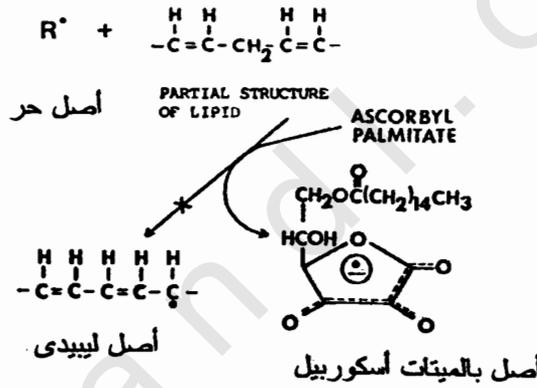


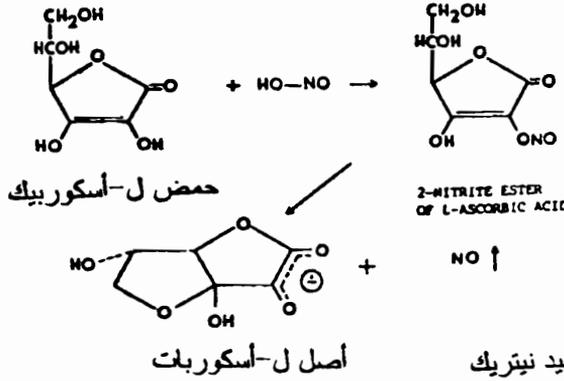
## 2-7-3 الفيتامينات كمكونات غذائية Food ingredients

تلعب الفيتامينات دورا هاما كمكونات غذائية -بالإضافة إلى دورها الضروري كمكونات تغذوية دقيقة - لخواصها الوظيفية المختلفة . فيستخدم فيتامين C (وفيتامين E) بكثرة كمضادأكسدة في الدهون المحتوية على كمية قليلة أوخالية من التوكوفيرول على هيئة بالميتات الاسكوربيل ascorbyl palmitate الذي يمنع تكوين الأصول الحرة في الليبيدات (شكل 2-45) ويؤخر ابتداء التفاعل السلسلي الذي يؤدي إلى تدهور الدهون .

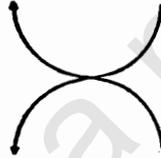
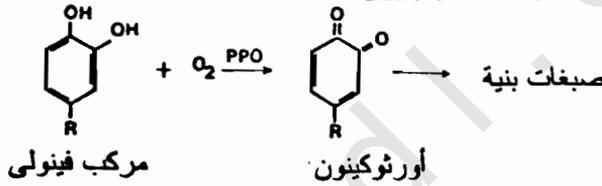


شكل 2-45: منع تكوين أصل ليبيدي حر بواسطة بالميتات الأسكوربيل .  
المصدر : Liao & Seib (1987) .

ويستخدم بالميتات الاسكوربيل في الزيوت النباتية لانها تعمل متأزرة synergistically مع التوكوفيرولات الطبيعية الموجودة بها . كما يختزل حمض الاسكوربيك حمض النيتروز إلى اكسيد النيتريك مما يمنع تكون ن-أمين النيتروز N-nitrosamine (شكل 2-46). كما يستخدم حمض الاسكوربيك بكثرة لمنع التلون البني الاتزيمي في منتجات الفاكهة ، حيث تتأكسد المركبات الفينولية بمساعدة إنزيم بولي فينول اكسيداز polyphenol oxidase إلى الكينونات والتي تتبلر 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) .



حمض ل-أسكوربيك حمض ديهيدرو أسكوربيك

شكل 2-47: إختزال أورثو-كينون بحمض الأسكوربيك خلال التلون البنّي الإنزيمي

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

## 2-8- صبغات وملونات الأغذية Food pigments and colorants

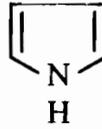
ينشأ اللون في الأغذية النباتية والحيوانية من الصبغات الموجودة بها طبيعياً أو نتيجة لإضافة الملونات إليها وفقاً للوائح الخاصة بمضافات الأغذية باستثناء الكاروتينويدات المشيدة والتي تعتبر مطابقة لنظيرتها الطبيعية ومن ثم لاتجرى إختبارات السمية عليها .

وتتضمن الصبغات الموجودة طبيعياً في الأغذية تلك التي تتكون نتيجة لعمليات التصنيع أو التسخين أو التخزين . ويمكن تقسيم هذه الصبغات إلى أربع مجموعات هي: المركبات رباعية البيروول ، والمشتقات الأيزوبرونودية ، مشتقات البنزوبيران، المركبات الناتجة كعيوب . artefacts .

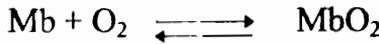
وسنتناول هنا بإيجاز كل من المجموعات الأربع سالفة الذكر :

## 2-8-1 الصبغات رباعية البيروول Tetrapyrrole

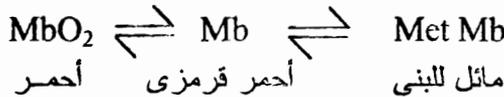
وتتكون من وحدة أساسية هي البيروول pyrrole والتي تتصل أربعة منها بقناطر ميثينيل methenyl لتكون الوحدة الأساسية المعروفة بالبورفيرين porphyrin والتي تكون التركيب الأساسي لصبغات الهيم heme (شكل 2-48) حيث ترتبط ذرات النيتروجين الأربعة بذرة حديد.

