

ووجد أنه إذا كانت درجة الحرارة منخفضة أثناء التصنيع فإنه يمكن المحافظة على (١٠٪) من اللون. بعض أنواع الفاكهة مثل الفراولة والكريز والعنب والبرقوق الارجواني والاس وغيرها ذات ألوان حمراء إلى زرقاء أرجوانية - وهذا يتوقف على عوامل ثلاثة (١) تركيز الانثوسيانينات - (٢) نوع الانثوسيانين (٣) تأثير الصبغات المصاحبه وعموما فإن غزارة اللون ما هو إلا انعكاس لتركيز الصبغة ففي بعض أنواع البرتقال (أبو دمه) وجد أن التركيز ضعيف (١,٠٪) وفي أنواع أخرى (١,٥٪) حيث كان اللون في هذه الحالة الأخيرة غزيراً - وهذا يرجع إلى التركيز كذلك فإن نوعية الانثوسيانين له تأثير على تدرج اللون كما هو الحال في نبات الجيرانيوم القرمزي والورد الأحمر ونبات العائق.

والألوان الزرقاء الموجودة في الطبيعة (نبات العائق والقنطريون) تدوم إذا استخلصت الصبغة بواسطة أحماض مخففة. اللون الأزرق في الأجزاء الحية مرجعه قدرة بعض المركبات الموجودة في العصير الخلوي لتكوين معقدات عند درجة pH العصير الخلوي، وهذه المركبات تتحلل بسرعة عند الاستخلاص مما يعمل على إظهار الكاثون.

* الانثوسيانينات الحمراء في الطب:

تكثرت علة القلب لدى الفرد الأمريكي عن الفرد الفرنسي - حيث أن الأخير يتعاطى أضعاف الفرد الأمريكي من المشروبات الكحولية (الفرنسي يتعاطى ٨٠ لتر والامريكي ٨ لتر في العام) من العنب الأحمر - وكذلك فإن الفرنسي لا يتعرض كثيرا لانسداد الشرايين مع أن الجبن الفرنسي وتفانق الكبد تحتوي على كمية من الدهن أكثر من اللحم الأحمر الأمريكي ووجد أن العنب الأحمر يحتوي على فلافونويدات فينولية تعمل كعامل مضاد للأكسدة حيث أنها تقتنص شطر O_2 . ووجد في المعمل أن مركبات العنب الأحمر تحتوي على, resveratol epicatechin, quercitin التي تعمل على حماية LDL - cholestrin ويكفي كوبان من عصير العنب الأحمر يوميا لحصول المرء على نصف الكمية المطلوبة من الفلافونويدات.

ولاتزال الأبحاث تجرى على فائدتها في عدم ترسيب مركبات الكالسيوم في الشرايين.

البيتالينات Petalains

يوجد منها الآتي:

١ - بيتاكستينات صفراء

٢ - بيتاسيانينات حمراء حسب نوعية الاستعاضه في جزئ حامل اللون.

وجميع البيتالينات توجد في صورة جليكوزيديه glycosylated وتوجد من البيتاسيانينات - حتى الآن أكثر من ٥٠ نوعا معروفة التركيب مشتقة من الاجلوكونات بيتانيدين وايزوبيتانيدين. وأكثر البيتاسيانينات شيوعا هي الموجودة في صورة جليكوزيد البيتانيدين ويطلق عليها بيتانين كما هو الحال في البنجر والشطرنج الجليكويزيدي الأكثر شيوعا هو الجلوكوز - وبدرجة أقل شيوعا السوفورز والرامنوز. وقد تحدثت الاسله acylation في الصبغة حيث توجد مجموعة الاسيل acyl في رابطة مع شطر السكر. وأمكن التعرف على ٤٠ مشتق اسيلي acylated - أكثرها شيوعا تشمل الكيريتينك - المألونيك الكوماريك - القهويك وغيرها أما في البيتاكسانتينات فإن الاستعاضه تكون أمينيه أو أمينويه amine, amino كما هو الحال في مركب vulgaxanthin I الموجود في البنجر حيث تكون الاستعاضه بحامض الجلوتاميك - بينما في نبات التين الشوكي Opuntia - ficus - indica فإنه يحتوى على شطر برولين proline في مركب انديكاسانتين بالإضافة إلى بيتاكسانتينات أخرى تحتوى على جلوتامين glutamin، ميثونين methionene، ثيرامين tyramine، دوبا DOPA.

