ملونات متفرقة

*** انثوسيانينات مستعاضة فى الحلقة B بالاسيل:**

منذ سنين عديدة كان الاعتقاد السائد هو أن الانثوسيانينات يكون السكر منها فقط مستعاض فى الحلقة (A) ـ وهذا المفهوم كان يدعو للدهشة حيث أن الاستعاضة فى الحلقة B معروف فى مجموعة الفلافوتديدات الصفراء القريبة الصلة بها. وأول استعاضة فى الحلقة B تم اكتشافه فى نبات لوبليا Lobelia ومن ذلك الحين اكتشف صبغات مشابهة فى نباتات فصائل المركبة والزئبقية والبقولية غيرها.

من الفصائل ومثال ذلك

١ـ Tradescantia - pallida

٢ـ Clitoria ternata

٣ـ Ipomea tricolor

٤ـ Zebrena pendulata

ويتطور طرق تعيين البناء الكيماوى بواسطة أجهزة

١ـ Fast - atombombard ment (FABS)

٢ـ H - H correlated massspectroscopy

سوف يمكن اكتشاف العديد

وهذه الانثوسيانينات المؤسلة ذات أهمية كملونات حيث أن عملية الأسلة عادة تزيد ثبات الصبغات فى الوسط الحامضى كما هو الحال فى صبغات البطاطا كذلك يمكن أن تتحول الانثوسيانينات عديمة اللون إلى مركبات ملونة فى درجة PH

مناسبة. وتوجد منتجات تجارية تستعمل كملونات أغذية من نباتات مثل الكرنب الأحمر ونباتات

1. Convolvulus spp. (:morning glory)

2. Gibasia geniculata

3. Zebrana purpusi

والبطاطا الحلوة.

الاناتو:

كاروتينويد أصفر برتقالى ـ يوجد النبات فى أمريكا الجنوبية وأمريكا الوسطى والصبغة خليط من البكسيين ومركبات أخرى منها مركب أصفر c_{17}. الذى ينتج بفعل الحرارة.

ويوجد كل من البكسيين والنوريكسين فى صورة Cis ونسبة بسيطة منهما تتحول إلى الصورة الأكثر ثباتا trans والصورة Cis ذات لون أكثر حمرة من الصورة trans أو من المركب الأصفر C_{17} (شكل رقم ١٨).

وبذا يمكن الحصول على تدرج لونى من الأصفر إلى الأحمر. ويمكن الحصول على مادة ملونه بالاستخلاص بالماء إذا عرضت البذور إلى احتكاك ميكانيكى ـ والمتبع تجاريا هو تطريه البذور بالبخار ثم استخلاص الصبغة بواسطة بروبيلين جليكول propylene glycol ـ المحتوى على ـ KOH. أو يمكن الحصول على صورة مذابة فى الزيت بمعاملة البذور الطرية (بالبخار) او محلول مثل الكحول أو الهيدوركربونات الكلورية أو زيت نباتى.

وتوجد الصبغة فى غلاف البذرة الخارجى ـ ويمكن أيضا إزالتها ميكانيكيا. وهناك عدة طرق للحصول على الصبغة. ويمكن تحضير مسحوق جاف ميكانيكيا لتلوين المواد الغذائية الجافة أو سريعة التحضير instant foods وصبغات الاناتو غير ثابتة بالأكسدة وتتأثر بالضوء والحرارة، O_2 مثل بقية الكاروثينويويدات ولكنها أكثر ثباتا عن غيرها من الملونات إذا وجدت فى الأغذية وعامل الضوء أهم فى تحللها ـ

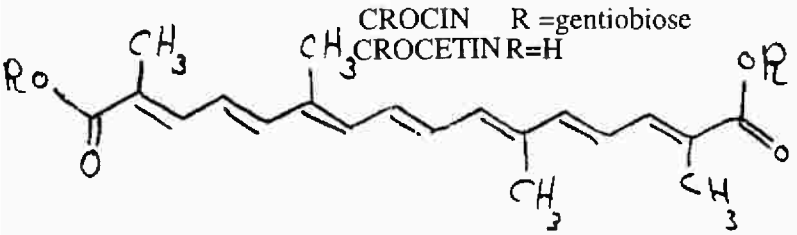
وتوجد عدة طرق تستعمل لتثبيت اللون ـ مثل استعمال الماء الخالى من المعادن أو مركز السكر المضاف إليه ٥ و٪ حامض اسقربوط ليمنع ترسيبها فى الأشربة. وهى تتحمل الطبخ حتى درجة ١٧٥ ـ ١٨٥ °م وتستعمل مستحضرات الاناتو مع شمع العسل مضافاً إليه صمغ عربى أو صمغ طبيعى ليحول دون بهتان لون الاناتو فى عصير الموالح.