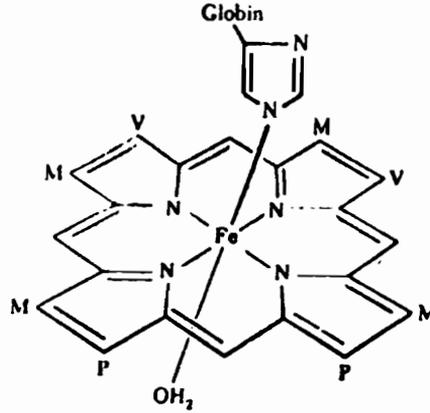


ويرجع لون اللحوم إلى وجود صبغتي الميوجلوبين myoglobin والهميوجلوبين hemoglobine واللتين تحتويان على بروتين الجلوبين globin، يبلغ وزنه الجزيئي 17.000 في الميوجلوبين و67.000 في الهميوجلوبين . وترتبط ذرة الحديد المركزية بست روابط ممولية من جانب واحد-أربعة من ذرات نيتروجين البيروول والخامسة من نيتروجين الهستيدين في الجلوبين أما الرابطة السادسة فهي قابلة للارتباط بأي ذرة مانحة لزوج الإلكترونات وعلى سهولة هذا المنح تتحدد طبيعة الرابطة ولون المعقد ، الذي يعتمد أيضا على حالة أكسدة ذرة الحديد وعلى الحالة الفيزيائية للجلوبين. ففي اللحوم الطازجة وفي وجود الأكسجين فإنه يوجد توازن ديناميكي بين الصبغات الثلاث: الأكسيموجلوبين (MbO<sub>2</sub>) والميوجلوبين (Mb) والميثيموجلوبين (MetMb)، ويتم التفاعل العكسي مع الأكسجين كما يلي :



حيث يوجد الحديد في كل من الصبغتين في حالة الحديدوز ثم يتحول بالأكسدة إلى ميثيموجلوبين (Met Mb) . ويرجع اللون الأحمر البراق للحوم إلى MbO<sub>2</sub> والذي يتحول إلى اللون البني في مرحلتين كما يلي :

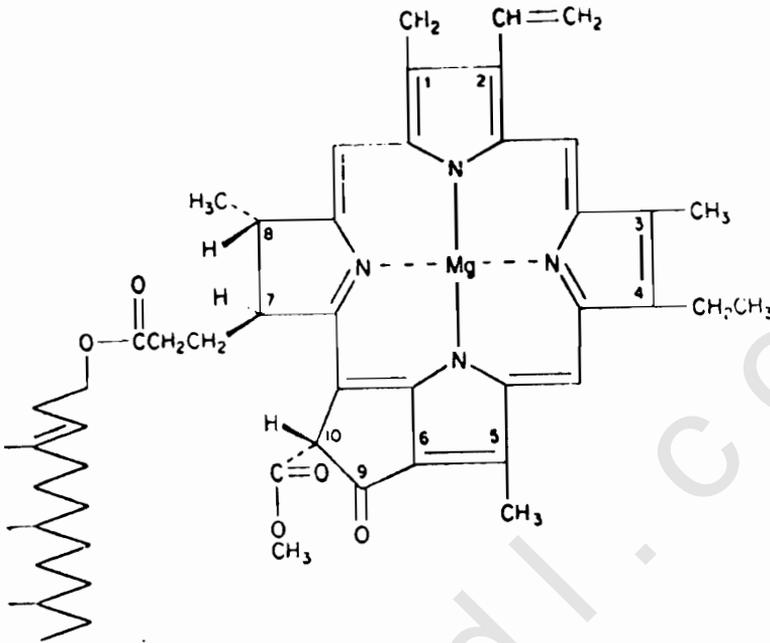




شكل 2-48: معدن الهيم للميوجلوبين myoglobin ، حيث M = ميثيل ، P ،  
= بروبييل و V = فينيل vinyl .

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

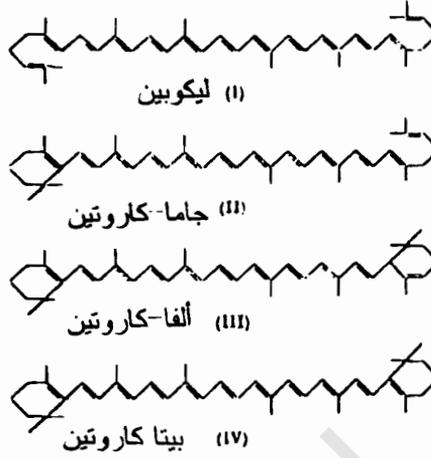
وتعتبر الكوروفيلات مسؤولة عن اللون الأخضر في الخضروات الورقية وبعض أنواع الفاكهة والتي تتواجد في الجرانا grana داخل الكوروبلاستيدات . وهي عبارة عن صبغات رباعية البيروول ويكون البيروفيرين في حالة ثنائية الأيدروجين dihydro، وذرة المعدن المركزية عبارة عن الماغنسيوم . ويوجد نوعان من الكوروفيل هما أ و ب يتواجدان معا بنسبة 1:25 . ويختلف كلوروفيل ب (شكل 2-49) في محتواه على مجموعة فورميل عند موضع 3 بدلا من الميثيل في كلوروفيل أ- ويحتوى الكوروفيل على حلقة خامسة تحتوى مجموعة كربوكسيل مؤسرة مع الميثانول . كما تؤسّر مجموعة كربوكسيل البروبيل في موضع 7 مع كحول الفينول phytol . والكوروفيل ثبت في الوسط القلوى بينما يزال الماغنسيوم في الوسط الحامضى مكونا فيوفيتينات أو ب pheophytins (لونها بنى زيتونى) ولهذا أهمية خاصة في الفاكهة الغنية طبيعيا بالاحماض إلا أنه يظهر أن الكوروفيلات تتواجد في الأنسجة النباتية متحدة كليوبروتينات والتي تحميها من تأثير الاحماض . وتضفى سلسلة الفيتول غير الذائب في الماء هذه الصفة على جزئ الكوروفيل . وبالتحليل المائى لمجموعة الفيتول يتكون المثل كلوروفيليدات methyl chlorophyllides الذائب في الماء ويساعد هذا التفاعل انزيم كلوروفيلاز chlorophyllase وبإزالة الفيتول واماغنسيوم يتكون الفيوفوربيدات pheophorbides . كما يتحطم الكوروفيل بالبيدات المؤكسدة فى البسلة المجمدة بمساعدة انزيم لبيواكسيداز lipoxidase دون لنتاج الفيوفيتينات أو الكوروفيليدات أو الفيوفوربيدات . ويحتاج هذا التفاعل الاكسجين وينشط بواسطة :ضادات الاكسدة .



