

جامعة حماه
كلية الصيدلة
كيمياء الأغذية و مراقبتها

عبدالكريم مغمومه

المحليات والملونات

المحاضرة (10)

أنواع المضافات الغذائية



مقدمة

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

يُتّجه الإنسان إلى استخدام المحليات عوضاً عن السكر في الظروف الآتية:

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

صفات المحلي المثالي

1. أن يكون بحلاوة السكروز أو أحلى منه، وكلما كان أحلى منه نقص المقدار المطلوبة إضافته، وهذا أمر جيد.
2. أن يكون سائغاً pleasant وألا يعطي مذاقاً لاحقاً أي يكون طعمه الحلو نقي ولا يرافقه أي طعم آخر.
3. أن يكون حلو لا في الماء وثابت أ 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 ساماً أو يعطي باستقلابه مركب سام.
6. أن يكون مجدياً اقتصادياً

القدرة المحلية

القدرة المحلية: sweetening strength

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

$$F = C_s/C_x$$

إن C_s هو تركيز محلول من السكروز و C_x 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 التغذوية non – nutritive sweeteners ، وهي لا تعطي طاقة لمستهلكها ولا تمتلك قيمة غذائية.

المحليات التغذوية

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

1. اللاكتوز

يتحلّمه اللاكتوز (سكر الحليب) بأنزيم اللاكتاز إلى سكرين هما الغلوكوز والجالاكتوز، وهو لا يشذ عن معظم السكاكر الطبيعية فيكون كلاً سكرياً من الشكل الميمن.

يستخدم اللاكتوز في الأغذية إن أردنا الحصول على استمرار 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



مميزات السكاكر الكحولية

1. لا تسبب السكاكر الكحولية تسوس الأسنان، لذلك كثيراً ما تستخدم في معاجين الأسنان والعلكة وحلويات الأطفال فهي لا تشكل ركيزة للجراثيم الفموية.
2. تستقلب السكاكر الكحولية داخل الجسم بشكل مختلف عن السكاكر العادية فيكون إعطاؤها للطاقة أقل، ففي حين أن كل 1 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 سكر 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 إحساساً 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

مساوي السكاكر الكحولية

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

السكر الكحولي	القدرة المحلّة
Lactitol	0.3
Isomalt	0.4
Sorbitol	0.5
Mannitol	0.6
Xylitol	1

يفضل في المحلّي أن يكون بحلاوة السكر أو أكثر منها كي نكتفي بكميات قليلة منه، فإذا قارنا مثلاً السوربيتول بالسكر، 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 4 كيلو كالوري فيما لو استخدمنا 1 غ من السكر، وبالتالي يكون الضرر أكبر.

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

المحليات غير التغذوية

أي المحليات التي لا تمدنا بالطاقة، بشكل عام فإن جميع المحليات غير التغذوية تكون أكثر حلاوة من السكر، وهي تنقسم إلى: طبيعية و صناعية.

1) المحليات الطبيعية

a. الغليسيريدين

يوجد الغليسيريدين في جذور عرق السوس (licorice root باللاتينية Glycyrrhiza glabra وهو أحلى بخمس مرات من السكر

يملك الغليسيريدين طعماً شبيهاً بعرق السوس ويشوبه طعم مرافق after taste هو طعم اليانسون. anis

تحدث تأثيرات الغليسيريدين الجانبية المشابهة للكورتيزون من استخداماته (ارتفاع الضغط، احتباس السوائل، نوبات التشنج)، ولذلك فهو غير مسموح به كمحلّ

b. الستيفيوزيد

و يوجد في أوراق نبات الستيفيا السكرية هو أحلى من السكر بثلثمائة مرة.

