، بينما تعتبر النشاطات المضادة للأكسدة (المثبطة لأكسدة الدهون) للعناب المزروعة مثل الفراولة (*Fragaria ananassa*) والرياس الأحمر [الكشمش الأحمر (*Ribes rubrum*) والكشمش الأسود (*Ribes*

nigrum والتوت الأحمر (*Rubus idaeus*)، ضعيفة[٥٤]. ثبطت مستخلصات العناب أكسدة الـ LDL بالترتيب التالي: التوت الشوكي> التوت الأحمر> الأويسة البرية (blueberry) >الفراولة[٢٩]. وفي الدراسة نفسها وصفت الأويسة البرية والتوت والتوت الشوكي والفراولة بأنها نشطة في تثبيط أكسدة لايبوسومات الليثيسين. وفي دراسة أحدث لكاهكونين وآخرين (kahkonen *et. Al*)[٤]، وجدت علاقة إحصائية معنوية بين محتوى العناب من الفلافونولات ونشاطاتها المضادة للأكسدة(R=0.78) كما وجدت علاقة بين محتواها من حمض الهايدروكسي سينامك والنشاط المضاد للأكسدة(R=0.54). وعلى أي حال، وجد من تحليل الانحدار الخطي المتعدد، أن محتوى العناب من الفلافونولات وحمض الهايدروكسي سينامك مثل فقط ٣١٪ من الاختلاف في استجابة النشاط المضاد للأكسدة. إن مستوى فيتامين ج في مستخلصات العناب كان منخفضا تبعا لطريقة الاستخلاص المختارة و تقنيات إزالة السكريات. لقد تم توضيح أن للأويسة وأصنافها البرية مضادات أكسدة فعالة، و ذلك من خلال دراسات كثيرة [٢٢، ٢٩، ٥٢، ٥٤، ٥٨- ٦٢]. وأقوى المركبات المضادة للأكسدة في العناب الملونة تلوينا قويا (strongley coloured berry) مثل الأويسة البرية، هي الأنثوسيانينات، بالرغم من أن الأويسة البرية غنية بالهيدروكسي سينامات مثل حمض الكلوروجينيك، أيضا[٤، ٢٩]. ومثل العديد من الفلافونويدات الأخرى، فالأنثوسيانينات تعتبر كاسحات جذور حرة قوية[٢٣، ٥٢، ٦٣]، وأيضاً تظهر الأنثوسيانينات نشاطاً مضادا للأكسدة في البيئات الدهنية مثل ميثيل لينوليت المستحلبة (emulsified methyl linoleate) والليبوسوم والـ LDL البشري[٦٢،٦٤]. ارتبط النشاط المضاد للأكسدة في العناب للـ LDL مباشرة بالأنثوسيانينات وغير مباشر بالفلافونولات، وبالنسبة للايبوسوم ارتبط ذلك بمحتوى الهيدروكسي سينامات[٢٩].

تظهر مستخلصات الفواكه (black chokeberry) والنبق (برقوق السياج) (blackthorn) والفراولة التي تحتوي كميات كبيرة من الأنثوسيانينات نشاطا كاسحا للجذور قويا باستخدام طريقة تحليل الجذور الـ DPPH[٦٥]. وجد ارتباط بين محتوى العناب من الأنثوسيانينات والـ ORAC في مختلف أصناف العناب التابعة لجنس الفاسينيوم (*Vassinium genus*)[٦٠]. وكذلك في الأويسة البرية سواء تلك التي من الأحراش العليا أو السفلى. وأيضاً، ثبط عصير الـ elderberry *Sambucus nigra* المجفف بالرذاذ (spray dried) المحتوي على كميات كبيرة من جلوكوزيدات الأنثوسيانينات أكسدة الـ LDL المحفزة بالنحاس (copper-induced oxidation)[٦٦]. في هذه الدراسة أظهرت الأنثوسيانينات القدرة على اختزال جذور الألفا – توكوفيروكسيل (alpha-tacopheroxyl radical) إلى الألفا – توكوفيرول (alpha-tocopherol). ووفقا لإسميث وآخرين (Smith *et al.*)[٦١]، فإن الكثير من أجزاء الأويسة البرية لها نشاط مضاد للأكسدة، خاصة تلك الغنية بالأنثوسيانينات والبروانثوسيانيندينات (proanthacyanidins).

عزل كاهكونين وآخرون (kahkonen *et al.*,)[٦٢] أنثوسيانينات من الكشمش الأسود والأويسة، والـ lingonberres (*vaccinium vitis-idaea*) وهذه أدت إلى تثبيط ملحوظ لتكُّون هيدروبيروكسيدات لينوليات الميثايل وتكُّون الهكسانال في الـ LDL وقد أظهرت أنثوسيانينات الكشمش الأسود أعلى قوة كسح جذور ضد جذور الـ DPPH، تلتها الأويسة ثم الـ lingonberry. في المقابل، ووفقا لقسطانطينو وآخرين (Costantiono *et al.*,)[٥٩]، فإن نشاطات التوت الأسود والكشمش الأسود والأويسة البرية من الأحراج العليا والتوت الشوكي والكشمش الأحمر والتوت الأحمر ضد جذور

البيروكسيدات المتكونة كيميائياً، كانت أكبر من النشاطات المتوقعة على أساس كمية الأنثوسيانينات والفينولات العديدة الموجودة في هذه العناب.

ومن المحتمل أن يساهم حمض الأسكوربيك مساهمة ملحوظة في النشاط المضاد للأكسدة للعناب وعصيراتها، إذ إن ميللر (Miller) ورايس إفانس (Rice – Evans)[١٧]، قد أفادا بأن لعصير الكشمش الأسود أثر أسكوربات كامن (ascorbate sparing effect). وعلى أية حال، أثر حمض الأسكوربيك غير واضح، وعلى أي حال، فإن كالت وآخرين (kalt *et al.*,)[٢٢]، قد أفادوا بأن الأسكوربات تساهم بنسبة بسيطة (٠,٤–٩,٤٪) من القدرة المضادة للأكسدة للفراولة والتوت، فقط، مما يؤكد النتائج المبكرة حول الأويسة البرية المتحصل عليها من وانج وآخرين (Wang *et al.*,) [٥٢] وبريور وآخرين (Prior *et al.*,)[٦٠].

لعمليات تصنيع الأغذية مثل العصر (jucing) الذي يتضمن استخلاص العصيرات (juice extraction) وخطوات التسخين (heating steps) ومعاملات ترويق العصيرات (juice clarification)، آثار على تركيب مضادات الأكسدة المفترضة المتوقعة، وبالمثل على نشاطاتها المضادة للأكسدة. وعلى سبيل المثال، تقلل معاملات التنقية الصناعية (industrial clarification) لعصير الكشمش الأسود لإزالة الضبابية أو العكارة والرواسب (cloud & sediment) محتوى العصير من الأنثوسيانينات الأربع الرئيسة بنسبة ١٩–٢٩٪. وأيضاً يقل مستوى حمض الأسكوربيك والفلافونولات، ولكن من الواضح أن الفلافونولات نسبياً تكون أقل من المركبات الأخرى[٦٧]. وعند اختبار النشاط المضاد للأكسدة بجرعات مولية مكافئة (equimolar doses) للفينولات الكلية، فقد تحسن النشاط المضاد للأكسدة على أكسدة الـ LDL البشري خارج الجسم بعد عملية الترويق، وهذا يفيد ويشير إلى أن التركيب أو المحتوى الكلي لمضادات الأكسدة

المفترضة في عصير الكشمش الأسود قد تحسن بالرغم من أن المستوى الكلي لمضادات الأكسدة قد انخفض[٦٧]. وعطفا على ذلك، فللحصول على فهم متكامل وشامل لآثار التصنيع، يبدو أنه من المهم أن تتماشى وتتصاحب دراسات تقييم النشاط المضاد للأكسدة مع دراسات مفصلة لمحتوى وتركيب مضادات الأكسدة المفترضة.

(٣,٨) مضادات الأكسدة من الخضراوات : نظرة شاملة
Antioxidant from Vegetables: Overview

تشمل مضادات الأكسدة الموجودة في الخضراوات شائعة الاستهلاك حمض الأسكوربيك والتوكوفيرول والكاروتونويدات والمركبات الفينولية مثل الفلافونولات والأحماض الفينولية (الجدول رقم ٣,٣). وبمقارنة الخضراوات مع الفواكه والعناب، نجد أن الخضراوات ، بصفة عامة، تحتوي على كميات تقل كثيرا من المركبات المضادة للأكسدة عما هو موجود في الفواكه والعناب. توجد كمية كبيرة من فيتامين ج في الفلفل الأحمر الحلو (sweet red pepper) (١٨٥٠ملجرام/كيلوجرام) وتوجد كميات ملحوظة منه في مستنبت بروكسل (Brussels sprout) (ما قد يصل إلى ٩٠٠ملجرام/كيلوجرام) والبروكلي (broccoli) (٧٥٠-٨٣٠ ملجرام/كيلوجرام)، بينما بصفة عامة تقل كميات فيتامين هـ في الخضراوات عن ١٠ملجرامات /كيلوجرامات. ووفقاً لحسين وآخرين (Hussein *et al.*,)[٦٨]، بالرغم من حدوث فواقد كبيرة لفيتامين ج أثناء تخزين البروكلي والفلفل الأخضر، إلا أنه في معظم الأحوال لا توجد فروقات في فقد فيتامين ج أو البيتاكاروتين بين الخضراوات المصنعة وغير المصنعة أو بسبب اختلاف أنظمة التغليف. أظهر الخرشوف (artichoke) بعد التخزين على درجات حرارة مختلفة انخفاضا في فيتامين ج يصل إلى ٤٠٪ من كميته الموجودة،

ويرتبط ذلك، في الغالب، بمقدرة إنزيم البوليفينول أوكسيديز على تحفيز أكسدة حمض الأسكوربيك[٦٩]. تساهم الكاروتينويدات في النشاط المضاد للأكسدة، إذ تساهم البيتاكاروتين بـ ١-٦٤٤ملجرام/كيلوجرام ويساهم الليوتين الموجود في كل الخضراوات في هذا النشاط (بما يصل إلى ٢٠٣ملجرام/كيلوجرام) وعلى سبيل المثال السبانخ spinach)[٧٠]، وكذلك اللايكوبين (lycopene) في الطماطم (٠,٢-٦٢٣ملجرام/كيلوجرام) ومنتجات الطماطم (الجدول رقم ٣,٣). ونتيجة لتصنيع الأغذية الذي يشمل المعاملة الحرارية، فإن الكاروتينويدات يحدث لها تناظر (isomerisation) والذي يؤدي إلى خفض النشاط المضاد للأكسدة للكاروتينويدات. في المقابل، ذكر أن المعاملة الحرارية [التصنيع الحراري (thermal processing)] ترفع تركيزات الكاروتينويدات، وذلك ربما بسبب زيادة الاستخلاص (greater extractability) والتحلل الإنزيمي (enzymatic degradation) وفقد الرطوبة والمواد الذائبة (soluble solids) غير المحسوبة [٢٠].

