جامعة دمشق- كلية الصيدلة

كيمياء الأغذية ومراقبتها

د. لينا صبح

Damascus University

مقدمة عامة

- الكيمياء هي ذلك العلم الذي يختص بدراسة التركيب الكمي والكيفي Quantitive & qualitative للمواد ومتابعة التغيرات Transformations التي تحدث لها بتغير الظروف المحيطة بها، وعليه فإن كيمياء الأغذية هي ذلك العلم الذي يهتم بدراسة تركيب وخصائص الأغذية وما يحدث عليها من تغيرات كيميائية خلال عملية التصنيع من الجمع أو التحضير إلى التداول أو التخزين ومعرفة آلية هذه التفاعلات ووسائل التحكم فيها، وترتبط كيمياء الأغذية ارتباطاً وثيقاً بفروع الكيمياء الأخرى (الكيمياء العامة، العضوية، التحليلية والحيوية) وعلم الحيوان وعلم النبات والأحياء الدقيقة وعلم الفيزيولوجيا وغيرها من العلوم، وهذا مايجعل كيميائي الأغذية يعتمدون إلى حد كبير على مدى معرفتهم بالعلوم السالف ذكرها لدراسة ومراقبة الأنسجة الحية كغذاء للحيوان وللإنسان، فلا يمكن الرفع من مستوى الأغذية للمستهلكين أو توفير غذاء صحي وسليم وخالي من المواد الضارة لهم، أو مراقبة المنتجات الغذائية ومساعدة شركات تصنيع الأغذية والتجارية على توفير غذاء صحي للأفراد ووضع المواصفات والقوانين المنظمة لتصنيع أو تداول أو تخزين الأغذية، إلا بالمعرفة الجيدة بكيمياء الأغذية.

الاتجاهات الرئيسية لعلم كيمياء الأغذية هي:

- دراسة التركيب الكيميائي الكمي والكيفي للمواد الأولية وللمجموعات الغذائية ومدى مطابقتها للمواصفات القياسية وللسلامة الصحية.
- دراسة التغيرات والتحولات التي تطرأ على المنتجات الأولية والوسطية والنهائية أثناء العمليات التصنيعية المختلفة .
- دراسة طرق التحديد والتحاليل والمراقبة المختلفة للمنتجات الغذائية بهدف معرفة تركيبها الكيميائي وخصائصها التغذوية والحسية.

Damascus University

أهمية المراقبة الغذائية
Importance of food control

Dr. Lina Soubh

Damascus University

Bromatologie
Food Chemistry
Chimie Alimentaire

Definition

- Material, usually of plant or animal origin, that contains or consists of essential body nutrients, such as carbohydrates, fats, proteins, vitamins, or minerals, and is ingested and assimilated by an organism to produce energy, stimulate growth, and maintain life.

Food Compositions

Macro and Micronutrients

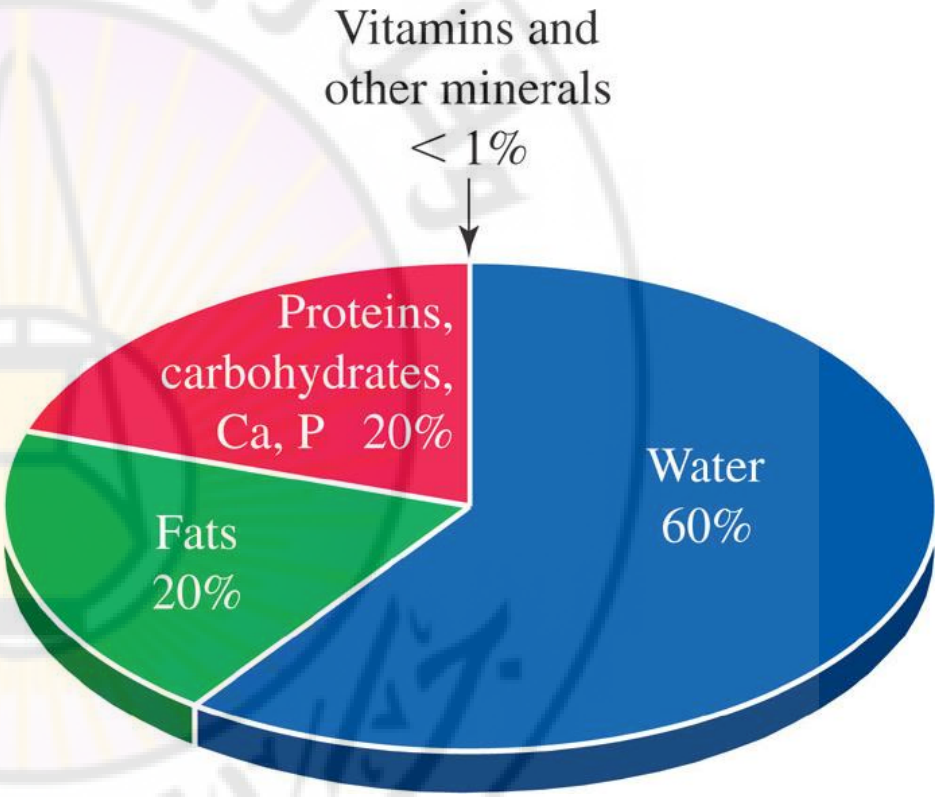
- Water
- Calories (Protein,Carbohydrats,Fat)
- 8-10 Essential Amino acid
- Essential Fatty Acids
- 13 Vitamins
- 16-20 Minerals

Macro

Micro

مكونات الغذاء Food Components

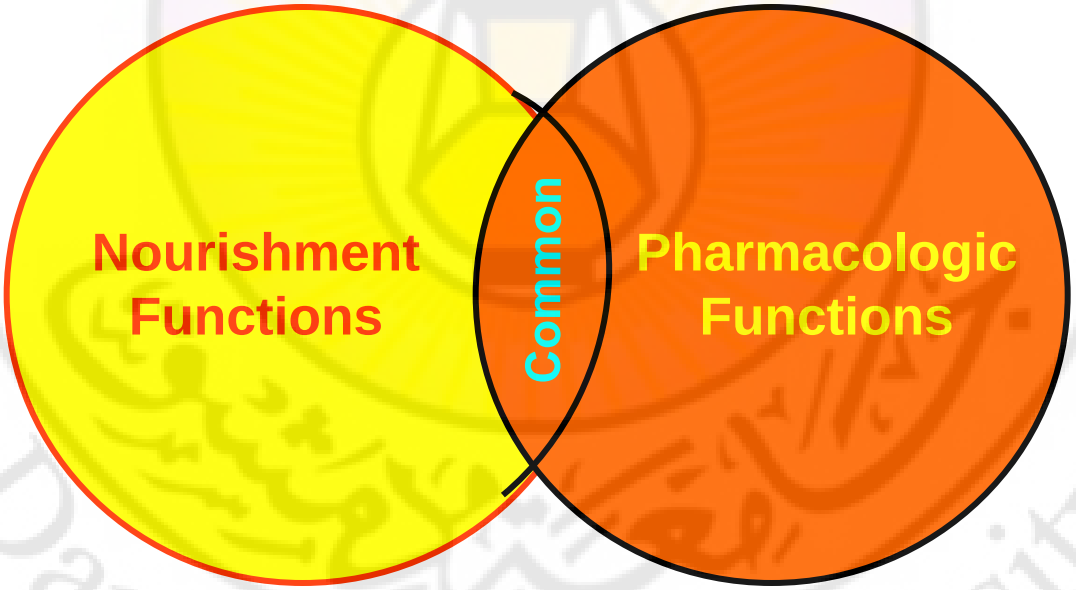
- Water
- Fats
- Carbohydrates
- Proteins
- Vitamins/Minerals



Human body composition

Damascus University

Nourishment & Pharmacologic Functions of Nutrients



Nourishment Functions
وظائف تغذوية

Pharmacologic Functions
وظائف فارماكولوجية

تعريف مراقبة الأغذية

- هي الفحوص المطبقة على المواد الأولية أو المنتجات الغذائية خلال التحضير، التصنيع، التخزين، التوزيع والنقل للمستهلكين لضمان السلامة والصحة والتي يجب أن تتوافق مع مواصفات الجودة المعتمدة من قبل المصنع.

Complex System, Many Food Interests

Inputs

Farm المزرعة

Transport النقل

Mill / Slaughter /
Food Processor
المسلخ، معالجة الغذاء

Transport/Imports

Restaurant/Retail
المطعم

Consumerالمستهلك

الغذاء ممكن أن يكون عرضة للتلوث ابتداءً من المزرعة وحتى الشوكة

Photo: www.bcsalmon.ca/bcsmc/ffact2.htm

goals of Food Control
أهداف المراقبة الغذائية

١- معرفة مكونات الغذاء

٢- تحديد القيمة التغذوية

٣- كشف الغش

٤- معرفة مطابقة الغذاء للمواصفات

٥- تحديد الجودة

٦- كشف التلوث

٧- تحري المواد السامة

٨- كشف المواد الوسطية الناتجة عن التفاعلات الكيميائية

الملوثات الغذائية المحتملة
Potential Contaminants in Food

- الملوثات الحيوية

الجراثيم (السلمونيلا، المطثيات....)، الفطور، الحشرات

- الملوثات الكيميائية

كالمنظفات، المبيدات، الأسمدة

- الملوثات الفيزيائية

كالملوثات الاشعاعية، قطعة زجاج، قشة، شعرة

Vitamins الفيتامينات

الفيتامينات والتغذية

- مقدمة

يتطلب إنتاج الطاقة في العضوية من مكونات الغذاء الرئيسة (الدسم ، السكريات ، البروتينات) سلسلة من التفاعلات تتم بوجود الأنزيمات كوسائط Catalysts التي بدورها تحتاج لعوامل مرافقة تدعى Cofactors تتألف عادة من المعادن وكذلك قرائن الأنزيمات Coenzymes وهي جزيئات معقدة مشتقة من الفيتامينات ومن هنا تبرز أهمية الفيتامينات في التغذية

Damascus University

تعريف الفيتامينات

- عرف Rosenberg الفيتامينات كالآتي :
  - هي مركبات عضوية تعمل على تنظيم عمليات الصيانة والنمو في العضوية
  - لا تصنع من قبل العديد من الحيوانات لذا لا بد من تناولها
  - يحتاجها الجسم بمقادير ضئيلة
  - بعضها ضروري في عملية انتاج الطاقة في الجسم ولكنها لا تحول نفسها إلى طاقة
  - بعضها ضروري لتنظيم عمليات التمثيل الحيوي وتصنيع وحدات بنائية

Damascus University

تسمية الفيتامينات

- الفيتامينات المنحلة في الدسم Fat soluble vitamins
- الفيتامينات المنحلة في الماء Water soluble vitamins

Damascus University

الفيتامينات المنحلة بالدسم

- Vitamin A Retinol
- Vitamin E Tocopherols
- Vitamin D Calciferols
- Vitamin K Quinones

Damascus University

الفيتامينات المنحلة في الماء

- Thiamin (B1)
- Riboflavin (B2)
- Niacin (B3)
- Pantothenic acid (B 5)
- Pyridoxine (B6)
- Cobalamin (B12)
- Vitamin C
- Biotin Vitamin H
- Folic acid

Damascus University

التركيب الكيميائي للفيتامينات

- تتألف الفيتامينات المنحلة بالدهون من الفحم والهيدروجين والأكسجين
- الفيتامينات المنحلة في الماء تحوي إضافة إلى الفحم والهيدروجين والأكسجين الأزوت أو الكبريت أو الكوبالت

Damascus University

مصادر الفيتامينات

- تُصنع جميع الفيتامينات في النباتات بإستثناء الفيتامين D, B12 بينما نجد طلائع للفيتامينات A & D في النباتات Provitaminsولا يوجد طلائع للفيتامينات المنحلة بالماء.

Damascus University

الوظيفة الفيزيولوجية

- يناط بالفيتامينات المنحلة في الماء المشاركة في عمليات تمثل ونقل الطاقة
- الفيتامينات المنحلة في الدسم ضرورية لعمليات تصنيع وتركيب وحدات بنائية

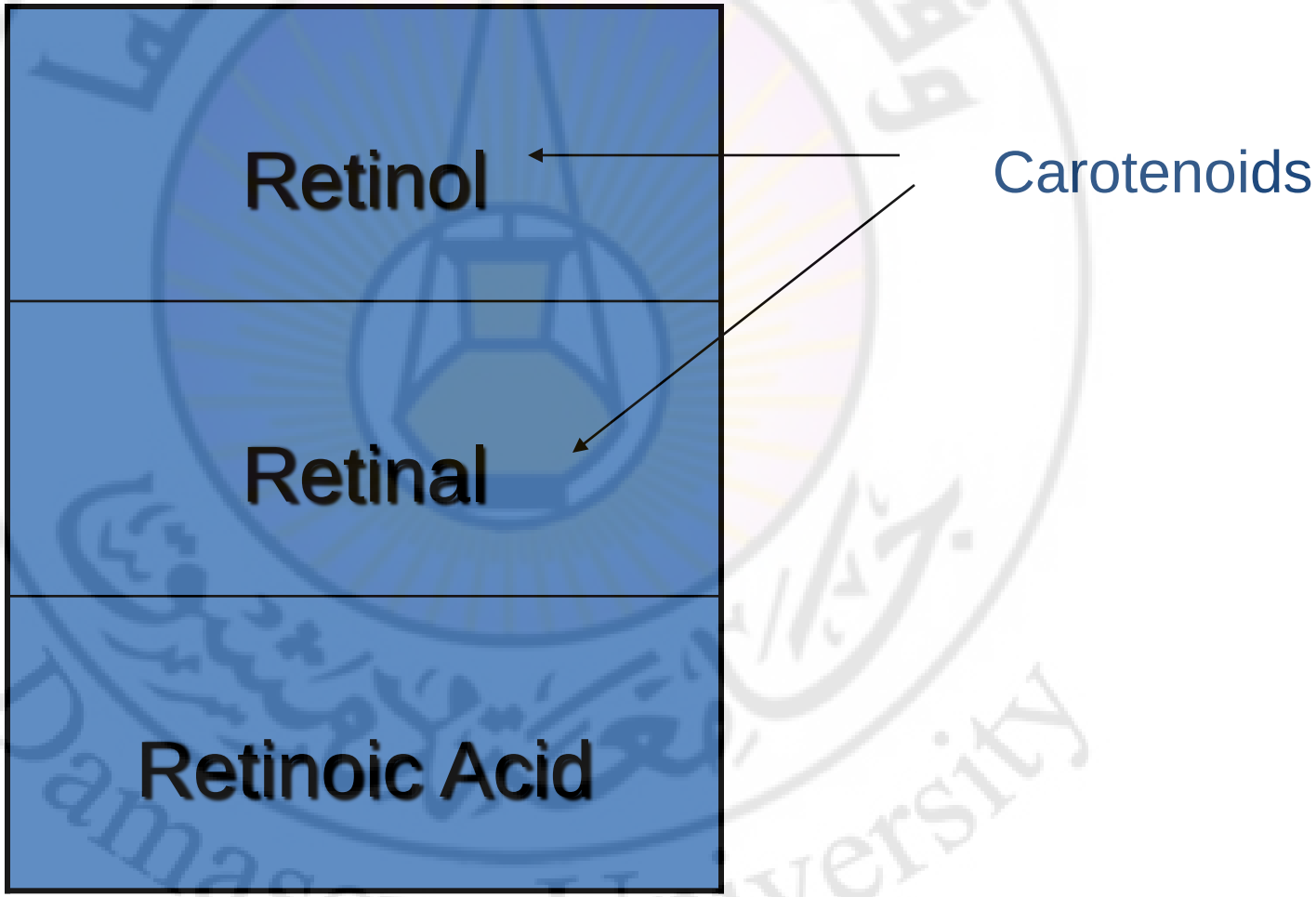
Damascus University

Vitamin A (Retinol)

- RDA Range
  - Adult males: 1000 μg RE/day
  - Adult females: 800 – 1300 μg RE/day

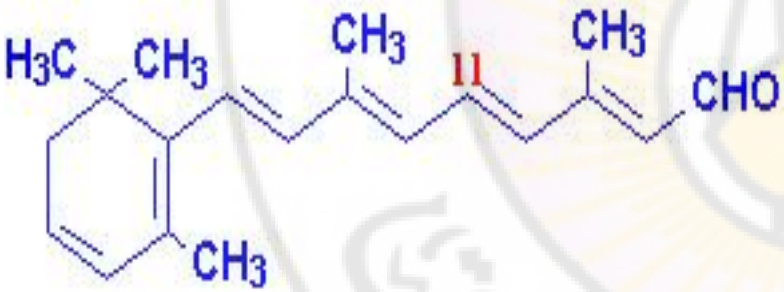
RE =retinol equivalents

أشكال فيتامين A

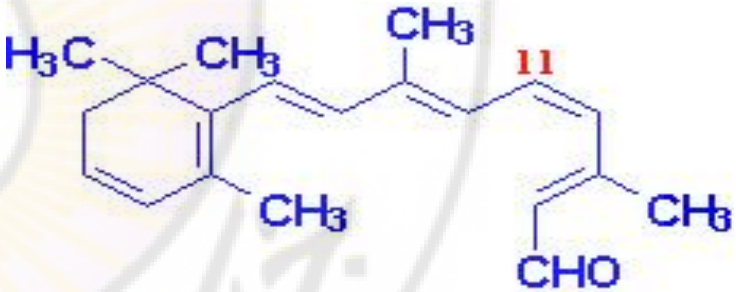


Damascus University

Vitamin A



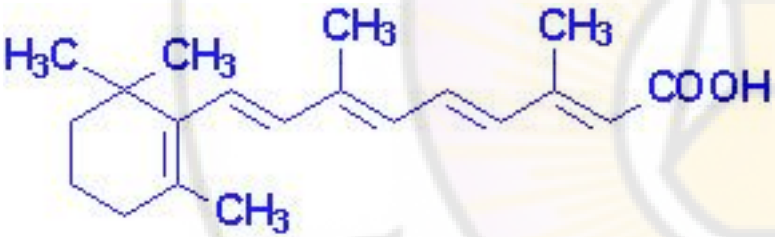
retinal



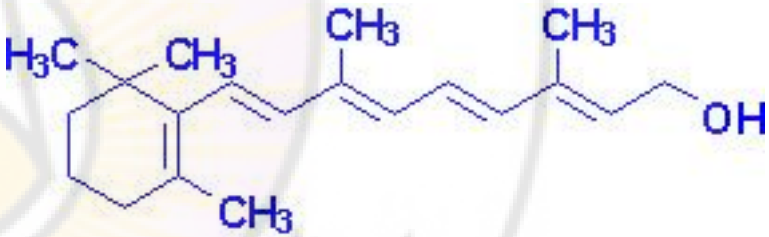
retinal

Damascus University

Vitamin A



Retinoic Acid



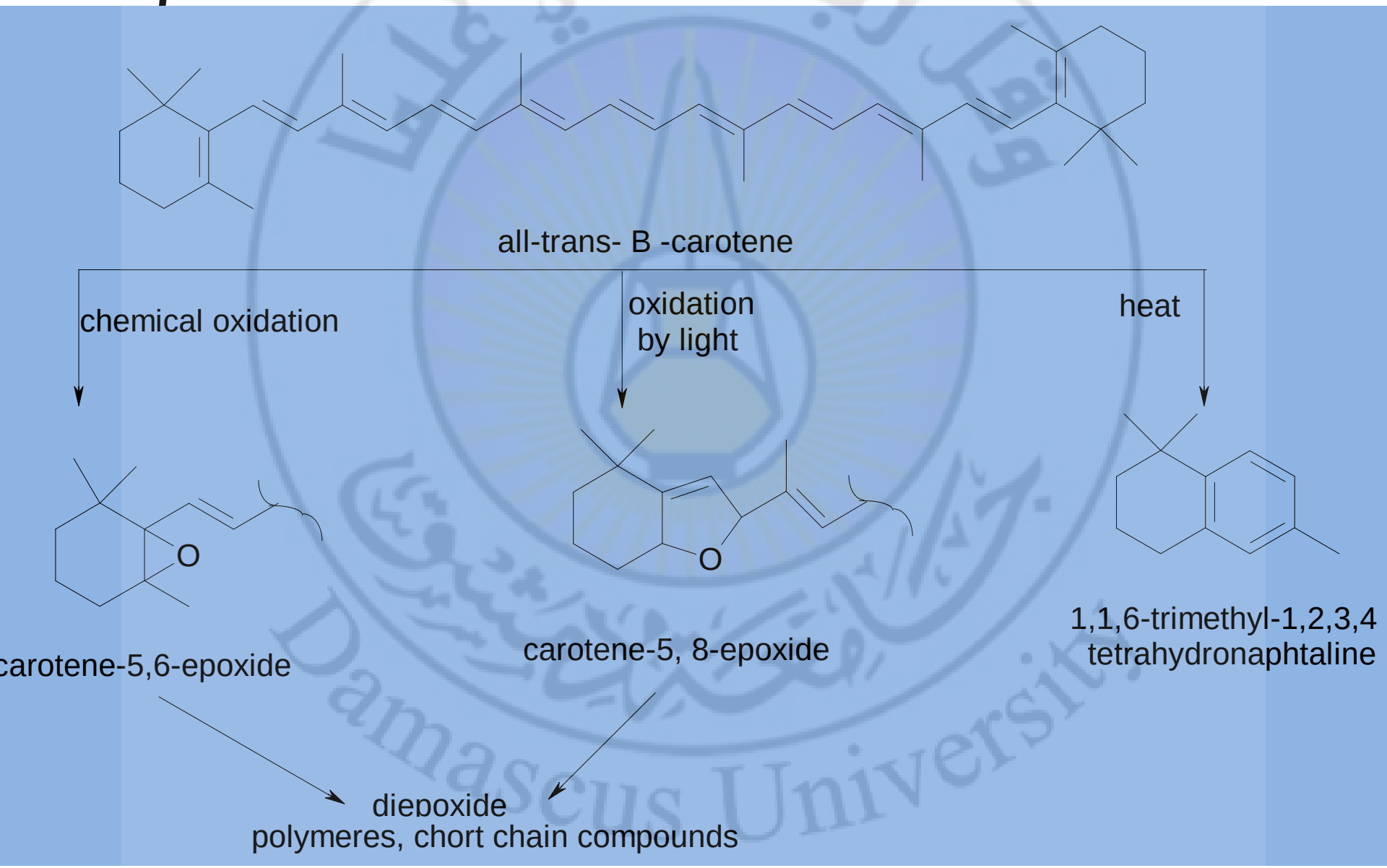
Retinol

Damascus University

β- Carotene

Damascus University

β- Carotene destruction in food



الاستخلاص و المعايرة

- تصبين المادة الغذائية بالصود بوجود مضاد تأكسد هيدروكينون
- استخلاص بالايتر
- الاستخلاص بمعزل عن النور والهواء
- المعايرة باستخدام HPLC
- المعايرة لونياً باستخدام ثالث كلور الانتموان الكلوروفورمي

Damascus University

Vitamin E

- RDA Range
  - Adult males: 10 mg alpha-tocopherol/day
  - Adult females: 8 - 12 mg alpha-tocopherol/day
- Dietary sources of Vitamin E
  - Vegetable seed oil
  - Nuts

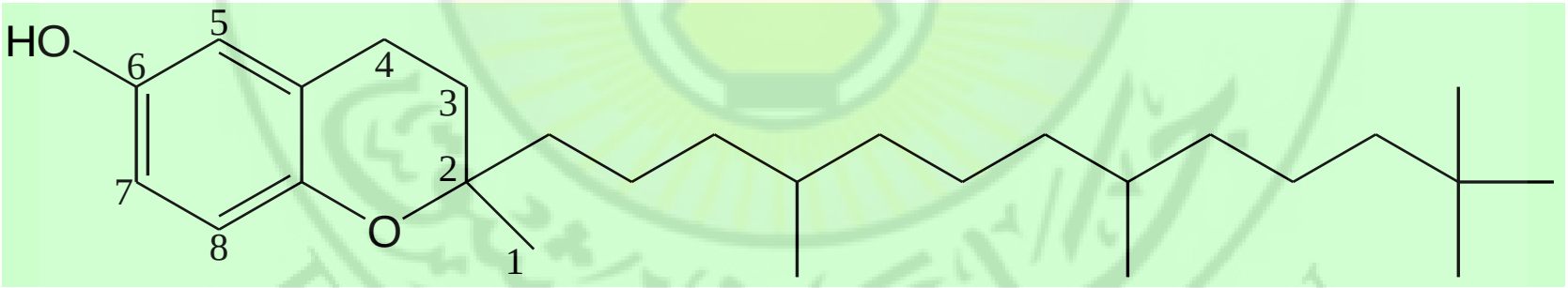
Tocopherols (Vitamin E)

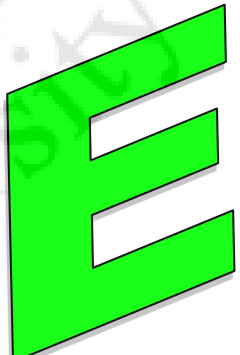
α-tocopherol: CH_3 at position #5, #7, #8

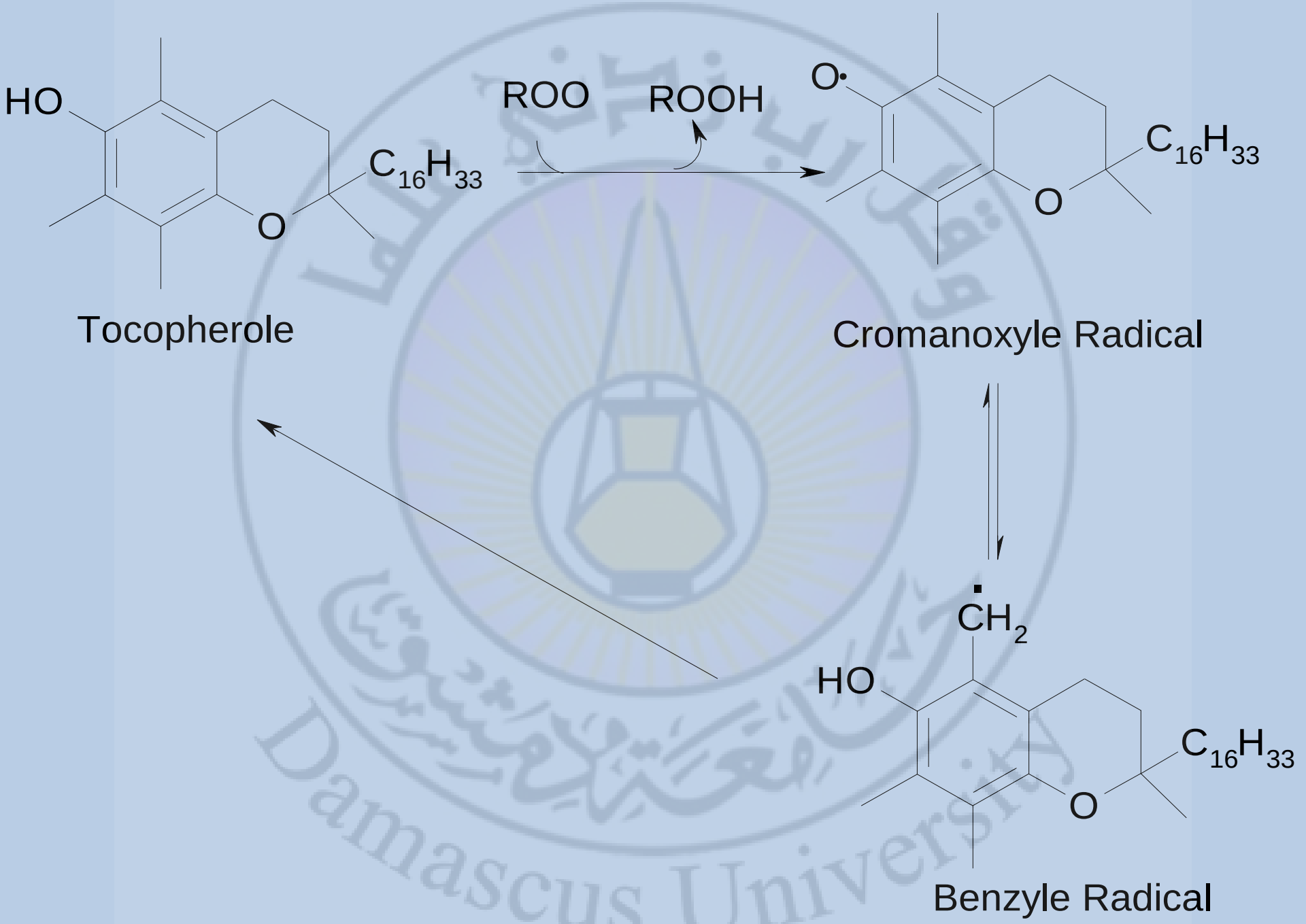
β-tocopherol: CH_3 at position #5, #8

γ-tocopherol: CH_3 at position #7, #8

δ-tocopherol: CH_3 at position #8







Damascus University

Vitamin E destruction

- حساس لأشعة UV
- حساس للأوكسجين
- ثابت نسبياً بالتسخين

Damascus University

المادة الغذائية	المحتوى من التوكوفيرول ملغ/١٠٠غ	مقدار النقص%
زيت قبل القلي العميق	٨٢	
زيت بعد القلي	٧٣	١١%
زيت مستحصل من رقائق الشيبس مباشرة بعد التحضير	٧٥	
بعد التخزين اسبوعين بدرجة حرارة الغرفة	٣٩	٤٨%
بعد شهر من التخزين	٢٢	٧١%

Damascus University

الاستخلاص والمعايرة

- تصبين المادة الغذائية بالبوتاس بوجود مضاد تأكسد حمض الأسكوربي
- استخلاص بالايتر
- المعايرة باستخدام HPLC
- المعايرة لونياً باستخدام دي بيريديل
- المعايرة لونياً باستخدام كلور الحديد

Damascus University

Vitamin D

- RDA Range
  - Adult males: 5 – 10 μg /day
  - Adult females: 5 – 10 μg /day
- Primary source of Vitamin D
  - Sunlight
- Dietary source of Vitamin D
  - Fortified milk الحليب المدعم

Damascus University

Vitamin D destruction

- يتخرب بتعرضه للضوء والهواء
- تحصل تفاعلات كيميائية ضوئية مشكلةً مركبات تسمى سبراستيرول وتوكسيستيرول

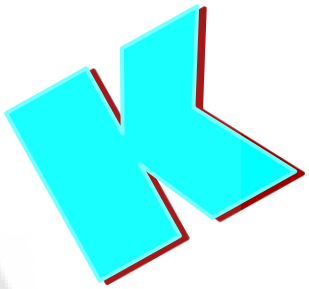
Damascus University

الاستخلاص والمعايرة

- تصبين المادة الغذائية بالصود بوجود مضاد تأكسد بيروغالول
- استخلاص بالايتر
- المعايرة باستخدام HPLC
- المعايرة باستخدام GC

Damascus University

Vitamin K



- RDA Range
  - Adult males: 65 – 80 µg /day
  - Adult females: 55 – 65 µg /day
  - Body stores only about one week's worth of Vitamin K

- مصادر Vitamin K
  - اصطناع من الجراثيم المعوية
  - الخضار الورقية
  - الكبد
  - الحبوب الخضراء

Vitamin K destruction

- فيتامين K حساس للضوء والقلويات

Damascus University

الفيتامينات المنحلة في الماء

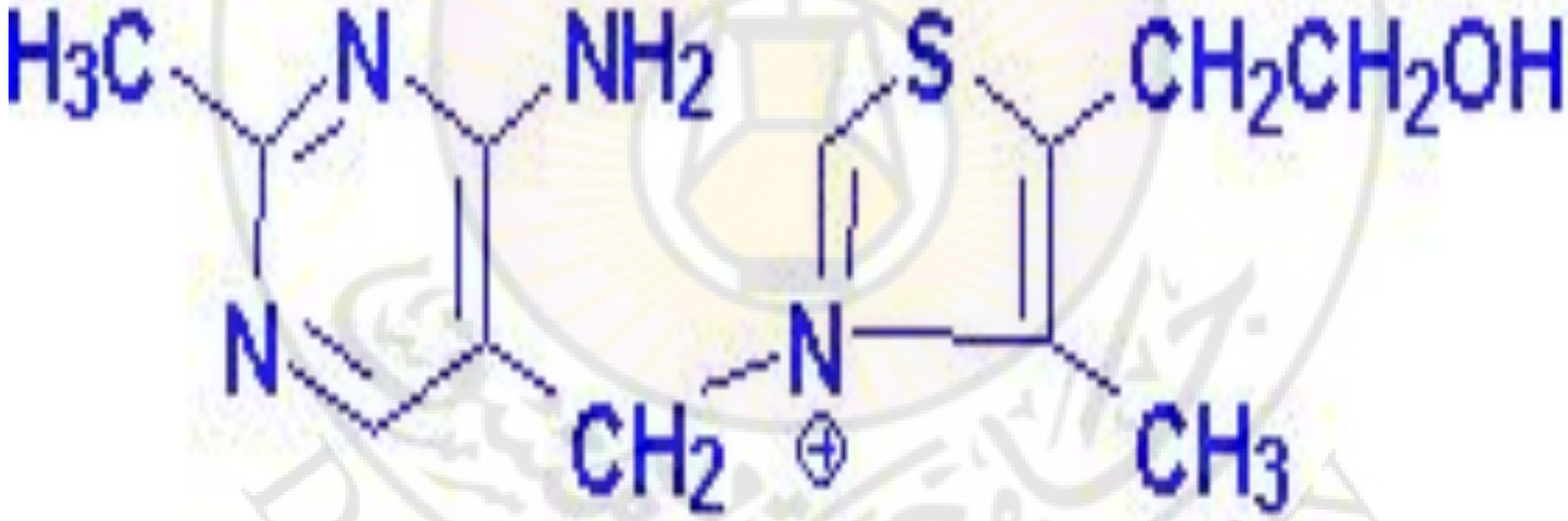
Damascus University

Thiamin (B1)

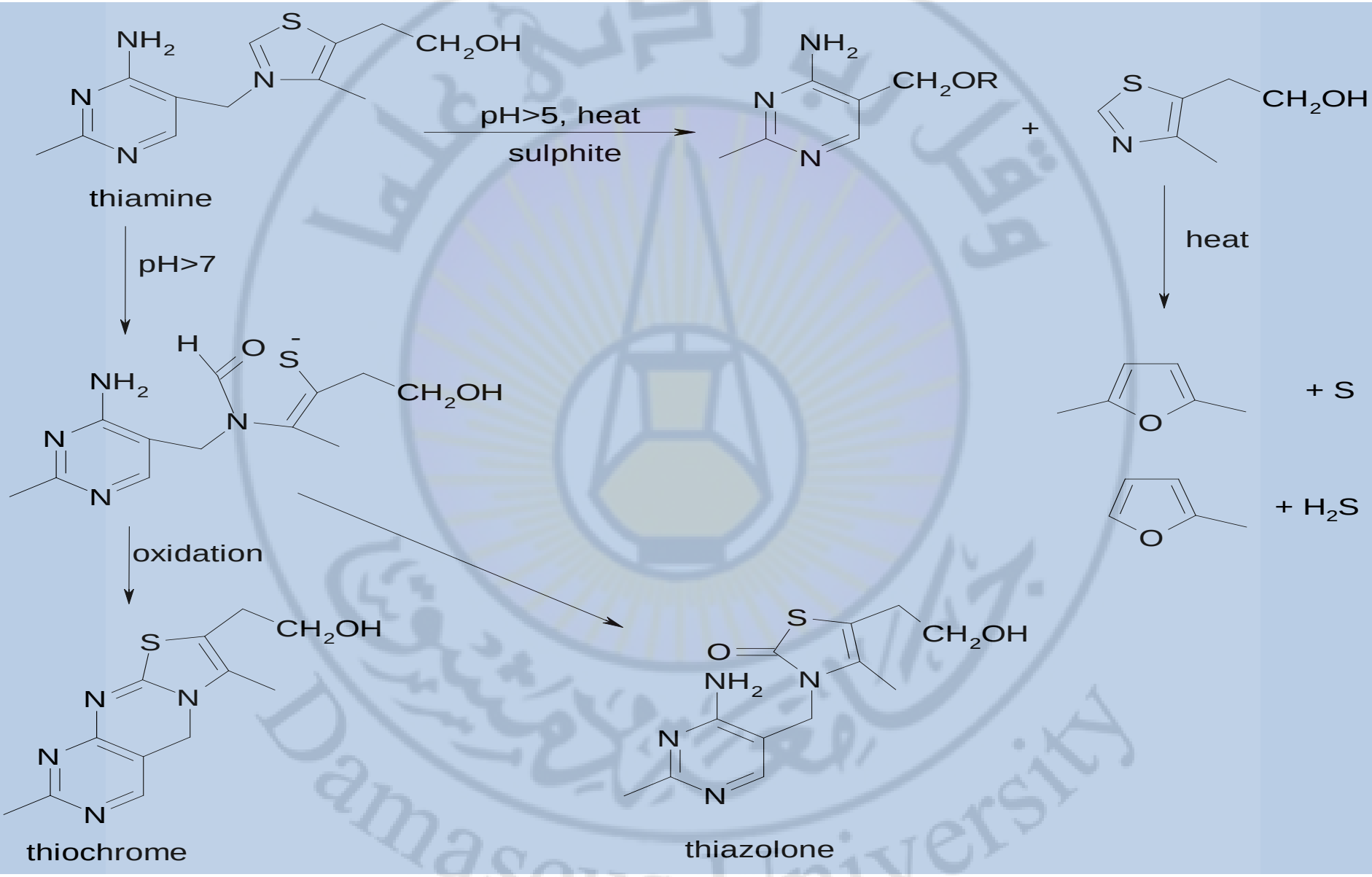
- RDA Range
  - Adult males: 1.2 - 1.5 mg/day
  - Adult females: 1.0 - 1.6 mg/day

Damascus University

Thiamin (B1)



Damascus University


NH2
S
CH2OH
N
N
N
thiamine
pH>5, heat
sulphite
NH2
CH2OR
N
N
+
S
CH2OH
N
heat
pH>7
H
O
S-
NH2
CH2OH
N
N
N
O
+ S
+ H2S
oxidation
S
CH2OH
N
N
N
N
thiochrome
S
CH2OH
O
NH2
N
N
N
thiazolone

Vitamin B1 destruction

- ثابت في الأوساط الحمضية في pH أقل من ٥
- ينشطر أنزيمياً بفعل التيامينـاز الموجود في الأسماك النيئة والملفوف والشمندر بشكل مماثل للأوساط القلوية
- تمليح اللحم يؤدي إلى فقدان حوالي ٢٠% بسبب تفاعل المجموعة الأمينية مع النتريت
- بالتعقيم يتم فقدان ٣٠-٥٠%، بالبسترة ٩-٢٠%، تحميص الخبز (التوست) ١٠-٣٠%

Damascus University

المعايرة

- يؤكسد في وسط قلوي بوساطة فري سيانور البوتاسيوم
- يؤدي ذلك إلى تشكيل مركب التيوكروم
- يحل التيوكروم في الغول الأيزوبوتيلي فيعطي تألق أزرق
- تقاس شدة التألق

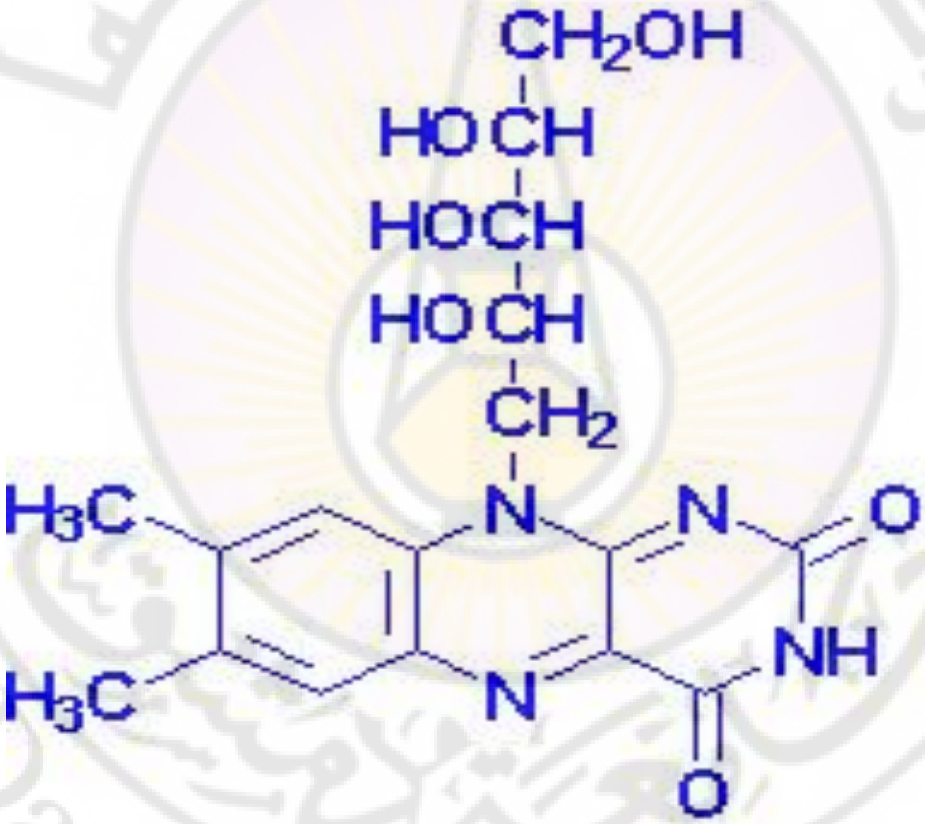
Damascus University

Riboflavin (B2)

- RDA Range
  - Adult males: 1.4 – 1.8 mg/day
  - Adult females: 1.2 – 1.8 mg/day
- Dietary sources of Riboflavin
  - Meat اللحم
  - Fish السمك
  - Dairy products منتجات الحليب

Damascus University

صيغة فيتامين ب ٢



Damascus University

Vitamin B2 destruction

- يتخرب بتأثير الضوء وخاصة المرئي فيعطي في الأوساط الحامضة لوميكروم Lumicrome وفي الأوساط القلوية لوميفلافين Lumiflavin حيث تنفصل سلسلة الربيتيل
- اللوميفلافين مؤكسد قوي يؤدي إلى أكسدة فيتامينات أخرى وخاصة Vitamin C
- ثابت في الأوساط الحمضية والمعتدلة ولكن يتخرب في بيئة قلوية وبالحرارة

Damascus University

المعايرة

- الرشاحة يضاف لها البيريدين وحمض الخل الثلجي ثم يقاس التألق
- HPLC

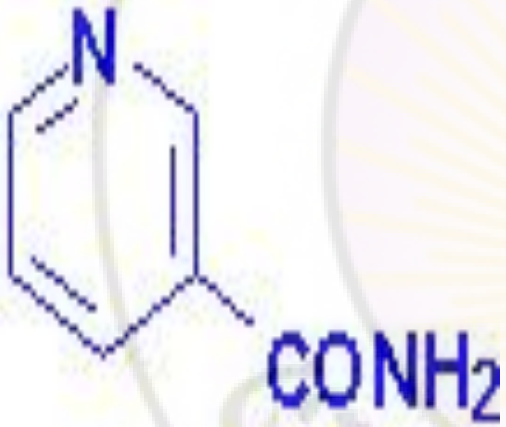
Damascus University

Niacin (B3)

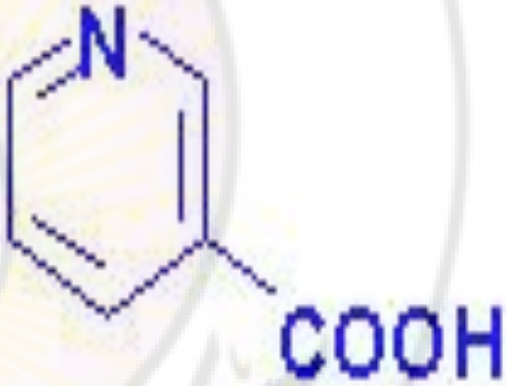
- RDA Range
  - Adult males: 15 – 20 mg/day
  - Adult females: 13 – 20 mg/day
- Dietary sources of niacin:
  - البروتين الحاوي على التربتوفان
  - الحبوب
  - الخضار
  - منتجات الحليب

Damascus University

التركيب الكيميائي



Nicotinamide



Nicotinic Acid

Damascus University

المعايرة

- شطر حلقة البيريدين بوساطة سيانوبروميد
- تفاعل لوني مع الأمينات البنزوئية (السلفانيلاميد) فيبدو لون أصفر ذهبي

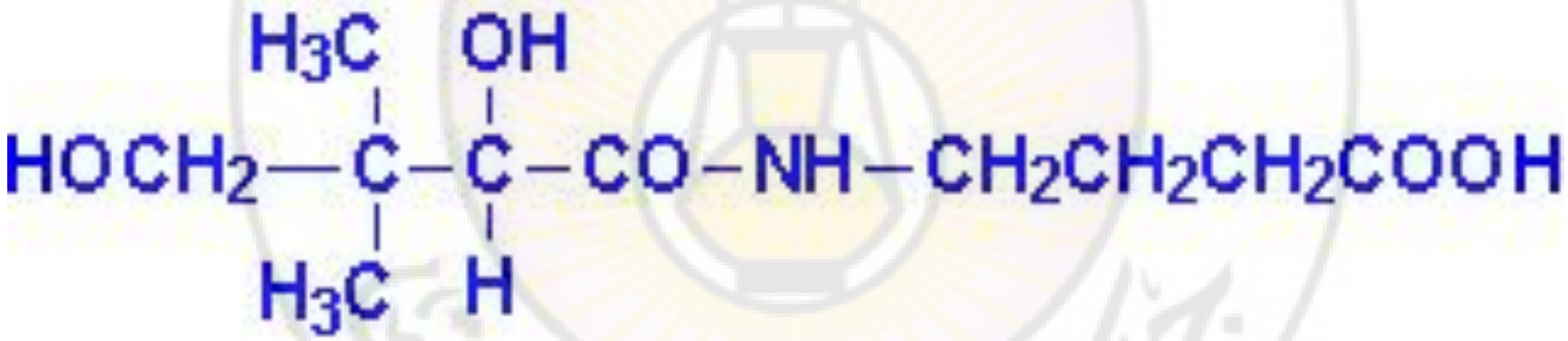
Damascus University

حمض البانتوتنيك

- المقدار الموصى به غير محدد
- مقدار من ٥ – ١٠ ملغ / يوم تكفي لسد الحاجة
- مصدره الغذائية الرئيسة :
  - الحبوب
  - الرز
  - الكلى
  - البيض

Damascus University

حمض البانتوتنيك



Pantothenic Acid

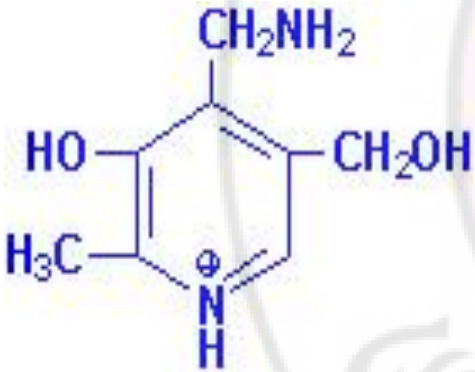
B5

Damascus University

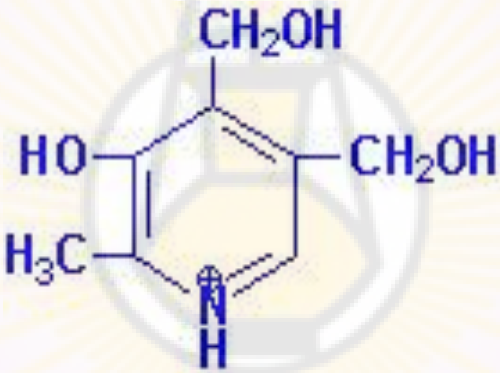
Pyridoxine (B6)

- RDA Range
  - Adult males: 2.0 mg/day
  - Adult females: 1.5 – 2.2 mg/day
- Dietary sources of Pyridoxine
  - الفواكه والخضار
  - اللحوم
  - الحبوب المدعمة والخبز

Vitamin B6



Pyridoxamine



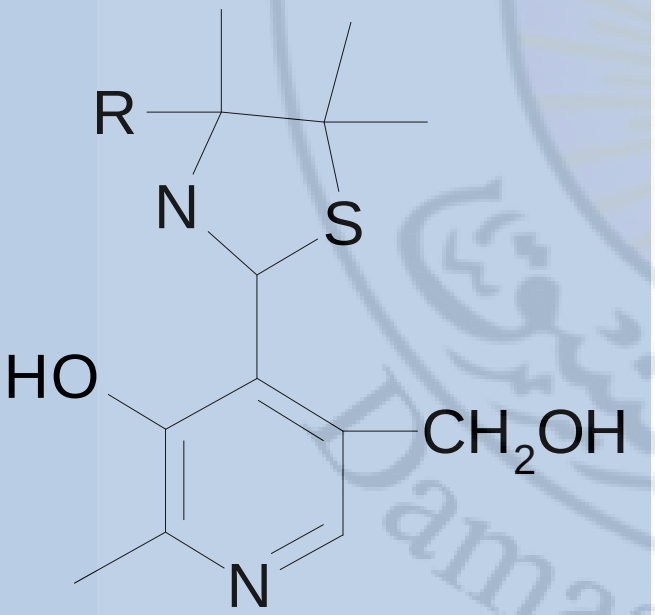
Pyridoxine

Pyridoxal

Damascus University

Vitamin B6 destruction

- حساس للحرارة (بالطبخ يضيع حوالي ٣٠-٦٠%)
- يتفاعل بسهولة مع السيستسئين ويعطي تيازوليدين
- حساس للضوء ويتخرب بتأثير UV



Thiazolidine

Damascus University

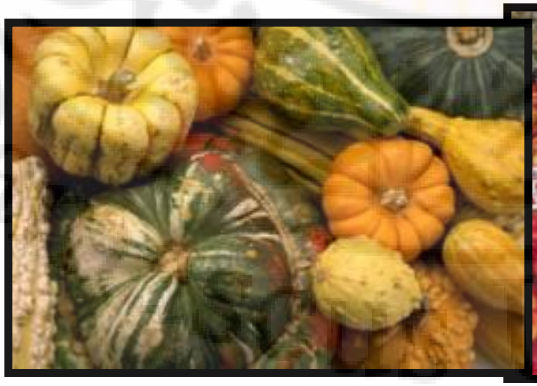
المعايرة

- يعامل مع دي ايتيل بارا ميتيلين دي أمين بوسط من البنزن بوجود وقاء فوسفاتي وفري سيانور البوتاسيوم فيعطي لون مميز يقاس بالسبكتروفوتومتر
- يعاير باستخدام HPLC

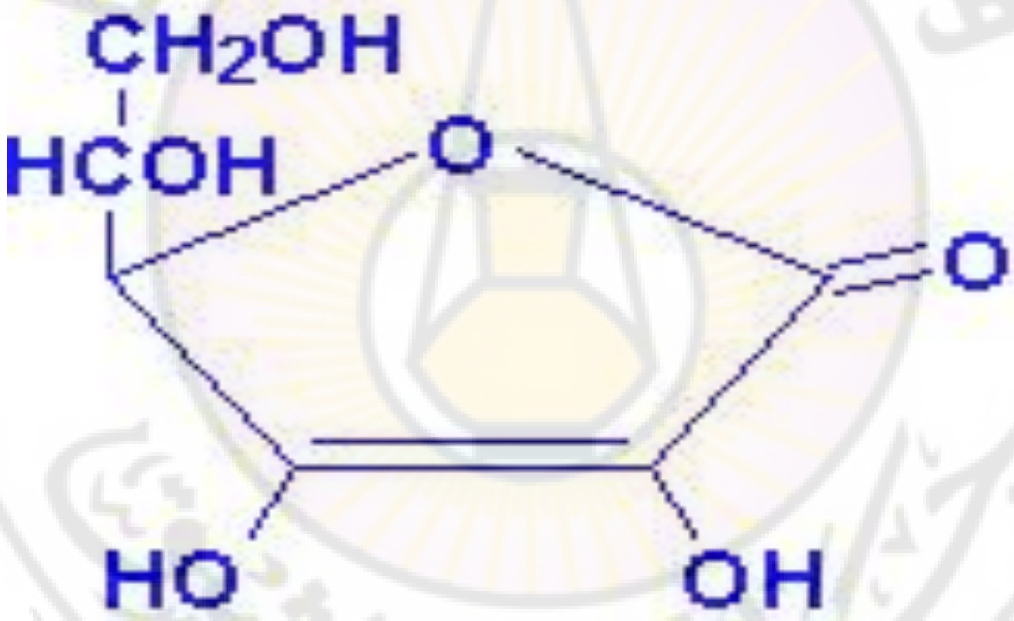
Damascus University

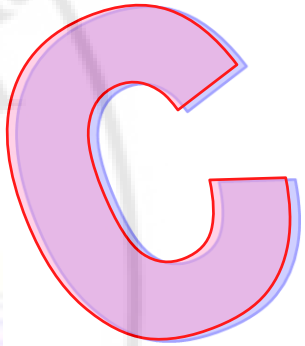
Vitamin C (Ascorbic Acid)

- RDA Range
  - Adult males: 60 mg/day
  - Adult females: 60 – 95 mg/day
- Dietary sources
  - Fresh fruits and vegetables



Vitamin C (Ascorbic Acid)





Damascus University

العوامل المؤثرة في تخربه

- وجود معادن ثقيلة مثل النحاس والحديد والأنزيمات الحاوية عليها
- تقطيع الخضار والفواكه وحفظها عرضة للهواء لحين الاستعمال
- عمليات الطهي والحرارة العالية

Damascus University

المعايرة

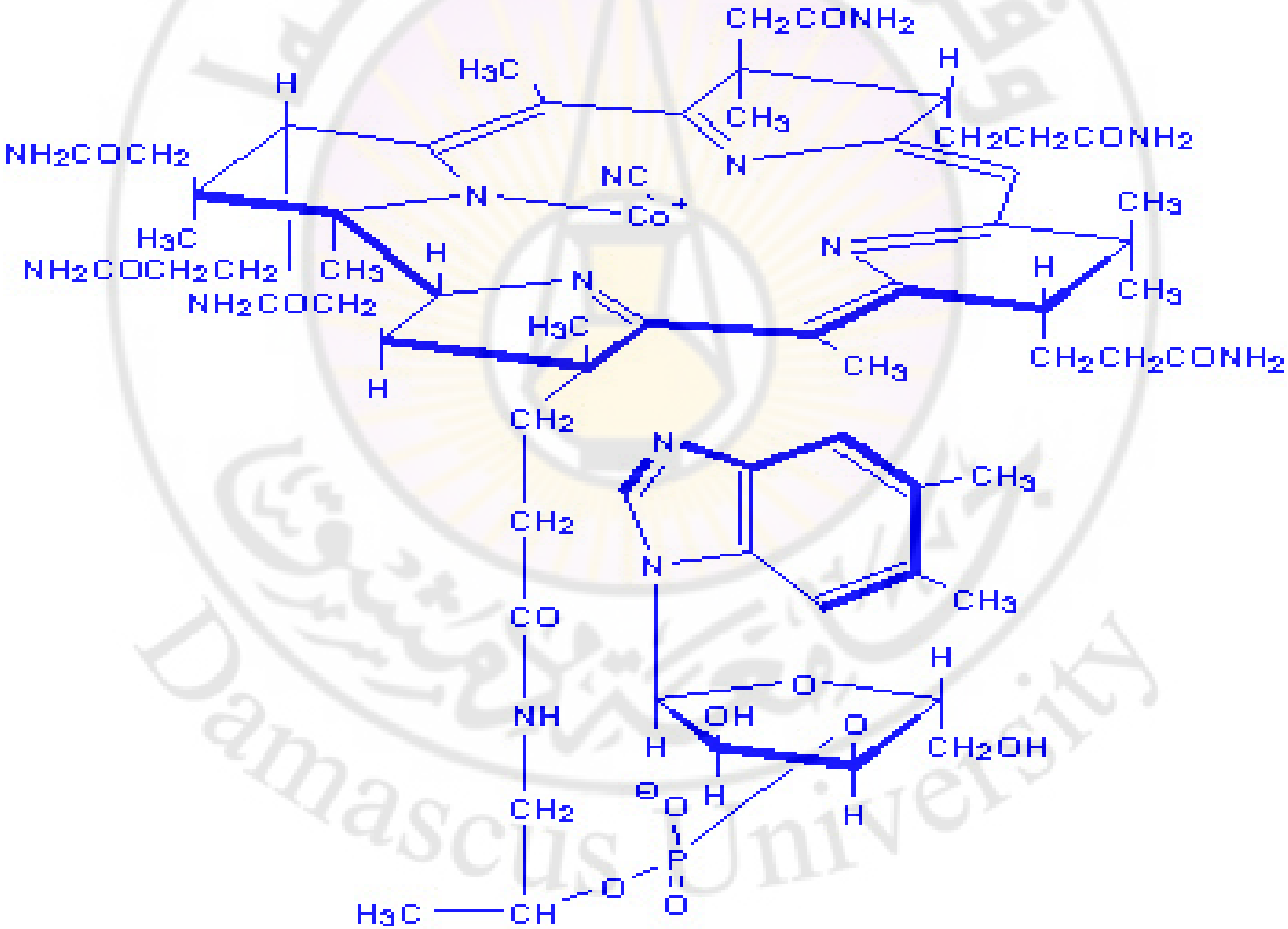
- يستخلص في وسط مائي pH = 6.9
- يعاير بوساطة ٦,٢ دي كلورو فينول اندوفينول الذي يؤكسد حمض الاسكوربيك إلى حمض دي هيدرو اسكوربيك
- حمض دي هيدرو يعطي بتفاعله مع ٤,٢ دي نترو فينيل هيدرازين بوجود حمض الكبريت معقد لوني
- يمكن أن يعاير بمقياس اليود
- أو بوساطة HPLC

Damascus University

B12

وقل رب زدني علما
Damascus University

صيغة الفيتامين B12



Vitamin B12

- RDA Range
  - Adult males: 2.0 micrograms/day
  - Adult females: 2.0 – 2.6 micrograms/day
- Dietary Sources of B12
  - Meat
  - Dairy products

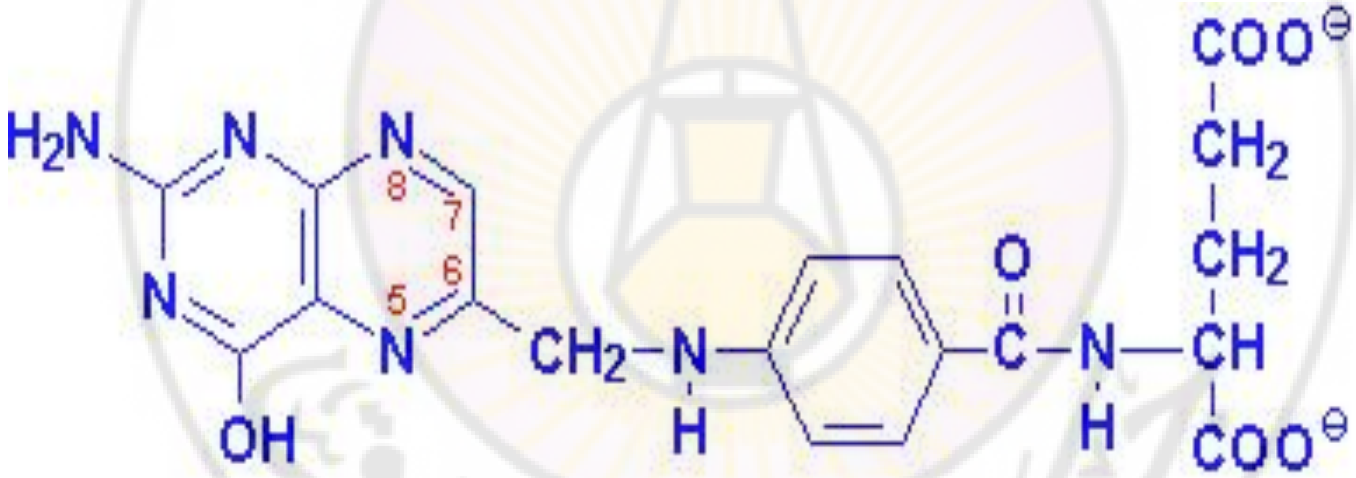
- الثبات الأعظمي في pH = 4-6
- يتخرب في درجات حموضة أقل أو أكثر
- يتخرب بوجود مواد مؤكسدة أومرجعة

Damascus University

Folic Acid
حمض الورق (الفولاسين)

- RDA Range
  - Adult males: 200 micrograms/day
  - Adult females: 160 - 400 micrograms/day
- Dietary Sources of Folate
  - Fresh fruits and vegetables
  - Meat
  - Eggs

Folic Acid



Folic Acid

حمض الغلوتامي + بارا أمينو حمض الجاوي + Pteridine

Damascus University

Folic acid destruction

- يتخرب بالتسخين والضوء
- يتخرب بفعل الحموض والأكسدة
- إضافة Vit C يزيد ثباته

Damascus University

العوامل المؤثرة في ضياع الفيتامينات

- الحرارة
- الضوء (Vitamins A, B_2, B_6)
- الاوكسجين
- وجود بعض المواد الكيميائية مثل النتريت، السلفيت، القلويات، حمض البور
- الضياع الناتج عن طرق تحضير وحفظ الأغذية
- ضياع طبي المنشأ نتيجة التداخل مع الأدوية

Damascus University

	المحتوى ملغ/١٠٠غ				
	التيامين	الريبوفلافين	البيريدوكسين	نيكوتيناميد	توكوفيرول
الطحين الكامل	٠.٥	٠.١٥	٠.٤٥	٥	١.٦
الطحين الأبيض	٠.١	٠.٠٥	٠.١٧	٠.٩	٠.٤

Damascus University

حساسية الفيتامينات للتشعيع

- B1> C> B6> B2> Folic acid> B12> Nicotinamide
- E> β-Carotein> Vit A>Vit K>Vit D

Damascus University

الفيتامينات

تضاف الفيتامينات للأغذية للأسباب التالية:

- أسباب تقنية مثال يضاف كلاً من حمض الاسكوربيك (Vit C) والتوكوفيرول (Vit E) لتثبيط عمليات الأكسدة الذاتية في الأغذية الدسمة كما يضاف كاروتين و ريبوفلافين كملونات للأغذية.
- أسباب تغذوية: وذلك إما لتعويض الفيتامينات (ترميم) أي اضافتها بسبب فقدانها أثناء التحضير (للخبز والطحين) أو أنها تضاف للأغناء بالفيتامينات حيث تضاف بمقادير تتجاوز المقادير الموجودة أصلاً مثل أغذية الأطفال والرياضيين أو تضاف للفتمنة حيث تضاف إلى أغذية محتواها قليل أو معدوم من الفيتامينات مثل إضافة Vit A للمارغارين وعدة أنواع من الفيتامينات إلى العصائر.

Determination of Moisture
الرطوبة في الأغذية

Dr. Lina Soubh

إن الماء مكون أساسي في كل الأغذية. تمتلك الفواكه والخضار محتوى عالياً من الماء في حين تحوي الحبوب والبقول مقداراً أقل.

إن محتوى الماء له تأثير ملحوظ في مختلف متثابتات الجودة للطعام كالمظهر والبنية واللون والنكهة.

كما أن الماء مسؤول بشكل رئيس عن التغيرات في الطعام الخاضع للطبخ

وظائف الماء Water functions

- Waste elimination
  - Urine, urea, other ions e.g. Na
  - Prevent of urine condensation
- Regulation of body temperature
- Acid – base balance

- التخلص من الفضلات كالبول والبولة ومنع تكثف البول
- تنظيم درجة حرارة الجسم
- التوازن الحامضي القلوي

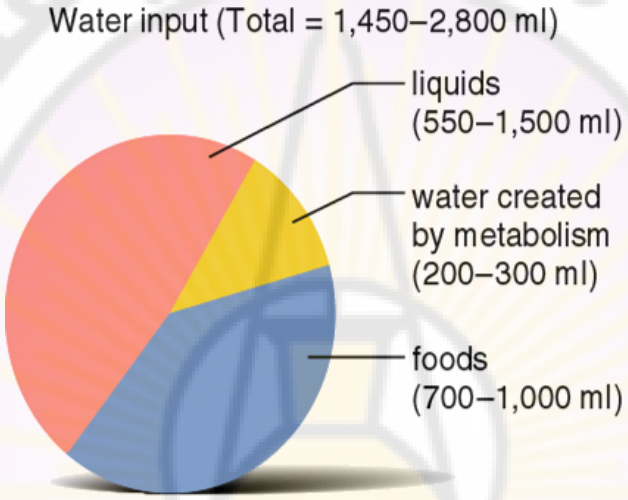
Water Functionوظائف الماء في الغذاء

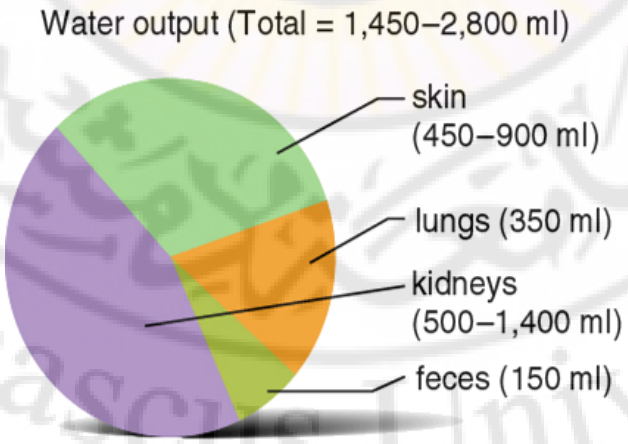
1. Universal solvent (salt, vitamins, sugar, gases, pigment)
2. Capable of ionizing ($H3O^+$, OH^-)
3. Affects the texture
4. Chemical reactions (hydrolysis of protein = n amino acids)
5. Stabilizing the colloids by hydration
6. Necessary for micro-organisms growth

- محل عام للأملاح والفيتامينات
- قادر على التشرد
- يؤثر في القوام
- التفاعلات الكيميائية (حلمهة)
- تثبيت الغروانيات بالإماهة
- ضروري لنمو العضويات الدقيقة

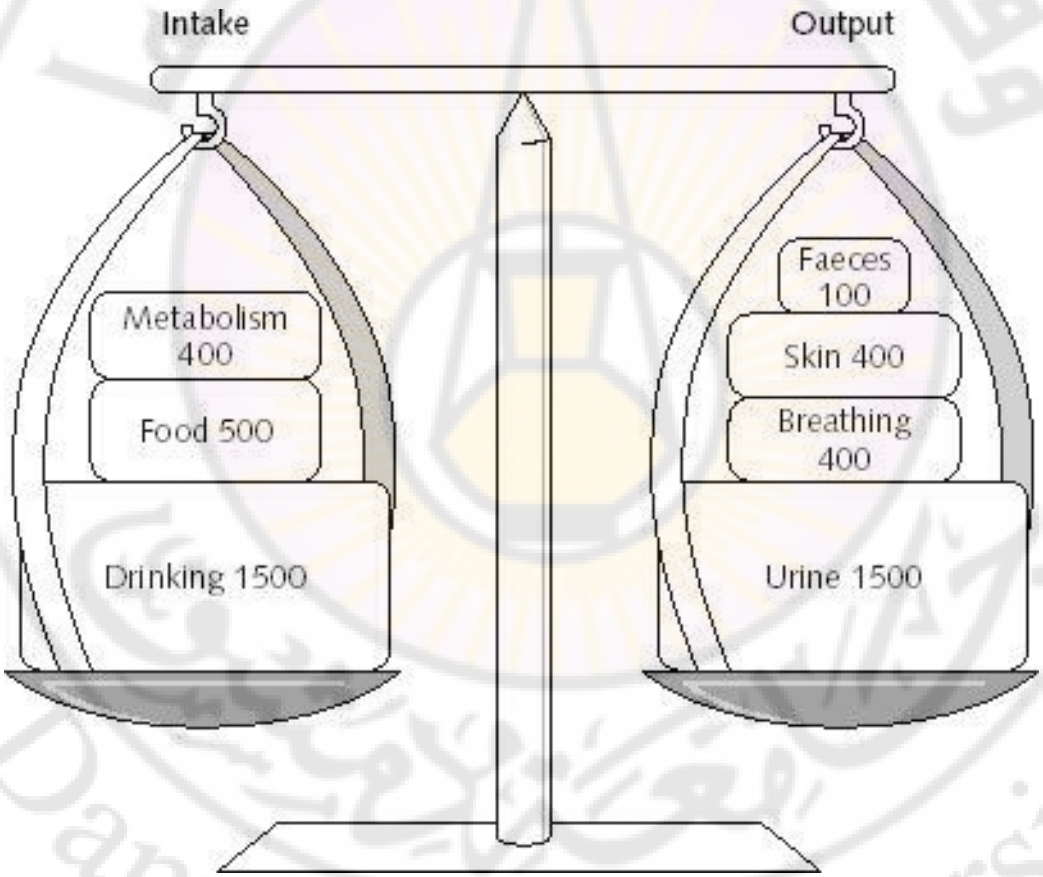
Water functions in the body

Water Balance توازن الماء





Water balance



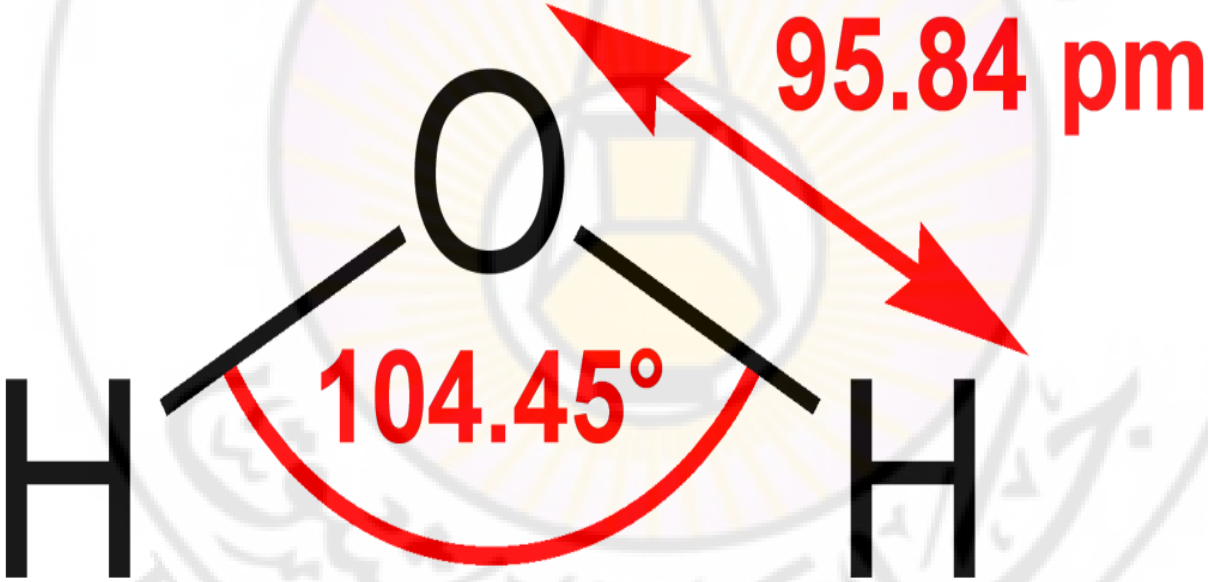
الماء الناتج عن استقلاب بعض الأغذية

Food/g	Resulting water/g
Lipid	1.07
Starch	0.50
Protein	0.42
Glucose	0.57
Sucrose	0.60

بنية الماء Structure

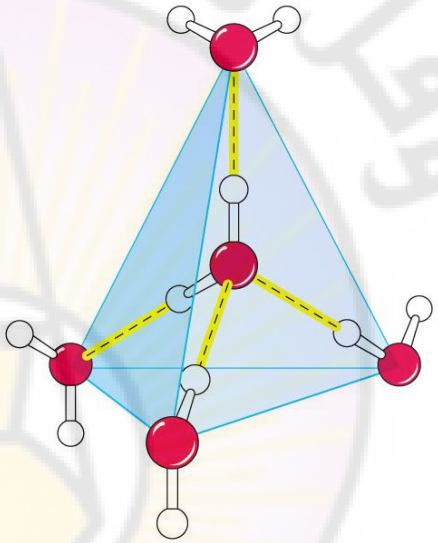
لايوجد الماء بحالة مواحيد monomers بل تتناسق كل جزيئة ماء بشكل رباعي سطوح مع أربع جزيئات ماء أخرى من خلال الروابط الهيدروجينية. يعمل زوج الالكترونين غير المتشارك من الأوكسجين كموقع مستقبل للرابطة الهيدروجينية وتعمل المدارات o-H كمواقع مانحة للرابطة الهيدروجينية.

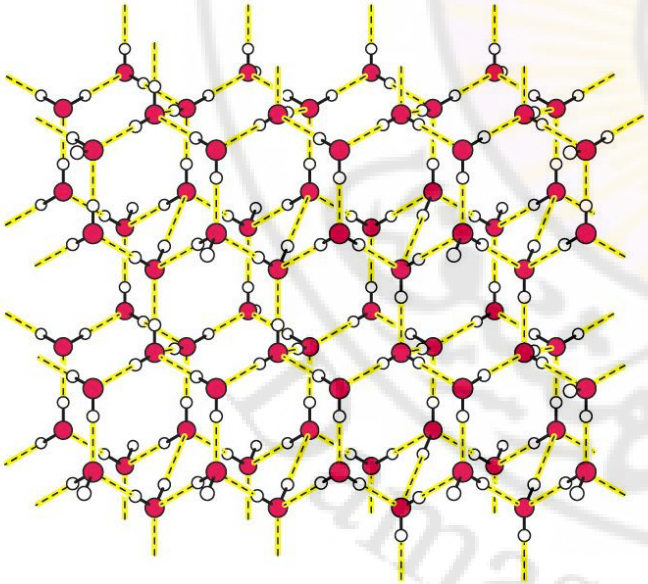
Vapor state



Hydrogen Bonding of Water

One H_2O molecule can associate with 4 other H_20 molecules





Crystal lattice of ice

Ice: 4 H-bonds per water molecule
Water: 2.3 H-bonds per water molecule

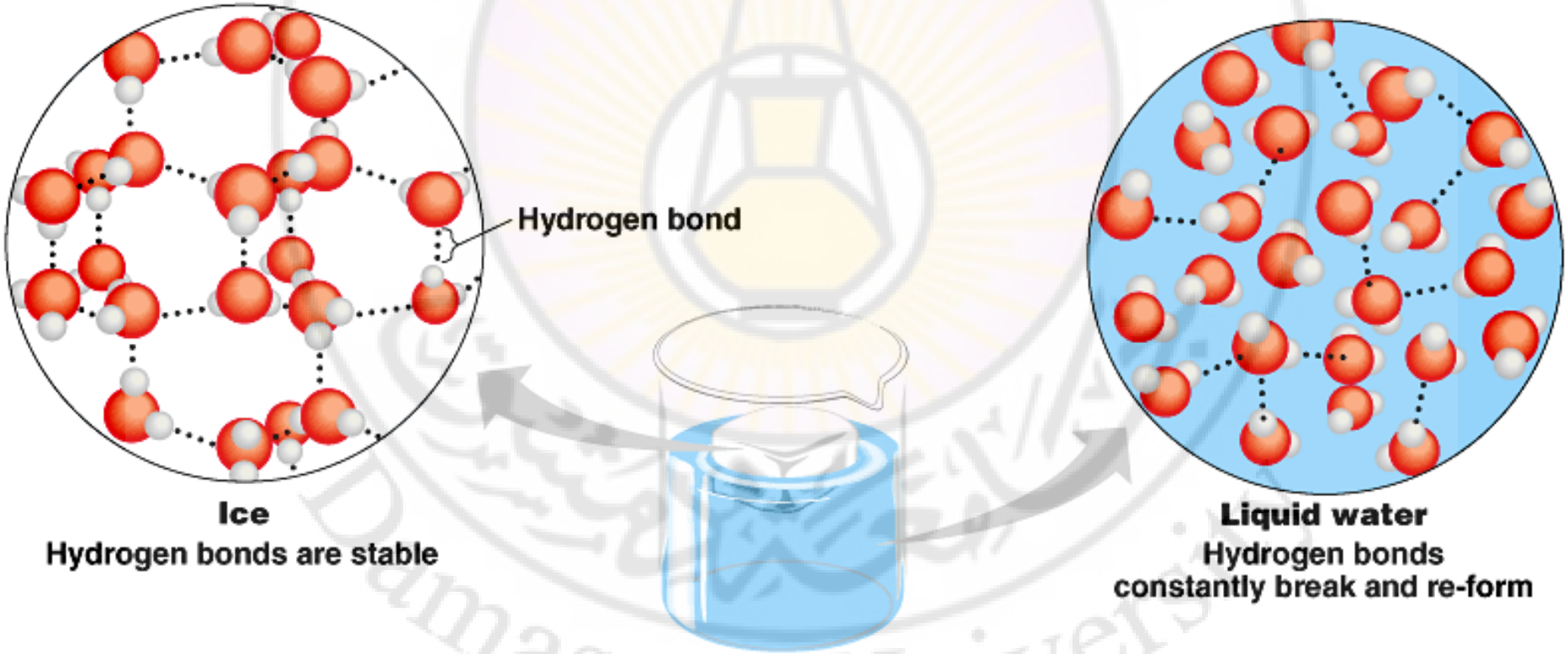
Water density

Water is most dense at 4ºC

Water contracts as it cools to 4ºC

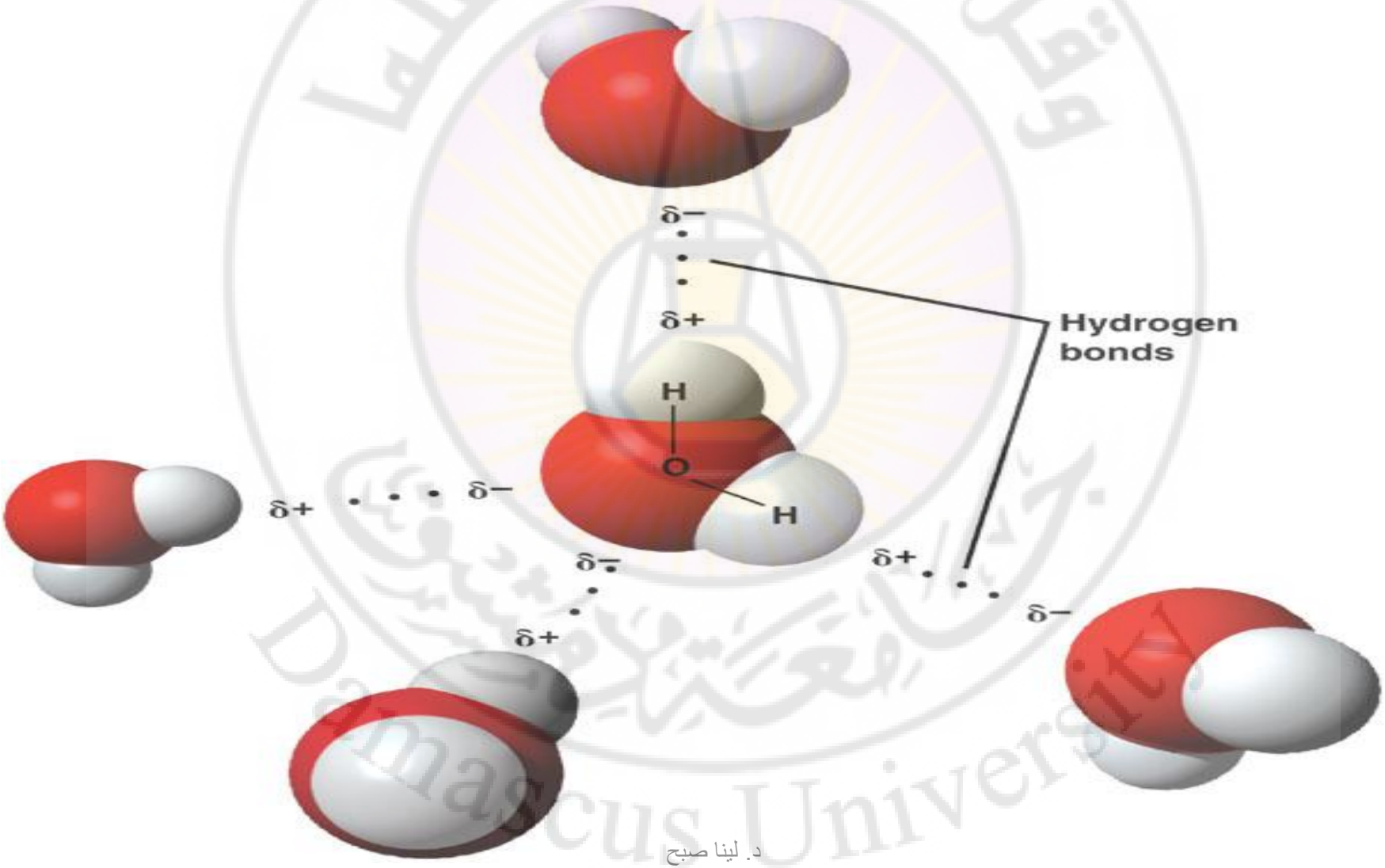
As water cools from 4ºC to freezing 0ºC, it expands and become less dense due to hydrogen bonding--therefore ice floats

Benefit to life

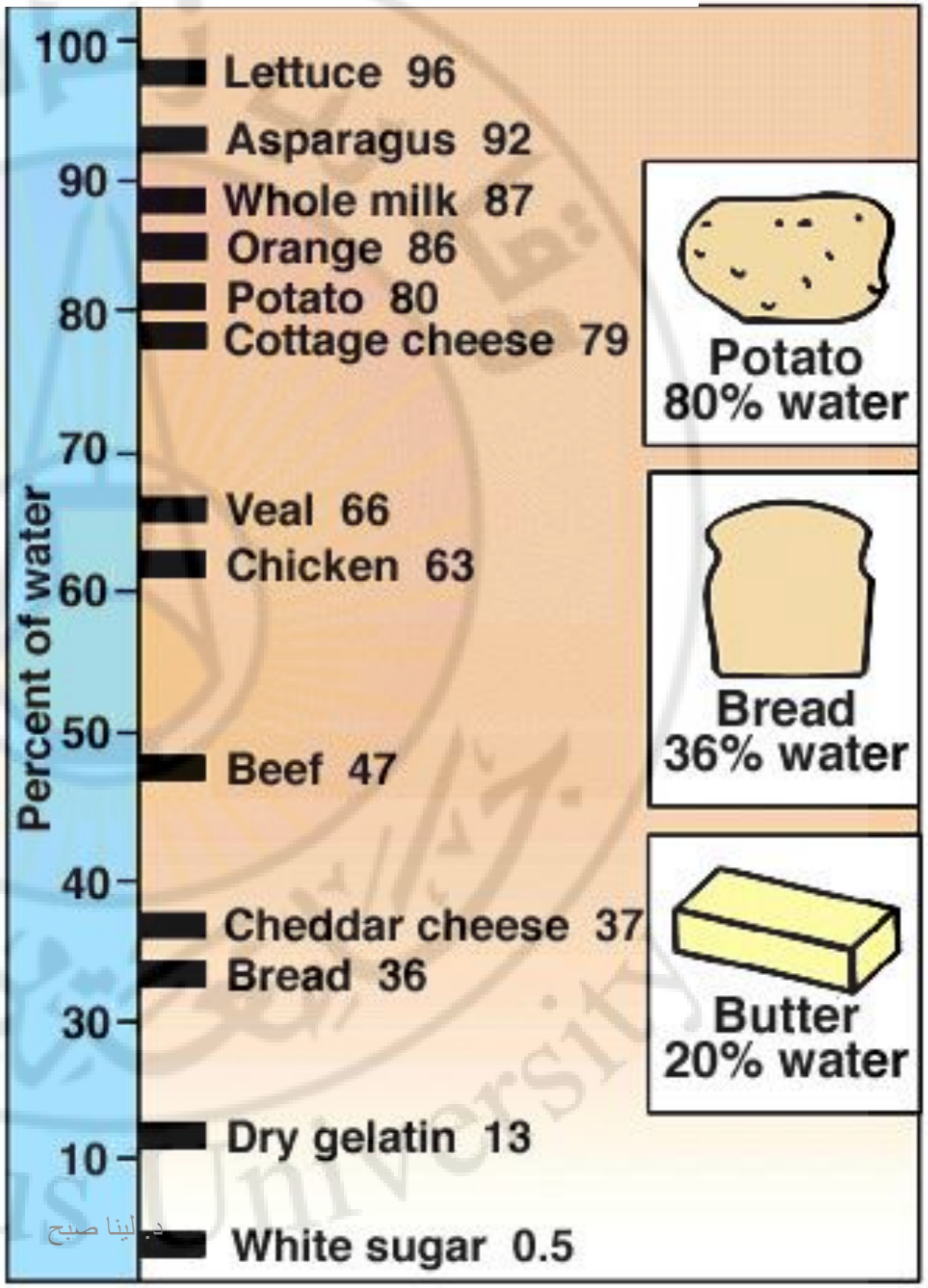


Copyright © Pearson Education, Inc., publishing as Benjamin Cummings.

الشكل المكثور



Water Content in Food



د. لينا صبح

Food	Moisture content (weight %)
Meat	65-75
Milk	87
Fruits, vegetables	70-90
Bread	35
Honey	20
Butter, margarine	16-18
Cereal flour	12-14
Coffee beans , roasted	5
Milk powder	4
Edible oil	0

Water content of some food

- Water primary ingredient of many foods
  - Present in small quantities in many others
  - 0 calories!

أشكال الماء في الغذاء
Forms of water in foods

يوجد الماء في الغذاء إما بشكل حر أو بشكل مرتبط. الشكل الحر هو الأكثر انتشاراً ويمكن أن يتحرر بسرعة. أما في الشكل المرتبط فيمكن أن يكون مقترنا بجزيئة بروتين أو سكر أو يمكن أن يبقى مدمصاً على الجزيئات الغروانية

فاعلية الماء (النشاط المائي)

Water activity

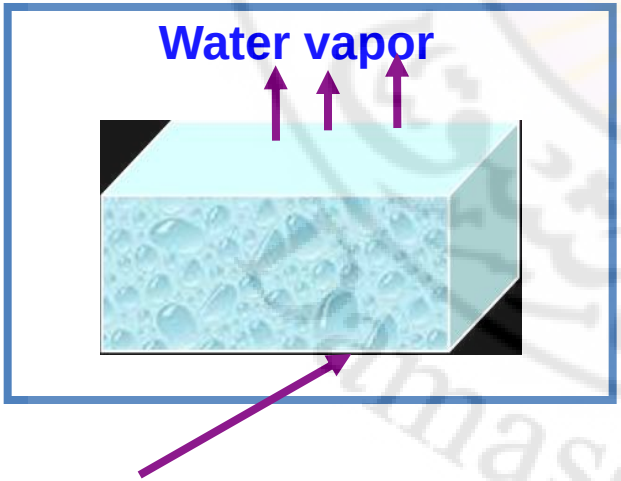
إن جودة تخزين الطعام لاتعتمد على محتوى الماء بل على فاعلية الماء a_w والتي تعرف كما يلي:

$$a_w = p_f / p_w = ERH/100$$

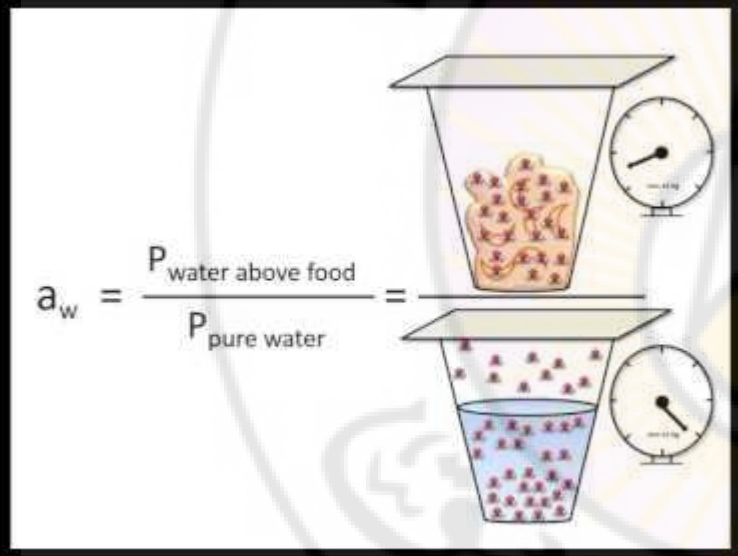
pf =الضغط الجزئي لبخار رطوبة الطعام عند درجة الحرارة T

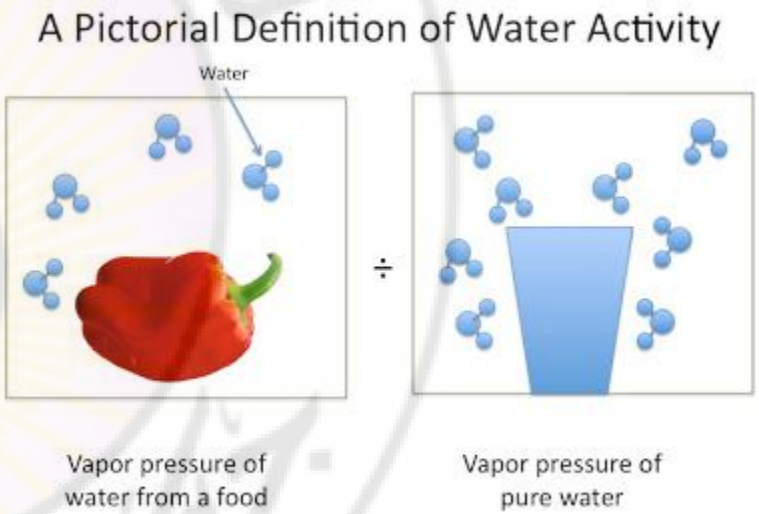
pw= ضغط بخار الإشباع للماء النقي عند T

ERH = توازن الرطوبة النسبية عند T



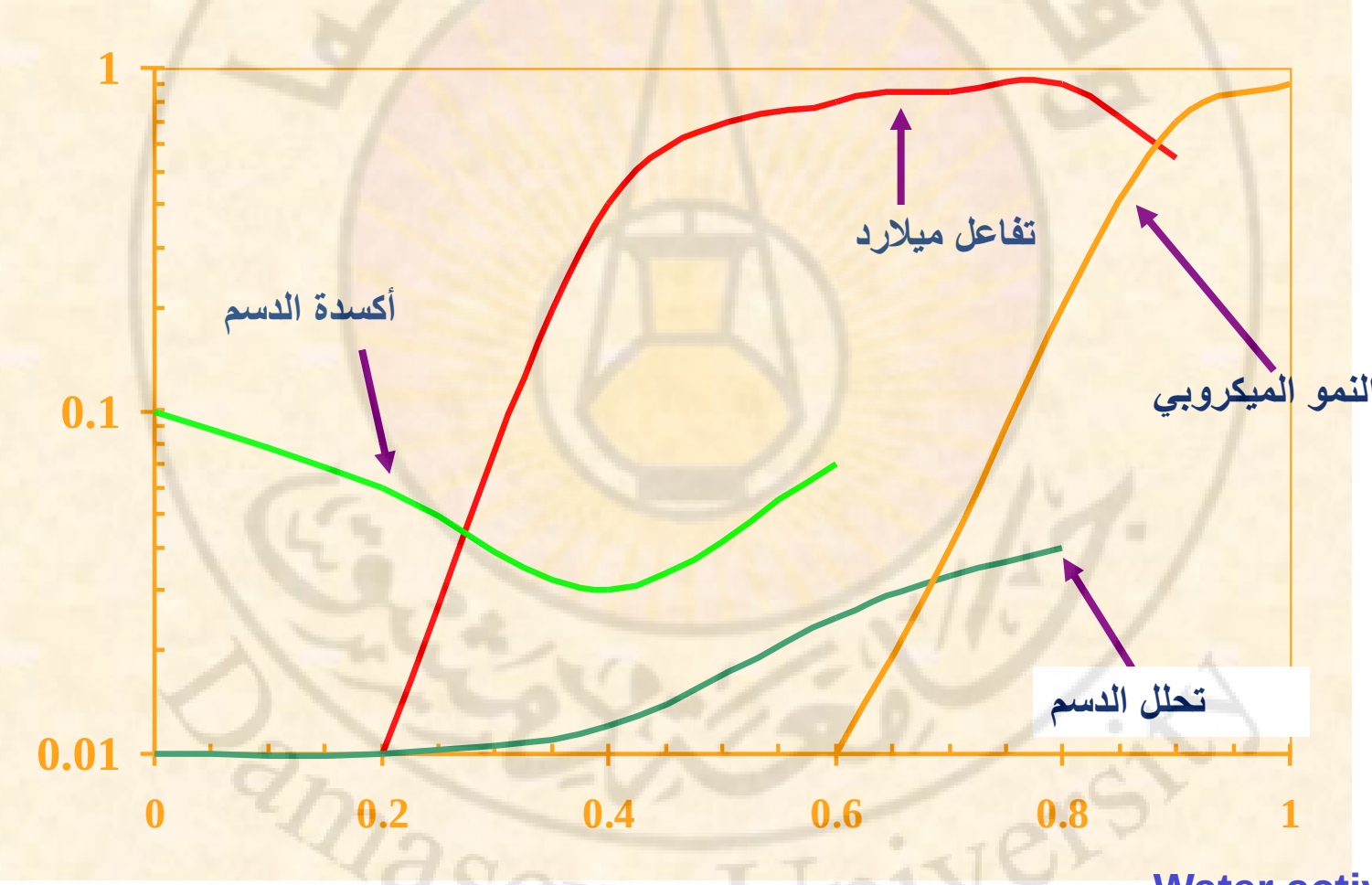
Closed system


$a_w = \frac{P_{water\ above\ food}}{P_{pure\ water}} =$


A Pictorial Definition of Water Activity
Water
÷
Vapor pressure of water from a food
Vapor pressure of pure water

AQUA
KAL

يبين الشكل التالي تأثير فاعلية الماء على العمليات التي يمكن أن تؤثر في جودة الغذاء



الفائدة من تحديد فاعلية الماء

- تمكن من تحديد سير التفاعلات الكيميائية التي يمكن أن تحدث في الغذاء. فمثلاً تفاعلات تحلل الشحوم تبدأ عند قيمة فاعلية ماء 0.2 وتزداد بازدياد الفاعلية، بينما ممكن أن تبدأ أكسدة الدهون عند فاعلية ماء مساوية للصفر. ولا تحدث تفاعلات ميلارد دون قيمة فاعلية مائية 0.2 وتزداد حتى الوصول إلى قمة لتعاود الانخفاض مجدداً.
- معرفة قابلية المادة الغذائية للحفظ وطريقة حفظها فكلما كانت فاعلية الماء أكبر كلما كان حفظ الغذاء أصعب

الغذاء	a_w
اللحم أو السمك الطازج	0.99
الخبز	0.95
المربى	0.80
الفواكه المجففة	0.60
البسكويت	0.30
مسحوق الحليب	0.20
القهوة (المسحوق سريع التحضير)	0.20

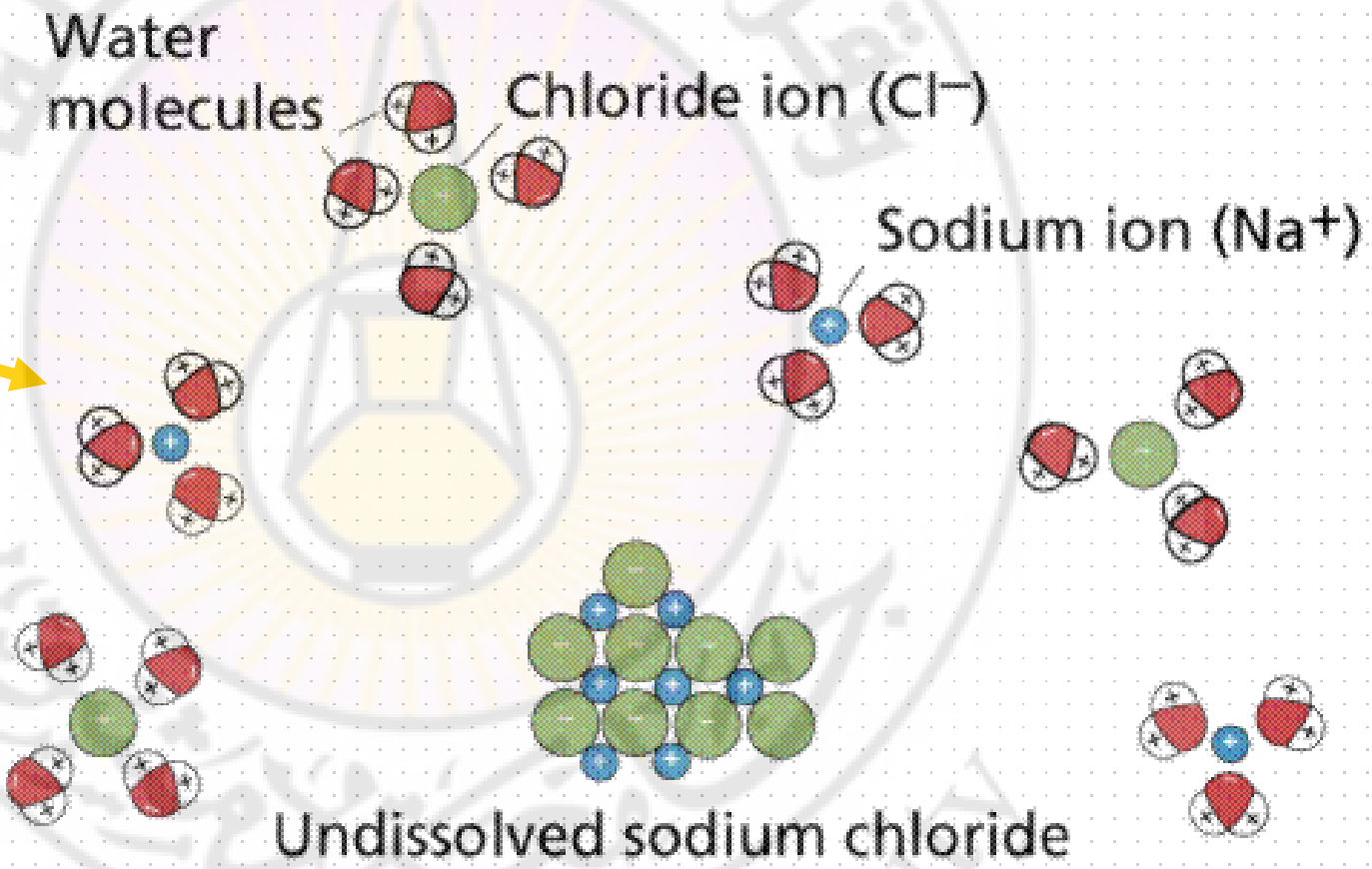
Suitable a_w for some microorganisms

Organism	Minimum aw
Bacteria	
Staphylococcus aureus	**0.86**
halophilic bacteria	**0.75**
Molds	**0.78**
	0.69
	0.61
Yeasts	**0.83**
	0.70
	0.80
	0.62

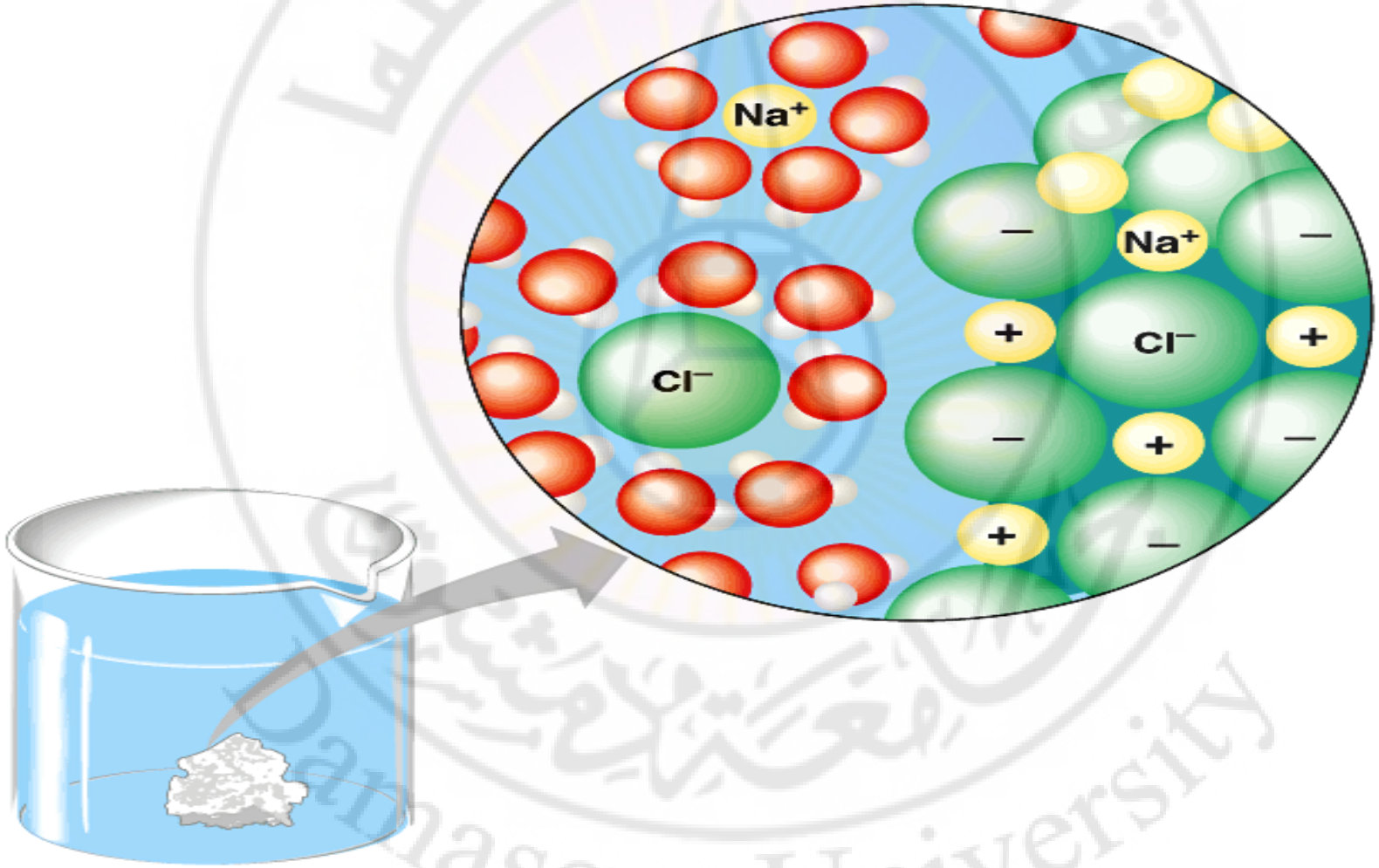
Water dissolves polar compounds

يحل الماء المركبات القطبية

solvation shell
or
hydration shell



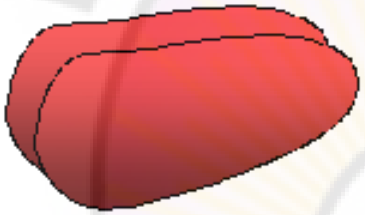
Water dissolves polar compounds



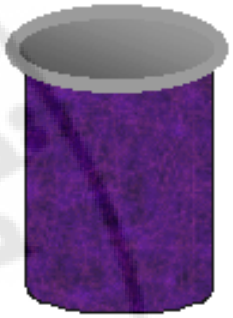
Copyright © Pearson Education, Inc., publishing as Benjamin Cummings.

Preserving Foods

- How to lower water activity?
  - increase hydrophilic solutes



ham



Preserves (jam)

  - decrease moisture content (dehydration)
  - freeze foods

    →ice unavailable for degradation reactions

كيف يمكن خفض فاعلية الماء

- زيادة المتحللات المحبة للماء
- إنقاص محتوى الرطوبة (التجفيف)
- تجميد الأطعمة

لماذا نعاير رطوبة الأغذية

١- هدف تقني

٢- هدف تحليلي

٣- هدف تشريعي

الاجراءات الضرورية قبل البدء بالمعايرة

1- Sampling الاعتيان

2- Sample preservation حفظ العينة

3- Sample preparation تحضير العينة

WATER DETERMINATION METHODS

طرائق تحديد رطوبة الأغذية

1. Drying methods
2. Distillation method
3. Chemical methods

١- طرائق التجفيف
٢- طريقة التقطير
٣- الطرائق الكيميائية

طرائق التجفيف Drying Methods

تسخن العينة في تلك الطريقة تحت ظروف خاصة وتستخدم الخسارة في الوزن لحساب محتوى رطوبة العينة

Calculation

$$\text{Moisture (\%)} = \frac{W1 - W2}{W1 - W} \times 100$$

(by weight)

W = الوزن بالميليغرامات لطبق الألمنيوم

W1 = الوزن بالميلغرامات لطبق الألمنيوم + العينة قبل التجفيف

W2 = الوزن بالميلغرامات لطبق الألمنيوم + العينة المجففة

Slow methods

Quick methods

محاسن ومساوئ طرائق التجفيف

- محاسن طرائق التجفيف:

بسيطة، سريعة نسبياً، تحلل عدد كبير من العينات في ذات الوقت كما أنها لاتتلف العينة

- مساوىء طرائق التجفيف:

- تفكك العينة في درجات الحرارة العالية وتعطي ماءاً لم يكن حراً
- قد يتشكل قشرة من السكاكر الموجودة فلا يتبخر سوى الماء الموجود فيها
- فقد المكونات الطيارة كالأغوال والإسترات والألدهيدات والزيوت العطرية

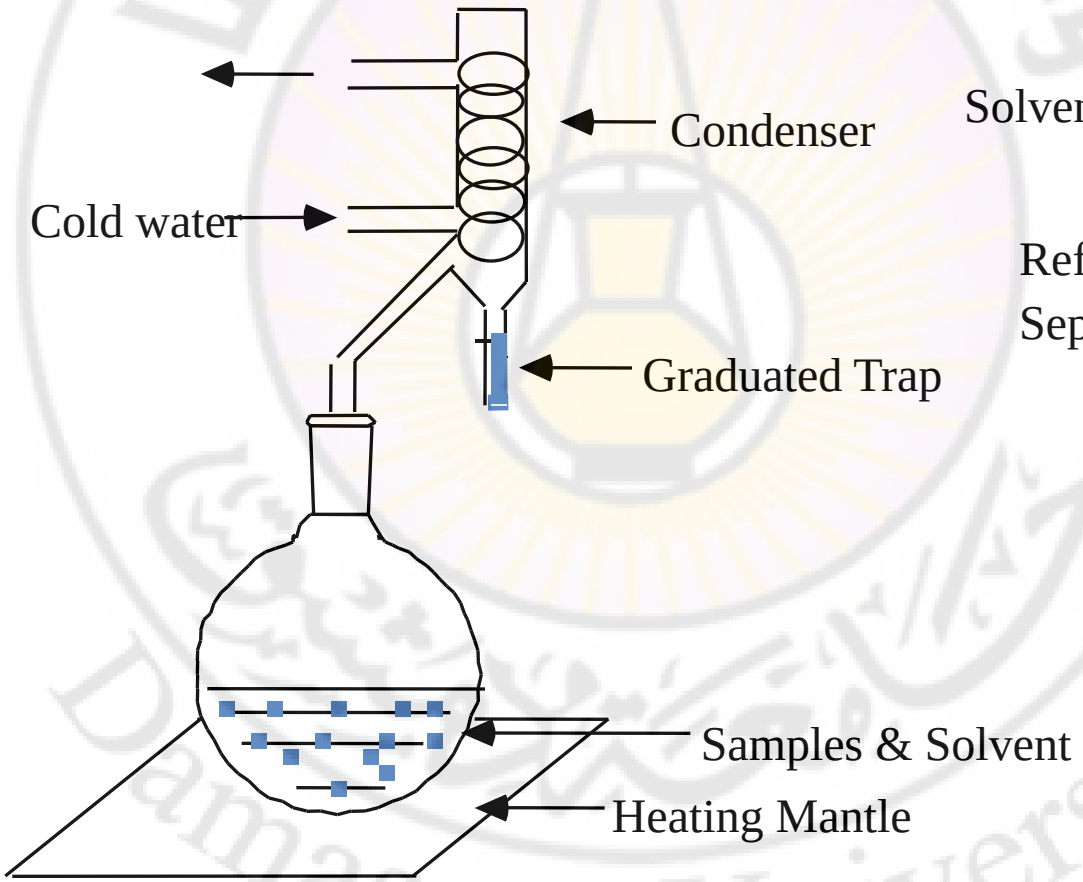
طريقة التقطير Distillation Method

في هذه الطريقة تقطر العينة في محل غير للامتزاج مع الماء (الكزيلين)، يوصل دورق الطريقة بمبرد ويجمع الماء في وعاء مدرج ويقاس حجم الماء المتحرر.

يجب أن تمتلك المحلات المستخدمة في هذه الطريقة نقطة غليان أعلى من الماء (كزيلين، تولوين) تكون غير قابلة للامتزاج مع الماء

DISTILLATION METHOD

Dean & stark طريقة دين وستارك



Solvent → Toluene

Refluxing & Water Separation Method

محاسن ومساوىء طريقة التقطير

- محاسن طريقة التقطير:

- سهلة، مناسبة للتطبيق في الأغذية ذات المحتوى المنخفض من الرطوبة
- مناسبة للتطبيق في الأغذية التي تحوي زيوت طيارة مثل الأعشاب أو التوابل
- التجهيزات في هذه الطريقة رخيصة نسبياً، سهلة التركيب والتشغيل

- مساوىء طريقة التقطير:

- طريقة مخربة للأغذية
- مستهلكة للوقت نسبياً
- تستعمل محلات قابلة للاشتعال
- غير قابلة للتطبيق في بعض أنواع الأغذية

CHEMICAL METHODS

الطرائق الكيميائية طريقة كارل فيشر *Karl-Fisher method*

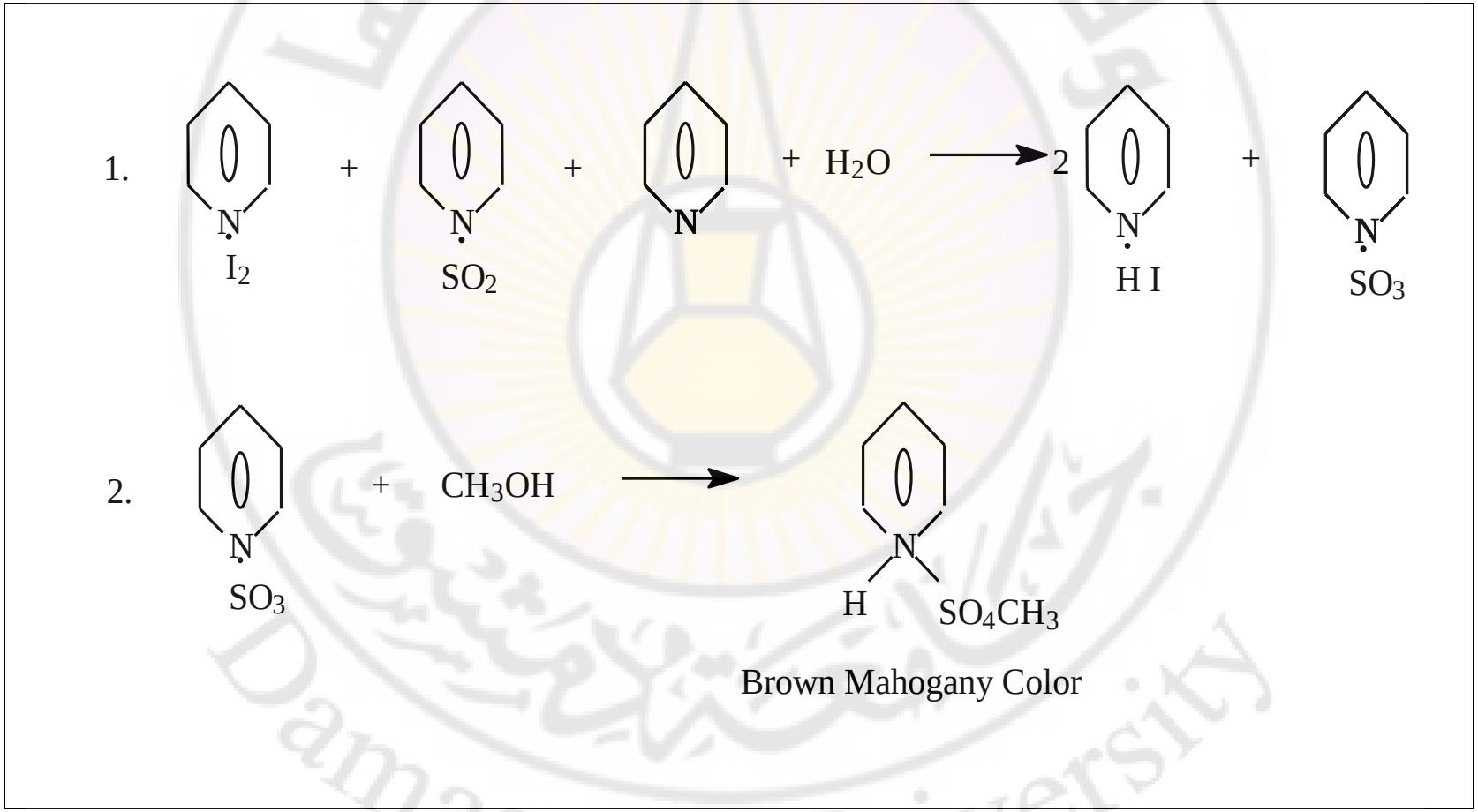
تستند تلك الطريقة إلى تفاعل أساسي يتضمن إرجاع اليود باستخدام SO_2 بوجود الماء لإعطاء حمض الكبريت وحمض يود الماء

Theory: $$2H_2O + SO_2 + I_2 \longrightarrow H_2SO_4 + 2HI$$

وقد عدلت تلك الطريقة بإضافة الميتانول والبيريدين لحل اليود و SO2 ولضمان عدم انزياح التفاعل بالإتجاه المعاكس. ويمكن أن يحدد الفائض من اليود الذي لا يمكنه التفاعل مع الماء بصرياً، لون نقطة نهاية المعايرة هو بني محمر غامق (لون اليود)

وقد حسنت بعض الأنظمة الآلية بتضمين مقياس للكمون للتحديد الالكتروني لنقطة نهاية المعايرة، مما يزيد من حساسية الطريقة.

KARL FISHER METHOD



KARL FISHER REACTIVE

Karl Fisher Reagent: Dissolve the Iodine in the mixture of Pyridine, MeOH and SO2.

Titrate 100 mg of H2O with Karl Fisher Reagent. If the 100 mg required of 20 ml KF Reagent, what is the concentration of KF Reagent to titrate the H2O?

Calculated Concentration of K F Reagent = mg H2O / ml of Reagent

% H2O = Concentration x ml Reagent / mg of Sample x 100

طريقة ثابتة العزل الكهربائي

Dielectric constant Method

يمكن تحديد محتوى الماء في بعض الأغذية بقياس التغير في السعة الكهربائية أو المقاومة للتيار الكهربائي العابر خلال العينة.

تستخدم في معايرة الرطوبة في الحبوب

$$C = \varepsilon \frac{D}{A}$$

C= سعة المكثف

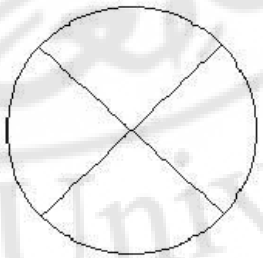
D = مساحة سطح المكثف

A = المسافة بين سطحي المكثف

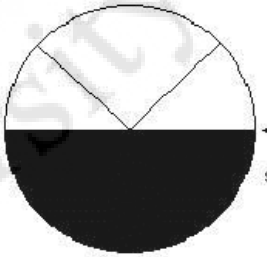
ε = ثابتة العزل الكهربائي

Refractometry طريقة مقياس الانكسار

$$\eta = \frac{\text{Sine incident ray angle}}{\text{Sine refracted ray angle}}$$



before adding sample
to refractometer



after adding sample
to refractometer (ideal)

Damascus University

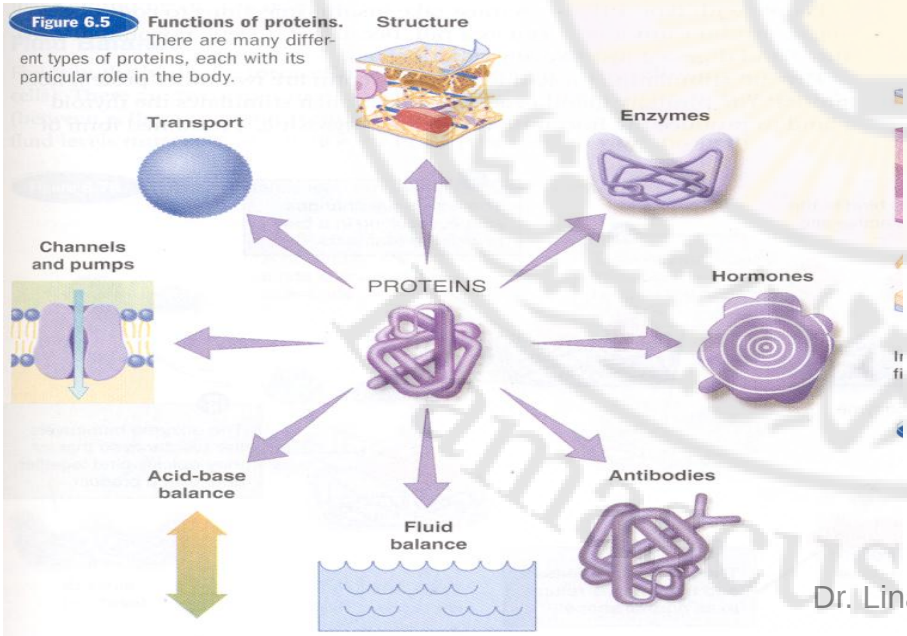
Protein

تعريف

- البروتينات هي مركبات مؤلفة من ذرات C و H و O وN مرتبة في حموض أمينية وموصولة بسلسلة عديدة الببتيد، كما أن بعض الحموض الأمينية قد تحتوي الكبريت.

