

الانثوسيانينات : استعراض مراجع

ايناس عبد الرحمن علي الشريط* و روضة محمود العلي
قسم علوم الاغذية / كلية الزراعة / جامعة البصرة / العراق

*Corresponding author: enasabdulrahman1990@yahoo.com & enas.ali@uobasrah.edu.iq

استلام البحث : 28 / 06 / 2022 و قبول النشر : 25 / 07 / 2022

الخلاصة

الانثوسيانينات صبغات نباتية ذائبة بالماء والمذيبات العضوية تستخلص من الفواكه والخضروات اذ تتراوح الوانها بين البرتقالي الى الوردي والاحمر الى الارجواني والازرق اعتماداً على التركيب الجزيئي والرقم الهيدروجيني للوسط، تعد الانثوسيانينات من المركبات النشطة حيويًا ففي السنوات الأخيرة استعملت كمكونات طبيعية في التصنيع الغذائي بسبب خصائصها العلاجية اذ تعمل على تعزيز الصحة ويرمز لها E163. وتتواجد الانثوسيانينات في النباتات ذات الترتيب العالي اذ تعمل على حماية النبات من الاشعة فوق البنفسجية عن طريق امتصاصها للشعاع الضوئي. يتكون تركيبها البنائي من جزئين جزء يسمى اكلايكون او الانثوسياندين يحتوي على 15 ذرة كربون بشكل C₆-C₃-C₆ والجزء الآخر يتضمن السكريات وان اكثر السكريات شيوعاً للارتباط كلوكوز ، كالاكتوز ، زيلوز و ارابينوز، إن أكثر الانثوسيانينات انتشاراً في الطبيعة السياندين ، بيلاركونيدين والدلفيندين اذا تشكل 80% من صبغات الأوراق و69% من صبغات الفاكهة و 50% من صبغات الازهار، تتأثر ثباتية الانثوسيانينات بعدة عوامل الرقم الهيدروجيني، الدرجات الحرارية، الايونات المعدنية، المواد الحافظة، المواد المختزلة، المواد المؤكسدة، الاحماض الامينية، السكريات، الانزيمات، الضوء، ثنائي أكسيد الكبريت ومرافقات الصبغة.

الكلمات المفتاحية: الألوان، الانثوسيانينات، الصبغات النباتية، مضادات الاكسدة، عوامل الاكسدة والاختزال، ايون الاكسونيوم ، الاستخلاص

Anthocyanins: A review

Enas A. Al-Shurait* and Rawdah M. Al-Ali

Dep. of Food Science, College of Agriculture, University of Basrah, Basrah, Iraq.

*Corresponding author: enasabdulrahman1990@yahoo.com & enas.ali@uobasrah.edu.iq

Received: 28 / 06 / 2022; Accepted: 25 / 07 / 2022

Abstract

Anthocyanins are pigments that were extracted from fruits and vegetables. They are soluble in water and organic solvents, and their color can range from orange to pink to red to purple or blue, depending on the structure and pH of the medium. Because anthocyanins are bioactive compounds, they have recently been used as a natural color in the food systems due to their ability to promote health and symbolizes anthocyanins E163, anthocyanins are present in higher order plants its work to protect plant from ultraviolet ray by absorbing the light. Its structural consists of two part, first part known as aglycone or anthocyanidin, contains 15 carbon atoms in the form of C₆-C₃-C₆ , the second part is made up sugars, the most types that attached in structure of anthocyanins glucose, galactose, xylose and arabinose. The most available anthocyanins in nature are cyanidin, pelargonidin, and delphinidin, that make up for 80% of the pigments in leaves, 50% of the pigments in fruit, and 50% of the pigments in roses. The stability of anthocyanins is determined by a lot of factors, including pH, temperature, metal ions, preservatives, reducing agents, oxidizing agents, amino acids, sugars, enzymes, light, sulfur dioxide, oxygen and co-pigment.

Keyword: Colors, Anthocyanins, Pigments, Antioxidant, Oxonium ion, oxidizing and reducing agents, Extraction

المقدمة

ان ازدياد العدد السكاني في العالم أدى الى زيادة عدد المخلفات التي تؤثر سلباً على البيئة اذ أصبحت النفايات مصدر قلق لصحة الانسان ومن هذه النفايات المخلفات النباتية، اتجهت اعين المؤسسات الصناعية الى تقليل التلوث البيئي عن طريق إعادة تدوير

المخلفات النباتية والاستفادة منها بشكل إيجابي (Silva et al.,2018). ازداد استعمال الإضافات الغذائية من قبل المستهلك يوماً بعد آخر ومن هذه الإضافات الملونات الغذائية الصناعية وبسبب الآثار الضارة للملونات الصناعية استبدلت بملونات طبيعية، تعد عملية إضافة الملونات إلى الغذاء ممارسة قديمة إذ يرجع تاريخها إلى 2600 سنة قبل الميلاد في الصين، ازداد استعمالها سنوياً بنسبة 10-15% (Shamina et al.,2017; Cortez et al.,2017; Amelia, et al.,2013). يعد اختيار اللون خاصية رئيسة في تقبل المستهلك لأي منتج غذائي إذ تعمل الملونات على توحيد لون المنتج النهائي، تحسين جودته، إعطائه مظهر جذاب، حماية النكهة والمركبات الحساسة للضوء وبالتالي زيادة التقبل من قبل المستهلك وزيادة القوة الشرائية (Ramadan and El-Hadidy,2015; Le et al.,2019; Gerard et al.,2019). الأنثوسيانينات هي صبغات نباتية تتواجد في جميع النباتات ذات الرتبة العالية ويندر تواجدها في الفطريات بينما يتواجد مركب 3-deoxyanthocyanidins في بعض الأعشاب البحرية المرجانية، يمكن تواجدها في حزم متخصصة داخل فجوات في الخلية ويطلق عليها الأنثوسيانوبلاست هي المسؤولة عن التخليق الحيوي للأنثوسيانينات (Barnes,2010). الهدف من مقاله إعطاء فكرة عن الصبغات الطبيعية النباتية (الأنثوسيانينات) والعوامل المؤثرة على ثباتيتها

الألوان:

يعد اللون هو أحد خصائص منتجات الفاكهة والخضروات وتتأثر تفضيلات اللون بالجوانب الثقافية والاجتماعية والجغرافية للسكان التي بدورها تؤثر بشكل كبير على اختيارات المستهلك للأغذية، إن لكل نوع من الغذاء لونه يتميز به وبالتالي يعد الخاصية الأولى التي تدركها حواس الإنسان ولا غنى عنها للتعرف السريع على المنتج وقبوله النهائي (Malien-Aubert et al.,2001; Joshi et al. 2003; Joshi and Preema,2017).

يوفر اللون معلومات عن جودة الغذاء وسلامته ونضارته ومؤشر على القيم الجمالية والحسية، إن إضافة الألوان إلى الغذاء تمنحه مظهر جذاب وشهي (Stintzing and Carle,2004; Shetty et al.,2017; Joshi and Preema,2017). إن اللون هو ناتج من تفاعل الضوء مع المادة الذي يمكن أن تكون صبغات نباتية أو أصباغ صناعية أو مادة أخرى قادرة على منح اللون عند إضافتها إلى المنتج الذي قد يكون غذاء، دواء أو مستحضرات تجميل، يرجع لون الجسم الشفاف إلى اللون الضوء الذي يمكن أن يمر عبر المادة مثل مرور الضوء الأبيض عبر زجاج النبيذ الأحمر ليصبح أحمر اللون الذي يرجع إلى امتصاص النبيذ جميع الألوان والسماح فقط باللون الأحمر بالمرور ويعتمد بشكل كبير على الخصائص الكيميائية والفيزيائية للمادة (Ahmadiani,2015; Shindy,2016).

استعملت بعض الشركات الألوان لجذب فئة معينة من الناس مثل الأطفال، لتحسين مظهر المنتج الغذائي وقبوله من قبل المستهلك، إذ يتم إضافة الملونات إلى الغذاء المصنوع لإحدى الأسباب فقدان اللون والنكهة أثناء التصنيع خاصة عند استعمال الحرارة العالية، للتغطية عن المنتجات الغذائية منخفضة الجودة، اختلاف مواسم الإنتاج أو المنطقة الجغرافية، عدم وجود لون طبيعي للغذاء أو لأغراض التزيين بالتالي يتم إضافة ملونات طبيعية أو صناعية إلى المنتج الغذائي لتعزيزه وتحسين اللون الأصلي (Delgado-Vargas and Paredes-Lopez,2002; Lamas et al., 2009; Cortez et al.,2017).

يرجع إضافة المستخلصات اللونية الطبيعية كملونات غذائية إلى 1500 سنة قبل الميلاد، إذ يتطلب معرفة جيدة في علوم الهندسة والقانون والتسويق، بالتالي يحتاج عالم الغذاء معلومات كافية عن الألوان المستعملة في الغذاء وخصائصها وتركيبها الكيميائي وبالتالي عدم حصول تداخل ما بين مركبات الألوان والمادة الغذائية وحصول تغيير باللون أثناء عملية التصنيع، لذلك اتجهت الشركات إلى استبدال الصبغات الطبيعية التي تتأثر بالضوء والظروف الجوية بإصباغ صناعية أكثر استقراراً (Downham and Collins,2000; Frick,2003; Ahmadiani,2015).

تعد الصبغات والإصباغ من أهم الملونات المستعملة لإضافة لون أو تغيير لون شيء ما، إذ تستعمل في صناعة النسيج والأدوية والمنتجات الغذائية ومستحضرات التجميل والبلاستيك والطلاء والحرير والورق، زاد الطلب على استعمال الملونات الطبيعية في المنتج الغذائي في السنوات الأخيرة وبنسبة 10-15% سنوياً إذ يرجع إلى زيادة الوعي بالمخاطر الصحية والآثار الجانبية للملونات الصناعية المستعملة في المنتج الغذائي (Lazze et al.,2004; Carrocho et al.,2014; Gurses et al.,2016; Shetty, 2017).

- صنفت الملونات المستعملة في تلوين المواد الغذائية إلى أربع أصناف (Mortensen, 2006; Shetty, 2017)
- 1- الألوان الطبيعية Natural Colors وهي صبغات يتم استخراجها بشكل طبيعي من الكائنات الحية مثل صبغة الانثوسيانينات والبيتالينات.
 - 2- الألوان المطابقة للطبيعية Nature-identical Colors وهي صبغات مشابهة للصبغات الطبيعية يتم تصنيعها كيميائياً لكن لا يحتاج الى شهادة إدارة الغذاء والدواء الأمريكية Food and Drug Administration FDA مثل بيتا كاروتين والرايبوفلافين.
 - 3- الألوان الصناعية Synthetic Colors يطلق عليها الاصباغ الصناعية وهي الأكثر استعمالاً كملونات غذائية و مسموح باستعماله من قبل FDA ويتم تصنيعها كيميائياً مثل E120 Carmine ذو اللون الأحمر ولا يوجد في الطبيعة.
 - 4- الألوان اللاعضوية Inorganic Colors ناتجة من عمليات التنقيب والتصنيع الكيميائي مثل الذهب، الفضة وثنائي اوكسيد التيتانيوم.

