

الكاروتينويدات

أطلق عليها هذا المصطلح نسبة إلى نبات الجزر *Dacus carrota* - وهي واسعة الانتشار في النبات والحيوان. ومن أهم النباتات التي تحتوى عليها أنواع نبات التوت و cran - berry, raspberry elderberry, safron, marigold, alfalfa, cacti وكذلك في قشر اليوسفى (ليكوبين) ولا يوجد في قشر الليمون (يمكن بذلك التفريق بينهما).

وفي الزبدة والدقيق يوجد في الطحالب جسميات تشبه الكاروتين (hematochromes) هيماوكرومات ذائبة في عصارة الخلية وتسبب في عدم ظهور اليخضور في طحلب *Chlamydomonas*. وكقاعدة فإن الكاروتينات تذوب في الدهون lipophylic بينما مركب مثل الزانثوفيل يذوب في الماء وكذلك الليوتين. كذلك الكاروتينات المحتوية على السكر وبروتين تذوب في الماء مثل الكروسيين (مكون من سكر + كروسيين) (في صبغة جلو كوزيدية). والكاروتينات ذات اللون الأصفر أهمها الآتى:

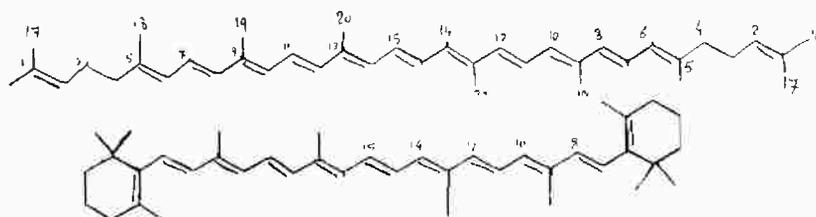
Cryptoxanthin, B - carotene zeaxanthin, lutenin

كربتوكسانتين، بيتاكاروتين - زياكسانتين، لوتينين. والكاروتينات - بخلاف الرانثوفيلات تمتص اللون البنفسجى والأزرق. ويوجد في العين ارجوان الرؤيا *rhodopsin (= visual purple)* - وهو مركب قريب الصلة بالكاروتينات والمجموعة الإضافية فيه *prothetic* هي *ratinene (= الدهيد فيتامين أ)* ويتكون في الكبد من أكسيد فيتامين (أ) يفعل انزيم الكاروتينيز - وله علاقة بعمى الألوان - والحيوانات لاتشيد الكاروتينات. ولذا يجب أن يشمل غذاؤها على هذه المواد والإنصاب بأعراض بعض العلل. وتسمى الكاروتينات هيدروكربونات الكاروتينويدات والمشتقات المشملة على (O_2) وظيفى مثل مجموعة الهيدروكسى والكيتو والايوكس والميتوكسى أو الكربكسيل تسمى الزانثوفيلات، وهى من اوسع الكحولات الكاروتينويديه انتشارا فى

الطبيعه وقد تم فصلها - أولا - من صفار البيض (مح البيض) ولكن الآن عادة ماتحضر بواسطة الفصل اللوني من نبات الحريق والطحالب وبتلات كثير من الأزهار الملونة مثل القطيفة *Tagetes patula* - وكذلك من ريش الطيور وقد توجد مرافقة لمركب زياكساتين الذى ينتج أيضا من الرانثوفيل بواسطة كحولات الصوديوم - وهو لا يحتوى على مفعول فيتامين (أ) - وذلك من واقع التجارب التى أجريت على الطحالب مثل طحلبى *pyronoids* و *scenedesmus-obliquus chlorella* وتوجد الرانثوفيلات شائعة فى مخاليط معقدة للأحماض الدهنية على شكل استرات الاسيل *acyl-esters* وبعض الكاروتينويدات مركبات لاحلقية (مثل ليكوبين) ولكن الغالبية منها تحتوى على بناء حلقى (٥ - ٦) ذرات كربون فى طرف واحد أو فى طرفين من الجزئ - ويوضح (شكل رقم ٢٥) البناء الأساسى (الأبوى *parent*) للكاروتينويدات غير الحلقية وثنائية الحلقات *bicyclic* و *acyclic* - وكذلك ترقيم

شكل رقم ٢٥ : البناء (الأبوى *parent*) للكاروتينات غير الحلقية

وثنائية الحلقات - وكذلك ترقيم الذرات



الذرات مثل ليكوبين وبيتاكاروتين، والمركبات التى استبعدت فيها المجموعة الطرفية من البناء الكيماوى (C₄₀) يطلق عليها مصطلح ابوكاروتين *apocarotene*. ومنشأ الكاروتينويدات هو مركب الايزوبرين *isoprene* والتشبيد الحيوى بواسطة أنزيم وأول مركب يشيد حيويا فى سلسلة تكوين الكاروتينويدات هو فيتوين *phytoene* لإنتاج سلسلة C₄₀.

وقد أطلقت على الكاروتينويدات أسماء عرفية (عادية) منسوبة إلى مصادرها الطبيعية البيولوجية مثل الجزر والطماطم والفلفل الأحمر.

توزيع الكاروتينويدات ووظائفها الطبيعية

* توزيعها فى الطبيعة فى النباتات:

توجد فى جميع الأحوال فى البلاستيدات الخضراء - غير أن اليخضور يتسبب فى عدم وضوحها ويحتوى الأوراق فى جميع أنواع النباتات نفس الكاروتينويد الأصل مثل بيتاكاروتين (يوجد عادة بكمية تتراوح بين ٢٥ - ٣٥%) من المجموع الكلى للصبغات، لوتين (٤٥%) وفيوكسانتين (١٥%) نيوكسانتين (١٥%) ويحتوى نبات العس على مركب زانثوفيل أساسى (لاكتوكاكسانتين).

