الفصل الخامس

الصبغات الطبيعية في الفاكهة والخضراوات

Pigments In Fruits & Vegetables

للدكتور غسان حماده الخياط

يعد اللون الطبيعي للمادة الغذائية من أهم الخواص التي يهتم بها العاملون في مجال التصنيع الغذائي ، بسبب أثر هذه الخاصية في جاذبية المادة الغذائية للمستهلك • وعلى ذلك فإن دراسة الصبغات الطبيعية في الأغذية يساعدنا على تفهم الكثير من الحقائق العلمية لبعض التغيرات التي تطرأ عليها أثناء مراحل النضج المختلفة أو أثناء مراحل التصنيع والتخزين • ولون المادة يرتبط بالتركيب الكيميائي لها ، فالمواد الملونة تحتوي على مجموعات نشطة لها القدرة على امتصاص موجات معينة من الأشعة المرئية فتظهر المادة بلون الأشعة غير الممتصة ، أما المواد التي تمتص الأشعة غير المرئية فقط فتظهر عديمة اللون • فإذا امتصت مادة ماكل الأشعة الضوئية ما عدا اللون الأحمر فهي تسمح بمرور اللون الأحمر أو تعكسه وبذلك تظهر حمراء ، أما إذا امتصت اللون الأحمر فقط (أي أنها سمحت بمرور جميع الألوان من الأشعة المرئية ما عدا الأحمر) فإنها تظهر للعين في صورة اللون المكمل للأحمر وهو اللون الأزرق المخضر ويبين الجدول التالي الألوان المتكاملة وطول موجة كل منها •

جدول الألوان المتكاملة

طول الموجة nm	اللون	طول الموجة nm	اللون
٤٠٠ـ٤٢٠	بنفسجي	٥٣٠ـ٥٤٥	أخضر مصفر
٤٢٠ـ٤٤٥	أزرق (أنديغو)	٥٤٥ـ٥٨٠	أصفر
٤٤٥ـ٤٩٠	أزرق	٥٨٠ـ٦٣٠	برتقالي
٤٩٠ـ٥١٠	أزرق مخضر	٦٣٠ـ٧٢٠	أحمر
٥١٠ـ٥٣٠	أخضر	٧١٠ـ٧٥٠	أزرق ارجواني

جدول رقم (٥ ـ ١) يبين الوان الطيف واطوال الموجات المقابلة لها

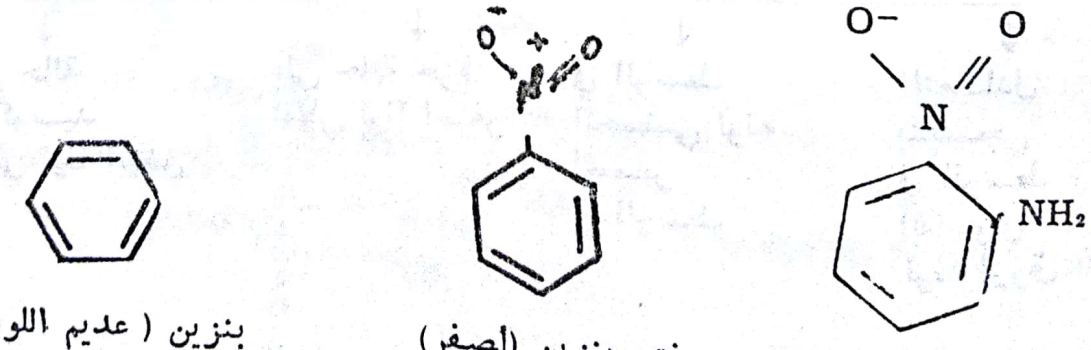
ويفسر التركيب الكيميائي للمواد الملونة على أنها تحتوي على ثلاث مجموعات هي :

١ ــ **الجزء المنتج اللون (Chromogen)** : وهو التركيب الأساسي للمادة الملونة وهو الذي تتصل به المجموعات الحاملة للون Chromophors وفي كثير من الأحيان يكون عديم اللون في حالة عدم اتصال المجموعات الحاملة للون مثل البنزين .

