الفصل الثانى عشر

المواد السامة الطبيعية فى الأغذية
Natural toxicants in foods

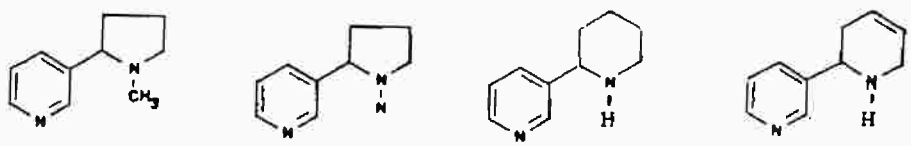
إلى جانب ما تحتويه الأغذية من عناصر غذائية أساسية للإنسان ، فإن بعض هذه الأغذية تحتوى على بعض المركبات الكيماوية السامة والضارة بصحة الإنسان ، تم تخليقها طبيعياً فى الأغذية ، حيث لم يتم إضافة أى من هذه المركبات إلى الأغذية خلال مراحل الإنتاج أو التصنيع ، التى قد يتعرض لها الغذاء . هذه المواد عبارة عن مجموعة متباينة من المركبات الكيماوية ، تختلف فى تركيبها وصفاتها وتأثيرها السام ، مثل القلويدات ، الجليكوسيدات ، السيانوجينات ، الفينولات والجليكوسينولات والأوكسالات وغيرها . كما أن بعض الدهون والسكريات والبروتينات والفيتامينات من مكونات الأغذية الطبيعية، تسبب تأثيرات سامة ، ينتج عنها بعض المخاطر الصحية فى الإنسان .

القلويدات

القلويدات alkaloids عبارة عن مركبات نيتروجينية عضوية قاعدية ، تشبه القلويات فى أتحادها مع الأحماض ، مكونة أملاح هذه الأحماض . توجد القلويدات فى جميع أجزاء النباتات ، أو فى أجزاء خاصة مثل القلف ، الجذور ، الثمار ، البذور أو الأوراق ، وتلعب دوراً هاماً فى تغذية الإنسان . توجد القلويدات الجليكوسيدية glycoalkaloides فى الخضر الباذنجانية ، مثل الطماطم ، البطاطس والباذنجان . توجد قلويدات quinolizidine فى بذور الترمس lupin seeds ، التى تستخدم كمحصول غذائى فى مناطق مختلفة من العالم ، مثل أمريكا الجنوبية . كما توجد قلويدات البيورين purine (منشطة للجهاز العصبى المركزى) فى القهوة ، الشاى ، مشروبات الكولا ، الكاكاو والشيكولاتة ، الكوينين quinine وقلويدات أخرى فى الفلفل الأسود ، الفلفل الأحمر ، الشطة chili حيث تمثل مكونات الطعم النشطة . وتعتبر قلويدات الطباق (الدخان) tobacco عاملاً أساسياً فى تحديد جودة أوراق الدخان التجارية .

أ- النيكوتين وقلويدات الطباق الأخرى :

يعتبر الطباق من المحاصيل النباتية الرئيسية فى العالم وغالباً ما تعتبر سلعة غذائية . القلويد الرئيسى فى الطباق التجارى هو النيكوتين nicotine ، يكون دائماً مصحوباً بثلاث قلويدات رئيسية أخرى وهى : نورنيكوتين nornicotine ، أناتابين anatabine وأناباسين anabasine (شكل ١-١٢) . وقد تم التعرف على أكثر من ٢٠ من المواد البيريدلية الثانوية الأخرى pyridyl substances من بين مكونات الطباق .



nicotine nornicotine anabasine anatabine

شكل (١-١٢) : القلويدات الهامة فى الطباق

التاثير السام :

أستجابة الجهاز العصبى المركزى للنيكوتين عملية معقدة . تعمل الجرعات المنخفضة كمنشط للأعصاب اللا إرداية (الذاتية) وأعصاب الحركة ، بينما تسبب الجرعات المتوسطة زيادة فى نشاط التنفس ، حركة الأوعية الدموية ونشاط القئ emetic. تؤدى الجرعات العالية إلى رعشة أو أرتجاف وتشنجات . وقد يساهم النيكوتين فى تصلب الشرايين atherosclerosis ، نتيجة التأثير على تمثيل اللبيدات . تختلف حساسية الحيوان للتأثير السام للنيكوتين من ٦ إلى ٣٠ ملليجم /كجم . عموماً ، فإن القلويدات النيكوتينية تختلف فى سميتها ، تتشابه صور النيكوتين ، نيكوتين (-) ونيكوتين (+) ، فى تأثيرها السام ، حيث أن الجرعة المميتة لنصف عدد حيوانات التجربة (LD_{50}) لكل منها متماثلة. نورنيكوتين (-) nornicotine له نشاط مماثل تقريباً لنشاط النيكوتين. نشاط نورنيكوتين (+) تبلغ حوالى ثلث نشاط النيكوتين . تبلغ جرعة LD_{50} للأناباسين (-) anabasine ٦٥٪ من جرعة LD_{50} للنيكوتين . مركب الأناباسين يسبب تشوهات خلقية فى الأجنة teratagenic ، كما يعتقد أن مركب أناتابين anatabine قد يسبب تشوهات خلقية فى الأجنة أيضاً .

وقد أشارت كثير من التقارير إلى التغيرات الفسيولوجية الحادة ، والأمراض المزمنة التى تصيب الجهاز التنفسى ، نتيجة التلوث البيئى بدخان السجائر . فى دراسة أجريت

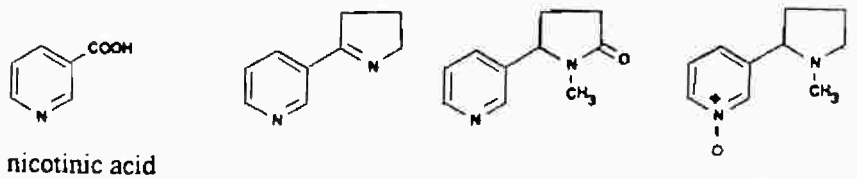
حديثاً بكلية العلاج الطبيعى بجامعة القاهرة عن تأثير التدخين على الخلايا العصبية الحركية بالنخاع الشوكى فى الإنسان ، وجد أن منذ أشعال السيجارة يأخذ رد فعل هوفمان (يمثل نشاط الخلايا العصبية الحركية بالنخاع الشوكى) فى الأنخفاض التدريجى ، حيث تصل نسبة الأنخفاض إلى ٦٦,٣٪ من رد الفعل ، أى أن القدرة الوظيفية للجهاز العصبى فى النخاع الشوكى تصبح فقط ٣٣,٧٪ من القدرة الطبيعية لها بعد حوالى ٤ دقائق من بداية التدخين ، ثم تبدأ القدرة العصبية الحركية فى أسترجاع قوتها بالتدريج . وبعد حوالى ساعة من بداية تدخين سيجارة واحدة ، لم يسترد الجهاز العصبى الحركى فى النخاع الشوكى قدرته الطبيعية ، التى تم تسجيلها قبل التدخين . ويمكن تفسير تأثير التدخين على وظائف الخلايا العصبية الحركية فى النخاع الشوكى بأن أنتقال النيكوتين من السيجارة من خلال الجهاز التنفسى إلى الدم يؤثر فى بعض مراكز المخ ، التى تسيطر على الجهاز العصبى الحركى في النخاع الشوكى ، مما يسبب أنخفاضاً فى حجم رد الفعل العصبى ويقل الأنخفاض تدريجياً بمرور الوقت بعد الأنتهاء من تدخين السيجارة ، وذلك بسبب تخلص الجسم من النيكوتين بالتمثيل الغذائى . وهناك كثير من الدراسات أجريت لأيجاد تفسيرات علمية لتأثير النيكوتين الموجود بالسجائر ، والذى ينتقل لجسم الإنسان عن طريق تدخينه للسجائر على نمو الأنشطة العصبية فى الجنين داخل الرحم أثناء تكوينه ، والتأثير على النشاط الكهربائى للقشرة المخية ، وعلى الجهازين العصبيين السمعى والبصرى، وعلى الدورة الدموية بالمخ ، وعلى المستقبلات المخية السلوك النفسى ، وعلى تكوين البروتين فى خلايا المخ ، وعلى تحمل الألم وعلى التركيز الذهنى .