شكل 2-49: تركيب كلوروفيل أ (ويختلف كلوروفيل ب في إحتوائه على فورميل عند موضع 3 بدلا من الميثيل) .  
المصدر : Whitaker (1972) .

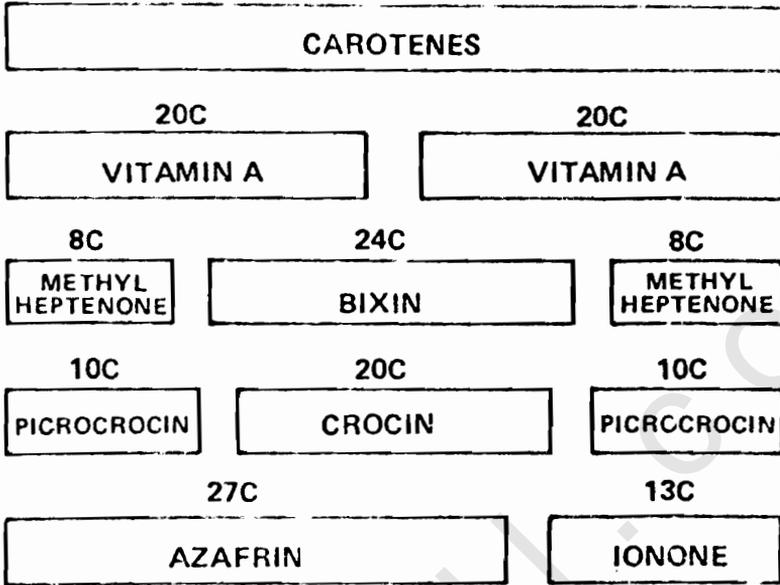
## 2-8-2 : الكاروتينويدات Carotenoids

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

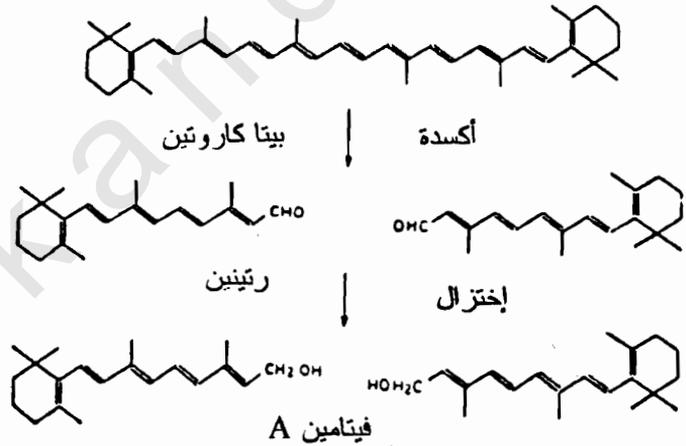


شكل 2-50: الأقسام المختلفة للكاروتينويدات  
المصدر : Grob (1963) .

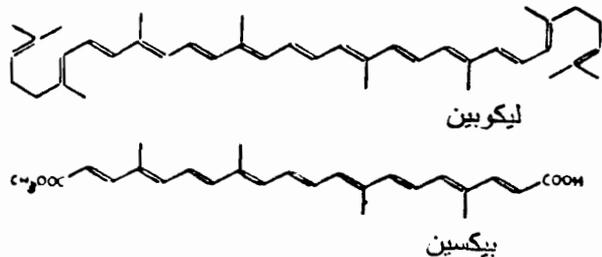
وعادة تتواجد هذه الروابط في كاروتينويدات الأغذية كلها ترانس all-trans وأحيانا يوجد فيها رابطة أو اثنتان سيس cis وتؤثر على اللون وتجعله فاتحا بدرجة أكبر. وتتحول الروابط من صورة ترانس trans إلى سيس cis بتأثير الضوء والحرارة والحمض . وأحيانا تستخدم بادئة prefix لتسمية الكاروتينات مثل: "نيو" neo التي تستخدم مع المشابهات الفراغية تحتوي على رابطة مزدوجة واحدة على الأقل من نوع سيس cis و "برو" pro إذا كان الكاروتينويد عديد سيس poly-cis أو تعنى مولدات الفيتامين provitamin كما تستخدم البادئة "أبو" apo لتدل على أن الكاروتينويد مشتق وأقل من 40 ذرة كربون وغالبا بالتحطم التأكسدي . 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

