المحاضرة الحادية عشرة

المحليات والملونات

المادة المحلية: هي كل مادة تمتلك طعما حلواً بغض النظر عن مصدرها كالسكريات عموما - العسل ، الفواكه شديدة الحلاوة يمكن اعتبارها مادة محلية كذلك الأمر بالإضافة إلى العديد من الحموض الأمينية ذات الطعم الحلو كالغليسين...

يتّجه الإنسان إلى استخدام المحلّيات عوضاً عن السكروز في الظروف الآتية:

1. في بعض الحالات المرضية كالداء السكري.
2. في الحميات الغذائية عند الإصابة بالبدانة.
3. عند تسوس الأسنان عند الأطفال.

صفات المحلّي المثالي: ideal sweet

1. أن يكون بحلاوة السكروز أو أحلى منه، وكلّما كان أحلى منه نقص المقدار المطلوبة إضافته، وهذا أمر جيد.
2. أن يكون سائغاً pleasant وألا يعطي مذاقاً لاحقاً أي يكون طعمه الحلو نقي ولايرافقه أي طعم آخر.
3. أن يكون حلولا في الماء وثابت اً في مجال واسع من قيم pH ودرجات الحرارة.
4. ألا يعزز من تسوس الأسنان dental caries ،(فالسكريات تشكل ركازة للجراثيم الموجودة في الفم)
5. ألا يكون سام اً أو يعطي باستقلابه مركب سام.
6. أن يكون مجدياً اقتصادياً

القدرة المحلية: sweeting strength.

يمكن قياس القدرة المحلية لمادة ما والتعبير عنه رقميا ويكون السكروز هو المعياري في قياس الحلاوة دائماً ويعطى القيمة 1 ، وتحسب حلاوة مركب ما F من العلاقة الآتية:

$$F = Cs/Cx$$

إن sC هو تركيز محلول من السكروز و xC هو تركيز محلول من المادة التي تقاس حلاوتها والتي لها حلاوة مشابهة لحلاوة السكروز.

التصنيف العام للمحليات

تقسم المحليات من حيث القيمة الغذائية إلى:

A. المحليات التغذوية(المغذية nutritive sweeteners)أي التي تمتلك قيمة غذائية فتعطي مستهلكها طاقة(كل 1 غ سكريات يعطي 4 كلو كالوري.)
B. المحليات غير التغذية non – nutritive sweeterners ، وهي لا تعطي طاقة لمستهلكها ولا تمتلك قيمة غذائية.

- **المحليات التغذويةnutritive sweeteners**

هي التي تعطي طاقة عند استقلابها في الجسم وتعد السكاكر بشكل عام من أهم المحليات التغذوية وتضم السكروز والغلوكوز واللاكتوز والمالتوز

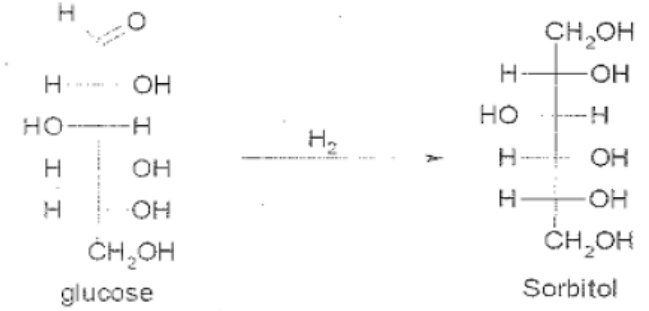
1. اللاكتوز

يتحلمه اللاكتوز(سكر الحليب) بأنزيم اللاكتاز إلى سكرين هما الغلوكوز والغالاكتوز، وهو لا يشذ عن معظم السكاكر الطبيعية فيكون كلا سكّريه من الشكل الميمن.

يستخدم اللاكتوز في الأغذية إن أردنا الحصول على اسمرار طبيعي في المنتج المصنّع عند تسخينه، كما يستخدم كمثبت للنكهة وللكاروتين في بعض المنتجات الغذائية.

2. السكاكر الكحولية:

تنشأ السكاكر الكحولية عن تحويل الوظيفة الألدهيدية في السكر إلى وظيفة غولية، فعلى سبيل المثال ينشأ السوربيتول عن الغلوكوز كما يلي



تُبدل النهاية ose ول » باللاحقة ol « في نهاية اسم السكر الكحولي، فعلى سبيل المثال يعطي المانوز mannose سكّر المانيتول manitol ، يعطي اللاكتوز lactose سكر اللاكتيتول lactitol، يعطي السكروز سكر ايزومالت Isomalt ويعطي الزيلوز xylose سكر الزيليتول xylitol

ميزات السكاكر الكحولية

1. لا تسبب السكاكر الكحولية تسوس الأسنان، لذلك كثيراً ما تستخدم في معاجين الأسنان والعلكة وحلويات الأطفال فهي لاتشكل ركيزة للجراثيم الفموية.
2. تستقلب السكاكر الكحولية داخل الجسم بشكل مختلف عن السكاكر العادية فيكون إعطاؤها للطاقة أقل، ففي حين أن كل1 غ من السكاكر العادية يعطي 4 كيلو كالوري من الطاقة فإن كل 1 غ من السكاكر الكحولية يعطي تقريباً 2.4 إلى 2.6 كيلو كالوري من الطاقة لاختلاف طريقة الاستقلاب.
3. ترفع السكاكر الكحولية سكّر الدم بشكل أقل بكثير(يكاد يكون مهمل مقارنة بالسكاكر العادية)مما تفعله السكاكر العادية، وهي ناحية تفيد مرضى الداء السكري.
4. ثبات السكاكر الكحولية(في الحرارة وغيرها)أعلى من السكاكر العادية
5. سكاكر غير مرجعة لا تدخل بتفاعلات ميلارد)لفقدان وظيفة الألدهيد(فهي لا تسبب اسمرار الغذاء.
6. احتوائها على وظائف OH يعطي احساساً بالرطوبة في الفم مرغوب في صناعة بعض الأغذية.
7. يستطيع السوربيتول على وجه الخصوص تشكيل معقدات مع الشوارد كالحديد أو الألومنيوم أو النحاس، فيستثمر كخالب للمعادن ومانع للأكسدة، ويستفاد منه في حماية الفيتامين A

مساوئ السكاكر الكحولية

1. تكمن مشكلة السكاكر الكحولية الأساسية في أنها جميعاً)باستثناء الزيليتول سكر خماسي(أقل حلاوة من السكروز، فبالمقارنة مع السكروز (حلاوته 1) نجد:

السكر الكحولي	القدرة المحلية
Lactitol	0.3
Isomalt	0.4
Sorbitol	0.5
Mannitol	0.6
Xylitol	١

يفضل في المحلّي أن يكون بحلاوة السكروز أو أكثر منها كي نكتفي بكميات قليلة منه، فإذا قارنا مثلاً السوربيتول بالسكروز، نجد أنه لكي نحصل على حلاوة مماثلة له يجب استعمال ضعف المقدار من السوربيتول، ووجدنا أن كل 1 غ من السكاكر الكحولية يعطي 2.4 كيلو كالوري من الطاقة، وباستخدام ضعف الكمية نحصل على 4.8 كيلو كالوري منها، وهو ما يفوق 4كيلوكالوري فيما لو استخدمنا 1 غ من السكروز، وبالتالي يكون الضرر أكبر.

2. تمارس تأثيراً مليّناً فتسبب الإسهالات ويعود ذلك لوجود وظائف OH ، ولذلك فهي لا تستخدم في العصائر لأن الكمية المستهلكة من العصائر تكون كبيرة نسبيا بالمقارنة مع الأغذية الأخرى، فيقتصر استعمالها على معاجين الأسنان والعلكة وبعض الأدوية التي لا نستهلك منها سوى كميات قليلة بطبيعة الحال.

- **المحليّات غير التغذويةnon – nutritive sweeteners**

أي المحليات التي لا تمدنا بالطاقة، بشكل عام فإن جميع المحليات غير التغذوية تكون أكثر حلاوة من السكروز، وهي يتقسم إلى: طبيعية و صنعية.