المصادر :

بالرغم من أن النيكوتين من أهم المركبات المرتبطة بالطباق ، فإنه يعتبر من القلويدات الأكثر أنتشاراً ، وقد تم التعرف عليه فى ٢٤ جنس (١٢ عائلة) من النباتات . كما أنه يوجد فى الطماطم . يتراوح محتوى القلويدات الكلى للطباق من ٠,٣ إلى ٣٪ وزن جاف ، طبقاً للنوع فى الجنس ، الصنف ، الجزء من النبات ، وتأثير العوامل البيئية (أساساً توفر المياه ، نتروجين السماد ، درجة الحرارة والضوء) وغيرها من العوامل . تحتوى أوراق نبات الطباق على ١,٩١٨٪ قلويدات كلية (وزن جاف) ، يتكون من ١,٨٥٠٪ نيكوتين ، ٠,٠٣٥٪ تحتوى ، ٠,٠٢٨٪ نورنيكوتين و ٠,٠٠٥٪ أناباسين.

توجد معظم قلويدات الطباق الثانوية بتركيزات أقل من ٠,٠٠٥٪ وزن جاف، وكثيراً منها يوجد حتى بكميات أقل كنواتج غير مألوفة لعمليات التمثيل والهدم .

ينخفض محتوى النيكوتين والقلويدات الكلية فى الأوراق الخضراء قليلاً أثناء عمليات ما بعد الحصاد مثل التسوية أو التخمير curing والتجفيف . يتكون نورنيكوتين من نيكوتين ، عن طريق نقل مجموعة الميثيل transmethylation ، ويتحلل جزئياً إلى حمض النيكوتينيك (نياسين nicotinic acid (niacin عن طريق ميوسمين myosmine، (شكل ٢-١٢) ، ويحتمل أن ينتج الأناباسين والأناتابين كنواتج هدم لهذه القلويدات .



nicotinic acid (niacin) | myosmine | cotinine | oxynicotine

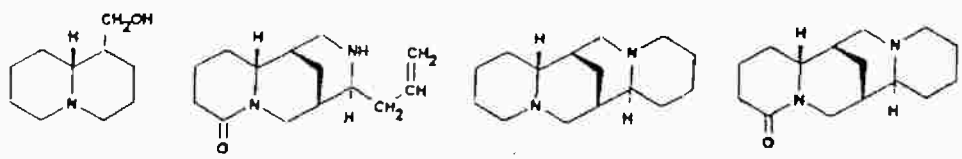
شكل (٢-١٢) : بعض نواتج تحلل قلويدات الطباق

يتناول النيكوتين أساساً عن طريق تدخين الطباق . يحتوى دخان سيجارة واحدة على حوالى ١ - ٢ ملليجم نيكوتين ، لكن قد يصل إلى ٠,١ إلى ١,٠ ملليجم فقط فى دخان أنواع السجائر المعتدلة الجديدة . أثناء حرق الطباق ، يتأكسد النيكوتين جزئياً إلى كوتينين cotinine وأوكسى نيكوتين oxynicotine (شكل ٢-١٢) ، المركب الأخير غير ثابت عند درجات الحرارة الأكثر أرتفاعاً ، ويتحلل سريعاً إلى مكونات أخرى . ينتج التحلل الحرارى للنيكوتين أيضاً سيانيد الأيدروجين hydrogen cyanide (HCN) ، يختلف وجوده فى دخان سيجارة واحدة من ٠,٠٠٤ إلى ٠,٢٧٠ ملليجم . أكاسيد النتروجين (NO) ، المتكونة أثناء أحتراق الطباق ، تتفاعل مع نواتج تحلل النيكوتين ، مسبباً زيادة فى نيتروز أمينات الطيارة volatile nitrosamines . يتكون حوالى ١,٧ إلى ١١٥ نانوجرام (ng) نيتروز أمينات طيارة من ١ جم من الطباق . يتكون نيتروز أمينات غير طيارة أساساً من نورنيكوتين nornicotine ، أناباسين وأناتابين . كما أن النيكوتين نفسه يكون مصدراً لمركبات نيتروزأمينات أثناء عملية تخمير الدخان .

ب- قلويدات الكيوينوليزيدين quinolizidine في الترمس :

الترمس من البقوليات الهامة ، يزرع منه أنواع مختلفة فى أوروبا ، أفريقيا وأستراليا. كما أن الترمس من المحاصيل الزيتية الهامة فى المناطق معتدلة المناخ . بالرغم من أن الترمس يستخدم كغذاء وعلف ، فإن السلبيات الخطيرة فى الترمس تتركز فى محتواه من القلويدات المرة والسامة ، الموجودة فى كل من النبات والبذور . كما تحتوى على عوامل سامة ومضادات تغذوية antinutritional أخرى ، تشمل نشاط مثبط ضعيف للتربسين ، سابونين saponin بكميات مماثلة لفول الصويا (١,١ - ١,٧٪) ولا يحتوى عملياً على لكتين lectin. يتراوح مستوى الفيسين vicine والكونفيسين convicine فى دقيق الترمس من ٦ - ٧٪ .

قلويدات الكيوينوليزيدين الموجودة فى الترمس تكون عادة ثنائية di ، ثلاثية tri ، رباعية tetra الحلقات . قلويدات ثنائية الحلقات : ليبونين lupinine ، ثلاثى الحلقات : أنجستيفولين angustifoline ، ورباعى الحلقات : سبارتيين sparteine، لوبانين lupanine (شكل ٣-١٢) . توجد قلويد اللوبانين رباعى الحلقات ومشتقاته الهيدروكسيلية ، استراته مع أحماض البنزويك benzoic ، سينامك cinnamic ، أنجليك angelic وغيره من الأحماض فى معظم أنواع الترمس ، حيث يوجد حوالى ٧٠ مركب مختلف . يختلف تركيز هذه القلويدات أختلافاً كبيراً بين أصناف الترمس .