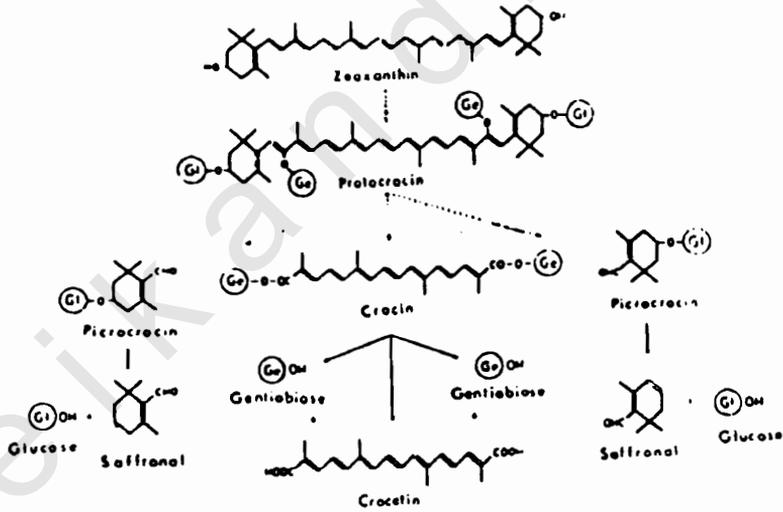


شكل 2-52: تكوين الرتينين وفيتامين A من البيتاكاروتين .

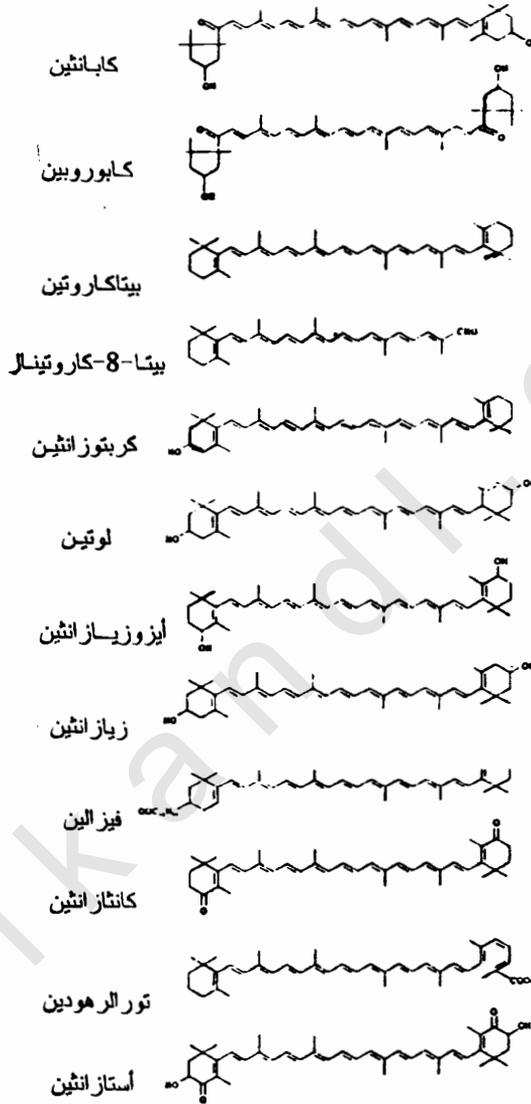


شكل 2-53: العلاقة بين الليكوبين والبيكسين .

أما البيكسين فهو مضاف غذائي يستخرج من غطاء بذور ثمار فاكهة الفرجون brush الاستوائية *Bixa orellana*. وصبغة البيكسين عبارة عن حمض ثنائي الكربوكسيل مؤستر إحداهما بجزئ كحول الميثانول . وتوجد صبغة أخرى هي الكروسين crocin أمكن عزلها من الزعفران saffron وهى عبارة عن جليكوسيد مكون من جزئين من سكر جنتيوبوز gentiobiose متحدة من الاجليكون ثنائي الكربوكسيل كروستين crocetin (شكل 2-54) . كما أمكن عزل المركب المر البكروكروسين picrocrocين من الزعفران أيضا وهو عبارة عن جليكوسيد يتكون من الجلوكوز والسافرونال saffronal . ويمكن تخيل اتحاد جزئين من البكروكروسين crocin والذي يكون بروتوكروسين protocrocين - الذى يرتبط بالزياكسنتين zeaxanthin - والذي 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 في الاغذية على هيئة مخاليط بسيطة نسبيا من عدة مركبات  
 قليلة كما في المنتجات الحيوانية لان لها مقدرة محدودة على امتصاص وترسيب  
 الكاروتينويدات أو قد توجد في خليط معقد من عديد من المركبات كما في 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 تتخفض 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 فىحتوى المشمش على 10% بينما تحتوى الطماطم على اكثر من 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 كقياس للون الكلى . ويحدث أيزوميرية للابوكسيدات - 6,5 epoxides - فى عصير البرتقال الطازج إلى ابوكسيدات 8,5 epoxides - 5,8 خلال تخزين العصير المعلب مؤديا إلى فقد رابطته مزدوجه من نظم الروابط المزدوجه التبادلى ويحدث تغير فى اللون ووجد أن التخزين لمدة عام عند 70 ف يودى إلى فقد يتراوح بين 20-30% .