1) المحليات الطبيعية
   a. الغليسيريزين

يوجد الغليسيريزين في جذور عرق السوس(licorice root باللاتينية Glycyrhiza glabra وهو أحلى بخمسين مرة من السكروز

يمتلك الغليسيزين طعماً شبيهاً بعرق السوس ويشوبه طعم مرافق after taste هو طعم اليانسون. anis

تحد تأثيرات الغليسيريزين الجانبية المشابهة للكورتيزون من استخداماته(ارتفاع الضغط، احتباس السوائل، نوبات التكزز)، ولذلك فهو غير مسموح به كمحلّ

   b. الستيفيوزيد

و يوجد في أوراق نبات الستيفيا السكّرية هو أحلى من السكروز بثلاثمائة مرة.

يخلّف طعماً مرّ ا في الفم عقب الطعم الحلو.

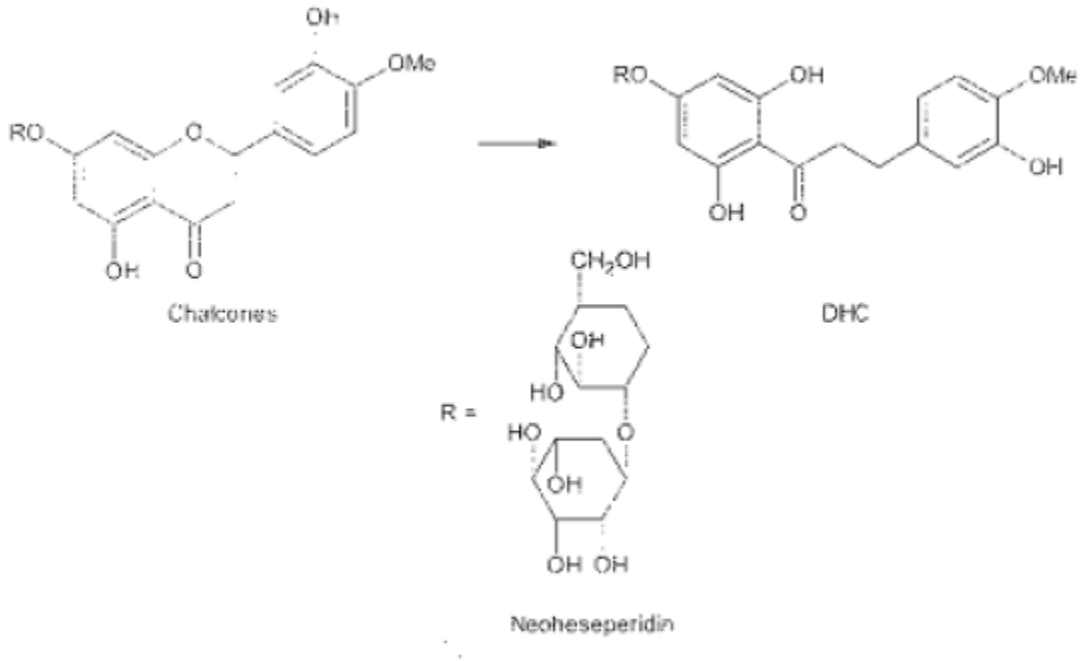
الستيفيوزيد ممنوع في بعض الدول لأنه يسبب العقم infertility لدى النساء ويحرّر الستيفيول steviolالذي يمتلك تأثيراً مثبطاً جنسي اً sex inhibitor وما زال مستخدماً في اليابان والباراغواي

c. الديهيدروشالكونات

وهو مزيج مركبات تشتق من مركّبات الفلافانون flavanones الموجودة بقشور الفواكه الحمضية)البرتقال، النارنج، الكريفون..(بالهدرجة الوساطية)أي بوجود وسيط(، فيعطي النارنجين Naringin النارنجين ديهيدروشالكون، وأيضاً، يعطي النيوهيسبيريدين Neohesperidinالنيوهيسبيريدين ديهيدروشالكون.

تختلف هذه المركبات فيما بينها بالجذر السكري R ، وبتنوعه تتنوع.

هذه المركبات أحلى بألف مرة من السكروز 600 مرة ، لكنّها تخلّف بعدها طعم المنتول menthol aftertaste و يسمح باستخدام هذه المركبات لكنها غير شائعة.



d. ببتيدات و بروتينات

مركبات طعمها حلو جداً لها قدرة محلية عالية ولكن مشكلتهم هي قلة الثبات الأمر الذي حد من استخدامها .ومن أهمها:

- التوماتين : Thaumatin يستخرج من نبات Thaumatococcus daniellii وهو أحلى من السكروز بألفي مرة ، غير ثابت في درجات الحرارة العالية
- المونيلين : Monellin يتألف من سلسلتين ببتيديتين، قوّته المحلية تبلغ 3000 ضعف من السكروز، لكنه غير ثابت في الحرارة.
- الميراكولين : Miraculin عُزل من الفاكهة المعجزة miracle fruit ، وهو يجعل الليمونيبدو بمذاق حلو، عطوب labile بالحرارة ويتعطّل في درجات pH منخفضة ثابت ل 24 ساعة فقط، وهما أمران حدا من استخدامه.

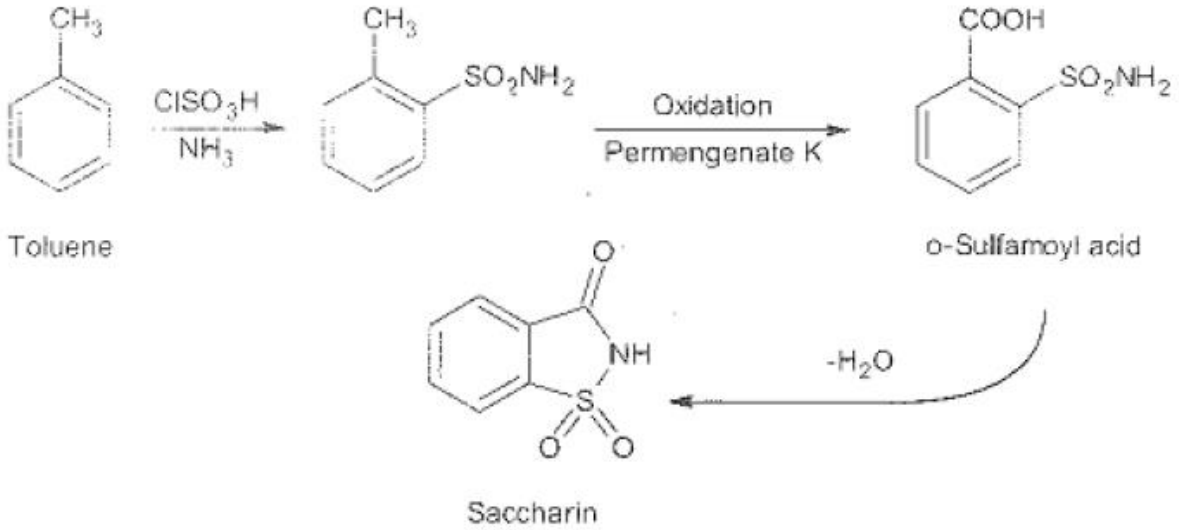
2) المحليات الصنعية

a. السكارين

السكارين هو أقدم محل صنعي عرفه الإنسان، وقد اكتشف بالمصادفة في الحرب العالمية الأولى