في الخضراوات الطازجة، توجد فقط الفلافونولات السكرية (glycosylated flavonols) والفلافونويدات الأخرى، ولكن قد توجد الأجليكونات نتيجة للتصنيع الغذائي[٧١]. بصفة عامة، تقل مستويات الكيوريسيتين في الخضراوات عن ١٠ملجرامات/كيلوجرامات، باستثناء البصل الذي يحتوي على ٣٤٠-٣٤٧ملجرام/كيلوجرام، والكيل (kale) الذي يحتوي على ١١٠-١٢٠ملجرام/كيلوجرام، والبروكلي الذي يحتوي على ٣٠-١٦٦ملجرام/كيلوجرام، بينما اكتشف الكيمفيرول (kaempherol) فقط في الكيل بمستوى ٢١٠-٤٧٠ملجرام/كيلوجرام، وفي الإنديف [الهندباء (endive)] (١٥-٩٠ملجراماً/ كيلوجراماً) وفي

البروكلي (٦٠ملجراماً/كيلوجراماً) وفي الكراث (leek) (١٠-٦٠ملجراماً/كيلوجراماً)[٧١، ٧٢]. محتوى الخضراوات من الفلافونويدات الأخرى منخفض جداً مع بعض الاستثناءات مثل الفلافانونات في الكرفس (celery leaves) [الأبيجينين (apigenin) ٧٥٠ملجرام/كيلوجرام][٧١] أو الأنثوسيانينات في البطاطس الحلوة البنفسجية (purpule sweet potatoes)[٧٣]. وبصفة عامة، تنخفض وتقل مستويات الفلافونولات في الأغذية المصنعة مقارنة بمستوياتها في الخضراوات الطازجة[٧٤]. درس كروزير وآخرون (Crozier *et al.*,)[٧٥] أثر الطبخ على محتوى البصل والطماطم وقد وجدوا، في هذين النوعين من الخضراوات ، أن الغليان يقلل محتواهما من الكيوريستين بنسبة ٨٠٪ و يقلل الطبخ بالميكروويف ذلك، بنسبة ٦٥٪، وأما القلي (frying) فيقلل ذلك بنسبة ٣٠٪. تحتوي كل الخضراوات على أحماض فينولية مثل الهيدروكسي سينامات، سواء كان ذلك حمض الكافيك (caffeic acid) أو الفيريوليك (ferulic acid) أو حمض السينابيك(sinapic acid) أو حمض الكيوماريك (coumaric acid) وهي كلها تكون مقترنة مع حمض الكيونيك (quinic acid) و/أو مؤسترة على سبيل المثال بالسكريات[٧٦، ٧٧]. ووفقا لكليفورد (Clifford)[٧٦]، فإن الأصناف التجارية للبطاطس الأمريكية (American potato) قد تحتوي على ما قد يصل إلى ١٤٠٠ ملجرام/كيلوجرام على أساس جاف أحماض كافيويلكونيك. في البروكلي، تم عزل كثير من استرات حمض الهايدروكسي سيناميك بكميات تتراوح ما بين ٦٢ و١٤٨ ملجرام/كيلوجرام[٧٨].

مستخلصات الخضراوات مثل محاصيل الجذور (root) والدرنات (tuberous) كالجزر والبطاطس والبطاطس الحلوة والبنجر (red beets) والخضراوات الصليبية

كالكرنب (cabage) وكرنب بروكسل والبروكلي والخضراوات الورقية الخضراء كالخس (lettuce) والسبانخ إلخ والبصل (onions) والطماطم وغيرها من الخضراوات ، تم مسحها وقياس نشاطها المضاد للأكسدة باستخدام أنظمة أكسدة وطرق مختلفة. ذكر كاو وآخرون (Cao *et al.*,) [٧٩] أن النشاط المضاد للأكسدة للخضروات المقاس بنظام ORAC قد قل بالترتيب التالي : اللفت(kale) > الثوم (garlic) > السبانخ (spinach) > كرنب بروكسيل (Brussel sprouts) > كرنب الألفا ألفا (afalfa sprout) > أزهار البروكلي > البنجر(beets) > الفلفل الحلو الأحمر (red bell pepper) > البصل > الباذنجان (egg plant) > زهرة القرنبيط cauli flower bell >البطاطس > البطاطس الحلوة > الملفوف (cabbage) > الخس الورقي (leaf lettuce) > اللوبيا (string beans) > الجزر > القرع (yellow squash)> خس الآيسبيرج(الخس المدور) (iceberg lettuce) > الكرفس (celery) > الخيار (cucumber).

أظهرت نتائج إضافة البلازما لمستخلصات الخضراوات ، أن البقول والثوم والبصل والهليون(asparagus) والبنجر والبطاطس والبروكلي تأتي في مراتب عالية كمثبطات لأكسدة الـ LDL وأكسدة الـ VLDL [٨٠] عند أكسدة ميثايل اللينوليات عند ٤٠° [سلزيوس (40ºC)]. كان النشاط المضاد للأكسدة كالتالي : البازلاء (pea) ، بقول (legume) > الخيار ، أوراق > بازلاء > بصل > جزر [٥٤]. ومقارنة بالنشاط الضعيف (تثبيط بنسبة١٠-٣٧٪) لهذه الخضراوات في تثبيط أكسدة الدهون ، فإن مستخلصات beet root وبنجر السكر (sugar beet) والبطاطس قد أظهرت نشاطا مضاداً للأكسدة ملحوظاً يتراوح ما بين ٨٦ و٩٩٪ تثبيط. وبقياس الـ ORAC ذكر جازاني وآخرون (Gazzani *et al.*,) [٨١] أنه عند تجهيز عصيرات الخضراوات على ٢° ، فإن لمعظمها نشاطاً عالياً ويلاحظ ذلك في الباذنجان والطماطم والفلفل الأصفر الحلو (yellow bell

pepper). وبصفة عامة، يرتفع النشاط المضاد للأكسدة بعد المعاملة الحرارية مما يفيد بأن النشاط التأكسدي الأولي (pro-oxidant) سببه إنزيمات البيروكسيديزات التي يتم تثبيطها بالحرارة العالية أثناء تصنيع الأغذية.

(٣,٩) الخضراوات الجذرية و الدرنية

Root and Tuberous Vegetables

تحتوي درنات البطاطس[(potato tubers) والاسم العلمي لها (*Solanum tuberosum*)] والبطاطس الحلوة[(sweet potatoes) والاسم العلمي لها (*Ipomoea batatas*)] والجزر[والاسم العلمي له (*Daucus carota*)] والبنجر الأحمر [الاسم العلمي له (*Beta vulgaris L.*)] على مواد مضادة للأكسدة، ولكنها أنواع مختلفة كيميائيا اختلافاً واسعاً. تحتوي البطاطس على حمض الأسكوربيك وتتميز بمحتواها العالي من الهايدروكسي سينامات المقترنة الموجودة بمعدل ٥٠٠-١٢٠٠ملجرام/كيلوجرام على أساس وزن جاف، وحمض الكلوروجينك هو السائد [٨٢]. تتركز الفينولات في قشور البطاطس، وتحتوي الأنواع الحمراء القشرة على ٧ جرامات/كيلوجرامات من الـ ب-كويومارايل-أنثوسينانين المقترن(p-coumaryl-anthcyanin) في القشور وفقط حوالي ٢٥٪ من هذا المحتوى في اللحم [اللب(flesh)] [٨٢] ويبدو أن البيلارجونيدين — ٣-ريوتينوسايد — ٥- جلوكوسايد (pelargonidin-3- rutionside – 5- glucoside) هو الأنثوسينانين السائد في البطاطس الحمراء اللب (red-fleshed potatoes)[٨٣]. تحتوي المستخلصات المائية المركزة لقشور البطاطس الحمراء والبنية على ١٢,٥ جرام/كيلوجرام هيدروكسي سينامات تقريبا، ويمثل حمض الكلوروجنيك ٦٠- ٦٥ وزن٪ من الهيدروكسي سينامات، يليها حمض الكافييك(٢٢-٢٤ وزن ٪)[٨٤].

وأيضاً، يوجد حمض الفيريوليك (Ferulic acid) والبروتوكاتيشيويك (protocatechuic acid) من ضمن الأحماض الفينولية الرئيسة الموجودة في قشور البطاطس[٨٤].

وتُظهر البطاطس والبطاطس الحلوة المجنسة (homogenized) نشاطا متوسطا للـ ORAC مقارنة مع، على سبيل المثال، اللفت والثوم والسبانخ والبصل[٧٩]، وقد أثبت أن المستخلصات الكحولية للبطاطس كاملة (ethanolic extracts of whole potatoes) تقلل جذور الـ DPPH التأكسدية (reduce oxidising DPPH radicals) وتثبط أكسدة حمض اللينوليك في المعلق (suspension)[٨٥]. وقد أعاقت مستخلصات قشور البطاطس الأكثر تركيزاً، وبكفاءة، قصر الكاروتينات(carotenes blanching) المرافق لأكسدة حمض اللينوليك[٨٤]، كما أبطأت أكسدة زيت فول الصويا اطريقة الأكسجين النشط (active oxygen method)[٨٦]. ومنذ عام ١٩٦٤م أثبت أن مستخلصات الماء الساخن لقشور البطاطس تُظهر نشاطاً مضاداً للأكسدة ضعيفاً فيما يتعلق بإبطاء تطور مواد حمض الثيوباربيتيوريك المتفاعلة (thiobarbituric acid reactive substances) عندما أضيفت إلى شرائح اللحم البقري (beef slices) وكذلك أبطأت وقت قصر محلول الكاروتين- شحم الخنزير المدمص على ورق ترشيح (adsorbed onto filter paper)[٨٧]. وعزي جزء كبير من النشاط المضاد للأكسدة لهذه المستخلصات لوجود مشتقات الكيورسيتين وخاصة حمض الكافييك وحمض الكلوروجنيك[٨٧، ٨٨]. وقد دعم هذا الافتراض ونقح في كثير من الأبحاث اللاحقة، والتي عزت معظم الآثار الكاسحة للجذور والنشاطات المضادة للأكسدة للبطاطس ومستخلصاتها لوجود أحماض الكلوروجنيك والبروتوكاتيشيويك والكافييك[٨٥، ٨٦]. وأيضاً أخرت الأنثوسيانينات المستخلصة من لب البطاطس الملونة الأكسدة عندما اختُبرت في نظام مائي باستخدام حمض اللينوليك[٨٩].