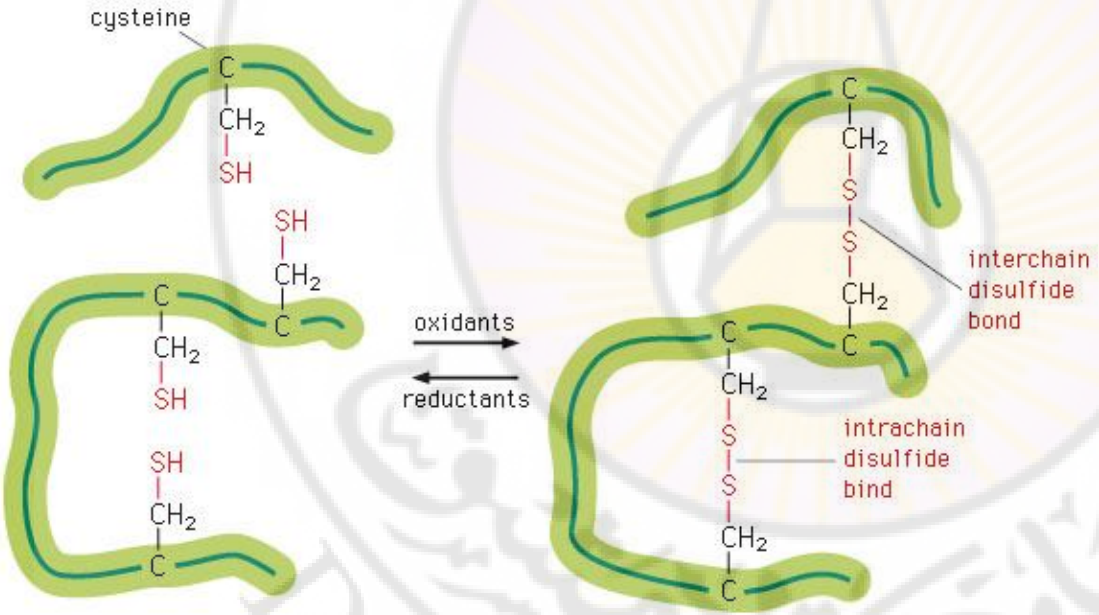
وظائف البروتينات

- حجر الأساس في بناء مكونات الجسم
- الحفاظ على توازن السوائل
- تساهم في الحفاظ على التوازن الحمضي – القلوي
- تدخل في تصنيع الهرمونات والأنزيمات
- تتدخل في المناعة
- تقدم طاقة



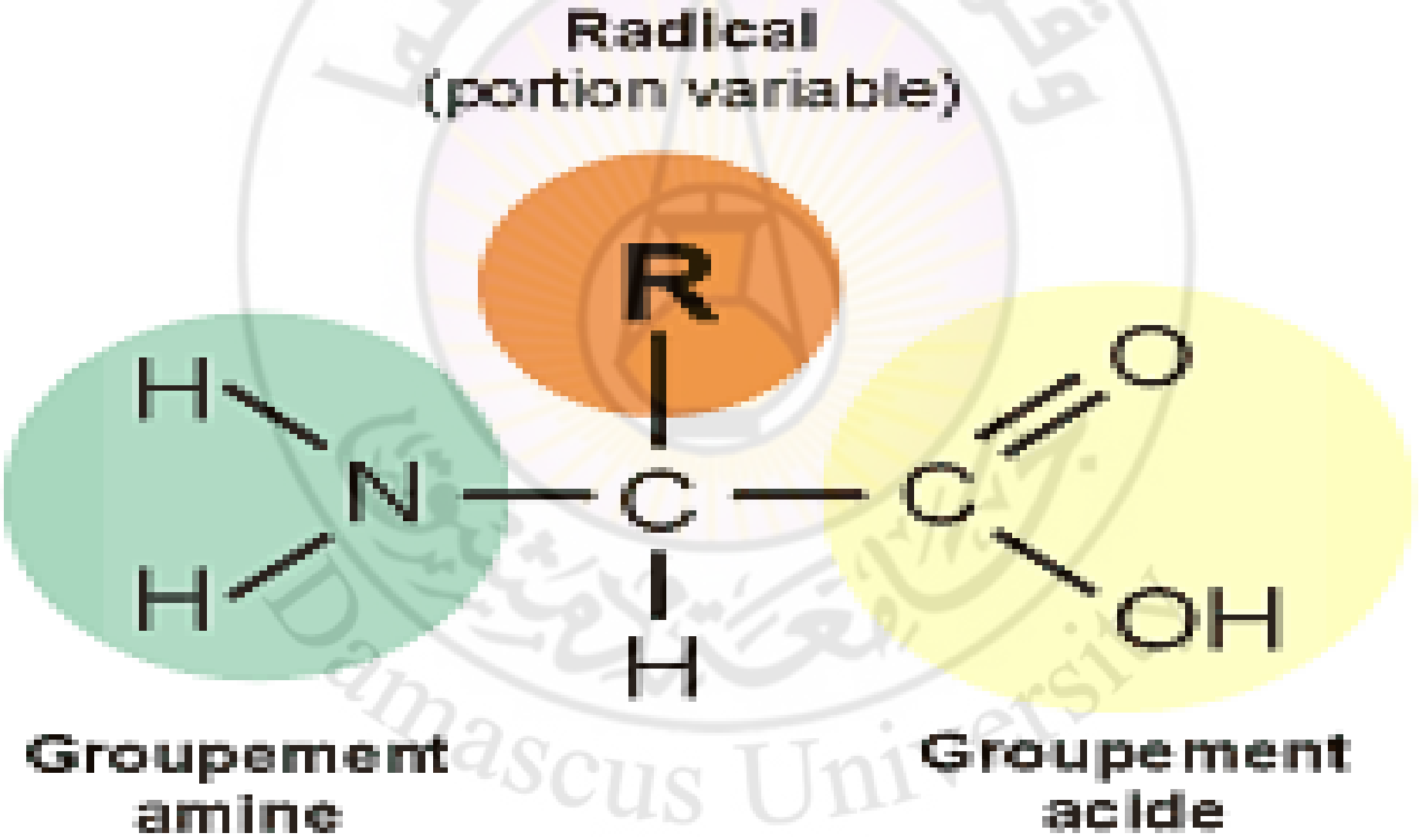
وظائف بروتينات الطعام

- ربط الماء كالجيلاتين
- الاسمرار غير الأنزيمي كما في تفاعلات ميلارد الكيميائية
- التحلية كما في الأسبارتام
- تشكيل البنية كالغلوتين (الدابوق) في الخبز وبياض البيض



Damascus University

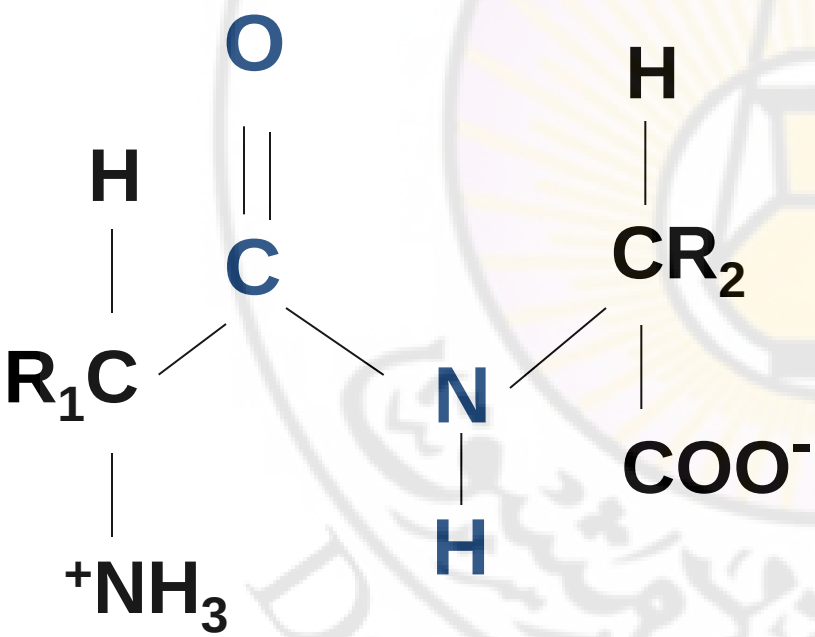
البنية العامة للحموض الأمينية



Amino Acid Chains

- يتألف الحمض الأميني من وظيفة أمينية ووظيفة كربوكسيلية، بالإضافة إلى مجموعة جانبية يختلف الحمض الأميني باختلافها.
- يرتبط حمضان أمينيان معاً فيتشكل ببتيداً ثنائياً
- إذا ارتبطت ثلاثة حموض يتشكل ببتيداً ثلاثياً
- إذا ارتبطت أربعة حموض إلى تسعة شكلت قليل ببتيد Oligopeptide
- إذا ارتبط أكثر من عشر حموض شكلت عديد ببتيد Polypeptide

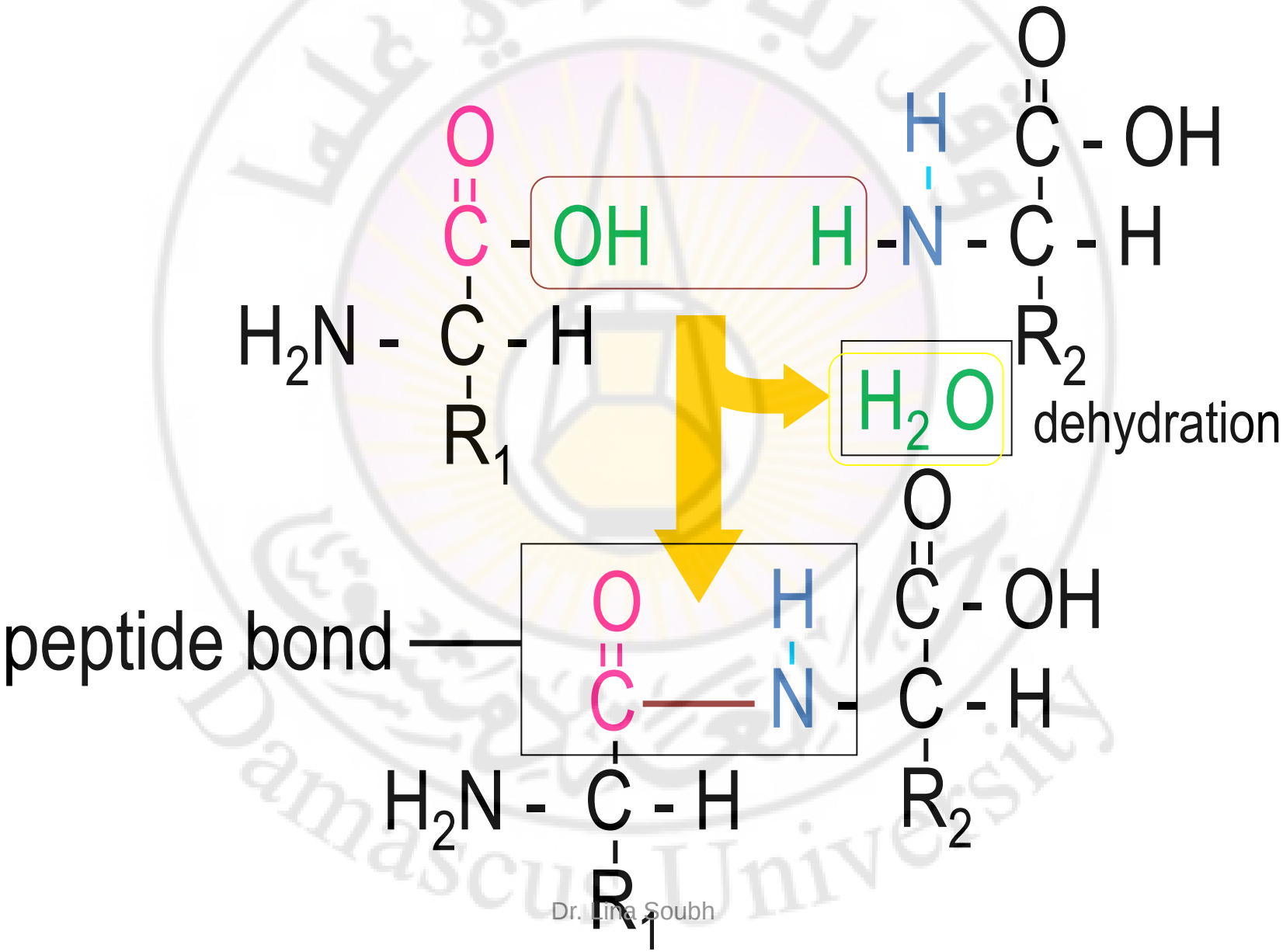
LINKING AMINO ACIDS INTO PEPTIDES and PROTEINS



- **Amino acids are linked by amide bonds (also peptide bonds)**
- **≤10 amino acids: peptides**
- **More than 10 amino acids: proteins**

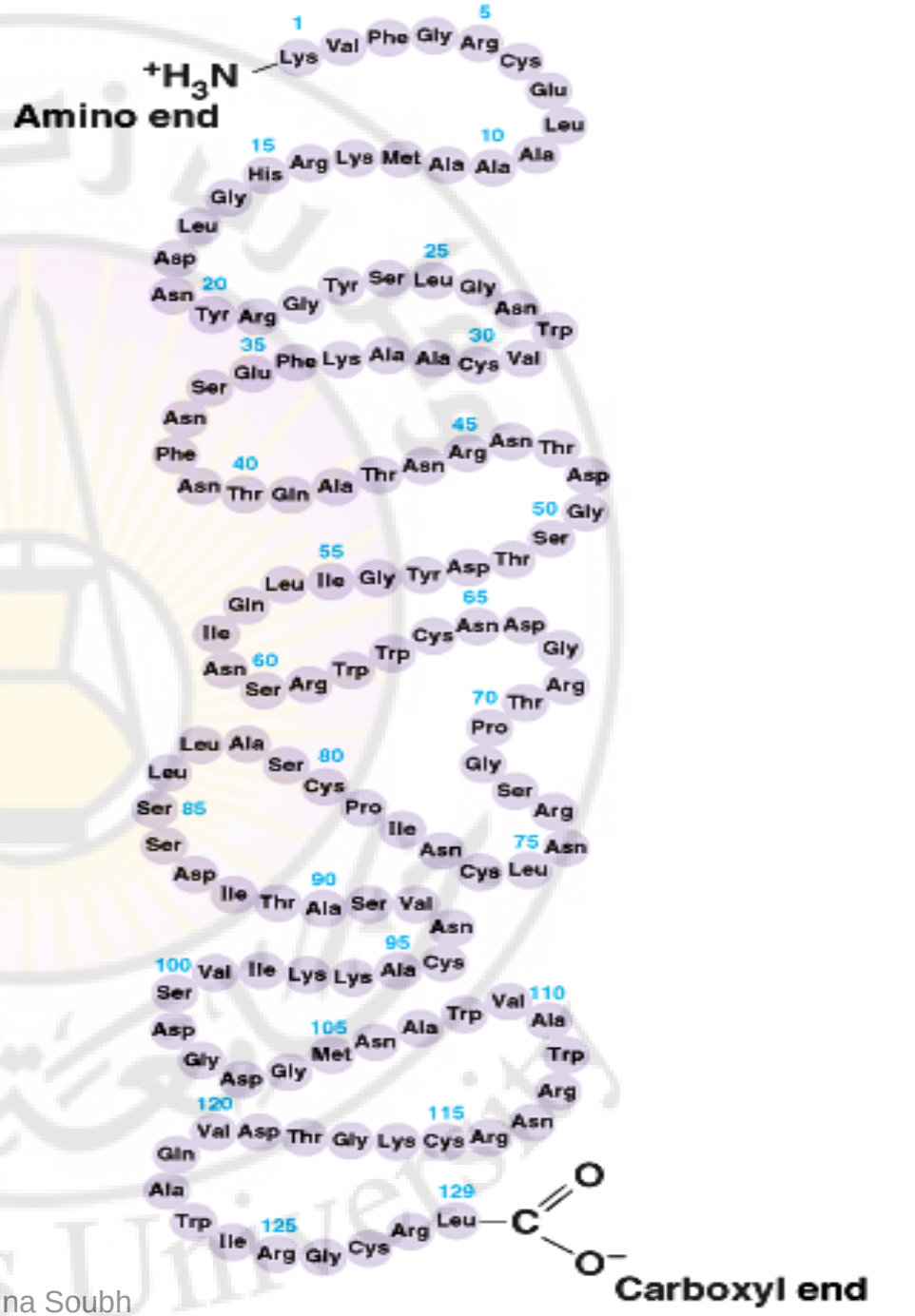
R_1 and R_2 are side chains of amino acids

Peptide Bond

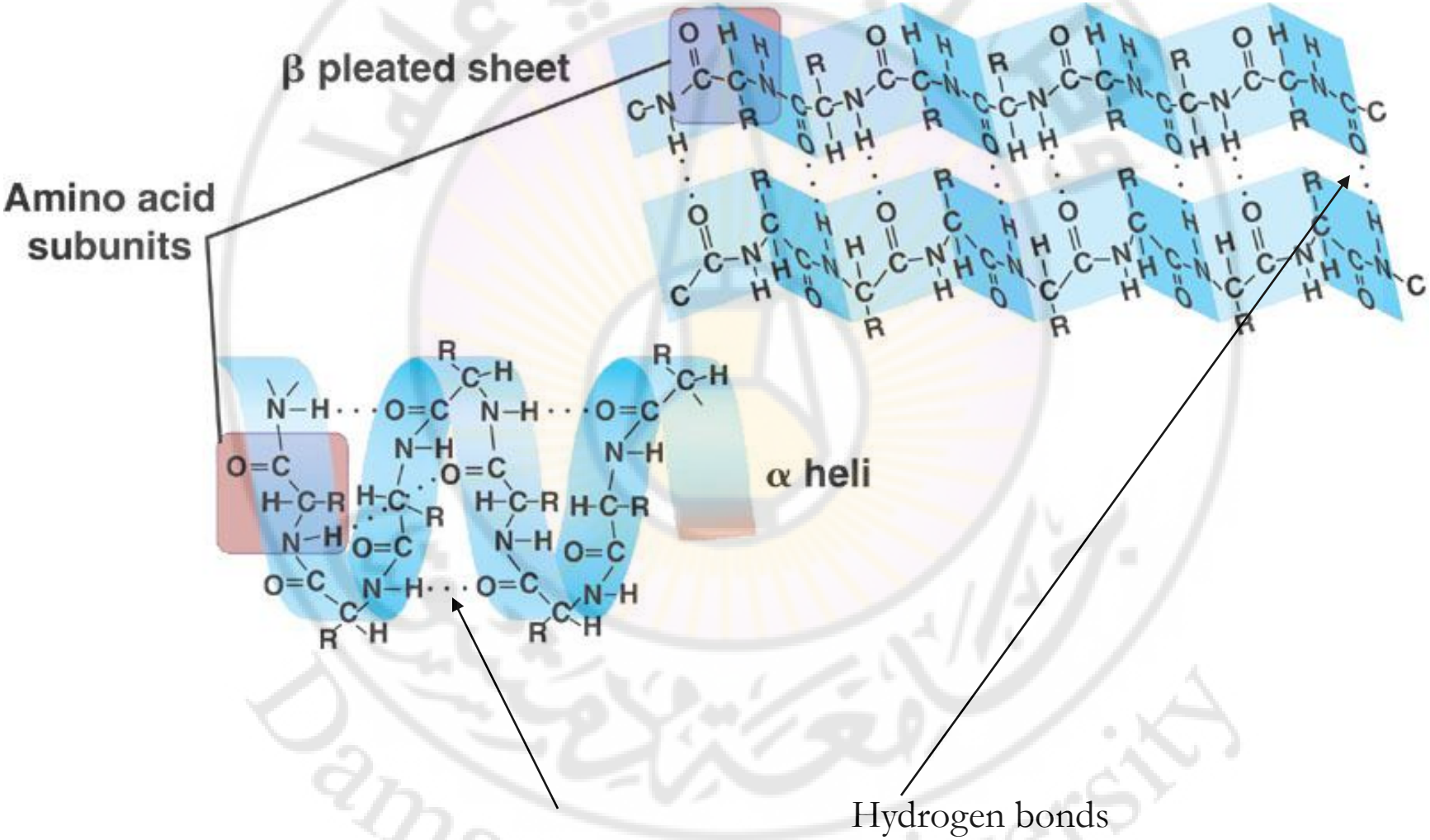


Damascus University

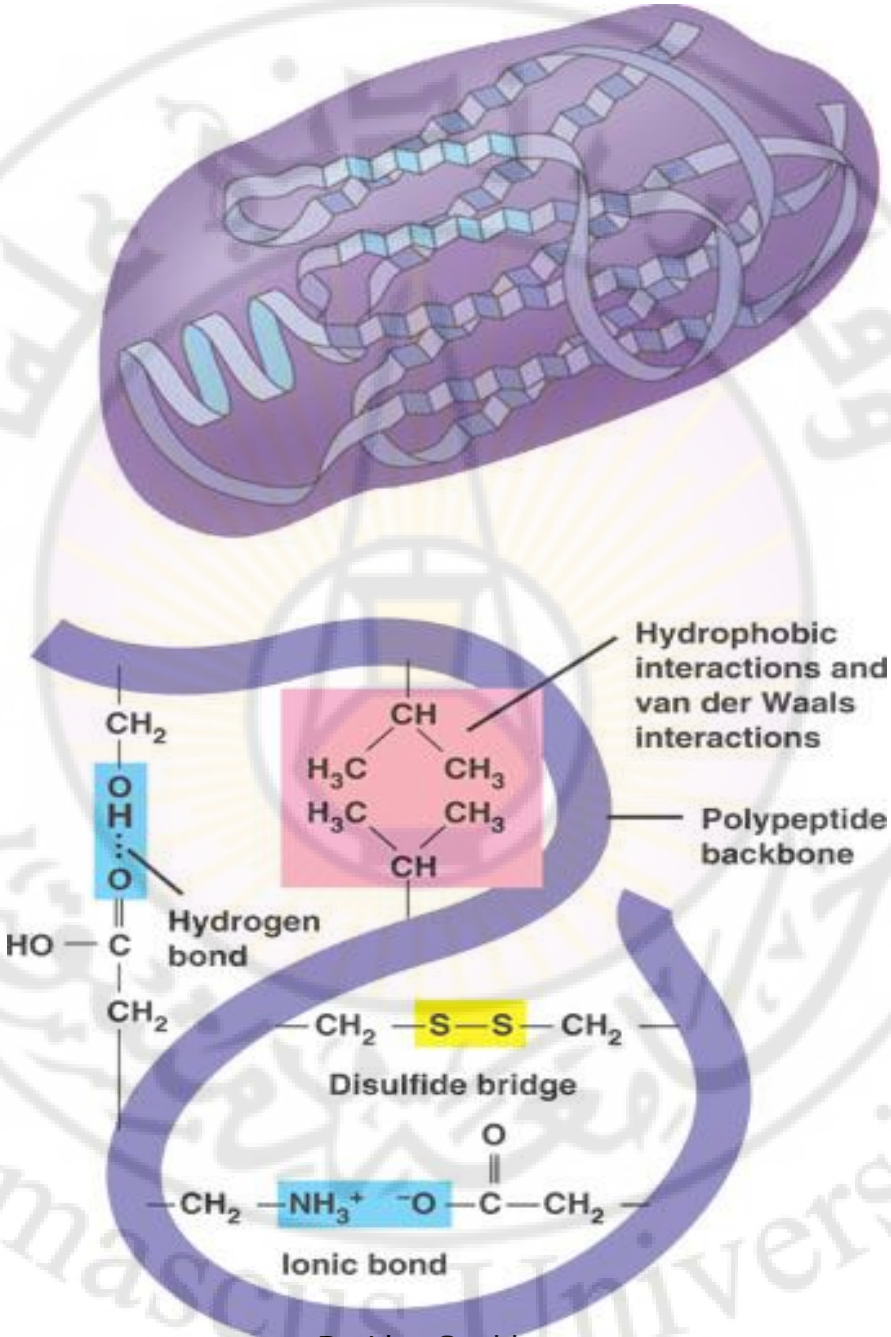
Protein consists of a chain of amino acids and look like this



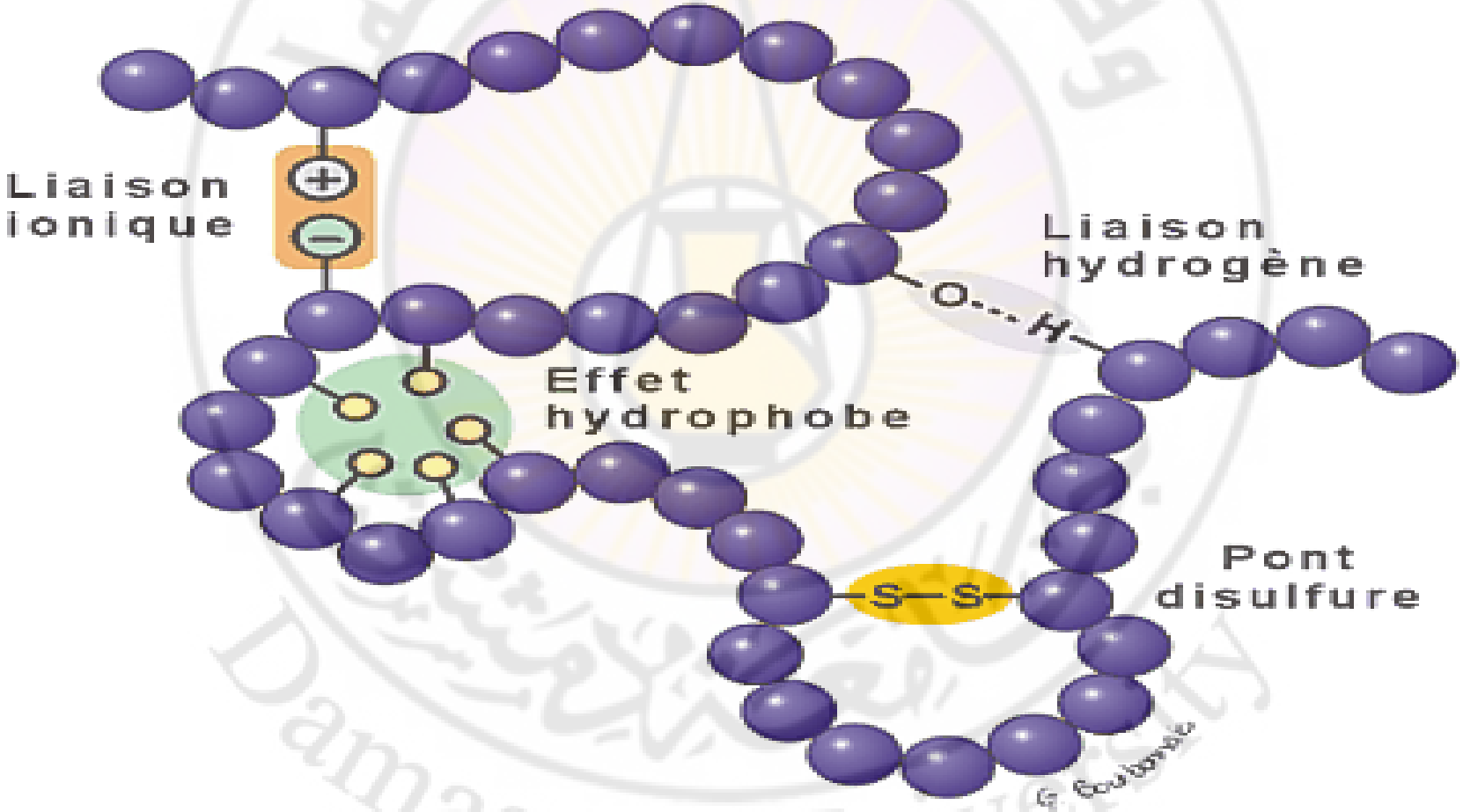
Copyright © Pearson Education, Inc., publishing as Benjamin Cummings.



Damascus University

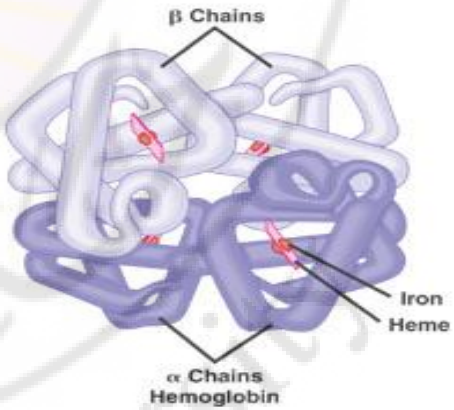

Hydrophobic interactions and van der Waals interactions
Polypeptide backbone
Hydrogen bond
Disulfide bridge
Ionic bond

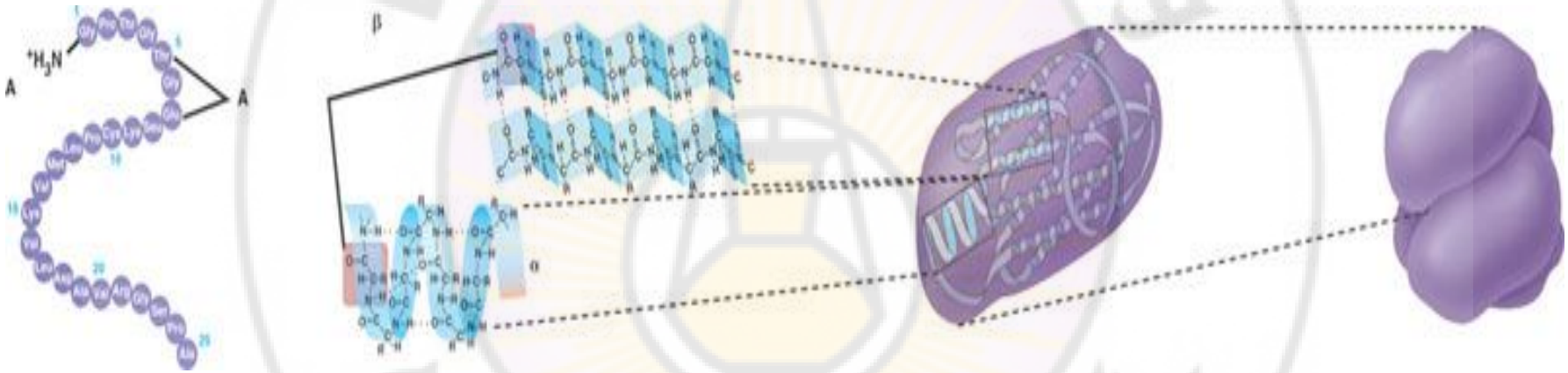
Amino Acid Chains



Quaternary structure

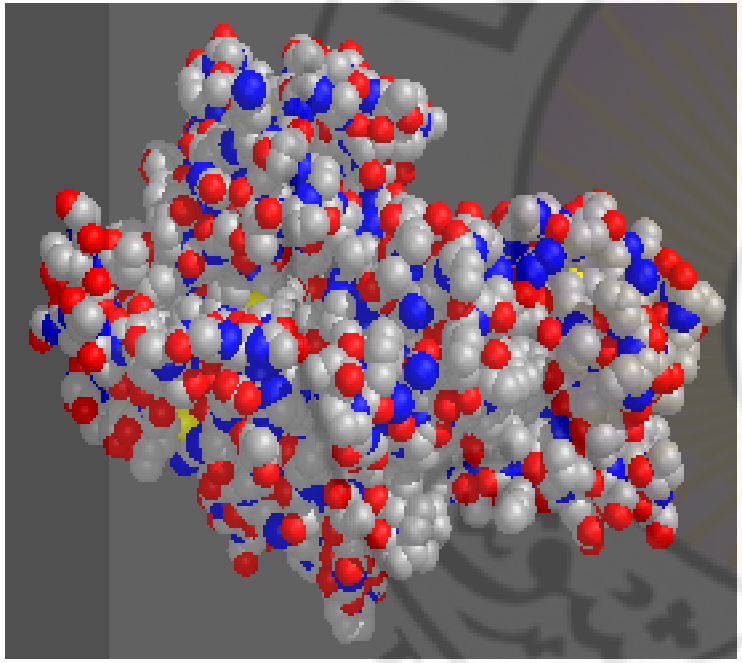
- Structure that results from the interaction among polypeptides in a single protein



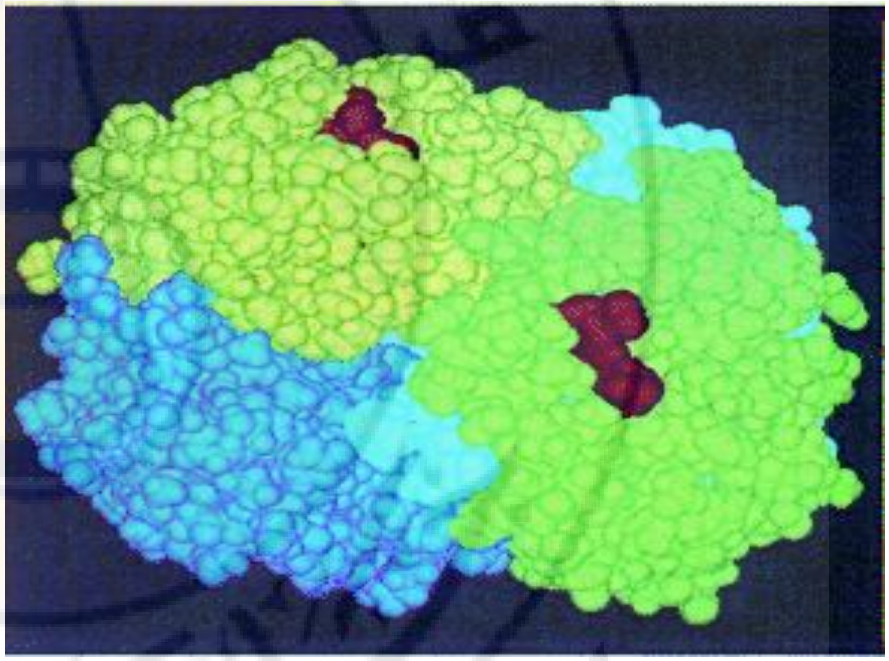


Folding due to hydrophilic and hydrophobic amino acids

Damascus University



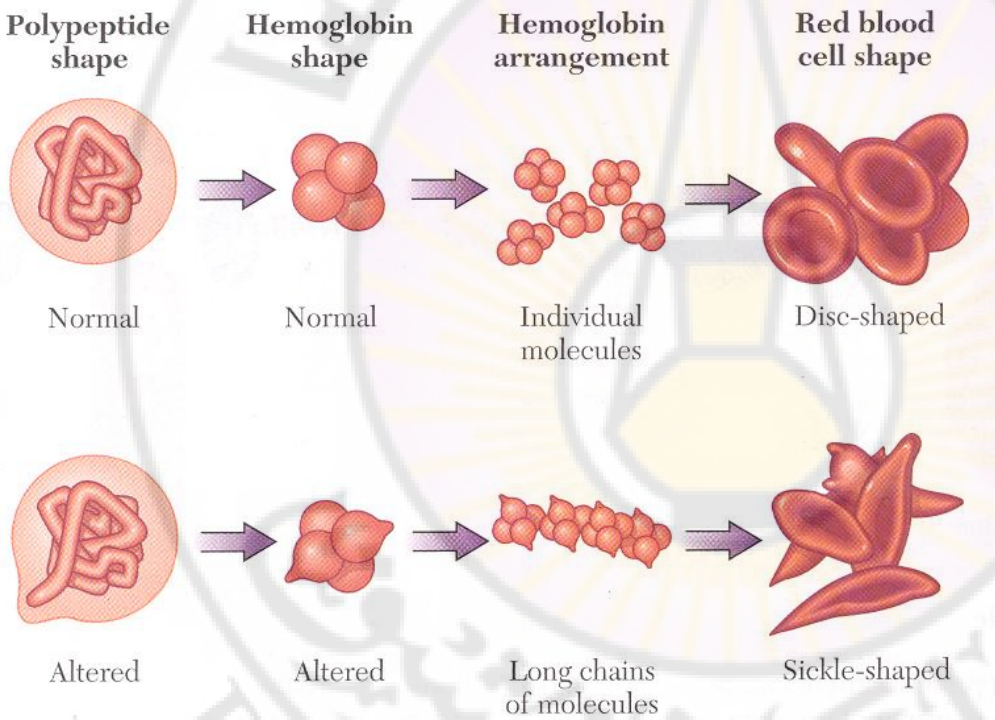
Hexokinase

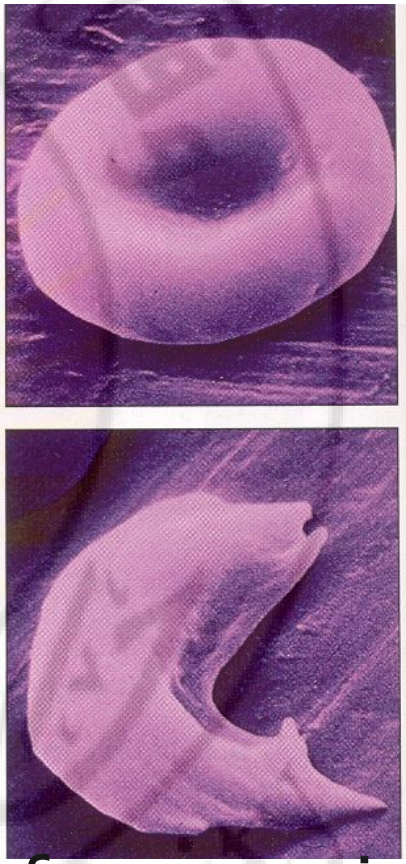


Hemoglobin

- لايكون تسلسل الحموض الأمينية عشوائياً بل مضبوطاً بدقة وإن أي اختلاف في أي حمض أميني يعطي بروتيناً طافراً.
- في فقر الدم المنجلي تغيراً في حمض أميني واحد في الهيموغلوبين يسبب تغيراً في شكل الجزيء البروتيني ووظيفته فيصبح شكل كريات الدم الحمراء منفتلاً distorted.

Amino Acid Substitution: Sickle Cell Anemia





In sickle-cell anemia, a change of one amino acid in hemoglobin causes a change in the shape and function of the protein molecule. The shape of the red blood cells is distorted.

تصنيف الحموض الأمينية في بروتينات الغذاء

- أساسية (لا يمكن الاستغناء عنها) يجب الحصول عليها من الغذاء
- غير أساسية (يمكن الاستغناء عنها) حيث يمكن أن تصنع في الجسم
- أساسية شرطية أي أنها تصبح أساسية في شروط محددة.

ESSENTIAL AMINO ACIDS

Histidine***

Isoleucine

Leucine

Lysine

Valine

Methionine* (and *Cysteine*)

Phenylalanine (and Tyrosine)**

Threonine

Tryptophan

** necessary for synthesis of cysteine*
*** necessary for synthesis of tyrosine*
**** necessary only for infants*

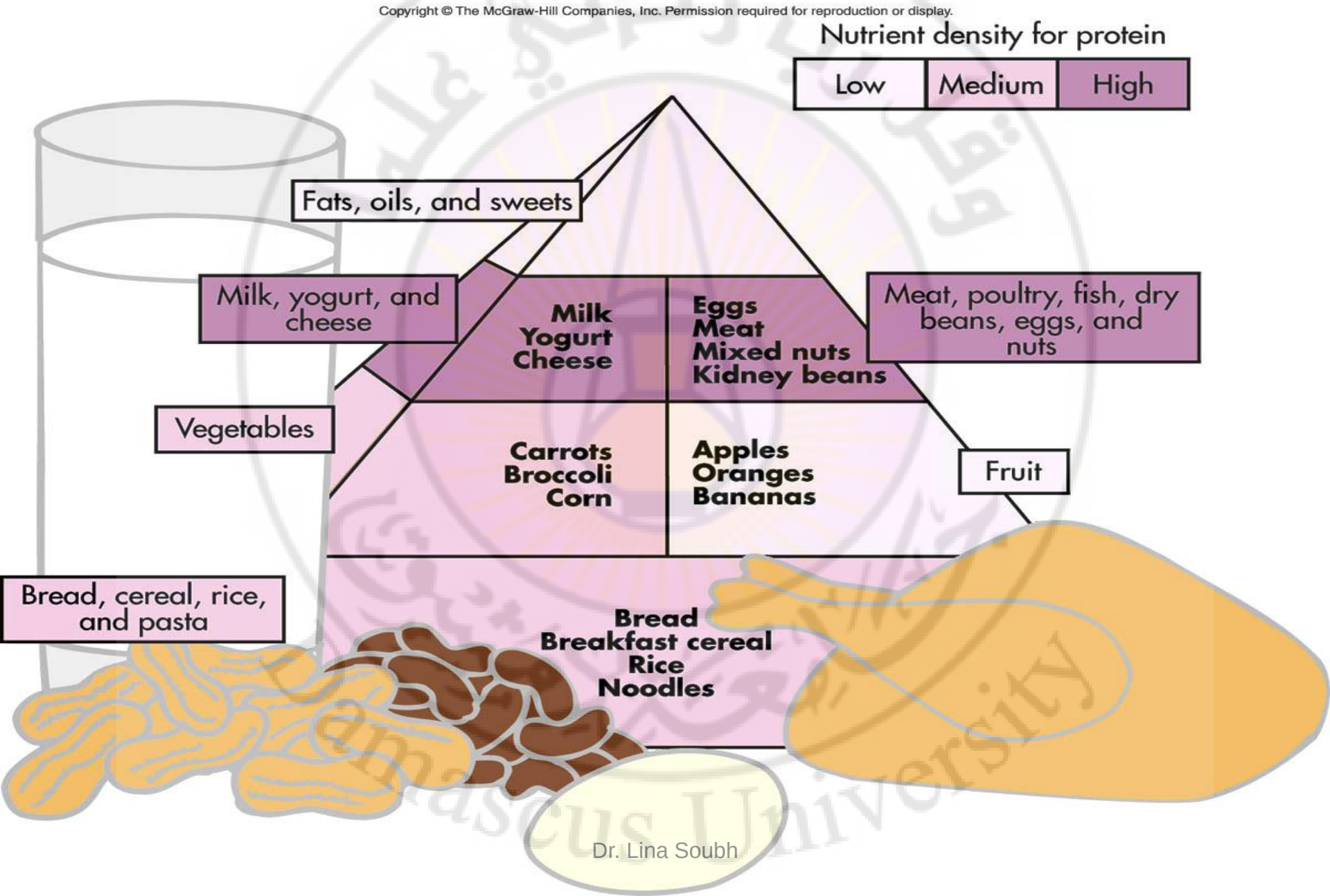
Amino Acids

Essential AA	Nonessential AA
Histidine	Alanine
Isoleucine	Arginine
Leucine	Asparagine
Lysine	Aspartic Acid
Methionine	Cysteine
Phenylalanine	Glutamic acid
Threonine	Glutamine
Tryptophan	Glycine
Valine	Proline
	Serine
	Tyrosine

AMINO ACIDS IN PROTEINS

- **1: Non polar aliphatic side chains**
  - **alanine (Ala)**
  - **glycine (Gly)**
  - **isoleucine (Ile)**
  - **leucine (Leu)**
  - **methionine (Met)**
  - **valine (Val)**
- **2: Polar, not charged (hydrophilic) side chains**
  - **asparagine (Asp-NH_2)**
  - **cysteine (Cys)**
  - **glutamine (Glu-NH_2)**
  - **proline (Pro)**
  - **serine (Ser)**
  - **threonine (Thr)**
- **3: Positively charged side chains**
  - **arginine (Arg)**
  - **histidine (His)**
  - **lysine (Lys)**
- **4: Negatively charged side chains**
  - **aspartic acid (Asp)**
  - **glutamic acid (Glu)**
- **5: Aromatic side chains**
  - **phenylalanine (Phe)**
  - **tryptophan (Trp)**
  - **tyrosine (Tyr)**

مصادر البروتينات



بروتينات بياض البيض (الآح)

%	Egg White Proteins
54	Ovalbumine
13	Conalbumine
11	Ovomucoide
3.5	Lysozyme
4	Ovoglobuline G3
4	Ovoglobuline G2
1.5	Ovomucine
0.8	Flavoproteine
0.5	Ovoglycoproteine
0.5	Ovomacroglobuline
0.1	Ovoinhibiteur
0. 5	Avidine

تصنيف البروتينات

تقسم البروتينات إلى مجموعتين:

- البروتينات المتجانسة Homoprotein وهي تحتوي حموض أمينية فقط : الألبومينات

  الغلوبولينات

  الكولاجينات

  الفيبرينات

- البروتينات المتغايرة Heteroprotein وهي تحتوي أجزاء إضافية غير بروتينية مثل: الفوسفو بروتينات، الليبوبروتينات، النوكليوبروتينات، الغليكوبروتينات والبروتينات الصباغية

Homoproteins

- Simple Proteins
  - Yield only amino acids on hydrolysis and include the following classes
    - **Albumins**
    - **Globulins**
    - **Collagens**
    - **Fibrins**

Heteroproteins

- **Conjugated Proteins**
  - Contain an amino acid part combined with a non-protein material such as a lipid, nucleic acid, or carbohydrate
  - Some of the major conjugated proteins are as follows:
    - **Phospho proteins**
    - **Lipoproteins**
    - **Nucleoproteins**
    - **Glyco proteins,**
    - **Chromo proteins**

تمسخ البروتينات

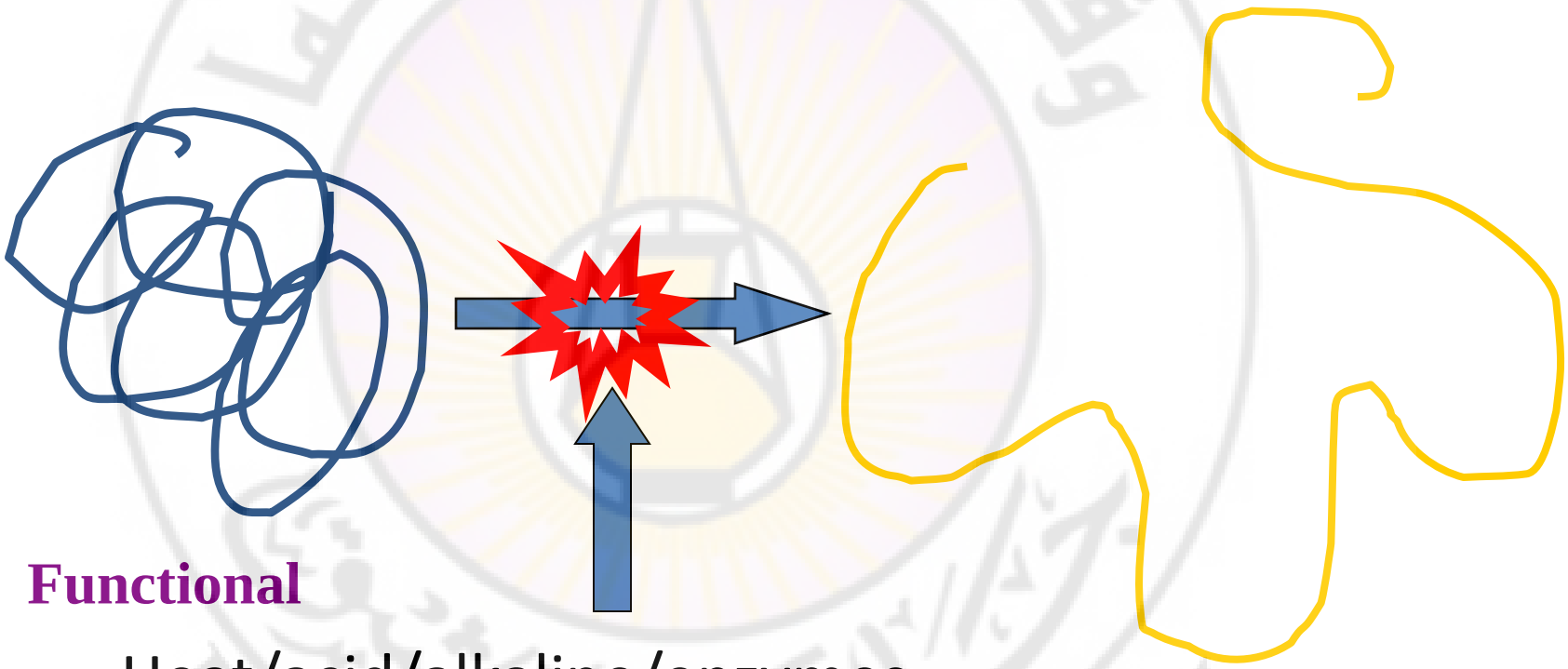
عوامل فيزيائية

- التسخين
- التبريد
- المعالجة الآلية
- الضغط الهيدروستاتيكي
- الإشعاع

عوامل كيميائية

- الحموض
- القلويات
- المعادن
- المحلات العضوية

Denaturation of Proteins



Result in alteration of the protein's three dimensional structure

الآثار المجملة لتمسخ البروتين

- تقليل ذوبانية البروتين
- تبديل قياس البروتين وشكله
- اكتساب البروتين قدرة أكبر على التفاعل
- تقليل فاعلية البروتين الحيوية
- ازدياد الحساسية للكهارل

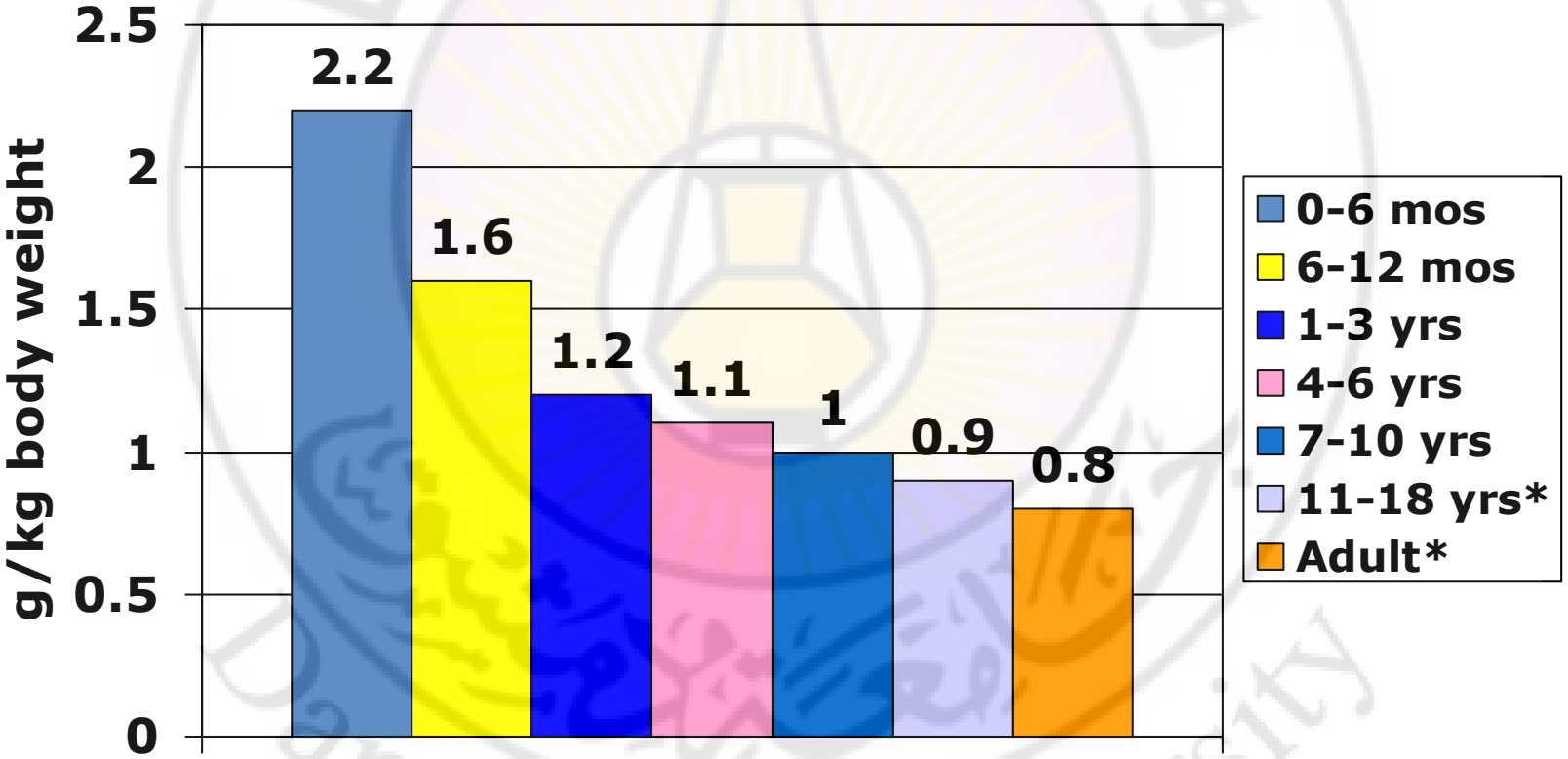
كم نحتاج من البروتينات ؟

- DRI

  - For adults: 0.8g/kg body weight/day
  - Minimum: 10% of total calories (< 35%)
  - Athletes may need slightly more

Damascus University

Protein Requirements by Age



RDA for Protein

0.8 gm of protein / kg of healthy body weight

$$\frac{154\ \text{lb}}{2.2\ \text{kg/lb}} = 70\ \text{kg}$$

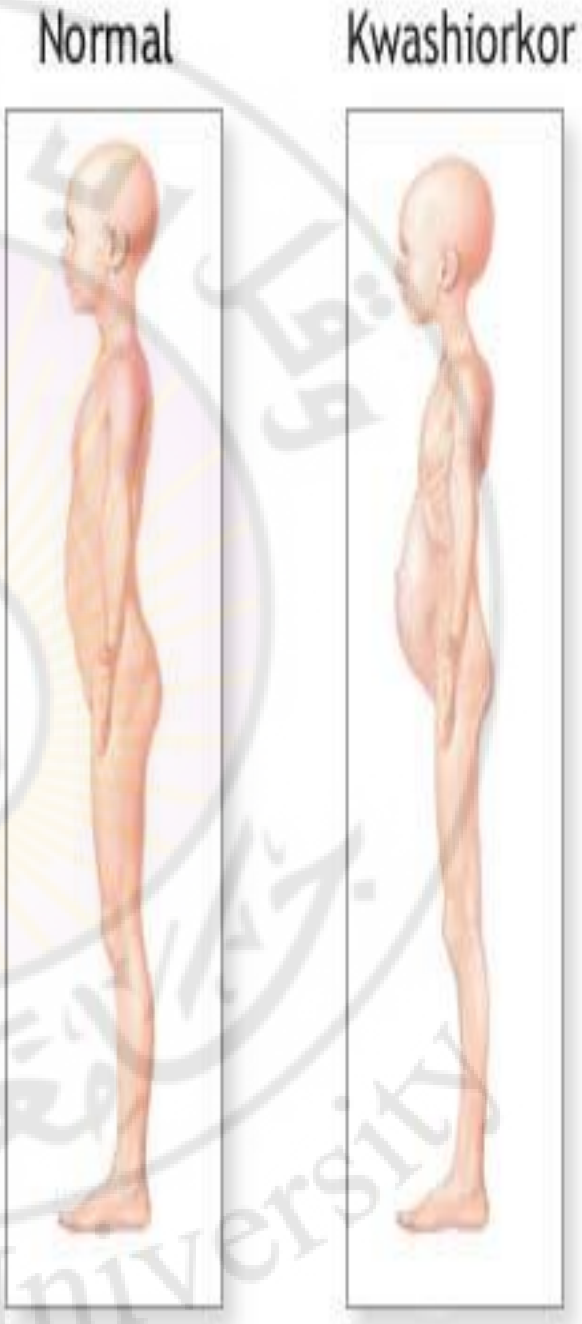
$$70\ \text{kg} * \boxed{0.8} = 56\ \text{g protein}$$

Protein Deficiency

1- Kwashiorkor
2- Marasmus (PEM)

Damascus University

Kwashiorkor is a condition resulting from inadequate protein intake.
Symptoms include fatigue, edema, muscle wasting ,liver enlargement,

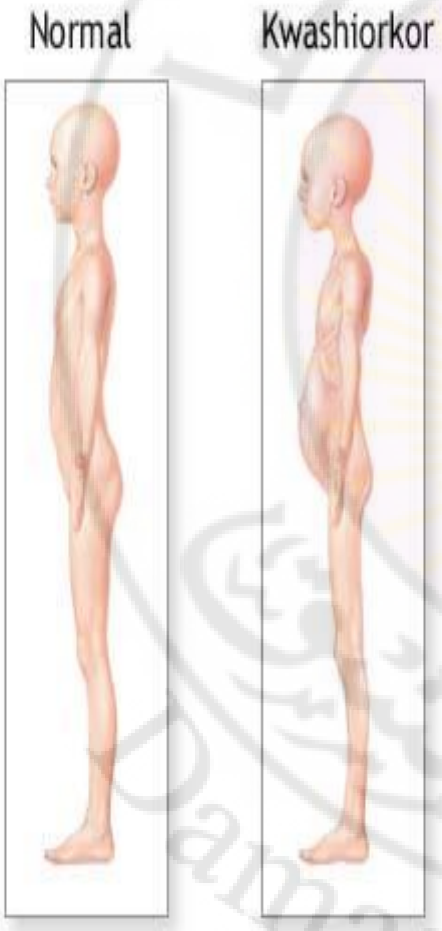


Malnutrition/ Kwashiorkor

السنة الأولى بعد الولادة
اتبعت والدته نظام غذائي
يتكون من عصير الفاكهة
وغيرها من الكربوهيدرات
فقير في البروتين. خسر
الطفل أكثر من ٥ كغ
وذمة معممة نموا، ناقصة
الصباغ
شعر مستقيم متناثر، و بقع
منتشرة متقشرة ناقصة
الصباغ

Damascus University

تظاهرات متلازمة Kwashiokor



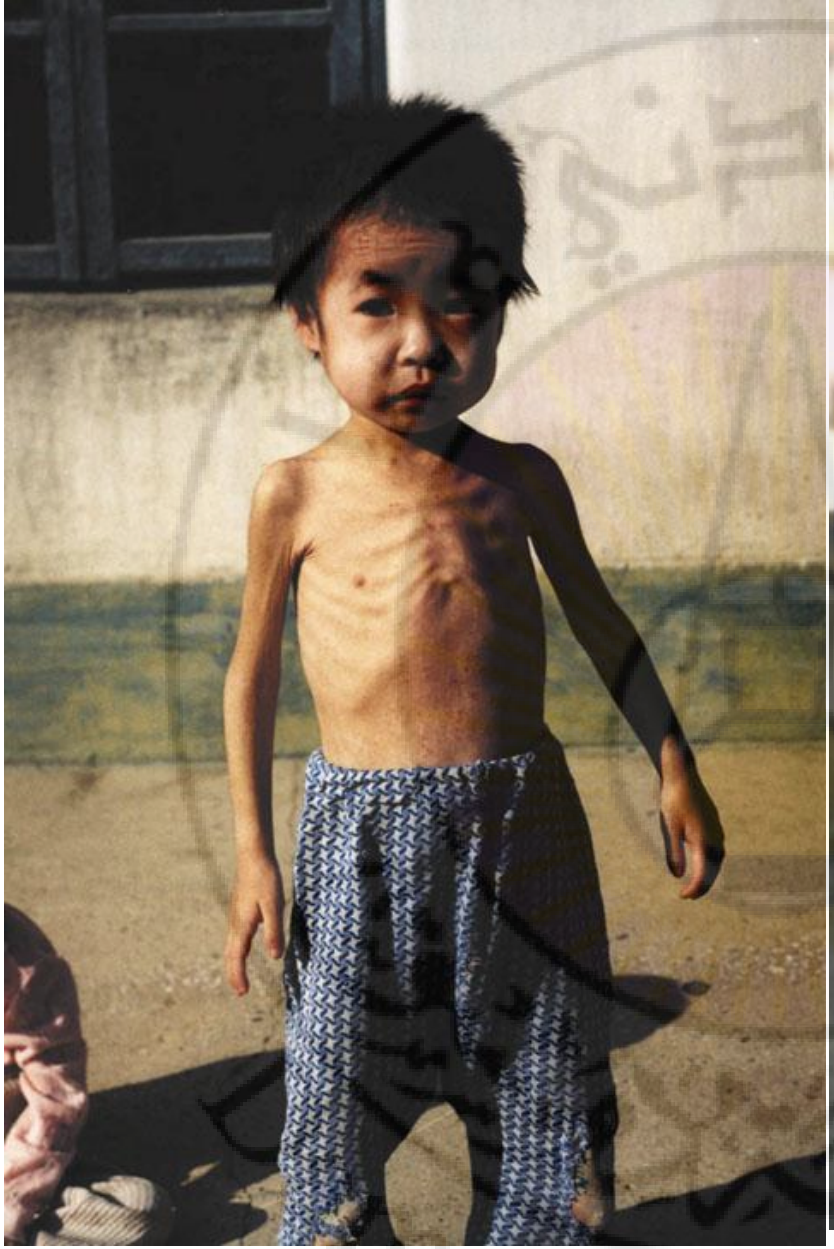
- خمول أو لامبالاة
- انخفاض كتلة العضلات
- وذمة ، بطن كبير ، إسهال
- التهاب الجلد
- تغيرات في صبغة الجلد؛ يقود لتوتر نفسي
- تغيرات الشعر - لون الشعر ق تصبح هشة
- كثرة الأخماج نتيجة نقص المناعة
- صدمة (المرحلة المتأخرة)
- غيبوبة (المرحلة المتأخرة)

ADAM.

Marasmus
General Energy Deficiency

- هزال تدريجي
- عوز كمي ونوعي من البروتين والطاقة والعناصر الغذائية.
- تحدث الكيتوزيه نتيجة لتدرك الكيتونات.
- الدهون قليلة أو معدومة تحت الجلد لعزل ضد البرد
- يفقد الجلد مرونته ورطوبته ، وتنتشر تقرحات معندة على الشفاء
- تأخر نمو عام وبالأخص الدماغ
- يحدث في الأفراد من جميع الأعمار.
- تحدث في المجاعات.

Marasmus



Marasmus

Kwashiorkor

Protein Determination

Damascus University

Dr. Lina Soubh

طرائق معايرة البروتين

1. Kjeldahl Method.
2. Dye Binding Method.
3. Biuret Method.
4. Lowry Method.
5. Ultraviolet Method.

KJELDAHL NITROGEN

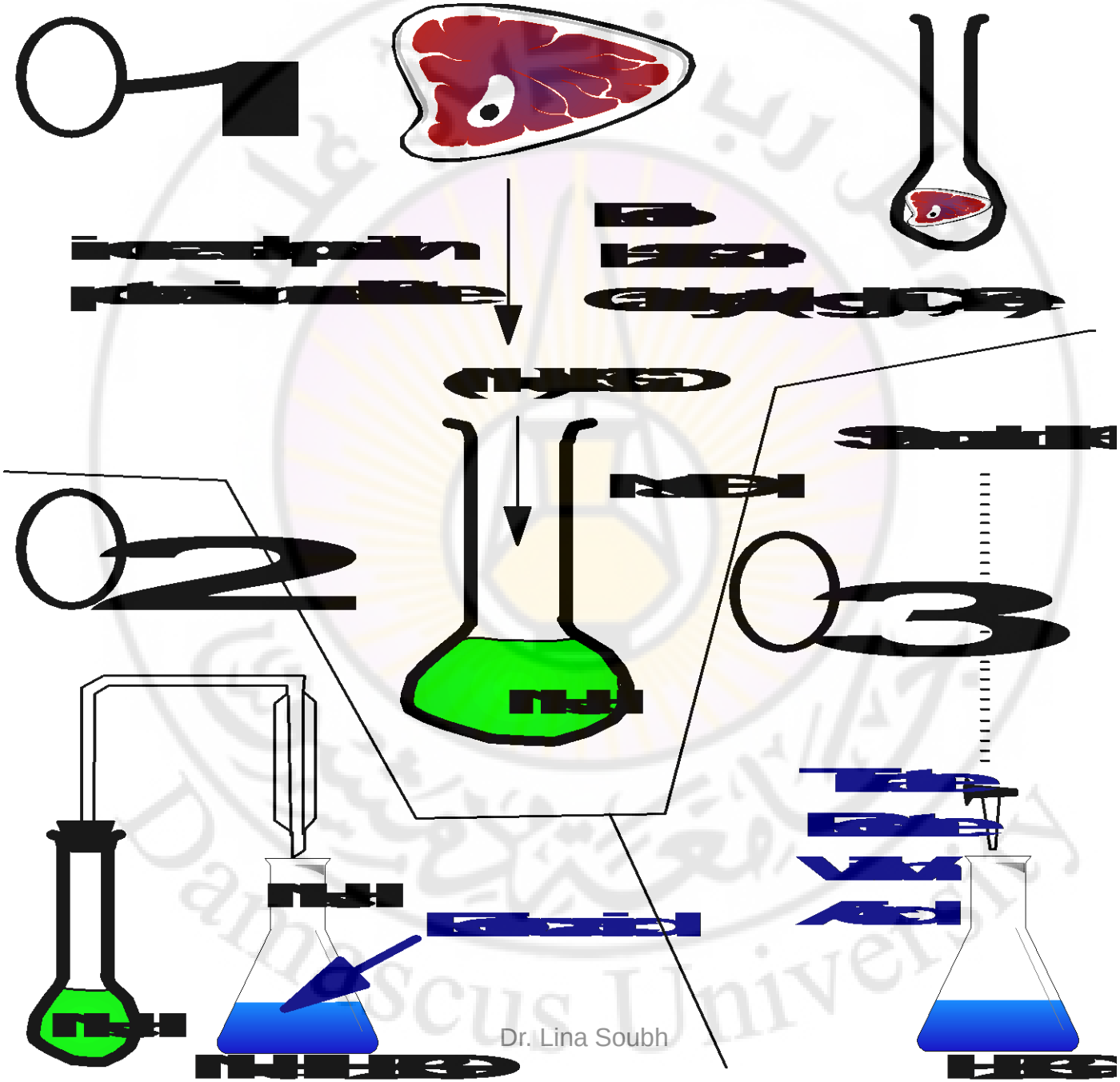
- تعتمد هذه الطريقة على تحرير النتروجين وتحويله إلى أمونيا، وفي الوقت نفسه يتأكسد الكربون والهيدروجين إلى ثاني أوكسيد الكربون والماء
- تلتقط الأمونيا هيدروجيناً بوجود حمض الكبريت مشكلةً كبريتات الأمونيوم
- يضاف بعد ذلك هيدروكسيد الصوديوم المركز إلى محلول كبريتات الأمونيوم وحمض الكبريت مما يرفع الـ pH محولاً الأمونيوم إلى أمونيا NH_3 والتي تنطلق بشكل غاز عند التسخين

- ينطلق غاز الأمونيا في وعاء يحتوي حمض البور بوجود مشعر أحمر الميتيل فيتحول النشادر إلى بورات الأمونيوم مما يغير لون المشعر من الأحمر إلى الأصفر (تسمى تلك المرحلة التقطير)
- المرحلة الثالثة هي مرحلة المعايرة حيث تتم معايرة بورات الأمونيوم باستخدام حمض كلور الماء المعلوم النظامية.

KJELDAHL NITROGEN

تتضمن طريقة كيلدال ثلاث مراحل:

- الهضم بالحمض والتحفيز
- التقطير بالبخار والقلوي
- المعايرة بالحمض والمشعرات



Damascus University

Kjeldahl Reactions

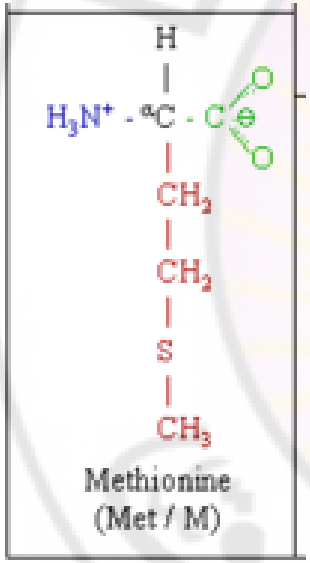
- Protein + H_2SO_4 → $(NH_4)_2SO_4$ (Digestion)
- NH_4^+ + NaOH →steam and heat→ NH_3 (g) + H_2O (Distillation)
- NH_3 (l) + H_3BO_3 → NH_4^+ + $H_2BO_3^-$ (Trapped)
- $H_2BO_3^-$ + HCl → H_3BO_3 (Titration)

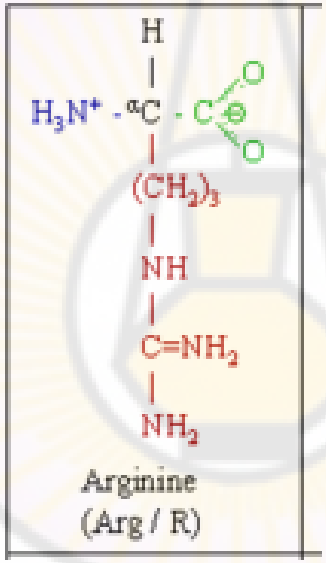
KJELDAHL NITROGEN

- Moles of HCl = moles NH3 = moles N in sample
- Since most proteins contain 16% N, the factor 6.25 corrects to convert % N to % protein.

- % N X 6.25 = % Protein or
- % N / 0.16 = % Protein
- Deviations:
- Wheat: 5.70; Milk: 6.38; Gelatin: 5.55
- The higher the protein, the lower the “factor”, therefore you need to use the right correction/multiplication factor.

KJELDAHL NITROGEN





The actual Nitrogen content of a protein is dependent on the Nitrogen content of the individual amino acids.

More Conversion Factors

- Whole wheat cereals = 5.83
- Flour = 5.70
- Pasta = 5.70
- Bran = 6.31
- Rice = 5.95
- Nuts/Seeds = 5.46
- Soya = 5.71

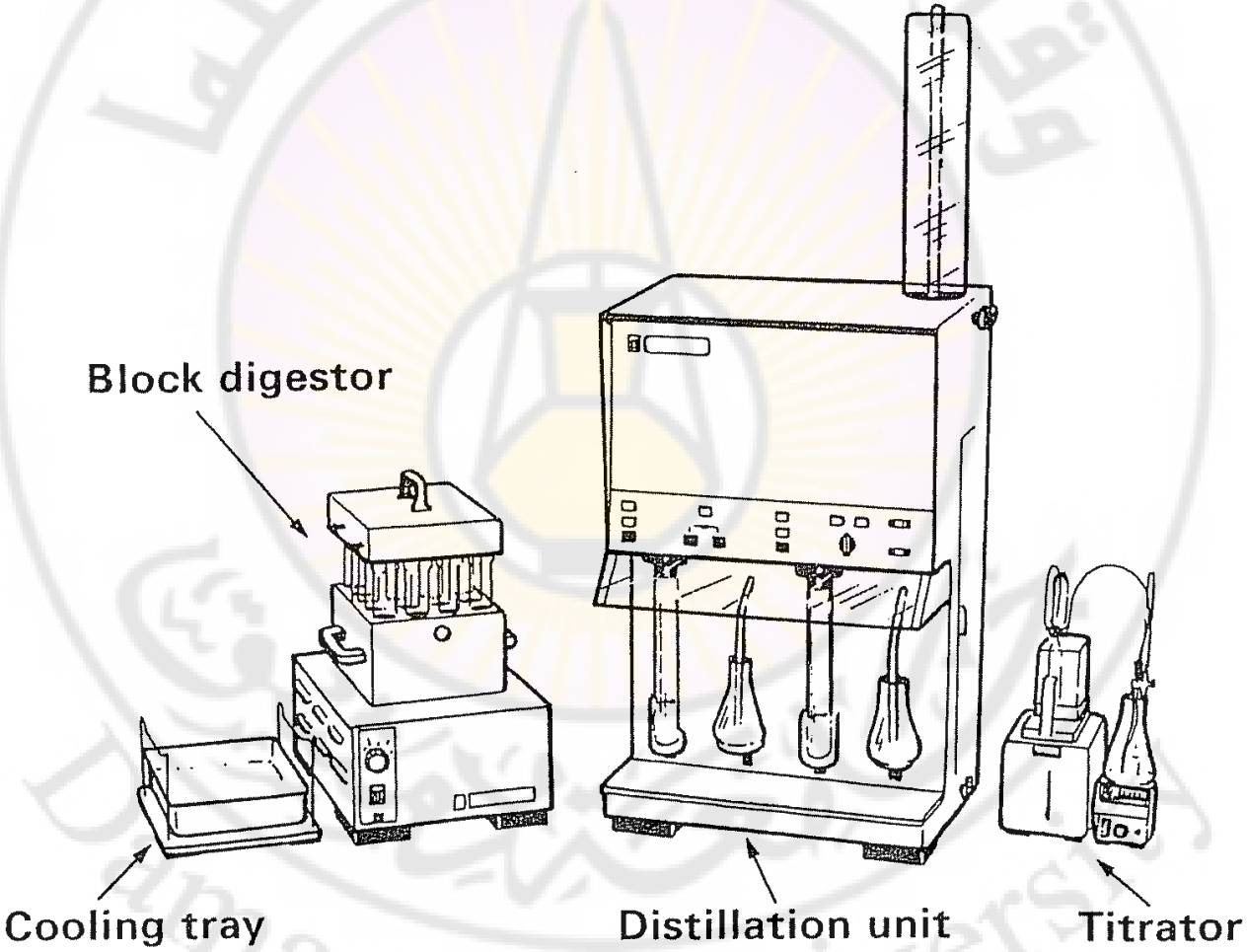
محاسن طريقة كيلدال

- قابلة للتطبيق في معظم عينات الطعام
- بسيطة وغير مكلفة
- مقبولة كطريقة رسمية
- يمكن أن تقيس ميليغرامات من البروتين

مساوئ الطريقة

- تقيس اجمالي النتروجين لا البروتين
- مستهلكة للوقت
- دقتها ضعيفة
- تتضمن استخدام مواد آكالة (خطيرة)

Tecator Kjeltec system for the determination of organic nitrogen.



Digestion Unit

Distillation Unit

Nessler Method

In place of titration with acid ammonia or nitrogen can be quantitated by Nessler reagent. Orange color is resulted and can be measured at λ = 380 nm.

Nessler reagent consist of mercuric iodide and potassium iodide)

طريقة القطب النوعي

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

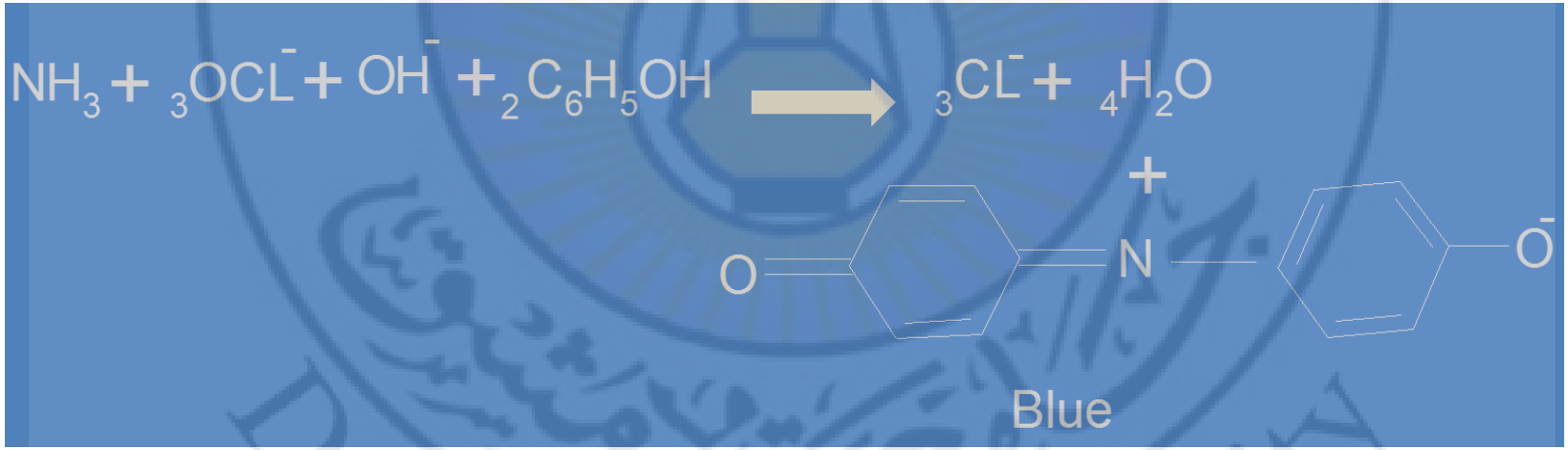
$$E = E_0 - 2.303\ RT / F \ Log\ [NH_3]$$

$$2.303\ RT / F = 59.2$$

$$E = E_0 - 59.2\ Log\ [NH_3]$$

طريقة بيرتيلو Berthelot Reaction

- تتضمن تلك الطريقة تفاعل الأمونيا مع هيبو كلوريت الفينول لإعطاء معقد الأندوفينول ذي اللون الأزرق
- = λ630 nm



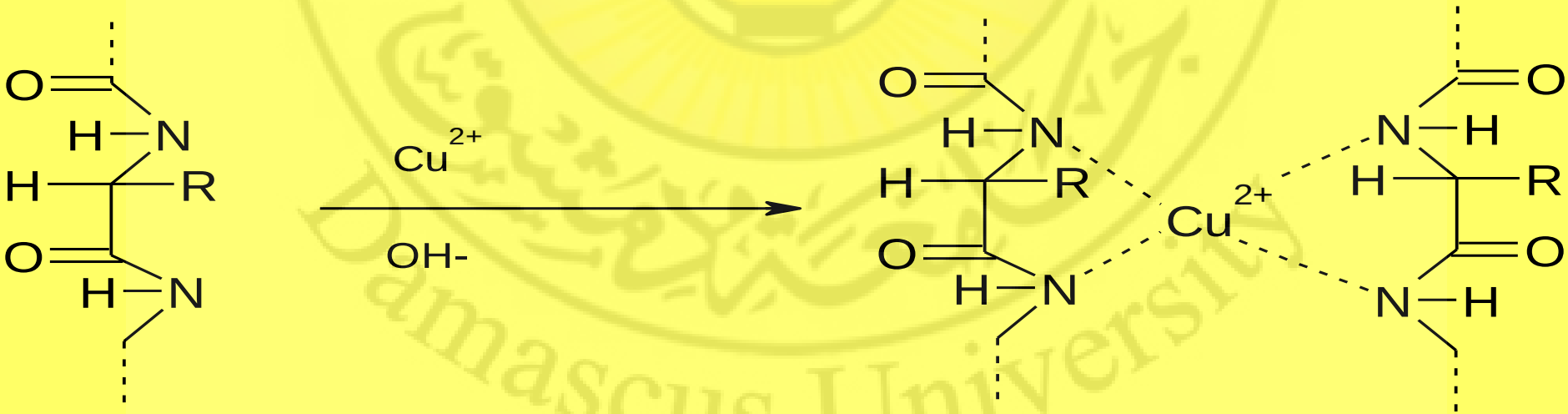
طريقة بيوريه Biuret Method

تعتمد على أن شوارد النحاس تشكل في محلول قلوي معقداً مع الروابط الببتدية ذا لون بنفسجي وردي يقاس في طول موجة ٥٤٠ نم

Measure the intensity of color at 540 nm.

Biuret Method

- Cupric ions react with peptide bonds under alkaline conditions
- (copper sulfate + K-Na-tartrate + alkali)
- Measure color in SPEC at 540 nm



Purple biuret complex

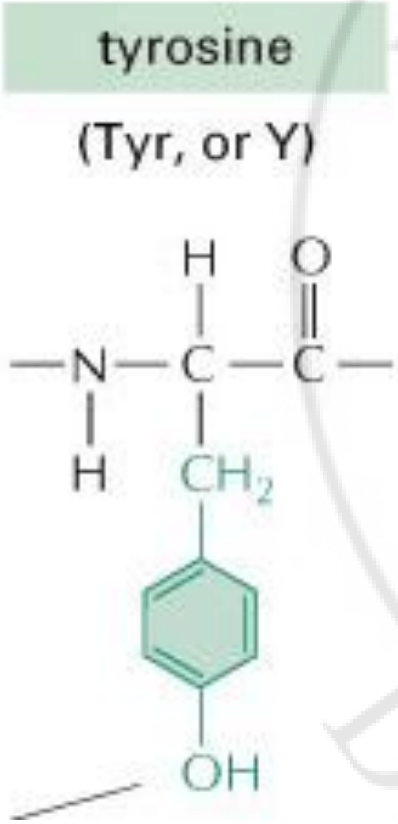
محاسن طريقة بيوريه

- أرخص واسرع من طريقة كيلدال
- لا تقيس النتروجين غير البروتيني

مساوئ الطريقة

- غير حساسة (٢- ٤ ملغ)
- تتداخل مع الأصبغة الصفراوية
- تتداخل مع السكريات
- يمكن للبيدات أن تؤثر في صفاء المحلول
- يجب أن يكون البروتين منحلاً

طريقة لوري LOWRY METHOD



- هي طريقة لونية
- تعتمد على أن بعض الحموض الأمينية الفينولية كالتيروزين والتريبتوفان في بروتين ما ترجع كاشف حمض الفوسفومولبديك- فوسفو تنغستيك ويدعى (الفولين – سيوكالتو)
- تم ربط هذه الطريقة مع طريقة بيوريه، فإذا تم وضع كبريتات النحاس مع طرطرات الصوديوم والبوتاسيوم في محلول قلوي يتحول النحاس إلى نحاسي فتقوم تلك الشوارد بإرجاع كاشف الفولين

- Lowry method

Basis **Nitrogen and Cu (II) ions**

Under Alkaline

$$N + Cu(II) \xrightarrow{NaOH} CU(I) \longrightarrow CU(II)$$

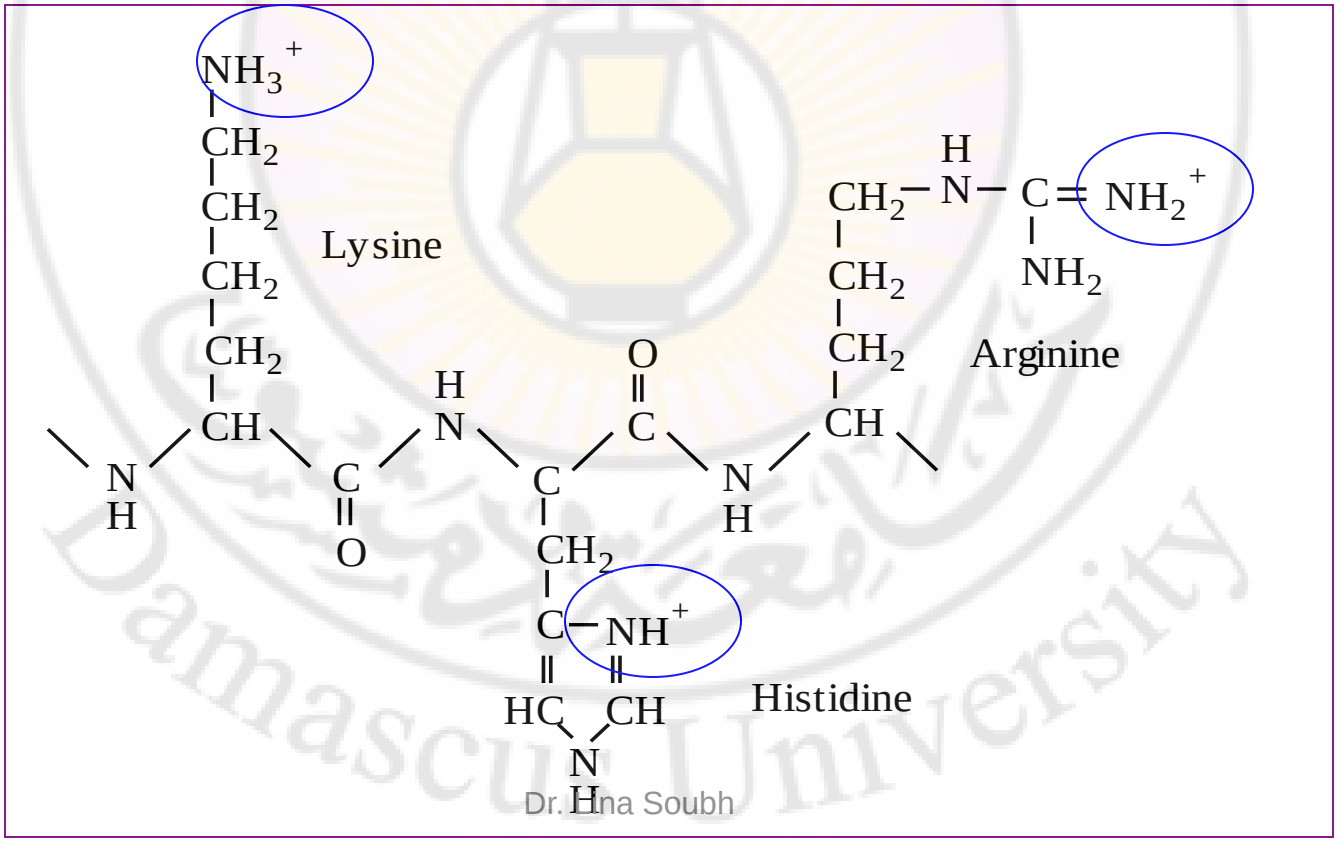
Protein

محاسن طريقة لوري

- أكثر الطرق الطيفية حساسية لتحديد إجمالي البروتين
- أكثر نوعية
- سريعة نسبياً إذ تحتاج مابين ساعة إلى ساعتين
- تستخدم في المجالات الحيوية بشكل واسع

طريقة ضم الصباغ Dye Binding Method

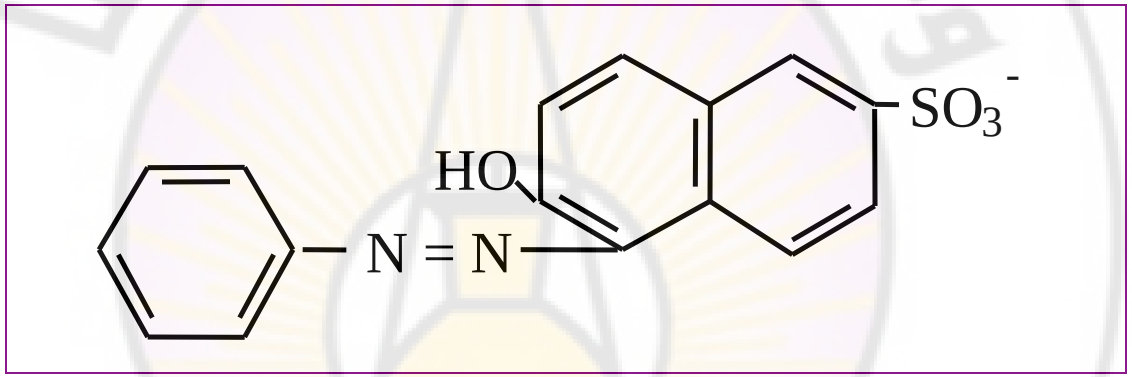
- يعتمد مبدأ الطريقة على أنه في pH منخفض تكتسب المجموعات الأساسية في البروتين شحنة موجبة يمكن أن ترتبط بصباغ مشحون بشحنة سالبة



Dr. Lina Soubh

Dye Binding Method

Acid Orange 12:

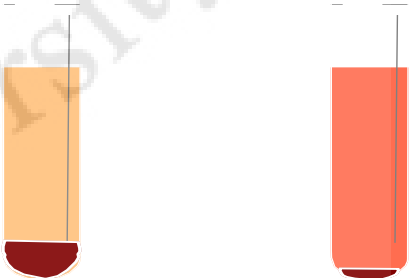


- مزج البروتين والصباغ وإضافة وقاء ذو pH= 2
- الترشيح والتثفيل
- قياي امتصاصي الرشاحة

DYE BINDING METHOD

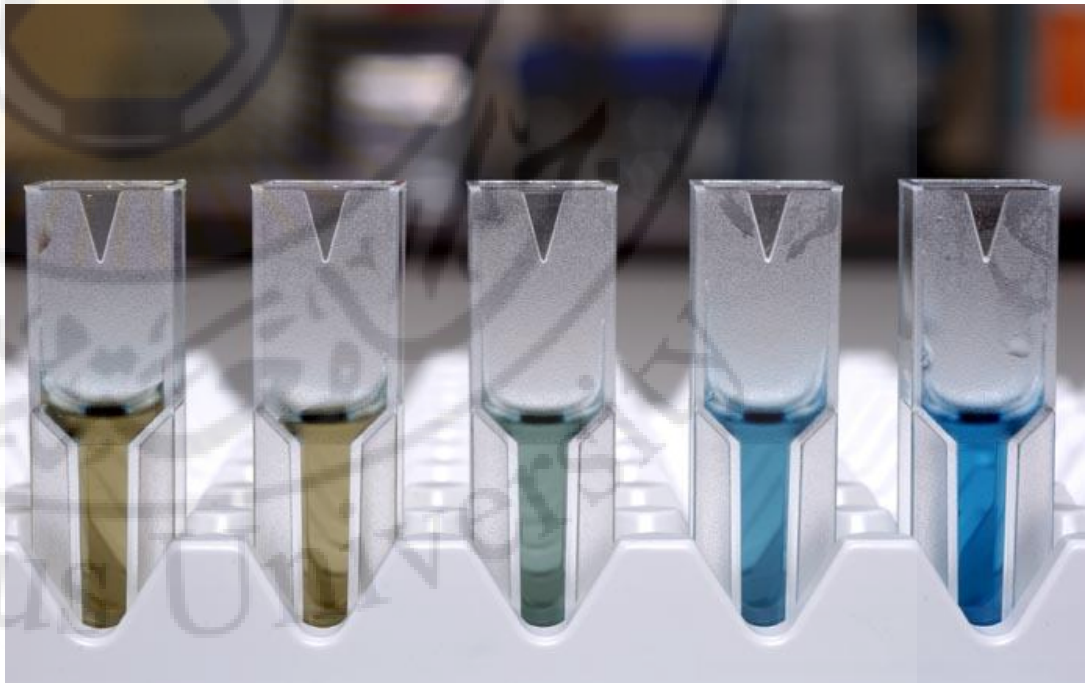
- Proteins will bind to certain types of dye. When this binding occurs, the protein-dye complex will precipitate.
- The unbound dye is then easily determined with a spectrophotometer using a standard curve with varying dye concentrations.
- Using the amount of dye initially added to the protein solution, the amount of protein can be calculated.

More Protein,
Less Color

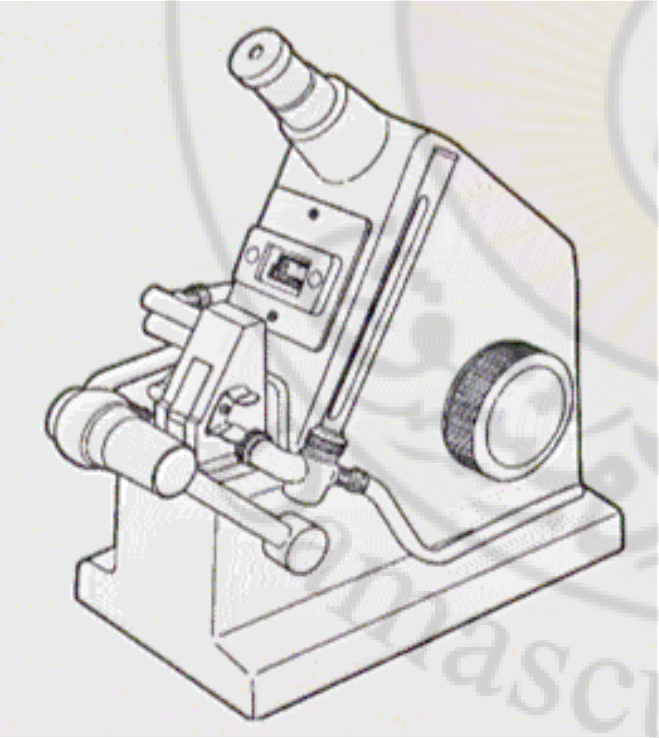


Bradford assay-Coomassie Brilliant Blue

- Coomassie Brilliant Blue solution will directly bind to specific amino acids and protein tertiary structures
- The dye's color changes from reddish-brown to blue
- Absorbance at 595 nm read.



Refractometer



- By holding the nature of the compound, temperature, and wavelength of light constant, the concentration of the compound can be determined by measuring the refractive index with <u>refractometer</u>

PROTEIN QUALITY
جودة البروتين

Methods for Evaluating Protein Quality of Food Proteins

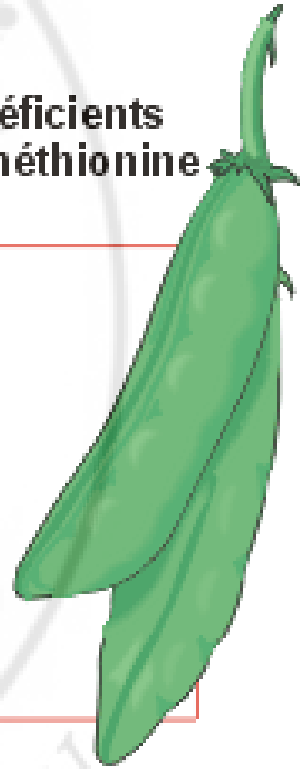
Dr. Lina Soubh

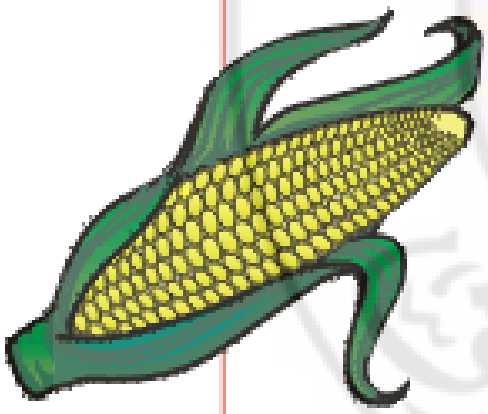
	Ile	Lys	Met	Trp
Legumes				
Grains				
Together				

© 2006 Wadsworth - Thomson

جودة البروتينات

Les haricots sont déficients en tryptophane et méthionine





Tryptophane
Méthionine
Valine
Thréonine
Phénylalanine
Leucine
Isoleucine
Lysine

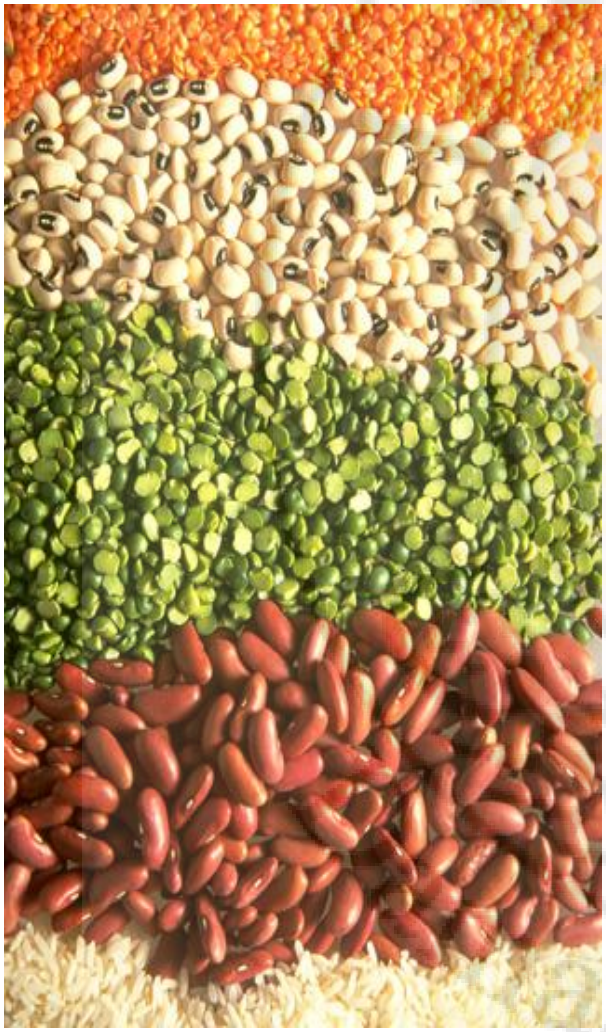
Tryptophane
Méthionine
Valine
Thréonine
Phénylalanine
Leucine
Isoleucine
Lysine

Le maïs est déficient en Isoleucine et lysine

G. Bourbomais

Consommés ensemble, l'un apporte ce qui manque à l'autre et vice-versa

البروتينات ذات الجودة المنخفضة



- البروتينات غير الكاملة
- ارتباط منخفض لحمض أميني أو أكثر
- محدودية الحموض الأمينية
- البروتينات النباتية

Limiting Amino Acid

C is the limiting amino acid in this example

CCCCC

AAAAAAAA

RRRRRR

CAR CAR CAR

CAR CAR

R

A A A

Complementary Protein

Food 1

CC

AAAA

RRR

Food 2

CCCC

AA

RRR

CAR CAR CAR CAR

CAR CAR

Evaluating of protein quality

Protein digestibility

what proportion of the protein consumed is digested?

There are several reasons for the limited digestibility of certain proteins:

- Protein conformation
- Antinutritional factors
- Size and surface of the protein particle
- Bound to metals, lipids, nucleic acids, cellulose or other polysaccharides, can be partially limited in digestibility

$$\textit{Protein digestibility} = \frac{N\ \textit{absorbed}}{N\ \textit{intake}} \times 100$$

METHODS FOR EVALUATING PROTEIN QUALITY

- Biologic value (BV)
- protein utilisation (NPU)
- Protein efficiency ratio (PER)
- **New** methodology is
  - Protein digestibility-corrected amino acid score (PDCAAS)

- Biological value is a method using nitrogen balance techniques to determine the amount of absorbed nitrogen that is retained in the body for repair and maintenance.

$$BV = \frac{\text{retained } N}{\text{absorbed } N} \times 100$$

Net Protein Utilization (NPU)

- Net protein utilisation is based on a combination of biologic value and the food protein's digestibility.

$$NPU = \frac{\text{retained N}}{\text{N-application}} \times 100$$

Protein efficiency ratio (PER

- Protein efficiency ratio (PER) is based on the weight gain of a growing rat divided by its intake of a particular food protein during the test period

$$PER = \frac{wt\ gain\ of\ \ test\ group + wt\ loss\ of\ \ basal\ diet\ group}{Protein\ intake}$$

Evaluating of protein quality

Chemical score

$$\textit{Chemical score} = \frac{\text{g of limited } \textit{amino acid in test protein}}{\text{g of limited } \textit{amino acid in reference protein}} \times 100$$

Protein digestibility-corrected amino acid score (PDCAAS)

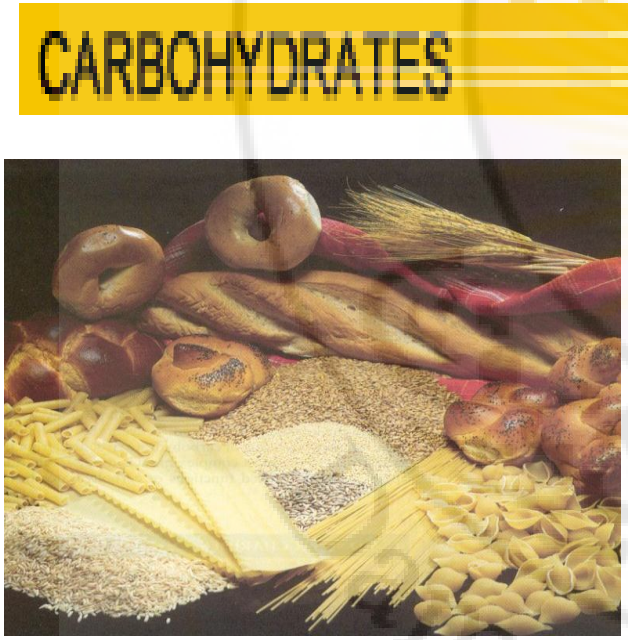
- Protein digestibility-corrected amino acid score, or PDCAAS, is a new, and potentially more accurate method for evaluating the quality of food proteins. It is based on a food protein's amino acid content, its true digestibility, and its ability to supply indispensable amino acids in amounts adequate to meet the amino acid requirements of a 2- to 5-year old child, the age group used as the standard.

$$AAS = \frac{\%\ \text{amino acid in test protein}}{\%\ \text{corresponding amino acid requirement}}$$

Protein source	Digestibility (%)	PER	BV	NPU
Egg	97	3.9	94	94
Milk	95	3.1	84	82
Meat, Fish	94	3.5	76	79
Rice	88	2	73	70
Soybean	95	2.3	73	61

Damascus University

Carbohydrates



السكريات

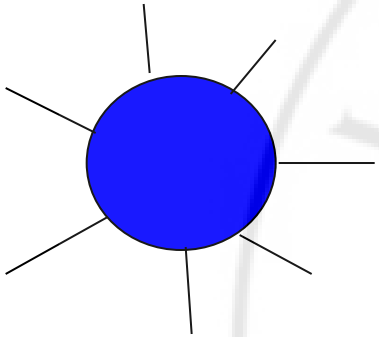
Dr. Lina Soubh

Damascus University

- تتشكل السكريات في النباتات من خلال عملية التركيب الضوئي وهي مصدر مهم للطاقة.
- للسكريات وظائف مهمة في فيزيولوجيا البشر وهي جزء من الغليكوبروتينات والغليكولبيدات.

Photosynthesis التركيب الضوئي

Sun's energy becomes part of glucose molecule



energy
Carbon dioxide
Water
Chlorophyll

→ GLUCOSE

$$6\ CO_2 + 6\ H_20 + \text{energy (sun)} \longrightarrow C_6H_{12}O_6 + 6\ O_2$$

Nomenclature
الصيغة العامة للسكريات

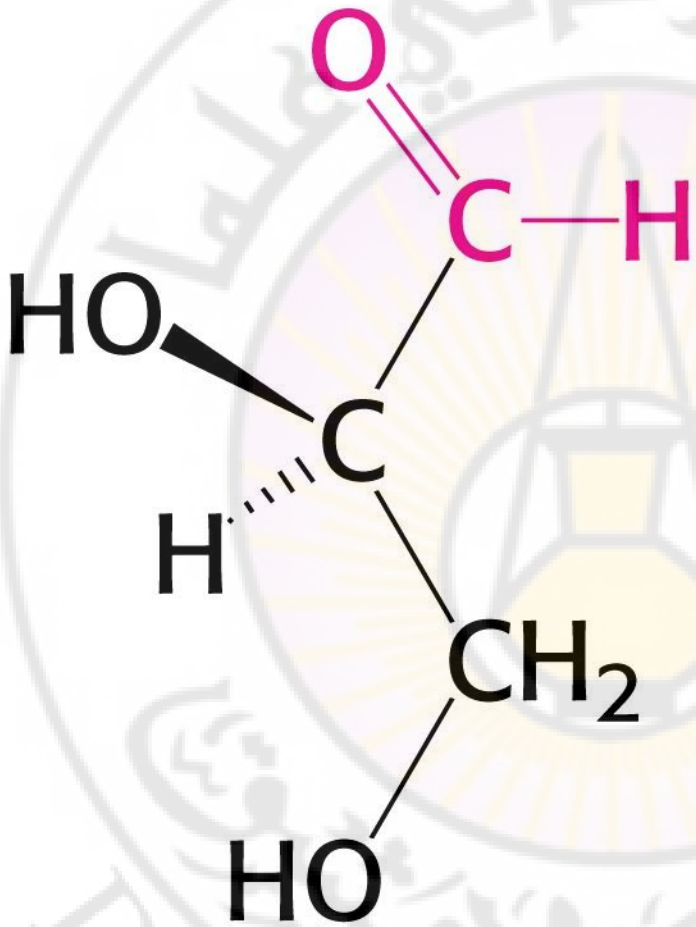
$$C_n(H_2O)_n$$

Monosaccharides

المجموعات الوظيفية Functional Groups

- السكاكر الألدوزية: تحوي مجموعة ألدهيدية. السكاكر الأحادية التي تنتمي إلى هذه المجموعة هي الغلوكوز ، الغالاكتوز، الريبوز والغليسر ألدهيد.
- السكاكر الكيتوزية: تحوي مجموعة كيتونية. السكر الأحادي الأهم في هذه المجموعة هو الفركتوز.

D-Glyceraldehyde

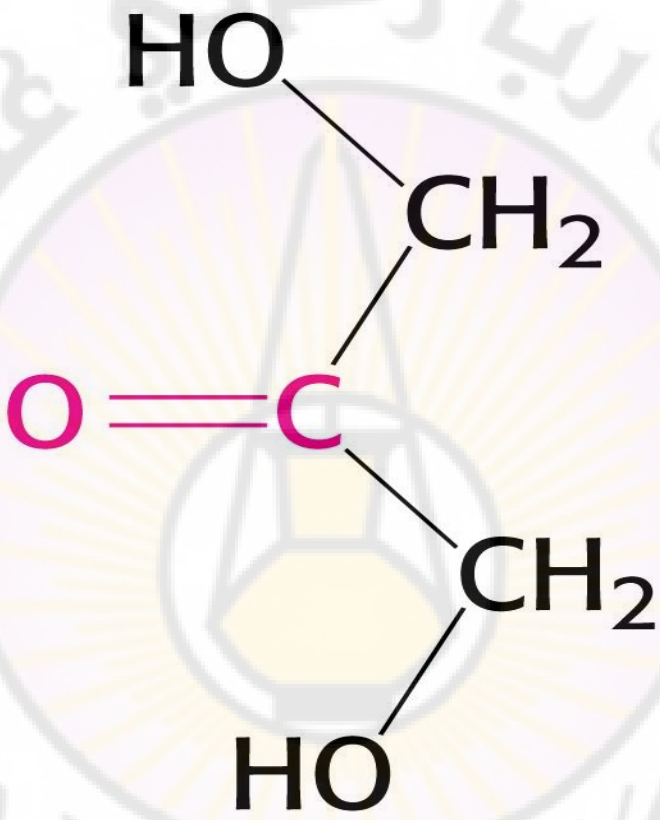


Aldehyde group

D-Glyceraldehyde
(an aldose)

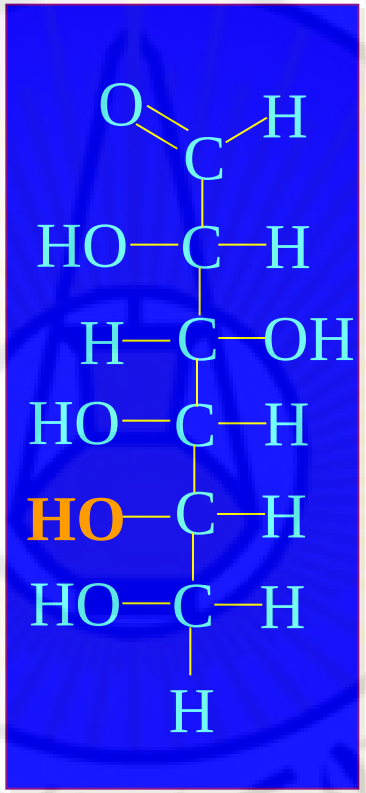
Dihydroxyacetone

Keto group

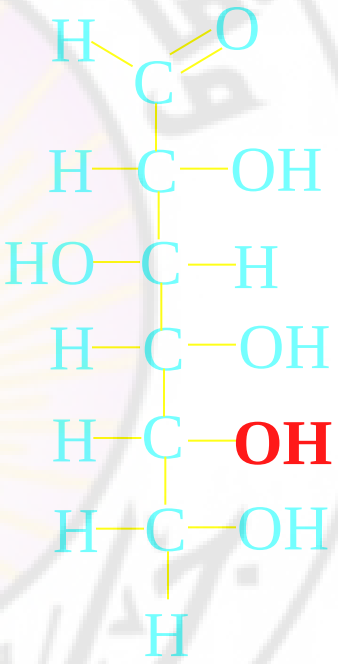


Dihydroxyacetone
(a ketose)

Your basic mirror



L-Glucose



D-Glucose

Damascus University

Carbohydrates - Classification

Monosaccharides	Disaccharides	Polysaccharides
Glucose	Sucrose	Starch
Galactose	Maltose	Glycogen
Fructose	Lactose	Cellulose
Ribose		

Common Carbohydrates

الاسم	اشتقاق الاسم ومصادر السكر
السكاكر الأحادية	
الغلوكوز	اشتق من الكلمة اليونانية التي تعني النبيذ الحلو، يدعى أيضاً سكر العنب، سكر الدم، الديكستروز
الغالاكتوز	اشتق من الكلمة اليونانية galact ويوجد كمركب في الحليب
الفركتوز	اشتق من كلمة لاتينية تعني الفواكه fructus يغرف أيضاً باسم الليفولوز، يوجد في الفواكه والعسل، احلى من السكروز ويدعى سكر الفواكه
الريبوز	يوجد في بنية الـ DNA والـ RNA

الاسم	اشتقاق الاسم ومصادر السكر
السكاكر الثنائية	
السكروز	كلمة فرنسية للسكر sucre وهو سكر ثنائي يحوي الغلوكوز والفركتوز، يدعى أيضاً سكر المائدة، سكر القصب، سكر الشمندر
اللاكتوز	اشتق من الكلمة اللاتينية lact التي تعني الحليب وهو سكر ثنائي يوجد في الحليب يحوي الغلوكوز والغالاكتوز، يدعى سكر الحليب
المالتوز	كلمة فرنسية للشعير malt وهو سكر ثنائي يحوي وحدتين من الغلوكوز يوجد في الحبوب المستنبتة المستخدمة في صناعة البيرة ويدعى سكر الشعير

أشهر السكاكر الثلاثية trisaccharides هو الرافينوز Raffinose

الاسم	اشتقاق الاسم ومصادر السكر
عديدات السكريد الشائعة	
النشاء	تخزن النباتات الغلوكوز بشكل عديد سكريد هو النشاء. الحبوب كالقمح، الأرز، الشوفان، الذرة، الشعير بالإضافة إلى الدرنات كالبطاطا غنية بالنشاء
السيللوز	المكون الرئيس في جدران الخلايا الصلبة في النباتات هو السيللوز وهو بوليمير عديد سكريد خطي يمتلك العديد من وحدات السكر الحادي الغلوكوز
الغليكوجين	هو مخزن الغلوكوز في الحيوانات والبشر وهو يضاهي النشاء في النباتات، يصنع الغليكوجين ويخزن بشكل رئيس في الكبد والعضلات

Classification تصنيف السكاكر

simple carbohydrats

- **Number of Carbons عدد ذرات الكربون**

  Tetrose
  Pentose
  Hexose
  Heptose

- **According to Functional Groups**

  تبعاً للمجموعة الوظيفية

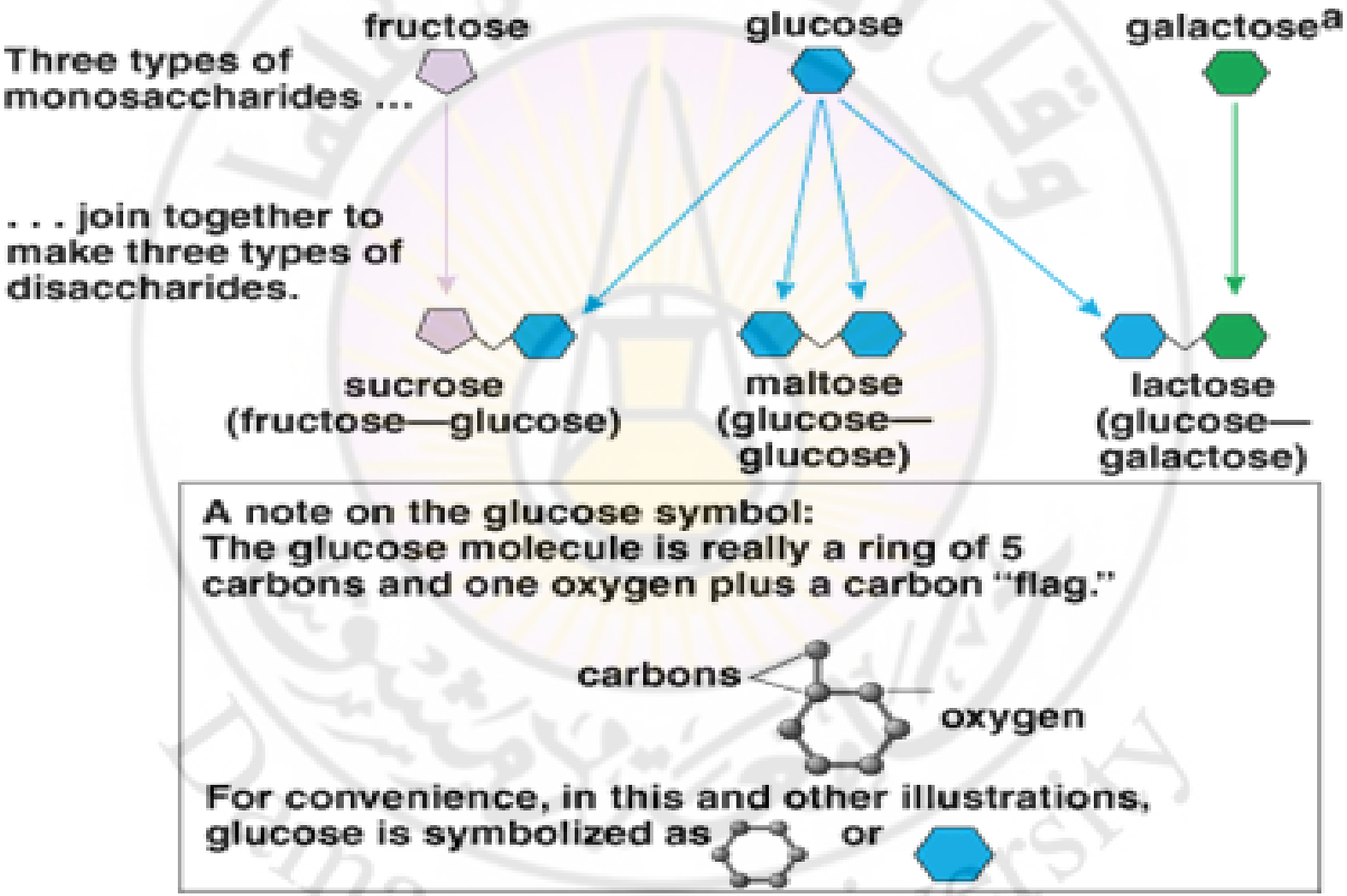
  -Aldoses

  -Ketoses

Classification

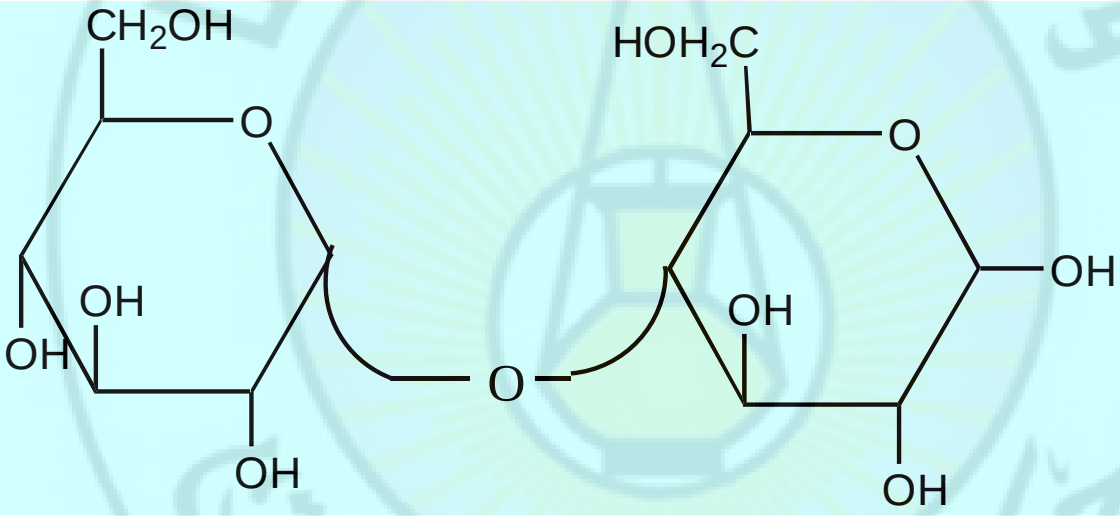
- Holosides السكاكر المتجانسة
  - ١ – Oligosides
  - ٢ - Polysides
- Heterosides السكاكر المتغايرة
  - ١ – O – Heterosides
  - ٢ – N – Heterosides
  - ٣ – C - Heterosides
  - ٤ – S - Heterosides

Disaccharides



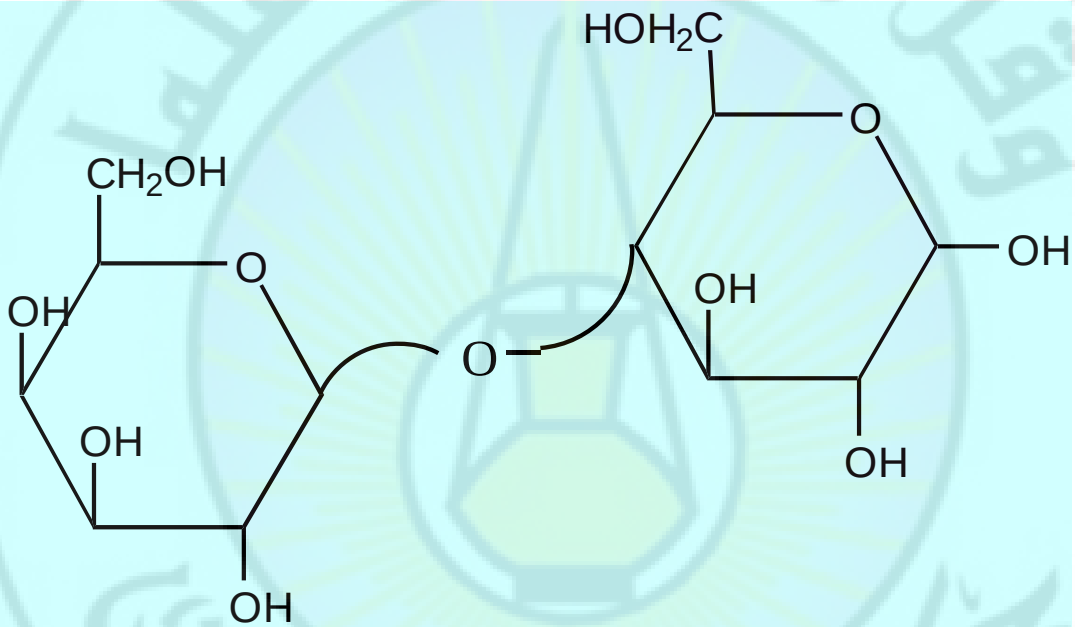
©1999 Wadsworth Publishing Company/ITP

Maltose



- سكر مرجع Reducing sugar
- يستخدم كمحلي خفيف Used sparingly as a mild sweetener
- يستحصل من حلمهة النشاء Obtained from starch hydrolysis
- يتألف من وحدتي غلوكوز بارتباط من نوع α-1,4

Lactose



- Sources: milks مصدره الحليب
  4.5-4.8% in cow milk & 7% in human milk
- Lactose stimulates intestinal adsorption & retention of calcium

عدم تحمل اللاكتوز Lactose intolerance

- **Lactose → D-glucose + D-galactose**

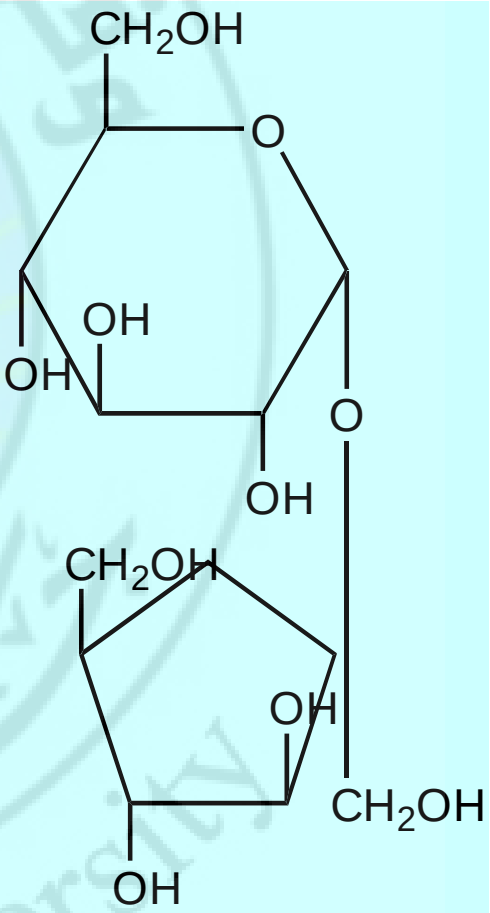
  lactase (a β-galactosidase)

- **Lactose → lactic acids**

عدم تحمل اللاكتوز هو متلازمة سريرية تحدث حينما يتحلمه اللاكتوز جزئياً بسبب عوز اللاكتاز، متظاهراً بتطبل في البطن وغثيان وإسهال وتقيؤ عقب تناول الحليب

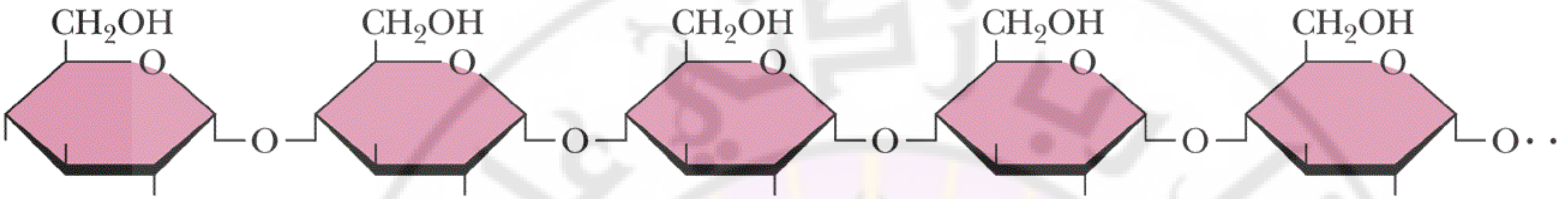
Sucrose

- Non-reducing sugar سكر غير مرجع
- Sweetener محلي
- Energy source for human beings
  مصدر للطاقة عند البشر
- Principal sources: sugar cane
  & sugar beets
  المصادر الرئيسة له قصب السكر والشمندر السكري

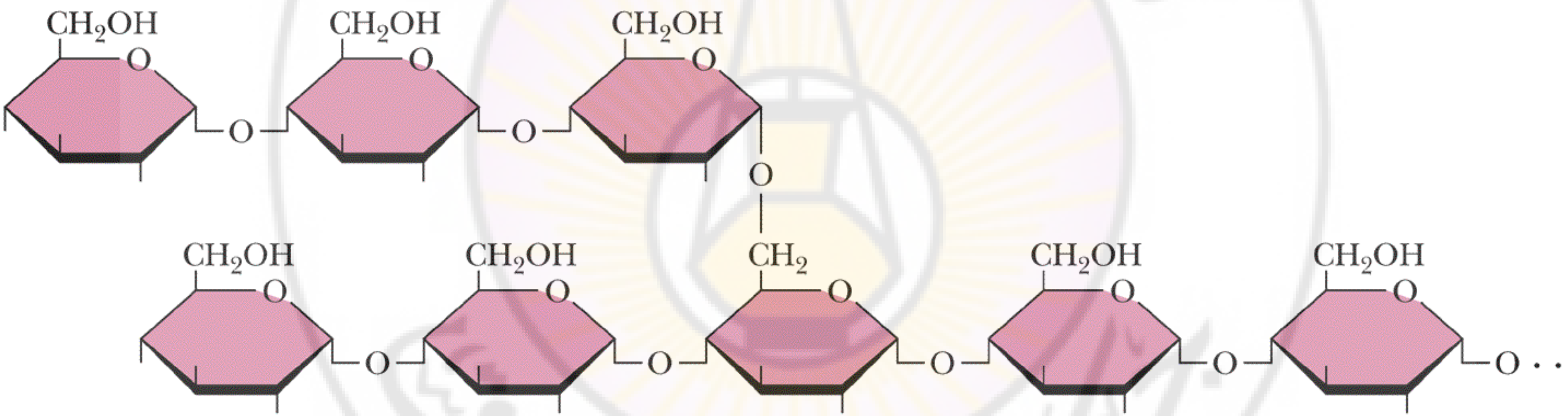


النشاء STARCH

- يتألف النشاء من الأميلوز والأميلوبكتين
- الأميلوز: يتألف من D- غليكوبيرانوز مع روابط α-1,4 بين وحدات الغلوكوز فيشكل سلسلة خطية، وعموماً تحتوي سلسلة الأميلوز ٢٠٠ إلى ٢٥٠٠ وحدة.
- الأميلوبكتين: يتألف كذلك من وحدات الغلوكوز لكنها تمتلك في كل ١٢-١٥ وحدة رابطة α-1,6 مما يؤدي إلى تشكل تفرعات لذا يكون الأميلوبكتين متشعباً



Amylose



Amylopectin

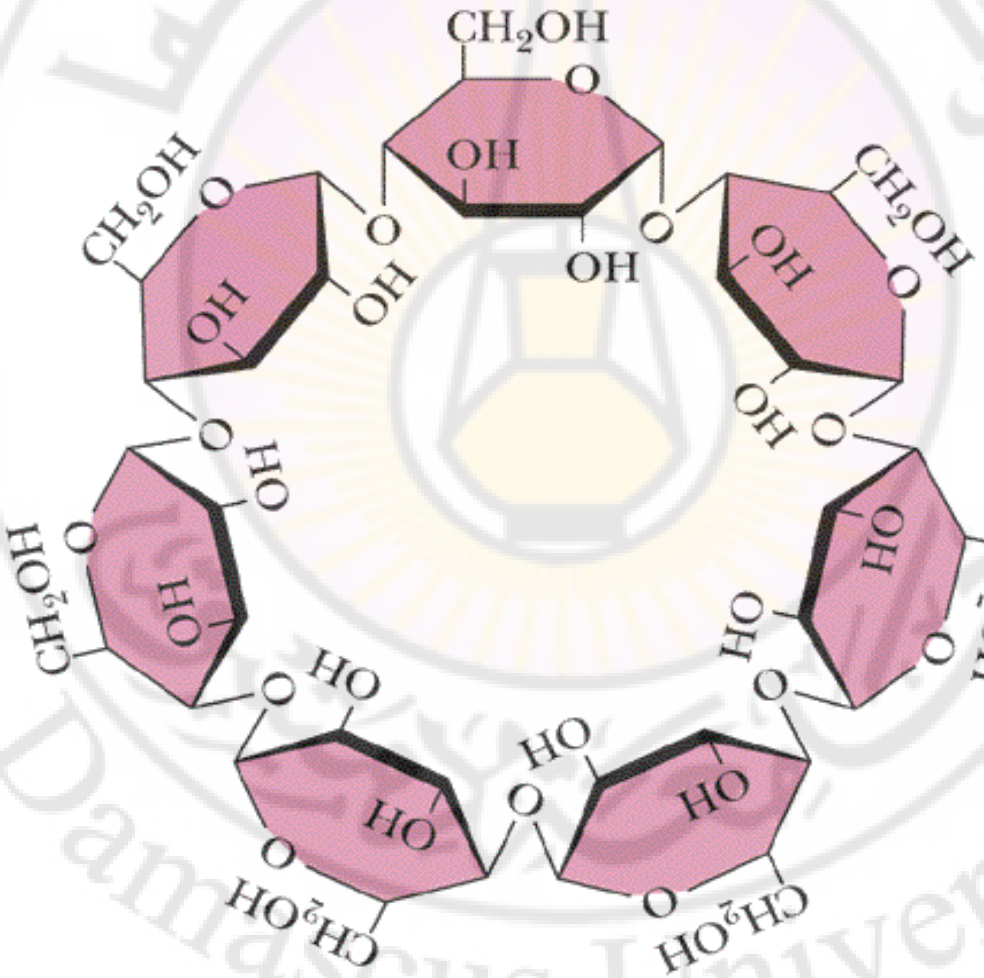
Amylose and amylopectin are the 2 forms of starch. Amylopectin is a highly branched structure, with branches occurring every 12 to 30 residues

Damascus University

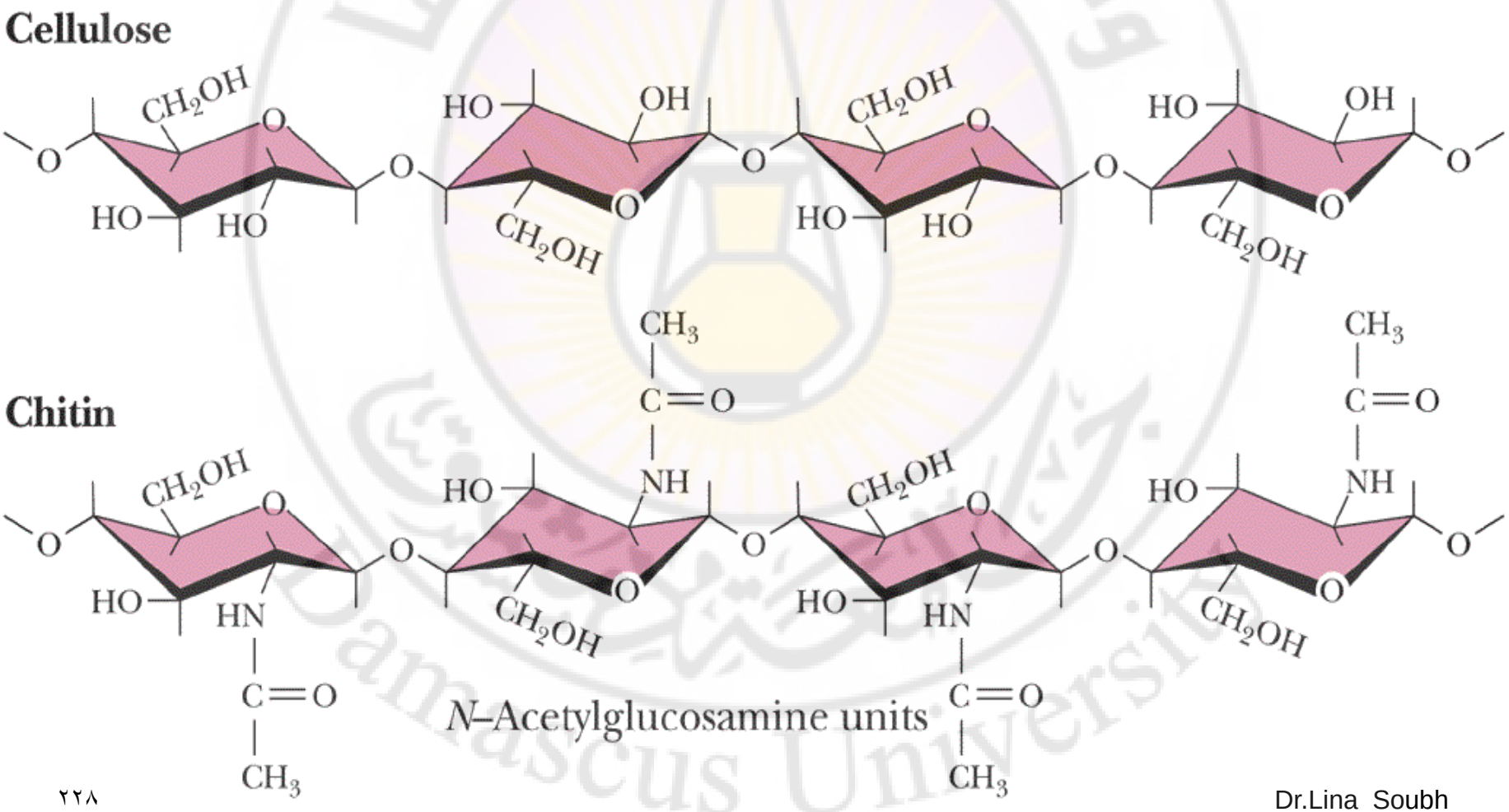
Structures of some oligosaccharides

starch

Cycloheptaamylose (a breakdown product of useful in chromatographic separations)

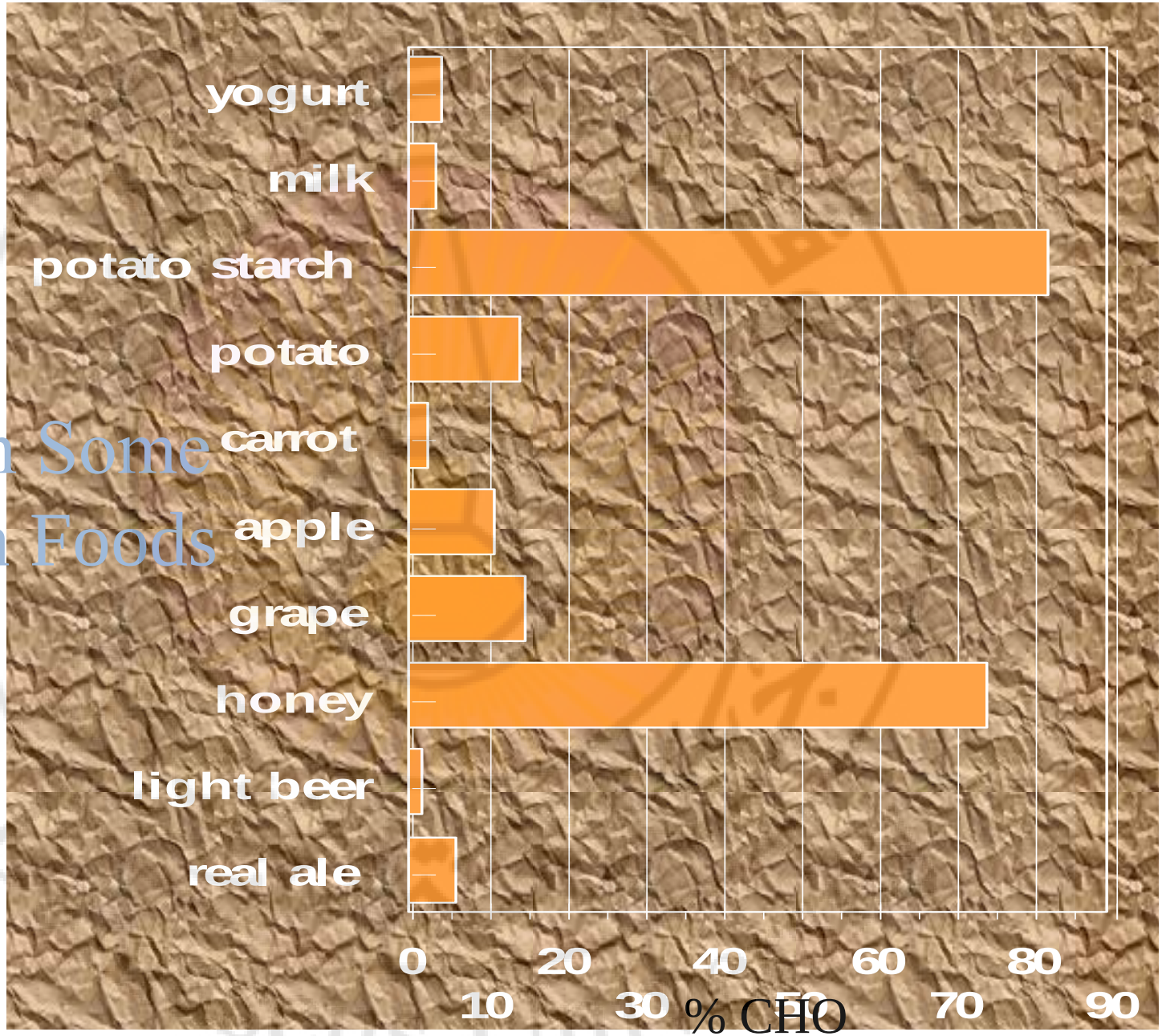


Linear structures of cellulose and chitin (2 most abundant polysaccharides)



Sugar Sources

CHO's in Some Common Foods



Relative Sweetness of Sugars

الحلاوة النسبية للسكاكر

سكروز Sucrose	100
غلوكوز Glucose	74
فركتوز Fructose	174
لاكتوز Lactose	16
السكر المنقلب Invert Sugar	126
مالتوز Maltose	32
غالاكتوز Galactose	32

CARBOHYDRATE DETERMINATION

تحديد السكريات

CARBOHYDRATE DETERMINATION

1. Monosaccharides and Oligosaccharides

A- Reducing mthods طرائق الارجاع

B - Polarimetry قياس الاستقطاب

C. Enzymatic Methods الطرائق الأنزيمية

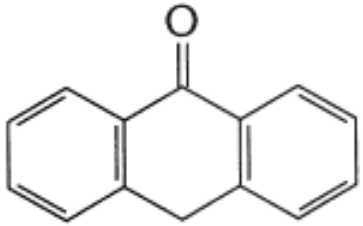
1. Glucose oxidase
2. Hexokinase

D. Chromatography Method الطرائق الكروماتوغرافية

1. Paper or thin layer chromatography
2. Gas chromatography
3. Liquid column chromatography

2. Polysaccharides

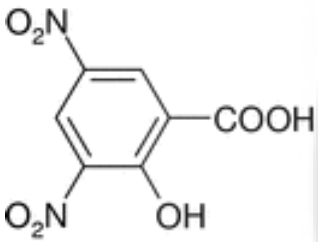
CHEMICAL METHODS



- **ANTHRONE reacts primarily with hexoses**

يتفاعل الأنترون بشكل رئيس مع السكاكر السداسية معطياً لوناً أزرقاً مخضر يقاس عند طول موجة ٦٢٠ نم

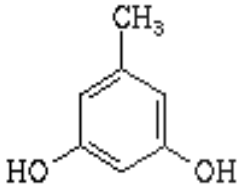
- **Anthrone + carbohydrate + H_2SO_4 ➔ blue-green color**



(I)

- **3,5-DINITROSALICYLIC ACID reacts with reducing sugars in alkali to form brown-red color that can be measured on a spec**

يتفاعل ٣، ٥ دي نترو حمض الصفصاف مع السكاكر المرجعة في وسط قلوي ليشكل لوناً بنياً أحمراً



- **RESORCINOL (a phenol) reaction is primarily with ketoses to form a colored complex**

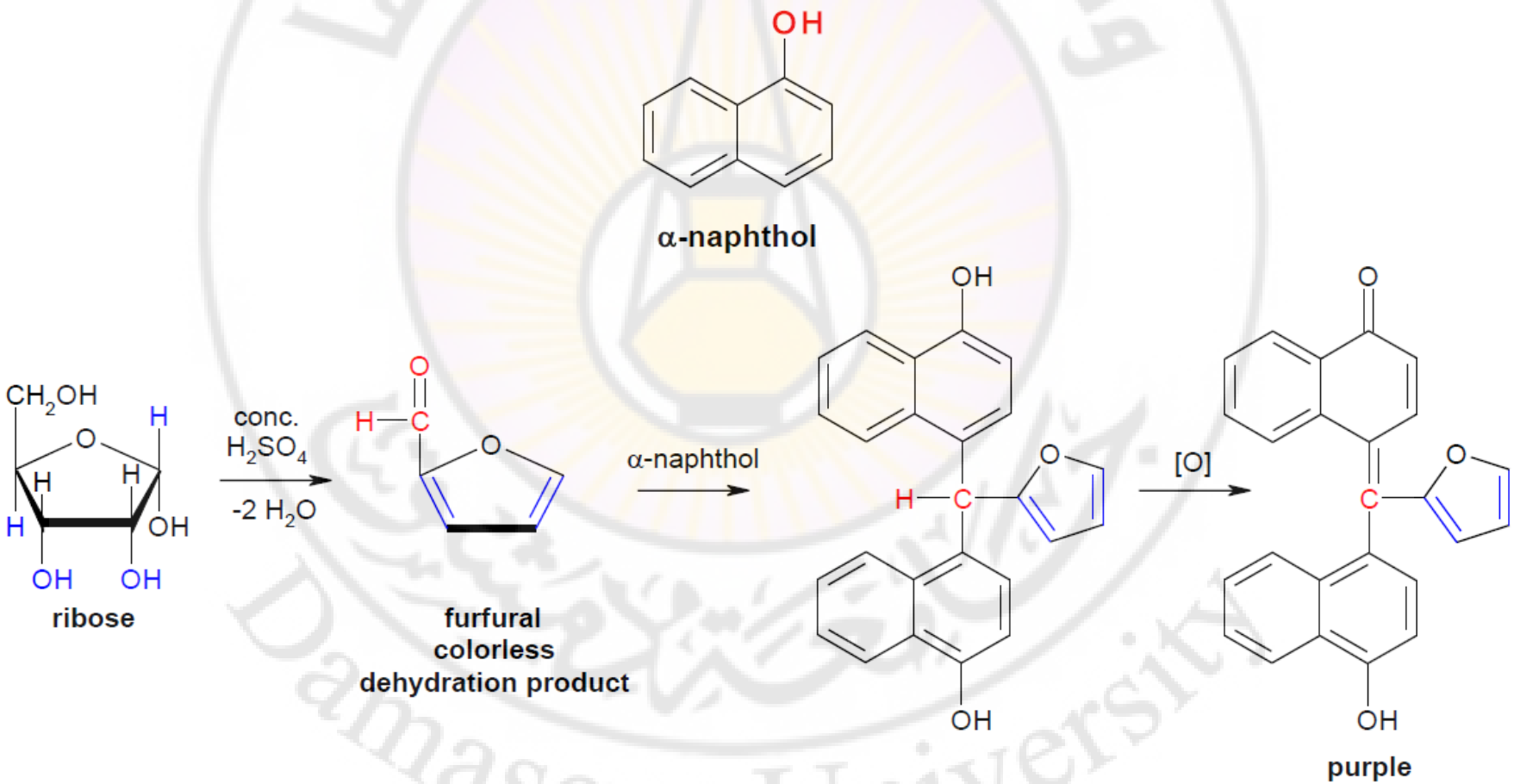
يتفاعل الريزورسينول بشكل رئيس مع السكاكر الكيتونية مشكلاً معقداً ملوناً

- **ORCINOL (a phenol) reacts with pentoses with 5X more color than hexoses**

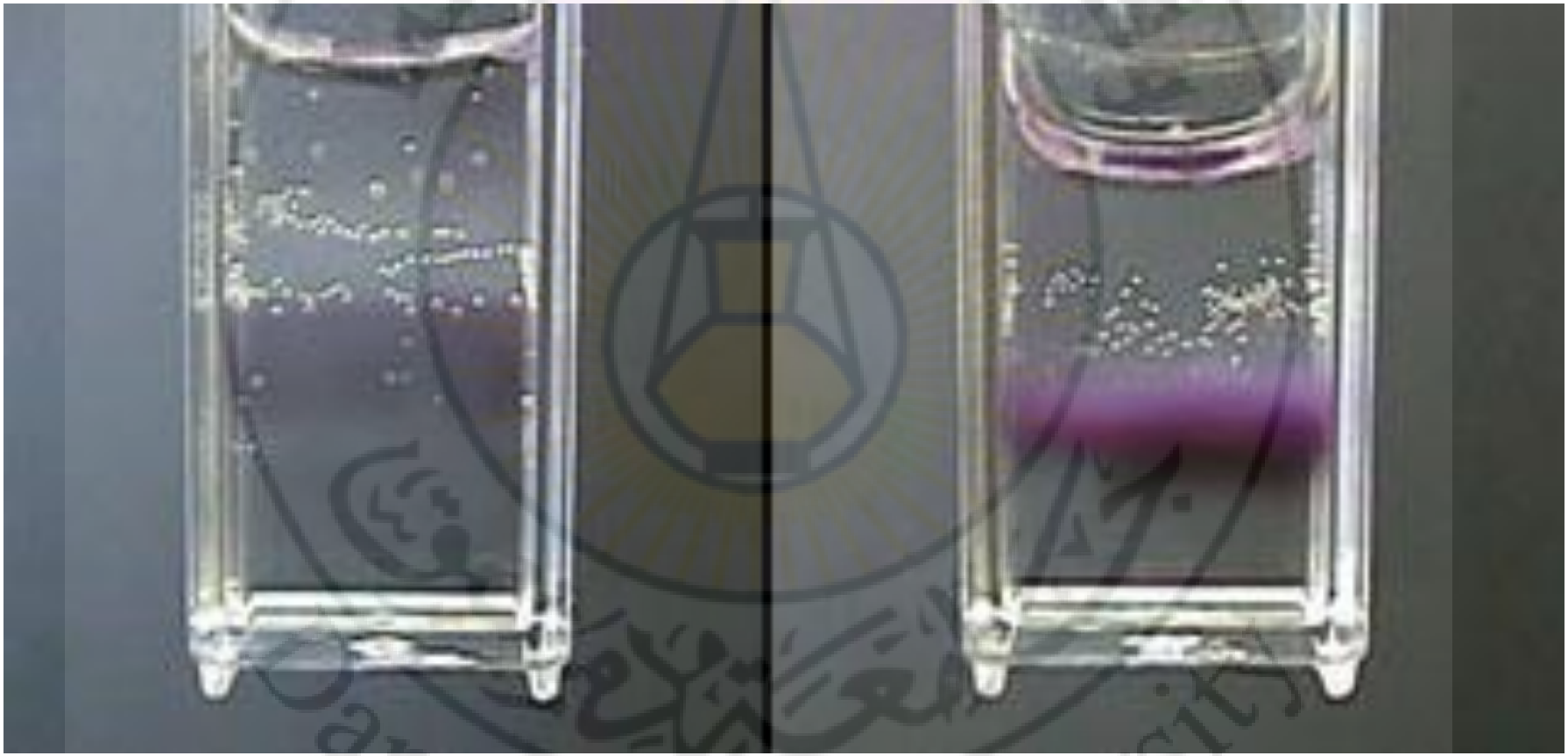
يتفاعل الأورسينول مع السكاكر الخماسية بلون أكثر شدة بخمس مرات من تفاعله مع السكاكر السداسية

Molisch Test

The **Molisch test** is used to determine the presence of carbohydrates, regardless of structure. The Molisch reagent provides the condensation reagent, α-naphthol in alcohol. Concentrated sulfuric acid acts as the dehydrating reagent. It also serves as a catalyst for the hydrolysis of di- and polysaccharides.