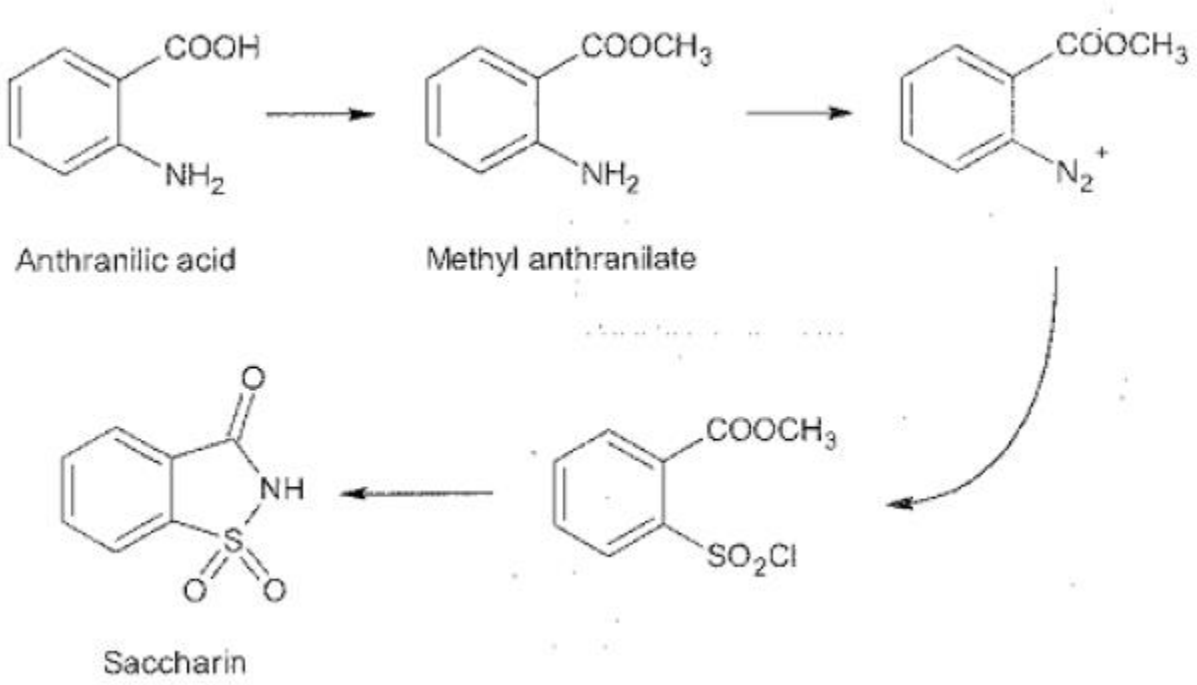
<u>الاصطناع الكيميائي</u>

قام العالمان ريمسين وفولبيرغ Remsen, Fahlberg باصطناع السكارين انطلاقاً من التولوين وفق التفاعلات الآتية، حيث كانا يعملان على أكسدة التولوين إلى سلفون أمين التولوين باستخدام برمنغنات البوتاسيوم ، فانسكب البيشر بطريق الخطأ ثم وضع ريمسين يده في فمه فأحس بالطعم الحلو



للسكارين طعماً معدنياً أو مر ا metallic or bitter عقب الطعم الحلو، وقد عُزي ذلك في طريقة ريمسين إلى أن السكارين الناتج لم يكن نقياً تماماً، بل مشوباً ببعض المواد من التفاعل كالسلفامويل والسلفوناميد والأوتو تولوين والأورتو سلفا تولوين وغيرها، وهي التي أكسبته هذا الطعم اللاحقaftertaste

ولذلك تم تطوير طريقة العالم ماومي Maumee process ، والتي انطلق فيها من حمض الأنترانيليك(حلقة عطرية ووظفية أمينية ووظيفة حمضية بوضع أورتو)مع الميتانول للحصول على الإستر الميتيلي منه، وهو أنترانيلات الميتيل، والذي يخضع لتفاعل ديأزة(بفضل وجود أمين عطري)فنحصل على شاردة ديازونيوم تعطي بوجود 2SO والكلور مركباً يعطي مع النشادر السكارين.



السكارين المستحصل بطريقة ماومي نقي وخال من الشوائب، لكنه بقي محتفظاً بالطعم المر الذي يخلّفه عقب الطعم الحلو، ومنه فقد خلص الباحثون إلى أن الطعم المر الناتج عن السكارين متعلق ببنيته هو بحد ذاته لا بالشوائب.

استخدم السكارين بشكل واسع في الحرب العالمية بسبب نقص السكر آنذاك ولأنه كان بديلاً رخيص الثمن وسهل التصنيع

صفات السكارين:

- أنه أكثر المحليات ثباتاً على الإطلاق، إذ يمكن أن تصل الحرارة إلى 260o مئوية دون أن يتخرّب بالإضافة لأن حلاوته أعلى من 300 إلى 500 من السكروز، لاحظ الجدول:

درجة الحرارة	نسبة التخرّب (٪)
100	0.2
150	2.7
200	4.6
230	6

- غير منحل في الماء، ولجعله منحلاً يجري اصطناع الملح الصودي منه كما اصطنع منه الملح الكالسيومي للأشخاص الممتنعين عن الصوديوم(مرضى الضغط.)
- تضاف إليه مادة محلية أخرى لستر الطعم المر اللاحق له، فيمكن أن يضاف المالتول أو السيكلامات أو أية مادة أخرى.
- تقول أبحاث إن السكارين يسبب سرطان المثانة bladder cancer ، وتقول أبحاث أخرى إن الشوائب المرافقة لاصطناعه هي من تسببه لا السكارين بحد ذاته، وتقول بعض المراجع إنه لم يتم إثبات أي شيء من هذا، ولذلك نجد أن السكارين لا يستعمل في أمريكا، بينما ما يزال مستعملاً حتى اليوم في أوروبا.
- يعبر السكارين الحاجز المشيمي، ولذلك لا يستخدم في الحمل خشية على الجنين بغض النظر عن أن له تأثيراً سيئاً عليه أم لا.

معايرة السكارين:

1) الطريقة الأولى – التألق

بإضافة الخلاصة الجافة من الريزورسين مع حمض الكبريت إلى السكارين بعد استخلاصه بالإيتر، فنحصل على معقّد يدعى السلفون فلوروسيئين Sulfonflurosene ، والذي يتألق بشدة في وسط قلوّي من الأمونيوم بلون أخضر، ويقاس بمقياس التألق

2) حيث يتم صهر السكارين بدرجة حرارة عالية في وسط قلوي من البوتاس فيتشكل الملح البوتاسي لحمض الصفصاف، وبإضافة حمض قويّ فإنه يزيح البوتاسيوم من ملحه ويتشكّل حمض الصفصاف الذي يعاير بفوق كلور الحديد لونياً

3) بالاستشراب السائل عالي الإنجاز. **HPLC**

4) طريقة نوعية للسكارين بقياس الامتصاص عند طول موجة 1267 نم.

b. السيكلامات

الاصطناع الكيميائي

عندما كان يعمل بعض العلماء بتصنيع خافضات الحرارة قام عامل بوضع سيجارته على الطاولة مكان عمله وعندما وضعها بفمه من جديد أحس بالطعم الحلو.

و يتم اصطناع السيكلامات بإجراء عملية سلفنة على السيكلوهيكسيل امين

صفات السيكلامات:

- تمتلك قدرة تحلية عالية و طعمها حلو نقي، أي إنه لا يترك طعماً لاحقاً له.
- السيكلامات منحلة في الماء، ثابتة بدرجات الحرارة العالية
- لم يعد آمناً للاستخدام نظراً للاشتباه في كونه مسرطن اً فقد بينت دراسات أنه يسبب السرطان عند حيوانات التجربة لذلك تم حذفه من قائمة 2GRAS ، لكن دراسات أخرى تقول إن السيكلامات بحد ذاته ليس هو المسرطن إنما مستقلبه في الجسم – وهو السيكلوهكسيل امين – هو المسؤول عن ذلك.
- يتم استقلاب السيكلامات بإنزيم السلفاميداز الذي يقوم بشطر الرابط بين N و S فيه، وهذا الإنزيم ليس موجود ا عند جميع البشر إذ إنه يختلف حسب العرق ونوع التغذية، لذلك نجد أن السيكلامات لم يعد يستخدم في أمريكا، لكنّ ألمانيا مثلا ما تزال تسمح باستخدامه
- يستخدم عادة إلى جانب السكارين وذلك لستر الطعم المر الذي يخلفه الأخير ويقلل من الكمية اللازمة من كليهما وبالتالي يخفّف من التأثيرات السمّية لكل منها، لأنه بالنسبة للجسم التخلص من سمية مادتين مختلفتين بالسمية بتراكيز منخفضة أسهل من التعامل مع سمية مادة واحدة بتركيز مرتفع

معايرة السيكلامات:

- HPLC . 1 ولكن لا تمكن معايرة السيكلامات بطريقة HPLC باستخدام متحري ال UV لأنه لا يمتلك روابط مضاعفة ولا حوامل لون chromophores في بنيته، لذلك

يجب استخدام متحر آخر، فيمكن استخدام متحرّي الناقلية الكهربائية ولكن هذا يتطلب أولاً تشكيل شوارد في عمود الفصل)وهي تدعى طريقة HPLC الأيوني(.