للمستخلصات الميثانولية للبطاطس الحلوة نشاط مضاد للأكسدة أيضا، حيث إنها تعيق أكسدة اللينوليت. الفينولات الأساسية في المستخلص الميثانولي للبطاطس الحلوة هي الكافيولكوينيك (caffeolquinic) وخاصة حمض الكلوروجينيك، والمشابهات المختلفة له، ولكن لم يُعْزَ النشاط المضاد للأكسدة لمستخلص البطاطس الحلوة هذا بشكل مباشر، للمحتوى من الفينولات وإنما عُزِي للفعل المعزز لكل من المركبات الفينولية والأحماض الأمينية[٩٠]. أظهر البيونيدين جلوكوساید (peonidin glucoside) وهو أنثوسيانين نقي من البطاطس الحلوة الأرجوانية] نشاطا مضادا للأكسدة في أكسدة اللينوليات[٧٣]. ولقد بُرْهِن، حديثاً، على أن لمثبط التربسين البروتيني (proteinaceous trypsin inhibitor) المعزول من البطاطس الحلوة القدرة على نشاط كاسح للجذور ضد جذور الـ DPPH والقدرة على حجز جذور الهيدروكسيل لما قيست بالرنين المغناطيسي الإليكتروني (electron paramagnetic resonance) بعد إضافة مستويات بيكومولية (picomole level) من المثبط، كانت كفاءة كسح الـ DPPH حوالي ثلث كفاءة الجلوتاثيون (glutathione)[٩١]. وعما إذا كان لهذه الكفاءة الكاسحة للجذور أي علاقة أو تناسب كمي (quantitative relevance) بالكفاءة المضادة للأكسدة الحقيقة، في الأغذية أو الأنظمة الحيوية، يبقى هذا الأمر في حاجة للبحث والتوضيح.

الجزر غني جداً بالألفا والبيتا كاروتينات (alpha- and beta carotenes) والتي تتراوح بين ٤٠٠٠-٨٧٠٠ ميكروجرام/١٠٠ جرام (ألفا) و ٧٠٠٠- ١٦,٠٠٠ ميكروجرام/١٠٠ جرام (بيتا)، على التوالي، في مختلف أنواع الجزر البرتقالي (orange carrot varieties)[٩٣-٩٥]. المركب الفينولي الرئيس أو الأساس في الجزر هو حمض الكلوروجينيك، ولكن توجد أحماض الدايكافيولكوينيك ومختلف أحماض الهايدروكسي سينامك –الكوينيك المقترنة الأخرى (several hydroxycinnamic-quinic

other conjugates acids) ؛ وإجمالاً فإن مستويات الهايدروكسيسيانامات المقترن تبلغ حوالي ١,٦ ملجرام/كيلوجرام وتبلغ كميات حمض الأسكوربيك في الجزر حوالي ٣٠-٥٠ ملجرام/كيلوجرام وزن جزر طازج (الجدول رقم ٣,٣)[٩٢]. وتُظهر مخاليط الجزر ومستخلصاته (carrot blends & extracts) نشاطاً مضاداً للأكسدة ضعيفاً مقارنة بالخضراوات الأخرى[٥٤، ٨٠]، ولكن تم توضيح أن مستخلصات قشور الجزر ومستخلصات أوراقه تثبط تكوُّن الدايين هايدروبيروكسيدات (diene hydroperoxides) في الميثايل لينوليت على ٤٠°م، وبالرغم من ذلك نلاحظ أن النشاطات التثبيطية كانت ≥ ٥٠٪ من نشاطات مستخلصات قشور البطاطس عند نفس مستوى الإضافة[٥٤]. حتى تاريخه، لم تظهر أو تلاحظ أي علاقة بين النشاط المضاد للأكسدة للجزر ومحتواه من الكاروتينويدات وحمض الأسكوربيك أو الهايدروكسي سينامات. تحتوي المستخلصات الميثنولية لقشور بنجر السكر والبنجر الأحمر على نفس مستويات الفينولات الكلية (حوالي ٤,٢ ملجرام/جرام وزن جاف للمادة الأولية (starting material) وتُظهر نشاطاً مضاداً للأكسدة في الميثايل لينوليت النقية على ٤٠°م وتوقف أو تثبط الأكسدة بشكل شبه كامل عندما تضاف بمعدل ٥٠٠ جزء في المليون على أساس وزن جاف[٥٤]. وتقوم البيتاسيانينات، وهي المركب اللوني الرئيس في البنجر الأحمر، بنشاط مضاد للأكسدة قوي في مختلف الأنظمة النموذجية (model systems)، والتي تشمل ميكروسومات عضلة الرومي المعزولة (isolated turkey muscle microsomes) والـ LDL البشري واللينوليت المذابة (solubilised linoleate)[٩٦]. تحتوي هذه المركبات على مواد فينولية ومجموعة أمينية حلقية (phenolic and cyclic amine group) وتركيب المجموعة الأخيرة يماثل تركيب الإثوكسيكوين(ethoxyquin)، وهو مضاد أكسدة قوي مسموح باستخدامه في الأعلاف في الولايات المتحدة الأمريكية (ولكن ليس في أوروبا).

الجدول رقم (٣,٣). المركبات المضادة للأكسدة الموجودة في خضروات مختارة ومنتجاتها، ملجرام/كيلوجرام وزن طازج.

الخضار	الفلافونولات (كويرسيتين)	الهيدروكسي-سينامات	الكاروتينويدات (بيتا-كاروتين)	فيتامين سي (ج)	فيتامين إي (هـ)
بروكلي	١٥-٦٥[٧١، ٧٢، ١٣٤]	٦٢-١٤٨[٧٢]	٤-٢٧[٧٠، ٩٤]	٧٥٠-٨٣٠[٦٨، ١٢١]	٧[١٢١]
- مغلي					٧[١١٧]
كرنب بروكسل	٠-٦[٧١]	-	٤,٣[٩٤]	٦٤٠[١١٧]	٤[١١٧]
جزر	-	-	١١-٧٧٠[٧٠، ٩٤]	٩٠٠[١١٧]	٤[١١٧]
- مغلي	-	-	١٠١[١١٧]	٦٠[١١٧]	٤[١١٧]
بصل	٣٤٠-٤٢٠[٧١، ١٠٥]	-	٠,١[٩٤]	٤٢[١١٧]	٠,٤[١١٧]
مسلوق	٢١٠-٢٩٠[١٠٥]	-	-	٧٥[١١٧]	-
مقلي	٢٢٠-٣٧٠[١٠٥]	-	٠,٢[١١٧]	-	٨[١١٧]
بازلاء	١,٤-١,٦[١٠٥]	-	٣,٦[٩٤]	٥٧[١١٧]	٢[١١٧]
مغلية	٠,٨-١,٠[١٠٥]	-	٣,٦[١١٧]	٢٠٠[١١٧]	-
مقلية	١,٣-٢,٠[١٠٥]	-	-	-	-
بطاطس	-	١٤٠[٧٦]	٠,١[٩٤]	-	١[١١٧]
مغلي	-	-	-	١٠٠[١١٧]	١[١١٧]
سبانخ	آثار[٧١]	-	٨-٢٤٠[٧٠]	١٠٠[١١٧]	١٢[١١٧]
طماطم	٢-١٤[٧١]	-	٠,٢-٦٢٣[*٩٤]	٦٠٠[١١٧]	٧[١١٧]
عصير	١٣[٧١]	-	-	١٤٠[١١٧]	٧[١١٧]
كاتشب	-	-	٩٩[*٩٤]	١٤٠[١١٧]	٢٣[١١٧]
فلفل(شطة) أحمر	-	-	١,٢-٣٣[٧٠]	٨٠[١١٧]	٢٢[١١٧]
حلو				١٨٥٠[١١٧]	

(٣,١٠) الخضراوات الصليبية
Cruciferous vegetables

البروكلي[(Broccoli)، والاسم العلمي له(*Brassica olearacea* L. cv ltalica L.)] وكرنب بروكسل[والاسم العلمي له (*B. oleracea* L. Germmifera)] والملفوف الأحمر [(red cabbage) والاسم العلمي له (*B. olearacea* L. cv Ruba)] والملفوف الأبيض [(white cabbage) والاسم العلمي له (*B.olearacea* L. cv Alba)] والقرنبيط [(cauliflower) والاسم العلمي له (*B. olearacea* L. cv Botrytis)]، أظهرت كل هذه الخضراوات الصليبية خواص مضادة للأكسدة ضد فوق أكسدة الدهون (lipid peroxidation)[٩٧]. قد تكون المركبات الفينولية مثل الفلافونولات وأحماض الهايدروكسي سينامك في الخضراوات الصليبية مسئولة عن النشاط المضاد للأكسدة بدرجة أكبر من مسئولية المركبات النشطة حيوياً فيها (cruficers)، وخاصة الجلوكوسينولات (glucosinolates)[٩٨، ٩٩]. ووفقاً لبلمب وآخرين (Plumb *et al.*,) [٧٨]، تُظهر الجلوكوسينولات المنقاة خصائص مضادة للأكسدة ضعيفة، وعليه لا تعزى لها الآثار المضادة للأكسدة لمستخلصات الخضراوات الصليبية. ومقارنة بالخضراوات الأخرى والقرنبيط فقد أظهر الكيل/اللفت (*B. Olearacea* L. cv Acephala) وكرنب بروكسل والبروكلي، نشاطا مضادا للأكسدة أكبر[٧٠، ٨٠، ٩٧، ١٠٠]. يثبط الملفوف الأبيض أكثر من ٨٠٪ من الأكسدة الثنائية للبيتاكاروتين وحمض اللينولييك (coupled oxidation of beta carotene and linoleic acid)[٩١]، و أيضًا، هو كاسح نشيط لجذور الهيدروكسيل[٩٨]. وعلى أي حال، عند قياس فوق أكسدة الدهون في الميكروسومات المحتوية على السايتوكروم ب ٤٥٠ المحدد (specific cytochrome P 450)، فقد شوهد أن الكرنب والقرنبيط وكرنب بروكسل لها نشاطات بادئة ضد الأكسدة (pro-oxidants). يبدو أن للتصنيع الحراري الذي يشتمل على معاملات حرارية، آثاراً مختلفة على