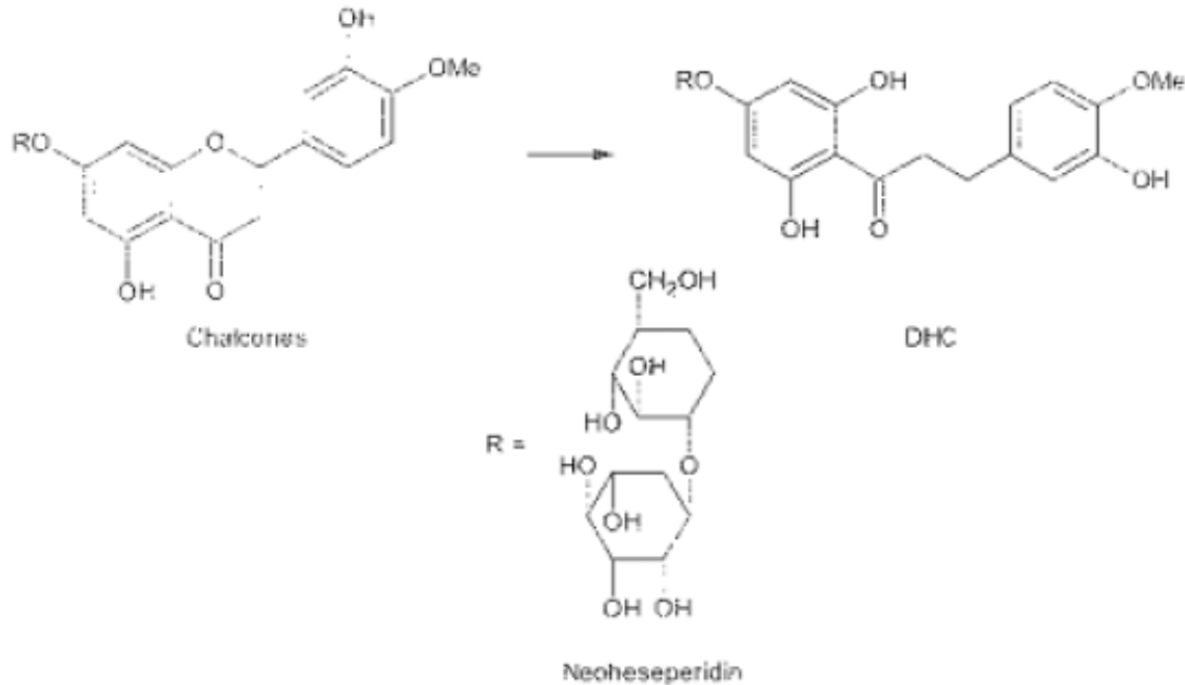
يختلف طعماً مرّاً في الفم عقب الطعم الحلو.

c. الديهيدروشالكونات

وهو مزيج مركبات تشتق من مركبات الفلافانون flavanones الموجودة بقشور الفواكه الحمضية (البرتقال، النارج، الكريفون.. (بالدرجة الواسطية) أي بوجود وسيط (، فيعطي النارجين Naringin الديهيدروشالكون، وأيضاً، يعطي النيوهيسبيريدين Neohesperidin النيوهيسبيريدين ديهيدروشالكون.

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

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



بيبتيدات وبروتينات

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

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

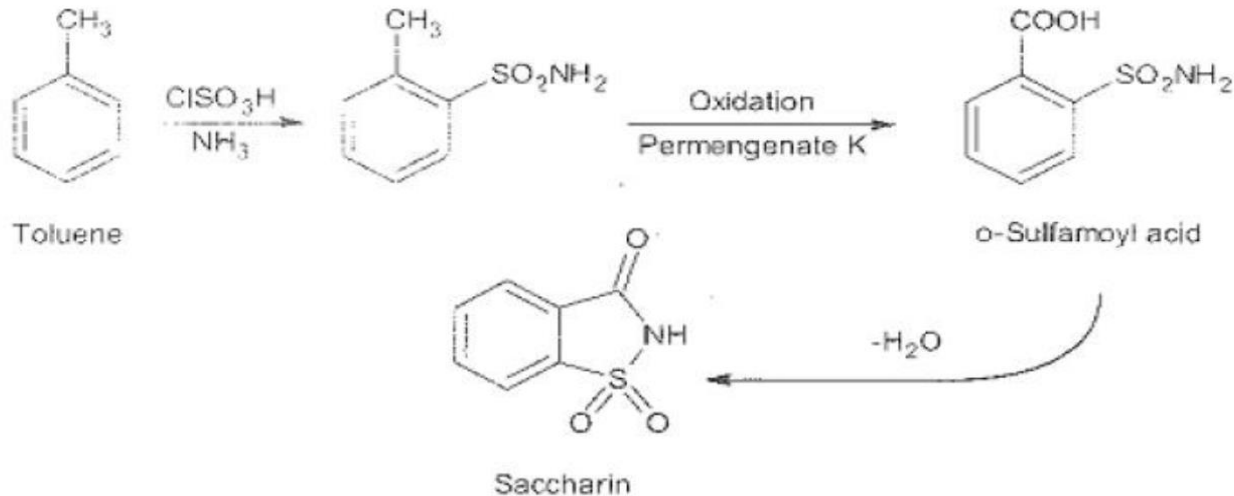
المحليات الصناعية

a. السكرين

السكرين هو أقدم محل صناعي عرفه الإنسان، وقد اكتشف بالمصادفة في الحرب العالمية الأولى

