كيمياء اغذية **م/٧ نظري**

صبغات الاغذية Food pigments

يعتبر اللون من العوامل المهمة جداً في درجة تقبل المواد الغذائية من قبل المستهلك وهو مؤشر لمعرفة نوعية المادة الغذائية ، ويستعمل اللون كدليل على نضج المواد الغذائية كالشاي والقهوة والموز واللحم المطبوخ. اللون اما يكون طبيعياً كما في الفواكه والخضار او نتيجة العمليات التصنيعية كاللون الرمادي في في الاغذية المحمصة مثل القهوة والمخبوزات والحلويات او اضافة مواد ملونة. الالوان بشكل عام الطبيعية او الصناعية عبارة عن مواد عضوية يمكن تقسيمها الى اربعة مجموعات :

١-مركبات البايرول الرباعية (tetrapyrol) مثل الكلوروفيلات والهيم(Hemes) و(Bilins).

٢-مشتقات الآيزوبرينويد(isoprenoid) مثل الكاروتينويدات.

٣-مشتقات الـBenzopyran مثل الانثوسيانينات والفلافونويدات والكويرستين.

٤-الالوان المصنعة مثل الكراميل والميلانويدين.

٥-صبغات اخرى مثل الكركم والرايبوفلافين

٦-الصبغات الميكروبية وصبغات الطحالب

الكلوروفيلات هي الصبغة الرئيسية في الاوراق الخضراء **والهيم** في اللحوم اما **الكاروتينويدات** فانها تنتشر في النباتات والحيوانات في حين تتواجد **الانثوسيانينات والفلافونويدات** في الفواكه وجذور الخضار.

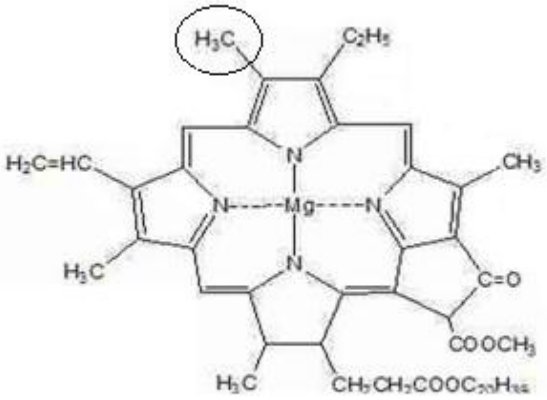
١-الكلوروفيل

هو مصدر اللون الاخضر في النبات وله دور اساسي كعامل مساعد في انتاج الكاربوهيدارات في عملية التركيب الضوئي.

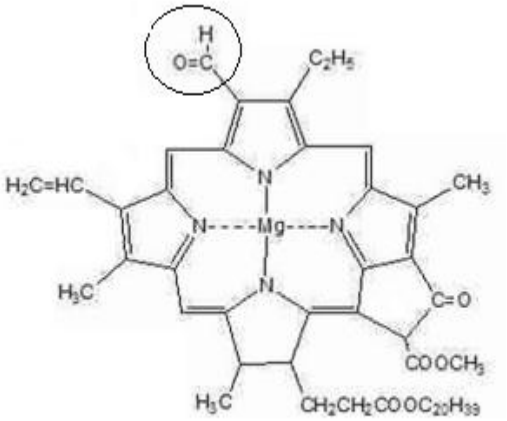
$$nCO_2 + n(H2O) \xrightarrow[\text{كلوروفيل}]{\text{الضوء}} (CH_2O)n + O_2$$

هذا التفاعل البسيط هو المصدر الاساسي لكافة المكونات في النبات والحيوان.

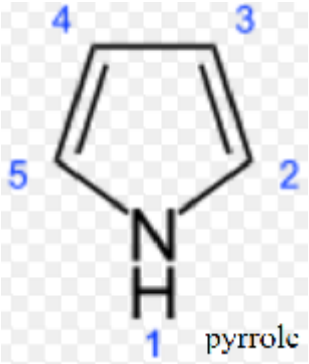
تتركب جزيئة الكلوروفيل من اربع مجموعات بايرول، تتألف حلقات البايرول الخماسية من اربع ذرات كاربون وذة نايتروجين تتحد مجموعات البايرول مع بعضها وتكون حلقة بورفيرين porphyrin .