مختلف الخضراوات الصليبية اعتماداً على اختيار طريقة قياس النشاط المضاد للأكسدة. وجد أن كرنب بروكسل المغلي (لمدة ١٥ دقيقة) يحفز فوق أكسدة مايكروسومات الكبد البشري (peroxidation of human liver microsomes) وكذلك يحفز فوق أكسدة لايبوسومات الفوسفوليبيدات(phospholipid liposomes)[٩٨]، بينما ثبط البروكلي المغلي (لمدة ٥ دقائق) أكسدة مستحلب البيتاكاروتين حمض اللينولييك (beta-carotene linoleic acid emulsion) بنسبة ٩٦٪[١٠٠]، كما حسَّن الغلي لمدة ٣٠ دقيقة النشاط المضاد للأكسدة للملفوف الأبيض[٨١].

(٣,١١) الخضراوات الأخرى

Other Vegetables

تمت دراسة البصل[(onion) واسمه العلمي (*Allium cepa*)] لمعرفة نشاطه المضاد للأكسدة في نماذج أكسدة الدهون[٥٤، ٨١، ٨٧، ٨٨، ٩٧، ١٠٠-١٠٢] وفي تحاليل كسح الجذور[٧٩، ٨٠]. وقد ثبت أن لكل من البصل الأصفر والأحمر نشاطاً مضاداً للأكسدة ضعيفاً، نحو أكسدة الميثايل لينوليت[١٠٢]، ونشاط متوسط ضد أكسدة البيتاكاروتين وحمض اللينوليك[١٠٢] ونشاطاً مرتفعاً نحو أكسدة الـ LDL[٨١]. وقد أظهر البصل درجة منخفضة في اختبار نشاط الـ ORAC، أيضا، بينما حصل الثوم واسمه العلمي (*Allium Sativum*) على أربعة أضعاف ما حصل عليه البصل[٧٩]. أفاد ين وشين(Yin and Chen)[١٠٣] بأن وجود لب الثوم والثوم الأخضر (green garlic) والكراث الصيني (Chinese leek) والبصل الأخضر (scallion) ولب البصل (onion bulb) ولب الكراث (shallot bulb) قد أخر أكسدة الدهون للايبوسومات الفوسفاتايدايل كولين (phosphatidylcholine liposomes). بينما تعد الثيوسلفينات (thiosulphinate) والأليسين(allicin)، مسئولة عن

النشاط المضاد للأكسدة للب الثوم[١٠٤]، فإن هناك مركبات أخرى غير الأليسين تدخل في تحديد الآثار المضادة للأكسدة لأفراد جنس البصليات(*Allium*) الأخرى.

قَيَّمَ ماكريس وروسيتر (Makris & Rossiter)[١٠١] أثر التصنيع المنزلي (domestic processing) بما في ذلك التقطيع أو التقطيع والفرم (chopping) والتطرية بالنقع (maceration) والغلي على لب (بصيلات) البصل. ووجدا أنه بينما لم يتأثر الكيويرسيتين — ٣، ٤ ' دايجلوكوساید (quercetin 3, 4'- diglucoside) والكيورسيتين — ٤ ' —مونوجلوكوساید (quercetin- 4'- monoglucoside) عملياً بالتقطيع، إلا أن الغليان لمدة ٦٠ دقيقة قد سبَّب فواقد في الفلافونولات الكلية الموجودة في البصل بلغت ٢٠.٦٪. عكس ذلك، أفاد ايوالد وآخرون (Ewald *et al*)[١٠٥] بأن أكبر فواقد الكيويرسيتين والكايمبيرول (kaempherol) في البصل حدثت أثناء تقشيره (peeling) وتقليمه (trimming) وتقطيعه قبل السلق (blanching). لوحظ أيضا أن لخطوات التصنيع المتقدمة مثل الطبخ (cooking) والقلي (frying) والحفظ دافئاً للبصل المسلوق (warm-holding) آثاراً بسيطة على محتواه من الفلافونويدات. وكذلك لوحظ أن التقطيع لم يؤثر بدرجة ملحوظة على قدرة لب البصل على الفعل المضاد للأكسدة، ولكن حَفَّزّ الغلي حدوث تغيرات ملموسة يمكن قياسها بأنظمة الأكسدة المزدوجة coupled oxidation (system) للبيتاكاروتين وحمض اللينوليك[١٠١]. نتج عن غلي البصل المعصور أوعصير البصل (juiced onion) لمدة ١٠ دقائق نشاط أكسدة أولي (pro-oxidant activity) والذي انعكس إلى نشاط مضاد للأكسدة بتمديد فترة المعاملة الحرارية[٨١]. في المقابل، أدى تحضين لب البصل (pulped onion) على٣٧مْ، إلى تحسين النشاط المضاد للأكسدة وذلك جزئياً بالتحويل الإنزيمي (الجلوكوسيدايزات والجلايكوسيلترانسفيرات الداخلية (endogenous glycosidases and glycosyltransferases) وذلك بتحويل الكيويرسيتين

داي جلوكوسيدات إلى أشكال من المونوجلوكوسيدات (monoglycosides) والأجلايكونات[١٠٢] وأن بعد ٦ ساعات من التحضين، وجد أن ٧٥٪ من الكيويرسيتين الكلي كان في شكل أجلايكون[١٠٦]. وعليه، فقد افترض أن زيادة النشاط المضاد للأكسدة بواسطة الإنزيمات الموجودة طبيعياً في الخضراوات قد يستخدم أو يمكن استخدامه لاستبدال مضادات الأكسدة الغذائية (food antioxidants).

لقد ذكر أن النشاط المضاد للأكسدة للخضروات الورقية الخضراء (green leafy vegetables) مثل السبانخ (*spinacia olearacea* L.) ضد تثبيط أكسدة الـ LDL منخفض[٨٠]، ويكون متوسطا في أكسدة حمض اللينوليك[٩٧]. في المقابل، أظهرت السبانخ نشاطا عاليا جداً للـORAC، بينما كان نشاط الخس الورقي (leaf lettuce) والخس المدور (Iceberg lettuce) ضعيفاً[٧٩]. ووفقاً لبيوم وآخرين (Beom *et al.*,)[١٠٦]، فإن خلط السبانخ مع خضروات أخرى، قد أدى إلى زيادة النشاط المضاد للأكسدة في الأنظمة النموذجية المحفزة بالحديد (iron-catalysed systems). ووجد أن عينات السبانخ المصنعة بأشكال مختلفة (differenty processed)، مثل المفرومة (minced) أو المعصورة بالإنزيمات (enzymatically juiced)، قد ثبطت تكوُّن الهيدروبيروكسيدات الدهنية (lipid hydroperoxides) ولكنها عملت كمضادات أولية للأكسدة (pr-oxidants) في اللحم المطبوخ[١٠٧]. لوحظ انخفاض في النشاط المضاد للأكسدة للسبانخ أثناء التخزين بعد تغليفها في ظروف جوية معدلة (modified atmosphere packaging)[MAP]، وقد يكون ذلك الانخفاض في النشاط بسبب نقص حمض الأسكورييك[١٠٨]، وأيضاً، أشار المؤلفون إلى وجود فقد في الفلافونويدات الكلية بنسبة ٥٠٪ كما أشاروا لفقد في فيتامين ج بنسبة ٦٠٪ في ماء الطبخ (cooking water) أثناء غلي السبانخ. وعلى أي

حال، يكون محتوى الأنسجة المطبوخة من فيتامين ج أكثر مما في السبانخ المخزن تحت ظروف جوية معدلة (MAP).

ولقد أشير في بعض الدراسات إلى أن للطماطم (*lycoperscon esculentum*) نشاطا مضادا للأكسدة[٨٦، ٨٨]، بينما أشير في تجارب أخرى لعدم وجود نشاط مضاد لأكسدة الطماطم[١٠٩] أو يعمل كعامل أولي للأكسدة (محفز)[٨٥]. ثبط الطماطم فوق أكسدة الدهون (lipid peroxidation) بدرجة معنوية في متجانس (مخلوط) اللحم البقري (beef homegenate)[٨١]، وغالب الأمر، أن هذا النشاط المضاد للأكسدة للطماطم ناتج من التأثير المتعاضد (synergism) بين مختلف المركبات النباتية الكيميائية (phytochemical) وليس بسبب محتوى الطماطم من اللايكوبين (lycopene) بمفرده، إذ إن اللايكوبين النقي والعديد من الكاروتينويدات الأخرى تعمل كمحفزات للأكسدة في البيئة الدهنية [الوسط الدهني (lipid environment)[١٠٠، ١١٠، ١١١]. وفي دراسة لـ وينلي وآخرين (Wenli *et al.*)[١١٢] تم توضيح أن لمركَّز الليكوبين المستخلص من معجون الطماطم (tomato paste) المحتوي على ٥٠٪ لايكوبين و٥٠٪ مواد ذائبة في الدهون (lipid soluble substnces) أخرى (على الأرجح أنها تحتوي على توكوفيرولات) تأثيراً فعالاً في كسح جذور الأكسجين (oxygen radicals) كما أنه يثبط فوق أكسدة الدهون. ويبدو أن اللايكوبين في الطماطم أكثر ثباتاً (more stable)، مقارنة بالكاروتينويدات الأخرى، وذلك فيما يتعلق بالتغيرات أثناء التقشير (peeling) والعصر للخضروات[١١٣]. ومن بين العصيرات التجارية المختبرة، وجد أن لعصير الطماطم قدرة أعلى على امتصاص جذور الأكسجين (oxygen radical absorbance capacity) مقارنة بما لعصير البرتقال وعصير التفاح[٥٢]. ووفقاً لأنيس وآخرين (Anese *et al.*)[١١٤] يقل النشاط المضاد للأكسدة لعصير الطماطم بعد ٢-٥ ساعات من التسخين المبدئي، ولكن يتم

