ثانياً ـ المواد الملونة الموجودة في العصير الخلوي :

توجد هذه الصبغات في الكلوروبلاست وهي تذوب في الماء كما توجد في العصارة الخلوية لخلايا النبات على صورة غليكوسيد (glycoside) وهي واسعة الانتشار في المملكة النباتية وتعطي اللون الجذاب لمعظم الفاكهة ويضم هذا القسم مجموعتين هما :

١ ـ الانثوسيانين Anthocyanin .

٢ ـ الانثوزانثين Anthoxanthin تسمى هذه بالفلافونويد

١ ـ الانثوسيانين Anthocyanin :

تشمل هذه مجموعة من الصبغات واسعة الانتشار في عصارة النباتات وهي ذات لون أحمر ، أزرق ، بنفسجي ، وتوجد في معظم النباتات على الأقل في أحد أطوار نموها ، وبشكل عام توجد على صورة مركبات غليكوزيدية نتيجة لاتحاد

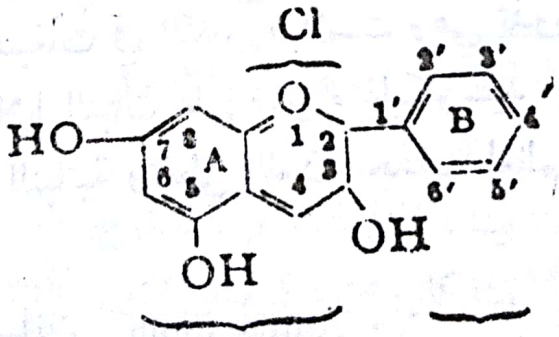
مركب الانثوسياندين Anthocyanidin مع جزيء أو جزيئين من سكر أحادي والسكريات الشائعة هي الغلوكوز ، غالاكتوز ، رامنوز وأحياناً قد يوجد سكر خماسي • ينفصل جزيء الكربوهيدرات عن الانثوسيانين بتأثير الحموضة كما في المعادلة :

$$\text{الانثوسياسيانين} \xrightarrow{HCl} \text{انثوسياندين} + \text{سكر}$$

ويتكون الانثوسيانيدين من حلقة بيرانية Pyran وحلقة بنزين (A) حيث يكونان بنزوبيران وحلقة البيران متصلة بمجموعة فينايل عن طريق الموقع (٢) مكونة المركب فينايل بنزوبيران وتكون هذه أملاحاً مع الحموض • كما في الشكل وتسمى أملاح (٢ فينايل بنزوبيريليم 2 phenyl Benzopyrylium) وهذه المركبات تتبع مركبات الأوكسونيم Oxonium والتي يكون فيها الأوكسجين رباعي التكافؤ وبذلك فإن التركيب المشترك في جميع الأنثوسيانيدين هو

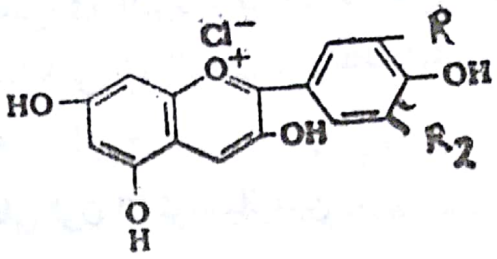
2 phenyl – 3,5,7. trihydroxybenzo pyrylium hydroxide

وتركيبها العام كمايلي :



شكل رقم (٥ – ٩) يبين التركيب العام للانثوسيانيدين

وعادة يتصل جزيء الكربوهيدرات مع مجموعة الهيدروكسيل الموجودة على ذرة الكربون رقم (٣) وتوجد في الطبيعة على صورة أملاح كلوريد (متصلة بالأوكسجين) وتبعاً لاختلاف تركيب مجموعة الفينيل (B) توجد عدة مركبات من الأنثوسيانيدين كما هو موضح في الشكل



