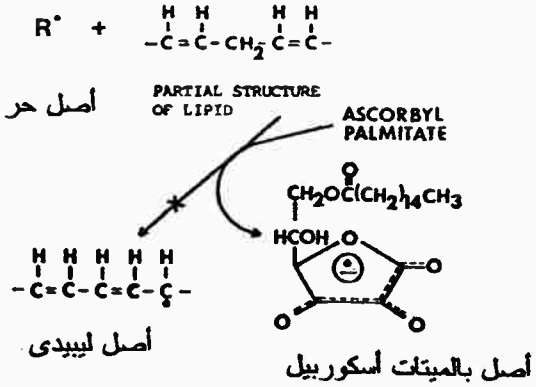
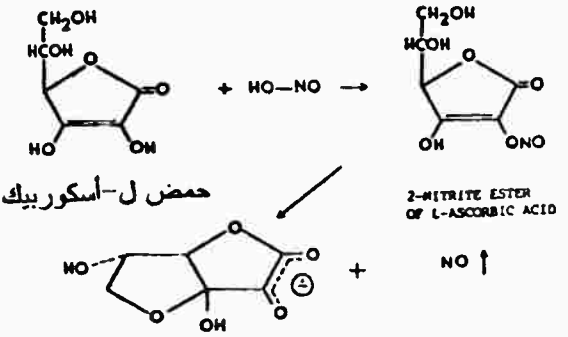
2-7-3 الفيتامينات كمكونات غذائية Food ingredients

تلعب الفيتامينات دورا هاما كمكونات غذائية -بالاضافة إلى دورها الضرورى كمكونات تغذوية دقيقة - لخواصها الوظيفية المختلفة . فيستخدم فيتامين C (وفيتامين E) بكثرة كمضاداًكسدة فى الدهون المحتوية على كمية قليلة أوخالية من التوكوفيرول على هيئة بالميتات الاسكوربيل ascorbyl palmitate الذى يمنع تكوين الأصول الحرة فى الليبيدات (شكل 2-45) ويؤخر ابتداء التفاعل السلسلى الذى يؤدى إلى تدهور الدهون .



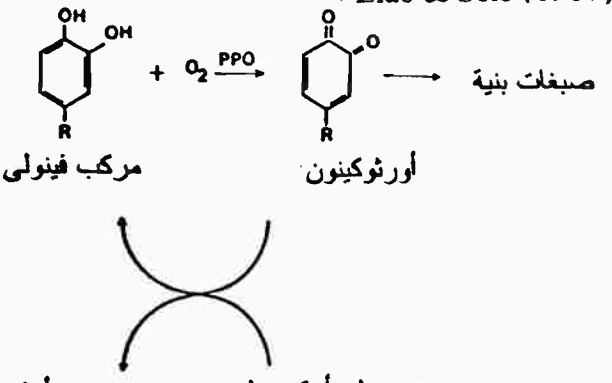
شكل 2-45: منع تكوين أصل ليبيدى حر بواسطة بالميتات الأسكوربيل .
المصدر : Liao & Seib (1987) .

ويستخدم بالميتات الاسكوربيل فى الزيوت النباتية لانها تعمل متآزرة synergistically مع التوكوفيرولات الطبيعية الموجودة بها . كما يختزل حمض الاسكوربيك حمض النيتروز إلى اكسيد النيتريك مما يمنع تكون ن-أمين النتروز N-nitrosamine (شكل 2-46). كما يستخدم حمض الاسكوربيك بكثرة لمنع التلون البنى الانزيمى فى منتجات الفاكهة ، حيث تتأكسد المركبات الفينولية بمساعدة إنزيم بولى فينول اكسيداز polyphenol oxidase إلى الكينونات والتى تتبلمر بسرعة إلى صبغات بنية، ويسهل عكس هذا التفاعل بواسطة حمض الاسكوربيك (شكل 2-47).



شكل 2-46: التفاعل بين حمض النتروز وحمض الأسكوربيك .

المصدر : Liao & Seib (1987) .



شكل 2-47: إختزال أورثو-كينون بحمض الأسكوربيك خلال التلون البنى الإنزيمى

وكذلك يستخدم حمض الاسكوربيك فى تثبيط التآكل المعدنى corrosion فى المشروبات غير الكحولية المعلبة ، وحماية لون وطعم النبيذ ، ومنع تكون البقع السوداء فى الجمبرى ، وثبات لون اللحوم المعاملة ، وكمحسن للعجينة فى المخبوزات. كما يستخدم البيتا-كاروتين والبيتا-أبو-8-كاروتينال β-apo-8-carotenal كمكون فى كل من الأغذية الدهنية والمائية .

2-8- صبغات وملونات الأغذية Food pigments and colorants

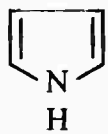
ينشأ اللون فى الأغذية النباتية والحيوانية من الصبغات الموجودة بها طبيعيا أو نتيجة لإضافة الملونات إليها وفقا للوائح الخاصة بمضافات الأغذية باستثناء الكاروتينويدات المشيدة والتى تعتبر مطابقة لنظيرتها الطبيعية ومن ثم لاتجرى إختبارات السمية عليها .

وتضم الصبغات الموجودة طبيعيا فى الأغذية تلك التى تتكون نتيجة لعمليات التصنيع أو التسخين أو التخزين . ويمكن تقسيم هذه الصبغات إلى أربع مجموعات هى: المركبات رباعية البيرول ، والمشتقات الأيزوبرونودية ، مشتقات البنزوبيران، المركبات الناتجة كعيوب artefacts .

وسنتناول هنا بإيجاز كل من المجموعات الأربع سالفة الذكر :

2-8-1 الصبغات رباعية البيرول Tetrapyrrole

وتتكون من وحدة أساسية هى البيرول pyrrole والتى تتصل أربعة منها بقناطر ميثينيل methenyl لتكون الوحدة الاساسية المعروفة بالبورفيرين porphyrin والتى تكون التركيب الاساسى لصبغات الهيم heme (شكل 2-48) حيث ترتبط ذرات النيتروجين الأربع بذرة حديد.



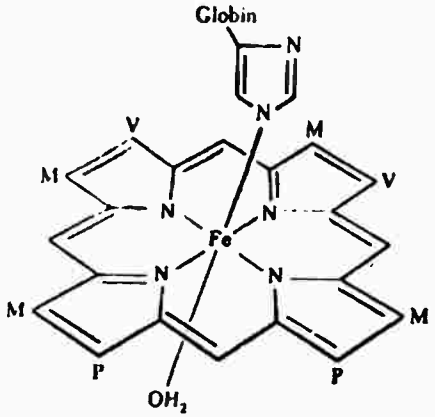
ويرجع لون اللحوم إلى وجود صبغتى الميوجلوبين myoglobin والهيموجلوبين hemoglobine واللتين تحتويان على بروتين الجلوبين globin، يبلغ وزنه الجزيئ 17.000 فى الميوجلوبين و67.000 فى الهيموجلوبين . وترتبط ذرة الحديد المركزية بست روابط ممولة من جانب واحد-أربعة من ذرات نيتروجين البيرول والخامسة من نيتروجين الهستيدين فى الجلوبين أما الرابطة السادسة فهى قابلة للارتباط بأى ذرة مانحة لزوج الالكترونات وعلى سهولة هذا المنح تتحدد طبيعة الرابطة ولون المعقد ، الذى يعتمد أيضا على حالة أكسدة ذرة الحديد وعلى الحالة الفيزيقية للجلوبين. ففى اللحوم الطازجة وفى وجود الاكسجين فانه يوجد توازن ديناميكى بين الصبغات الثلاث: الاكسيميوجلوبين (MbO_2) والميوجلوبين(Mb) والميتميوجلوبين (MetMb)، ويتم التفاعل العكسى مع الاكسجين كما يلى :