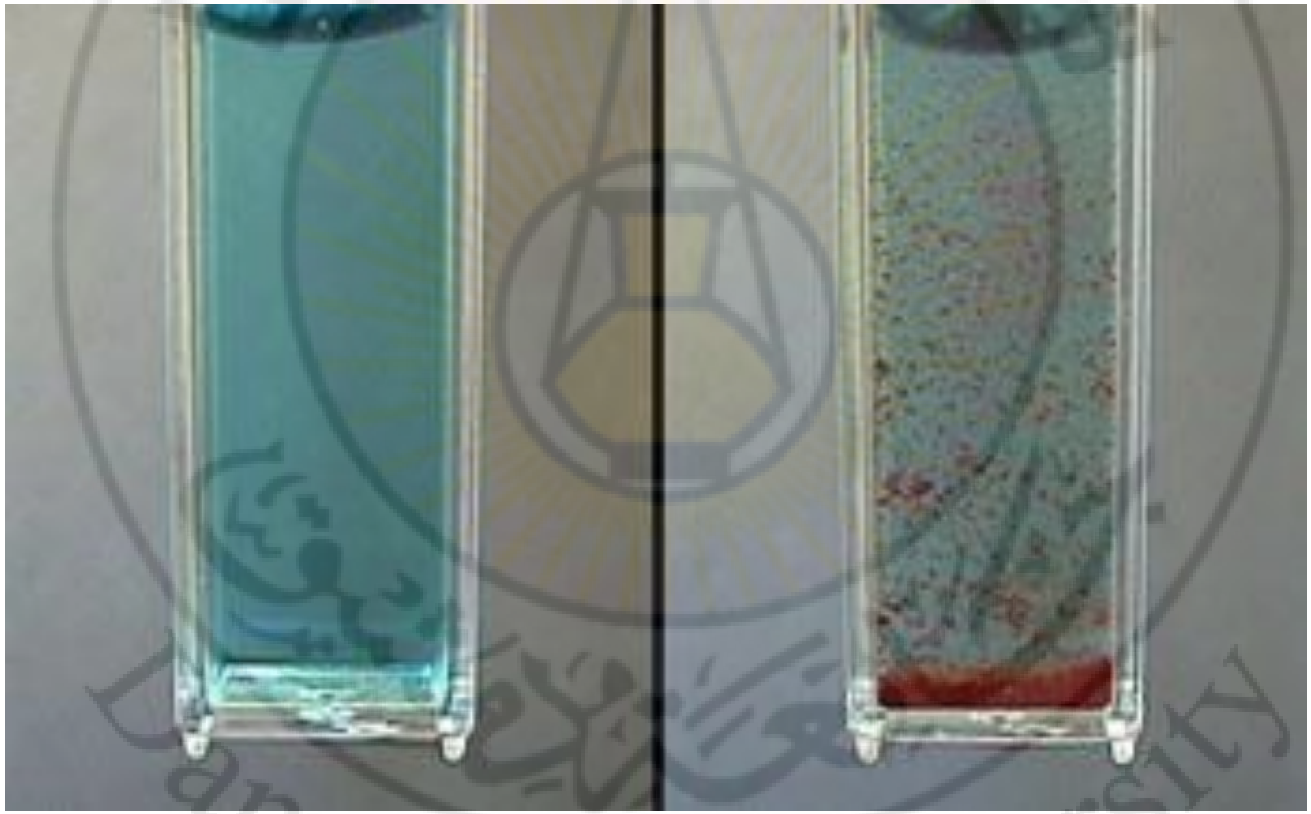
Molisch test



Barfoed's Test

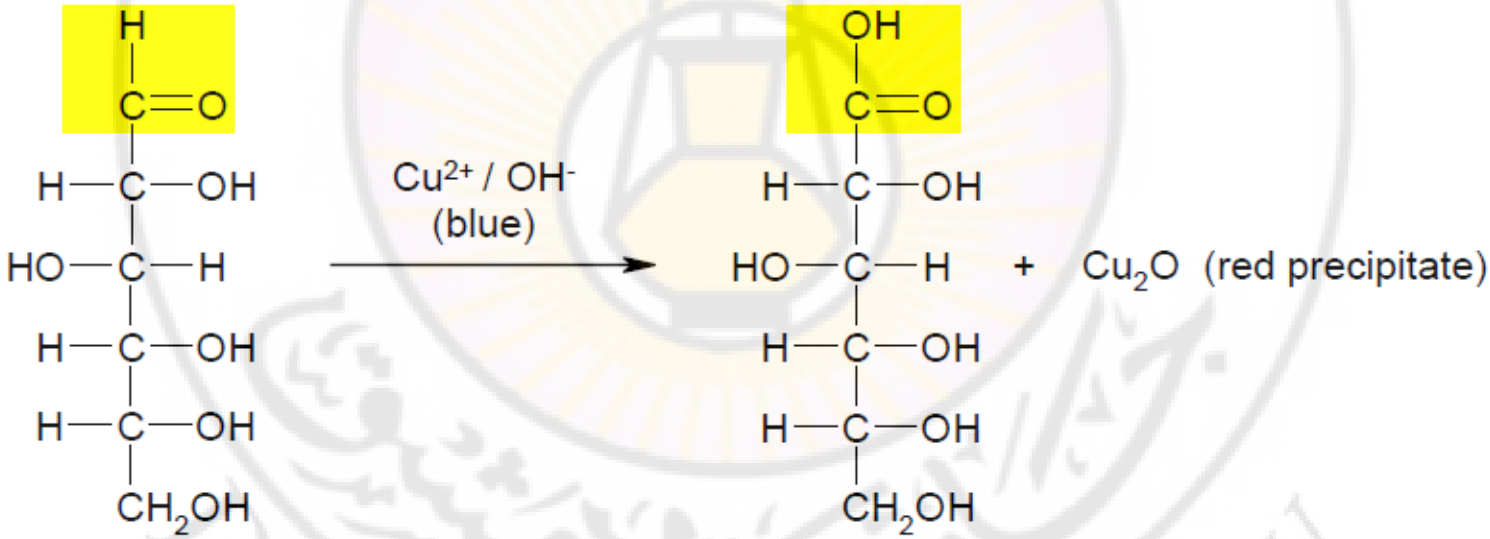
Barfoed's reagent also uses the reduction of copper(II) ion to red Cu_2O as an indication of a reducing sugar. However, it not as reactive as Benedict's reagent, and the rate at which the red precipitate forms can be used to distinguish between mono-saccharides and disaccharides. The appearance of red Cu_2O within 2-3 minutes is a positive test for a monosaccharide; disaccharides produce the precipitate in approximately 10 minutes.

Barfoed's Test



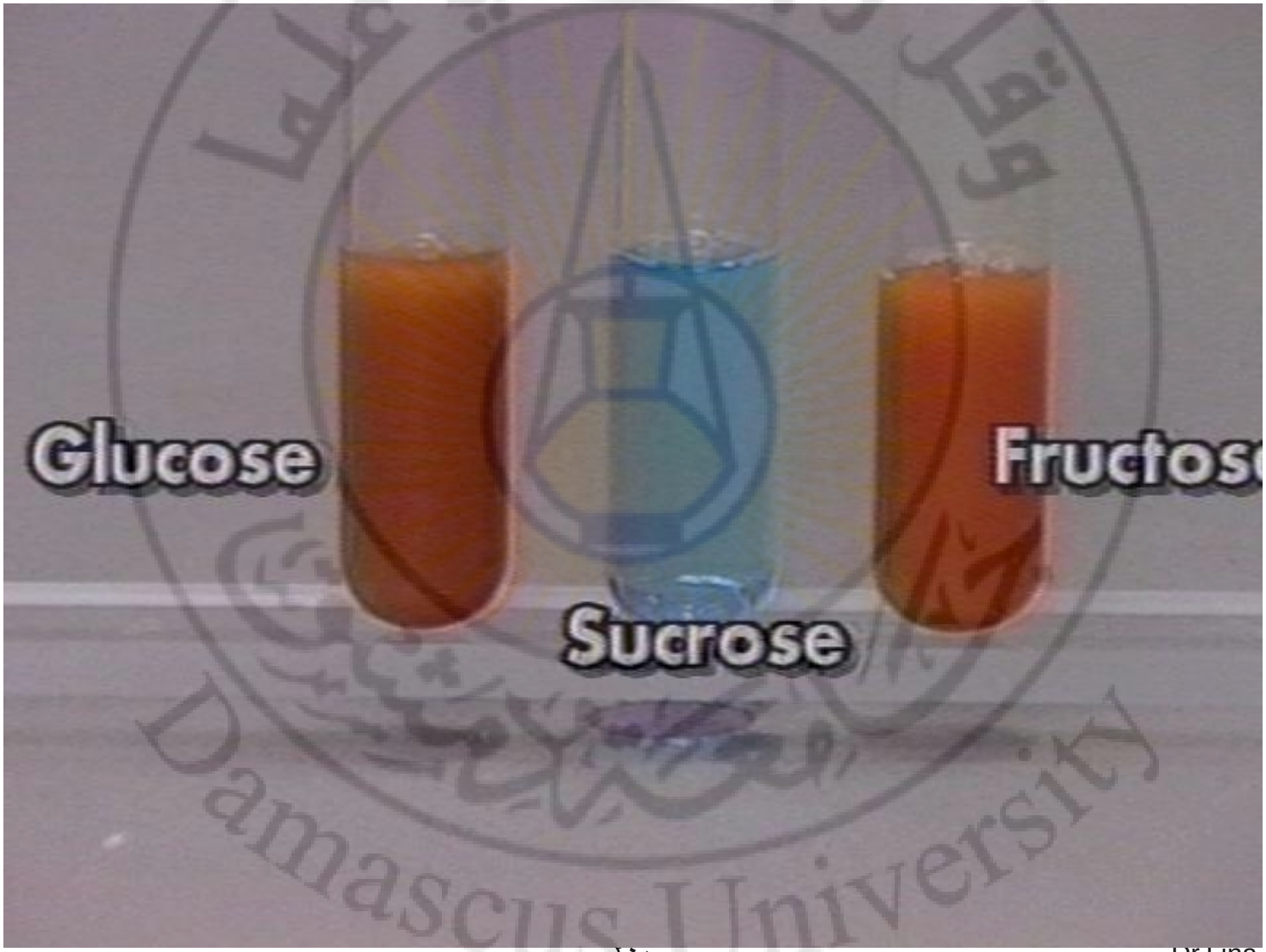
Benedict's Test

Benedict's reagent reacts with reducing sugars to form inorganic precipitates which are readily detected by visual observation. In the reaction between a reducing sugar and **Benedict's reagent**, copper(II) ion is reduced to copper(I) by the aldehyde functional group:



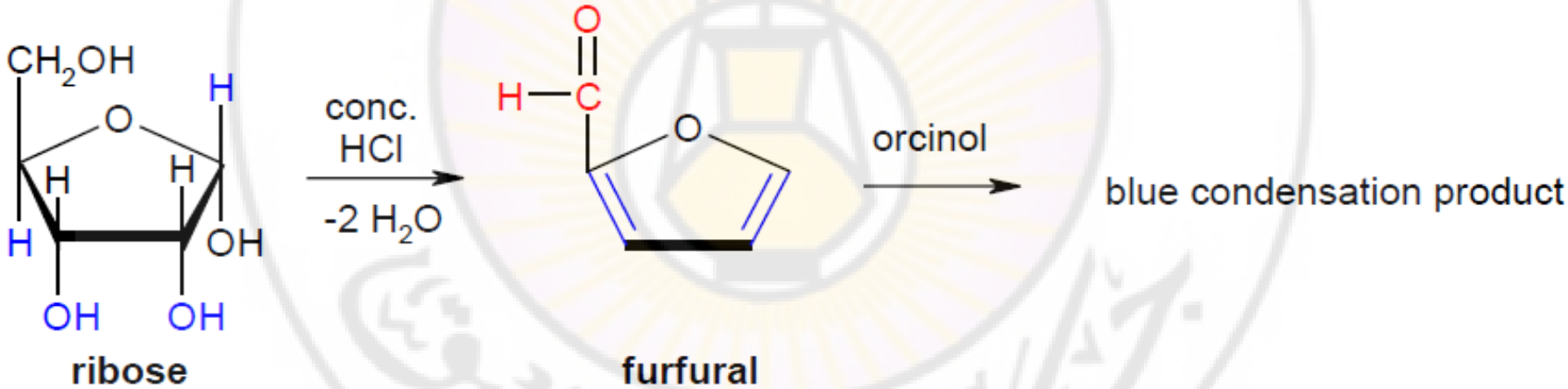
The formation of a red to orange precipitate indicates the presence of a reducing sugar.

Benedict’s Test



Bial's Test

The ability of the hydroxy groups to undergo dehydration reactions allows for identification of certain aldoses and ketoses. Concentrated acid is used to dehydrate the sugars, which produce colorless dehydration products. These dehydration products then react with a condensation reagent to form colored condensation products, which offer a visual means of positive identification.

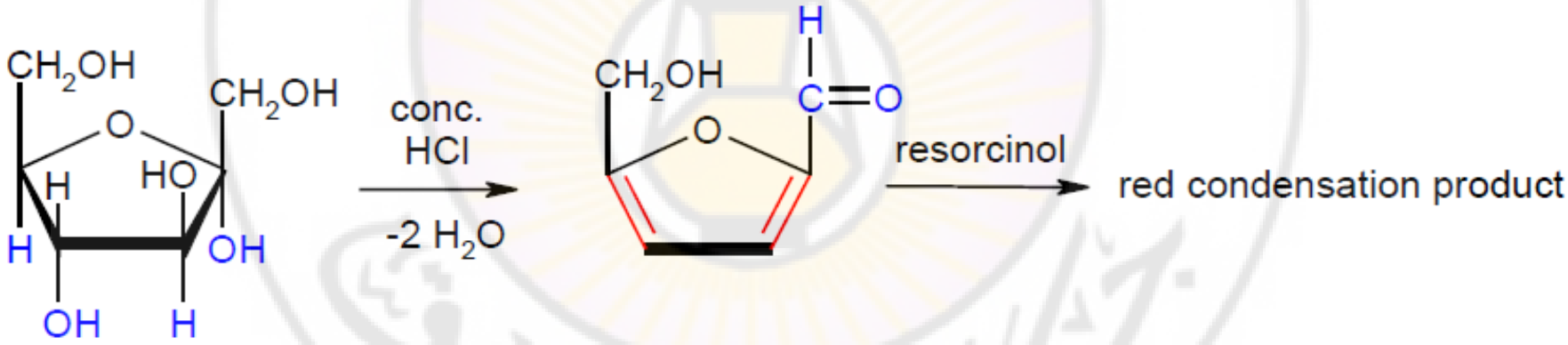


Bial's test is used to distinguish a pentose from a hexose structure.

Bial’s Test

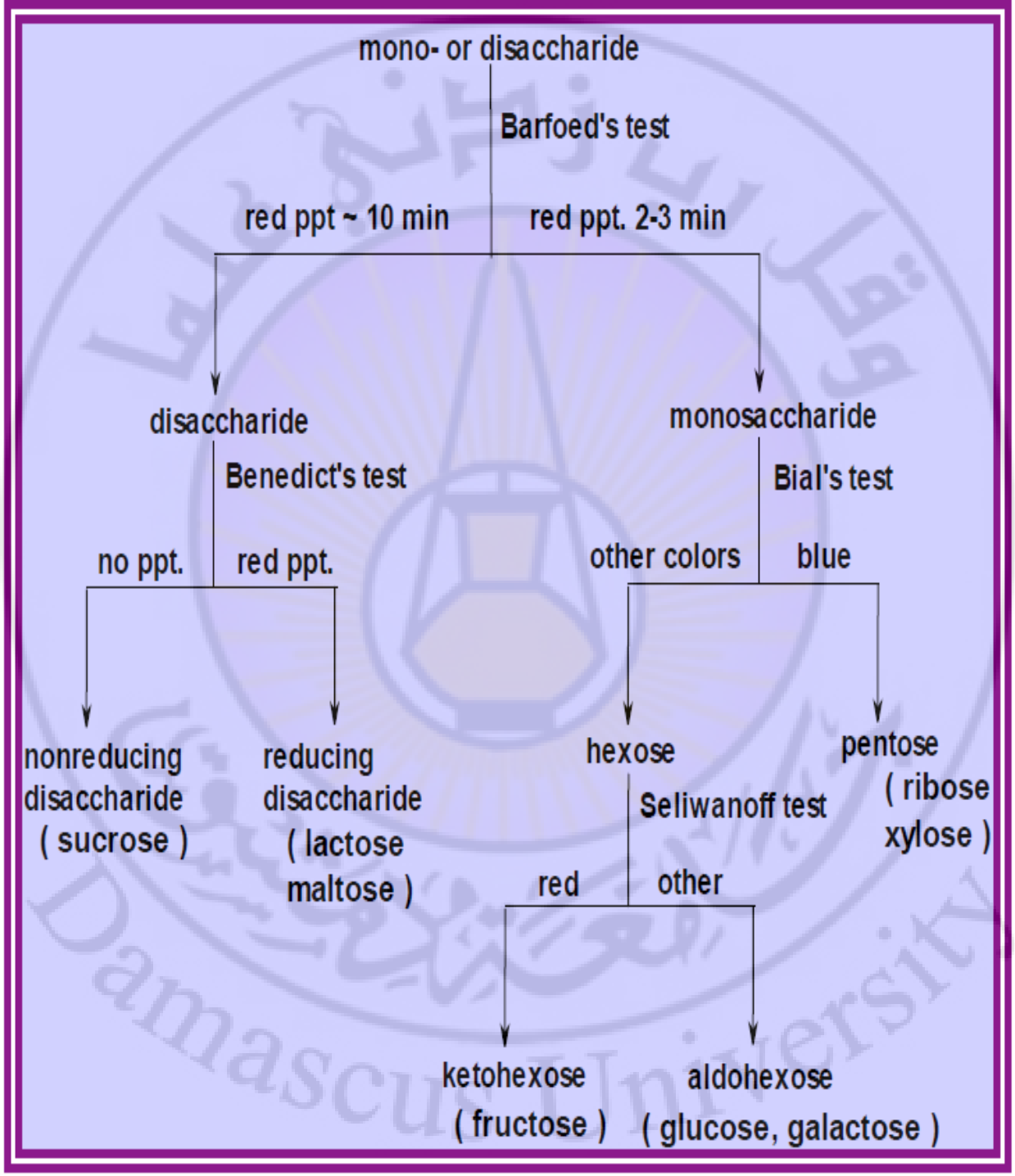
Seliwanoff Test

The **Seliwanoff test** differentiates between ketohexoses and aldohexoses. It also uses concentrated HCl for the dehydrating agent, but the condensation agent is resorcinol. Ketohexoses are dehydrated to 5-hydroxymethylfurfural, which undergoes condensation with resorcinol within two minutes to form a red-colored product.



fructose **5-hydroxymethylfurfural**

Seliwanoff Test


mono- or disaccharide
Barfoed's test
red ppt ~ 10 min
red ppt. 2-3 min
disaccharide
monosaccharide
Benedict's test
Bial's test
no ppt.
red ppt.
other colors
blue
nonreducing disaccharide (sucrose)
reducing disaccharide (lactose maltose)
hexose
pentose (ribose xylose)
Seliwanoff test
red
other
ketohexose (fructose)
aldohexose (glucose, galactose)

Reducing mthods Principle

مبدأ الطرائق الارجاعية

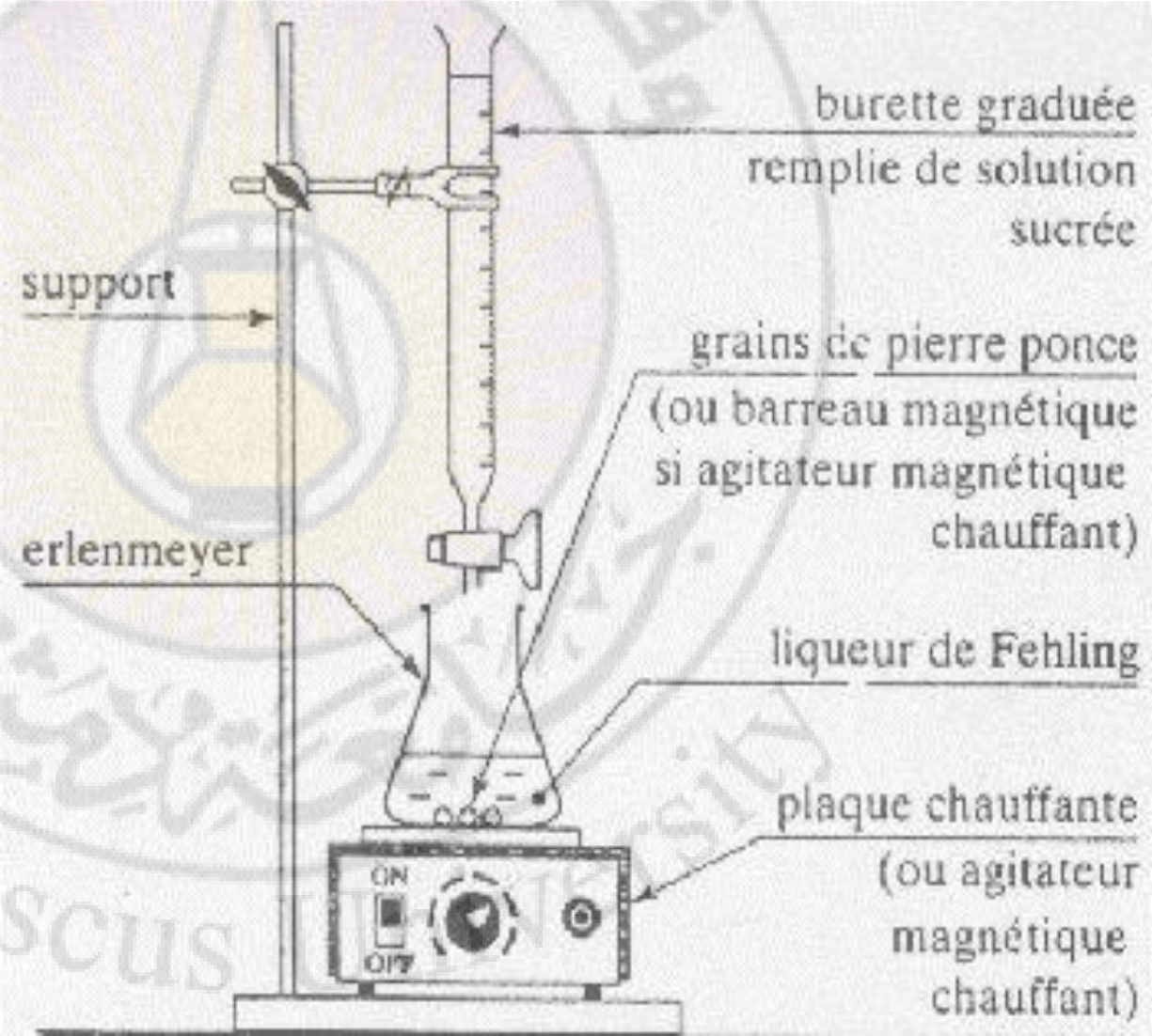
يعتمد مبدأ المعايرة على أن السكر المنقلب يرجع النحاس في محلول فهلنغ إلى أوكسيد النحاسي الأحمر الآجري غير الذواب

2 C uo + C 6 H12 O6 ⟶ C u2 O + HC O O - (CH OH)4 - C H2 O

Red

Glucoronic acid

Fehling's Steeps



طريقة لوف شورل Luff -Schoorl

$$Cu\,SO_4 + 2\,KI \rightleftharpoons K_2\,SO_4 + CuI_2$$

$CuI_2 \rightarrow CUI$

$CuI_2 \rightarrow I$

طريقة برتران Bertrand Method

$$2\ Cu^{2+} + 2\ OH^{-} + 2\ \text{électrons}$$

$$\Downarrow\Uparrow$$

$$Cu_2O + H_2O$$

$$\downarrow$$

Precipitation

Bertrand Method

$$Cu_2O + 2\,H^+ + 2Fe^{3+}$$

$$2\,Cu^{2+} + H_2O + 2Fe^{2+}$$

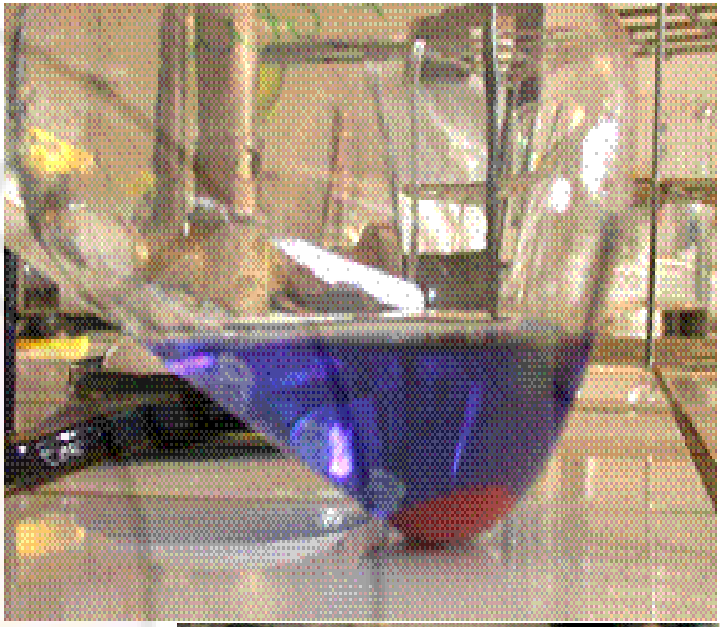
n (Cu+) =n (Fe2+)

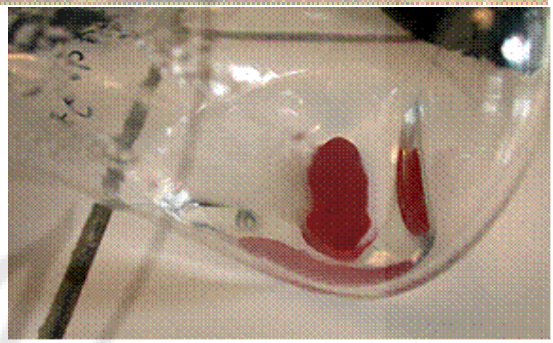
Bertrand Method

$$5\ Fe^{2+} + MnO_4^{-} + 8\ H^{+}$$

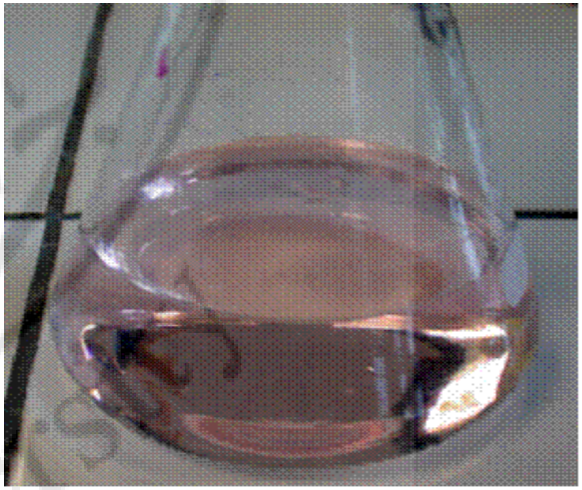
$$\updownarrow$$

$$Mn^{2+} + 4\ H_2O + 5\ Fe^{3+}$$





Damascus University



Polarimetric Methodطريقة مقياس الاستقطاب

Polarimetric methods

Optical rotation is the angle through which the vibrational plane of linear polarisation of light is rotated when the polarised light passes through a solution containing an optically active compound. Unless otherwise specified, the measurement is carried out with sodium light on a layer 1 dm thick at a temperature of 20°C.

The *specific rotation* (or specific rotatory power) measured using the sodium D line can be expressed by the formula:

$$\text{Specific rotation at } 20°\text{C} = [\alpha]_D^{20} = \frac{100\alpha}{lc}$$

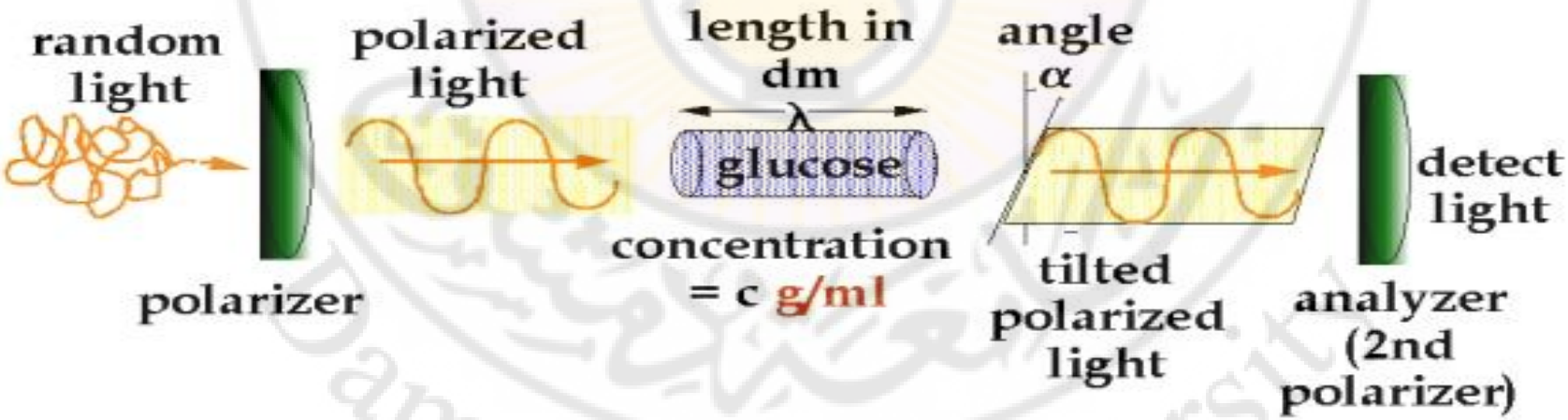
where α = observed angular rotation: l = length of tube in decimetres: c = concentration of solution in g/100 ml.

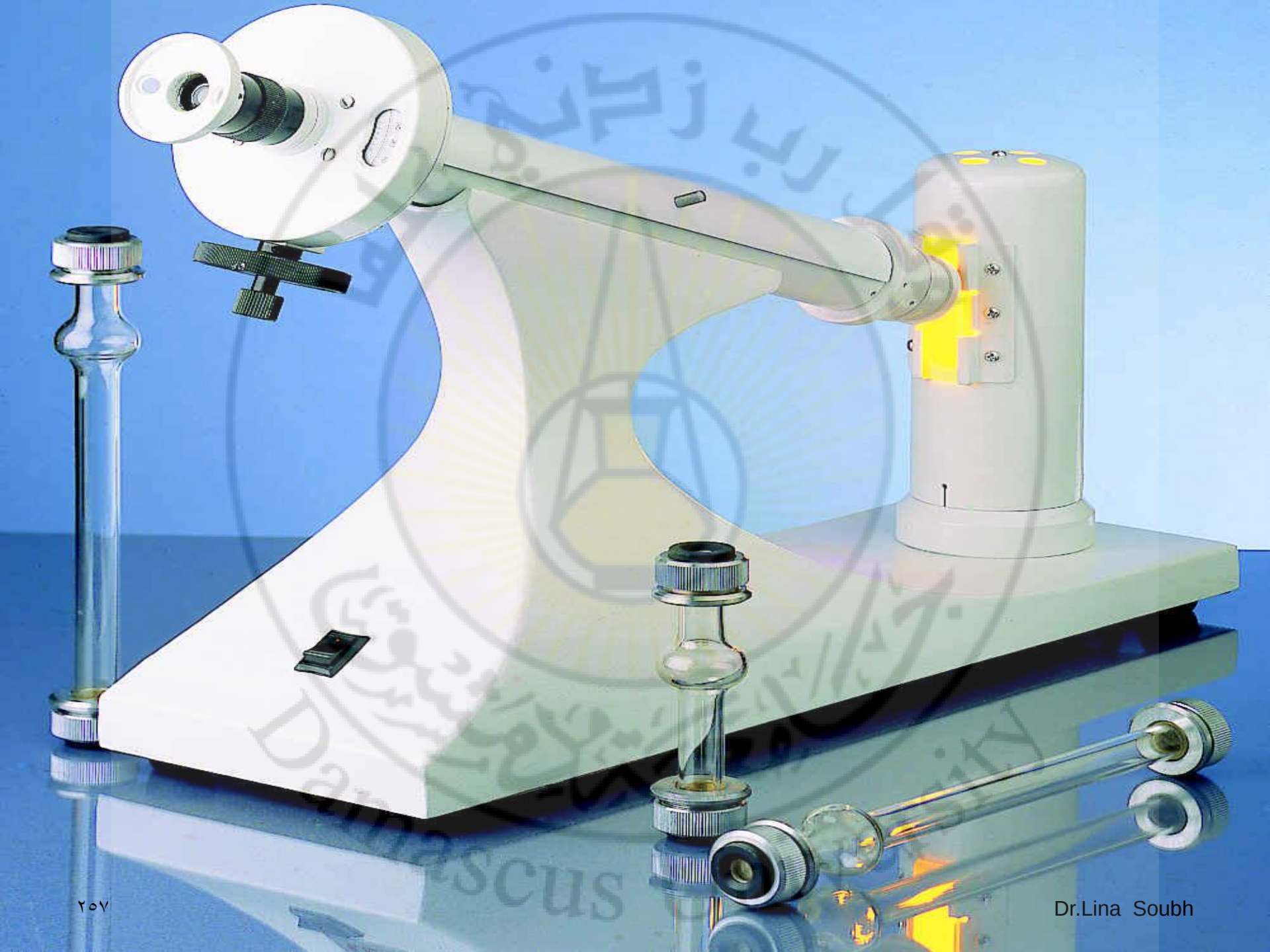
- إن المركبات عديمة التناظر المرآتي Chiral تحرف الضوء المستقطب
- بما أن جميع السكاكر تحوي مركز عدم تناظر فهي قادرة على حرف الضوء المستقطب
- يتم تحري زاوية التدوير بمقياس الاستقطاب
- التدوير البصري Optical rotation هو الزاوية التي يدور من خلالها المستوى الاهتزازي للاستقطاب الخطي للضوء حينما يعبر الضوء المستقطب خلال محلول يحوي مركباً فعالاً ضوئياً
- إن لم ينص على أمور محددة فإنه عادة ما يتم القياس بشعاع الصوديوم على طبقة بثخن ١ دسم عند درجة حرارة ٢٠ °م

POLARIMETRY

Detection of Optical Activity

- Chiral molecules will rotate polarized light
- Degree of rotation detected using a polarimeter





Name	Formula	*Specific rotation $[\alpha]_D^{20}$	Melting point °C	Reaction with Fehling's solution
Monosaccharides				
Arabinose	$C_5H_{10}O_5$	+190·6→+104·5	160	+
Dextrose	$C_6H_{12}O_6$	+112·2→+ 52·7	146	+
Fructose	$C_6H_{12}O_6$	−132·2→− 92·4	103	+
Galactose	$C_6H_{12}O_6$	+151 →+ 80·2	167	+
Mannose	$C_6H_{12}O_6$	− 17·0→+ 14·2	132	+

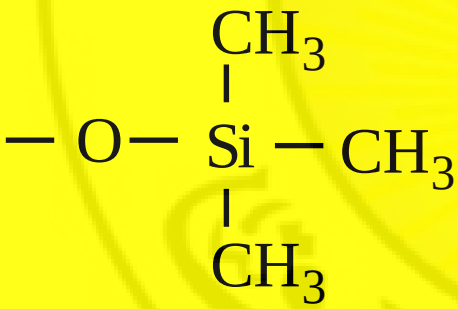
Name	Formula	*Specific rotation $[\alpha]_D^{20}$	Melting point °C	Reaction with Fehling's solution
Disaccharides				
Sucrose	$C_{12}H_{22}O_{11}$	+ 66·53	160	–
Lactose (anyhdrous)	$C_{12}H_{22}O_{11}$	+ 34·9→+ 55·4	252	–
Lactose (hydrated)	$C_{12}H_{24}O_{12}$	+ 85·0→+ 52·6	203	+
Maltose (hydrated)	$C_{12}H_{24}O_{12}$	+111·7→+130·4	102	+

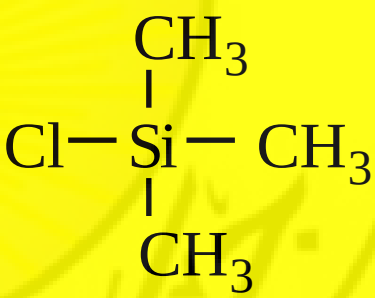
Gas Liquid Chromatography

Requirement: compounds must be volatile.

تتطلب هذه الطريقة أن يكون المركب طياراً

Sugars form Trimethylsilyl Ether:

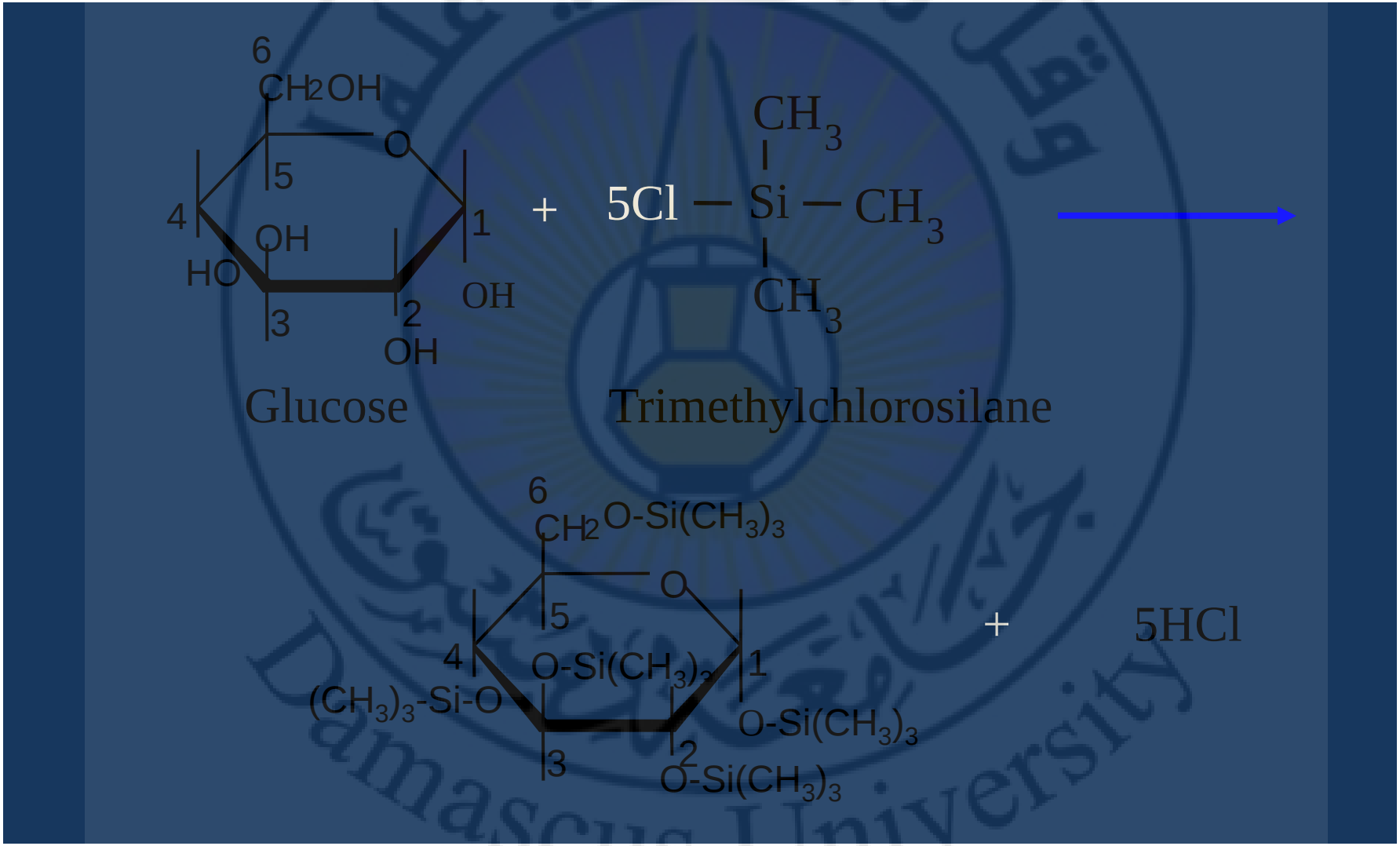




Ether linkage

Trimethyl chlorosilane

Derivation of Glucose with Trimethylchlorosilane



Enzymatic Methods الطرائق الأنزيمية

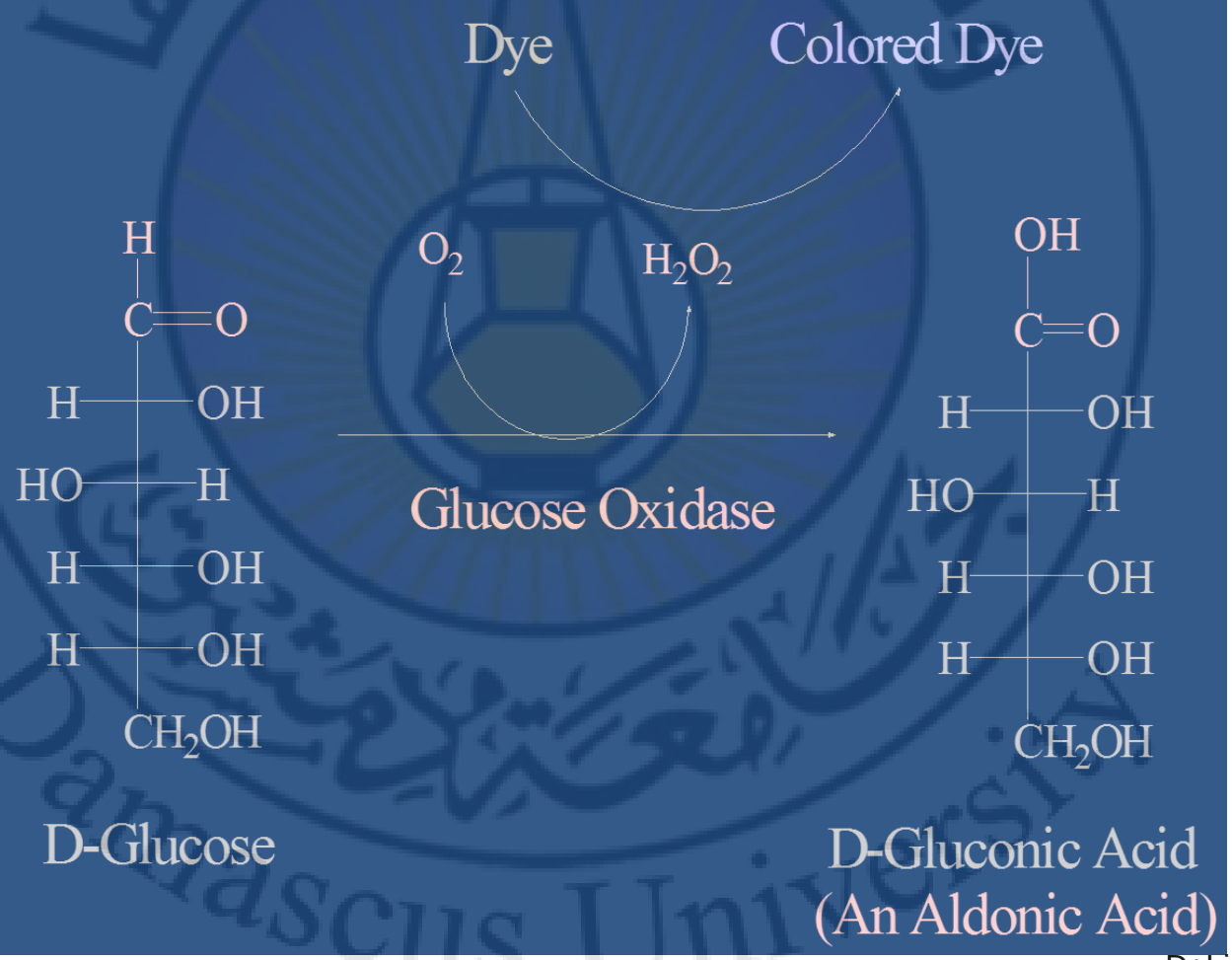
- Glucose measurement methods

طرائق مقايسة الغلوكوز

- Most methods are enzymatic methods
  - 3 enzyme systems are currently used to measure glucose:
    - **Glucose oxidase**
    - **Glucose dehydrogenase**
    - **Hexokinase**

يتولد عن هذه الطرائق مركبات يمكن قياسها إما ضوئياً أو بتيار كهربائي يتناسب مع تركيز الغلوكوز البدئي

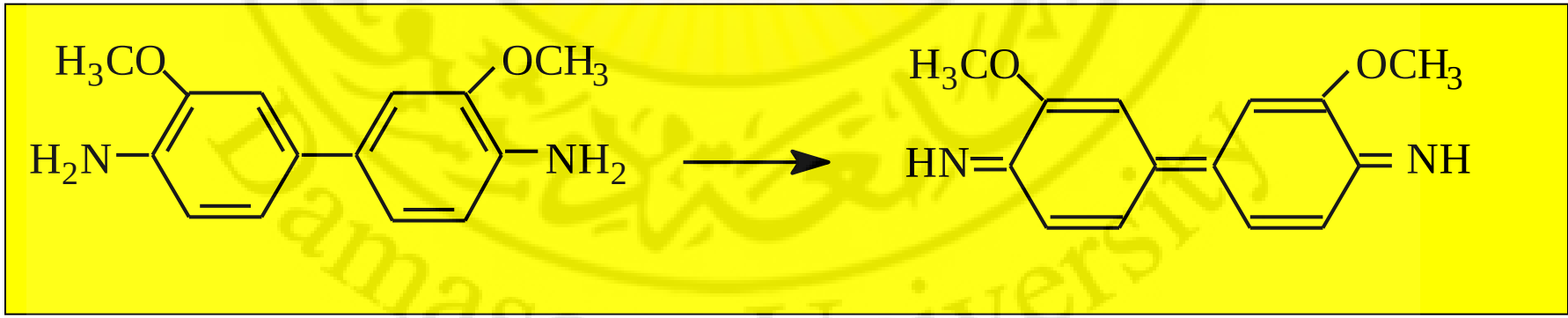
Glucose oxidase



Glucose Oxidase System

$$\text{D-Glucose} + O_2 \xrightarrow{\text{Glucose Oxidase}} \text{Gluconic Acid} + H_2O_2$$

$$H_2O_2 + \underset{\text{(Colorless)}}{\text{0 - Dianisidine}} \xrightarrow{\text{Peroxidase}} 2\,H_2O + \underset{\text{(Brown)}}{\text{Oxidized 0-Dianisidine}}$$



Hexokinase System

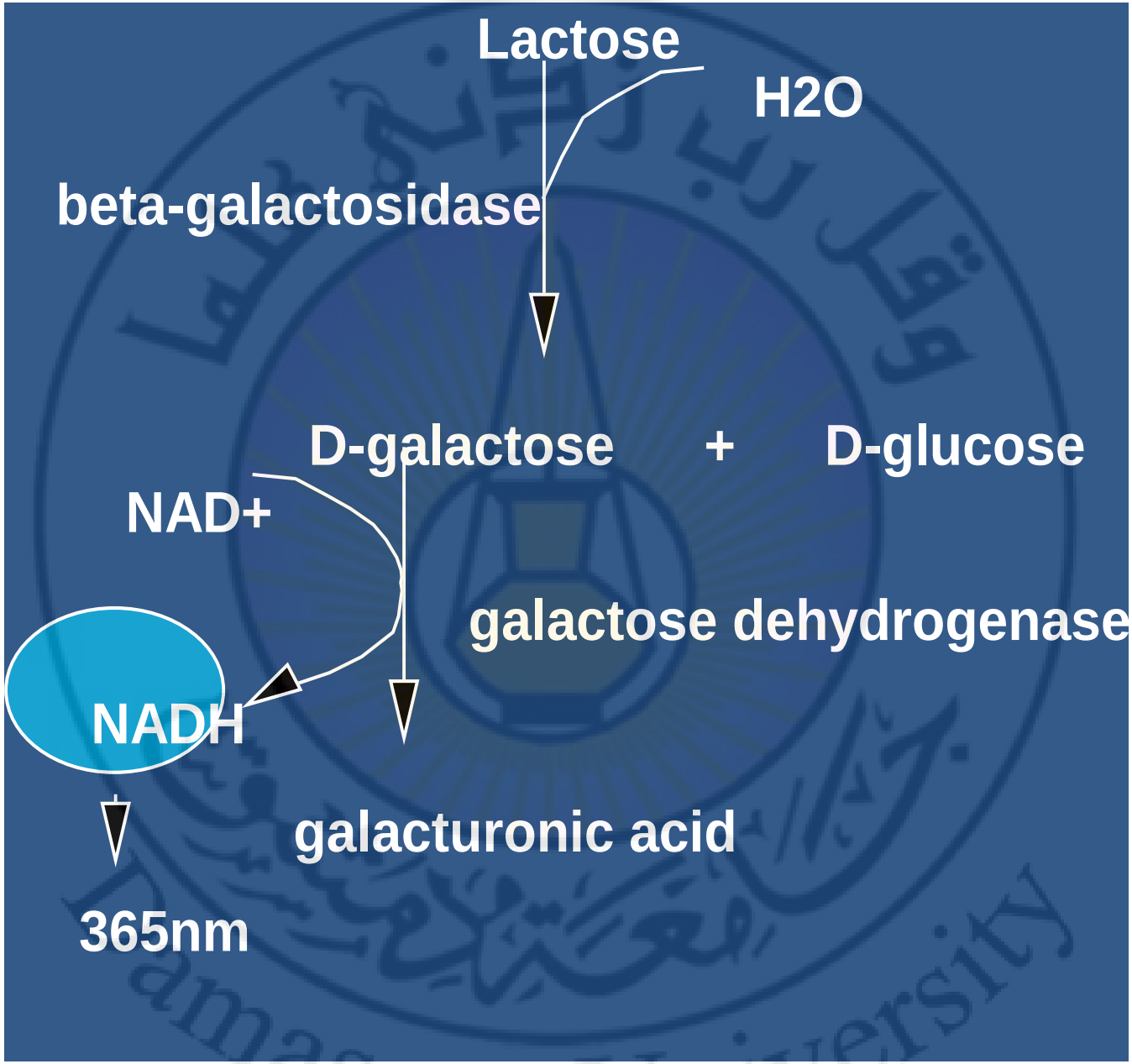
$$\text{Glucose} + \text{ATP} \xrightarrow{\text{Hexokinase}} \text{G-6-P} + \text{ADP}$$

$$\text{G-6-P} + \text{NADP}^+ \xrightarrow{\text{G-6-P DH}} \text{Gluconate-6-phosphate} + \text{NADPH} + \text{H}^+$$

$NADP^+$: (Nicotinamide Adenine Dinucleotide Phosphate)

The amount of NADPH formed in this reaction is stoichiometric with the amount of glucose.

NADPH is measured by its absorption at 334 nm.


Lactose
H2O
beta-galactosidase
D-galactose
+
D-glucose
NAD+
galactose dehydrogenase
NADH
galacturonic acid
365nm

slide to know

DE Values

DE ≡ % reducing ends

$$\equiv \frac{\text{reducing power of hydrolyzate}}{\text{reducing power of pure dextrose}} \times 100$$

Some example DE values:

starch DE = ~ 0

maltodextrin DE < 20

corn syrups DE ~ 20-97 (42 DE is most common)

glucose DE = 100

DE Value قيمة مكافئ الديكستروز

- تساوي قيمة مكافئ الديكستروز القوة المرجعة للحلامة (ناتج الحلمهة على القوة المرجعة للديكستروز النقي مضروبة بـ ١٠٠

slide to know

DE Values

DE ≡ % reducing ends

$$\equiv \frac{\text{reducing power of hydrolyzate}}{\text{reducing power of pure dextrose}} \times 100$$

Some example DE values:

starch DE = ~ 0

maltodextrin DE < 20

corn syrups DE ~ 20-97 (42 DE is most common)

glucose DE = 100

POLYSACCHARIDES معايرة عديدات السكريد

عادة ماتنطوي معايرة عديدات السكريد على إجراء حلمهة إنزيمية أو كيميائية لها متبوعة بتحليل للمواحيد الناتجة عن ذلك

Starch

1.Amylose + I- → Blue complex

يعطي الأميلوز مع اليود لوناً أزرقاً يمكن تحديد هذا اللون بمقياس الطيف الضوئي

2.Amylopectin + I- → Reddish color.

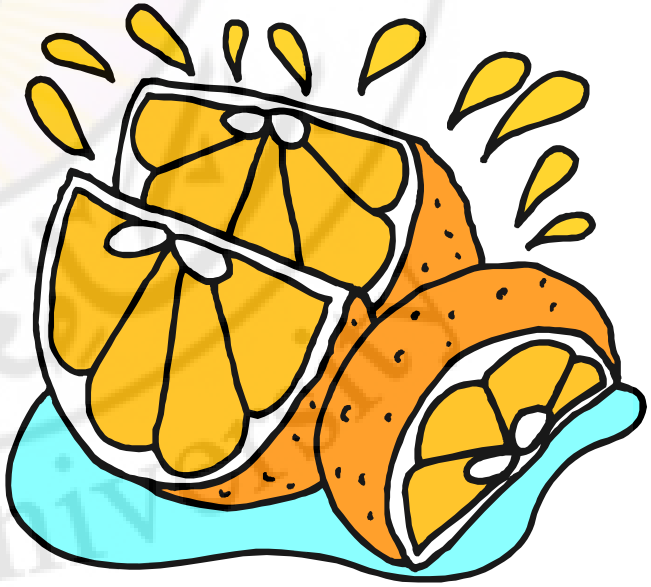
Dietary Fiber

الألياف الغذائية

Dr. Lina Soubh

Definition of Fiber

- الألياف الغذائية هي عديدات سكريد نباتية وليغينين مقاومة للحلمهة بالأنزيمات الهاضمة لدى الإنسان
- الليغينين يعد من الألياف الغذائية بالرغم من أنه ليس عديد سكريد



Damascus University

Relationship Between Plant Cell Wall and Dietary Fiber

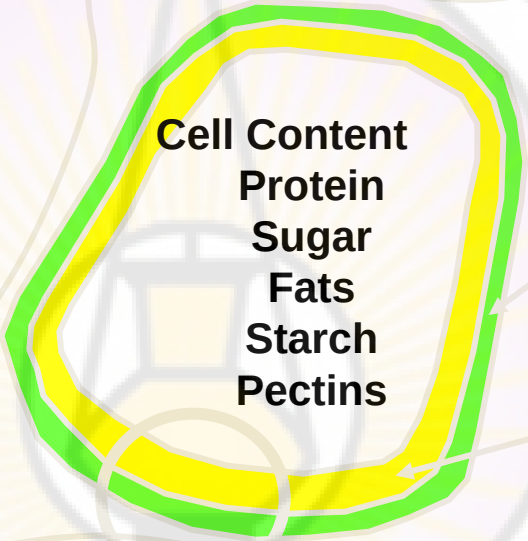
الألياف الغذائية

- Protein
- Lipids
- Inorganic constituents
- Lignin (non-CHO)
- Cellulose
- Hemicellulose
- Pectins

جدر الخلية النباتية

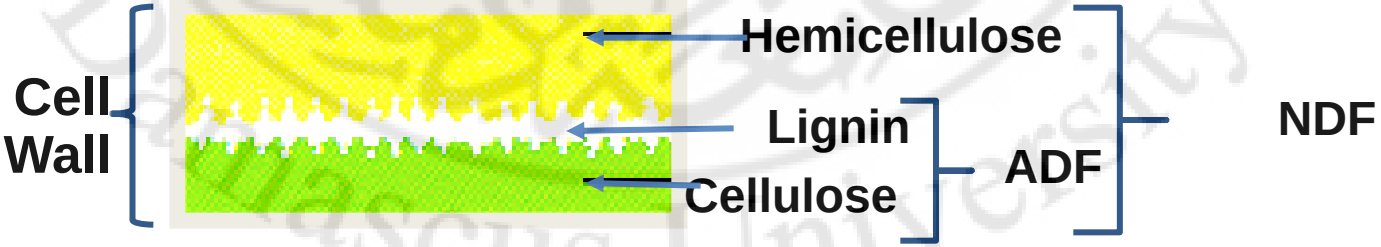
- Gums
- Mucilages
- Algal Polysaccharides
- Plant Cell Wall
- Dietary
- fiber

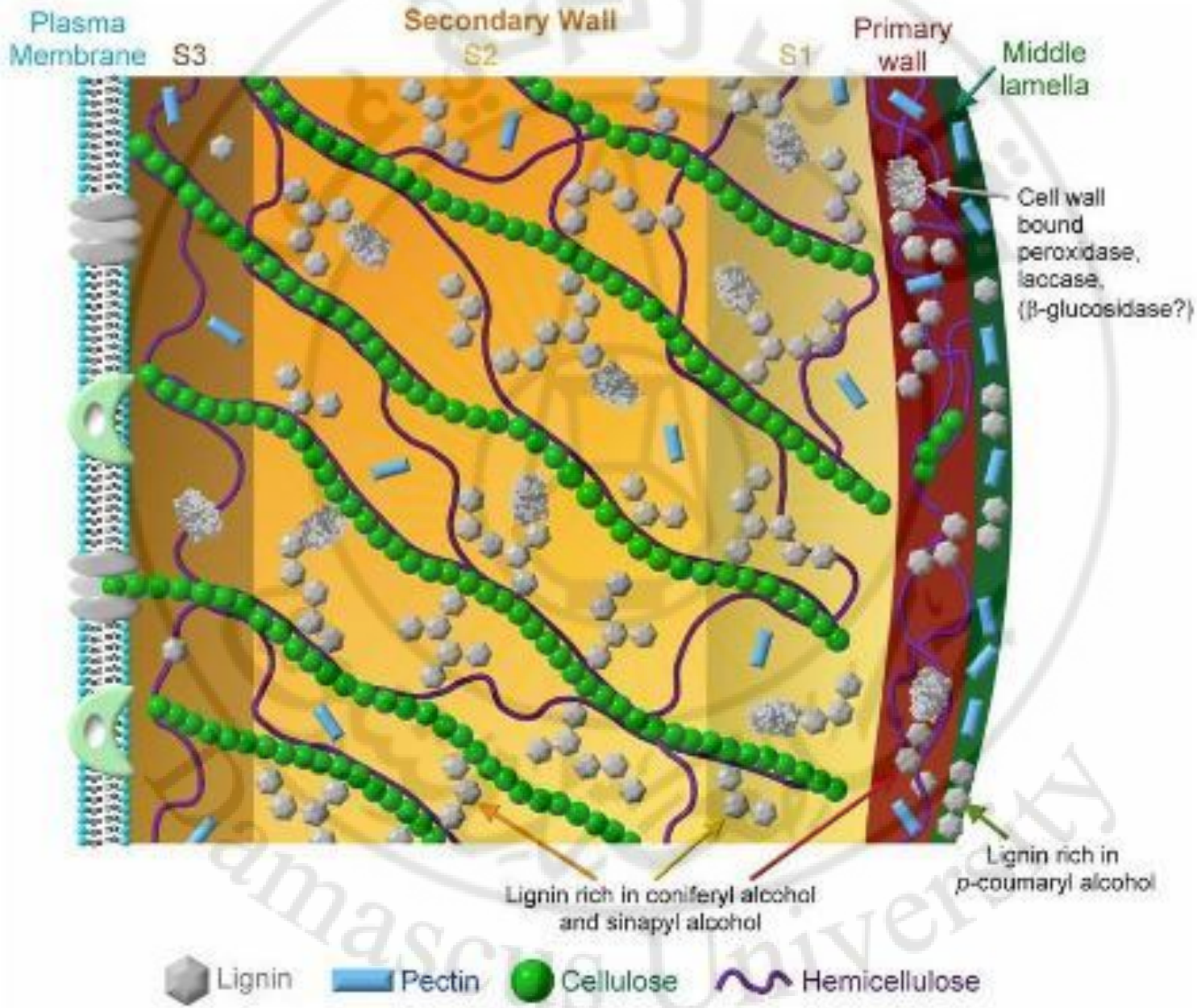
Damascus University



Primary Wall

Secondary Wall




Plasma Membrane
S3
Secondary Wall
S2
S1
Primary wall
Middle lamella
Cell wall bound peroxidase, laccase, (β-glucosidase?)
Lignin rich in coniferyl alcohol and sinapyl alcohol
Lignin rich in p-coumaryl alcohol
Lignin
Pectin
Cellulose
Hemicellulose

What is a Whole Grain? ما هو القمح الكامل

Bran القشرة

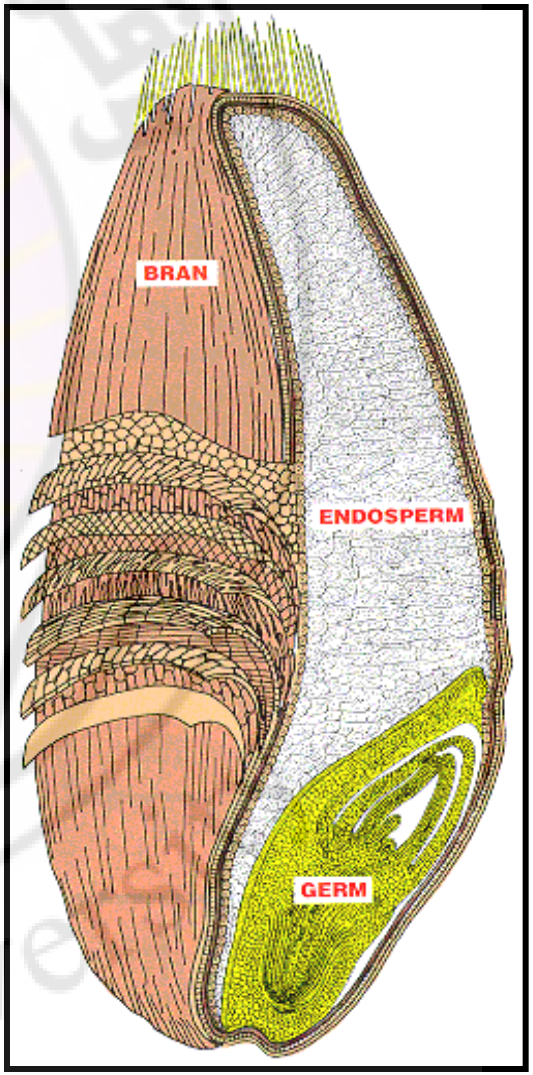
- B-vitamins, trace minerals
- Fiber

Endosperm السويداء

- Protein & carbohydrates
- Vitamins, trace minerals

Germ البرعم

- B-vitamins, vitamin E
- Trace minerals
- Protein



Fiber amounts in different whole cereal grains

مقدار الألياف النباتية في مختلف الحبوب

Fiber per 100 g of grain

قمح wheat	12 g
شوفان oats	10.6 g
ذرة corn	7.3 g
الأرز البنيbrown rice	3.5 g
القمح المعالج refined wheat	<2 g
الأرز الأبيض white rice	<2 g

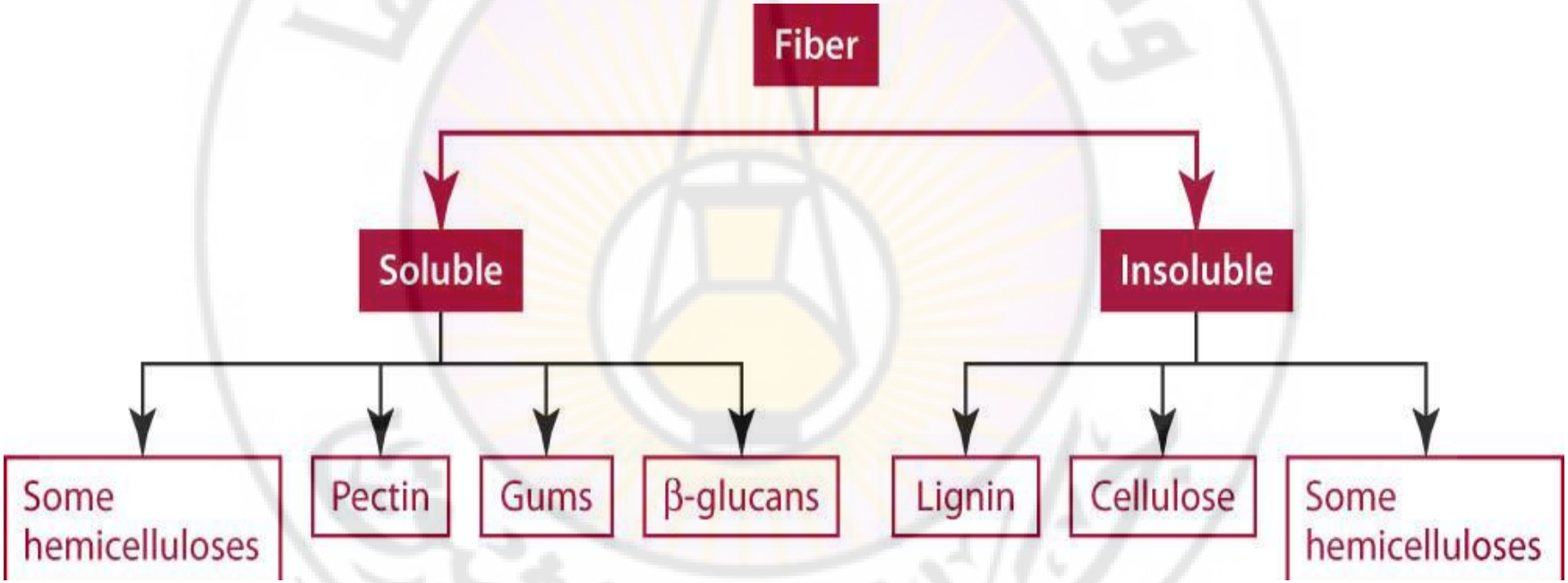
Damascus University

Types of Fiber أنواع الألياف

تقسم الألياف إلى:

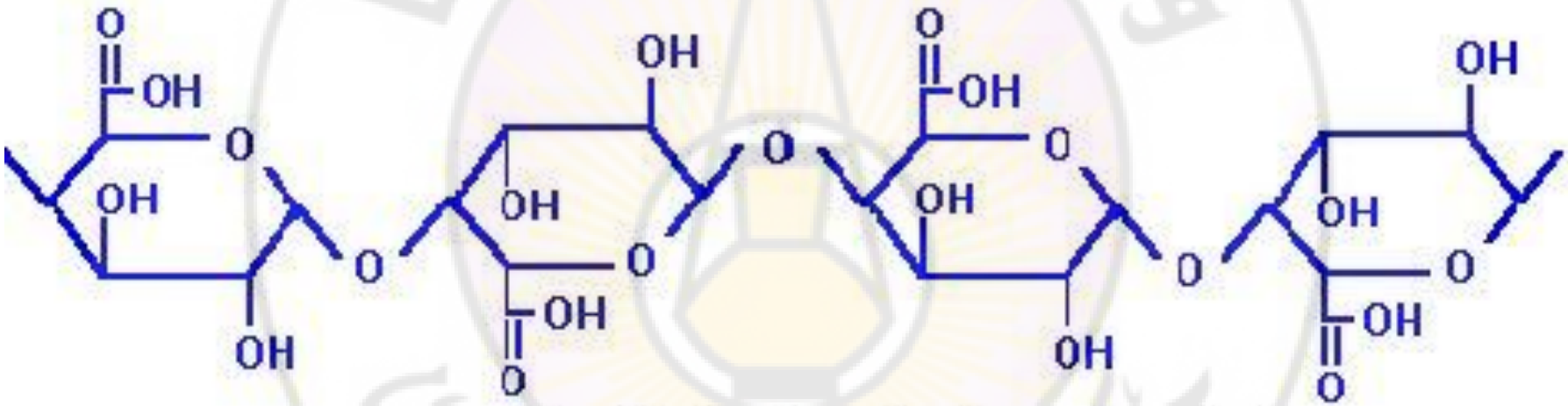
- ألياف منحلة بالماء وتضم الصموغ والبكتين وبيتا غلوكان وبعض أنواع الهيمي سيللوز
- ألياف غير منحلة بالماء وتضم الليغينين والسيللوز وبعض أنواع الهيمي سيللوز

Types of Fiber



Damascus University

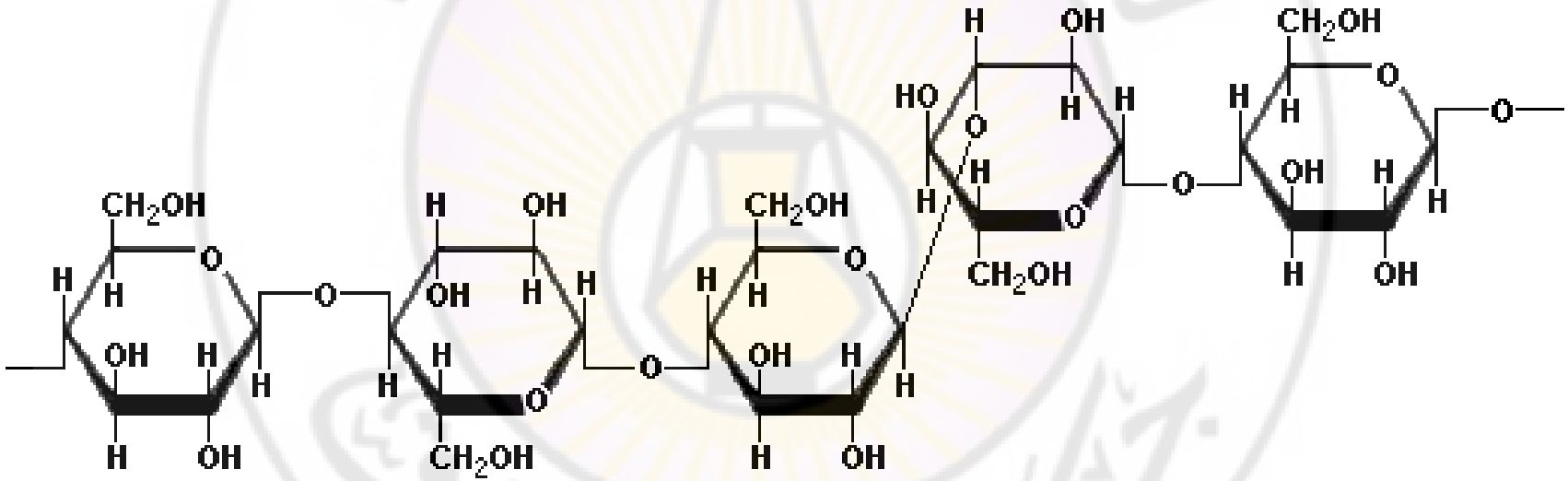
pectin



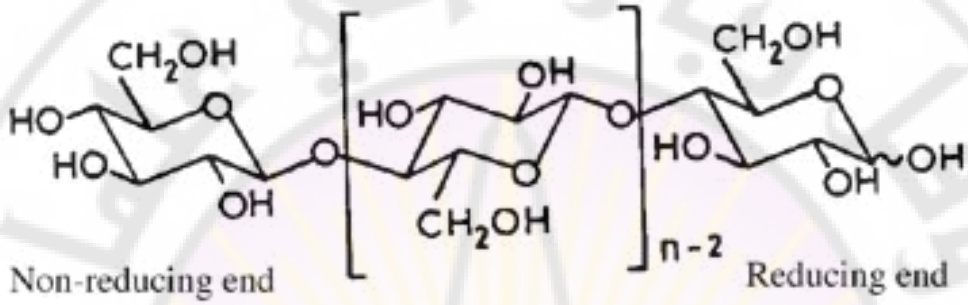
Pectin (polygalacturonic acid)

Damascus University

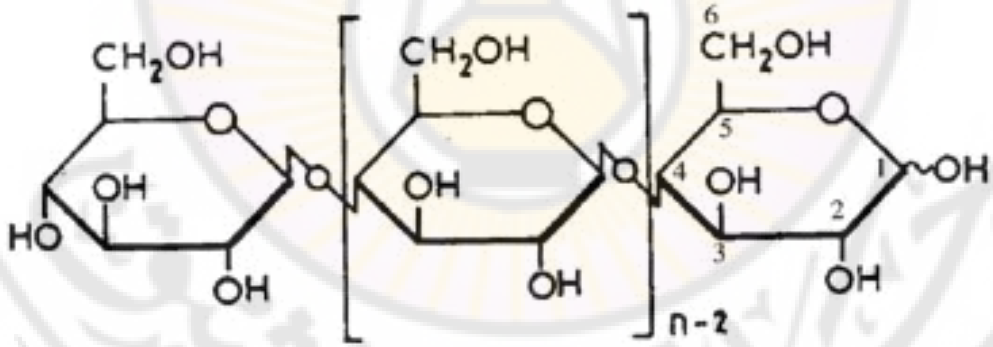
Glucan



Damascus University

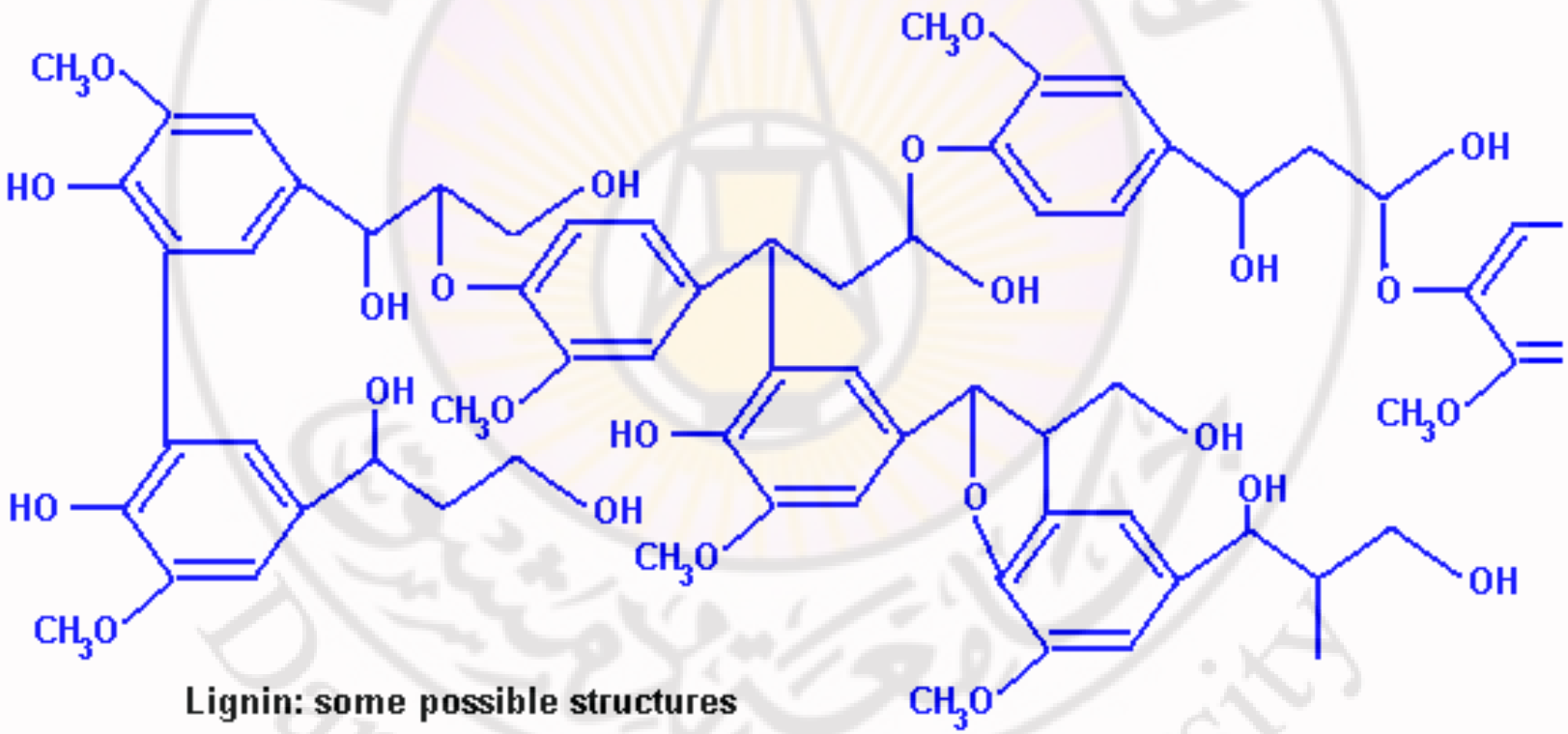


Sometimes shown as



Cellulose

Damascus University



Lignin: some possible structures

Damascus University

types of fiber

- تساعد الألياف المنحلة على تخفيض الكولسترول وتوجد في النخالة والتفاح والإجاص والفاصولياء والبازلاء المجففتين.
- تشكل الألياف المنحلة هلامة عندما يضاف الماء إليها.
- تعزز الألياف غير المنحلة الانتظام وتساعد في الوقاية من الإمساك وهي توجد في الخبز الكامل والحبوب ونخالة القمح ومعظم الخضراوات.
- تمتص الألياف غير المنحلة الماء وتنتبج في الأمعاء مؤدية إلى براز أكبر وأنعم الأمر الذي يجعله أسهل مروراً نحو الخارج.

Damascus University

Soluble fiber can be found in foods such as oatbran, barley, nuts, seeds, beans, lentils, fruits (citrus, apples), strawberries and many vegetables

Insoluble fiber is found in foods such as whole wheat and whole grain products, vegetables, and wheat bran

Soluble fiber sources

Insoluble fiber sources

Form and Fiber Content
محتوى الألياف وشكلها

- تحتوي الفواكه والخضراوات المعلبة والمجمدة المقدار نفسه من الألياف الذي تحتويه مثيلاتها الخام، أي لاتفقد الأغذية محتواها من الألياف بالتعليب أو التغليف لكن تختلف قدرتها الرابطة للماء.
- التجفيف والسحق يمكن أن يقللا من جودة الألياف في ربط الماء.
- إزالة البذور أو القشور أو قشور البذرة يقلل من محتوى الألياف.
- البندورة الكاملة تحوي أليافاً أكثر من البندورة المقشورة وإذا تخلصنا من بذور البندورة فقدنا جزءاً من الألياف.

Damascus University

الألياف كمضافات غذائية Fiber as Additives

- Algenes الألجينات
- Carrageen الكاراجينات
- Carob Gum صمغ الخروب
- Guar Gum صمغ الغوار
- Xanthin Gum صمغ الكزانتين

Damascus University

مشتقات السيللوز الصنعية
Cellulose Derivations

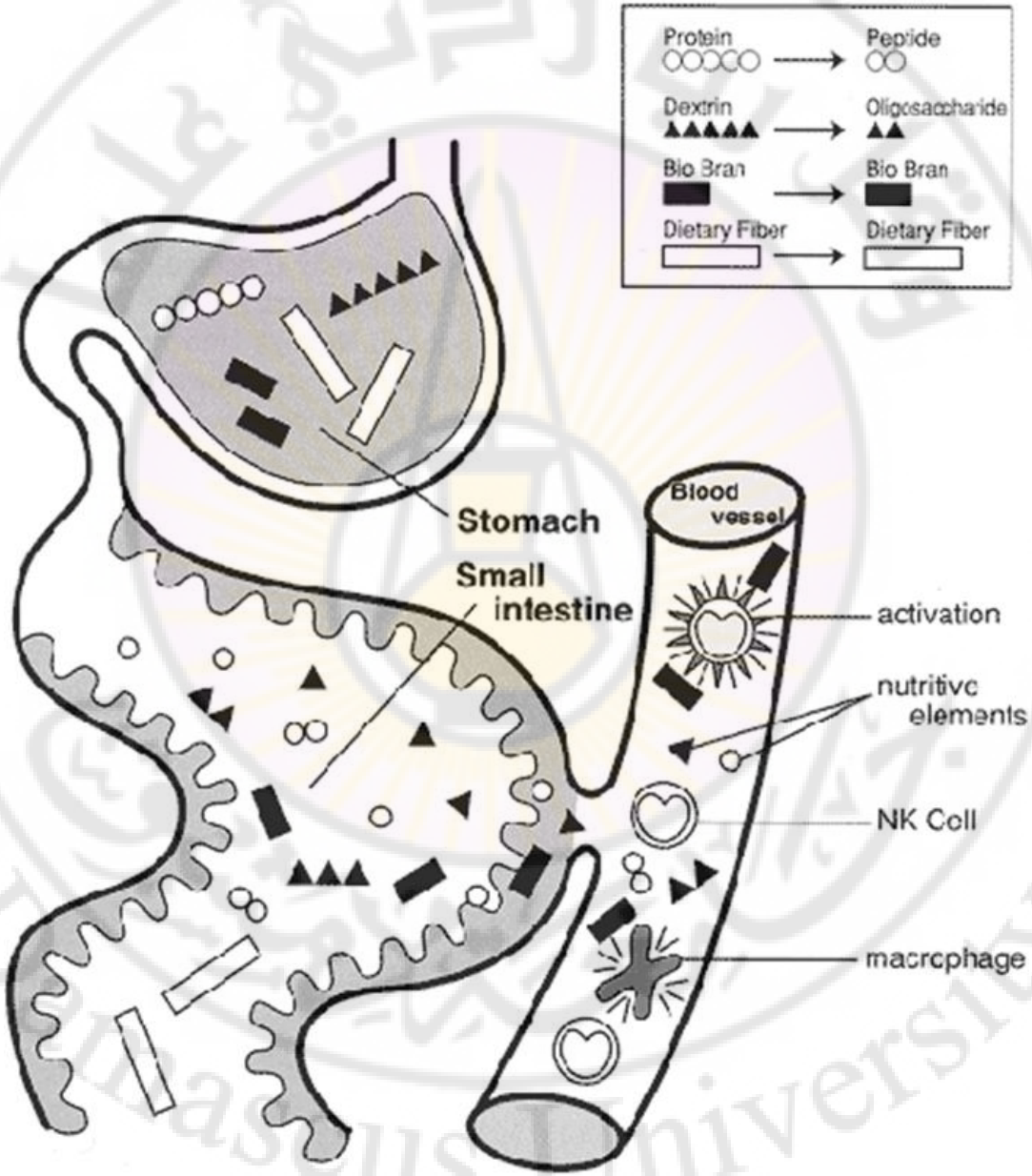
- Carboxy methyl cellulose CMC
- Hydroxy -propyl cellulose HPC
- Methyl cellulose MC
- Methyl –ethyl cellulose MEC

Damascus University

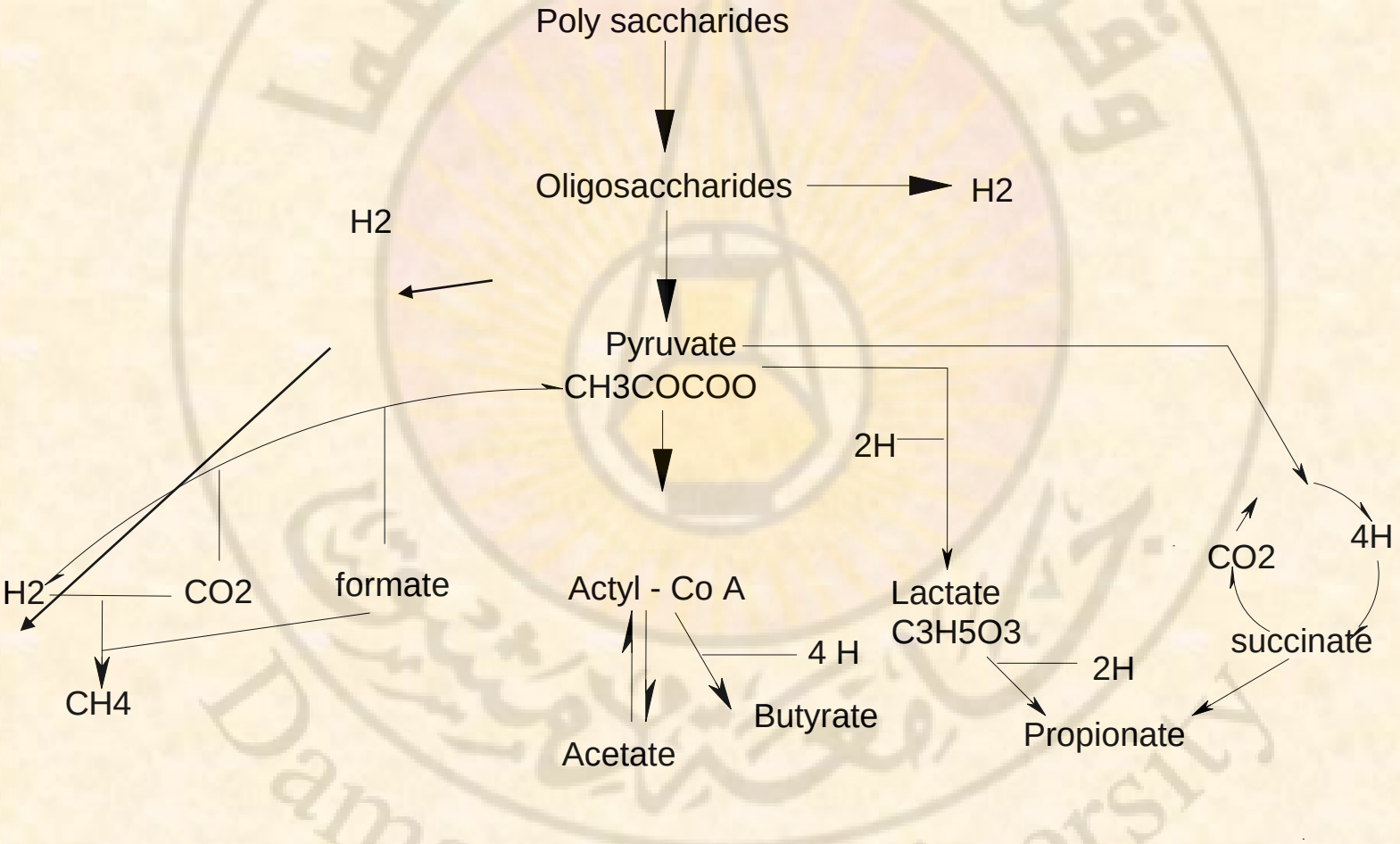
Daily Recommendations of Dietary Fiber Needed* by Age/Gender

Females		Males		Children	
Grams	Years	Grams	Years	Years	Grams
26	9-18	31	9-13	19	1-3
25	19-50	38	14-50	25	4-8
21	51+	30	51+		

*Recommendations, in grams, are based on Estimated Average Requirements (EARs).

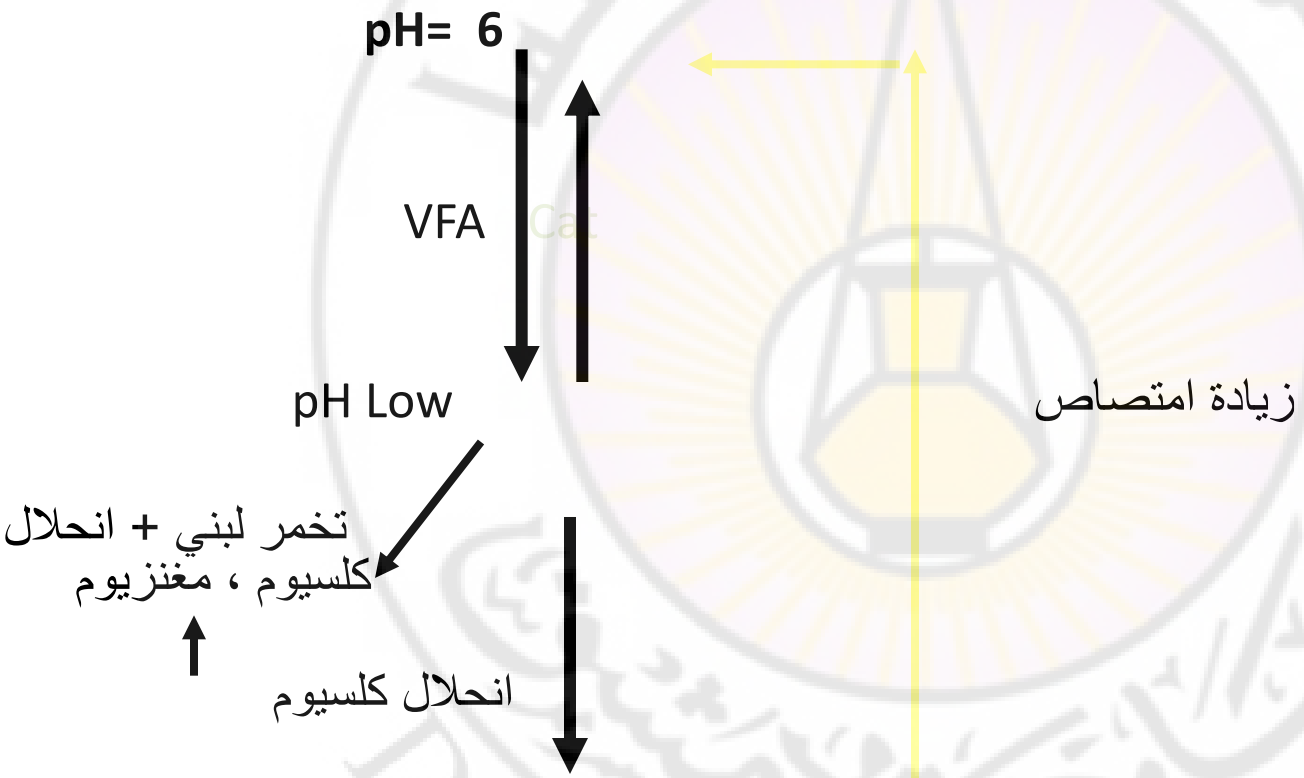

Protein
Peptide
Dextrin
Oligosaccharide
Bio Bran
Bio Bran
Dietary Fiber
Dietary Fiber
Stomach
Small intestine
Blood vessel
activation
nutritive elements
NK Cell
macrophage

العمليات الحيوية على الألياف
Transformation of Polysaccharides



fiber-metal Interaction

التداخل بين المعادن والألياف



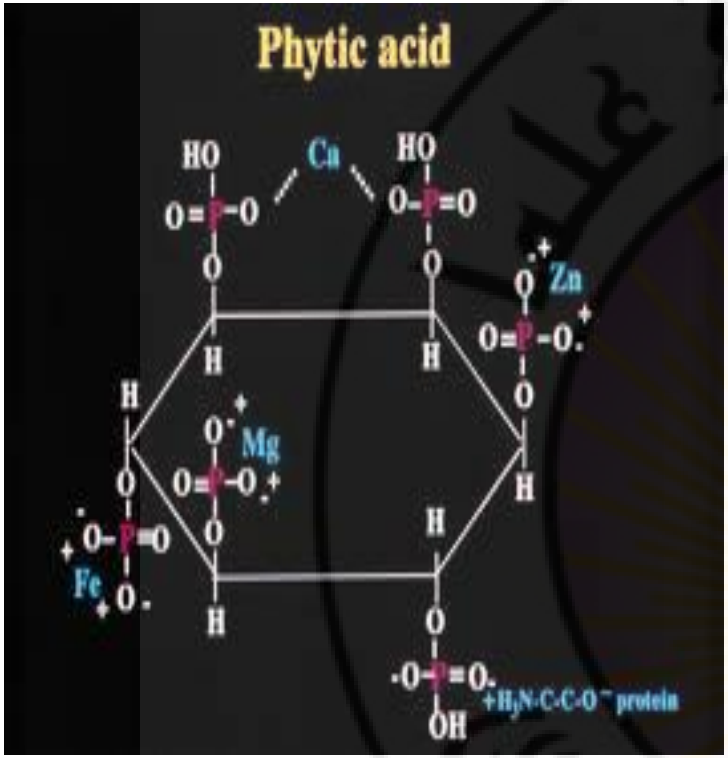
Factors affecting fiber-metal interaction
العوامل المؤثرة في التآزر بين المعادن والألياف

Phytic Acid حمض الفيتيك

Heat treatment المعالجة الحرارية

Non-fermented bread الخبز غير المخمر

Damascus University



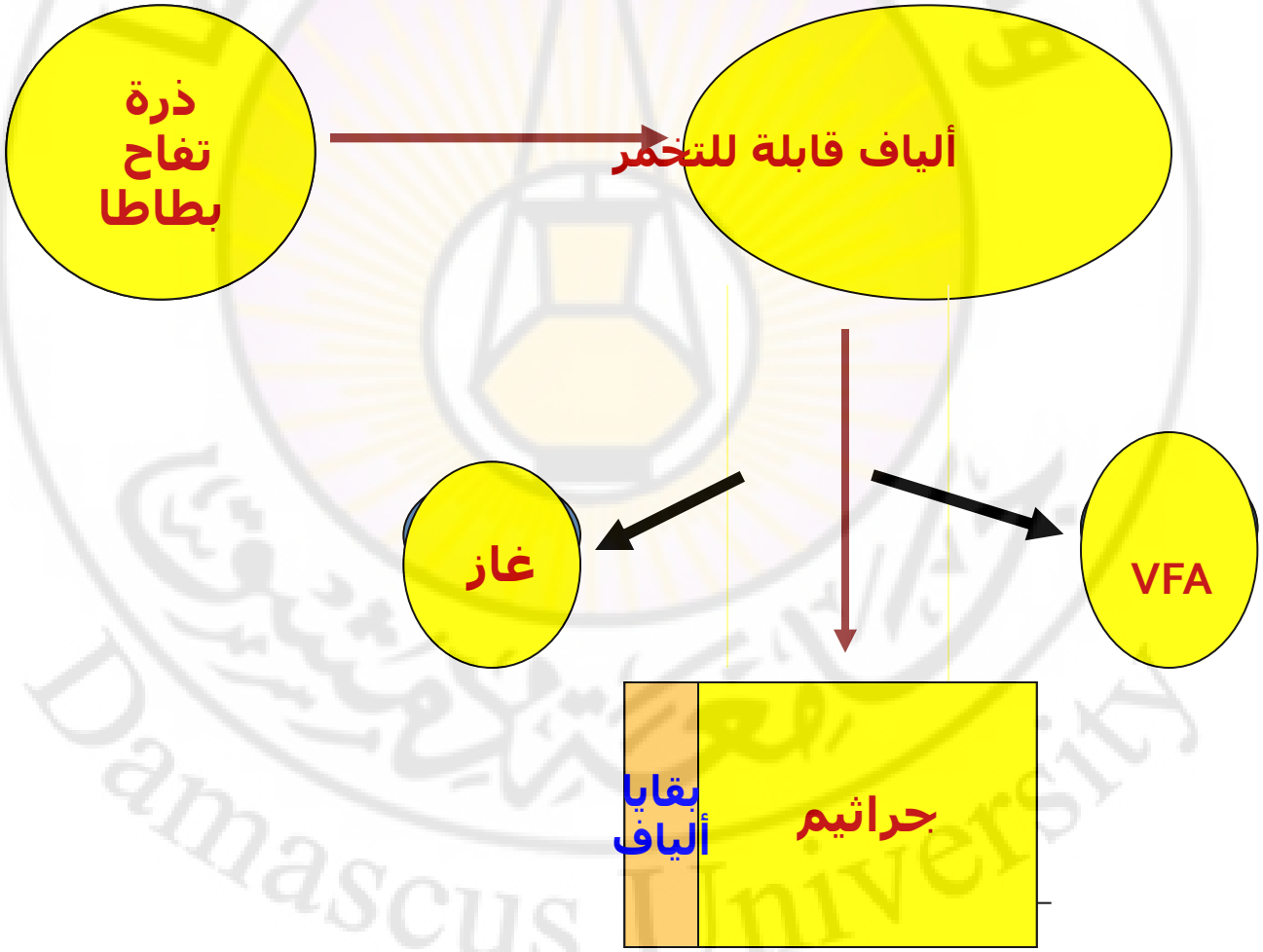
- حمض الفيتيك هو إينوزيتول سداسي الفوسفات يوجد في الحبوب والبقول والخبز، وهو يشكل بفضل وظائف الفوسفات معقدات مع الشوارد الثنائية مثل شوارد الكالسيوم في الأمعاء الغليظة مانعاً إياها من عودة الامتصاص لدى إنخفاض الـ pH مما يؤدي إلى نقص في امتصاص الكالسيوم.
- يمكن التخلص من حمض الفيتيك بإنزيم الفيتاز.
- ليتفعل إنزيم الفيتاز يجب أن يكون الخبز مخمراً بشكل جيد.

Damascus University

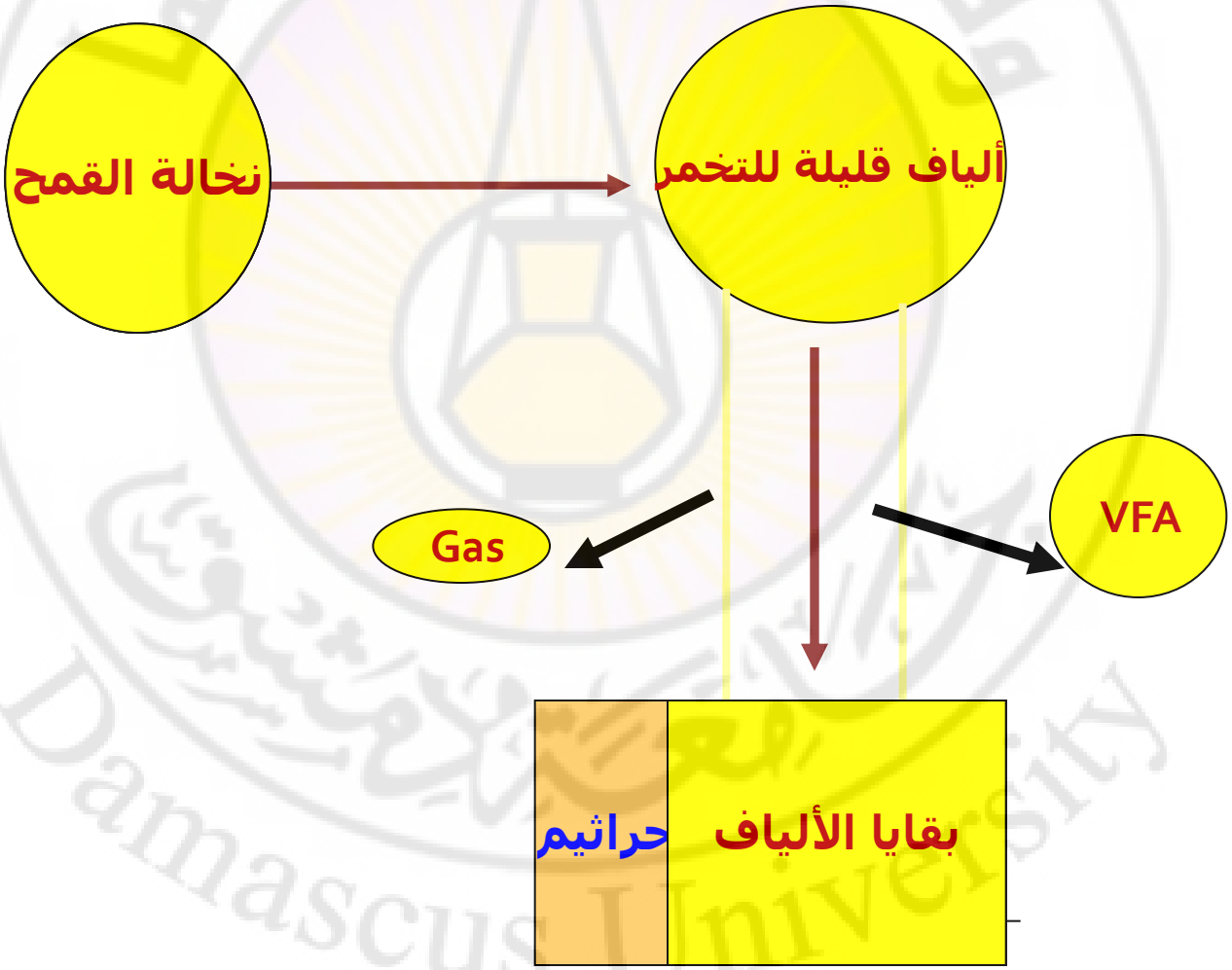
Factors affecting the fermentation
العوامل المؤثرة في عملية التخمر

- The nature of fiber طبيعة الليف
- Bacteria fermented البكتريا التي تقوم بعملية التخمر
- Shape الشكل
- Processor المعالجة

Transformation of Polysaccharides



Transformation of Polysaccharides



الخصائص الفيزيولوجية للألياف

- تزيد من كتلة البراز
- تربط الماء
- تشكل هلامات
- تربط المعادن والمواد العضوية
- تحفز نمو البكتريا
- تستقلب إلى حموض دسمة قصيرة السلسلة

Damascus University

الدور الفيزيولوجي للألياف الغذائية

أولاً: تخفض سكر الدم وتنظمه بعدة آليات:

- تشكل الألياف المنحلة في المعدة كتلة لزجة تبطئ الإفراغ المعدي المعوي فيصبح الهضم أبطأ والامتصاص أبطأ.
- بما أن الألياف المنحلة تزيد من لزوجة محتوى المعدة بتشكيلها للهلامة فإنها تعيق وصول الأميلاز إلى السكريات فتبطئ من تحطم النشاء.
- تمتلك الألياف الغذائية القدرة على احتجاز الغلوكوز وذلك بما يسمى السعة الرابطة للغلوكوز للألياف غير المنحلة وتزداد تلك السعة بازدياد سطح التماس (سحق الألياف).
- للألياف غير المنحلة القدرة على ربط النشاء فينخفض امتصاصه.
- تثبط إفراز الغلوكاكون البنكرياسي.

ثانياً: تقي من أمراض القولون:

للألياف دور في حماية القولون من العديد من الأمراض سواء التهاب القولون الرتجي أم التهاب القولون التقرحي أم الإنتانات كما تقي من سرطان القولون بآليات عدة:

- تنتج حموضاً قصيرة السلسلة ومنها حمض الزبدة الذي يمنع تكاثر الخلايا السرطانية ويعيق تجددها.
- تمتلك الألياف الغذائية فعلاً ملیناً للكتلة البرازية، وبمنعها الإمساك فإنها تقلل من فترة تماس المواد المسرطنة مع القولون.
- للألياف القدرة على الإدمصاص فهي تدمص المواد السامة وتسحبها معها للخارج.

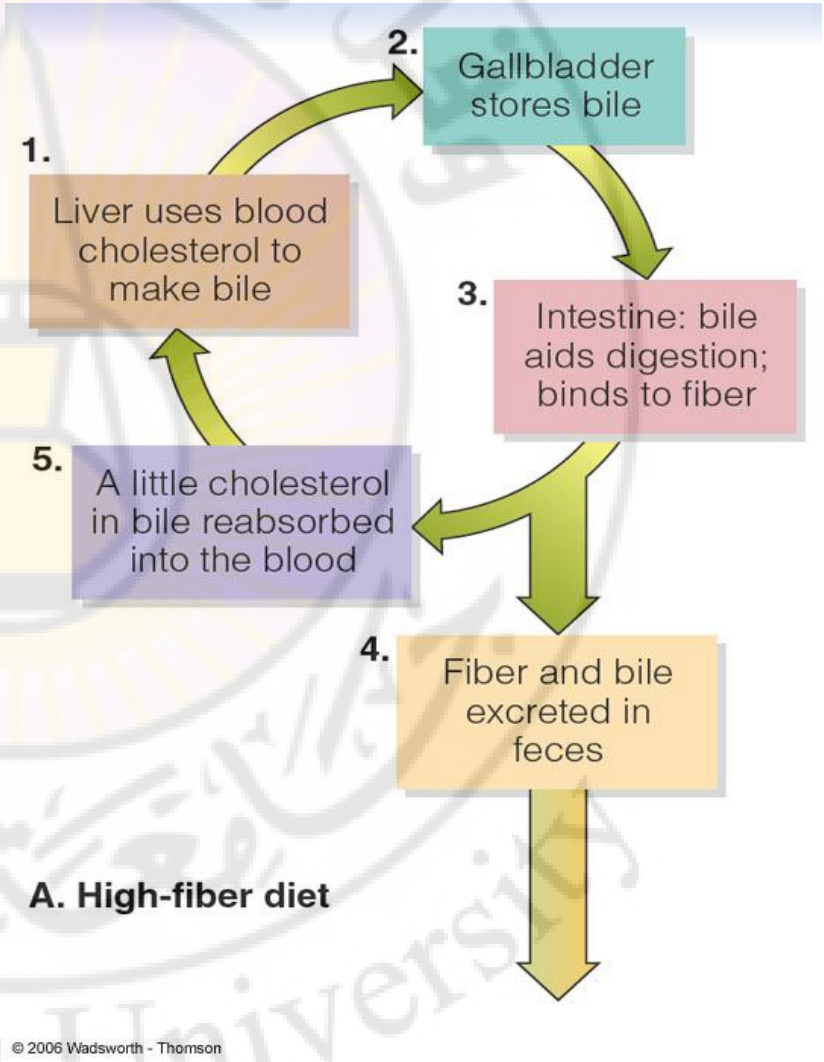
ثالثاً: تخفض من الكولسترول والشحوم الثلاثية:

- تزيد من لزوجة محتوى السائل المعدي جاعلة وصول الليباز إلى المواد الدسمة أبطأ، فيتباطأ استقلاب الدسم.
- تمتلك بعض الألياف القدرة على تثبيط الليباز.
- تمتلك القدرة على احتجاز الحموض الصفراوية وبالتالي لا تستحلب الدسم ويصبح هضمها أصعب كما أن احتجاز الحموض الصفراوية يؤدي إلى طرحها بدلاً من عودة امتصاصها مما يحدو بالكبد على أن يعيد اصطناع الحموض الصفراوية باستخدام كولسترول الدم فيؤدي لك إلى انخفاض الكولسترول.

Fiber > 30 g per day reduced the risk of four times
15-30 g Soluble fiber a day reduce cholesterol 17%
40 to 50 g / day, non Soluble fiber on an empty stomach decreases triglycerides about 20%

Mechanism of fiber in reducing cholesterol

- **Foods rich in soluble fibers lower blood cholesterol by binding with cholesterol-containing bile and carrying it out with the feces**



رابعاً: تكافح الإمساك:

- حيث تزيد الكتلة البرازية بفضل السعة الرابطة للماء وخصوصاً الألياف غير المنحلة، أما الألياف المنحلة فتزيد من عدد الجراثيم، وتحتوي الجراثيم مقداراً من الماء يزداد بازديادها، فيشكل ذلك آلية أيضاً لتليين البراز وآلية لتحفيز الحركات الحوية للأمعاء.