وتوجد الكاروتينويدات أيضا منتشرة فى أنسجة بعض النباتات التى لاتقوم بوظيفة التثبيد الضوئى، وهذه تتسبب فى ظهور الألوان الصفراء البرتقالية والحمراء فى كثير من الأزهار والثمار. وأماكن تواجدها فى البلاستيدات الملونة.

العلاقة بين اللون ونوعية الكاروتين فى بعض النباتات:

توضح التدرجات التى توجد عليها الألوان فى بعض أنواع الخوخ والمشمش والطماطم والبرسيمون (Diaspyros - virginiana) من اللون الأصفر البرتقالى إلى الأحمر تغيير اللون بازدياد نسبة ليكوبين. وقد توجد أنواع كثيرة من الخوخ ليس بها ليكوبين تقريبا بينما يحتوى المشمش على حوالى ١٠% من محتوى الكاروتينويد فيها

فى شكل لىكوبىن - وفى الطمطم الحمراء قد تصل إلى ٩٠٪ - بىنما فى أنواع البرسىمون الصىنىة ىكون اللون أصفرا برتقالىا وىكاد ىكون خالىا من لىكوبىن وفى الأنواع اليابانىة قد ىصل إلى ٣٩٪ حىث اللون أحمر.

ومن الأمثلة المعروفة للكاروتىنوىدات:

- ١ - مجموعة الكاروتىنوىدات الموجودة فى البلاستىدات الخضراء.
- ٢ - كمىات كبىرة من اللىكوبىن ومشتقاته الهىدروكسىلىة فى الطمطم.
- ٣ - كمىة كبىرة من بىتاكاروتىن ومشتقاته الهىدروكسىلىة فى الخوخ.
- ٤ - كمىات كبىرة من أبوكاروتىنوىد فى الموالح.
- ٥ - مجموعة من اىوكسى كاروتىنوىد فى ثمرة كارامبولا Carambula.
- ٦ - بعض الكاروتىنوىدات المعىنة غیر عادىة (كابسانتىن) فى الفلفل الأحمر وكذلك كاروتىنوىدات غیر شائعة فى الأجزاء الأرضىة للنباتات، وتتسبب هذه المركبات فى ألوان بعض البذور مثل بذور الذرة (زىاكسانتىن) وتحتوى القصرة فى ثمرة الأناتو على كمىات كبىرة من أبوكاروتىنوىد حوالى ١٠٪ من الوزن الجافة وتحتوى كبىر من الأزهار على كاروتىنوىد مثل مركب اىوكسى زانثوفىل.

فى الحىوان:

لاتشىد الحىوانات عامة هذه المركبات ولكنها قد تظهر فى بعض أجزائها (الریش) من تناولها لأغذىة تحتوى ومع ذلك فإن بعض الطيور والأسماك تحتوى على كاروتىنوىد - وعموماً فإن اللافقارىات تحتوى على كمىة كبىرة من هذه المركبات. وتتسبب فى تلوىن جلد الكتاكىت وتوجد فى سمك السالمون والتراوت trout والجمبرى والكابورىا فى صورة معقد مع البروتىن (ذات ألوان صفراء - أرجوانىة - زرقاء) وهذه الألوان تتميز بها الحىوانات الحىة التى تفقد هذه الألوان عند طبخها أو موتها - وعندئذ ىظهر اللون الأحمر للكاروتىن المحول denatured.

• وظيفة الكاروتينات في الطبيعة :

تدين الكاروتينويدات في وظائفها وخواصها المميزة إلى وجود حوامل ألوان طويلة الجزئ المحتوى على روابط زوجيه اقترانية تتسبب في امتصاص الضوء (ظهور اللون) - كذلك فإن هذه الروابط الاقترانية تجعل الجزئ عرضة لدرجة كبيرة للتحلل والأكسدة.

وأهم وظيفة لهذه المركبات هي تلوين الأزهار والثمار وبعض أفراد المملكة الحيوانية. وهي تلعب دوراً كبيراً في عملية التشييد الضوئي في النباتات الخضراء - وتتمركز في غشاء الثيلاكويد في البلاستيد الملونه في معقد بروتين الصبغة-pig- ment - protein - complex في النظامين الضوئيين (1)، (2) كما هو معروف في علم وظائف الأعضاء النباتية حيث تعمل كصبغات إضافية (مساعدة) لاصطياد الضوء على الأخص مركبات الزانثوفيلات - كما أن لها أهمية خاصة في كونها عامل حماية ضد التأكسد الضوئي بسبب (O_2) الأكسجين الاحادى Singlet ويمكن توضيح عملها في هذه الحالة بأنه عندما يمتص اليخضور كميات زائدة من الطاقة الضوئية عن مايمكن استعماله في عملية التشييد فإن بعض جزئيات اليخضور المثيجة تتحول إلى الحالة الأقل طاقة ولكنها ذات عمر أطول في صورة يخور ثلاثي chl^3 متهج وهذه الطاقة الموجودة في هذا النوع الأخير من اليخور يمكن أن تتحول إلى (O_2) الأكسجين الاحادى.