نوع الصبغة		R_1	R_2
بيلارغونيدين	pelargonidin	H	H
سيانيدين	cyanidin	H	OH
دلفينيدين	delphinidin	OH	OH
بيونيدين	pionidin	H	OCH_3
مالفيدين	malvidin	OCH_3	OCH_3

جدول رقم (٥ ــ ٤) يبين اختلاف تركيب صبغات الأنثوسيانين

ونظراً للاحتمالات كثيرة الاختلاف في عدد مجاميع الهيدروكسيل التي يمكن أن توجد حرة أو متحدة مع مجموعة ميثيل (٤ــ٦) فإنه يوجد عدد كبير من هذه المركبات • وفي حال وجود جزيء واحد من السكر فإنه يتحد عن طريق مجموعة الهيدروكسيل الموجودة على ذرة الكربون رقم (٣) ، أما إذا وجــد جزيئان فإنهما يتحدان عن طريق الهيدروكسيل في الموقع ٣ و ٥ ، ويتوقف لون الصبغة على عدد مجاميع الهيدروكسيل الموجودة وكذلك على احتمالات وجودها على حالة حرة أو مع مجموعة ميثيل ويمكن توضيح اختلاف اللون في المركبات السابقة كما يلي :

Shade of blue ← زيادة الطيف الأزرق

بيلارغونيدين ← سيانيدين ← ديلفينيدين

Shade of red ↓ زيادة الطيف الأحمر

بيونيدين

مالفيدين

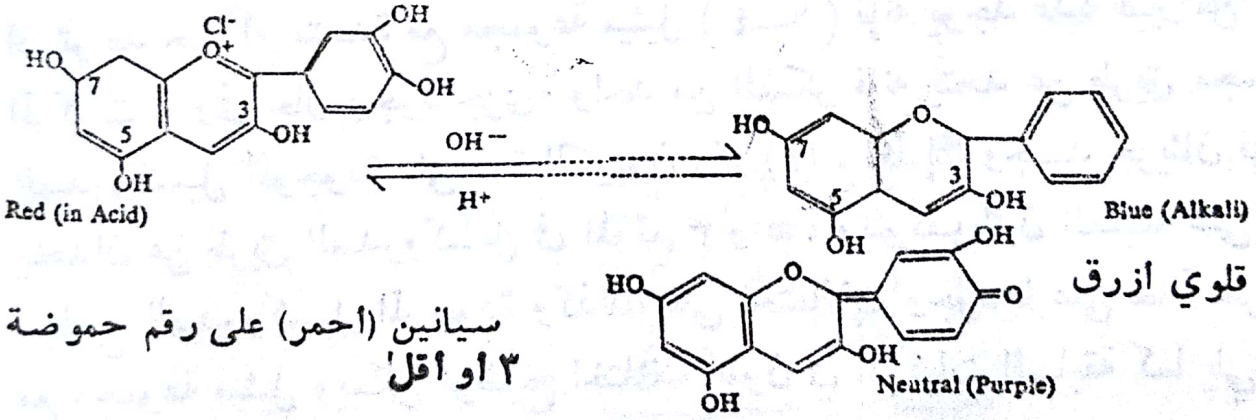
شكل رقم (٥ ــ ١٠) يبين اختلاف اللون في صبغات الأنثوسيانين

ويوجد البلارغونيدين في الفريز أما السيانيدين فيوجد في التين والتوت والعنب واللوز ، والديلفينيدين في الرمان ، والمالفينيدين في العنب أما البيوتيدين فيوجد في بعض أنواع الفريز البرية .