Chlorophyll a



Chlorophyll b



وتحتوي الكلورفيل في الداخل على ذرة Mg مغنسيوم، يرتبط فايتيل الكحول بالموقع رقم ٧ مع حامض البروبيونك بواسطة اصرة استرية ويرتبط في الموقع ٦ كحول مثيلي.

الفايتيل يتألف من٢٠ ذرة كاربون وهذا الجزء هو الذي يمنح الكلوروفيل خاصية الذوبان في الدهون والمذيبات العضوية، وهناك شكلان للكلوروفيل هما a و b الاول ازرق مخضر غامق والثاني اصفر مخضر شاحب وهما يوجدان في النبات بنسبة ٣-١ اما الفرق بين الاثنين فهو وجود مجموعة الدهايد CHO في الموقع ٣ بدلاً من جذر المثيل CH_3 في كلوروفيل b.

يمكن ازاحة ذرة المغنسيوم الموجودة في جزيئة الكلوروفيل بسهولة وذلك بتسخينه بوجود الحوامض العضوية. عندئذ تحل محلها ذرة هيدروجين ويكون المركب الناتج اخضر رمادياً شاحباً ويعرف فيوفايتين pheophytin a او اخضر زيتونياً ويسمى pheophytin b ويمكن ازالة فايتيل الكحول بواسطة انزيم الكلوروفيلايز الموجود في عدد من الخضراوات.

تأثر الكلوروفيل في التصنيع الغذائي

عند تعرض الخضراوات الى الماء المغلي لأول مرة فأن لونها يصبح اكثر لمعاناً. تحتفظ الخضراوات ذات الحموضة الواطئة على تركيز عالي من الكلوروفيل وبالتالي تحافظ على لونها اثناء الطبخ اكثر من الخضراوات عالية الحموضة . وجد ان الخضراوات اذا رفع الى pH ٧ تزداد قابلية الحفاظ على الكلوروفيل.

يتم طبخ الخضراوات في البداية بأواني مفتوحة لغرض التخلص من الحوامض العضوية الطيارة، واستعمال كميات كبيرة من الماء لتخفيف الحوامض غير الطيارة المتبقية. نتخلص من الحوامض الطيارة في الدقائق الاولى من الطبخ وزيادة مدة الطبخ تؤدي الى زيادة تحطيم الكلوروفيل.

عملية سلق الخضار قبل التجميد مهمة للحفاظ على لونها من خلال التخلص من الانزيمات والحوامض الطيارة. تضاف املاح بيكاربونات الصوديوم اثناء طبخ الخضراوات لينتج لون اخضر براق بسبب تكون مركب الكلوروفلين نتيجة احلال الصوديوم مكان الفايتيل والمثيل وتكون املاح صوديوم الكلوروفيلين chlorophylin وهي تسبب ليونة القوام بسبب قابليتها على تحطيم الهيميسيليلوز الموجود في الخلايا.

الكاروتينويدات

من اكثر الصبغات انتشاراً في الطبيعة في النبات والحيوان. وتتمثل في الالوان من اللون الاصفر الى البرتقالي الى الاحمر كما في الطماطة والمشمش والجزر وتوجد الكاروتينويدات في صفار البيض وفي الجراد البحري وقسم من السمك النهري. للكاروتينويدات دوراً حيوياً، حيث تقوم بامتصاص الضوء (الطاقة)اللازم لعملية التركيب الضوئي وكذلك تقوم بنقل الاوكسجين الى انسجة النبات اثناء عملية الانضاج .