وهذا الأخير شديد الفعالية مما يتسبب عنه تلف سريع للدهنيات والأنسجة والأغشية وهنا تظهر وظيفة الكاروتينويد على الأخص بيتاكاروتين الموجود في معقد بروتين الصبغة (السالف ذكره) في البلاستيدات الملونه لكي يكبح جماح طاقة اليخور الثلاثي chl^3 مما يحول دون تكوين (O_2) الأحادى وبالمثل كبح جماح هذا الأخير - إذا ماتصادف وجوده. كذلك تستطيع الكاروتينات أن تحمي الكائنات التي

لاتشديد ضوئيا، وكذلك تحمي الأنسجة ضد الأكسدة الضوئية المتسببة من (O₂) حيث أن هذا النوع من (O₂) يمكن أن ينتج في وجود عوامل حساسية ضوئية مناسبة (photosensitizers) توجد في الإنسان بعض الحالات مثل (erythropoietic - protoporphyria) حيث يكون المرء فيها شديد الحساسية للضوء متسبب من أن تشييد الهيم يكون غير عادي ويؤدي إلى تراكم بروفيرين حر في الجلد وجزئيات البورفيوين الطليقة يمكن أن تقوم بعمل عوامل حساسه ضوئية مما يتسبب في إنتاج (O₂) في الجلد ينتج عنه تلف الأنسجة والتهاب. الخ. ويوفر بيتاكاروتين حماية كافية ضد هذا التلف.

* التشييد الحيوى :

تستطيع النباتات الراقية والطحالب والفطريات والبكتريات تشييد الكاروتينويدات حيويا. ولاتستطيع الحيوانات أن تكونها من جديد (de novo) مع أن بعضها تستطيع أن تؤيض metabolize وتحوّر في بناء الكاروتين عند تناولها. ويحدث هذا التخليق بصفة عامة في النباتات كجزء أساسى في تركيب البلاستيدات الخضراء - كما أنه يحدث أيضا متزاملا مع تطور البلاستيدات الملونة على الأخص أثناء مراحل تفتح الأزهار ونضج الثمار. ففي الطماطم والفلفل الأحمر بتضاعف تركيزها مرارا أثناء النضج. وتتوقف كميتها ونوعيتها على عدة عوامل بيئية وغذائية. ويمكن تغيير طبيعتها إلى أقصى الحدود بمعاملتها بمواد غذائية عديدة على الأخص الأمينات.

والدراسة الوراثية للتشييد الحيوى في الكاروتينويدات تمت دراستها باستفاضة وأمكن الوصول إلى سلالات ذات تراكيب مختلفة في محتواها من الكاروتينويدات. وتجري الآن عدة محاولات وابحاث في مجال الوراثة الجزيئية للتشييد الحيوى لهذه المركبات - خاصة في بكتريا التغذية الضوئية phototrophic وفي بعض الفطريات والبكتريا والطحالب الدقيقة التي يحدث فيها تشييد لهذه المركبات بكفاءة عالية قد تؤدي - لدرجة كبيرة إلى إنتاجها بالتقنية الحديثة وراثيا.

* الامتصاص والأبيض :

توجد اختلافات واسعة في مقدرة مختلف أنواع الحيوانات على امتصاص وأيض الكاروتينويدات ويمتص جسم الإنسان جميع أنواع الكاروتين دون تمييز بينها عند تناولها في وجباته بينما كثير من الثدييات مثل القطط والفئران والجرذان والأغنام تقل فيها درجة الامتصاص والتأيض نسبيا .

ولكن الماشية تمتص بيتاكاروتين بكفاءة وبدرجة أقل الزانثوفيل ويظهر التلوين بالبيتاكاروتين في الدهن، وقد يتراكم بتركيزات عالية في الجسم الأصفر في المبيض الذي يعزى إليه خصوبة الماشية (بفعل هرموني). وتمتص الطيور الزانثوفيل بدرجات كبيرة عن امتصاصها للبيتاكاروتين. ويظهر هذا في البيض وكذلك في تلوين جلد الكتاكيت وفي الريش. ويحتاج طائر الفلامنجو بصفة مستمرة إلى مركب اوكسوكاروتينويد oxocarotenoid للحفاظ على لونها القرمزي المميز. ولاستطيع الطيور والاسماك واللافقاريات أن تشيّد الكاروتينويدات. إلا أنها في بعض الحالات نستطيع أن تدخل عليها تعديلات في بنائها الكيماوي إذا تواجدت في أغذيتها. ولعل أوضح مثل لذلك هو إدخال (O_2) في حلقة بيتا β لإنتاج استاكسانتين-astaxantin ومن تطبيقات هذه العملية - عمليات - سمك السالمون - ذو الأهمية التجارية التي لا تحدث فيها هذه التحويلات إلا إذا تغذت على استاكسانتين ليتلون باللون القرمزي ويحدث امتصاص الكاروتينويد - جنبا إلى جنب مع الدهون في القناة الهضمية (gut) ومن العمليات التي تصاحب هذا الامتصاص في الامعاء تحويل بيتاكاروتين وغيرها من الجزيئات المناسبة (أى التى يوجد فيها حلقة بيتا (β - ring) واحدة غير مستعاضة) إلى فيتامين (أ) (بواسطة تحولات فى الريتينول (retinol). ويتم هذا التحول أساسا فى الأمعاء الدقيقة - ولكنه قد يحدث أيضا فى الكبد والكلية.

ويلاحظ أيضا أن تكوين هذا الفيتامين من الكاروتينويد الأيوى (parent) يتم

بطريقة مقننة حتى لا تنتج كميات تزيد عن الحاجة تؤدي إلى التسمم بهذا الفيتامين. والكاروتينويدات التي تمتص كما هي (intact) بدون تحويل تنتقل إلى البروتينات الدهنية في الدم blood lipoprotein ويمكن أن تخزن في الأنسجة. وينتج عنها تلوين في الأيدي والأقدام باللون الأصفر البرتقالي Carotenodermia ومع أن هذا التلوين يحدث في الأشخاص الذين يتناولون كميات كثيرة من الكاروتين النقي - إلا أن هذا يمكن مشاهدته في الأشخاص الذين يتناولون كميات كبيرة من الجزر أو البرتقال التي تحتوي على تركيزات عالية من الكاروتين. والتلوين بالكاروتين عادة غير ضار وعكسي - ولو أنه توجد بعض حالات عندما يتناول المرء كميات كثيرة من كانتاكسانتين (٢٠٠ مجم / يوم) في شكل كبسولات تبلع في الفم بغرض الرغبة في ظهور الجلد بلون حرق الشمس (اللون البرونزي المرغوب وأحيانا اللون البرتقالي) حيث تظهر بللورات هذا المركب في العيون.