Damascus University

fiber Increase fecal mass
20 g / day

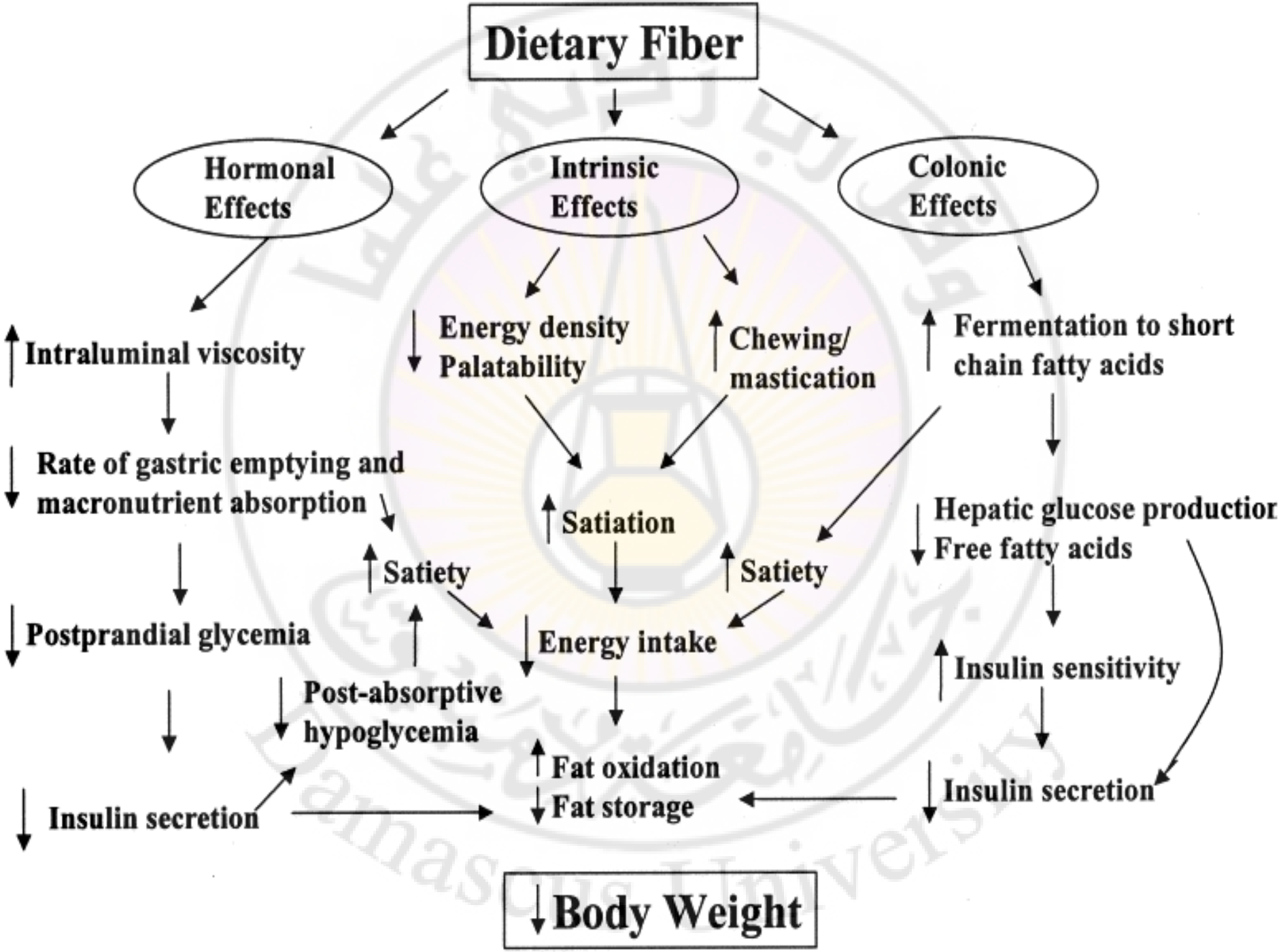
Fiber bran 20%
Cabbages fiber 40%
Apple fibers 59%
Guar gum 127 %

Damascus University

خامساً: تخفض الوزن:

- بخفض الألياف الغذائي لكولسترول الدم، وخفضها لسكر الدم حادية الجسم على استقلاب الدسم وخفضها لهضم الدسم فإنها تخفض الوزن.
- رفع الألياف للزوجة محتوى المعدة يطيل الإحساس بالشبع حيث يقل إفراز هرمون الغريلين (هرمون الجوع) مما يقلل من وزن الجسم بتقليل الوارد الغذائي.

Damascus University


Dietary Fiber
Hormonal Effects
Intrinsic Effects
Colonic Effects
Intraluminal viscosity
Energy density
Palatability
Chewing/ mastication
Fermentation to short chain fatty acids
Rate of gastric emptying and macronutrient absorption
Satiation
Hepatic glucose productior
Free fatty acids
Satiety
Satiety
Postprandial glycemia
Energy intake
Insulin sensitivity
Post-absorptive hypoglycemia
Fat oxidation
Fat storage
Insulin secretion
Insulin secretion
Body Weight

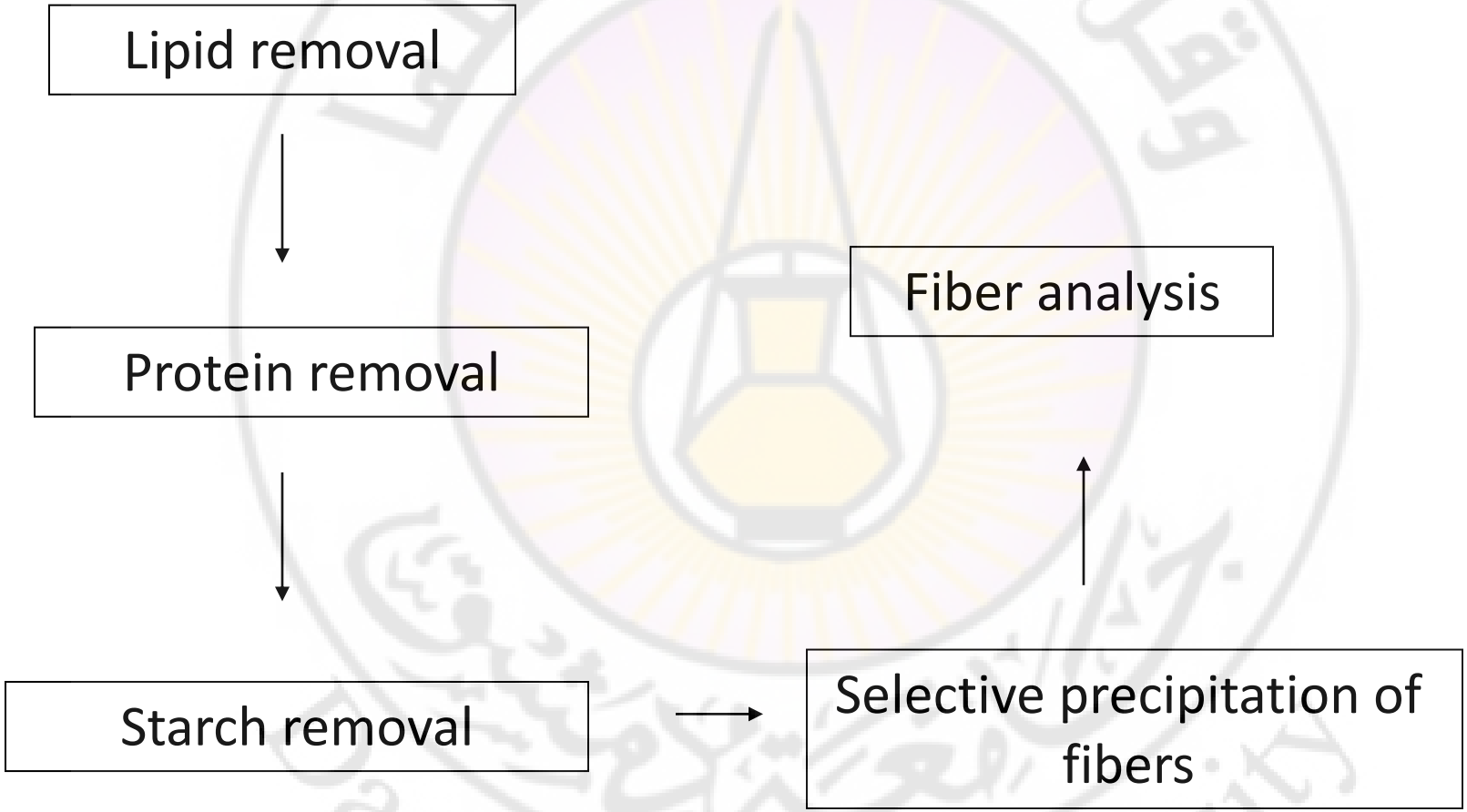
معايرة الألياف Analysis of Fibers

يقوم مبدأ المعايرة على تطوير إجراء يقلد العملية التي تحدث في جهاز الإنسان الهضمي حيث يقوم مبدأ المعايرة الإنزيمية على:

- نزع الدسم من المادة الغذائية باستخدام محل عضوي
- إضافة إنزيم الأميلاز الذي يخلص العينة من السكريات
- إضافة إنزيم البروتياز الذي يهضم البروتين
- يوزن ما تبقى وهو يمثل وزن الألياف مع المعادن
- ترمد العينة فتحترق الألياف وتبقى المعادن
- يوزن من جديد والفرق بالوزن هو وزن الألياف

Damascus University

Sample Preparation and Analysis



Damascus University

DETERMINATION

Calibration based on the resistance of the fiber under the influence of reagent rehydration Scheffer and burning in the heat of incineration.

Scheffer detector

يمكن استخدام كاشف شيفر بدلاً من الطريقة الأنزيمية

73 g acetic acid glacial+ 10 ml distilled water + 6 ml concentrated Nitric acid + 2.4 g acetic trichloro acid

Moderation in everything!

Excessive fiber intake

الآثار المترتبة على التناول المفرط للألياف

- سوء التغذية نتيجة فقدان العناصر الغذائية حيث يكون كبار السن والأطفال الذين لا يستهلكون طعاماً حيوانياً معرضين لهذا الخطر على وجه الخصوص.
- التجفاف نتيجة السعة الرابطة للماء، لذلك ينصح بشرب الماء عند تناول المستحضرات التي تحتوي الألياف (كأس أو اثنان).
- خسارة بعض الشوارد نتيجة ربطها كالكالسيوم.
- انسداد الأمعاء عند تناول كميات كبيرة من الألياف الجاهزة (بشكل معاكس لما هو مطلوب منها) وذلك بسبب تضخم الكتلة البرازية إلى درجة كبيرة تجعل القولون لا يستجيب لأية حركة فينسد.

Damascus University

Toxicity symptoms:

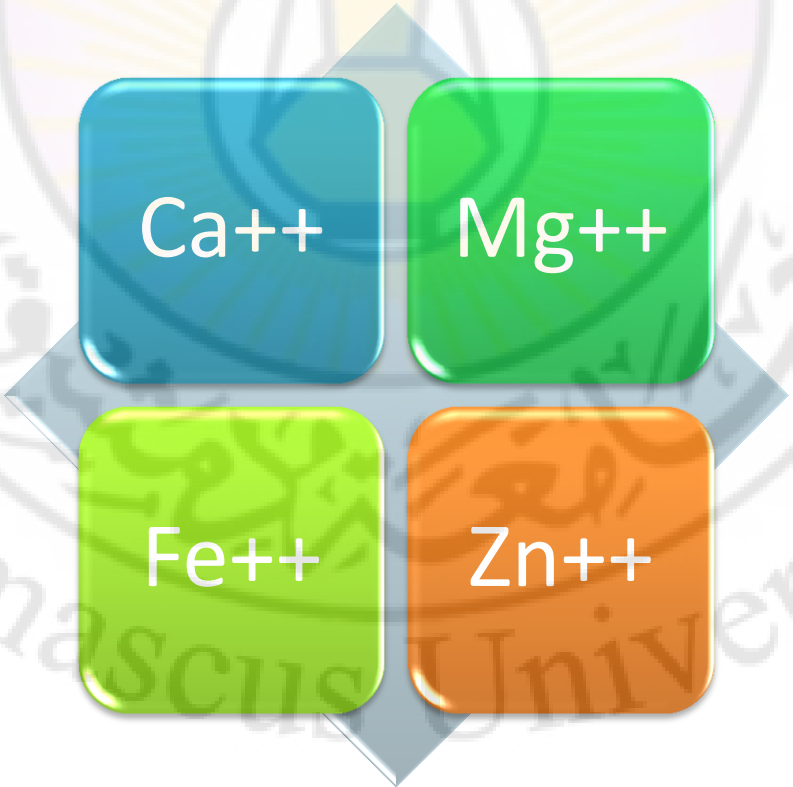
- Fluid imbalance
- Dehydration

Damascus University

Interaction with other nutrients (Minerals)

Mineral Bioavailability:

Diets rich in fibers may alter mineral metabolism , especially When phytate is present Fibers may reduce the bioavailability of minerals such as:



الدسم Lipids

Dr. Lina Soubh

Damascus University

Definition of lipids تعريف الدسم

- المركبات الدسمة هي مركبات منحلة في المحلات العضوية ولا تنحل في المحلات المائية، وعادة ما تحوي حموضاً دسمة.

What are Lipids? ماهي اللبيدات

اللبيدات هي عائلة من المركبات تتضمن:

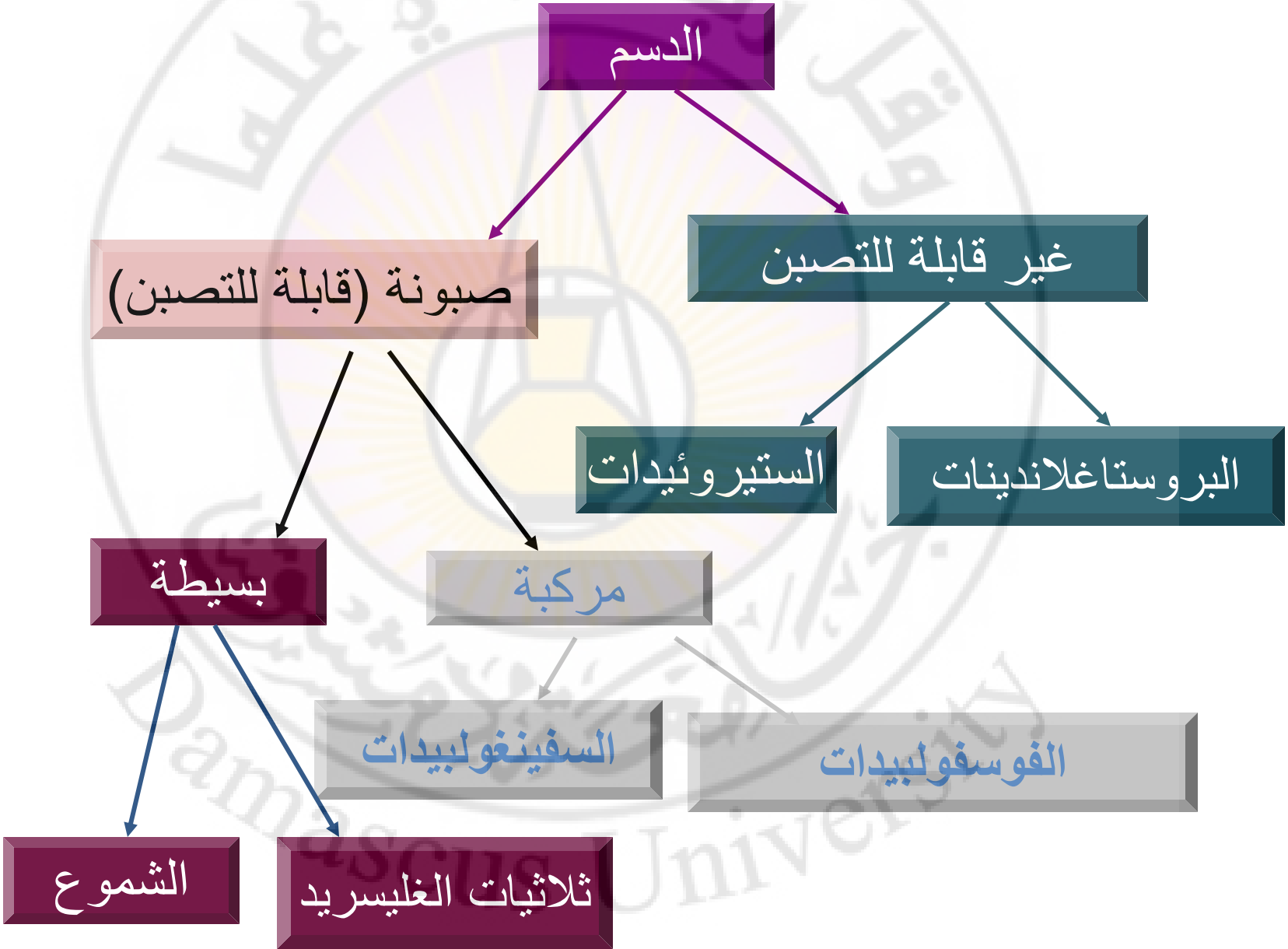
- ثلاثيات الغليسريد: الدهون والزيوت:

الدهون Fats هي لبيدات صلبة في درجة حرارة الغرفة

الزيوت Oils هي لبيدات سائلة في درجة حرارة الغرفة

- الفوسفولبيدات
- الستيرولات

تصنيف الدسم Lipid Classification



Functions of Body Fat
وظائف الدسم في الجسم

- حماية العضوية
- الحفاظ على درجة حرارة الجسم
- مصدر للطاقة
- طليعة للهرمونات
- تدخل في بنية غشاء الخلية الحية

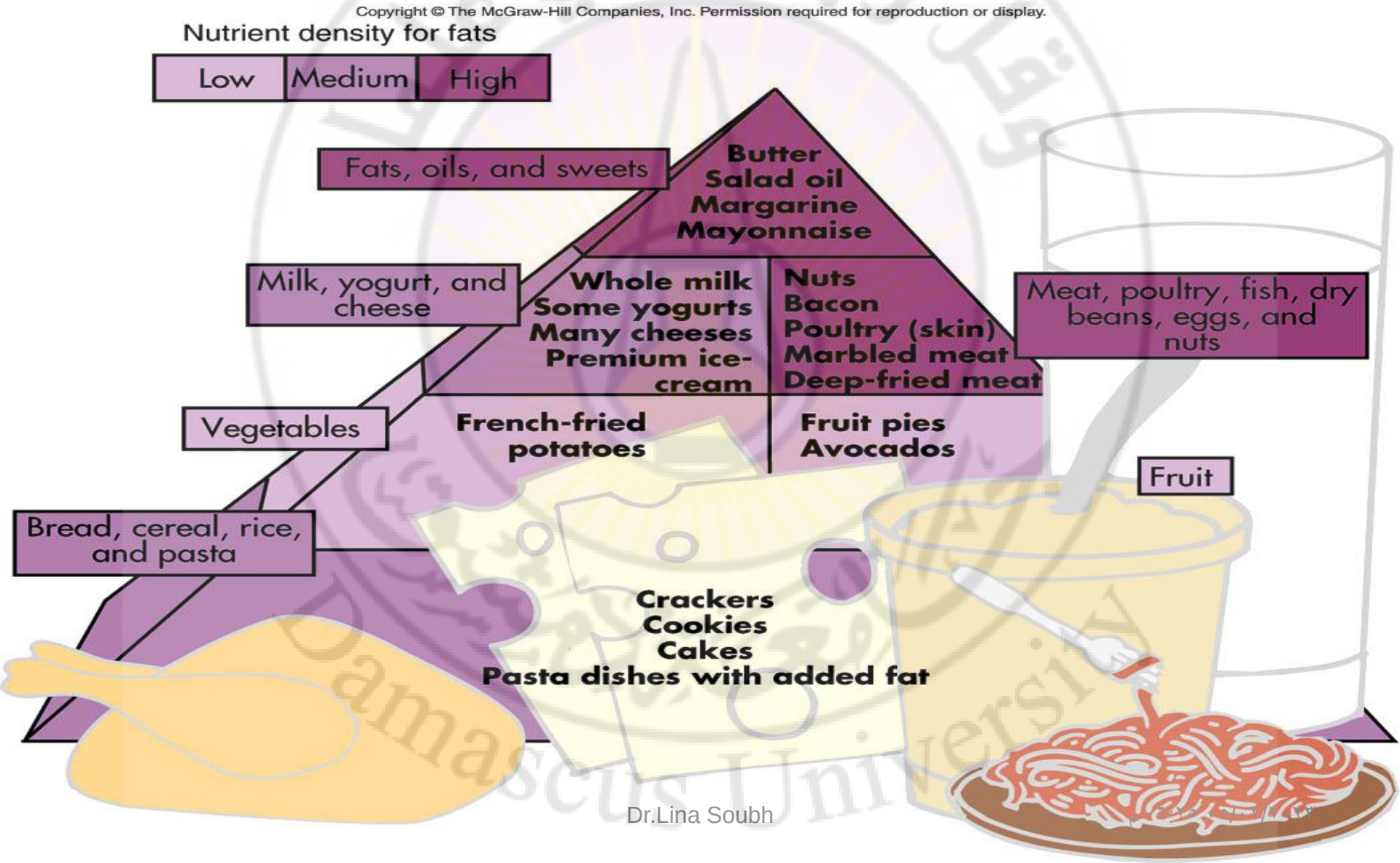
The Functions of Fat in Food

وظائف الدسم في الطعام

- تؤمن الطاقة
- تعطي الإحساس بالشبع
- تحمل الفيتامينات المنحلة بالدسم
- تسهم في الرائحة والنكهة

Food Sources of Lipids

المصادر الغذائية للدسم



الحموض الدسمة Fatty Acids

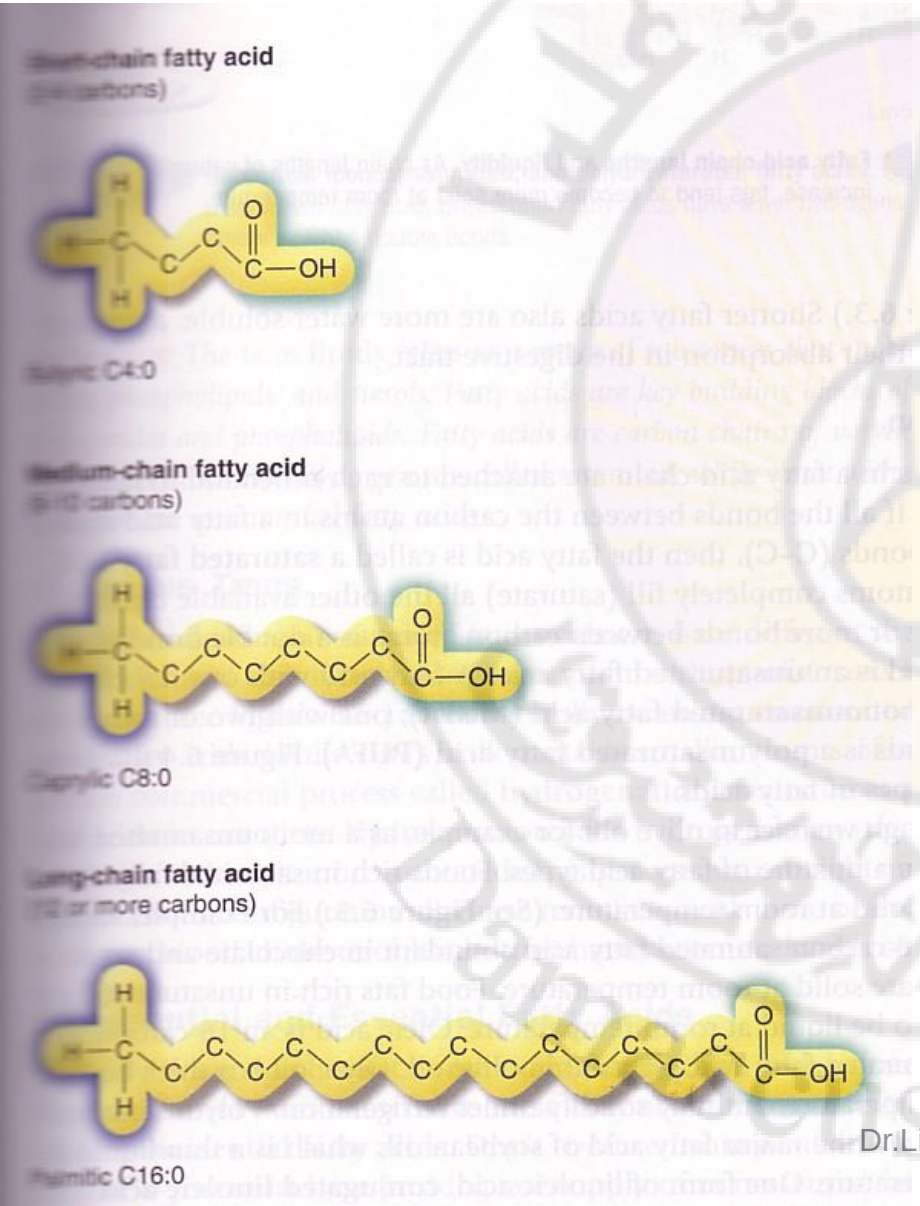
تمتلك الحموض الدسمة الصيغة العامة التالية:

$$CH_3-(CH_2)x-COOH$$

Classification of fatty acids
تصنيف الحموض الدسمة

- طول سلسلة الكربون: قصيرة، متوسطة، طويلة
- درجة عدم الإشباع: مشبعة غير مشبعة
- موقع الرابطة المضاعفة
- توضع الهيدروجين بالنسبة للرابط المضاعف : مقرون، مفروق

The Length of the Carbon Chain



Short-chain Fatty Acid
(less than 6 carbons)

Medium-chain Fatty Acid
(6-10 carbons)

Long-chain Fatty Acid
(12 or more carbons)

The Degree of Unsaturation
Saturated Fatty Acid

n = 4 butyric acid

n = 6 caproic acid

n = 8 caprylic acid

n = 10 capric acid

n = 12 lauric acid

n = 14 myristic acid

n = 16 palmitic acid

n = 18 stearic acid

n = 20 arachidic

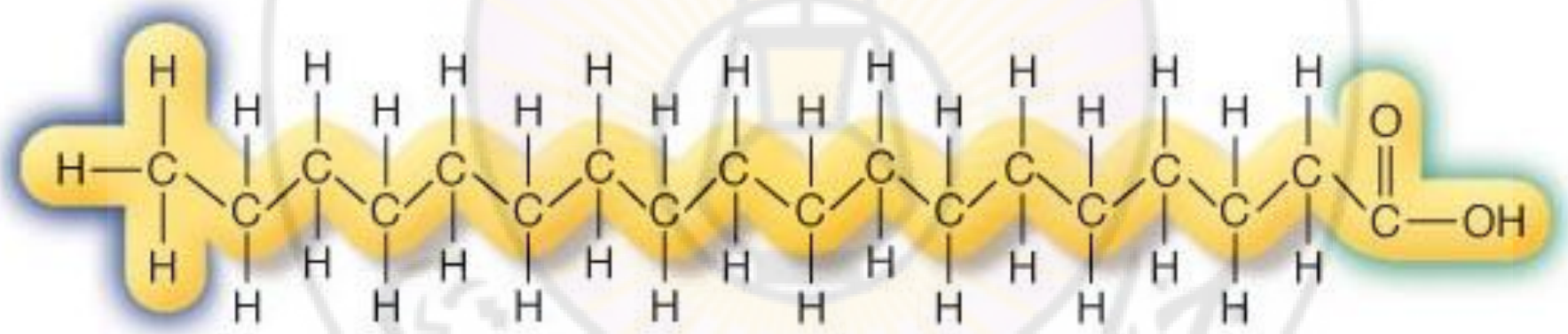
n= 22 behenic acid

Saturated Fatty Acids

Common Name	Systematic Name	Formula	Common source
Butyric	Butanoic	$CH_3(CH_2)_2COOH$	butterfat
Caproic	Hexanoic	$CH_3(CH_2)_4COOH$	butterfat, coconut, palm nut oils
Caprylic	Octanoic	$CH_3(CH_2)_6COOH$	Coconut, palm, nut oils, butterfat
Capric	Decanoic	$CH_3(CH_2)_8COOH$	Coconut, palm, nut oils, butterfat
Lauric	Dodecanoic	$CH_3(CH_2)_{10}COOH$	Coconut, palm, nut oils, butterfat
Myristic	Tetradecanoic	$CH_3(CH_2)_{12}COOH$	Coconut, palm, nut oil, animal fats
Palmitic	Hexadecanoic	$CH_3(CH_2)_{14}COOH$	practically all animal, plant fats
Stearic	Octadecanoic	$CH_3(CH_2)_{16}COOH$	animal fat, plant fats
Arachidic	Eicosanoic	$CH_3(CH_2)_{18}COOH$	peanut oil

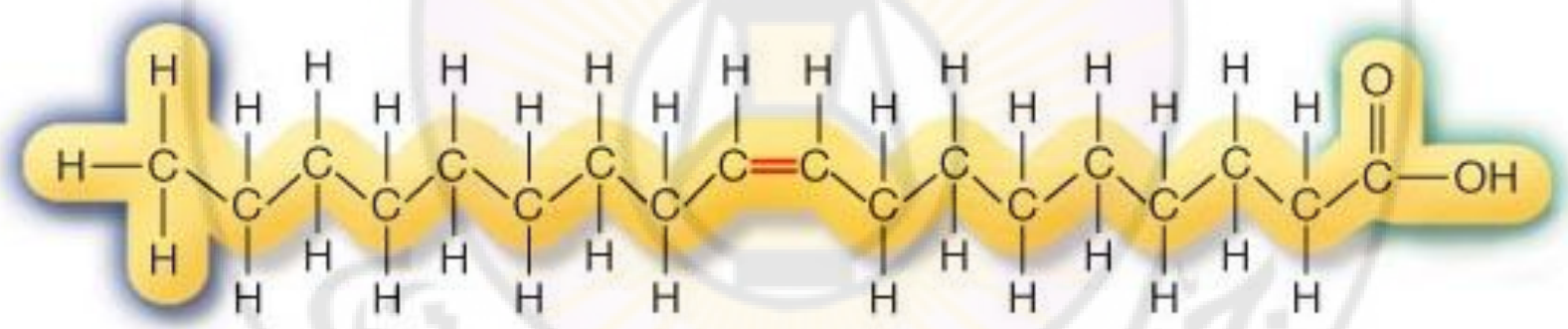
Saturated Fatty Acids

All single bonds between carbons



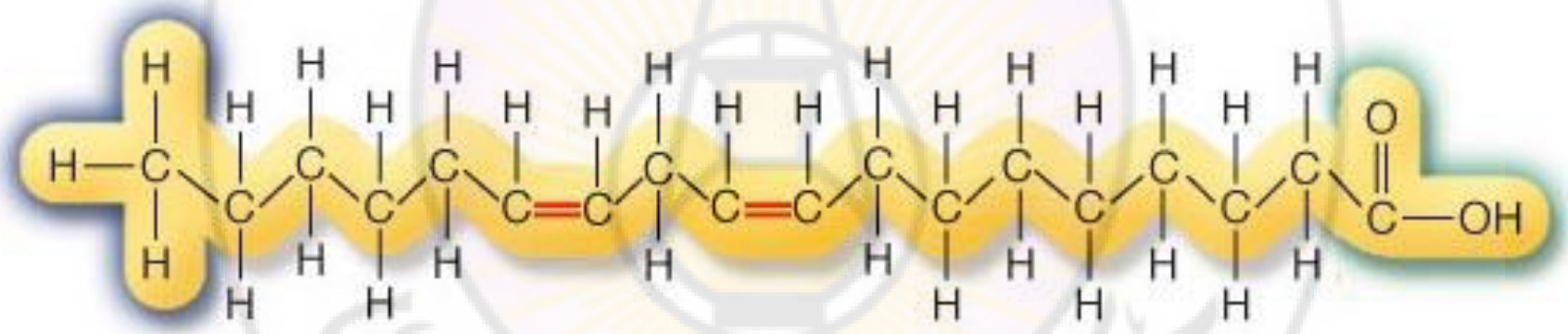
Monounsaturated Fatty Acid (MUFA)

One carbon-carbon double bond



Polyunsaturated Fatty Acid (PUFA)

More than one carbon-carbon double bond



Location of Double Bonds

- PUFA are identified by position of the double bond nearest the methyl end (CH_3) of the carbon chain; this is described as a omega number;
- If PUFA has first double bond 3 carbons away from the methyl end=omega 3 FA
- 6 carbons from methyl end=omega 6 FA

Linolenic acid, an omega-3 fatty acid

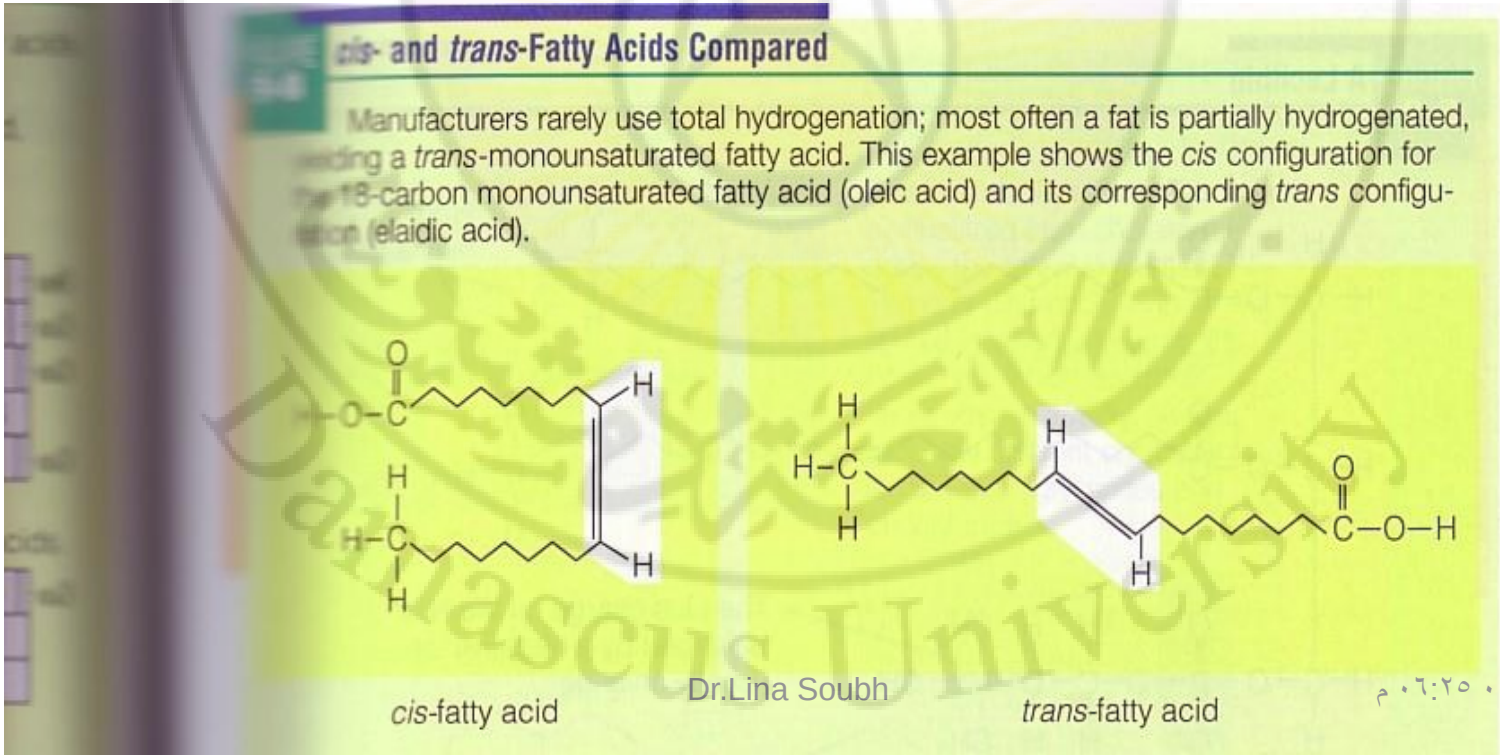
Linoleic acid, an omega-6 fatty acid

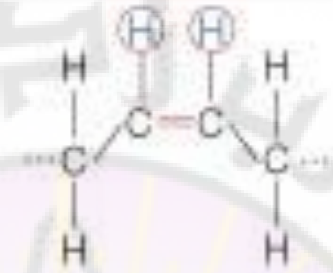
© 1999 Wadsworth Publishing Company/ITP

Cis and Trans Fatty Acids

<u>Cis-fatty acid</u>: H's on same side of the double bond; fold into a U-like formation; naturally occurring;

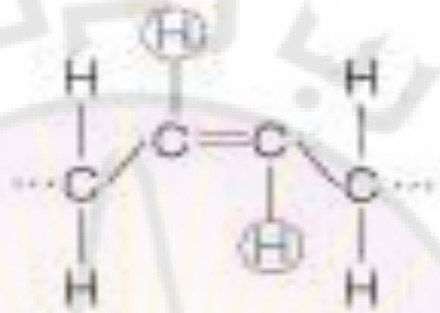
<u>Trans-fatty acid</u>: H's on opposite side of double bond; more linear; occur in partially hydrogenated foods;





These two neighboring hydrogens repel each other, causing the carbon chain to bend

***Cis* form (bent)**



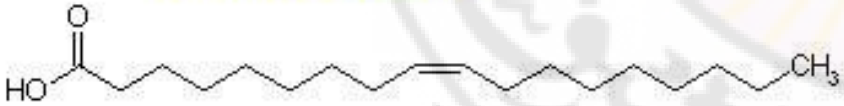
These two hydrogens are already as far apart as they can get

Trans form (straighter)

Trans FA

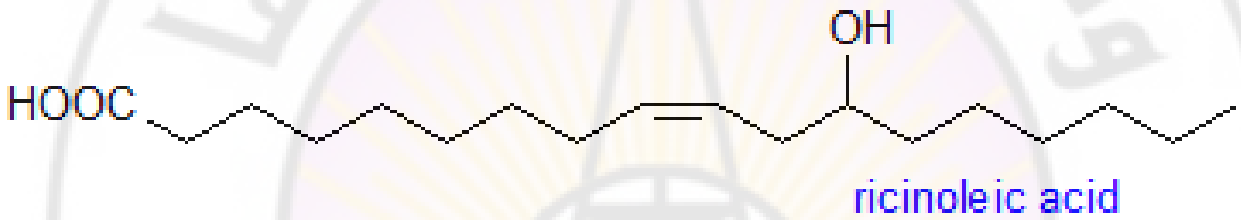
Vaccenic acid (C18:1, Trans 11) ω7

Oleic acid (18:1;9)



Elaidic acid (18:1;9)

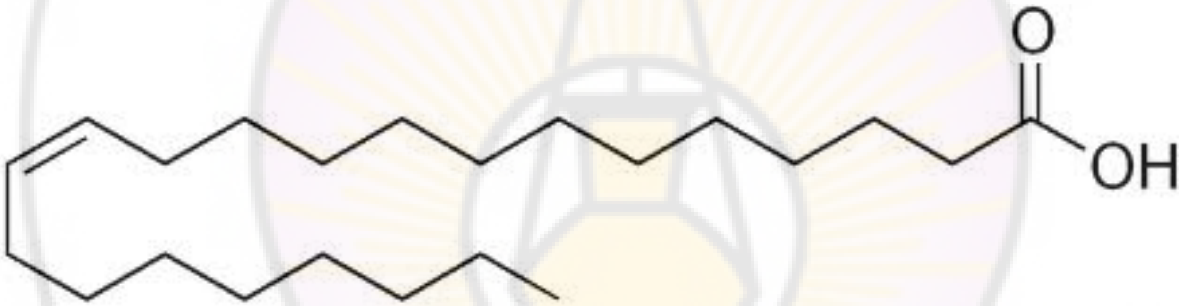
Special fatty acid



ricinoleic acid

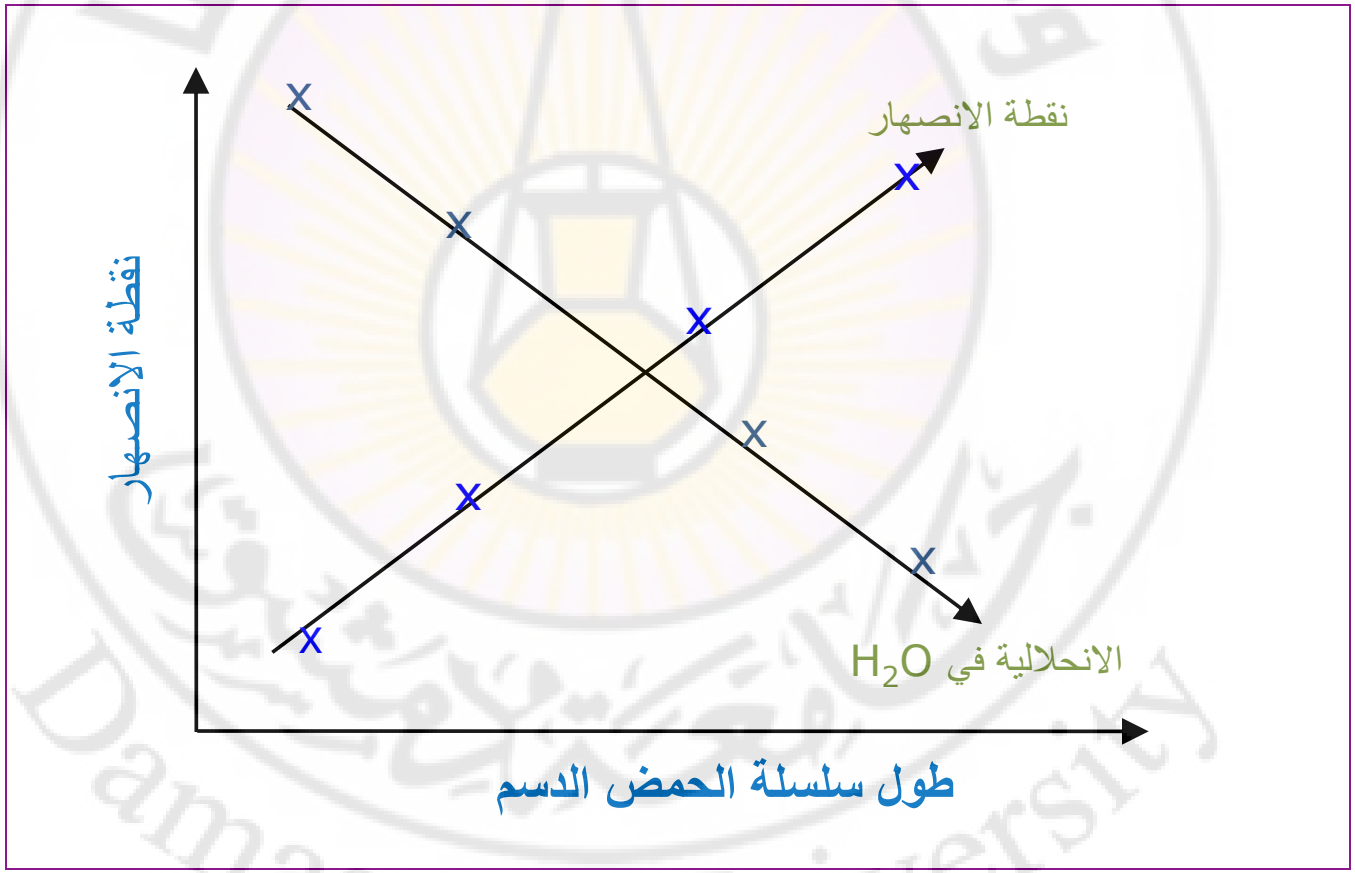
sterculic acid

Erucic acid (C22:1)



Fatty Acids Melting Points and Solubility in Water

نقطة الانصهار والانحلالية بالماء



Common Fatty Acids

الحموض الدسمة الشائعة

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

TABLE 17.1 Common Saturated and Unsaturated Fatty Acids

Common Saturated Fatty Acids

Common Name	I.U.P.A.C. Name	Melting Point (°C)	RCOOH Formula	Condensed Formula
Capric	Decanoic	32	$C_9H_{19}COOH$	$CH_3(CH_2)_8COOH$
Lauric	Dodecanoic	44	$C_{11}H_{23}COOH$	$CH_3(CH_2)_{10}COOH$
Myristic	Tetradecanoic	54	$C_{13}H_{27}COOH$	$CH_3(CH_2)_{12}COOH$
Palmitic	Hexadecanoic	63	$C_{15}H_{31}COOH$	$CH_3(CH_2)_{14}COOH$
Stearic	Octadecanoic	70	$C_{17}H_{35}COOH$	$CH_3(CH_2)_{16}COOH$
Arachidic	Eicosanoic	77	$C_{19}H_{39}COOH$	$CH_3(CH_2)_{18}COOH$

Common Unsaturated Fatty Acids

Common Name	I.U.P.A.C. Name	Melting Point (°C)	RCOOH Formula	Number of Double Bonds	Position of Double Bonds
Palmitoleic	*cis*-9-Hexadecenoic	0	$C_{15}H_{29}COOH$	1	9
Oleic	*cis*-9-Octadecenoic	16	$C_{17}H_{33}COOH$	1	9
Linoleic	*cis,cis*-9,12-Octadecadienoic	5	$C_{17}H_{31}COOH$	2	9, 12
Linolenic	All *cis*-9,12,15-Octadecatrienoic	−11	$C_{17}H_{29}COOH$	3	9, 12, 15
Arachidonic	All *cis*-5,8,11,14-Eicosatetraenoic	−50	$C_{19}H_{31}COOH$	4	5, 8, 11, 14

Condensed Formula

Palmitoleic	$CH_3(CH_2)_5CH{=}CH(CH_2)_7COOH$
Oleic	$CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_7COOH$
Linoleic	$CH_3(CH_2)_4CH{=}CH{-}CH_2{-}CH{=}CH(CH_2)_7COOH$
Linolenic	$CH_3CH_2CH{=}CH{-}CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}CH{=}CH(CH_2)_7COOH$
Arachidonic	$CH_3(CH_2)_4CH{=}CH{-}CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}CH{=}CH{-}(CH_2)_3COOH$

Characteristics of Fatty Acids

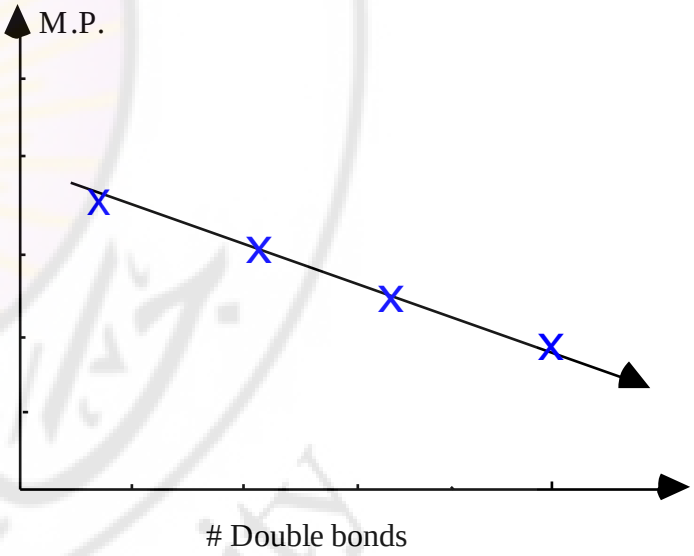
Fatty Acids	M.P.(C)	mg/100 ml in H2O*
C4	- 8	-
C6	- 4	970
C8	16	75
C10	31	6
C12	44	0.55
C14	54	0.18
C16	63	0.08
C18	70	0.04

* Solubility

Effects of Double Bonds on the Melting Points

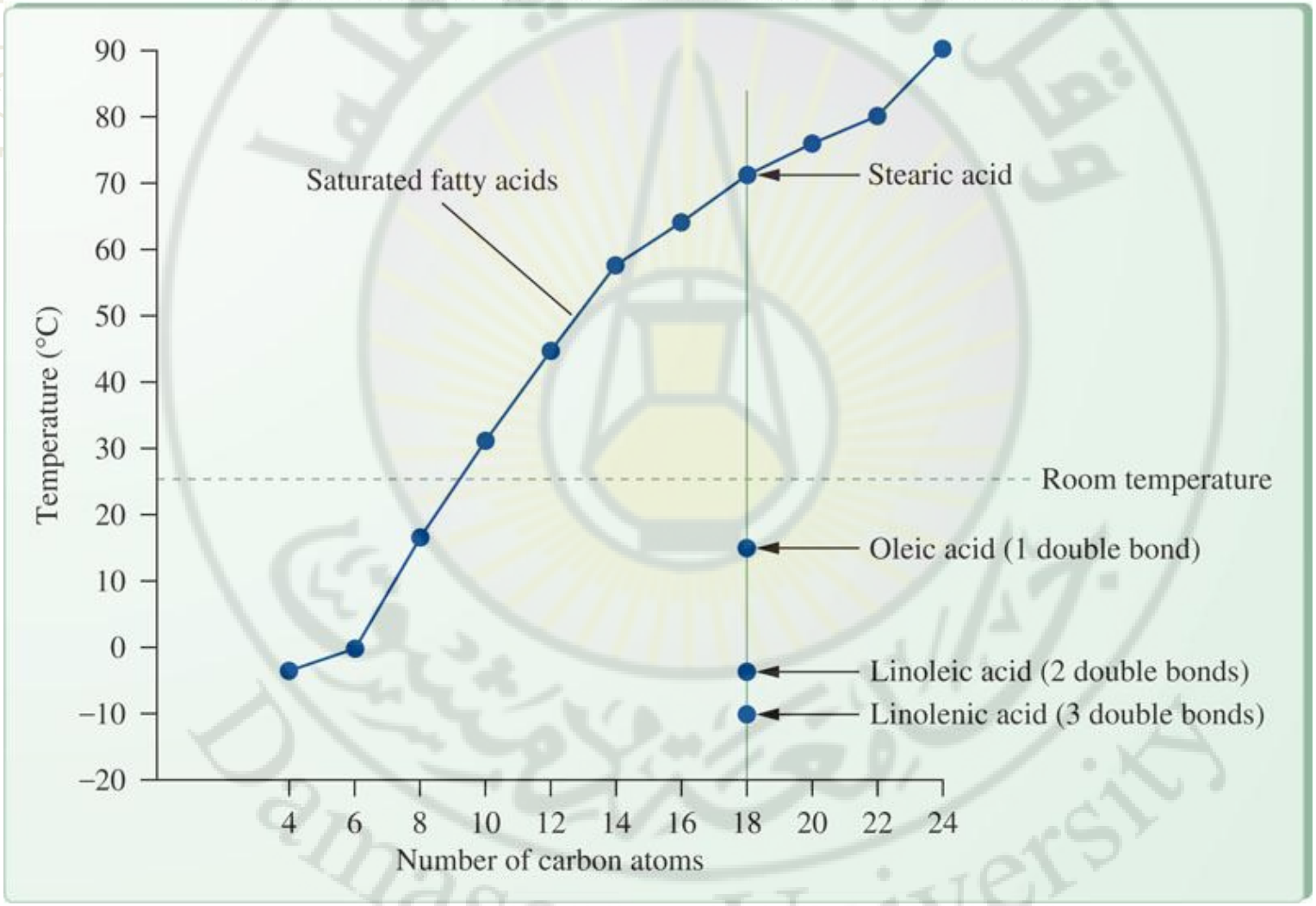
تأثير الروابط المضاعفة في درجة الانصهار

F. A.	M. P. (C)
16:0	60
16:1	1
18:0	63
18:1	16
18:2	-5
18:3	-11
20:0	75
20:4	-50



Melting Points of Fatty Acids

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.



Fatty Acids Nomenclature

تسمية الحموض الدسمة

الحموض الدسمة المشبعة Saturated Fatty Acids

$$\overset{8}{CH_3}-\overset{7}{CH_2}-\overset{6}{CH_2}-\overset{5}{CH_2}-\overset{4}{CH_2}-\overset{3}{CH_2}-\overset{2}{CH_2}-\overset{1}{C}(=O)-OH$$

Octanoic Acid

Fatty Acids Nomenclature

الحموض الدسمة غير المشبعة Unsaturated Fatty Acids

$$\overset{8}{CH_3}-\overset{7}{CH_2}-\overset{6}{CH_2}-\overset{5}{CH_2}-\overset{4}{CH}=\overset{3}{CH}-\overset{2}{CH_2}-\overset{1}{\overset{\overset{O}{\|}}{C}}-OH$$

3 – Octenoic Acid

$$\overset{8}{CH_3}-\overset{7}{CH_2}=\overset{6}{CH_2}-\overset{5}{CH_2}-\overset{4}{CH_2}=\overset{3}{CH}-\overset{2}{CH_2}-\overset{1}{\overset{\overset{O}{\|}}{C}}-OH$$

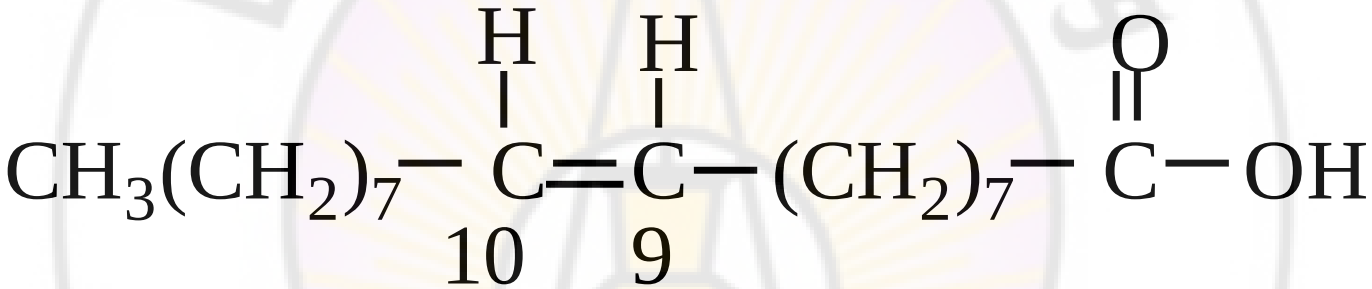
3, 6 – Octadienoic Acid

Short hand: 8:1 (Δ3)

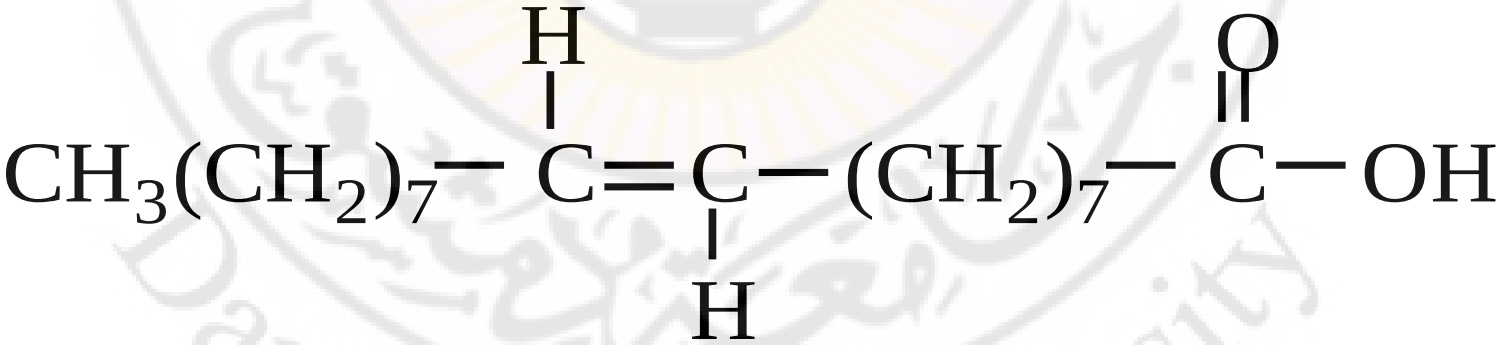
8:2 (Δ3,6)

Fatty Acids Nomenclature

Cis and Trans Fatty Acids



Cis 9 – Octadecenoic Acid (oleic)



Trans 9 – Octadecenoic Acid (elaidic acid)

polyunsaturated

- **Trienoic acids (3 double bonds)**
  - **18:3; 6,9,12 ω6 : γ-linolenic acid (all *cis-* 6,9,12-octadecatrienoic acid)**
  - **18:3; 9,12,15 ω3 : α-linolenic acid (all-*cis-*9,12,15-octadecatrienoic acid)**
- **Tetraenoic acids (4 double bonds)**
  - **20:4; 5,8,11,14 ω6 : arachidonic acid (all-*cis-*5,8,11,14-eicosatetraenoic acid)**

polyunsaturated

- Pentaenoic acid (5 double bonds)
  - **20:5**; **5,8,11,14,17 ω3**: **timnodonic acid or EPA** (all-***cis***-5,8,11,14,17-eicosapentaenoic acid)*
- Hexaenoic acid (6 double bonds)
  - **22:6**; **4,7,10,13,16,19 ω3**: **cervonic acid or DHA** (all-**cis**-4,7,10,13,16,19-docosahexaenoic acid)*

Essential Fatty Acids (EFA)
الحموض الدسمة الأساسية

- **Omega-3:**

- Eicosopentaenoic acid (EPA)
- Docosahexaenoic acid (DHA)
- Alpha-linolenic acid (ALA)

FISH

  - flaxseed-most, canola (rapeseed), soybean, walnut, wheat germ

بذور الكتان، زيت بذور اللفت، زيت الصويا، الجوز، رشيم القمح

- **Omega-6**

- corn, safflower, cottonseed, sesame, sunflower

الذرة، الزعفران. بذور القطن، السمسم، دوار الشمس

- Linoleic acid

Comparison of Dietary Fats

Dietary fat	Cholesterol (mg/tbs)
Coconut oil	0
Butter	33
Beef tallow	14
Palm oil	0

- Animal fats and the tropical oils of coconut and palm are mostly saturated.

Olive oil	0
Canola oil	0
Peanut oil	0
Lard	12

- Some vegetable oils, such as olive and canola, are rich in monounsaturated fatty acids.

Safflower oil	0
Sunflower oil	0
Corn oil	0
Soybean oil	0
Cottonseed oil	0

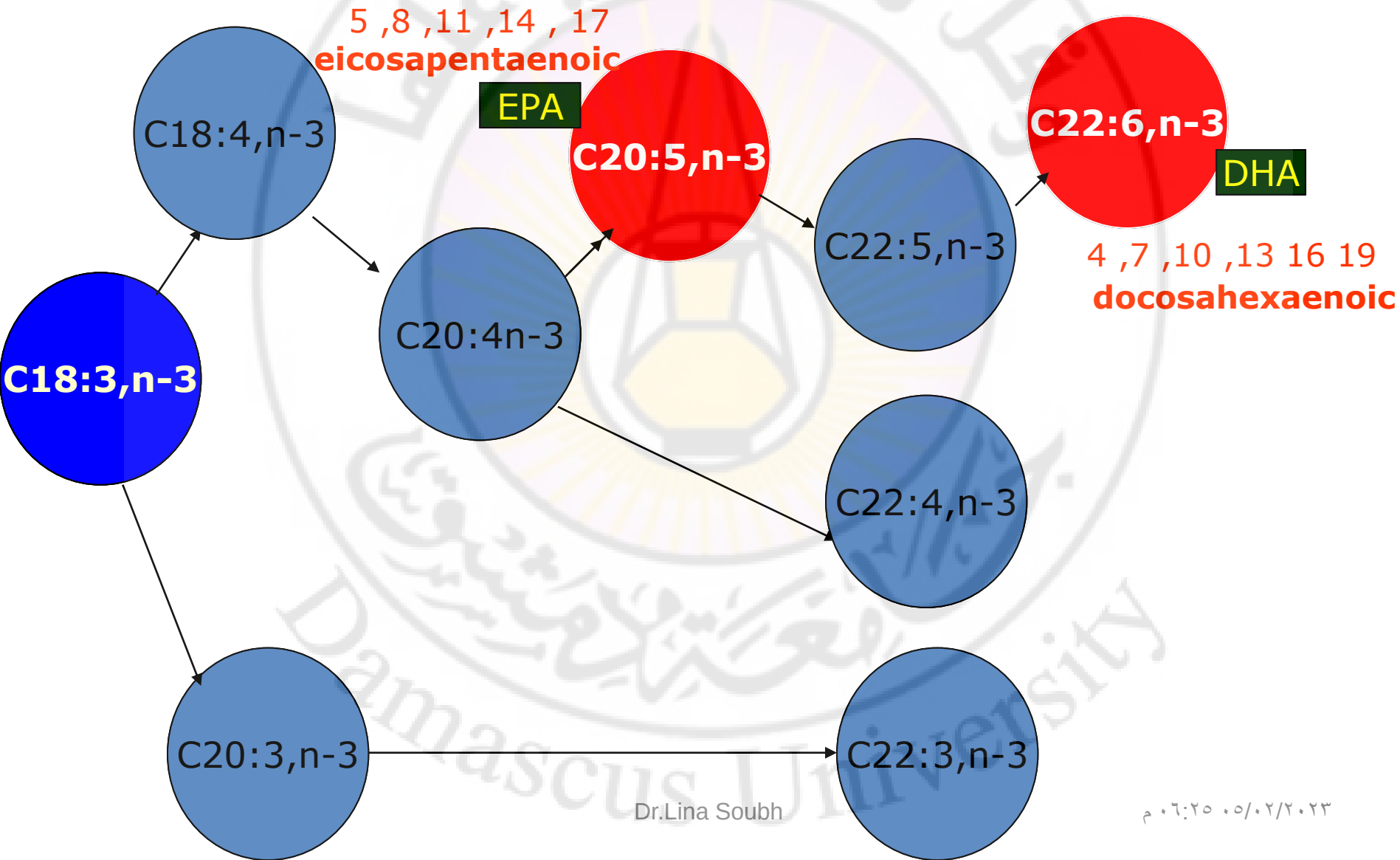
- Many vegetable oils are rich in polyunsaturated fatty acids.

Saturated fats

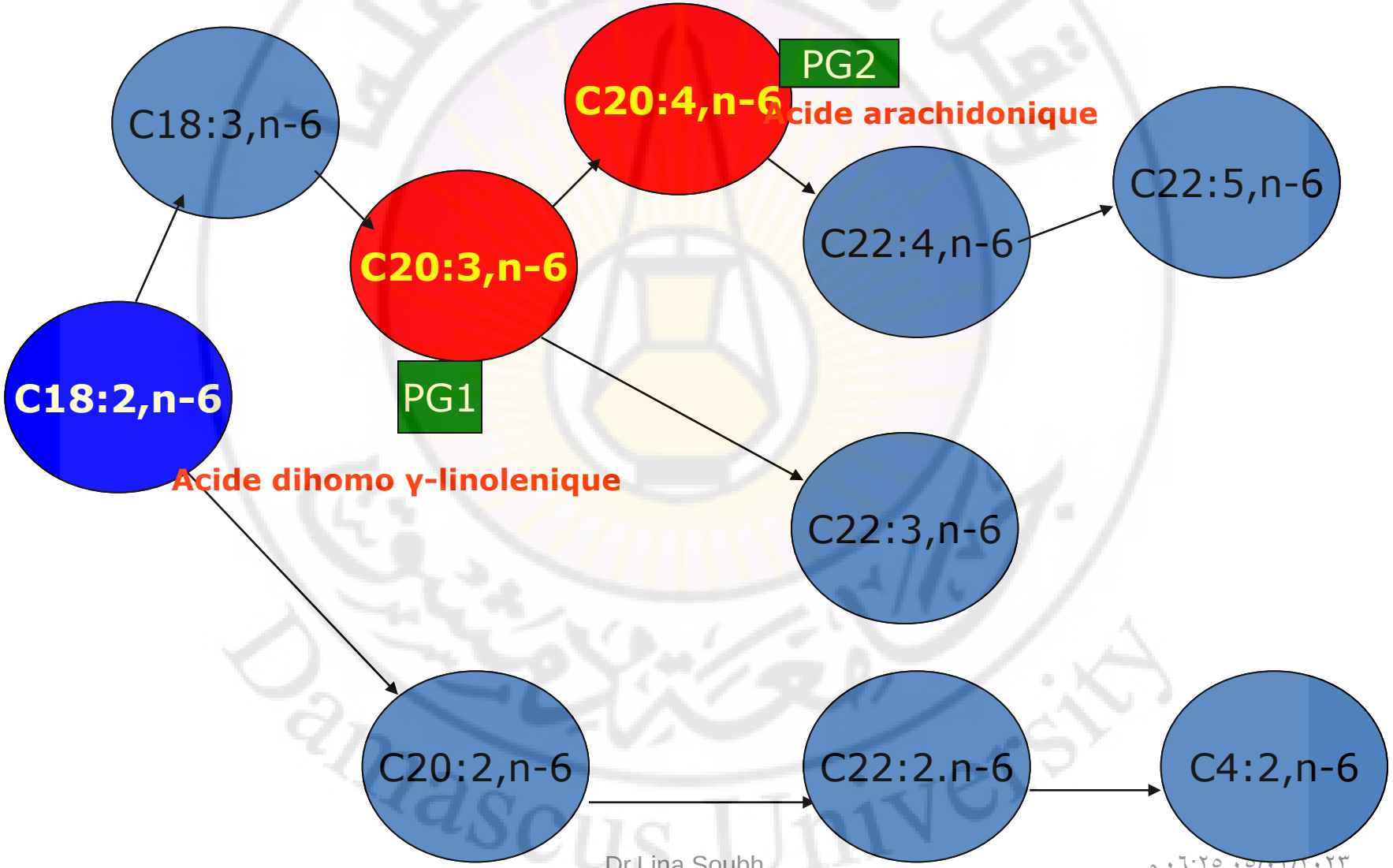
Monounsaturated fats

Polyunsaturated fats
ω3 Linolenic acid
ω6 Linoleic acid

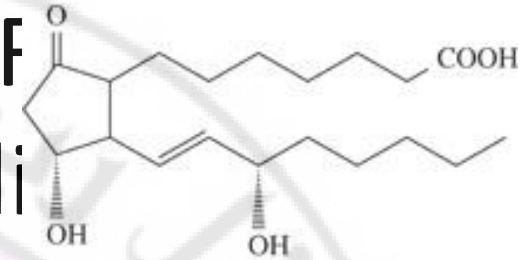
α – Linolenic acid



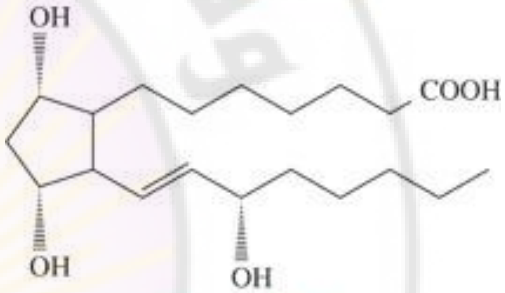
γ -Linolenic acid



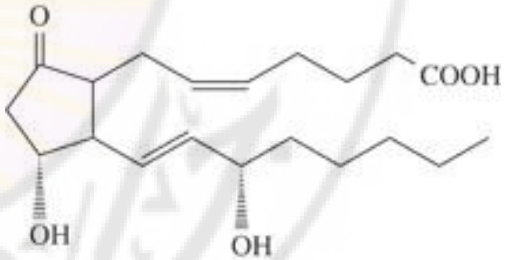
Structures of P
Prostaglandi



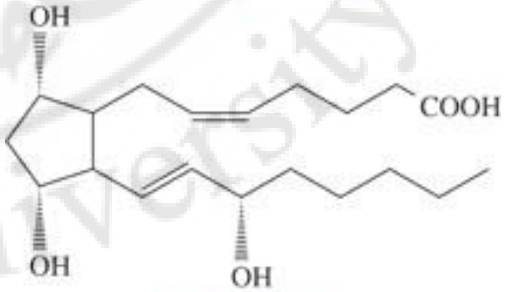
Prostaglandin E_1



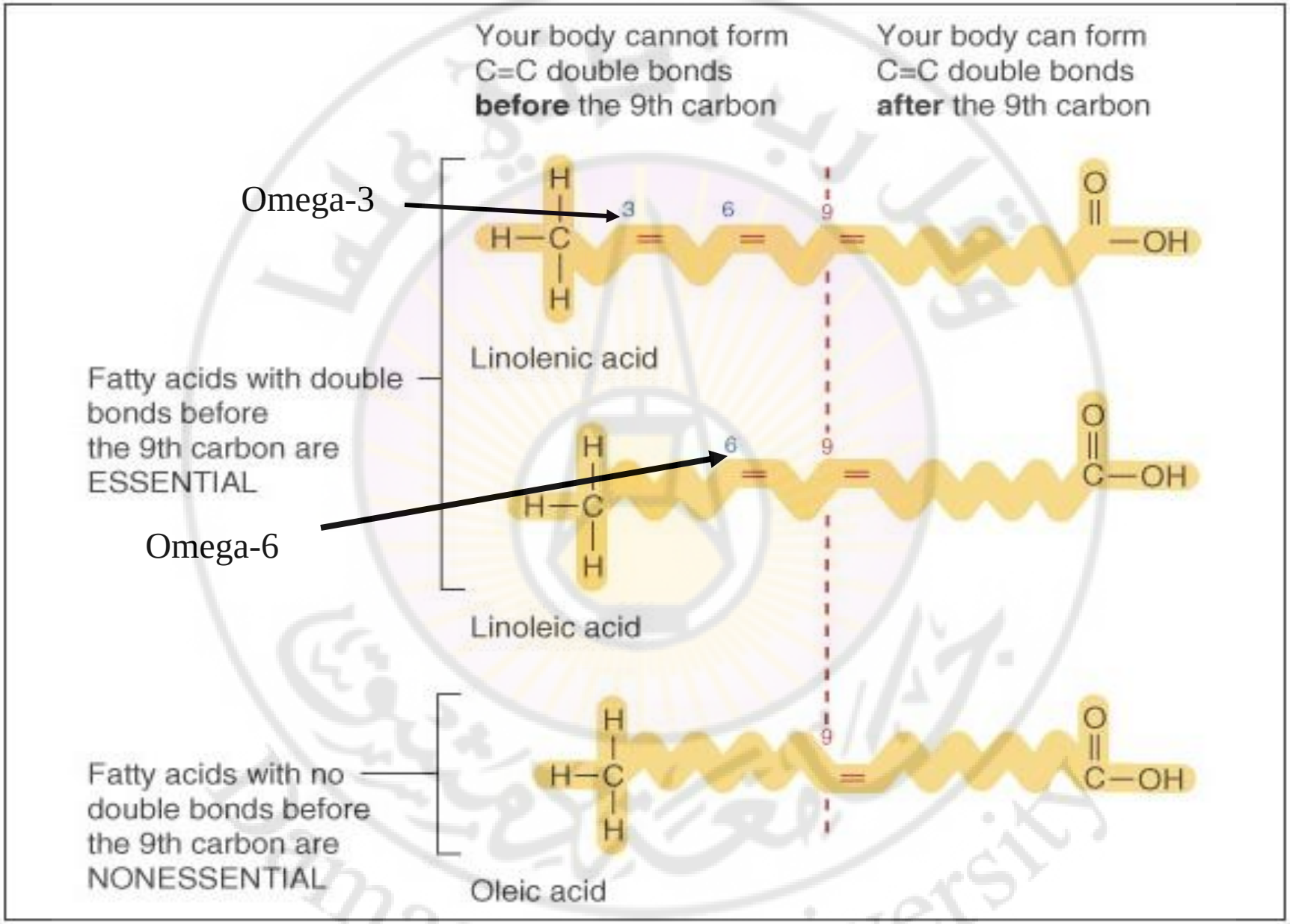
Prostaglandin F_1



Prostaglandin E_2



Prostaglandin F_2


Your body cannot form C=C double bonds **before** the 9th carbon
Your body can form C=C double bonds **after** the 9th carbon
Omega-3
Omega-6
Fatty acids with double bonds before the 9th carbon are ESSENTIAL
Linolenic acid
Linoleic acid
Fatty acids with no double bonds before the 9th carbon are NONESSENTIAL
Oleic acid

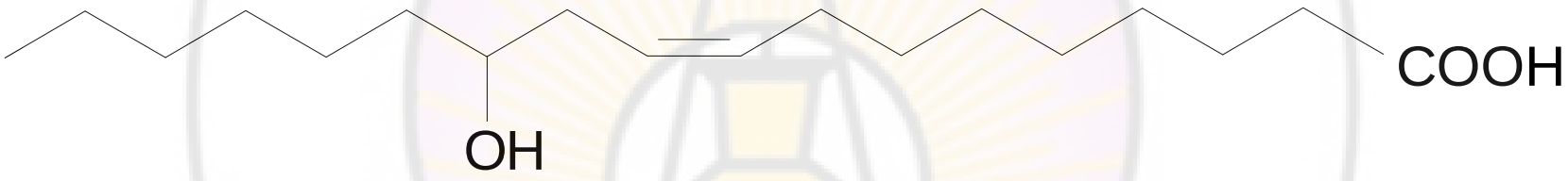
Essential Fatty Acid Deficiency
نقص الحموض الدسمة الأساسية

تتضمن الأعراض الكلاسيكية لعوز الحموض الدسمة الأساسية ما يلي:

- تأخر النمو
- الفشل التناسلي ونقص النمو
- آفات جلدية
- اضطرابات الكبد والكلية
- مشاكل عصبية وبصرية

Other fatty acids

- حمض ريسينوليك (زيت بذور الخروع) C18 : 1 (9)



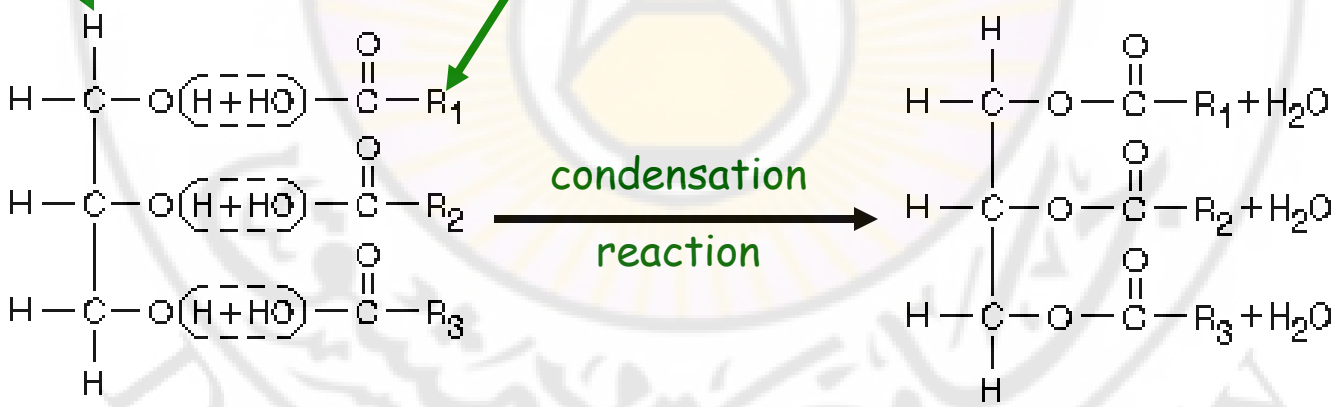
- حمض المالفيك و الستراكوليك (زيت بذور القطن)
- حمض الايروسيك (زيت الكولزا)

ثلاثيات الغليسريد Triglycerides

هي استرات للغليسرول مع الحموض الدسمة

Glycerol "backbone" is a water-soluble alcohol

Fatty Acids are chains of carbon atoms with a methyl ($-CH_3$) group at one end and a carboxylic acid ($-COOH$) group at the other

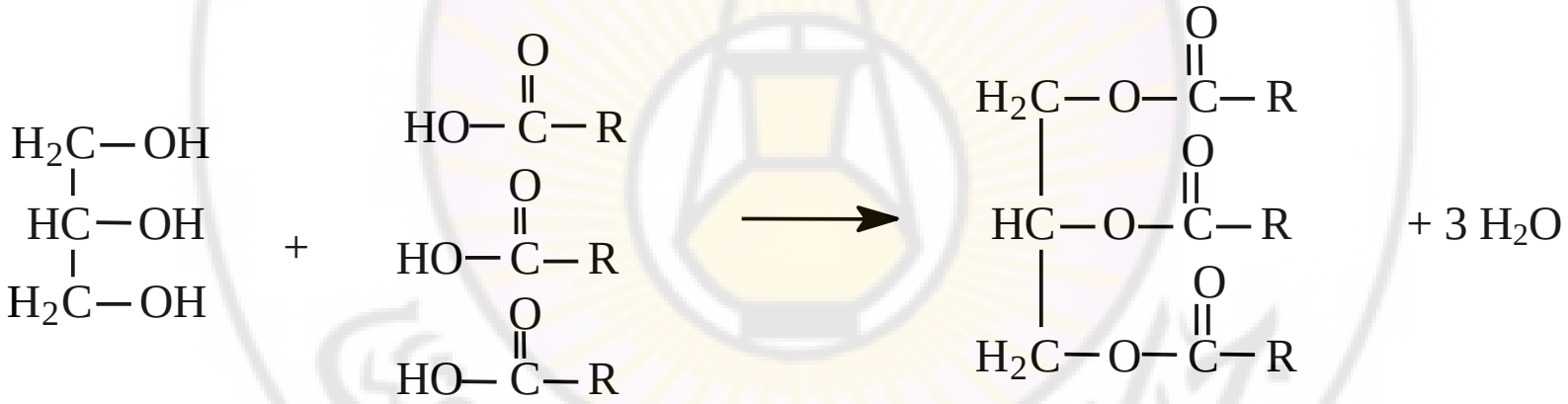


Glycerol + 3 Fatty Acids

Triglyceride + 3 water molecules

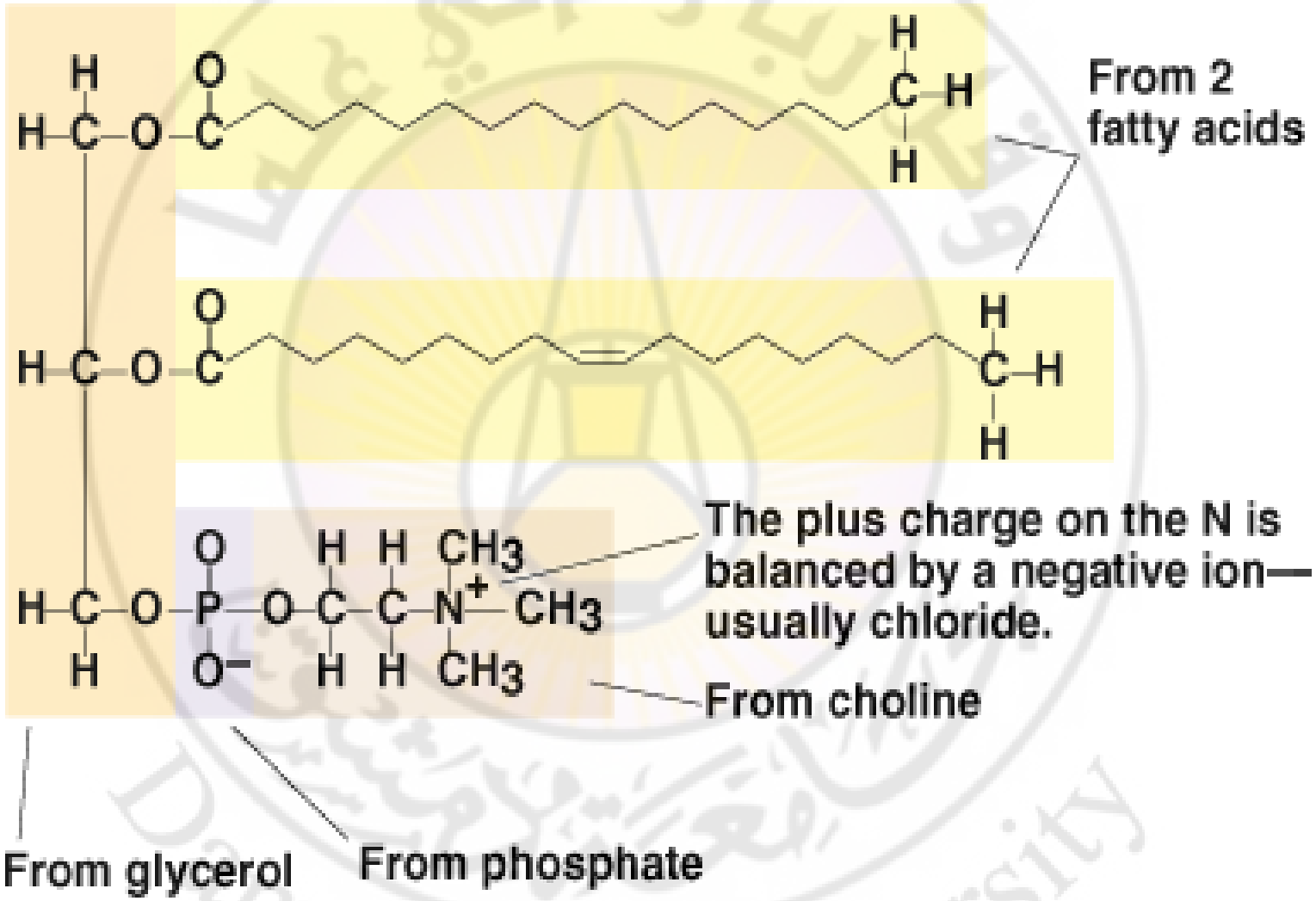
Structures linked by ester bonds (R-COOR') and water is released

Triglycerides



Phospholipids الفوسفولبيدات

- هي لبيدات تتألف من رأس محب للماء وذيل محب للدسم
- تتألف من حمضين دسمين ومجموعة فوسفات ، تعطي مجموعة الفوسفات للمركب خصائص قطبية
- تعد مكوناً من أغشية الخلايا
- تعمل كمستحلبات، فتسمح للدسم والماء أن يمتزجا



© 1999 Wadsworth Publishing Company/ITP

Phospholipids

Structure البنية

Glycerol + 2 fatty acids + phosphate group

Food sources مصادر الفوسفولبيدات الغذائية

Egg yolks, liver, soybeans, peanuts

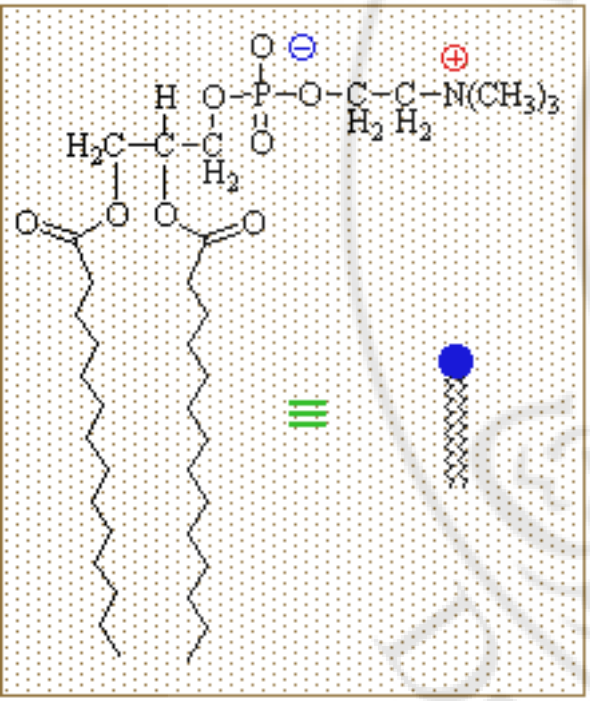
صفار البيض، الكبد، فول الصويا، الفول السوداني

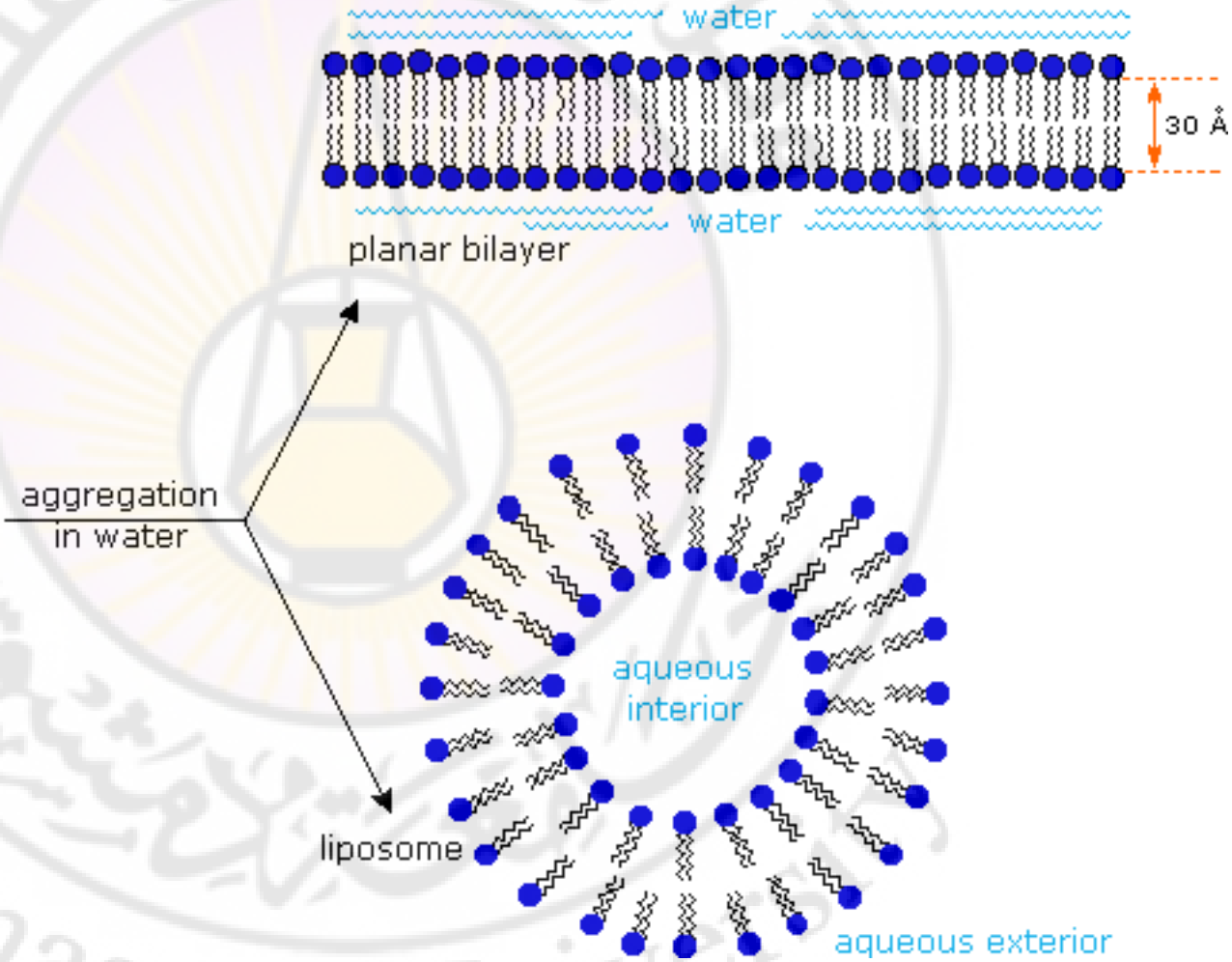
Lecithin is a common phospholipid

Often used as an emulsifier in foods such as margarine, chocolate & salad dressings

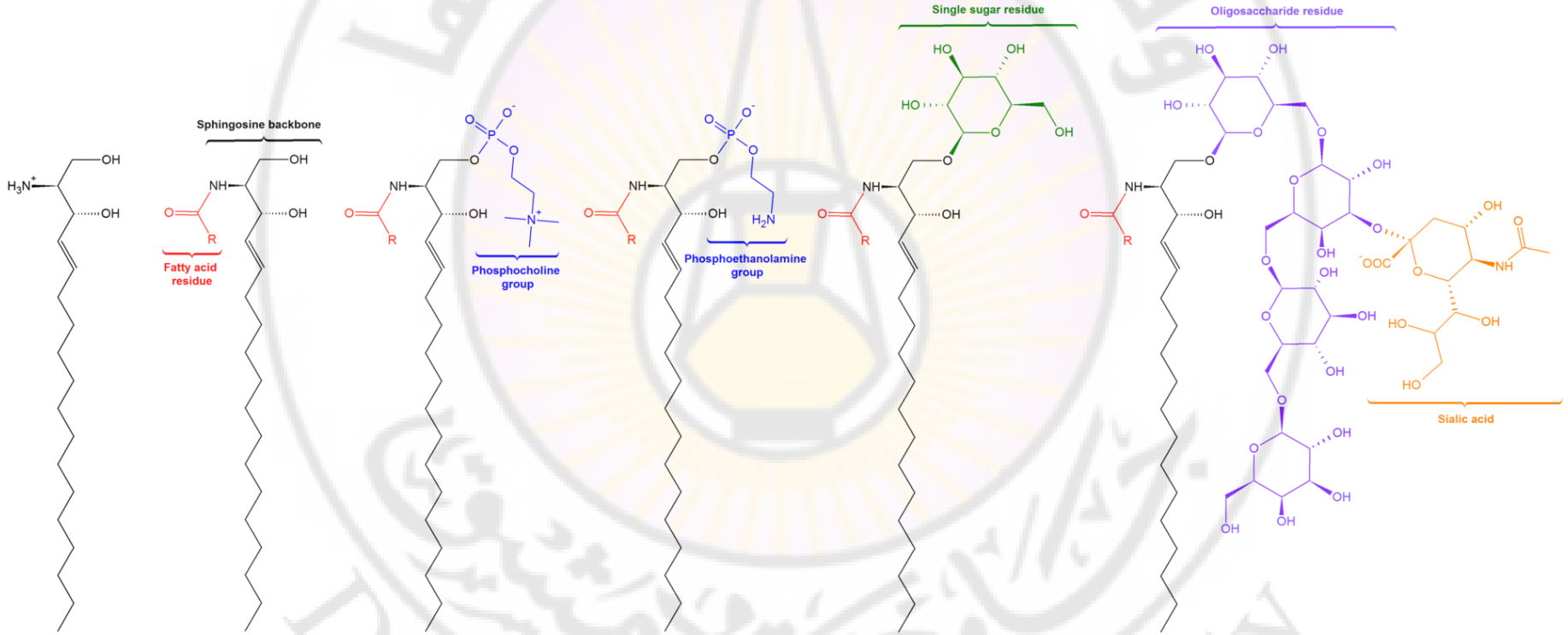
الليستين من أشهر أمثلة الفوسفولبيدات، يستخدم كمستحلب في الأغذية كالمارغرين، الشوكولا، وتتبيلات السلطات.

Phospholipids as emulsifier





السفينغولبيدات



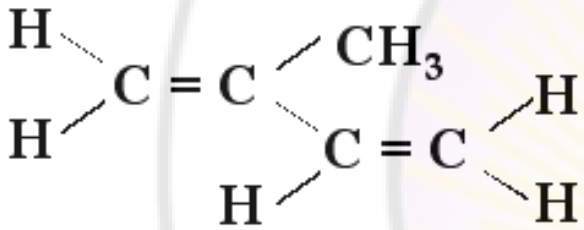
Sphingosine | A Ceramide | A Sphingomyelin | A Sphingomyelin | A Cerebroside | A Ganglioside

Damascus University

Other Lipids

- **Terpenes/Terpenoids**

  Consist of isoprene units



Examples

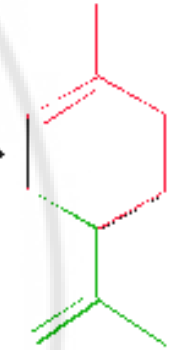
Essential oils:

e.g. limonene

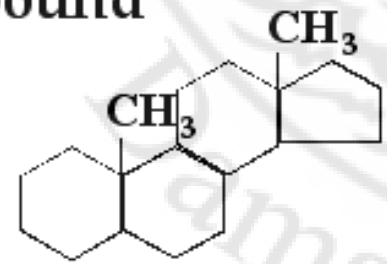
pinene

menthol

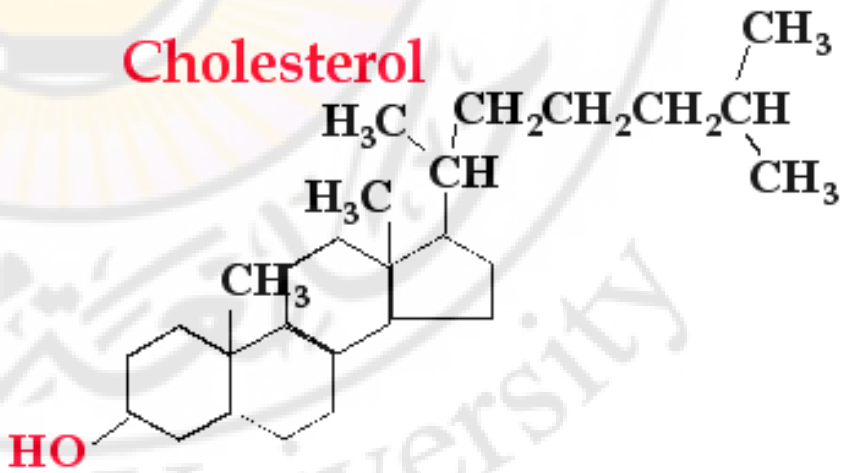
Carotenes



- **Steroids** Derivatives of four-member fused ring compound



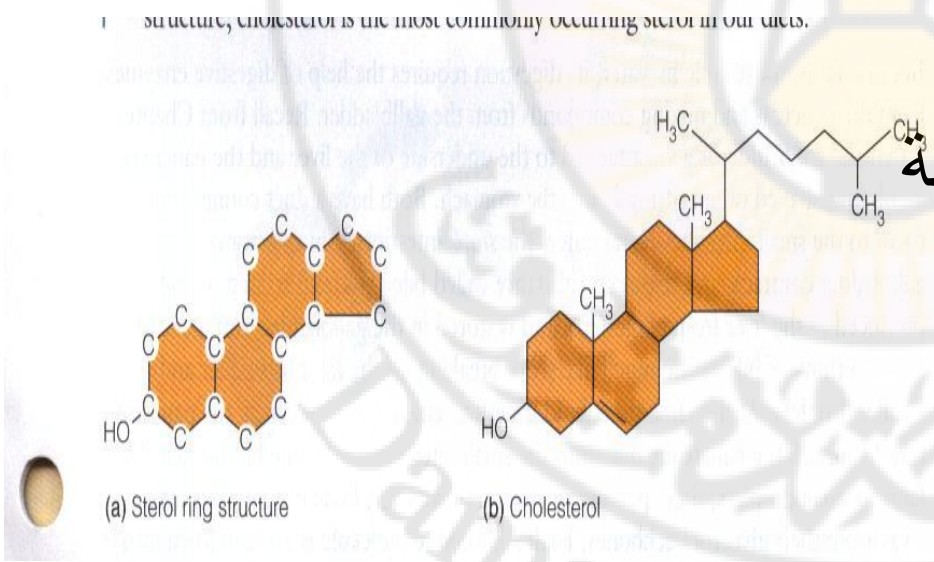
Cholesterol



Sterols: Cholesterol

الكولسترول في الجسم طليعة لكل من:

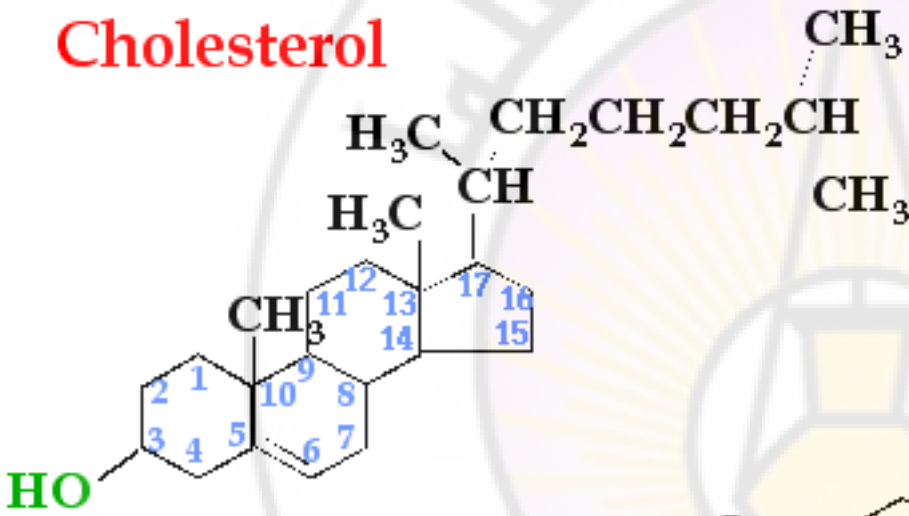
- الهرمونات الجنسية
- الحموض الصفراوية
- الفيتامين D
- القشرانيات السكرية الكظرية

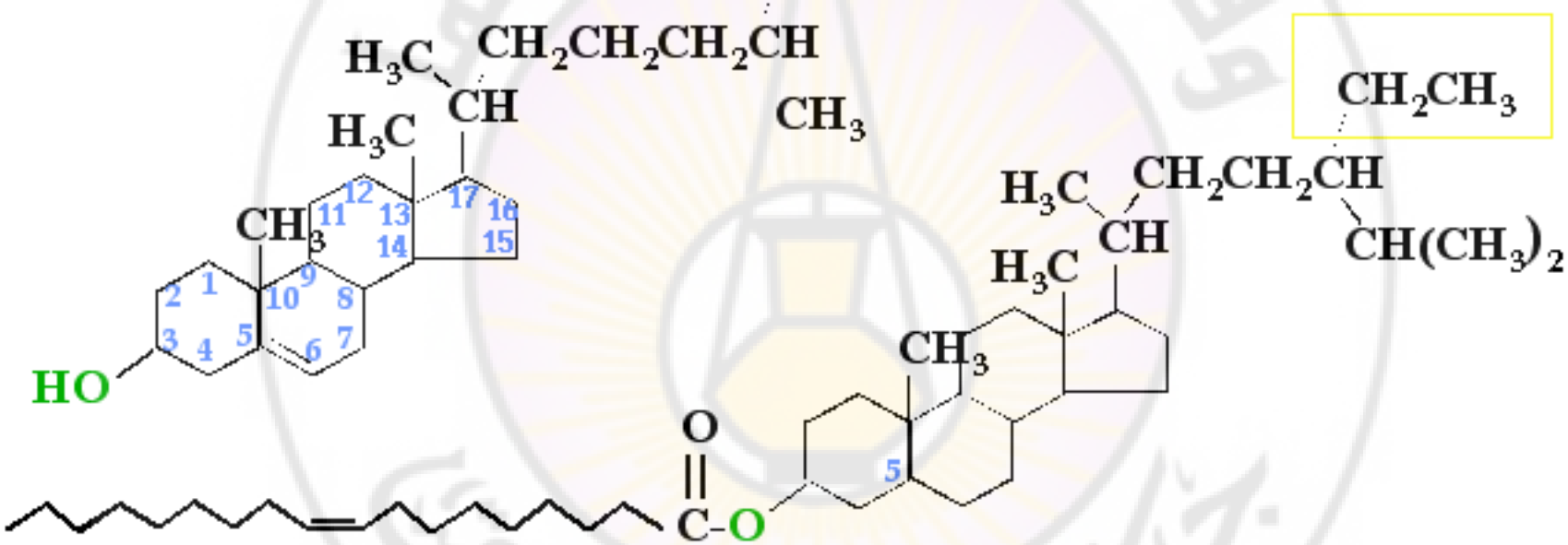


(a) Sterol ring structure (b) Cholesterol

Sterols

Cholesterol





Sitostanol

- derived from sitosterol (plant sterol)
- saturated at C5 (hydrogenated)
- esterified using rapeseed oil

Cholestrol Sources

مصادر الكولسترول الغذائية

© 1999 Wadsworth Publishing Company/ITP

الشموع Waxes

الشموع هي استرات لحموض دسمة مع غول طويل السلسلة

تكثر الشموع في الفواكه ولها عدة أدوار مهمة:

تشكل طبقة واقية طبيعية في الفواكه والخضار

تضاف لتحسين المظهر والوقاية

من أبرز الأمثلة شمع العسل وأبيض البال

$$C_{30}H_{61}-O-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-C_{15}H_{31}$$

Beeswax (myricyl palmitate)

$$C_{16}H_{33}-O-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-C_{15}H_{31}$$

Spermaceti (cetyl palmitate)

Complex Lipids
الدسم المركبة

Complex lipids are those bonded to other types of molecules

Lipoproteins

Molecular complexes found in blood plasma

Contain:

- Neutral lipid core of cholesterol esters and/or TAGs

Surrounded by a layer of:

- Phospholopid
- Cholesterol
- Protein

Classes: chylomicrons, VLDL, LDL, HDL

Major Classes of Lipoproteins

- Chylomicrons: الدقائق الكيلوسية

  Very large and very low density

  Transport intestine→adipose

- VLDL:

  Made in liver

  Transport lipids to tissues

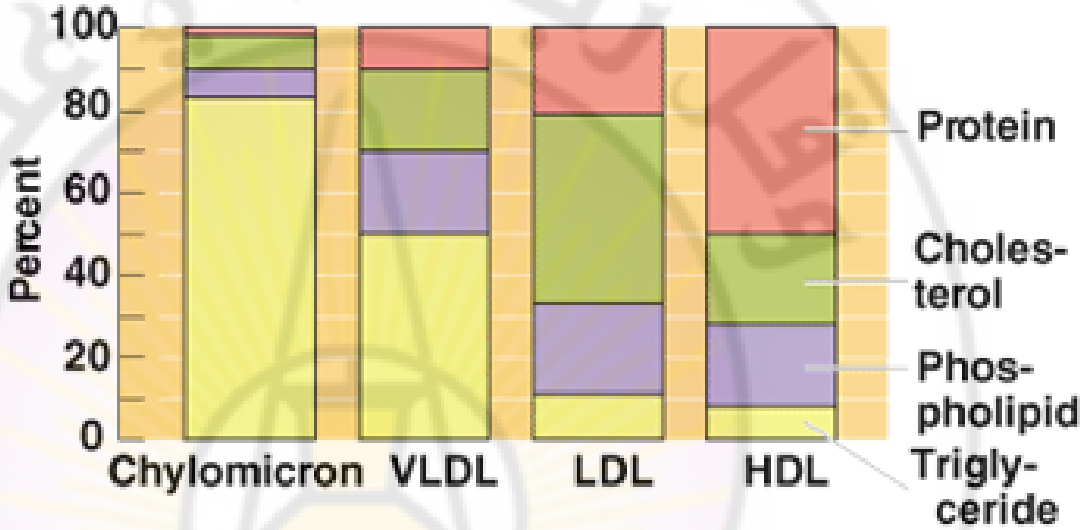
- LDL: carry cholesterol to tissues

- HDL:

  Made in liver

  Scavenge excess cholesterol esters

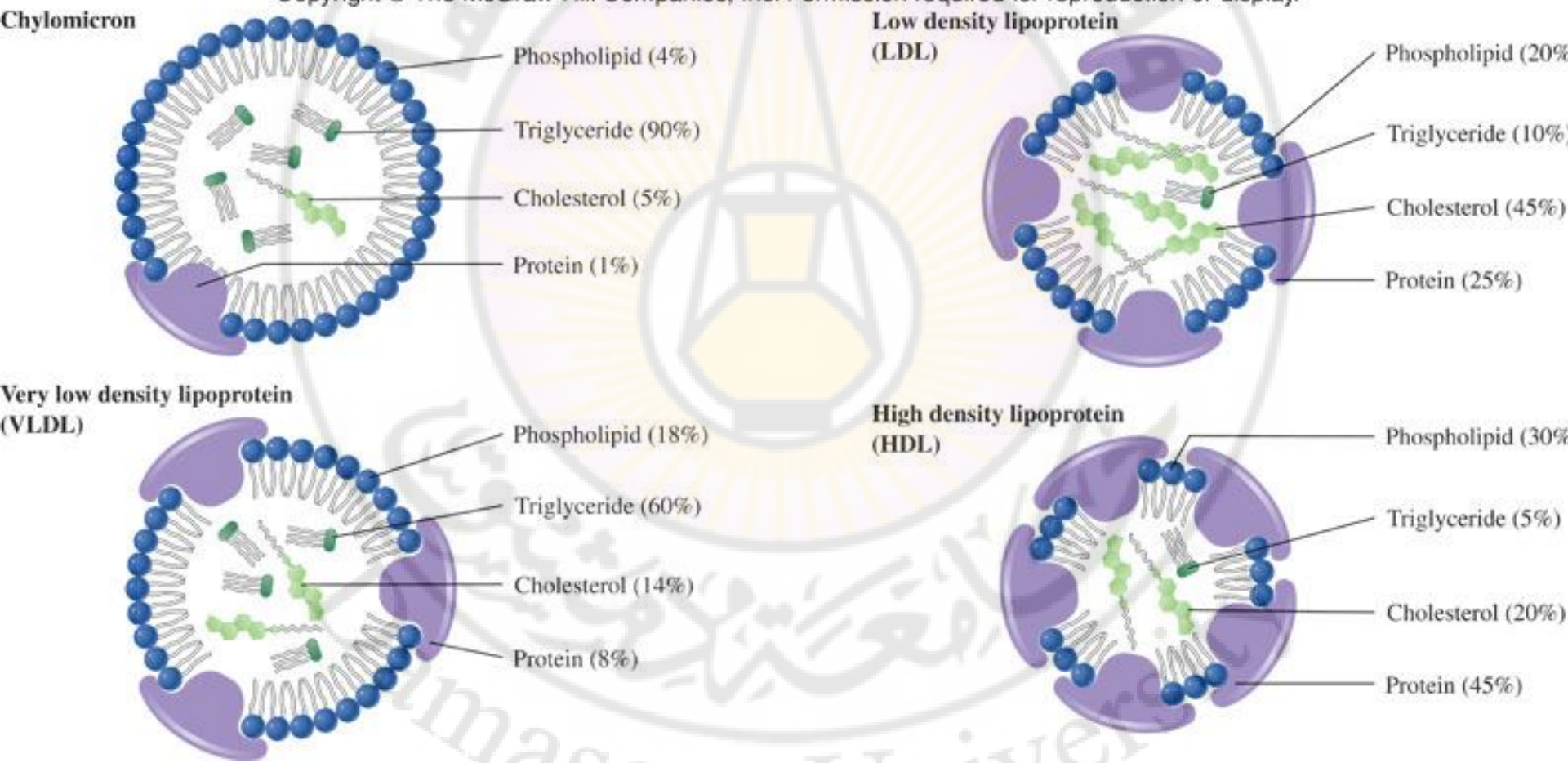
  “Good cholesterol”



Damascus University

Relative Composition of Lipoproteins

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

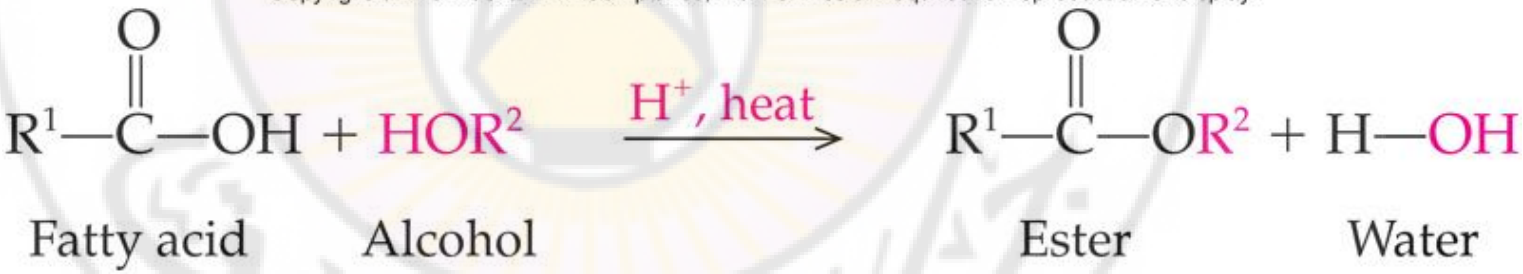


Chemical Reactions of Fatty Acids

التفاعلات الكيميائية للحموض الدسمة

الأسترة وهو تفاعل الحموض الدسمة مع الأغوال لتعطي استر وماء

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

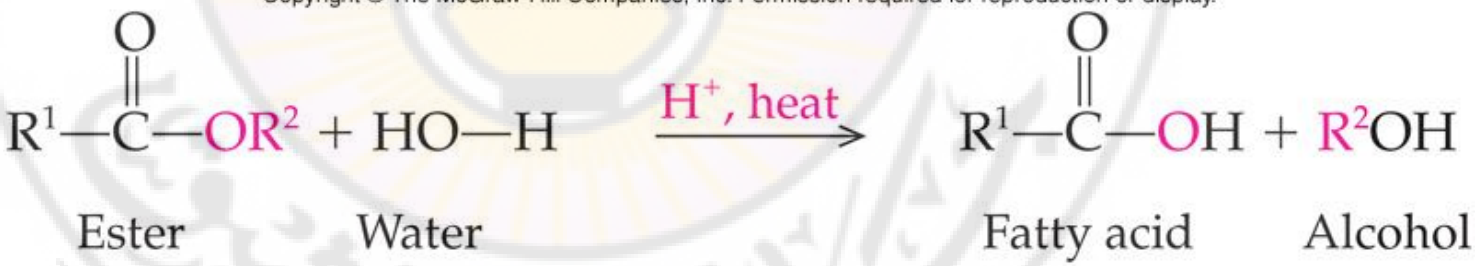


Damascus University

Fatty Acid Hydrolysis
الحلمهة

الحلمهة هي العملية المعاكسة للأسترة حيث يتحلمه الاستر بوجود الماء ليعطي الحمض والغول

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.



Damascus University

قرينة الحموضة Acid Value

عدد الميليغرامات من البوتاس اللازمة لتعديل الحموض الدسمة الحرة في ١ غ مادة دسمة

$$RCOOH + KOH \longrightarrow ROO^{-}K^{+} + H_2O$$

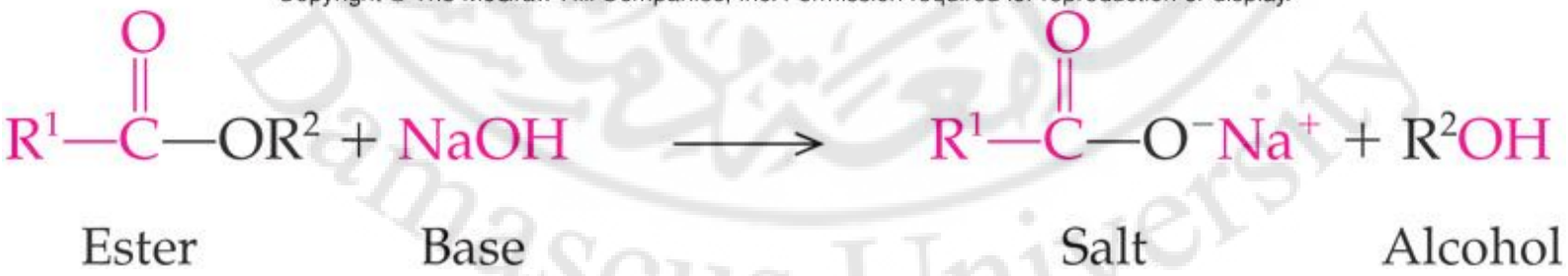
$$AV = \frac{\text{ml of KOH x N x 56}}{\text{Weight of Sample}} = \text{mg of KOH}$$

Damascus University

Saponification
التصبن

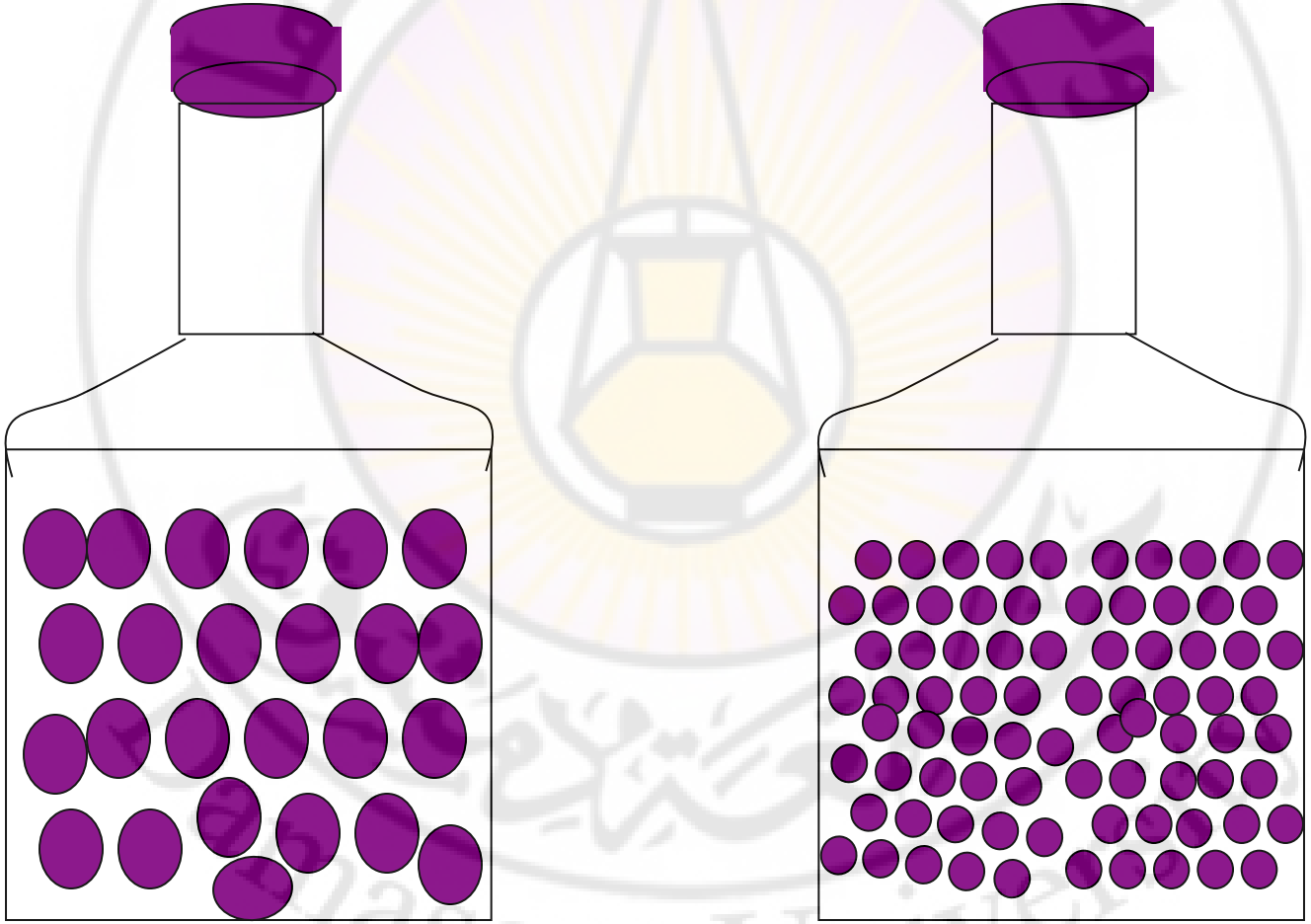
- التصبن هو حلمهة الاسترات الثلاثية تحت ظروف قلوية
- قرينة التصبن هي عدد ميليغرامات البوتاس اللازمة لتصبين ١ غ من الدسم ويفيد حسابها في معرفة طول سلسلة الحمض الدسم فهي تتناسب عكساً مع طول السلسلة.
- إذا تمعنا في صيغة الصابون نجد أنه يتألف من سلسلة فحوم هيدروجينية طويلة تمتلك خواص غير قطبية والنهاية COO^-K^+ التي تمتلك خواص قطبية وهذا الأمر يعطيها قدرة استحلابية
- الصوابين هي أملاح الحموض الدسمة.

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.



Saponification Value

Definition : mgs of KOH required to saponify 1 g of fat



:Large molecular triacylglycerols

: Small molecular triacylglycerols

Saponification Problems
مشاكل التصبن

- لايستطيع الصابون القيام بخواصه التنظيفية في الماء القاسي (الماء عالي المحتوى من شوارد الكالسيوم والمغنزيوم)والسبب أن الأملاح الكلسية أو المغنزيومية للحموض الدسمة غير منحلة لذلك لاتقوم بفعلها الاستحلابي

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

$$2R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O^- + Ca^{2+} \longrightarrow (R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O^-)_2Ca^{2+}(s)$$

Damascus University

Iodine Value قيمة اليود

Excess unreacted ICl

$$ICl + KI \longrightarrow KCl + I_2$$

$$I_2 + 2\,Na_2S_2O_3 \longrightarrow Na_2S_4O_6 + 2\,NaI$$

$$\text{Iodine Value} = \frac{(\text{ml of } Na_2S_2O_3 \text{ volume for blank - ml of } Na_2S_2O_3 \text{ volume for sample}) \times N \text{ of } Na_2S_2O_3 \times 0.127\text{g/meq} \times 100}{\text{Weight of Sample (g)}}$$

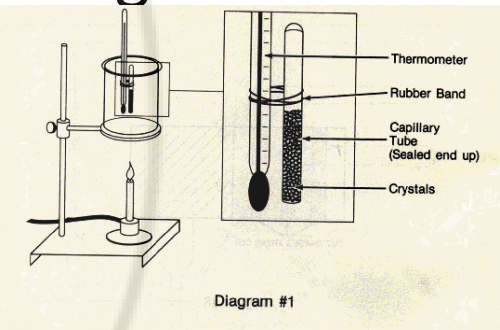
Iodine Numbers of Triglycerides

Acids	# of Double-bonds	Iodine #
Palmitoleic Acid	1	95
Oleic Acid	1	86
Linoleic Acid	2	173
Linolenic	3	261
Arachidonic Acid	4	320

Damascus University

Characterisation of lipid (triacylglycerides)- general tests used on refined fats and oils

- Refractive index
  - RI decreases as fat saturation increases during hydrogenation
    - 20-25°C for oils and 40°C for fats



- Melting point
  - slip melting point
    - temperature at which a column of fat moves ('slips') in an open capillary tube when heated
    - decreases with increase unsaturation level
  - dropping melting point
    - at appropriate temperature, sample flows through a 0.11" hole in sample cup

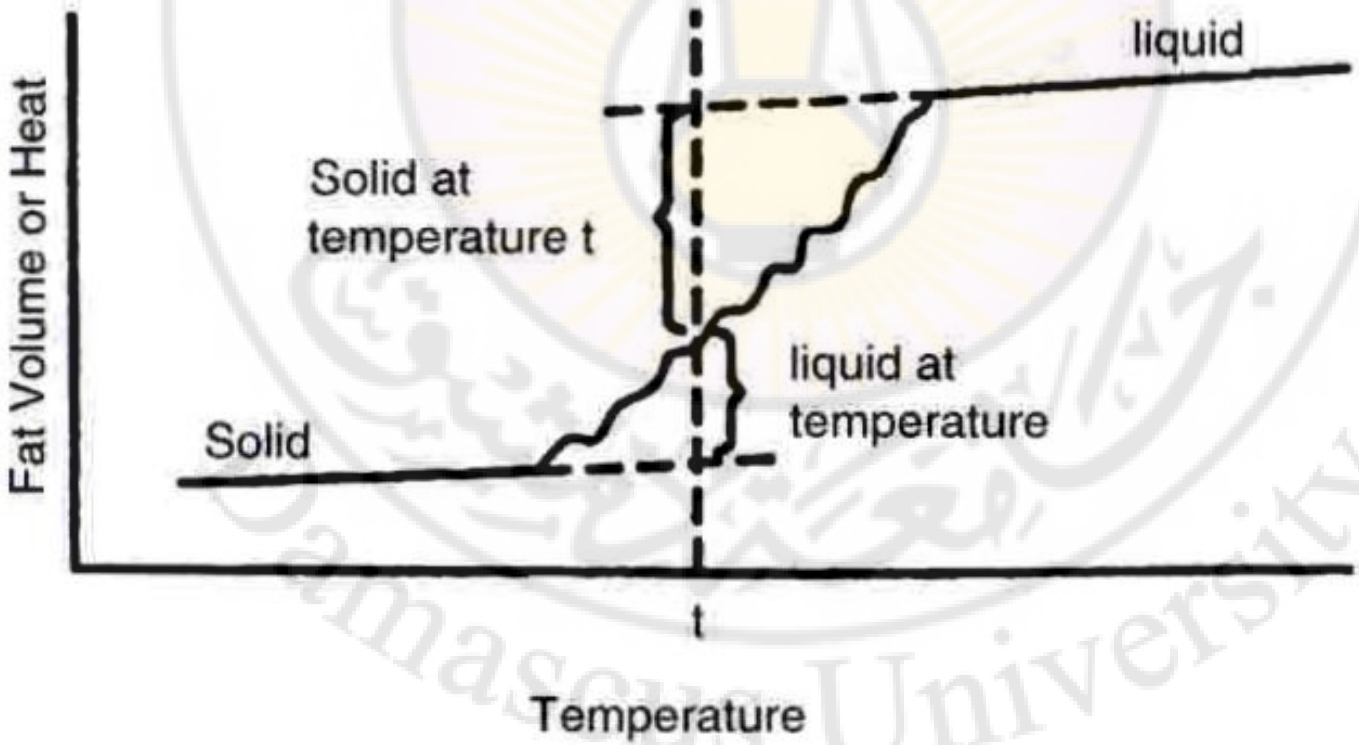
Characterisation of lipid (triacylglycerides)- general tests used on refined fats and oils

- Smoke point
  - temperature at which fat begins to smoke
  - frying oils should have smoke points above 200°C
- Flash point
  - temperature of flash (ignition) on surface of the sample (test flame @ 5°C intervals)
  - contamination by free fatty acids and residual solvents will lower these points

Damascus University

Characterisation of lipid (triacylglycerides)-
Solid Fat Index (SFI) & Solid Fat Content (SFC) (cont)

- SFI% = $\frac{\text{fat solid volume}}{\text{volume between upper and lower line}}$



Characterisation of lipid (triacylglycerides)-
general tests used on refined fats and oils

- Colour
  - Lovibond method; colour visually compared to yellow and red colour standards
  - Spectophotmetric method;
    - sample placed in Cuvette at temperature of 25-30°C
    - absorbance read at four wavelengths and Photometric colour index measured =

$$1.29\ (A_{460}) + 69.7\ (A_{550}) + 41.2\ (A_{620}) - 56.4\ (A_{670})$$

Damascus University

Oil colour

Sesame oil

Almond oil

Palm oil

Olive oil

Sunflower oil

قرينة رايشر مايسل

The Reichert-Meissl value is the number of millilitres of 0.1N aqueous sodium hydroxide solution required to neutralise steam volatile water soluble fatty acids distilled from 5g of an oil/fat under the prescribed conditions. It is a measure of water soluble steam volatile fatty acids chiefly butyric and caproic acids present in oil or fat.

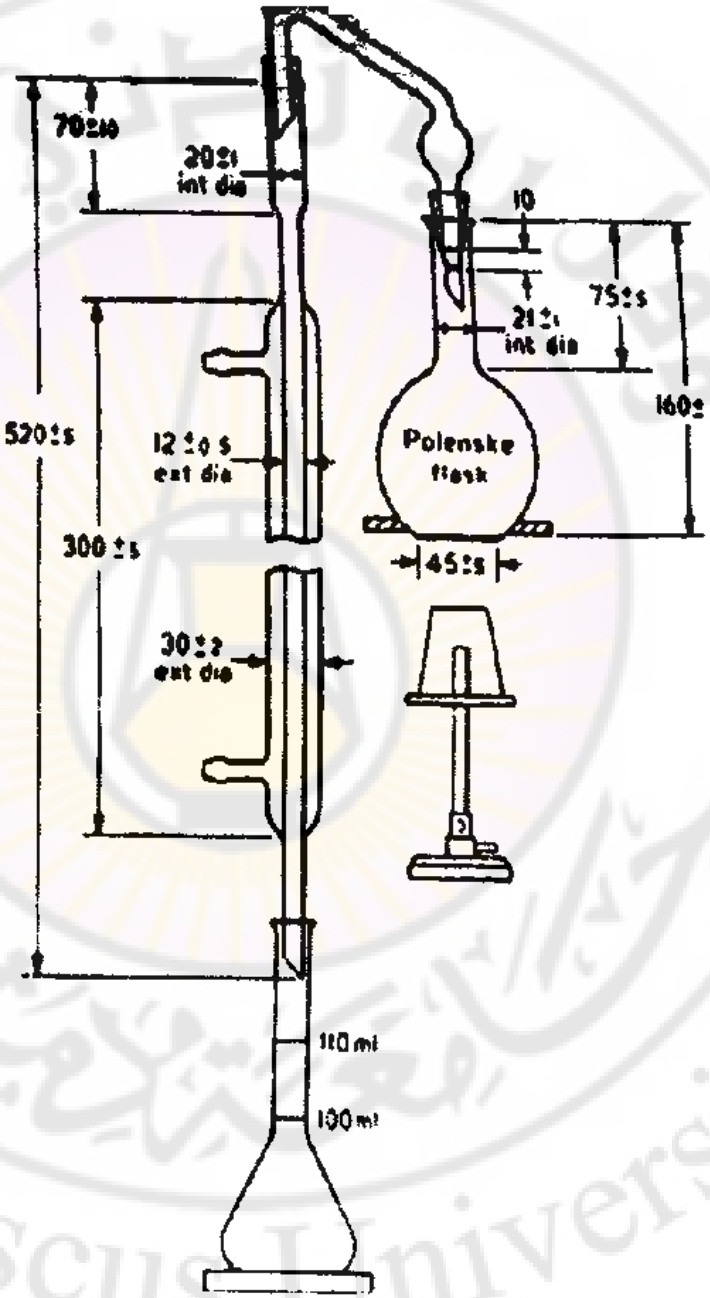
قرينة رايشر مايسل مميزة للزبدة

قرينة بولنسك

The Polenske value is the number of mililiters of 0.1N aqueous alkali solution required to neutralise steam volatile water insoluble fatty acids distilled from 5g of the oil/fat under the prescribed conditions. It is a measure of the steam volatile and water insoluble fatty acids, chiefly caprylic, capric and lauric acids present in oil or fat.