شكل (٣-١٢) : القلويدات الرئيسية فى الترمس

التأثير السام :

تسبب قلويدات الكيوينوليزيدين قلق malaise ، غثيان ، خلل فى التنفس ، اضطراب الرؤيا ، عرق غزير ، ضعف مستمر أو أغماء coma . تختلف سمية القلويدات بدرجة كبيرة ، حيث يكون الليوبانين lupanine والسبارتيين sparteine ، أكثر

القلويدات الموجودة فى الترمس سمية . تناول جرعة تتراوح بين ١١ - ٢٥ ملليجم /كجم قلويدات الترمس عن طريق الفم ، قد يؤدى إلى مضاعفات خطيرة . تناول ٦٠ جرام دقيق ترمس ، يحتوى على أقل من ٠,٠٢٪ قلويدات ، يومياً لا يؤدى إلى أى تغيرات هامة فى الدلائل الفسيولوجية الرئيسية فى الدم .

المصادر :

يختلف محتوى بذور الترمس من القلويدات ، طبقاً لعدة عوامل وراثية وبيئية . محتوى القلويدات فى الأنواع المرة قد يصل إلى ٢ - ٣٪ . تعتمد الصناعة أساساً على الأصناف الحلوة sweet ، التى تحتوى على أقل من ٠,٠٢٪ قلويدات ، ومع ذلك فقد وجد أن الأصناف الحلوة قد تختلف فى محتوى القلويدات حيث تصل إلى ٢٪ .

نظراً لأن قلويدات الترمس قابلة للذوبان فى الماء ، فإنه يمكن إزالة المرارة من بذور الترمس بواسطة النقع soaking والغليان boiling . وقد وجد أن نقع بذور الترمس فى الماء (١ : ٥ وزن/وزن) لمدة ٥ ساعات ، غليان لمدة ٣٠ دقيقة ، غسل البذور المطبوخة بماء جارى لمدة ٤٨ ساعة ، يؤدى إلى التخلص الكامل تقريباً من القلويدات . الدقيق المحضر من البذور الخام ومن البذور الخالية من المرارة يحتوى على مستوى من القلويدات يصل إلى ١,٥٢ و ٠,٠١٪ ، على التوالى .

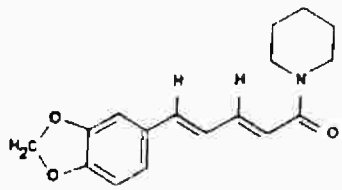
يستخلص جزء ثانوى من قلويدات بذور الترمس مع الزيت المستخلص بالطرق التقليدية بالهكسان ، يتبقى الجزء الرئيسى من القلويدات فى كسب الترمس الخال من الزيت . تساعد التنقية على التخلص من القلويدات المتبقية فى الزيت ، حيث تنخفض القلويدات من ٠,١٤٪ فى الزيت الخام إلى ٠,٠٠٠٥٪ فى الناتج النهائى .

جـ- البيرين piperine والقلويدات المرتبطة :

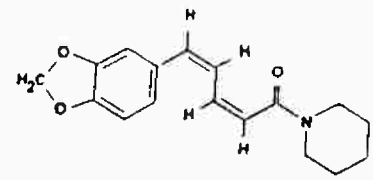
البيرين piperine مركب شديد الحرافة ، وقد تم عزله من ثمار الفلفل الأسود(*Piper nigrum*) ، ثم عزل بعد ذلك من أنواع مختلفة من الفلفل ونباتات أخرى. والبيرين ، عبارة عن بيريدين أميد piperidine amide لحمض البيريك piperic acid ، عادة يكون مصحوب بثلاث مشابهات isomers أخرى (شكل ٤-١٢) ، يطلق عليها تشافسين chavicine، أيسوتشافسين isochavicine وأيسوبيرين isopeperine، التى تتميز بحرافية قليلة أو عديم الحرافية . توجد مركبات طعم نشطة أخرى مماثلة فى التركيب البنائى كمكونات كيمائية لثمار الفلفل .

التأثير السام :

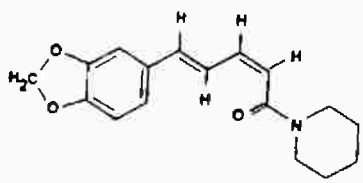
البيرين منبه للجهاز العصبى المركزى ، ويحتوى على نشاط ضعيف مضاد للحمى، ونشاط طفرى ضعيف . تسبب التركيزات المرتفعة من البيرين أضراراً لأنسجة الرئة ويخفض من ضغط الدم ومعدل التنفس . مشتقات البيريدين الأخرى ، وكذلك البيريدين، لها تأثير مهيج (مثير) irritant ، مضاد للميكروبات antimicrobial ومبيد للحشرات insecticidal . تحلل البيرين قلوياً يعطى أملاح حمض البيريك والبيريدين . تحت ظروف حامضية ضعيفة عند ٣٧°م يتفاعل البيرين مع النيتريت ويكون نيتروز أمينات مسرطنة carcinogenic nitrosamines.



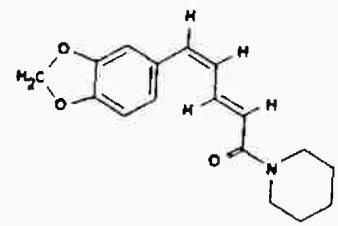
piperine



chavicine



isopiperine



isochavicine

شكل (٤-١٢) : البيرين ومشابهاته

الفلفل الأسود black paper ، من البهارات الشائعة الأستخدام فى جميع الأغذية المطهية فى جميع أنحاء العالم ، متوسط أستهلاك الفرد من الفلفل الأسود حوالى ٢٨٠ ملليجم /فرد/يوم . يحتوى الفلفل الأسود على مستويات منخفضة من السافرول والتانينات وكذلك كميات كبيرة من البيريدين piperidine ، كما يحتوى على ٧ مركبات أخرى على الأقل والتى قد تكون محفزة للأورام السرطانية .

وقد دلت التجارب التى أجريت على تغذية الفئران حديثة الولادة mice بكميات كبيرة من الفلفل الأسود ، أن الفلفل الأسود من المواد المحفزة لتكوين الأورام فى هذه الفئران . ومع ذلك ، فقد وجد أن التغذية على ٥ - ٢٠ ضعف الكمية العادية التى يتناولها الإنسان ، ليس لها تأثير على النمو ، كفاءة التغذية ، وزن العضو أو مكونات الدم فى حيوانات المعمل . بالإضافة إلى العوامل المحفزة للسرطان فى الفلفل الأسود ، فإن

الفلفل الأسود والأحمر يزيد بدرجة كبيرة من حامض المعدة ، أفراز البيسين وفقد البوتاسيوم . كما أن الفلفل يمكن أن يسبب نزيفاً ضئيلاً فى الطبقة المبطنة للمعدة ، وفى بعض الأفراد قد يكون النزيف شديداً .