$$Mb + O_2 \rightleftharpoons MbO_2$$

حيث يوجد الحديد فى كل من الصبغتين فى حالة الحديدوز ثم يتحول بالاكسدة إلى ميتميوجلوبين (Met Mb) . ويرجع اللون الأحمر البراق للحوم إلى MbO_2 والذى يتحول إلى اللون البنى فى مرحلتين كما يلى :

$$MbO_2 \rightleftharpoons Mb \rightleftharpoons Met\ Mb$$

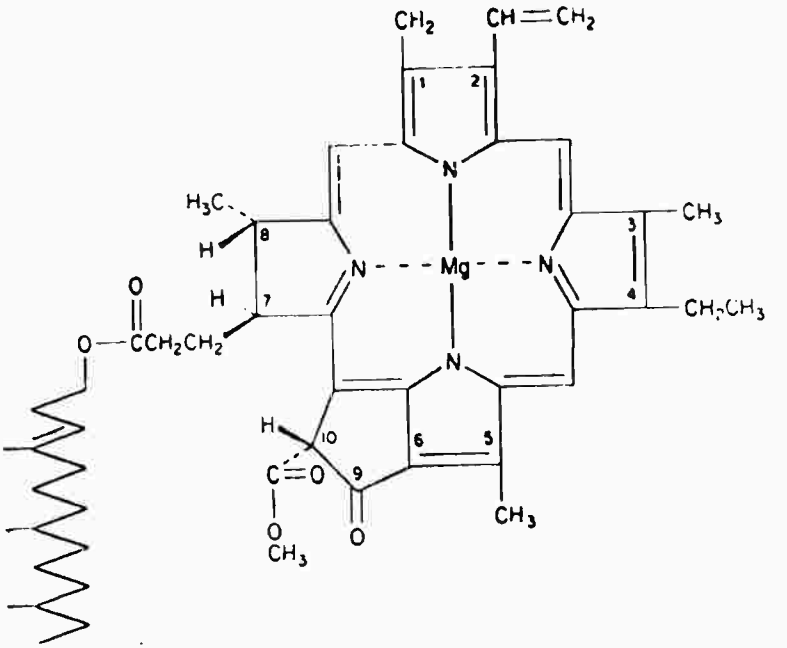
أحمر — أحمر قرمزى — مائل للبنى



شكل 2-48: معقد الهيم للميوجلوبين myoglobin ، حيث M = ميثيل ، P = بروبيل و V = فينيل vinyl .

وتوجد عدة صبغات تتكون حسب حالة اللحوم وعند معالجة اللحوم (أنظر الباب السادس من الكتاب) .

وتعتبر الكلوروفيلات مسئولة عن اللون الأخضر فى الخضروات الورقية وبعض أنواع الفاكهة والتى تتواجد فى الجرانا grana داخل الكلوروبلاستيدات . وهى عبارة عن صبغات رباعية البيرول ويكون البيروفيرين فى حالة ثنائية الايدروجين dihydro، ونرة المعدن المركزية عبارة عن الماغنسيوم . ويوجد نوعان من الكلوروفيل هما أ و ب يتواجدان معا بنسبة 1:25 . ويختلف كلوروفيل ب (شكل 2-49) فى احتوائه على مجموعة فورميل عند موضع 3 بدلا من الميثايل فى كلوروفيل أ- ويحتوى الكلوروفيل على حلقة خامسة تحتوى مجموعة كربوكسيل مؤسترة مع الميثانول . كما تؤستر مجموعة كربوكسيل البروبيل فى موضع 7 مع كحول الفينول phytol . والكلوروفيل ثابت فى الوسط القلوى بينما يزال الماغنسيوم فى الوسط الحامضى مكونا فيوفيتينات أ و ب pheophytins (لونها بنى زيتونى) ولهذا أهمية خاصة فى الفاكهة الغنية طبيعيا بالاحماض إلا انه يظهر أن الكلوروفيلات تتواجد فى الانسجة النباتية متحدة كليبوبروتينات والتى تحميها من تأثير الاحماض . وتضفى سلسلة الفيتول غير الذائب فى الماء هذه الصفة على جزئ الكلوروفيل . وبالتحليل المائى لمجموعة الفيتول يتكون المثيل كلوروفيلات methyl chlorophyllides الذائب فى الماء ويساعد هذا التفاعل انزيم كلوروفيلاز chlorophyllase وبإزالة الفيتول والماغنسيوم يتكون الفيوفوربيدات pheophorbides . كما يتحطم الكلوروفيل بالبيدات المؤكسدة فى البسلة المجمدة بمساعدة انزيم ليبواكسيداز lipoxidase دون انتاج الفيوفيتينات أو الكلوروفيلدات أو الفيوفوربيدات . ويحتاج هذا التفاعل الاكسجين ويثبط بواسطة مضادات الاكسدة .

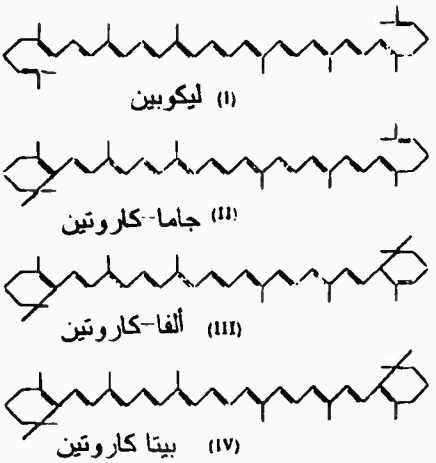


شكل 2-49: تركيب كلوروفيل أ (ويختلف كلوروفيل ب فى إحتوائه على فورميل عند موضع 3 بدلا من الميثيل) .

المصدر : Whitaker (1972) .