التوزيع:

على النقيض من الانثوسيانينات فإن البيتالينات قليلة الانتشار فيما عدا فصائل نباتيه محدودة في ذوات الفلقتين. كذلك يوجد بعضها في الفطريات (الفطر

السام Amanita) وهي تشبه الانثوسيانينات فى كونها تتراكم فى فجوة الخلية فى الأزهار والفاكهة والأوراق - وفى السيقان وفى تركيزات عالية فى الأجزاء الأرضية (البنجر) والتين الشوكى والصببار cacti وفى نبات pokeberry, cockscomb كما هو معروف فإن كلا من البنجر والتين الشوكى تؤكل طازجة أو يوجد البيتانين وهو البيتاسيانين/ بيتالين بتركيز ٧٥ - ٩٥ ٪ من مجموع محتوى البيتاسيانين والنسبة الباقية صبغات مصاحبة. واللون الأساسى الأصفر فى البنجر هى صبغات vulgaxan-tin فلجاكسانتين.

التشبيد الحيوى:

يتوقف هذا التشبيد على عدة عوامل: الضوء والحرارة وعلى مدى وجود أو غياب البادئ precursor وكذلك وجود سيتوكينين، حامض abscisic ومركبات فينولية أخرى. وأهم هذه العوامل هو الضوء - وهو ضرورى لتخليق الصبغة فى نبات الامارانشس Amaranthus ولكن ليس فى غيره (مثل البنجر). ويشجع وجود سيتوكينين (على الأخص كاينتين Kinetin تشبيد البيتالينات. غالبا عن طريق المورثات (الجينات) حتى فى الظلام.

علاقة اللون بالبناء الكيماوى:

يتأثر ثبات اللون فى البيتالينات بعدة عوامل مختلفة متداخلة مع بعضها (الحرارة، pH، O₂، النشاط المائى (Aw)، الضوء) وهذه العوامل تؤدى إلى تقلص استعمال البيتالينات كملونات للأغذية - وعموما فإن اللون الأحمر فى محاليل البيتانين لا يتغير فى pH (٣ - ٧) ولكن تحت pH (٣) يتغير اللون إلى بنفسجى. وإذا كانت (٧) يتحول إلى أزرق وهذا راجع الى تحول باثوكرومى bathromic shift فى طول موجة الامتصاص. وتصل الزرقة أقصاها فى pH (٧) وإذا كانت pH (١) يحدث إنخفاض فى غزارة اللون لذا فإنه عند التصنيع يراعى درجة pH.

والتغير فى هذه الألوان من أزرق إلى أصفر سببه القلوية والتحمؤ القلوى

للبيتانين - وعدم ثبات اللون الناتج من الحرارة هو العامل الأساسى المانع لاستعمالها فى الأغذية - كما أن للماء دخل كبير فى هدم البيتانين، وعلى سبيل المثال فعل الحرارة خاصة فى وجود O_2 أثناء التخزين أو التصنيع يشجع تحلل البيتانين تحول غير عكسى.

تشارك كل من البيتاينات والانتوسيانينات فى كونها عرضة للتحلل بمصادر الإشعاع المختلفة الأشعة فوق البنفسجية - الضوء المرأى - أشعة جاما ... الخ). وهناك مايدل على أن هذه الصبغات يحدث بها تفاعل ضوئى كيمائى يكون لعنصر O_2 دخل فيه. أيونات المعادن التى تحتويها مكونات الأطعمة كملونات من الأجهزة المستعملة فى التصنيع قد تعمل كعوامل مؤكسدة (حديد - نحاس - صفيح - الومنيوم) بتركيزات 100 / ج م تعمل على إسراع تحلل البيتانين فى محاليله المشبعة بعنصر O_2 عند pH (5) والنحاس أهمها فى التأثير. وتعمل أيونات المعادن كمانح أو مستقبل للالكترونات - وحسب أكسدتها قد تتسبب فى تلف حوامل الألوان فى البيتانين وما يتلوه من فقد اللون - وذلك بسبب التغير الذى يطرأ على البناء الكيمائى لهذه الحوامل.