العوامل التي تؤثر على لون الأنثوسيانيدين :

١ ــ تأثير رقم الحموضة (pH) :

عند رقم حموضة منخفض فإن لون هذه الصبغات يكون أحمر أما إذا ارتفع رقم الحموضة فإن الأنثوسيانين يتحول الى لون بنفسجي ثم الى لون أزرق وفي بعض الأحيان يتحول الى لون أخضر ثم أصفر (على رقم حموضة عالٍ جداً) . وعادة تحوي معظم أنواع الفاكهة كميات كافية من الأحماض وعليه يظل اللون أحمر ، وأثناء عملية الطبخ تتحول الى لون أحمر مزرق . كذلك عند إضافة الخل أثناء تخليل الفاكهة،فإنها تحتفظ باللون الأحمر (الشوندر). ويمكن توضيح تأثير الحموضة في صبغة السيانين (سيانيدين + جزيئان سكر غلوكوز) كما يلي :



سيانين (أحمر) على رقم حموضة ٣ أو أقل

قلوي ازرق

متعادل بنفسجي

سيانيد (أحمر) على رقم حموضة ٣ أو اقل

شكل رقم (٥ ــ ١١) يبين اثر رقم الحموضة على صبغة الأنثوسيانن

٢ ــ تركيز الصبغة : يؤثر تركيز الصبغة في اللون الناتج فقد وجد أن الدلفينيدين يعطي لوناً أزرق إذا كان تركيزه منخفضاً ولوناً أحمر في التركيزات العالية ويمكن الحصول على لون بنفسجي في التركيزات المتوسطة .

٣ ــ يوجد الأنثوسيانين في العصير الخلوي مدمصاً على جزيئات غروية من المحتمل أن تكون سكريات عديدة .

٤ ــ توجد هذه الصبغات على شكل مخلوط من عدة أنواع منها ويؤدي اختلاف مكونات هذه المخاليط الى تغير اللون فمثلاً العنب الأزرق يحتوي على غليكوسيدات الديلفينيدين وكذلك السبرينغيدين springidin .

٥ ــ لا تحتوي الخلايا النباتية في بعض الأحيان على صبغة الأنثوسيانين فقط ولكنها تحتوي صبغات الأنثوزانثين التي قد تكون صفراء اللون كما قد تحتوي أيضاً على كاروتينات .

٦ ــ قد تتحد التانينات مع صبغات الأنثوسيانين مما يؤدي الى تغير لونها .

التغيرات التي تحدث لصبغات الأنثوسيانين أثناء التصنيع :

١ ــ نظراً لسهولة ذوبان هذه الصبغات في الماء فهي تسبب مشكلات كثيرة في الصناعات الغذائية حيث تفقد أثناء الغسيل والطبخ والتعليب خاصة في عملية السلق (اذا لم يتهدم جدار الخلية لن تفقد الصبغات) ، وتجميد الفاكهة بدون تقشير يساعد على الاحتفاظ باللون .

٢ ــ نظراً لتأثر هذه الصبغات بدرجة حموضة الوسط فان لونها قد يتغير أثناء بعض المعاملات التي تؤثر في رقم الحموضة مثال ذلك اذا غسلت الفاكهة بمواد تنظيف فانه يتكون لون مزرق ، كما أن اضافة الخل عند تخليل الشوندر يزيد من كثافة اللون الأحمر .

٣ ــ يتحد الأنثوسيانين مع شوارد المعادن ويكون أملاحاً يعتمد لونها على نوع الصبغة والمعدن الداخل في التفاعل ، ومعظم الألوان الناتجة تكون بنفسجية مائلة الى الرمادي وهذا التفاعل هام في التعليب وأثناء الطبخ حيث عندما تعلب فاكهة تحتوي على هذه الصبغات يجب أن يستخدم صفيح خاص مطلي بطلاء خاص حتى لا يحدث تفاعل بين الصبغة والعلبة يزول بنتيجتها اللون discoloration . وأثناء طبخ الفاكهة في أوان مصنوعة من الألمنيوم لعمل

الجيلي أو المربيات فانه قد يحدث بعض التغير في اللون نتيجة لاتحاد الصبغة مع شوارد الألمنيوم. أما الأواني الحديدية فهي تسبب تغيرات شديدة ويجب تجنب استعمالها .