الاصطناع الكيميائي

قام العالمان ريمسين وفولبيرغ Remsen, Fahlberg باصطناع السكرين 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



صفات السكرين

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

درجة الحرارة نسبة التخرب (%)	
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 الكالسيوم للأشخاص الممتنعين عن الصوديوم (مرضى الضغط).
- تضاف إليه مادة محلية أخرى لستر الطعم المر اللاحق له، فيمكن أن يضاف المالتول أو السيكلومات أو أية مادة أخرى.
- تقول أبحاث إن السكرين يسبب سرطان المثانة bladder cancer ، وتقول أبحاث أخرى إن الشوائب المرافقة لاصطناعه هي من تسببه لا السكرين بحد ذاته، وتقول بعض المراجع إنه لم يتم إثبات أي شيء من هذا، ولذلك نجد أن السكرين لا يستعمل في أمريكا، بينما ما يزال مستعملاً حتى اليوم في أوروبا.
- يعبر السكرين الحاجز المشيمي، ولذلك لا يستخدم في الحمل خشية على الجنين بغض النظر عن أن له تأثيراً سيئاً عليه أم لا.

معايرة السكرين

(1) الطريقة الأولى – التآلق

بإضافة الخلاصة الجافة من الريزورسين مع حمض الكبريت إلى السكرين بعد استخلاصه بالإيثر، فنحصل على معقد يدعى السلفون فلوروسينين Sulfonfluoresene ، والذي يتآلق بشدة في وسط قلوي من الأمونيوم بلون أخضر، ويقاس بمقياس التآلق

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

(3) بالاستشراب السائل عالي الإنجاز. HPLC

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

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 أ 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 السيكلوهيكسيل امين – هو المسؤول عن ذلك.
- يتم استقلاب السيكلامات بإنزيم السلفاميداز الذي يقوم بشطر الرابط بين N و S فيه، وهذا الإنزيم ليس موجوداً عند جميع البشر إذ إنه يختلف حسب العرق ونوع التغذية، لذلك نجد أن السيكلامات لم يعد يستخدم في أمريكا، لكن ألمانيا مثلاً ما تزال تسمح باستخدامه
- يستخدم عادة إلى جانب السكرين وذلك لستر الطعم المر الذي يخلفه الأخير ويقلل من الكمية اللازمة من كليهما وبالتالي يخفف من التأثيرات السمية لكل منها، لأنه بالنسبة للجسم التخلص من سمية مادتين مختلفتين بالسمية بتركيز منخفض أسهل من التعامل مع سمية مادة واحدة بتركيز مرتفع

معايرة السيكلات

- 1. HPLC ولكن لا يمكن معايرة السيكلات بطريقة HPLC باستخدام منحري ال UV لأنه لا يمتلك روابط مضاعفة ولا حوامل لون chromophores في بنيته، لذلك يجب استخدام منحري آخر، فيمكن استخدام منحري الناقلية الكهربائية ولكن هذا يتطلب أولاً تشكيل شوارد في عمود الفصل (وهي تدعى طريقة HPLC الأيوني).
- من الطرق الأخرى المستخدمة في المعايرة هي مفاعلة السيكلات مع حمض الأزوي لينتقل حمض الكبريت الذي تسهل معايرته إما بأساس أو بإضافة كلوريد الباريوم الذي يشكل مع حمض الكبريت راسباً شهيلاً من كبريتات الباريوم.

الأسبارتام

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

الاصطناع الكيميائي

اكتشف صدفة عندما كانوا يعملون على تصنيع مضادات القرحة (الغاسترين الذي هو تيترابيتيد) والأسبارتام هو ثنائي بيتيد (منتج وسيطي) فتننتج خلال عملية التصنيع هذه

فهو ثنائي بيتيد (حمضين أميين) يتكون من حمض الأسبارتيك + الإستر الميثيلي للفينيل ألانين، ولذلك يُدعى APM في اختصار لـ Aspartic acid phenylalanine methyl ester .