- . من الطرق الأخرى المستخدمة في المعايرة هي مفاعلة السيكلامات مع حمض الآزوتي ليتشكل حمض الكبريت الذي تسهل معايرته إما بأساس أو بإضافة كلوريد الباريوم الذي يشكّل مع حمض الكبريت راسباً شهيراً من كبريتات الباريوم.

c. أسيسلفام البوتاسيوم

يُحضَّر الأسيسلفام انطلاقاً من الأسيتوأسيتاميد Acetoacetamide بإضافة SO3 مرتين،

- الأسيسلفام منحل في الماء وله طعم حلو نقيّ لا يسبب طعماً لاحقاً.
- التأثيرات الجانبية للأسيسلفام قليلة، غير أنه يُستقلب في الجسم إلى الأسيتوأسيتاميد والذي قد يسبب مشاكل في الغدة الدرقية ،بعض الدراسات قالت أنه يسبب سرطانات الغدة الدرقية

d. أسبارتام

الأسبارتام هو أحد أكثر المحليات استخداماً حول العالم وأكثرها رواجاً، يسوّق تجارياً باسم نتراسويت

<u>الاصطناع الكيميائي</u>

اكتشف صدفة عندما كانو يعملون على تصنيع مضادات القرحة(الغاسترين الذي هو تيترابيتيد) والأسبارتام هو ثنائي ببتيد(منتج وسيطي)فتنتج خلال عملية التصنيع هذه

فهو ثنائي ببتيد(حمضين أمينيين)يتكون من حمض الأسبارتيك + الإستر الميتيلي للفينيل ألانين، ولذلك يُدعى APM في اختصار ل Aspartic acid phenylalanine methyl ester .

لا يعطي الأسبارتام طعمه الحلو إلا إذا كان الحمضان الأمينيان المكوّنان له من النمطL (الشكل الميسر)كي لا يختلف التوضع الفراغي أثناء الاصطناع

كما نعلم فإن حمض الأسبارتيك يمتلك وظيفتين حمضيتين، ولا يعطي الأسبارتام طعمه الحلو إلا إذا كان الارتباط بين الوظيفة الأمينية للفينيل ألانين مع الوظيفة الكربوكسيلية التي في الموضع(α الأقرب لوظيفة الأمين)حصراً من حمض الأسبارتيك، أما إن كان الارتباط عبر

الوظيفة الكربوكسيلية الأخرى فلا يظهر الطعم الحلو، وعليه فالأسبارتام الفعّال كمحلّ هو الشكل. LLα

ميزات الأسبارتام

- منحل في الماء.
- يمتلك قدرة تحلية جيدة أكبر ب 200 - 250 مرة من السكروز.
- طعمه الحلو نقي ولا يمتلك طعماً لاحقاً.
- آمن للاستخدام أثناء الحمل لأنه لا يعبر الحاجز المشيمي

مساوئ الأسبارتام

- ذو ثبات ضئيل، يتخرّب بالحرارة، بعكس السكارين ذي الثبات العالي جد ا وبما أنه يستعمل بشكل واسع في تحلية المشروبات الغازية فإن ترك هذه المنتجات في الشمس يؤدي إلى فقدان القدرة المحلية له، كما أن ثبات الأسبارتام محكوم بدرجة pH بحدود 4
- ففي pH حمضي بين 2 و 2.5 تتحلمه الوظيفة الإسترية فيه إلى وظيفة حمضية، فيصبح اسمه Aspartic acid phenylalanine AP بدلاً من AMP ، حيث يتحول الإستر الميتيلي للفينيل ألانين إلى الفينيل ألانين، وبهذه العملية يفقد الأسبارتام قدرته المحلية.
- و في وسط ذي درجة pH قلوي أعلى من 4 ، معتدل فإن الأسبارتام يخضع لعملية حلقنة Cyclizationويتخرب معطياً دي كيتو البيرازين DKP ، الذي يمتلك طعماً مر اً.

استقلاب الأسبارتام

يستقلب الأسبارتام في الجسم إلى مكوناته، فيعطي حمض الأسبارتيك والفينيل ألانين، أما الإستر الميتيلي فيعطي الميتانول .ولكل منها مشاكله في الجسم:

A. الميتانول:

يتحول في الجسم إلى الفورمالدهيد الذي يُضِرّ بالعصب البصري فيمكن أن يسبب العمى، كما يمكن أن يُضرّ بالدماغ، ولكن لدى المقارنة فإن مقدار الميتانول الناتج عن استقلاب الأسبارتام هو قليل حتى بالمقارنة مع محتوى الميتانول في بعض الأغذية الطبيعية، والكميات المستعملة منه هي في الأصل قليلة بسبب قدرته المحلية العالية، لذا يمكن القول إنه لا خوف من مقادير الميتانول الناتجة عن استقلابه نظراً لقلّتها

B. الفينيل ألانين:

نتذكر أن الفينيل ألانين يتحول في الجسم بالفينيل ألانين هيدروكسيلاز إلى التايروزين الذي يتحول إلى عدة مركبات منها الميلانين والدوبامين والتيروكسين وغيرها، وبالتالي فإن الأشخاص فاقدي هذا الإنزيم لديهم عوز في التيروكسين وبالتالي ضعف في النمو، وعوز في الميلانين وبالتالي نقص في التصبغ، بالإضافة إلى التخلف العقلي، وذلك يترافق مع تراكم الفينيل ألانين بشكل فينيل كيتون(فينيل بيروفيك)يطرح في البول و هذا ما يسمى بيلة الفينيل كيتون.

C. حمض الأسبارتيك:

والذي يعتبر بمثابة ذيفان عصبي خارج خلوي oxintcytoexo ، ويسبب في الجسم آثاراً مشابهة للآثار التي يُحدثها غلوتامات أحادية الصوديوم محسنات الطعم الموجودة في الأندومي والماجي تسبب الأذية الدماغية، كالألزهايمر، داء باركنسون، التصلب اللويحي

الاستخدامات:

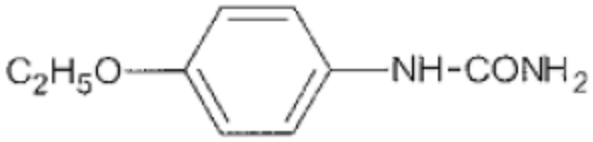
ما من أدلة حتى الآن ثتبت كون الأسبارتام مسرطناً في حيوانات التجربة أو ضرره القطعي على الدماغ، وبناء على هذا فهو ما يزال مسموحاً به من قبل . FDA فيستخدم كثيراً في تحلية المشروبات الغازية المخصصة لذوي الحمية diet soda وفي العلكة chewing gum وحبوب الإفطار(كالكورن فلكس)والفيتامينات كما يمكن أن يستخدم مع بعض الأدوية المرّة لتقنيع طعمها

المعايرة:

يُعاير الأسبارتام ب HPLC ، كما يعطي لوناً مميزاً مع النينهيدرين نظراً لاحتوائه على حموض أمينية.

e. الدولسين

الدولسين، أو بارا إيتوكسي فينيل يوريا محلّ قوي، ويكون كذلك فقط إذا كانت وظيفة الإيتوكسي في الموقع بارا بالنسبة إلى البولة، أما في الموقعين أورتو وميتا فلا يمتلك قدرة محلية.



