الكاروتينويدات

أطلق عليها هذا المصطلح نسبة إلى نبات الجزر Dacus carrota ـ وهى واسعة الانتشار فى النبات والحيوان. ومن أهم النباتات التى تحتوى عليها أنواع نبات التوت و cran - berry, raspberry elderberry, safron, marigold, alfalfa, cacti كذلك فى قشر sweet potato, white potato, palm - oil, Karkade, grapes اليوسفى (ليكوبين) ولايوجد فى قشر الليمون (يمكن بذلك التفريق بينهما).

وفى الزبدة والدقيق يوجد فى الطحالب جسميات تشبه الكاروتين (hematochromes) هيماتوكرومات ذائبة فى عصارة الخلية وتتسبب فى عدم ظهور اليخضور فى طحلب Chlamydomonas. وكقاعدة فإن الكاروتينات تذوب فى الدهون lipophylic بينما مركب مثل الزانثوفيل يذوب فى الماء وكذلك الليوتين. كذلك الكاروتينات المحتوية على السكر وبروتين تذوب فى الماء مثل الكروسين (مكون من سكر + كروسيتين) (فى صبغة جلوكوزيدية).

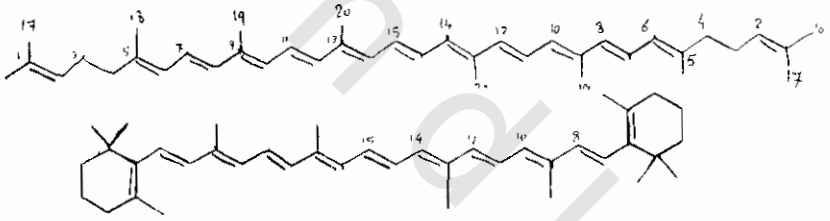
والكاروتينات ذات اللون الأصفر أهمها الآتى:

Cryptoxanthin, B - carotene zeaxanthin, lutenin

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

الطبيعه وقد تم فصلها ـ أولا ـ من صفار البيض (مح البيض) ولكن الآن عادة ماتحضر بواسطة الفصل اللونى من نبات الحريق والطحالب وبتلات كثير من الأزهار الملونة مثل القطيفة Tagetes patula ـ وكذلك من ريش الطيور وقد توجد مرافقة لمركب زياكساتنين الذى ينتج أيضا من الرانثوفيل بواسطة كحولات الصوديوم ـ وهو لايحتوى على مفعول فيتامين (أ) ـ وذلك من واقع التجارب التى أجريت على الطحالب مثل طحلبى pyronoids و scenedesmus- obliqus 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 ـ ٦) ذرات كربون فى طرف واحد أو فى طرفين من الجزئ ـ ويوضح (شكل رقم ٢٥) البناء الأساسى (الأيوى parent) للكاروتينويدات غير الحلقية وثنائية الحلقات acyclicو bicyclic ـ وكذلك ترقيم

شكل رقم ٢٥ : البناء (الابوى parent) للكاروتينات غير الحلقية وثنائية الحلقات ـ وكذلك ترقيم الذرات



الذرات مثل ليكوبين وبيتاكاروتين، والمركبات التى استبعدت فيها المجموعة الطرفية من البناء الكيماوى (C_{40}) يطلق عليها مصطلح ابوكاروتين apocarotene. ومنشأ الكاروتينويدات هو مركب الايزوبرين isoprene والتشييد الحيوى بواسطة أنزيم وأول مركب يشيد حيويا فى سلسلة تكوين الكاروتينويدات هو فيتوبين phytoene لإنتاج سلسلة C_{40}.

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 ـ غير أن اليخضور يتسبب فى عدم وضوحها وتحتوى الأوراق فى جميع أنواع النباتات نفس الكاروتينويد الأصل مثل بيتاكاروتين (يوجد عادة بكمية تتراوح بين (٢٥ ـ ٣٥ ٪) من المجموع الكلى للصبغات، لوتين (٤٥ ٪) وفيوكسانتين (١٥ ٪) نيوكسانتين (١٥ ٪) ويحتوى نبات الخس على مركب زانثوفيل أساسى (لاكتوكاكسانتين).