ويمكن الحصول على مستحضر ثابت اللون من البكسين بإضافة كحول الايثانول وخلات السكر sucrose - acetate مع hexaisobutyrate وزيت جوز الهند والصمغ العربى أو تثبيت البكسين بإضافة فانلين أو يوجينول أو فيتامين E. وأمكن تحضير نوع من الجبن الأصفر بإضافة الاناتو إلى ١/٢ الكمية المستعملة من الجبن ويسبب الاناتو حساسية فى الجلد urticaria (ارتكاريا واضطراب فى أوعية الدم اللمفاوية angioedema, hypersensitivity.

الزعفران:

يحتوى الزعفران على صبغات مشابهة لتلك الموجودة فى الاناتو مثل crocetin، ومركبات dicarbxylic وغيرها (شكل رقم ٢٦).

شكل ٢٦ : زعفران



الكروسين:

المركب الكاروتينويدى الوحيد الذى يذوب فى الماء وذلك لوجود شطر السكر فى جزئيه ـ وهذا مما يساعد على سهولة وكثرة استعماله فى الأغذية والمستحضرات الصيدلية. وتوجد نفس الصبغات فى عدة نباتات مثل:

1. Crocus sativus
2. C. luteus
3. Cedrela tooma.

4. Vrbascum phlemoides.

5. Gardenia jasminoides cape jasmine.

وحتى وقت قريب كان نبات الزعفران هو المصدر التجارى الوحيد للحصول على الكروسين والكروسيتين (يلزم ٦٤٠٠٠ ميسم زهرة للحصول على رطل واحد من المادة الملونة (المحتوية على ٢٥ جم كروسين) والثمن مرتفع للغاية (أكثر من ٥٠٠ دولار للرطل الواحد ـ كما أن الإنتاج محدود بسبب غلو العمالة ـ ومع ذلك فهو مرغوب حيث أنه مصدر للون والنكهه ـ وأهم سبب للمذاق المر فى الزعفران وجود مادة picrocrucin التى تنتج بتحلمؤ المنتج أثناء التصنيع ويحتوى الزعفران على بيتاكاروثين وفلافونويدات. ويستعمل الزعفران بكثرة مع الأرز والنقائق والمشروبات والمخبوزات.

ياسمين الكاب: cape jasmine

أدى الاتجاه إلى استغلال هذه الشجرة بسبب الارتفاع النسبى لسعر الاناتو وعلى الأخص الزعفران وهى تحتوى على نفس الصبغات وليس النكهة (بكميات أكبر وسعر أرخص). وتحتوى ثمارها على ثلاث مجاميع من الصبغات:

١ ـ الكروسين.

٢ ـ iridoids.

٣ ـ فلافونويدات.

ويوجد نوع آخر من نفس النبا G. fasberi. وهو لايختلف عن السابق إلا فى الفلافونويدات. وقد عرفت ثمار الجاردينيا وبعض أجزاء النبات فى ثقافات الشرق القديمة. ويظهر الكروسين والمركبات قريبة الصلة به فى الثمار أثناء الأسبوع الثامن إلى الثالث والعشرين من النمو بينما تظهر مجموعة iridoids بعد ١ ـ ٦ أسبوع من الأزهار ـ ويحصل على الصبغة من الثمار بالاستخلاص بالماء ثم معاملتها بالخمائر (ذات الأحماض الأمينية أو البروتينات بمفعول بروتولبتى protolytic ـ فقد أمكن الحصول على ألوان ـ صفراء ـ حمراء زرقاء ـ بنفسجية زرقاء حسب الاستجابة لعوامل الحرارة وpH،

O_2ودرجة تركيزها ـ ودرجة بلمرتها (ترددها) ودرجة الاقـران conjugation في مجموعة الامينو.