٢ ــ **المجموعات الحاملة للون (كرومافورات Chromopors)** : وهي مجموعات فعالة أو تركيب مميز عادة غير مشبع وغالباً تكون مستقبلة للالكترونات (مثل مجموعة النتروبنزين ذي اللون الأصفر) .

٣ ــ **المجموعات المساعدة للون (اكسوكروم Auxochrome)** : وهي مجموعات فعالة توجد ضمن تركيب المادة الملونة وتؤدي الى زيادة درجة اللون كما تعمل على تثبيت اللون وهي مهمة خاصة في الملونات الصناعية المستخدمة في صباغة المنسوجات حيث يجب أن تكون ثابتة عند تعرضها للضوء أو عند اجراء عمليات الغسيل .

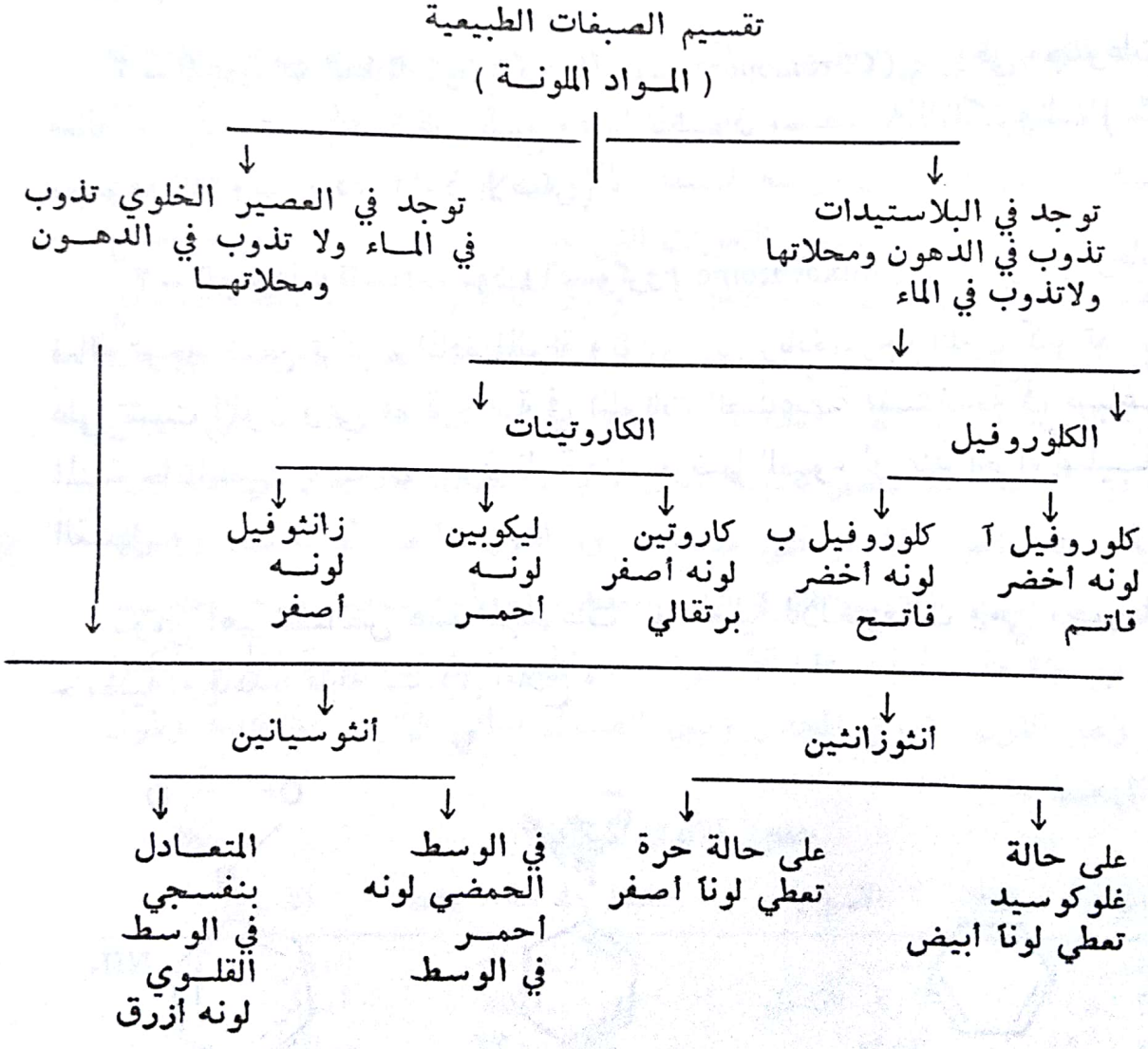
ومن أهم خصائص هذه المجموعات أنها معطية للالكترونات وهي مجموعات حامضية أو قاعدية قابلة لتشكيل أملاح .