٤ ـ أثناء التسخين قد يحدث بهتان (Fading) للون ، وعلى درجات حرارة عالية ولمدة طويلة قد يختفي اللون تماما .

٥ ـ يؤثر التخزين في لون الفاكهة التي تحتوي على هذه الصبغات حيث يختفي اللون الطبيعي ويتكون لون أحمر بني ثم يتحول للون البني ، ودرجة حرارة التخزين لها أهمية كبيرة في ثبات اللون فمثلاً وجد أن تخزين الفريز على ٥ر١° م يحفظ اللون اذا ما قورن بالتغير السريع في حال التخزين على درجة ٣ر١٨° م ويكون سريع جداً على درجة ٨ر٣٧° م.

وفي المنتجات المعبأة في عبوات زجاجية (مثل الخوخ ، والكمثرى ، وعصير العنب) فإن التغير في اللون يعتمد أساساً على درجات الحرارة والأوكسجين أكثر من اعتماده على الضوء . كما وجد أن حمض الاسكوربيك يحافظ على لون هذه المنتجات عدا لون عصير العنب .

الخواص الكيميائية العامة للأنثوسيانين :

تفصل صبغات الأنثوسيانين على شكل كلوريدات وتستخلص من النبات بوساطة كحول الميثايل أو الايثايل الذي يحتوي على حمض كلور الماء ثم يرسب كلور الانثوسيانيدين بوساطة اثير ، وقد أمكن فصل ما لا يقل عن عشرين نوعاً أو مركباً من الأنثوسيانينات .

ويتأثر الأنثوسيانين بعوامل الأكسدة والارجاع بسهولة ويزول لونها وقد وجد أنها ترجع محلول فهلنغ كما تتأثر باضافة كلور الحديدي ومحلول الصوديوم ويختلف تأثر الصبغات بهذه المحاليل الثلاثة ولذلك تستعمل هذه الطريقة للتميز بينها بخاصة الصبغات واسعة الانتشار (سيانيدين ، بيلارغونيدين ، ديلفينيدين).

آ ـ ارجاع محلول فهلنغ :

ـ البيلارغونيدين : يرجعه على درجات الحرارة العالية فقط .

ـ الديلفينيدين : يرجعه معطياً لوناً أزرق على البارد .

ـ السيانيدين : يرجعه معطياً لوناً أزرق على البارد .

ويحدث التفاعل نفسه (الارجاع على البارد) مع معظم مركبات الانثوسيانين الأخرى .

ب ـ كلوريد الحديدي :

ـ البلارغونيدين : لا يتأثر .

ـ سيانيدين : يعطي لوناً أزرق .

ـ ديلفينيدين : يعطي لوناً أزرق .

ولا تتأثر الأنواع الأخرى .

جـ ـ ماءات الصوديوم :

تتحول جميع الصبغات في وجود ماءات الصوديوم الى اللون البنفسجي ثم الى اللون الأزرق أو الأصفر المائل للزرقة .

وقد يدخل في تركيب الأنثوسيانينات حمض عضوي مرتبط على شكل أستر مع احدى مجموعات الهيدروكسيل في الأنثوسيانين أو في السكر وتنفرد هذه الحموض بالحلمأة ومن الحموض العضوية التي وجدت حمض المالونيك وباراهيدروكسي بنزويك وغيرها .

كما وجد أن تكوين هذه الصبغات في الفاكهة يتأثر بدرجة الحرارة والضوء حيث لوحظ أن الدرجة القصوى لبنائها تكون على موجات ضوئية طولها من ٣٦٠ ـ ٤٥٠ نانومتراً مما يدل على أنها تلعب دوراً في امتصاص الأشعة الضوئية وقد تساعد على عملية التمثيل الضوئي .