تتأكسد عند تعرضها للضوء بسبب وجود الاواصر المزدوجة لذلك تعتبر من اقوى مضادات الاكسدة التي تحافظ على الدهون من التأكسد، تحفظ في علب مفرغة من الهواء مظلمة للحفاظ عليها من التأكسد. تذوب الكاروتينويدات في الزيوت والمذيبات العضوية ولاتذوب في الماء، اللون ناتج من وجود الاواصر المزدوجة المتبادلة فكلما كان عدد الاواصر كبيراً كان اللون اكثر حمرة وبالعكس كلما كان عدد الاواصر قليل كان اللون قريب من الاصفر.

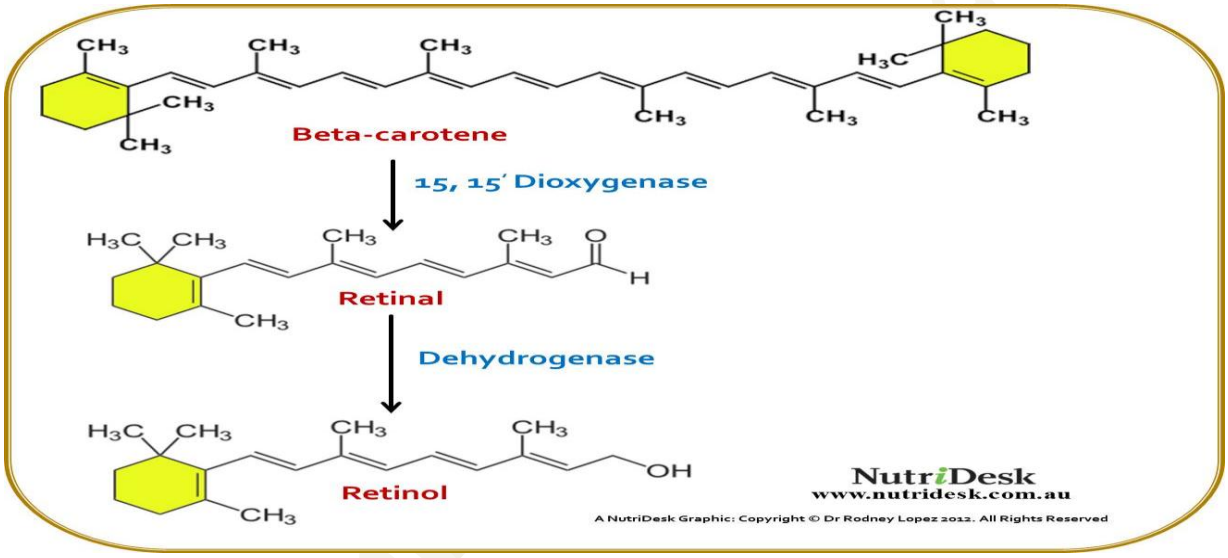
تقسم الكاروتينويدات الى قسمين رئيسيين:

١-**الكاروتينات** وهي تتكون من الكاربون والهيدروجين فقط.

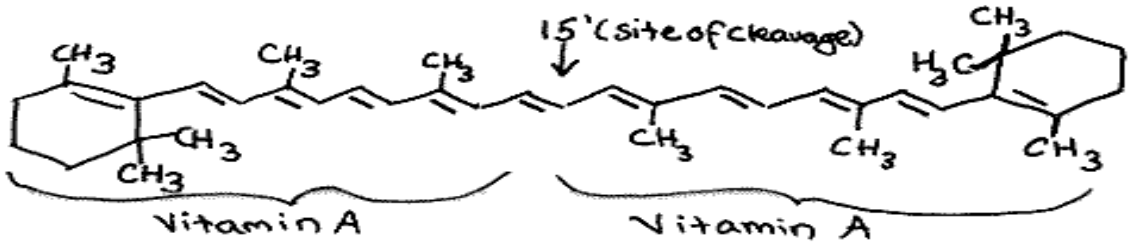
٢-**الزانثوفيلات** وهي تتكون من الكاربون والهيدروجين اضافة الى الاوكسيجين.