ومن حسن الحظ أنه لا يوجد خطورة من تناول كميات صغيرة من هذا المركب (ميكروجرامات) وبهذه المناسبة نود أن نقول أن تناول الكاروتينويدات النباتية يوصف بأنه فقير إلى معتدل بينما تناول بيتاكاروتين نقي يوصف بأنه أفضل نسبيا. ومما يساعد على الامتصاص وجود الدهون وبعض العوامل الأخرى مثل الليسيثين lecithin التي تساعد على تكوين مستحلب وتبقى الكاروتينويدات في الجسم مددا مختلفة فمثلا بيتاكاروتين له ١٢/٢ عمر يقدر بأيام بينما كانتاكسانتين إذا أخذ بكميات كثيرة قد يبقى لمدة ٥ - ١٢ شهراً - ويمكن الكشف عن البيتاكاروتين وغيرها من الكاروتينويدات في مصل الدم بواسطة HPLC

• استعمالات الكاروتينويدات في تلوين الأغذية:

- منذ قرون عديدة استعملت هذه المركبات الطبيعية - إما بحالتها مباشرة وهي في العضو النباتي أو بعد استخلاصها منه. وهذا التلوين يمكن أن يتم إما بالتغذية

المباشرة على النبات أو بعد علف الحيوانات (الدجاج - السمك) التي تتلون بها ثم يتغذى عليها الإنسان.

* الكاروتينويدات الطبيعية ومستخلصاتها:

إن أول استعمال للملونات الطبيعية بهذه الطائفة من المركبات كانت من الأناناس - والجزر - وزيت النخيل - والزعفران الطماطم - الفلفل الأحمر - وقد استعملت في صورة مسحوق مجفف أو بعد استخلاصها. وكل هذه الأشكال المستعملة ليست كاروتينويدات نقية - أو حتى مخالطها منها ولكنها عادة تحتوى على كميات كبيرة من أعداد كثيرة من مواد أخرى غير تامة التحديد في هويتها.

* الفلفل الأحمر: Capsicum - annum

استعمل هذا النبات منذ القدم إما طازجا أو مجففا أو مسحوقا مجففا أو مستخلصا ويحضر منه راتنج زيتى القوام. وهذا المنتج يستعمل كتابل أو محسن للطعم أو الرائحة بجانب قدرته على التلوين وأهم المركبات منه كابسانتين Capsantin، كابساروبين Capsarubin (على شكل استر الاسيل acyl - ester) (ملحوظة يحضر منه مادة كابسايسين Capsaicin المتسببة في المذاق الحار الحريف ويكون الكابسايسين حوالى ٤٠ - ٤٥% من مجموع الصبغة) (أى فى حدود ١٣٠ - ٢٥٠/ج م وهذا المركب سبب النكهة المميزة للفلفل الأحمر. ويوجد مركب تشييدى بيتا ابو - ٨ - كاروتينال β - apo - 8 - carotenal (شبه طبيعى natural identical) يستعمل بديلا عن راتنج الفلفل حيث أنه أكثر ثباتا من المنتج الطبيعى - وأكثر أحمرا فى اللون ويستعمل بنسبة ٣٣/ج م. كذلك يوجد مركب تشييدى آخر كانتاكسين Cantaxin يستعمل بنسبة ٦٦/ج م. وهذان المركبان المشيدان يمكن استعمالهما فى صور (١) مذاب فى الزيت النباتى (٢) معلق فى الزيت (٣) معلق فى الماء - والصورة الأخيرة ينتج عنها معلقات غير شفافة معتمة).

* الاناتو : Bixa orellano

استعمل فى التلوين منذ القدم ويحصل على اللون فى صورة مستخلص راتنجى زيتى القوام أحمر - بنى والصبغة الأساسية منه ابوكارتينويد بكسين apo - caroten- oid - bixin - وهذا استر الميثايل هو المركب الزيتى الأساسى فى المستحضر - وعند تحلل هذا المركب بالماء (بالتحلمؤ = تصين) ينتج حامض ثنائى الكربوكسيل (نوريكسين) - وأملاح هذا الحامض تنتج مركبات تذوب فى الماء تستعمل فى التلوين. ويحتوى غلاف البذرة على تركيز كبير من البكسين إلى جانب كميات قليلة من بعض المواد غير المحددة - ويوجد كثير من مستحضرات الاناتو ذات درجات ألوان مختلفة (عادة قرمزية).

* الزعفران :

معروف من قديم الزمان - وهو عبارة عن مياسم الأزهار الجافة للنبات - وأهم مركباته مادة الكروسين (جلوكوزيد حامض الكروسيتين Crocetin - ويوجد أيضا فى أزهار شجرة الجاردينيا (الاستوائية فى الصين - Gardenia jasminoids والكروسين - خلافا لبقية الكاروتينويدات يذوب فى الماء - (يكفى تركيز $\frac{1}{100000}$ لظهور اللون. ويحصل على اللون بالاستخلاص بكحول الايثيل (٨٠٪) ثم الاستخلاص بكحول ايزواميل iso - amyl يلى ذلك تخفيف الكحول بالأثير حتى ينتقل اللون إلى الوسط المائى. وأهم استعمال له كتابل ثم للتلوين.

* الطماطم : Lycopersicum esculenum

يحتوى مستخلص الطماطم على نسبة عالية (٨٠ - ٩٠٪) من مادة الليكوبين lycopene. واستعمال مستخلص الطماطم فى تلوين الأغذية محدود نسبة للنكهة القوية للطماطم.