حلول في الماء و طعمه حلو نقي لكنه يستقلب في الجسم معطياً الأمينوفينول Aminophenol والبولة Urea ، مسبباً خراجاً كبدي اً وأذية كلوية، وبناء على هذا فقد من استخدامه.

f. أليتام

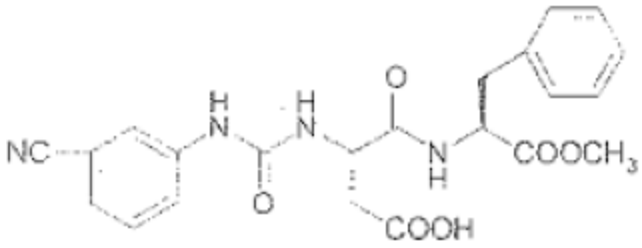
بما أن الأسبارتام يمتلك قدرة محلية فقد تم إجراء تعديلات عليه بغية الحصول على مركبات محلية أخرى وبهذا تم اصطناع الأليتام بالإبقاء على حمض الأسبارتيك وأضيف الألانين D بدلاً من الفينيل ألانين ، كما أضيف إلى جزئ الأخير تيترا ميتيل تيتان بدلاً من الإستر الميتيلي

<u>ميزات الأليتام</u>

- قدرته المحلية 2000 مرة أكثر من السكروز(بالمقارنة مع 250 للأسبارتام)فالكمية المستخدمة منه أقل فيحرر طاقة أقل.
- يمكن لمرضى ال PKU أن يستخدموه لعدم احتوائه على الفينيل ألانين.
- ثبات الأليتام أفضل بالمقارنة مع الأسبارتام.
- يولّد بعد الطعم الحلو طعماً غير مقبول في الشرابات، ولذا يضاف إليه مركب آخر لستره.
- نلاحظ قلّة المشاكل التي يتمتع بها هذا المركب، لذا يعد محلياً واعداً

g. سوبر اسبارتام

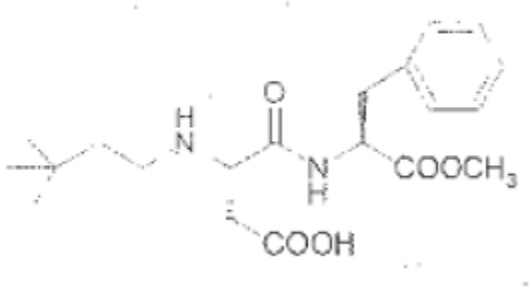
الاصطناع الكيمائي هو من التعديلات الأخرى التي أجريت على الأسبارتام بالإبقاء على حمض الأسبارتيك وعلى الفينيل ألانين وعلى الإستر الميتيلي، لكن مع إضافة جذر آخر R هو السيانوفينيل



أنتج هذا التعديل قدرة محلية تعادل 5000 مرة ضعف السكروز، فحتى لو تناولها مرضى ال PKUفإن المقادير الزهيدة منه لن تثير المشاكل لديهم.

h. نيوتام

تعديل آخر على الأسبارتام شبيه بالتعديل الذي أنتج السوبر أسبارتام بالإبقاء على حمض الأسبارتيك وعلى الفينيل ألانين والميتيل غير أن الجذر المضاف R هو تترا ميتيل بوتيل، قدرته المحلية 8000 مرة أعلى من السكروز

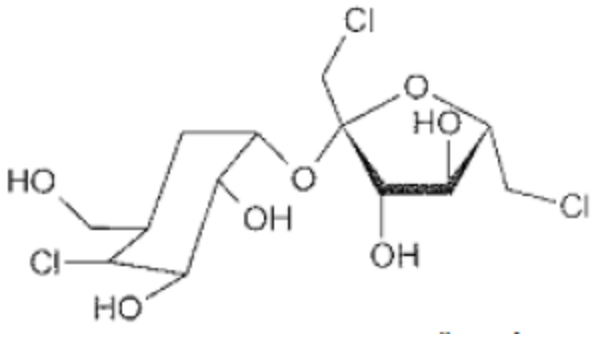


i. السكراز

اكتشف بطريق المصادفة أثناء العمل على تطوير مركبات لهدف معين عن طريق إضافة زمر إلى السكروز وبعد الانتهاء من تحضير هذه المركبات طلب العالم المسؤول عن عملية التطوير من أحد طلابه الهندي أن يفحص المنتج فقال له Test it لكن الطالب فهمها(it Tast تذوق) وقام بتذوق المنتج فاكتشف أنه بهلجنة السكاكر تنتج مركبات حلوة.

فالسوكرالوز(مشتقّ من السكروز) نتج عن إدخال 3 ذرات كلور إلى السكروز بدلاً من 3 وظائف غولية)عملية هلجنة)

يمتلك السوكرالوز قدرة محلّية أعلى ب 600 مرة من السكروز



يدعى أيضاً TGC في اختصار ل Trichlorogalactosucrose ، يسوَّق تجارياً باسم Splenda .

- نظراً لوجود وظائف الكلور في بنيته فإن السوكرالوز لا يستقلب أنزيمي اً وبالتالي فإنه لا يعطي طاقة.
- يعطى السوكرالوز للحوامل من دون مشاكل، لم يظهر له آثار جانبية حتى الآن.
- حلول بالماء، له ثباتية جيدة.

الملونات

الملوّنات بالتعريف هي مواد تملك قدرة صباغية عالية، يمكن أن تكون ذات مصدر نباتي أو حيواني أو معدني أو كيميائي.

يُعدّ لون الغذاء عاملاً هام اً في تقبّله واستحسانه من قبل المستهلك(خصوصاً للأطفال)، ودائماً ما يرتبط اللون بالطعم، فاللون الأصفر يشير إلى الليمون، والأحمر إلى الفراولة والبنّي إلى الشوكولا.

تخيّل أنّك خُيّرت بين منتجين لعصير البرتقال الصنعي، أحدهما لونه باهت والآخر لونه لون البرتقال بفضل ملوّن التارترازين Tartrazine ، أيّهما ستختار وأيّهما ستعتقد أنه أفضل مذاقاً؟ من هذا المبدأ ندرك الأهمية الكبيرة للملونات في الأغذية، وهو ما سنفصّل فيه في هذا البحث.

نظراً لردود الفعل السلبية من قبل بعض الأشخاص تجاه التارترازين فقد بدأ المصنّعون أخيراً بالتخلّي عنه واستبدلوا به الكركمTurmeric

أنواع الملوّنات:

تقسم الملوّنات وفقاً لانحلالها في الماء إلى:

1. الملونات المنحلة بالماء (Dyes الصبغات)

- صفاتها:

1) منحلة في الماء.
2) أن اللون يظهر حالما تنحل.
3) أنها عموما ثابتة تجاه الحرارة والضوء.
4) أن اللون الناتج عنها يتناسب طرداً proportional مع التركيز.

2. الملونات غير المنحلة بالماء: Lakes

تم تصنيعها انطلاقا من الصبغات وجعلها منحلة بالدسم بتلبيسها بالألومين O2Al 3 alumina (بتحميلها عليه)، والغاية من ذلك هي تلوين المواد الدسمة أو المواد التي لا تمتلك محتوى عاليا من الماء.

لا تتناسب هنا شدة اللون مع التركيز طرديا أي عند زيادة الملون يزداد شدة اللون لكن ليس بشكل طردي.

تصنيف الملونات

- تصنَّف الملونات حسب المنشأ إلى:

1) ملونات طبيعية :مثل الكاروتينات – الكلوروفيل – الكزانتينات – الأناتو – الورص –العصفر– مستخلص الشوندر الأحمر – قشر البصل، الزعفران وغيرها.
2) ملونات معدنية :مثل أكاسيد الحديد.
3) ملونات نصف صنعية :مثل ألوان الكراميل(سكر محروق.)
4) ملونات صنعية :مثل التارترازين – أصفر غروب الشمس.

- حسب الطبيعة الكيميائية -وهي الأكثر اعتماداً:-

1) زمرة وحيدة الآزو :)N=N(مثل أصفر غروب الشمس – البونسو – R4 التارترازين – الأمارانت -الأللورا.
2) زمرة ثنائية الآزو: مثل الأسود البرّاق.
3) مشتقات الكزانتين: مثل الإريتروزين.
4) مركبات ثلاثي آريل الميتان: مثل الأزرق البراق – الأخضر الثابت.
5) الملونات الكينوليئينية: مثل أصفر الكينوليئين.
6) زمرة الكاروتينات: مثل الكاروتين – الكانتاكزانتين.

7) زمرة الملونات المعدنية: مثل ثاني أوكسيد التيتان – أكاسيد الحديد

- حسب التأثير السمّي:

1) ملونات ممنوع استخدامها في الأغذية: مل الفلورسيئين – أصفر الزبد – الرودامين– B الفوكسين – البونسو R3 – البونسو X5 – السودان I – الأصفر AB – البرتقالي S
2) سمحت ال FDA ببعض الصبغات dyes للاستخدام في الأغذية، وصنّفتها على مجموعتين:
   a. FD&C المسموح بها في الغذاء والأدوية ومواد التجميل
   b. D&C أي المسموح بها في الأدوية ومواد التجميل فقط

الملوّنات التي سمحت بها ال FDA في الغذاء سبعة :

- اثنان أحمران 1#)الإريتروزين Erythrosine أحمر كرزي(و 40#)أحمر الأللورا أحمر فاتح(. Allura red
- اثنان أزرقان: 1#)الأزرق اللماع) Brilliant blue و 2#)الإنديغوتين Indigotine .)
- اثنان أصفران: 5#)التارترازين Tartrazine يعطي لون أصفر(و 6#)أصفر غروب الشمس Sunset yellowيعطي لون برتقالي.)
- واحد أخضر 3#)الأخضر الثابت Fast green

الأصبغة النباتيةplant pigments

تتضمن الأصبغة النباتية كلاً من الكلوروفيل وزمرة الكاروتينوئيداتCarotenoids والأنتسيانينات.