الكاروتينات:

تتألف من اربعين ذرة كاربون وتحتوي على عدد من الاواصر المزدوجة عددها من ١١-١٣ اصرة في طرفي السلسلة حلقة سداسية مغلقة مثل البيتا-كاروتين والفا-كاروتين وحلقتان مفتوحة مثل اللايكوبين، تتحول بعض الكاروتينات داخل الجسم الى فيتامين A مثل بيتا-كاروتين كما في الشكل ادناه.

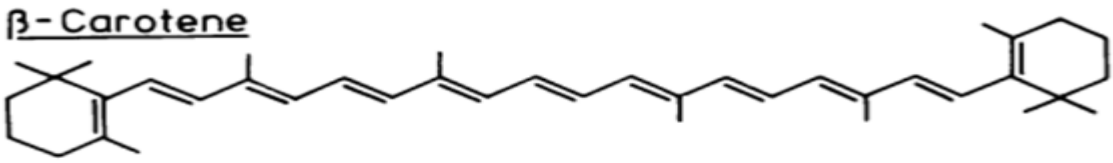


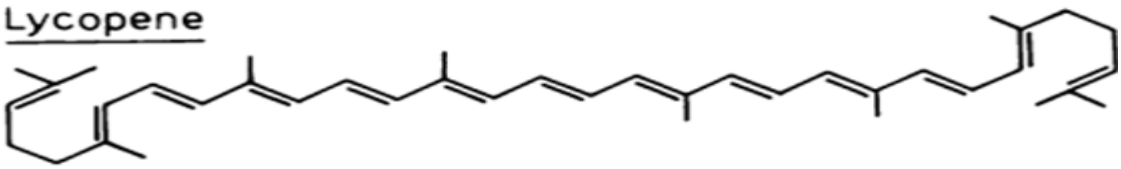
الشكل عملية تحول بيتا- كاروتين الى فيتامين A



عند تعرض الكاروتينات للعمليات التصنيعية في وجود الهواء فإنها تفقد الجزء الكبير من لونها لكنها ثابتة تجاه العمليات التصنيعية الحرارية في معزل عن الهواء. في بعض الاحيان يزداد

اللون اثناء العمليات التصنيعية وذلك لتحرر جزء كبير من الكاروتينات في الوسط وبالأخص الوسط الزيتي. تعتبر الكاروتينات حساسة للأكسدة وذلك لأنها غير مشبعة لدرجة كبيرة .



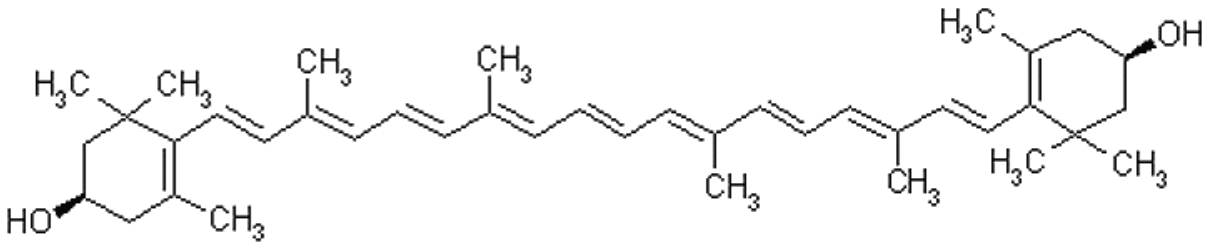


تتعرض الخضار الجافة كالجزر للفقد في الكاروتينويدات اذا خزنت معرضة للهواء وبدرجات حرارة عالية نسبياً اما اذا خزنت في علب مفرغة من الهواء فان كمية الفقد فيها تكون صفر بالمئة. تسبب العمليات التصنيعية الحرارية خسارة في اللايكوبين كما في صناعة معجون الطماطة ويمكن تقليل الفقد في اللايكوبين باستعمال معاملات حرارية عالية وقت قصير. لاتتأثر كمية الكاروتينويدات بعمليات الطبخ المنزلي.