استعادة النشاط بعد التسخين لفترة طويلة (prolong heating). ذكر جازاني وآخرون (Gazzani *et al*)[٨١] أنه بينما وجد أن لعصيرات الخضراوات المغلية، بصفة عامة، نشاطا مضادا للأكسدة، إلا أن عصير الطماطم محفز للأكسدة. ويمكن تفسير هذه النتائج المتعارضة (contradictory findings) بوجود اختلافات أو فروقات في كمية المركبات المضادة للأكسدة في عصيرات الطماطم؛ لأن جازاني وآخرين[٨١] قد استخدموا طريقة ترشيح (filteration method) أدت إلى فقد معظم لون العصير (juice coloration). يوجد مركب آخر مضاد للأكسدة غير اللايكوبين وهو النارينجينين شالوكن(naringenin chalcone) في قشرة الطماطم (٦٤ ملجراماً/كيلوجراماً) وقد يكون موجودا في العصير والمعجون والكاتشب (ketchup)[٥٥]، وفي تصنيع الطماطم لكاتشب، يتحول النارينجينين شالكون إلى نارينجينين.

(٣,١٢) تأثير مختلف تقنيات التصنيع على النشاط المضاد للأكسدة

Effect of Different Processing Technologies on Antioxidant Activity

يتضمن تصنيع الأغذية تغيرات في التكامل البنائي للمواد النباتية (structural integrity of the plant material) وينتج عن ذلك آثار سلبية وإيجابية، وعندما تتعادل الآثار السلبية والإيجابية، لا يحدث تغيير في النشاط المضاد للأكسدة[١١٥]. يقل النشاط المضاد للأكسدة بسبب تثبيط المركبات المضادة للأكسدة، وذلك بسبب الأكسدة، على سبيل المثال، بالإنزيمات (البولي فينول أُكسيديز (polyphenoloxidase) وغيره من الإنزيمات)، أو بسبب الفقد في ماء الطبخ. لكل من هذين التغيرين السالبين آثار كبيرة على مضادات الأكسدة الذائبة في الماء (water soluble antioxidant) مثل فيتامين ج والفلافونويدات والأحماض الفينولية، مقارنة بـ مضادات الأكسدة الذائبة في الدهون مثل الكاروتينويدات والتوكوفيرولات. وتشمل الآثار الإيجابية لتصنيع الأغذية تحويل

مضادات الأكسدة إلى مركبات أكثر نشاطاً، مثل إزالة سكر كويرسيتين البصل(deglycosylation of onion quercetion) [١٠٦]، وكذلك لزيادة النشاط المضاد للأكسدة نتيجة لتثبيط الإنزيمات[٨١]. يؤدي التقشير والعصر إلى فواقد كبيرة في الكاروتينويدات والأنثوسيانينات والهايدروكسي سنامات والفلافونولات، إذ إن جلد (قشور) الفواكه والأعناب وقشور الخضراوات غنية جداً بالمركبات المضادة للأكسدة. وعلى أي حال، فإن النشاط المضاد للأكسدة للفواكه والأعناب الطازجة مشابه ويمكن أن يقارن بنشاط منتجاتها المصنعة مثل العصيرات والنبيذ(wine)[٢٩، ٢٤، ١١١] وكذلك يشابه النشاط المضاد للأكسدة لعصير الطماطم نشاط الخضراوات الطازجة كما تفيد معظم الدراسات[٥٢، ١١٤].

(٣,١٣) الاتجاهات المستقبلية

Future Trends

تلقى مضادات الأكسدة الغذائية (dietary antioxidants) اهتماماً زائداً كمكونات نشطة حيوياً مع احتمال آثارها الصحية المفيدة. وقد أثبتت الأدوار الفسيولوجية لبعض مضادات الأكسدة هذه مثل فيتامين هـ وفيتامين ج، إثباتاً تاماً. أما تجارب أو محاولات التدخل (intervention trials) بالكاروتينويدات فقد كانت مخيبة للآمال، و ذلك فيما يتعلق بالاكتشافات المتوقعة، أي وجود دور حيوي إيجابي للكاروتينويدات. وفي المقابل، فإن الفلافونويدات تعتبر مضادات أكسدة فعالة، وقد افترض بأنها تقي من الأمراض القلبية الوعائية وذلك لتقليلها أكسدة الـ LDL. وهناك براهين إبديميولوجية على هذا، ولكن بما أن الفلافونويدات بصفة عامة، تمتص بكميات صغيرة فقط، فما زال نشاطها الحيوي داخل الجسم(*in vivo*) في انتظار الإثبات والتأكيد. وقد تكون نشاط تعاوني أوروبي (European collabooration) بعنوان (QLKI-1999-00124 january 2003) لاختبار الخصائص الوظيفية (functional properties) والتوافر الحيوي والنشاطات

الحيوية للأنثوسيانينات الغذائية وخاصة فيما يتعلق بالصحة القلبية الوعائية للإنسان. وعليه، قبل ظهور أي معلومات جديدة حول ماهية (identity) التوافر الحيوي والنشاطات الحيوية لمضادات الأكسدة الغذائية، فإن التوصية العامة بزيادة استهلاك الفواكه والأعناب والخضراوات، سواء كان استهلاكها منتجات طازجة أو أغذية مصنعة، تبقى توصية ذات قيمة وأهمية.

(٣,١٤) مصادر المعلومات المستقبلية والنصائح
Sources of Future Information and Advice

يتزايد الاهتمام بالأغذية الوظيفية (functional foods)، وغيرها من المنتجات التي لها آثار صحية، ويتواجد في الوقت الحاضر عدد كبير من الشركات التجارية التي تنتج مختلف منتجات المركزات المضادة للأكسدة (antioxidant concentrates). وتتراوح هذه المؤسسات والشركات التجارية بين منتجي العصائر التقليديين والشركات الكبيرة المتخصصة في النكهات الطبيعية (natural flavours) والألوان الغذائية (food colours) والشركات الجديدة المتخصصة في المكملات المحفزة والمحسنة للصحة (health promoting supplements). هناك ندرة في المعارف (المعلومات) المنشورة (published knowledge) حول المحتوى أو التركيب الجزيئي (molecular composition) والآثار الصحية المبرهنة المثبتة لمختلف المركزات المضادة للأكسدة، ولكن بالرغم من ذلك يتم الادعاء بأن لكثير منها فوائد فسيولوجية محتملة أو أنها على الأقل توفر وتمد بكمية كبيرة من مضادات الأكسدة، وأنها تُسَوَّقُ على هذا الأساس. ويوصى بالحذر عند تقييم هذه الدعايات. وحتى وقت كتابة هذا الكتاب، لم يتم معرفة التفاصيل الدقيقة لآليات عمل مضادات الأكسدة وكفاءتها وفعاليتها منفردة أو مجتمعة. عليه، بالرغم من فهمنا التفصيلي، نوعا ما، للآليات المختلفة التي قد تعمل بها مضادات الأكسدة الطبيعية،

إلا أنه حالياً، من الصعوبة التنبؤ بنشاطات وفعالية مختلف مستخلصات النبات مختلطة التركيب والمحتوى بدون معرفة المحتوى التركيبي للتحضيرات (preperations). بالإضافة لذلك، فإن فينولات طبيعية معينة مضادة للأكسدة قد تعمل متعاضدة أو حتى متضادة، مما يعقد التنبؤات حول فعالية المركزات المختلطة كمضادات للأكسدة. لذا، فإن تسويق معظم المركزات المضادة للأكسدة يعتمد، فقط، على المعرفة التجريبية (empirical knowledge) من اختبارات الأنظمة النموذجية (model systems). في التغذية، تتوافر معلومات ومعارف محدودة جداً حول الآثار المحتملة على المدى البعيد للمتناولات العالية لمضادات الأكسدة الطبيعية عندما تستهلك في شكلها المركَّز (concentrated form) وحتى إذا استخلصت من المصادر الطبيعية للفواكه والأعناب والخضراوات. هناك حاجة لمزيد من الأبحاث في الآثار المضادة للأكسدة للمخاليط الطبيعية المضادة للأكسدة وفي تأثيرات مختلف عمليات التصنيع على مضادات الأكسدة الطبيعية وفي التأثيرات المحتملة للنسيج الطبيعي (natural matrix) على الآثار المضادة للأكسدة والآثار التغذوية.

ولمزيد من المعلومات، نوصي بمراجعة الأوراق العلمية المرجعية (البحوث أو الدوريات(review articles)] والكتب التالية:

FRANKEL E N and MEYER A. S., The problems of using one-dimentional methods to evaluate multifunctional food and biolgical antioxidants, *J Sci Food Agric*, 2000; **80**: 1925-41.

LINDSAY D and CLIFFORD M (ed), Special issue devoted to critical reviews produced within the EU concerted action Nutrtional enhancement of plant-based food in European trade (NEODIET), *J Sci Food Agric*, 2000, **80**: 793-1137.

POKORNY J, YANISHLIEVA N and GORDON M (ed), *Antioxidants in Food. Practical Applications*, Cambridge, Woodhead Publishing Ltd., 2001.