1) الكلوروفيلChlorophyl

الكلوروفيل(اليخضور)يشبه في صيغته الهيموغلوبين غير أن مركزه ذرة مغنيزيوم بدلاً من الحديد، ويتّصل بسلسلة فيتين phytinبدلاً من السلسلة الغلوبين الببتيدية التي يتصل به االهيموغلوبين.

له نوعان الكلوروفيل a والكلوروفيل b ، في النوع a يكون الجذر R هو جذر ميتيل - 3CH أما في النوع b فيكون الجذر Rهو –CHO

الكلوروفيل b أكثر ثبات اً من الكلوروفيل a لأن مجموعة CHO– ساحبة للإلكترونات

العوامل المؤثرة على ثباتية الكلوروفيل:

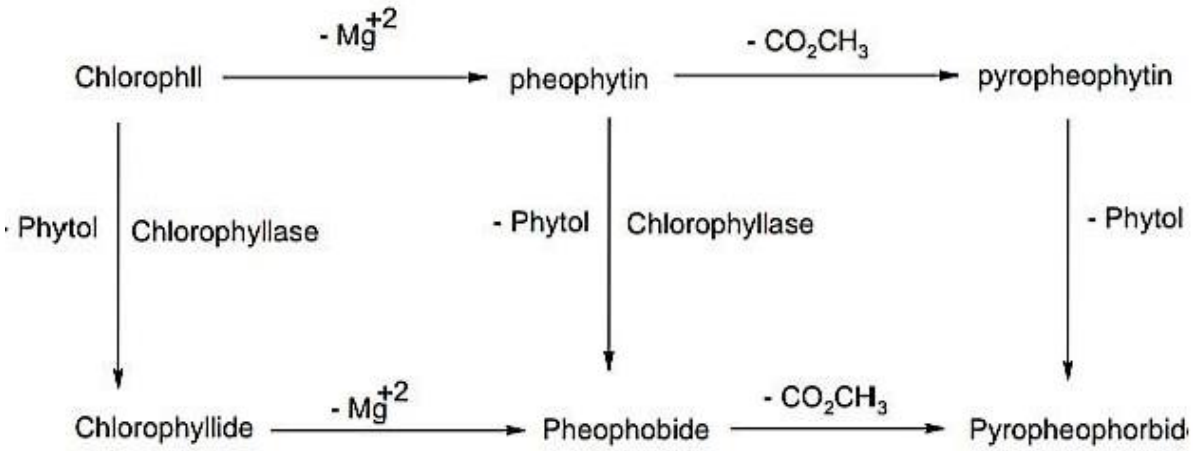
A. الحرارة:

يعطي الكلوروفيل اللون الأخضر المميز للنباتات يتعلّق اللون بذرة المغنيزيوم على وجه الخصوص فعند تعرّض المركّب إلى درجات الحرارة العالية الأعلى من 100 م كما هو الأمر لدى تعقيم المعلّبات)يفقد الكلوروفيل ذرة المغنيزيوم و يتحوّل إلى الفيوفيتين Pheophytin المسؤول عن اللون الأخضر الزيتوني غير المحبب(كلون البازلاء المعلّبة)

- لكننا نلاحظ أننا عند تفوير البازّلاء منزلياً فإنّها تحافظ على لونها الأخضر والسبب في ذلك أننا نغطّها في درجة حرارة بين o40 و o80 مما يؤدي إلى تنشيط إنزيم يدعى الكلوروفيلاز Chlorophyllaseالذي يمنع فقدان ذرة المغنيزيوم ويسمح بشطر سلسلة الفيتين(عند الوظيفة الاسترية) 3CH2CO بدلاً منها لينتج مركب يدعى الكلوروفيليد Chlorophylide، وهو يمتلك لوناً أخضر زاهي اً محبباً.

يتخرّب الكلوروفيلاز في درجات الحرارة الأعلى من o80 فلا يستطيع الكلوروفيل المحافظة على ذروة المغنيزيوم، وللحفاظ على اللون المفضل يجب الحفاظ على الكلوروفيلاز نشطاً.

إذا تعرّض الكلوروفيليد إلى الحرارة العالية(كالطبخ)فإنه يفقد أيضاً ذرة المغنيزيوم لينتج مركّب يدعى الفيوفوبيد Pheophobide لونه زيتوني غير محبب



يستطيع الكلوروفيلاز ممارسة عمله حتى في التخزين بالتجميد.

B. PH .الوسط:

الكلوروفيل ثابت في الأوساط القلوية وغير ثابت في الأوساط الحمضية فيفقد لونه فيها معطياً الفيوفيتين، وهو ما نلاحظه جلياً لدى كبس الخيار لتحويله إلى مخلّل، فهنا لا يتعرّض الخيار إلى الحرارة ومع ذلك يفقد لونه الأخضر ليعطي لوناً أخضر زيتونياً، والسبب في ذلك هو حموضة الوسط الذي يؤدي لفقد ذرة المغنزيوم.

C. الضوء:

إذا عُزل الكلوروفيل وعُرض لتأثير الضوء والأوكسجين فإنه يخضع لما يدعى التدرّك الضوئي Photodegradationوالذي يسبب تحوّل الكلوروفيل إلى مركّب عديم اللون وبشكل غير عكوس irreversible bleaching لا يمكن معه استرداد لون الكلوروفيل نتيجة لتخرب نوى البيرول(لاتزول ذرة المغنزيوم ولا تنشطر سلسلة الفيتيل)ونراه في البقدونس.

في المحاولات الرامية إلى جعل الكلوروفيل مركباً أكثر ثبات اً جرى استبدال العديد من الذرات بذرة المغنيزيوم، فأعطى مع الحديد والقصدير لوناً رمادي اً، أما مع الزنك والنحاس فأعطى لوناً أخضر زاهي اً ومركباً أكثر ثباتاً في درجات الحموضة المنخفضة low pH ، و الأكثراستخداما هو كلورفيل النحاس

2) الكاروتينوئيداتCarotenoids

الكاروتينوئيدات(الكاروتينات)مركّبات طبيعية موجودة في النبات جنباً إلى جنب مع الكلوروفيل لكنّ لونه عادة ما يطغى عليها فلا يظهر لونها، ولكن عند شيخوخة النبات وبوجود الأوكسجين فإن الكلوروفيل يأخذ في التخرّب ليظهر لون الكاروتينات، وهو اللون المميز لأوراق الشجر في الخريف.

السبانخ مثلاً من النباتات الغنيّة بالكاروتينات لكنّ لون الكلوروفيل يطغى عليها، وإذا ما تُركت أوراق السبانخ عدة أيام فإنها تصفرّ بالآلية آنفة الذكر.

توجد الكاروتينوئيدات في نمطين رئيسيين:

1) الكاروتينات Carotenes وهي مركبات ذات سلاسل هيدروكربونية، ومنها البيتا – كاروتين يوجد بشكل كبير في الجزر والليكوبين يوجد بكميات كبيرة في البندورة وهو مضاد أكسدة رائع تزداد كميته عند طهي البندورة(كالكاتشب ورب البندورة.)
2) Carotenoids -Hydroxy مركّبات تحوي وظائف ذات أوكسجين oxygenated (غولية alcoholic، أي تمتلك وظيفة هيدروكسي) OH– أو الكزانتوفيلات

Xanthophylisومنها اللوتيئين يوجد بكثرة في البيض والزياكزانتين يوجد بكثرة في الذرة.