٢ ـ الأنثوزانثين : Anthoxanthins أو الفلافونويد Flavonoids

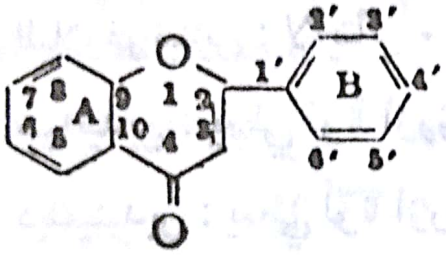
تنتشر بكثرة في الطبيعة وتوجد في جميع النباتات وهي صبغات صفراء موجودة في العصير الخلوي وتذوب في الماء . ومن الناحية الكيميائية فهي تتكون من حلقة بيرون (Pyrone) ملتصقة مع حلقة بنزين لتكون بنزوبيرون (أو كبرومون) وقد تستبدل ذرة الهيدروجين في الموضع ٢ من هذا المركب بحلقة فينايل وبذلك فهي تكون :

1— Phenylbenzopyron

2— Phenylchromone

أو

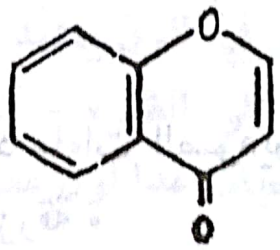
وتركيبها كما في الشكل



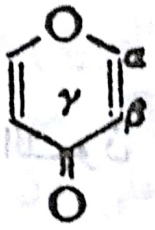
2 Phenylchromon

Flavone أو

Anthoxathin أو

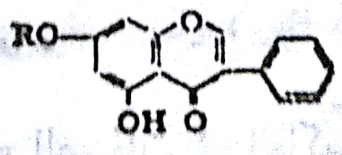


Caromone



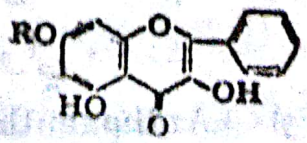
γ-pyrone

وتوجد عدة مشتقات من الفلافون نذكر منها :

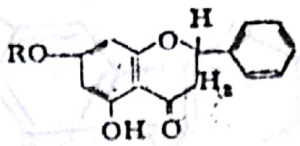


1) flavones (positions 2 : 3 unsaturated)

Flavones فلافون

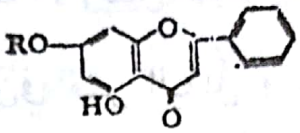


2) flavonols (an additional OH at position 3)



3) flavanones (saturated at positions 2 : 3)

Flavanones فلافانونون



4) isoflavone (phenol ring B at position 3)

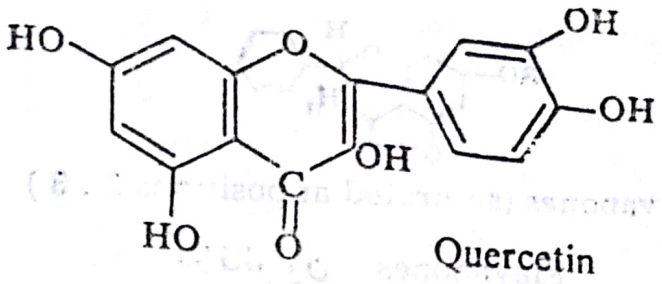
isoflavone ايزوفلافون

شكل رقم (٥ ــ ١٢) للانثوزانثين ومشتقات الفلافون

هذه المركبات (الفلافون أو مشتقاتها) تتحد مع جزيء أو جزيئين من سكر أحادي عن طريق الرابطة الغليكوسيدية لتعطي صبغة الأنثوزانثين وقد تم عزل نحو ١٨ نوعاً من الفلافونات و ٢٧ نوعاً من الفلافونول و ٥ أنــواع من الفلافانونول و ١٤ نوعاً من الايزوفلافون ومعظم هذه الصبغات تم عزلها من نباتــات أو مــن أجزاء من نباتات لا تستعمل في الأكل أما الأنــواع التي عزلت من الأغذية فأعدادها قليلة نسبياً منها .