المصادر :

يصل تركيز البيرين فى ثمار الفلفل الأسود إلى الحد الأقصى قبل النضج مباشرة ، لذلك تتميز منتجات الفلفل الأخضر المحضر من الثمار غير الناضجة بمحتوى مرتفع من البيرين . الفلفل الأبيض الذى يتم تحضيره من الثمار الناضجة ذات طعم قوى ، ومحتواه من البيرين أقل . نظراً لأن القشرة تزال أثناء عملية التصنيع ، وأن البيرين يتركز فى الأندوسبرم لثمار الفلفل ، فإن الفلفل الأبيض يتميز بمحتوى مرتفع جداً من البيرين .

يمثل البيرين ٩٠ - ٩٥٪ من القلويدات الموجودة فى الفلفل الأسود . فمثلاً يتميز فلفل سيريلانكا بمحتوى مرتفع جداً من البيرين (٧-١٥٪) ، والذى يبلغ ٢ - ٦ أضعاف محتوى الفلفل الهندى التجارى ، يحتوى النوع الماليزى والأنواع الأخرى على ٢ - ٧٪ بيرين . يتراوح محتوى مستخلصات الفلفل من البيرين من ٢٧ إلى ٧٢٪ .

د- القلويدات الجليكوسيدية :

القلويدات الجليكوسيدية glycoalkaloids (GA) عبارة عن سموم طبيعية توجد فى الخضر الباذنجانية مثل البطاطس ، الطماطم والباذنجان .

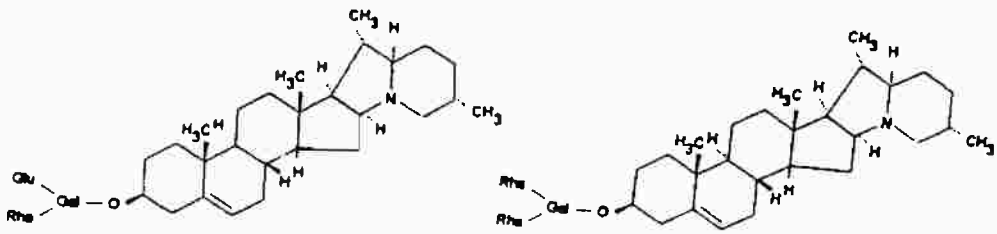
١ - القلويدات الجليكوسيدية فى البطاطس :

لوحظ أنتشار داء الأستسقاء dropsy (تجمع السوائل فى المفاصل) بين سكان الهضاب فى أسكتلندا ، الذين تناولوا كميات كبيرة من البطاطس فى مجاعة عام ١٧٨٢ . كما حدث نفوق عدد كبير من حيوانات المزرعة بعد تناولها عروش ، قشور ونفايات البطاطس . وقد حدثت حالات مرضية شديدة فى الإنسان ، وكذلك حالات وفاة فى الإنسان فى أنحاء متفرقة من العالم ، نتيجة تناول بطاطس يشوبها اللون الأخضر greened potatoes وبطاطس صغيرة الحجم sprout . وقد وجد فيما بعد أن ذلك يرجع إلى مواد سامة توجد طبيعياً فى البطاطس ، تعرف بالقلويدات الجليكوسيدية (GA) يطلق عليها سولانين solanine . يتكون السولانين من مركبين رئيسين ينتميان إلى سلسلة السولاندين solanidine وهما α-chaconine, α-solanine (شكل ٥-١٢)، وقد تم التعرف عليهما فى منتصف القرن العشرين . يصل تركيز هذين المركبين فى

الأصناف التجارية إلى ٩٥٪ من المحتوى الكلى لقلويدات GA . ويمثل solanine- من ٢٨ – ٥٧٪ من السولانين . أحياناً توجد صور , المحتوية على سلاسل كربوهيدراتيه أقصر ، كما توجد أحياناً سولانين مرة bitter فى بطاطس تحتوى على مرارة.

التأثير السام :

سجلت كثير من حالات تسمم بقلويدات GA أصابت كل من حيوانات المزرعة والحيوانات الأليفة ، ترجع إلى أنواع مختلفة من نباتات العائلة الباذنجانية. كما شاركت قلويدات البطاطس ، التى تعرف بالسولانين ، فى بعض حالات التسمم فى الإنسان . تشمل أعراض التسمم (فترة الحضانة ٢ – ٢٠ ساعة) غثيان ، قئ ، أسهال ، تقلصات شديدة فى المعدة ، صداع وزغللة .



(Glu, glucose; Gal, galactose; and Rha, rhamnose)

شكل (٥-١٢) : مركبات السولانين الرئيسية فى البطاطس

فى ضوء التجارب على حيوانات المعمل ، فإن السولانين له نوعان من التأثيرات السامة . التأثير الأول يرتبط بتثبيط أنزيمات cholinesterases فى الدم والمخ ، بينما يتعلق التأثير السام الآخر بحدوث أضراراً لأغشية القناة الهضمية وغيرها من الأغشية. يحدث نزيف وتحلل خلايا الدم الحمراء نتيجة التعرض لجرعات مرتفعة من هذا التوكسين. لا توجد معلومات عن قدرة هذه المواد على إحداث أوراماً سرطانية . كما أن هذا التوكسين قد يسبب تشوهات خلقية فى الأجنة عند تركيزات مرتفعة . وقد وجد أن الحدود القصوى الآمنة upper safety limits المقبولة على نطاق واسع هو ٢٠٠ ملليجم/ كجم (ميكروجرام /جم) من البطاطس الكاملة الخام (غير منزوعة القشرة) .

المصادر :

توزيع السولانين فى نبات البطاطس غير متجانس ، حيث تحتوى الأجـزاء النشـطة (ميتابولزميا) على أعلى تركيزات ، حيـث يصـل الـتركيز إلى ٥٠٠ ملليجـم /كجـم وزن طازج فى الزهور ، ١,٩٥ إلى ٤,٣٦ ملليجم /كجـم فـى البطـاطس الصغـيرة. جـدول (١-١٢) يبين توزيع السولانين فى درنات البطاطس .

ينخفض محتوى السولانين فى الدرنات تدريجياً فى أتجـاه مركـز الدرنـات ، يوجـد آثار فقط من السولانين فى شرائح أخذت من مسافة ٣ - ٤ ملم تحت السطح . تركـيز السولانين ، فى معظم الأصناف التجارية فى جميع أنحاء العالم ، لا تزيد عن ٢٠٠ ملليجم /كجم . ومع ذلك فقد لوحظ مستويات مرتفعة جداً مـن السـولانين تصـل إلى ٣٥٠ ، ٦٥٠ ملليجم /كجم فى درنات تم حصادها فى كنـدا وأمريكـا ، علـى التـوالى ، وقـد تم سحبها سريعاً من الأسواق فى هذه الدول .