* عجائن الزانثوفيل :

تخضر عادة من نبات الحريق والبرسيم والقرنبيط البروكولى. وهذه العجائن

خضراء اللون أكثر من كونها صفراء ما لم تجرى عليها عملية التصبن - والكثير منها يحتوى على ٣٠٪ كاورتين وبعض هذه العجائن يحصل عليها من الأزهار مثل نبات القטיפفة Tagetes erecta وهي غنية بمركب اللوتين lutein وتستعمل في زيادة صبغ مح البيض وتغذية الكتاكيت. ويوجد اللوتين كذلك في البرسيم (الفالفا).

* زيت النخيل:

يحتوى الزيت الأحمر الناتج من ثمار نخيل الزيت الاستوائية على كاروتينويد (بيتاكاروتين بنسبة ٥٠٠ مجم / كجم زيت).

* الكاروتينويدات المشيدة:

أدى النجاح في تشييد فيتامين (أ) تجارياً إلى إمكانية الحصول على بيتاكاروتين الذى ظهر فى الأسواق سنة ١٩٥٤ وتاجر فيه كثير من الشركات - ويصل الإنتاج حالياً إلى (٥٠٠) طن. كذلك أمكن تشييد مركبات أساسها ابوبيتاكاروتين وجميعها تستعمل فى تلوين الأغذية وتخضر بدرجة نقاوة كبيرة فى حالة بللورية وهى شبيهة بدرجة كبيرة للمركبات الطبيعية - كما أنه يحضر منها مستحضرات فى صورة معلقات متناهية الصغر فى الزيت أو فى الماء.

الخواص العامة والثبات:

تتبلور الكاروتينويدات فى صور عديدة وتختلف البلورات فى اللون من البرتقالى الأحمر إلى البنفسجى وغالباً الأسود، وهذا يتوقف على شكلها وحجمها ودرجة ذوبانها (١٣٠ - ٢٢٠م) وهذه البلورات حساسة للغاية - يعترها التلف إذا تعرضت للهواء - لذا تحفظ فى وسط خامل أو تحت التفريغ ويمكن تشييد الكاروتينويدات بجعلها فى معلق أو محلول زيت نباتى خاصة إذا كان الوسط به مانع للأكسدة مثل الفاتوكوفيرول α -tocopherol الطبيعية ويلاحظ أن تعرض الزيوت الدهنية غير المشبعة لعملية فوق الأكسدة. peroxidation يمكن أن تسبب فى

أكسدة سريعة وتحلل للكاروتينويدات - ومع أن الكاروتينويدات الطبيعية وهى موجودة فى العصير الخلوى تكون معرضة للضوء فإنه لا يحدث لها أى تغيير إلا أنها تكون عرضة للتحلل الانزيمى بواسطة أنزيم ليبواكسيجيناز lipooxygenase إذا تعرضت الأنسجة للتلف أو التهتك. ولاتذوب فى الماء وشحجه الذوبان فى الزيوت النباتية ولكنها سريعة الذوبان فى المذيبات العضوية الكلورية مثل الكلوروفورم و dichloromethane وتساعد الحرارة على سرعة الذوبان.

التعامل مع الكاروتينويدات :

تؤثر عوامل الضوء والهواء والحرارة بشدة على الروابط الاقترانية-Conjugated pol-yene الموجودة فى جزئى حوامل ألوان الكاروتينويدات - لذا يجب الاحتياط التام لمنع الأكسدة والازمرة isomerisation - وتؤثر الأحماض والقلويات على تغيير البناء الكيماوى للجزئ.

عند تقييم الكاروتينويدات بالأجهزة الحديثة يمكن الكشف عن بعض المركبات الناتجة اصطناعيا artifact أثناء الاستخلاص أو التنقية - وشدة غزارة اللون فى الكاروتينويدات قد تتسبب فى حجب كميات ضئيلة من مواد أخرى غير ملونة موجودة فى المستخلص والتي تعتبر عندئذ ملوثات وذلك عند تقييم الكاروتينوات بأجهزة الطيف يجب الاحتراس من وجود آثار من (O₂) فى العينات المحفوظة حتى وهى فى درجة التجمد أو وجود آثار من peroxides فوق المؤكسدات فى المذيبات خاصة الأثير تنائى الايثايل di-ethy/ ether كذلك أى آثار من عوامل أخرى حتى فى المستخلصات المحتوية على كاروتينويدات - حيث أن جميع هذه العوامل تتسبب فى فقدان اللون أو تكوين مركبات اصطناعية مثل اليبوكسيدات epoxides أو ابوكاروتينال apo - carotenal ووجود الدهنيات الغير مشبعة وأيونات المعادن تسرع فى شدة التحلل بالأكسدة خاصة إذا وجد انزيم الليبواكسيجيناز - لذا يفضل حفظ

الكاروتينويدات أو مستخلصاتها فى وسط خال إطلاقا من (O₂) أو فى الأثير أو تحت التفريغ أو فى وسط خامل مثل غاز الأرجون أو النتروجين .