الصبغات الطبيعية

هي مركبات كيميائية عضوية تعمل على امتصاص الضوء المرئي بمدى من الأطوال الموجية 350-750 نانومتر ، تستخلص من النباتات مثل الفواكه ، البذور ، الجذور ، الورق ، اللحاء، الأزهار و الأشجار، يرجع السبب في استعمال الصبغات الطبيعية في الغذاء خاصة لكونها آمنة واحتوائها على مركبات ذات فوائد صحية وبالتالي زاد الطلب على المصادر الطبيعية للملونات يوماً بعد آخر من قبل المستهلك (Delgado-Vargas *et al.*, 2000; Boo *et al.*, 2011; Dyankova and Doneva, 2016).

فوائد الصبغات النباتية The Benefits of Pigments

- تعمل كمضادات للأكسدة من خلال تثبيط عمل الجذور الحرة في الجسم
- احتوائها على مركبات الفلافونويد التي تعمل كمضادات للالتهابات والسموم
- الحماية من امراض السكري، تصلب الشرايين، امراض القلب والسمنة
- المساعدة في عدم تخثر الدم داخل الجسم وبالتالي عدم ضيق الاوعية الدموية
- الوانها الزاهية ساعدت على جذب الحشرات للنباتات ونقل البذور والمساعدة على التلقيح
- حماية DNA
- حماية النباتات من الاشعة فوق البنفسجية، انخفاض الدرجات الحرارية ومقاومة الجفاف
- البناء الضوئي
- مضادة للفايروسات
- تمنع تكاثر أنواع الاوكسجين الفعال Reactive Oxygen Species ROS داخل الخلية

(Mei *et al.*, 2014; Arslan , 2015; Ahmadiani, 2015; Ali *et al.*, 2016; Cortez *et al.*, 2017; Salehi *et al.*, 2020; Houghton *et al.*, 2021).

صنفت الصبغات إلى تصنيفات عدة منها اعتماداً على

الجدول (1): الصبغات النباتية وتقسيماتها

المصادر	المركبات الكيميائية	تقسيم الصبغات
(Bauernfeind,1981; Hendry,1996; Ngamwonglumert <i>et al.</i> ,2017; Deman <i>et al.</i> ,2018)	<ul style="list-style-type: none"> • Tetrapyrroles • Isoprenoid • Benzopyran • Quinones • N-heterocyclic • O-heterocyclic • met allo-proteins • Melanins 	التركيب الجزيئي
(Kong <i>et al.</i> ,2003; Wrolstad,2004; Dyankova and Doneva,2016)	صبغات ذائبة بالماء: الانثوسيانينات، الانثوكسانثين ، البتالينات صبغات ذائبة بالدهن: الكلوروفيل، الكاروتين	القابلية الذوبانية
(Delgado-Vargas <i>et al.</i> 2000; Wong,2018)	حامل اللون مع أنظمة مرافقة <ul style="list-style-type: none"> • Carotenoids • Anthocyanins • Betalains • Carmel • synthetic pigments • lakes بورفيرينات معدنية <ul style="list-style-type: none"> • Myoglobin • Chlorophyll and their derivatives 	المجموعة الوظيفية
(Bauernfeind,1981; Hendry,1996; Ngamwonglumert <i>et al.</i> ,2017; Deman <i>et al.</i> ,2018)	<ul style="list-style-type: none"> • الكلوروفيل • الكاروتينويدات • الانثوسيانينات • البتالينات 	تواجدها طبيعياً

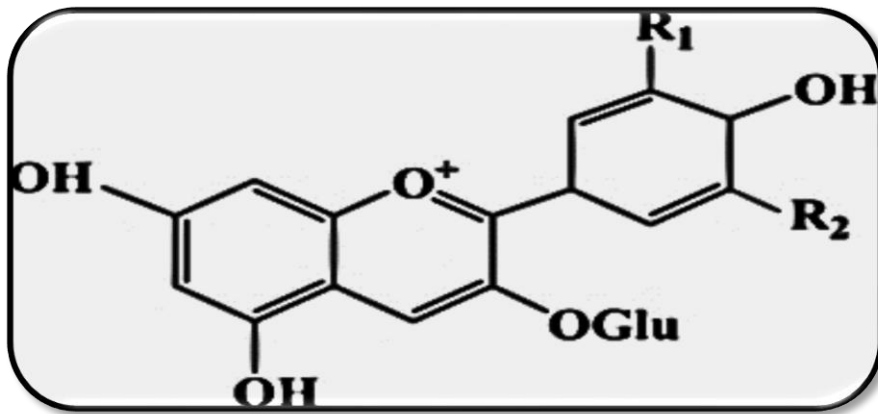
الانثوسيانينات

هي صبغات نباتية ذائبة بالماء والمذيبات العضوية، تعد اهم مجموعة بعد الكلوروفيل مرئية للعين البشرية، تمتص الضوء عند مدى من الاطوال الموجية، تتميز بمجموعة واسعة من درجات الألوان تتراوح بين البرتقالي إلى الوردي والأحمر إلى الأرجواني والأزرق اعتماداً على التركيب الجزيئي والرقم الهيدروجيني (Mei *et al.*,2014; Ali *et al.*,2016; Joshi and Preema,2017; Al-Qadri,2018). تتكون كلمة الانثوسيانينات من كلمتين يونانية Anthos تعني الزهرة و Kynos الأزرق الداكن، استعمل مصطلح الانثوسيانينات لتصنيف الصبغات الزرقاء في زهرة الذرة التي تم وصفها من قبل العالم ماركوارت عام 1835 بينما يشير مصطلح Anthocynidins الى الانثوسيانينات بدون جزيئات السكر (Castaneda-Ovando *et al.*,2009; Wahyuningsih *et al.*,2017).

تتواجد الانثوسيانينات في النباتات ذات الترتيب العالي ويندر تواجدها بالفطريات او الطحالب، تحمي صبغة الانثوسيانينات النبات من الاشعة فوق البنفسجية عن طريق امتصاصها للشعاع الضوئي من خلال تركيبها متعدد الفينول واحتوائها على المجموعة الاسيلية وبالتالي التقليل من تلف الحامض النووي DNA (Barnes,2010).

الانثوسيانينات هي كليكوسيدات من مشتقات متعدد الهيدروكسيل ومتعدد الميثوكسيل من املاح Flavylum و 2-Phenylbenzopyrylium، يتكون هيكلها من جزئين جزء يسمى اكلايكون يحتوي على 15 ذرة كربون بشكل C₆-C₃-C₆ ويسمى الانثوسياندين ويتضمن الجزء الآخر على السكريات كـ لوكوز ، كالاكتوز ، زيلوز ، و ارابينوز (Oancea and Draghici,2013; Cortez et al.,2017; Gerard et al.,2019). تتكون الانثوسيانينات من حلقتين اورماتية سداسية الكربون متصلة مع حلقة كربونية غير متجانسة ثلاثية ذرات كربون، اذ تحتوي الحلقة الاولى A على ثلاث اواصر مزدوجة ومجموعتين من مجاميع الهيدروكسيل ويطلق عليها حلقة Fused benzoyl ، بينما تحتوي الحلقة الثانية C على اثنتين من الأواصر المزدوجة وذرة أكسجين واحدة ويطلق عليها حلقة البيرول، اما الحلقة الثالثة B فتحتوي على ثلاث اواصر مزدوجة ومجموعة هيدروكسيل واحدة ويطلق عليها حلقة الفينول التي تتصل بها اثنتين من المجاميع الوظيفية الجانبية R-Groups كما في الشكل (1-2) (Harbone,1984; Barnes,2010). تعد الانثوسيانينات من المركبات النشطة حيويًا، إن أكثر الانثوسيانينات انتشارا في الطبيعة السياندين ، بيلاركونيدين والدلفيندين اذا تشكل 80% من صبغات الأوراق و69% من صبغات الفاكهة و 50% من صبغات الازهار (Khoo et al.2017).

قسمت الانثوسيانينات اعتمادا على موقع الارتباط وعدد السكريات الى 18 مجموعة اهمها 3-biosides ، 3-monosides ، 3-biosides-7-monosides ، 3-biosides ، 3-triosides ، 3-dimonosides ، 3-bioside-5- monosides وتعد من أكثر مكونات الفلافونويدات وفرة في الخضروات والفواكه التي تعود إلى مجموعة واسعة من متعددة الفينولات التي يمكن استخلاصها من مصادر طبيعية عدة هي الازهار، الفواكه، الخضروات والجذور (Harbone,1963; Jackman et al.,1987).

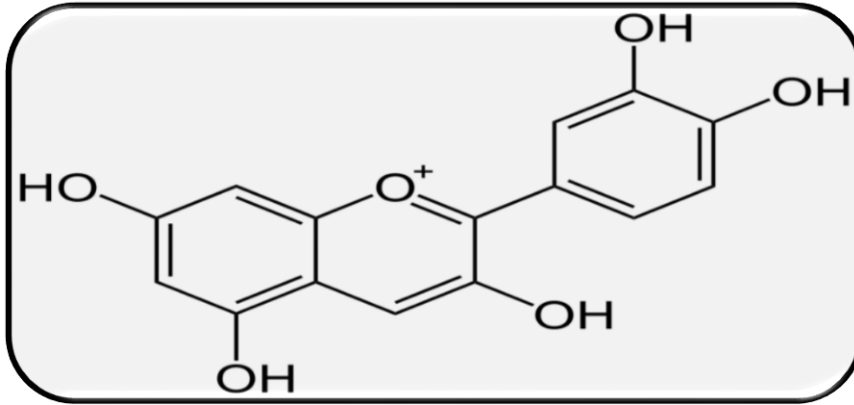


(Martin et al.,2017)

الشكل (1): الصيغة الكيميائية العامة للانثوسيانينات

زاد الاهتمام في السنوات الأخيرة باستعمالها كبديل طبيعي لتلوين المنتجات الغذائية اذ تشير الدلائل المتزايدة إلى إن الانثوسيانينات ليست فقط صبغة طبيعية غير سامة بل لها مجموعة من الخصائص العلاجية تعمل على تعزيز الصحة بالتالي استعملت على نطاق واسع في التصنيع الغذائي (Lozovskaya et al.,2012; Ali et al.,2016; Al-Qadri,2018; Gerard et al.,2019)