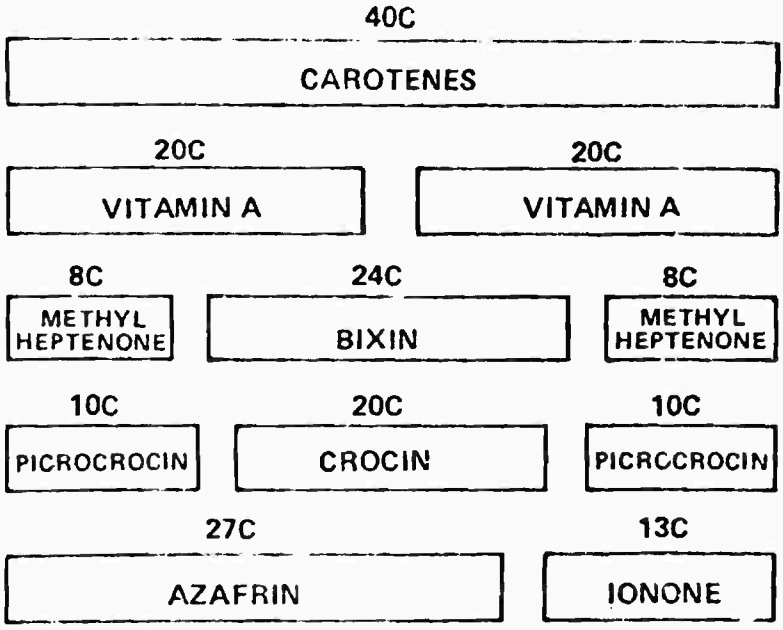
2-8-2 : الكاروتينويدات Carotenoids

تتكون معظم الكاروتينويدات الموجودة طبيعيا باستثناء كروستين crocetin والبيكسين bixin من تربينويدات رباعية tetra terpenoids يتكون من ثمانى وحدات أيزوبرينويدية isoprenoid تترتب فى وحدات تتكون كل منها من 20 ذرة كربون تتكون بتكثيف رأس head إلى ذيل tail ويتصلان معا ذيل إلى ذيل . وتقسم الكاروتينويدات بطريقتين فى الأولى تقسم إلى كاروتينات carotenes وهى عبارة عن هيدروكراين وإلى زانثوفيللات xanthophylls التى تحتوى على الاكسجين فى صورة مجموعات هيدروكسيل ، ميثوكسيل ، كربوكسيل ، كيتون ، يابوكسى . والنظام الثانى تقسمها إلى غير حلقية acyclic مثل اليكوبين lycopeen (I) وأحادية الحلقة monocyclic مثل جاما كاروتين (II) وثنائية الحلقة bicyclic مثل الفاكاروتين α-carotene وبيتا-كاروتين β-carotene (IV, III) (شكل 2-50) وينشأ اللون من وجود نظام روابط مزدوجة متبادلة conjugated والتى تحتوى كحد أدنى على 7 من هذه الروابط لكى يظهر اللون الأصفر وزيادة هذه الروابط يصبح تدرج اللون hue أكثر حمرة .

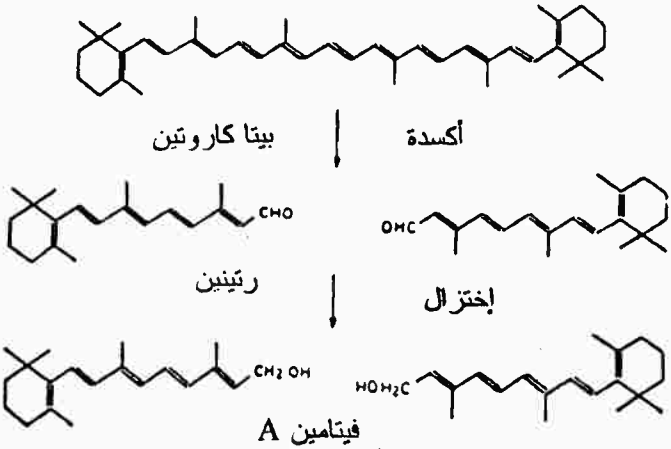


شكل 2-50: الأقسام المختلفة للكاروتينويدات
المصدر : Grob (1963) .

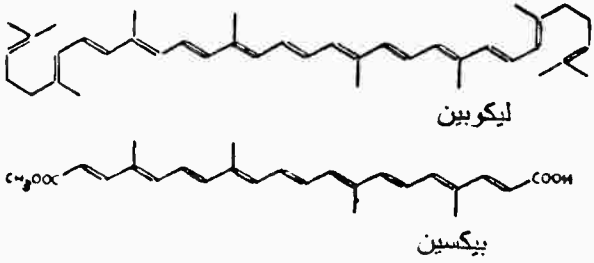
وعادة تتواجد هذه الروابط فى كاروتينويدات الأغذية كلها ترانس all-trans وأحيانا يوجد فيها رابطة أو اثنتان سيس cis وتؤثر على اللون وتجعله فاتحا بدرجة أكبر. وتتحول الروابط من صورة ترانس trans إلى سيس cis بتاثير الضوء والحرارة والحمض . وأحيانا تستخدم بادئة prefix لتسمية الكاروتينات مثل: "نيو" neo التى تستخدم مع المشابهات الفراغية تحتوى على رابطة مزدوجة واحدة على الأقل من نوع سيس cis و "برو pro" إذا كان الكاروتينويد عديد السيس poly-cis أو تعنى مولدات الفيتامين provitamin كما تستخدم البادئة "أبو apo" لتدل على أن الكاروتينويد مشتق وأقل من 40 ذرة كربون وغالبا بالتحطم التأكسدى . وكمثال على ذلك تكون الرتينين retinin وفيتامين A من البيتاكاروتين (شكل 2-51 و 2-52).



شكل 2-51: العلاقة بين الكاروتين والكاروتينويدات الأقل من 40 ذرة كربون

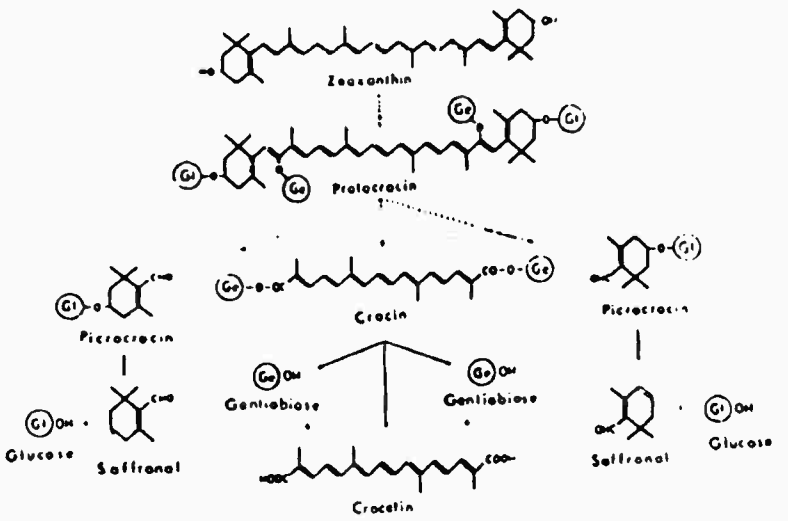


شكل 2-52: تكوين الرتنين وفيتامين A من البيتاكاروتين .



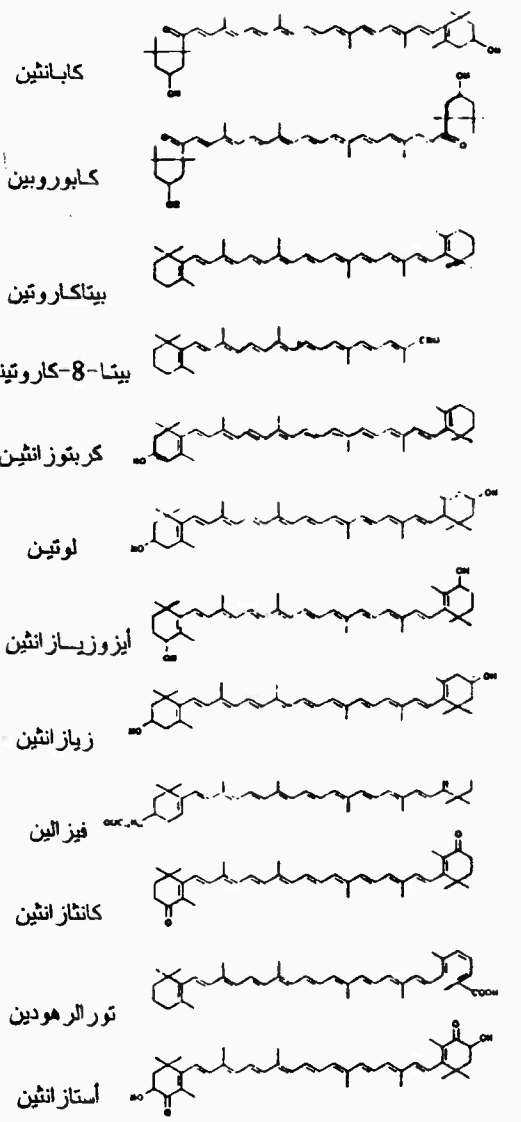
شكل 2-53: العلاقة بين الليكوبين والبيكسين .