(٣,١٥) اختصارات

Abbreviations

*AAPH: 2,2' – azobis (2- amidinopropane) dihydrochlonide
*$ABTS^{\cdot+}$: 2,2'-azinobis (3-ethylbenzothiazoline-6-sulphonate) radical cation
*BHT: butylated hydroxytoluene
* DPPH: 2,2 – diphenyl – 1- picrylhdrazyl
* GAE: gallic acid equivalents
* IC_{50}: 50% inhibition
* LDL: low density lipoprotein
* MAP: modified atmosphere packaging
* NADPH: nicotinamide adenine dinucleotide hydrogen phosphate
* ORAC: oxygen radical absorbance capacity
* TBHQ: tertiary butylhydroquinone
* TEAC: trolox equivalent antioxidant activity
* TRAP: total radical trapping parameter
* VLDL: very low density lipoprotein

(٣,١٦) المراجـــع

References

(1) HO C-T, 'Phenolic compounds in food. An overview', in *Phenolic Compounds in Food and their Effects on Health* 1, eds Ho C-T, Lee C Y and Huang M-T, ACS Symposium Series, Volume 506, 1992 2-7.
(2) MEYER A S, YI O-S, PEARSON D A, WATERHOUSE A L and FRANKEL E N, 'Inhibition of human low density lipoprotein oxidation in relation to composition of phenolic antioxidants in grapes *(VItis vinifera)', J Agric Food Chern,* 1997 **45** 1638-43.
(3) TOMAS-BARBERAN F A, GIL M I, CREMIN P, WATERHOUSE A L, HESS-PIERCE B and KADER A A, 'HPLC-DAD-ESIMS analysis of phenolic compounds in nectarines, peaches, and plums', *J Agric Food Chern,* 2001 **494748-60.**
(4) KAHKONEN M P, HOPIA A I and HEINONEN M, 'Berry phenolics and their antioxidant activity', *J Agric Food Chern,* 2001 **494076-82.**
(5) STAPLES L C and FRANCIS F J, 'Colorimetry of cranberry cocktail by wide range spectrophotometry', *Food Technol,* 196822611-15.
(6) SAPERS G M, PHILLIPS J G, RUDOLF H M and DI VITO A M, 'Cranberry quality: selection procedures for breeding programs', *J Arn Soc Hortie Sci,* 1983 108 241-4.
(7) ROMMEL A, HEATHERBELL D A and WROLSTAD R, 'Red raspberry juice and wine: effect of processing and storage on anthocyanin pigment composition, color and appearance', *J Food Sci,* 199257385-410.
(8) BAKKER J and BRIDLE P, 'Strawberry juice colour: the effect of sulphur dioxide and EDTA on the stability of anthocyanins', *J Sci Food Agric,* 199260 477-81.
(9) SKREDE L C, WROLSTAD R E and LEA P, 'Color stability of strawberry and blackcurrant syrups', *J Food Sci,* 199257 172-7.

(10) SPANOS G A, WROLSTAD R E and HEATHERBELL D A, 'Influence of processing and storage on the phenolic composition of apple juice', *J Agric Food Chem,* 1990 38 1572-89.
(11) GARCIA-VIGUERA C, ZAFRILLA P and TOMAS-BARBERAN F A, 'Determination of the authenticity of fruit jams by HPLC analysis of anthocyanins' , *J Sci Food Agric,* 1997 73207-13.
(12) HAKKINEN S H, KARENLAMPI S 0, MYKKANEN H M and TORRONEN A R, 'Influence of domestic processing and storage on flavonol contents in berries' , *J Agric Food Chem,* 2000 48 2960-5.
(13) RIBEREAU-GAYON P, 'The anthocyanins in grapes and wines'. *Anthocyanins as Food Colors,* ed Markarkis P, New York, Academic Press, 1982.
(14) SUAREZ VALLES B, SANTAMARIA V J, MANGAS ALONSO J J and GOMIS D B, 'High performance liquid chromatography of the neutral phenolic compounds of low molecular weight in apple juice', *J Agric Food Chem,* 1994422732-6.
(15) FRANKEL E N, WATERHOUSE A L and TEISSEDRE P L, 'Principal phenolic phytochemicals in selected California wines and their antioxidant activity in inhibiting oxidation of human low-density lipoproteins', *J Agric Food Chem,* 199543890-4.
(16) ABU-AMSHA R, CROFT K D, PUDDEY I B and BEILIN L J, 'Phenolic content of various beverages determines the extent of inhibition of human serum and low-density lipoprotein oxidation *in vitro* identification and mechanism of action of some cinnamic acid derivatives from red wine', *Clin Sci,* 199691449-58.
(17) MILLER N J and RICE-EVANS C A, 'The relative contributions of ascorbic acid and phenolic antioxidants to the total antioxidant activity of orange and apple fruit juices and blackcurrant drink', *Food Chem,* 199760331-7.
(18) ZAFRILLA P, FERRERES F and TOMAS-BARBERAN F A, 'Effect of processing and storage on the antioxidant ellagic acid derivatives and flavonoids of red raspberry *(Rubus idaeus)* jams', *J Agric Food Chem,* 2001 493651-5.
(19) HAKKINEN S H, KARENLAMPI S 0, MYKKANEN H M, HEINONEN I M and TORRONEN A R, 'Ellagic acid content in berries: influence of domestic processing and storage', *Eur Food Res Technol,* 2000 212 75-80.'
(20) RODRIQUEZ-AMAYA D B, 'Carotenoids and food preparation: the retention of provitamin A carotenoids in prepared, processed and stored foods', USAID, OMNI Project, 1997.
(21) KABASAKALIS V, SIOPlDOU D and MOSHATOU E, 'Ascorbic acid content of commercial fruit juices and its rate of loss upon storage', *Food Chem,* 2000 70325-8.
(22) KALT K, FORNEY C F, MARTIN A and PRIOR R L, 'Antioxidant capacity, vitamin C, phenolics, and anthocyanins after fresh storage of small fruits' , *J Agric Food Chem,* 1999 47 4638-44.
(23) RICE-EVANS C A, MILLER N J and PAGAljGA G, 'Structure-antioxidant activity relationships of flavonoids and phenolic acids', *Free Rad Bioi Med,* 199620933-56.
(24) FRANKEL E N and MEYER A S, 'The problems of using one-dimensional methods to evaluate multifunctional food and biological antioxidants', *J Sci Food Agric,* 2000 80 1925-41.
(25) LARANJINHA J A N, ALMEIDA L M and MADEIRA V M C, 'Reactivity of dietary phenolic acids with peroxyl radicals; antioxidant activity upon low density lipoprotein peroxidation', *Biochem Pharmacol,* 199448487-94.
(26) MEYER A S, DONOVAN J L, PEARSON D A, WATERHOUSE A L and FRANKEL E N, 'Fruit hydroxycinnamic acids inhibit human low-density lipoprotein oxidation *in vitro', J Agric Food Chem,* 1998 46 1783-7.

(27) CHANG S, TAN C, FRANKEL E N and BARRETT D M, 'Low-density lipoprotein antioxidant activity of phenolic compounds and polyphenol oxidase activity in selected clingstone peach cultivars', *J Agric Food Chem,* 200048 147-51.
(28) RISCH B and HERRMANN K, 'Contents of hydroxycinnamic acid derivatives and catechins in stone fruits', *Z. Lebensm Unters-Forsch,* 1988 186225-30.
(29) HEINONEN I M, MEYER A S and FRANKEL E N, 'Antioxidant activity of berry phenolics on human low-density lipoprotein and liposome oxidation', *J Agric Food Chem,* 1998464107-12.
(30) GAO L and MAZZA G, 'Characterization, quantitation, and distribution of anthocyanins and colorless phenolics in sweet cherries', *J Agric Food Chem,* 199543 343-6.
(31) MACHEIX J-J, FLEURIET A and BILLOT J, *Fruit Phenolics,* CRC Press, Boca Raton, FL, 1990.
(32) SANCHEZ-MORENO C, LARRAURI J A and SAURA-CALIXTO F, 'A procedure to measure the antiradical efficiency of polyphenols', *J Sci Food Agric,* 199876270-6.
(33) TEISSEDRE P L, FRANKEL E N, WATERHOUSE A L, PELEG H and GERMAN J B, 'Inhibition of *in vitro* human LDL oxidation by phenolic antioxidants from grapes and wines', *J Sci Food Agric,* 19967055-61.
(34) WANG H B, NAIR M G, STRASBURG G M, BOOREN A M and GRAY J I, Antioxidant polyphenols from tart cherries *(Prunus cerasus), J Agric Food Chem,* 199947 840-4.
(35) VINSON J A, SU X, ZUBIK L and BOSE P, 'Phenol antioxidant quantity and quality in foods: Fruits', *J Agric Food Chem,* 2001 495315-21.
(36) PLUMB G W, CHAMBERS S J, LAMBERT N, BARTOLOME B, HEANEY R K, WANIGATUNGA S, ARUOMA 0 I, HALLIWELL B and WILLIAMSON G, 'Antioxidant actions of fruit, herb, and spice extracts', *J Food Lipids,* 19963 171-8.
(37) DONOVAN J L, MEYER A S and WATERHOUSE A L, 'Phenolic composition and antioxidant activity of prunes and prune juice', *J Agric Food Chem,* 199846 1247-52.
(38) PRIOR R, *Tufts University Study,* 1999 (www.prunes.org/fi1estor/techres/newsletter.antioxidant-power.51.0 l.pdf).
(39) RISCH B, HERRMANN K, WRAY V and GROTJAHN L, '2'-(E)-O-p-coumaroylgalactaric acid and 2'-(E)-O-feruloylgalactaric acid in citrus', *Phytochem,* 1987 26 509-10.
(40) RISCH B and HERRMANN K, 'Contents of hydroxycinnamic acid derivatives in citrus fruits', *Z Lebensm Unters-Forsch,* 1987 187, 530-4.
(41) LEE H S and COATES G A, 'Vitamin C contents in processed florida citrus juice products from 1985-1995 survey', *J Agric Food Chem,* 1997452550-5.
(42) KAWAU S, TOMONO Y, KATASE E, OGAWA K and YANO M, 'Quantitation of flavonoid constituents in citrus fruits', *J Agric Food Chem,* 1999 47 3565-71.
(43) SCARLATA C J and EBELER S E, 'Vitamins and especially flavonoids in common beverages are powerful *in vitro* antioxidants which enrich low density lipoproteins and increase their oxidative resistance after *ex vivo* spiking in human plasma', *J Agric Food Chem,* 1999472502-4.
(44) CHOI H-S, SONG H S, UKEDA H and SAWAMURA M, 'Radical-scavenging activities of citrus essential oils and their components: Detection using 1,I-diphenyl-2-picrylhydrazyl', *J Agric Food Chem,* 2000484156-61.
(45) BOCCO A, CUVELIER M-E, RICHARD H and BERSET C, 'Antioxidant activity and phenolic composition of citrus peel and seed extracts', *J Agric Food Chem,* 199846, 2123-9.