ومعظم الطرق المسجلة تعتمد فى تحضيرات الجاردينيا باستعمال الكائنات الدقيقة ـ وتستعمل صبغاتها فى معظم استعمالات الزعفران السابق ذكرها ـ لذا فإن مستقبل استعمال هذا النبات كملون للأغذية أخذ فى الازدياد.

الكوشينيال (القرمز) والصبغات ذات القرابه معه:

يعتبر البعض الكوشينيال من أفضل الصبغات الطبيعية. وهذه الصبغة تستخرج تجاريا من أجساد حشرات القرمز coccid من فصيلة المفافير Coccidae أو فصيلة Aphidoidae ويوجد من هذه الصبغة عدة مستحضرات تحت أسماء عديدة منها:

١ ـ صبغة أحمر أرمينيا Armenian - red (من حشرة Porphyrophera hameli التى تنمو على الجذور والسيقان فى بعض الحشائش فى أذربيجيان وأرمينيا.

٢ ـ كرمل Kermel ويحصل عليها من حشرة العالم القديم Kermis ilicis التى Kermococcus vermilis التى تنمو على بعض أشجار البلوط فوق سطح الأرض.

٣ ـ القرمز البولندى polish cochineal ويستخرج من حشرة Margarodes التى تنمو على حشائش وسط وشرق أوروبا وغيرها من الحشرات.

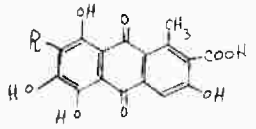
٤ ـ لاك Lac من حشرة Laccifera lacca التى توجد على أشجار نوع من النبق (السدر) وغيره من الأشجار فى الهند وماليزيا ـ وتعتبر هذه الحشرة مصدرا لصبغة الشيلاك shellac (اللك المصفى).

٥ ـ القرمز الامريكي Dactylopus coccus costa الذى يستخرج من حشرة تنمو متطفلة على الأجزاء الهوائية من الصبار والتين الشوكى ويحتوى الكيلو جرام الواحد من هذه الحشرات على (٨٠,٠٠٠ ـ ١٠٠,٠٠٠) حشرة كمادة خام جافة ـ وعلى الأخص توجد فى أمريكا الوسطى والجنوبية، وقد نقص المتحصل عليه من هذه الحشرات فى الوقت الحالى ـ فقد بلغ الانتاج فى جزر الكنارى (سنة ١٨٧٥) ٣٠٠٠ طن وسبب هذا التنافس مع المركبات المشيدة بالإضافة إلى ارتفاع أسعارها.

الاستخلاص:

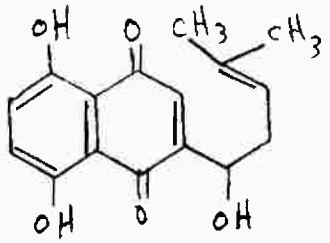
تستخلص أجسام الإناث فى هذه الحشرات قبل وضع البيض ـ وقد تحتوى على ٢٢ ٪ من وزنها الجاف ـ وحاليا يستعمل فى الاستخلاص انزيمات البروتينيز pro-teinase. وتطلق كلمه كارمين كمصطلح عام لهذه الطائفة من صبغات الانثراكينونات ولكن غالبا مايعتبر على انه ليك الألومنيوم أو المغنسيوم Al, Mg - Lake لحامض الكارمينيك (شكل رقم ٢٧) مع ايدروكسيد الألومنيوم ويحتوى على ٥٠ ٪

شكل رقم ٢٧ : حامض الكارمينيك



حامض كارمينيك ـ وملونات اللاك مخلوط من معقدات أحماض اللاكايك Lac-caic ـ ومحاليل حامض الكارمينيك تكون معقدات مع المعادن حيث تنتج لوان ذات درجة لون hue أحمر لامع ـ وأهم تسويق تجارى لها على شكل معقدات مع الألومنيوم والصفيح tin ويستعمل الكارمين كمسحوق فى المخبوزات والشربات والمربى والمواد الغذائية الجافة (المعلبة) ويلاحظ أن الأغذية ذات pH منخفضة يحدث فيها ترسيب للون ـ وقد يكون لهذا بعض الفوائد.