بنزين (عديم اللون) نتروبنزين (اصفر) نيترو انيلين (برتقالي)

شكل رقم (٥ ــ ١) يبين تركيب البنزين والنيتروبنزين والنترو انيلين

معظم الصبغات موجودة في الجسيمات الصانعة (البلاستيدات) وهي أجسام مخصصة موجودة في بروتوبلازم الخلية، فمثلاً الكلوروفيل يوجد في الكلوروبلاست Chloroplast ، وهذه تظهر بجوار جدار الخلية تحت المجهر على شكل أجسام خضراء وفي بعض الأحيان توجد في صورة بلورات منتشرة في البروتوبلازم كما في الجزر (الكاروتين) والبندورة (الليكوبين) في حالة الصبغات الذائبة في الماء فانها توجد في العصير الخلوي وفي الفجوات Vacuoles التي غالباً ما تكون منتشرة في الخلية .



شكل (٥ ــ ٢) يبين تقسيم المواد الملونة

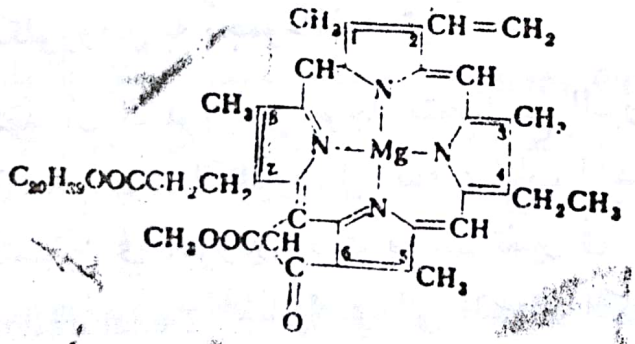
أولا : المواد الملونة الموجودة في الجسيمات الصانعة (البلاستيدات) :

١ ــ الكلوروفيل Chlorophyll :

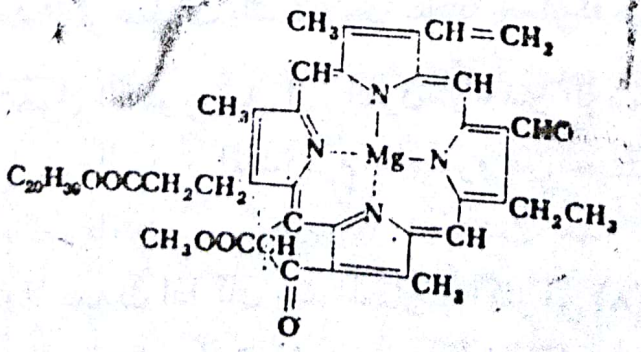
يعد الكلوروفيل الصبغة الرئيسة الخضراء في النباتات وهو العامل الرئيس لامتصاص الطاقة الضوئية التي يستخدمها النبات في عملية التمثيل الضوئي حيث يكون الكربوهيدرات من ثاني أكسيد الكربون والماء :

$$CO_2 + H_2O \xrightarrow[\text{وعن طريق الكلوروفيل}]{\text{طاقة ضوئية}} \text{كربوهيدرات}$$