زيت جوز الهند وزيت النخيل يحتويان حموض الكابريليك، الكابريك واللوريك وهي حموض طيارة غير منحلة لذلك تكون قرينة بولنسك فيهم مرتفعة

Type	Saturated fatty acids	MUFA	PUFA			Smoking point
			Total PUFA	Linolenic Acid	Linoleic Acid	
Canola	7.365	63.267	13.486	1	12.5	204°C
Coconut	91.000	6.000	3.000		2	177°C
Corn	12.948	27.576	54.677	1	58	233°C
Linseed	7.500	15.500	79.000	64	15	107°C
Olive	14.000	72.000	14.000	1.5	15	193°C
Palm	49.300	37.000	9.300		10	235°C



Damascus University

Fat Analysis
معايرة الدسم

- تعتمد الطرائق التحليلية للدسم عموماً على استخلاص الدسم من الطعام ووزنه بعد تبخير المحل
- تهتم الـ FDA بطريقة تستند إلى حساب كمية الحموض الدسمة في ١٠٠ غ طعام.

صفات المحل الاستخلاصي المثالي

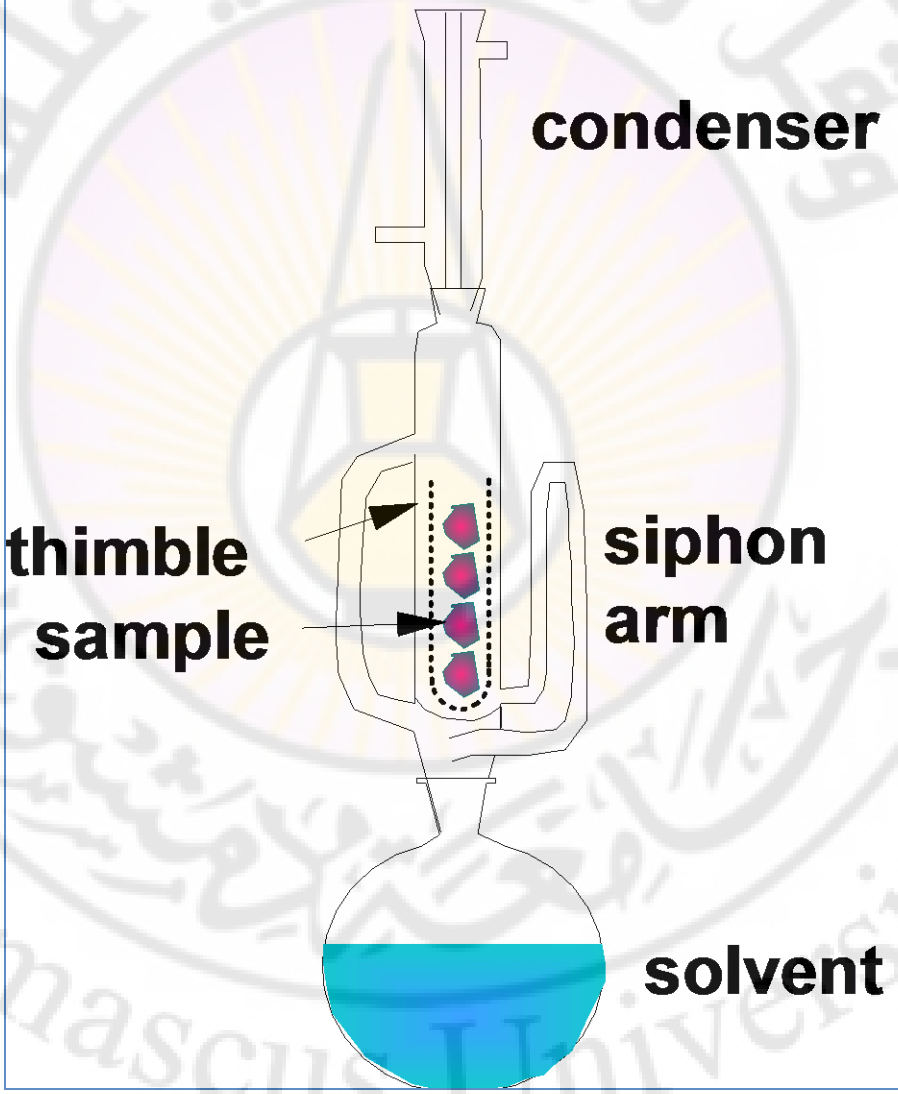
- أن يمتلك قوة كبيرة في حل الدسم
- أن يمتلك قوة ضعيفة في حل المركبات غير الدسمة
- أن يتبخر بسهولة
- أن يمتلك نقطة غليان منخفضة
- ألا يكون قابلاً للاشتعال ولا قابلاً للانفجار
- ألا يكون ساماً
- أن يكون رخيصاً

SOXHLET Extraction

Fat Analysis

- يوضع المحل في الحوجلة التي توصل إلى جهاز سوكسليت مع مبرد وتوضع العينة في حجرة خاصة بها تدعى الكشتبان.
- عند رفع درجة الحرارة يتبخر المحل ويصعد في العروة الجانبية (على اليسار) فيبرد بفضل المبرد ليعود ويتساقط على العينة ساحباً معه الدسم وعائداً إلى الحوجلة مرة أخرى
- يدعى هذا الاستخلاص استخلاص نصف مستمر.
- بعد انتهاء الاستخلاص يزال المحل ويبخر وتوزن المادة الدسمة.

SOXHLET EXTRACTOR



Condenser

Overflow Arm

Maximum Solvent Capacity Level

Soxhlet Fat Extractor

Roose Gottlieb Method طريقة روز غوتليب

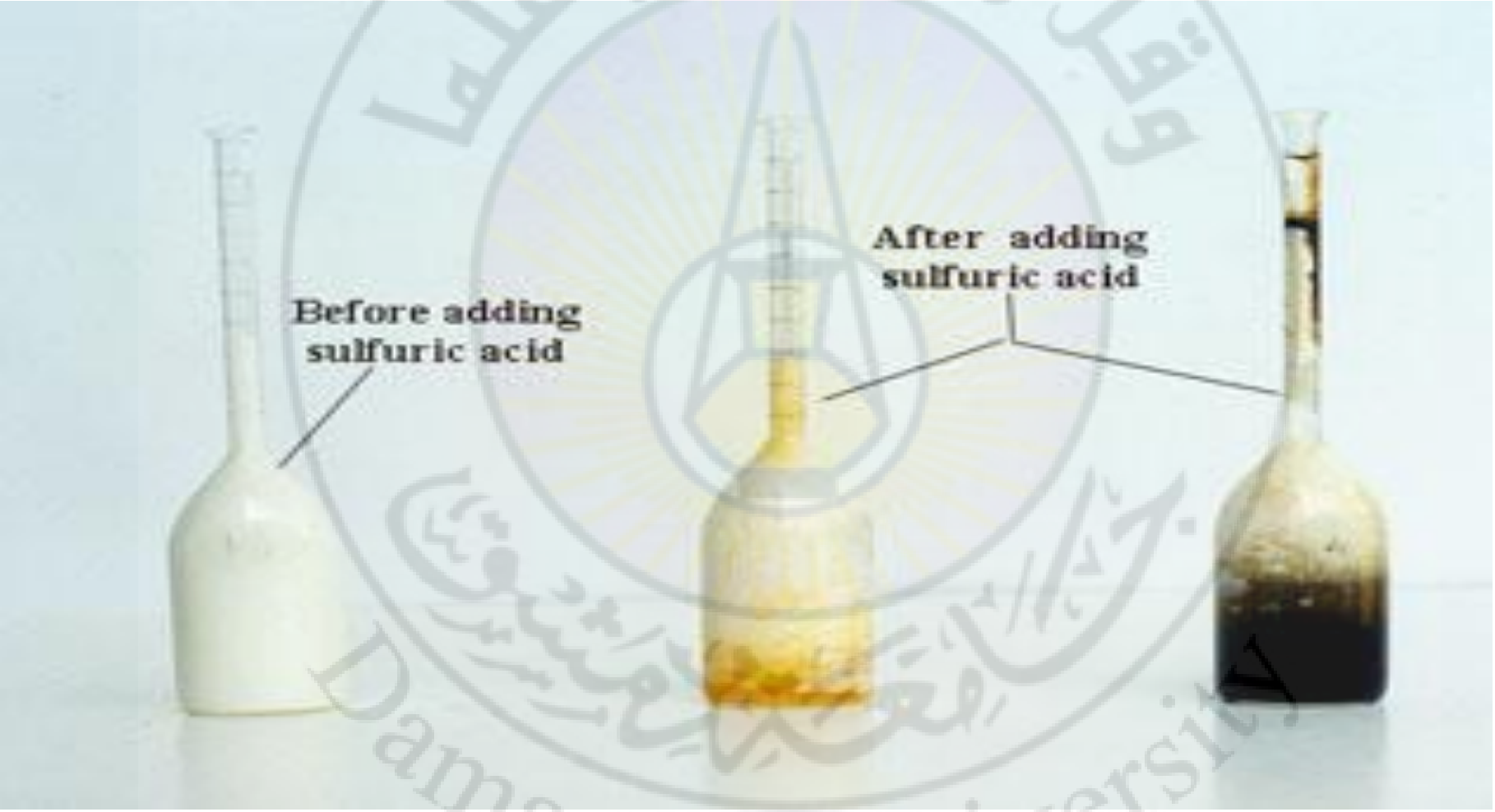
Fat Analysis

- تستخدم لمعايرة الدسم في الألبان والحليب والجبنة والخبز والباستا.
- يضاف في هذه الطريقة هيدروكسيد النشادر لأن الدسم غالباً ما تكون محاطة بغلاف بروتيني ما يصعب استخلاصها فيقوم هيدروكسيد النشادر بحل طبقة البروتينات المحيطة بقطيرة الدسم وتمسيخها مما يتيح استخلاصها.
- يضاف أيضاً في هذه الطريقة الإيثانول لتسهيل وصول المادة الدسمة إلى الطور العضوي (حيث يحطم هلامة الدسم) ويتم الاستخلاص بمزيج ايتر- ايتر بترول.
- يبخر المحل ويوزن.

"Evaporate the solvent in the dish on the electric hot plate at < 100°C in a hood."

طريقة جربر GERBER METHOD

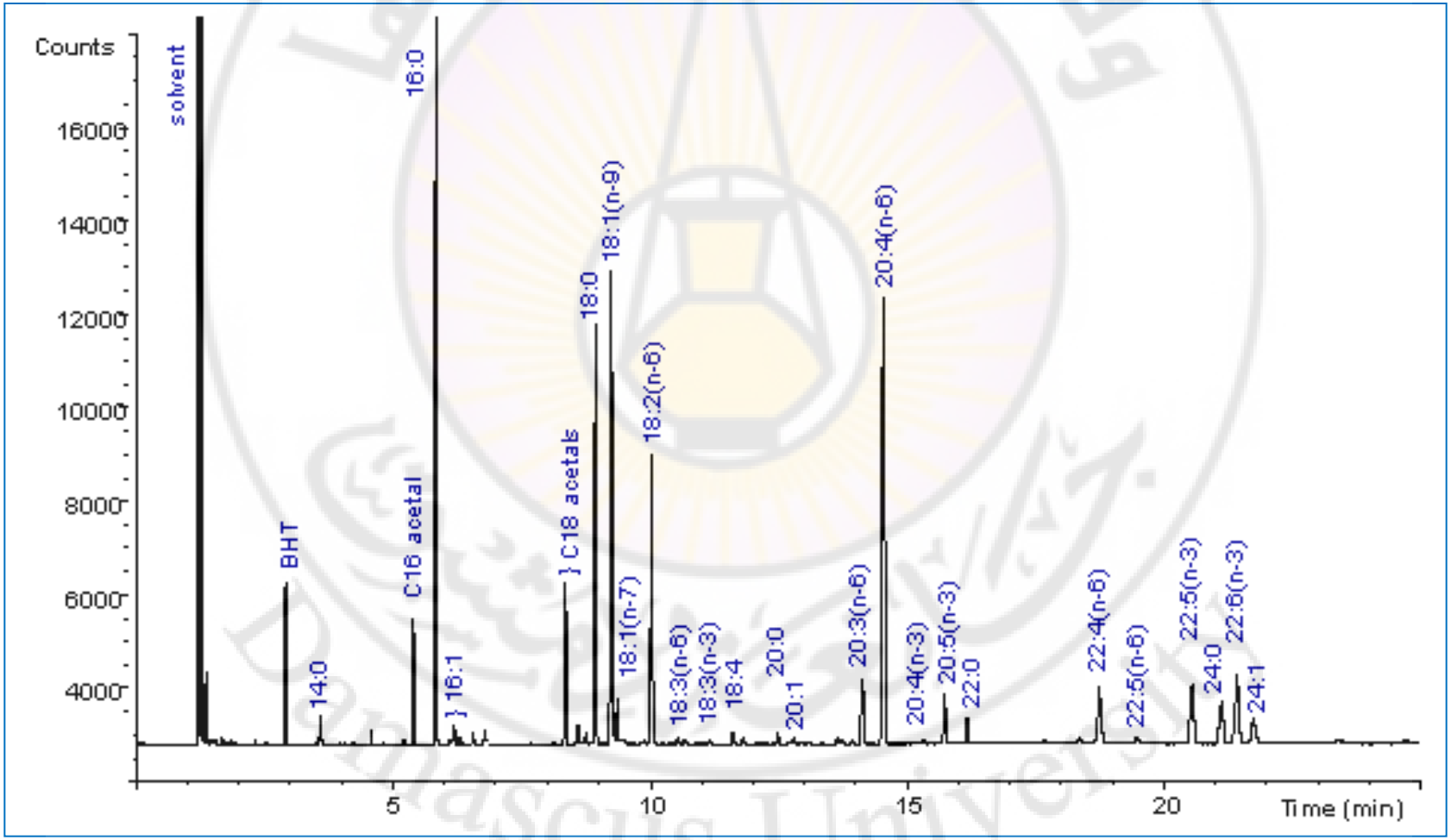
- تستخدم بشكل حصري للحليب والآيس كريم والكريمة والقشطة.
- لاتعتمد على الوزن، وتجرى في وعاء خاص يدعى وعاء جربر، حيث توضع العينة فيه ويضاف حمض الكبريت لهضم البروتين المحيط بقطيرات الدسم ويضاف الغول الإيزوأميلي الذي يمنع تفحم السكاكر الموجودة في الحليب ويولد الحرارة ويحرر الدسم.
- تسخن العينة وتثفل في مثفلة خاصة تدعى مثفلة جربر لتحريض تشكل طبقتين منفصلتين حيث تتجمع البروتينات في الأسفل وتبقى الدسم في الأعلى..


Before adding
sulfuric acid
After adding
sulfuric acid

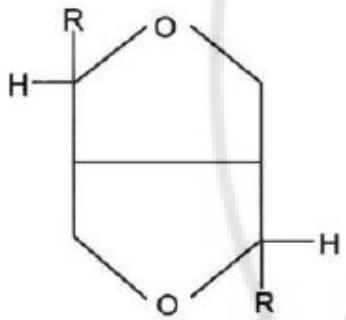
Fat Analysis (Gas Chromatography)
التفريق اللوني الغازي

- لمعرفة أنماط الحموض الدسمة تستخدم طرائق الكروماتوغرافيا الغازية.
- تستخلص أولاً المواد الدسمة بمحل عضوي.
- لكي نتمكن من المعايرة لابد من تحويل الأحماض الدسمة إلى إسترات ميتيلية عقب تصبينها وذلك من أجل تحويلها إلى مشتقات طيارة.
- تحقن العينة في الجهاز ويلاحظ ظهور القمم وأزمنة الاحتباس الخاصة بها ثم تقارن مع حموض دسمة معيارية.

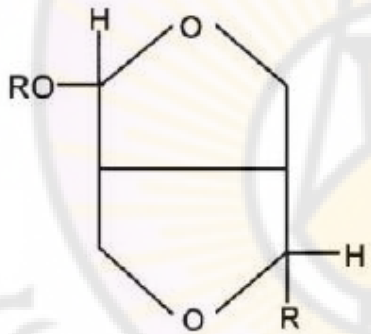
Gas Chromatography



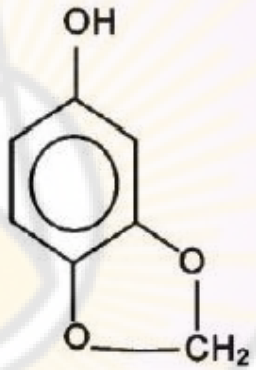
غش الزيوت



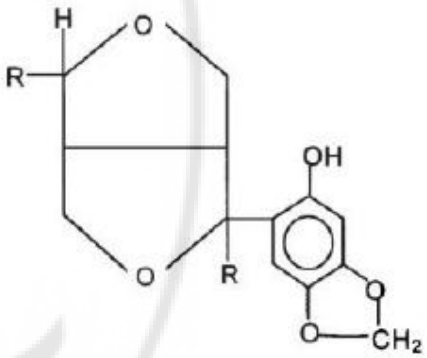
sesamine



sesamoline



Sesamol



sesaminol

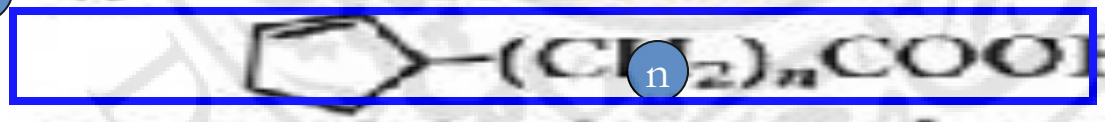
Damascus University

cyclopropane acids
Lactobacillic acid

lactobacillic acid

n $n = 6$ malvalic acid

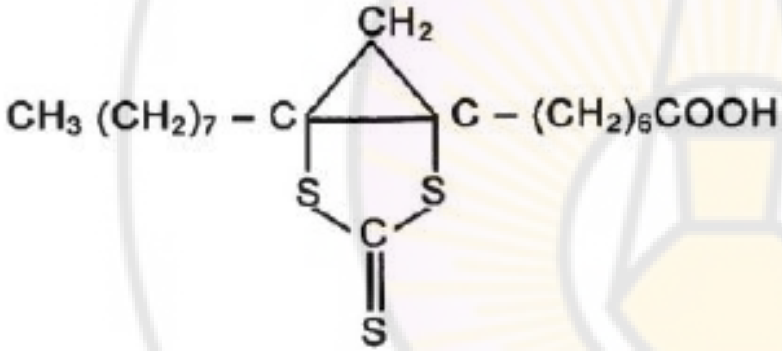
n $n = 7$ sterculic acid

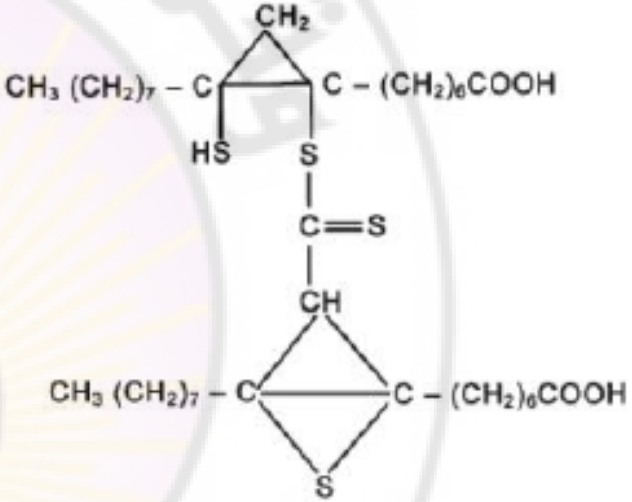


n $n = 10$ hydnocarpic acid (C_{16})

n $n = 12$ chaulmoogric (C_{18})

Damascus University





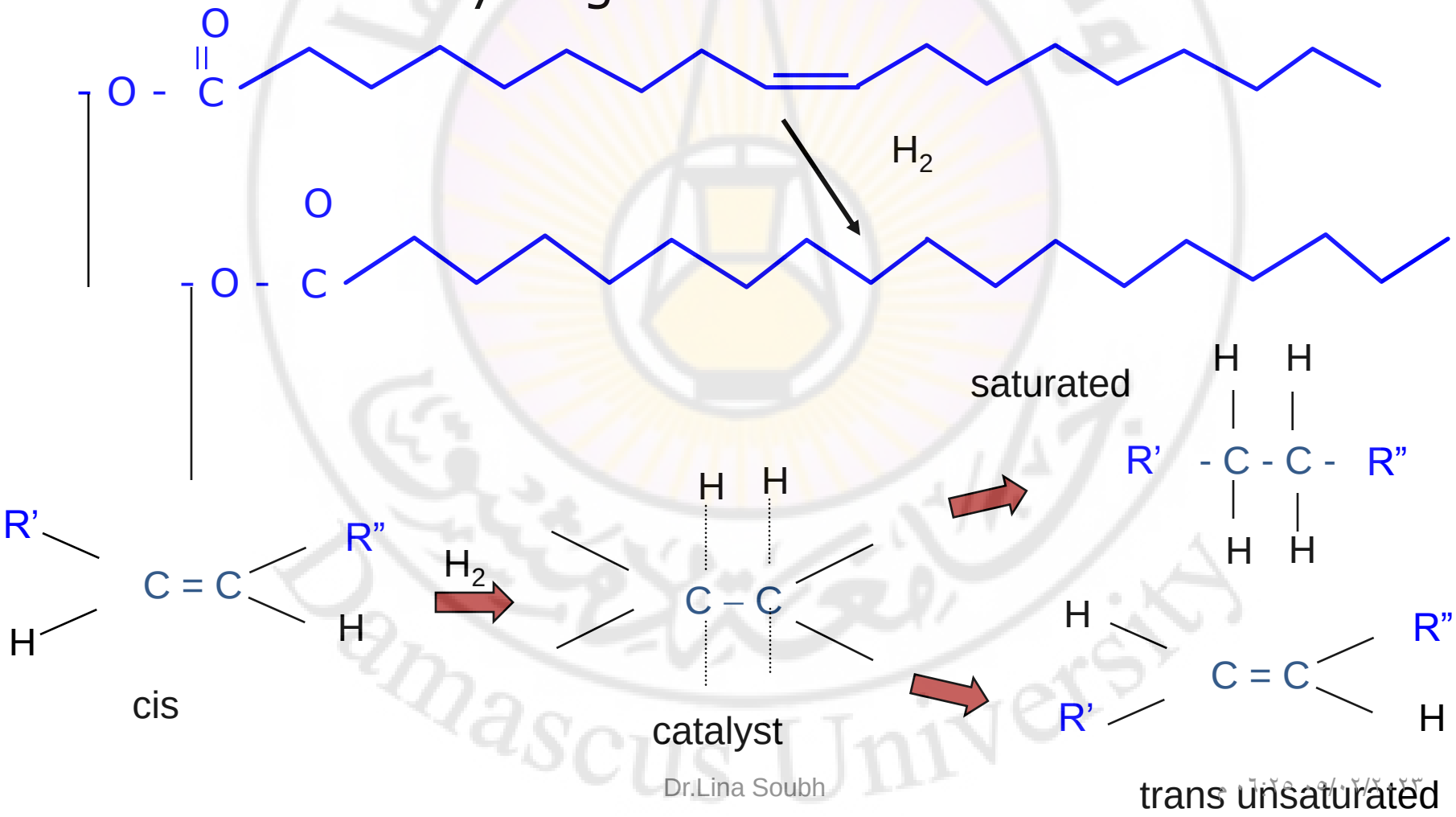
Red colored compound

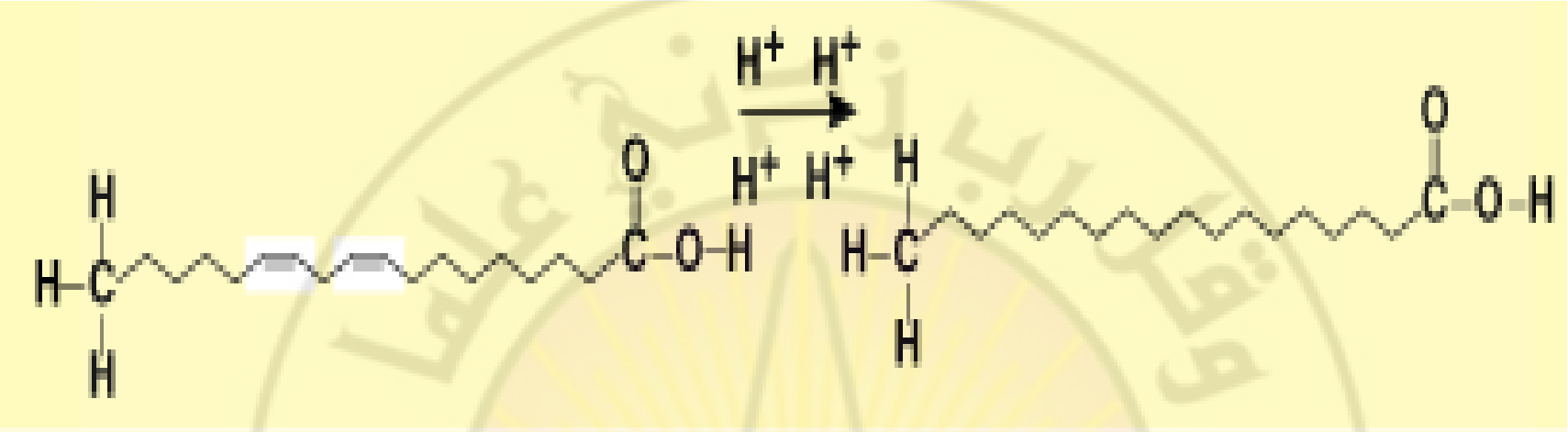
Hydrogenation الهدرجة

- تقسية الزيوت هي عملية تحويلها من شكلها السائل إلى شكلها الصلب.
- تتم عملية تقسية الزيوت بعملية الهدرجة، حيث يتم إخضاع الدسم إلى الهيدروجين والحرارة والضغط بالإضافة إلى وسيط (غالباً بالاديوم أو نيكل) فتتحول الروابط المضاعفة إلى روابط مشبعة مما يؤدي إلى رفع درجة الانصهار وبالتالي تحول القوام إلى صلب.
- لايتم إشباع جميع الروابط المضاعفة لأن ذلك يجعل القوام شمعياً إنما يتم إشباع عدد معين من الروابط المضاعفة.
- يتم إيقاف الهدرجة بإضافة الماء.

Hydrogenation

Addition of hydrogen across double bonds





Polyunsaturated fatty acid

Hydrogenated (saturated) fatty acid

Double bonds carry a slightly negative charge and readily accept positively charged hydrogen atoms, creating a saturated fatty acid.

© 1999 Wadsworth Publishing Company/ITP

Trans-Fatty Acids

مزايا عملية الهدرجة:

- الحصول على قوام صلب
- زيادة فترة الحفظ

مساوئ عملية الهدرجة:

- تشكل الحموض الدسمة ترانس (المفروقة) أثناء عملية الهدرجة والتي تكون مسؤولة عن الأمراض القلبية الوعائية.
- فقدان الحموض الدسمة الأساسية (اوميغا 3 واوميغا 6)

Sources of Trans fatty acids

مصادر الحموض الدسمة ترانس

Damascus University

Hydrogenation: Products

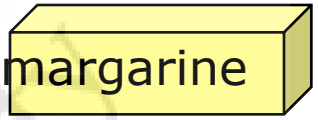
trienes (3 double bonds) $\xrightarrow{A}$ **dienes** (2 double bonds) $\xrightarrow{B}$ **monoenes** (1 double bonds) $\xrightarrow{C}$ **fully saturated** (all single bonds)

- reaction A > reaction B >> reaction C

Produces triglycerides with higher melting points

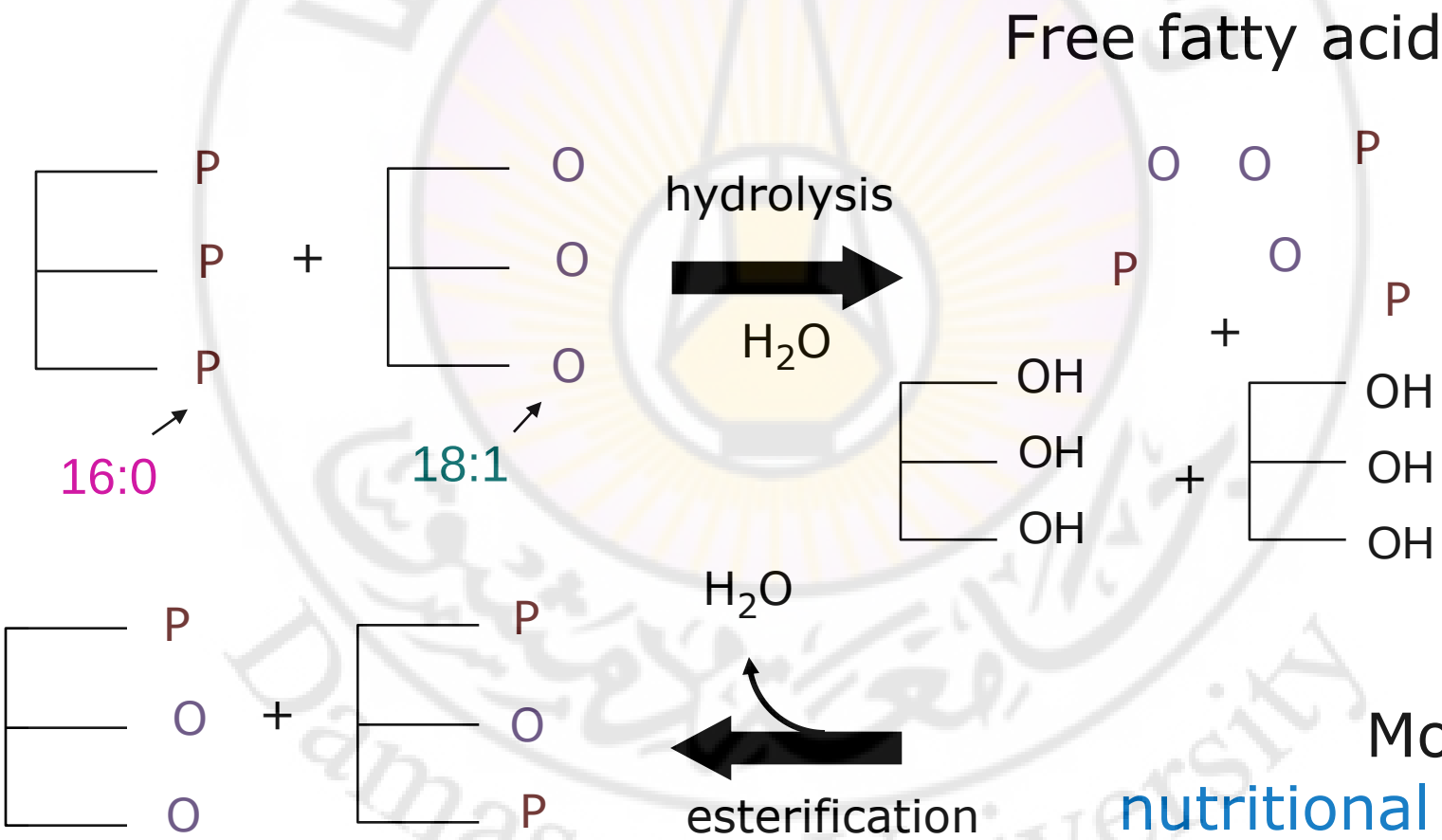
- liquid ⇒ semi-solid
- Useful in margarine, peanut butter, baked goods, etc.
- Also reduces oxidation

- Termed partially hydrogenated fats or oils on ingredient lists



الأسترة الداخلية Interesterification

هي عملية إعادة ترتيب لمجموعات الأسيل على ثلاثيات الغليسريد



Modify nutritional and physical properties

processing of fats

- Refining:

removing undesirable components (gums, lipoproteins, aldehydes, ketones, lecithin

- Degumming & Neutralization

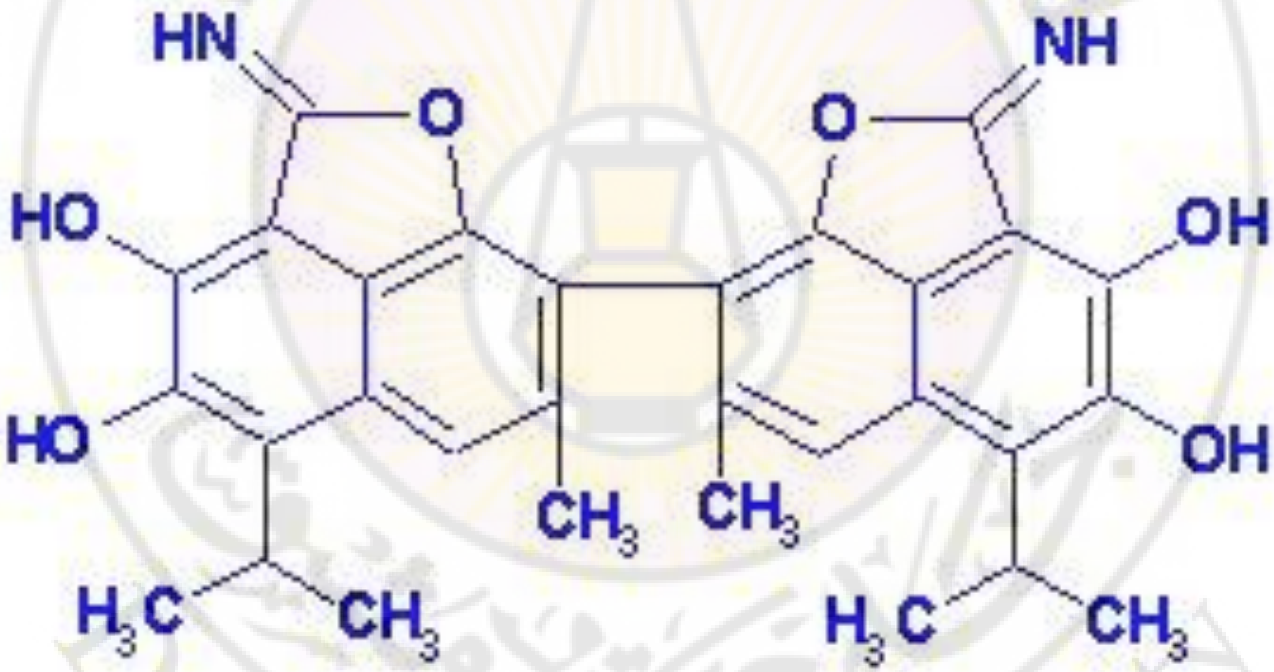
- Bleaching & Deodorizing: removing undesirable colors & flavors & odors (coconut & palm)

processing of fats معالجة الدسم

التكرير: هو عملية إزالة المكونات غير المرغوبة (من صموغ وألدهيدات وكيتونات وليبوبروتينات) من المادة الدسمة.

- تتم بتعديل الحموضة وإزالة الأصبغة بعملية التبييض وإزالة الروائح غير المرغوبة فنحصل على زيت مكرر مبيض مزال الرائحة (RBD).
- كما تجرى إزالة المواد السامة مثل الجوسيبول في زيت القطن

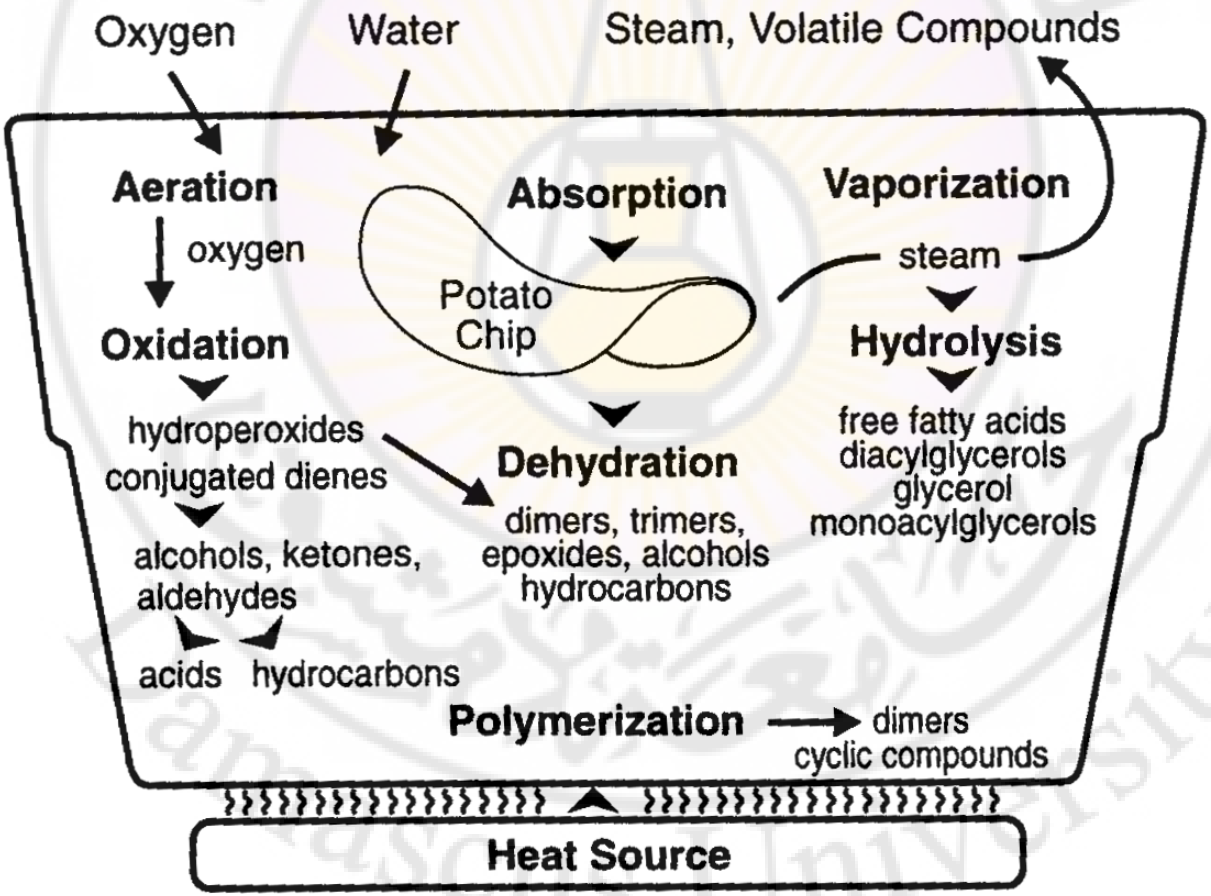
gossypol



Deep Frying

Physical and Chemical Reactions during Deep-Fat Frying

التغيرات الفيزيائية والكيميائية أثناء القلي العميق



التفاعلات الكيميائية في زيت القلي

Hydrolysis الحلمهة

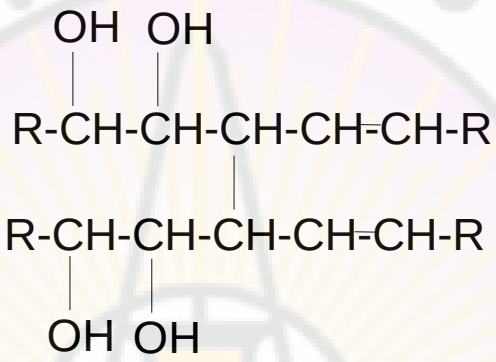
Oxidation الأكسدة

Polymerization البلمرة

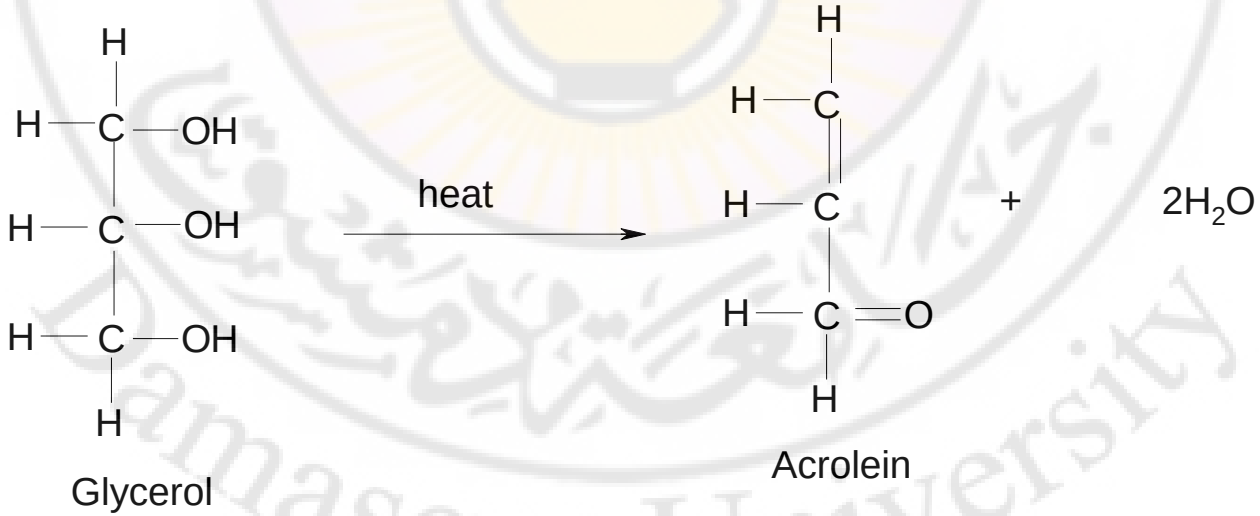
Damascus University

Fat or Oil Heating

Polymerization



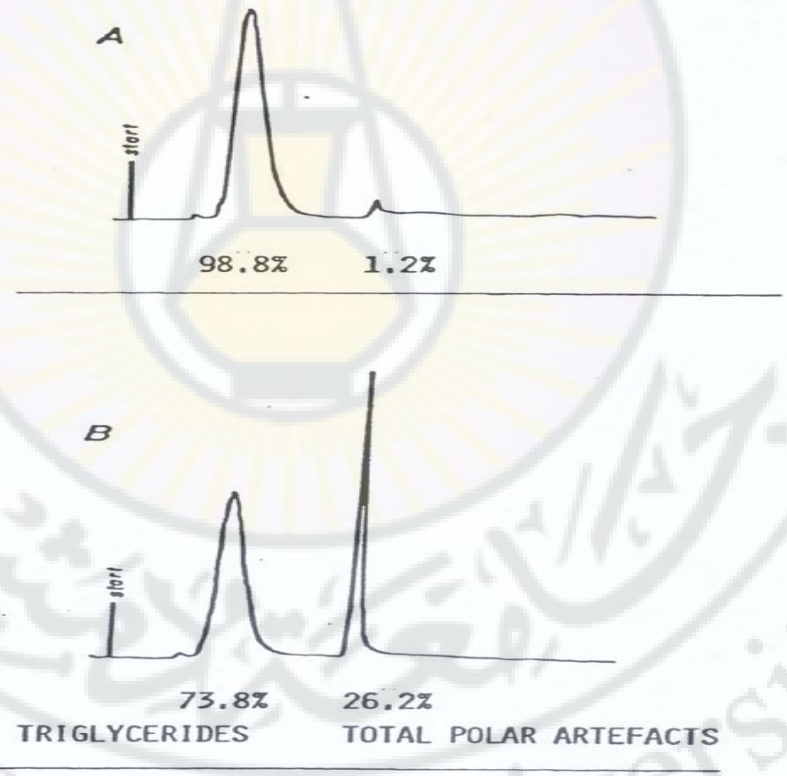
Thermal breakdown



Deep Frying

Characteristics	Fresh Oil	Heated Oil
Iodine number	108.9	101.3
Free fatty acid	0.03	0.59
Hydroxyl number	2.25	9.34
Composition of fatty acids (weight %)		
C18:1	45.3	42.9
C18:2	37.0	29.6
C18:3	2.39	1.67

Frying Oil Analyses by Liquid Chromatography



LIQUID CHROMATOGRAMS:
A. REFINED SOYBEAN OIL
B. SOYBEAN OIL HEATED
64 HR UP TO 180 C

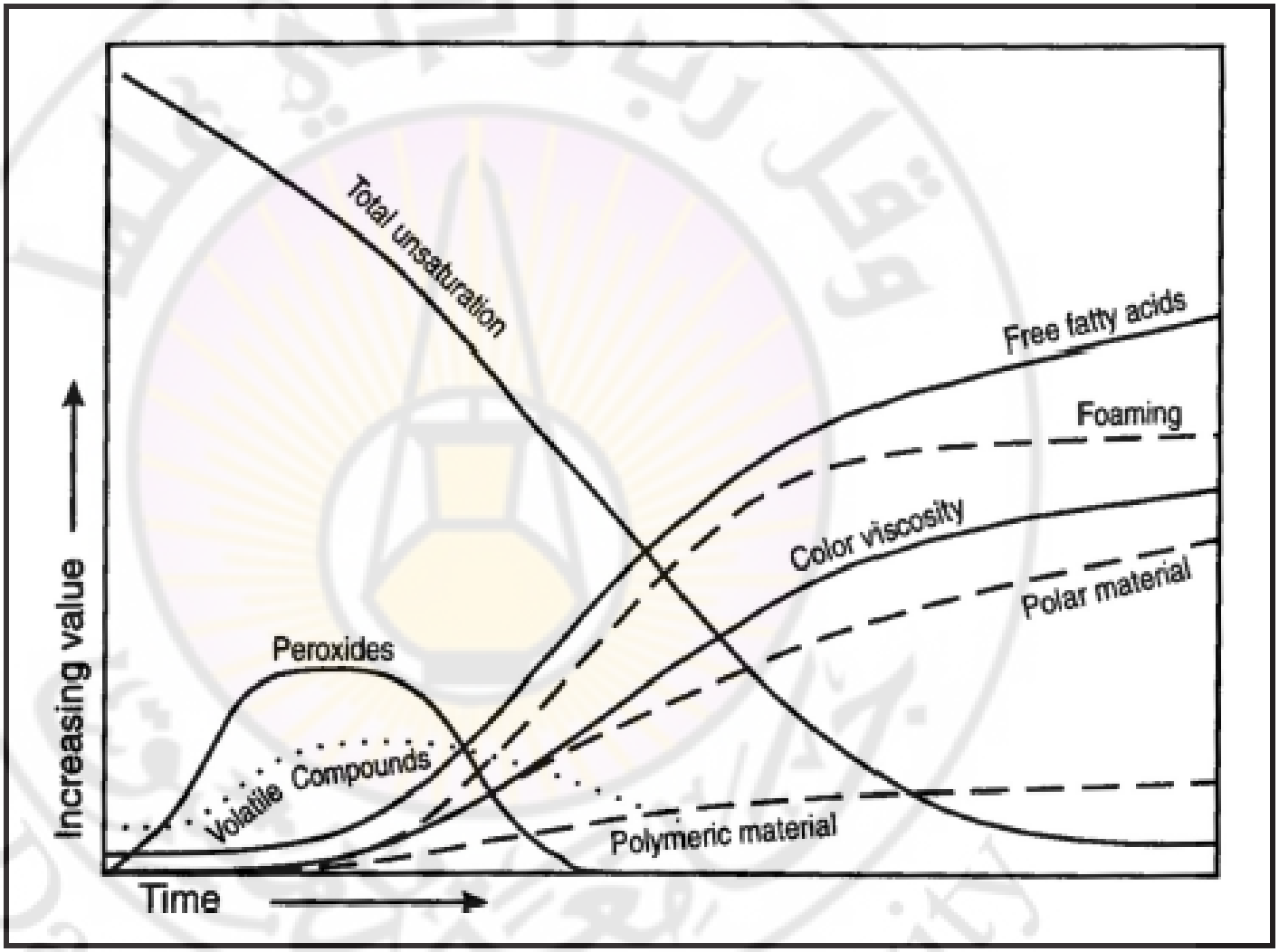


Figure 1 – Physical and chemical changes of oil during deep-fat frying

Tests for Assessing the Quality of Frying Oils الفحوص لتحديد صلاحية زيت القلي

- Polar Compounds فحص المركبات القطبية
- Dimer Esters and Polymers تحري البوليميرات
- Quick Tests الفحوص السريعة كفحص ثابتة العزل
- Viscosity اللزوجة
- FFA الحموض الدسمة الحرة
- Sensory Evaluation الفحوص الحسية

Drying Oils
High in double bonds in FA

- Linseed oil - mostly non-edible oils
  - due to unpleasant flavor
  - Cyanogenic glycosidesand
  - rapid rancidity due to lots of double bonds.
  - also source of flax

Damascus University

Semi-drying Oil
Few double bonds in FA

- Safflower oil -, used in cooking oils, salad dressings, margarine, high I value so low in calories but oxidizes readily
  - Produces dye
- Soybean oil, used in salad and cooking oils and artificial "fluffy" products.
- Sunflower oil -; used as salad and cooking oil; paints, varnishes and resins; added to diesel fuel.
  Considered equal to olive oil, used for production of margarines.
- Corn oil – *Zea mays* salad dressing and margarines, stable but smokes at high temp.
- Sesame oil -, highly resistant to oxidation due an antioxidant compound called sesamolin, most is consumed and produced in Africa, Middle East, India and China
- Cottonseed oil – *Gossypium barbedensis* byproduct of cotton fiber production, must remove gossypol (toxic to most animals except cows); Wesson oil, hydrogenation ---> Crisco
- Rapeseed oil - *Brassica napus*, edible oil but possibly toxic, most useful as machine oil as an lubricant

Damascus University

Non-drying Oil

- Peanut oil - *Arachis hypogaea,* premium cooking oil
- Olive oil - *Olea europea*, obtained from fruit pulp,
  - Gentle pressing of the olive – virgin oil
  - Further pressing – first, second grade oils
  - Has monounsaturated fat – good for health.
- Castor oil - R*icinus communis*
  - Laxative – ricinoleic acid
  - poison - ricine (alkaloid) and ricin (highly toxic protein); used in soaps, paints, lubricants

Damascus University

Types of olive oil

- **Extra virgin olive oil:** **virgin olive oil with a free acidity, expressed as oleic acid, of not more than 0.8 grams per 100 grams.**

- **Virgin olive oil:** **virgin olive oil with a free acidity, expressed as oleic acid, of not more than 2.0 grams per 100 grams.**

Damascus University

Types of olive oil

- **Ordinary virgin olive oil:** **virgin olive oil with a free acidity, expressed as oleic acid, of not more than 3.3 grams per 100 grams.**

- **Refined olive oil:** **olive oil obtained from virgin olive oils by refining methods which do not lead to alterations in the initial glyceridic structure. It has a free acidity, expressed as oleic acid, of not more than 0.3 grams per 100 grams.**

Damascus University

Olive Oil Composition

- The composition of olive oil is primarily triacylglycerols and about 0.5%-1.0% nonglyceridic constituents
- Olive oil is composed of 55 to 85% oleic acid (18:1 *n*-9), about 9% Linoleic (18:2 *n*-6), and up to 0-1.5% Linolenic acid (18:3 *n*-3)
- Tocopherols (5-25 mg/100 g, 95% α-tocopherol), carotenoids (1-2 mg/100g)

Damascus University

Olive Oil Composition

- Olive oil is a source of at least 30 phenolic compounds.

- phenolic compounds such as oleuropein (20-500 mg/l), and phytosterols (98-185 mg/100g). Minor components include tyrosol, hydroxytyrosol, flavonoids, rutin, leuteolin, and squalene.

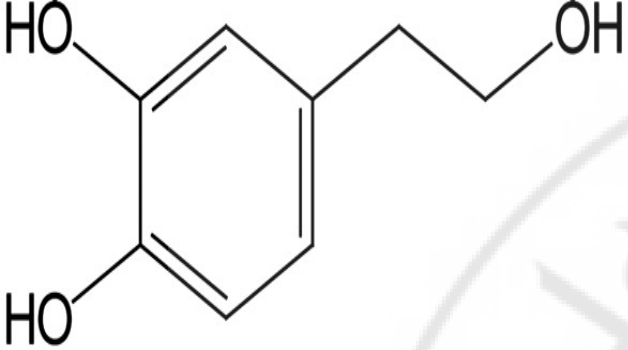
Damascus University

Olive Oil Composition

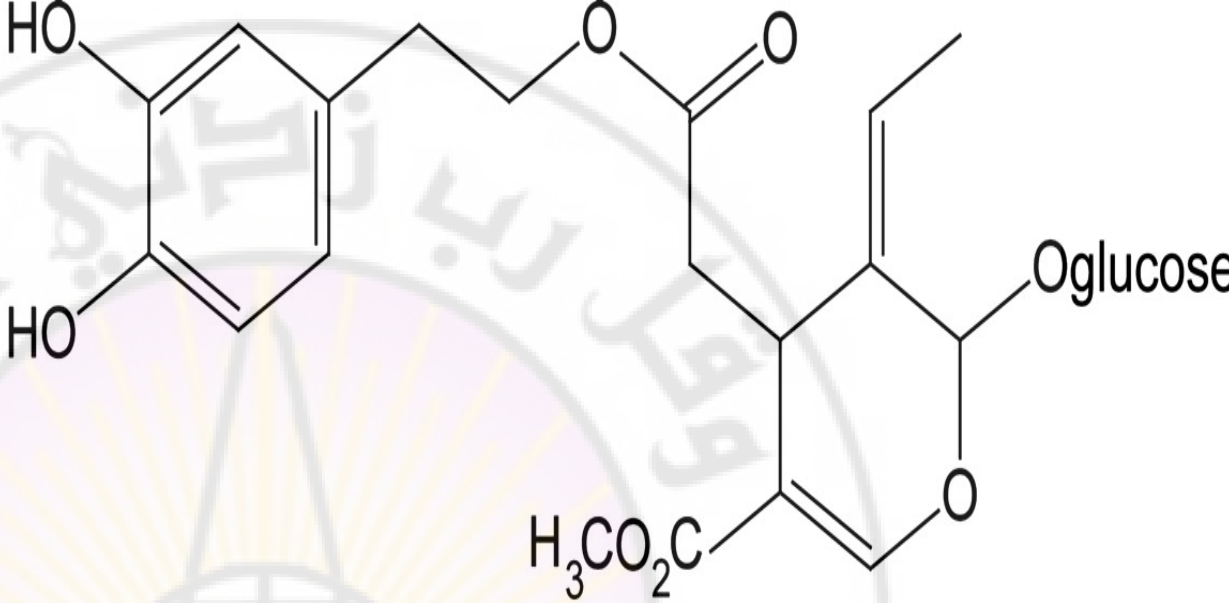
- The three phenolic compounds in highest concentration in olive oil are the oleuropein, hydroxytyrosol (3,4-dihydroxyphenyl ethanol) and tyrosol.

- It has been found that a linear relationship exists between the phenolic content and oxidative stability of extra-virgin olive oil.

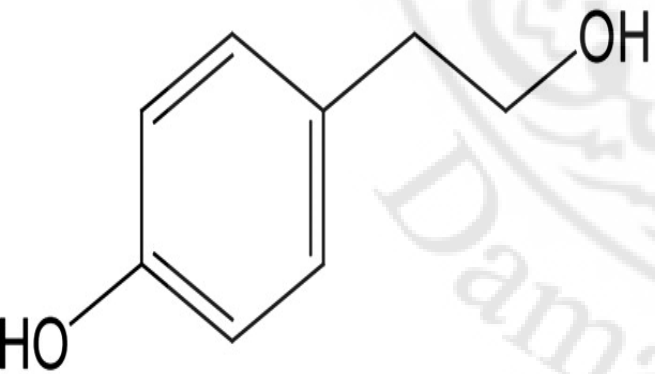
Damascus University



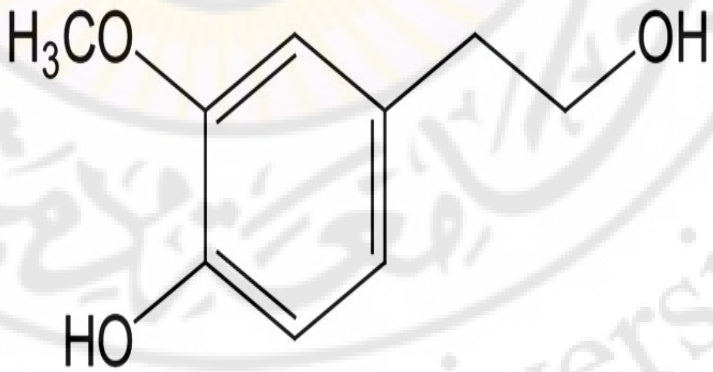
hydroxytyrosol



oleuropein



tyrosol



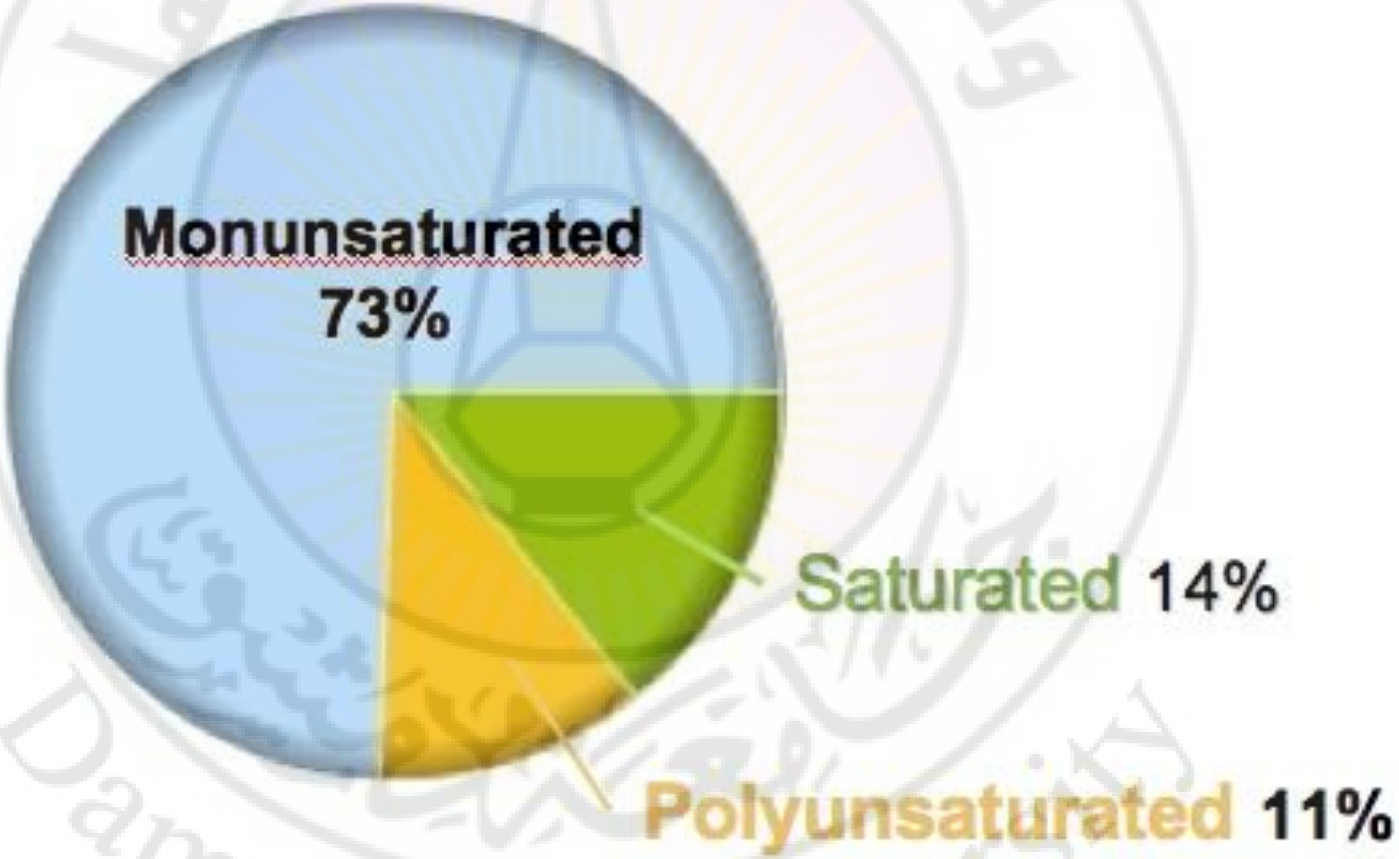
homovanillic alcohol

Damascus University

squalene

Damascus University

Fats in Olive Oil



Damascus University

نسبة الماء: ١٦%	قرينة التصبن: ٢٨٠	قرينةاليود: ٢٠%
قرينة رايشل مايسل: ١٨	قرينة بولنسك:٨	قرينة الحموضة: ١

نسبة الماء: ٠,٥%	قرينة التصبن:١٦٠	قرينةاليود: ٨٢%
قرينة رايشل مايسل:٠,٥	قرينة بولنسك: ٠,٣	قرينة الحموضة: ٠,٣
قرينةالأنكسار: ١,٤٨٠	قرينة البيروكسيد: ٢	

Damascus University

Lipid Oxidation
&
Antioxidants
أكسدة الدسم & مضادات الأكسدة

Dr . Lina Soubh

Damascus University

الأكسدة Oxidation

- الأكسدة هي تماس الزيوت والدهون مع الأوكسجين الموجود في الغلاف الجوي، مسبباً تغيرات كيميائية في المنتج تقلل من درجة جودته.

آثار أكسدة الدسم Effects of Lipid Oxidation

١- تغير الخصائص الحسية:

- تغير اللون والقوام والطعم والرائحة
- عدم تقبل المستهلك
- الخسارة الاقتصادية

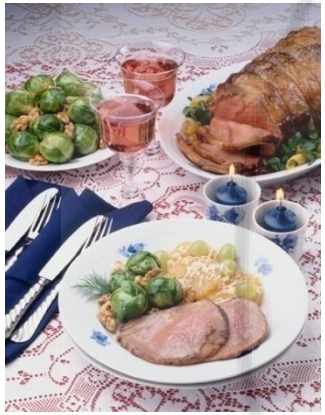
٢- فقدان الجودة التغذوية:

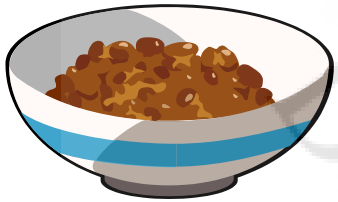
- خسارة الحموض الأساسية
- خسارة الفيتامينات

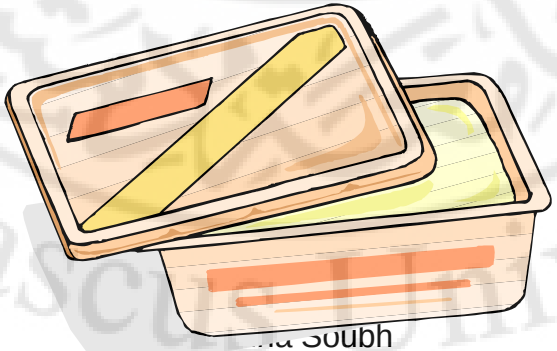
٣- المخاطر الصحية:

- تأخر النمو
- أمراض القلب

Lipid Foods







Mechanisms of Oxidation

البدء
Initiation

$$RH \longrightarrow R^{\bullet} + H^{\bullet}$$

الانتشار
Propagation

$$R^{\bullet} + O_2 \longrightarrow ROO^{\bullet}$$

$$ROO^{\bullet} + R_1H \longrightarrow ROOH + R_1^{\bullet}$$

التوقف
Termination

$$R^{\bullet} + R^{\bullet} \longrightarrow RR$$

$$ROO^{\bullet} + ROO^{\bullet} \longrightarrow ROOR + O_2$$

$$RO^{\bullet} + R^{\bullet} \longrightarrow ROR$$

$$ROO^{\bullet} + R^{\bullet} \longrightarrow ROOR$$

$$2RO^{\bullet} + 2ROO^{\bullet} \longrightarrow 2ROOR + O_2$$

Damascus University

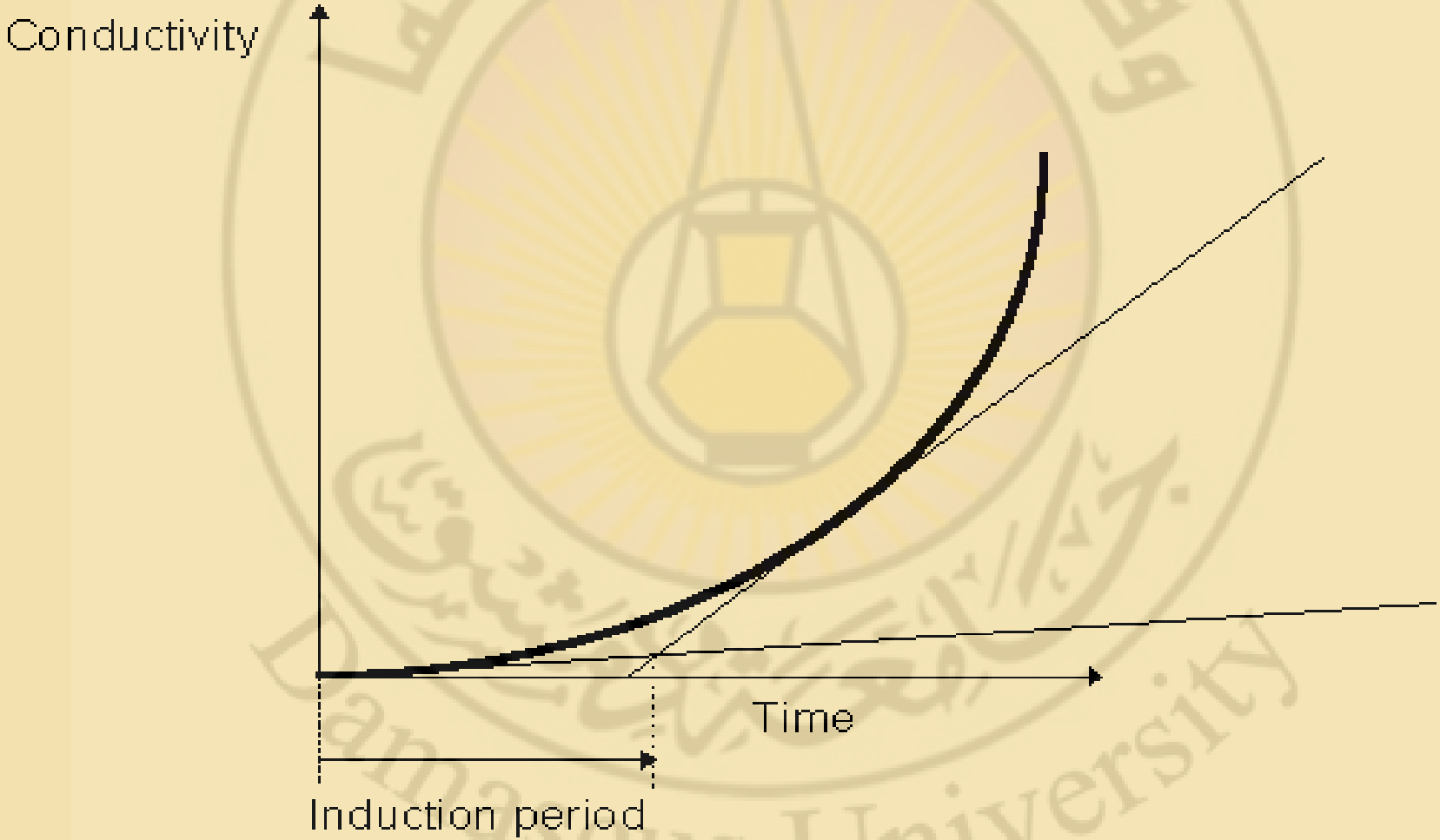
Initiation

$$RH \rightarrow R\bullet + H\bullet$$

$$ROOH \rightarrow RO\bullet + \bullet OH$$

$$2ROOH \rightarrow RO\bullet + ROO\bullet + H_2O$$

Initiation



Propagation

$$R\cdot + {}^{3}O_2 \longrightarrow ROO\cdot$$

$$ROO\cdot + RH \longrightarrow ROOH + R\cdot$$

$$ROOH \longrightarrow RO\cdot + \cdot OH$$

$$RO\cdot + RH \longrightarrow ROH + R\cdot$$

Termination

$$R\cdot + R\cdot \longrightarrow R\text{-}R$$

$$2RO\cdot \longrightarrow ROOR$$

$$ROO\cdot + R\cdot \longrightarrow ROOR$$

$$RO\cdot + R\cdot \longrightarrow ROR$$

$$ROO\cdot + ROO\cdot \longrightarrow ROOR + O_2$$

Effects of Metal on Peroxide Decomposition
تأثير المعادن في تفكك فوق الأكاسيد

- peroxy radical and alkoxy

$$Fe^{3} + ROOH \longrightarrow Fe^{2} + ROO^{\bullet} + H^{+}$$

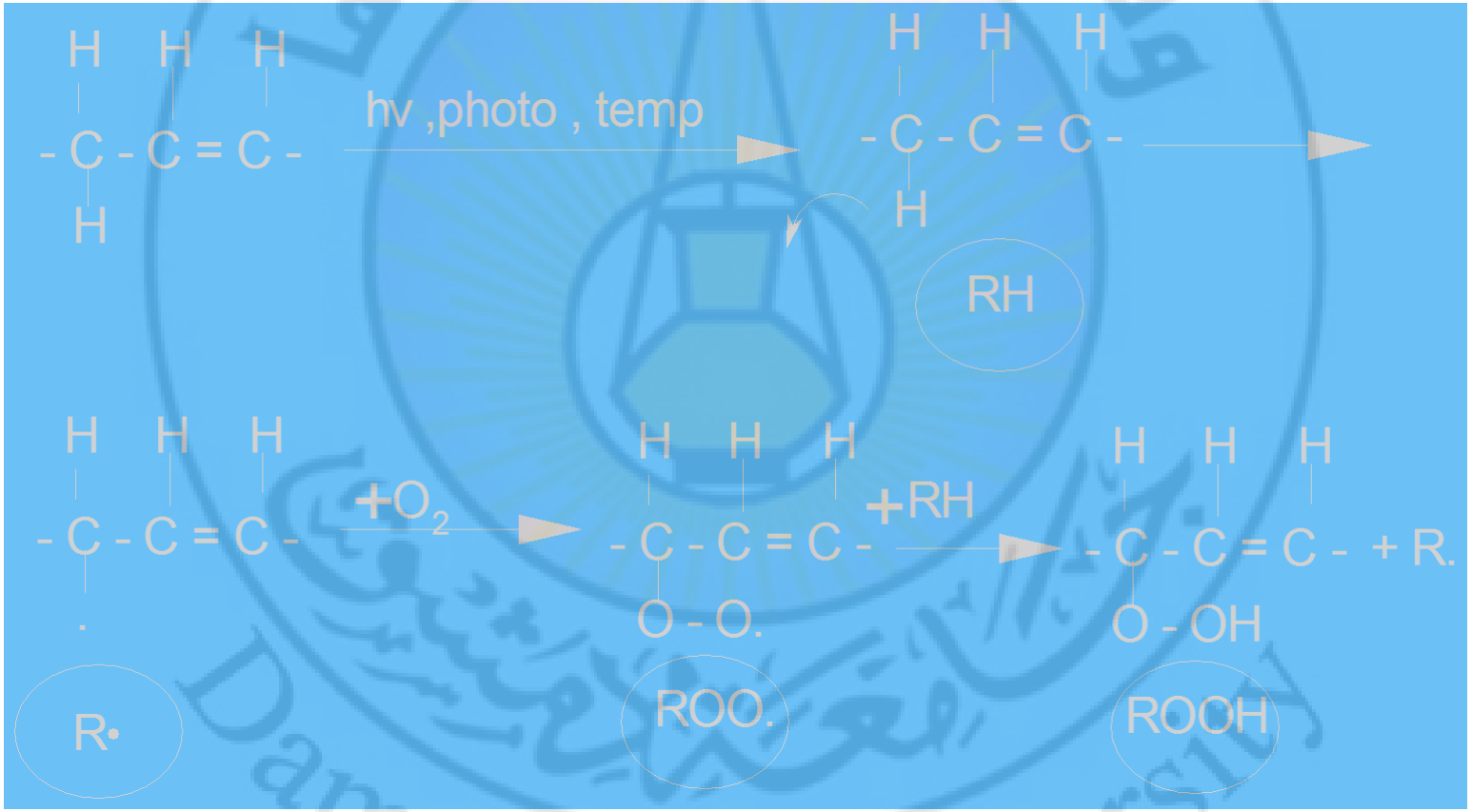
$$Fe^{2} + ROOH \longrightarrow Fe^{3} + RO^{\bullet} + OH^{-}$$

- alkyl free radical

$$Fe^{3} + RH \longrightarrow Fe^{2} + R^{\bullet} + H^{+}$$

Mechanisms of Fatty acids Oxidation

آلية تأكسد الحمض الدسم

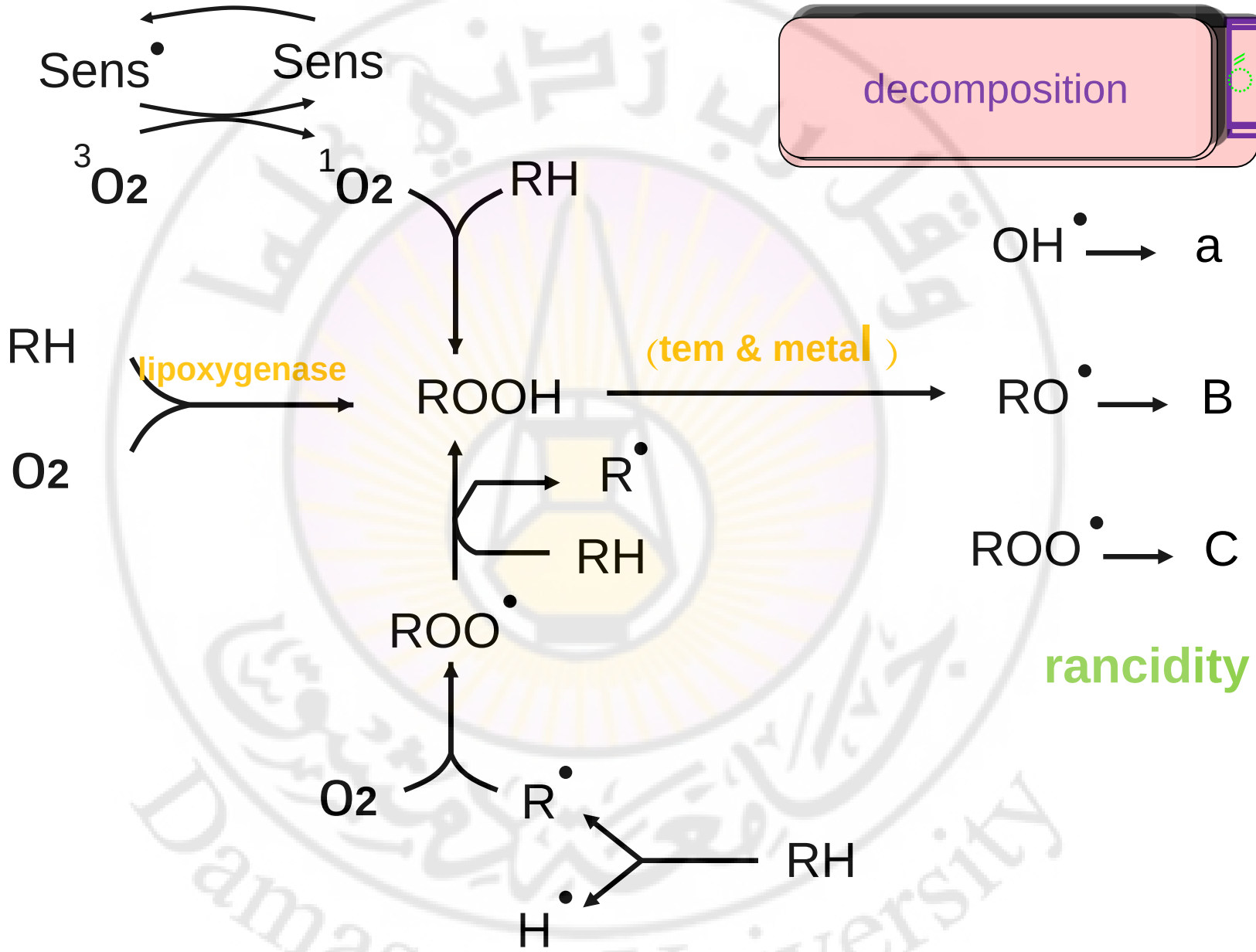


Oxidation Rates: Types of Fatty Acids

- As # of double bonds increases
  - # and stability of radicals increases
  - Rate increases

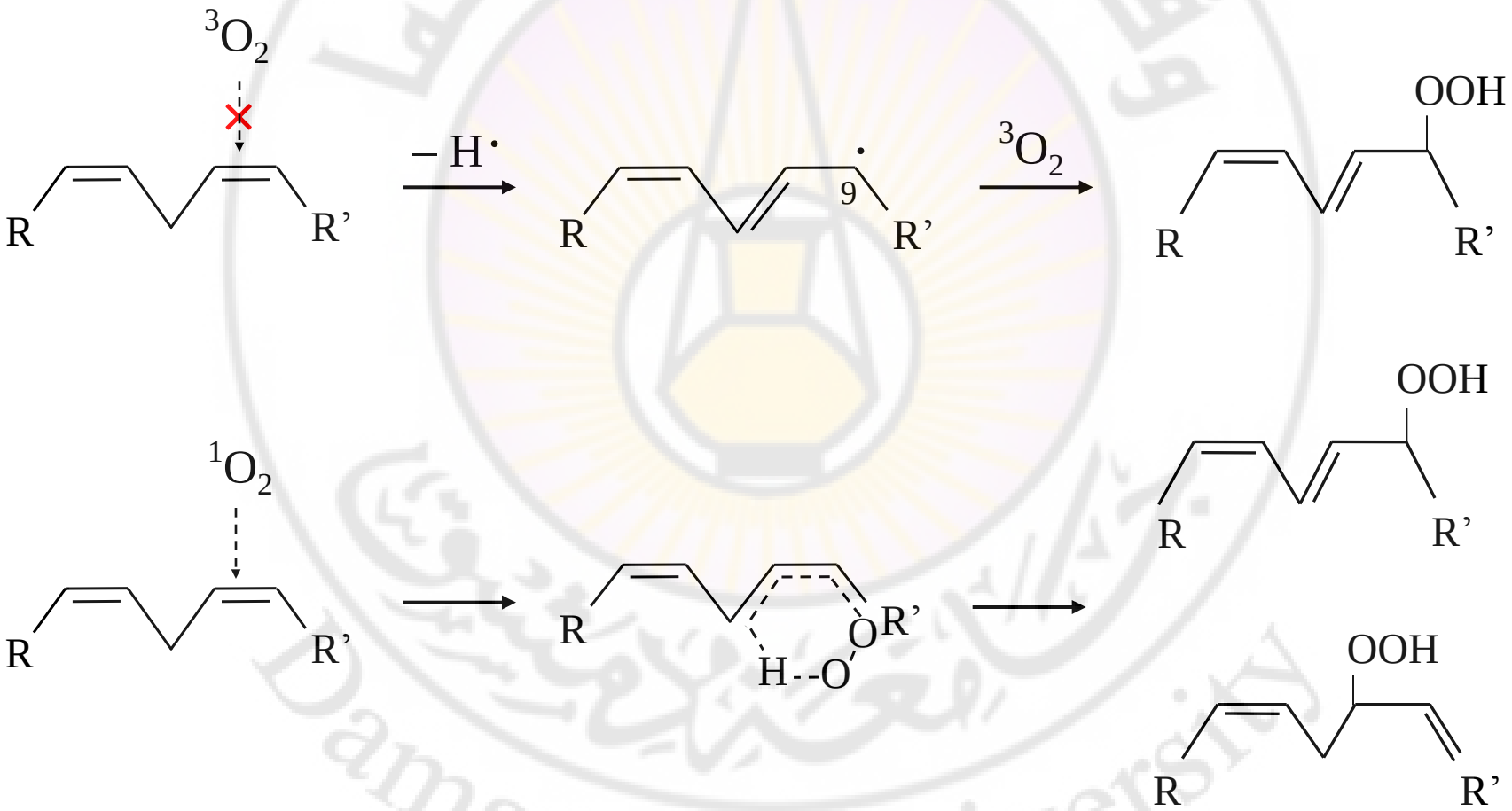
Type of Fatty Acid	Rate of Reaction Relative to Stearic Acid
18:0	1
18:1Δ9	100
18:2Δ9,12	1200
18:3Δ9,12,15	2500

decomposition

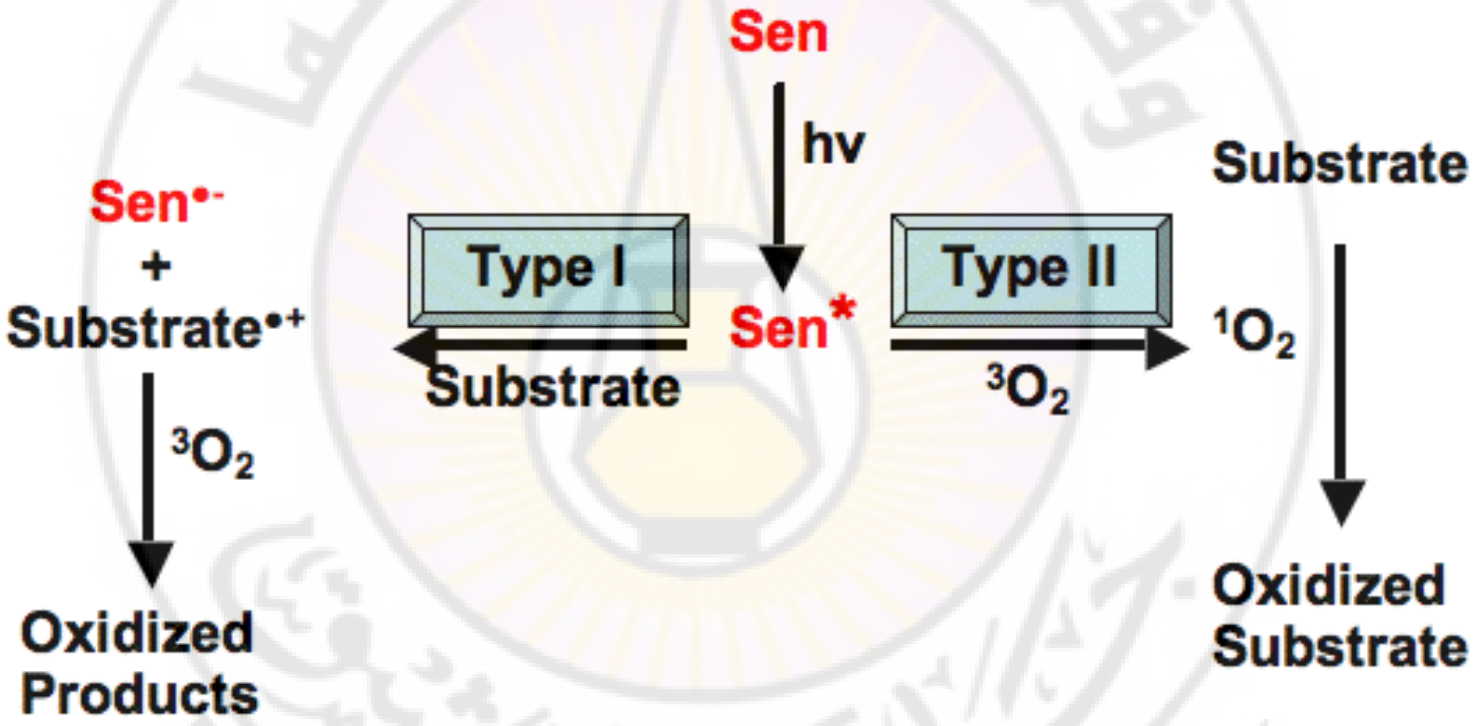


Oxidation ways

Reaction of $^3O_2$ and $^1O_2$ with Linoleic Acid

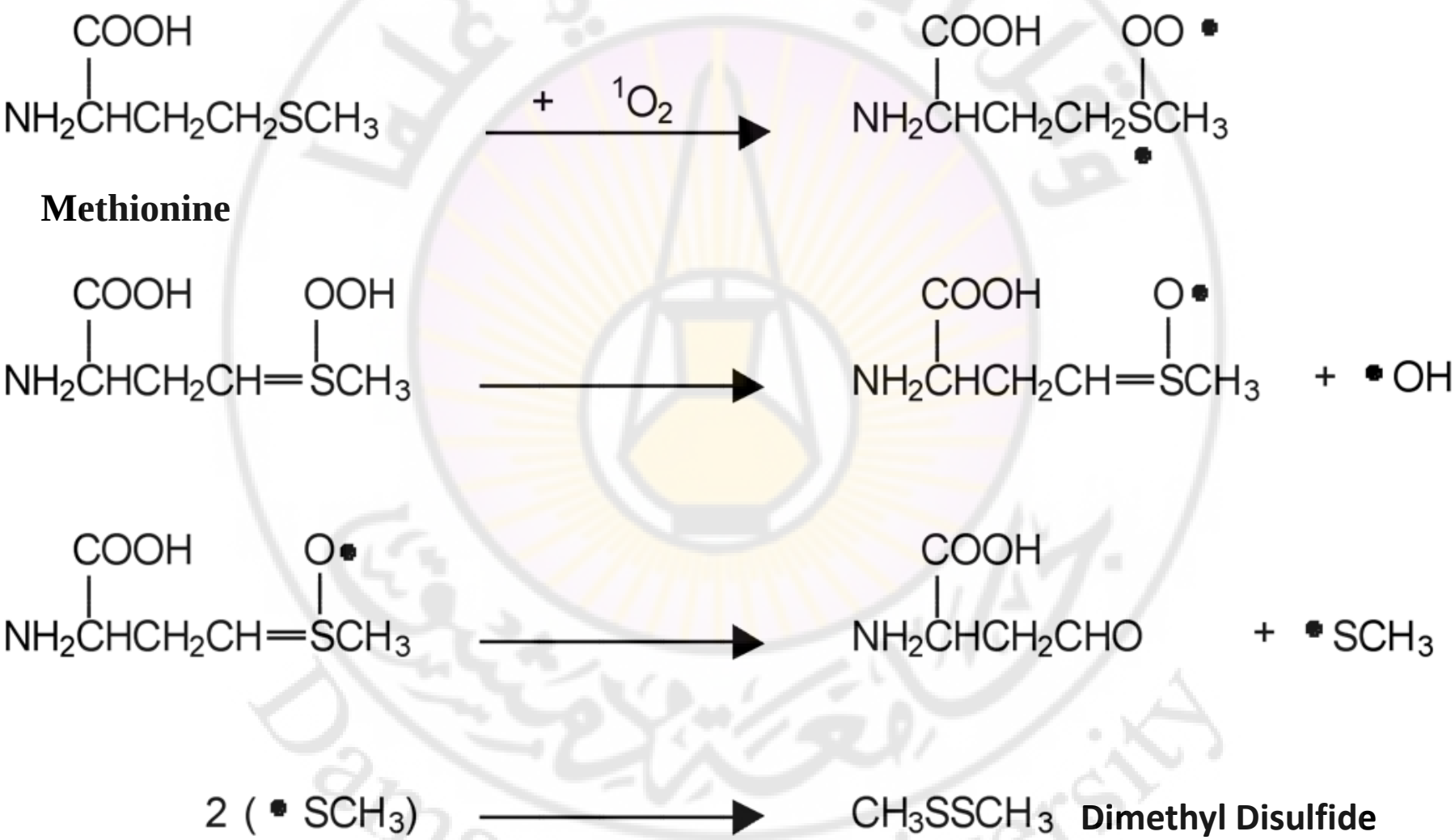


$^1O_2$ >>>> $^3O_2$



Damascus University

Singlet Oxygen and Ascorbic Acid Effects on Dimethyl Disulfide and Off-Flavor in Skim Milk Exposed to Light



Postulated mechanism of dimethyl disulfide formation by singlet oxygen oxidation of methionine. (Jung *et al.*, 1998)

Oxidation effect factors

Enzymatic oxidation

With metal

٣

peanut

Reaction rat

لا تؤثر الفاعلية على سرعة التفاعل

roasted

Activity of water

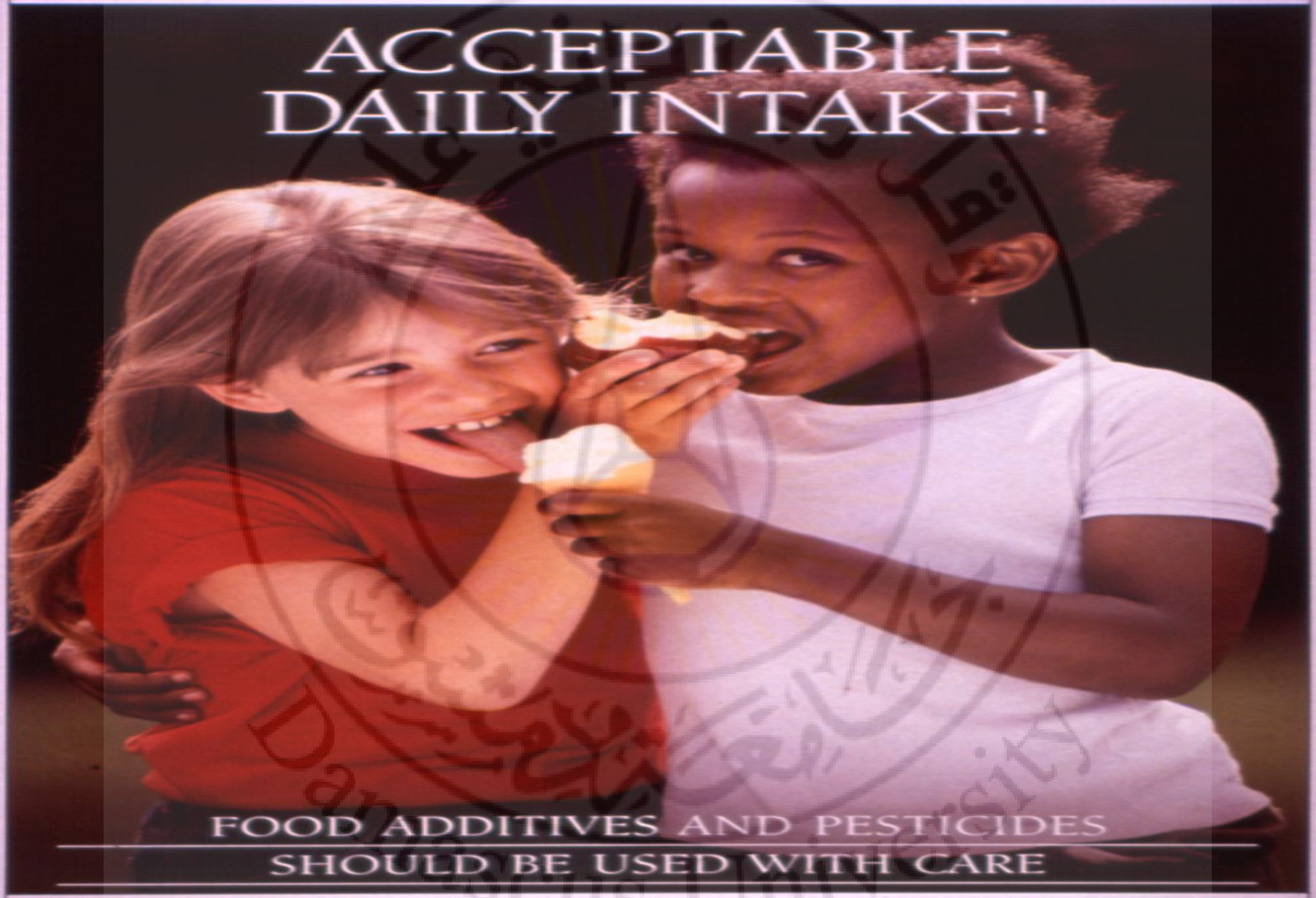
Activity of water

With or without metal

Used methods

IPCS INTERNATIONAL PROGRAMME ON CHEMICAL SAFETY

ACCEPTABLE DAILY INTAKE!



FOOD ADDITIVES AND PESTICIDES
SHOULD BE USED WITH CARE

A CLEAN WORLD – A HEALTHY HERITAGE

IPCS INTERNATIONAL PROGRAMME ON CHEMICAL SAFETY WORLD HEALTH ORGANIZATION GENEVA SWITZERLAND

A COOPERATIVE PROGRAMME OF ILO/UNEP/WHO

Acceptable Daily Intake (ADI)

المأخوذ اليومي المقبول

Joint Expert Committee On Food Additives

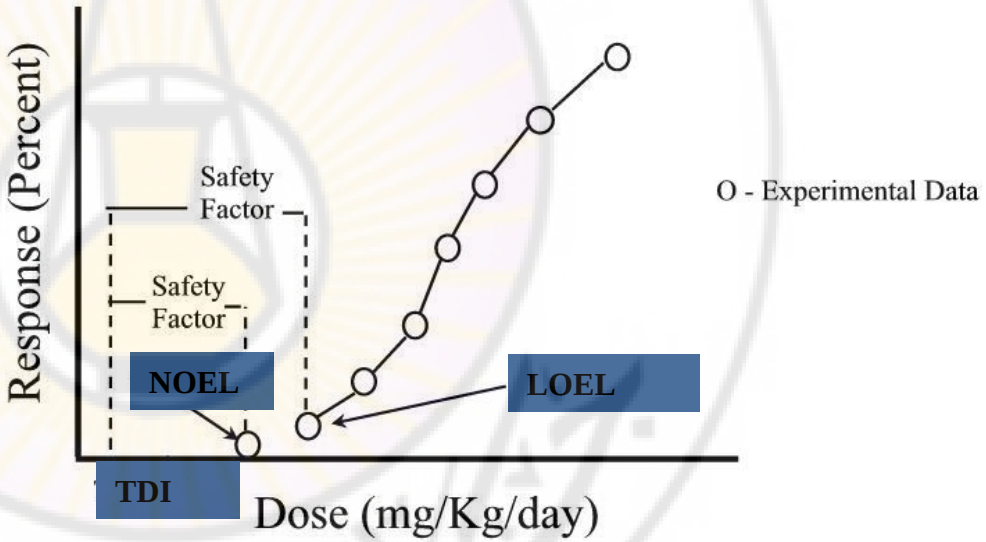
(JECFA)

اللجنة المشتركة لخبراء المضافات الغذائية

Determination of ADI

تحديد القدار اليومي المقبول

- Lowest observed effect level (LOEL)
- No observed effect level (NOEL)
- TDI = (Tolerable Daily Intake).

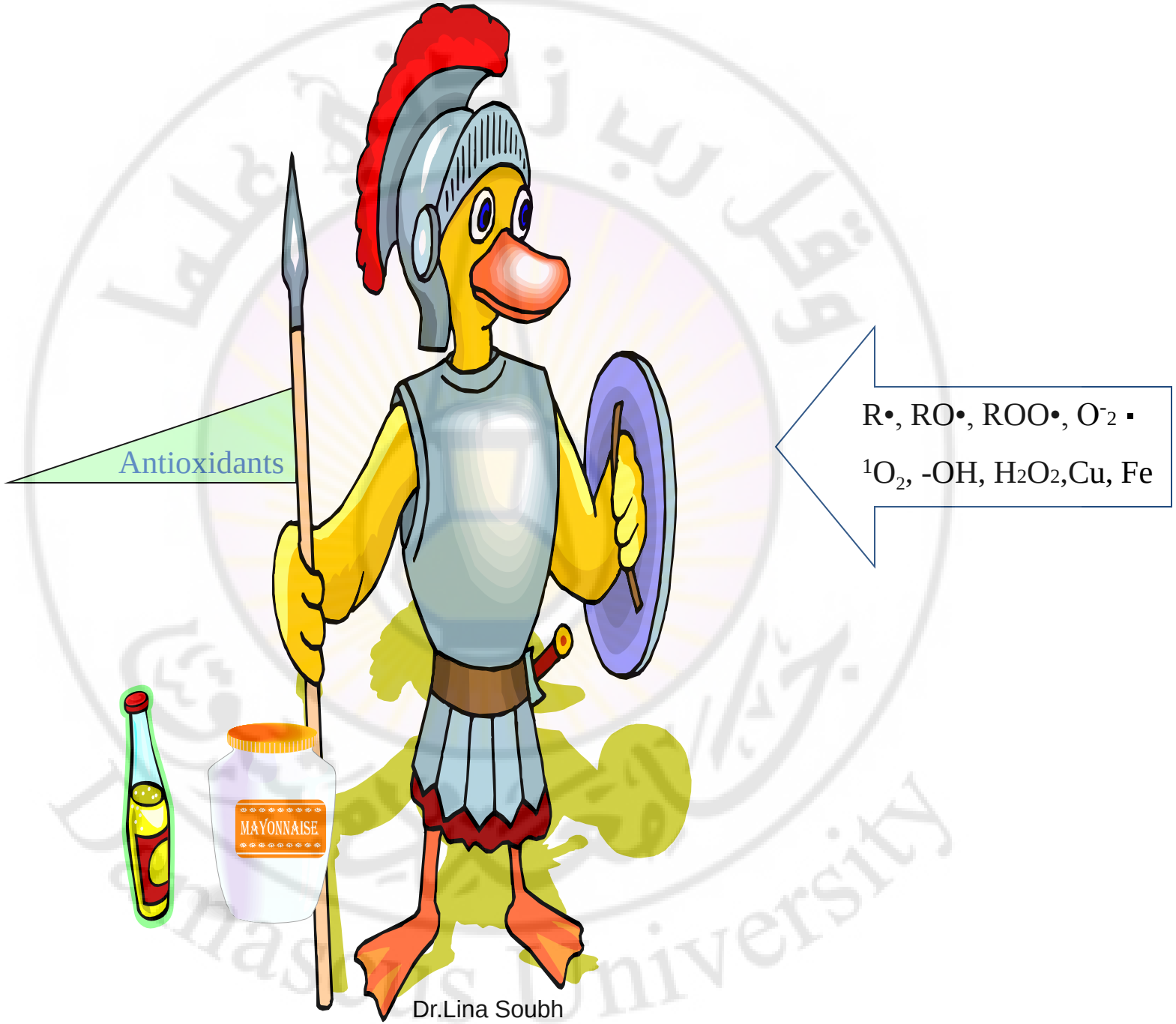


Control of Lipid Oxidation
السيطرة على أكسدة الدسم

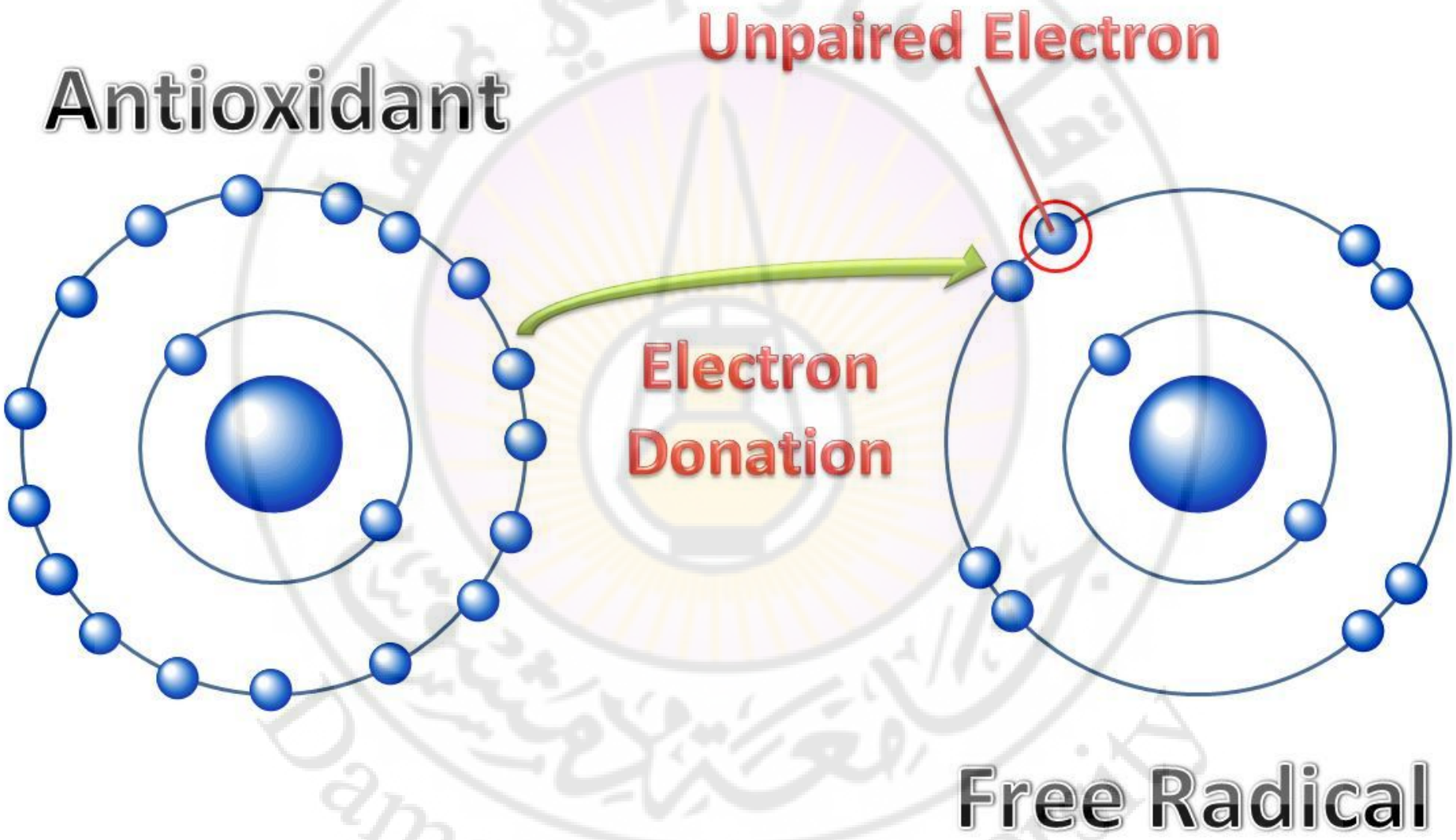
- Application of antioxidants
- Elimination of oxygen by vacuum packaging
- Elimination of photo sensitizers
- Denaturation of lipoxygenase
- Low temperature and dark storage

- إضافة مضاد أكسدة
- حذف الأوكسجين بالتعبئة بالخلاء
- حذف المحسسات الضوئية
- تثبيط أو تمسيخ أنزيم ليبوكسيجيناز
- التخزين بحرارة منخفضة وبالظلام

Damascus University



Dr.Lina Soubh


Unpaired Electron
Antioxidant
Electron
Donation
Free Radical

مضادات الأكسدة Antioxidants

- مضاد الأكسدة هو عامل مرجع يعمل من خلال إعطاء هيدروجين خاص به إلى الجذر الحر معيداً إياه إلى حمض دسم مجدداً

تقسم مضادات الأكسدة إلى مجموعتين:

- مضادات الأكسدة الأولية Primary antioxidant وهي القادرة على إعطاء هيدروجين إلى الجذر الحر ولذلك فهي تحد من سلسلة إنتاج الجذور الحرة وتكون فعالة بتراكيز قليلة وقد تصبح عند التراكيز العالية محرضة للأكسدة.(BHA, BHT, α –tocopherol)
- مضادات الأكسدة الثانوية Secondary antioxidant وهي لا تؤثر في الجذور الحرة، إنما تؤثر في العوامل المؤثرة في الأكسدة مثل مخلبة المعادن أو التخلص من الأوكسجين المثار (Ascorbic acid, citric acid)

Prevention of Lipid Oxidation

1) At Initiation Step

– Delaying photooxidation $RH \xrightarrow{\text{Metal}, h\nu} R\bullet + H\bullet$

- prevent light exposure (dark containers)
- quench singlet oxygen (β-carotene, ascorbic acid)

– Delay metal initiation

- chelating agents (EDTA)
- reducing agents (ascorbic acid)

– Deactivate lipoxygenase enzymes

- blanching

2) Terminate the chain reaction

- Chain breaking antioxidants (AH)
- BHA, BHT, Tocopherols

know

Antioxidants

- Classifications التصنيف

  - Synthetic antioxidants مضادات تأكسد صنعية
    BHA, BHT and TBHQ

  - Natural antioxidants مضادات تأكسد طبيعية
    polyphenols, flavonoids, amino acids, phenolic cids, protein hydrolysates, etc.

Types of Antioxidants
أنماط مضادات الأكسدة

- Hydrogen donating compounds معطيات الهيدروجين
- Metal chelators مخلبيات المعادن
- Enzymes إنزيمات
- Oxygen scavengers كانسات الأكسجين

Synthetic Antioxidants
مضادات التأكسد الصنعية

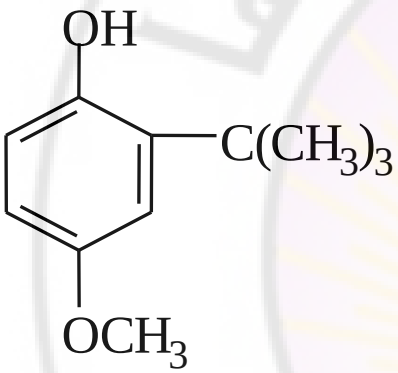
Butylated hydroxyanisole (BHA)

Butylated hydroxytoluene (BHT)

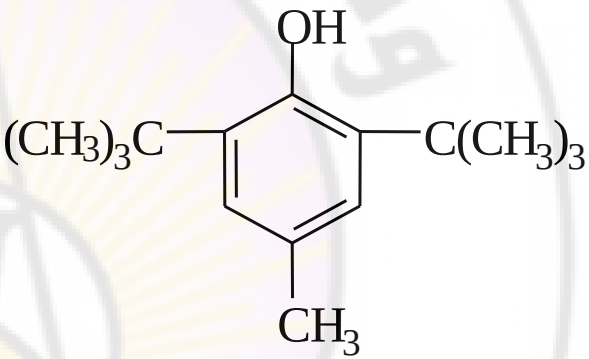
Ascorbyl palmitates

Alkyl Gallate

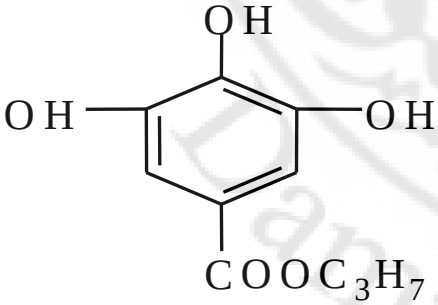
Synthetic Antioxidants



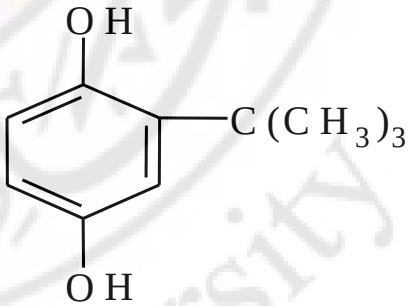
Butylatedhydroxyanisole (BHA)



Butylatedhydroxytoluene (BHT)

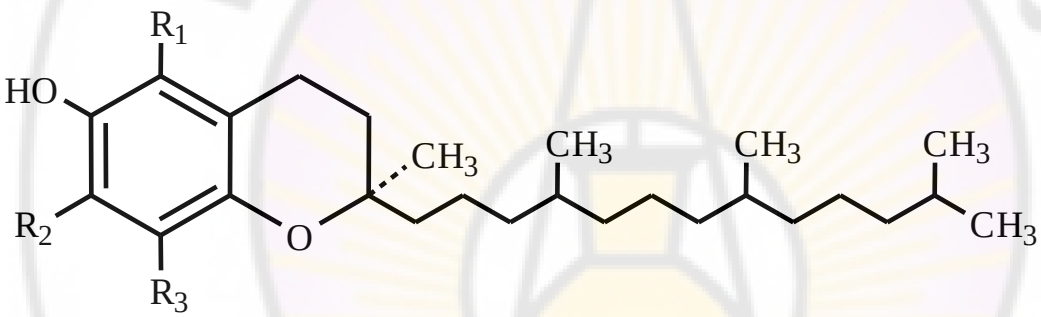


Propyl gallate



Tertiary butylhydroquionone (TBHQ)

Tocopherols



Trivial Name	Chemical Name	R_1	R_2	R_3
α-Tocopherol	5,7,8-Trimethyltocol	CH_3	CH_3	CH_3
β-Tocopherol	5,8-Dimethyltocol	CH_3	H	CH_3
γ-Tocopherol	7,8-Dimethyltocol	H	CH_3	CH_3
σ-Tocopherol	8-Methyltocol	H	H	CH_3

Ascorbic Acid
حمض الأسكوربي

- يعطي هيدروجين إلى الجذور الحرة متحولاً إلى دي هيدروكسي حمض الأسكوربي
- يكنس جزيئات الأكسجين المثار
- يمخلب المعادن
- يعيد توليد التوكوفيرول فيعطي تأثيراً تآزرياً معه

Reaction of antioxidants with radicals

$$R^{\bullet} + AH \longrightarrow RH + A^{\bullet}$$

$$RO^{\bullet} + AH \longrightarrow ROH + A^{\bullet}$$

$$ROO^{\bullet} + AH \longrightarrow ROOH + A^{\bullet}$$

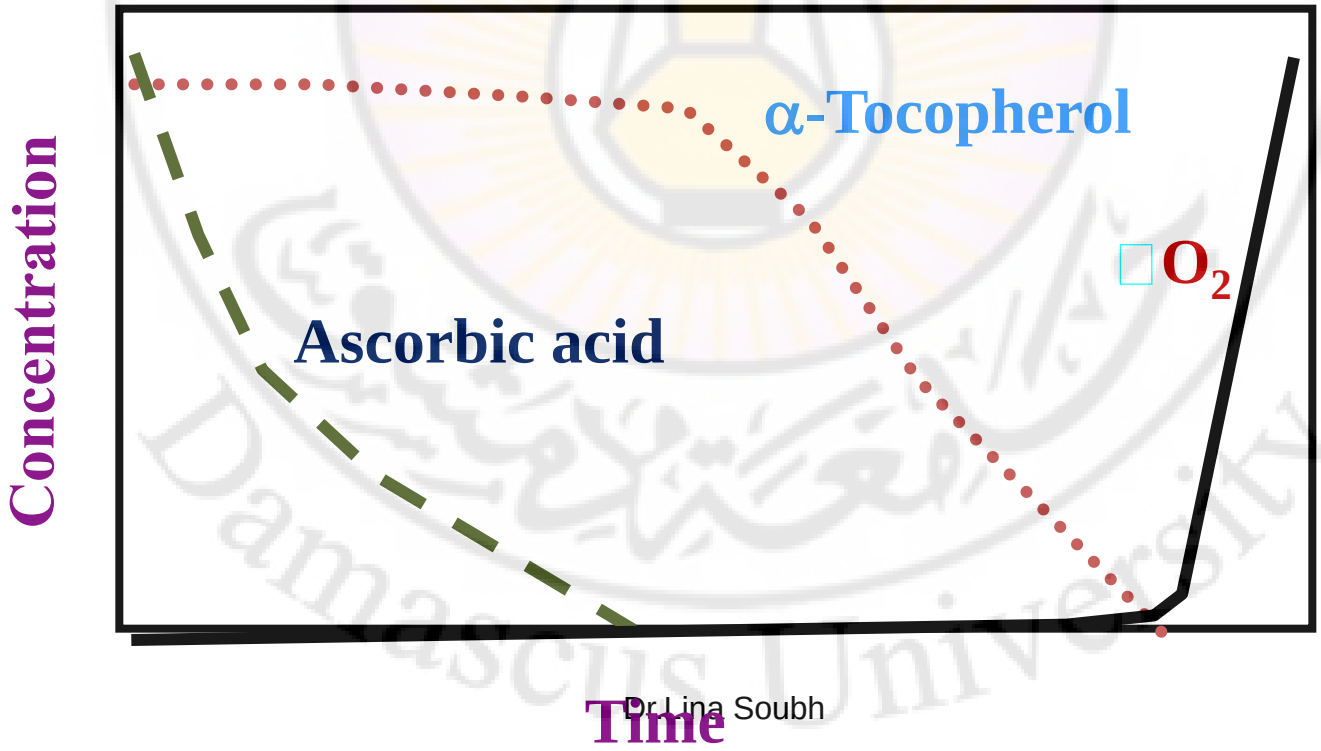
$$R^{\bullet} + A^{\bullet} \longrightarrow RA$$

$$RO^{\bullet} + A^{\bullet} \longrightarrow ROA$$

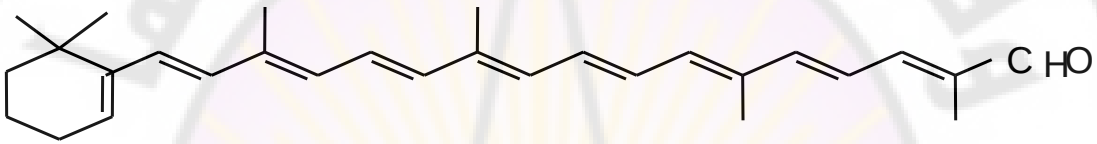
$$ROO^{\bullet} + A^{\bullet} \longrightarrow ROOA$$

$$\text{Antioxidant} + O_2 \longrightarrow \text{Oxidized Antioxidant}$$

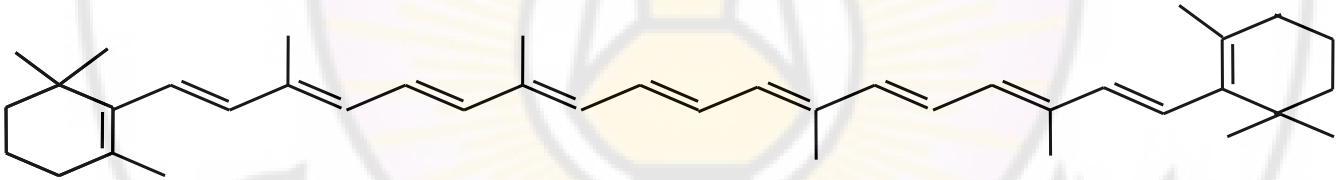
Synergistic Effect of Tocopherol & Ascorbic Acid



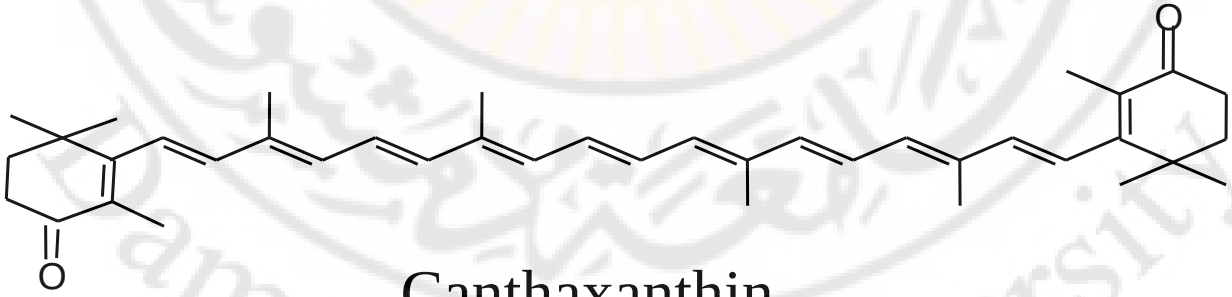
Carotenoids



β -Apo - 8'- carotenal



β -Carotene

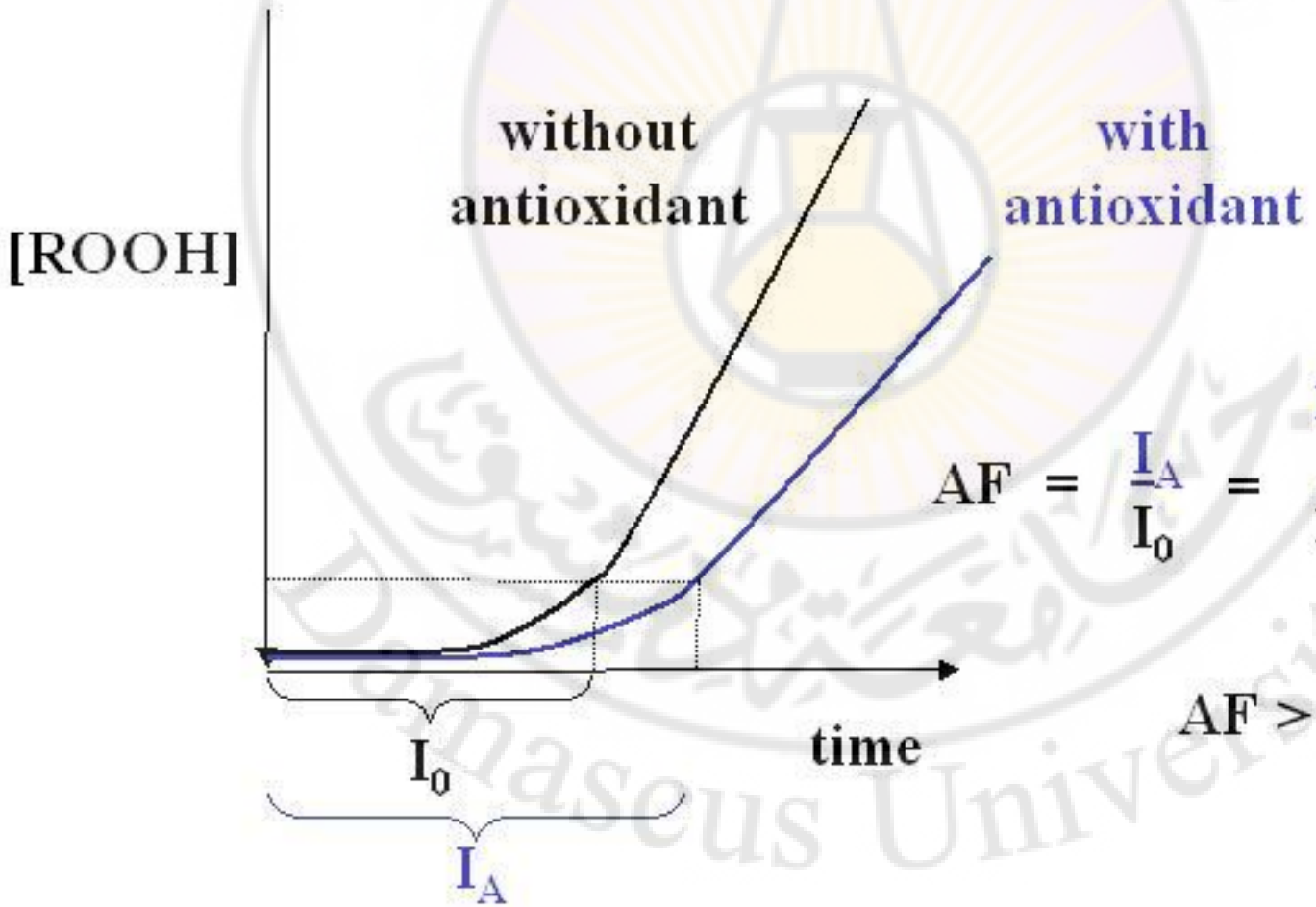


Canthaxanthin

Antioxidants Effectiveness

Quantify effectiveness through antioxidant factor (AF)

– measures delay in onset of rapid oxidation



$$AF = \frac{I_A}{I_0} = \frac{\text{Induction time } \textit{with} \text{ AH}}{\text{Induction time } \textit{without} \text{ AH}}$$

AF > 1

Damascus University

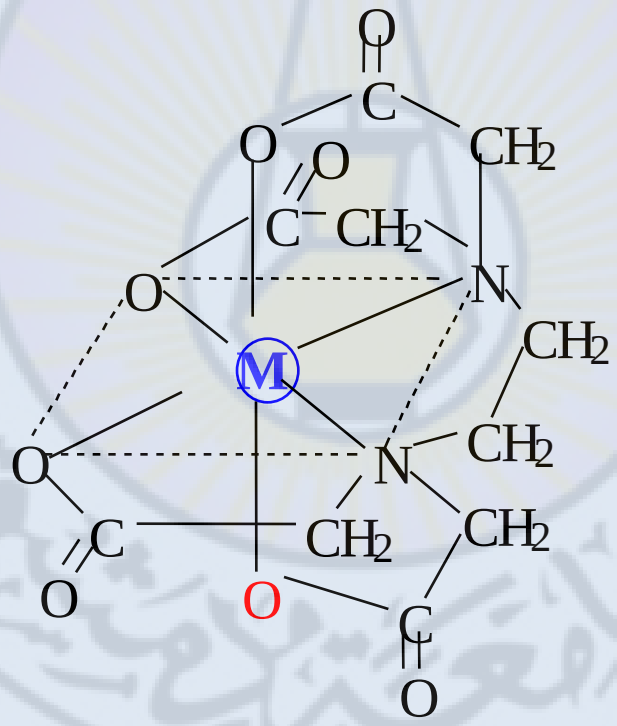
Metal Chelators

Damascus University

Dr.Lina Soubh

Metal Chelators

- Phosphoric acid
- Citric acid
- Ascorbic acid
- Ethylene Diamine Tetra Acetate (EDTA)
- Amino acids and peptides
- Proteins such as transferrin, ovotransferrin


O
C
O
CH2
O
C
CH2
O
N
CH2
M
CH2
O
N
CH2
C
CH2
CH2
O
O
C
O

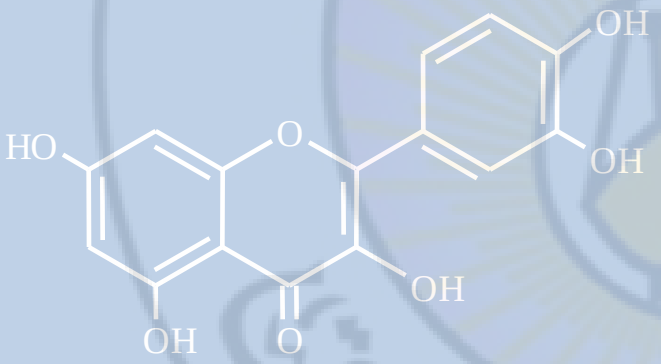
Mechanism of Metal Chelators

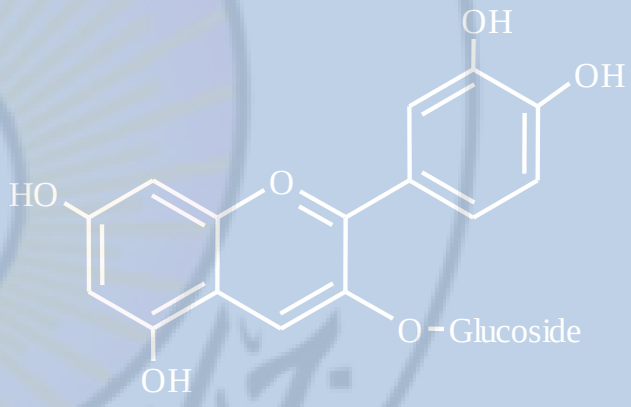
تعمل مخلبيات المعادن بالآليات التالية:

- تقي من الأكسدة والإرجاع في المعادن
- تشكل معقدات غير منحلة مع المعادن
- تشكل عائقاً فراغياً أمام تفاعلات المعادن مع المركبات الدسمة.