شكل رقم ٢٨ : الكانت



الكانت : Alkanet (شكل ٢٨)

يستخرج بالكحول من قلف جذور نبات الشنجار Alkana tinctorio وكذلك من نبات Anchusa - tinctoria التى توجد فى جنوب أوروبا والبحر المتوسط. وهى صبغة أرجوانية شحيحة الذوبان فى الماء ـ جيدة الذوبان فى المذيبات العضوية. وتستعمل فى تلوين الحلويات والمثلوجات ـ وهى تحتوى على كربوهيدرات تشبه الانيولين تسمى fruktane.

وحاليا تجدد الاهتمام مرة أخرى بصبغة القرمز بعد دراسة مدى سميتها. فقد أوضحت الدراسة التى قام بها كل من منظمة الصحة العالمية ومنظمة الزراعة والأغذية أن الكارمين المستعمل جرعات كمادة ملونة للأغذية لاخطر منه. هذا مما أدى إلى عمل دراسات تحليلية وميكربيولوجية وفسيولوجيه عليه، وقد أمكن الحصول على صبغة انثراكينون من نبات Xenorhadus luminescens وصبغة صفراء فى أوراق وسيقان نبات Cassia mimosoides كذلك وجدت صبغات مشابهه فى نباتات

1- Gladioles segetum

2- Lithospermum erythrohizan

وقد درس التشييد الحيوى فى فطر Fusarium solani ووجد بها أكثر من عشرة صبغات وكذلك فطر Alternaria porri ونسبة لشدة ثبات وقوة تلوين الانثراكينونات والنفتاكينونات أصبح لها سمعه طيبة فى تلوين الأغذية ومستحضرات الجمال، ويمكن تثبيت اللون فى اللاك فى الأطعمة التى تحتوى على كحول أو جلسرين أو السربيتول بإضافة أحماض الخليك ـ اللبنيك ـ الترثريك ـ الماليك. الكبريتيك Hcl.

الكركم : Turmeric

مركب فلورى أصفر يستخرج من ريزومات أنواع من جنس الكركم

1. Curcuma longa.

2. C. domestica.

وجميعها تحتوى على ثلاث صبغات:

١ ـ كركومين

٢ ـ demethoxy curcumin.

٣ ـ bisdemethoxy curcumin (شكل رقم ٢٢) إلى جانب مركبات تتسبب فى النكهه مثل termerone وزوسينونول ـ gingeroni وفيلاندرين ـ ويحصل على الصبغات ومسببات النكهة معا باستخلاص الريزومات باستعمال الايثانول ثم

التخلص من الأخير تحت التفريغ حيث ينتج راتنج زيتى القوام داكن اللون ـ كما يمكن الحصول على ملونات الكركم بدرجات مختلفة النقاوة من الراتنج وأحيانا يستعمل الاثير للاستخلاص ثم التخلص من المذيب حيث يذاب الراسب (المتبقى) فى زيت نباتى، كذلك استعملت خلات الايثايل، ويبلغ الانتاج العالمى للكركم حوالى ١٦٠,٠٠٠ طن سنويا ـ ويتأثر كل من الراتنج وملونات الكركم بالضوء والمحاليل القلوية حيث يتغير اللون.

وأمكن الحصول على مستحضرات ثابتة بالتجفيف بالرذاذ واستعمال حامض الليمونيك أو نشا الذرة الشمعى وسترات الصوديوم. والمنتج المغلف encapsuluted يظل ثابتا لعدة أسابيع فى درجة حرارة ٥٣٥م وقد يستعمل أيضا لهذا الغرض جيلاتين وحامض ليمونيك. والكركومين لايذوب فى الماء ولكن معقداته مع المعادن هى التى تذوب.

ويمكن تحضير ملونات الكركم بامتصاصها على مسحوق سليلوز فائق النعومة كما استعمل الجلسرين لتقليل المذاق المر. ويستعمل طريقة HPLC للتحليل ـ وتوجد مستحضرات يشترك فيها الكركم والاناتو وهذه غالبا ماتكون أكثر ثباتا ـ ومستخلصات الكركم ليست لها القدرة على إحداث طفرة جنينية mutegenic حتى بعد التحفيز بالمستخلص الميكروسومى microsomal لكبد الثدييات.