ويساعد وجود البروتينات على تثبيت جزيئات الكاروتينويدات فى المستحضرات التجارية المجهزة بطريقة الانتشار فى الماء water dispersible وأيضا جزيئات البروتينات الكاروتينية الزرقاء carotenoproteins وإذا تعرضت الأنسجة النباتية لأى تهتك فإن الكاروتينويدات حتى الموجودة منها فى معقد بروتين الثايلوكويد يمكن أن تتعرض للأكسدة الضوئية الكيميائية أو التأكسد الأنزيمى أثناء الاستخلاص أو التنقية بواسطة الحرارة أو الضوء أو الهواء خاصة ضوء الشمس وتحدث الأزمنة الضوئية- photoisom-erisation إذا وجدت مركبات ذات حساسية sensitizers مثل اليخضور أو غيرها من المركبات ذات الحساسية - وقد تنتج عن هذا مركبات اصطناعية غير مرغوبة - وعند إجراء عملية الفصل اللوني يجب حماية الكاروتينويدات من تعرضها للضوء وحيث أن الحرارة تؤثر أيضا فى تغيير الكاروتينويد فيلزم عند إجراء هذه العملية استعمال مذيبات ذات درجة غليان منخفضة حيث أن مثل هذه المذيبات يمكن التخلص منها فى درجات حرارة منخفضة - وجميع الكاروتينويدات معرضة للتحلل أو فقد الماء من جزيئاتها أو الأزمنة إذا تعرضت لفعل الأحماض . والكثير من أنسجة النباتات حامضية الوسط الأمر الذى يؤدى إلى الأزمنة أثناء الاستخلاص . ولتفادى هذه الخطورة تضاف مواد تعادل الحموضة مثل بيكربونات الصوديوم أثناء الاستخلاص . وحيث أن الكلوروفورم يحتوى على نسبة من حامض (HCL) فيلزم الانتباه لفعل هذه الحموضة . وعند إجراء عملية الفصل اللوني العمودى يجب الاحتراس من المواد المستعملة للامتصاص مثل جيل السلكا أو حامض السيليسيك لحموضتها كما يجب أبعاد الكاروتينويدات من أماكن تواجد الأحماض القوية أو الكشافات الحامضية reagents - والكثير من الكاروتينات لاتتأثر بالقلويات لذلك تجرى عملية التصبن بصفة روتينية لتحلمو استرات الكاروتينويدات عند التخلص من الملوثات مثل

الزيوت أو اليخضور وهناك بعض الاستثناءات التي تتأثر بالقلويات الضعيفة مثل استاكسانتين .

الاستخلاص والتنقية :

يجب سرعة إجراء عمليات الاستخلاص من الأنسجة بقدر الإمكان لتقليل تعرضها للأكسدة أو التحلل الأنزيمي . عادة يستعمل مذيب عضوى يختلط مع الماء (الاستيون - كلوروفورم - ميثانول) لاحتواء الكلوروفورم على حامض Hcl يستعمل لذلك عمود أكسيد المغنيسيوم وتراب الدياتومات (العوالق) ثم الغسيل (elution) بمخلوط من أثير البترول والاسيتون . كما أمكن استعمال عمود أكسيد الكالسيوم وكربونات الكالسيوم (١ : ٣) أو أكسيد الألومنيوم أو أكسيد المغنيسيوم أو هما معا - والاستخلاص من الأنسجة الجافة أكثر كفاءة إذا عوملت هذه الأنسجة مسبقا بالماء والاستخلاص الأمثل للأنسجة يجرى بتمزيقها ميكانيكيا لزيادة كفاءة الاستخلاص . ويفضل الاستخلاص على البارد (إلا فى بعض الحالات) - وهناك عدة طرق يمكن اتباعها فى هذا المجال خاصة إذا تعلق الأمر بالتحليل الكمي أو الفصل اللوني العمودى أو إجراء الطرق الحديثة HPLC, TLC, ويلاحظ أن GLC لاتناسب الكاروتينويدات بسبب عدم ثباتها كما أن استعمال MS, NMR يحتاج إلى ترتيبات خاصة فى تحضير العينات بصورة تامة النقاوة . ويمكن المحافظة على الكاروتينويدات بطرق أهمها:

١ - التخزين على درجة حرارة منخفضة .

٢ - فى جو معزول .

٣ - السلق عند الضرورة .

٤ - إضافة موانع الأكسدة .

الاستغلال التجارى :

تصنيع وتخزين الكاروتينويدات: هذه المركبات غير مشبعة بدرجة عالية . لذا فهى

عرضة للتأكسد وتختلف هذه المركبات فى درجة ثباتها فى الأغذية بدرجة كبيرة فالشمش المجفف فى الهواء يحتفظ بلونه جيداً بينما الجزر المجفف يبهت لونه بسرعة ما لم يحتفظ فى جو (محيط) معزول (خامل) والمأكولات المعلبة يمكن فيها المحافظة على لون الكاروتينويدات دون التعرض لخسارة كبيرة وفى الأغذية المجمدة فإن نسبة المحافظة كبيرة ما لم يتداخل عامل الأنزيمات (مثل أنزيم الأكسيداز) فى وجود حامض دهنى غير مشبع يكون له القدرة على إتلاف الصبغة. ويلاحظ هذا بوضوح فى فول الصويا وإذا ما أريد استخلاص الكاروتين فيجب عندئذ إجراء عملية السلق وإلا يحدث فقد $\frac{2}{3}$ الصبغة أثناء الاستخلاص.

وفى حالة تجميد الخضراوات يجب سلقها قبل التجميد إذا أريد الاحتفاظ بنكهها ومذاق هذه الخضراوات التى تتغير نتيجة للمواد المتحللة من الكاروتينويدات وقد استغلت الكاروتينويدات الطبيعية منذ عهد سحيقة، وكذلك مستخلصاتها - فى تلوين الأغذية - وكذلك فى علف الحيوانات. وقد ازداد استعمال هذه المواد الطبيعية لابتعاد الناس عن المشيدات أو المشيدات شبه الطبيعية.

المستخلصات الطبيعية:

عادة لاستعمل الصبغات النقية فى تلوين الأغذية بواسطة الكاروتينويدات الطبيعية والمتبع تقليدياً - هو الاستعمال المباشر للمادة النباتية المجففة فى صورة مسحوق متجانس وحديثاً - فإن المتبع هو الحصول على مستخلصات باستعمال المذيبات ثم التخلص من هذه المذيبات للحصول على مستخلص خام مركز ويمكن تجهيز هذا المستخلص للاستعمال بإضافة زيت نباتى له.