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

مميزات و مساوئ الأسبارتام

مميزات 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، يتخرب بالحرارة، بعكس السكرين ذي الثبات العالي جداً 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 تتحلله الوظيفة الإستيرية فيه إلى وظيفة حمضية، فيصبح اسمه Aspartic acid phenylalanine AP بدلاً من AMP ، حيث يتحول الإستر الميثيلي للفينيل ألانين إلى الفينيل ألانين، وبهذه العملية يفقد الأسبارتام قدرته المحلية.
- وفي وسط ذي درجة pH قلوي أعلى من 4 ، معتدل فإن الأسبارتام يخضع لعملية حلقة Cyclization ويتخرب معطياً دي كيتو البيرازين DKP ، الذي يمتلك طعماً مر

حمض الأسبارتك

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

الاستخدامات:

ما من أدلة حتى الآن تثبت 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 المرة لتقنيع طعمها

المعايرة:

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

ألّيتام

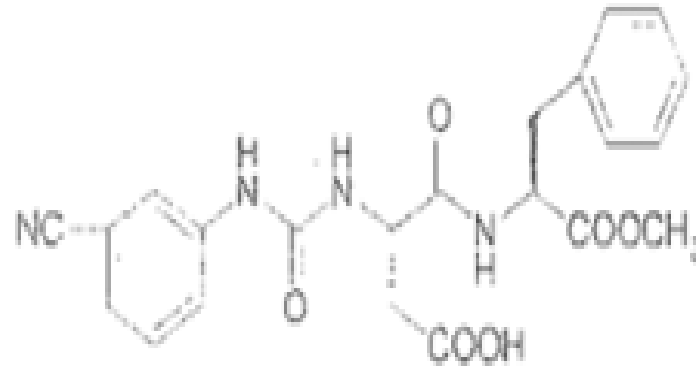
بما أن الأسبارتام يمتلك قدرة محلية فقد تم إجراء تعديلات عليه بغية الحصول على مركبات محلية أخرى وبهذا تم اصطناع الألّيتام بالإبقاء على حمض الأسبارتيك وأضيف الألانين D بدلاً من الفينيل الألانين ، كما أضيف إلى جزئ الأخير تيترا ميتيل تيتان بدلاً من الإستر الميتيلي

مميزات الألّيتام

- 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 الألانين.
- ثبات الألّيتام أفضل بالمقارنة مع الأسبارتام.
- يولد بعد الطعم الحلو طعماً غير مقبول في الشرابات، ولذا يضاف إليه مركب آخر لستره.
- نلاحظ قلة المشاكل التي يتمتع بها هذا المركب، لذا يعد محلياً واعدّاً

سوبر اسبارتام

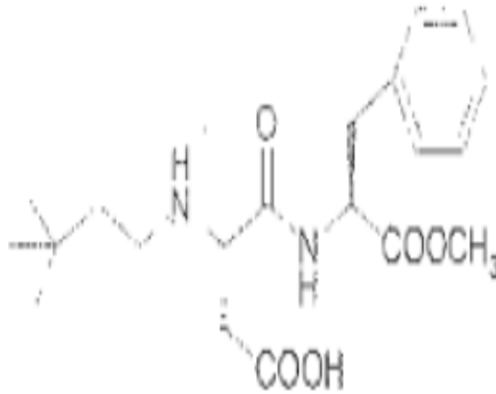
الاصطناع الكيميائي هو من التعديلات الأخرى التي أجريت على الأسبارتام بالإبقاء على حمض الأسبارتيك وعلى الفينيل ألانين وعلى الإستر الميثيلي، لكن مع إضافة جذر آخر R هو الميثانوفينيل



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

نيوتام

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



الملونات

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

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

تخيّل أنّك خُيرت بين منتجين لعصير البرتقال الصناعي، 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 الكركم Turmeric

أنواع الملونات

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 طرذاً proportional مع التركيز.

2. الملونات غير المنحلة بالماء : Lakes

تم تصنيعها انطلاقا من الصبغات وجعلها منحلة بالدهن بتلييسها 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

• تصنف الملونات حسب المنشأ إلى:

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

تصنيف الملونات

● حسب الطبيعة الكيميائية - وهي الأكثر اعتماداً:-

(1) زمرة وحيدة الأزو : $N=N$ (مثل أصفر غروب الشمس - البونسو - R4 النارترازين - الأمارانت - الألورا).

(2) زمرة ثنائية الأزو: مثل الأسود البراق.

(3) مشتقات الكزانثين: مثل الإرينثروزين.