كما أن مستخلصات الكركم وصبغاته الثلاثة تعمل على تقليل مفعول السالمونيلا ـ وإضافة الكركم مع الأناتو تمنع نمو بعض الكائنات فى الزبادى. وهذه الصبغات الأخيرة سوف تزيد الطلب على الكركم فى صناعة الأغذية ـ ويستعمل الكركم فى المخللات والحساء والمستحضرات المعلبة والحلويات والمسطردة.

القرطم:

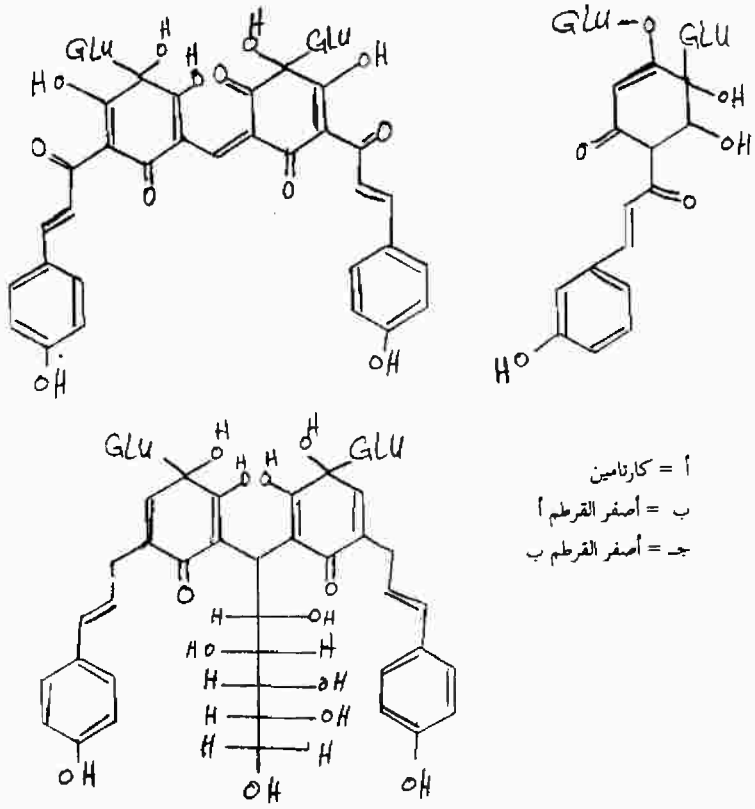
أحيانا يسمى الكارتامين ـ ويحضر من أزهار نبات القرطم Carthamus tinctorius ـ وهو مستحضر أصفر إلى أحمر. وهذه الأزهار تحتوى على ثلاث أنواع من الشالكونات chalcalcon.

١ ـ كارثامين.

٢ ـ أصفر القرطم (أ).

٣ ـ أصفر القرطم (ب) بالإضافة إلى عدة بادئات وتحتوى الأزهار الصفراء الطازجة على بادئ كارتامين الذى يتأكسد مكونا كارتامين أحمر وإذا عومل الكارتامين بحامض Hcl مخفف ينتج مركبين متشابهين isomers (كارثامين أحمر وايزوكارتامين أصفر ـ والتحلمؤ الحامضى ينتج عنه جلوكوز و عدد ٢ اثنين) جلوكون وهما الفلافونان كارتاميدين، ايزوكارتاميدين (شكل رقم ٢٩) ويتسبب فى تكوين الكارتامين فعل أكسدة أو فعل أنزيمى فى خطوة واحدة.

شكل رقم ٢٩ : صبغات القرطم



أ = كارتامين
ب = أصفر القرطم أ
جـ = أصفر القرطم ب

وبعض المواد الخارجية exogenous (مثل الكحول الأحماض والأمينية والأمينات والأحماض الكربوكسيليه والايثرات) ينتج عنها تحول باثوكرومى bathochromic

shift بلون أحمر بينما بعض الايثرات والأحماض الدهنية (فيما عدا حامضى الفورميك والخليك) ينتج عنها تحول هيبوكرومى hypsocromic shift بلون بنفسجى.

والطريقة التقليدية فى الاستخلاص هى استعمال الماء مع البتلاف أو سحق البتلات قبل الاستخلاص لمساعدة الأكسدة، ويستعمل اللون الأحمر أو الأصفر لتلوين الأناناس والزبادى.