وتوجد الكاروتينويدات أيضا منتشرة فى أنسجة بعض النباتات التى لاتقوم بوظيفة التشييد 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 ليكوبين ـ وفى الطماطم الحمراء قد تصل إلى ٩٠ ٪ ـ بينما فى أنواع البرسيمون الصينية يكون اللون أصفرا برتقاليا ويكاد يكون خاليا من ليكوبين وفى الأنواع اليابانية قد يصل إلى ٣٩ ٪ حيث اللون أحمر.

ومن الأمثلة المعروفة للكاروتينويدات:

١ ـ مجموعة الكاروتينويدات الموجودة فى البلاستيدات الخضراء.

٢ ـ كميات كبيرة من الليكوبين ومشتقاته الهيدروكسيلية فى الطماطم.

٣ ـ كمية كبيرة من بيتاكاروتين ومشتقاته الهيدروكسيلية فى الخوخ.

٤ ـ كميات كبيرة من أبوكاروتينويد فى الموالح.

٥ ـ مجموعة من ايبوكسى كاروتينويد فى ثمرة كارامبولا Carambula.

٦ ـ بعض الكاروتينويدات المعينة غير عادية (كابسانتين) فى الفلفل الأحمر وكذلك كاروتينويدات غير شائعة فى الأجزاء الأرضية للنباتات، وتتسبب هذه المركبات فى ألوان بعض البذور مثل بذور الذرة (زياكسانتين) وتحتوى القصرة فى ثمرة الأناتو على كميات كبيرة من ابوكاروتينويد حوالى ١٠ ٪ من الوزن الجافة وتحتوى كثير من الأزهار على كاروتينويد مثل مركب ايبوكسى زانثوفيل.

فى الحيوان:

لاتشيد الحيوانات عامة هذه المركبات ولكنها قد تظهر فى بعض أجزائها (الريش) من تناولها لأغذية تحتويها ومع ذلك فإن بعض الطيور والأسماك تحتوى على كاروتينويد ـ وعموما فإن اللافقاريات تحتوى على كمية كبيرة من هذه المركبات. وتتسبب فى تلوين جلد الكتاكيت وتوجد فى سمك السالمون والتراوت trout والجمبرى والكابوريا فى صورة معقد مع البروتين (ذات ألوان صفراء ـ أرجوانية ـ زرقاء) وهذه الألوان تتميز بها الحيوانات الحية التى تفقد هذه الألوان عند طبخها أو موتها ـ وعندئذ يظهر اللون الأحمر للكاروتين المحول denatured.

* **وظيفة الكاروتينات فى الطبيعة:**

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

وأهم وظيفة لهذه المركبات هى تلوين الأزهار والثمار وبعض أفراد المملكة الحيوانية. وهى تلعب دوراً كبيراً فى عملية التشييد الضوئى فى النباتات الخضراء ـ وتتمركز فى غشاء الثيلاكويد فى البلاستيده الملونه فى معقد بروتين الصبغة pig-ment - protein - complex فى النظامين الضوئيين (١)، (٢) كما هو معروف فى علم وظائف الأعضاء النباتية حيث تعمل كصبغات إضافية (مساعدة) لاصطياد الضوء على الأخص مركبات الزانثوفيلات ـ كما أن لها أهمية خاصة فى كونها عامل حماية ضد التأكسد الضوئى بسبب (O_2) الأكسجين الاحادى Singlet ويمكن توضيح عملها فى هذه الحالة بأنه عندما يمتص اليخضور كميات زائدة من الطاقة الضوئية عن مايمكن استعماله فى عملية التشييد فإن بعض جزيئات اليخضور المتهيجة تتحول إلى الحالة الأقل طاقة ولكنها ذات عمر أطول فى صورة يخضور ثلاثى chl^3 متهج وهذه الطاقة الموجودة فى هذا النوع الأخير من اليخضور 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 فى معقد بروتين الصبغة (السالف ذكره) فى البلاستيدات الملونه لكى يكبح جماح طاقة اليخضور الثلاثى chl^3 مما يحول دون تكوين (O_2) الأحادى وبالمثل كبح جماح هذا الأخير ـ إذا ماتصادف وجوده. كذلك تستطيع الكاروتينات أن تحمى الكائنات التى