Antioxidant Sources
مصادر مضادات التأكسد

Flavonoids





Quercetin Flavonols

Cyanidin-3-glucoside Anthocyanins

Flavonoids

الفلافونوئيدات هي منتجات ثانوية في استقلاب النباتات. تمتلك الأدوار التالية:

- القدرة على خلب المعادن
- كانسات لأنيون السوبر أكسيد
- مانحات للهيدروجين

Anthocyanines, catechins, flavones, flavonols, isoflavone, and proanthocyanidins

Vegetables

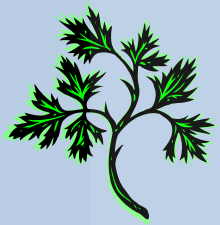
Cacao beans, Potato, Tomato, Spinach, Legumes, Garlic, and Seaweed

Polyphenolic compounds

Fruits

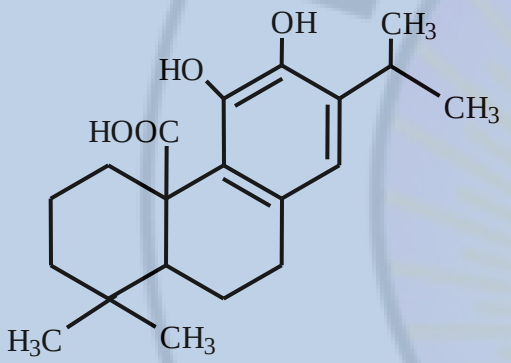
Wines: Anthocyanin

Polyphenolic compounds

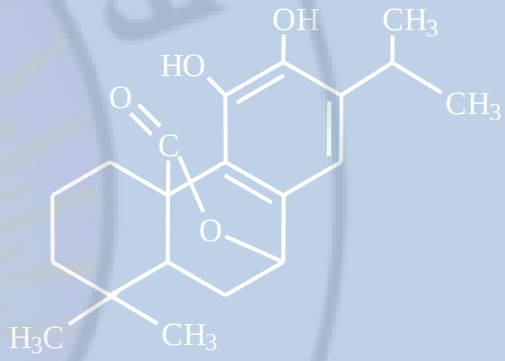


Herb and Spice

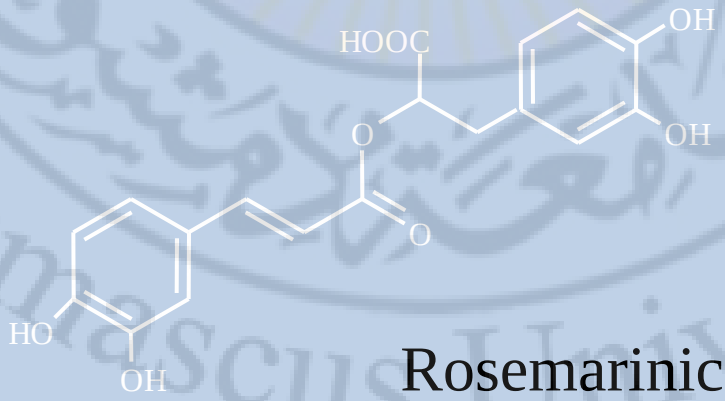
Sage, Ginger, Green pepper, Lavender and Rosemary



Carnosoic Acid



Carnosol



Rosemarinic Acid

Rosemary

Rosemary Photo © 1998 Allison Turner

Soybean

- Chlorogenic acid, caffeic acid, ferulic acid -

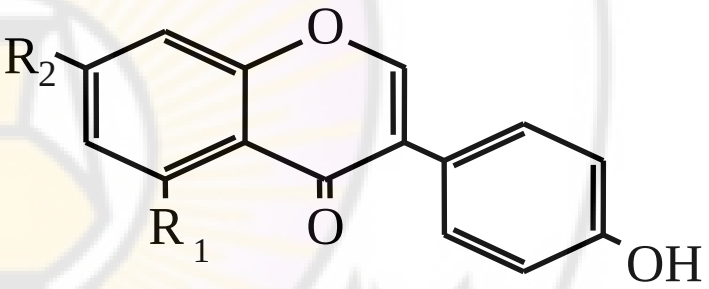
Metal chelation and singlet oxygen quenching

- Isoflavones –

Metal chelation and hydrogen donation

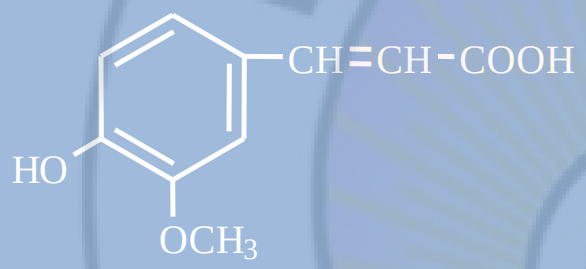
Soybean

Chlorogenic acid

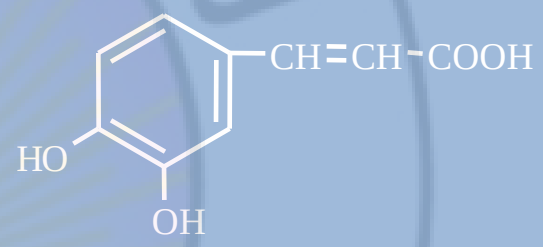


Isoflavones	R_1	R_2
Genistein	OH	OH
Daidzein	H	OH

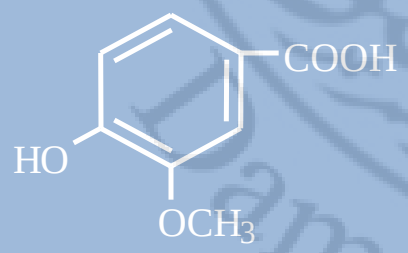
Korean Ginseng



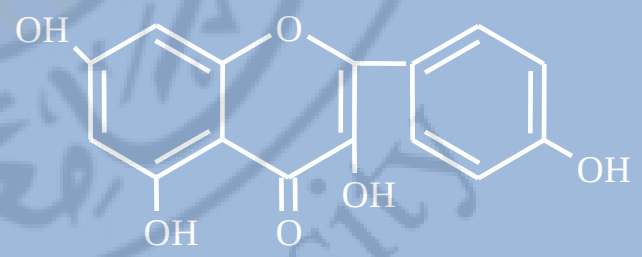
Ferulic acid



Caffeic acid



Vanillic acid



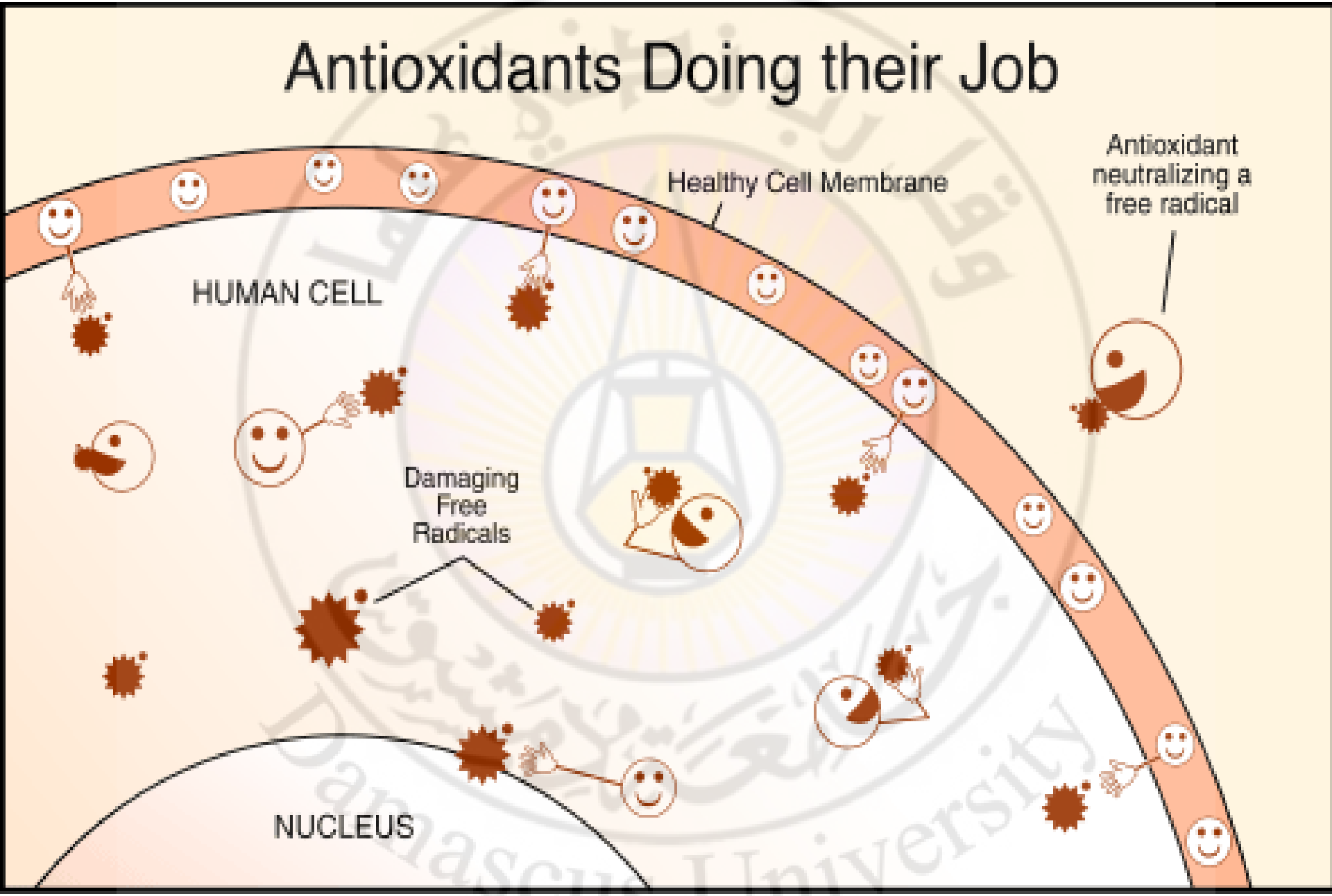
Kaempferol

Consideration of Antioxidant Selection

الاعتبارات المأخوذة بالحسبان عند اختيار مضاد الأكسدة

Ideal Antioxidants مضادات الأكسدة المثالية

- ألا يمتلك تأثيرات فيزيولوجية ضارة
- ألا يمتلك رائحة أو نكهة أو لوناً كريهاً
- أن يكون فعالاً بتراكيز منخفضة وذا AF مرتفعة
- أن يكون منحلاً في الدسم
- أن يكون متوافراً بسرعة
- أن يكون اقتصادي في الثمن
- ألا يمتص من قبل الجسم ولا يتراكم فيه


Antioxidants Doing their Job
Healthy Cell Membrane
Antioxidant neutralizing a free radical
HUMAN CELL
Damaging Free Radicals
NUCLEUS

Measurement of rancidity

قياس التزنخ

Measurement of rancidity

- الفحص الحسي: اللون، الطعم، الرائحة والشكل
- الطرائق الكيميائية:

قيمة البيروكسيد لكشف فوق الأكاسيد(منتجات التأكسد الأولية)

قرينة التيوباربيتوريك لكشف الألدهيدات (منتجات التأكسد الثانوية)

الكروماتوغرافيا الغازية لكشف المركبات الطيارة

Chemical methods

- Hydroperoxides
  - Formed by: $RH + {}^1O_2^* \Rightarrow ROOH$
  - Formed by: $RH + ROO\bullet \Rightarrow ROOH + R\bullet$
- Determined by titration
  - $ROOH + KI \Rightarrow I_2$ (titrate with thiosulphate and starch)
  - ROOH are mild oxidising agents
- Typical values
  - Fresh oils: 10 U/kg
  - Rancid oils: 20-40 U/kg

Chemical methods

- Secondary products e.g. malondialdehyde (MDA)
- Thiobarbituric acid (TBA)
  - Reacts with aldehyde to produce PINK colour
  - But 100°C heat can cause decomp^{n} of ROOH ∴ amplification
  - Addition of antioxidant controls excess MDA being formed
  - TBA also reacts with other compounds to produce a colour

Chemical methods

- End products of lipid peroxidation
- Measure by gas liquid chromatography (GLC)
  - Method involves passing the gases through an absorbant at low temperature to trap these hydrocarbons. They are then injected onto the GLC

Peroxide value

- قيمة البيروكسيد: هي عدد مكافئات الأكسجين الفعال الموجودة في كيلوغرام من المادة الدسمة. أو هي عدد الميكروغرامات من الأكسجين المتثبتة على ١ غ من المادة الدسمة.
- حينما يتشكل الهيدروبيروكسيد ROOH في المادة الدسمة ويوضع معه يودور البوتاسيوم KI وبوجود حمض الخل فإن حمض الخل يحول يودور البوتاسيوم إلى حمض يود الماء، فيقوم الهيدروبيروكسيد بتحرير اليود من حمض يود الماء ثم يعاير اليود المتحرر بتحت كبريتيت الصوديوم وبوجود النشاء كمشعر. وكلما كان مصروف المعايرة أكبر كان اليود أكثر مما يدل على وجود هيدروبيروكسيدات أكثر في المادة الدسمة.

$$ROOH + KI_{excess} \;®\; ROH + KOH + I_2$$

Thiobarbituric acid (TBA)

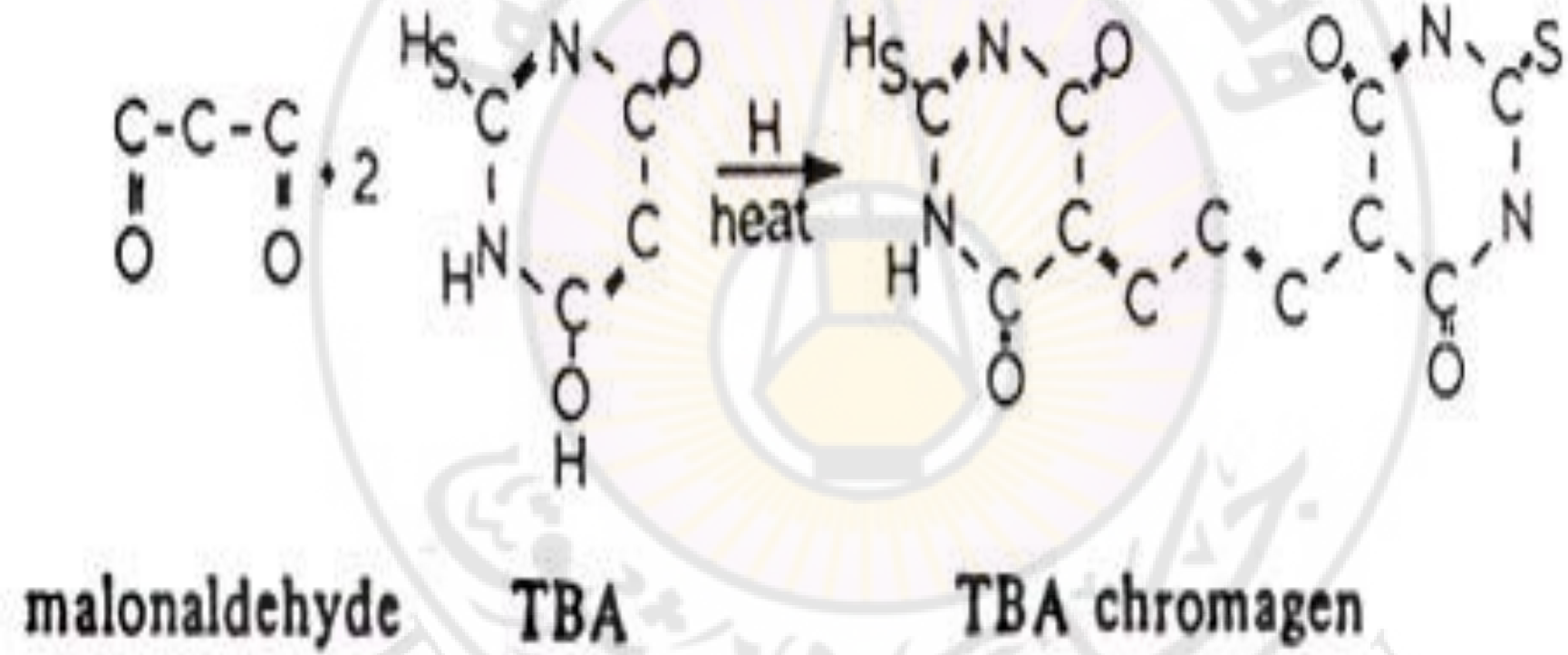
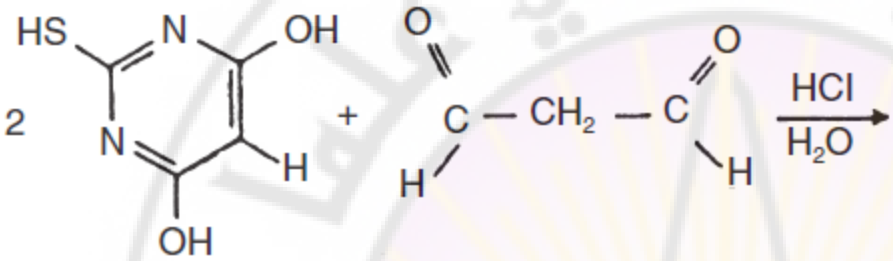
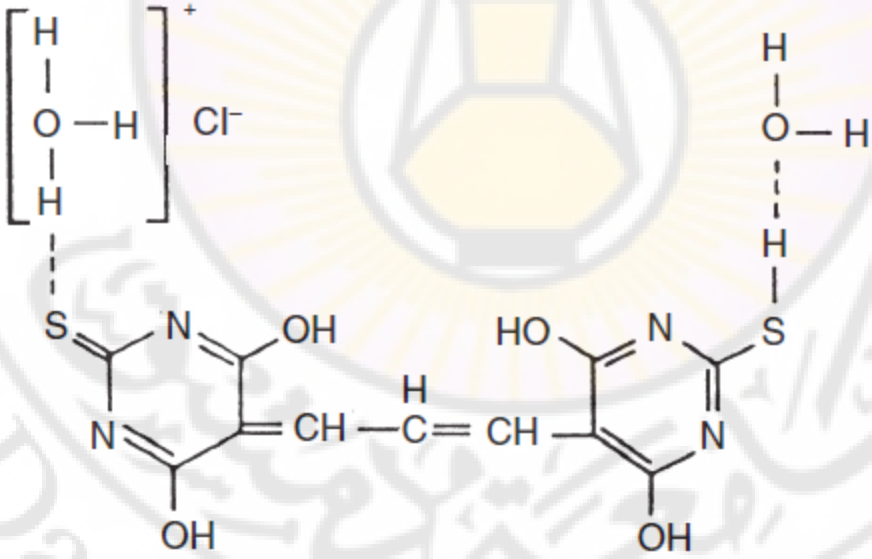


FIG. 2. Proposed TBA reaction

Thiobarbituric acid (TBA)



TBA Malondialdehyde



TBA Chromogen
(hydrogen bonded form)

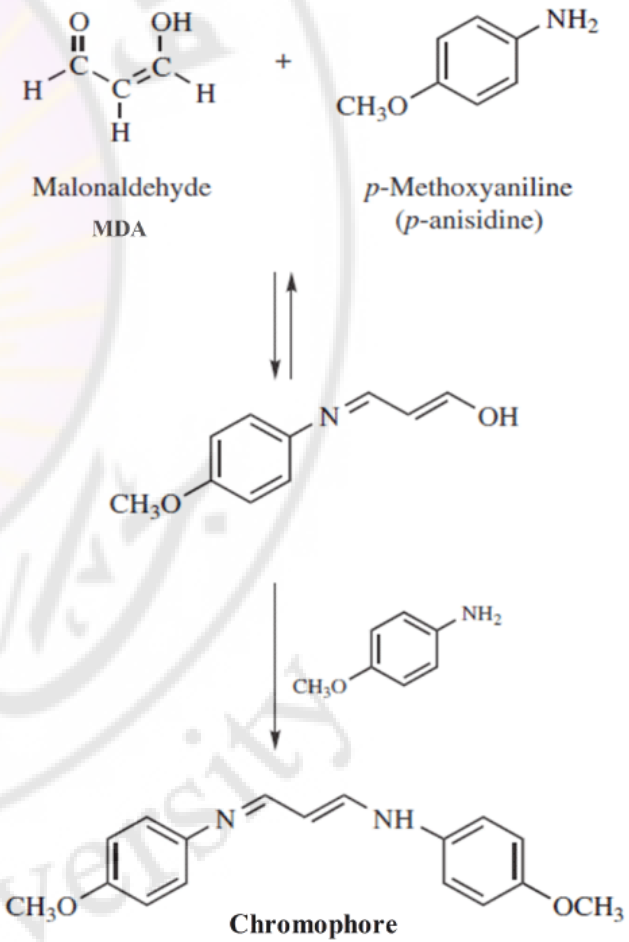
P- Anisidine Value

Traditional P-Anisidine Value Test

4. Reference solution. To 5.0 ml of isooctane add 1.0 ml of a 2.5 g/l solution of p-anisidine in glacial acetic acid, shake and store protected from light.
5. Measure the absorbance of test solution (a) at the maximum at 350 nm using isooctane as the compensation liquid. Measure the absorbance of test solution (b) at 350 nm exactly 10 min after its preparation using the reference solution as the compensation liquid.

The p-anisidine value (p-A.V.) is given by the formula:

$$pAV = \frac{25\,(1.2\,As - Ab)}{m}$$

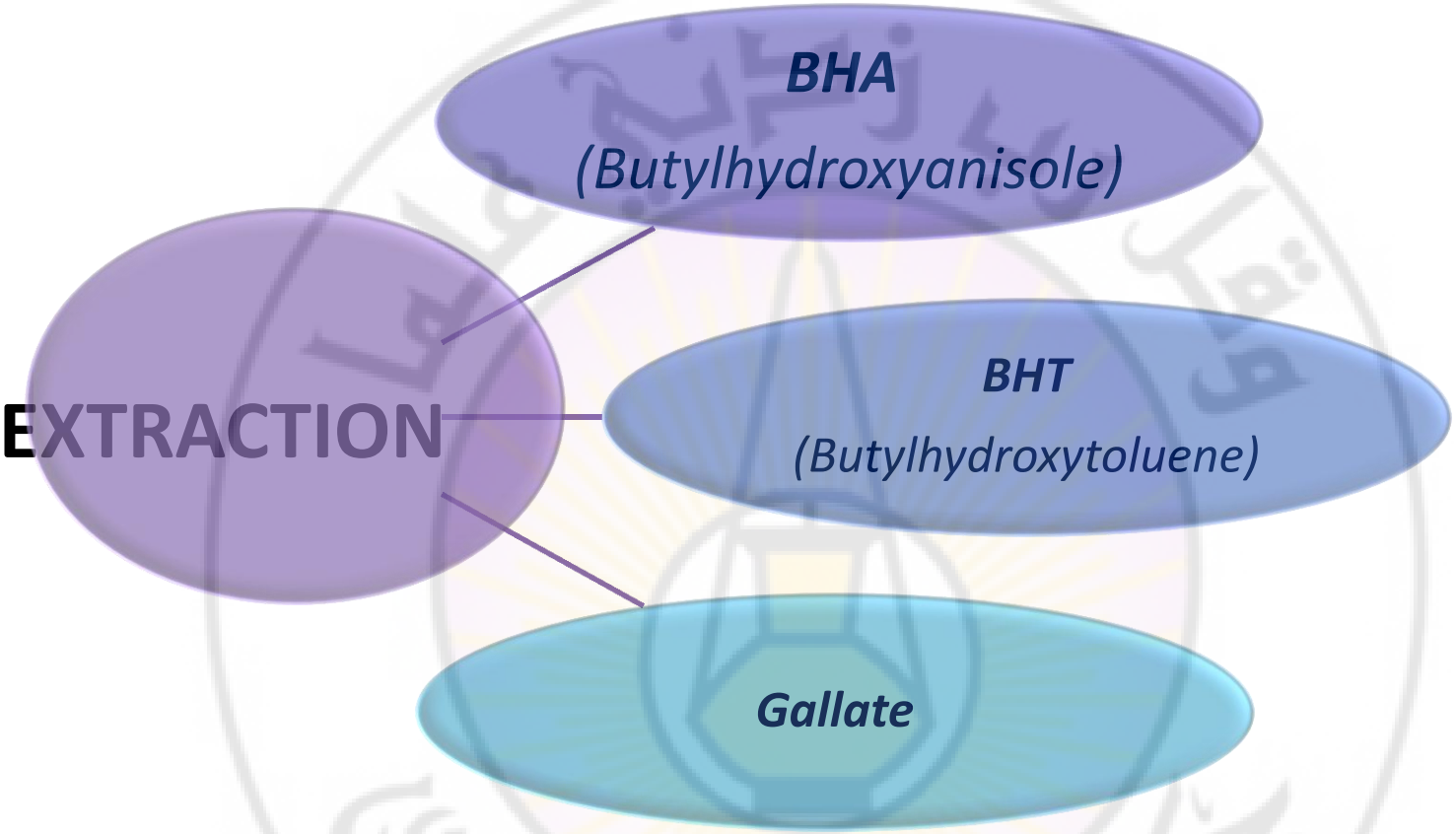


ANTIOXIDANT

1. IDENTIFICATION
2. DETERMINATION

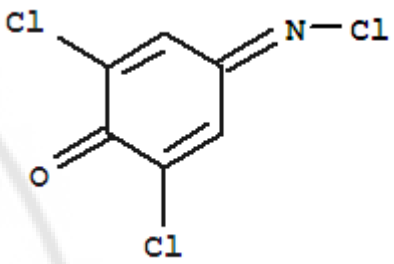
Damascus University

- **EXTRACTION**



- يتم استخلاص المادة الدسمة بالميتانول ثم تجرى عملية تثفيل مع ١ غ كربونات الكالسيوم ثم ترشح

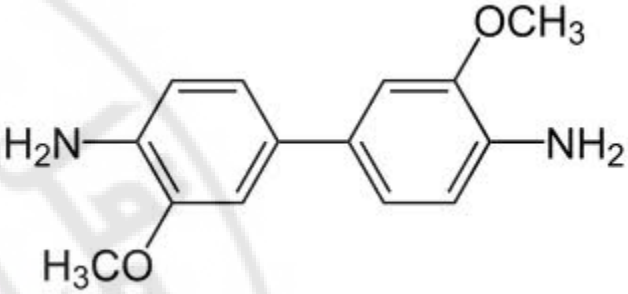
BHA



- يضاف إلى الرشاحة كاشف جيبس الذي يشكل مع BHA لوناً أزرقاً مميزاً تقاس امتصاصيته عند طول موجة ٦١٠ نم

Gibbs = 2,6 – Dichloro – p – benzoquinone – 4 - chloroimine

BHT

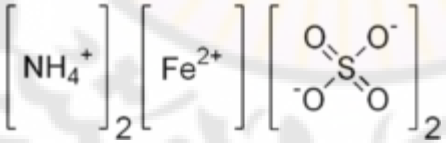


- يضاف إلى الرشاحة كاشف الدي انيزيدين ويضاف محلول نترات الصوديوم فيتشكل لوناً أحمراً برتقالياً مميزاً مع BHT تقاس امتصاصيته عند موجة طولها ٥٢٠ نم.

Dianisidine = 3 – 3`Dimethoxybenzidine

Gallat

- تضاف كبريتات الحديد النشادرية فتشكل لوناً مميزاً مع الغالات تقاس امتصاصيته عند موجة طولها ٥٨٠ نم.



Tocopherols

- يضاف α- ά دي بيريديل الذي يشكل مع التوكوفيرولات معقداً ملوناً يقاس عند طول موجة ٤٦٠ نم.
- أو يضاف كلوريد الحديد الذي يشكل مع التوكوفيرولات معقداً لونياً مميزاً يتم قياسه عند طول موجة ٥١٠ نم.

α – ά Dipyridyl = 4 – 4` Bipyridine

Ascorbic Acid

- يضاف صباغ ٢- ٦ دي كلورو فينول اندوفينول الذي يحول حمض الأسكوربيك إلى دي هيدرو أسكوربيك الذي يتفاعل مع ٢-٤ دي نتروفينيل هيدرازين مشكلاً لوناً أحمراً يقاس بطول موجة ٥٢٠ نم.

IDENTIFICATION SOME OF ANTIOXIDANT BY THIN-LAYER CHROMATOGRAPHY

استعراف بعض مضادات الأكسدة بكروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة

Test solution

- *Dissolve 10 g of the substance to be examined in 100 ml light petroleum and 25 ml acetonitrile*
- *Separate Acetonitrile and Evaporate under vacuum at 40 ^{o}C*

Phase Mobile

- *Light petroleum – Benzene – Glacial Acetic Acid (2:2:1)*

Plate

- *Silica gel*

RESULT

ANTIOXIDANT	Rf	Gibbs Reagent	Gibbs Reagent Followed by Ammonium
Propyl Gallate	0.12	Brown	Greenish Gray
Octyl Gallate	0.22	Brown	==
Dodecyl Gallate	0.27	Brown	==
Butylated Hydroxyl Anisole	0.62	Reddish Brown	Gray
Butylated Hydroxyl Toluene	0.89	Violet Brown	Gray

الدكتور زيد العساف

Food Preservation

حفظ الأغذية و المواد الحافظة

Dr. Lina Soubh

Dr. Lina Soubh

Causes of food Spoilage
أسباب تخرب الأغذية

1- Microorganisms: Bacteria, yeasts, molds

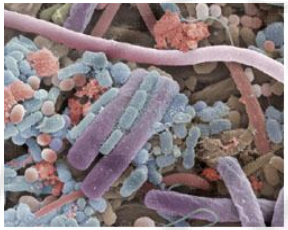
العضويات الدقيقة: جراثيم، خمائر، عفنات

2- Enzymes

إنزيمات

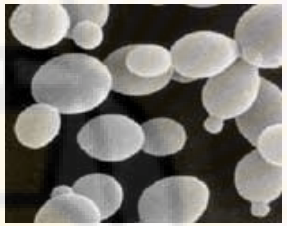
3- Additional causes: Oxidation

أسباب إضافية : أكسدة



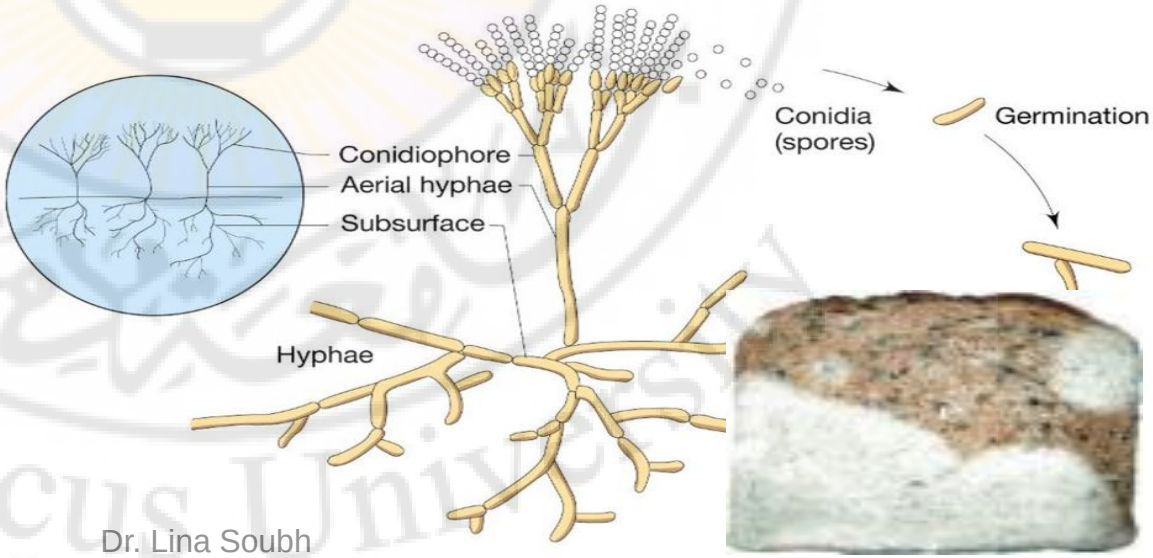
BACTERIA

Microbial Spoilage



YEAST

MOLDS



(b)

Damascus University

Principles of food preservation

مبادئ حفظ الأغذية

١- بمنع التخرب الميكروبي للغذاء:

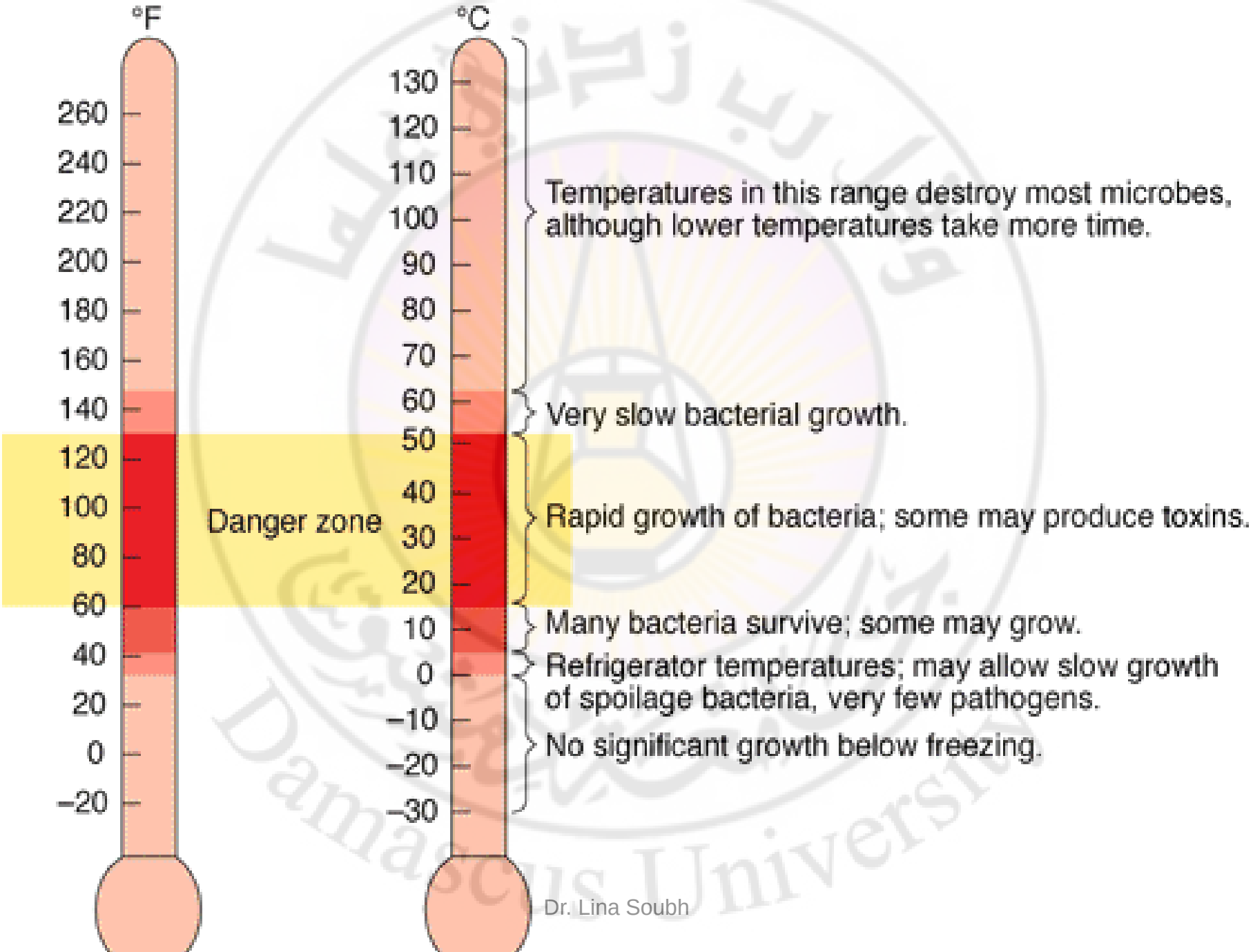
أ- بإعاقة نمو الأحياء الدقيقة ونشاطها (خفض الحرارة، التجفيف، إضافة مواد كيميائية)

ب- بقتل الأحياء الدقيقة (التعقيم، التشعيع)

٢- بمنع التخرب الذاتي للغذاء:

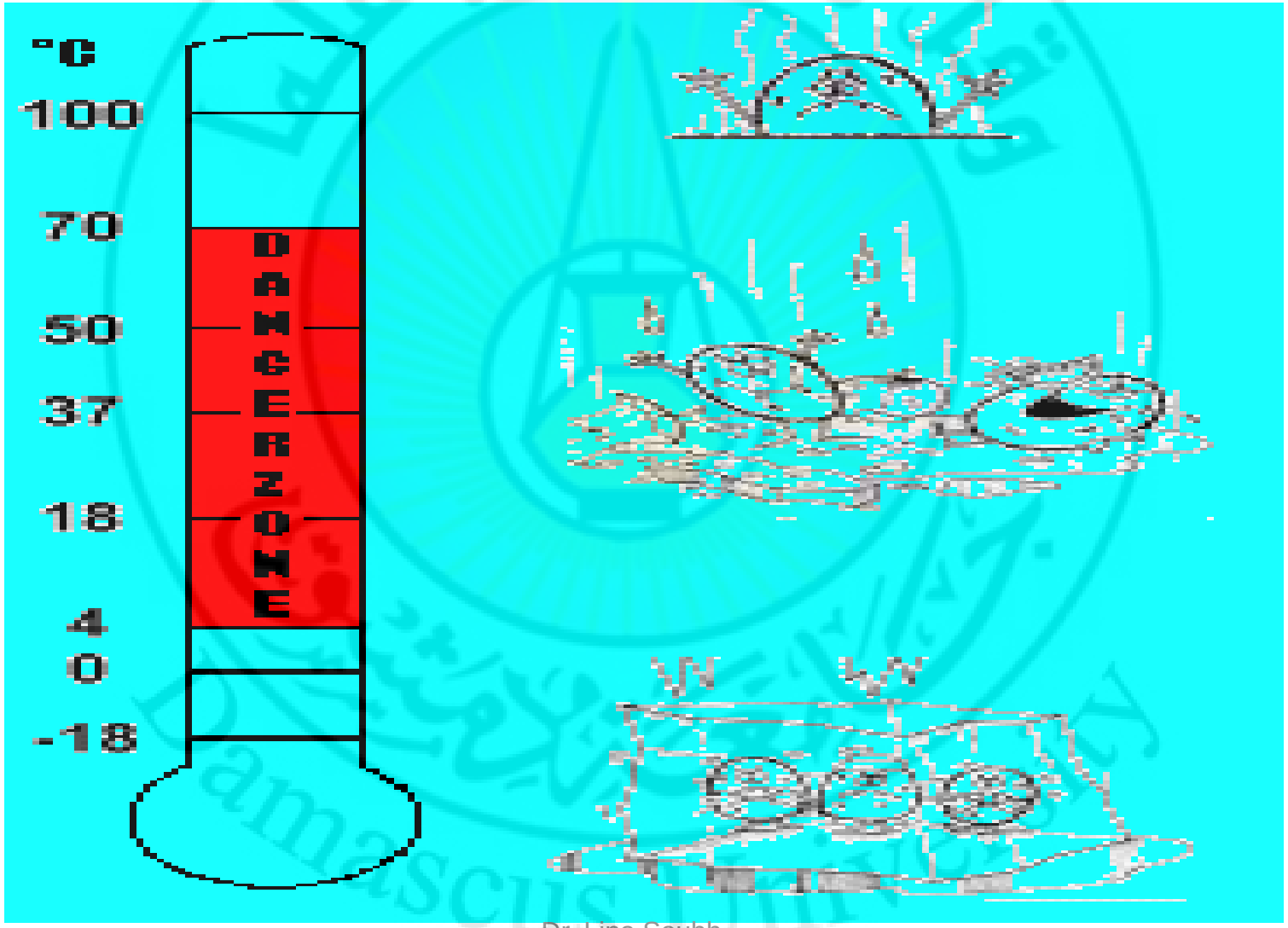
أ- بتخريب إنزيمات الغذاء أو تعطيلها

ب- بتأخير التفاعلات الكيميائية (مضادات الأكسدة)

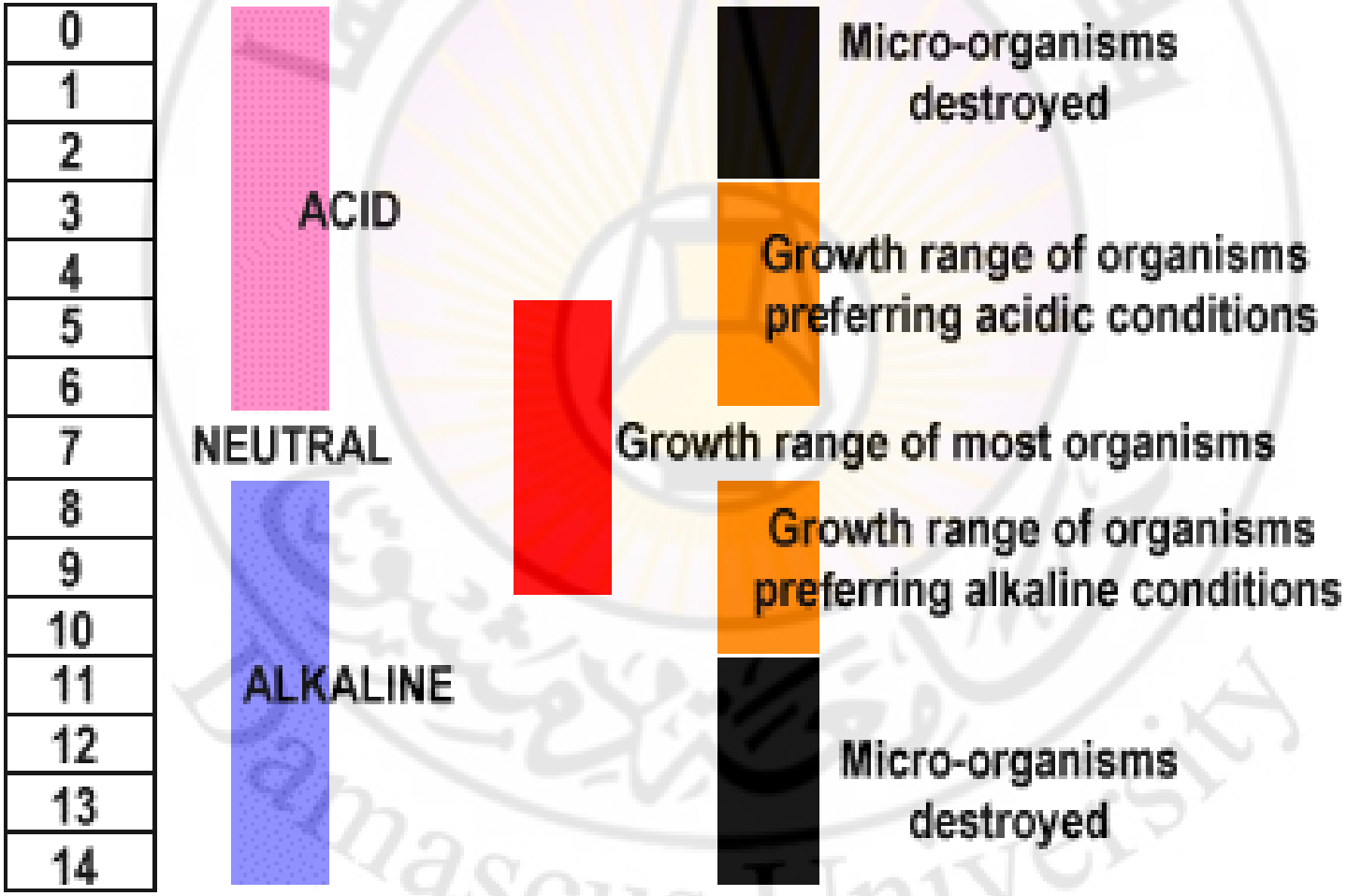


Dr. Lina Soubh

الهامش الحراري الخطر



درجة الحموضة المناسبة لنمو الأحياء الدقيقة



درجة حموضة بعض الأغذية

pH 2.4

pH 6.4

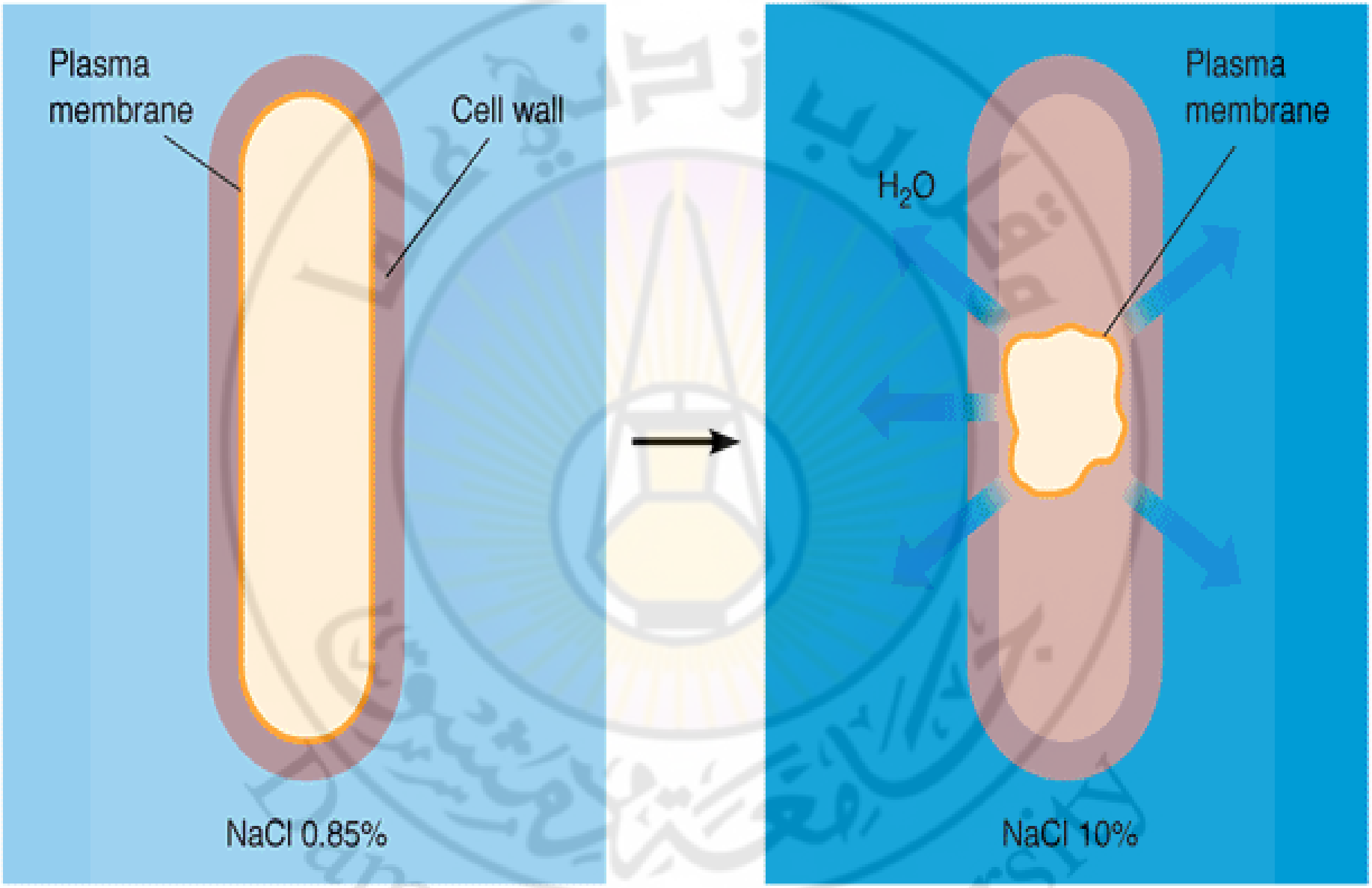
Damascus University

pH 10.0

Damascus University

Preservation techniques
تقنيات حفظ الأغذية

- التبييض
- التبريد
- البسترة
- التعليب والتعقيم
- التشعيع
- التجفيف
- الحفظ بتراكيز عالية من الملح أو السكر
- الحفظ باستخدام المواد الحافظة



Normal cell in isotonic solution

Plasmolyzed cell in hypertonic solution

© BENJAMIN/CUMMINGS

Antimicrobial Agents

المواد الحافظة

Damascus University

- يغلب على المواد الحافظة كونها حموضاً ضعيفة وهي تضاف إلى المادة الغذائية السليمة التي لا يوجد بها عيب جرثومي بحيث يكون هدف الإضافة هو منع تلوثها لاحقاً

Modified Henderson-Hasselbach

- **pH = pKa + log ([ineffective form]/[effective form])**
- **pH = pKa + log ([ionized form]/[unionized form])**
- **pH - pKa = log ([ineffective form]/[effective form])**
- **pH - pKa = log ([ionized form]/[unionized form])**

- **If pH is greater (Higher) than pKa, more of the acid is going to be in the ineffective form. NOTE: this is a log relationship so a little change can mean a lot.**

Damascus University

How much is effective?

When pH = pKa then pH - pKa = 0.

The log of 1 = 0, thus [ineffective form]/[effective form] = 1

This means that 50% is in the effective form (when the pH = pKa).

When pH - pKa = 1 then [U]/[A]=10 or 9.09% is effective.

When pH - pKa = 2 then [U]/[A]=100 or 0.99% is effective.

pH vs Effectiveness

pH -pKa	log [U]/[E]	[Ineffective]/[Effective]	% Effective
2.00	2.00	100	0.99
1.88	1.88	75	1.32
1.70	1.70	50	1.96
1.40	1.40	25	3.85
1	1	10	9.09
0	0	1	50
-1.88	-1.88	0.01	98.68

Distribution Coefficient
معامل التوزع

Distribution coefficient =

[Organic phase] /[Aqueous phase]

يعبر معامل التوزع عن تركيز المادة في الطور العضوي مقسوماً على تركيزها في الطور المائي

Distribution Coefficients

Compound	Distribution Coefficient
Propionic acid	0.17
Sorbic acid	3.0
Benzoic acid	6.1
p-hydroxybenzoic acid methyl ester	5.8
p-hydroxybenzoic acid ethyl ester	26
p-hydroxybenzoic acid propyl ester	87.5

Damascus University

تحري وجود المواد الحافظة

- تحري وجود المواد الحافظة المسموحة
- تحري وجود المواد الحافظة الممنوعة
- تحري وجود آثار من المواد المستخدمة في التعقيم (المصانع)

طرائق تحري وجود المواد الحافظة

- تعديل استقلاب الخمائر
- الانتشار على وسط من الجيلوز

Damascus University

تعديل استقلاب الخمائر

Modification the metabolism of yeasts

- يوضع وسطان زرعيان متشابهان في انبوبين، في كل منهما الغلوكوز، الأسبارجين، فوسفات أحادية البوتاسيوم وكبريتات المغنزيوم مع خميرة السكيراء الجعوية

Saccharomyces cerevisiae تحل تلك المواد في ١٠٠ مل ماء معقم. يسمى أحد الأنبوبين شاهداً ويضاف إليه ماء معقم في حين يسمى الآخر انبوب اختبار ويضاف إليه معلق من المادة الغذائية. يكون الأنبوبان مدرجين ومزودين بغشاء قابل للتحرك ويحضنان لمدة ٢٤ ساعة في درجة حرارة ٢٥ درجة مئوية.

- عند نمو الخميرة في الأنبوب الشاهد فإنها سوف تنتج غاز ثنائي أكسيد الكربون الذي ينطلق رافعاً معه الغشاء القابل للحركة إلى قيمة معينة.
- في أنبوب الاختبار المضاف له المادة الغذائية وفي حال احتوائها مادة حافظة فسيتم تثبيط نمو الخميرة التي لن تستقلب وبالتالي لا ينطلق غاز ثنائي أكسيد الكربون ولن يرتفع الغشاء القابل للحركة.

Diffusion on gelose culture medium

الانتشار على وسط من الجيلوز

يتم العمل في هذه الطريقة على مجموعتين من أطباق بتري، مجموعة شاهدة وأخرى للاختبار حيث تضم كل مجموعة منهما ثمانية أطباق، تقسم أيضاً إلى مجموعتين من أربعة أطباق. جميع هذه الأطباق تحتوي الجيلوز كوسط مغذ ومشعر كلوريد تري فينيل تترازوليوم. تزرع الأطباق الأربعة الأولى بأنواع مختلفة من الجراثيم

1-Escherichia Coil الإشير يشيا القولونية

2-Serratia Maresceus السراتية الذابلة

3- Staphylococcus المكورات العنقودية

4- Bacillus Subtillis العصوية الرقيقة

تزرع الأطباق الأربعة الثانية بأنواع مختلفة من الفطور والخمائر

1-saccharromyse cervisiea السكيراء الجعوية

2-Pencillium glaucum المكنسية الزرقاء

3-Aspergillus niger الرشاشية السوداء

4-Oidium ارمداد العنب

- تزرع مجموعة أطباق الاختبار بنفس الأنواع السابقة من الجراثيم والفطور ويضاف معلق المادة الغذائية إليها بدلاً من الماء المعقم. يتم حضن جميع أطباق الجراثيم بالدرجة ٣٧ °م يوماً كاملاً وجميع أطباق الفطور بالدرجة ٢٥ °م مدة أربعة أو خمسة أيام.
- بما أن الجيلوز هو وسط مغذي فسوف تنمو الأحياء الدقيقة عليه في مجموعة الأطباق الشاهدة وتعطي مستعمرات بلون ابيض مصفر نتيجة وجود المشعر. أما أطباق الاختبار فسوف تعطي نفس أشكال وأقطار المستعمرات في حال كانت خالية من المواد الحافظة بالمقارنة مع الأطباق الشاهدة، في حين لن تظهر مستعمرات أو تبدو بأقطار أصغر في حل احتوائها مواد حافظة.

Inorganic Preservatives
المواد الحافظة اللاعضوية

غاز ثاني أوكسيد الكربون CO_2:

- يقتصر استخدامه على المشروبات الغازية لحفظها من نمو البكتريا وخاصة الهوائيات علاوة على أنه يحسن الطعم ويولد التأثير الناخذ على اللسان ويعطي الفوران.
- يجب ألا تقل كميته عن ٦ غ/ل وفقاً للمواصفة القياسية السورية، إذ أنه لا يؤمن ضغطاً جزيئياً كافياً إذا كان بتركيز أقل.
- يتم إجراء عملية الكربنة بدرجات حرارة منخفضة وضغط مرتفع من أجل زيادة الانحلالية وعليه فإن فاعلية CO_2 تزداد بدرجات الحرارة المنخفضة.

معايرة CO_2 في المنتجات الغذائية:

- يستخدم للمعايرة مقياس الغاز والذي يكون عبارة عن مثقال موصول بنابض ومؤشر ومزود بحسكة في قسمه السفلي، يتم إدخال الحسكة في سدادة عبوة الشراب فيتحرر الغاز الذي يرفع النابض فيقيس الجهاز حجم الغاز المنطلق
- يعاير الغاز في عينتين من طبخة واحدة إحداهما بعد التعليب مباشرة والأخرى بعد مرور ٤٨ ساعة ويجب ألا يزيد الفرق بين العينتين عن ١%

مركبات الفلور:

- أكثر مركبات الفلور شيوعاً كمادة حافظة هو فلوريد الصوديوم NaF
- تضاف إلى معاجين الأسنان وأحياناً إلى العلكة
- تعاير بإحدى طريقتين إما بإلكترود الفلوريد النوعي وهو الطريقة الأكثر حساسية أو تعاير حجمياً بتحويل الفلور إلى حمض فلور الماء HF الذي يحدد باستخدام نترات التوريوم بوجود مشعر أليزارين سلفونات الصوديوم

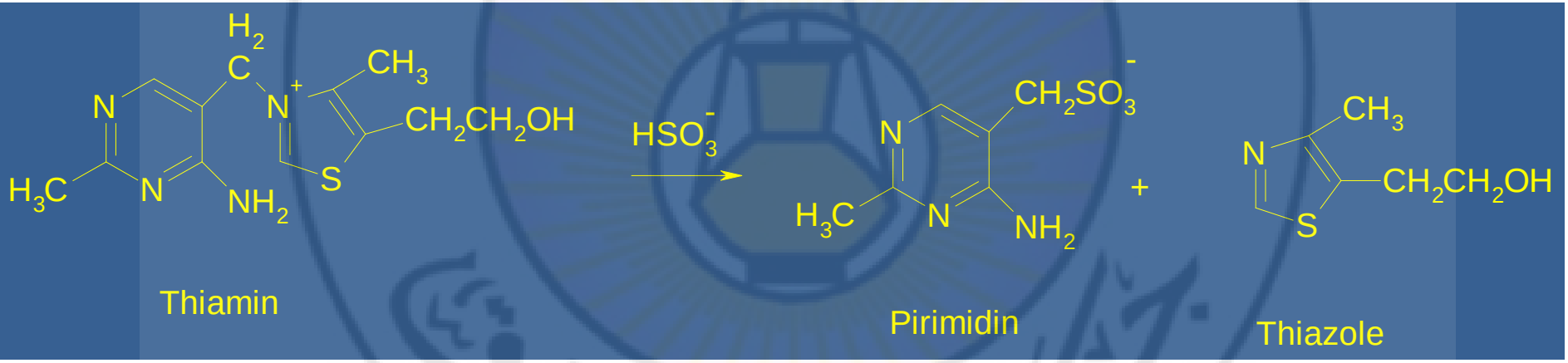
حمض البور:

- كان يستخدم سابقاً في حفظ الزبدة والمارغرين، حالياً لا يستخدم إلا في حفظ الكافيار حيث أنه يتراكم في الأنسجة الشحمية كما أنه يشكل معقداً مع فيتامين B6 مؤدياً إلى حرمان الجسم منه وخصوصاً عند الأطفال.
- حمض البور حمض ضعيف لا يمكن معايرته معايرة مباشرة بطريقة حمض –قلوي إلا بعد إظهار خواصه الحمضية ويتم ذلك في وسط لا مائي حيث يضاف الغليسرين
- الطريقة المثلى لمعايرته هي الترميد أولاً لحرق المواد العضوية ثم استخلاص حمض البور يالميتانول ومعايرته لونياً عن طريق تشكيل معقد مع ألكين أليزارين الذي يقاس امتصاص بالسبكتروفوتومتر.

بلا ماء حمض الكبريتي SO_2 وأملاحه:

- يستعمل بالشكل الغازي أو بشكل أملاح بيسلفيت الصوديوم أو البوتاسيوم أو أملاح ميتا بيسلفيت الصوديوم $Na_2S_2O_5$
- عند إضافة SO_2 فإن جزءاً منه يرتبط بالسكاكر والايتانول وجزء يبقى حراً وهو الذي يعطي الفاعلية المضادة للميكروبات.
- يمتد طيف SO_2 ليشمل الخمائر والعفنات والبكتريا.
- لا يقتصر دوره على كونه مادة حافظة بل يمتلك العديد من الخصائص الأخرى: مضاد أكسدة، يثبط الأسمرار الإنزيمي، يثبط الإسمرار اللاإنزيمي، له دور قاصر للون.

- يستقلب إلى السلفات ويطرح في البول وقد يتحسس بعض الأشخاص الذين يعانون من عوز إنزيم السلفيت أكسيداز
- يستخدم في إنتاج الفواكه المجففة والخضار وعصائر الفاكهة كما يضاف إلى النبيذ
- يخرب الفيتامين B1 (التيامين) لذا لا يفضل إضافته إلى الأغذية التي تعد مصدراً لهذا الفيتامين.


H2
C
N
N+
CH3
CH2CH2OH
H3C
N
NH2
S
Thiamin
HSO3-
CH2SO3-
N
H3C
N
NH2
Pirimidin
+
CH3
N
CH2CH2OH
S
Thiazole

معايرة SO_2:

- تستخلص عينة المادة الغذائية بالماء ثم تقسم إلى قسمين: يعاير القسم الأول مباشرة بالصود بوجود مشعر الفينول فتالئين أما القسم الآخر فيضاف إليه أولاً قطرات من الماء الأكسجيني الذي يحفز أكسدة SO_2 إلى حمض الكبريت ثم يعاير بالصود ويحسب المصروف والفرق بين المصروفين في كلتا المعايرتين يعبر عن مقدار SO_2 الموجود.

Organic Preservatives
المواد الحافظة العضوية

حمض البروبيونيك وأملاحه:

- معظم فاعليته تكون ضد العفنات ويمتلك فاعلية أقل ضد البكتريا
- يستخدم في المنتجات المخبوزة لتثبيط العفنات ومنع تخيط الخبز المسبب بفعل العصويات المساريقية حيث يضاف بتركيز ٠.٢% إلى الدقيق
- تستخدم كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة لتحريه ومعايرته.

حمض السوربيك:

- من أشهر المواد الحافظة وأوسعها استعمالاً
- يمتلك صيغة تشبه الحموض الدسمة ولذلك فإنه يتدرك حيوياً كالحموض الدسمة بآلية الأكسدة البائية
- غير فعال تجاه العصيات اللبنية وبالتالي يستخدم في حفظ الحليب والجبن والمنتجات اللبنية
- يستخدم في المنتجات المخبوزة، الأجبان، المشروبات، حلوى الجيلي، المارغرين.

معايرة حمض السوربيك:

- بما أن لحمض السوربيك صيغة مشابهة للحموض الدسمة فإنه يعطي بأكسدته ألدهيد
- تتم العملية بإضافة كميتين متساويتين من ثاني كرومات البوتاسيوم وحمض الكبريت فيتشكل الألدهيد المالوني المضاعف
- يشكل حمض التيوباربيتوريك مع الألدهيد المالوني المضاعف معقداً لونياً تقرأ امتصاصيته بالسبكتروفوتومتر بطول موجة ٥٣٢ نم.

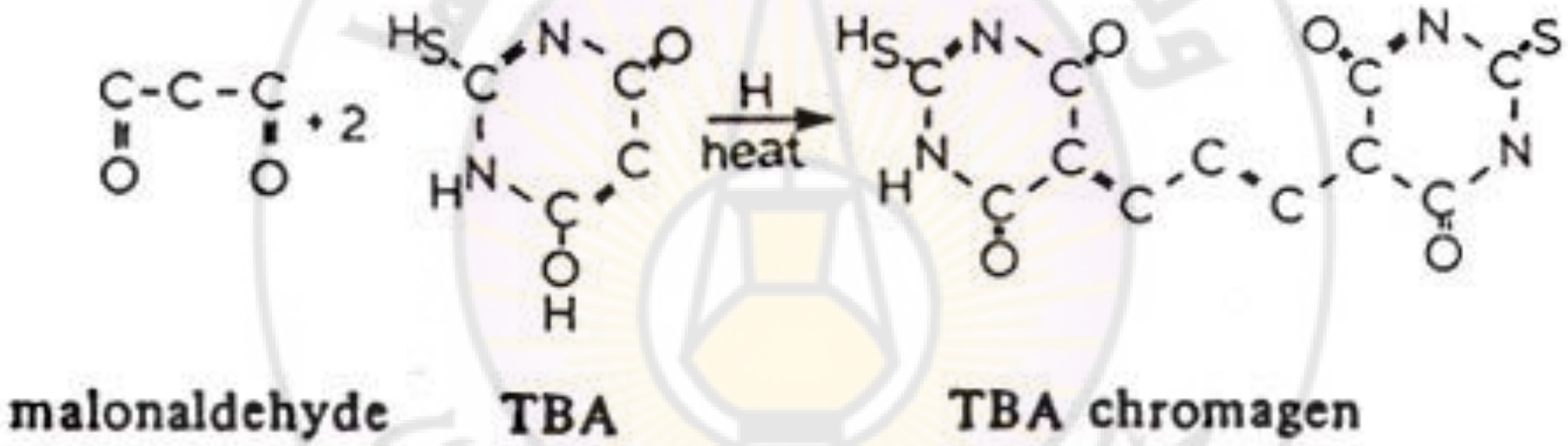
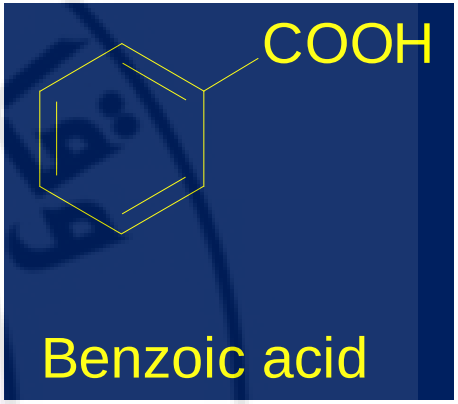


FIG. 2. Proposed TBA reaction

Damascus University

حمض البنزوئيك:



- يستخدم بشكل ملحه القلوي بنزوات الصوديوم.
- يطرح بالبول على شكل حمض الهيبوريك
- يستخدم في حفظ الأغذية الحامضة، المشروبات، الفواكه، مربى البرتقال، الكتشب والصلصات.
- قد يحدث تغيراً في النكهة نتيجة لعمليات الأسترة.
- قد تؤدي زيادة استخدامه إلى عوز فيتامين A.
- قد يتحسس منه بعض الأشخاص مرضى الربو أو الذين يعانون من حساسية تجاه الأسبرين.

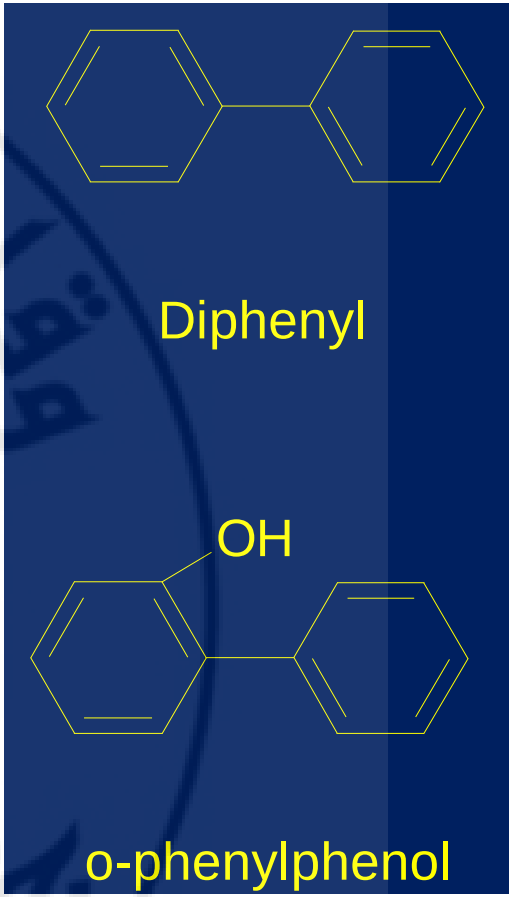
استرات بارا هيدروكسي حمض البنزوئيك:

- تستخدم استرات حمض البنزوئيك في المنتجات المخبوزة والمشروبات اللينة Soft drinks والبيرة والزيتون.
- تستخدم بشكل واسع كعوامل مضادة للفطريات وهي فعالة ضد الخمائر ولكنها أقل فاعلية ضد الجراثيم.
- تؤمن الوظيفة الفينولية صفة حمضية ضعيفة كما تعطي تأثيراً غير مستحب على النكهة.

- حمض الخل:
- يستخدم كمادة حافظة و كعامل تتبيل.
- حمض الخل أكثر فاعلية ضد الجراثيم والخمائر منه ضد الفطور
- يستخدم في حفظ الكتشب والمايونيز والخضار المخللة.

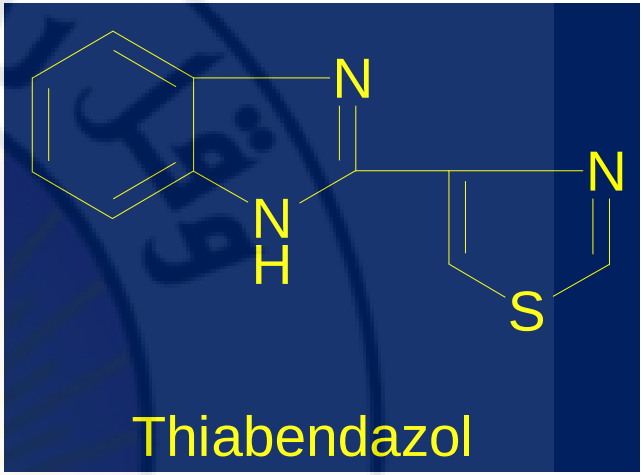
ثنائي الفينيل والأورتو فينيل فينول:

- يستخدمان لمنع نمو العفنات على قشور الحمضيات
- يطبقان بغمس الفواكه بمحلول ذي تركيز ٠.٥ -٢%
- يعاير الأورتو فينيل فينول بتقطير المادة الغذائية في وسط حمضي ثم الاستخلاص بدي ايزو بنتيل الايتر ثم تشكيل معقد مع ٤- أمينو فينازون ويقرأ اللون بمقياس الطيف الضوئي
- يعاير ثنائي الفينيل بالـ UV أو TLC.



التيابندازول:

- قوي ضد العفنات التي تسبب العفن الأزرق ويستخدم لحفظ قشور الحمضيات والموز.

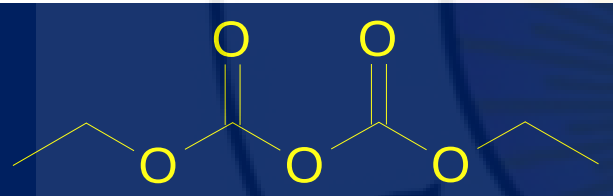


حمض الخل البرومي:

- هو أشيع أنواع حمض الخل المهلجن (باستبدال هيدروجين بهالوجين)
- يستخدم في بعض الأغذية الخاصة كالبيرة
- يحدد بمعايرة البروم وذلك بتحريره باستخدام كربونات الكالسيوم ثم إضافة كاشف السلفوفوشين الذي يعطي معه معقداً برتقالياً.

دي ايتيل ودي ميتيل بيرو كاربونات DEPC, DMPC:

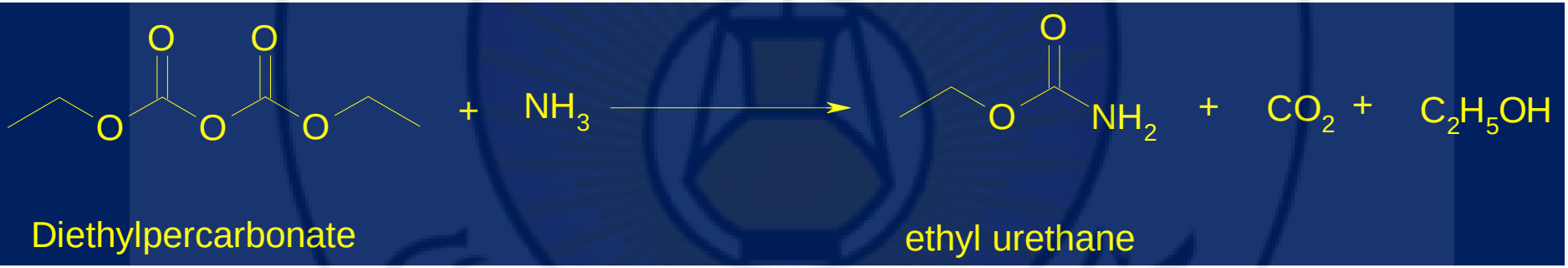
- مركبان لهما فعالية مضادة للجراثيم والعفنات والخمائر
- يتحلمه دي ايتيل بيروكاربونات معطياً ثاني أكسيد الكربون والايتانول



$$\rightarrow 2\ C_2H_5OH + 2CO_2$$

Diethylpercarbonate

- يمكن لـ DEPC بوجود أملاح الأمونيوم أن يشكل الايتيل اوريتان المسرطن لذلك منع استخدامه كمادة حافظة.
- DMPC غير مسرطن لذلك يسمح باستخدامه.
- يستخدم في حفظ عصائر الفاكهة والنبيذ والبيرة.



بعض الصادات الحيوية المستخدمة كمواد حافظة:

- **الناتامايسين (البيماريسين)** يستخدم كمضاف غذائي في معالجة سطوح الجبنة والنقانق وه فعال ضد الخمائر والعفنات.
- **النايسين** وهو عديد ببتيد مضاد للأحياء الدقيقة فعال ضد إيجابيات الغرام والأبواغ ويستخدم في الجبنة والحليب المكثف.

Other AMA's
عوامل أخرى مضادة للميكروبات

- **Ozone**
- **Chlorine dioxide**
- **Formalin**
- **Quaternary ammonium chloride combination**

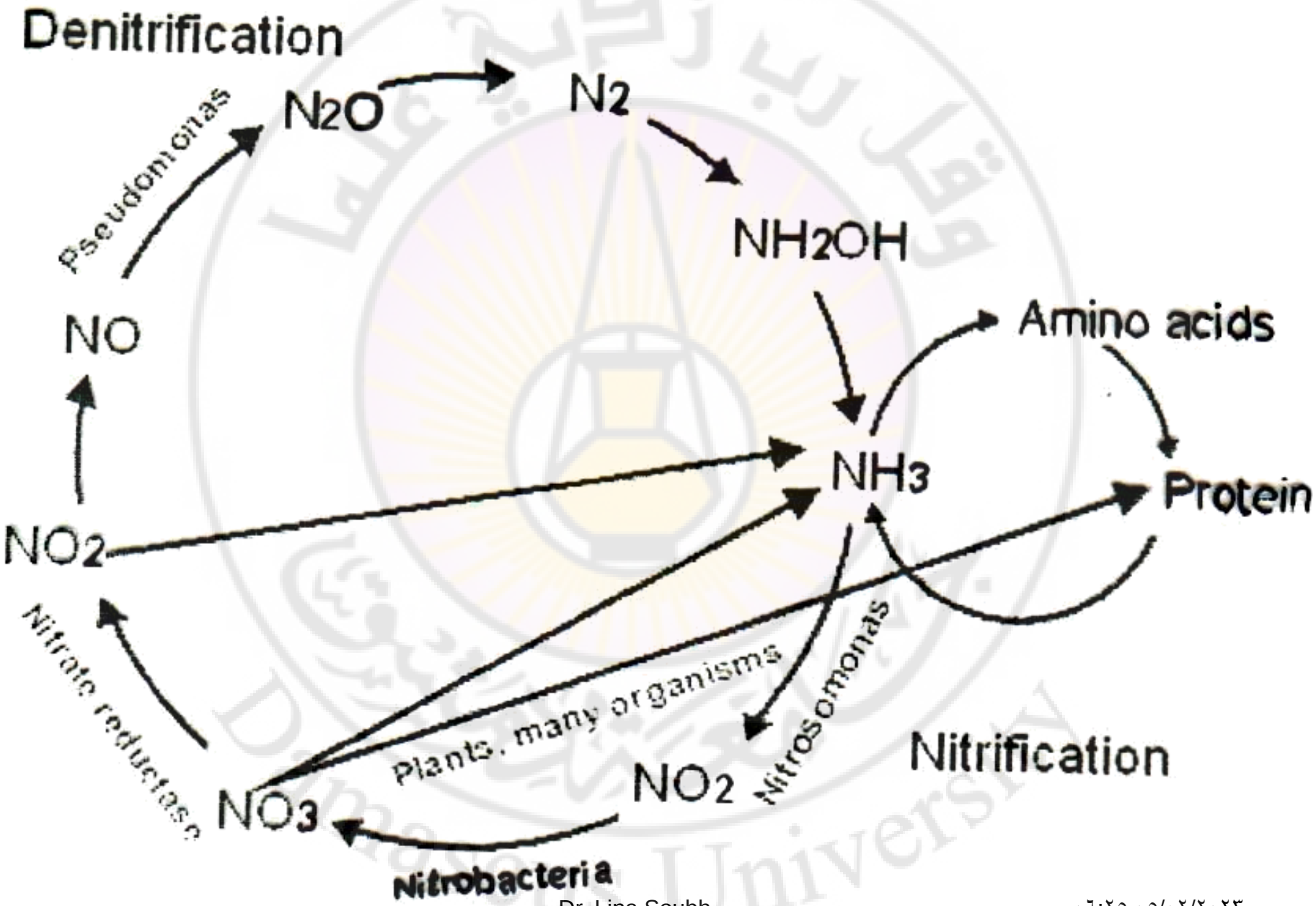
النتريت والنترات Nitrite and Nitrate

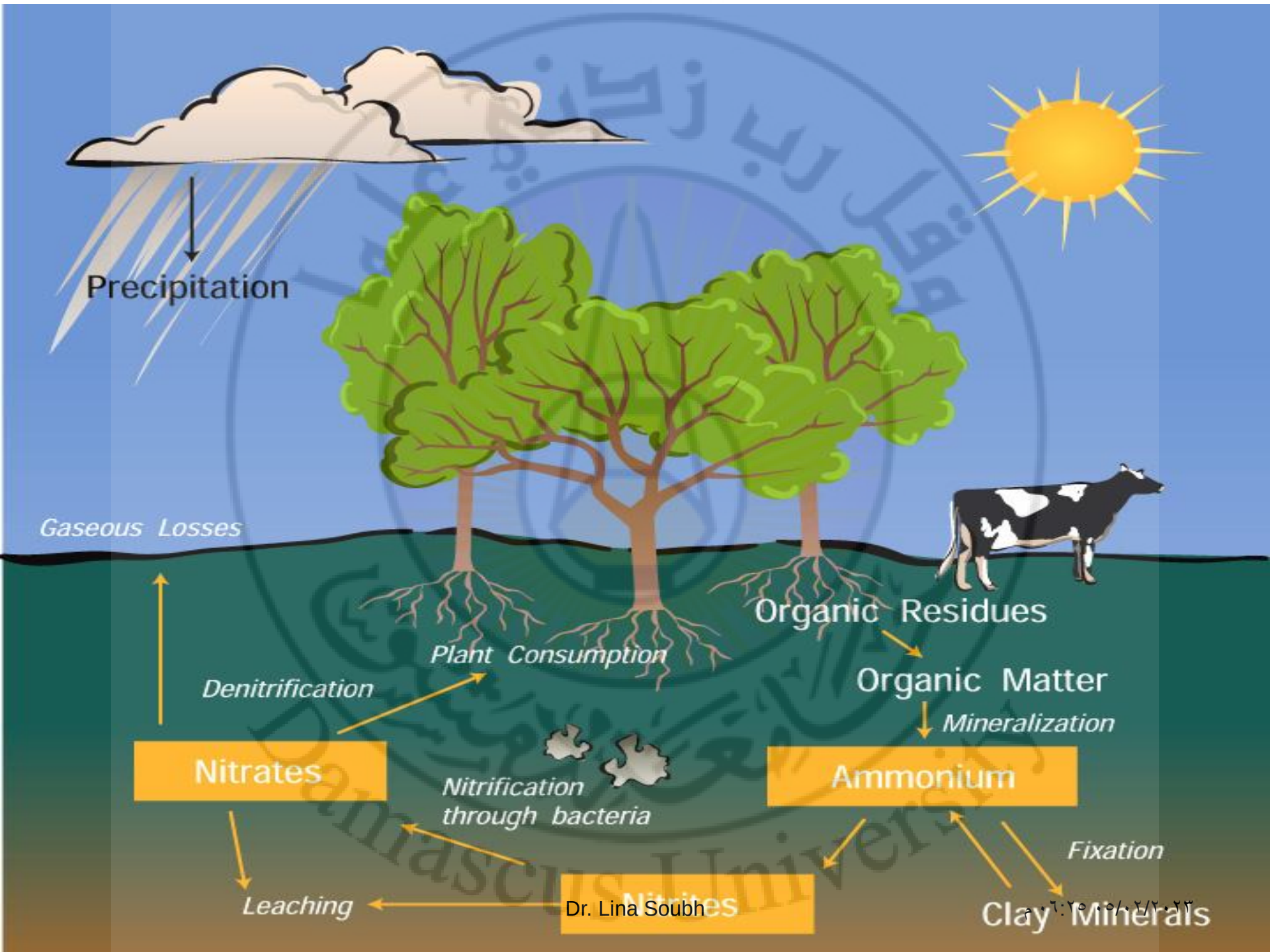
Damascus University

مصادر دخول النتريت والنترات الجسم البشري

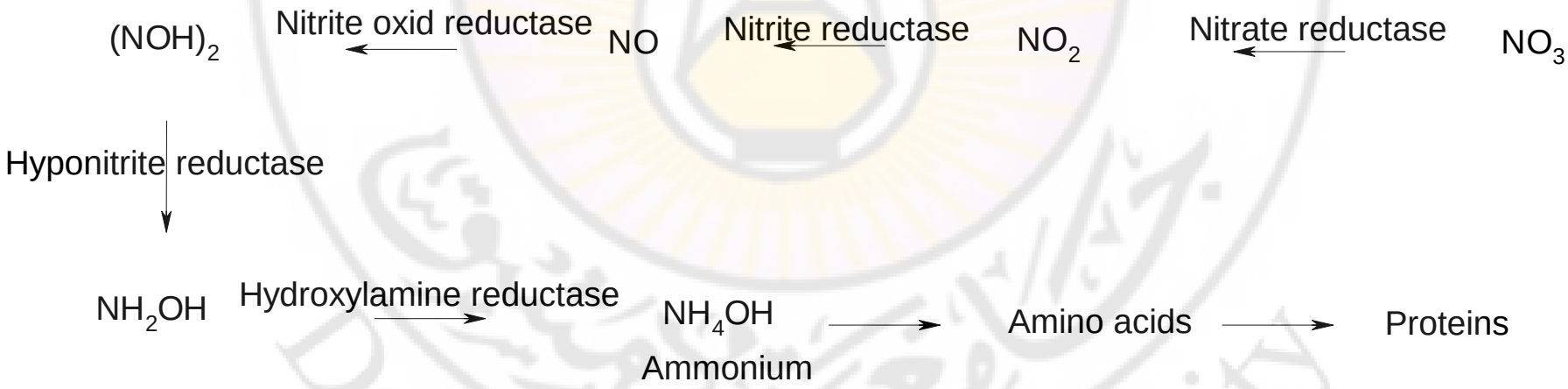
١- مياه الشرب: يمكن أن تحوي المياه الجوفية شوارد النترات كنتيجة لاستخدامها في الصناعة (الدهانات، الأسمدة) أو نتيجة استخدام الأسمدة وارتشاحها عبر طبقات التربة.

٢- الخضار: تنتقل إلى النبات عن طريق مياه الري أو الأسمدة أو تفسخ المواد العضوية أو عن انحلال NO الجوي بمياه الأمطار.


Denitrification
Pseudomonas
N2O
N2
NH2OH
NO
Amino acids
NH3
Protein
NO2
Nitrate reductase
Plants, many organisms
Nitrosomonas
Nitrification
NO3
NO2
Nitrobacteria


Precipitation
Gaseous Losses
Organic Residues
Plant Consumption
Organic Matter
Denitrification
Mineralization
Nitrates
Ammonium
Nitrification
through bacteria
Fixation
Leaching
Nitrites
Clay Minerals

تمتص النباتات النتروجين عبر الجذور وتحوله إلى حموض أمينية وبروتينات خلال سلسلة من عمليات إرجاع متتالية بوجود الإنزيمات وطاقة الشمس من خلال عملية التركيب الضوئي



العوامل المؤثرة في تراكم النتريت والنترات

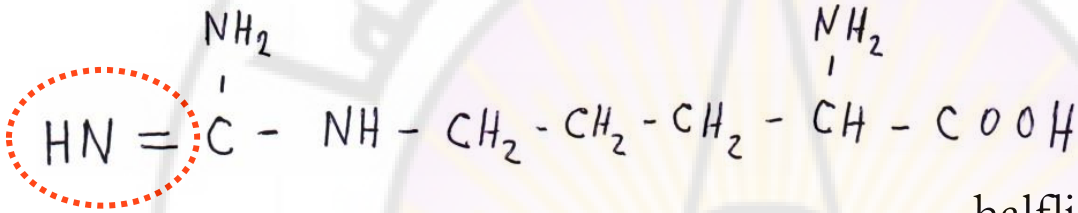
- التركيب الضوئي: تتحول النترات بفعل التركيب الضوئي إلى مركبات نتروجينية أخرى وبالتالي تختلف الكمية المتراكمة تبعاً لمقدار التعرض للشمس.
- نوع النبات: بعض النباتات تراكم المركبات النتريتية أكثر من غيرها وتسمى محبة للنترات (Nitrophyllic plants) كالسبانخ والجزر والخس والسلق.
- الدوريات الزراعية: إن زرع البقول يؤدي إلى إغناء التربة بالنتروجين لاحتواء جذورها عقداً أزوتية
- نوع السماد: يلعب نوع السماد دوراً في تراكم المركبات النتروجينية في النباتات فالأسمدة العضوية تحرر النتروجين ببطء وبالتالي يكون تأثيرها صغيراً بخلاف الأسمدة الكيميائية.
- نوع التربة ودرجة الرطوبة ودرجة الحموضة
- التخزين: سوء التخزين يؤدي إلى تحول النترات إلى نتريت كنتيجة لنشاط النترات ريدوكتاز أو نتيجة التلوث بالعضويات الدقيقة.

٣- الاصطناع داخلي المنشأ في جسم الإنسان:

تبين أن الحمض الأميني الأرجينين الميسر يتحول أنزيمياً بـ NO سينتاز إلى أكسيد النتروجين والذي يمكن أن يتحول إلى نتريت ونترات في حين يتحول الأرجينين إلى سيترولين.

Biochemical formation of NO

التشكل الحيوي الكيميائي لأكسيد الأزوت

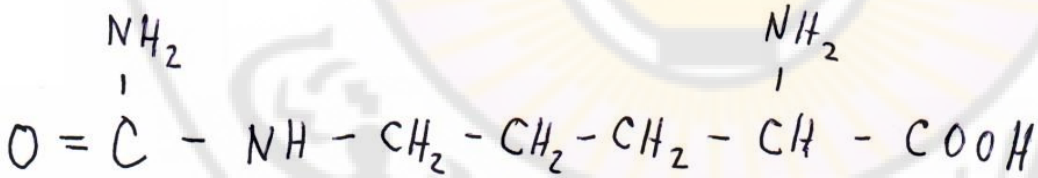


Arginine
(amino acid)

halflife: ~ 4 sec.

enzyme: NO synthase

NO



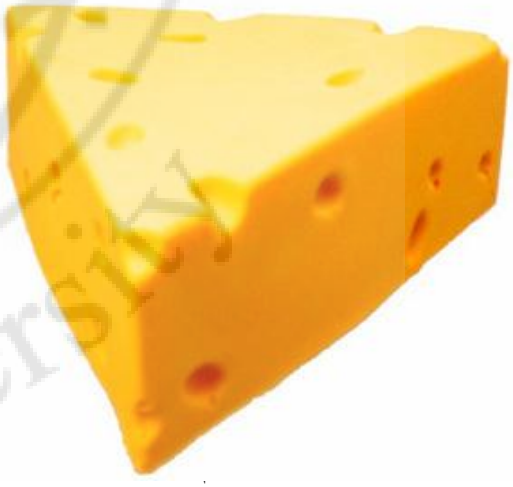
Citrulline

Damascus University

٤- الإضافة المتعمدة للمنتجات الغذائية:

تضاف النتريت والنترات بشكل متعمد إلى الأغذية للأهداف التالية:

- لحفظ الغذاء حيث تثبط العضويات الدقيقة وخصوصاً الجراثيم اللاهوائية كالمطثيات الوشيقية
- لتطوير نكهة مميزة في اللحم المقدد والسجق والمرتديلا
- للمحافظة على اللون الأحمر في اللحم



- يحتوي اللحم على الميوغلوبين الذي يمتلك لوناً أحمراً. يتأكسد الميوغلوبين بأوكسجين الهواء معطياً الأوكسي ميوغلوبين الذي يرجع إلى الميتميوغلوبين ذي اللون البني غير المرغوب نتيجة تحول شاردة الحديد الثنائية إلى الحديد الثلاثي.
- عند إضافة النتريت فإنه يتحول إلى NO يقوم بالارتباط مع الميوغلوبين معطياً نتروزوميوغلوبين والذي تنفصل عنه سلاسل الغلوبين ويتشكل النتروزوهيم الثابت والذي يمتلك لوناً أحمراً ويكون تكافؤ الحديد فيه ثنائي.

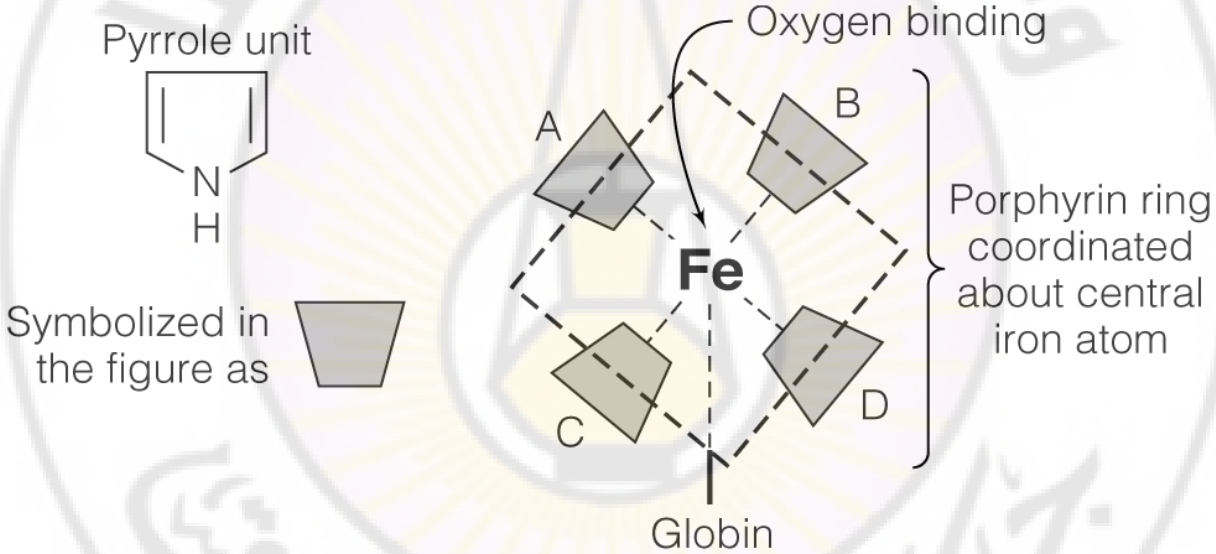
$$NO_3^- \xrightarrow{-2e^- + 2H^+} NO_2^- + H_2O$$

$$NO_2^- \xrightarrow{+2H} NO^+ + H_2O$$

$$NO^+ + \text{Myoglobine } (Fe^{++}) \longrightarrow \text{Nitrosomyoglobine } (Fe^{+++}) \longrightarrow \text{Globine} + \text{Nitrosoheme } (Fe^{++})$$

The Structure of Myoglobin

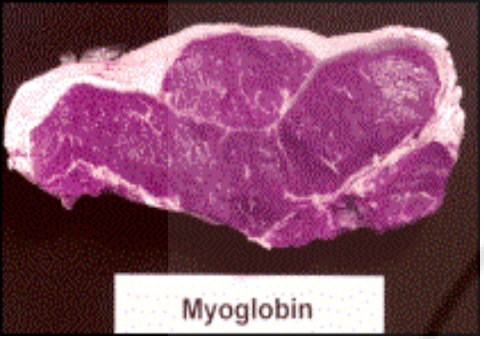
بنية الميوغلوبين

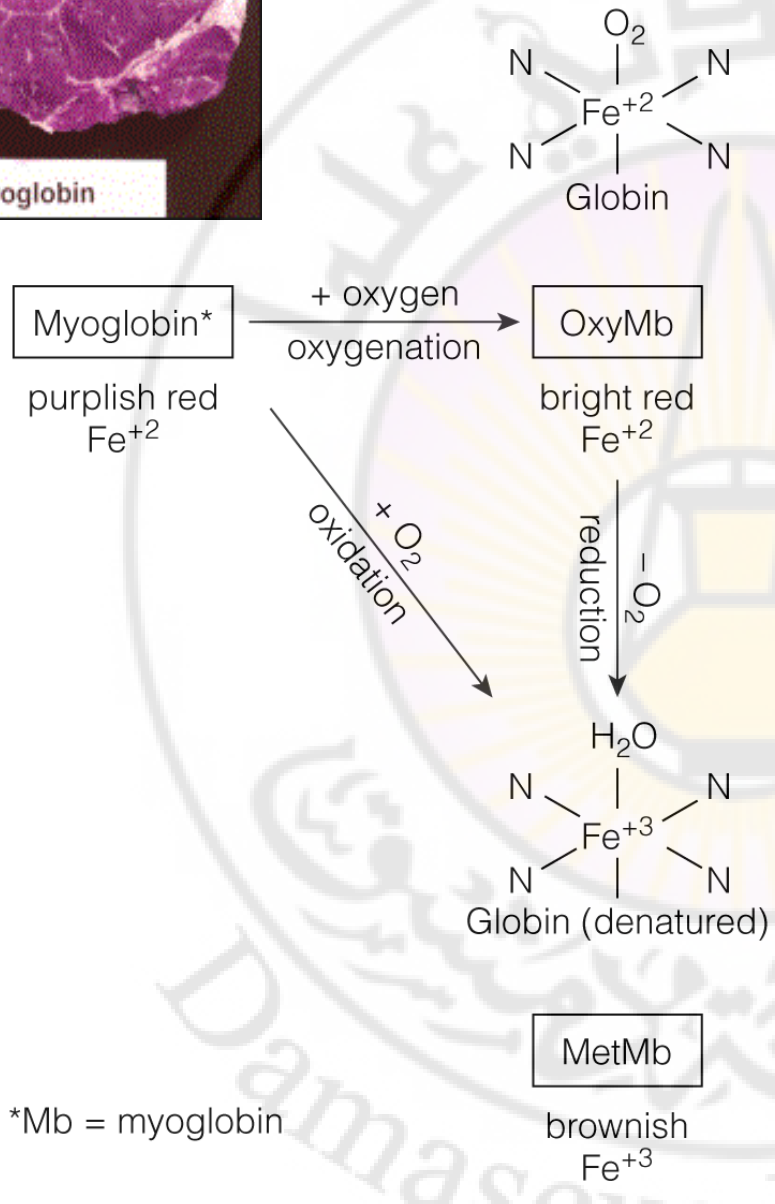


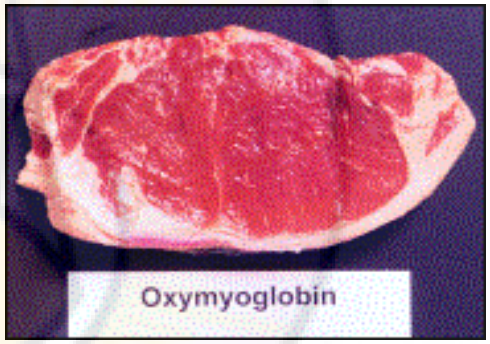
Myoglobin
contains 4 pyrrole units (A, B, C, D) that form a porphyrin ring, attached to the globin polypeptide

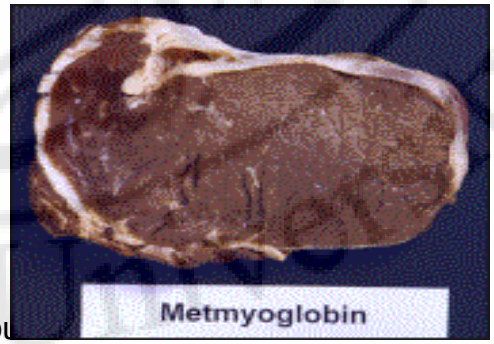
(b)

Forms of Myoglobin in Meat





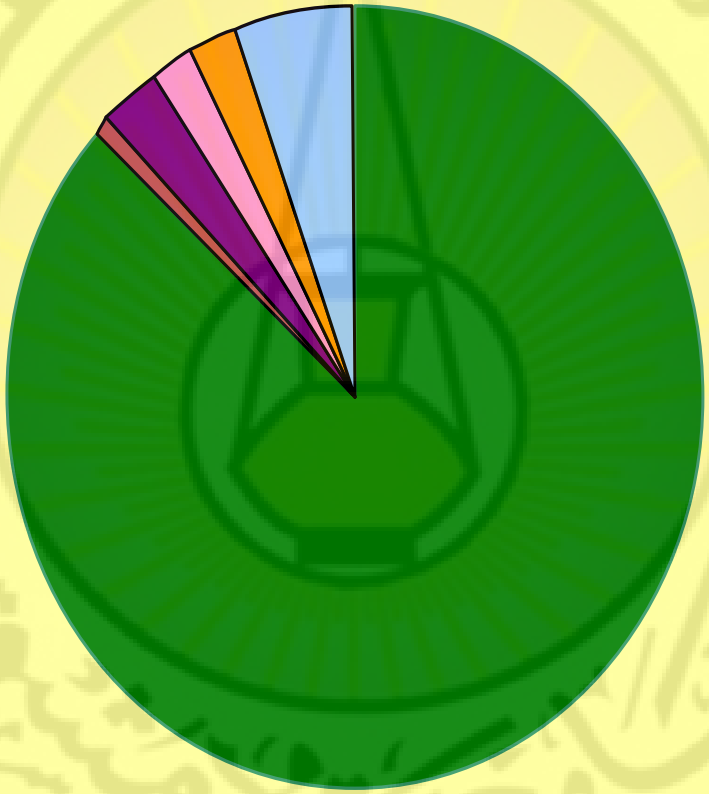




- يبين الجدول التالي العلاقة بين كمية الميتميوغلوبين ولون اللحم

المحتوى من الميتميوغلوبين	لون اللحم
≤ 30	أحمر خفيف
30-50	أحمر
50-60	أحمر بني
60-70	بني محمر
≥ 70	بني

Nitrate sources in natural nutrition



- vegetables
- fruits
- canned cereals
- canned meat
- water
- another sources

Nitrate sources in nutrition rich in vegetables

vegetables water meat and cereals fruits

Toxic effects of nitrite and nitrate
الآثار السمية للنتريت والنترات

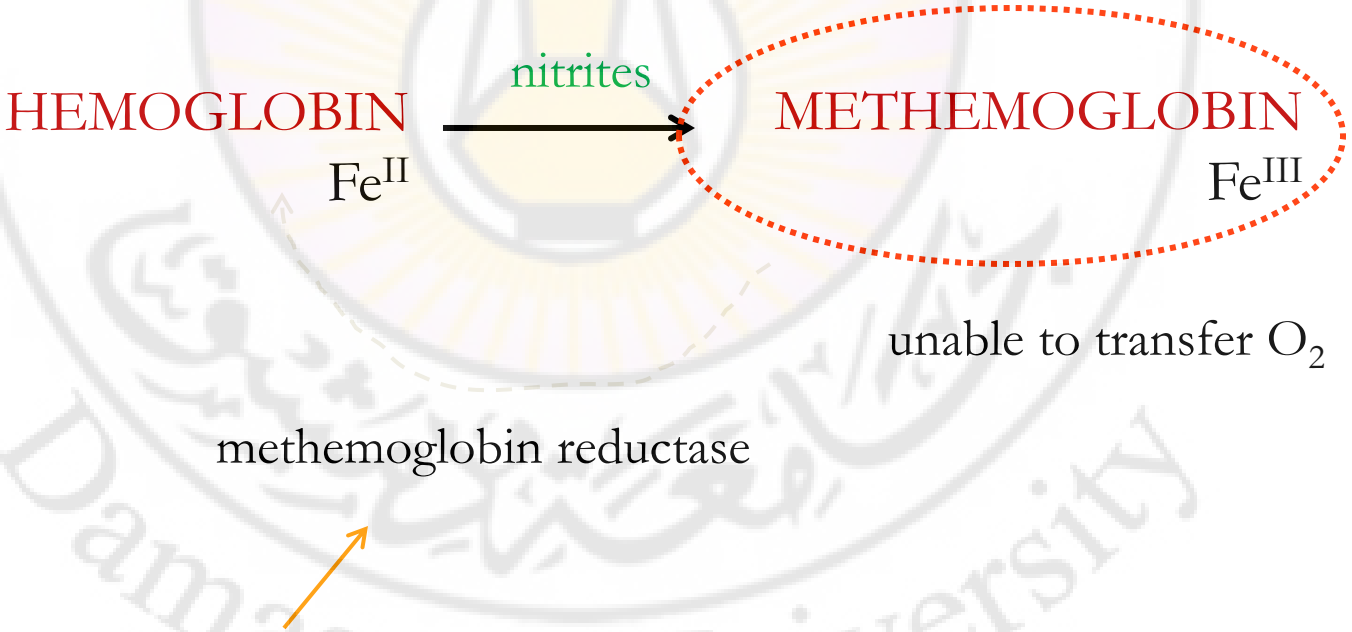
- يمكن أن يسبب النتريت تحول الهيموغلوبين الذي يحوي الحديد ذي التكافؤ الثنائي إلى الميتهيموغلوبين الذي يحوي الحديد ذي التكافؤ الثلاثي والذي يكون عاجزاً عن ربط الأوكسجين ورنقله إلى خلايا الجسم مما ينتج عنه حالة تسمى خضاب الدم المبدل (ميتهيموغلوبينيميا) والتي تتجلى بالزراق عندما تصبح نسبة الميتهيموغلوبين ١٠% وتزداد الأعراض حينما تصل نسبة الميتهيموغلوبين إلى ٢٠% فينتج الصداع وتسرع القلب
- حين تصل نسبة الميتهيموغلوبين إلى ٧٠% تحدث ميتهيموغلوبينيمية الدم والتي تترافق مع وذمة رئوية.

Toxicity of NO_2^- (NO_3^-)

intestinal bacteria can reduce nitrates to nitrites: $NO_3^- \longrightarrow NO_2^-$

Limits for drinking water: NO_3^- 50 mg/l adults 15 mg/l infants

1) Methemoglobinemia „blue baby syndrom“



„protective enzyme“ - insufficient in infants !

الأطفال أكثر عرضة لميتهيموغلوبينيمية الدم من البالغين للأسباب التالية:

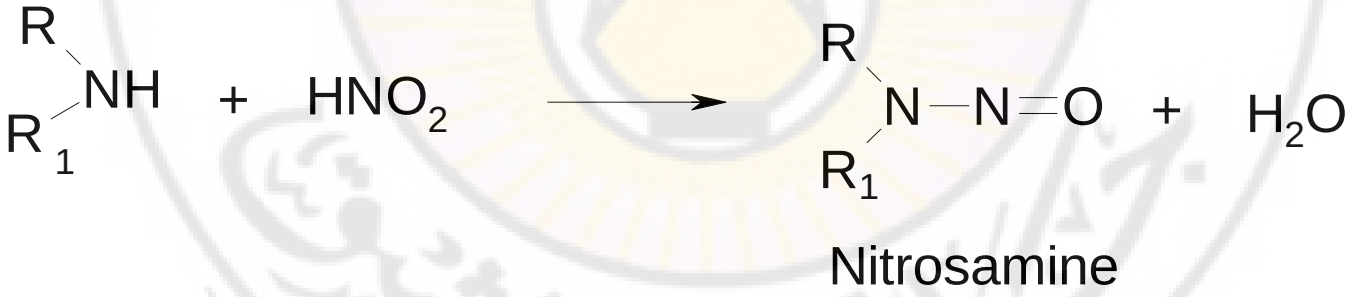
- قصور النظام الإنزيمي لديهم
- وجود الهيموغلوبين الجنيني
- قيمة pH المعدة الأعلى قليلاً من البالغين والمناسبة لإرجاع النترات إلى نتريت
- كمية السوائل الكبيرة المعطاة لهم بالمقارنة مع أوزان أجسامهم

CLEAN
WATER
FOR ME
WATER
PATROL
GREENPEACE

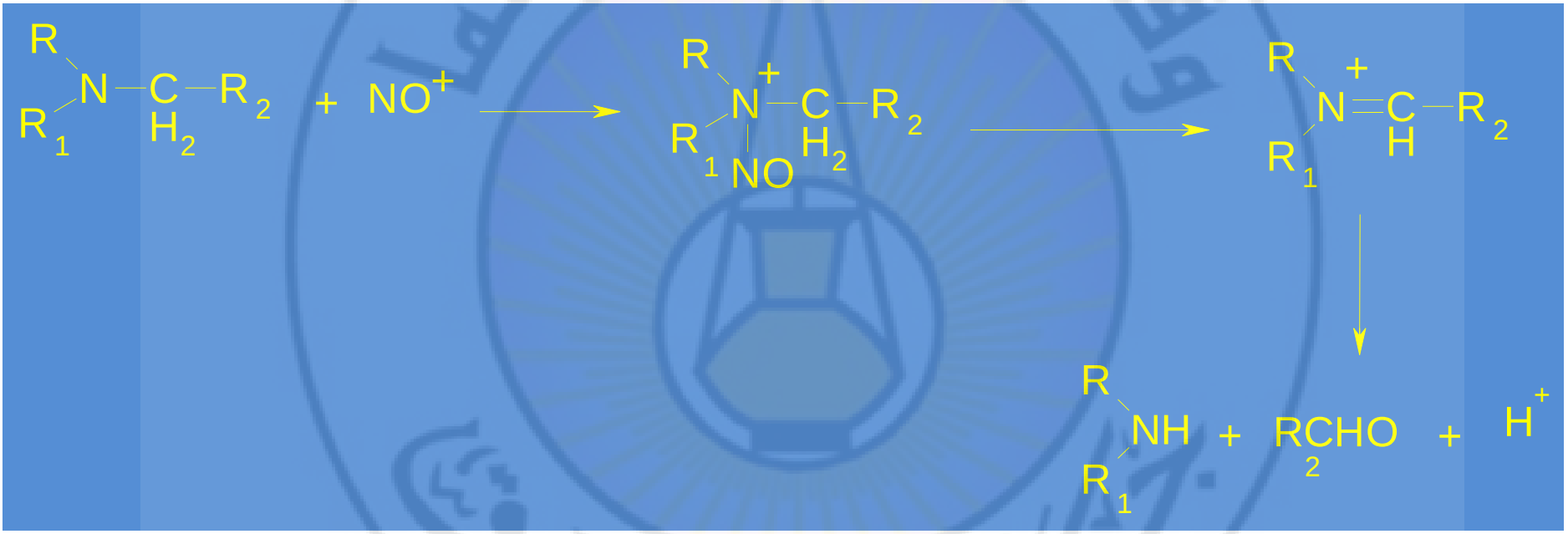
يكون البالغون عرضة لميتهيموغلوبينيمية الدم في الحالات التالية:

- ارتفاع pH المعدة نتيجة الاستخدام الطويل لمضادات الحموضة
- عوز بعض الإنزيمات
- الحمل وكبار السن
- الإنتانات بالعضويات الدقيقة

- يؤدي النتريت إلى تشكل النتروزأمينات المسرطنة حيث يتفاعل مع الأمينات الثانوية

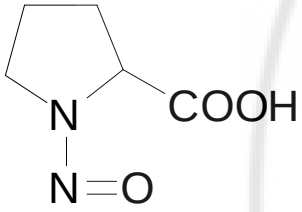


الأمينات الثالثية ممكن أن تشكل النتروزأمينات بشكل غير مباشر

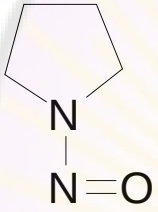


- تسرع شوارد التيوسيانات التي توجد في لعاب المدخنين تفاعل النترزة خمسة إلى عشرة أضعاف.
- تزداد احتمالية تشكل النتروزأمينات مع التناول المتزامن للأدوية المحتوية أمينات ثانوية مثل الأمينوفينازون، الأمينوبيرين، الأنتازولين والأدوية المضادة للحموضة مع الأغذية الحاوية نتريت.
- يثبط حمض الأسكوربيك، التوكوفيرولات، حمض الغاليك وعديدات الفينول تفاعل النترزة.

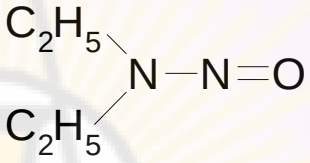
أهم النتروزأمينات في الأغذية



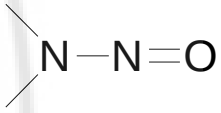
Nitrosoproline



Nitrosopyrolidin



Diethyl nitrosamin

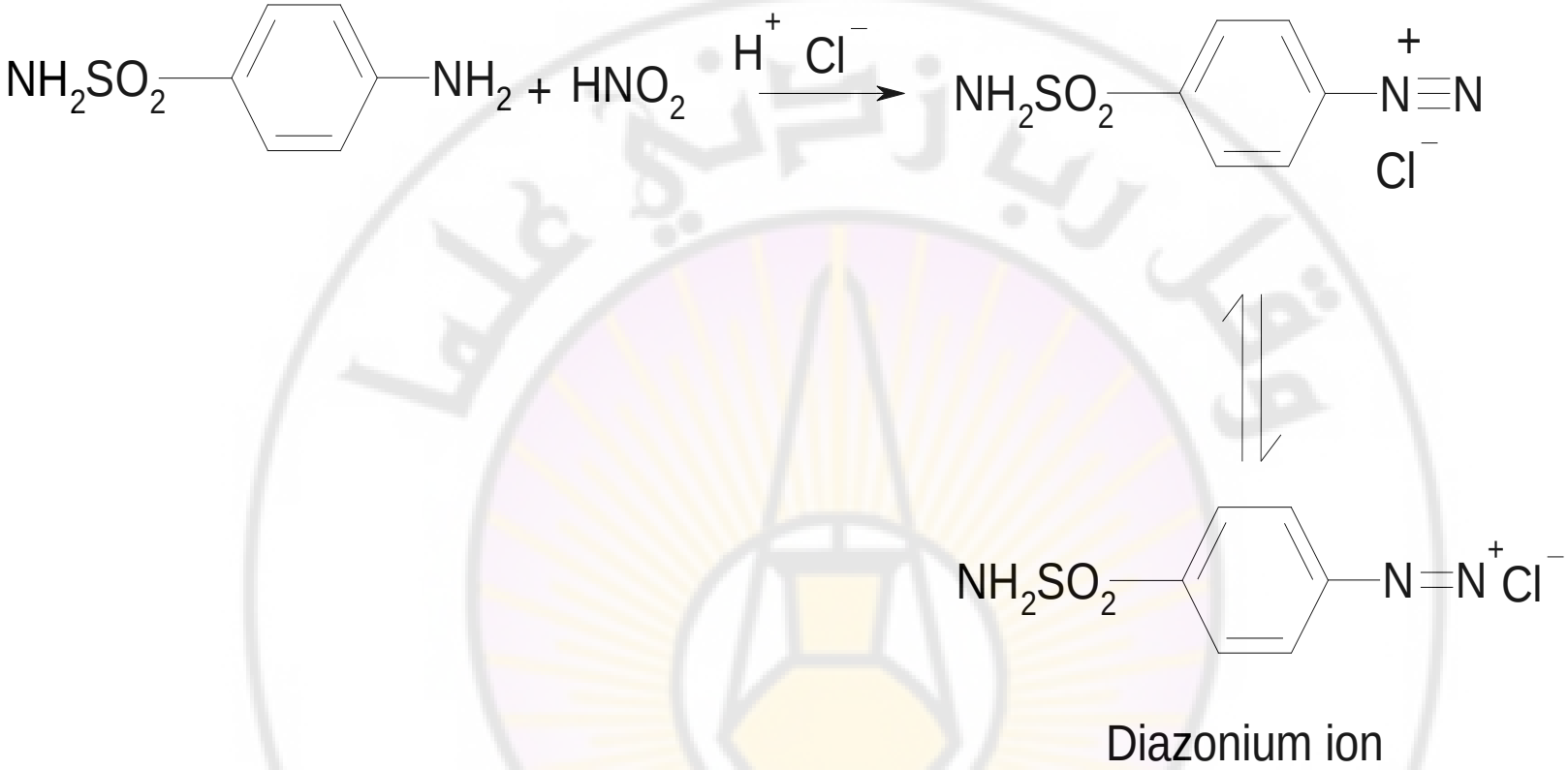


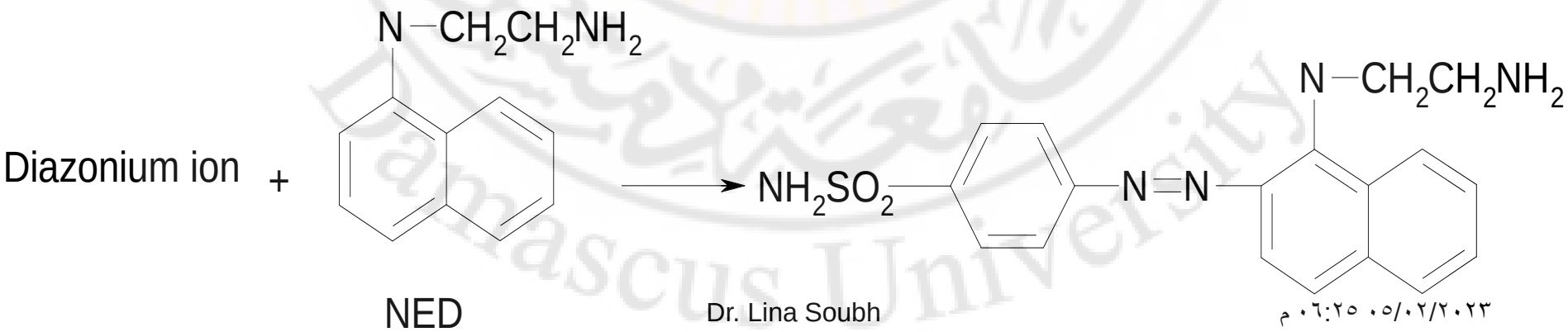
Dimethyl nitrosamin

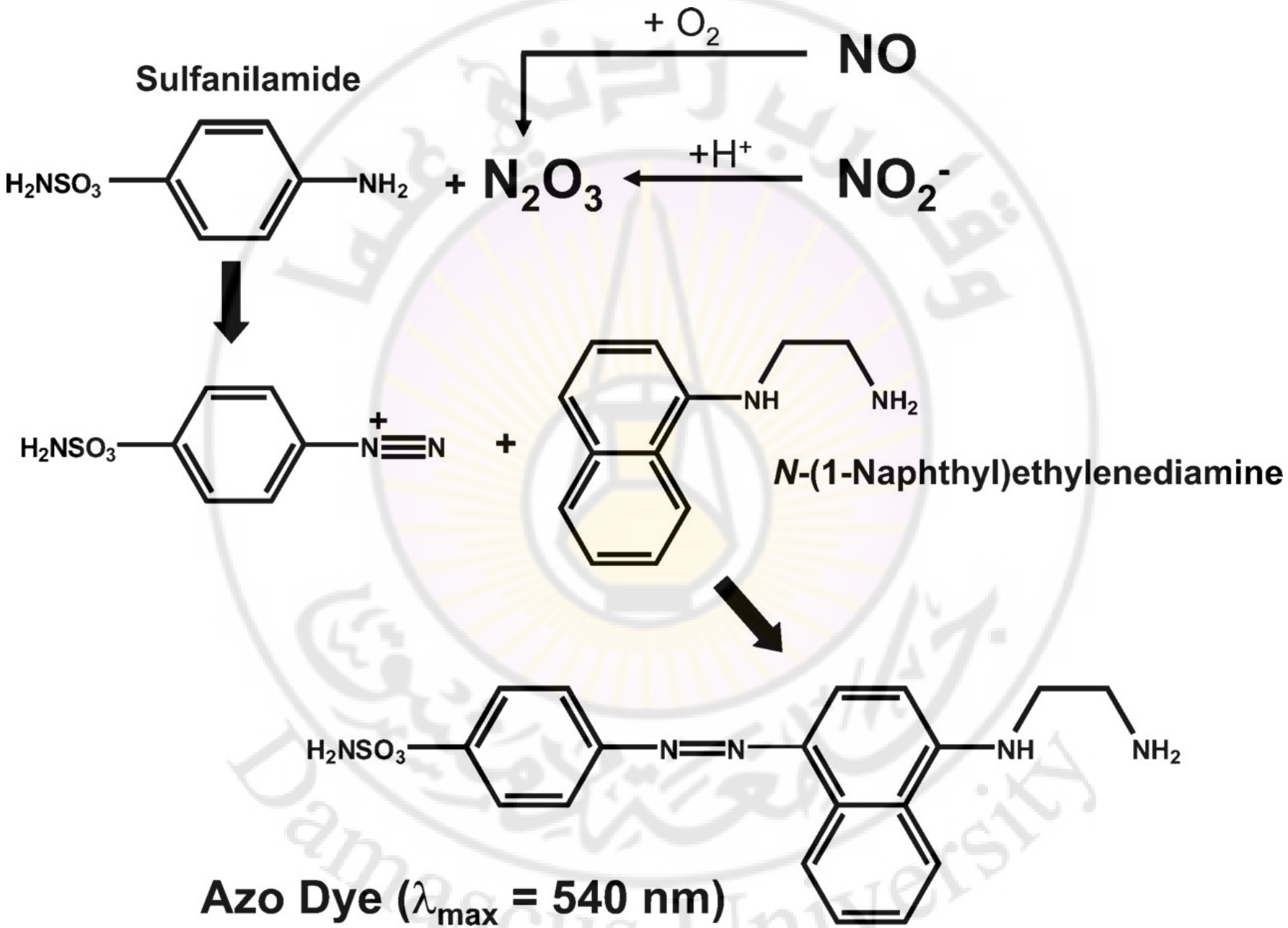
- حددت منظمة الصحة العالمية WHO ومنظمة الأغذية والزراعة FAO المأخوذ اليومي المقبول ADI بـ ٣.٦٥ ملغ / كغ من وزن الجسم في اليوم من النترات و ٠,١٣٣ ملغ/كغ من وزن الجسم من النتريت

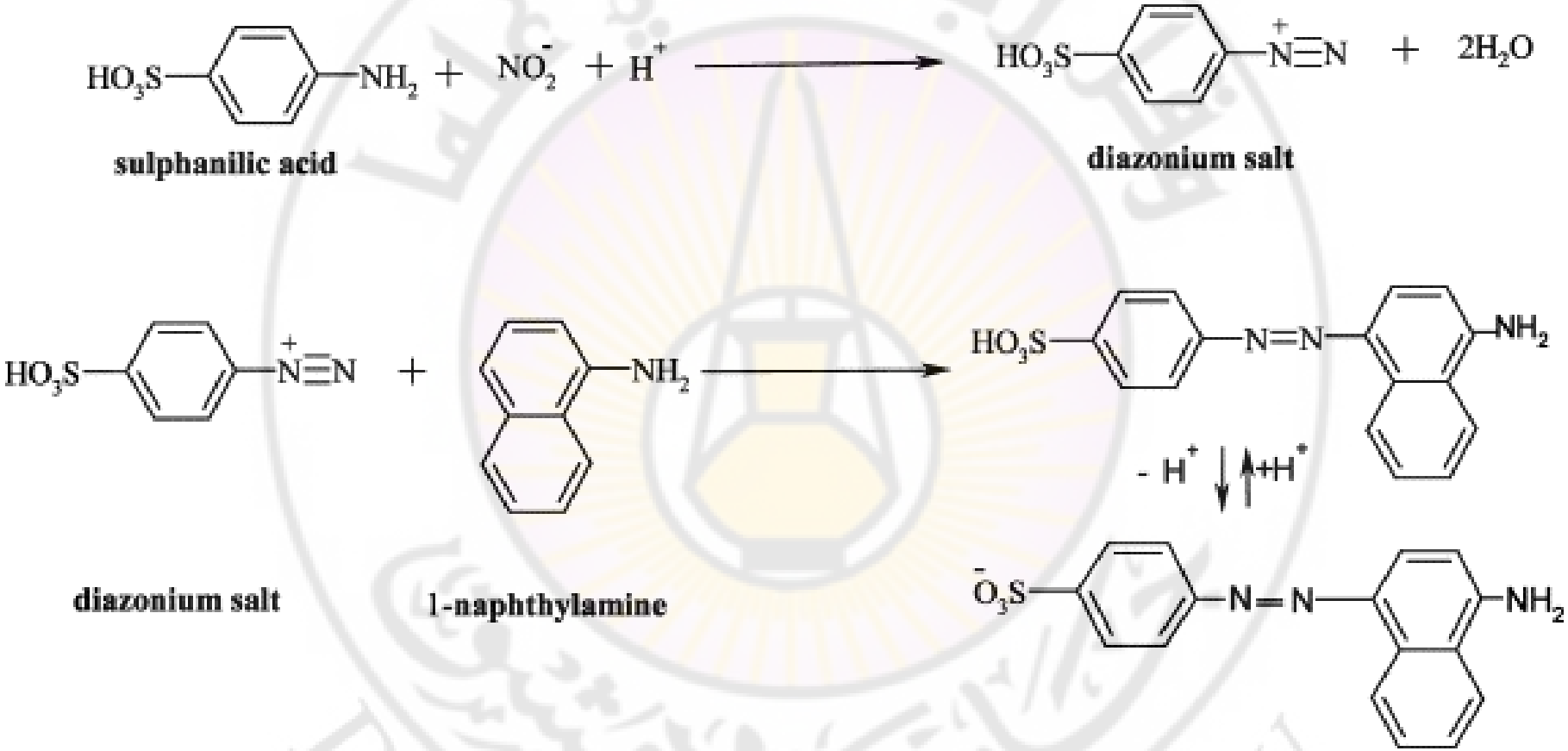
معايرة النتريت والنترات

- الاستخلاص: معظم أملاح النتريت والنترات منحلة بالماء لذلك يتم الاستخلاص بالماء الساخن وبوجود البوراكس وذلك لتثبيت شاردة النتريت ومنع تحولها إلى نترات كما تضاف خلات الزنك وفروسيانور البوتاسيوم بهدف التجريد من البروتينات
- الطريقة التقليدية لمعايرة النتريت هي تفاعلات الديأزة والتي تعتمد على تفاعل الأمينات العطرية في وسط حمضي إلى شوارد ديازونيوم والتي بدورها تقترن بمركب عطري آخر أو فينول لتولد صباغ دي آزو ملون يقاس بمقياس الطيف الضوئي. اشهر طريقة تسمى طريقة غريس وتعتمد على استخدام السلفانيلاميد وNED .


NH2SO2
NH2 + HNO2
H+ Cl−
NH2SO2
N≡N
Cl−
NH2SO2
N=N+Cl−
Diazonium ion

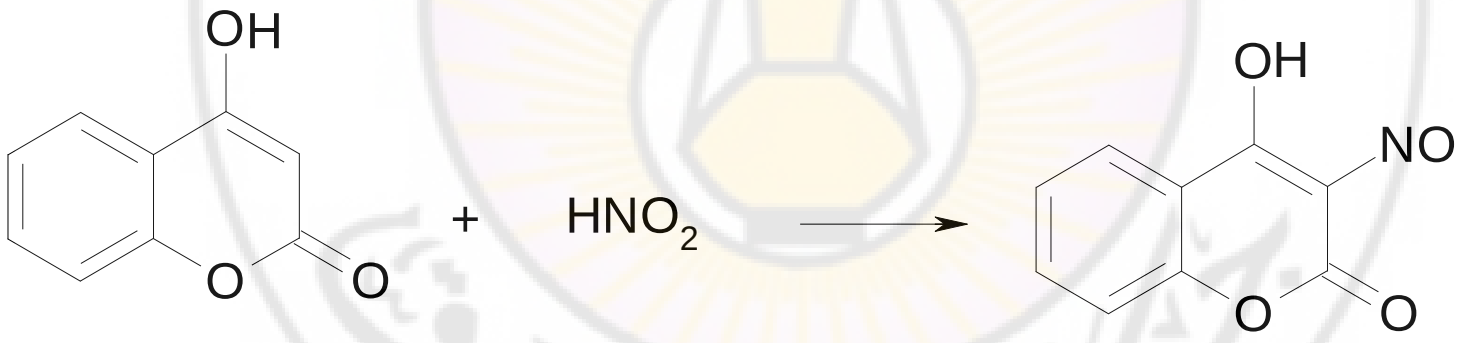

Diazonium ion
+
N—CH2CH2NH2
NED
NH2SO2
N=N
N—CH2CH2NH2


Sulfanilamide
+ O2
NO
+H+
NO2-
H2NSO3
NH2
+ N2O3
H2NSO3
N≡N
+
NH
NH2
N-(1-Naphthyl)ethylenediamine
H2NSO3
N=N
NH
NH2
Azo Dye (λmax = 540 nm)


HO3S
NH2
+ NO2- + H+
HO3S
N≡N
+ 2H2O
sulphanilic acid
diazonium salt
HO3S
N≡N
+
NH2
HO3S
N=N
NH2
- H+
+H+
O3S
N=N
NH2
diazonium salt
1-naphthylamine
4-(sulphophenylazo)-1-naphthylamine
SPAN

طرائق أخرى

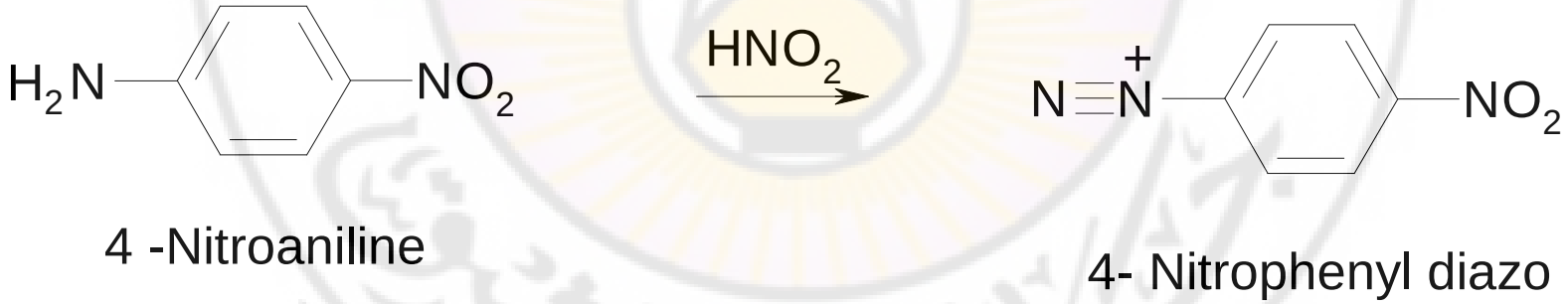
- طريقة ٤- هيدروكسي كومارين: حيث تتفاعل شوارد النتريت مع ٤- هيدروكسي كومارين وتشكل ٣- نتروزو-٤- هيدروكسي كومارين ذي لون مميز



4 -Hydroxy cumarine

3-nitroso-4-hydroxy cumarine

- تتفاعل شوارد النتريت مع ٤- نتروأنيلين ذي اللون الأصفر وتعطي مركباً غير ملون هو ٤- نتروفينيل دي آزو ويقاس تناقص اللون



- تتفاعل شوارد النتريت مع التيروزين معطية مركباً متألقاً في وسط قلوي يقاس بمقياس التألق

تحديد النترات:

- تعاير النترات بإرجاعها إلى شاردة النتريت باستخدام الكادميوم المعدني بوجود وقاء أمونيوم - كلور أمونيوم ذي pH= 9.6-9.7 وتعاير النتريت بطريق غريس الآنفة الذكر
- استخدم سابقاً كل من الزنك، النحاس، كبريتات الهيدرازين لعملية الإرجاع غير أنه وجد أن الإرجاع لا يتوقف عند النتريت بل يمكن أن يستمر إلى مركبات أخرى، لذلك يستخدم الكادميوم.
- يمكن تحديد النترات بالتفاعل مع الصفصافات لإنتاج بارا نترو صفصافات الصوديوم ذي اللون الأصفر.