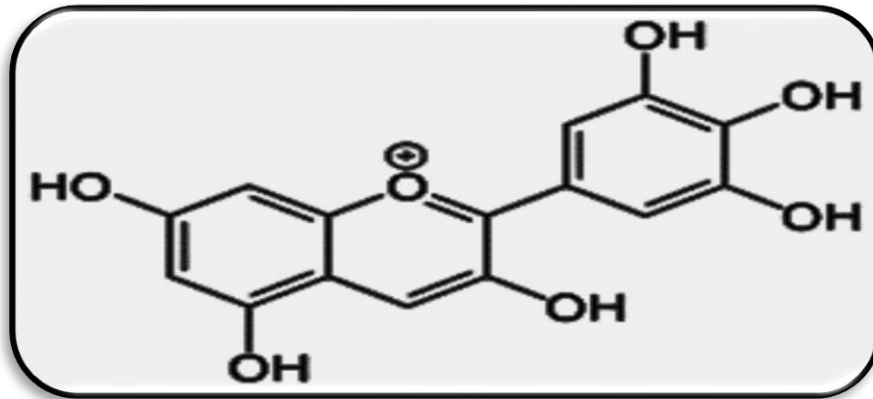
تكون الانثوسيانينات مستقرة في الظروف الحامضية ولكنها تتأثر بظروف التصنيع والخرن اذ تتحول إلى مركبات عديمة اللون وبعدها إلى صبغات بنية غير قابلة للذوبان بالرغم من كونها آمنة للاستعمال كمكملات غذائية (Cabrita *et al.*,2000; Wang *et al.*,2013; Zoric *et al.*,2014; Arslan,2015) توجد في الطبيعة أكثر من 300 نوع من الانثوسيانينات بشكل Oxonium ion ولكن الأكثر شيوعاً ستة أنواع اذ تشكل 90% من الانثوسيانينات الكلية (Geetha *et al.*,2011; Khoo *et al.*,2017) وهي
1- السيانيدين **Cyanidin** هو الأكثر شيوعاً ذو لون أرجواني محمر او قرمزي، يشكل نسبة 50%، يحتوي في الموقع R_1 مجموعة هيدروكسيل OH ، بينما يحتوي الموقع R_2 على ذرة هيدروجين



(Martin *et al.*,2017)

الشكل (2): الصيغة الكيميائية للسيانيدين

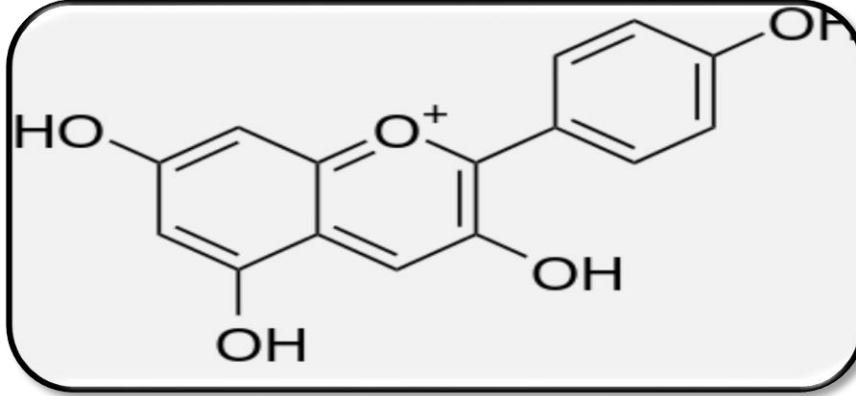
2- الديلفيندين **Delphinidin** ذو اللون البنفسجي والأرجواني الى الأزرق ويشكل 12% من مجموع الانثوسيانينات الكلية، يحتوي على مجاميع هيدروكسيل أكثر من السيانيدين، يتواجد في الموقع R_1 و R_2 مجاميع الهيدروكسيل



(Martin *et al.*,2017)

الشكل (3): الصيغة الكيميائية للديلفيندين

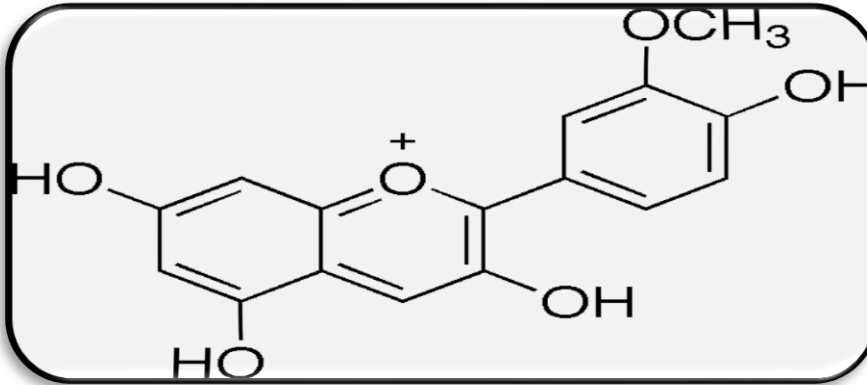
3- البيلاركونيدين **Pelargonidin** يمتلك لون احمر- برتقالي، يشكل أيضا نسبة 12% من مجموع الانثوسيانينات الكلية، يختلف عن السيانيدين باستبدال مجموعة الهيدروكسيل بذرة الهيدروجين في الموقع R_1 .



(Martin et al.,2017)

الشكل (4): الصيغة الكيميائية للبيلاركونيدين

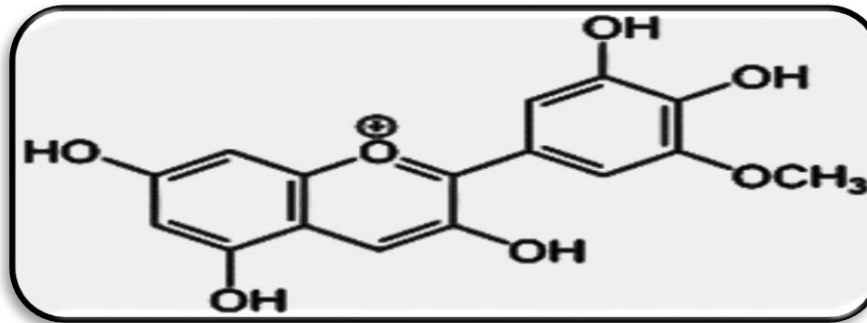
4- البيونيدين **Peonidin** هو من مشتقات السيانيدين يعرف بايثرات الانثوسيانينات المثيلية شائع جدا، يشكل حوالي 12%، ذو لون احمر أرجواني ، يحتوي الموقع R_1 على مجموعة الميثوكسيل OCH_3 ويتواجد في الموقع R_2 ذرة هيدروجين.



(Martin et al.,2017)

الشكل (5): الصيغة الكيميائية للبيونيدين

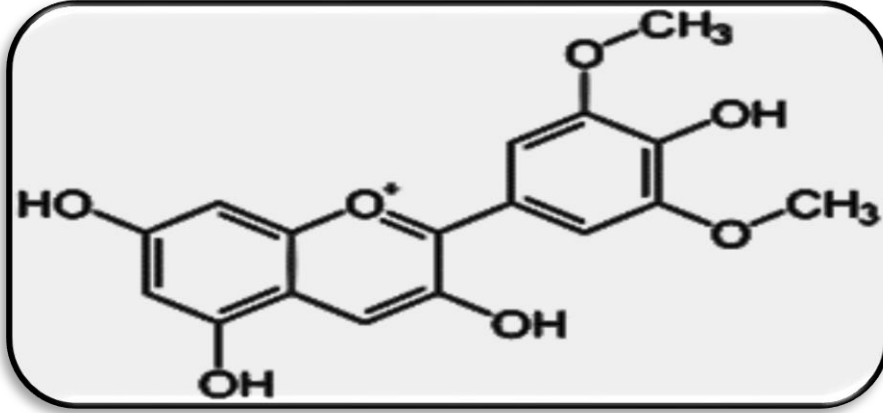
5- البيتونيدين **Petunidin** يشكل نسبة 7 % ويحتوي الموقع R_1 مجموعة الهيدروكسيل و R_2 مجموعة ميثوكسيل OCH_3 ، ذو لون ارجواني .



(Martin et al.,2017)

الشكل (6): الصيغة الكيميائية للبيتونيدين

6- المالفيدين **Malvidin** يشكل نسبة 7%، ذو لون ارجواني، يختلف عن البيتونيدين باحتوائه على مجاميع ميثوكسيل OCH_3 في الموقعين R_1 و R_2 .



(Martin *et al.*,2017)

الشكل (7): الصيغة الكيميائية للمالفيدين

ان وجود ايون الاكسونيوم O^+ المجاور للموقع 2 في جزيئة الانثوسيانين مسؤول عن الطبيعة الامفوتيرية المميزة لهذه الصبغة وبالتالي قدرتها على تكوين الأملاح، اذ يعطى هذا الايون الصفة المميزة لتواجد الصبغة في الاوساط الحامضية او القاعدية اعتماداً على الرقم الهيدروجيني للوسط (Fuleki,1967; Jackman *et al.*,1987) . يرجع الاختلاف بين الأنواع الستة للانثوسيانينات إلى أعداد مجاميع الهيدروكسيل والميثوكسيل في الحلقة B وهي حلقة الفينول المتصلة بالموقع 1' و 2 إذ تظهر الصبغات التي تحتوي على عدد اكبر من مجاميع الهيدروكسيل ظلاً أكثر زرقاً بينما تظهر الصبغات التي تحتوي على عدد اكبر من مجاميع الميثوكسيل احمرار اكبر (Delgado-Vargas and paredes-Lopez,2002;Ngamwonglumlert *et al.*,2017)، ترتبط السكريات في الموقع 3، 5، 7، 3'، 4' او 5' في الانثوسياندين ولكن الموقع رقم 3 و 5 هما الأكثر شيوعاً بالارتباط وتكون الاصرة الاثرية هي التي تربط بين جزء الاكلايكون والجزء السكري ويرتبط بالجزء السكري لبعض الانثوسيانينات مجاميع اسيل Acyl وهي مجموعة وظيفية وان عدد هذه المجاميع ومواقعها تؤثر على استقرار الصبغة (Ahmadiani,2015) .

استخلاص صبغة الانثوسيانينات

يتم استخلاص صبغة الانثوسيانينات بمذيبات عدة منها الميثانول ، الايثانول، الاسيتون والكلوروفورم مع نسبة من الاحماض القوية او الضعيفة مثل حامض الهيدروكلوريك، حامض الخليك و الستريك وان الهدف من استعمال مذيبات مختلفة هو الحصول على شكل أيون الفلافيليوم الموجب ذو اللون الأحمر المستقر في الوسط الحامضي، وعادة ما يستعمل الكحول الايثيلي في الاستخلاص بسبب كون الميثانول سام وسريع الاشتعال خاصة إذا كان المنتج معد للاستعمالات الغذائية مع المحافظة عليها في أجواء مظلمة وفي درجات حرارة منخفضة ويفضل حفظها في أجواء خالية من الاوكسجين. يعتمد تركيب صبغة الانثوسيانينات في المستخلصات النباتية على عوامل عدة منها عملية الاستخلاص، المعاملة قبل الاستخلاص، نوع المذيب ونوع المستخلص النباتي لب او قشور (Harbone,1973; Joshi and Preema,2017).

استخلصت صبغة الانثوسيانينات من الفواكه والخضروات واستعملت كمضافات غذائية ويرمز لها E163، ولتجنب حدوث عمليات الاسترة لمجموعة الاسيل الحرة في الانثوسيانين الاسيلي بواسطة احماض قوية استعملت مذيبات مثل الاحماض الضعيفة لتجنب نزعها وبالتالي فقدان الاستقرار للصبغة واللون ومن هذه الاحماض حامض الخليك، التارتريك و الستريك او استعمال مخاليط من الكحولات والاحماض، تكون الانثوسيانينات غير مستقرة في الأوساط القاعدية (Shetty,2017; Gerard *et al.*,2019).