جدول (١-١٢) : توزيع السولانين فى درنات البطاطس .

أجزاء الدرنة	محتوى السولانين (ملليجم/ كجم وزن طازج)
الدرنة كاملة	٧٥
القشور (٢ - ٣٪ من وزن الدرنة)	٣٠٠ - ٦٠٠
القشور (١٠ - ١٥٪ من وزن الدرنة)	١٥٠ - ٣٠٠
القشور والعيون (قطر ٣ ملم)	٣٠٠ - ٥٠٠
اللحم (الدرنة بعد التقشير)	١٢ - ٥٠
القشور من الدرنات المرة	١٥٠٠ - ٢٢٠٠
الدرنات المرة كاملة	٢٥٠ - ٨٠٠

الظروف البيئية ، مثل المناخ ، ونـوع التربـة ورطوبـة التربـة ، وكذلـك المعـاملات الزراعية التى تشمل التسميد واستخدام المبيدات ، وقت الحصاد ...، تؤثـر بدرجـة كبـيرة على مستوى السولانين . تعريض الدرنات لضوء الشـمس أو تلـف ميكـانيكى والإصابـة بالأمراض ، قد يؤدى أيضاً إلى زيادة محتوى السولانين . ويلاحظ أن هناك أختلاف كبـير فى محتوى السولانين فى الصنف الواحد خلال فصول الزراعة المختلفـة . توجـد أختـلاف أيضاً فى هذه السموم فى الدرنات المختلفة فى النبات الواحـد . درنـات المواسـم البـاردة تحتوى على مستويات أعلى من السولانين . الدرنات الصغيرة غير الناضجـة تحتـوى علـى

مستويات أعلى من السولانين ، ويعزى ذلك أساساً إلى أن هذه المواد يتم تخليقها فى المراحل المبكرة من النمو .

تعريض البطاطس إلى الضوء يؤدى إلى ظهور صبغات خضراء green pigments على سطح الدرنات ، نتيجة تكوين الكلوروفيل . ظاهرة تكوين اللون الأخضر تكون مصحوبة بمستويات مرتفعة من السولانين . زيادة المحتوى من السموم يرتبط بشدة الأضاءة وكذلك مدة التعرض للضوء . وقد وجدت مستويات مرتفعة من السولانين تصل إلى ٢٠٠ ملليجم /كجم فى الدرنات ، التى تم تعريضها إلى ضوء الشمس لمدة ٦ ساعات ، حيث كان المحتوى الأولى للدرنات قبل المعاملة (٥٠ ملليجم /كجم) . كما أشار كثير من البحوث إلى زيادة سريعة فى السولانين نتيجة التعرض للضوء . تصل كمية السولانين إلى ٤٥٠ ملليجم /كجم ، عندما تترك الدرنات فى الحقل عند درجات حرارة منخفضة لمدة ٧٢ ساعة. جميع هذه العوامل تشجع من تكوين السولانين .

إزالة قشور الدرنات يؤدى إلى فقد جزء كبير من السولانين . يعتمد التأثير النهائى ليس فقط على نسبة القشور إلى وزن الدرنات الكامل (استخدام التقشير اليدوى المنزلى يسبب ١٠ - ١٥٪ نقص فى الوزن) ، ولكن أيضاً على المحتوى الأصلى من السولانين . فى ضوء الدراسات فى هذا المجال ، وجد أن ٤ - ٤٠٪ فقط من المحتوى الأصلى من السولانين يبقى فى الدرنات المقشرة (المنزوعة القشرة) ، لكن هذه النسبة تكون أعلى كثيراً إذا كانت درنات البطاطس تحتوى على كميات أكبر من السولانين .

وقد تم دراسة ثبات السولانين أثناء عمليات القلى ، الخبيز baking ، الميكروويف والغليان ، ووجد أن السولانين يكون ثابتاً فى جميع هذه المعاملات ما عدا القلى ، حيث يحدث فقد بسيط . كما لوحظ زيادة محتوى السولانين فى شرائح البطاطس المقلية (من ٤٠ إلى ١٥٠ ملليجم /كجم فى منتجات البطاطس المقشرة ، ومن ٤٠ إلى ٢٥٠ ملليجم /كجم فى البطاطس غير المقشرة) ، التى تعزى إلى فقد الرطوبة من المادة الخامة أثناء عملية القلى .

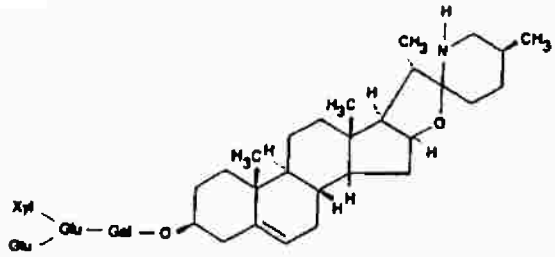
البطاطس المطهية بدون نزع القشرة تحتوى على سولانين بتركيزات أعلى ، مقارنة بالبطاطس المطهية منزوعة القشرة السطحية .عندما يتم قلى مكعبات البطاطس عند ١٥٠°م لمدة ٥ دقائق ، فإنه لا يحدث تغيير فى محتوى السولانين ، لكن عند ١٧٠°م يحدث أختلافاً كبيراً فى محتوى البطاطس من السولانين (٦٩,٧ إلى ٩٨,٦٪ للـ α-chaconine و ٦٥,٧ إلى ٨٨,٨٪ للـ α-solanine) . وقد أقترحت درجات

حرارة حول ١٧٠°م كدرجة حرجة لتحلل كل من α-chaconine و α-solanine . وقد أنخفض محتوى α-chaconine بمقدار ٣٥٪ بعد ١٠ دقائق عند ٢١٠°م، بينما أنخفض محتوى α-solanine بمقدار ٤٠٪ .

٢- القلويدات الجليكوسيدية فى الطماطم :

منذ أكثر من ٥٠ سنة تم التعرف على توماتين tomatine التى تعطى صفات مثبطه للميكروبات antimicrobial properties للعصير الناتج من نباتات الطماطم . ومنذ ذلك التاريخ ، فقد كانت هناك محاولات لربط مستوى التوماتين بمقاومة النباتات للأمراض. ألفاتوماتين-tomatine من القلويدات الجليكوسيدية glycoalkaloids (GA) التى تتكون فى الطماطم (شكل ٦-١٢) ، ويعتبر المادة السامة الرئيسية فى الطماطم . تناول الخنازير نباتات الطماطم الخضراء أدى إلى إصابتها بالمرض أو الوفاة . مركب ألفاتوماتين له صفات المضادات الحيوية ، حيث يثبط بعض الميكروبات ، كما أنه سام لكثير من الكائنات الحية . التوماتدين tomatidine عبارة عن المركب الرئيسى فى ألفاتومانين . حقن الفئران بالتوماتدين كان أكثر سمية عن المركبات GA الأصلية . يوجد حوالى ٣٦٠ ميكروجرام /جم من ألفاتوماتين فى ثمار الطماطم الحمراء ، ٤٥٠ ميكروجرام /جم فى الثمار الصفراء ، ٨٧٠ ميكروجرام /جم فى الثمار الخضراء . لم تختبر ألفاتوماتين والتوماتدين من حيث سميتها وتكوين أوراماً سرطانية . يوجد قصور فى المعلومات المتاحة عن سمية التوماتين الموجودة فى الطماطم غير الناضجة . والتوماتين مماثل للسولانين حيث يتميز بنشاط سطحى surfactant.