(46) MANTHEY J A and GROHMANN K, 'Phenols in citrus peel byproducts. Concentrations of hydroxycinnamates and polymethoxylated flavones in citrus peel molasses', *J Agric Food Chem,* 2001 493268-73.
(47) LANNINGHAM-FOSTER L, CHEN C, CHANCE D S and LOO G, 'Grape extract inhibits lipid peroxidation of human low density lipoprotein', *Bioi Pharm Bull,* 1995 18 1347-51.
(48) VINSON J A and HONTZ B A, 'Phenol antioxidant index: comparative antioxidant effectiveness of red and white wines', *J Agric Food Chem,* 199543401-3.
(49) FRANKEL EN, BOSANEK C A, MEYER A S, SILLIMAN K and KIRK L L, 'Commercial grape juices inhibit the *in vitro* oxidation of human low-density lipoproteins', *J Agric Food Chem,* 1998 46 834-8.
(50) LANDBO A-K and MEYER A S, 'Ascorbic acid improves the antioxidant activity of European grape juices to inhibit human LDL oxidation *in vitro', Int J Food Sci Technol,* 2001 36 727-35.
(51) YI O-S, MEYER A S and FRANKEL E N, 'Antioxidant activity of grape extracts in a lecithin liposome system', *JAm Oil Chem Soc,* 199774 1301-7.
(52) WANG H, CAO G and PRIOR R L, 'Total antioxidant capacity of fruits', *J Agric Food Chem,* 199644 701-5.
(53) RICARDO DA SILVA J M, DARMON N, FERNANDEZ Y and MITJALVA S, 'Oxygen free radical scavenger capacity in aqueous models of different procyanidins from grape seeds', *J Agric Food Chem,* 1991 39 1549-52.
(54) KAHKONEN M P, HOPIA A I, VUORELA H J, RAUHA J-P, PIHLAJA K, KUJALA T S and HEINONEN M, 'Antioxidant activity of plant extracts containing phenolic compounds' , *J Agric Food Chem,* 1999 47 3954-62.
(55) TOMAS-BARBERAN F A and CLIFFORD M N, 'Flavanones, chalcones and dihydrochalcones - nature, occurrence and dietary burden', *J Sci Food Agric,* 2000 80 1073-80.
(56) VAN DER SLUIS A A, DEKKER M and JONGEN W M F, 'Effect of processing on content and antioxidant activity of flavonoids in apple juice', *Spec Publ- R Soc Chem,* 1999 240 (Natural antioxidants and anticarcinogens in nutrition, health and disease) 209-11.
(57) VELIOGLU Y S, MAZZA G, GAO L and OOMAH D B, 'Antioxidant activity and total phenolics in selected fruits, vegetables, and grain products', *J Agric Food Chem,* 1998 46 4113-17.
(58) GARCIA-ALONSO M, DE PASCUAL-TERESA S, SANTOS-BUELGA C and RIVAS-GONZALO, 'Evaluation of the antioxidant properties of fruits', Final COST 916 *Conference Bioactive Compounds in Plant Foods. Health Effects and Perspectives for the Food Industry,* Tenerife, Canary Islands, Spain, 2001 102 (abstract).
(59) COSTANTINO L, ALBASINI A, RASTELLI G and BENVENUTI S, 'Activity of polyphenolic crude extracts as scavengers of superoxide radicals and inhibitors of xanthine oxidase', *Planta Medica,* 199258341-4.
(60) PRIOR R L, CAO G, MARTIN A, SOFIC E, MCEWEN J, O'BRIEN C, LISCHNER N, EHLENFELDT M, KALT W, KREWER G and MAINLAND C M, 'Antioxidant capacity as influenced by total phenolic and anthocyanidin content, maturity, and variety of *Vaccinium* species', *J Agric Food Chem,* 199846 2686-93.
(61) SMITH MAL, MARLEY K A, SEIGLER D, SINGLETARY K W and MELINE B, 'Bioactive properties of wild blueberry fruits', *J Food Sci,* 2000 65 352-6.
(62) KAHKONEN M, HEINAMAKI J, OLLILAINEN V and HEINONEN M, 'Berry anthocyanins - isolation, identification and antioxidant activities', unpublished results.

(63) KAHKONEN M, HEINAMAKI J and HEINONEN M, 'Antioxidant action of anthocyanins and their aglycons', unpublished results.
(64) SATUE-GRACIA T, HEINONEN M and FRANKEL E N, 'Antioxidant activity of anthocyanins in LDL and lecitnin liposome systems', *J Agric Food Chem,* 1997453362-7.
(65) ESPIN J C, SOLER-RIVAS C, WICHERS H J and GARCIA-VIGUERA C, 'Anthocyanin-based natural colorants: a new source of antiradical activity for foodstuff', *J Agric Food Chem,* 2000 48 1588-92..
(66) ABUJA P M, MURKOVIC M and PFANNHAUSER W, 'Antioxidant and prooxidant activities of elderberry *(Sambucus nigra)* extract in low-density lipoprotein oxidation', *J Agric Food Chem,* 199846 4091-6.
(67) MEYER A S, LET M B and LANDBO A-K, 'Fate of anthocyanins in industrial clarification treatment of cherry and black currant juice and the effects on antioxidant activity on LDL oxidation *in vitro',* unpublished results.
68 HUSSEIN A, ODUMERU J A, AYANBADEJO T, FAULKNER H, MCNAB W B, HAGER H and SZIJARTO L, 'Effects of processing and packaging on vitamin C and carotene content of ready-to-use (RTU) vegetables', *Food Res Internat,* 200032 131-6.
(68) GIL-IZQUIERDO A, GIL M I, CONESA M A and FERRERES F, 'The effect of storage temperatures on vitamin C and phenolics content of artichoke *(Cynara scolymus* L.) heads', *Inn Food Sci Emerging Technol,* 2001 2 199-202.
(70) VAN DEN BERG H, FAULKS R, GRANADO H F, HIRSCHBERG J, OLMEDILLA B, SANDMANN G, SOUTHON S and STAHL W, 'The potential for the improvement of carotenoid levels in foods and the likely systemic effects', *J Sci Food Agric,* 200080880-912.
(71) HOLLMAN P CH and ARTS I C W, 'Flavonols, flavones and flavanols - nature, occurrence and dietary burden', *J Sci Food Agric,* 200080 1081-93.
(72) PLUMB G W, CHAMBERS S J, LAMBERT N, WANIGATUNGA S and WILLIAMSON G, 'Influence of fruit and vegetable extracts on lipid peroxidation in microsomes containing specific cytochrome P450s', *Food Chem,* 199760 161-4.
(73) SANG W C, EUN J C, TAE Y H and KYOUNG H C, 'Antioxidant activity of acylated anthocyanin isolated from fruits and vegetables', *J Food Sci Nutr,* 19972 191-6.
(74) HERTOG M G L, HOLLMAN P CH and KATAN M B, 'Content of potentially anticarcinogenic flavonoids of 28 vegetables and 9 fruits commonly consumed in the Netherlands', *J Agric Food Chem,* 1992402379-83.
(75) CROZIER A, LEAN M E J, MCDONALD M S and BLACK C, 'Quantitative analysis of the flavonoid content of commercial tomatoes, onions, lettuce and celery', *J Agric Food Chem,* 199745590-5.
(76) CLIFFORD M N, 'Chlorogenic acids and other cinnamates - nature, occurrence, dietary burden, absorption and metabolism', *J Sci Food Agric,* 2000 80 1033-43.
(77) GRAF E, 'Antioxidant potential of ferulic acid', *Free Rad Bioi Med,* 1992 13 435-48.
(78) PLUMB G W, PRICE K R, RHODES M J C and WILLIAMSON G, 'Antioxidant properties of the major polyphenolic compounds in broccoli', *Free Rad Res,* 1997 27 429-35.
(79) CAO G, SOFIC E and PRIOR R L, 'Antioxidant capacity of tea and common vegetables', *J Agric Food Chem,* 1996443426-31.
(80) VINSON J A, HAO Y, SU X and ZUBIK L, 'Phenol antioxidant quantity and quality in foods: vegetables', *J Agric Food Chem,* 1998463630-4.
(81) GAZZANI G, PAPETTI A, MASSOLINI G and DAGLIA M, 'Anti- and prooxidant activity of water soluble components of some common diet vegetables and the effect of thermal treatment', *J Agric Food Chem,* 1998464118-22.