يلعب الرقم الهيدروجيني دوراً مهماً في الاستخلاص من المادة الغذائية، كميتها، لونها وتحديده الطول الموجي الأعظم للصبغة، تقل بزيادة الرقم الهيدروجيني كمية الصبغة المستخلصة وعندها يتغير الطول الموجي الأعظم للصبغة، كذلك تلعب نسبة الكحولات والاحماض المستعملة عند الاستخلاص

دوراً مهماً في الكمية المستخلصة. تعد درجات الحرارة والمدة الزمنية المستعملان في الاستخلاص مهمان جداً في تحديد كمية الصبغة المستخلصة ويعتمد هذا على نوع المادة الغذائية (Xavier et al.,2008; Todaro et al.,2009; Sharif et al.,2010).

ثباتية صبغات الانثوسيانينات

تتأثر الانثوسيانينات بعوامل عدة منها الرقم الهيدروجيني، الحرارة، الضوء، الايونات المعدنية، الاوكسجين والسكريات.

1- الرقم الهيدروجيني pH

يعد الرقم الهيدروجيني أحد العوامل الرئيسية التي تؤثر بشكل كبير على لون واستقرار صبغة الانثوسيانينات، اذ يعمل تغير الرقم الهيدروجيني للوسط الذي تحول عكسي لبنية الانثوسيانينات وبالتالي تغير لون الصبغة (Ibadi,2015; Ngamwonglumlert et al.,2017). ويرجع السبب في تأثر الصبغة بتغير الرقم الهيدروجيني الى طبيعة صبغة الانثوسيانينات الايونية اذ توجد الصبغة في اربع اشكال في حالة توازن كما يوضحه الشكل (8).

(a) **Flavylium Cation** اذ تم وصفه بأنه كاتيون كربوكسيلي حلقي غير متجانس له شحنة موجبة غير مركزية ، ذو لون احمر عند كل من الرقم الهيدروجيني 1 و2، يكون شكل الفلافيليوم الموجب مستقر داخل الخلية من خلال تكوين معقدات داخلية ما بين الجزيئات

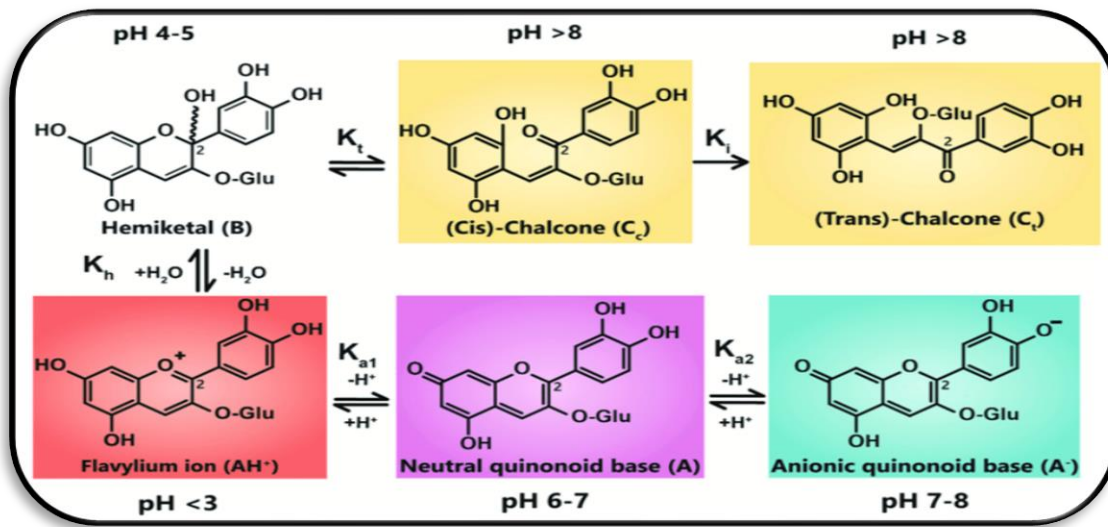
(b) **Carbinol pseudobase** قاعدة كاربينول الكاذبة عديمة اللون، تركيب ناتج من زيادة الرقم الهيدروجيني للوسط 4-6 وبالتالي تحول شكل الفلافيليوم الموجب عن طريق إضافة جزيئة ماء الى الحلقة C.

(c) **Quinoidal** هي قاعدة كينويدال لامانية ناتجة من فقدان الفلافيليوم الموجب لبروتون عند الموقع 5 او 7 في الحلقة A عند الرقم الهيدروجيني 6-7 اذ يتحول اللون من الأحمر الى الأرجواني وعند زيادة الرقم الهيدروجيني 7-8 يحصل نزع لقاعدة quinonoid بروتون اخر في الحلقة B مما يمتلك الشكل شحنة سالبة غير مركزية ، يعد مركب غير ذائب ، مسؤول عن تلوين الأزهار وأنسجة الفواكه.

(d) **Chalcone** تركيب الشالكون الناتج من انفتاح الحلقة C عند الرقم الهيدروجيني الاعلى من 8، يعد مركب اصفر اللون يتحلل بسرعة الى مركبات ثانوية مثل حامض البنزويك و 2-4-6 ثلاثي هيدروكسي بنزوالديهيد

(Rein,2005; Barnes,2010; Amelia et al.,2013; Alappat and Alappat,2020; Houghton et al.,2021)

إن إضافة الاحماض العضوية مثل حامض الكافيينك ، الفيروليك ، الكالبيك ، التارتريك الى الانثوسيانينات المستخلصة يمكن ان يؤخر من تغير اللون عند زيادة الرقم الهيدروجيني من 4-6 لوجود مجاميع هيدروكسيل في تركيب هذه الاحماض وبالتالي تساعد على استقرار الصبغة في حين تكون عديمة اللون عند ذات الرقم الهيدروجيني الخالي من هذه الاحماض العضوية (Jackman et al.,1987; Gauche et al.,2010; Ngamwonglumlert et al.,2017).



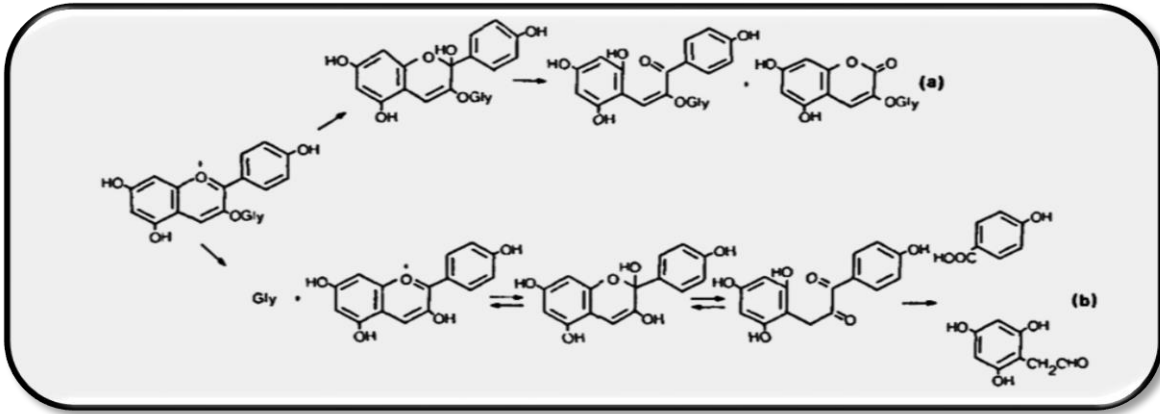
Houghton et al.(2021)

الشكل (8): اشكال الانثوسيانين باختلاف الرقم الهيدروجيني

تمكن Mei *et al.* (2014) من استخلاص صبغة الانثوسيانينات من الذرة فائقة السواد ودراسة تأثير ارقام هيدروجينية مختلفة 12-1 على ثباتية الصبغة المخزنة مدة 20 يوم بدرجة حرارة 4م بغياب الضوء، بلغت نسبة الصبغة المتبقية 76% عند الرقم الهيدروجيني 1 بعد مرور 20 يوم وحصول انخفاض خطي للصبغة المخزنة عند الارقام الهيدروجينية الاعلى من 5 اذ انخفضت نسبة الصبغة المتبقية بزيادة الرقم الهيدروجيني لتصل الى اقل من 50% عند الرقم الهيدروجيني اعلى من 7 . بينت النتائج ان اقل نسبة فقد لصبغة الانثوسيانينات المستخلصة من ازهار الكجرات 6% عند الرقم الهيدروجيني 1 ، بينما كانت اعلاها 20% عند الرقم الهيدروجيني 9 بعد مرور 180 دقيقة من الخزن بدرجة حرارة المختبر وبغياب الضوء في الدراسة التي أجريت من قبل Askar *et al.* (2015).

2- درجات الحرارة Temperature

تتأثر الصبغات النباتية واستقرارها بارتفاع الدرجات الحرارية مما يؤدي الى تغير لونها اذ تعد صبغة الانثوسيانينات اكثر الصبغات النباتية مقاومة للحرارة ، يختلف تأثير الدرجات الحرارية المستعملة في التصنيع مثل التعقيم او البسترة بوجود الضوء على ثباتية صبغة الانثوسيانينات اعتماداً على مجموعة الاسيل ، تعد الصبغة الحاوية على مجموعة الاسيل اكثر استقراراً، كذلك تؤثر عدد مجاميع الهيدروكسيل في الحلقة B على استقراريتها اذ تنخفض ثباتيتها بزيادة عدد مجاميع الهيدروكسيل فيها عند خزنها بدرجات حرارية مختلفة (Ngamwonglumlert *et al.*, 2017; Xu *et al.*, 2018). تؤثر الدرجات الحرارية العالية 100م او اعلى على جودة اللون وكذلك على الخصائص الغذائية للمنتج الغذائي، اذ توجد علاقة خطية بين تحلل الصبغة ودرجة حرارة الخزن والمدة الزمنية (Jackman *et al.* 1987; Ngamwonglumlert *et al.*, 2017). عند الاوساط الحامضية يكون استقرار الانثوسيانينات اعلى من الانثوسياندين بوجود الضوء اذ يرجع الى وجود مركبات أخرى مثل الفلافونويدات ، السكريات و مجاميع الاسيل، يحدث بزيادة الرقم الهيدروجيني وتكون شكل carbinol الكاذب عديم اللون تحلل للصبغة من خلال ميكانيكتين حدوث تحلل لحققة البيربليوم غير المتجانسة وتكون مركب الشالكون ثم مركب كومارين او حدوث تحلل مائي للكلايكوسيدات التي لها التأثير الوقائي وفقدان السكر وبالتالي تحول اللون وإنتاج مركب الفانثوني الكيتون كما موضح في الشكل (9) (Jackman *et al.* 1987; Laleh *et al.*, 2006; Askar *et al.*, 2015; Kangthin *et al.*, 2021).