(4) مركبات ثلاثي أريل الميثان: مثل الأزرق البراق - الأخضر الثابت.

(5) الملونات الكينولينية: مثل أصفر الكينولينين.

(6) زمرة الكاروثينات: مثل الكاروتين - الكانثاكزانثين.

(7) زمرة الملونات المعدنية: مثل ثاني أكسيد التيتانيوم - أكسيد الحديد

الملونات التي سمحت فيها FDA

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

الأصبغة النباتية

تتضمن الأصبغة النباتية كلاً من الكلوروفيل وزمرة الكاروتينويدات Carotenoids والانتسيانينات.

1) الكلوروفيل Chlorophyll

الكلوروفيل (الخضور) يشبه في صيغته الهيموغلوبين غير أن مركزه ذرة مغنيزيوم بدلاً من الحديد، ويتصل بسلسلة فيتين phytin بدلاً من السلسلة الغلوبين الببتيدية التي يتصل به الهيموغلوبين.

له نوعان الكلوروفيل a والكلوروفيل b ، في النوع a يكون الجذر R هو جذر ميثيل -CH₃ أما في النوع b فيكون الجذر R هو -CHO

الكلوروفيل b أكثر ثباتاً من الكلوروفيل a لأن مجموعة -CHO -ساحبة للإلكترونات

العوامل المؤثرة على ثبات 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 البازلاء منزلياً فإنّها تحافظ على لونها الأخضر والسبب في ذلك أننا نغطّها في درجة حرارة بين 40 و 80 مما يؤدي إلى تنشيط إنزيم يدعى الكلوروفيلاز Chlorophyllase الذي يمنع فقدان ذرة المغنيزيوم ويسمح بشرط سلسلة الفيتين (عند الوظيفة الاسترية) $3\text{CH}_2\text{CO}$ بدلاً منها لينتج مركب يدعى الكلوروفيليد Chlorophyllide، وهو يمتلك لوناً أخضر زاهياً محبباً.

يتخرّب الكلوروفيلاز في درجات الحرارة الأعلى من 80 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 الفيو فوبيد Pheophorbide لونه زيتوني غير محبب

العوامل المؤثرة على ثبات الكلوروفيل

B. PH. الوسط:

الكلوروفيل ثابت في الأوساط القلوية وغير ثابت في الأوساط الحمضية فيفقد لونه فيها معطياً الفيوغيتين، وهو ما نلاحظه جلياً لدى كبس الخيار لتحويله إلى مخلل، فهنا لا يتعرض 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 Photodegradation والذي يسبب تحوّل الكلوروفيل إلى مركّب عديم اللون وبشكل غير عكوس irreversible bleaching لا يمكن معه استرداد لون الكلوروفيل نتيجة لتخرب نوى البيروول (لاتزول ذرة المغنزيوم ولا تنشطر سلسلة الفيتيل) ونراه في البقدونس.

في المحاولات الرامية إلى جعل الكلوروفيل مركباً أكثر ثباتاً أجرى استبدال العديد من الذرات بذرة المغنيزيوم، فأعطى مع الحديد والقصدير لوناً رماديّ أ، أما مع الزنك والنحاس فأعطى لوناً أخضر زاهي أ ومركباً أكثر ثباتاً في درجات الحموضة المنخفضة low pH ، و الأكثر استخداماً هو كلوروفيل النحاس

الكاروتينويدات

الكاروتينويدات (الكاروتينات) مركبات 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 الكاروتينويدات 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 مركبات تحوي وظائف ذات أوكسجين oxygenated (غولية alcoholic، أي تمتلك وظيفة هيدروكسي) OH- أو الكزانتوفيلات

خصائص الكاروتينويدات

- الكاروتينويدات هي طليعة للفيتامين A.
- مركبات ملونة طبيعية غير منحلة في الماء ومنحلة في الدسم ، وتتحل بسرعة في محلات الدسم كالإيتانول والإيتر والكلوروفورم.
- تفقد لونها سريعاً bleached بالضوء والتعرض لأوكسجين الجو atmospheric oxygen .
- تعمل في النبات كمضادات للأكسدة قوية جداً ، غير أن وجود الروابط المضاعفة المتناوبة في صيغتها يسرّع من أكسدتها.
- يمكن لإنزيم الليبوكسيجيناز LOX أن يؤكسد الكاروتينويدات، 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 مصاوغه 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 الكاروتينويدات، فالجزر البرتقالي عالي المحتوى من الكاروتين، أما البرتقالي البنفسجي فغني بالكاروتين والأنثيانين، أما الجزر الأحمر فغني بالليكوبين، والجزء الأصفر غني بالكزانتوفيل، أما الجزر الأبيض فلا يحوي كاروتينويدات