أما البيكسين فهو مضاف غذائى يستخرج من غطاء بذور ثمار فاكهة الفرجون brush الاستوائية *Bixa orellana*. وصبغة البيكسين عبارة عن حمض ثنائى الكربوكسيل مؤستر إحداهما بجزئ كحول الميثانول . وتوجد صبغة أخرى هى الكروسين crocin أمكن عزلها من الزعفران saffron وهى عبارة عن جليكوسيد مكون من جزيئين من سكر جنتيوبيوز gentiobiose متحدة من الاجليكون ثنائى الكربوكسيل كروستين crocetin (شكل 2-54) . كما أمكن عزل المركب المر البكروكروسين picrocrocin من الزعفران أيضا وهو عبارة عن جليكوسيد يتكون من الجلوكوز والسافرونال saffronal . ويمكن تخيل اتحاد جزيئين من البكروكروسين crocin والذى يكون بروتوكروسين protocrocin - الذى يرتبط بالزيازانثين zeaxanthin- والذى يتواجد فى الزعفران .



شكل 2-54: العلاقة بين الكروسين والبكروكروسين والكاروتينويدات .

المصدر : Grob (1963) .



شكل 2-55: تركيب بعض الزانثوفيللات الهامة وعلاقتها بتركيب البيتاكاروتين .

ويظهر شكل 2-54 الزانثوفيللات الهامة وعلاقتها بتركيب البيتاكاروتين. وتتواجد الكاروتينويدات فى الاغذية على هيئة مخاليط بسيطة نسبيا من عدة مركبات قليلة كما فى المنتجات الحيوانية لان لها مقدرة محدودة على إمتصاص وترسيب الكاروتينويدات أو قد توجد فى خليط معقد من عديد من المركبات كما فى ثمار

الموالح. ولا تخلق الكاروتينويدات فى الحيوان ولكن يمكنه تغيير الكاروتينويدات التى يتناولها فى الطعام الى كاروتينويدات حيوانية كما فى السلمون والبيض والقشريات. وعادة لايزيد محتوى الأغذية من الكاروتينويدات عن 0.1٪ على أساس الوزن الجاف.

وتزداد الكاروتينويدات عند نضج الفاكهة وفى نفس الوقت تنخفض الكلوروفيللات . كما تزداد نسبة الكاروتينات إلى الزانثوفيللات ، والكاروتينات الشائعة فى ثمار الفاكهة هى الفا -وجاما -كاروتين والليكوبين وتتواجد زانثوفيللات الفاكهة فى صورة استرات . ويحتاج تخليق الكاروتينويدات إلى الاكسجين - وليس الضوء - وإلى مدى حرج من درجات الحرارة . ويرتبط لون الثمار المختلفة بالكمية النسبية لمختلف الكاروتينات ، فيزداد الليكوبين والإحمرار فى ثمار الخوخ والمشمش والطماطم على الترتيب فيحتوى المشمش على 10٪ بينما تحتوى الطماطم على اكثرمن 90٪ ليكوبين الذى يزداد محتواه مع نضج الطماطم .ويعتبر اللون عاملا هاما فى عصير الموالح ويتأثر بالصنف والنضج وطرق التصنيع . ويتخذ محتوى البرتقال من الكاروتينويدات كمقياس للون الكلى . ويحدث أيزوميرية للابوكسيدات - 6,5 epoxides - 5,6 فى عصير البرتقال الطازج إلى ابوكسيدات 8,5 epoxides - 5,8 خلال تخزين العصير المعلب مؤديا إلى فقد رابطه مزدوجه من نظام الروابط المزدوجه التبادلى ويحدث تغير فى اللون ووجد أن التخزين لمدة عام عند 70° ف يؤدى إلى فقد يتراوح بين 20-30٪ .

ويحتوى الخوخ على حوالى 29 كاروتينويد منها فيولازانثين violaxanthin والكريبتوزانثين cryptoxanthin وبيتا كاروتين وبيرسكازانثين persicaxanthin والنيوزانثين neoxanthin . ويحتوى المشمش على بيتا - وجاما - كاروتين و الليكوبين وقليل من الزانثوفيل - ويبلغ محتوى الجزر من الكاروتين الكلى 54 ppm تتكون من الفا وبيتا وابسلون- كاروتين وقليل من الليكوبين والزانثوفيل ، وتؤدى عملية تعليب الجزر إلى فقد من 7-12٪ من مولدات الفيتامين نتيجة تحول سيس - ترانس للالفا والبيتا- كاروتين . وفى الجزر المجفف فان اكسدة الكاروتين ترتبط بالتغير فى الطعم off- flavor . وتحتوى الذرة على الكاروتينات والزانثوفيللات بنسبة 2:1 وفيها زيازانثين وكريبتوزانثين وبيتاكاروتين واللوتين .

وتحتوى كثيرمن الزيوت النباتية على الكاروتينويدات ويعتبر زيت النخيل أعلاها محتوى عن اى زيت آخر - فيحتوى زيت النخيل الخام على حوالى 0,05 إلى 0,2٪ من الكاروتينويدات التى لا تتأثر بالتكرير بالقلوى ولكنها تهدم بالتبييض

والهدرجة . ويحتوى دهن اللبن على 2-13 جزء فى المليون من الكارتينويدات ولكنها تتغير بالفصول (تبعا لنوع التغذية) . ويحتوى صفار البيض على حوالى 3-89 جزء فى المليون من الكارتينويدات مثل ليوتين وزيازانثين وكريبتوزانثين . وتحتوى القشريات على الاستازانثين مرتبطا بالبروتين مكونا لونا أزرق إلى أزرق رمادى يتحول فى الماء المغلى إلى لون أحمر برتقالى من الكاروتنويد المتحرر بعد كسر ارتباطه بالبروتين . كما يحتوى السمك الأحمر بالإضافة إلى الاستازانثين على ليوتين وتارازانثين taraxanthin .

ولا تؤثر عمليات التصنيع الغذائى المعتادة إلا تأثيرا ضئيلا على الكاروتينويدات الحرة . ونظرا لارتفاع عدم التشبع فى الكاروتينويدات فإن الاكسجين والضوء تعتبر من العوامل الهامة لهدمها . وتؤدى عملية السلق إلى تثبيط الإنزيمات التى تحطم الكاروتينويدات ، وتكون ثابتة فى الأغذية المجمدة أو المعقمة . ويكون ثبات الكاروتينويدات قليلا فى الأغذية المجففة إلا إذا عبئت فى غاز خامل ، ماعدا فى ثمار المشمش المجفف التى تحتفظ بلونها بينما يبهت اللون فى الجزر المجفف .