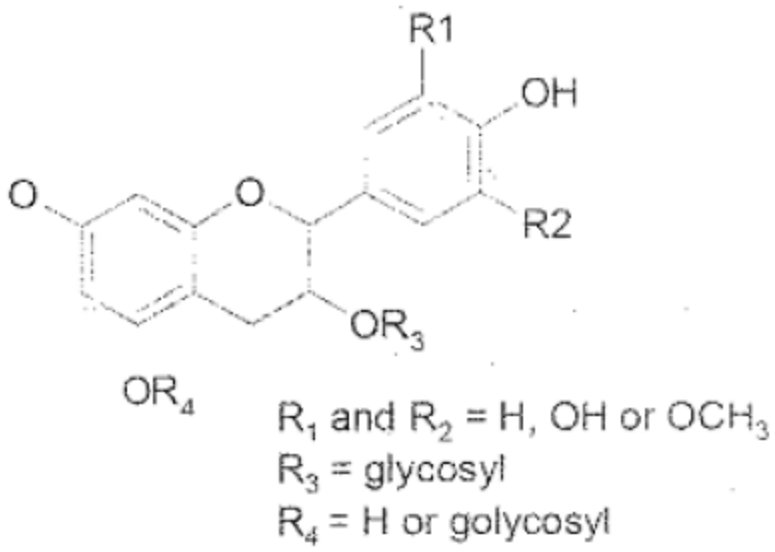
تكثر الكاروتينوئيدات في الجزر والمنغا والبندورة.

تتمتّع الكاروتينات بالخصائص الآتية:

- الكاروتينوئيدات هي طليعة للفيتامين. A
- مركبات ملونة طبيعية غير منحلة في الماء ومنحلّة في الدسم ، وتنحل بسرعة في مُحلاّت الدسم كالإيتانول والإيتر والكلوروفورم.
- تفقد لونها سريعاً bleached بالضوء والتعرّض لأوكسجين الجو atmospheric oxygen .
- تعمل في النبات كمضادات للأكسدة قوية جد ا، غير أن وجود الروابط المضاعفة المتناوبة في صيغتها يسرّع من أكسدتها.
- يمكن لإنزيم الليبوكسيجيناز LOX أن يؤكسد الكاروتينوئيدات، ولهذا يستعمل أحياناً لتبييض الدقيق(فاللون الأسمر في الدقيق عائد إلى وجود الكاروتين.)
- يؤدي التعليب canning إلى فقدان 10 % من نشاط طليعة الفيتامين A provitamin لحدوث مصاوغة isomerization من trans إلى cis .
- تخزين الجزر المجفف يؤدي إلى ظهور نكهة غير مستحبة flavor –off بسبب أكسدة الكاروتين.
- يختلف لون النبات باختلاف محتواه من الكاروتينوئيدات، فالجزر البرتقالي عالي المحتوى من الكاروتين، أما البرتقالي البنفسجي فغني بالكاروتين والأنتسيانين، أما الجزر الأحمر فغني بالليكوبين، والجزء الأصفر غني بالكزانتوفيل، أما الجزر الأبيض فلا يحوي كاروتينوئيدات

3) الأنتوسيانينات anthocyanin

الأنتوسيانينات هي أصبغة نباتية طبيعية منحلة في الماء تبدي تنويعة من الألوان اعتماداً على ال pH فتعطي لوناً أحمر في الأوساط الحمضية ولوناً أزرق في الأوساط القلوية.
يكثر وجود الأنتوسيانينات في الفواكه وخصوصاً ذات اللون الأحمر أو البنفسجي كالفراولة والملفوف الأحمر والتوت والعنب.
الأنتوسيانينات مركبات فلافونويدية عديدة الفينول تحتوي جزءاً سكرياً وجزءاً غير سكري aglycone ، وباختلاف الجزء السكري أو الجزء غير السكري ينتج لدينا مركبات جديدة منها



- خلاصة الكوشينيل(أو حمرة الكارمين:)

يشتق من قشور نوع من الخنافس(الدودة القرمزية) Carmine Cochineal ويولّد لوناً أحمر أرجواني اً حيث تتغذى الدودة القرمزية على بعض أنواع الصبار في أمريكا الوسطى والجنوبية ويتم جمع هذه الحشرات وسلقها في الماء الساخن لاستخلاص اللون ثم يتم تجفيفها وطحنها.

70ألف حشرة لتعطي 1g ملون.

يسمى أحمر الكارمين Red carmine وهو مركّب آمن، صحي، ثابت في درجات ال pHالمختلفة وفي درجات الحرارة العالية، ويستعمل في أحمر الشفاه -_- وبعض الأغذية كالكتشب والعصائر والآيس كريم.

الملوّنات بالملامسة

تستعمل هذه الملونات لدمغ المنتجات الحيوانية فقط كاللحوم التي تدمغ إما باللون الأحمر أوالأزرق .يُسمح بهذه الملونات فقط بالملامسة مع سطح المنتج ولا يسمح بها في الغذاء(وغالباً ما لا يتم تناول الجزء المدموغ.)

من هذه الملوّنات بنفسجية الميتيل(Methyl violete التي تعطي اللون الأزرق)والفيولامين آر(Violamine R الذي يعطي اللون الأحمر.)

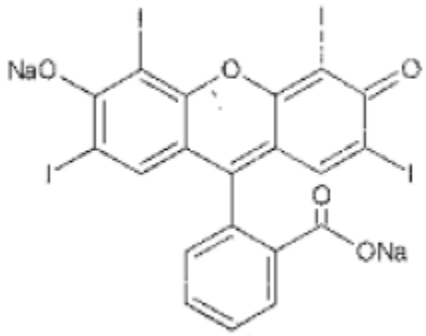
<u>الشروط الواجب توافرها في الملون</u>

1) ألا يستخدم لستر عيب في الغذاء(كتغطية لون العفن.)

2) ألا يستخدم لإعطاء قيمة ظاهرية أكبر من القيمة الحقيقية، ومن أمثلة ذلك إضافة ملوّن أصفر لمادة قليلة الدسم للإيهام باحتوائها على مقدار عال من الدسم، وكإضافة اللون الأخضر إلى فستق العبيد ليبدو فستقا حلبيا.
3) أن يكون ثابتاً
4) ألا يتفاعل مع مكونات الغذاء أو مواد التعبئة.
5) ألا يعطي مستقلبات ضارة بالصحة.
6) أن يكون مأمون الاستخدام في المقادير الموصى بها.
7) أن يكون سهل التطبيق.

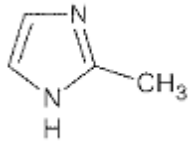
بعض التأثيرات غير المرغوبة للملونات

- التأثير عند الاستخدام المديد، فالإريتروزين)المستخدم لإعطاء اللون الكرزي(يؤدي إلى التضخم والكارسينوما في الغدة الدرقية. يحتوي الإريتروزين 4 ذرات يود في بنيته وهذا سبب تأثيراته على المدى البعيد