(آ) صبغات تحوي فلافون أو فلافانول مثل :

R_3	R_2	R_1		
OH	OH	OH	Quercetin	صبغة الكويرسيتين
H	OH	H	Apigenin	صبغة ابيجينين
H	H	H	Chrysin	صبغة شريسين
H	OH	OH		صبغة ليثولين



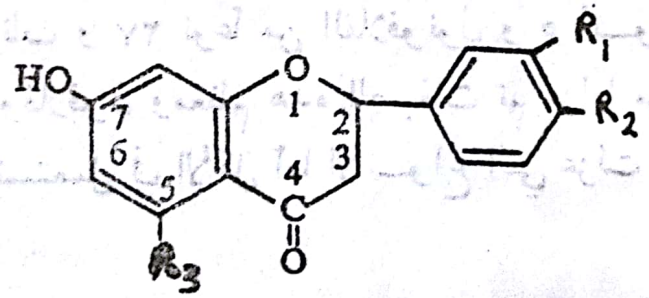
Quercetin

شكل رقم (٥ ــ ١٣) يبين صيغة الكويرسيتين

وتوجد صبغة الكويرسيتين في قشر البصل والشاي والورد الأحمر ، كما توجد في التفاح على صورة غليكوسيد حيث يتحد سكر الغالاكتوز في الموقع ٣ مع سكر الغلوكوز في الذرة وتعطي لوناً برتقالياً • (HO)

(ب) أما صبغة الابيجينين Apigenin فتوجد في البقدونس (على صورة ثنائي غليكوسيد) وفي زهور الداليا ولونها أصفر •

(جـ) صبغات تحتوي على فلافانون مثل :



		R_1	R_2	R_3
هسبرتين	Hespertin	OH	OCH_3	OH
نارنجينين	Naringenin	H	OH	OH

شكل رقم (٥ ــ ١٤) يبين تركيب صبغات الفلافانون والصيغة العامة لها

ويوجد الهسبرتين على شكل غليكوسيد في ثمار الحمضيات والليمون أما النارجينين فيوجد في قشور الحمضيات على شكل غليكوسيد مع سكر الرامنوز الذي يرتبط معه في ذرة الكربون رقم (٧) •

التغيرات التي تحدث لصبغات الانثوزانثين أثناء التصنيع :

١ ــ عند طبخ الأغذية التي تحتوي على هذه الصبغات باستخدام ماء عسر يتحول اللون الى أصفر كريمي • مثل طبخ البطاطا في مـاء معامـل ببيكربونات الصوديوم ويمكن التغلب على حدوث ذلك باضافة طرطرات البوتاسيوم •

٢ ــ يحتوي الشاي على فلافون ، كويرستين ، وتانينات ويزول هذا اللون باضافة عصير الليمون اليه (نتيجة للتأثير الحمضي للعصير) •

٣ ــ يعتقد أن لهـذه الصبغات تأثيراً فسيولوجياً في الانسان وأطلق على بعـض مستحضراتها اسم سيترين Citrin أو فيتامين P وهي خليط من عدد من صبغات الانثوزانثين حيث يظن أن لهـا دوراً فعالاً في المحافظة عـلى الأوعية الدموية ونفاذيتها •

التانينات : Tannins :

وهي مواد عضوية كثيرة الانتشار في النباتات وتختلف في تركيبها الكيميائي ولكنها تشترك في بعض الخواص وهي موجودة في الأوراق وفي بعض أصنـاف التفـاح والمشمش والرمان والبلح وإذا وجدت بكميات قليلة فانها قـد تحسـن من طعم الفاكهة ولكن وجودها بكمية كبيرة قد يعطي طعماً غير مرغوب فيه وتوجد غالباً على شكل غليكوزيدات ، وإزالة السكر بالحلمهة لا يؤثر في خواصها المميزة، ويعزى الطعم القابض واللون الغامق الموجود في كثير من الأغذية الى التانينات •

ويمكن تلخيص الخواص العامة لها فيما يلي :