يسبب خزن الخضراوات الورقية بدرجات حرارية بين (صفر – ١٠) مئوي فقدان في كمية الكاروتينويدات اما خزن الجذور والقرع فانه يسبب زيادة في محتويات الكاروتينويدات لاستمرار عملية التجفيف كما وتتأثر الكاروتينويدات قليلاً بأشعة كاما وبحسب كمية الجرعة المسلطة على الاغذية.

الزانثوفيلات

هي مشتقات الكاروتينات المشبعة بذرات الاوكسجين وهي تعتبر من الكحولات وتوجد فيها الديهيدات وكيتونات وقليل من الحوامض والاسترات. تذوب الزانثوفيلات القاعدية في الماء واذا احتوت على الكيتونات تكون قليلة الذوبان في الماء. من الامثلة عليها الليوتين في الاوراق الخضراء والكربتوزانثين التي توجد في الذرة الصفراء.



اهم صبغات الكاروتينات

١-الاناتو Annatto وهي خلاصة الغلاف البذري لشجرة الاناتو التي تنتشر في الهند وشرق افريقيا وجنوب امريكا وتوجد الاناتو بصورتين، صورة ذائبة في الدهن تسمى بكسين Bixin وصورة ذائبة في الماء تسمى نوربكسين Norbixin وتعطي هذين الصبغتين اللون البرتقالي والزهري الاصفر ، ويستعمل البكسين لتلوين الجبنة والزبدة والمارجرين والقشطة والحلوى والاغذية الخفيفة والمخبوزات .

٢-البيتا-كاروتين يوجد في الجزر والذرة والبرسيم وغيرها

٣-الليوتين يستخلص من اشجار الاقحوان يوجد في جميع الاوراق الخضراء والخضراوات وبعض الازهار.

٤-الابوكاروتينال يوجد في البرتقال بصورته الطبيعية

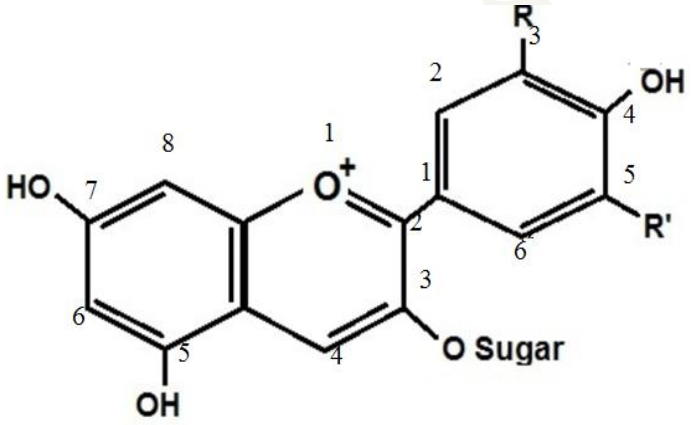
٥-الكانثازانثين يوجد في الفطر والقريدس او الروبيان

٦-الزعفران Saffron يعطي اللون الاصفر الزاهي ويستعمل للتلوين واعطاء النكهة وهو ذائب في الماء وغير ذائب في الدهن .

الفلافونويدات Flavonoids

الفلافونويدات عبارة عن صبغات ذائبة في الماء . توجد في عصارة الخلايا والبلاستيدات للفواكه والخضار وهي تشمل الانثوسيانيناتAnthocyanins والانثوكزانثينات Anthoxanthinsوتسمى سابقاً بالفلافونات وهناك مجموعة فينولية متقاربة سميت خطأً بالتانينات(Tannin).

توجد في العديد من الازهار والفواكه والخضر وهي ذائبة في الماء وهي ذات الوان حمراء وزرقاء وارجواني، وان كلا من الانثوسيانينات والانثوكزانثينات مكونة من حلقتين كل منها سداسية ترتبطان مع بعضهما بواسطة ٣ ذرات كاربون، في الانثوسيانينات يرتبط الجزء السكري في الموقع ٣ وغالباً مايرتبط في الموقع ٥.



Anthocyanin

اما في الانثوكزانثينات فانه غالباً مايرتبط بالموقع ٧ وقليلا ما يرتبط في المواقع ٥ و٣.