لاتشيد ضوئيا، وكذلك تحمى الأنسجة ضد الأكسدة الضوئية المتسببة من(O_2) حيث أن هذا النوع من (O_2) يمكن أن ينتج فى وجود عوامل حساسية ضوئية مناسبة (photosensitizers) توجد فى الإنسان بعض الحالات مثل - (erythropoietic protoporphyria) حيث يكون المرء فيها شديد الحساسية للضوء متسبب من أن تشييد الهيم يكون غير عادى ويؤدى إلى تراكم بورفيرين حر فى الجلد وجزيئات البورفيوين الطليقة يمكن أن تقوم بعمل عوامل حساسه ضوئية مما يتسبب فى إنتاج (O_2) فى 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 وتحور فى بناء الكاروتين عند تناولها. ويحدث هذا التخليق بصفة عامة فى النباتات كجزء أساسى فى تركيب البلاستيدات الخضراء ـ كما أنه يحدث أيضا متزاملا مع تطور البلاستيدات الملونة على الأخص أثناء مراحل تفتح الأزهار ونضج الثمار. ففى الطماطم والفلفل الأحمر بتضاعف تركيزها مراراً 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 فى الكاروتينويدات تمت دراستها باستفاضة وأمكن الوصول إلى سلالات ذات تراكيب مختلفة فى محتواها من الكاروتينويدات. وتجرى الآن عدة محاولات وابحاث فى مجال الوراثة الجزيئية للتشييد الحيوى لهذه المركبات ـ خاصة فى بكتريا التغذية الضوئية phototrophic وفى بعض الفطريات والبكتريا والطحالب الدقيقة التى يحدث فيها تشييد لهذه المركبات بكفاءة عالية قد تؤدى ـ لدرجة كبيرة إلى إنتاجها بالتقنية الحديثة وراثيا.

* **الامتصاص والأيض:**

توجد اختلافات واسعة فى مقدرة مختلف أنواع الحيوانات على امتصاص وأيض الكاروتينويدات ويمتص جسم الإنسان جميع أنواع الكاروتين دون تمييز بينها عند تناولها فى 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 فى الدهن، وقد يتراكم بتركيزات عالية فى الجسم الأصفر فى المبيض الذى يعزى إليه خصوبة الماشية (بفعل هرمونى). وتمتص الطيور الزانثوفيل بدرجات كبيرة عن امتصاصها للبيتاكاروتين. ويظهر هذا فى البيض وكذلك فى تلوين جلد الكتاكيت وفى الريش. ويحتاج طائر الفلامنجو بصفة مستمرة إلى مركب اوكسوكاروتينويد oxocarotenoid للحفاظ على لونها القرمزى المميز. ولاتستطيع الطيور والاسماك واللافقاريات أن تشييد الكاروتينويدات. إلا أنها فى بعض الحالات نستطيع أن تدخل عليها تعديلات فى بنائها الكيماوى إذا تواجدت فى أغذيتها. ولعل أوضح مثل لذلك هو إدخال (O_2) فى حلقة بيتا β لإنتاج استاكسانتين-astaxantin ومن تطبيقات هذه العملية ـ عمليات ـ سمك السالمون ـ ذو الأهمية التجارية التى لاتحدث فيها هذه التحويلات إلا إذا تغذت على استاكسانتين ليتلون باللون القرمزى ويحدث امتصاص الكاروتينويد ـ جنبا إلى جنب مع الدهون فى القناه الهضمية (gut) ومن العمليات التى تصاحب هذا الامتصاص فى 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 ـ ولكنه قد يحدث أيضا فى الكبد والكلية.