تعتبر صبغة الاناتو أوسع مستخلصات الكاروتينويدات استعمالاً على الأخص فى صناعة الألبان والمخبوزات والحلويات. ويحتوى المحضر منها المذاب فى زيت على البكسين الطبيعى. بينما الصور المحضرة منها مذابة فى الماء تتكون أساساً من محاليل النوربكسين فى صورة ملح البوتاسيوم.

ويمكن تحضير هذه المواد من البكسين بالتصبن وتمتاز مستحضرات الاناتو بثباتها الجيد غير أن خواص تلوينها تؤثر فيها PH - وهو أمر متوقع بسبب الأحماض الكربوكسيلية.

الكاروثين المشيد:

يتوقف استعمال الكاروثينويد المشيد النقى فى حالة بللورية على كيفية تحضير صورة تطبيقية تصلح للاستعمال أو الحصول على وصفات تنفى بالأغراض المطلوبة من حيث تدرج اللون أو التناسق وتكون على الأخص ذات درجة ثبات عالية ونادراً ماتستعمل البللورات الجافة مباشرة وذلك لصعوبه خواص إذابتها - لذا عادة ماتستعمل مستحضراتها فى الزيت أو منتشرة فى الماء - والمحضر الزيتى يتكون من محاليل أو معلقات البللورات الدقيقة للغاية فى زيت نباتى - مثل هذه التحضيرات تكون ثابتة ويمكن تخزينها لمدة طويلة إذا أضيف إليها موانع أكسدة ويمكن تحويل الكاروثينويد النقى المتبلور إلى مستحضرات منتشرة فى الماء أو فى صورة غروية - وهذه ليست دائماً كافيه للأغراض المطلوبة بسبب انخفاض درجة تركيز الكاروثينويد فيها بالإضافة إلى أن درجة ثباتها ليست جيدة. وأفضل التحضيرات تستعمل فى صورة مستحلب محضر من محاليل زيتية مشبعة للغاية أو محاليل فى مذيب عضوى مناسب سهل التخلص منه، وهذه تسوق فى صورة حبيبات تحتوى على عوامل نشر بالجذب السطحي surface active dispersing agents أو استعمال بروتينات مثبتة مع إضافة موانع أكسدة. والمنتجات الموجودة فى الأسواق تحتوى على ١٠٪ كاروثينويد - وهى سريعة الذوبان فى الماء فى شكل منتشر عكس. وتختلف بعض هذه المركبات الشبيدية فى الألوان التى تنتج منها.

* استعمال الكاروثينويدات:

الاستعمال المباشر فى الأغذية. أهم استعمال لها هو التلوين المباشر للأغذية -

وتستعمل لذلك المستخلصات الطبيعية - ولكن في أغلب الأحوال تستعمل الكاروتينات المشيدة سواء في قاعدة زيتية أو منتشرة في الماء. والمستحضرات الموجودة في قاعدة زيتية خاصة البيتاكاروتين تستعمل بكثرة في تلوين الزبدة والسمن الصناعي والجبن والمخبوزات المحتوية على دهون ومنتجات البيض الصناعية ومنتجات الخمايز والعجائن ومضافات السلطات ومنتجات الألبان البديلة والفشار. والبيتاكاروتين ذو لون أصفر برتقالي يذوب في الزيت أو ينتشر في الماء وهو ثابت للحرارة والضوء - وتستعمل صور بيتاكاروتين وأبو كاروتينال وكانتا كسائتين وجميع صور الاناتو الذائبة في الماء (نوريكسين) في تلوين الأشربة الخفيفة وعصائر البرتقال والمثلجات والحلويات والحساء ومنتجات اللحوم.

علف الحيوان (الماشية) :

تحتوى المراعى على كمية كافية من بيتاكاروتين تكفى لمطالب الحيوان من فيتامين (أ) وكذلك الحصول على اللون الأصفر المرغوب فى الدهون والقشدة والزبدة. ويجب أن يضاف بيتاكاروتين للأعلاف الصناعية للتأكد من كفاية كمية الفيتامين للحيوان بالإضافة إلى اللون الأصفر فى المنتجات السابق ذكرها.

الطيور:

تمتاز معظم طيور الزينة الملونة بألوان صفراء أو حمراء يوجد الكاروتين فى ريشها- لذا يجب أن تضاف كميات كافية من الكاروتينويدات فى أغذية الطيور المحبوسة فى الأقفاص وأفضل مثال هو طائر الفلامنجو المحتاج إلى oxocarotenoid فى غذائه بكميات كبيرة يحصل عليها الطائر الحر من القشريات وبخلاف ذلك فإن اللون القرمزى المميز لهذا الطائر لا يظهر.

ولعل أهم مايلتفت إليه فى الإنتاج التجارى لصناعة الدواجن هو استعمال الكاروتينويدات. الكتاكيت تمتص وتخزن الزانثوفيل أكثر من الكاروتين وتحتاج إلى

كميات إضافية من الزانثوفيل فيها للحصول على اللون الأصفر الذهبي في صفار البيض، وكذلك تلوين الجلد باللون الأصفر المرغوب في الدواجن في بعض البلاد. ويمكن استعمال ابوكاروثينويد وكانتاكسانتين لتلوين البيض. وأهم مايمكن استعماله في هذه الحالة zeaxantin زياكسانتين من الذرة - كما أن نبات القطيفة يستعمل كمصدر لمادة اللوتين lutein في بعض البلاد.

الأسماك

انتشرت المزارع السمكية (البرك الصناعية) لتربية الأسماك (السالمون وغيرها) وتلوينها باللون القرمزي تتغذى على كانتاكسانتين، استاكسانتين.