وحيث أن البيتانين (البيتاينات عموما) حساسة للأكسدة فإن مواقع الأكسدة قد يكون لها تأثير فى ثبات الألوان. ولم يكن هناك أى تأثير وقائى لحامض الاسقربوط (بتركيز 100 / ج م) وعندما وصل تركيز الحامض إلى 1000 / ج م) فإن مدة بقاء الصبغة الحمراء قلت حيث أن الحامض قام بعمل مؤيد للأكسدة - كذلك فإن الفاتوكوفيرول α - tocopherol لم يكن له تأثير وقائى. وحامض الليمونيك بتركيز (10000 / ج م) كان له فائدة فى ثبات البيتانين بمقدار $1,5$ ضعف النشاط المائى A_w كان له أيضا تأثير فى ثبات اللون - كلما قلت هذه الفاعلية (مثلا من $1 - 0,7$) ازدادت درجة الثبات بمقدار أربعة أضعاف.

والنشاط المائى المنخفض ربما يعمل على زيادة ثبات البيتاينات حيث أنها تقلل حركة التفاعل أو تقلل ذوبان O_2 . وكما هو الحال مع بقية المنتجات الطبيعية فإن

الأنزيمات التي تعمل على فقدان اللون لها تأثير في ثبات البيتاينات، وهذا التأثير يتوقف، على درجة الحرارة، O_2 ، pH - وتوجد أدلة على تأثير هذه الأنزيمات في فقدان اللون كما يظهر من دراسة في أنسجة البنجر. ونشاط أنزيمات فقدان اللون يمكن توضيحه في أنسجة البنجر تحت الخلوية subcellular المستخرجة من البنجر. وهذا النشاط يوجد بدرجة ملحوظة مركزة في أنسجة البنجر ذات التركيز العالي في الصبغة أى في تلك الأجزاء من البنجر البعيدة من طبقات الأديم. ووجد أن الأنزيمات تنجذب إلى جدار الخلية. ويجب ملاحظة هذا النشاط الأنزيمى أثناء عمليات الاستخلاص والتنقية والتركيز والتصنيع، وقد تستعمل الحرارة لمنع هذا الفعل الأنزيمى التي تعمل كعوامل مساعدة للتفاعل.

الاستخلاص والتنقية:

تنص بعض التشريعات الدولية على أن الحصول على مستحضرات بيتاينات تقتصر على عصير البنجر المركز الناتج من تركيز العصير لدرجة 60 - 65٪ تحت التفريغ من الكمية الأصلية للمواد الصلبة من مسحوق البنجر الناتج من التجفيف بالبراز أو التركيز بالتجفيف التجميدى freeze drying. عادة يحصل على عصير البنجر بالعصير الهيدروليكي ثم ضغطها pressed وعصيرها للحصول على العصير بعد الترشيح، والكمية المتحصل عليها بالعمليات التقليدية من البيتاينات قد تصل إلى 50٪ من البنجر ما لم تستعمل أنزيمات النقع macerating enzymes لتسهيل عملية العصير.