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

بطريقة مقننة حتى لاتنتج كميات تزيد عن الحاجة تؤدى إلى التسمم بهذا الفيتامين. والكاروتينويدات التى تمتص كما هى (intact) بدون تحويل تنتقل إلى البروتينات الدهنية فى الدم blood lipoprotein ويمكن أن تخزن فى الأنسجة. وينتج عنها تلوين فى الأيدى والأقدام باللون الأصفر البرتقالى Carotenodermia ومع أن هذا التلوين يحدث فى الأشخاص الذين يتناولون كميات كثيرة من الكاروتين النقى ـ إلا أن هذا يمكن مشاهدته فى الأشخاص الذين يتناولون كميات كبيرة من الجزر أو البرتقال التى تحتوى على تركيزات عالية من الكاروثين. والتلوين بالكاروتين عادة غير ضار وعكسى ـ ولو أنه توجد بعض حالات عندما يتناول المرء كميات كثيرة من كانتاكسانتين cantaxantin (٢٠٠ مجم / يوم) فى شكل كبسولات تبلع فى الفم بغرض الرغبة فى ظهور الجلد بلون حرق الشمس (اللون البرونزى المرغوب وأحيانا اللون البرتقالى) حيث تظهر بللورات هذا المركب فى العيون.

ومن حسن الحظ أنه لايوجد 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 بيتاكاوتين نقى يوصف بأنه أفضل نسبيا. ومما يساعد على الامتصاص وجود الدهون وبعض العوامل الأخرى مثل الليسيثين lecithin التى تساعد على تكوين مستحلب وتبقى الكاروتينويدات فى الجسم مددا مختلفة فمثلا بيتاكاروتين له ١/٢ عمر يقدر بأيام بينما كانتاكسانتين إذا أخذ بكميات كثيرة قد يبقى لمدة ٥ ـ ١٢ شهراً ـ ويمكن الكشف عن البيتاكاروتين وغيرها من الكاروتينويدات فى مصل الدم بواسطة HPLC

• استعمالات الكاروتينويدات فى تلوين الأغذية:

ـ منذ قرون عديدة استعملت هذه المركبات الطبيعية ـ إما بحالتها مباشرة وهى فى العضو النباتى أو بعد استخلاصها منه. وهذا التلوين يمكن أن يتم إما بالتغذية

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

*** الكاروتينويدات الطبيعية ومستخلصاتها:**

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

*** الفلفل الأحمر: Cpsicum - 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 فى المذاق الحار الحريف ويكون الكابسايسين حوالى ٤٠ ـ ٤٥٪ من مجموع الصبغة (أى فى حدود ١٣٠ ـ ٢٥٠/ج م وهذا المركب سبب النكهه المميزة للفلفل الأحمر. ويوجد مركب تشييدى بيتا ابو ـ ٨ ـ كاروتينال β - apo - 8 - carotenal (شبه طبيعى natural identical) يستعمل بديلا عن راتنج الفلفل حيث أنه أكثر ثباتا من المنتج الطبيعى ـ وأكثر أحمرارا 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 ـ 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 ـ بنى والصبغة الأساسية منه ابوكارتينويد بكسين -apo - caroten oid - bixin ـ وهذا استر الميثايل هو المركب الزيتى الأساسى فى المستحضر ـ وعند تحلل هذا المركب بالماء (بالتحلمؤ = تصبن) ينتج حامض ثنائى الكربوكسيل (نوريكسين) ـ 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 ـ ويوجد كثير من مستحضرات الاناتو ذات درجات ألوان مختلفة (عادة قرمزية).