(Jackman *et al.*, 1987)

الشكل (9) آلية تحلل الانثوسيانينات عند درجات الحرارة العالية

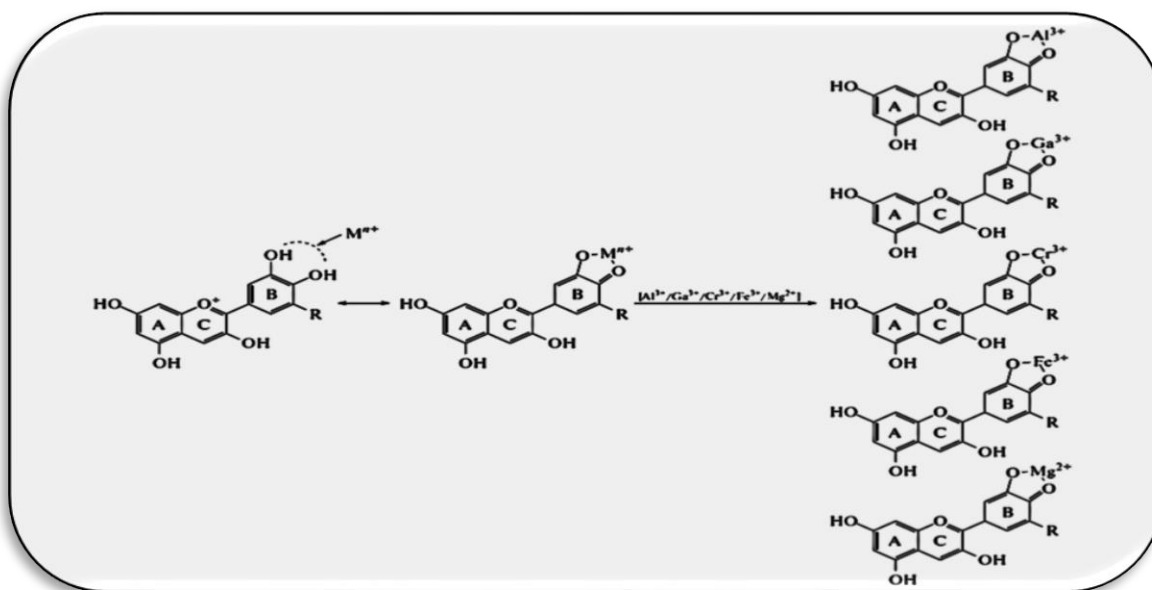
ان أفضل طريقة للحفاظ على الصبغة في المنتج المصنوع لأطول مدة ممكنة هو بمعاملة المنتجات بدرجات حرارية عالية مثل التعقيم او البسترة لمدة قصيرة للحفاظ على اللون ثم الخزن بدرجات حرارية منخفضة، إذ تكون نسبة الفقدان منخفضة بالصبغة مقارنة بالمنتجات المحفوظة بدرجات حرارة 25-30م (Markakis *et al.*, 1957; Vargas *et al.*, 2013). من المعروف ان تركيز الانثوسيانينات يختلف من مادة غذائية الى أخرى حسب مصدر ونوع المادة الغذائية المأخوذ منها وهذا ناتج من اختلاف العوامل الداخلية والخارجية ومنها العوامل الوراثية، العوامل الزراعية، شدة ونوع الضوء، درجات الحرارة، العمليات التصنيعية والظروف الخزن (Aprodu *et al.*, 2020). يحصل تحلل للصبغة المخزنة بدرجات

حرارية منخفضة -18م بشكل ابطئ من الصبغة المخزنة بدرجة حرارة 4-5م اذ تحدث تفاعلات انزيمية ناتجة عن وجود الماء بحالة سائلة اعتماداً على نوع المادة الغذائية المخزنة (Poiana *et al.*,2010).

3- الايونات المعدنية Metal Ions

تلعب بعض الايونات المعدنية دوراً مهماً في زيادة ثباتية صبغة الانثوسيانينات من خلال تكوين معقدات مع الصبغة يعتمد هذا على الظروف البيئية للصبغة اذا كانت في اوساط حامضية قوية، ضعيفة او قاعدية، اذ تتنافس الايونات المعدنية مع ايون الهيدروجين على الارتباط بالصبغة في الحلقة B وتكوين معقد يساهم على الاستقرار، تعد مركبات السيانيد، الديلفنيد والبيتونيد لها القدرة على تكوين معقدات مع الصبغة لاحتوائها على اكثر من مجموعة هيدروكسيل حرة في الحلقة B (Cavalcanti *et al.*,2011; Mustika and B Marpaung,2020; Tang and Giusti,2020). يمكن التفريق بين مركبات السيانيد، الديلفنيد والبيتونيد في صبغة الانثوسيانين وبين المركبات الأخرى للصبغة من خلال إضافة الايونات المعدنية اذ تعمل هذه المركبات على تغيير لون الصبغة وبالتالي تغيير الطول الموجي الأعظم للصبغة (Jackman *et al.*,1987).

ان أكثر الايونات المعدنية شيوعاً في تكوين المعقدات القصدير، النحاس، البوتاسيوم، المغنيسيوم، الألمنيوم والحديد، يكون تأثير الايونات المعدنية الثلاثية التكافؤ ضعيف في تغيير لون الصبغة بينما تلعب الايونات المعدنية الثلاثية التكافؤ دوراً في تغيير لون الصبغة من الأحمر إلى الأزرق والبنفسجي وبالتالي التأثير السلبي على الصبغة (Zhang *et al.*,2018; Mollaamin and Monajjemi, 2020).



Mollaamin and Monajjemi(2020)

الشكل (10): آلية تفاعل الصبغة مع الايونات المعدنية

ان الرقم الهيدروجيني للوسط ذو تأثير كبير في تكوين المعقدات، يحصل ارتباط ضعيف في الأوساط الحامضية الأقل من 3 مع الايونات المعدنية وبقاء اللون احمر، وبزيادة الرقم الهيدروجيني الى 3.5 يحصل تغيير باللون عند إضافة الايونات المعدنية اذ تعمل هذه الايونات على إزاحة الرقم الهيدروجيني وظهور لوان أزرق للمحلول اذ يتكون شكل Quinoidal عديم الشحنة وبالتالي يسهل للأيونات المعدنية الارتباط بالصبغة كما في الشكل (10) (Jackman *et al.*,1987).

4- المواد الحافظة Preservatives

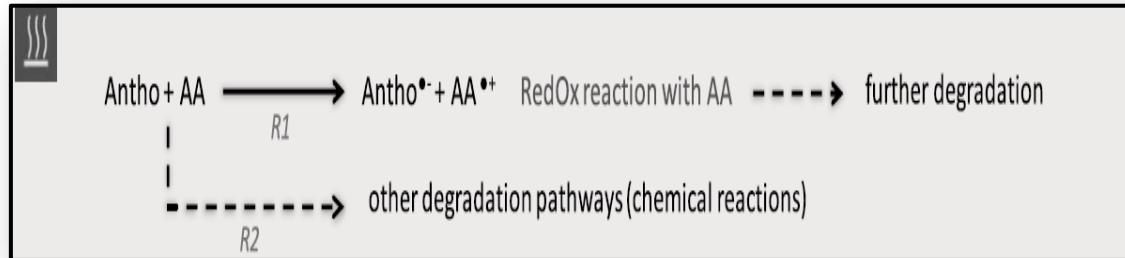
استعملت المضافات الغذائية على نطاق واسع في صناعة الأغذية لتعزيز خصائص المادة الغذائية او لزيادة مدة الحفظ ومن هذه المضافات بنزوات الصوديوم، تعد بنزوات الصوديوم مادة امنة عديمة اللون والرائحة ذات ثباتية عالية تركيبها الكيميائي $C_7H_5O_2Na$ مصرح بها من قبل FDA، يرمز لها E211، سريعة الذوبان بالماء والايثانول اذ تكون أسرع بمقدار 200 مرة من حامض البنزويك، يفضل استعمال بنزوات

الصوديوم بمدى من الأرقام الهيدروجينية الأقل من 4.5، ان الحد الأعلى من بنزوات الصوديوم المسموح بإضافته إلى الغذاء المصنغ 0.1% (Linke *et al.*,2018; FDA,2021).

5- العوامل المختزلة (حامض الاسكوريك) Reducing Agents

يتواجد حامض الاسكوريك في جميع المنتجات الغذائية ويتأثر بدرجات الحرارة العالية، الهواء والضوء، يتم اضافته إلى المنتج الغذائي لتحسين من القيمة الغذائية للمنتج النهائي من خلال تقليل او منع التفاعلات البنية الانزيمية بسبب قدرته المضادة للأكسدة بالتجميد لأنه يعمل على تثبيت الصبغة وعدم التفكك، تعمل درجات الحرارة العالية الى تدهور السريع للصبغة بوجود حامض الاسكوريك ويعزى ذلك الى تحلل حامض الاسكوريك وانتاج مركب Dehydroascorbic acid الذي يعمل على عدم استقرار الصبغة، يمكن إضافة الاحماض الامينية الحلقية بوجود حامض الاسكوريك عند الخزن بدرجات الحرارة العالية لتساعد الصبغة على الاستقرار (Jackman *et al.*,1987; Chung *et al.*,2017). ان الية التحلل لحامض الاسكوريك في الصبغة من خلال إضافة الكترول الناتج من عمليات الأكسدة والاختزال ثم حدوث تفكك لحلقة البيريليوم بواسطة الجذور الحرة بوجود الأوكسجين وإنتاج جذر البيروكسيد الذي يعد عامل مؤكسد الذي يؤثر سلباً على الصبغة، او حدوث عمليات التكتيف بين الصبغة وحامض الاسكوريك في ذرة الكربون الرابعة في الحلقة C للانثوسيانينات مما ينتج عنه تفكك كل من الصبغة وحامض الاسكوريك معا وفقدان اللون كما في الشكل (11) (Jackman *et al.*,1987; Arslan,2015; Gerard *et al.*,2019).

ان الموقع الأكثر عرضة للهجوم في جزيئة الانثوسيانينات هي ذرة الكربون الرابعة في الحلقة C وبالتالي يعمل على تغير اللون، تساعد مجاميع الفينول او المثل على استقرار الصبغة من خلال منافسة حامض الاسكوريك على الارتباط في ذرة الكربون الرابعة في الحلقة C، كذلك يساعد وجود الانثوسيانينات ثنائي الكلايكسايد او الانثوسيانينات الاسيلية على استقرار الصبغة بوجود حامض الاسكوريك (Nikkhah *et al.*,2010; Farr and Giusti.2018).



Gerard *et al.*(2019)

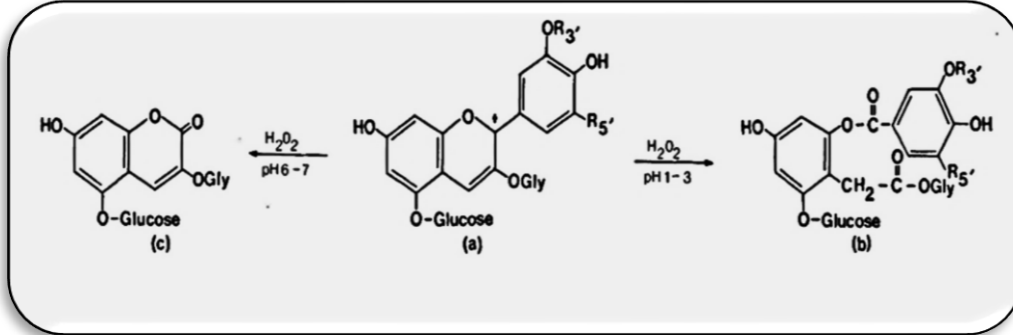
الشكل (11) الية عمل حامض الاسكوريك مع الانثوسيانينات

6 - العوامل المؤكسدة (بيروكسيد الهيدروجين) Oxidizing Agents

بيروكسيد الهيدروجين هو مادة كيميائية يستعمل في تعقيم مواد التعبئة والتغليف البلاستيكية ينتقل إلى الصبغات ويسبب تلف المنتج الغذائي، او قد يتكون من أكسدة حامض الاسكوريك بوجود الهواء وإنتاج نواتج تسبب في تغير لون الصبغة وتكون رواسب صمغية بنية اللون (Jackman *et al.*,1987; Ozkan *et al.*,2004).