ويوجد الكلوروفيل في الكلوروبلاست Chloroplasts ، والموجودة في السيتوبلازم حيث يوجد على عدة صور أهمها الصورتان آ و ب حيث توجدان بالنبات بنسبة ٣ آ الى ١ ب والاختلاف الوحيد بينهما هو استبدال بمجموعة CH_3 المرتبطة بذرة الكربون رقم ٣ في آ مجموعة الدهيد (فورميل) في (ب) كما هو مبين في الشكل التالي :



كلوروفيل Chlorophyll a
(آ)



كلوروفيل Chlorophyll b
(ب)

Chlorophyll b → CH_3 on C_3 → CHO

شكل رقم (٥ ــ ٣) للكلوروفيل (آ) و (ب)

وتتلخص خواصها الكيماوية فيما يلي :

١ ــ تتبع مجموعة الأصبغة المعروفة بالبورفورين Porphyrins والتي منهـا الهيموغلوبين .

٢ ــ تحتوي على أربع مجاميع بيرول Pyrrols مرتبطة ببعضها عن طريق مجموعة ميثين CH = methene —

٣ ــ يحتوي جزيء الكلوروفيل على ذرة مغنيزيوم توجد في المنتصف ومرتبطـة الى ٣ــ٤ روابط ... وهذا يترك رابطتين أو ثلاثاً لارتباط المغنيزيوم مـع البروتين .

٤ ــ يتكون استر (حمض + كحول) بتفاعل كحول الفيتول وهو كحول مشبع به ٢٠ ذرة كربوناً وحمض البروبيونك عند الموضع (٧) وأنزيم الكلوروفيليز يكسر هذه الرابطة الاسترية ويوجد هـذا الانزيم في الكثير من النباتات .

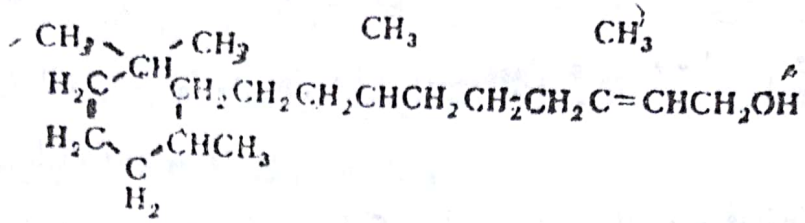
٥ ــ توجد مجموعة استر ثانية على ذرة الكربون رقـم ١٠ وهـذا يعنـي أن الكلوروفيل به مجموعتان استر .

٦ ــ يعتقد أن الكلوروفيل يوجد متحداً مع البروتين ويعتقد الكثير من العلماء أن عدم ثبات الكلوروفيل أثناء عمليات التصنيع الغذائي يرجع إلى تأثـير التسخين في البروتين حيث يحدث تغيير في التركيـب الفيزيائي للبروتـين Denaturation مما يؤدي الى انفصال الكلوروفيل عن البروتين ، كذلك قد تؤثر عمليات التسخين في نفاذية جدار الكلوروبلاست .

٧ ــ يتحول الكلوروفيل الى اللون الأخضر الزيتوني ثم الى اللـون البني وذلك باستبدال ذرة المغنيزيوم بالهيدروجين حيـث يتكـون المركب المعـروف بالفيوفايتين Pheophytin ويحدث هذا التفاعل في الوسـط الحمضي ولا يحدث اذا كان رقم الحموضة أكثر من (٨) ٦٨٠ .

٨ ــ يمكن فصل واستخلاص كلوروفيل (آ) باستخدام اتير البترول البارد أمـا كلوروفيل (ب) فيستخلص باستعمال كحول ميثايل ٩٠٪ .

٩ ــ يمكن بالحلمهة البسيطة فصل كحول الفيتول من الكلوروفيل، كذلك يمكن الحصول عليه بوساطة انزيم الكلوروفيليز Chlorophyllase الذي يوجد في أوراق النباتات ويكون الفيتول نحو ثلث جزيء الكلوروفيل وله قابلية شديدة للاوكسجين ويكون مسؤولاً عن الخواص الارجاعية للكلوروفيل.