Sweeteners
المحليات

Dr. Lina Soubh

Damascus University

تستخدم المحليات في الظروف الآتية:

- في بعض الحالات المرضية كالداء السكري
- في الحميات الغذائية عند الإصابة بالبدانة
- عند تسوس الأسنان

Damascus University

Characteristics of an ideal sweetener
صفات المادة المحلية المثالية

- أن يكون أكثر حلاوة من السكروز
- أن يكون مستساغ الطعم ولا يعطي أي مذاق لاحق
- أن يكون حلولاً بالماء وثابت في مجال واسع من قيم الـ pH ودرجات الحرارة
- ألا يسبب تسوس الأسنان
- ألا يكون ساماً ،أن يكون مجدياً اقتصادياً.

Damascus University

- المعياري في قياس الحلاوة دائما هو السكروز ويعطى القيمة 1 أو 100 وتقاس حلاوة مركب ما بالعلاقة الآتية:

$$F = \frac{C_s}{C_X}$$

حيث F هي القدرة المحلية , C_s هو تركيز محلول من السكروز C_x هو تركيز المادة المحلية الذي يعطي نفس حلاوة السكروز

Damascus University

تقسم المحليات إلى قسمين:

- المحليات المغذية Nutritive sweeteners وهي التي تعطي مستهلكها طاقة
- المحليات غير المغذية Non nutritive sweeteners وهي لا تعطي طاقة ولا تمتلك قيمة غذائية

Damascus University

المحليات المغذية Nutritive sweeteners

أولاً: السكريات:

اللاكتوز: يتكون من سكرين هما الغلوكوز والغالاكتوز

- يمكن أن يعطي بالتزامر (التصاوغ) اللاكتولوز الذي يملك تاثيراً تناضحياً ويستخدم كمادة ملينة، لا يعطي اللاكتولوز طاقة لأنه غير قابل للامتصاص.
- يتحول اللاكتوز إلى حمض اللبن بتأثير العصيات اللبنية حيث كل جزيئة لاكتوز تعطي أربع جزيئات حمض اللبن.
- يمكن أن يفقد اللاكتوز جزيئات ماء عند تسخينه ويتحول إلى هيدروكسي ميتيل فورفورال (أحد منتجات تفاعل ميلارد).

Damascus University

$$\text{Lactose} \xrightarrow{\text{Lactase}} \text{glucose} + \text{galactose}$$

$$2C_6H_{12}O_6 \longrightarrow 4CH_3COCOOH$$

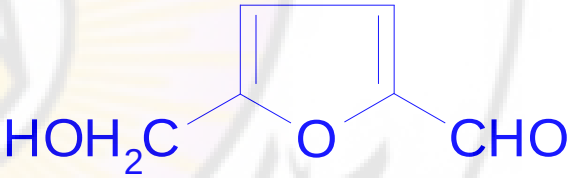
$$4CH_3COCOOH \longrightarrow 4\,CH_3CHOHCOOH + \text{energy}$$

Lactic acid

Damascus University

Temperature destroys lactose and lead to formation hydroxyl methyl furfural.

Lactose - 3 H_2O →

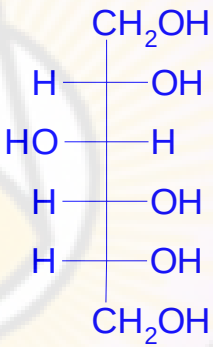


Hydroxymethyl furural

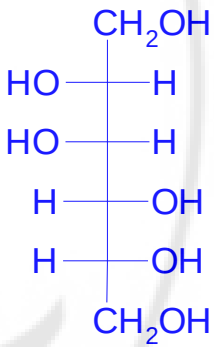
Damascus University

ثانياً: السكاكر الكحولية:

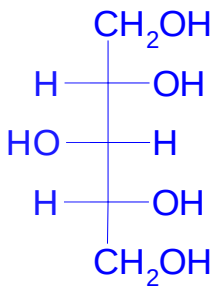
- تنشأ من تحويل الوظيفة الألدهيدية في السكر إلى وظيفة غولية.
- تبدل النهاية اوز باللاحقة اول مثال: يعطي سكر المانوز السكر الكحولي مانيتول.
- لاتسبب السكاكر الكحولية تسوس الأسنان.
- تستقلب في الجسم بشكل مختلف عن السكاكر العادية فيكون إعطاؤها للطاقة أقل (تقريباً ٢.٤ كيلوكالوري).



Sorbitol



Mannitol



Xylitol

They produced commercially by hydrogenation of sugars

sorbitol from glucose,

mannitol from manose

lactitol from lactose,

Xylitol from xylose.

Isomalt from sucrose.

Damascus University

للسكاكر الكحولية قدرة تحلية أقل من السكاروز باستثناء الكزيليتول الذي يعادل بقدرته المحلية السكاروز.

Sorbitol = 0.5

Mannitol = 0.6

Lactitol = 0.3

Isomalt = 0.4

Xylitol = 1

Damascus University

- ترفع السكاكر الكحولية سكر الدم بشكل أقل بكثير مما تفعل السكاكر العادية وهي ناحية تفيد مرضى السكري (رفعها لسكر الدم يكاد يكون مهمل).
- تملك السكاكر الكحولية ثباتاً عالياً بدرجات الحرارة المرتفعة.
- يستطيع السوربيتول تشكيل معقدات مع الشوارد المعدنية كالحديد والنحاس فيستخدم كممخلب للمعادن وبالتالي له دور مضاد للأكسدة ويستفاد منه بحماية الفيتامين A.
- للسكاكر الكحولية تأثير ملين لذلك يقتصر استخدامها على معاجين الأسنان والعلكة وبعض الأدوية.

Damascus University

المحليات غير المغذيةNonnutritive sweeteners

أولاً المحليات الطبيعية:

الغليسريزين Glycyrrhizin:

- يوجد في جذمور عرق السوس وهو أحلى بخمسين مرة من السكاروز.
- يعطي طعماً مرافقاً هو طعم اليانسون.
- تحد التأثيرات الجانبية المشابهة للكورتيزون من استخدامه (ارتفاع ضغط، احتباس سوائل، نوبات تكزز) لذلك يمنع استخدامه كمحل.

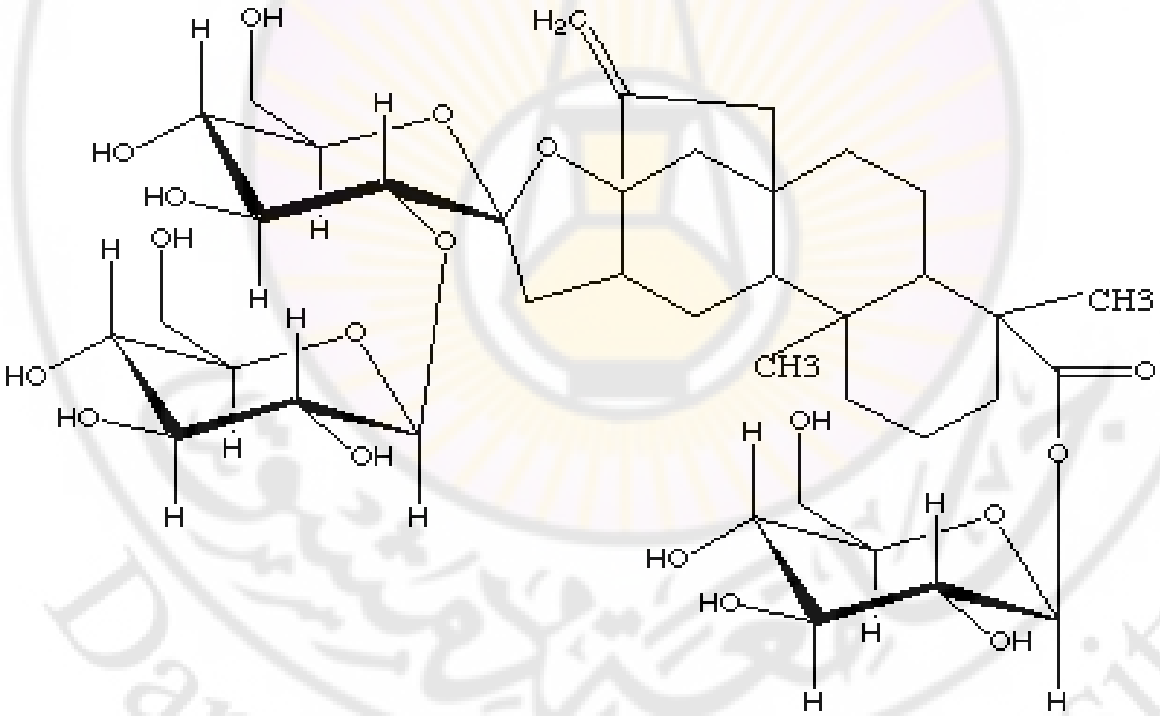
Damascus University

الستيفيوزيد Stevioside:

- يوجد في أوراق نبات الستيفيا السكرية Stevia rebaudiana .
- أحلى من السكروز بثلاثمئة مرة.
- يخلف طعماً مراً في الفم عقب الطعم الحلو.

Damascus University

Stevioside

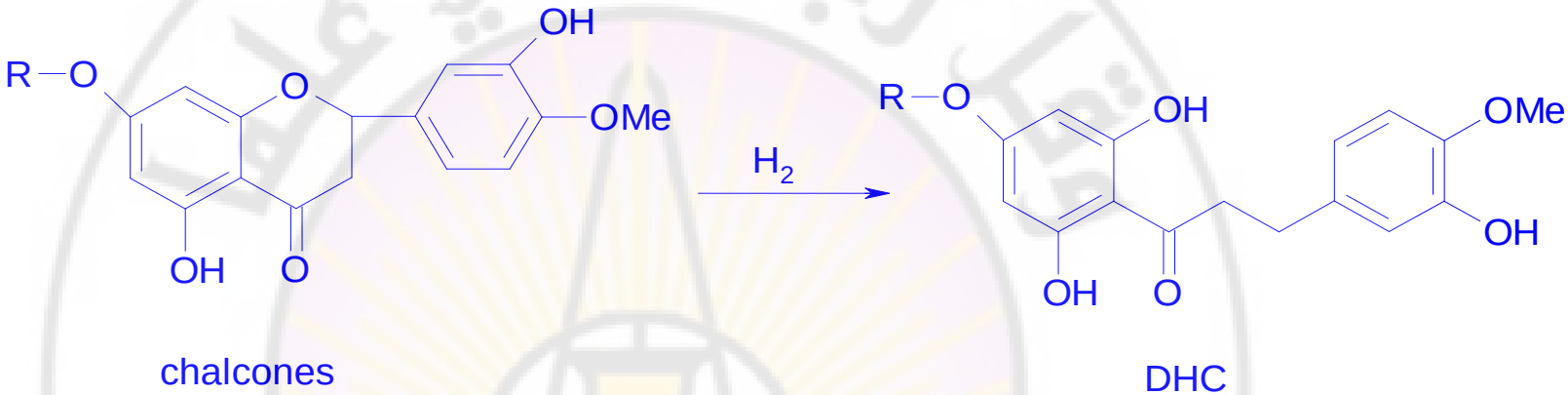


Damascus University

الديهيدرو شالكونات Dihydrochalcones (DHC):

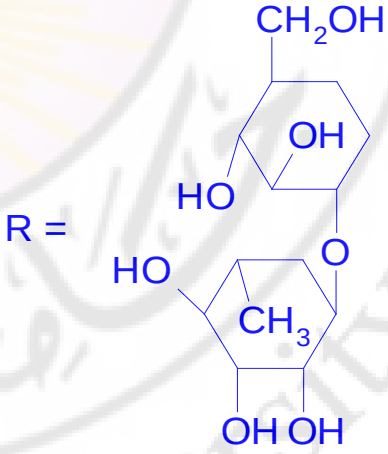
- تشتق من المركبات الفلافونية الموجودة بقشور الفواكه الحمضية وذلك بالهدرجة الوساطية فيعطي النارنجين النارنجين ديهيدروشالكون ويعطي النيوهيسبيريدين النيوهيسبيريدين ديهيدروشالكون.
- تختلف هذه المركبات باختلاف الجذر R
- لهذه المركبات قدرة تحلية تفوق السكاروز بألف مرة ولكنها تخلف طعم المنتول.
- يسمح باستخدامها.

Damascus University



chalcones

DHC



neoheseperidin

Damascus University

الببتيدات والبروتينات:

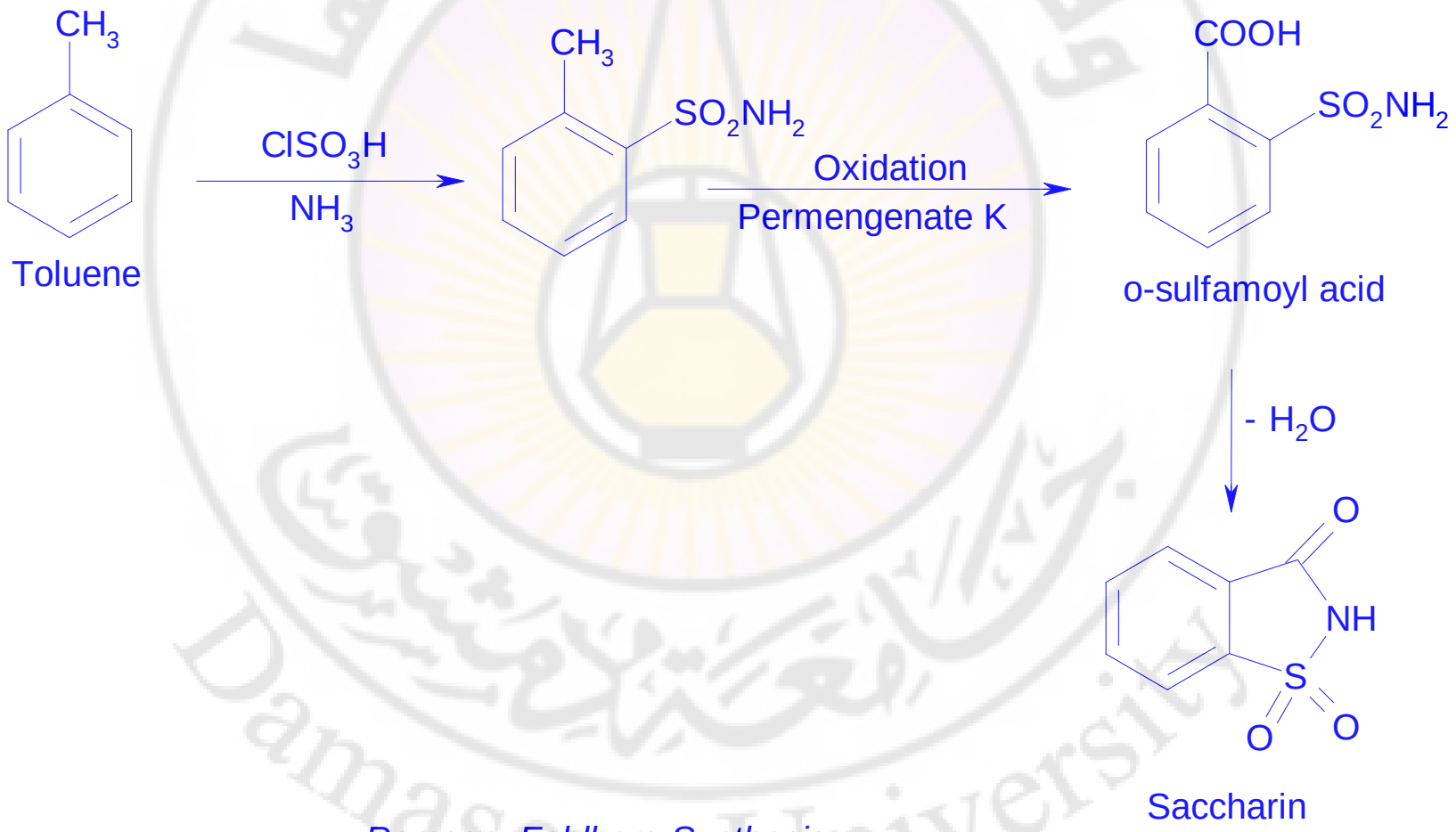
- التوماتين Thaumatin يستخرج من نبات Thaumatococcucus daniellii benth وهو أحلى من السكروز بألفي مرة، يتألف من مركبين هما التالين ١ والتالين ٢، استخدامه غير مجد اقتصادياً إذ أن كل ١ كغ من الثمار تعطي حوالي ٦ غ من التوماتين.
- المونيلين Monellin يتألف من سلسلتين ببتيديتين، قوته المحلية ٣٠٠٠ ضعف من السكروز لكنه غير ثابت في الحرارة الأمر الذي حد من استخدامه.
- الميراكولين Miraculin يستخرج من شجرة الميراك العجيبة miracle fruit يتخرب بالحرارة وبدرجات حموضة منخفضة مما حد من استخدامه.

Damascus University

ثانياً: المحليات الصنعية:

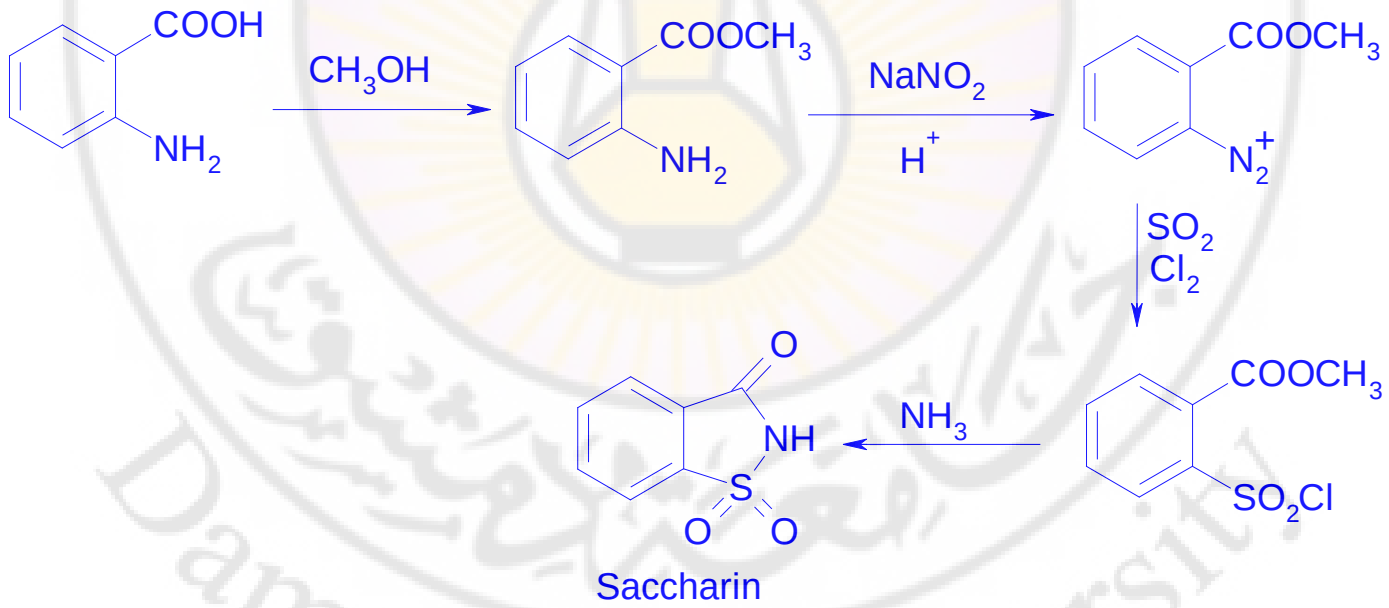
السكارين:

- هو أقدم محلي صنعي عرفه الإنسان وقد اكتشف بطريق الصدفة واستخدم بكثرة في الحرب العالمية الأولى كبديل للسكر.
- اصطنعه كل من العالمين Remsen & Fahlberg انطلاقاً من التولوين
- يمتلك طعماً معدنياً أو مراً لاحقاً للطعم الحلو وقد عزي هذا الطعم في البداية إلى الشوائب المرافقة أثناء عملية التصنيع.
- تم تطوير طريقة Maumee والتي يصطنع فيه السكارين انطلاقاً من الحمض الأنترانيلي ويكون السكارين المستحصل بتلك الطريقة له طعم مر مرافق أي أن هذا الطعم متعلق ببنية المركب بحد ذاته.



Remsen, Fahlberg Synthesis

Another method starts with methyl ester of anthranilic acid (Maumee process).



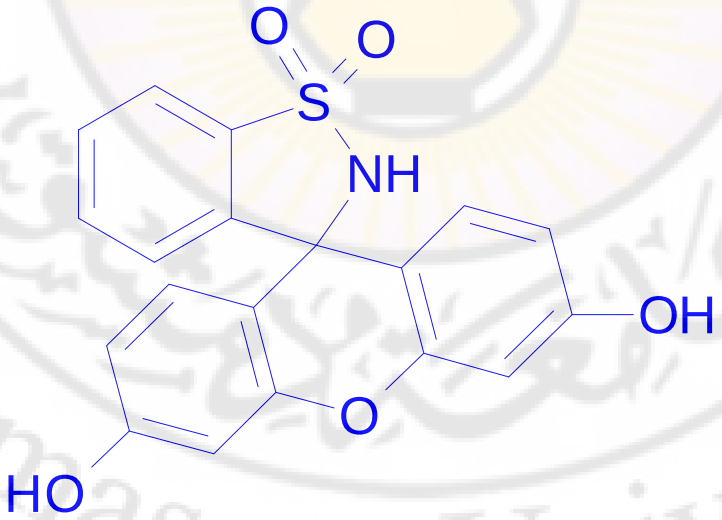
Maumee process

- يتمتع السكارين بثبات عال في درجات الحرارة المرتفعة.
- غير منحل بالماء لذلك يحضر الملح الصودي منه.
- تضاف إليه مادة محلية ثانية لستر الطعم المر المرافق (المالتول، السيكلامات).
- يعبر الحاجز المشيمي لذلك لا يجوز استخدامه من قبل النساء الحوامل.

Damascus University

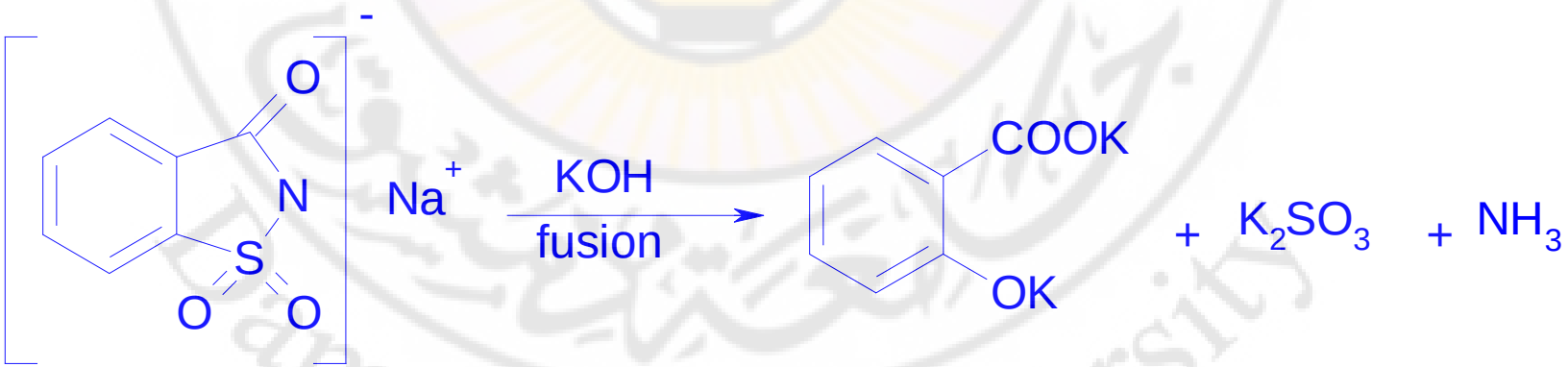
معايرة السكارين:

يستخلص السكارين بالايتر ثم يضاف له الريزورسين مع حمض الكبريت فنحصل على معقد يدعى السلفون فلوروسئين الذي يتألق بشدة في وسط قلوي لذلك يقاس بمقياس التألق.



Sulfonflourscene

- الطريقة الثانية بالصهر القلوي حيث يتم صهره بدرجات حرارة عالية في وسط قلوي من البوتاس فيتشكل الملح البوتاسي لحمض الصفصاف، وبإضافة حمض قوي يعطي حمض الصفصاف الذي يعاير بفوق كلور الحديد

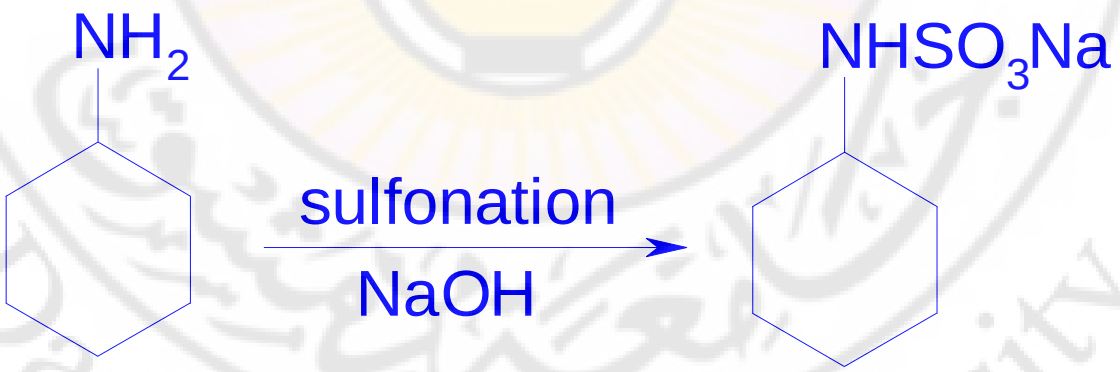


الطريقة الثالثة بالاستشراب السائل العالي الأداء

الطريقة الرابعة وهي طريقة نوعية للسكارين وذلك بقياس الامتصاص عند طول موجة ٢٦٧ نم

السيكلامات:

يستحصل بإجراء عملية سلفنة على السيكلو هيكزيل أمين



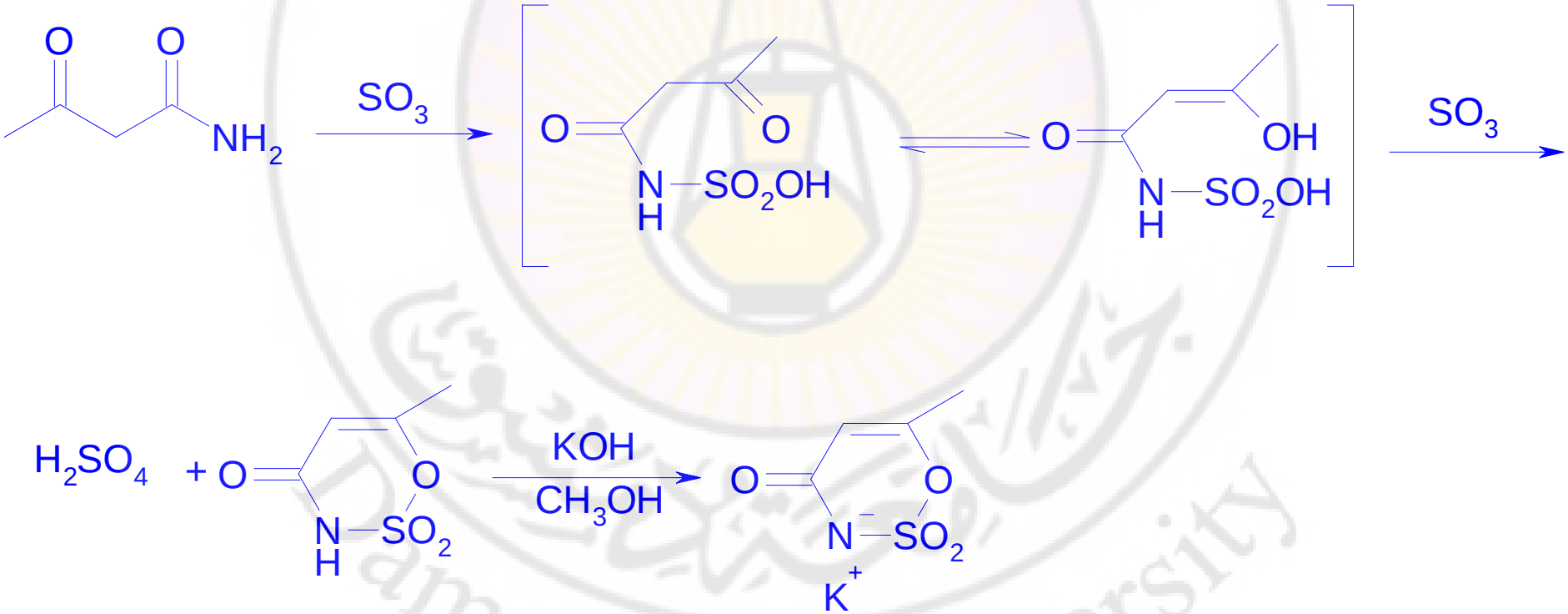
Damascus University

- السيكلامات حلول بالماء
- له طعم حلو نقي
- تم حذفه من قائمة GRAS أي قائمة المواد المعترف بها عموماً على أنها آمنة وذلك نظراً للاشتباه في كونه مسرطناً، لكن بعض الدراسات تشير إلى أن السيكلامات بحد ذاته ليس مسرطناً وإنما مستقلبه في الجسم وهو السيكلو هيكزيل أمين ولكي يستقلب إلى هذا المركب يحتاج إنزيم السلفاميداز لشطر الرابط N-H وهذا الإنزيم ليس موجوداً عند جميع البشر إذ أنه يختلف حسب العرق ونوع التغذية ومع ذلك مازال ممنوع استخدام السيكلامات في أمريكا بينما يسمح باستخدامه في ألمانيا.
- لا يمكن معايرته في HPLC باستخدام متحري UV لأنه لا يمتلك روابط مضاعفة لذلك يجب استخدام متحر آخر كالناقلية الكهربائية.
- يمكن معايرته بمفاعلته مع حمض الأزوتي فيتشكل حمض الكبريت الذي يعطي مع كلوريد الباريوم راسب من كبريتات الباريوم.

أسيسلفام البوتاسيوم Acesulfame potassium:

- يحضر انطلاقاً من الأسيتوأسيتاميد بإضافة SO_2 مرتين.
- منحل بالماء
- له طعم حلو نقي
- يستقلب في الجسم إلى أسيتو أسيتاميد الذي قد يسبب مشاكل في الغدة الدرقية.

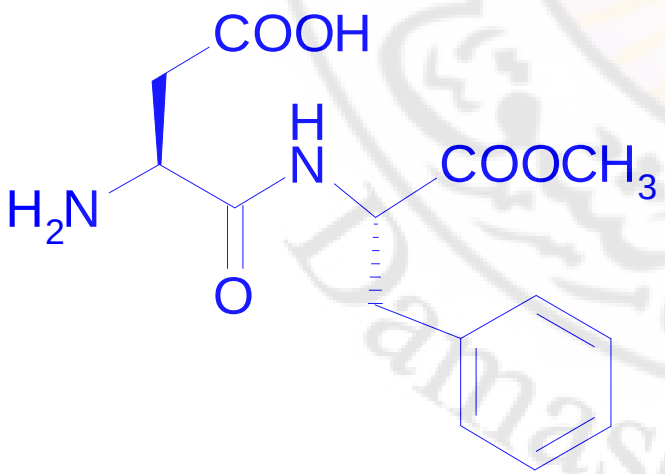
Damascus University



Damascus University

الأسبارتام: هو ثنائي ببتيد من حمض الأسبارتيك مع الإستر الميتيلي للفينيل ألانين ولذلك يدعى APM .

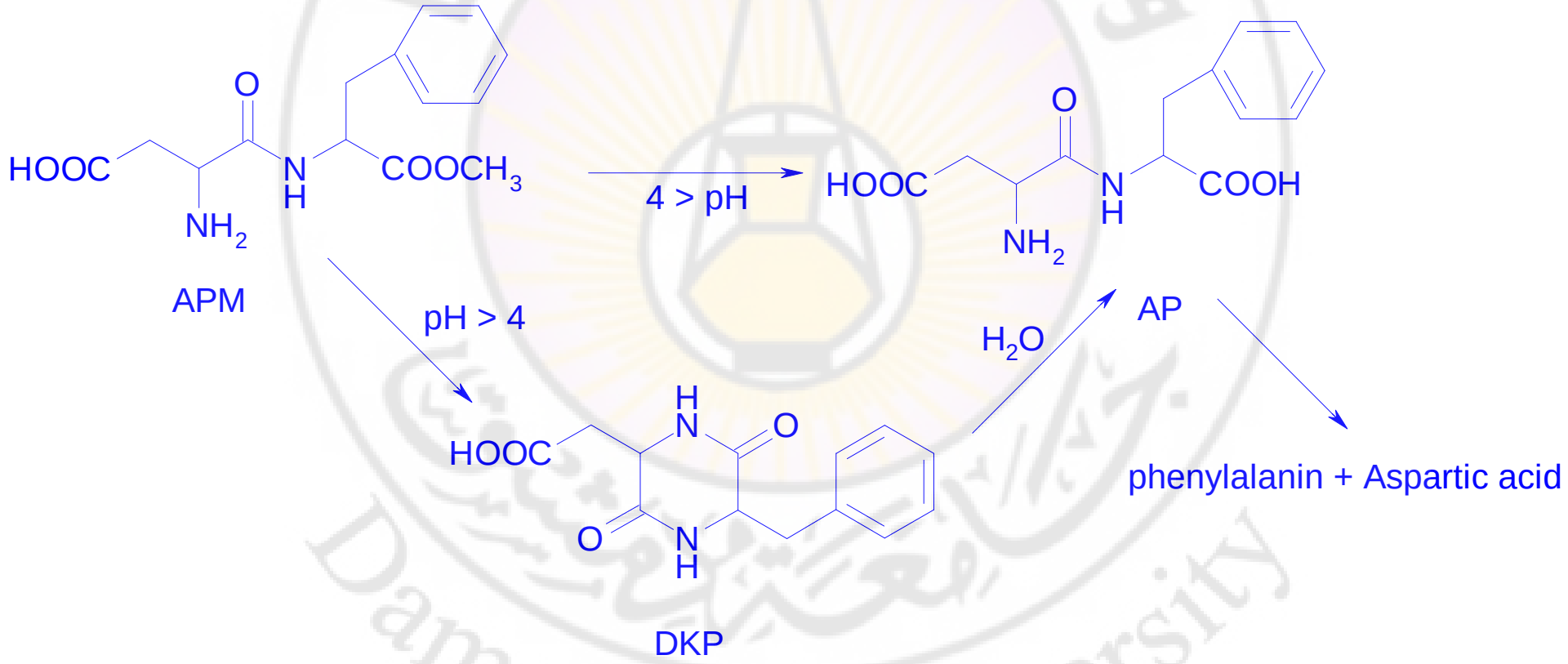
- لايعطي طعمه الحلو إلا إذا كان الحمضان الأمينيان المكونان له من النمط L.
- يمتلك قدرة تحلية أعلى من السكروز بـ ٢٥٠ مرة وله طعم حلو نقي وحلول بالماء.



Aspartame

Damascus University

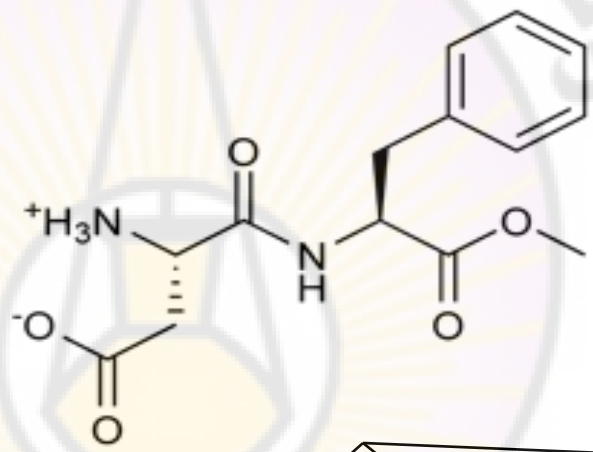
- للأسبارتام ثباتية قليلة فهو يتخرب بدرجات الحرارة العالية كما أن ثباته يتعلق بدرجة الـ pH ففي درجة حموضة بين ٢-٢.٥ تتحلمه الوظيفية الإسترية إلى وظيفة حمضية وبذلك يفقد قدرته المحلية.
- أما في درجة pH أعلى من ٤ فإن الأسبارتام يخضع لعملية حلقنة معطياً دي كيتو بيرازين DKP الذي يمتلك طعماً مراً.
- يستقلب في الجسم إلى مكوناته فيعطي حمض الأسبارتيك والفينيل ألانين أما الإستر الميتيلي فيعطي الميتانول
- من مشكل الأسبارتام هو إعطاؤه في الجسم الفينيل ألانين الذي يسبب مشكلة عند مرضى بيلة الفينيل كيتون PKU (مرض وراثي استقلابي ناتج عن عوز في إنزيم فينيل ألانين هيدروكسيلاز)

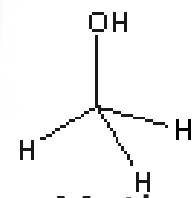


Damascus University

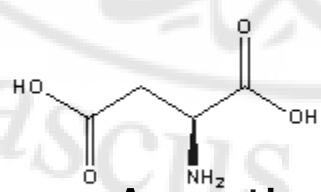
Chemistry of Aspartame

- Composed of 2 amino acids
- Breaks down into
  - Methanol
  - Aspartic Acid
  - Phenylalanine

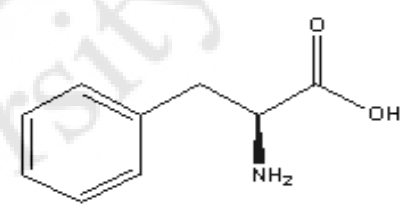




Methanol



Aspartic Acid



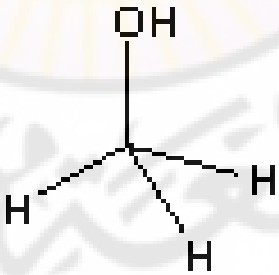
Phenylalanine

Methanol

10wt% of aspartame is broken down into methanol

Methanol is converted to formaldehyde

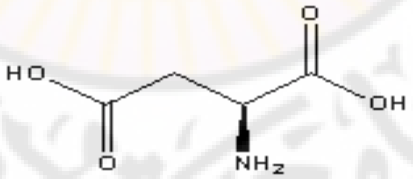
Scientists are unsure if this is a problem



Damascus University

Aspartic Acid

- ٤٠ % من الأسبارتام تستقلب إلى حمض الأسبارتيك ويسبب في الجسم آثاراً مشابهة للآثار التي يحدثها مركب غلوتامات أحادية الصوديوم حيث يسبب متلازمة المطعم الصيني.



Damascus University

- يستخدم الأسبارتام في تحلية المشروبات الغازية المخصصة لمرضى الحمية وفي العلكة وحبوب الإفطار والفيتامينات كما يمكن أن يستخدم مع بعض الأدوية المرة لتقنيع طعمها.
- يعاير بـ HPLC كما يعطي لوناً مميزاً مع النهدرين نظراً لاحتوائه حموض أمينية.

Damascus University

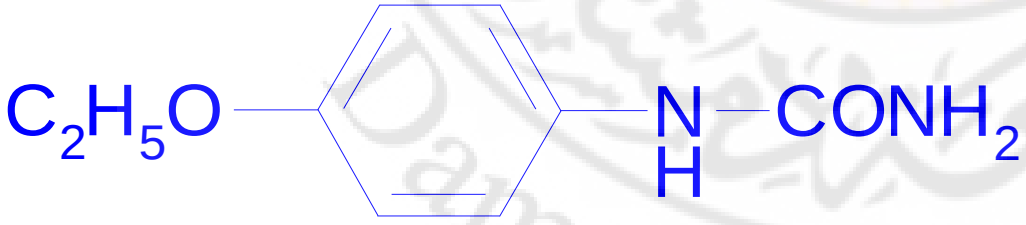
Products Containing Aspartame

- Diet Soda
- Chewing Gum
- Breakfast cereals
- Vitamins
- Drugs

الدولسين Dulcin:

اسمه بارا ايتوكسي فينيل البولة وهو يملك طعما حلواً فقط عندما تكون مجموعة الايتوكسي في الموقع بارا بالنسبة للبولة أما في الموقعين اورتو وميتا فلا يملك أي طعم حلو.

يستقلب في الجسم إلى أمينوفينول والبولة مسبباً خراجاً كبدياً ولذلك فقد منع استخدامه.

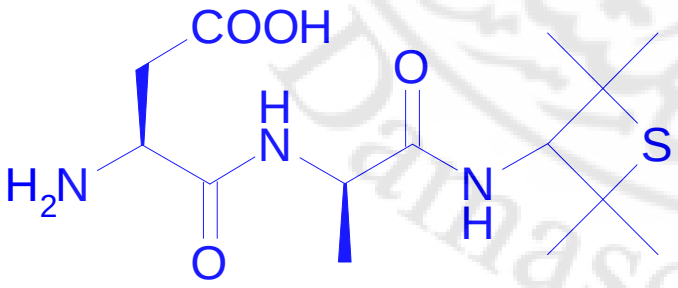


Dulcin

Damascus University

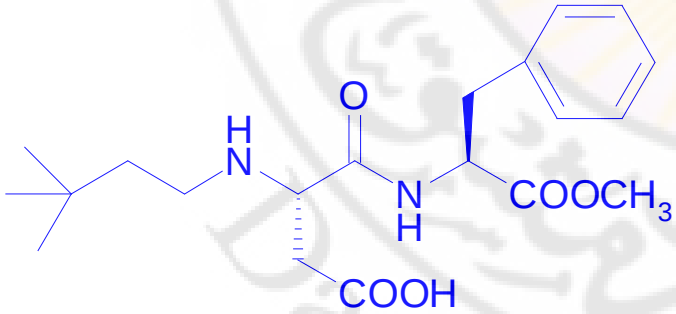
الأليتام:

- تم اجراء تعديلات على الأسبارتام فتم الإبقاء على حمض الأسبارتيك واستبدل بالفينيل ألانين الألانين D كما أضيف جذر تترا ميتيل ميتان.
- يمكن استخدامه من مرضى PKU .
- ثباته أفضل من الأسبارتام.
- قدرته المحلية ٢٠٠٠ مرة أكثر من السكاروز.
- يمكن أن يولد بالشرابات طعماً غير مقبول لذلك يضاف إليه مركب آخر لستر هذا الطعم.

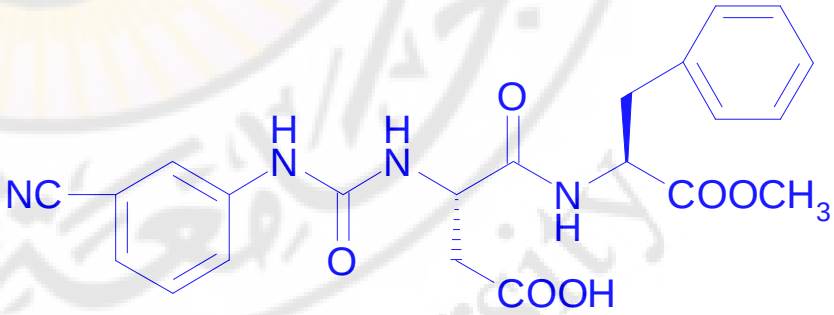


Alitame

السوبر أسبارتام : من التعديلات الأخرى التي أجريت على الأسبارتام الإبقاء على حمض الأسبارتيك والفينيل ألانين والإستر الميتيلي لكن مع إضافة جذر R إلى المركب وهو سيانوفينيل وهذا أدى إلى تشكل السوبرأسبارتام والذي تبلغ قدرة تحليته ٨٠٠٠ مرة ضعف السكاروز وبهذا حتى لو تك تناوله من قبل مرضى PKU فإن المقادير الزهيدة منه لن تسبب مشاكل.



Neotam



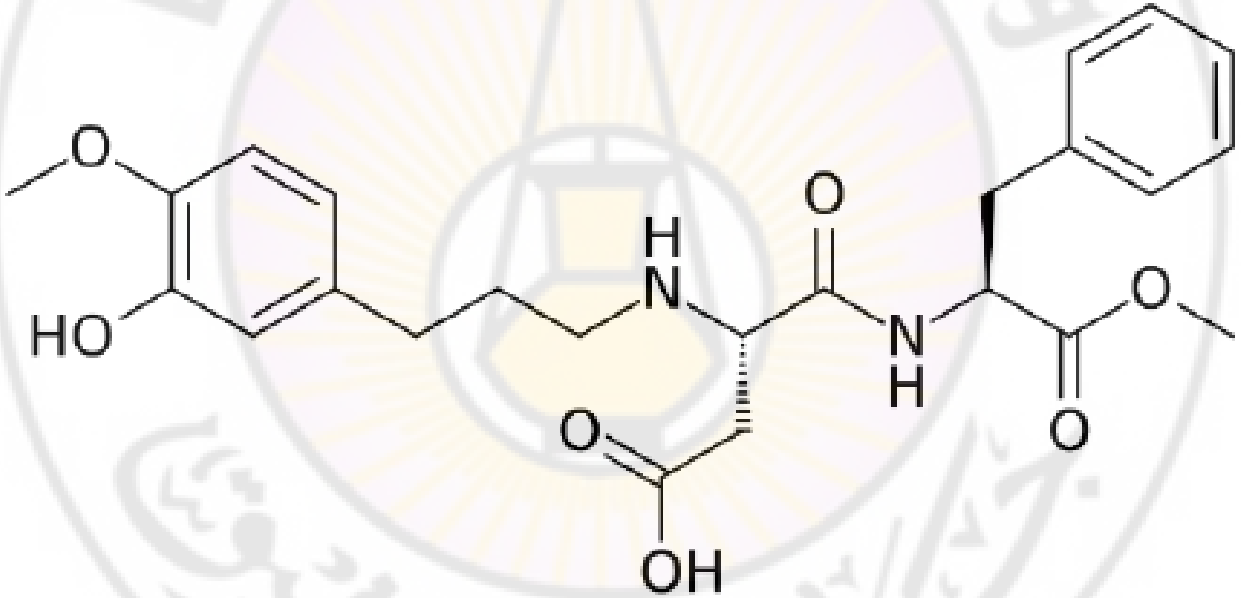
Superaspartame

النيوتام: تعديل آخر أجري على الأسبارتام بإضافة جذر إيتيل البوتيل

- يمكن إعطاؤه لمرضى PKU لأنه غير قابل للتدرك
- مازالت الدراسات تجرى عليه من حيث السمية

Damascus University

Damascus University

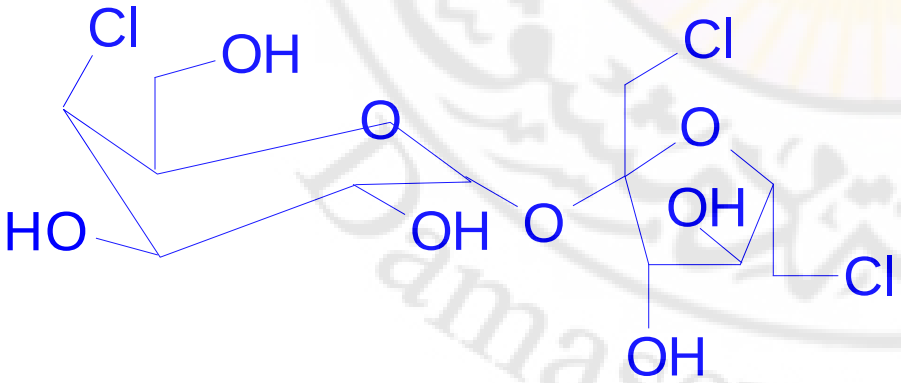


Advantame

Damascus University

السوكرالوز Sucralose: مشتق من السكروز وينتج عن إدخال ٣ ذرات كلور إلى السكروز بدلاً من ٣ وظائف غولية.

- يمتلك قدرة محلية أعلى بـ ٦٠٠ مرة من السكروز.
- يدعى أيضاً TGS اختصاراً لـ Trichlorogalactosucrose.
- لا يستقلب في الجسم وبالتالي لا يعطي طاقة.
- يسوق تجارياً باسم Splenda.



Sucralose

Damascus University

Sweeteners Daily Intake

Sweetener	Acceptable Daily Intake	Estimated Daily Intake
Acesulfame Potassium	15	5.2
Saccharin	5	0.83
Aspartame	**50**	**8.7**
Sucralose	5	1.6
Neotame	18	0.1

Damascus University

Colors الملونات

Dr. Lina Soubh

Damascus University

التعريف

- هي مواد تملك قدرة صباغيه عالية وممكن أن تكون ذات مصدر نباتي أو حيواني أو معدني أو كيميائي.

يعد لون الغذاء عاملاً هاماً في تقبله لدى المستهلك ويرتبط اللون دائماً بالطعم

(اللون الأصفر لليمون، الأحمر للفريز، البني للشوكولا).

Damascus University

تخيل أنك خيرت بين منتجين لعصير البرتقال الصنعي، أحدهما لونه باهت والآخر لونه لون البرتقال بفضل ملون التارترازين، أيهما ستختار وأيهما ستعتقد أنه أفضل مذاقاً؟ من هذا المبدأ ندرك الأهمية الكبيرة للملونات في الأغذية.

Damascus University

الملونات المنحلة بالماء (الصبغات) (Dyes)

- منحلة بالماء
- يظهر اللون فور انحلالها
- ثابتة عموماً تجاه الحرارة والضوء
- يتناسب اللون الناتج طرداً مع التركيز

Damascus University

الملونات غير المنحلة بالماء (Lakes)

- يتم تصنيعها انطلاقاً من الصبغات وجعلها غير منحلة بتحميلها على الألومين وهي تضاف للأغذية التي لا تمتلك محتوى عال من الماء.
- لا تتناسب هنا شدة اللون مع التركيز.

Damascus University

تصنيف الملونات

تصنف الملونات إما حسب المنشأ:

- ملونات طبيعية (كاروتينات، كلوروفيل، الكزانتينات، الأناتو، الورص، العصفر، مستخلص الشوندر الأحمر)
- ملونات معدنية (أكاسيد الحديد)
- ملونات نصف صنعية (ألوان الكراميل)
- ملونات صنعية (التارترازين، أصفر غروب الشمس)

Damascus University

تصنيف الملونات

أو حسب اللون:

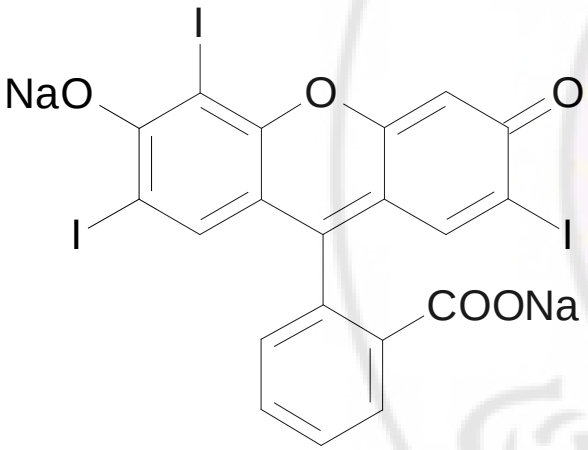
- أحمر (الأمارانت، البونسو ٤ آر، الاريتروزين)
- أصفر (تارترازين، أصفر الكينولينين، ريبوفلافين)
- برتقالي (أصفر غروب الشمس، الكاروتينات)
- أزرق (الأزرق البراق، الأنديغوتين)
- أخضر (الكلوروفيل، الأخضر الثابت)
- بني (ألوان الكراميل)
- أسود (الأسود البراق)
-

تصنيف الملونات

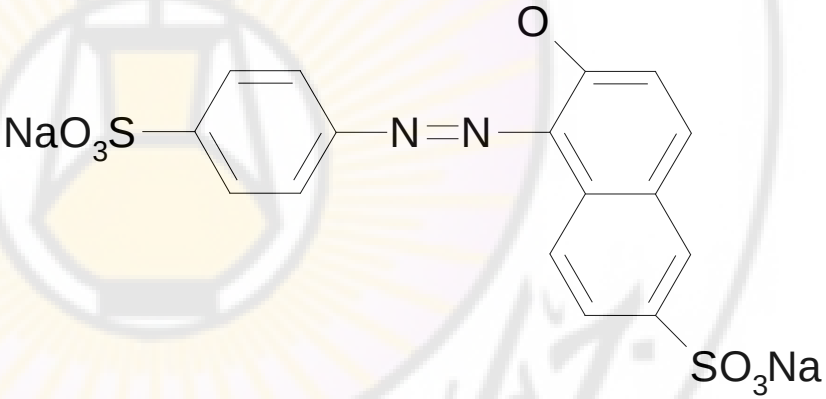
أو حسب الطبيعة الكيميائية:

- زمرة وحيدة الآزو (أصفر غروب الشمس، البونسو ٤ آر، الازوربين، التارترازين، الأمارانت)
- ثنائية الآزو (الأسود البراق)
- مشتقات الكزانتين (الاريتروزين)
- ثلاثي آريل الميتان (الأزرق البراق، الأخضر الثابت)
- الملونات الكينوليئينية (أصفر الكينوليئين)
- زمرة الكاروتينات(كاروتين، كانتاكزانتين)
- زمرة الملونات المعدنية (ثاني أكسيد التيتان، أكاسيد الحديد)

صيغة بعض الملونات



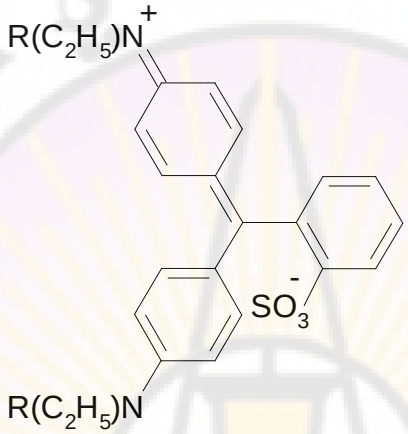
Erythrosine
(E 127)



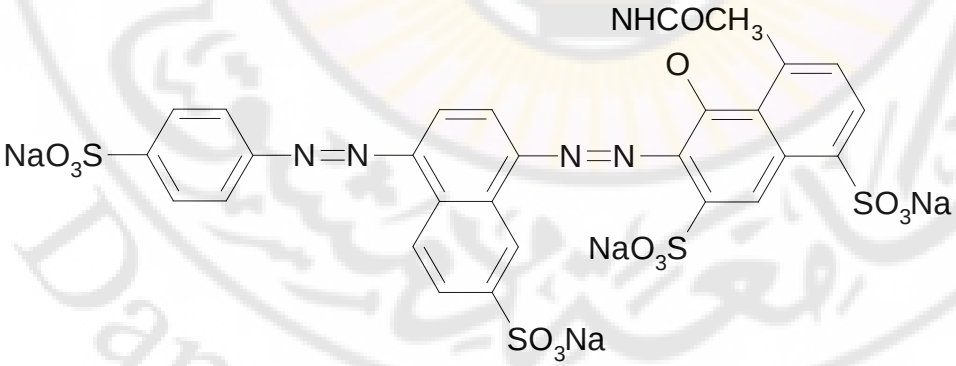
Sunset yellow
(E 110)

Damascus University

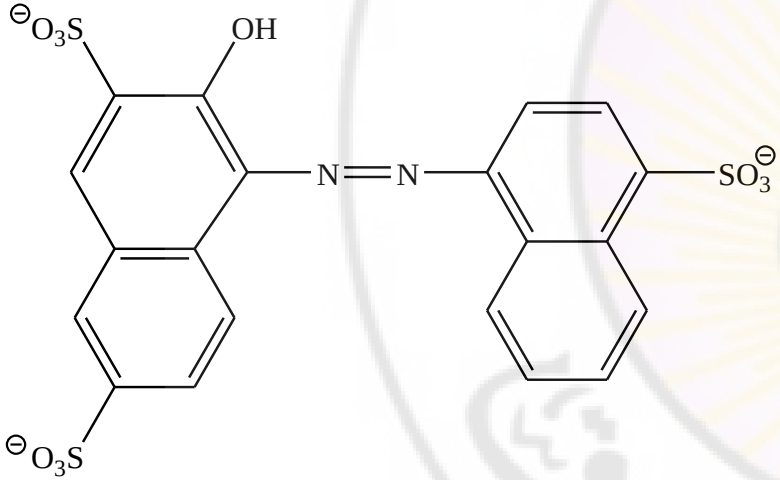
صيغة بعض الملونات



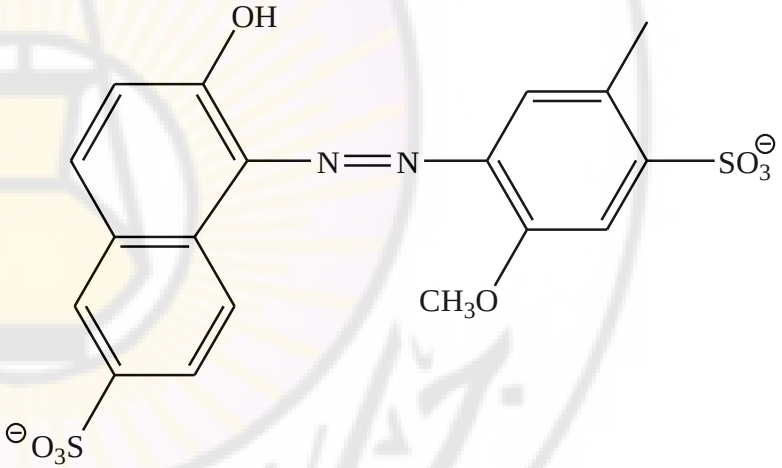
Brilliant blue



Black BN
(E 151)



Amaranth



Allura

Damascus University

التصنيف الكيميائي Chemical Classification of Dyes للصبغات

CAROTENOIDS الكاروتونئيدات

- Carotene, Cantaxanthine

NATURAL PIGMENTS الأصبغة الطبيعية

- Chlorophyll, red beet أحمر الشمندر.....

MONO – AZO GROUP مجموعة وحيدة الآزو

- Sunset yellow أصفرغروب الشمس , tartrazin, Amarant, Aozurbin, Ponceau 4R

DI - AZO GROUP مجموعة ثنائية الآزو

- Black brilliant الأسود اللماع

INDIGOTINE GROUP مجموعة الانديغوتين

- Indigotine

Damascus University

Chemical Classification of Dyes

GROUP OF XANTHINE DERIVATIVES مجموعة مشتقات الكزانتين
- Erythrosine الاريتروزين

GROUP OF TRI-ARIEL METHANE مجموعة ثلاثي آريل الميتان
- Blue brilliant الزرق اللماع
- firm green FCF الأخضر الثابت

GROUP OF QUINOLINE مجموعة الكينولئين
- Yellow quinolin أصفر الكينولئين

METAL COLOR الملونات المعدنية
- Titanium dioxide, iron oxides, Hydro or no Hydro

Damascus University

تصنيف الملونات

أو حسب التأثير السمي:

الملونات الممنوع استخدامها في الأغذية: الفلوروسيئين، أصفر الزبد، الرودامين B ، الفوكسين، بونسو 3R ، بونسو 5X ، سودان I ، أصفر AB، برتقالي SS

Damascus University

Regulation of Color Additives

تنظيم المضافات اللونية

سمحت الـ FDA ببعض الصبغات للاستخدام في الأغذية، صنفتها في مجموعتين الأولى FD&C أي المسموح بها في الغذاء والأدوية ومواد التجميل والثانية D&C أي المسموح بها في الأدوية ومواد التجميل.

Damascus University

Regulation of Color Additives

الملونات التي سمحت بها الـ FDA في الغذاء سبعة

2 reds (#3 and #40)

2 blues (#1 and #2)

2 yellows (#5 and #6)

1 green (#3)

٧

Damascus University

LISTING OF COLOR SUBJECT TO CERTIFICATION (21CFR74)

Blue #1 (Brilliant blue)
Blue #2 (Indigotine)
Green #3 (Fast green)
Yellow #5 (Tartrazine)
Yellow #6 (Sunset yellow)
Red #3 (Erythrosine)
Red #40 (Allura red)
Orange B
Citrus Red #2

Damascus University

Table 10.3 Food colorings certified and commonly used in the U.S.

Official name	Common name	Hue	Common food uses
FD&C Blue No. 1	Brilliant Blue FCF	Bright blue	Beverages, dairy product powders, jellies, confections, condiments, icings, syrups, extracts
FD&C Blue No. 2	Indigotine	Royal blue	Baked goods, cereals, snack foods, ice cream, confections, cherries
FD&C Green No. 3	Fast Green FCF	Sea green	Beverages, puddings, ice cream, sherbet, cherries, confections, baked goods, dairy products
FD&C Red No. 40	Allura Red AC	Orange-red	Gelatins, puddings, dairy products, confections, beverages, condiments

Damascus University

Table 10.3 Food colorings certified and commonly used in the U.S.

Official name	Common name	Hue	Common food uses
FD&C Red No. 3	Erythrosine	Cherry-red	Cherries in fruit cocktail and in canned fruits for salads, confections, baked goods, dairy products, snack foods
FD&C Yellow No. 5	Tartrazine	Lemon yellow	Custards, beverages, ice cream, confections, preserves, cereals
FD&C Yellow No. 6	Sunset Yellow	Orange	Cereals, baked goods, snack foods, ice cream, beverages, dessert powders, confections

Source: U.S. FDA website www.cfsan.fda.gov/~lrd/colorfac.html

Damascus University

FD&C Red #2 can provoke asthma,

eczema and hyperactivity; it caused birth defects and fetal deaths in some animal tests, possibly also

cancer; banned in the USA, Russia, Austria and Norway and other countries

FD&C Red #40 Allura,

allura red has also been connected with cancer in mice; banned in Denmark, Belgium, France, Germany,

Switzerland, Sweden

Damascus University

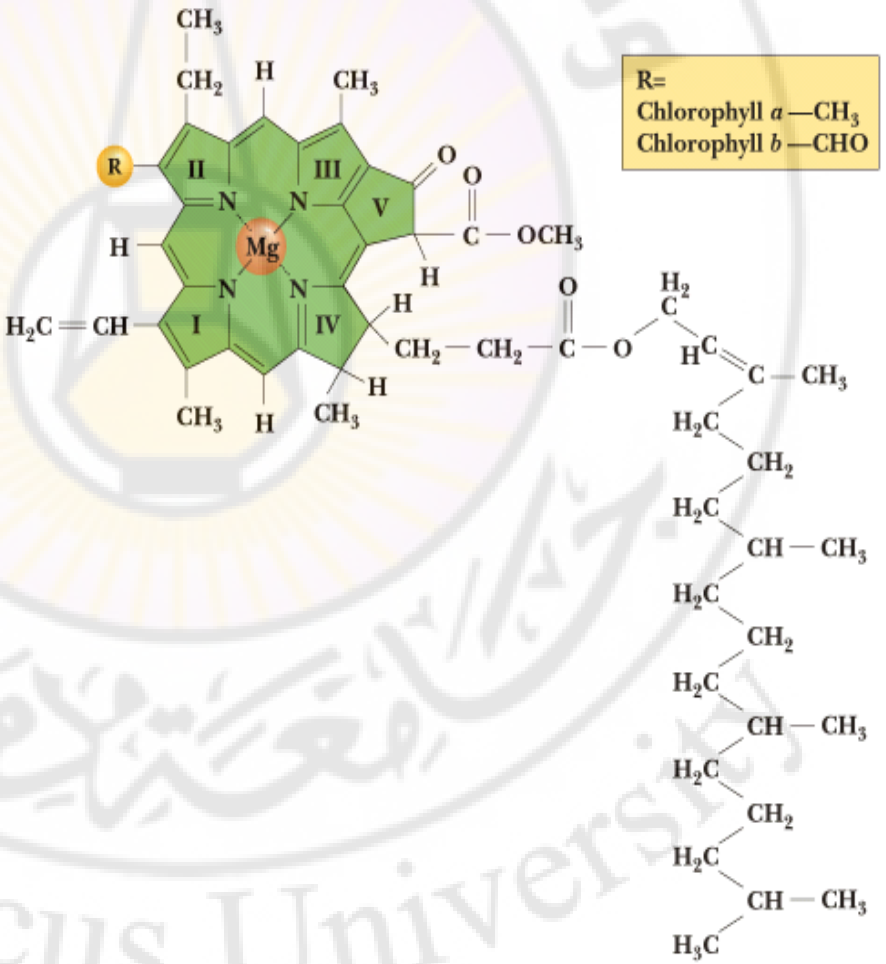
الأصبغة النباتية Plant Pigments

Chlorophyll

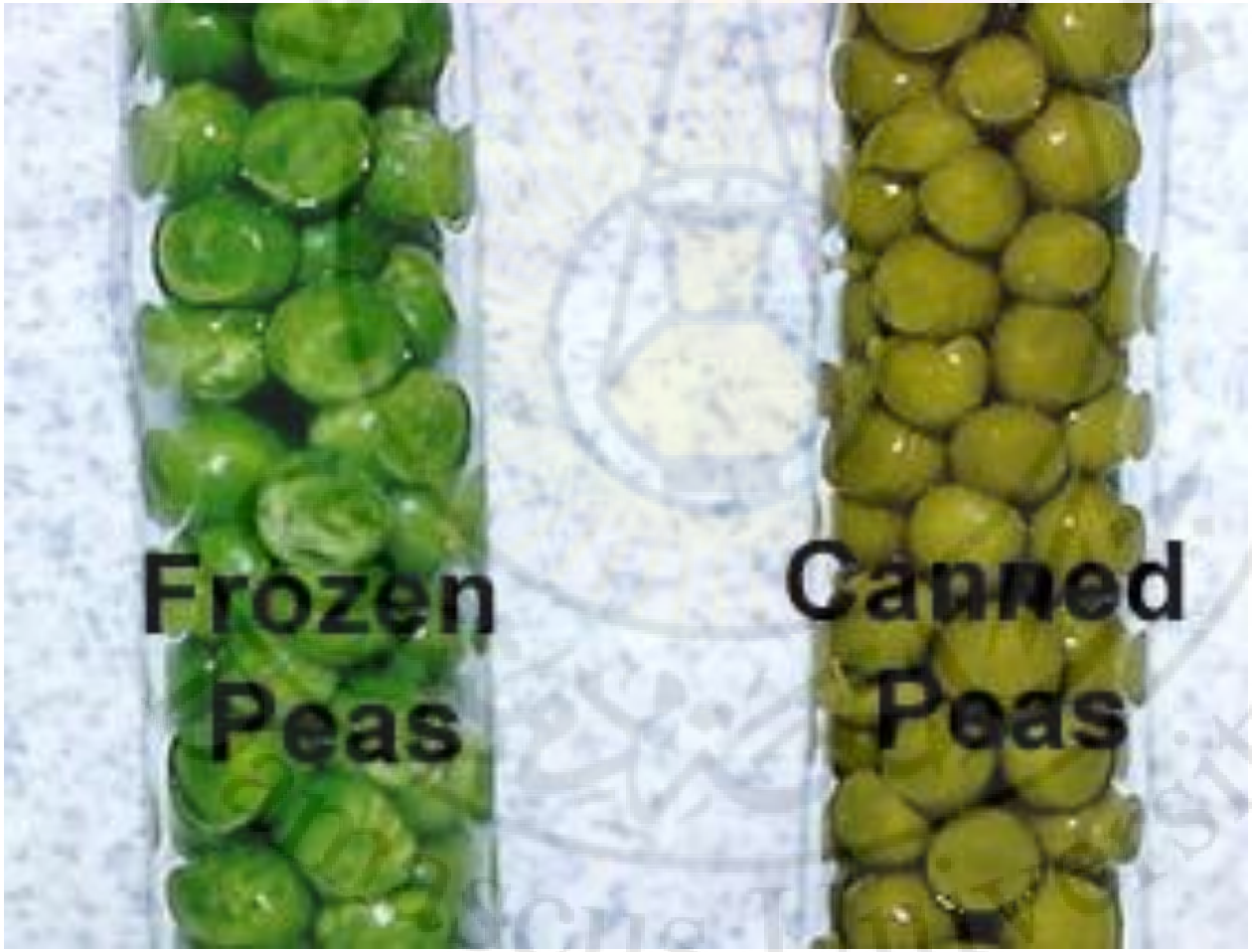
Carotenoids

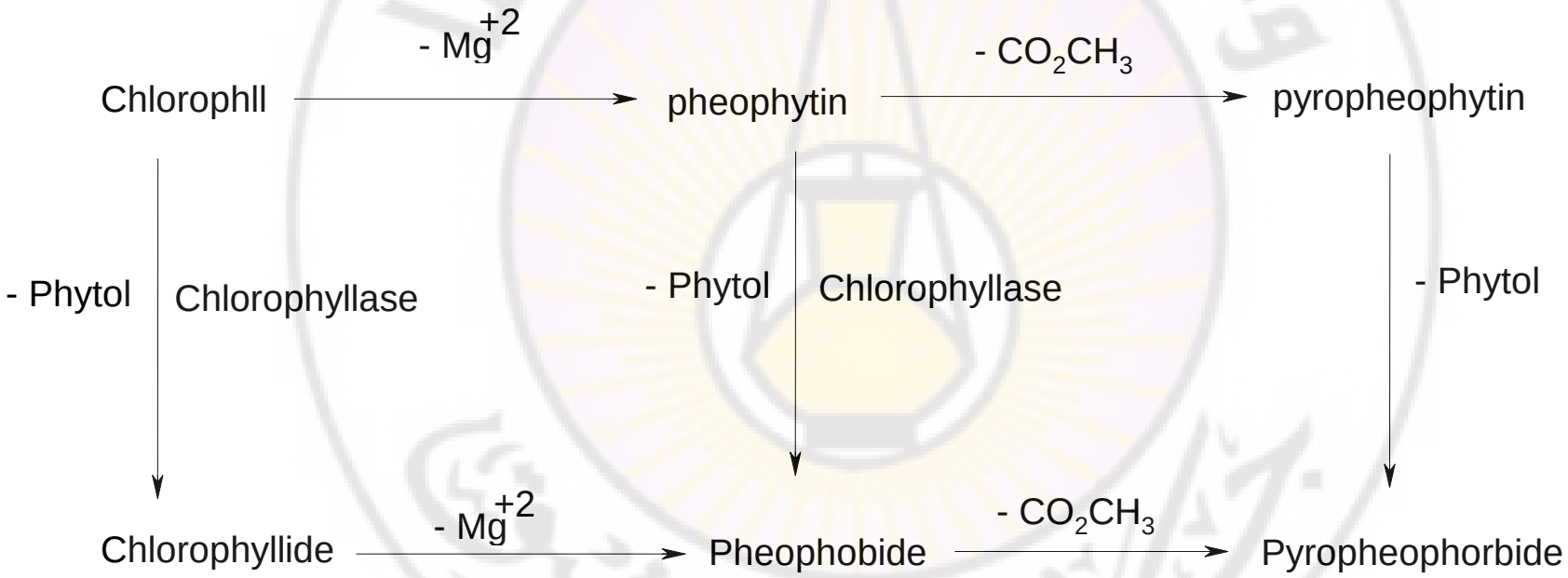
Damascus University

CHLOROPHYLLS



Damascus University


Frozen
Peas
Canned
Peas



Damascus University

Degradation of Chlorophyll
تدرك الكلوروفيل

بتأثير الحرارة يفقد المغنزيوم فيعطي الفيوفيتين

CHLOROPHYLL – effects of heating

heating → loss of Mg^{++} → pheophytin

بتأثير الإنزيم تزول مجموعة الفيتول

CHLOROPHYLL – effects of enzymes

chlorophyllase – removes the phytol group (even under conditions of frozen storage)

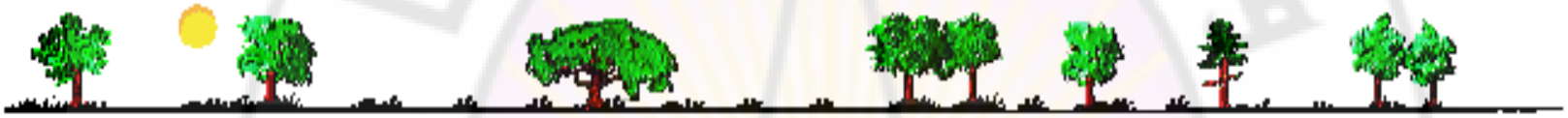
بتأثير الضوء والأكسجين يخضع للتدرك الضوئي ويصبح عديم اللون بشكل غير قابل للعودة

CHLOROPHYLL – **effects of light and oxygen**

photodegradation → irreversible bleaching

استبدال المغنزيوم بالنحاس أو الزنك يعطي معقد أخضر ثابت بدرجات حموضة منخفضة

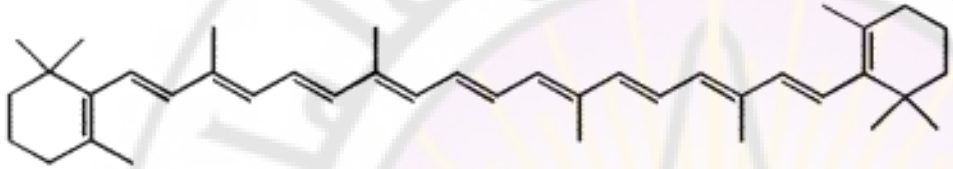
If Mg++ ion is replaced with either zinc or copper → stable **green** complex at low pH



Chlorophyll → Carotenoids

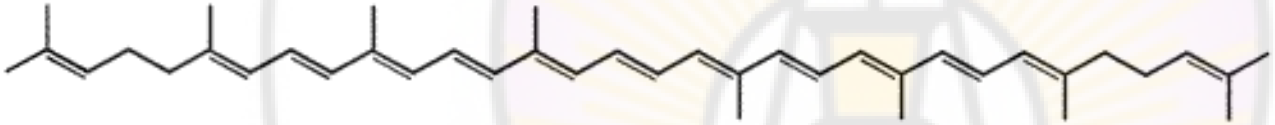
Damascus University

CAROTENOIDS

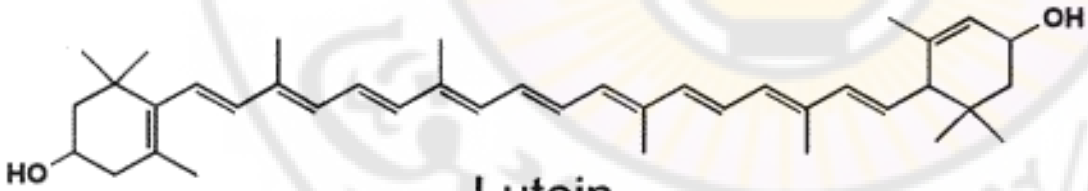


ß-Carotene

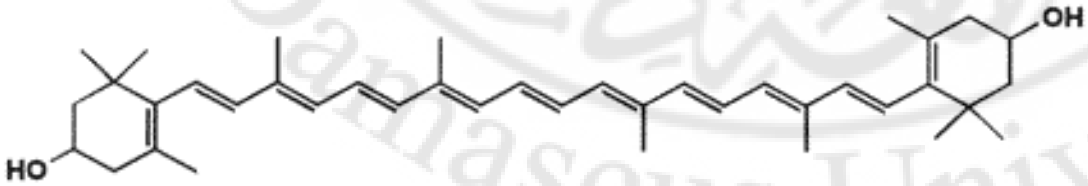
Carotenes



Lycopene



Lutein



Zeaxanthin

Hydroxy-
Carotenoids
or
Xanthophylls

Damascus University

Carotenoids الكاروتونئيدات

تتمتع بالخصائص التالية:

- ❖ مركبات ملونة طبيعية غير منحلة في الماء ومنحلة بالدسم، والمحلات العضوية كالإيتانول والكلوروفورم والإيتر.
- ❖ تفقد لونها سريعاً بالضوء والتعرض لأوكسجين الجو.
- ❖ غير ثابتة في الحموض كحمض الكبريت.
- ❖ طليعة للفيتامين A.
- ❖ توجد الكاروتونئيدات في نمطين رئيسين:
  - مركبات ذات سلاسل هيدروكربونية تدعى الكاروتينات
  - مركبات تمتلك وظيفة هيدروكسي OH تدعى كزانتوفيلات *xanthophylls*

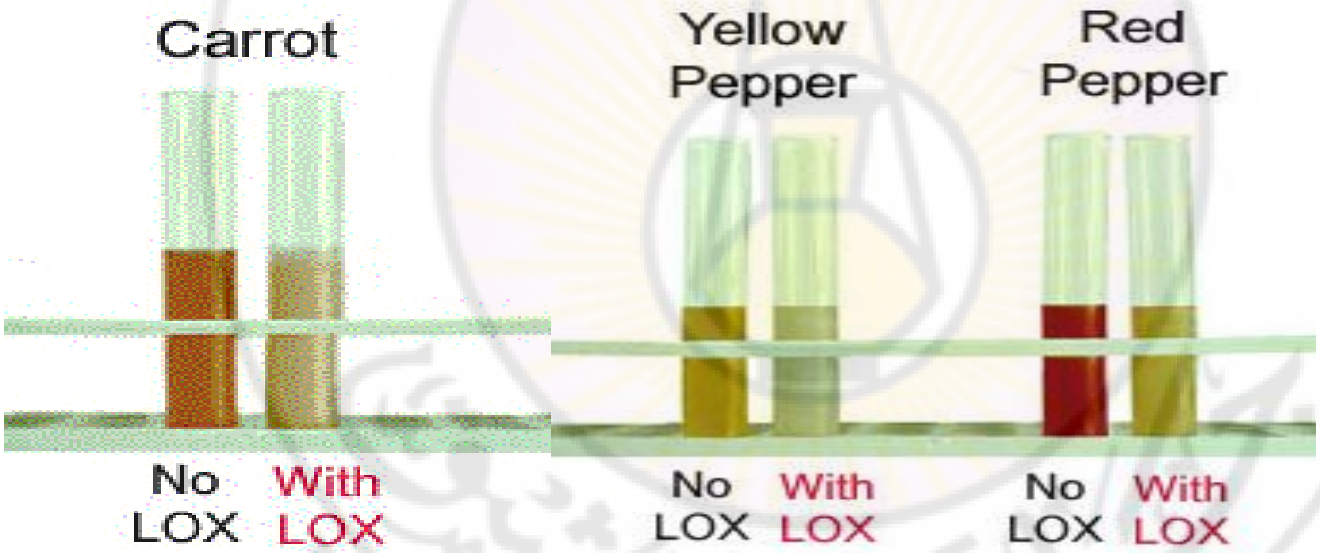
Damascus University

processing CAROTENOIDS: Effects of

تأثير عمليات المعالجة على الكاروتونئيدات

- يؤدي التعليب إلى فقدان ١٠% من نشاط طليعة الفيتامين A لحدوث مصاوغة من الشكل المفروق Trans إلى الشكل cis .
- تخزين الجزر المجفف يؤدي إلى ظهور نكهة غير مستحبة بسبب أكسدة الكاروتين.
- يشكل الضوء والأكسجين عاملين رئيسين في تخرب الكاروتونئيدات بالأكسدة.
- يمكن لإنزيم الليبوكسيجيناز LOX أن يؤكسد الكاروتنوئيدات ولهذا يستعمل أحياناً لتبييض الدقيق.

Damascus University



Damascus University

Carrot Breeding

White	Orange	Purple-Orange	Red	Yellow
None	Carotene	Carotene Anthocyanin	Lycopene	Xanthophyll

Damascus University

الأنتوسيانينات Anthocyanins in Fruits and Flowers

What Are Anthocyanins?
ماهي الأنتوسيانينات؟

- هي أصبغ نباتية منحلة بالماء تبدي اختلاف بالألوان اعتماداً على الـ pH فتعطي لوناً أحمراً في الأوساط الحمضية ولوناً أزرقاً في الأوساط القلوية.
- يكثر وجودها في الفواكه وخصوصاً ذات اللون الأحمر أو البنفسجي كالفريز والملفوف الأحمر والتوت والعنب.
- هي مركبات فلافونوئيدية عديدة الفينول تحوي جزءاً سكرياً و جزءاً غير سكري وباختلاف الجزء السكري أو غير السكري ينتج مركبات عديدة.

Damascus University

Anthocyanins in the Foods We Eat

Common anthocyanin aglycones:

Delphinidin

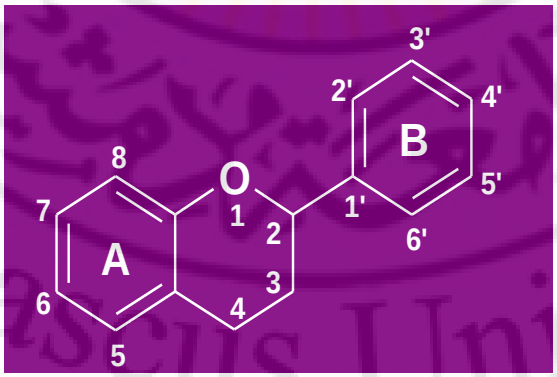
Cyanidin

Petunidin

Pelargonidin

Peonidin

Malvidin



Common sugar substitutions:

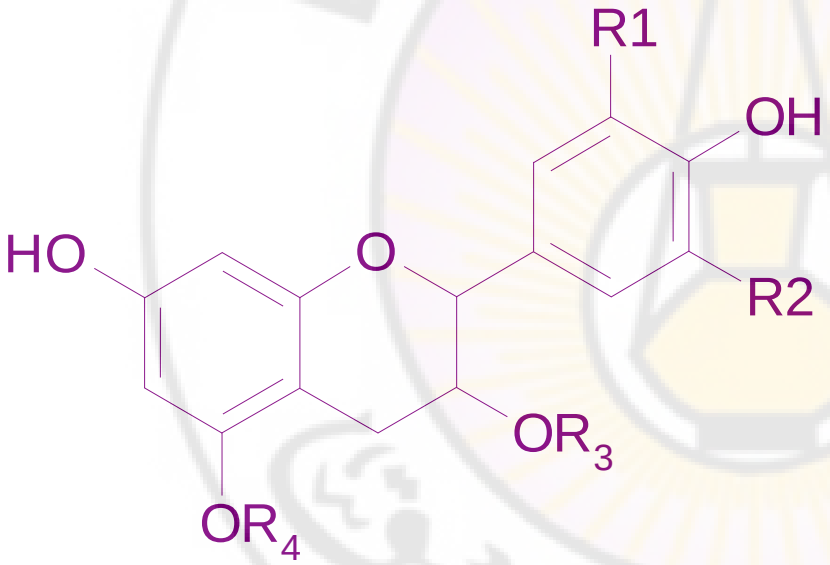
Glucose

Rhamnose

Galactose

Xylose

Arabinose



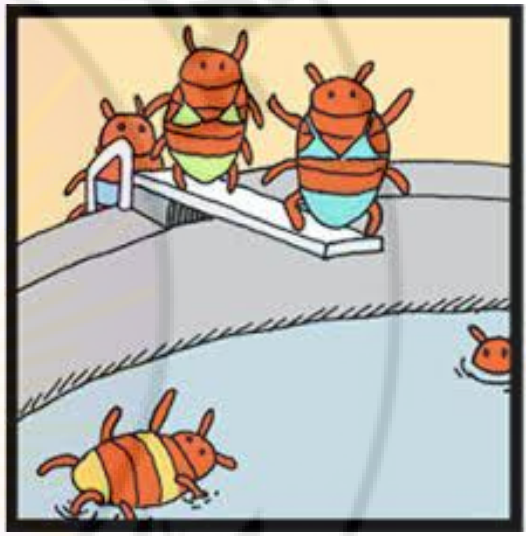
R_1 and R_2 = H, OH or OCH_3
R_3 = glycosyl
R_4 = H or golycosyl

Damascus University

Cochineal extract (red; carmine)
خلاصة الكوشنيل أو أحمر الكارمن

- ❖ يشتق حمض الكارمينيك من قشور حشرة من الخنافس (الدودة القرمزية) ويولد لوناً أحمراً أرجوانياً.
- ❖ تتغذى الدودة القرمزية على بعض أنواع الصبار في أمريكا لوسطى والجنوبية ويتم جمعها ونقعها في الماء الساخن لاستخلاص اللون
- ❖ أحمر الكارمن آمن وثابت بدرجات الـ pH المختلفة ودرجات الحرارة العالية

Shaanxi Undersun Biomedtech Co.,Ltd
Undersun Biomedtech
Cochineal
undersun.en.alibaba.com
Http://www.undersun.com.cn
HACCP
CQC
FDA
GMP



Natural?

Damascus University

الملونات بالملامسة

- بنفسجية الميتيل Methyl violete
- فيولامين Violamine R

Damascus University

الشروط الواجب توافرها في الملون

- أن لا يستخدم لستر عيب في الغذاء
- ألا يستخدم لإعطاء قيمة ظاهرية أكثر من القيمة الحقيقية
- أن يكون ثابت
- أن لا يتفاعل مع مكونات الغذاء أو مواد التعبئة
- ألا يعطي مستقلبات ضارة بالصحة
- أن يكون مأمون الاستخدام في المقادير الموصى بها
- أن يكون سهل التطبيق

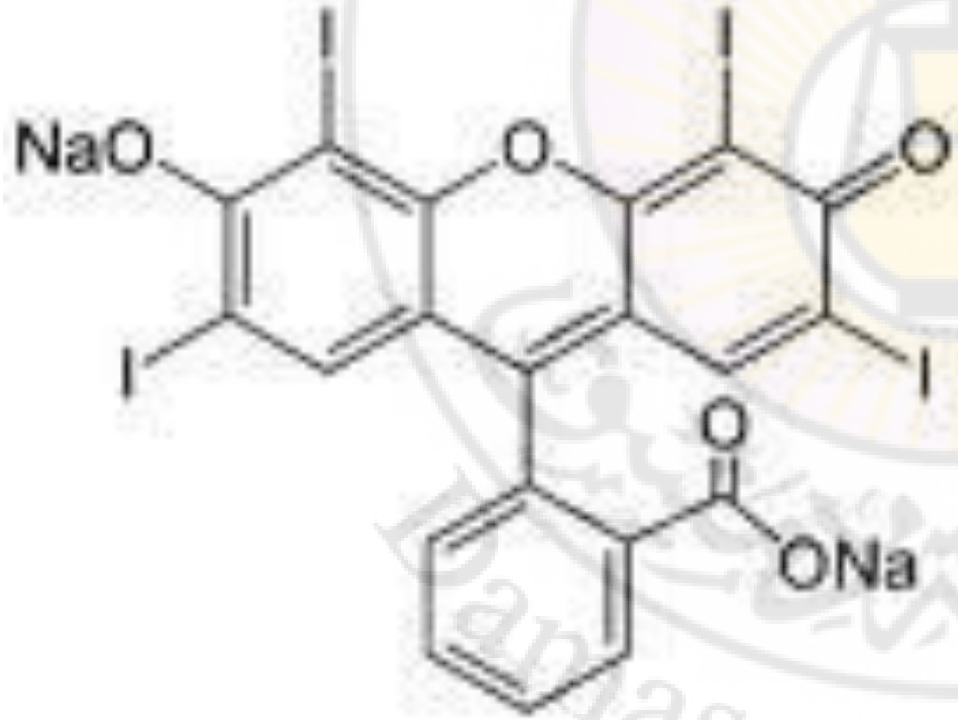
Damascus University

بعض التأثيرات غير المرغوبة للملونات

- التداخل مع العبوة: الاريتروزين + القصدير يعطي الفلوروسئين
- التاثير المسبب للحساسية: التارترازين وأصفر غروب الشمس عند الأطفال
- التأثير عند الاستخدام المديد: الاريتروزين يؤدي إلى التضخم والكارسينوما في الغدة الدرقية
- تشكيل مستقلبات سامة: مثل أصفر الزبد والبونسو 3R التي تعطي مستقلبات مسرطنة
- الآثار الناتجة عن سوء التحضير: مثل الكراميل المحضر بطريق الأمونياك زيادته تؤدي إلى تأثيرات على الجملة العصبية المركزية
- عدم نقاء الملون (حيث يكون مشوباً ببعض المعادن الثقيلة)

Damascus University

Structure Effect

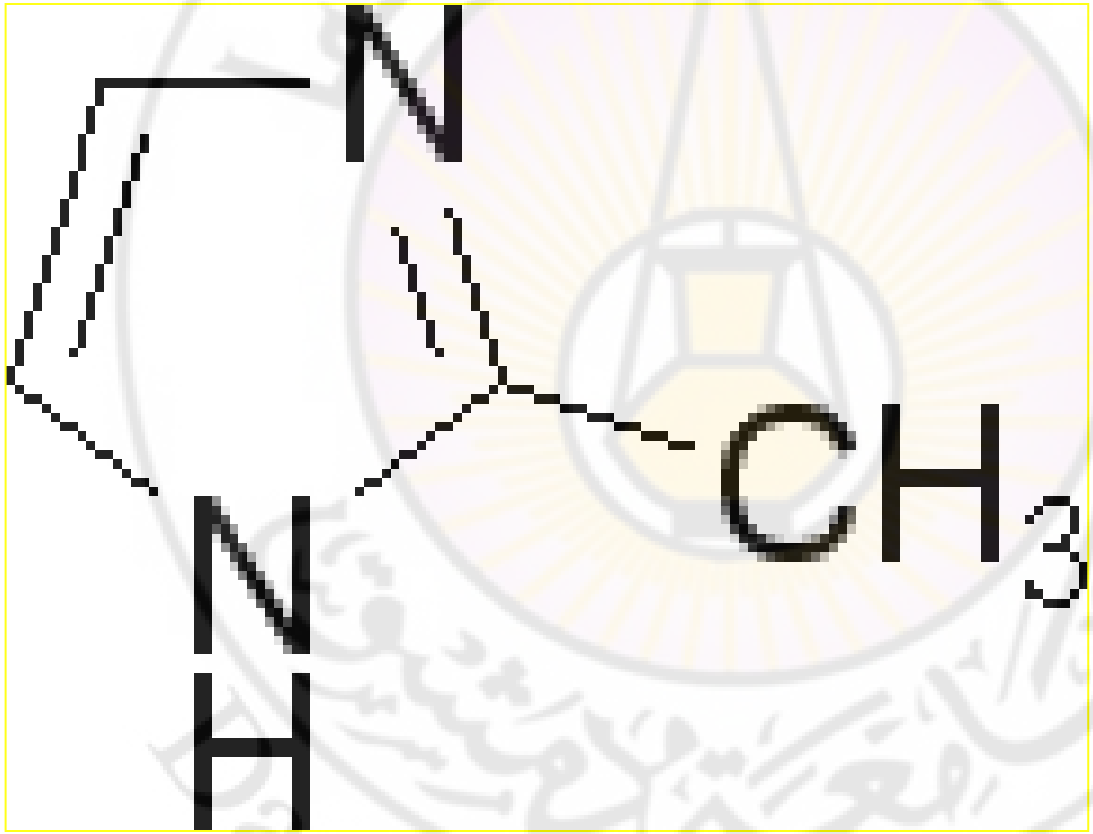


- Erythrosine E127
- A special case-

بينت الدراسات أن استخدام جرعات عالية لفترات طويلة يمكن أن يحرض سرطان الغدة الدرقية عند الجرذان.

Damascus University

Impurity of Dyes

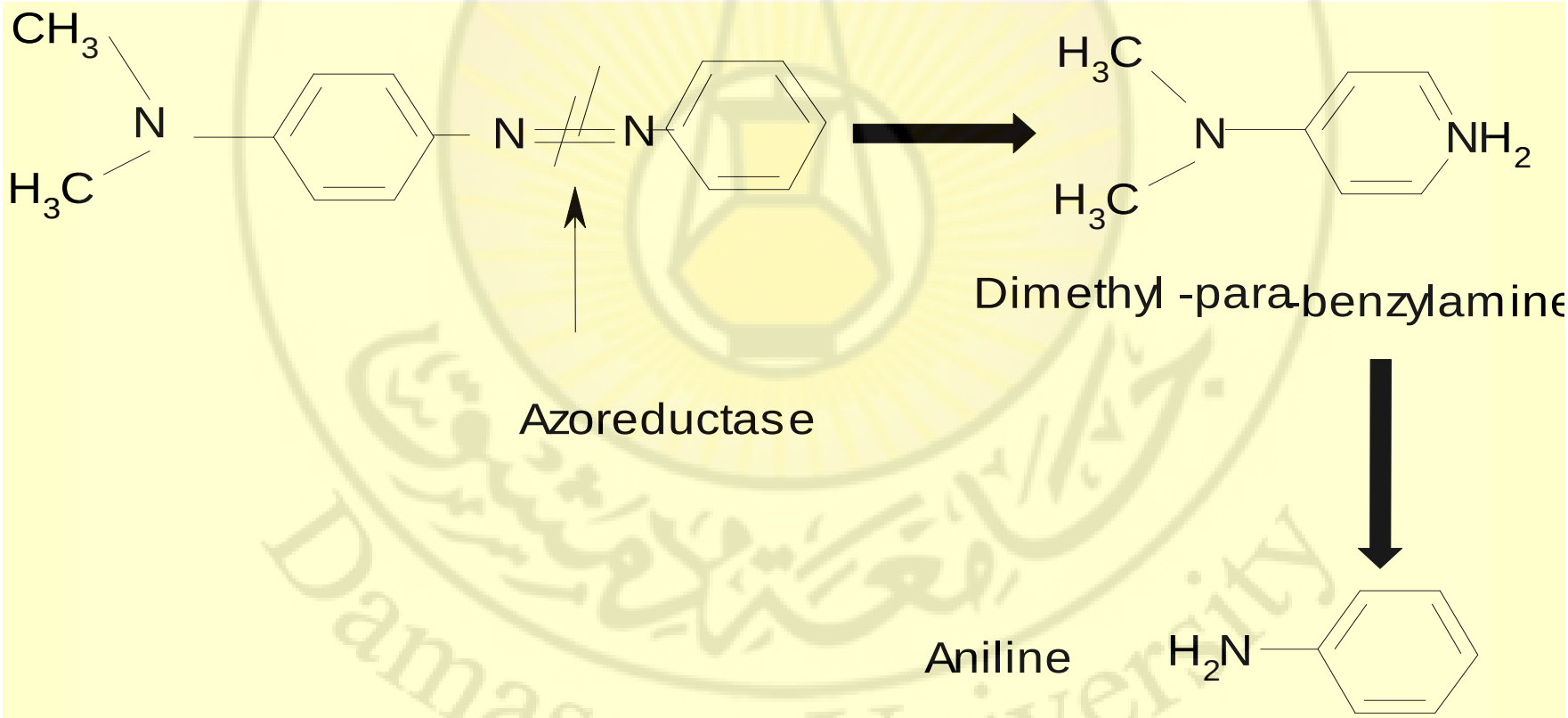


4-methyl imidazole

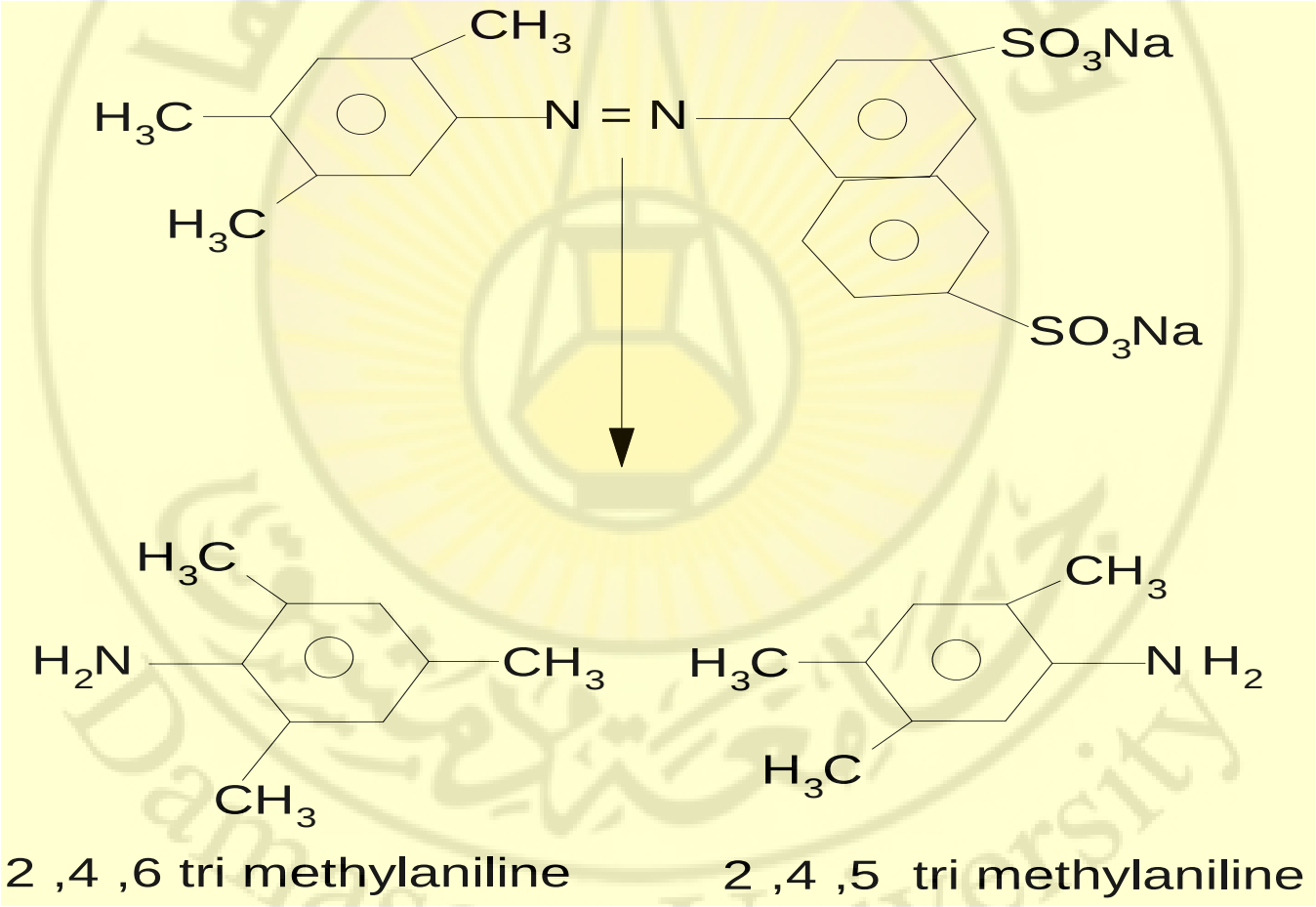
Damascus University

Formation of Toxic Substances
تشكيل مستقلبات سامة

- Azo -Dyes Metabolites



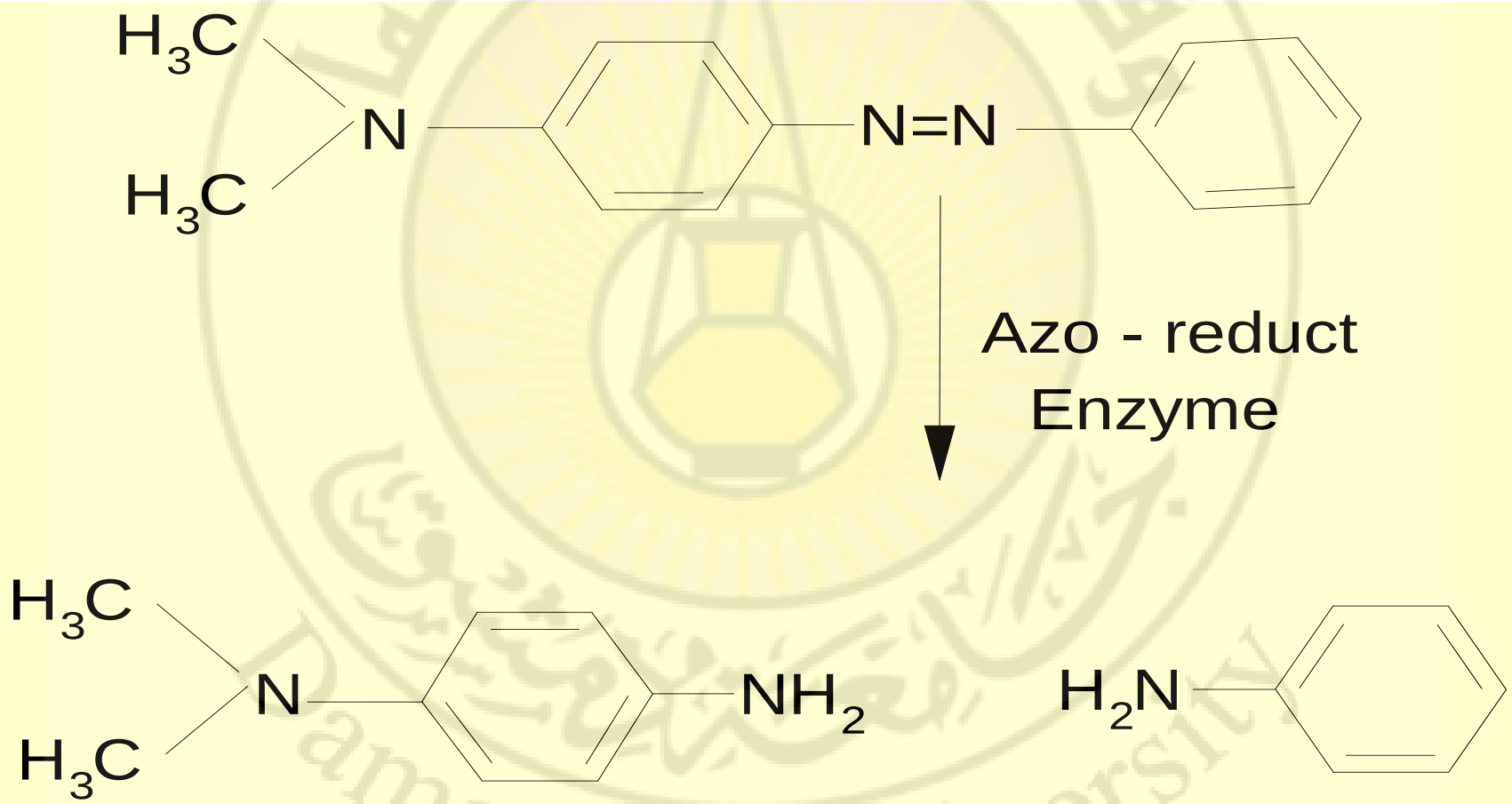
Ponceau 3 R Transfer



Mezidine

Soumidine

Metabolite of yellow butter



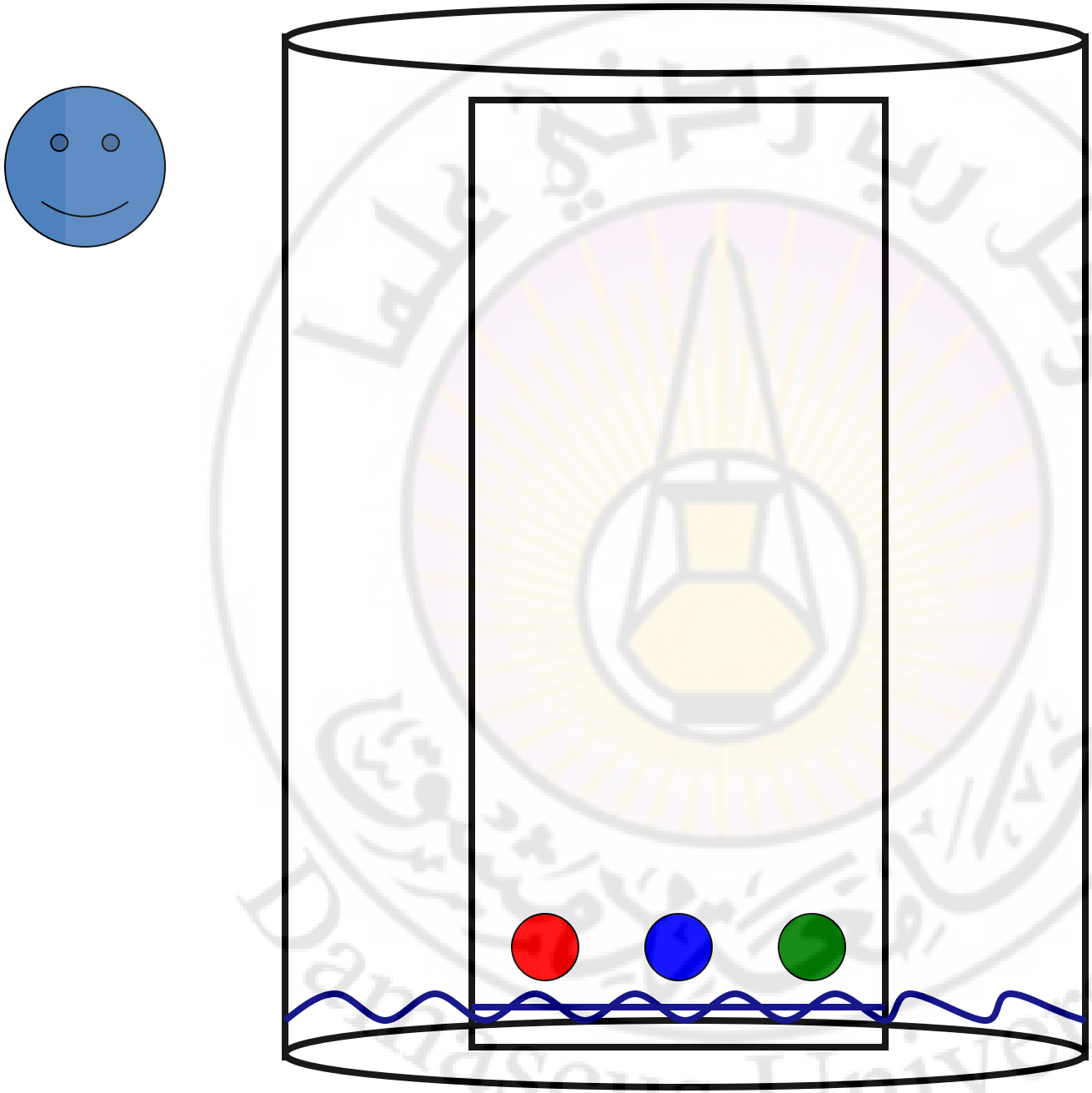
Di methyl - para - benzylamine

Aniline

المعايرة Analysis

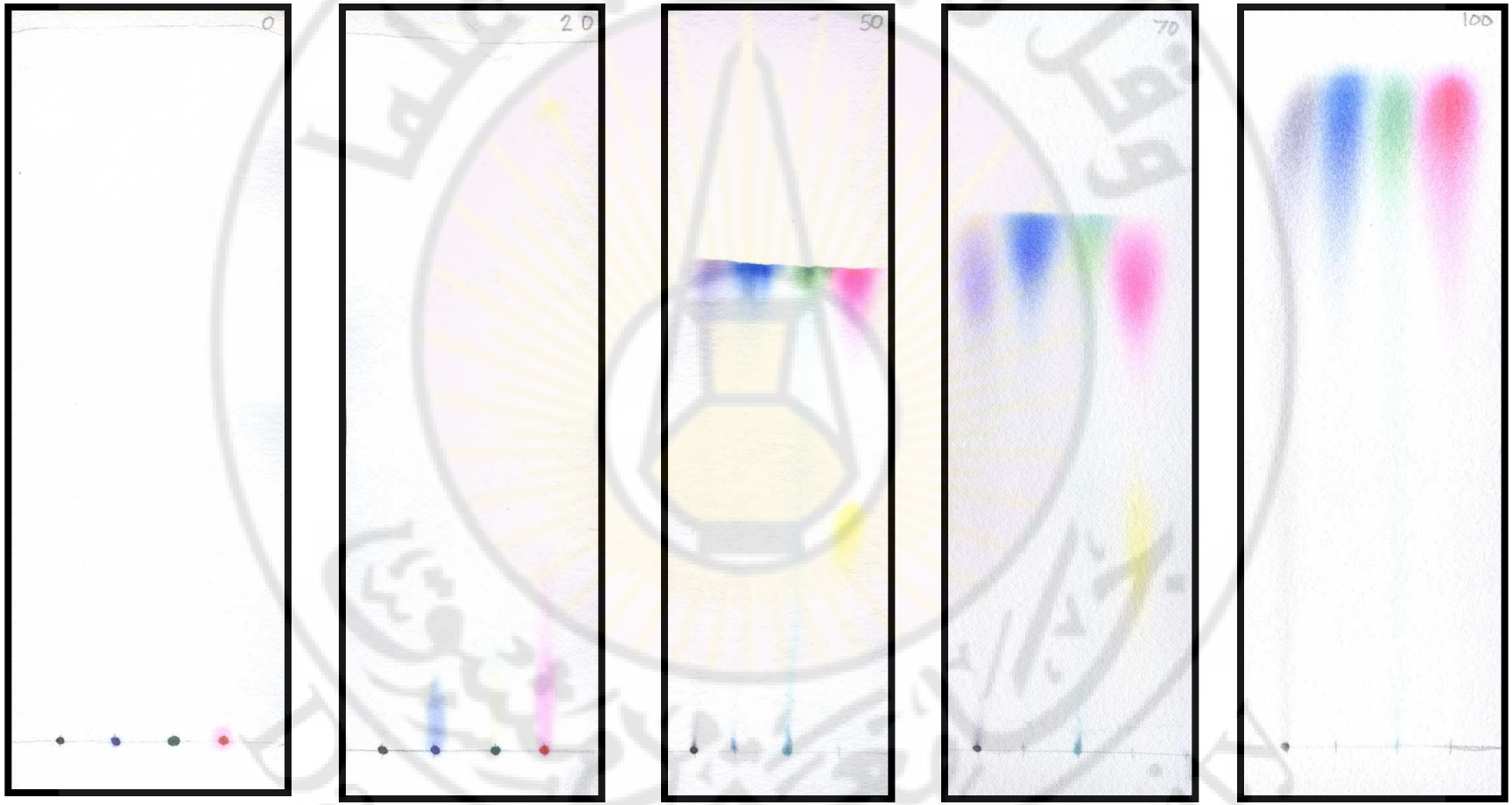
- Extraction
- Chromatography TL

Damascus University



Damascus University

Observing the Chromatograms

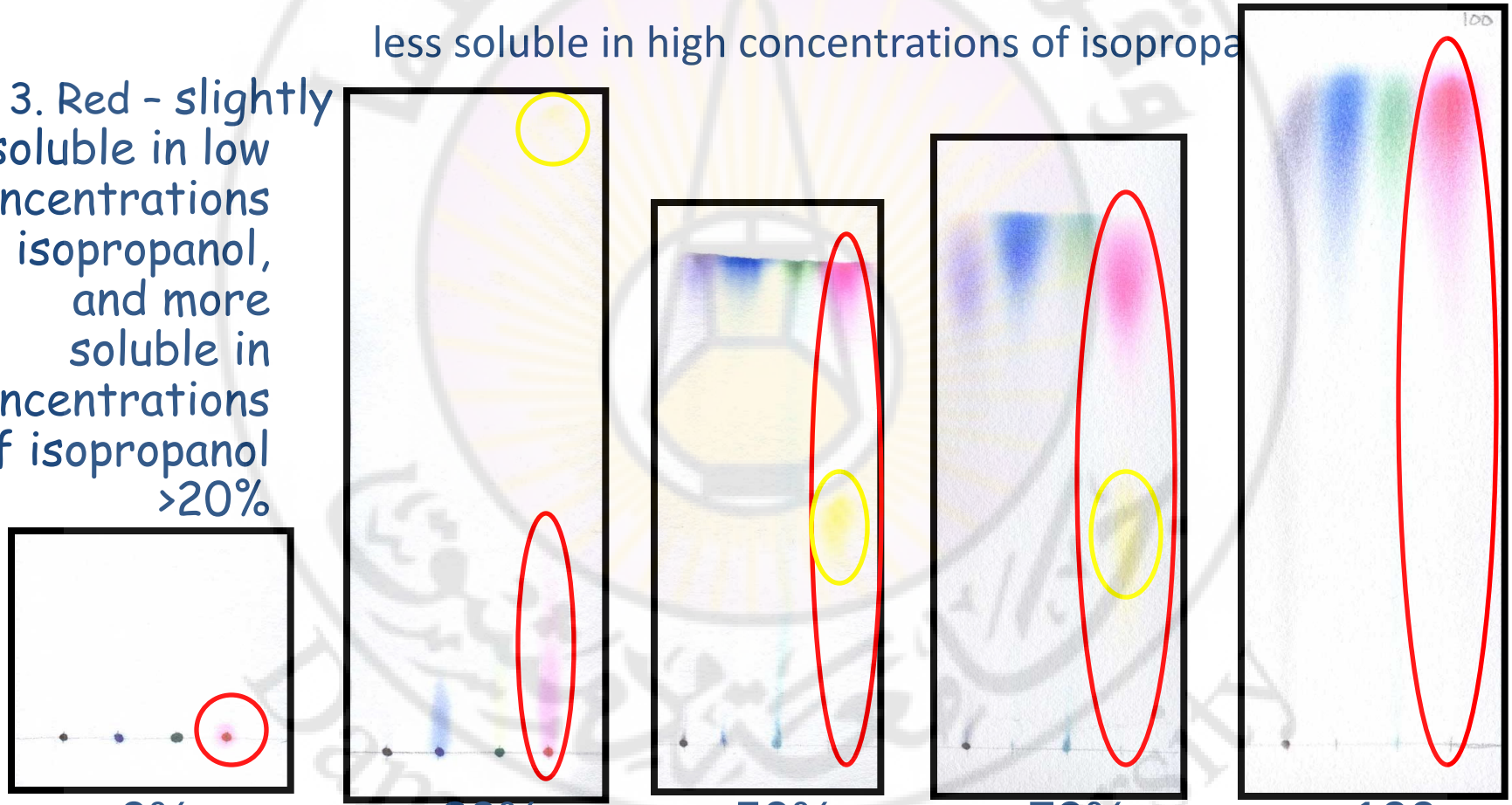


0% 20% 50% 70% 100%

Concentration of Isopropanol

Red Dye

1. Dyes separated – red and yellow
2. Yellow –soluble in low concentrations of isopropanol and less soluble in high concentrations of isopropa
3. Red - slightly soluble in low concentrations of isopropanol, and more soluble in concentrations of isopropanol >20%



0% 20% 50% 70% 100 %

Concentration of Isopropanol

الأنزيمات

Damascus University

التعريف

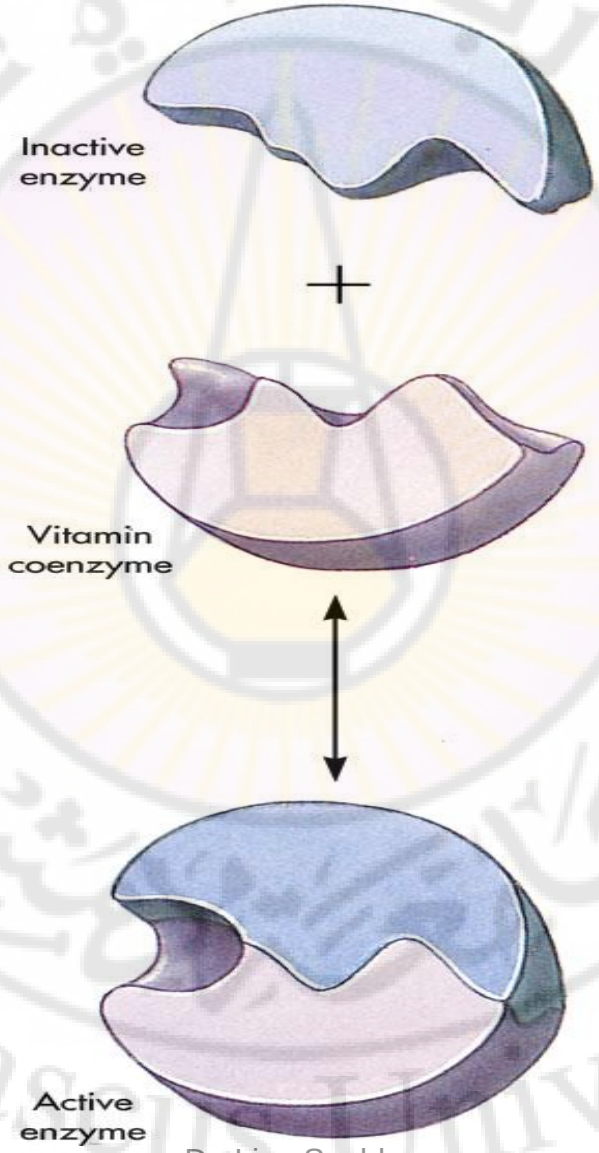
- الأنزيمات عبارة عن مواد مساعدة حيوية Biological catalyst بروتينية تفرزها الخلايا الحية وتعمل على الإسراع من التفاعل ولكنها لا تظهر في هذا التفاعل ولا تستهلك. وهكذا فالأنزيم لا يدخل في التفاعل ونفس الأنزيم يمكن أن يستخدم ثانية ليؤدي نفس التفاعل.

Structure of an enzyme

Contains both a protein called Apoenzyme and a nonprotein.

Nonprotein is either a coenzyme (usually a vitamin) or a cofactor (usually a mineral).

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.



Enzyme Nomenclature

- Names usually end in –ase.
- Usually named after substrates they act upon e.g. urea --- urease
  lactose --- lactase
- or the resulting type of chemical reaction e.g. hydrolysis --- hydrolases
  oxidation --- oxidases
- This rule does not always apply. E.g. ficin found in figs and papain in papayas.

Main Enzyme Classes

Enzyme class	Catalyzed reaction
Oxidreductases	Oxidation-reduction reaction
Transferases	Transfer of functional group
Hydrolases	Hydrolytic reactions
Lyases	Group elimination (forming double bonds)
Isomerases	Isomerizaion reaction
Ligases	Bond formation coupled with a triphosphate cleavage

أهداف التحليل الأنزيمي

- ١- التأكد من فعالية المعالجة الحرارية :
  تخرب الفوسفاتاز عند تعرض الحليب للبسترة
  تخرب البيروكسيداز بدرجة الغليان
- ٢- مراقبة التلوث
- ٣- معايرة منشطات ومثبطات الفعالية
- ٤- فائدة تشخيصية
- ٥- تحديد بعض الشروط التقنية
- ٦- دراسة الحركية الحيوية للغذاء

النشاط الأنزيمي في بعض أنواع الأغذية

- الحليب ومشتقاته:

اللاكتوبيروكسيداز
الكزانتين اوكسيداز
الكاتالاز
السلفهيدريل اوكسيداز
الليباز
الفوسفاتاز القلوية
البروتيئاز
الليزوزيم

النشاط الأنزيمي في بعض أنواع الأغذية

- الفواكه والخضار:

الفعالية التنفسية

التحول النشوي السكري الذواب

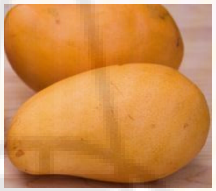
مراقبة النضج

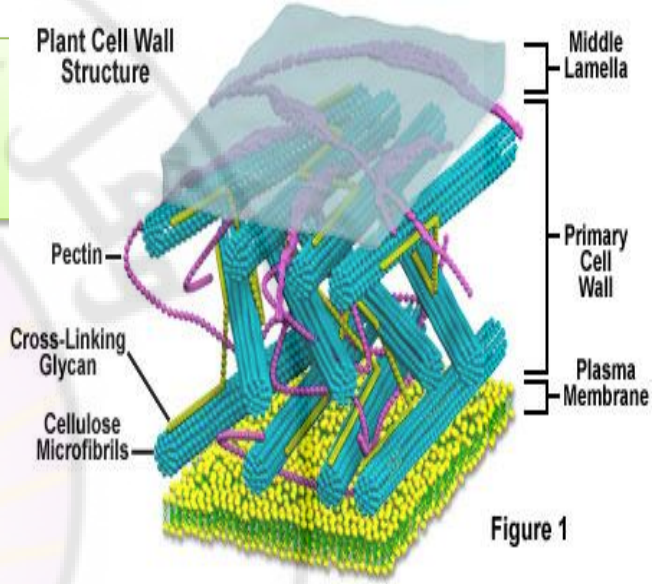
مبدلات القوام

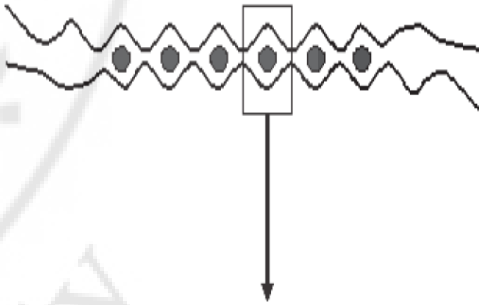
مبدلات اللون (السمرة الأنزيمية)

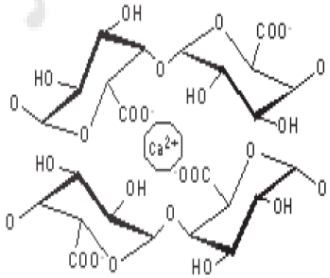
An overview of fruit ripening with particular emphasis on textural softening

Protopectin Decomposition → Soluble Pectin → Softening (over matured fruit)









Pectin Degradation

Pectin → **Polygalacturonic acid + Methanol**

↓

Galacturonic acid

Apple rot

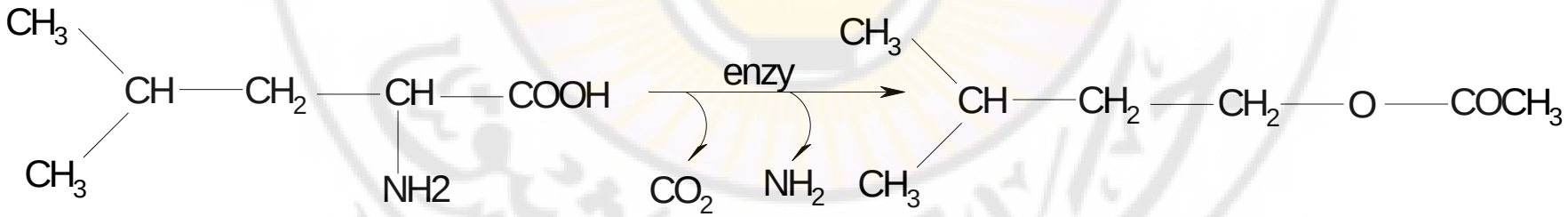
Penicillium expansum

Monilinia fructigena

Soft and watery **Dry and firm**

مبدلات الرائحة

- طريق مباشر أنزيمي (الثوم، البصل، الفجل)
- طريق غير مباشر: - انطلاقاً من حموض أمينية
  - انطلاقاً من حموض دسمة



Leucine

Isoamyl acetate

نكهة الموز

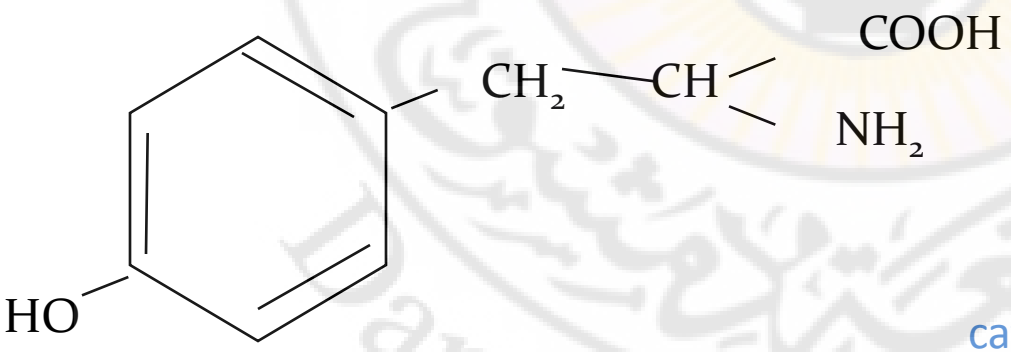
$$\text{FA} \xrightarrow{\text{ATP}} \text{Aldehydes} \longrightarrow \text{Alcohols} \longrightarrow \text{Esters}$$

Enzymatic Browning

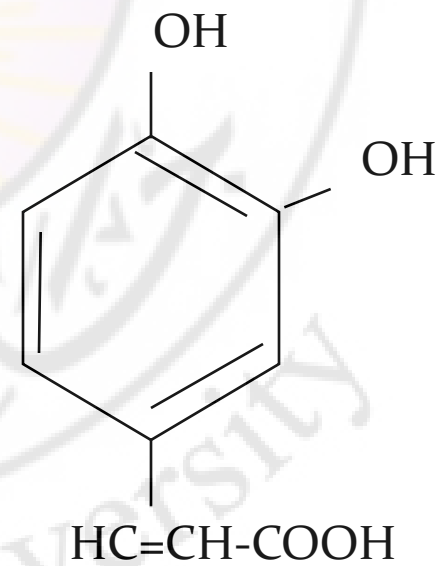
Oxidation reaction of phenols

Catalyzed by enzyme polyphenoloxidase (PPO)

Substrates are phenols, e.g.