ويحتوى الخوخ على حوالى 29 كاروتينويد منها فيولزانثين 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 وابللون - كاروتين وقليل من الليكوبين والزانثوفيل ، وتؤدى عملية تعليب الجزر إلى فقد من 7-12% من مولدات الفيتامين نتيجة تحول سيس - ترانس للافا والبيتا - كاروتين . وفى الجزر المجفف فان اكسدة الكاروتين ترتبط بالتغير فى الطعم off- flavor . وتحتوى الذرة على الكاروتينات والزانثوفيللات بنسبة 1:2 وفيها زيزانثين وكريبتوزانثين وبيتاكاروتين واللوتين .

وتحتوى كثير من الزيوت النباتية على الكاروتينويدات ويعتبر زيت النخيل أعلاها محتوى عن أى زيت آخر - فىحتوى 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 الكاروتينويدات ولكنها تتغير بالفصول (تبعاً لنوع التغذية) . ويحتوى صفار البيض على حوالى 3-89 جزء فى المليون من الكاروتينويدات مثل ليوتين وزيانثين وكريبتوزانثين . وتحتوى القشريات على الاستازانثين مرتبطاً بالبروتين مكوناً لونا أزرق إلى أزرق رمادى يتحول فى الماء المغلى إلى لون أحمر يرتقالي من الكاروتينويد المتحرر بعد كسر ارتباطه بالبروتين . كما يحتوى السمك الأحمر بالإضافة إلى الاستازانثين على ليوتين وتارازانثين taraxanthin .

ولا تؤثر عمليات التصنيع الغذائى المعتادة إلا تأثيراً ضئيلاً على الكاروتينويدات الحرة . ونظراً لارتفاع عدم التشبع فى الكاروتينويدات فإن الأكسجين 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 قليلاً فى الأغذية المجففة إلا إذا عبئت فى غاز خامل ، ماعداً فى ثمار المشمش المجفف التى تحتفظ بلونها بينما يبهت اللون فى الجزر المجفف .

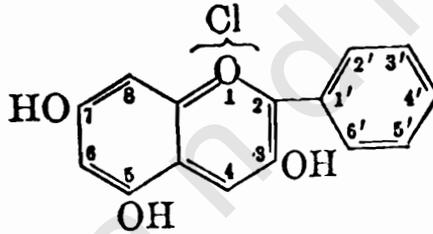
وينتج تجارياً عديد من الكاروتينويدات لاستخدامها كملونات غذائية ، وتبدأ بالحصول على البيتا أيونون  $\beta$ -ionone من زيت عشب الليمون ويحول إلى ألدريد 14 ذرة كربون والذى يغير إلى الدهيد 16 ذرة كربون ثم 19 ذرة كربون . ثم يكثف جزئياً من الدهيد 19 ذرة كربون مع بروميد ثنائى الماغنسيوم للاستيلين acetylene dimagnesium bromide وبعد عدة تفاعلات ينتج البيتا كاروتين وكذلك يتم إنتاج الأبوكاروتينال apocarotenal (بيتا-أبو-8-كاروتينال) والكانثازانثين . ونظراً لقوتها الصبغية العالية فإنها تستخدم بتركيزات من 1 إلى 25 جزء فى المليون فى الأغذية . ويتميز بالثبات فى الأغذية رغم ضعف ثباتها فى الضوء . ورغم أنها دائبة فى الدهن فإنه يوجد تطویر لصور منتشرة فى الماء لاستخدامها فى هذه النوعية من الغذاء . ويعطى البيتا كاروتين لونا يتراوح بين الأصفر الفاتح إلى البرتقالى ، ويعطى الأبوكاروتينال لونا برتقالياً فاتحاً إلى محمر وكذلك يعطى الكانثازانثين لونا أحمر برتقالياً إلى أحمر .

وهناك اتجاه حديث لاستخدام الملونات من مصادر طبيعية وقد أمكن إنتاج البيتا كاروتين من طحالب *Dunaliella bardawil* من بحيرة البردويل كما أمكن فى مصر استخلاصه من طحلب *Dunaliella salina* من بحيرة مربوط بالأسكندرية

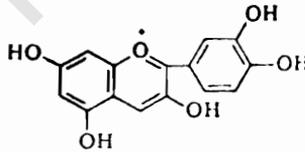
(سحر ماضى-1998) . وتستخدم مكونات أغذية طبيعية مثل الاناتو annatto والرائح الزيتى للفلل الحلو paprika وزيت النخيل الخام .

### 2-8-3 الأنثوسيانينات Anthocyanins والفلانويدات Flavonoids

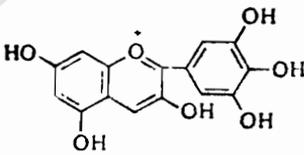
توجد الأنثوسيانينات فى عصارة الخلايا النباتية على هيئة جليكوسيدات مستولة عن الألوان الحمراء والزرقة والقرمزية فى العديد من ثمار الفاكهة وفى الخضروات . وتتكون هذه الجليكوسيدات من جزء سكرى وهو عبارة عن جزئ واحد أو جزئين من الجلوكوز أو الجالاكتوز أو الرامنوز rhamnose . أما الجزء غير السكرى aglycone فيسمى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



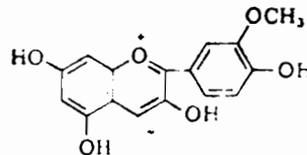
التركيب الأساسى للأنثوسيانينات .