يعد بيروكسيد الهيدروجين مادة مؤكسدة ضارة للصبغات يتسبب في تفككها وإنتاج نواتج مختلفة باختلاف الوسط الموجودة فيه، ففي الأوساط الحامضية وبوجود بيروكسيد الهيدروجين يحدث تفكك لحلقة البيريليوم غير المتجانسة للصبغة بين الموقع 2 و 3 من الحلقة C عن طريق مهاجمة الجزيئات المحببة للماء لمركب Anthocyanidin 3,5-diglucoside مع بيروكسيد الهيدروجين وإنتاج مركب o-benzoyloxyphenyl acetic acid esters (b) كما في الشكل (12)، في حين يحدث أكسدة في الأوساط المتعادلة لشكل Carbinol الكاذب للصبغة ثم حدوث تحلل مائي وإنتاج مركب (c) 3-o-acyl-Glucosyl-5-o-glucosyl-7-hydroxy coumarin. ان الية عمل بيروكسيد الهيدروجين من خلال تكوين جذور حرة وتكون معقد بين الصبغة وبيروكسيد الهيدروجين ثم تفكك حلقة البيريليوم وانتاج

CO₂ وماء ومركبات ثانوية مثل Quinones التي لها دور في اكسدة الصبغة (Hrazdina and Franzese,1974; Jackman *et al.*,1987; Nikkhah *et al.*,2010).



Hrazdina and Franzese (1974)

الشكل (12): آلية تفاعل بيروكسيد الهيدروجين مع صبغة الانثوسيانينات

ان تحطم الصبغة يحدث بخطوتين الأولى عكسية تكون معقد الانثوسيانينات - بيروكسيد الهيدروجين، والثانية غير عكسية ابطى من الأولى يحدث فيها تحلل وتفكك لبيروكسيد الهيدروجين المسؤول عن تحلل المركبات الفينولية. ان الجذر الحر OH^o هو المسؤول الرئيس لتفكك حلقة البنزين في المركبات الفينولية لإنتاج ثنائي اوكسيد الكربون وماء (Sondheimer and Kertesz 1952; De *et al.*,1999; Schwartz *et al.*, 2017).

7 - الاحماض الامينية Amino Acid

تلعب الاحماض الامينية الحلقية دوراً فني الحفاظ على لون صبغة الانثوسيانينات من التغير، ان التداخلات ما بين الفلافونويدات والبروتينات ناتجة من التفاعل ما بين المجاميع الوظيفية في البروتينات وهي مجاميع الأمين والامايد ومركبات Quinones المتكونة من اكسدة الفلافونويدات كيميائياً او انزيمياً، وتحدث الاكسدة نتيجة التعرض لأرقام هيدروجينية عالية، الحرارة و أنواع الاوكسجين الفعال التي يمكن ان تحدث خلال العمليات التصنيعية او خلال عمليات التداول ما بعد الحصاد، وكلما ازدادت عدد مجاميع الميثوكسيل في تركيب الصبغة يزداد التداخل بينها وبين المجاميع الوظيفية في البروتينات مما ينتج عنه زيادة مفرطة في اللون (Bordenave *et al.*,2014; Chung *et al.*,2017; Miyagusuku-Cruzado *et al.*,2021).

8 - السكريات Sugars

يعد سكر السكرز والكلوكوز مادة حافظة وقائية تعمل على حفظ صبغة الانثوسيانينات من التفكك خلال مدة الخزن والحفاظ على اللون وعدم تكون اللون البني، يعيق السكرز عمل عمليات التكتيف، تثبيط التفاعلات الانزيمية وخفض النشاط المائي، تعمل بعض السكريات على تحلل الصبغة بصورة أسرع مثل الفركتوز، الارابينوز واللاكتوز من الصبغة الحاوية على الكلوكوز، السكرز او المالتوز (Jackman *et al.*,1987). يرجع السبب في تحلل الصبغة بوجود السكر الذي وجود الاوكسجين الذي يساعد على تحلل الصبغة، نوع السكر المضاف، تركيبه، تركيبه الكيميائي ونوع المركب السائد في الصبغة (Ancos *et al.*,1999; Nikkhah *et al.*,2007). ان معدل تحلل الصبغة مرتبط بمعدل تحلل السكر وانتاج مركبات الفورفورال و5-هيدروكسي فورفورال عند الدرجات الحرارية العالية خلال مدة الخزن، ان زيادة تركيز السكر في الصبغة يقلل من استقرارها بسبب تكون نواتج من تحلل السكر التي تعمل بصورة اسرع في تدهور الصبغة من السكر الاصلي (Jackman *et al.*,1987; Koulani *et al.*,2016).

9 - الانزيمات Enzymes

تعمل الإنزيمات على تغيير لون صبغة الانثوسيانينات وتسبب فقدان لونها عند وجودها في الانثوسيانينات المستخلصة، إذ تعمل الإنزيمات على التحلل المائي للانثوسيانينات وفصل الجزء السكري عنها مما يؤدي الى تكون مركب عديم اللون ومن هذه الانزيمات Anthocyanases (Wrolsted *et al.*,1994; Anthocyanases).

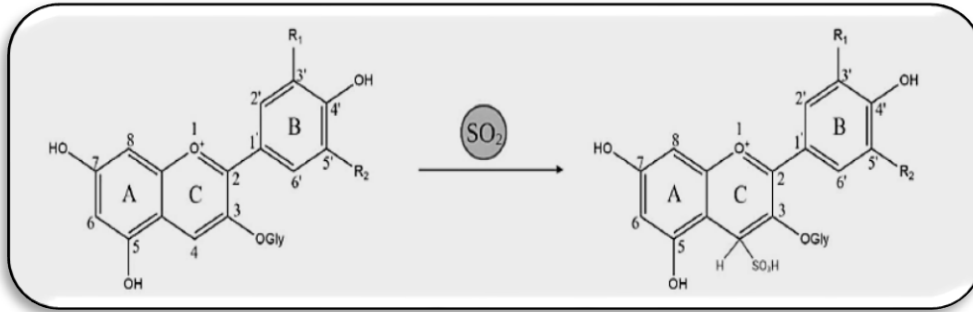
(Jackman *et al.*,1987; Buchert *et al.*,2005). ذكر Silva *et al.*(2017) ان بعض الانزيمات لها دور في عملية استخلاص صبغة الانثوسيانين من النباتات من خلال تحطيم جدار الخلية التي توجد داخلها الصبغة وبالتالي خروج الصبغة من داخل الخلية الى الخارج ومن هذه الانزيمات Pectinase و Cellulase.

10- الضوء Light

يعد الضوء أحد العوامل المهمة المؤثرة على ثباتية صبغة الانثوسيانينات اذ يسرع من تحطم الصبغة (Laleh *et al.*,2006). وجد Kangthin *et al.*(2021) عند خزن الانثوسيانينات المستخلصة من نبات Chaba maple بعد تغليفها بطبقة من رقائق الالمنيوم في صندوق مغلق مدة 72 ساعة انها اكثر ثباتاً مقارنة بتلك التي خزنت داخل صندوق مغلق يحتوي على مصباح نيون اذ عانت من التفكك التدريجي منذ بداية الخزن وحتى نهايته.

11- ثنائي اوكسيد الكبريت Sulfur dioxide

يعد ثنائي اوكسيد الكبريت مادة حافظة تعمل على تثبيت الصبغة في المنتجات الغذائية المحتوية على صبغة الانثوسيانينات ، يستعمل ثنائي اوكسيد الكبريت بتركيز قليلة جدا إذ تؤدي التراكيز العالية منه الى إزالة اللون من الصبغة الذي يحتاج الى وسط حامضي ذو رقم هيدروجيني 1 للحفاظ على اللون الأحمر لذلك حدد من استعماله (Jackman *et al.*,1987).



Enaru *et al.*(2021)

الشكل (13): آلية تفاعل ثنائي أوكسيد الكبريت مع الانثوسيانينات

يعد معقد الانثوسيانين وثنائي اوكسيد الكبريت أكثر استقراراً من خلال عمل جزء ثنائي الكبريت في تعطيل الاصرة بين الجزء السكري والانثوسيانين وبالتالي منع التحلل المائي وتكوين منتجات متحللة بنية اللون (Admas 1972). إن آلية التفاعل هو حدوث تفاعل عكسي ما بين جزء الانثوسيانين في شكل ايون الفلافيليوم الموجب مع الايونات ثنائية الكبريت لإنتاج حامض Flaven-4-Sulfonic عديم اللون يشبه إلى حد ما القاعدة الكاذبة (Jurd,1964). بين Timberlake and Bridle (1968) ان ارتباط الايونات الثنائية التكافؤ يحدث في الموقع 4 من الحلقة C من الانثوسيانين ولكون املاح الفلافيليوم تحتوي على مجاميع مثيل او فينول في هذا الموقع بالتالي لا تتأثر الصبغة أساساً بوجود ثنائي اوكسيد الكبريت (Enaru *et al.*,2021) كما يوضح في الشكل أعلاه (13).

12- الاوكسجين الجزيئي Oxygen

يلعب الأوكسجين دوراً مهماً في تحلل الصبغة إذ يعد عاملاً ضاراً مع الدرجات الحرارية العالية اللذان يؤثران على استقرار صبغة الانثوسيانينات (Nebesky *et al.*, 1949; Jackman *et al.*,1987). ان آلية عمل الأوكسجين في تفكك الصبغة من خلال الأوكسدة المباشرة أو غير المباشرة إذ تعمل المكونات المؤكسدة في الوسط على التفاعل مع الانثوسيانينات وإنتاج منتجات عديمة اللون أو منتجات ذات لون بني (Jackman *et al.*,1968; Daravingas and Cain,1968; Jackman *et al.*,1987).

13 - مرافقات الصبغة Co-Pigment

تعد مرافقات الصبغة من العوامل المهمة في تحسين خصائص لون صبغة الانثوسيانينات إضافة الى الرقم الهيدروجيني والمجاميع المختلفة المرتبطة بالحلقة B داخل التركيب الجزيئي للانثوسيانينات، اذ تعمل على استقرار صبغة داخل الفجوات النباتية عند الرقم الهيدروجيني بحدود 5.5 التي تعمل على منع ارتباط جزيئات الماء بشكل الفلافيليوم الموجب وبالتالي فقدان اللون ويقل هذا عند فتح الحلقة وتكون شكل الشالكسون وأيضا شكل الكاربونيل الكاذب بسبب انخفاض الارتباط بالنواة (Jackman *et al.*,1987 ; Arslan,2015; Houghton *et al.*,2021).