* **الزعفران:**

معروف من قديم الزمان ـ وهو عبارة عن مياسم الأزهار الجافة للنبات ـ وأهم مركباته مادة الكروسين (جلوكوزيد حامض الكروسيتين Crocetin ـ ويوجد أيضا فى أزهار شجرة الجاردينيا (الاستوائية فى الصين ـ Gardenia jasminoids والكروسين ـ خلافا لبقية الكاروتينويدات يذوب فى الماء ـ (يكفى تركيز $\frac{١}{١٠٠,٠٠٠}$ 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 ـ ٩٠٪) من مادة الليكوبين lycopene. واستعمال مستخلص الطماطم فى تلوين الأغذية محدود نسبة للنكهة القوية للطماطم.

* **عجائن الزانثوفيل:**

تحضر عادة من نبات الحريق والبرسيم والقرنبيط البروكولى. وهذه العجائن

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

• زيت النخيل:

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

• الكاروتينويدات المشيده:

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

الخواص العامة والثبات:

تتبلور الكاروتينويدات فى صور عديدة وتختلف البللورات فى اللون من البرتقالى الأحمر إلى البنفسجى وغالبا الأسود، وهذا يتوقف على شكلها وحجمها ودرجة ذوبانها (١٣٠ ـ ٢٢٠°م) وهذه البللورات حساسة للغاية ـ يعتريها التلف إذا تعرضت للهواء ـ لذا تحفظ فى وسط خامل أو تحت التفريغ ويمكن تثبيت 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. peroidation يمكن أن تتسبب فى

أكسدة سريعة وتحلل للكاروتنويدات ـ ومع أن الكاروتينويدات الطبيعية وهى موجودة فى العصير الخلوى تكون معرضة للضوء فإنه لايحدث لها أى تغيير إلا أنها تكون عرضة للتحلل الانزيمى بواسطة أنزيم ليبواكسيجنيز lipooxygenase إذا تعرضت الأنسجة للتلف أو التهتك. ولاتذوب فى الماء وشحيحه 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 جزئ حوامل ألوان الكاروتينويدات ـ لذا يجب الاحتياط التام لمنع الأكسدة والازمرة isomerisation ـ 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 ـ وشدة غزارة اللون فى الكاروتينويدات قد تتسبب فى حجب كميات ضئيلة من مواد أخرى غير ملونة موجودة فى المستخلص والتى تعتبر عندئذ ملوثات وذلك عند تقييم الكاروثينوات بأجهزة الطيف يجب الاحتراس من وجود آثار من (O_2) فى العينات المحفوظة حتى وهى فى درجة التجمد أو وجود آثار من peroxides فوق المؤكسدات فى المذيبات خاصة الأثير ثنائى الايثايل di-ethy/ ether كذلك أى آثار من عوامل أخرى حتى فى المستخلصات المحتوية على كاروثينويدات ـ حيث أن جميع هذه العوامل تتسبب فى فقدان اللون أو تكوين مركبات اصطناعية مثل الابيوكسيدات epoxides أو ابوكاروتينال apo - carotenal ووجود الدهنيات الغير مشبعة وأيونات المعادن تسرع فى شدة التحلل بالأكسدة خاصة إذا وجد انزيم الليبواكسيجينيز ـ لذا يفضل حفظ