الانثوسيانينات Anthocyanin's

عبارة عن صبغات توجد في عصارة الخلايا النباتية بشكل كلايكوسيدات والسكر الموجود فيها هو الكلوكوز او الكالكتوز او الرامنوز او دي ارابينوز او سكر اخر من السكريات الثنائية وقد جاء وجود السكر بشكل عرضي في هذه الصبغات. اما الجزء الذي يعطي اللون في الجزيئة فهو عبارة عن مشتقات البنزو بايران فنيل، تكون هذه الصبغات مسؤولة عن الالوان الاحمر والازرق والبنفسجي في عدد كبير من الفواكه والخضراوات.

ان زيادة او نقصان مجموعتي الهايدروكسيل او الميثوكسيل يؤثر على لون هذه الصبغات، حيث ان زيادة الهايدروكسيل يجعل اللون غامقاً كذلك تتأثر بالحموضة اذ يتغير لون بعض الفواكه والاوراد الى حمراء في الحموضة الواطئة وزرقاء في الحموضة العالية. تتحطم

الانثوسيانينات خلال عمليات تصنيع الفواكه والخضار وعدم تحطم هذه الصبغات يتأثر بدرجات الحرارة العالية وزيادة تركيز السكريات والحموضة وحامض الاسكوربيك. ووجود تركيز عالي من السكر مع وجود الاوكسجين يسبب تحطم تلك الصبغات بنسبة اكبر.

من اكثر صبغات الانثوسيانين شيوعاً:

١-البيلاركونينPelargonidin يوجد في بعض انواع الذره

٢-السيانيدينCyanidin توجد في قشور ومخلفات العنب والملفوف الاحمر

٣-ديلفينيدين Delphinidin يوجد في قشور العنب والزبيب

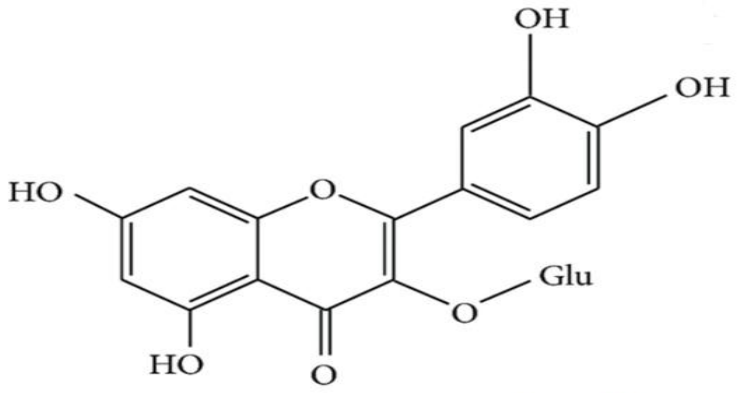
٤-بيتيونيدين Petunidin يوجد في قشور العنب

٥-بيكونيدين Peconidin يوجد في الذرة والزعرور

٦-المالفيدين Malvidin يوجد في قشور العنب

الانثوكزانثينات anthoxanthins

ان هذه الصبغات اكثر انتشاراً من الانثوسيانينات في النبات وهي موجودة في الفواكه والخضار وتشمل الفلافونات والفلافونويدات وتختلف في تركيبها في الحلقة الوسطية للجزيئة كما في الشكل ادناه:



(2) anthoxanthin

تعتبر الانثوكزانثينات من الصبغات الذائبة في الماء وهي عديمة اللون في انسجة النبات ولاتجلب الانتباه سواء في الخضار او الفواكه، ومن اهم الخضار التي تحتوي عليها هي البصل والقرنابيط واللفت والكرنب الابيض وان تكون اللون في الخضراوات الاخيرة اثناء طبخها في اواني

مغلقة ناتج عن اختزالها بواسطة كبريتيد الهيدروجين الذي يتحرر من المركبات الكبريتية في الخضراوات ويحول الانثوكزانثينات الى الانثوسيانينات.