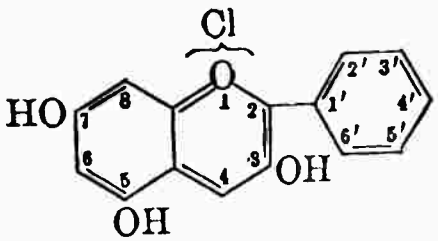
وينتج تجاريا عديد من الكاروتينويدات لاستخدامها كملونات غذائية ، وتبدأ بالحصول على البيتا أيونون β-ionone من زيت عشب الليمون ويحول إلى ألدهيد 14 ذرة كربون والذى يغير إلى الدهيد 16 ذرة كربون ثم 19 ذرة كربون . ثم يكثف جزيئان من الدهيد 19 ذرة كربون مع بروميد ثنائى الماغنسيوم للاستيلين acetylene dimagnesium bromide وبعد عدة تفاعلات ينتج البيتا كاروتين وكذلك يتم انتاج الأبوكاروتينال apocarotenal (بيتا-أبو-8-كاروتينال) والكانثازانثين . ونظرا لقوتها الصبغية العالية فإنها تستخدم بتركيزات من 1 إلى 25 جزء فى المليون فى الأغذية . وتتميز بالثبات فى الأغذية رغم ضعف ثباتها فى الضوء . ورغم أنها ذائبة فى الدهن فإنه يوجد تطوير لصور منتشرة فى الماء لاستخدامها فى هذه النوعية من الغذاء . ويعطى البيتا كاروتين لونا يتراوح بين الأصفر الفاتح إلى البرتقالى ، ويعطى الأبوكاروتينال لونا برتقاليا فاتحا إلى محمر وكذلك يعطى الكانثازانثين لونا أحمر برتقاليا إلى أحمر .

وهناك اتجاه حديث لاستخدام الملونات من مصادر طبيعية وقد أمكن انتاج البيتا كاروتين من طحالب *Dunaliella bardawil* من بحيرة البردويل كما امكن فى مصر استخلاصة من طحلب *Dunaliella salina* من بحيرة مريوط بالأسكندرية

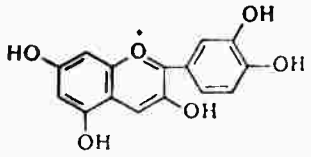
(سحر ماضى-1998) . وتستخدم مكونات أغذية طبيعية مثل الاناتو annatto والراتنج الزيتى للفلفل الحلو paprika وزيت النخيل الخام .

2-8-3 الأنثوسيانينات Anthocyanins والفلافونويدات Flavonoids

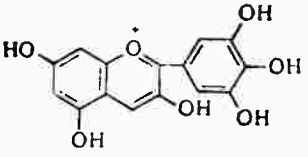
توجد الأنثوسيانينات فى عصارة الخلايا النباتية على هيئة جليكوسيدات مسئولة عن الألوان الحمراء والزرقاء والقرمزية فى العديد من ثمار الفاكهة وفى الخضروات . وتتكون هذه الجليكوسيدات من جزء سكرى وهو عبارة عن جزئ واحد أو جزيئين من الجلوكوز أو الجالاكتوز أو الرامنوز rhamnose . أما الجزء غير السكرى aglycone فيسمى بالأنثوسيانيدين anthocyanidin يشتق من مركب 3,5,7-trihydoxy flavylium chloride 7,5,3-ثلاثى ايدروكسى فلافيليم كلوريد وعادة يتصل الجزء السكرى بأيدروكسيل ذرة كربون رقم 3 (شكل 2-56) .



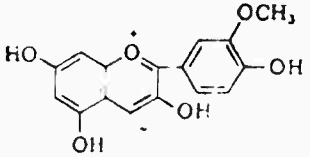
التركيب الأساسى للأنثوسيانينات .



سيانيدين



دلفينيدين



بيونيدين

شكل 2 56: التركيب الأساسى للأنثوسيانينات وتركيب بعض الأنثوسيانينيات الهامة.

وتعتبر الانثوسيانينات عالية التلوين وغالبا تشتق اسماؤها من اسماء الزهور الموجودة بها . ويوضح جدول 2-18 الأنثوسيانيدينات الموجودة فى بعض الفواكه والخضروات. وتحتوى بعض الأنثوسيانيدينات على مكونات اضافية مثل الاحماض العضوية وبعض المعادن مثل الحديد والالمونيوم والماغنسيوم .

جدول 2-18 : الأنثوسيانيدينات الموجودة فى بعض الفواكه والخضروات

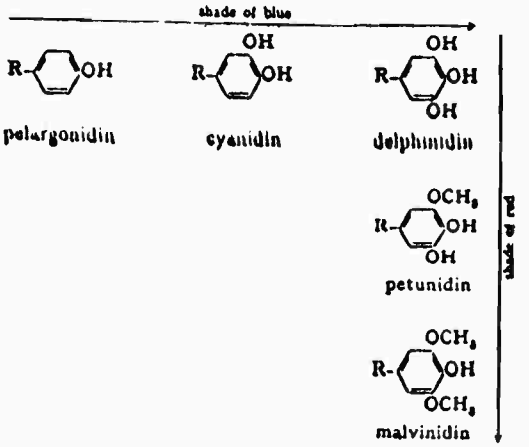
الفاكهة أو الخضروات	نوع الأنثوسيانيدين
تفاح	سيانيدين
كشمش أسود black current	سيانيدين ودلفينيدين
عنبية blue berry	سيانيدين ودلفينيدين وملفيدين و petunidin , peonidin
كرنب (أحمر)	سيانيدين
كريز cherry	سيانيدين وبيونيدين
عنب	ملفيدين وبيونيدين ودلفينيدين وسيانيدين و petunidin وبيلارجونيدين
برتقال	سيانيدين ودلفينيدين
خوخ peach	سيانيدين
برقوق plum	سيانيدين وبيونيدين
فجل	بيلارجونيدين
توت العليق respberry	سيانيدين
شليك strawberry	بيلارجونيدين وقليل من السيانيدين

المصدر : Markakis (1974) .

وتؤدى زيادة الاستبدال بمجموعات الايدروكسيل إلى زيادة اغمقاق فى اتجاه اللون الأزرق bluish shade بينما تؤدى زيادة عدد مجموعات الميثوكسيل إلى زيادة الاحمرار redness ، (شكل 2-57) . ويمكن أن تتواجد الانثوسيانينات فى عدة صور مختلفة ، حيث يوجد توازن فى المحلول بين الكاتيون الملون أو ملح الأكسونيم R+ oxonium وبين القاعدة الكاذبة pesudobase ROH ، والتى تعتمد على الـ pH ، كما يلى :

$$R^+ + H_2O \rightleftharpoons ROH + H^+$$

ويؤدى ارتفاع الـ pH إلى تكوين مزيد من القاعدة الكاذبة ويضعف اللون . وتوجد عوامل أخرى غير الـ pH والتى تؤثر على لون الأنثوسيانينات مثل خلب المعادن ووجود فلافونويدات أخرى وتانينات .



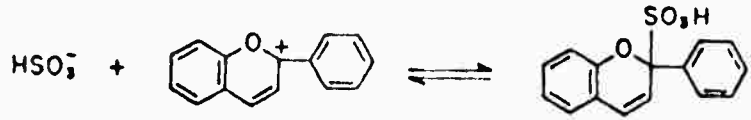
شكل 2-57 : تأثير الاستبدال بمجموعات الايدروكسيل والميثوكسيل على لون الانثوسيانيدينات

المصدر : Braverman (1963) .