الكاروتينويدات أو مستخلصاتها فى وسط خال إطلاقا من (O_2) 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 الثايلكويد يمكن أن تتعرض للأكسدة الضوئية الكيميائية أو التأكسد الأنزيمى أثناء الاستخلاص أو التنقية بواسطة الحرارة أو الضوء أو الهواء خاصة ضوء الشمس وتحدث الأزمرة الضوئية photoisomerisation إذا وجدت مركبات ذات حساسية sensitizers مثل اليخضور أو غيرها من المركبات ذات الحساسية ـ وقد تنتج عن هذا مركبات اصطناعية غير مرغوبة ـ وعند إجراء عملية الفصل اللونى يجب حماية الكاروتينويدات من تعرضها للضوء وحيث أن الحرارة تؤثر أيضا فى تغيير الكاروثينويد فيلزم عند إجراء هذه العملية استعمال مذيبات ذات درجة غليان منخفضة حيث أن مثل هذه المذيبات يمكن التخلص منها فى درجات حرارة منخفضة ـ وجميع الكاروتينويدات معرضة للتحلل أو فقد الماء من جزيئاتها أو الأزمرة إذا تعرضت لفعل الأحماض. والكثير من أنسجة النباتات حامضية الوسط الأمر الذى يؤدى إلى الأزمرة 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 اللونى 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 ـ والكثير من الكاروثينات لاتتأثر بالقلويات لذلك تجرى عملية التصبن بصفة روتينية لتحلمؤ استرات الكاروتينويدات عند التخلص من الملوثات مثل

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

الاستخلاص والتنقية:

يجب سرعة إجراء عمليات الاستخلاص من الأنسجة بقدر الإمكان لتقليل تعرضها للأكسدة أو التحلل الأنزيمى. عادة يستعمل مذيب عضوى يختلط مع الماء (الاسيتون ـ كلوروفورم ـ 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 المغنسيوم أو هما معا ـ 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) ـ وهناك عدة طرق يمكن اتباعها فى هذا المجال خاصة إذا تعلق الأمر بالتحليل الكمى أو الفصل اللونى العمودى أو إجراء الطرق الحديثة TLC, HPLC ويلاحظ أن GLC لاتناسب الكاروتينويدات بسبب عدم ثباتها كما أن استعمال NMR, MS يحتاج إلى ترتيبات خاصة فى تحضير العينات بصورة تامة النقاوة. ويمكن المحافظة على الكاروتينويدات بطرق أهمها:

١ ـ التخزين على درجة حرارة منخفضة.

٢ ـ فى جو معزول.

٣ ـ السلق عند الضرورة.

٤ ـ 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 فالمشمش المجفف فى الهواء يحتفظ بلونه جيداً بينما الجزر المجفف يبهت لونه بسرعة ما لم يحفظ 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 الاكسيديز) 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 $\frac{٢}{٣}$ الصبغة أثناء الاستخلاص.

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

المستخلصات الطبيعية:

عادة لاتستعمل الصبغات النقية فى تلوين الأغذية بواسطة الكاروتينويدات الطبيعية والمتبع تقليديا ـ هو الاستعمال المباشر للمادة النباتية المجففة فى صورة مسحوق متجانس وحديثا ـ 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 استعمالا على الأخص فى صناعة الألبان والمخبوزات والحلويات. ويحتوى المحضر منها المذاب فى زيت على البكسين الطبيعى. بينما الصور المحضرة منها مذابة فى الماء تتكون أساسا 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 ـ وهو أمر متوقع بسبب الأحماض الكربوكسيليه.

الكاروثين المشيد:

يتوقف استعمال الكاروثينويد المشيد النقى فى حالة بللورية على كيفية تحضير صورة تطبيقية تصلح للاستعمال أو الحصول على وصفات تفى بالأغراض المطلوبة من حيث تدرج اللون أو التناسق وتكون على الأخص ذات درجة ثبات عالية ونادراً ماتستعمل البللورات الجافة مباشرة وذلك لصعوبه خواص إذابتها ـ لذا عادة ماتستعمل مستحضراتها فى الزيت أو منتشرة فى الماء ـ والمحضر الزيتى يتكون من محاليل أو معلقات البللورات الدقيقة للغاية فى زيت نباتى ـ 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 ـ وهذه ليست دائما 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 السطحى surface active dispersing agents أو استعمال بروتينات مثبتة مع إضافة موانع أكسدة. والمنتجات الموجودة فى الأسواق تحتوى على ١٠ ٪ كاروثينويد ـ وهى سريعة الذوبان فى الماء فى شكل منتشر عكر. وتختلف بعض هذه المركبات التشييدية فى الألوان التى تنتج منها.