سيانيدين



دلفينيدين



بيونيدين

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

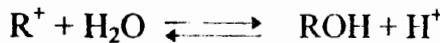
وتعتبر الانثوسيانينات عالية التلوين وغالبا تشق اسماؤها من اسماء الزهور الموجودة بها . ويوضح جدول 2-18 الأنثوسيانيدينات الموجودة في بعض الفواكه والخضروات. وتحتوى بعض الأنثوسيانيدينات على مكونات اضافية مثل الاحماض العضوية وبعض المعادن مثل الحديد والالمونيوم والماغنسيوم .

### جدول 2-18 : الأنثوسيانيدينات الموجودة في بعض الفواكه والخضروات

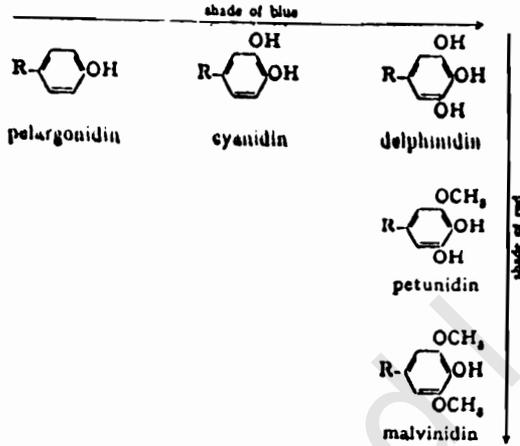
نوع الأنثوسيانيدين	الفاكهة أو الخضروات
سيانيدين	تفاح
سيانيدين ودفينيدين	كشمش أسود black current
سيانيدين ودفينيدين وملفيدين و petunidin , peonidin	عنبية blue berry
سيانيدين	كرنب (أحمر)
سيانيدين وبيونيدين	كريز cherry
ملفيدين وبيونيدين ودفينيدين و سيانيدين و petunidin	عنب
وبيلارجونيدين	برتقال
سيانيدين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

المصدر : Markakis (1974) .

وتؤدي زيادة الاستبدال بمجموعات الايدروكسيل إلى زيادة اغمقاق في اتجاه اللون الأزرق bluish shade بينما تؤدي زيادة عدد مجموعات الميثوكسيل إلى زيادة الاحمرار redness ، (شكل 2-57) . ويمكن أن تتواجد الانثوسيانينات في عدة صور مختلفة ، حيث يوجد توازن في المحلول بين الكاتيون الملون أو ملح الأكونيم R<sup>+</sup> oxonium وبين القاعدة الكاذبة ROH pseudobase ، والتي تعتمد على الـ pH ، كما يلي :



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



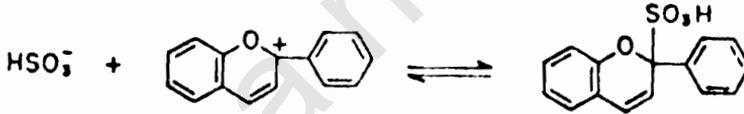
شكل 2-57 : تأثير الاستبدال بمجموعات الايدروكسيل والميثوكسيل على لون الانثوسيانيدينات

المصدر : Braverman (1963) .

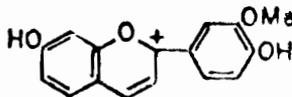
وعلى الرغم من أنه قد أمكن تمييز حوالي 16 أنثوسيانيدينات فى المنتجات الطبيعية إلا أن ستة منها تعتبر الأكثر شيوعا وهى : بيلارجونيدين ، سيانيدين ، دلفينيدين ، بيونيدين ، peonidin وملفيدين malvidin وبيتانيدين petanidin . فيحتوى التفاح الأحمر على صبغات أنثوسيانينات : سيانيدين-3-جالاكتوسيد ، سيانيدين-3-أرابينوسيد ، سيانيدين-7-أرابينوسيد . ويحتوى الكرز 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 سيانيدين-3-جالاكتوسيد ، بيونيدين-3-أرابينوسيد ، بيونيدين-3-جالاكتوسيد ، سيانيدين-3-أرابينوسيد . ويحتوى العنب صنف Cabernet Sauvignon على دلفينيدين-3-أحادى جلوكوسيد ، بيتانيدين-3-أحادى جلوكوسيد ، ملفيدين-3-أحادى جلوكوسيد ، ملفيدين-3-أحادى جلوكوسيد مؤسئل مع حمض كلوروجينيك 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 لردوازية والتي يطلق عليها ورنيشات lakes ، ويحدث ذلك فى الأغذية المعلبة التى تتفاعل مع قصدير العلبه. و يحدث تبيض للانثوسيانينات بثنى 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) للانثوسيانين ( $R^+$ ) الذى يتفاعل مع أيون البيسلفيت مكونا الكرومين -2- (أو -4) حمض السلفونيك chromen-2 (or 4)-sulfonic acid عديم اللون ( $R-SO_3H$ ) يشابه فى تركيبه وخواصه قاعدة الكريينول للانثوسيانين ( $R-OH$ ) كما يلى :



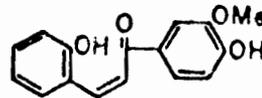
وتتطابق ألوان الانثوسيانينات عند pH حامضى مع أملاح الأوكسونيم . وفى محاليل قلوية خفيفة (pH 8-10) ، تتكون قواعد انهيدرو متأينة عالية اللرن التى تتحلل بارتفاع الـ pH إلى 12 بسرعة إلى شالكونات chalcones كاملة التأين كما يلى :



I

قاعدة أنهيدرو

Anhydro base



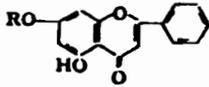
II

شالكون

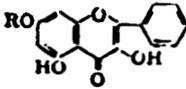
Chalcone

وتعتبر القواعد عديمة اللون leuco هي الصور المختزلة للأنتوسيانينات وتنتشر في الفاكهة والخضروات . وبالتحليل المائي وفي وجود الأوكسجين فإنها تتحول إلى ألوان تماثل أيون الكربونيم carbonium فمثلا يظهر "التلون القرمزي pinking" في الكمثرى المعلبة نتيجة تحول القواعد عديمة اللون إلى الأنتوسيانينات المقابلة .