منتجات الصحة العامة والطب:

إن استعمال بيتاكاروتين كمدخل لفيتامين (أ) - أمر معروف - ويستعمل هذا المركب لتخفيف أعراض مرض الحساسية للضوء بنجاح وخاصة في الجلد. إذا تعرض لإضاءة شديدة بسبب تكوين (O_2) الأحادي الناتج تشييديا من البورفيرين الحر المتراكم في مثل هذه الحالات (خاصة erythropietic protoporphyria). عند دخول بيتاكاروتين في الجسم بمستوى عال (حوالي ١٨٠ مجم / يوم) فإنه يترسب في الجلد - فعندئذ يمنع تكوين (O_2) الأحادي. ونظراً لكثرة المنشور والمتزايد عن أهمية بيتاكاروتين كمانع أكسدة وفائدة ذلك في الوقاية من السرطان وغيره من الأمراض فقد نتج عن ذلك ظهور الكثير من مستحضرات هذا المركب في أسواق التغذية الصحية، وتشمل هذه المستحضرات الكاروتين المبلور ومستخلصات طبيعية من الجزر والطحالب حتى من خلايا الطحالب المجففة مثل طحلب *Dunaliella* - وهذا مما يدعو إلى عدم الشك في مستقبل الطلب على بيتاكاروتين وغيره من الكاروتينويدات وتستعمل الكاروتينويدات في مستحضرات صيدلية لهذا الغرض الغذائي بشكل كبسولات وأقراص وأقماع.

نظرة مستقبلية :

يبلغ عدد الكاروتينويدات المعروفة حتى الآن ما يزيد على ٦٠٠ - ولكن القليل منها ما هو مستعمل فى تلوين الأغذية - وبعضها ذات حوامل ألوان طويلة السلسلة تمتص فى موجات أطول فى الطيف ويمكن أن يكون لها معنى فى مجال الأبحاث (أحمر الكريز وبنفسجى شقائق النعمان البحرى).

فوائدها كعوامل للوقاية ومانعات أكسدة ضد السرطان :

منذ وقت ما توجد محاولات واجتهادات حول إمكانية استغلال بيتاكاروتين ضد السرطان وكذلك لإطالة العمر - وغيرها من الأمراض - ومن المعروف أن بيتاكاروتين يعتبر الخطوة الأساسية فى تكوين فيتامين (أ).

وبجانب ذلك فإن فوائد الكاروتينويدات عموما فى التغذية أمر له مايرره خصوصا عند إمكانية استغلال الكثير من الفوائد المحتملة لتلك التى لم تبحث بعد لهذا الغرض . وتوجد تقارير تبين أن الأشخاص ذوى المستوى المنخفض من بيتاكاروتين فى أغذيتهم أو فى مصل الدم يكونون أكثر عرضه لمخاطر انتشار السرطان فى الجلد والمثانة والرئة.

وقد سبق ذكر فائدة الكاروتينويدات عند تعرض الجلد للأكسدة الضوئية وتشير دراسات أخرى إلى إمكانية فائدة بيتاكاروتين المباشرة فى الاستجابة للنظام المناعى . وهذا قد يبرر احتمال الزيادة المضطربة فى استعمال الكاروتينويدات .

استغلال البروتينات الكاروتينويدية :

تتواجد الكاروتينويدات الحرة بألوان صفراء - برتقالى - حمراء - ولكن توجد فى بعض اللاقاريات البحرية بعض هذه المركبات (استاكسانتين) متحدا مع البروتين بشكل معقد وفى درجات ألوان خضراء - زرقاء - أرجوانى وكمثال نذكر سرطان البحر الذى يحتوى درعه على معقد بروتينى أزرق ومعقدات البروتينات الكاروتينويدية

تذوب فى الماء وثابتة فى الهواء لمدد طويلة فى درجة حرارة الغرفة. لذا يزداد الاهتمام بها كملونات زرقاء أو أرجوانية أو خضراء.

التقنية الحيوية :

يزداد الاهتمام للحصول على كاروتينويدات طبيعية من الكائنات الدقيقة مثل الفطريات والطحالب وحيدة الخلية والظفرات التى يمكن الحصول عليها. ولكن يجب أن لانفعل منافسة بيتاكاروتين المشيد لهذه المنتجات. ويستغل نوع من الخميرة الحمراء (Phaffia - rhodozyma) red - yeast كمصدر استاكسانتين لتغذية الأسماك - ولو أنه توجد بعض التحفظات من حيث هذا الاستعمال. وتعتبر الطحالب الدقيقة مصدرا مستقبليا اقتصاديا مناسباً لإنتاج الكاروتينويدات الطبيعية الأمر الذى اهتم به كثير من الدول - خاصة إسرائيل وأستراليا ذات الأجواء المناخية المناسبة لتربيتها فى برك صناعية مفتوحة للهواء. (راجع ما كتب عن «طحلب Dunaliella» الذى ينمو فى تراكيز عالية من الملوحة لاستطيع غيرها من الكائنات العيش فيها والتى تعتبر عندئذ - كملونات للإنتاج. وقد تلعب طرق الوراثة الحديثة والهندسة الوراثية دورا كبيرا فى هذه الكائنات لإنتاج كاروتينويدات مناسبة السعر تجاريا مثل استاكسانتين زياكسانتين كذلك يمكن استغلال بكتريا التخمرات فى إنتاج ألوان وتذكر محاولة إدخال بعض الجينات فى بكتريات القولون E. coli لحفزها لإنتاج بيتاكاروتين فى عمليات التشىيد الحيوية خاصة تحويل نوع البكتريا العادى غير المنتج لهذا المركب إلى نوع يمكنه إنتاج كاروتين من E. coli.