الشكل رقم (٥ ــ ٤) كحــول الفيتــول

١٠ ــ يمكن تقدير الكلوروفيل كمياً والتفرقة بين المجموعات المختلفة للكلوروفيل كمياً ونوعياً باستخدام أجهزة قياس الطيف الضوئي (سبكتروفوتوميتر). وذلك بمعرفة الضوء الممتص على موجة ضوئية معينة .

وتوجد ثلاث طرق للمحافظة على لون الكلوروفيل :

١ ــ طريقة توماس Thomas Patent : وفيها يستبدل السلق بالبخار بدلاً من الماء الساخن على درجة ٧٠ ــ ٨٠° م وهذا يحافظ على اللون الأخضر ولايعرف تفسير علمي لتأثير هذه المعاملة .

٢ ــ طريقة بلير Bliar Process : حيث تغمر الخضروات الخضراء مثل البازلاء بمحلول منظم قلوي قليلاً (رقم حموضة ٨) حيث يكون الكلوروفيل أكثر ثباتاً مع إضافة بعض أملاح الكالسيوم والمغنزيوم بنسبة ضئيلة جداً وذلك للمحافظة على البكتين ومنع تكسيره بتكوين بكتات الكالسيوم ، وقد وجد أن محاليل الكلوروفيل تفقد لونها عند تعرضها للضوء بفعل الأكسدة الضوئية ، وهذه الظاهرة تكون واضحة عند تجفيف الأعشاب الخضراء الى تبن ، ولا تظهر هذه المشكلة في الخضار المعلبة أو المجمدة أو حتى الغذاء الطازج، ولكن يمكن مشاهدتها بوضوح عند تجفيف البقدونس

ولذا يجب المحافظة عليه من الضوء عن طريق حفظه في عبوات قاتمة لمنع تحطيم الكلوروفيل بوساطة الضوء .

وينحصر تأثير الكلوروفيل في اللون فقط وليست له أية علاقة بالطعم غير المرغوب فيه في الغذاء أو بالتلون الأنزيمي كما أنه عديم القيمة من الناحية الغذائية.

وقد وجدت العلاقة الآتية بين مدة التسخين على ١٠٠° م ونسبة الفيوفايتين المتكون في الفاصولياء الخضراء .

يوضح جدول (٥ــ٢) نسبة تحول كحول الفيتول الى فيوفايتين Pheophytin أثناء تسخين الفاصولياء الخضراء على درجة ١٠٠° م .

الزمن (دقيقة)	النسبة المئوية ٪ (فيوفايتين)	اللون المتكون
صفر	صفر	أخضر
٥	٧	أخضر
١٠	٣٧ر٥	أخضر
٢٠	٧٢ر٥	أخضر بني
٣٠	٨٦ر٥	أخضر مصفر
٦٠	١٠٠	أصفر

جدول رقم (٥ ــ ٢)

٢ ــ الكاروتينويدات Carotenoides :

وهذه تشمل مجموعة من الصبغات ذات اللون الأصفر ، البرتقالي ، والأحمر البرتقالي وهي لا تذوب في الماء ولكن يمكن استخلاصها من الأنسجة النباتية باستخدام المحلات العضوية المناسبة (محلات الدهون) .

وفي الأوراق الخضراء فإنها توجد مع الكلوروفيل في البلاستيدات كما توجد في زيوت النباتات إلا أن لون الكلوروفيل يكون غالباً على لون الكاروتينويدات وبذلك تبدو مخضرة الون ما عدا النباتات الصغيرة التي تحتوي على كميات بسيطة من الكلوروفيل ، وكذلك لون أوراق النباتات في الربيع (اللون الأصفر المخضر) يرجع أساساً الى هذه الصبغة مع كمية بسيطة من الكلوروفيل .

كما توجد هذه الصبغات في بعض الثمار منها الخوخ ، قشر الموز ، البندورة، الفليفلة ، القـرع ، وفي أجـزاء أخرى من النباتات كمـا في الجـزر والبطاطـا الحلوة والبرتقال والزهور الحمراء ، وكذلك في بعض المصادر الحيوانية (كالدم والحليب ، وصفار البيض ، والدهن المترسب في اللحم) .