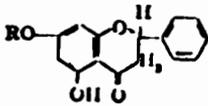
وتعتبر الفلافونويدات flavonoids - كانت تسمى الأنتوزانثينات anthoxanthins - جليكوسيدات مع نواة بنزوبيرون penzopyrone . وتوجد بالفلافونيات flavons رابطة مزدوجة بين نرتي كربون 2,3 . أما الفلافونولات flavonols فتحتوى على مجموعة هيدروكسيل إضافية عند ذرة كربون 3 ، وتتسبع الفلافونيات flavanones عند نرتي كربون 2,3 (شكل 2-58) .



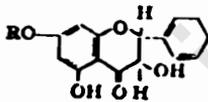
(1) فلافونات Flavones



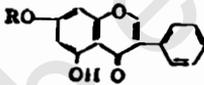
(2) فلافونولات Flavonols



(3) فلافانونات Flavanones



(4) فلافانونولات Flavanonols

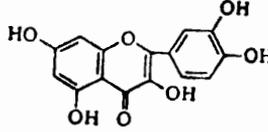


(5) أيزوفلافونات Isoflavones

شكل 2-58 : تركيب الأقسام المختلفة للفلافونويدات .

و"فلافونيدات قوة تلوين منخفضة ويبدو أنها تشارك في تغيير اللون أو زواله discoloration وكمثال فهي تشارك في الألوان الخضراء والزرقاء عندما تتحد مع الحديد . كما يعتبر بعض هذه المركبات كمواد تفاعل مؤثرة في التلون البنّي الانزيمى ، تؤدي إلى تغييرات لونية غير مرغوبة . ويعتبر الكويرستين quercetin (عبرة عن 3-5-7-3-4-pentahydroxy flavone) خماسى ايدروكسى فلافون

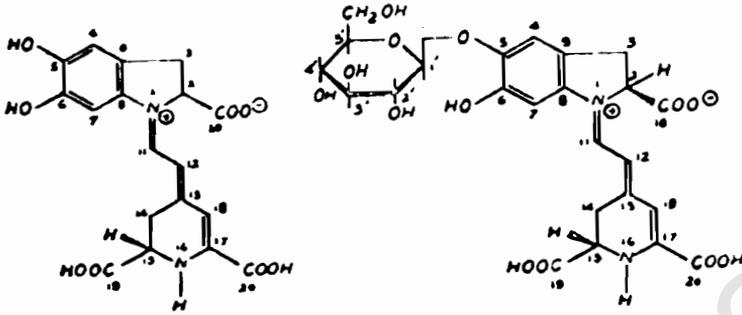
من أهم الفلافونويدات (شكل 2-59) . وتحتوى كثير من الفلافونويدات على سكر الرتينوز rutinose المكون من الجلوكوز والرامنوز . ويوجد فى ثمار الموالح الهسبريدين hesperidin (= فلافانون) وتفتح حلقتة الوسطى عند pH 12 مكونا شالكون لونه أصفر إلى بنى .



شكل 2-59 : الصيغة التركيبية للكويرستين quercetin

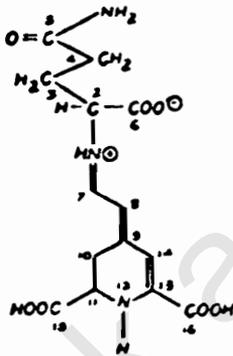
#### 2-8-4 صبغات البنجر Beet pigments

يعتبر بنجر المائدة (الأحمر) مصدرا جيدا للصبغات الحمراء التى يزداد استخدامها لتلوين الأغذية . وتعرف الصبغات الحمراء والصفراء الموجودة فى البنجر باسم البيتاينات 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 (IV) isobetanin 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 الإيمر عند C-15 للبيتانين . أما الصبغات الصفراء فى البنجر فهى فولجازانثين (I) vulgaxanthin (VI) وفولجازانثين (II) vulgaxanthin (VI) .