*** استعمالات الكاروتينويدات:**

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

وتستعمل لذلك المستخلصات الطبيعية ـ ولكن فى أغلب الأحوال تستعمل الكاروثينوات المشيدة سواء فى قاعدة زيتية أو منتشرة فى الماء. والمستحضرات الموجودة فى قاعدة زيتية خاصة البيتاكاروتين تستعمل بكثرة فى تلوين الزبدة والسمن الصناعى والجبن والمخبوزات المحتويه على دهون ومنتجات البيض الصناعية ومنتجات المخابز والعجائن ومضافات السلطات ومنتجات الألبان البديلة والفشار. والبيتاكروتين ذو لون أصفر برتقالى يذوب فى الزيت أو ينتشر فى الماء وهو ثابت للحرارة والضوء ـ وتستعمل صور بيتاكاروتين وأبو كاروتينال وكانتا كسانتين وجميع صور الاناتو الذائبة فى الماء (نوربكسين) فى 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. ويحب 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 ـ 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 لايظهر.

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 الذهبى فى صفار البيض، وكذلك تلوين الجلد باللون الأصفر المرغوب فى الدواجن فى بعض البلاد. ويمكن استعمال ابوكاروثينويد وكانتاكساتتين لتلوين البيض. وأهم مايمكن استعماله فى هذه الحالة zeaxantin زياكسانتين من الذرة ـ كما أن ثبات القطيفة يستعمل كمصدر لمادة اللوتين lutein فى بعض البلاد.

الأسماك

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

منتجات الصحة العامة والطب:

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

نظرة مستقبلية :

يبلغ عدد الكاروتينويدات المعروفة حتى الآن مايزيد على ٦٠٠ ـ ولكن القليل منها ماهو مستعمل فى تلوين الأغذية ـ 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 ـ وغيرها من الأمراض ـ ومن المعروف أن بيتاكاروثين يعتبر الخطوة الأساسية فى تكوين فيتامين (أ).

وبجانب ذلك فإن فوائد الكاروتينويدات عموما فى التغذية أمر له مايبرره خصوصا عند إمكانية استغلال الكثير من الفوائد المحتملة لتلك التى لم تبحث بعد لهذا الغرض. وتوجد تقارير تبين أن الأشخاص ذوى المستوى المنخفض من بيتاكاروثين 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 البيتاكاروتين المباشرة فى الاستجابة للنظام المناعى. وهذا قد يبرر احتمال الزيادة المضطردة فى استعمال الكاروتينويدات.

استغلال البروتينات الكاروثينويدية :

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

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 والطفرات التى يمكن الحصول عليها. ولكن يجب أن لانغفل منافسة بيتاكاروتين المشيد لهذه المنتجات. ويستغل نوع من الخميرة الحمراء red - yeast (Phaffia - rhodozyma) كمصدر استاكسانتين لتغذية الأسماك ـ ولو أنه توجد بعض التحفظات من حيث هذا الاستعمال. وتعتبر الطحالب الدقيقة مصدرا مستقبليا اقتصاديا مناسبا لانتاج الكاروتينويدات الطبيعية الأمر الذى اهتم به كثير من الدول ـ خاصة اسرائيل واستراليا ذات الأجواء المناخية المناسبة لتربيتها فى برك صناعية مفتوحة للهواء. (راجع ما كتب عن «طحلب Dunaliella» الذى ينمو فى تركيزات عالية من الملوحة لاتستطيع غيرها من الكائنات العيش فيها والتى تعتبر عندئذ ـ كملوثات للانتاج. 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 لانتاج بيتاكاروتين فى عمليات التشييد الحيوية خاصة تحويل نوع البكتريا العادى غير المنتج لهذا المركب إلى نوع يمكنه إنتاج كاروتين من E. coli.