ومن الناحية الكيميائية هي مركبات عضوية تتكون من هيدروكربونات أو مشتقات أوكسجينية للهيدروكربونات والأساس في تركيبها هي وحدة الأيزوبرين.

$$CH_2 = C(CH_3) - CH = CH_2$$

شكل (٥ ــ ٥) لوحدة الايزوبرين

وبذلك فهي تحتوي على عدد كبير من الروابط المضاعفة (غير المشبعة) حيث أنها سلسلة كربونية غير مشبعة بها روابط مضاعفة متبادلة مع روابط فردية وينتهي أحد أطراف السلسلة أو كلاهما بحلقة من الأيونون Ionone .

يرجع لون هذه الصبغات الى وجود الروابط المضاعفة المتبادلة وكذلك إلى سهولة قابليتها للأكسدة ، وهي لا تحتوي على عنصر النيتروجين ، إلا أن بعضهـا يحتوي على الأوكسجين الذي يوجد ضمن مجموعات الهيدروكسيل (OH –) أو كيتون (CHO –) كما يوجد بعضها مرتبطاً مع أحماض عضوية برابطة أستر.

وتنقسم الكاروتينويدات إلى قسمين وذلك تبعاً لوجود الأوكسجين إلى :

آ ــ الكاروتينات Carotenes وهـذه لا تحتـوي عـلى الأوكسجين ضمن تركيبها .

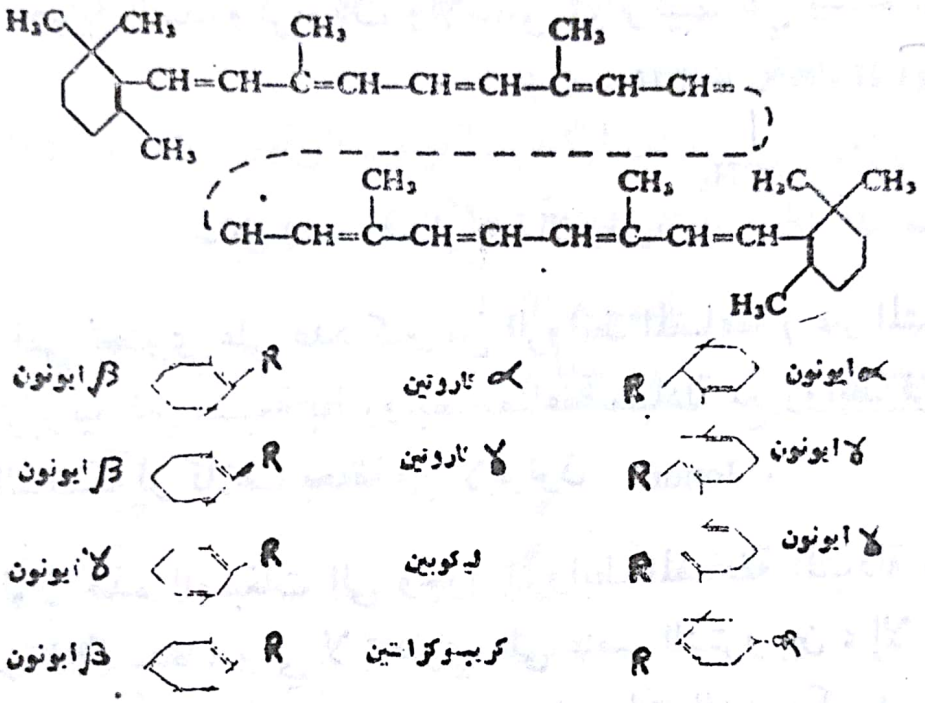
ب ــ الكزانثوفيلات Xanthophylls وهـذه تحتوي عـلى الأوكسجين ضمن تركيبها .