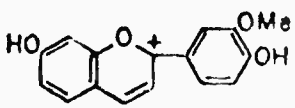
وعلى الرغم من أنه قد أمكن تمييز حوالى 16 أنثوسيانيدينات فى المنتجات الطبيعية إلا أن ستة منها تعتبر الأكثر شيوعا وهى : بيلارجونيدين ، سيانيدين ، دلفينيدين ، بيونيدين peonidin وملفيدين malvidin وبيتانيدين petanidin . فيحتوى التفاح الأحمر على صبغات أنثوسيانينات : سيانيدين-3-جالاكتوسيد ، سيانيدين-3-أرابينوسيد ، سيانيدين-7-أرابينوسيد . ويحتوى الكريز cherry على سيانيدين-3-روتينوسيد ، سيانيدين-3-جلوكوسيد وكميات صغيرة من صبغات سيانيدين والبيونيدين وبيونيدين 3-جلوكوسيد وبيونيدين -3-روتينوسيد . وكذلك يحتوى التوت البرى cranberry على سيانيدبن-3-جالاكتوسيد ، بيونيدين-3-أرابينوسيد ، بيونيدين-3-جالاكتوسيد ، سيانيدين-3-أرابينوسيد . ويحتوى العنب صنف Cabernet Sauvignon على دلفينيدين-3-أحادى جلوكوسيد ، بيتا نيدين-3-أحادى جلوكوسيد ، ملفيدين-3-أحادى جلوكوسيد ، ملفيدين-3-أحادى جلوكوسيد مؤستل مع حمض كلوروجينك chlorogenic وكذلك صبغة بيتانيدين .

ويمكن أن تحطم صبغات الانثوسيانينات فى الفاكهة والخضروات بسهولة عند تصنيعها حيث تؤثر درجة الحرارة العالية ، ورفع مستوى السكريات ، pH ، حمض الاسكوربيك على معدل هدمها ، ويتغير لون الصبغات خلال التخزين بطول المدة وارتفاع درجة الحرارة ، ويؤدى وجود الاكسجين إلى زيادة هدمها .

وتكون صبغات الانثوسيانينات مع المعادن صبغات قرمزية أو رمادية اردوازية والتى يطلق عليها ورنيشات lakes ، ويحدث ذلك فى الأغذية المعلبة التى تتفاعل مع قصدير العلبة. و يحدث تبييض للانثوسيانينات بثانى أكسيد الكبريت فى عملية عكسية دون حدوث تحلل مائي للرابطة الجليكوسيدية أو اختزال للصبغة أو إضافة البيسلفيت إلى المجموعة الكيتونية للمشتق الشالكونى chalcone . ووجد أن المركب الفعال هو أيون الكربونيوم carbonium للأنثوسيانين (R^+) الذى يتفاعل مع أيون البيسلفيت مكونا الكرومين 2-(أو 4-) حمض السلفونيك chromen -2 (or 4)-sulfonic acid عديم اللون ($R\text{-}SO_3H$) يشابه فى تركيبه وخواصه قاعدة الكربينول للانثوسيانين ($R\text{-}OH$) كما يلى :

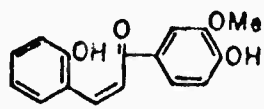


وتتطابق ألوان الانثوسيانينات عند pH حامضى مع أملاح الأوكسونيم . وفى محاليل قلوية خفيفة (pH 8-10) ، تتكون قواعد انهيدرو متأينة عالية اللون التى تتحلل بارتفاع الـ pH إلى 12 بسرعة إلى شالكونات chalcones كاملة التأين كما يلى :



I

قاعد أنهيدرو
Anhydro base

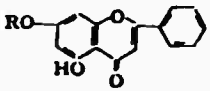


II

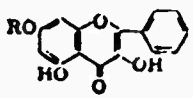
شالكون
Chalcone

وتعتبر القواعد عديمة اللون feuco هى الصور المختزلة للأنثوسيانينات وتنتشر فى الفاكهة والخضروات . وبالتحليل المائى وفى وجود الأكسجين فإنها تتحول إلى ألوان تماثل أيون الكربونيم carbonium فمثلا يظهر "التلون القرمزى pinking" فى الكمثرى المعلبة نتيجة تحول القواعد عديمة اللون إلى الأنثوسيانينات المقابلة .

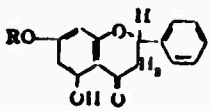
وتعتبر الفلافونويدات flavonoids - كانت تسمى الأنثوزانثينات anthoxanthins- جليكوسيدات مع نواة بنزوبيرون penzopyrone . وتوجد بالفلافونات flavons رابطة مزدوجة بين ذرتى كربون 3,2 . أما الفلافونولات flavonols فتحتوى على مجموعة هيدروكسيل إضافية عند ذرة كربون 3 ، وتتشبع الفلافانونات flavanones عند ذرتى كربون 3,2 (شكل 2-58) .



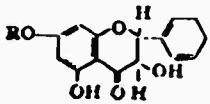
(1) فلافونات Flavones



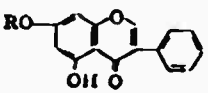
(2) فلافونولات Flavonols



(3) فلافانونات Flavanones



(4) فلافانونولات Flavanonols

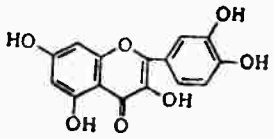


(5) أيزوفلافونات Isoflavones

شكل 2-58 : تركيب الأقسام المختلفة للفلافونويدات .

والفلافونيدات قوة تلوين منخفضة ويبدو أنها تشارك فى تغيير اللون أو زواله discoloration وكمثال فهى تشارك فى الألوان الخضراء والزرقاء عندما تتحد مع الحديد .كما يعتبر بعض هذه المركبات كمواد تفاعل مؤثرة فى التلون البنى الانزيمى وتؤدى إلى تغييرات لونية غير مرغوبة . ويعتبر الكويرستين quercetin (عبارة عن 3,5-7-3`-4`-pentahydroxy flavone) خماسى ايدروكسى فلافون 3`-4`-5-7

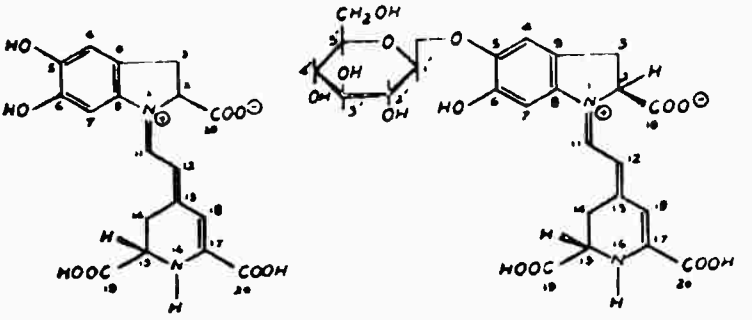
من أهم الفلافونويدات (شكل 2-59) . وتحتوى كثير من الفلافونويدات على سكر الرتينوز rutinose المكون من الجلوكوز والرامنوز . ويوجد فى ثمار الموالح الهسبريدين hesperidin (= فلافانون) وتفتح حلقته الوسطى عند pH 12 مكونا شالكون لونه أصفر إلى بنى .



شكل 2-59 : الصيغة التركيبية للكويرستين quercetin

2-8-4 صبغات البنجر Beet pigments

يعتبر بنجر المائدة (الأحمر) مصدرا جيدا للصبغات الحمراء التى يزداد استخدامها لتلوين الأغذية . وتعرف الصبغات الحمراء والصفراء الموجودة فى البنجر باسم البيتالينات betalains وتتكون من الصبغة الحمراء بيتاسيانينات betacyanins والصبغة الصفراء بيتازانثينات betaxanthins (شكل 2-60) . ويمثل البيتانين (III) betanin حوالى 75 إلى 95٪ من الصبغات الكلية فى البنجر ، والصبغات المتبقية عبارة عن أيزوبيتانين isobetanin (IV) وبريبيتانين prebetanin وأيزوبريتانين isoprebetanin ، والأخيران عبارة عن أحادى استرات الكبريتات للبيتانين والأيزوبيتانين على الترتيب . والبيتانين عبارة عن جلوكوسيد البيتانيدين betanidin (I) ، أما الأيزوبيتانين فهو عبارة عن مشابه الإبيمر عند C-15 للبيتانين. اما الصبغات الصفراء فى البنجر فهى فولجازانثين (I) vulgaxanthin (VI) وفولجازانثين (II) vulgaxanthin (VI).