يرجع التأثير السام للتوماتين إلى أرتباطه بأسترولات الأغشية 3-β-hydroxy sterols (مثل الكوليسترول) ، وبالتالى عدم ثبات ليبدات الأغشية . وما زالت الأبحاث جارية لمعرفة المخاطر التى يتعرض لها الإنسان نتيجة تعرضه للتوماتين . يوجد التوماتين فى جميع اجزاء نبات الطماطم ، ما عدا البذور الكامنة ، كما يوجد أعلى مستوى من التوماتين فى أوراق الزهور والثمار الحديثة ، حيث توجد أختلافات كبيرة فى محتوى التوماتين . على عكس البطاطس ، فإن تكوين GA فى الطماطم ظاهرة مؤقتة ، وأن مستويات التوماتين المرتفعة التى قد تسبب مخاطر صحية للإنسان مرتبطة بالمراحل المبكرة من النمو .



α-tomatine (Glu, glucose; Gal, galactose; Xyl, xylose)

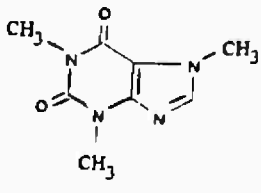
شكل (٦-١٢) : قلويد ألفاتوماتين فى الطماطم

٣- القلويدات الجليكوسيديه (GA) فى الباذنجان :

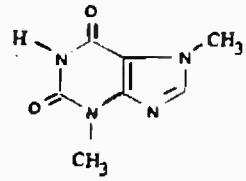
مركبات GA الرئيسية فى الباذنجان هى لوبيمين lubimin . كما يوجد قلويد سولاسودين solasodine فى الباذنجان وغيره من الأغذية النباتية . وقد وجد أن السولاسودين يسبب تشوهات خلقية فى أجنة قرود Hamster . وقد أشار بعض الباحثين أن السولاسودين لا يسبب تشوهات خلقية فى أجنة الفئران ، ولكن الباحثين فى روسيا وجدوا أن السولاسودين يسبب تسمم الأجنة وكذلك تشوهات خلقية فى أجنة الفئران عند تركيز ٥ - ١٠ ملليجم /اليوم ، بينما السولانين ليس له تأثير عند ٥ ملليجم /اليوم .

هـ- قلويدات البيورين :

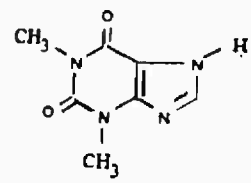
توجد قلويدات البيورين purine alkaloids فى المشروبات مثل القهوة ، الشاى وأعشاب الشاى المختلفة ، الكولا ، الكاكاو والشيكولاتة ، وكذلك فى كثير من مستحضرات الأدوية . قلويدات البيورين عبارة عن مشتقات الميثيل لمركبات زانثين xanthine . وأهم هذه القلويدات الكافيين caffeine (ثلاثى ميثيل الزانثين trimethylxanthine) ، الذى يوجد فى حوالى ٦٠ جنس من النباتات . هذا القلويد يكون مصحوباً بمركبات theobromine و theophylline و paraxanthine ، methylxanthine ، heteroxanthine (شكل ٧-١٢) و methyluric acid التى تعتبر قلويدات ثانوية ، بإستثناء الكاكاو والشيكولاتة .



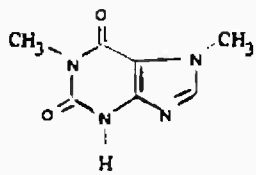
caffeine



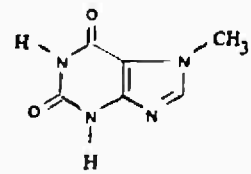
theobromine



theophylline



paraxanthine



heteroxanthine

شكل (٧-١٢) : قلويدات البيورين الهامة

التأثير السام :

يستخدم الكافيين caffeine على نطاق واسع فى الأدوية . وهناك وفرة فى المعلومات عن الكافيين ، ويوجد تعارض واضح فى كثير منها بالنسبة للتأثير الفسيولوجى، السمية والأرتباط بأمراض شرايين القلب . فى الجرعات الصغيرة (أقل من ٣ ملليجم /اليوم) يعمل الكافيين كمنشط للجهاز العصبى المركزى ومدر للبول diuretic. الجرعات العالية قد تسبب تأثيرات هرمونية عصبية neuroendocrine ، والجرعات العالية جداً قد تسبب تشوهات خلقية فى الأجنة teratogenic effect. مركب الثيوبرومين theobromine وثيوفيلين theophylline منشطات بدرجة أقل ، ومدرة للبول بدرجة أقوى من الكافيين . وقد وجد أن theobromine لا يسبب تشوهات خلقية فى الأجنة .

وقد أشارت بعض الدراسات أن الكافيين يثبط من أصلاح DNA تحت بعض الظروف ، كما وجد أن الأفراد الذين يتناولون القهوة بكثرة (مدمنى القهوة) أكثر عرضة للإصابة بالسرطان فى المبايض ، المرارة ، الأمعاء الغليظة والبنكرياس . يرجع التأثير المنشط السريع للكافيين إلى سرعة أمتصاصه ، حيث يصل الكافيين إلى أعلى تركيز له فى الدم بعد نصف ساعة من التناول . يصل الكافيين بسهولة إلى جميع الأنسجة ، ويؤثر على كثير من الأجهزة . يختلف درجة مقاومة الأفراد للكافيين ، بعض الأفراد لا يتأثر بالكافيين ، بينما البعض الآخر حساس جداً للكافيين . فقد وجد أن الكافيين مدر للبول diuretic

وقد يسبب حرقة فى فم المعدة heart burn ، أضطـراب فـى المعـدة وأسـهال ، كمـا أن الكافيين منشط ويقلل من الخمول ويزيد من معدل التمثيل الغذائى .

تناول الكافيين حتى ٢٠٠ ملليجم يزيد من اليقظة ، يساعد على التفكـير والقـدرة على حل المشاكل . قد يسبب الكافيين عند مسـتويات ٢٠٠ - ٥٠٠ ملليجـم صـداع ، عصبية ، رعشـة (أرتجـاف) ، تهيـج. عنـد مسـتويات أعلـى تظهـر أعـراض داء الكـافيين caffeinism ، حيث يسـبب الكـافيين أضطـراب الحـواس . قـد يصـاب مدمنـى القهـوة بإنفصام الشخصية وأحباط وقلق . الأطفال الذين يتنـاولون القهـوة كثـيراً مـن المحتمـل أن يكونوا ذات نشاط زائد hyperactive .