ولتنقية الصبغات الثلاثة يستعمل طريقة الامتصاص على راتنج تشييدى أو سليلوز وتوجد شراهه affintity فى امتصاص الكارتامين على السليلور وبهذه الطريقة يمكن الاحتفاظ باللون الأحمر للكارتامين لمدة ١٠٠ سنة أو أكثر بدون تغيير (Saitos ef-feel) كما أمكن الحصول على مستحضرات ملونة باستعمال السليلوز مع الشيتين chitin أو مشتقات السليلوز.

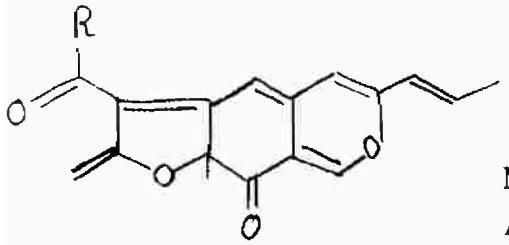
وهذه المنتجات توجد منتشرة فى الماء أو فى الزيت. وقد أمكن استغلال تقنيه زراعة الأنسجة فى الحصول على المواد الملونة من القرطم حيث تزرع خلايا البراعم الزهرية فى اجار ثم نقلها إلى مزارع مائية من السليلوز. وعند إضافة مركب كيتوزان chitosan أمكن رفع الحصيلة من ٥ إلى ٥٠ جم/ لتر ويعتبر الكارتامين الشالكون الوحيد المستعمل فى التلوين.

موناسكس : Monascus

يضم جنس Monascus عدة فطريات تنمو على منابت صلبة على الأخص الأرز المبخر steamed rice وعملية الاتحاد بين الفطر والمنبت معروفة منذ القدم فى بلاد الشرق والجنوب وأول ماجاء ذكره فى هذا الأمر فى الطب الصينى. وحسب التقاليد الشرقية فإن أنواع هذا الجنس كانت تنمو على الأرز ثم يؤكل الأرز والفطر معاً أو تجفف وتطحن وتخلط مع الطعام ـ وكانت تستعمل مع الخمور وخثارة اللبن(curd) وملون عام للأغذية ـ وحاليا تنتج كل من اليابان والصين كميات تجارية من هذه المنتجات.

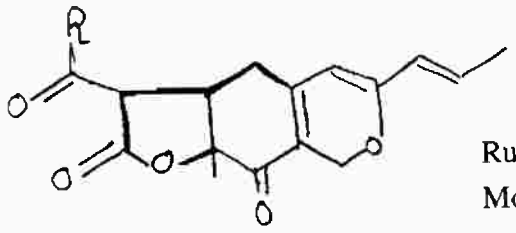
البناء الكيماوى للموناسكس: (شكل رقم ٣٠)

شكل رقم ٣٠: صيغات موناسكس



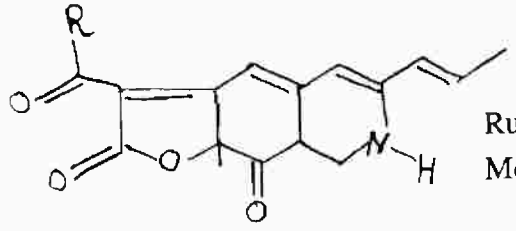
Monascin $R = c_5 H_{11}$

Ankaflavin $R = c_7 H_{15}$



Rubropunctatin $R = c_5 H_{11}$

Monascorubin $R = c_7 H_{15}$



Rubropuntamine $R = c_5 H_{11}$

Monascorubramine $R = c_7 H_{15}$

وأهم هذه المركبات:

1 - Monascin
2 - ankaflavin } صفراء

3 - rubropunctin
4 - monascorubin } حمراء

5 - rubropunctamin
6 - monascarubramin } أرجوانى

(malted rice dye) monascus - red

وقد أمكن الحصول على صبغة من طحلب M. purpureus الذى ينمو على الأرز والقمح تعتبر الصبغات الحمراء والصفراء نواتج ثانوية فى عملية الأيض فى الفطريات بينما الصبغات الأرجوانية تعتبر نواتج تحولات فعل أنزيمى للصبغات الحمراء والصفراء وتتفاعل الصبغات الحمراء مع مركبات محتوية على مجموعات أمينية لتكوين مركبات تذوب فى الماء.