(82) LEWIS C E, WALKER J R L, LANCASTER J E and SUTTON K H, 'Determination of anthocyanins, flavonoids and phenolic acids in potatoes. 1: Coloured cultivars of *Solanum tuberosum', J Sci Food Agric,* 19987745-57.
(83) RODRIGUEZ-SAONA L E, GIUSTI M W and WROLSTAD R E, 'Anthocyanin pigment composition of red-fleshed potatoes', *J Food Sci,* 1998 63458-65.
(84) ONYENEHO S N and HETTIARACHCHY N S, 'Antioxidant activity, fatty acids and phenolic acid compositions of potato peels', *J Sci Food Agric,* 1993 62 345-50.
(85) LUGASI A, ALMEIDA D P F and DWORSCHAK E, 'Chlorogenic acid content and antioxidant properties of potato tubers as related to nitrogen fertilisation', *Acta Alimentaria,* 1999 28 183-90.
(86) ZHAN P X, 'Antioxidative activity of extracts from potato and sweet potato', *Food Ferment Ind,* 1996230-5.
(87) PRATT D E and WATTS B M J, 'The antioxidant activity of vegetable extracts. I. Flavone aglycones', *J Food Sci,* 19642927-33.
(88) PRATT D E, 'Lipid antioxidants in plant tissues', *J Food Sci,* 196530737-41.
(89) ISHII G, MORI M and UMEMURA Y, 'Antioxidative activity and food chemical properties of anthocyanins from the colored tuber flesh of potatoes', *J Jpn Soc Food Sci Technol (Nippon Shokuhin Kagaku Kogaku Kaishi),*199643962-6.
(90) HAYASE F and KATO H, 'Antioxidative components of sweet potatoes', *J Nutr Sci Vztaminol,*19843037-46.
(91) HOU W-C, CHENY-C, CHEN H-J, YAW-HUI L, LING-LING Y and MEI-HSIEN L, 'Antioxidant activities of trypsin inhibitor, a 33 kDa root storage protein of sweet potato *(Ipomoea batatas* L. Lam cv. Tainong 57), *J Agric Food Chem,* 2001 492978-81.
(92) ALASALVAR C, GRIGOR J M, ZHANG D, QUANTICK P C and SHAHIDI F, 'Comparison of volatiles, phenolics, sugars, antioxidant vitamins, and sensory quality of different colored carrot varieties', *J Agric Food Chem,* 2001 49 1410--16.
(93) BUREAU J L and BUSHWAY R J, 'HPLC determination of carotenoids in fruits and vegetables in the United States', *J Food Sci,* 198651128-30.
(94) HEINONEN I M, OLLILAINEN V, LINKOLA E K, V ARO P T and KOIVISTOINEN P E, 'Carotenoids in Finnish foods: vegetables, fruits, and berries', *J Agric Food Chem,* 198937655-9.
(95) HART D J and SCOTT K J, 'Development and evaluation of an HPLC method for the analysis of carotenoids in foods, and the measurement of the carotenoid content of vegetables and fruits commonly consumed in the UK', *Food Chem,* 199554 WI-II.
(96) KANNER J, HAREL S and GRANIT R, 'Betalains - a new class of dietary cationized antioxidants', *J Agric Food Chem,* 2001495178-85.
(97) RAMANATHNAM N, OCHI H and TAKEUCHI M, 'Antioxidative defence system in vegetable extracts' , in *Natural Antioxidants. Chemistry, Health Effects, and Applications,* ed Shahidi F, Champaign, Illinois, AOCS Press, 1997, 76-87.
(98) PLUMB G W, LAMBERT N, CHAMBERS S J, WANIGATUNGA S, HEANEY R K, PLUMB J A, ARUOMA 0 I, HALLIWELL B, MILLER N J and WILLIAMSON G, 'Are whole extracts and purified glucosinolates from crusiferous vegetables antioxidants?', *Free Roo Res,* 19962575-86.
(99) FENWICK G R, HEANEY R K and MAWSON R, 'Glucosinolates', in *Toxicants of Plant Origin,* ed Cheeke R R, Boca Raton, Florida, CRC Press, 1989, Volume 2 1-41.
(100) AL-SAIKHAN M S, HOWARD L R and MILLER J C JR, 'Antioxidant activity and total phenolics in different genotypes of potato *(Solanum tuberosum* L.)' , *J Food Sci,* 1995 60341-7.

(101) MAKRIS D P and ROSSITER J T, 'Domestic processing of onion bulbs *(Allium cepa)* and asparagus spears *(Asparagus officinalis)*: effect on flavonol content and antioxidant status', *J Agric Food Chem,* 2001 49 3216-22.
(102) WEGH R J and LUYTEN H, 'Influence of processing on antioxidant activity of onion *(Allium cepa)', Biotechnology in the Food Chain. New Tools and Applications for Future Foods,* ed Poutanen, K, 1998 Helsinki, 28-30 January VTT Symposium 177.
(103) YIN M-C and CHEN W-S, 'Antioxidant activity of several *Allium* members', *J Agric Food Chem,* 1998464097-101.
(104) PRASAD K, LAXDAL V A, YU M and RANEY B L, 'Antioxidant activity of allicin, an active principal in garlic', *Mol Cell Biochem,* 1995 148 183-9.
(105) EWALD C, FJEKKNER-MODIG S, JOHANSSON K, SJOHOLM I and AKESSON B, 'Effect of processing on major flavonoids in processed onions, green beans, and peas', *Food Chem,* 199864 231-5.
(106) BEOM J L, YONG S L and MYUNG H C, 'Antioxidant activity of vegetables and their blends in iron-catalyzed model systems', *J Food Sci Nutr,* 19983309-14.
(107) CASTENMILLER J M, *Spinach as a Source of Carotenoids, Folate and Antioxidant Activity,* Dissertation, 2000, Division of Human Nutrition and Epidemology, Wageningen University, the Netherlands, 183.
(108) GIL M I, FERRERES F and TOMAS-BARBERAN F A, 'Effect of postharvest storage and processing on the antioxidant constituents (ftavonoids and vitamin C) of fresh-cut spinach', *J Agric Food Chem,* 1999472213-17.
(109) SCHWARZ K, BERTELSEN G, NISSEL L R, GARDNER P T, HEINONEN M I, HOPIA A I, HUYNH-BA T, LAMBE LET P, MCPHAIL D, SKIBSTED L H and TIJBURG L, 'Investigation *of* plant extracts for the protection *of* processed foods against lipid oxidation. Comparison *of* antioxidant assays based on radical scavenging, lipid oxidation and analysis of the principal antioxidant compounds', *Eur J Res Food Technol, 2001* 212 319-28.
(110) HAILA K M, LIEVONEN S M and HEINONEN M I, 'Effects of lutein, lycopene, annatto, and y-tocopherol on oxidation of triglycerides', *J Agric Food Chem,* 1996 44 *2096-100.*
(111) YANISHLIEVA-MASLAROVA N-V and HEINONEN I M, 'Sources *of* natural antioxidants: vegetables, fruits, herbs, spices and teas', *Antioxidants* in *Food,* eds Pokorny J, Yanishlieva N and Gordon M, Boca Raton, Florida, CRC Press, *2001,* 21063.
(112) WENLI Y, YAPING Z, ZHEN X, HUI J and DAPU w, 'The antioxidant properties *of* lycopene concentrate extracted from tomato paste', *J Am Oil Chem Soc, 2001* 78 697-701.
(113) NGUYEN M L and SCHWARZ S J, 'Lycopene stability during food processing', *Proc Soc Exp Biol Med,* 1998218 101-5.
(114) ANESE M, MANZOCCO L, NICOLI M C and LERICI C R, 'Antioxidant properties *of* tomato juice as affected by heating', *J Sci Food Agric,* 199979750-4. 115
(115) POKORNY J and SCHMIDT S, 'Natural antioxidant functionality during food processing', *Antioxidants* in *Food,* eds Pokorny J, Yanishlieva N and Gordon M, Boca Raton, Florida, CRC Press, 2001, 331-54.
(116) LEES G L, WALL K M, BEVERIDGE T H and SUTTILL N H, 'Localization *of* condensed tannins in apple fruit peel, pulp, and seeds', *Can J Bot,* 199573 1897-904.
(117) Finnish Food composition table (www.ktl.fi/fineli). 118.
(118) SANTOS-BUELGA C and SCALBERT A, 'Proanthocyanidins and tannin-like compounds - nature, occurrence, dietary intake and *effects* on nutrition and health', *J Sci Food Agric, 2000* 80 *1094-117.*

(119) HERTOG M G L, HOLLMAN PC H and VAN DE PUTTE B, 'Content *of* potentially anticarcinogenic flavonoids *of* tea infusions, wines, and fruit juices' , *J Agric Food Chem,* 199341 1242-6.
(120) MILLER N J, DIPLOCK A T and RICE-EVANS C A, 'Evaluation *of* total antioxidant activity as a marker *of* the deterioration *of* apple juice on storage', *J Agric Food Chem,* 199543 1794-801.
(121) RASTAS M, SEPPANEN R M, KNUTS L-R, HAKALA P and KARTTILA V (eds), *Nutrient Composition of Foods,* The Social Insurance Institution, Finland, 1997.
(122) BILLYK A and SAPERS G M, 'Varietal differences in the quercetin, kaempherol and myricetin contents *of* highbush blueberry, cranberry and thornless blackberry fruits', *J Agric Food Chem,* 198634585-8.
(123) LEES D H and FRANCIS F, 'Effect *of* gamma radiation on anthocyanin and flavonol pigments in cranberries *(Vaccinium macrocarpon* Ait)', *J Am Soc Hort Sci,* 1972 97 128-32.
(124) SAPERS G M, JONES S B and MAHER G T, 'Factors affecting the recovery *of* juice and anthocyanin from cranberries', *JAm Soc Hort Sci,* 1983 108246-9.
(125) FRANKEL E N and MEYER A S, 'Antioxidants in grapes and grape juices and their potential health effects', *Pharm Biol,* 199836 1-7.
(126) STOHR H and HERRMANN K, 'On the occurrence *of* derivatives *of* hydroxycinnamic acids, hydroxybenzoic acids and hydroxycoumarins in citrus fruits', *Z Lebensm Unters-Forsch,* 1975 *159305-12.*
(127) GARCIA E, HEINONEN M and BARRETT D M, 'Antioxidant activity *of* fresh and canned peach *(Prunus persica)* extracts in human low-density lipoprotein and liposome oxi dation', unpublished results.
(128) HAKKINEN S H, KARENLAMPI S 0, HEINONEN I M, MYKKANEN H M and TORRONEN A R, 'Content of the flavonols quercetin, myricetin, and kaempherol in 25 edible berries,' *J Agric Food Chem,* 1999472274-9.
(129) MEYER A S, HEINONEN M and FRANKEL E N, 'Antioxidant interactions of catechin, cyanidin, caffeic acid, quercetin, and ellagic acid on human LDL oxidation', *Food Chem,* 1998 61 71-5.
(130) CAO G, SOFIC E and PRIOR R L, 'Antioxidant and prooxidant behavior of flavonoids: structure-activity relationships', *Free Rad Biol Med,* 1997 22 749-60.
(131) WANG Hand CAO G, 'Oxygen radicals absorbing capacity of anthocyanins', *J Agric Food Chem,* 1997 45 304-9.
(132) RE R, PELLEGRINI N, PROTEGGENTE A, PANNALA A, YANG M and RICE-EVANS C, 'Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay', *Free Rad Biol Med,* 199926 1231-7.
(133) GUO C, CAO G, SOFIC E and PRIOR R L, 'High-performance liquid chromatography coupled with colorimetric array detection of electroactive components in fruits and vegetables: relationship to oxygen radical absorbance capacity', *J Agric Food Chem,* 199745 1787-96.
(134) MATTILA P, ASTOLA J and KUMPULAINEN J, 'Determination of flavonoids in plant material by HPLC with diode-array and electro-array detections', *J Agric Food Chem,* 2000485834-41.