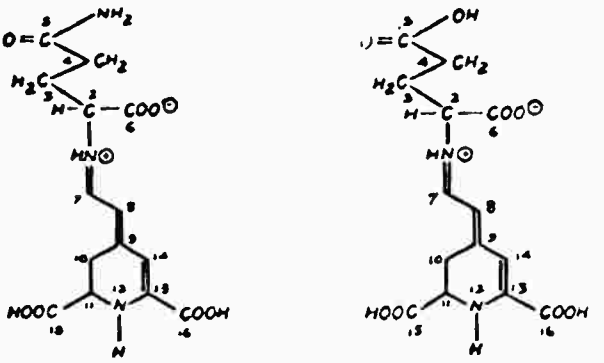


I BETANIDIN

II ISOBETANIDIN , C-15 EPIMER OF BETANIDIN

III BETANIN

IV ISOBETANIN , C-15 EPIMER OF BETANIN



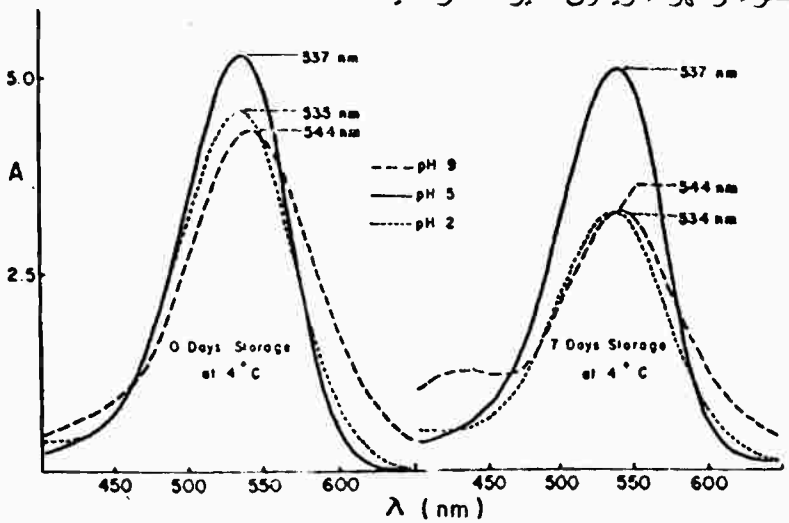
V VULGAXANTHIN - I

VI VULGAXANTHIN - II

شكل 2-60 : تركيب البيتالينات الموجودة طبيعيا فى البنجر .

وتوجد فى البيتانيدين ثلاث مجموعات كربوكسيل (pka=3.4) ، ومجموعتا فينول (pKa=8.5) ، وذرتا كربون غير متماثلتين عند موضعى 2، 15 - ويسهل تكوين مشابهات تحت ظروف حامضية أو قاعدية فى غياب الأكسجين ويعطى الأيزوبيتانيدين . ويمكن أن يتحول البيتانيدين تحت ظروف قلوية وفى وجود الجلوتامين أو حمض الجلوتاميك إلى الفولجازانثين .

ويتأثر لون محاليل البيتانين بالـ pH (شكل 2-61) . وعادة تكون ثابتة بين pH 6.4، ويكون ثباتها الحرارى كبيراً بين pH 5, 4 . ويتحطم البيتانين بتأثير الضوء والهواء ويكون تأثيرهما تراكميا.



شكل 2-61 : الطيف المرئى للبيتانين عند قيم pH 9, 5, 2 .

المصدر : Von Elbe (1974) .

2-8-5: الكراميل Caramel

ينتج لون الكراميل من كربوهيدرات كثيرة ولكن شراب الذرة السكرى هو الشائع . فيتم إجراء التحليل المائى لنشا الذرة بمساعدة الحامض حتى مكافىء دكستروز DE من 8-9 ثم يستكمل التحليل المائى بألفا أميلاز بكثيرى الى DE من 12-14 ثم بواسطة إنزيم أميلوجلوكوسيداز الفطرى إلى DE من 90-95 . وينتج عدة أنواع من الكراميل ، أكثرها كمية الكراميل الموجب أو الموجب كهربيا الذى ينتج بإضافة الأمونيا . أما الكراميل السالب أو السالب كهربيا فينتج بإضافة أملاح الأمونيوم

ويعتمد تركيب الكراميل وقوته التلوينية على نوع المادة الخام المستخدمة وطريقة التصنيع . ويتضمن كلا النوعين من الكراميل تفاعلات من نوع تفاعل ميارد Maillard وتفاعل كرملة والتى تعطى تركيبا معقدا للناتج التجارى الذى يحتوى على مركبات ملونة عالية ومنخفضة الوزن الجزيئى وكذلك عديد من المركبات الطيارة .

6-8-2 : ملونات أخرى Other colorants

تعرف الملونات المشيدة synthetic المستخدمة تجاريا المواد الملونة المضافة المعتمدة certified ومنها نوعان صبغات FD & C dyes وصبغات معدنية FD & C lakes . وتعنى FD & C تعنى أنها مواد مسموح باستخدامها فى الغذاء والدواء ومواد التجميل طبقا للقوانين الفيدرالية فى الولايات المتحدة الأمريكية . والصبغات dyes عبارة عن مركبات ذائبة فى الماء التى تنتج لونا فى المحلول وهى تصنع فى صورة مسحوق ، حبيبات ، عجائن كأوساط انتشار dispersions. وتستخدم فى الأغذية بتركيزات أقل من 300 جزء فى المليون . أما الصبغات المعدنية lakes فتصنع بإتحاد الصبغات مع الألومنيا لتكون ملونات غير ذائبة والتى تحتوى على 20-25٪ محتوى صبغى . وتنتج الصبغات المعدنية اللون فى أوساط الانتشار ويمكن استخدامها فى الأغذية ذات الاساس الزيتى عندما يوجد ماء غير كاف لإذابة الصبغة . وتغير قائمة الصبغات الذائبة فى الماء المصدق عليها approved دوريا (انظر جدول 2-19 , 2-20) .

وتشمل مجموعة المواد المضافة الملونة غير المعتمدة uncertified عددا من المستخلصات الطبيعية وبعض المواد غير العضوية مثل ثانى أكسيد التيتانيوم titanium dioxide . وتستخدم بعض من هذه المواد ببعض الحدود . ويزداد طلب المستهلك الآن على الملونات الطبيعية مع إمكانية استعمال مزارع الأنسجة النباتية لإنتاج الصبغات الطبيعية أو استخلاصها من الطحالب .

جدول 2-19 : الالوان المضافة والتى لا تحتاج لاعتماد certification .

الملـــــون	الحـــــدود	الملـــــون	الحـــــدود
مستخلص الأناتو	-	عصير الفاكهة	-
بيتا-أبو-'8-كاروتينال	33 مجم/كجم	مستخلص لون العنب	أغذية غير المشروبات فقط
بيتا-كاروتين	-	مســـتخلص جلـــد العنـــب (enocianing)	المشروبات
مسحوق البنجر	-	فلفل حلو وراتنجة الزيتى	-
كانثازانثين	66 مجم/كجم	ريبوفلافين	-
كراميـل	-	الزعفران (العصفر Saffrone)	-
زيت الجزر carrot	-	ثانى أكسيد التيتانيوم	1%
مســتخلص كوشـــينيال (كارمين)	-	الكركم وراتنجة الزيتى	-
جلوكونات الحديدوز	الزيتون الناضج فقط	عصير الخضروات	-

جدول 2-20 : القائمة الدائمة والمؤقتة للألوان المضافة المعتمدة لاستخدامها مع الأغذية فى الولايات المتحدة الأمريكية 1983 .