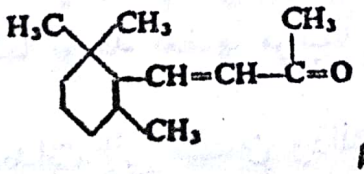
آ ــ الكاروتينات Carotenes :

وتشمل المركبات الخالية من عنصر الأوكسجين ولذلك تعتبر هيدروكروبونات

غير مشبعة تحتوي على ٤٠ ذرة كربوناً أو ٨ وحدات من الأيزوبرين • ومعظمها يحتوي على سلسلة كربونية غير مشبعة ($C_{22}H_{26}$) بها تسع روابط مضاعفة إلا أنها تختلف في وحدات التركيب الحلقي على امتداد السلسلة الكربونية •

وتقسم الكارتينات الى ثلاثة أنواع هي α β γ وتختلف في التركيب الحلقي فقط وتركيبها كما يلي :



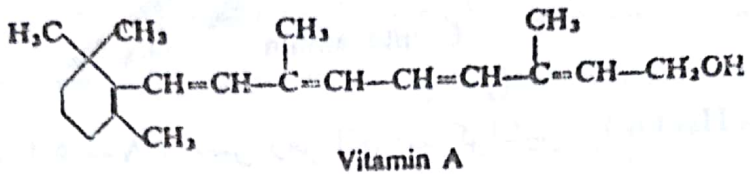


β-ionone

شكل رقم (٥ ــ ٦) يبين انواع الكاروتينات وهي تختلف عن بعضها بحلقات الأيونون وتشترك بوجود المجموعة (R) وهي أربع مجموعات من الايزوبرين

فالبيتاكارونين يتكون من حلقتين بيتا ايونون β-Ionone ورمزه الجزيئي ($C_{40}H_{56}$) وبه إحدى عشرة رابطة غير مشبعة وتختلف الأنواع الثلاثة عن بعضها في التركيب الحلقي فقط فالألفا كاروتين بها مجموعة α و β أيونون أما البيتا كاروتين فتحتوي على مجموعتين من البيتا أيونون في حين أن الغاما كاروتين بها مجموعة بيتا أيونون والأخرى هي تركيب غير حلقي •

وتعد الكاروتينات هامة من الناحية الغذائية حيث أنها مصدر لفيتامينات (A) في جسم الانسان لأن فيتامين (A) هو حلقة بيتا أيونون متصلة بسلسلة كربونية جانبية مكونة من تسع ذرات كربون وتتصل بهـا مجمـوعتان من المثيـل وتنتهي بمجموعة كحول ورمزها كالآتي :



Vitamin A

شكل رقم (٥ ــ ٧) فيتامين (A)

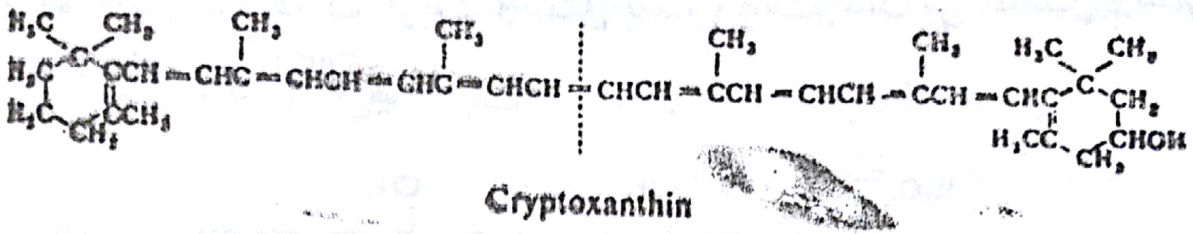
وعلى ذلك فإن البيتا كاروتين يعطي جزئين من فيتامين (A) في حين أن كلاً من الألفا والغاما تعطي جزيئاً واحداً فقط .

ويوجد البيتا كاروتين في أوراق النباتات الخضراء بنسبة (٢ر٠ ــ ١٠ر٠٪) ويوجد معه الألفا كاروتين ومن أهم مصادره الجزر من النباتات والزبدة من المصادر الحيوانية . أما الغاما كاروتين فنسبته قليلة في أوراق النباتات إلا أنه يكون نسبة كبيرة من الكاروتينات الموجودة في الفاكهة والزهور .