العوامل التي تؤثر على تغير اللون في صبغة الفلافونويدات

توجد الانثوسيانينات والانثوكزانثينات في نفس النبات وتكون صبغة رئيسة والاخرى صبغة مساعدة وهناك عوامل اخرى تؤثر على تغير لون هذه الصبغات ومن اهمها:

١-الحموضة:

المجموعة الاولى ذات لون اخضر في الوسط القاعدي يتغير الى اللون الابيض الحليبي عند التعادل ثم يصبح عديم اللون في الوسط الحامضي، وهذا يعني ان لون الفلافونويدات يتغير في النبات حسب pH النبات اي حسب حامضية وقاعدية عصارة النبات، في النبات الحامضي يكون عديم اللون وفي النبات القاعدي يكون اخضر وفي النبات المتعادل يكون لونها ابيض حليبي.

كما قد تكون نفس هذه الصبغات حمراء اللون في الوسط الحامضي ويتحول قسم منها الى بنفسجي وازرق كلما ارتفعت قاعدية الوسط، وحساسية هذه الصبغات تعتمد في تغير لونها على نوع الجذور التي ترتبط في تركيبها الاساسي.

٢-تاثير الايونات المعدنية:

تتفاعل الانثوسيانينات والانثوكزانثينات مع ايونات المعادن مما يحدث تغير غير مرغوبه في مظهر الفواكه والخضار. ان الانثوسيانينات التي تحتوي على اثنين او ثلاثة من جذر OH حرة من الممكن ان ترتبط بالالمنيوم والقصدير او الحديد وتكون مركباً ازرقاً أو ازرق مخضر أو مركباً ملحياً معقداً ذات لون ازرق ولذلك يجب تجنب طبخ الفواكه التي تحتوي على هذة الصبغات في اواني تحتوي على هذه المعادن، لذلك نرى بعض الاحيان تأكل العلب المعدنية وتحول اللون الاحمر الى بنفسجي ثم الازرق الشاحب، لذلك يجب طلاء العبوات المعدنية بطلاء عازل يعزل مكونات العلبة عن جدارها لتلافي عملية التآكل وتغير لون الغذاء. وفي الاغذية الحامضية تحدث ظاهرة التآكل وتغير اللون اكثر نتيجة تحرر المعادن بفعل الحموضة في الوسط واتحادها مع الانثوسيانينات، اشارت نتائج الدراسات الى ان الفلافونويدات تعمل كمضادات اكسدة طبيعية تعمل على خفض احتمالات التعرض لأمراض السرطانات والربو وتحمي الدماغ وتساعد على الاحتفاظ بذاكرة نشطة مع تقدم العمر.

الالوان الطبيعية المضافة

تستعمل في صناعة الاغذية الوان اهمها الكرامل. وتستخدم مواد غذائية لتلوين مواد غذائية اخرى مثل اضافة الشليك والكرز الى المثلجات لإعطاء لون احمر وردي وللمنتجات المثلجة يستخدم صفار البيض والفلفل الاحمر والكاكاو والقهوة لاعطاء الون لتلك المنتجات. ومن اهم مواد اللون الطبيعية المضافة هي الكرامل وصبغة الاناتو والكركم او الزعفران الهندي والبيتا كاروتين.

الكرامل ينتج من معاملة الكاربوهيدرات بالحرارة يضاف الى المشربات الغازية وكذلك في صناعة الحلويات، صبغة الاناتو تستخلص من شجرة بيكسا آرلانا(Bixa arellana)، تضاف هذه الصبغة الى الزبد والمارجرين، الزعفران الهندي يتم صنعه من سحق رايزومات نبات كركوما لونكا(curcuma longa) والصبغة هذه عبارة عن كاروتينات الكركم، والبيتاكاروتين يتم صنعه من مستخلص السترال الموجود في الليمون.

المصادر: ١-الدكتور باسل كامل دلالي، الدكتور كامل حمودي الركابي، ١٩٨٨م

2- Owen R. Fennema. Food Chemistry, Third Edition, University of Wisconsin Madison Madison, Wisconsin