وقد وجد أن الكافيين له نشاط طفرى ، حيث تتكون طفـرات معمليـاً in vitro مع مستويات من الكافيين تعادل أكثر من ٢٥ فنجان من القهوة فى اليـوم ، لكـن التأثـير على الحيوانات الكبيرة غير مؤكد . يجب علـى السـيدات الحوامـل والمرضعـات الحـد مـن تناول الكافيين ، حيث أن الكافيين يمر مـن خـلال الأغشـية الثدييـة ويوجـد فـى لـبن الأم ويؤثر على الطفل الرضيع .

تساهم القهوة والكافيين فى أنواع مختلفة من السرطان . وتدل الدراسـات الوبائيـة الحديثة على أنه لا توجد علاقة بين أستهلاك القهوة والسرطان فى أى عضو فى الجسـم ، بما فيهـا البنكريـاس ، بينمـا تـدل بعـض الدراسـات علـى وجـود علاقـة بـين القهـوة والكوليسترول وأمراض القلب . تأثير شرب القهوة على أمراض الشريان التـاجى مـازالت غير مؤكـدة ، ويجـب تقليـل تنـاول الكـافيين بقـدر الأمكـان بصـرف النظـر عـن مصـدر الكافيين.

المصادر :

يوجد الكافيين طبيعياً فى أكثر من ٦٠ نوع من النباتات منهـا القهـوة ، الشـاى ، الشـيكولاتة والكـولا . الكـافيين ونواتـج هدمـه (ثيوبرومـين theobromine وثيوفيلـين theophylline) مع تراى جونيلين trigonelline فى حبوب القهوة الخضـراء ، تشـتق من الثمار الناضجة لشجيرة القهوة .

تتأثر النسبة بين هذه القلويدات بكثير من العوامل المختلفة . تسخن حبوب القهوة الخضراء أثناء التحميص ، إلى درجة حـرارة تصـل إلى ٢٠٠ إلى ٢٥٠°م لمـدة ٢٠ - ٣٠ دقيقة . لا يتغير الكافيين كثيراً أثناء التحميص على عكس تراى جونيلين trigonelline .

قد يحدث فقد قليل للكافيين بالتسامى sublimation . يتحلل تراى جونيلين إلى حامض النيكوتينيك nicotinic acid (نياسين niacin) وبيريدينات طعم نشطة طيارة volatile flavor-active pyridines . تستخدم نسبة تراى جونيلين إلى الكافيين كدليل على درجة التحميص . متوسط محتوى الكافيين فى القهوة المحضرة منزلياً حوالى ٨٠ ملليجم فى الفنجان ، ولكن قد يختلف طبقاً لنوع القهوة.

تحتوى القهوة المنزوعة الكافيين وسريعة الذوبان على مستويات منخفضة من الكافيين ، وكذلك القهوة المحضرة من حبوب منزوعة الكافيين (١,٧ و ١ - ٦ ملليجم /١٠٠ مل على التوالى) . تحتوى القهوة سريعة الذوبان على ٢٩ - ٩١ ملليجم ، القهوة المغلية percolated على ٣٧ - ١٣٢ ملليجم ، والقهوة المرشحة filtered على ٩٣ - ١٢٧ ملليجم كافيين / ١٠٠ مل . يتأثر أنتشار الكافيين من مسحوق القهوة بحجم الدقائق ، درجة الحرارة ومدة الأستخلاص . للحصول على مستخلص أكثر تركيزاً، فإن الأرتفاع فى درجة الحرارة تكون أكثر كفاءة عن إطالة فترة الأستخلاص .

أوراق نبات الشاى تحتوى على أكثر من ٢٪ وزن جاف كافيين ، وأقل من ٠,٢٪ ثيوبرومين theobromine . يوجد الثيوبرومين فقط فى الأوراق الحديثة ، ويوجد آثار من الثيوفيلين theophylline فى الشتلات seedlings . أثناء إنتاج الشاى الأخضر green tea (الشاى الصينى) ، وصناعة الشاى الأسود black tea يتكون dimethylxanthines (الثيوبرومين والثيوفيلين) وقلويدات بيوريين أخرى ، جزئياً كنواتج هدم للكافيين . تحدث زيادة طفيفة فى الكافيين نتيجة تحلل الأحماض النووية . يعطى كوب من الشاى نصف إلى ثلث قلويد الكافيين فقط ، الذى يمكن الحصول عليه من كوب قهوة من نفس الحجم. يستخلص الكافيين بدرجة أسرع عن الثيوبرومين . محتوى الشاى من الكافيين (أكياس أو سائب) يتراوح بين ٨ إلى ٤٢ ملليجم /١٠٠ مل طبقاً لفترة التخمير ، بينما الشاى المنزوع الكافيين يحتوى على ٠,٥ - ١,٥ كافيين /١٠٠ مل .

محتوى القلويدات الكلية فى بذور الكاكاو غير المحمصة ، وبذور الكاكاو المنزوعة الدهن يصل إلى ٠,٧ إلى ٣,٢٪ ، ١,٤ إلى ٤,٥٪ وزن جاف ، على التوالى ، يوجد الثيوبرومين - القلويد الرئيسى- عند مستويات ٠,٦ إلى ٣,١٪ ، ١,١ إلى ٤,٢٪ على التوالى ، وتركيزات الكافيين ٠,٠٢ إلى ٠,٥٪ ويصل إلى ٢,٤٪ وزن جاف ، على التوالى. قلويدات بذور الكاكاو لا تتحلل أثناء المعاملات . تحتوى مشروبات الشيكولاتة

على ٢٦ - ٤٤ ملليجم ثيوبرومين و ١ إلى ٢٥ ملليجم كافيين /١٠٠ مل ، يمثل الثيوبرومين حوالى ٩٧٪ من methylxanthines ، ويوجد الثيوفيلين بمستويات غير محسوسة . لبن الشيكولاتة والشيكولاتة المطبوخة تحتوى على حوالى ٢٠ إلى ١١٢ ملليجم كافيين لكل ١٠٠ جم .

المشروبات غير الكحولية softdrink يتم تصنيعها مع مراقبتها بدقة ، حتى يكون محتواها من الكافيين موحد وثابت . يتراوح محتوى الكافيين للمشروبات غير الكحولية من حوالى ٥ إلى ٢٠ ملليجم /١٠٠ مل و ٠,٠١ - ٠,٤ ملليجم /١٠٠ مل فى مشروب كولا دايت . الكافيين فى المشروبات غير الكحولية والغازية تكون ثابتة بدرجة كبيرة أثناء فترة التخزين .