الأنتوسيانينات

الأنتوسيانينات هي أصبغة نباتية طبيعية منحلة في الماء تبدي تنويعاً من الألوان اعتماداً على الـ pH فتعطي لوناً أحمر في الأوساط الحمضية ولوناً أزرق في الأوساط القلوية. يكثر وجود الأنتوسيانينات في الفواكه وخصوصاً ذات اللون الأحمر أو البنفسجي كالفاولة 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

الملونات بالملامسة

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

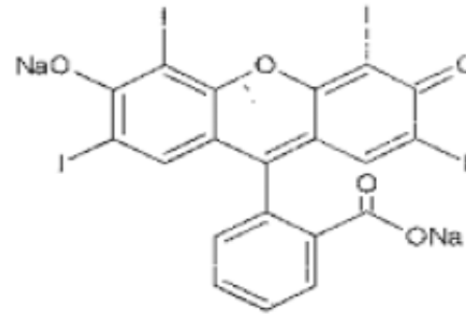
من هذه الملونات بنفسجية الميتيل (Methyl violete التي تعطي اللون الأزرق) والفيولامين آر (Violamine R الذي يعطي اللون الأحمر).

الشروط الواجب توافرها في الملون

- (1) ألا يستخدم لستر عيب في الغذاء (كغطيّة لون العفن).
- (2) ألا يستخدم لإعطاء قيمة ظاهرية أكبر من القيمة الحقيقية، ومن أمثلة ذلك إضافة ملون أصفر لمادة قليلة الدسم للإيهام باحتوائها على مقدار عال من الدسم، وكإضافة اللون الأخضر إلى فستق العبيد ليبدو فستقاً حليماً.
- (3) أن يكون ثابتاً
- (4) ألا يتفاعل مع مكونات الغذاء أو مواد التعبئة.
- (5) ألا يعطي مستقبات ضارة بالصحة.
- (6) أن يكون مأمون الاستخدام في المقادير الموصى بها.
- (7) أن يكون سهل التطبيق.

التأثيرات غير المرغوبة للملونات

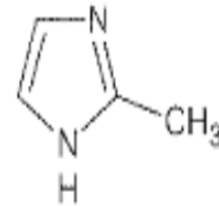
- التأثير عند الاستخدام المديد، فالإريترولين (المستخدم لإعطاء اللون الكرزى) يؤدي إلى التضخم والكارسينوما في الغدة الدرقية. يحتوي الإريترولين 4 ذرات يود في بنيته وهذا سبب تأثيراته على المدى البعيد



- التداخل مع العبوة: فالإريترولين 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 الإريترولين فإن ذلك يؤدي إلى تشكل الفلورسئين fluorescein المسرطن.
- عدم نقاء الملون، حيث يكون مشوباً ببعض المعادن الثقيلة زرنيخ زئبق رصاص حيث أن بعض الملونات تستحصل من مشتقات البترول.

التأثيرات غير المرغوبة للملونات

- التأثير المسبب للحساسية، كالتارترازين وأصفر غروب الشمس، وخصوصاً عند الأطفال.
- الآثار الناتجة عن سوء التحضير: نحضر الكراميل عادة بحرق السكر، 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 الأزو: مثل أصفر الزبد Yellow butter والبونسو R3 اللذين يعطيان مستقلبات مسرطنة:

معايرة الملونات

إذا أخذنا مثلاً ظرف عصير بودرة فنجد كنب عليه رموز E120، Eb2 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 تُحل المادة الغذائية المحتوية على الملون في الماء ويحمض الوسط بحمض الخل ثم تتم إضافة قطعة من الصوف وعليهما معاً، فيثبت 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 الملون من قطعة الصوف إلى محلول الأمونيا، ونقوم بتبخير 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 السيليكا جل مكان البقعة ونذيبه ضمن أنبوب اختبار، ونرشح لفصل هلامة السيليس ثم نعاير بالسبيكتروفوتومتر، وإذا أردنا الكشف قارئاً بين البقع، وظهور بقع جديدة يشير إلى وجود ملونات غير مصرح عنها على العبوة.