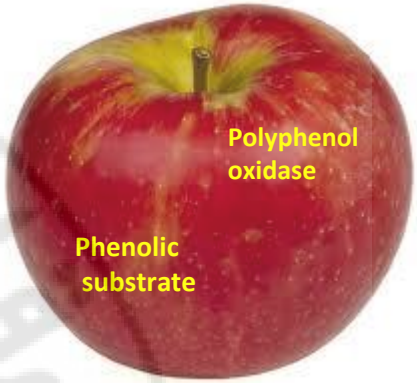


tyrosine

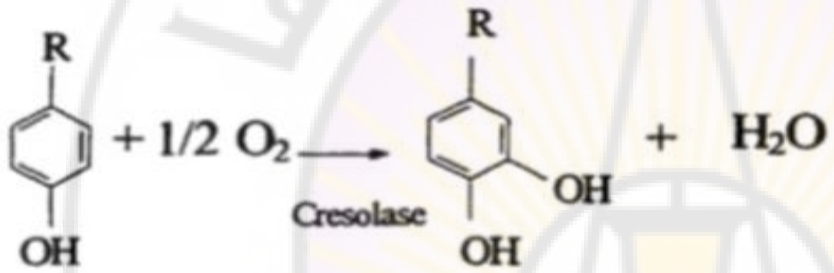


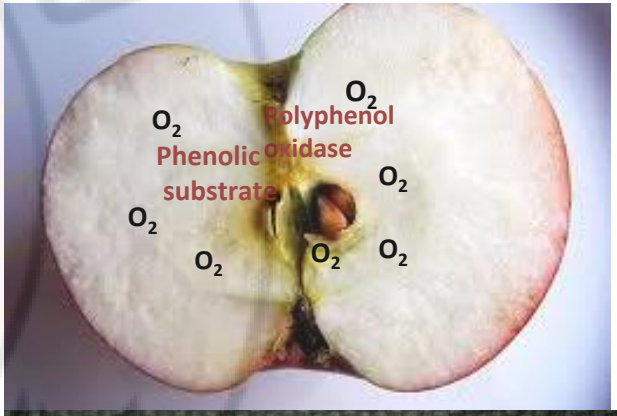
caffeic acid

ENZYMATIC BROWNING

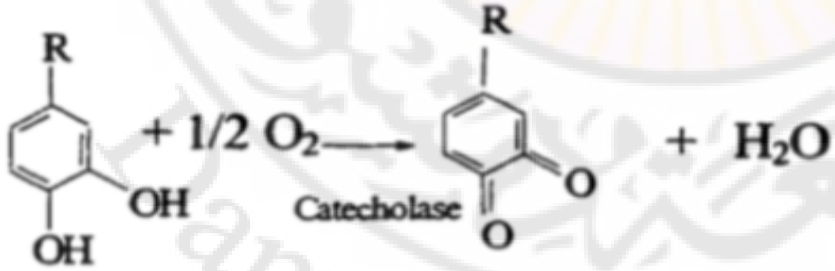


- **Hydroxylation of monophenol to *o*-diphenol**



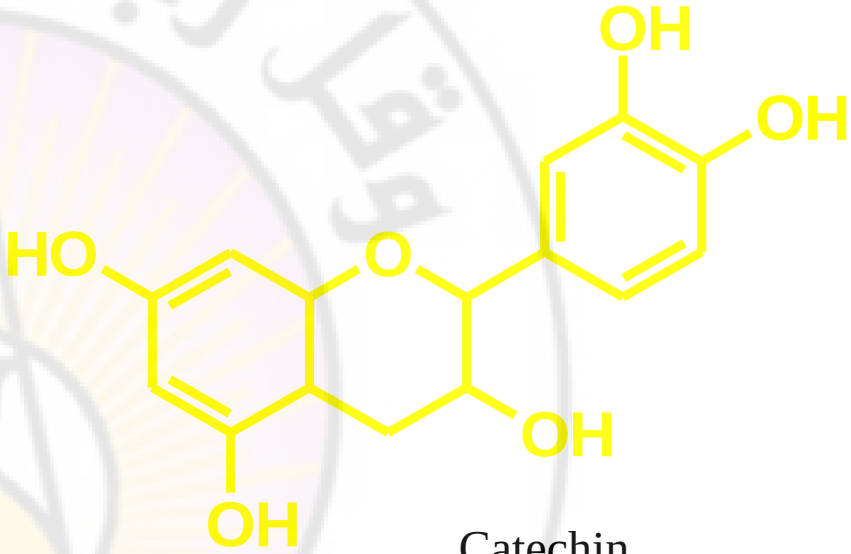


- **Dehydrogenation of *o*- diphenol to *o*-quinone**

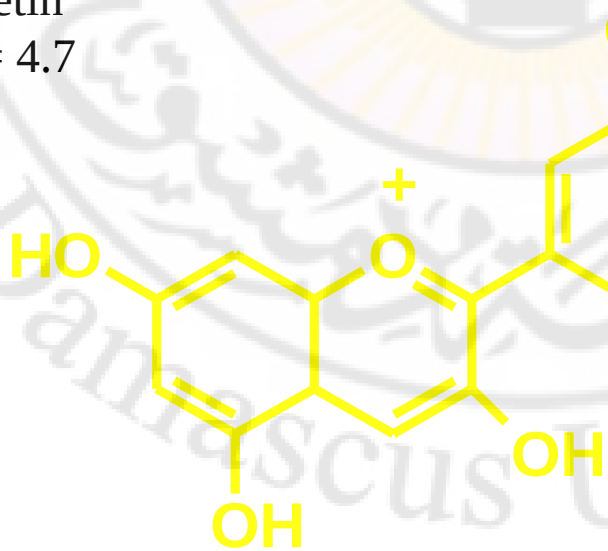


Structurally Similar Compounds

Quercetin
AOX = 4.7



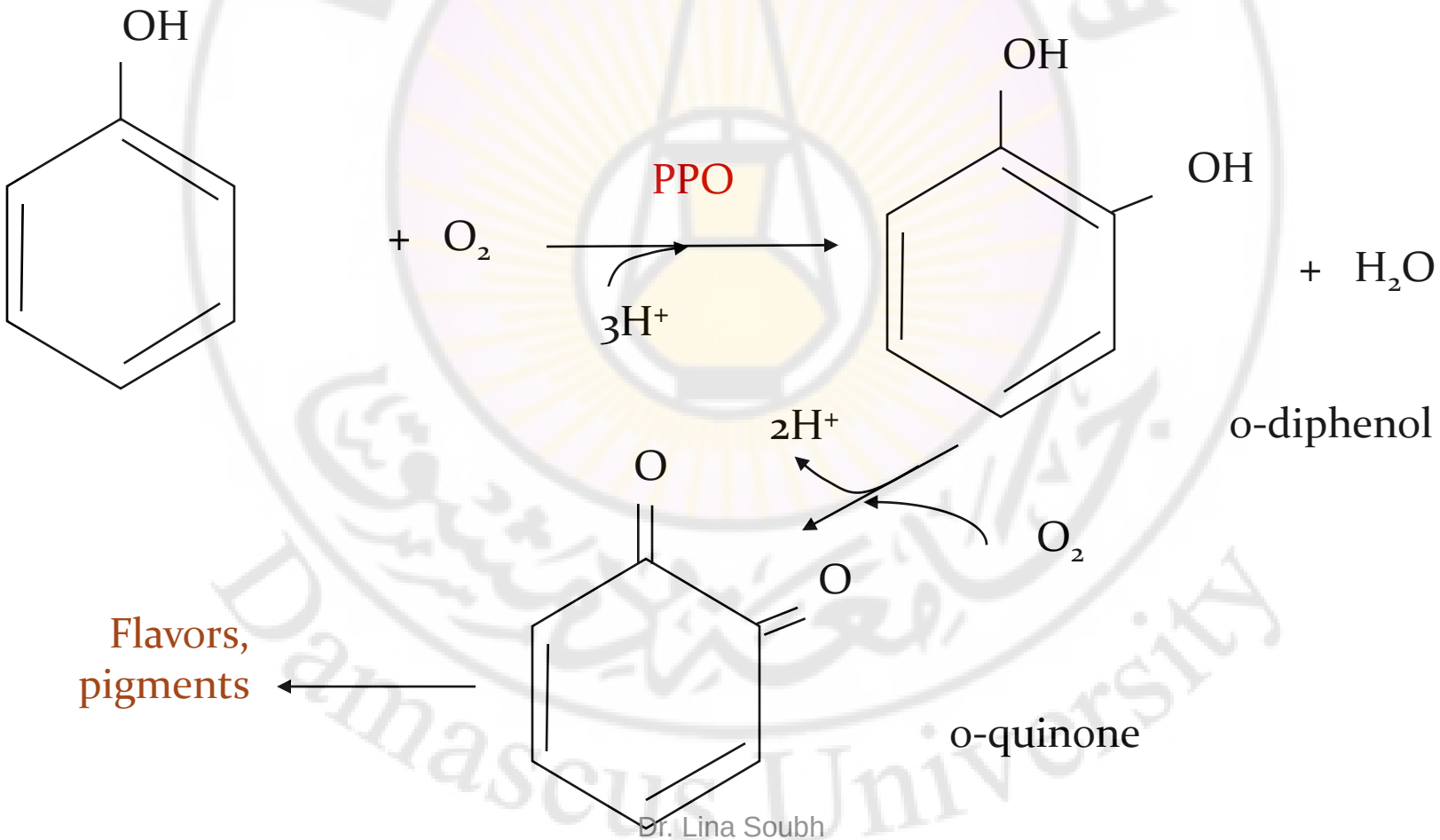
Catechin
AOX = 2.4

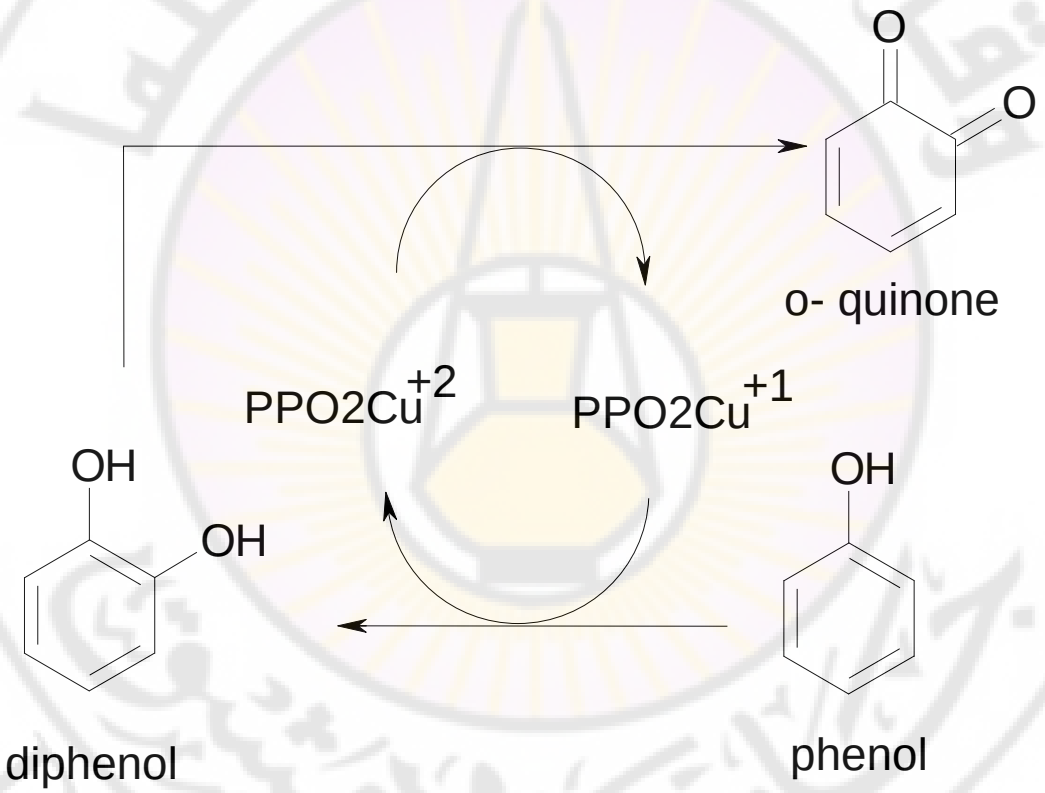


Cyanidin
AOX = 4.4

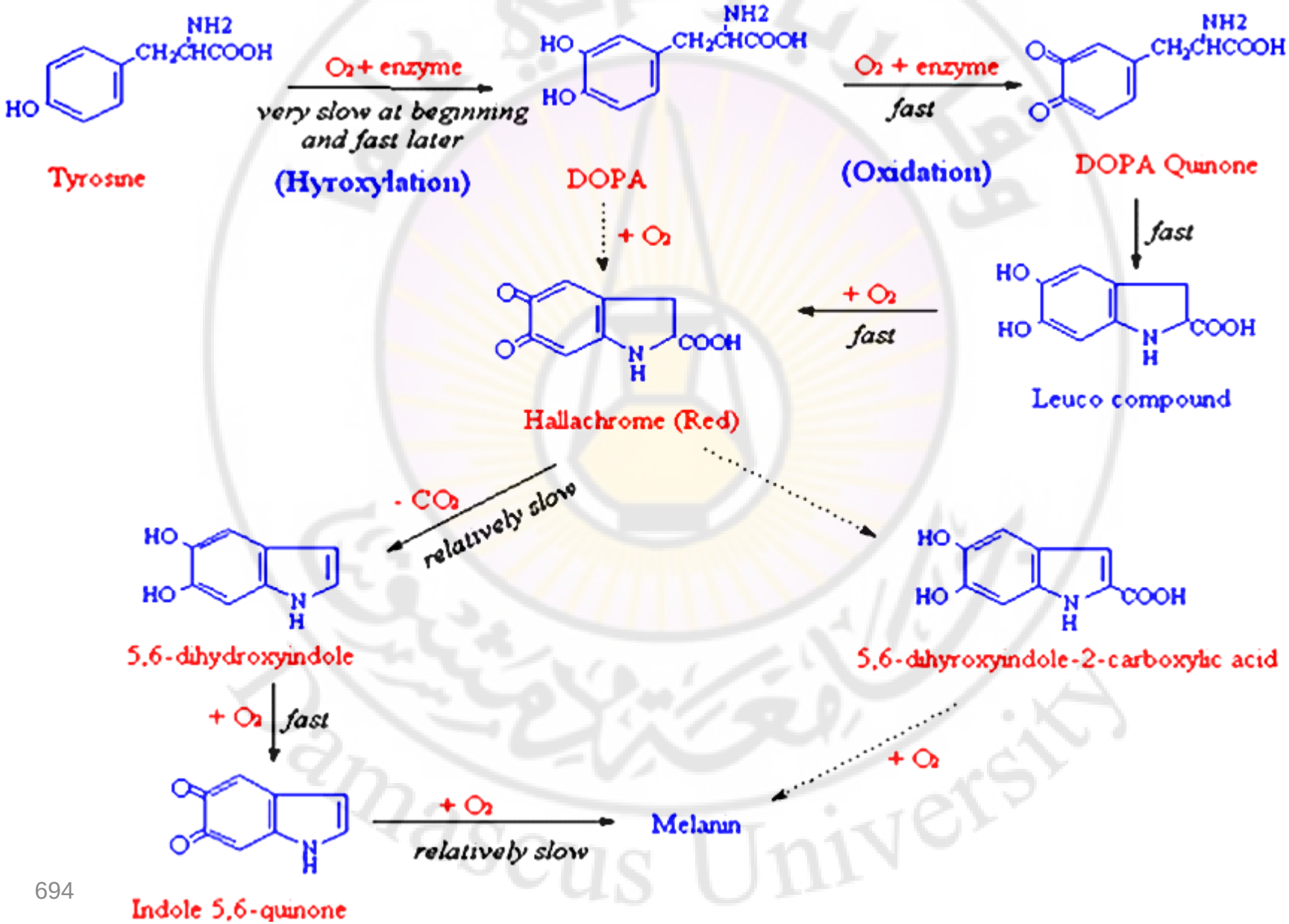
Enzymatic Browning

E.g. oxidation of phenol




O
O
o- quinone
PPO2Cu+2
PPO2Cu+1
OH
OH
OH
diphenol
phenol

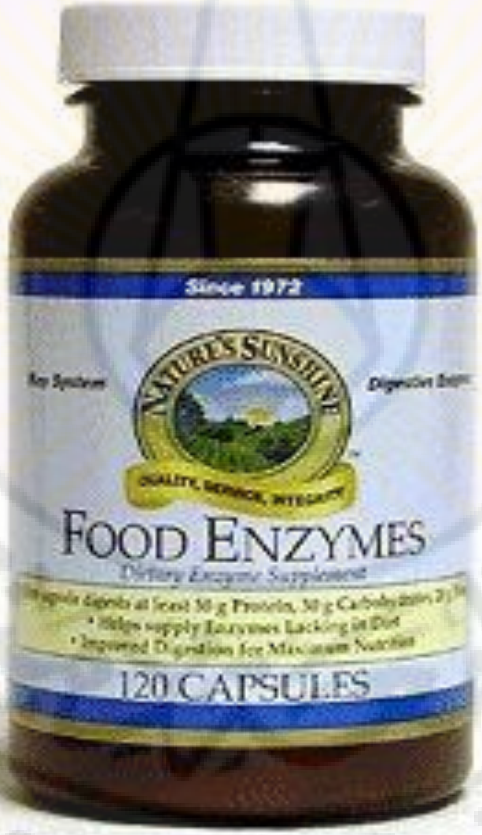
Oxidation of tyrosine by Phenolase and the formation of melanin pigment



Enzymatic Browning: Consequences

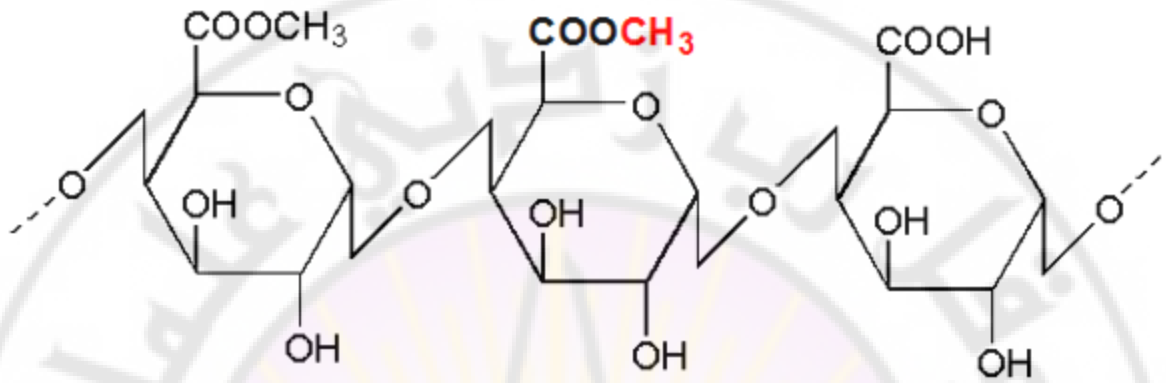
- Phenols and PPO enzyme found in plants
  - Disrupting cellular compartments by cutting or bruising allows phenols, oxygen and PPO to mix
  - Undesirable browning in fruits and vegetables
  - Prevent by eliminating oxygen (storing in modified atmosphere)
  - Prevent by lowering enzyme effectiveness (i.e. enzyme activity)
  - Add acid (e.g. lemon juice)
  - Briefly heat to deactivate enzyme (blanching)
  - Prevent with reducing agents (ascorbic acid, sulfites)
  - Causes desirable browning in tea, cider, dried fruit

Applications in food industry



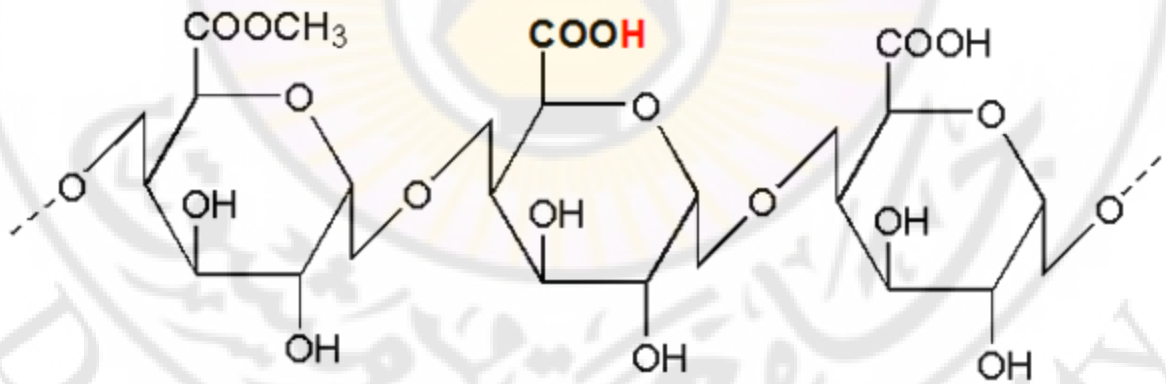
Applications in food industry

- **Carbohydrases:**
  production of corn syrups from starch baking
- **Proteases: meat tenderizers (bromelin, papain, ficin)**
- **Lipases: Flavor production in chocolate and cheese**
- **Glucose oxidase:**
  desugaring of flour and potatoes to prevent browning;
- **Pectinases:**
  clarification of fruit juices; increase of yield of juice from grapes and other products;



HM pectin

pectin methylesterase catalyzes demethylation

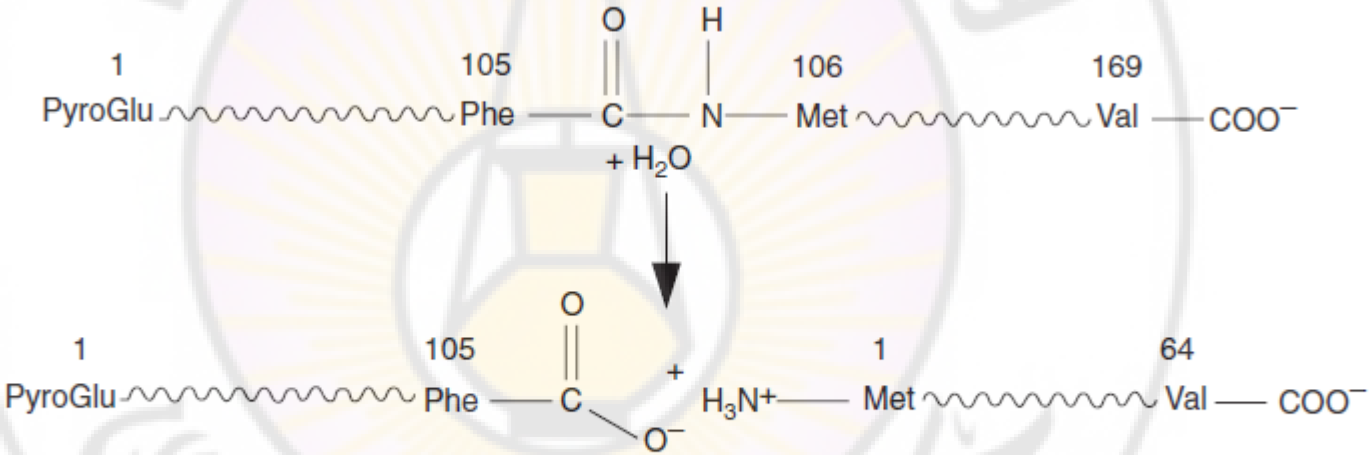


LM pectin

Could the demethylation also be catalyzed by enzyme(s) found in horseradish?

Applications in food industry

- Lipoxygenase: bleaching of flours.
- Phenol oxidase: imparts the characteristic dark hue to tea, cocoa, coffee and raisins.
- Renin (chymosin): cheese production
- Naringinase – hydrolyzes bitter narigin to naringenin



Action of chymosin on casein.

Damascus University

Browning Reactions

- Caramelization

  Sugar at high temperatures → Brown pigments + flavors

- Enzymatic

  Phenolics with PPO → Brown pigments + flavors

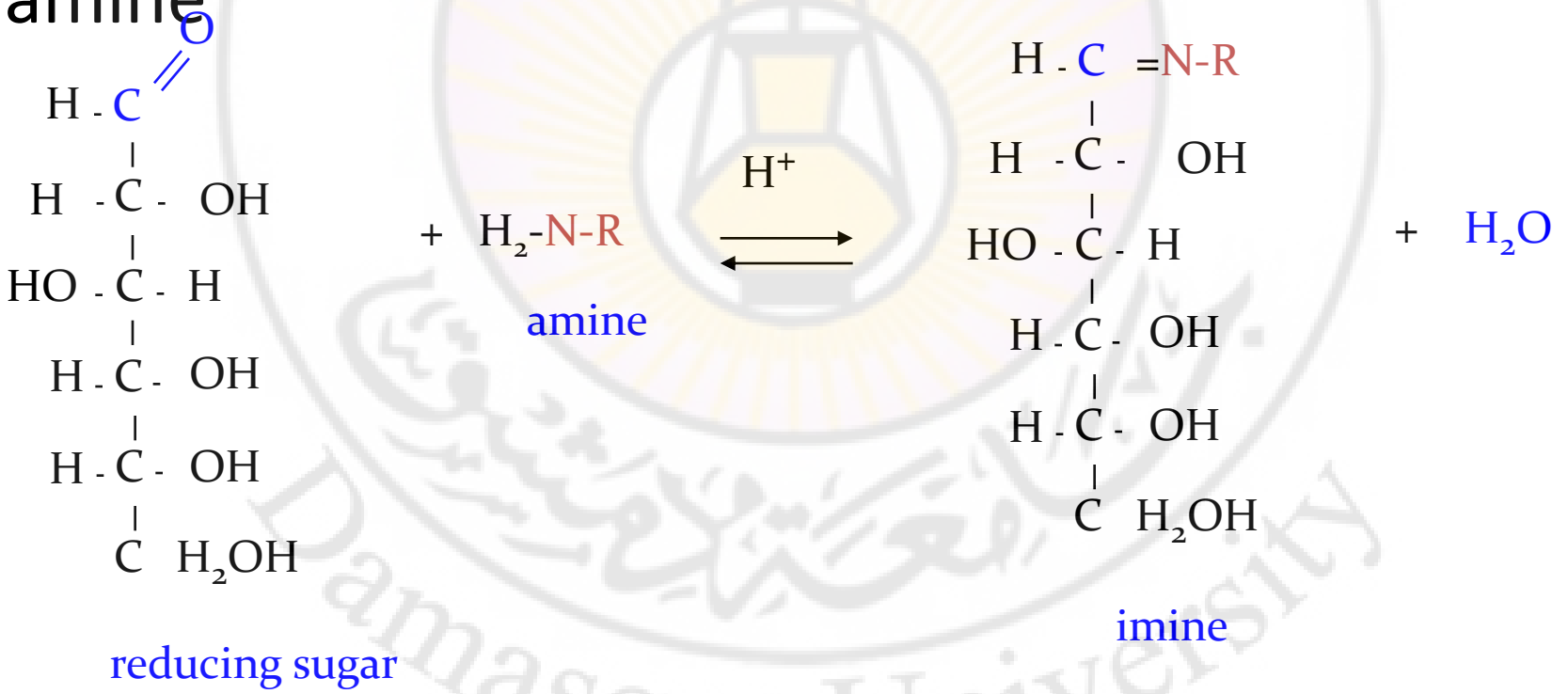
- Maillard

  Reducing sugars + amine → Brown pigments + flavors

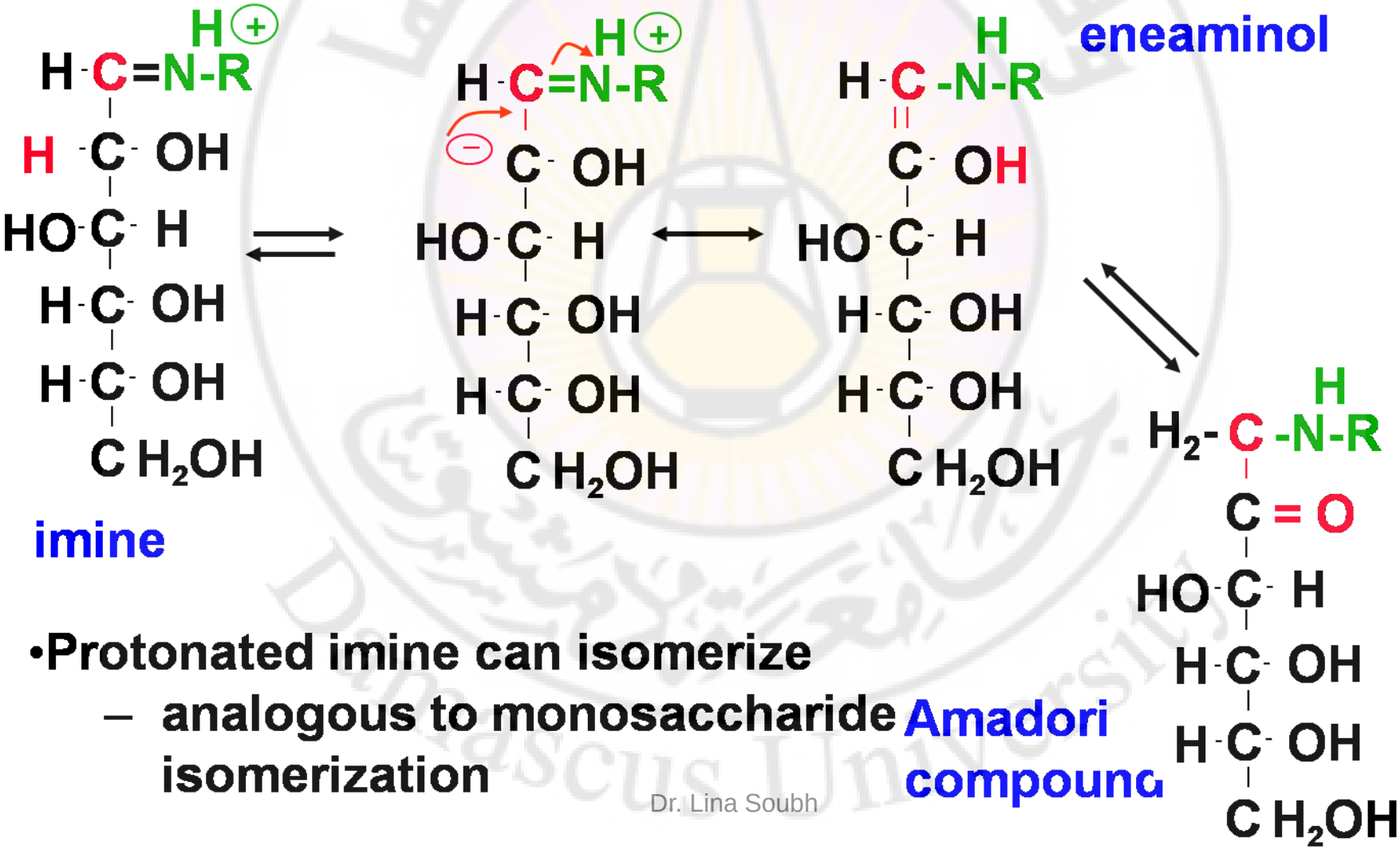
- Ascorbic acid oxidation → Brown pigments

Maillard Reaction

Carbonyl group undergoes nucleophilic attack by amine



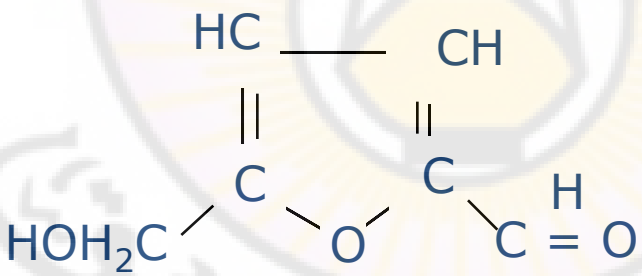
Maillard Reaction: Amadori rearrangment



- Protonated imine can isomerize
  - analogous to monosaccharide isomerization

Maillard Reaction: Later steps

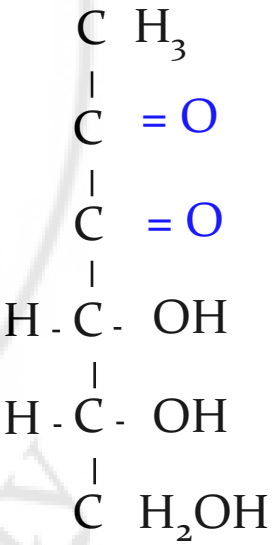
Deamination (loss of amine) and further isomerization leads to several dicarbonyl compounds



HMF

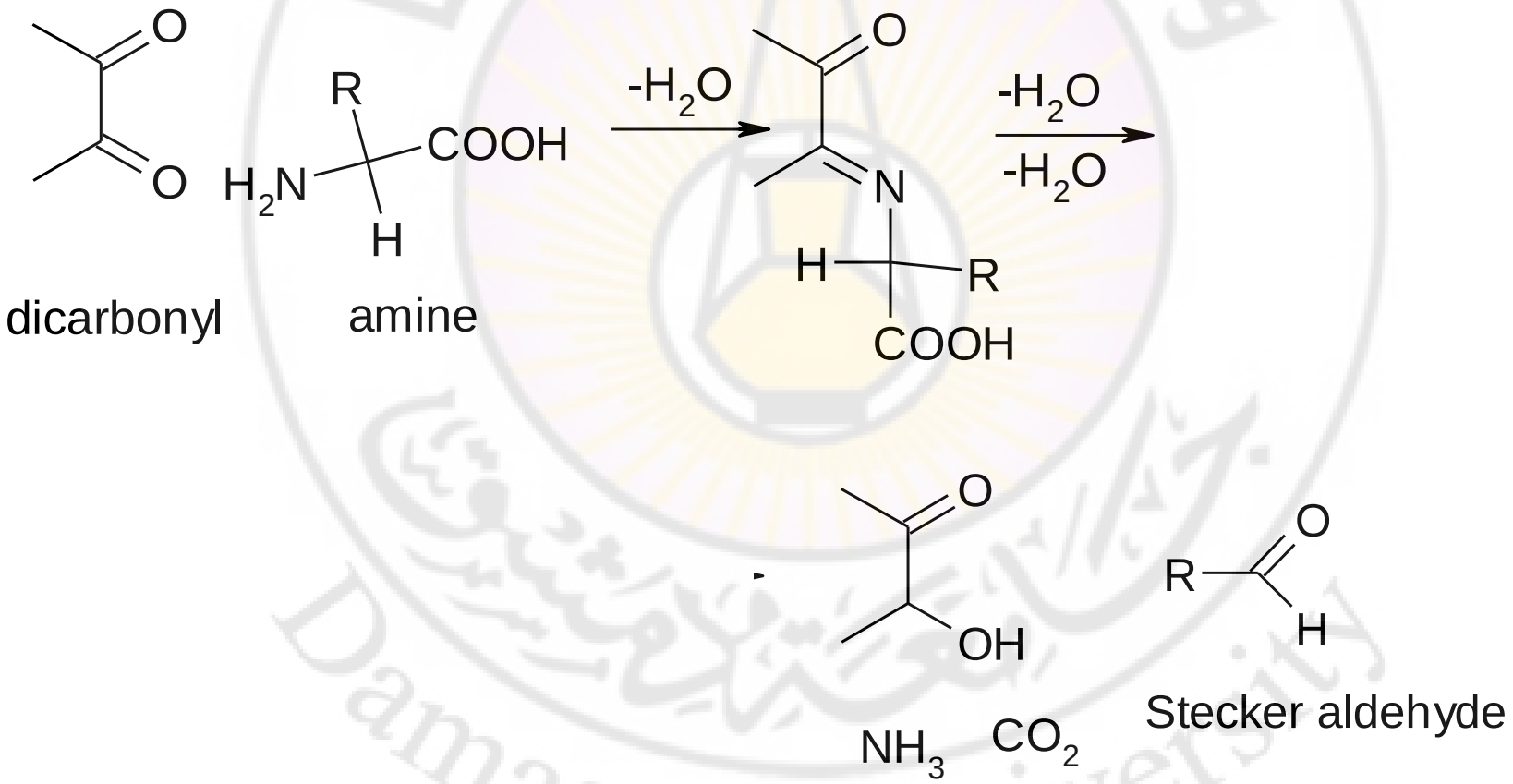
cyclic products – polymerize to form

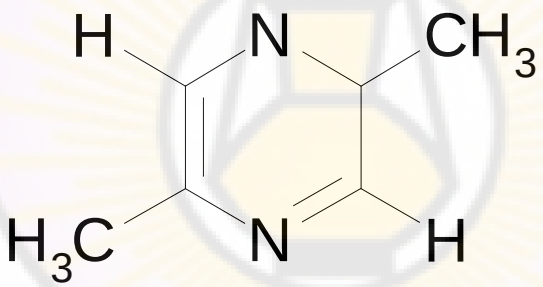
brown, insoluble
melanoidins



dicarbonyl

Strecker Degradation





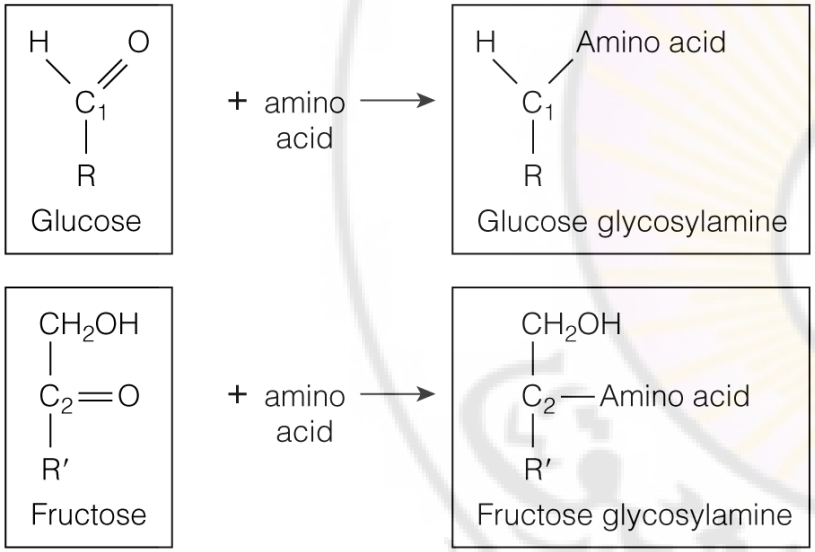
Dimethylpyrazine

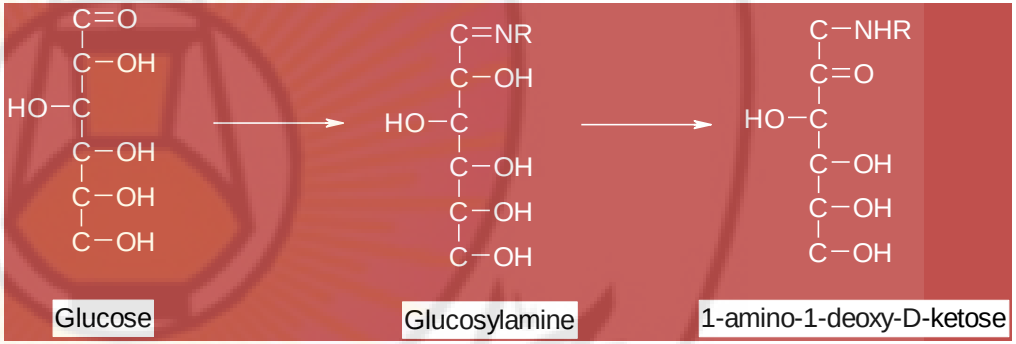
Progression of the Maillard Reaction

- An amino group of an amino acid (-NH2) reacts with,

An aldose or ketose sugar to form,

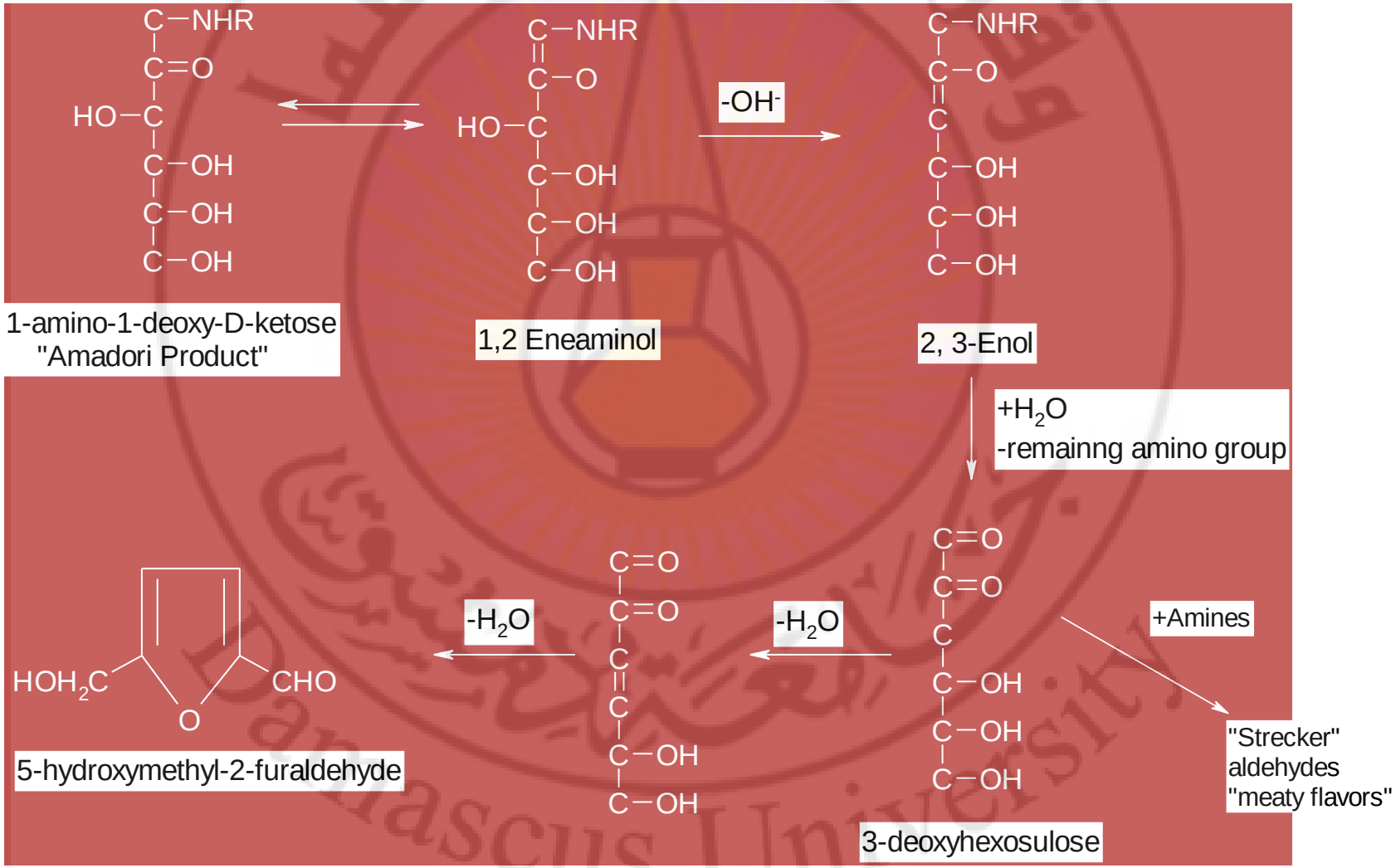
- An N-substituted glycosylamine (colorless) plus water.
- This is altered in what is known as an Amadori rearrangement to form an N-substituted-1-amino-1-deoxy-2 ketose compound.
- This is an isomerization reaction and is *essential* for browning



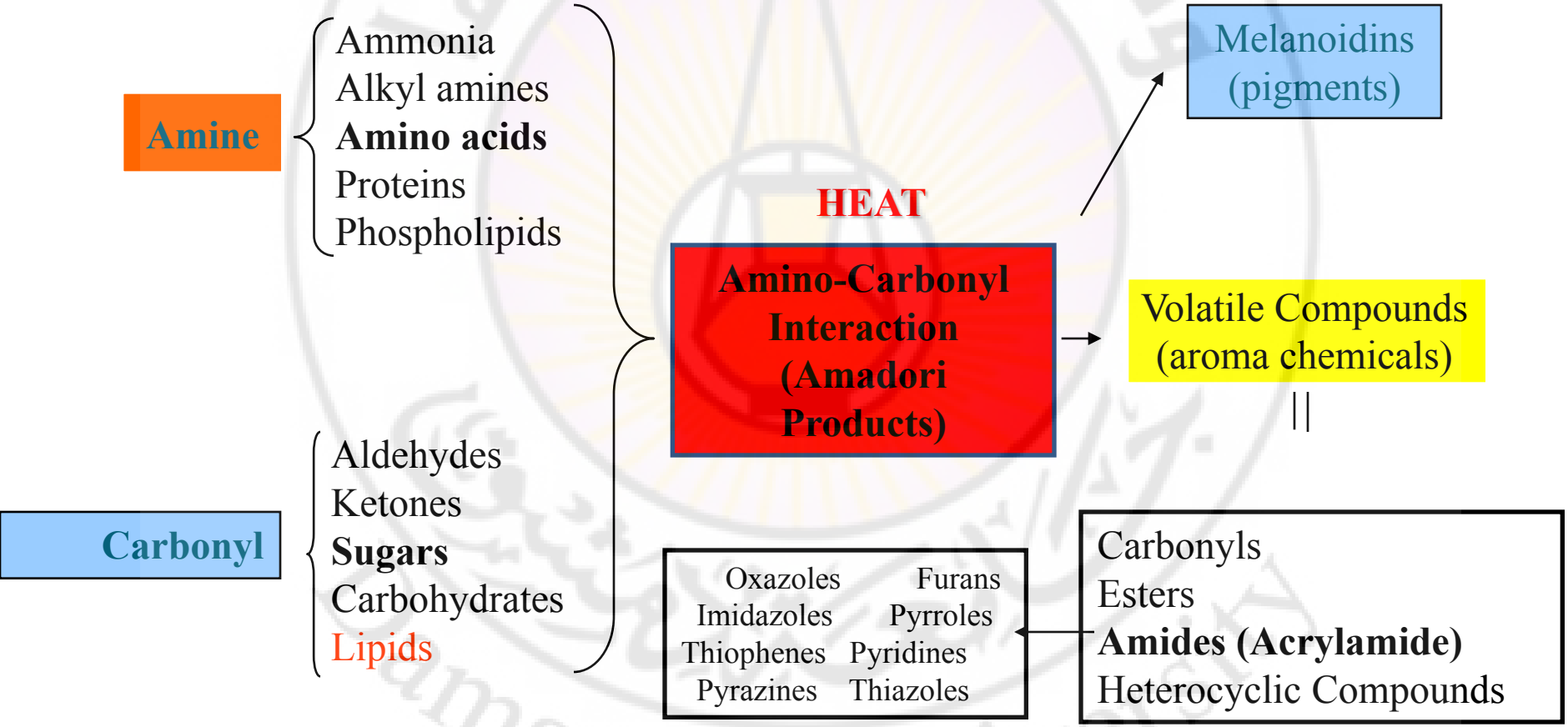


Damascus University

Maillard Reaction

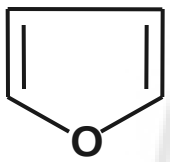


General Scheme of Browning Reaction



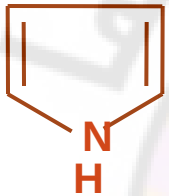
Typical Heterocyclic Compounds and Their Characteristic Flavor

Furan



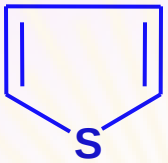
Sweet
Caramel-like

Pyrrole



Sweet
Ethereal;
Burnt

Thiophene

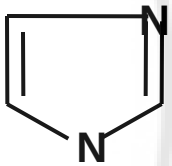


Onion-Like
Sulfurous

Desirable compounds

Undesirable compounds

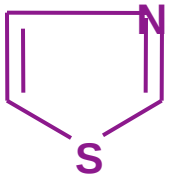
Imidazole



Pungent
Off-flavor

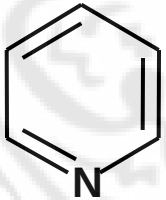
(Acrylamide ?)

Thiazole



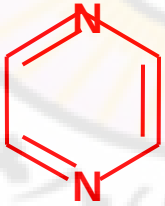
Cooked-meat
Sulfurous

Pyridine



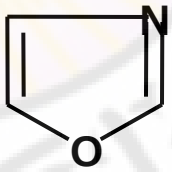
Pungent
Smokey
Fishy

Pyrazine



Roasted
Toasted
Cooked

Oxazole



Sweet
Roasted

Damascus University

Maillard Reaction: Summary

Reaction between reducing sugar and amine

Xylose>Fructose>Galactose>Glucose>Lactose

- Amines contributed by proteins or amino acids
- Maillard browning can cause loss of essential amino acids (e.g. lysine)

- Heating will accelerate
  - Browning faster in cooked foods
  - Occurs slowly but significantly at moderate temperatures

Maillard Reaction: Prevention

- Remove reducing sugars or proteins
- Use strong acid
- Keep temperatures low
- Add sulfites
  - Blocks dicarbonyl reactions (?)

Caramelization

CARAMELIZATION occurs when sucrose is heated >150-170°C (high heat!)

Good:

Caramel aroma (confections) color (beer; roasted)

Bad

The smell of burnt sugar; too dark colors

first step
see mechanism in I.C.i

Caramelization

- At high temperatures, sugar reactions are accelerated
  - Isomerization
  - Water elimination
  - Oxidation

All sugars react
(do not need reducing sugar)

- Caramelization (aka thermal decomposition) occurs at
  - High temperatures (~150°C)
  - Low water content/high sugar

no amines

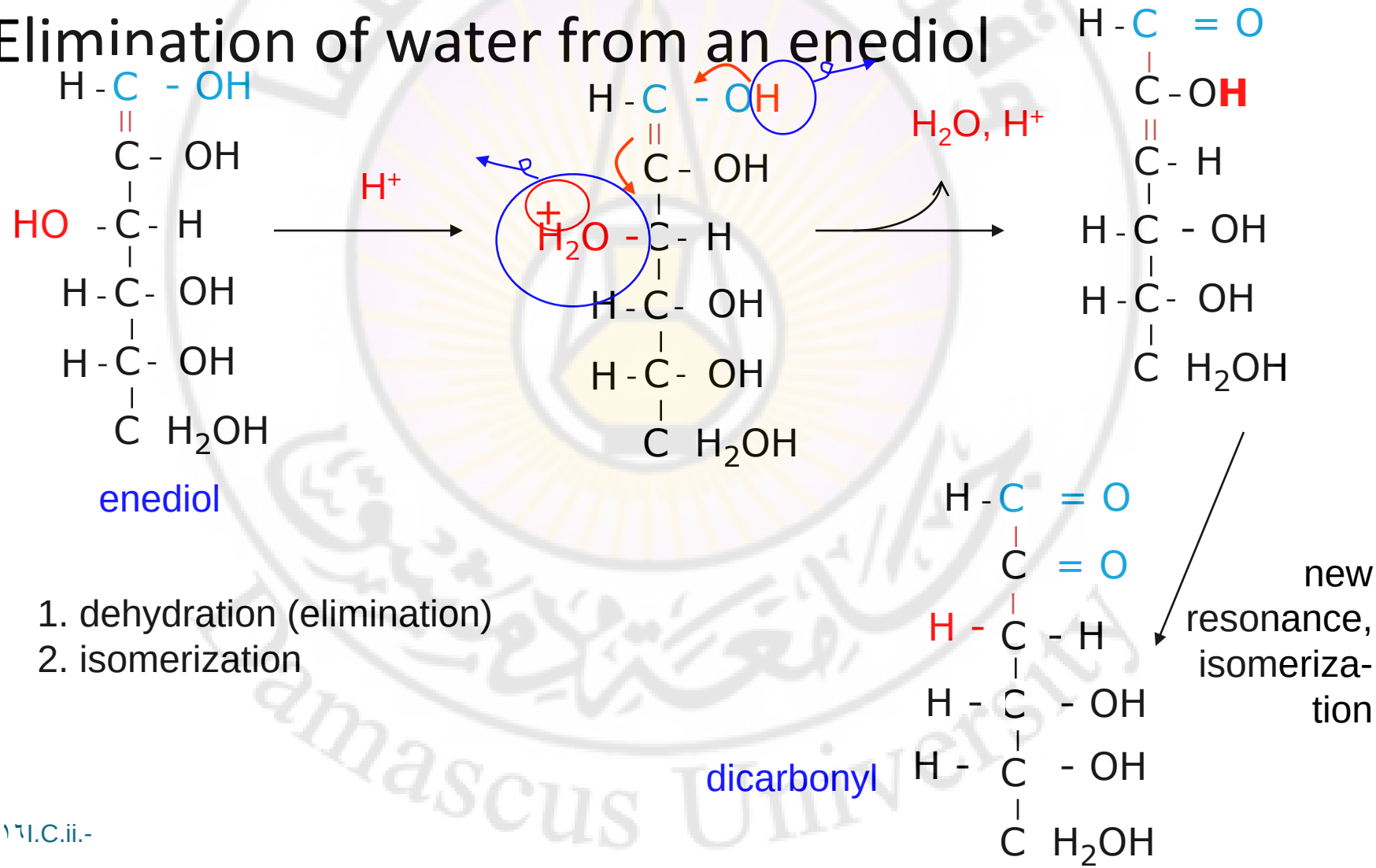
- Formation of
  - Enediols
  - Dicarbonyls

Caramel flavors and pigments

Damascus University

Caramelization: Dehydration mechanism

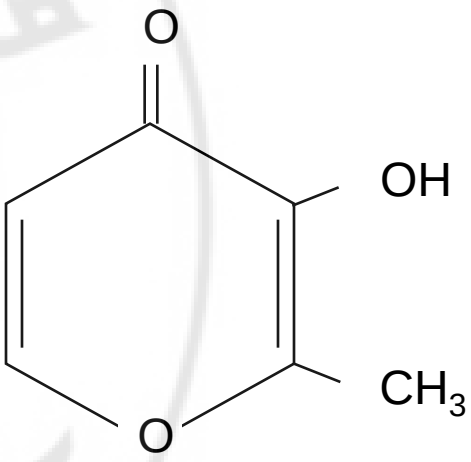
Elimination of water from an enediol



1. dehydration (elimination)
2. isomerization

Caramelization: Consequences

- Leads to nice flavors and colors in many foods
  - Caramel aroma, coffee
  - Beverage colors, beer
  - Maltol one important flavor
    (produced by Maillard rxns also)

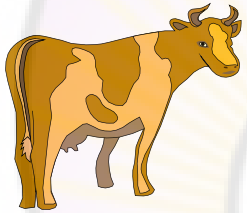


- Can also lead to undesirable flavors and colors
  - "burnt-sugar" smell

Maillard browning

reducing sugar + amine

dried eggs



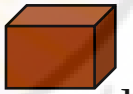
cooked meats

corn starch

dried milk

milk chocolate

soda



candy

Non-enzy-matic

Caramelization

sugar + high heat

Enzymatic browning

O_2 + PPO phenolics

raisins

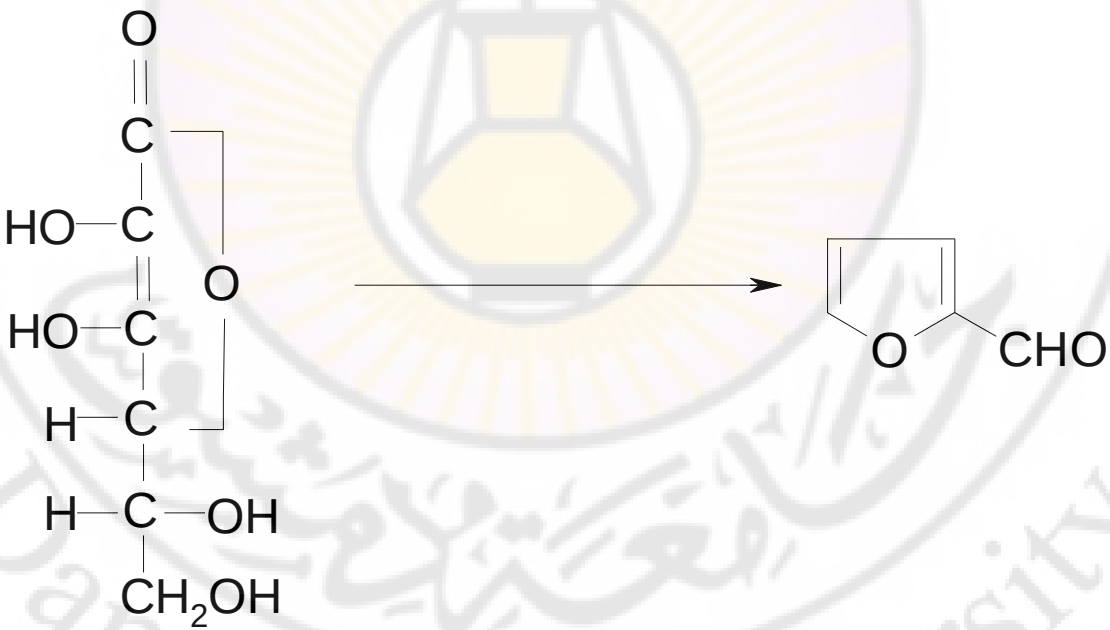
wine

juice

Does not involve sugars

Vitamin C Destruction

التخرب بوسط لاهوائي

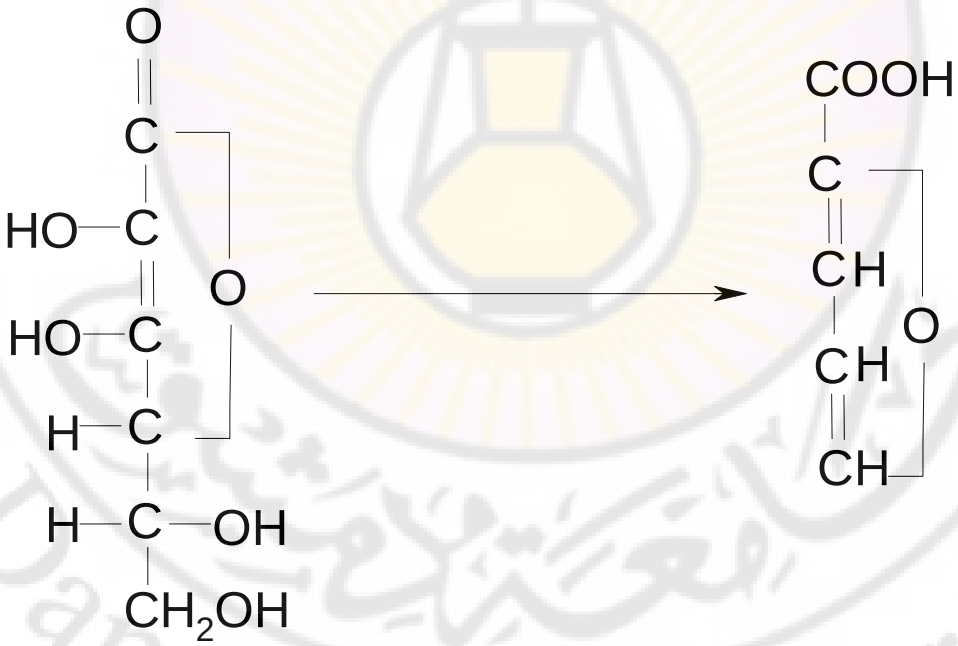


Ascorbic acid

Furfural

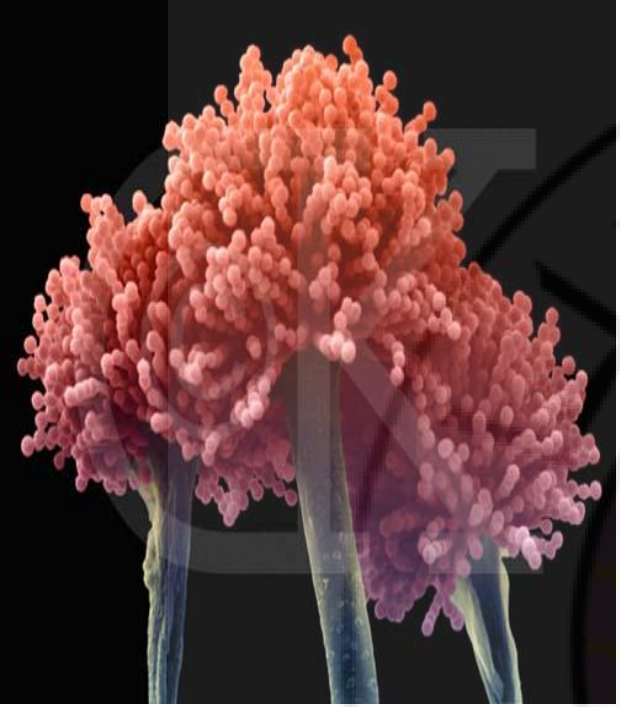
Vitamin C Destruction

التخرب بوسط هوائي



Ascorbic acid

Furoique acid

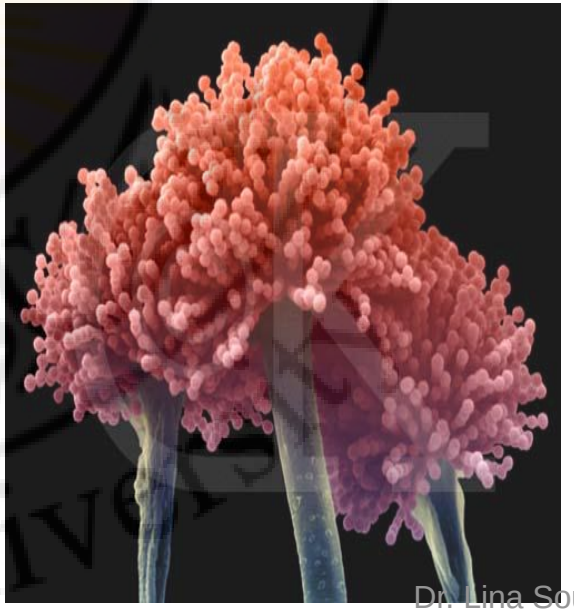


Mycotoxins
الذيفانات الفطرية

Dr . Lina soubh

What are Mycotoxins?

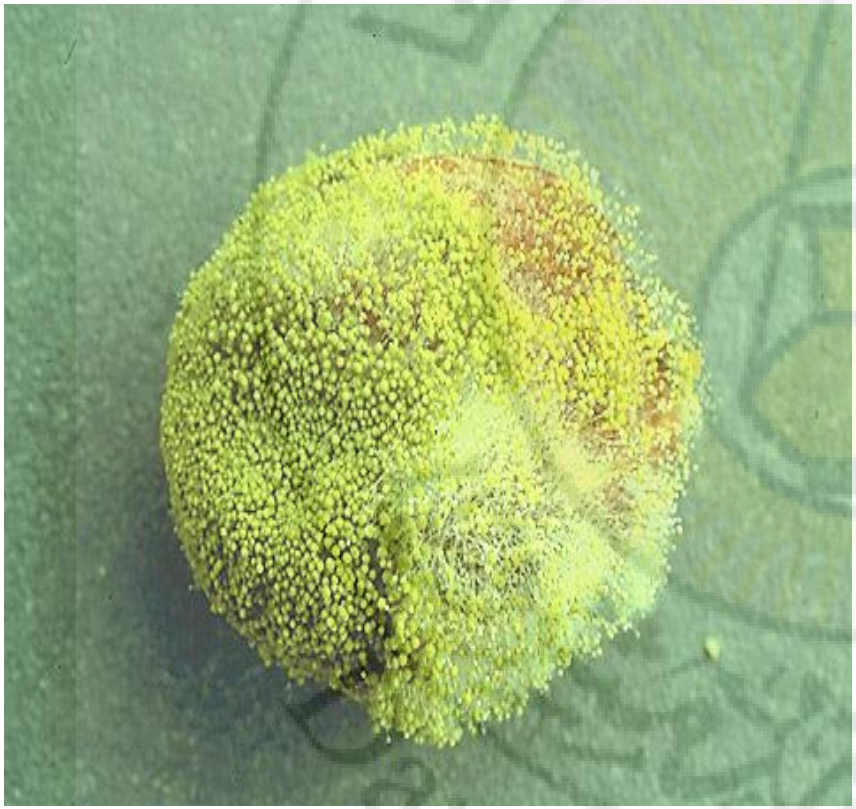
Mycotoxin is a toxin produced by certain molds especially *Aspergillus flavus* under special conditions of moisture and temperature.



Mycotoxins & Fungus

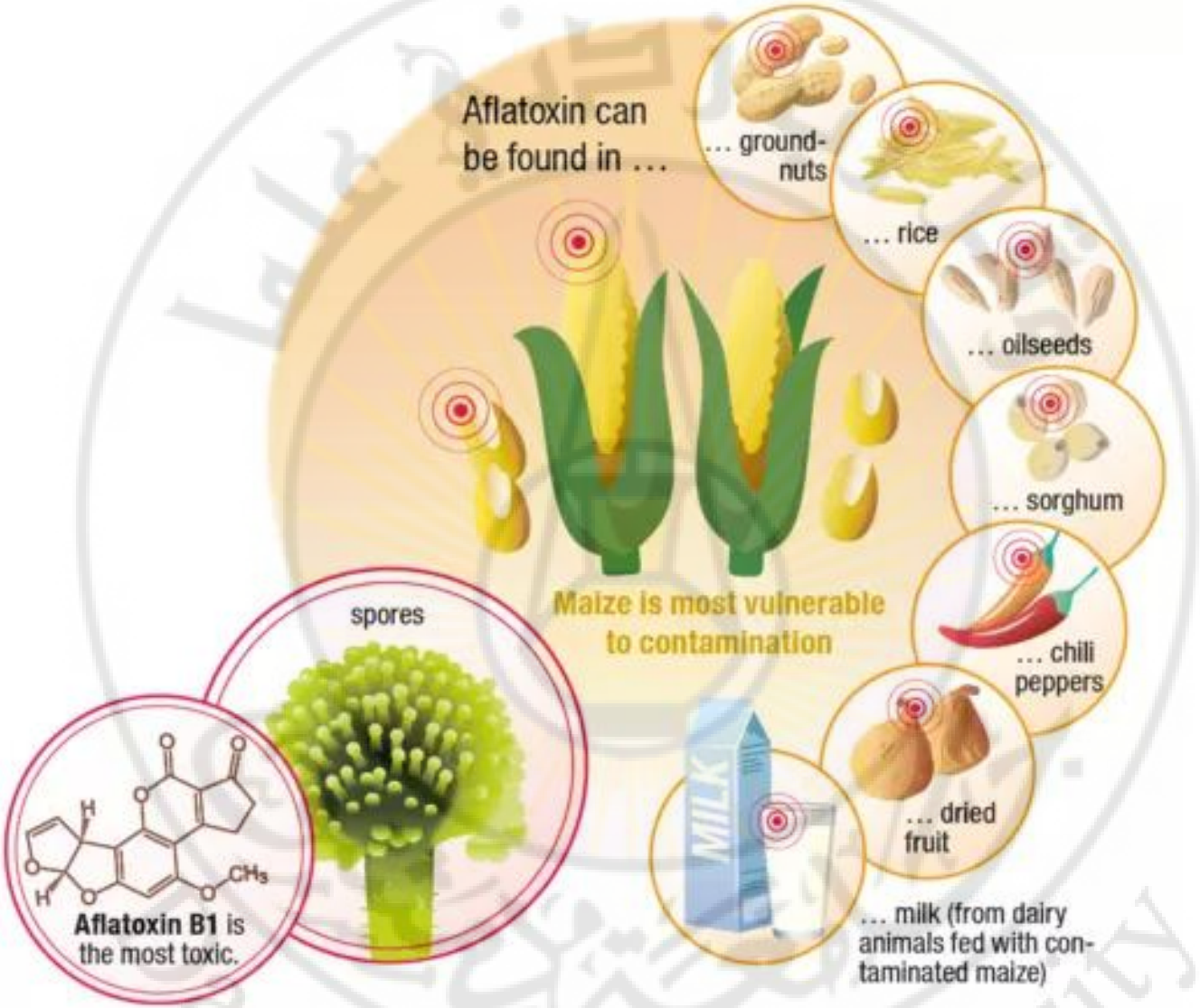
Aspergillus Ochraceous	Ochratoxine A
Aspergillus Flavus	Aflatoxines
Penicillium expunsum	Patulin
Fusarium Roseum	Zearaleon
Fusarium, Trihoderma	Trichothecenes

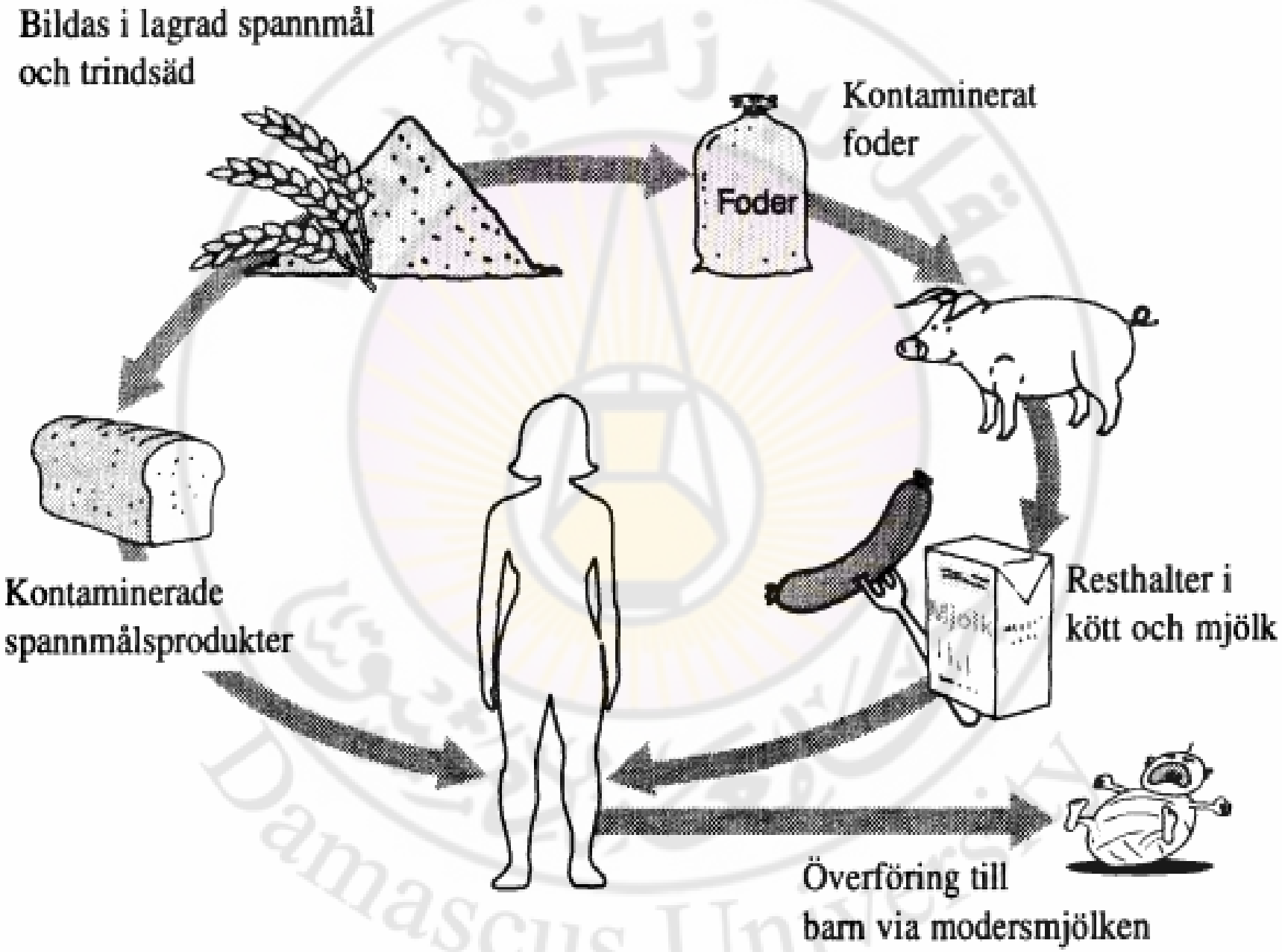
Aspergillus Flavus



Suspicious Foods

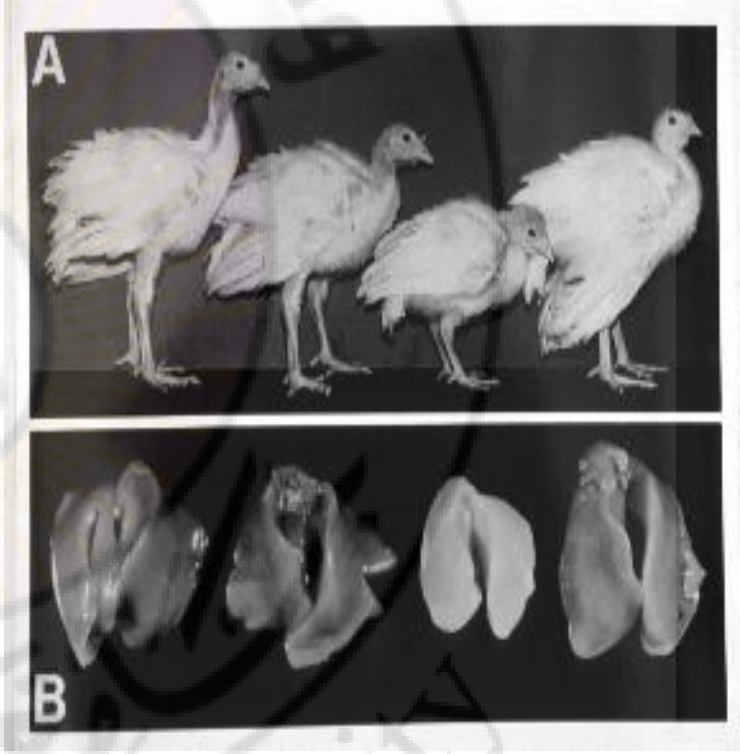
- Legumes Dry Fruits
  - prune
  - Red pepper
  - Cacao
  - pea
  - bean
  - raisin
  - apricot
- Nuts
  - walnuts,
  - pistachio nuts
- Grains
  - sesame
  - Sun flower
  - Cotton seed,
  - peanut
  - Corn
  - oat


Aflatoxin can be found in …
… ground-nuts
… rice
… oilseeds
… sorghum
… chili peppers
… dried fruit
… milk (from dairy animals fed with contaminated maize)
Maize is most vulnerable to contamination
spores
Aflatoxin B1 is the most toxic.
MILK


Bildas i lagrad spannmål
och trindsäd
Kontaminerat
foder
Foder
Kontaminerade
spannmålsprodukter
Resthalter i
kött och mjölk
Mjölk
Överföring till
barn via modersmjölken

History

- 1960, is the time of the discovery of aflatoxin.
- 100.000 turkey



Aflatoxins

Four primary aflatoxins, named B1, B2, G1 and G2 plus two additional metabolic products, M1 and M2. The case with aflatoxin toxicity and carcinogenicity has been established for aflatoxin - induced mutagenic activity and DNA damage.

خصائص الافلاتوكسينات

لايتفكك الافلاتوكسين بالحرارة

ثابت بالحموض ولايتخرب بالقلويات

لايتأثر بالمايكروييف

ينتقل بالاستنشاق لذلك ينصح عمال الحبوب بوضع واقيات

يخلط البانتوتينيك اسيد مع الحبوب حتى يحصل امتزاز للافلاتوكسين

AFLATOXINS

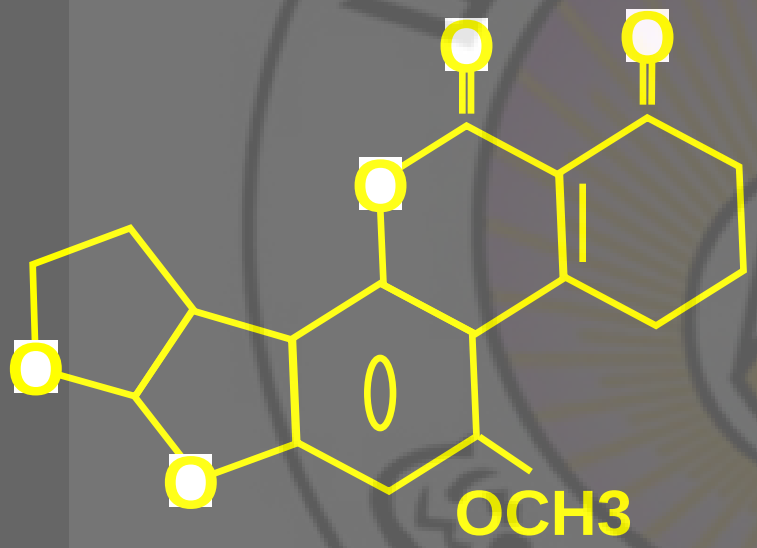
Hydro furan

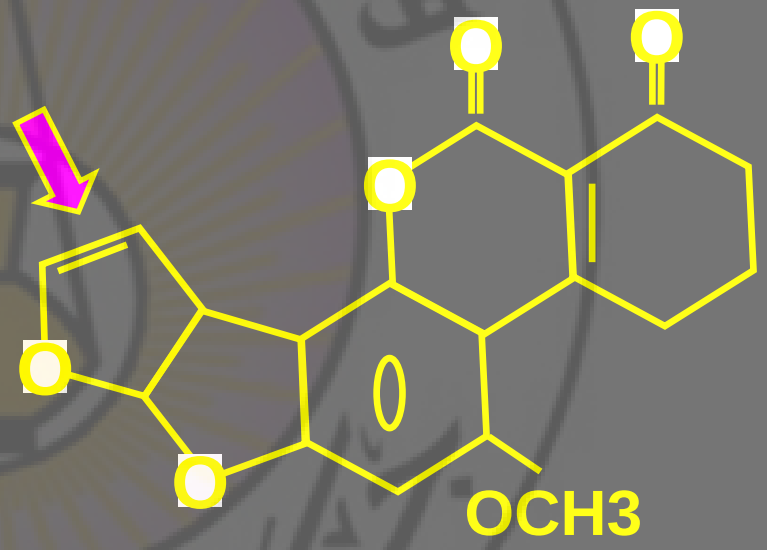
Hetero cyclic Compounds

With Coumarin molecule

Double bond

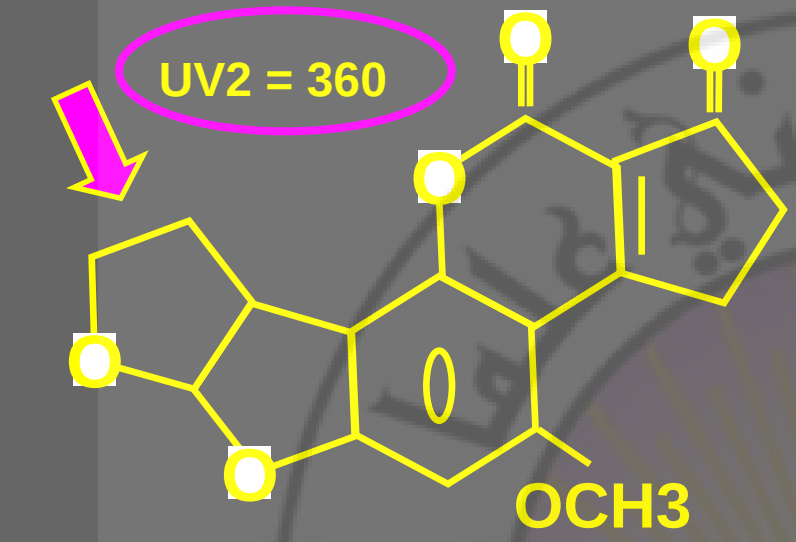
Principals Aflatoxins

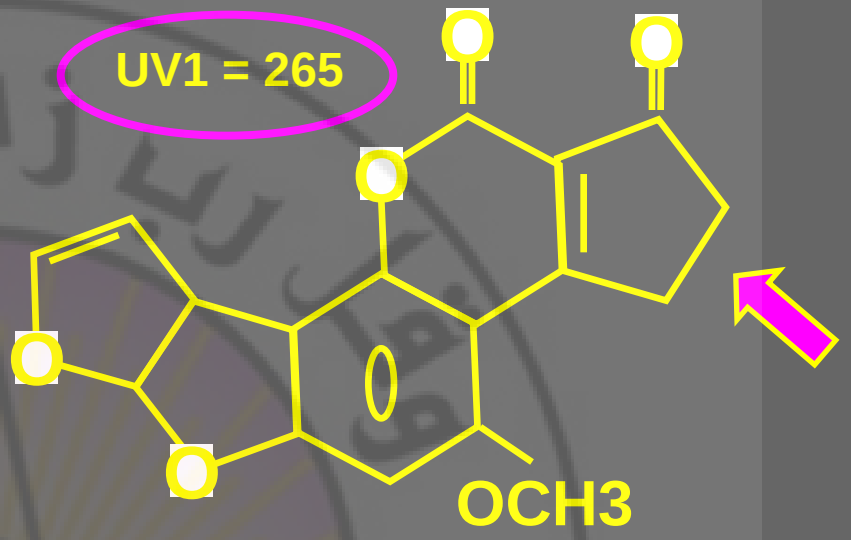




AF G2

AF G1





AF B2

AF B1

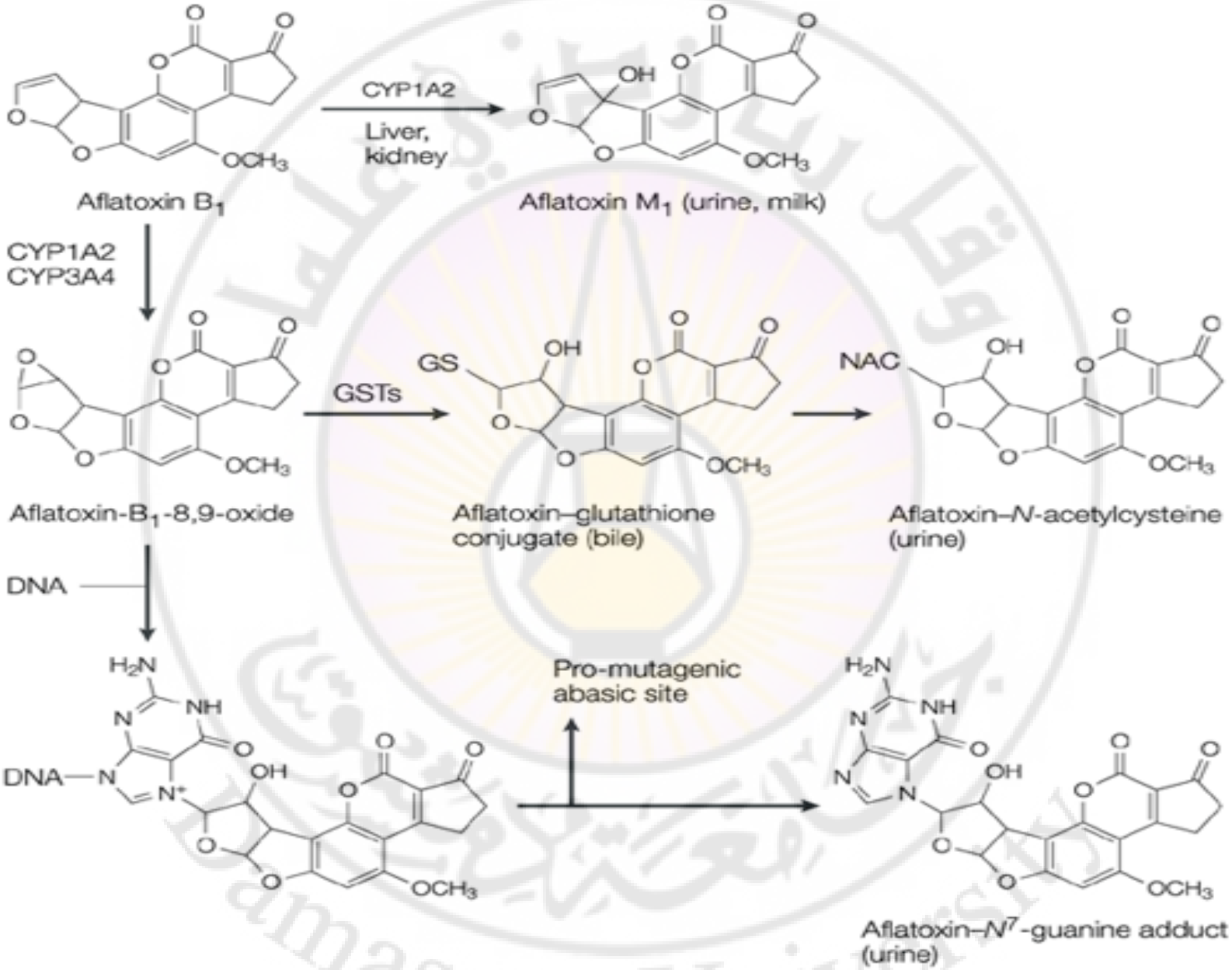
Aflatoxins in Organism

Bio transfer

Conjugation

Absorption

aflatoxin B1 being the most toxic



Nature Reviews | Cancer

Compare Toxicity of Aflatoxins

AFB1 > AFM1> AFG1 > AFB2 > AFG2

علاقة البنية بالتأثير

الافلاتوكسينات الحاوية رابط مضاعف في حلقة الفوران أكثر سمية من تلك غير الحاوية رابط مضاعف

B1, G1 تحوي حلقة الفوران رابط مضاعف

B2, G2 لاتحوي حلقة الفوران رابط مضاعف

سمية B1 = سمية M1

علاقة البنية بالتأثير

بعض الافلاتوكسينات يحوي حلقة سيكلوبنتانون وأخرى تحوي ألفابيرانو

المحتوية ألفابيرانو = ربع المحتوية سيكلوبنتانون

AFB1> AFG1> AFB2 > AFG2

AFB1= AFM1

Effect on Human Health

Chronic exposure to aflatoxins can damage the liver, which can produce:

- Liver inflammation (hepatitis)

Other chronic disorders including:

- Immune deficiency
- Increased susceptibility to infections
- Cirrhosis of the liver
- Liver cancer

Aflatoxicosis

Aflatoxicosis is primarily a hepatic disease.

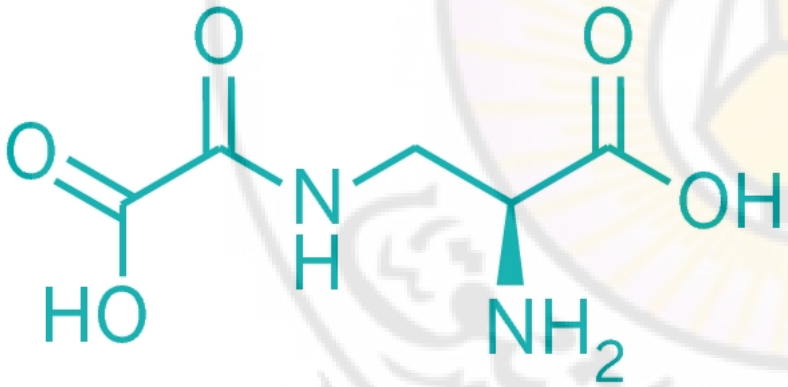
المواد السامة في الأغذية

التسمم بمواد طبيعية سامة

- مثبطات التربسين
- الراصات الدموية
- الغلوكوزيدات السيانوجينية
- التيوغليكوسينولات
- الصابونينات
- التانينات
- القلويدات
- المواد المسببة للتجلبن
- مكونات تسبب انحلال الدم
- المركبات السامة في بعض الفطور
- الأمينات الحيوية
- المواد السامة في العسل
- مواد لها تأثير مضاد للفيتامينات
- السموم في الأصداف البحرية
- بعض الزيوت الطيارة
- مواد أخرى

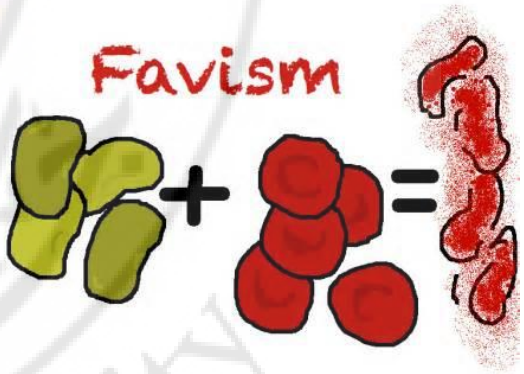
المواد المسببة للتجلبن Lathyrism

- اللاتروجينات
- اوكساليل دي أمينو بروبيونيك أسيد

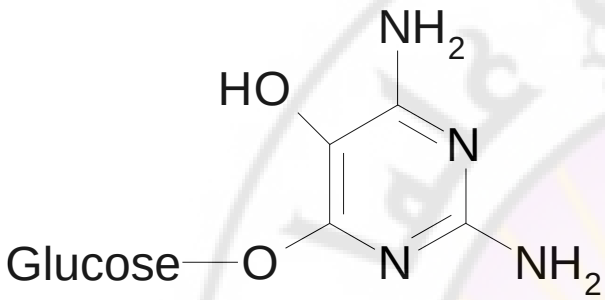


β-ODAP

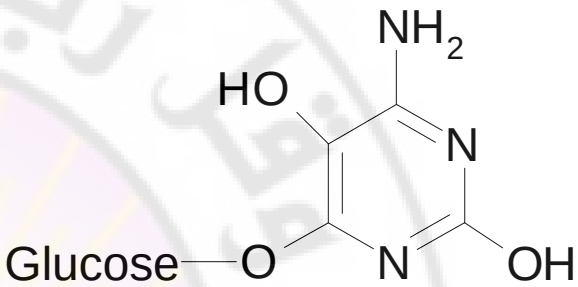
- مشتقات للبيريميدين مرتبطة بجزء غليكوزيدي
- فيسين و كونفيسين
- تلاحظ عند الاشخاص الذين يعانون من نقص خميرة G6PD
- استزاف الغلوتاتيون المرجع يؤدي لتراكم H_2O_2 الذي يسبب هشاشة الكريات الحمر وانحلالها



مكونات تسبب انحلال الدم

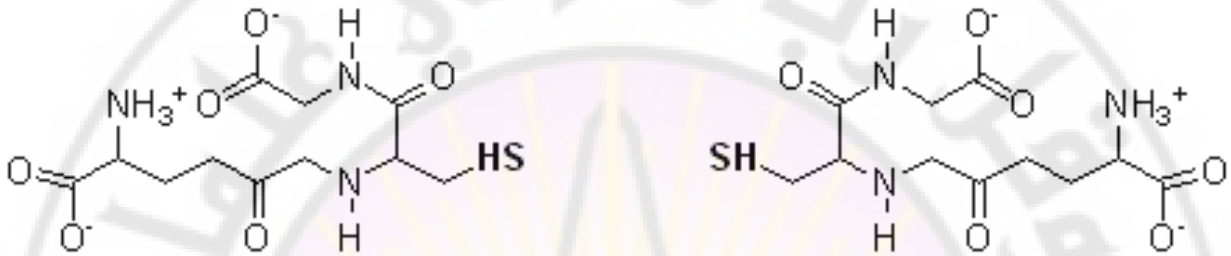


Vicin

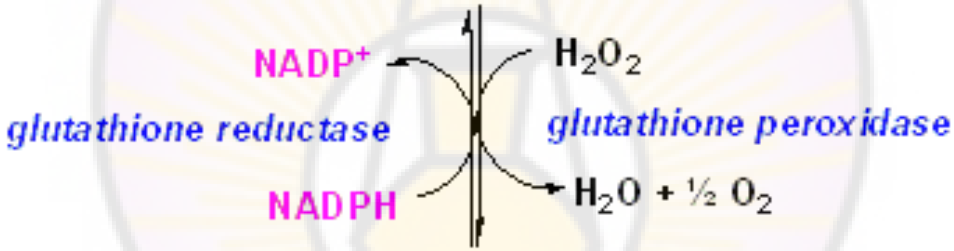


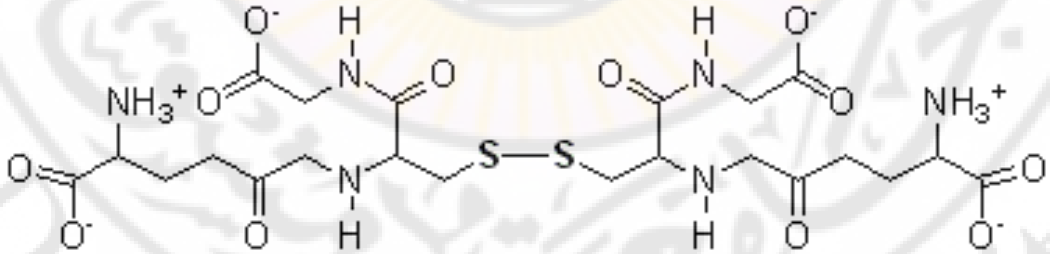
Convicin

المركبات المسببة للفوال favism



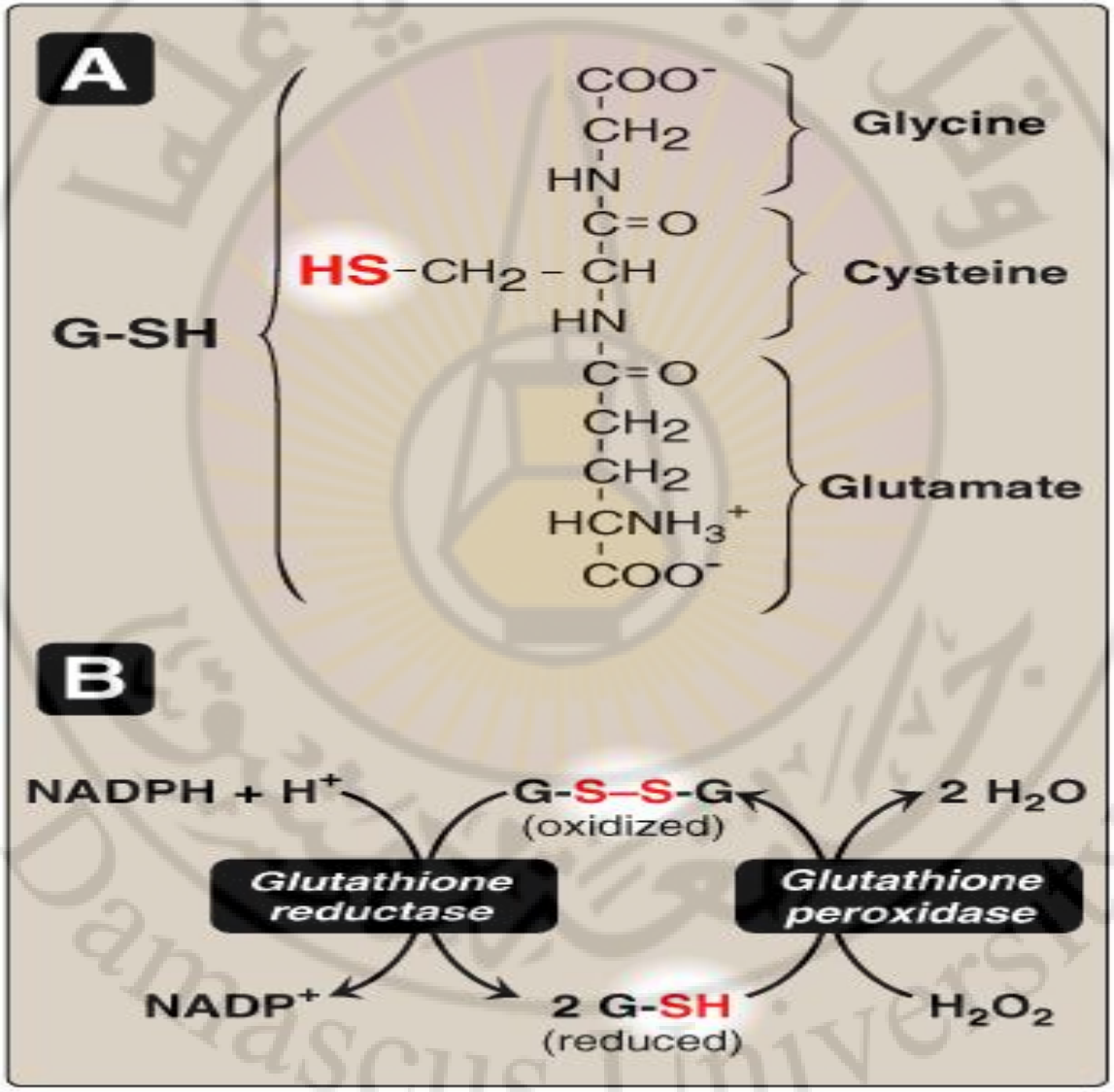
2 x reduced glutathione (GSH)





oxidized glutathione (GSSG)

Glutathione System



Biogenic Amines الأمينات الحيوية

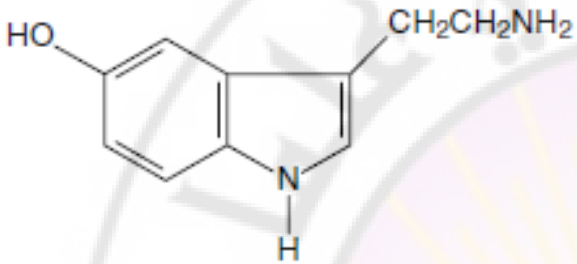
- Organic bases usually produced by decarboxylation of amino acids or by amination and transamination of aldehydes and ketones.
- Vasoactive or psychoactive amines.

Decarboxylation Reactions: Free Amino Acid to Biogenic Amine

Histidine	⇒	Histamine
Arginine	⇒	Putrescine
Phenylalanine	⇒	1-phenylethylamine & Tyramine
Tyrosine	⇒	Tyramine
Tryptophan	⇒	Tryptamine

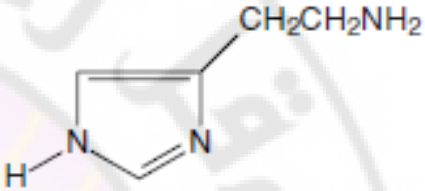
Indolamine

Serotonin



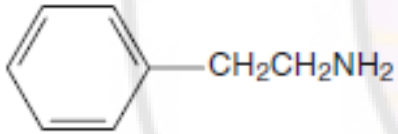
Imidazolamine

Histamine

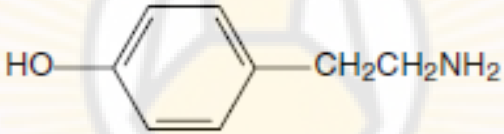


Aromatic amines

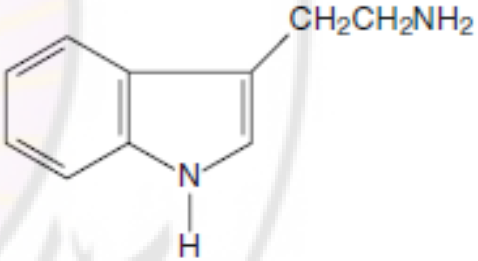
Phenylethylamine



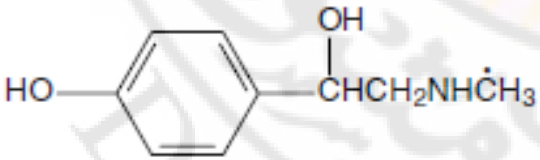
Tyramine



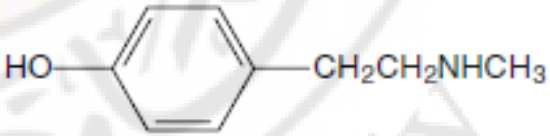
Tryptamine



Synephrine

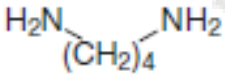


Octopamine

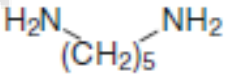


Di-amines

Putrescine

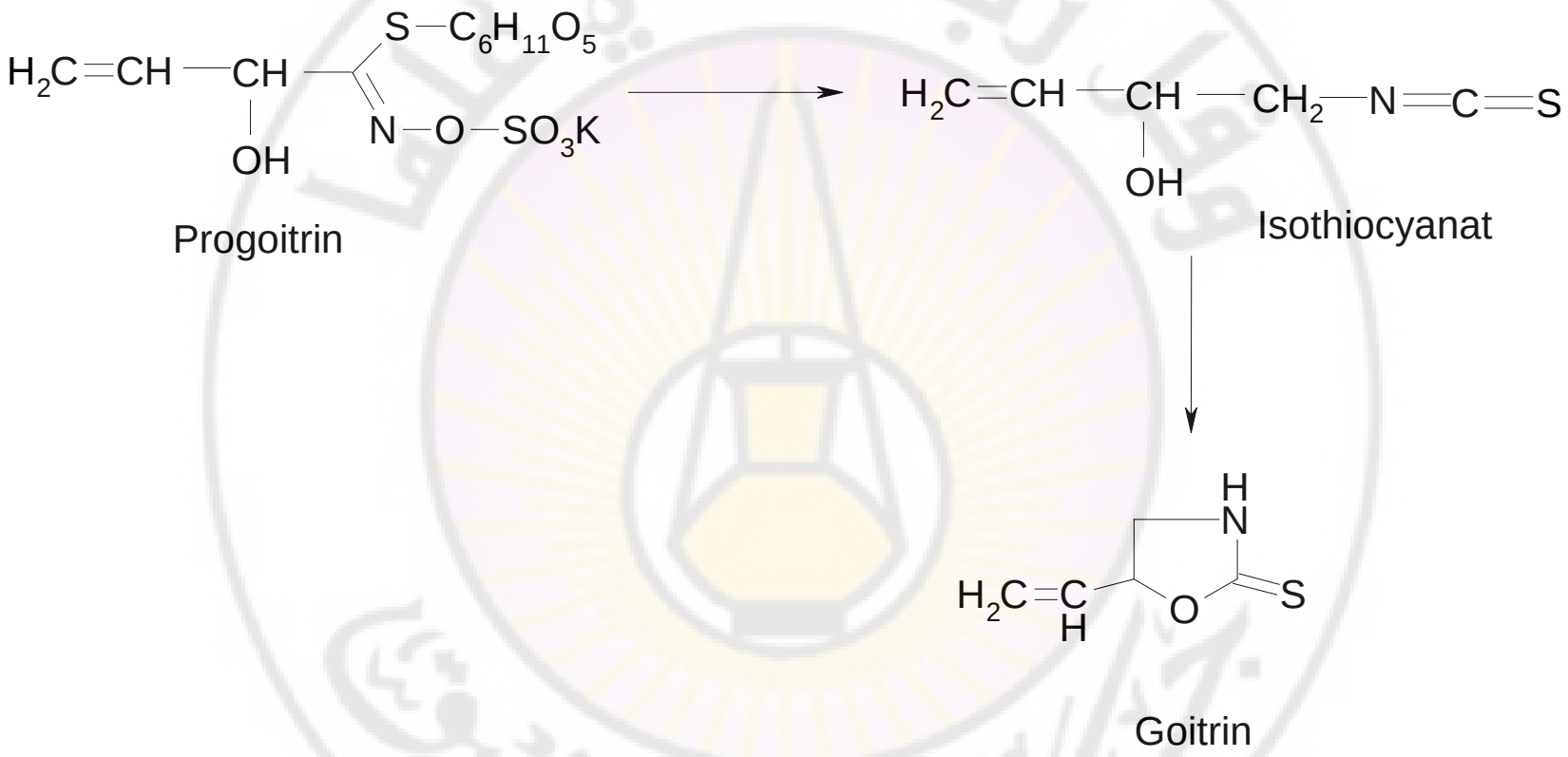


Cadaverine



التيوغليكوسينولات

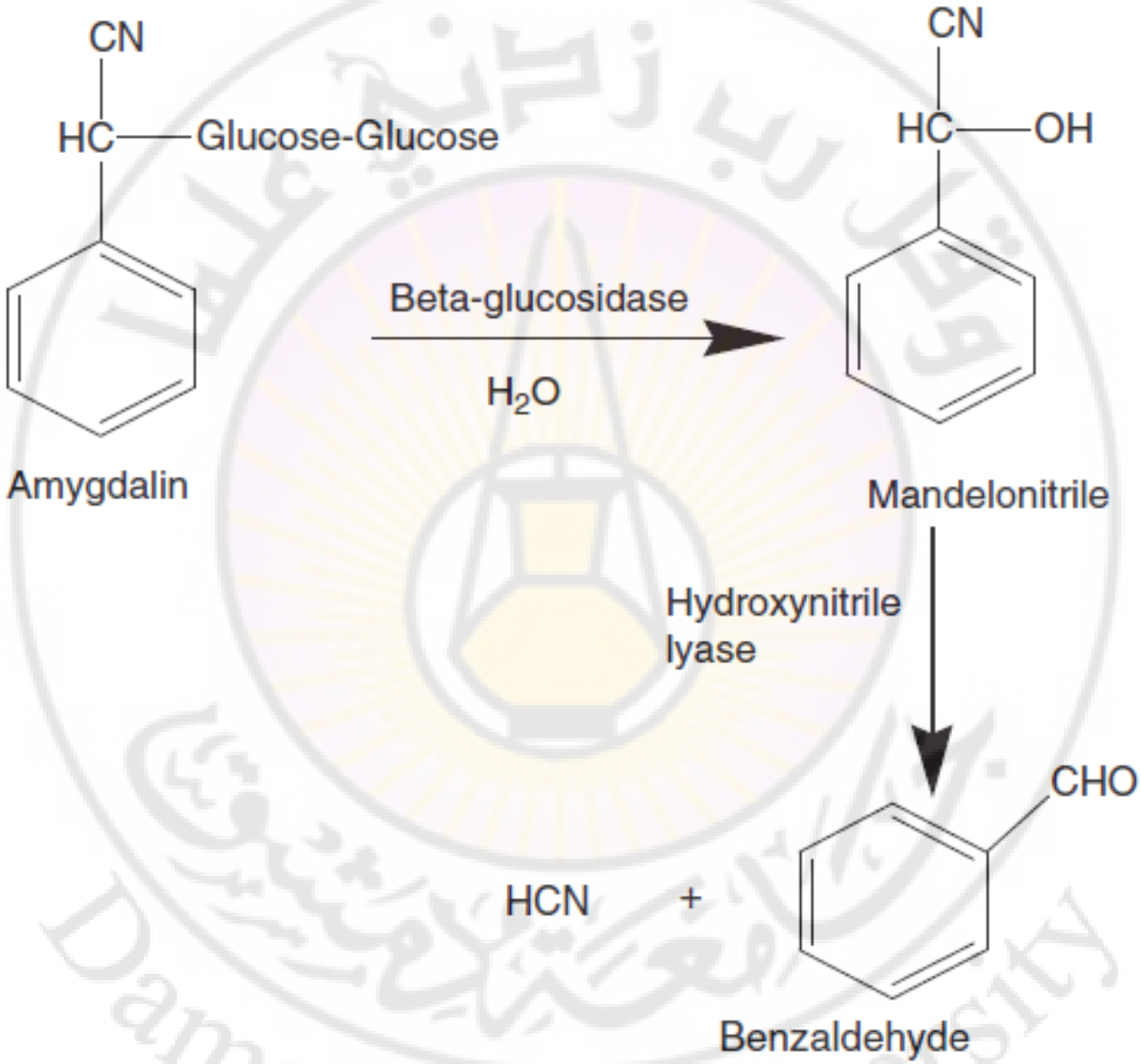
- استرات كبريتية
- نباتات الفصيلة الصليبية مثل الفجل، القرنبيط، الملفوف، البروكلي
- الفول، العدس
- تشكل تيوسيانات وايزوتيوسيانات تتحلقن لتشكل مركبات مثل جوتيرين Goitrin
- تثبط اصطناع التيروكسين



Thioglucosinolate تشكل التيوغليكوسينولات

- مشتقات سكرية قادرة على انتاج سيانيد الهيدروجين
- HCN سم شديد على الانسجة المسؤولة عن التنفس الخلوي حيث يثبط السيتوكروم اكسيداز
- اللوز المر (الأميغدالين)، بذور الخوخ

الغلوكوزيدات السيانوجينية



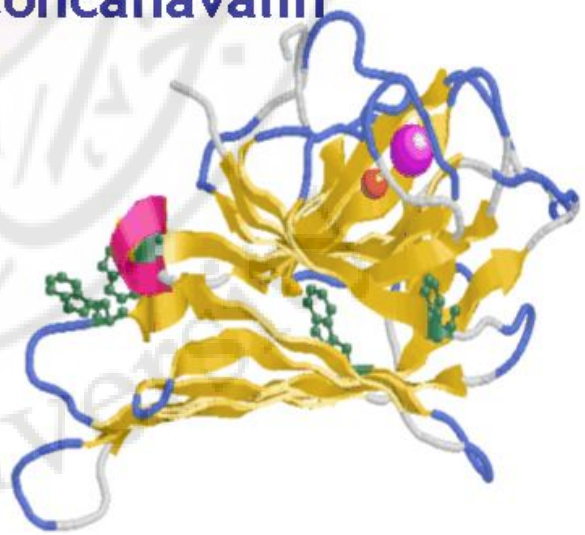
Conversion of amygdalin to benzaldehyde And cyanhydrogen

مثبطات التربسين

- الفول، الحمص، العدس ، فول الصويا
- تتخرب بالحرارة
- توقف تحرر الميتيونين
- تتداخل مع قابلية الهضم لبروتينات الغذاء
- تسبب تأخر نمو وتضخم البنكرياس

- بروتينات سكرية (لكتينات)
- فول الصويا، الفاصولياء، الفول
- تتخرب بالحرارة
- الكونكانفالين A
- ترتبط مع الخلايا الظهارية في جدار الامعاء وتتداخل مع الامتصاص الغذائى

Concanavalin



الراصات الدموية

- غلوكوزيدات غير متجانسة ذات وزن جزيئي عالي
- تخفض التوتر السطحي
- ذات طعم مر
- لها خاصة إبادة الفطريات والحشرات في النبات
- تتفاعل مع الانسجة المخاطية لغشاء الخلايا فتسبب تغير في النفاذية، تسبب غثيان واقياء
- فول الصويا، الفاصوليات الكلوية، فاصولياء ليما
- يتخلص منها بالنقع

الصابونينات

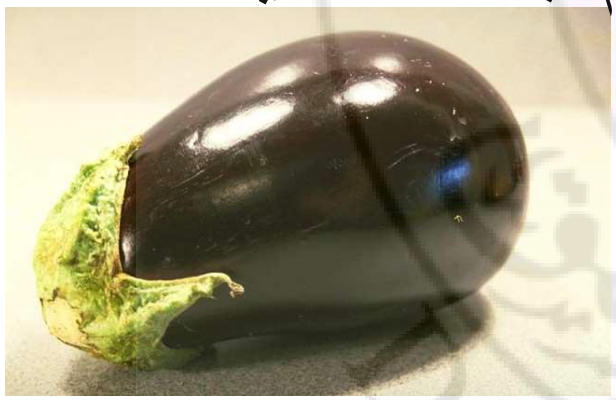
التانينات

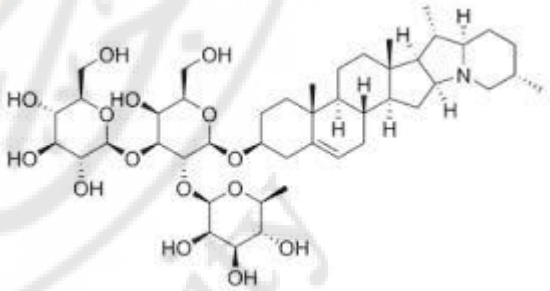
- مركبات بولي فينولية
- ترتبط مع البروتينات فتنقص من توافرها
- البقوليات وخاصة فول الصويا
- تضعف قابلية هضم البروتينات والكربوهيدرات وترتبط مع الحديد بشكل غير قابل للعكس فتعيق امتصاصه
- إزالة القشور

القلويدات

- القلويدات الغليكوزيدية
- قلويدات الكينوليزيدين Quinolizidin توجد في الترمس تؤدي إلى خلل في التنفس واضطراب في الرؤيا وعرق غزير يمكن ازالتها عن طريق النقع والغليان
- قلويدات البيروليزيدين Pyrrolizidin توجد في بعض أنواع البقوليات أو نقلها عبر النحل التي ترعى على نباتات من الفصيلة المركبة إلى العسل أو تتواجد في حليب الابقار التي تتغذى على تلك النباتات وتؤدي إلى سمية كبدية

- السولانين قلويد ستيروئيدي يرتبط بثلاث جزيئات سكرية يوجد في البطاطا له تأثير حال للدم وتأثيرات كلوية وهضمية (اقياء، حرق في البلعوم) ولها تاثير مضاد للكولين استراز الذي له دور هام في CNS
- التوماتيدين في البندورة يؤثر على لبيدات الاغشية الخلوية حيث ترتبط بالستيرولات وتؤدي إلى عدم ثبات الأغشية
- اللوبينين في الباذنجان (تسمم اتروبيني)

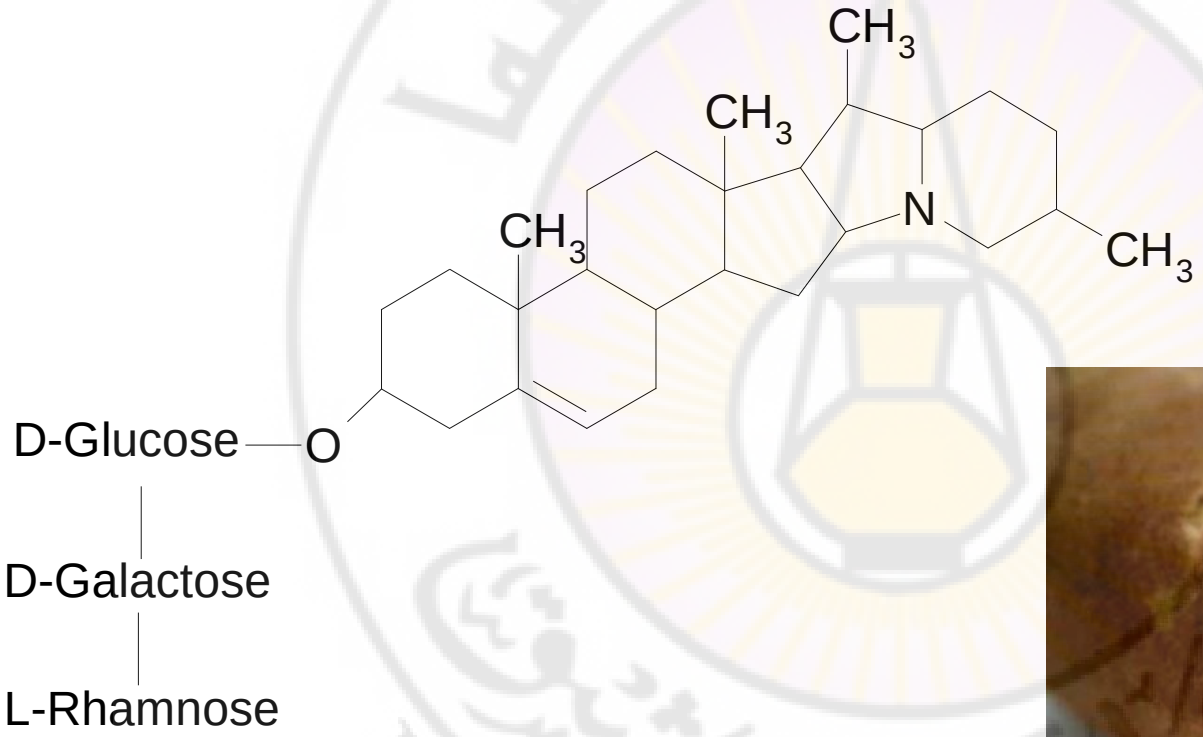




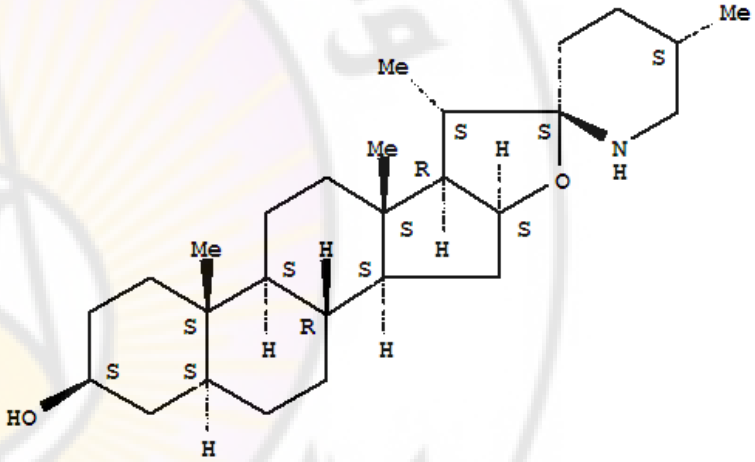
solanin

القلويدات الغليكوزيدية

القلويدات



Solanin

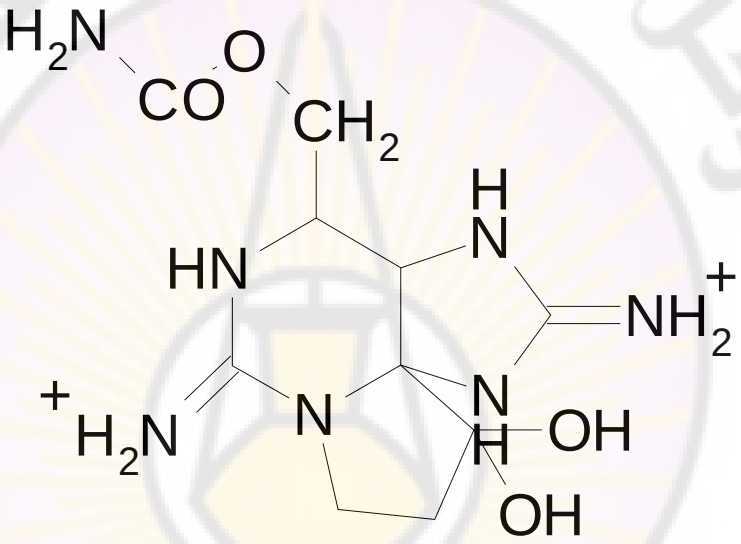


Tomatidin

مواد لها تأثير مضاد للفيتامينات

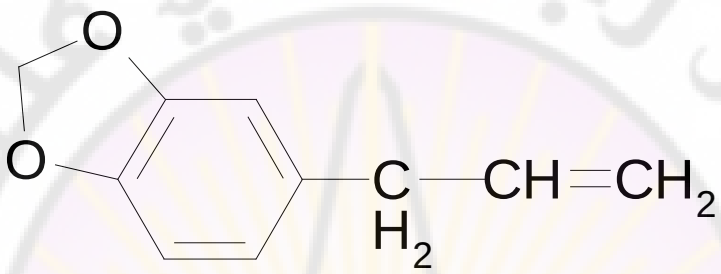
- الأفيدين
- التيامينـاز
- المواد المثبطة للمعادن
- الليبوكسيداز
- اسكوربيك اسيد اكسيداز

سموم الأصداف البحرية

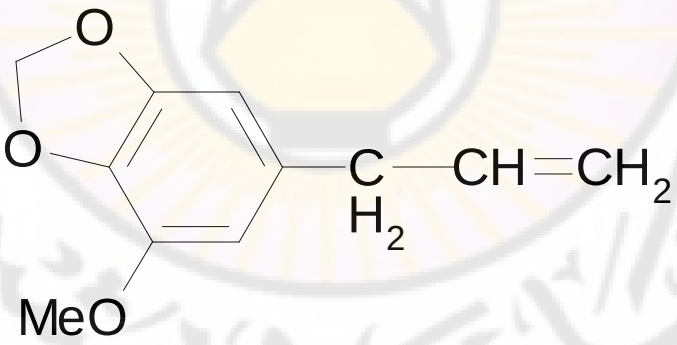


Saxitoxin

بعض الزيوت الطيارة

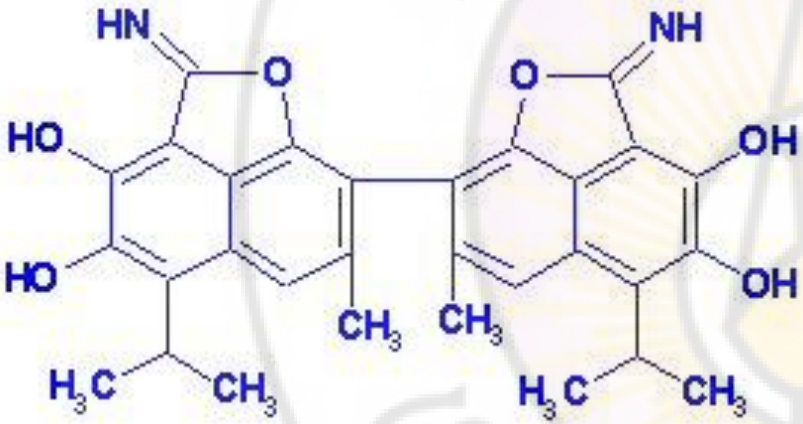


Safrol

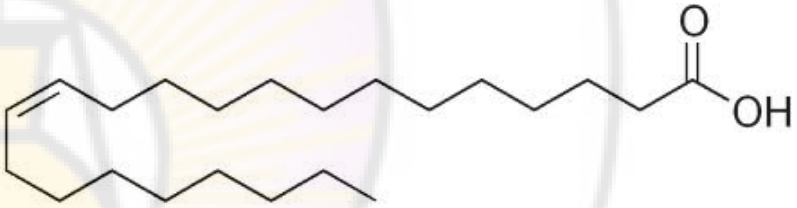


Myristicin

- حمض الايروسيك Erucic acid
- الجوسيبول Gossypol
- سكريات غير قابلة للهضم



gossypol



Erucic acid (C22:1)

مواد أخرى

END

Damascus University