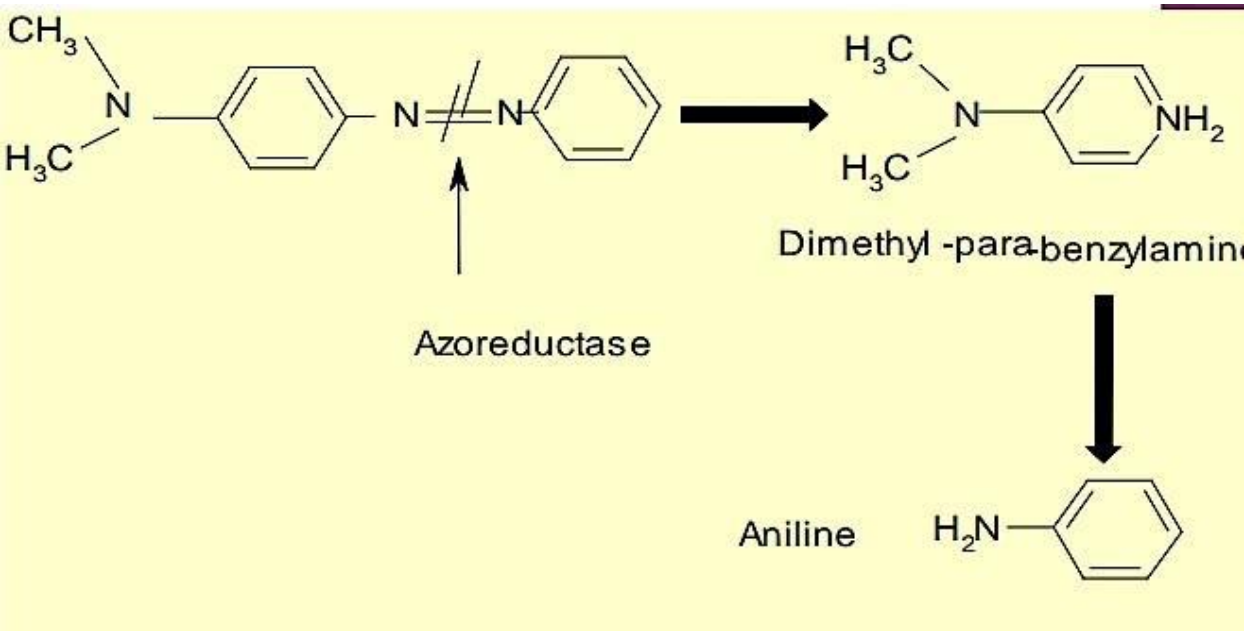
- التداخل مع العبوة :فالإريتروزين يتداخل مع العبوات المصنوعة من القصدير tin . تُطلى عبوات القصدير من الداخل عادة بطبقة من اللكر لئلا يحدث تماس بين القصدير والمادة الغذائية، وتُجرى عادة اختبارات تدعى اختبارات اللكر كاختبار سماكتكه وتشققاته .فإذا ما كانت العبوة تحوي تشققات أدت إلى تماس القصدير مع الإريتروزين فإن ذلك يؤدي إلى تشكل الفلورسيئين fluorescein المسرطن.
- عدم نقاء الملوّن، حيث يكون مشوباً ببعض المعادن الثقيلة زرنيخ زئبق رصاص حيث أن بعض الملونات تستحصل من مشتقات البترول.

- التأثير المسبب للحساسية، كالتارترازين وأصفر غروب الشمس، وخصوصاً عند الأطفال.
- الآثار الناتجة عن سوء التحضير: نحضّر الكراميل عادة بحرق السكّر، وهو يستخدم لتلوين المشروبات الغازية بنكهة الكولا لإعطائها لونها المميز، وفي المعامل تتم إضافة الأمونيا إلى التفاعل لزيادة المردود وللحصول على لون أشد. ولكن أثناء الحرق ومع إضافة الأمونيا فقد يؤدي ذلك إلى تشكّل 4 – ميتيل الإيميدازول الذي يؤثر على الجهاز العصبي المركزي

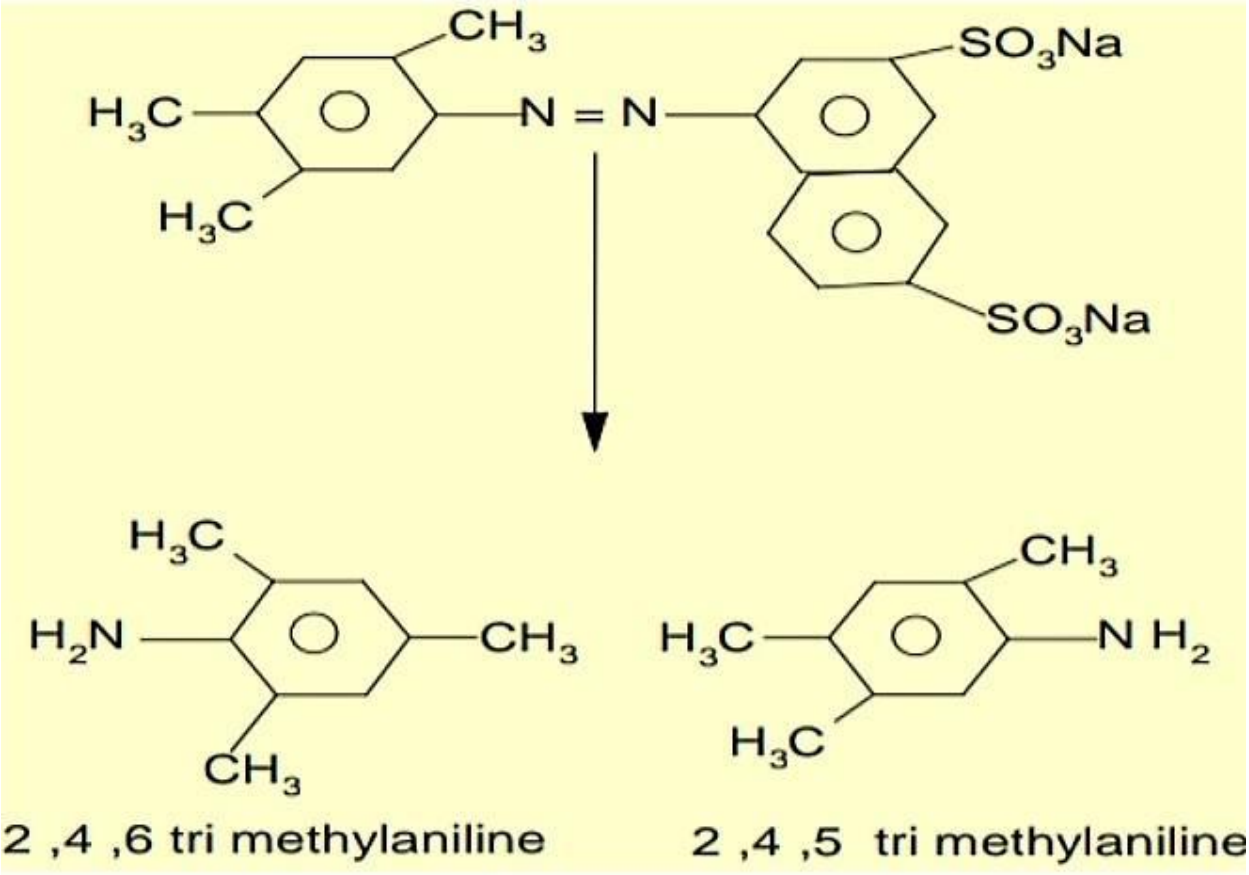


- تشكيل مستقلبات سامة نتيجة شطر وظيفة الآزو :مثل أصفر الزبد Yellow butter والبونسو R3 اللذين يعطيان مستقلبات مسرطنة:

تحول أصفر الزبدة بإنزيم الآزيدوكتاز لينتج البنزيلامين والأنيلينAniline



تحول البونسو R3 لينتج عنه الميزيدين والسوميدين(: كلاهما مشتقات أنيلين)



معايرة الملوّنات

إذا أخذنا مثلاً ظرف عصير بودرة فنجد كنب عليه رموز Eb2 ،E120

من 120E فما فوق أحمر و 130E فما فوق لون أزرق وهكذا من هذه الرموز نستطيع معرفة اللون.

تتم المعايرة بالاستخلاص بتقنية تدعى الألفة للنسيج، حيث تُحلّ المادة الغذائية المحتوية على الملوّن في الماء ويحمّض الوسط بحمض الخل ثم تتم إضافة قطعة من الصوف وغليهما معاً، فيتثبت الملون على الصوف(كما يحدث عند تلويث الملابس بالملونات)ثم يتم إخراج قطعة الصوف وعصرها ثم غليها في وسط آخر من الأمونيا(قلوي)بتركيز 0.02 N فينتقل الملوّن من قطعة الصوف إلى محلول الأمونيا، ونقوم بتبخّ ير الأمونيا فيبقى اللون، ثم يتم تفريقه على ال TLC فنضع بقع من ملونات عيارية من الملونات المكتوبة على عبوة المادة الغذائية + بقعة المجهول المستخلص ونضع الصفيحة في حوض يحوي سائل تفريق من الإيزوبروبانول مع

الأمونيوم ليتم الفصل ونحسب ال Rf لكل بقعة .يتم تغيير تركيز الإيزوبروبانول حتى الحصول على الفصل الأوضح.

إذا أردنا المعايرة نكشط السيليكاجل مكان البقعة ونذيبه ضمن أنبوب اختبار، ونرشّح لفصل هلامة السيليس ثم نعاير بالسبيكتروفوتومتر، وإذا أردنا الكشف قارنّا بين البقع، وظهور بقع جديدة يشير إلى وجود ملوّنات غير مصرّح عنها على العبوة.

نهاية المحاضرة الأخيرة