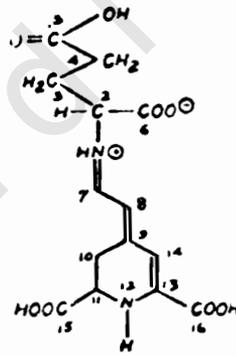


I BETANIDIN  
II ISOBETANIDIN , C-15  
EPIMER OF BETANIDIN

III BETANIN  
IV ISOBETANIN , C-15  
EPIMER OF BETANIN



I VULGAXANTHIN - I

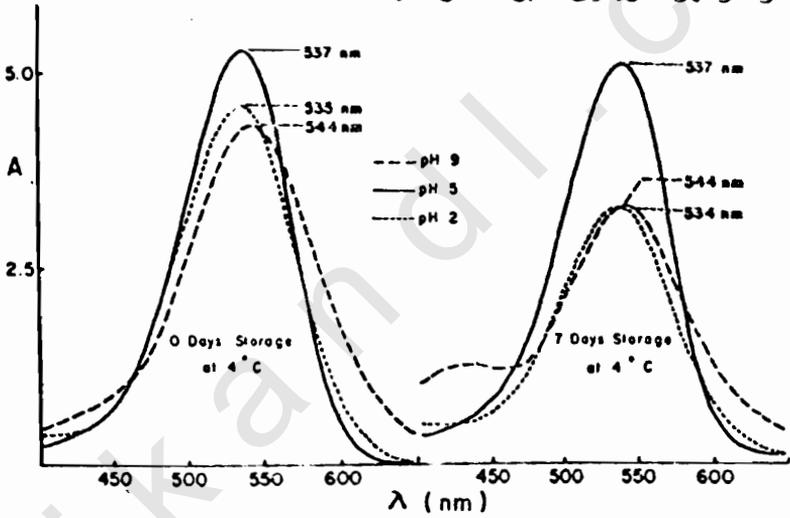


II VULGAXANTHIN - II

شكل 2-60 : تركيب البيتاينات الموجودة طبيعياً في البنجر .

وتوجد في البيتانيدين ثلاث مجموعات كربوكسيل ( $pKa=3.4$ ) ، ومجموعتا فينول ( $pKa=8.5$ ) ، وذرنا كربون غير متماثلتين عند موضعي 2، 15 - ويسهل تكوين مشابهات تحت ظروف حامضية أو قاعدية في غياب الأوكسجين ويعطى الأيزوبيتانيدين . ويمكن أن يتحول البيتانيدين تحت ظروف قلوية وفي وجود الجلوتامين أو حمض الجلوتاميك إلى الفولجازانثين .

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



شكل 2-61 : الطيف المرئي 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 المائي لنشا الذرة بمساعدة الحامض حتى مكافء دكستروز DE من 8-9 ثم يستكمل التحليل المائي بألفا أميلاز بكتيري إلى DE من 12-14 ثم بواسطة إنزيم أميلوجلوكوسيداز الفطري إلى DE من 90-95 . وينتج عدة أنواع من الكراميل ، أكثرها كمية الكراميل الموجب أو الموجب كهربياً الذي ينتج بإضافة الأمونيا . أما الكراميل السالب أو السالب كهربياً 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 ميلارد Maillard وتفاعل كرملة والتي تعطى تركيباً معقداً للنتائج التجارية الذي يحتوى على مركبات ملونة عالية ومنخفضة الوزن الجزيئى وكذلك عديد من المركبات الطيارة .

## 2-8-6 : ملونات أخرى Other colorants

تعرف الملونات المشيدة synthetic المستخدمة تجارياً المواد الملونة المضافة المعتمدة certified ومنها نوعان صبغات FD & C dyes وصبغات معدنية FD & C lakes . وتعنى FD & C أنها مواد مسموح باستخدامها فى الغذاء والدواء ومواد التجميل طبقاً 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 الأساس الزيتى عندما يوجد ماء غير كاف لإذابة الصبغة . وتغير قائمة الصبغات الذائبة فى الماء المصدق عليها approved دورياً (انظر جدول 19-2 ، 20-2) .

وتشمل مجموعة المواد المضافة الملونة غير المعتمدة uncertified عدداً 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 الأسجة النباتية لإنتاج الصبغات الطبيعية أو استخلاصها من الطحالب .

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

الحدود	اللون	الحدود	اللون
-	عصير الفاكهة	-	مستخلص الأكتاو
أغذية غير	مستخلص لون العنب	33 مجم/كجم	بيتا-أبو-8'-كاروتينال
المشروبات فقط	مستخلص جلد العنب	-	بيتا-كاروتين
المشروبات	(enocianing)	-	مسحوق البنجر
-	فلفل حلو وراتجة الزيتي	-	كانثازانثين
-	ريبوفلافين	66 مجم/كجم	كراميل
-	الزعفران (العصفر Saffrone)	-	زيت الجزر carrot
1%	ثاني أكسيد التيتانيوم	-	مستخلص كوش-بيتال
-	الكرم وراتجة الزيتي	-	(كارمين)
-	عصير الخضروات	الزيتون الناضج فقط	جلوكونات الحديدوز

جدول 2-20 : القائمة الدائمة والمؤقتة للألوان المضافة المعتمدة لاستخدامها مع الأغذية في 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 (intigotine)
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- المراجع

- 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 rheological 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. I. (1998). Biotechnological studies on Dunaliella  $\beta$ -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 ، الإسكندرية .
- 30- أمان ، محمد البسطويسى ؛ يوسف ، محمد محمود (2000) - تركيب وتحليل الأغذية - مكتبة المعارف الحديثة - الإسكندرية .
- 31- الدكتورى ، حامد رباح ، طوقان ، سلمى خليل ، وحميض ، محمد على (1999) . دليل مصطلحات علوم الغذاء والتغذية (انجليزي / عربى) . مطبوعات المكتب الإقليمي 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- أكاديمية إنترناشيونال - ص ب . 113-6669 بيروت - لبنان .
- 33- عثمان ، حسين (1998) . معجم علم وتقنية الغذاء (انجليزي / عربى) . مكتبة المعارف الحديثة - اسكندرية .
- 34- محمد ، مصطفى صفوت ؛ رجب ، محمد حسيب ؛ زويل ، محمد البسيونى (1965) . تغذية الإنسان - الطبعة الثانية - دار المعارف ، مصر .