وتتفاعل صبغات موناسكس مع السكاكر الأمينية والكحولات والايمينوات والايثانول والبروتينات والأحماض الأمينية ومصل البقر bovine serum والكازيين والجلوتين والاحماض النتويه للحصول على مستحضرات تذوب فى الماء ثابتة مع الحرارة والأكسدة الضوئية. كانت المونساكات تنمو على منابت غلال صلبه حيث يطحن الخليط ويستعمل للأكل وقد أصبح من الواضح إمكانية زراعة الفطر فى وسط مائى أو نصف صلب.

وتوجد عدة دراسات للحصول على أفضل إنتاج للصبغات فى مجموعة من المزارع الفطرية. كذلك دراسة العوامل التى تؤثر فى هذا الانتاج مثل الرطوبة ,PH، والمنابت المختلفة (مثل الردة ـ النخالة ـ ودقيق الأرز والشعير والقمح والذرة) وكذلك (العسل الأسود المولاس).

وتوجد عدة طرق اقتصادية تستعمل فيها أنواع من جنس هذا الفطر-M. purpure us حيث يضاف إلى المنبت عنصر الزنك لزيادة إنتاجية الصبغة الحمراء والصفراء. كذلك درست إنتاجية أفضل باختيار طفرات ناتجة من ضوء فوق البنفسجية أو ناتجة من اندماج البروتوبلاست.

وهذه الفطريات تنتج الميثانول والانزيمات المصاحبة ومركب monasculin الذى يتدخل فى أيض الدهن بما يمنع تكوين الكولسترول. كذلك إنتاج المضادات الحيوية ومخفضات ضغط الدم المرتفع وكذلك مواد زغبية صوفيه ملساء floculants. وعند استعمال صبغات هذه الفطريات كملونات للأغذية يجب استبعاد المركبات السابق ذكرها أو العمل على منع تكوينها.

ومن الطبيعى فإن وجود المضادات الحيوية مع الملونات فى الأغذية أمر غير مرغوب فيه فى حالات كثيرة وقد وجد فى قطر M. purpureus أنه كلما زادت كمية المضاد الحيوى ـ وأمكن إضافة الخلات إلى المثبت أو قفت إنتاج المضاد الحيوى وزادت إنتاجية الصبغة.

وهذه الصبغات شحيحة الذوبان فى الماء. لكنها تذوب فى الكحول وبعضها مثل monascorubrin تذوب فى الأثير والميثانول والبنزين والكلوروفورم وحامض الخليك والاسيتون ولاتذوب فى اثير البترول. كما أنها ثابتة فى درجة حرارة ١٢٠°م والملونات الناتجة من هذه الميكروبات لها أفضلية حيث أنه يمكن إنتاجها بأى كمية مطلوبة ليست عرضه لتقلبات الطبيعة والأسعار وهى تستعمل فى منتجات اللحوم والمنتجات البحرية والمربى والمثلوجات, Ketch - up.

ملونات أخرى:

بالإضافة إلى ماسبق تحتوى أفراد بعض المجموعات النباتية على صبغات نذكر منها:

١ ـ rubrolone (Streptomyees echinoruber وينتج من بكتيريا

وهى صبغة حمراء تستعمل فى مخاليط الأشربه الصلب فى الماء

٢ ـ (Streptomyees echinoruber صبغة زرقاء من نوع آخر من نفس الجنس

٣ ـ berberin (Phelodendron amurens صبغة صفراء من قلف نبات

وكذلك من حشب جنس Berberis ـ وهو مركب ايزوكينولين.

ويوجد فى جنوب أفريقيا نبات من جنس Brackenridgea يحتوى على أربع أنواع من الشالوكونات. وقد استعملت صبغات البكتريا فى المجملات ويوجد فى الفجل الأحمر المملح صبغة صفراء (β – carboline) وفى جذور العرقسوس صبغة صفراء. وقشر الفاصوليا يوجد به صبغتان، أحمر بنى وأحمر بلون الكريز.

وبعض أنواع الفطر Tolypocladium inflatum ينتج صبغات بيضاء ـ حمراء ـ برتقالية ـ بنية وهذا الكائن يستعمل للحصول منه على عامل مناعى immunosup-pressive وهو مركب معروف يسمى cycloporin ويمكن الحصول على اللون كناتج ثانوى.

وهناك الكثير من هذه الصبغات التى تجرى دراستها واستعمالاتها.