١ ــ ترسب من محاليلها باضافة بعض المعادن مثل النحاس والرصاص والقصدير أو بمحلول بيكربونات البوتاسيوم •

٢ ــ يمكن للتانينات أن ترسب بعض البروتينات مثل الجيلاتين •

٣ ــ بتسخينها مع الحموض المعدنية تعطي لوناً بنياً أو أحمر •

٤ ــ يدخل في تركيبها فينولات عديدة الهيدروكسيل أو مشتقاتها وبذلك ينتج

عن تسخينها (١٨٠ ــ ٢٠٠° م) أنواع من الفينولات مثل الكاتيكول أو البيروغالول .

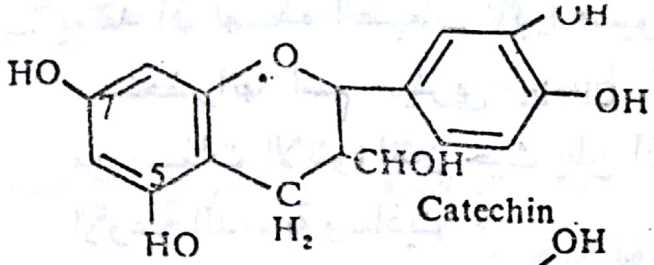
أنواعهـا : تقسم الى ثلاثة أقسام :

١ ــ الكاتيكين · Catechins

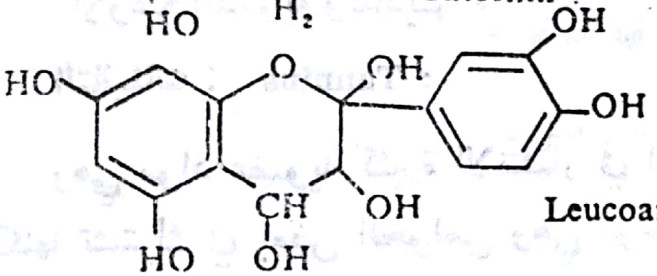
٢ ــ ليوكوانثوسيانين · Leucolnthocyanins

٣ ــ حموض عديدة الهيدروكسيل · Hydroxy acids

(آ)

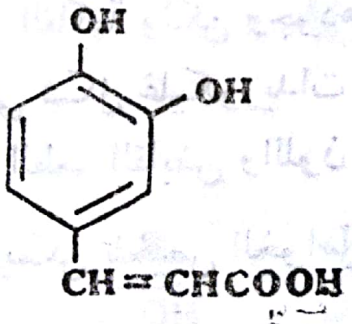


Catechin

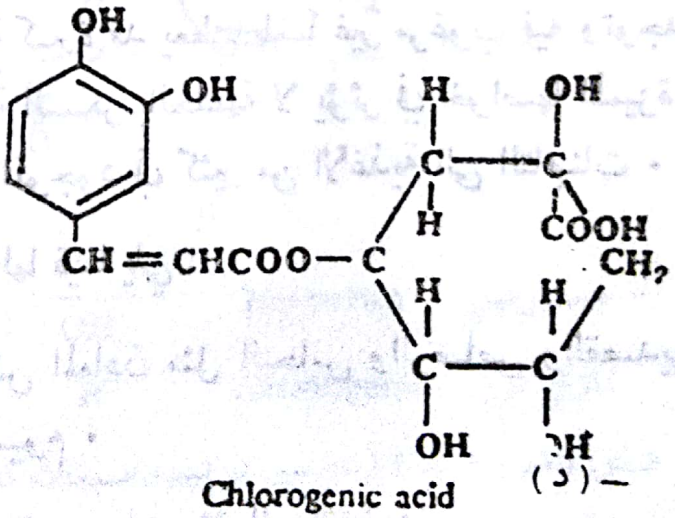


Leucoanthocyanin

(ب)



Caffeic acid (جـ)



Chlorogenic acid (د)

شكل رقم (٥ ــ ١٥) يبين بعض انواع التانينات
آ ــ كاتيكين ؛ ب ــ ليوكو انثوسيانين ، جـ ــ حمض الكافيك ، د ــ حمض كلوروجينك .