القائمة الدائمة Permanently listed :
FD & C Blue No.1 (brilliant blue)
FD & C Red No.3* (erythrosine)
FD & C Yellow No.5 (tortrazine)
FD & C Red No.40 (allura red)
FD & C Red No.40 (lake)
FD & C Green No.3 (fast green)
Citrus Red No.2 (لتلوين البرتقال فقط بحد أقصى 2 جزء في المليون)
القائمة المؤقتة* Provisionally listed :
FD & C Blue No.1 (lake)
FD & C Red No.3 (lake)*
FD & C Yellow No.5 (lake)
FD & C Green No.3 (lake)
FD & C Blue No.2 (indigotine)
FD & C Blue No.2 (lake)
FD & C Yellow No.6 (sunset yellow)
FD & C Yellow No.6 (lake)

*يتم إعادة تقييمه .

المصدر : Noonan (1968).

9-2- المراجـــــــــــع

1- Abdel-Razek, A. M. (1996). Studies on the preparation and evaluation of vegetable oils and fats interesterified by immobilized lipase and their applications. M.Sc. Thesis, Faculty of Agriculture, Alexandria University, Alexandria, Egypt.

2- Allen, J. C. and Hamilton, R. J. (Ed.) (1989). Rancidity in foods. 2nd Ed. Elsevier Applied Science, London.

3- Be Cher, P. (1965). Emulsions-Theory and Practice. Van Nostrand Reinhold Publishing Co., New York.

4- Braverman, J. B. S. (1963). Introduction to the Biochemistry of Foods. Elsevier Publishing Co., New York.

5- de Man, J. M. (1990). Principle of Food Chemistry 2nd Edition. Van Nostrand Rein hold, New York.

6- El-Refai, A.; Owon, M. and Drawert, F. (1992). Studies on interesterification of rapeseed oil. I. Effect of enzymatic interesterification on the chemical and nutritional properties of rapeseed oil. Proceeding of the 2nd, *Alex. Conf. Fd. Sci. & Technol.*, March, 1992, Alexandria, Egypt: 244-256.

7- El-Sayed, S. M. A. (1994). Physico-chemical and technological studies on interesterification of some vegetable oils. Ph. D. Thesis, Faculty of Agriculture, Alexandria University, Alexandria, Egypt.

8- Erasmus, U. (1986). Fats and oils. alive books. Vancouver, Canada.

9- Fennema, O. R. (Ed.) (1985). Food Chemistry. Marcel Dekker Inc. New York.

10- Grob, E. C. (1963). The Biogenesis of Carotenes and Carotenoids in Carotenes and Carotenoids, K. Lang (Ed.) Steinkopff Verlag, Darmstadt, Germany.

11- Griffin, W. C. (1965). Emulsions. In Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology vol. 8, 2nd Ed-117-154. John Wiley & Sons, New York.

12- Kinsella, J. E. (1982). Structure and Function Properties of Food Proteins. In Food Proteins. Fox, P. F. and Condon, J. J. (eds). Applied Science Publishers London and New York.

13- Kirk, R. S. and Sawyer, R. (1991). Pearson's Composition and Analysis of Foods-Ninth Edition Longman Scientific & Technical-Essex CM 20 2 JE, England.

14- Krog, N., and Larsson, K. (1968). Phase behavior and rheo logical properties of aqueous systems of industrial distilled monoglycerides. *Chem. Phys. Lipids* **2**, 129-143.

15- Liao, M. L - and Seib, P. A. (1987). Selected reactions of L-ascorbic. acid related to foods. *Food Technol.* **41** (ii), 104-107, iii.

16- Markakis, P. (1974). Anthocyanins. In Encyclopedia of Food Technology, A. H. Johnson and M. S. Peterson (Eds.). AVI Publishing Co., Westport, Conn.

17- Mady, S. M M. I. (1998). Biotechnological studies on Dunaliella β-carotene. Production properties and utilization as food additive. M. Sc. Thesis, Faculty of Agriculture, Alexandria University, Alexandria, Egypt.

18- Morton, R. A. (1967). The chemistry of tocopherols. In Lang, K. Tocopherole. D. Stein Kopff Verlag, Darmstadt (German).

19- National Academy of Sciences (1974). Proposed fortification policy for cereal-grain products. Washington, D. C.

20- Noonan, J. (1968). Color additives in food. In Handbook of Food Additives, T. E. Furia (Ed.). Chemical Rubber Co., Cleveland, Ohio.

21- Price, W. J. and Roose, J. T. H. (1969). Analysis of fruit juice by atomic absorption spectrophotometry. I. The determination of iron and tin in canned juice. *J. Sci-Food Agric*; **20**: 437-439.

22- Radley J. A. (1963)-Technical properties of starch as a function of its structural chemistry. In: Recent Advances in Food Science vol. **3**. J. M. Leitch and D. N. Rhodes (eds). Butterworth, London, England.

23- Schormuller, J. (1965). The composition of foods. Springer, Berlin, Heidelberg, New York (German).

24- Sherbon, J. W. (1974). Crystallization and fractionation of milk fat. *JAOCS*. **51**, 22-25.

25- Von Elbe, J. H., Maing, I. Y. and Amundson, C. H. (1974). Color Stability of betanin. *J. Food Sci.* **39**, 334-337.

26- Whitaker, J. R. (1972). Principles of Enzymology for the Food Sciences. Marcel Dekker Inc., New York.

27- Zeitoun, A. A. (1986). A study of tocopherols as a waste in cottonseed oil industry. M. Sc. Thesis, Faculty of Agriculture, Helwan University, Saba Pacha, Alexandria, Egypt.

28- Zeitoun, M. A. M. (1993). Physical properties of interesterified fat blends. *Alex. J. Agric. Res.* **38**: 135-150.

29- أمان ، محمد البسطويسى ؛ يوسف ، محمد محمود (1996) . كيمياء وتحليل الأغذية . دار المطبوعات الجديدة ، الأسكندرية .

30- أمان ، محمد البسطويسى ؛ يوسف ، محمد محمود (2000) . تركيب وتحليل الأغذية ـ مكتبة المعارف الحديثة ـ الإسكندرية .

31- الدكرورى ، حامد رباح ، طوقان ، سلمى خليل ، وحميض ، محمد على (1999) . دليل مصطلحات علوم الغذاء والتغذية (انجليزى / عربى) . مطبوعات المكتب الإقليمى للشرق الأدنى -منظمة الأغذية والزراعة للأمم المتحدة- القاهرة . جمهورية مصر العربية .

32- جعفر ، عبد الرحمن [" محرر علمى " (1997)] الكتاب الطبى الجامعى الغذاء والتغذية -منظمة الصحة العالمية- أكاديميا إنترناشيونال - ص ب . 6669-113 بيروت - لبنان .

33- عثمان ، حسين (1998) . معجم علم وتقنية الغذاء (انجليزى / عربى) . مكتبة المعارف الحديثة - اسكندرية .

34- محمد ، مصطفى صفوت ؛ رجب ، محمد حسيب ؛ زويل ، محمد البسيونى (1965) . تغذية الإنسان - الطبعة الثانية - دار المعارف ، مصر .