أما الليكوبين وهي الصبغة الحمراء الموجودة في البندورة فلها الرمز الكيميائي نفسـه ($C_{40}H_{56}$) إلا أنها لا تنتهي بتركيب حلقي ، لونه برتقالي محمر ، وهي الصبغة المسؤولة عن اللون الأحمر في البندورة والبطيخ والمشمش والكثير مـن أنواع الفاكهة الأخرى ولكنها عادة توجد مع كاروتينات أخرى، وبما أنها لاتحتوي على حلقة بيتا أيونون لذلك لا تعد مصدراً لفيتامين (A) .

ب ــ الزانثوفيل Xanthophylls :

وهي الكاروتينات التي تحتوي على عنصر الأوكسجين ، ويوجد الأوكسجين بها في صورة هيدروكسيل (OH ــ) ، وقد تم عزل الكثير منها من النباتـات وتوجد عادة مترافقة مع الكاروتين في أوراق النباتـات ، منهـا الكريبتوكزانثين واللوتين Lutein .



Cryptoxanthin

شكل رقم (٥ ــ ٨) يبين رمز الكريبتوكزانثين ($C_{40}H_{58}O_2$)

ويماثل هذان المركبان صبغة البيتا كاروتين فيما عدا احتواءها على مجاميع الهيدروكسيل وهي توجد إما على صورة حرة أو مرتبطة برابطة استر مع حمض دهني وهي الصبغة الرئيسة في الذرة الصفراء والباباظ .

وهناك بعض صبغات (الكاروتينويدات) التي يوجد بها أوكسجين في صورة أخرى (غير الهيدروكسيل) إما على صورة كيتون أو في صورة أحماض كربوكسيلية أو أحماض هيدروكسي كربوكسيلية وعدد ذرات الكربون بها أقل من ٤٠ . والجدول التالي يبين انتشار الكاروتينويدات في بعض أنواع الأغذية .

نوع الغذاء	أنواع الكاروتينويدات
الجزر :	ألفا ، بيتا ، غاما ، زانثوفيل
جنين القمح :	زانثوفيل ، (كاروتين)
المشمش :	بيتا ، غاما كاروتين ، ليكوبين
الخوخ :	بيتا كاروتين ، كريبتوزانثين ، زانثوفيل
فول الصويا :	ألفا ، بيتا كاروتين
برتقال :	بيتا كاروتين ، ليكوبين ، كريبتوزانثين ، زانثوفيل
غريفون :	بيتا كاروتين ، ليكوبين

جدول (٥ ــ ٣) للكاروتينات وأنواع الفاكهة والخضار التي تتواجد فيها

بعض الخواص العامة والتغيرات التي تحدث للكاروتينويدات :

١ ــ صبغات الكاروتينويدات لا تذوب في الماء ولكنها تذوب في الدهون ومحلاتها فلا تفقد في ماء الغسيل أو أثناء الطبخ .

٢ ــ تحدث أكسدة سريعة عندما تتعرض للهواء ، ولذلك فإن تجفيف الفاكهة أو الخضروات يؤدي إلى فقد الكثير منها كما في حالة تجفيف الجزر والمشمش .

٣ ــ لا تتأثر هذه الصبغات بالتغير في رقم الحموضة .

٤ ــ عملية السلق تؤدي الى تهدم معظم الكاروتينويدات .

٥ ــ وجد حديثاً أن لصبغات الكاروتين دوراً في عملية التمثيل الضوئي ، حيث تعمل كعامل مساعد يعمل على منع أو تقليل الأكسدة الضوئية التي تسبب تلف الكلوروفيل .

٦ ــ أثناء نضج الفاكهة فإن الكلوروفيل الأخضر يختفي ومن ثم تتلون الفاكهة تدريجياً باللون الأصفر الناتج عن الكاروتينويدات ومن المحتمل أن مجموعة كحول الفيتول phytol في الكلوروفيل يحدث لها نزع للهيدروجين لكي تتحول الى كاروتينات .

٧ ــ يمكن فصل الكاروتين عن الزانثوفيل بطريقة التوزيع بين اتير البترول وكحول الميثايل ٩٠٪ فيبقى الكاروتين في اتير البترول وينتقل الزانتوفيل في كحول الميثايل .