وهي تعطي ألواناً مع المعادن ويعتقد أن المركبات التي تتحد مع البروتين في قشور بعض أنواع الفاكهة وتكسبها اللون الداكن المسمى Tan ، وهي مجاميع عديدة من مركب الكاتيكين وهو فلافون مرجع ويوجد الكاتيكين والليوكوأنثوسيانين في الكثير من الأنسجة النباتية مثل التفاح والخوخ والعنب واللوز والأجاص .

كما يحتوي الشاي والكاكاو على كل من صبغات الكاتيكين والليكوأنثوسيانين متحدة مع حمض الغاليك Gallic acid وتتميز هذه الصبغات بأنها غير قابلة للحمأة بالحموض أو بالأنزيمات إلا أنها تكون راسباً عند تسخينها مع الحموض المخففة معطية اللون الأحمر المسمر ويعتقد أن هذا اللون عائد لتجمع مركب الكاتيكين .

الأحماض عديدة الهيدروكسيل :

توجد هذه الأحماض في الكثير من النباتات فمثلاً حمض الكافييك يوجد في الأوراق بكثرة على شكل استر وحمض الكلوروجينيك يوجد في الكثير من الأنسجة أيضاً وكذلك الفينايل كافيت وهذه المركبات قابلة للحلمأة بالأنزيمات أو بالأحماض حيث ينفرد منها سكر وأحماض فينولية مثل حمض الجاليك .

خواص اللون الناتج من التانينات :

١ ــ تنتشر التانينات بسهولة في الماء الساخن معطية محلولاً غروياً (بعضها في الماء البارد) .

٢ ــ عند عمل السيدر من التفاح أو العصير من العنب فان التانينات تنفصل مع العصير .

٣ ــ عند عمل الشاي أو القهوة فان التانينات توجد في المستخلص الناتج والطعم القابض الناتج من غلي الشاي لبضع دقائق يرجع الى استخلاص كل التانينات عند الغليان .

٤ ــ عند عمل شاي أو قهوة بماء عسر فانه يتكون لون يشابه لون الطين وقد يحدث ترسيب ويشاهد ذلك بكثرة في الشاي المثلج ويرجع ذلك الى تفاعل التانين مع شوارد الكالسيوم والمغنزيوم الموجودة في الماء ، أما إذا وجدت شوارد الحديد فيظهر لون غامق .

٥ ــ تغير اللون الذي يحدث عند اضافة عصير الليمون الى الشاي ، يعزى الى التغير في صبغة التانين فقط .

٦ ــ يرجع اللون الرمادي المخضر في المثلوجات التي تحتوي على شوكولاتة الى تشكل مركبات معقدة من التانين (الموجود في الشوكولاتة) والحديد (من أواني التعبئة) ويكون تانينات الحديد .

٧ ــ قد تتشكل نقط سوداء في البطاطا المعلبة من اتحاد التانين مع معدن العلبة .

أهمية الطعم القابض للتانينات :

١ ــ هام في بعض الأغذية مثل تحضير السيدر من التفاح فقد وجد أن أصناف التفاح التي تحتوي على كميات من التانينات تعطي سيدراً له قوام وطعم أحسن من باقي الأصناف .

٢ ــ وجود التانينات في حشيشة الدينار المستخدمة في صناعة البيرة هامة لاعطاء الطعم القابض المر للبيرة .

٣ ــ تعد التانينات عاملاً من عوامل الجودة في الشاي ولكن وجودها بكثرة يعطي طعماً قابضاً وهذا ما يحدث عند غلي الشاي لمدة طويلة .

٤ ــ في صناعة الخمور فان التانينات من المركبات المسؤولة عن النكهة ومصدرها البذور والقشرة الخارجية للعنب .