References

- Adams, J.B. (1972). Changes in the polyphenols of red fruits during processing - the kinetics and mechanism of anthocyanin degradation. **Campden. Food Pres. Res. Assoc. Tech. Bull.**, p. 22.
- Ahmadiani, N. (2015). Red Cabbage Anthocyanins: Horticultural and Chemical Factors Affecting Color Characteristics of Crude Extracts, Select Pigment Mixtures, and Isolated Pigments. **Thesis of Ph.D.** The Ohio State University.
- Alappat, B. and Alappat, J. (2020). Anthocyanin pigments: beyond aesthetics. **Molecules**, 25(23):5500.
- Ali, O.A.A.; Al-Sayed, H.M.A.; Yasin, N.M.N. and Afifi, E.A.A. (2016). Effect of different extraction methods on stability of anthocyanins extracted from red onion peels (*Allium cepa*) and its uses as food colorants. **Bulletin of the National Nutrition Institute of the Arab Republic of Egypt**, 47(2) :1- 24.
- Amelia, F.; Afnani, G. N.; Musfiroh, A.; Fikriyani, A. N.; Ucche, S. and Murrkmiyadi, M. (2013). Extraction and stability test of anthocyanin from buni fruits (*Antidesma bunius L.*) as an alternative natural and safe food colorant. **J. Food Pharm. Sci.**, 1(2) :49-53.
- Ancos, D.; Gonzalez, B. E. and Cano, M.P. (1999). Differentiation of raspberry varieties according to anthocyanin composition. **Zeitschrift fuer Lebensmittel Untersuchung und Forschung A**, 208(1): 33–38.
- Aprodu, I.; Milea, S. A.; Enachi, E.; Rapeanu, G.; Bahrim G. E. and Stanciuc N. (2020). Thermal degradation kinetics of anthocyanins extracted from purple maize flour extract and the effect of heating on selected biological functionality. **Foods**, 9(11): 1593.
- Al-Qadri, F. (2018). Kinetics study and thermal stability of red onion skin and it's use as alternative colorants in food and textiles. **International Advanced Research Journal in Science, Engineering and Technology**, 5(1) :2393-8021.
- Arslan, D. (2015). Effects of degradation preventive agents on storage stability of anthocyanins in sour cherry concentrate. **Agronomy Research**, 13(4): 892–899.
- Barnes, J.S. (2010). Analytical Characterization of Anthocyanins from Natural Products by Reverse-Phase Liquid Chromatography-Photodiode Array-Electrospray Ionization-Ion Trap-Time of Flight Mass Spectrometry. **Thesis of degree master**, the University of Texas.
- Bauernfeind, J. C. (1981). Natural Food Colors. In: Carotenoids as Colorants and Vitamin A Precursors. Bauernfeind, J. C. (ed). **Academic Press, NewYork**, 1-45.
- Boo, H.O.; Hwang, S. J.; Bae, C. S.; Park, S. H. and Song, W. S. (2011). Antioxidant activity according to each kind of natural plant pigments. **Korean Journal of Plant Resources**, 24(1):105-112.
- Bordenave, N.; Hamaker, B. R. and Ferruzzi, M. (2014). Nature and consequences of non-covalent interactions between flavonoids and macronutrients in foods. **Food and Function**, 5(1): 18-34.
- Buchert, J.; Koponen, J. M.; Suutarinen, M.; Mustranta, A.; Lille, M.; Teorreonen, R. and Poutanen, K. (2005). Effect of enzyme-aided pressing on anthocyanin yield and profiles in bilberry and blackcurrant juices. **J. Sci. Food. Agric.**, 85(15) :2548–2556.
- Cabrita, L; Fossen, T. and Anderson, M. (2000). Colour and stability of the six common anthocyanin 3-glucosides in aqueous solution. **Food Chem.**, 68(1):101-107.
- Castañeda-Ovando, A; Pacheco-Hernández, M.; Páez-Hernández, Me; Rodríguez, J. and Galán-Vidal, C. (2009). Chemical studies of anthocyanins: a review. **Food Chemistry**, 113(4): 859-871.
- Carocho, M.; Barreiro, M.f.; Morales, P. and Ferreira, I. (2014). Adding molecules to food, pros and cons: a review on synthetic and natural food additives. **Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.**, 13(4) :377–99.



- Cavalcanti, R. N.; Santos, D. T. and Meireles, M. A. A. (2011). Non-thermal stabilization mechanisms of anthocyanins in model and food systems-an overview. **Food Res. Int.**, 44 (2): 499–509.
- Chung, C.; Rojanasasithara, T. ; Mutilangi, W. and McClements, D. J.(2017). Stability improvement of natural food colors: impact of amino acid and peptide addition on anthocyanin stability in model beverages. **Food Chemistry**, 218: 277–284.
- Cortez, R.; Luna-Vital, D. A.; Margulis, D. and Gonzalez De Mejia, E. (2017). Natural pigments: stabilization methods of anthocyanins for food applications. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**,16(1): 180-198.
- Daravingas, G. and Cain, R.F. (1968). Thermal degradation of black raspberry anthocyanin pigments in model systems. **J. Food Sci.**, 33(2): 138-142.
- De, A. B.; Cano, M.; Hernandez, A and Monreal, M. (1999). Effects of microwave heating on pigment composition and color of fruit purees. **J. Sci. Food Agric.**, 79(5): 663-670.
- Delgado-Vargas, F., and Paredes- Lopez, O. (2002). Natural Colorants for Food and Nutraceutical Uses. **CRC Press**, Boca Raton.
- Delgado-Vargas, F.; Jiménez, A. R. and Paredes-López, O. (2000). Natural pigments: carotenoids, anthocyanins, and bet alains - characteristics, biosynthesis, processing, and stability. **Crit. Rev. Food Sci. Nutr.**, 40(3):173–289.
- Demam, J.; Finley, J.; Hurst, W. and Lee, C. (2018). Principles of Food Chemistry. 4th edition. **Gaithersburg: Aspen Publishers**, 478: pp446.
- Downham, A. and Collins, P. (2000). Colouring our foods in the last and next millennium. **Int. J. Food Sci. Tech.**, 35(1):5-22.
- Dyankova, S. and Doneva, M. (2016). Extraction and characterization of anthocyanin colorants from plant sources. **Agricultural Science and Technology**, 8 (1) :85-89.
- Enaru, B.; Dretcam, G.; Pop, T. D.; Stanila, A. and Dianconease, Z. (2021). Anthocyanins: factors affecting their stability and degradation. **Antioxidants**, 10(12): 1967.
- Gauche, C.; Malagoli, E. D. S. and Bordignon-Luiz, M. T. (2010). Effect of pH on the copigmentation of anthocyanins from Cabernet Sauvignon grape extracts with organic acids. **Sci. Agric.**, 67: 41–46.
- Farr, J. E. and Giusti, M. M. (2018). Investigation the interaction of ascorbic acid with anthocyanins and pyranoanthocyanins. **Molecules**, 23(4): 744.
- FDA: Food and Drug Administration (2021). Sodium benzoate. In: CFR-Code of Federal Regulations Title 21, Department of health and human services.PART 184—Direct food substances affirmed as generally recognized as safe. Subpart B- Listing of specific substances affirmed as gras. Sec. 184.1733 Sodium benzoate. 2p.
- Frick D. (2003). The coloration of food. review of progress in coloration and related topics. **Color Technol.**, 33(1):15-32.
- Fuleki, T. (1967). Development of Quantitative Methods for Individual Anthocyanins in Cranberry and Cranberry Products, **Thesis of Ph.D.** University of Massachusetts, Amherst, pp. 1-286.
- Gerard, V.; Ay, E.; Morlet-Savary, F.; Graff, B.; Galopin, C.; Ogren, T.; Mutilangi, W. and Lalevee, J.(2019). Thermal and photochemical stability of anthocyanins from blackcarrot, grape juice, and purple sweet potato in model beverages in the presence of ascorbic acid. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**,67(19): 5647-5660.
- Gürses, A; Acikyildiz, M.; Gunes, K. and Gurses, M.S. (2016). Dyes and Pigments: their Structure and Properties In: Dyes and Pigments. Sharma, S. K. (ed.) **Springer, Cham**. pp13-29.
- Harborne, J. B. (1963). Distribution of Anthocyanins in: Higher Plants. In: Chemical Plant Taxonomy, Swain, T. (ed.) **Academic Press, New York**. pp359-388.



- Harbone, J. B. (1973). *Phytochemical Methods. A Guide to Modern Techniques of Plant Analysis*, First Edition. **Chapman and Hall, London, UK**.
- Harborne, J. B. (1984). *Phytochemical Methods. A Guide to Modern Techniques of Plant Analysis*, Second Edition. **Chapman and Hall, New York, USA**.
- Houghton, A.; Appelhagen, I. and Martin, C. (2021). Natural blues: structure meets function in anthocyanins. **Plants**, 10(4): 726.
- Hrazdina, G. and Franzese, A.J. (1974). Oxidation products of acylated anthocyanins under acidic and neutral conditions. **Phytochem**, 13(1): 231-234.
- Ibadi, A. A.(2015). Extraction of anthocyanin pigments from different plants and study the effect of solvent, temperature and pH variation on it. **Journal of Missan Researches**,11(21): 37-44.
- Jackman, R.; Yada, R.; Tung, M. and Speers, R. (1987). Anthocyanins as food colorants- A review. **Journal of Food Biochemistry**, 11(3): 201-247.
- Joshi, V. K. and Preema, M.(2017). Anthocyanins: chemistry, extraction, stability, significance and application as a biocolour . **Intl. J. Food. Ferment. Technol.**, 7(2): 201-22.
- Joshi, V.K.; Attri, D.; Anju, B. and Shashi, B. (2003). Microbial pigment, **Indian Journal of Biotech.**, 2: 362-369.
- Jurd, L. (1964). Reactions involved in sulfite bleaching of anthocyanins. **J. Food Sci.**, 29(1): 16-19.
- Kang, H.; Ko, M. and Chung, M.(2021). Anthocyanin structure and pH dependent extraction characteristics from blueberries (*Vaccinium corymbosum*) and chokeberries (*Aronia melanocarpa*) in subcritical water state. **Foods**, 10(3) :527.
- Kong, JM.; Chia, LS.; Goh, NK.; Chia, TF. and Brouillard, R. (2003). Analysis and biological activities of anthocyanins. **Phytochemistry**, 64(5): 923-933.
- Koulani, M. K.; Jamei, R. and Marjani, A. P. (2016). Influence of sucrose and high temperature on grape anthocyanin stability and furfural formation. *Journal Food Safety and Hygiene*, 2(3-4): 54-62.
- Khoo, H.; Azlan, A.; Tang, S. and Lim, S. (2017). Anthocyanidin and anthocyanin: colored pigments as food, pharmaceutical ingredients, and the potential health benefits. **Food Nutri. Res.**, 61(1): 1361779.
- Laleh, G.H.; Frydoonfar, H.; Heidary, R.; Jameel, R. and Zare, S. (2006). The effect of light, temperature, pH and species on stability of Anthocyanin pigment in four berberis species. **Pakistan Journal of Nutrition**, 5(1):90-92.
- Lazze, M. C.; Savio, M.; Pizzala, R.; Cazzalini, O.; Perucca, P.; Scovassi, A. L.; Stivala, L. A. and Bianchi, L. (2004). Anthocyanins induce cell cycle perturbations and apoptosis in different human cell lines. **Carcinogenesis**, 25(8): 1427-1433.
- Le, X. T.; Huynh, M. H.; Pham, T. N. and Than, V. T. (2019). Optimization of total anthocyanin content, stability and antioxidant evaluation of the anthocyanin extract from Vietnamese *Carissa carandas L.* fruits. **Processes**.7(7): 468.
- Liamas, N. E.; Garrido, M.; Sussan, M.; Nezio, D.; Susana, B. and Band, F. (2009). Second order advantage in the determination of amaranth, sunset. Yellow FCF and tartrazine by UV-Vis and multivariate curve resolution alternating least squares. **Analytica Chimica Acta**, 655(1-2): 38-42.
- Linke, B. G. O.; Casagrande, A. C. and Cardoso, L. A. C. (2018). Food additives and their health effects: A review on preservative sodium benzoate. **African Journal of Biotechnology**,17(10): 306-310.
- Lozovskaya, T.; Brenner-weiss, G.; Franzreb, M. and Nusser, M.(2012). Recovery of anthocyanins from grape pomace extract (Pinot noir) using magnetic particles based on poly (vinyl alcohol). **Cellulose Chem. Technol.**,46(7-8) :427-433.