وقد أمكن الوصول إلى 10٪ عصير بنجر باستخدام (أجهزة) الانتشار المستمر continuous diffusion وحيث أن المنتجات التجارية عادة تكون غير نقية فإنها تختلف في ألوانها - وهذا يتوقف على نسبة الصبغات المستخلصة وغالبا ما يصاحبها نكهة أو رائحة البنجر وطعمه. واستخلاص وتنقية البيتاينات من المستخلص النباتى الخام تختلف حسب الغرض (إجراء تحليل نوعى أو وصفى أو كمى) وتستعمل طريقة التبادل الأيونى باستعمال الراتنج الحامضية - وغالبا ما يستفاد من HPLC فى هذه الدراسات. نستخلص الصبغة الحمراء من البنجر بواسطة

الماء - كذلك يستعمل خليط من الماء والكلوروفورم والفورمالين مع إضافة كلوريد بنزالكونيوم benzalkonium ويجرى غسيل الصبغة بخليط من الميثانول وحامض الفورميك (٣ + ٢). ويستعمل حامض الكبريتيك قوة (IN) للكشف عنها في اللحوم.

ويلاحظ أنه يمكن تحويل البيتاين الأحمر الأرجواني في البنجر إلى اللون الأصفر بالاختزال، ويمكن أكسدته إلى لون أحمر ببطء إذا ترك في درجة حرارة الغرفة أو إذا كان الوسط شديد القلوية - كما يمكن استعمال PPO الموجودة في الشاي في تثبيت لون صبغات البنجر حيث أنها تعمل على تعطيل الفعل الانزيمى فى صبغات البنجر وتكوين معقدات ذات لون بني (التفاعل الانزيمى فى أوراق الشاي الخضراء ذات اللون الأخضر).

الاستعمالات والإمكانات المستقبلية:

يعود استعمال البيتاينات كملونات للأغذية إلى أواخر القرن التاسع عشر عندما استعمل عصير نبات pokeberry الذى يحتوى على البيتاين لتلوين الخمر الحمراء الأكثر قبولا لدى بعض الناس - وقد منع هذا الإجراء بسبب التشريعات التى تنظم الغش فى الأغذية.

وفى التشريع الحالى يقتصر استعمال البيتاين كملون فى المركبات أو المسحوق المتحصل عليه من المستخلص المائى للبنجر مما يجعلها مصدرا اقتصاديا مناسباً والملونات التجارية للبنجر تحتوى على ٤ و - ١٪ من الصبغة محسوبة على أنها بيتاين وعلى ٨٠٪ سكر، ٨٪ رماد، ١٠٪ بروتين وتختلف الألوان فى مستحضرات البنجر حسب احتوائها على بيتايناتين الصفراء (أى أن اللون يختلف حسب صنف البنجر ونوعيته وعمره أثناء الحصاد وطريقة استخلاص الصبغة).

ويمكن أن تزداد كمية الصبغة فى ملونات البنجر الخام إذا أمكن تخفيف القيود (أو إلغاؤها) التى تحد من استعمال الصبغات النقية. ويمكن إجراء عمليات التنقية

على نطاق تجارى صناعى بالاستفاده من طرق الفصل اللونى - وقد استعملت لتنقية مستخلصات البنجر بالتخمير استعمال فطريات *Asparagillus-niger, Candida utilis, Sacchuromyces oviformis* مما ينتج عنه مستحضرات ذات ثبات أفضل وبدون نكهه - ومستحضرات البنجر الميكروبيولوجية النقية ميكروبيولوجيا أمكن استعمالها فى مستحضرات صيدلية - ويمكن خلط البنجر مع غيرها مثل الاناتو إلى الوصول إلى لون الفراوله.

إن دراسة العوامل التى تؤثر على ثبات اللون فى صبغة البنجر يمكن الاستفادة منها فى تلوين منتجات ذات عمر أطول أو التى تستعمل فى حالة جافة أو المحفوظة فى علب بوسائل تقلل تعرضها للضوء أو الرطوبة أو مفعول O_2 أو التعرض لحرارة عالية لمدد طويلة - وإذا احتاج الأمر إلى استعمال حرارة أثناء التصنيع يمكن تقليل تحلل الصبغات بإضافة مواد ملونة بعد الانتهاء من استعمال الحرارة بوقت قصير من انتهاء العملية. وتستعمل ملونات البنجر فى الكاندى الجاف واللبان ومنتجات الألبان - الزبادى والمثلجات. والسلطات والحلويات - الكيك - الكحك - الرقائق - بدائل اللحوم - الأشربة الخفيفة.