- Malien-Aubert, C.; Dangles, O. and Amiot M.j. (2001). Color stability of commercial anthocyanin-based extracts in relation to the phenolic composition. protective effects by intra- and intermolecular copigmentation. **J. Agric. Food Chem.**, 49(1):170-176.
- Markakis, P.; Lmngston, G.E. and Fellers, C.R. (1957). Quantitative aspects of strawberry pigment degradation. **Food Res.**, 22(2): 117-129.
- Martin, J.; Navas, M. J.; Jimenez-Moreno, A. and Asuero, A. G. (2017). Anthocyanin Pigments: Importance, Sample Preparation and Extraction In: Phenolic Compounds - Natural Sources, Importance and Applications. Soto-Hernandez, M; Plama-Tenango, M. and Garcia-Mateos, R.(eds.) **INTECH**, 117-152.
- Mei, X.; Qin, H.; Wang, J.; Wang, G.; Liu, C. and Cai, Y. (2014). Studies on physicochemical characteristics of anthocyanin from super dark maize. **Journal of Food and Nutrition Research**, 2(3) :109-114.
- Miyagusuku-Cruzado, G.; Jimenez-Flores, R. and Giusti, M. M. (2021). Whey protein addition and its increased light absorption and tinctorial strength of model solutions colored with anthocyanins. **J. Dairy Sci.**, 104 (6): 6449-6462.
- Mollaamin, F. and Monajjemi, M.(2020). Thermodynamic and IR spectral study of metal cations–anthocyanin chelation: mechanism of formation of pigments. **Russian Journal of Physical Chemistry A**, 94 (9): 1887-1901.
- Mortensen, A.(2006). Carotenoids and other pigments as natural colorants. **Appli. and Pure, Chem.**, 78(8): 1477-1491.
- Mustika, S. R. and Marpaung, A. M. (2020). Color properties and stabilizing effect of metal ion on anthocyanin from *buni* (*antidesma bunius*) fruit. In **5th International Conference on Food, Agriculture and Natural Resource (FANRes 2019)**. Atlantis Press, 194: 223-225.
- Nebesky, E.A.; Esselen, W.B. JR.; Mcconnell, J.E. W. and Fellers, C.R. (1949). Stability of color in fruit juices. **Food Res.**, 14: 261-274.
- Ngamwonglumlert, L.; Devahastin,S. and Chiewchan, N.(2017). Natural colorants: pigment stability and extraction yield enhancement via utilization of appropriate pretreatment and extraction methods. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, 57(15): 3243-3259.
- Nikkhah, E.; Khayamy, M.; Heidari, R. and Jamee, R. (2007). Effect the sugar treatment on stability of anthocyanin pigment in berries. **Journal of Biological Sciences**, 7(8): 1412-1417.
- Nikkhah, E.; Khaiamy, M.; Heidary, R. and Azar, A. S. (2010). The effect of ascorbic acid and H₂O₂ treatment on the stability of anthocyanin pigments in berries. **Turk. J. Biol.**, 34(1): 47-53.
- Oancea, S. and Drăghici, O. (2013). pH and thermal stability of anthocyaninbased optimised extracts of romanian red onion cultivars. **Czech J. Food Sci.**, 31(3): 283–291.
- Ozkan, M.; Kirca, A. and Cemeroglu, B. (2004). Effects of hydrogen peroxide on the stability of ascorbic acid during storage in various fruit juices. **Food Chemistry**, 88(4) :591–597.
- Poiana, M.; Moigradean, D.; Raba, D.; Maria, L. and Popa, M. (2010). The effect of long-term frozen storage on the nutraceutical compounds, antioxidant properties and color indices of different kinds of berries. **Journal of Food, Agriculture and Environment**, 8(1): 54-58.
- Ramadan, K. M. and El-Hadidy, E. M. (2015). Color stability of anthocyaninbased extracts innon-traditional sources: improvement of thermal stability by tannic acid. **J. Biol. Chem. Environ. Sci.**, 10(3): 1-19.
- Rein, M. (2005). Copigmentation Reactions and Color Stability of Berry Anthocyanins. **Thesis of Ph.D Helsinki, Russia: University of Helsinki.**
- Salehi, B; Sharifi-Rad, J.: Cappellini, F.; Reiner, Z.; Zorzan, D.; Imran, M.; Sener, B.; Kilic, M.: El-Shazly, M.; Fahmy, N. M.; Al-Sayed, E.; Martorell, M.; Tonelli, C.; Petroni, K.; Docea, A.O.;



- Calina, D. and Maroyi, A.(2020). The therapeutic potential of anthocyanins: current approaches based on their molecular mechanism of action. **Frontiers in Pharmacology**, 11.
- Schwartz, S. J.; Cooperstone, J. L.; Cichon, M. J.; Von Elbe, J. H. and Giusti, M. M. (2017). Colorants. In: Fennema Food Chemistry. Damodaran, S. and Parkin, K. L.(eds.). **CRC Press**, pp 681-752.
- Shamina, A.; Shiva, K. N. and Parthasarathy, V. A. (2007). Food colours of plant origin. **CAB Rev. Perspectives Agric. Vet. Sci. Nutr. Nat. Resour.**, 2(87): 12- 24.
- Sharif, A. ; Saim, N. ; Jasmani, H. and Ahmad, W.Y.W.(2010). Effects of solvent and temperture on the extraction of colorant from onion (*Allium cepa*) skin using pressurized liquid extraction. **Asian Journal of Applied Sciences**, 3(4): 262-268.
- Shetty, M.; Geethalekhimi, P.R. and Mini, C. (2017). Natural pigments as potential food colourants: A review. **Trends In Biosciences**, 10 (21): 4057-4064.
- Shindy, H. A. (2016). Basics in colors, dyes and pigments chemistry: a review. **Chemistry**, 2(1): 29-36.
- Silva, C. H. C.; Rocha, F. C. and Silva, L. L. G. G. (2018). Production of organic compost from different plant waste generated in the management of a green urban space. **Rev. Ciênc. Agron.**,49(4): 558-565.
- Silva, S.; Costa, E. M.; Calhau, C.; Morais, R. M. and Pintado, M. E. (2017). Anthocyanin extraction from plant tissues: A review. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, 57(14) :3072-3083.
- Sondheimer, E. and Kertesz, Z.I. (1952). The kinetics of the oxidation of strawberry anthocyanin by hydrogen peroxide. **Journal of food science.**, 17(1-6): 288-297.
- Stintzing, F. C. and Carle, R. (2004). Functional properties of anthocyanins and bet alains in plants, Food, and in human nutrition. **Trends in Food Sci. Technol.**, 15(1):19-38.
- Tang, P. and Giusti, M. M. (2020). Met al chelates of petunidin derivatives exhibit enhanced color and stability. **Foods**, 9(10): 1426.
- Timberlake, C.F. and Bridle, P. (1968). Flavylium salts resistant to sulphur dioxide. **Chem. Ind., oct.**, (43): 1489.
- Todaro, A. ; Cimino, F. ; Rapisarda, P. ; Catalano, N. E. ; Barbagallo, R. N. and Spagna, G.(2009). Recovery of anthocyanins from eggplant peel. **Food Chemistry**, 114(2): 434-439.
- Vargas, M.; Cortez, J.; Duch, E.s.; Lizama, A.P. and Mendez, C. H.(2013). Extraction and stability of anthocyanins present in the skin of the dragon fruit (*Hylocereus undatus*). **Food and Nutrition Sciences**, 4(12): 1221-1228.
- Wahyuningsih, S.; Wulandari, L.; Wartono, M. W.; Munawaroh ,H. and Ramelan, A. H.(2017). The effect of pH and color stability of anthocyanin on food colorant. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, 193(1): 012047.
- Wang, W.; Shen, X. and Chen, Y. (2013). Effect of pH, temperature and iron on the stability of anthocyanins from black-skinned peanuts (*Arachis Hypogaea L.*). **African Journal of Agricultural Research**, 8(18): 2044-2047.
- Wong, D. W. S. (2018). Colorants. In: Mechanism and Theory in Food Chemistry. Jackson, M. O.(ed.). Second Edition. **Springer, Cham.**, pp 169-218.
- Wrolstad, R.E. (2004). Anthocyanin Pigments-Bioactivity and Coloring Properties. **Journal of Food Science**, 69(5): 419-425.
- Wrolstad, R. E., Wightman, J. D. and Durst, R. W. (1994). Glycosidase activity of enzyme preparations used in fruit juice processing. **Food Technol.**, 48(11):90–98.
- Xavier, M. F.; Lopes, T. J.; Quadri, M. G. N. and Quadri, M. B. (2008). Extraction of red cabbage anthocyanins: optimization of the operation conditions of the column process. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, 51(1) :143-152.



- Xu, Q.; Zhou, Y.; Wang, D.; Li, B.; Luo, L. and Gao, G. (2018). Study on improving the stability of blueberry anthocyanins. **Advances in Engineering Research**, 163: 1747-1750.
- Zhang, M.; Lou, B.; Zhang, Y. and Fu, H. (2018). Stability and antioxidant activity of anthocyanins from flowers of *Rhododendron pulchrum* sweet. **Asian Agricultural Research**, 10(10): 88-92.
- Zorić, Z.; Dragović-uzelac, V.; Pedisić, S.; Kurtanjek, Z. and Garofulic, I. E. (2014). Kinetics of the degradation of anthocyanins, phenolic acids and flavanols during heat treatments of freeze-dried sour cherry Marasca paste. **Food Technology and Biotechnology, Zagreb**, 52(1): 101-108.