السابونينات

السابونينات saponins مجموعة من جليكوسيدات غير متجانسة heteroglycosides ، حيث تتميز بتكوين رغوة مع الماء ، وقد أستخدمت قديماً فى عمليات التنظيف مثل الصابون ، الذى أشتق منه الأسم . توجد السابونينات أساساً فى النبات ، كما يوجد فى عدد من الحيوانات البحرية . تحتوى أكثر من ١٠٠ عائلة نباتية على السابونين ، الذى يوجد بصفة عامة فى صورة مخاليط معقدة ، تختلف فى التركيب البنائى ، الكمية ، الصفات الحسية والأنشطة الفسيولوجية . عدد قليل من النباتات التى تحتوى على السابونين تستخدم فى اغذية الإنسان ، بعضها توابل ، أعشاب أو نباتات طبية، حيث تستخدم بكميات ضئيلة .

السابونينات مركبات كيماوية متنوعة ، تشترك فى بعض الصفات مثل الطعم المر، صفات مواد التنظيف والقدرة على إذابة خلايا الدم الحمراء ، وتتفاعل مع أحماض الصفراء bile acids والكوليسترول وغيرها بالإسترويدات steroids الأيدروكسيليه. تتكون السابونينات من سابوجينول sapogenol أو سابوجنين sapogenin الذى يرتبط عموماً بسكريات الأربينوز L-arabinose ، زيلوز D-xylose وحمض جلوكورنيك D-glucuronic acid ، وقد يرتبط بعضها بمجموعة acetyle . غالباً ما تتكون السلسلة الجانبية من ٢-٥ وحدات من السكر .

التأثير السام :

كان يعرف السابونين فى الماضى كأحد مكونات الغذاء السامة ومن المضادات التغذوية antinutritional ، التى تؤثر أيضاً على الصفات الحسية للأغذية ، مثل المرارة والتاثير القابض . بعض السابونينات سامة ، ولكن معظمها غير سام .

تمتص السابونينات بدرجة بطيئة جداً من القناة الهضمية فى الطيور والثدييات ، لكن قد تؤثر على أمتصاص وهضم مكونات أخرى ، وكذلك تمثيل البروتينات، الليبيدات، السكريات والعناصر المعدنية . السابونينات من المكونات التى تتميز بنشاط سطحى قوى وصفات المواد المنظفة ، وقد تتفاعل مع الأغشية المخاطية لغلاف الخلايا (مسبباً تغيير فى النفاذية أو فقد الأنزيمات المرتبطة بغلاف الخلية) ، أو مع مكونات الأغشية membrane مثل الكوليسترول ، وبالتالى تؤثر على أمتصاص الكوليسترول . كما قد تتفاعل السابونينات مع أحماض الصفراء (مكوناً تجمعات جزيئية فى شكل دقائق) ويثبط أمتصاصها ، التى ترتبط بتمثيل الكوليسترول وبالتالى تصبح من المواد النشطة فى منع أمراض شرايين القلب . الجرعات المرتفعة جداً من السايوتينات قد تسبب إلتهابات وأضراراً فى الأمعاء ومن خلالها تصل إلى مجرى الدم ، وقد يؤدى ذلك إلى أضرار فى الكبد ، إذابة خلايا الدم الحمراء ، فشل الجهاز التنفسى ، تشنجات وغيبوبة . التأثيرات السامة للسابونيات في حيوانات الدم البارد (مثل الحشرات ، السمك ، الثعابين) معروفة منذ زمن بعيد .عموماً فإن التركيزات المنخفضة من السابونين غير ضارة لحيوانات الدماء الدافئة ، حيث أن ميكروبات الأمعاء تتلفها ، كما أن بلازما الدم تبطل مفعولها .

المصادر :

يعتبر السابونينات الموجودة فى فول الصويا ، وتعرف بسابونينات الصويا soyasponins ، من أهم السابونينات المعروفة فى النبات . وتوجد السابونين أيضاً فى أنواع أخرى من البقوليات الصالحة للأكل edible ، مثل الفاصوليا الكلوية ، اللوبيا الرفيعة ، فاصوليا ليما ، الفول ، العدس ، الحمص ، البسلة والفول السودانى . كما يوجد السابونين فى البنجر ، الشاى ، السبانخ ، الثوم ، البصل ، الأسبرجس ، البروكلى، البطاطا الحلوة وبذور الطماطم . يحتوى العرقوس licorice ، الذى يستخدم منذ قديم الزمن كنبات طبى ، على كميات كبيرة من مخلوط من السابونينات ، أساساً glycyrrhizin الذى يتميز بمذاق شديد الحلاوة يبلغ قوته ٥٠ ضعف حلاوة السكروز .

تستهلك السابونينات مع عدد من الأغذية الأساسية والتوابل . السابونينات النقية أو المستخلصات المركزة تضاف فى صناعة الأغذية والمشروبات كمواد مسببه للرغوة foaming ، مثبتات للمستحلب أو مضادات للأكسدة . يستخدم glycyrrhizin كمادة محلية طبيعية sweetening agent فى الحلويات ، الطباق (الدخان) ومنتجات أخرى .

يختلف محتوى السابونينات بدرجة كبيرة فى الأنواع والأصناف المختلفة من النباتات ، طبقاً لعدد من العوامل الوراثية والبيئية . فى النباتات ، تتركز السابونينات فى الجذور والريزومات rhizomes ، اللحاء bark. جدول (٢-١٢) يبين محتوى السابونين فى بعض البقوليات وأغذية نباتية أخرى .

جدول (٢-١٢) : محتوى السابونينات فى بعض النباتات .

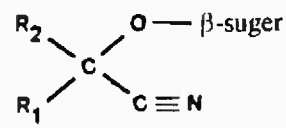
النبات	محتوى السابونين (%)
فول الصويا	٠,٢٢ - ٥,٦
فاصوليا كلوية	٠,٣٥ - ١,٦
لوبيا رفيعة	٠,٣٤
فاصوليا ليما	٠,١
حمص	٠,٢٣ - ٦,٠
بسلة خضراء	٠,١١ - ٠,١٨
عدس	٠,١١ - ٠,٥١
فول سودانى	٠,٠١ - ١,٦
سبانخ	٤,٧
بنجر	٥,٨
عرقسوس	٢,٢ - ١٥,٠

تستخدم عدة طرق للتخلص من المرارة فى فول الصويا . إزالة الطبقات الخارجية ميكانيكياً ، التحلل الحامضى ، التخمر وطرق أخرى ، مثل التخلص من المواد الذائبة من لبن الصويا والتخلص من الرغاوى من لبن الصويا ، تؤدى إلى خفض مستوى السابونين فى منتجات فول الصويا التقليدية اليابانية . تحتوى الميسو meso (عجينة فول متخمر) ، ناتو natto (فول صويا متخمر) تونيو tonyu (لبن فول الصويا) ، توفو tofu (خثرة فول صويا) ويوبا yuba (خثرة فول صويا مجففة) على ٠,١٥ إلى ٠,٤٤٪ سابونين ، بينما محتوى السابونين فى فول الصويا الكامل يصل إلى ٠,٢٢ - ٠,٤٧٪ ، وفى فول الصويا المنزوع الزيت يصل إلى ٠,٦٧٪ .

الطهى والتعليب له تأثير ضئيل على محتوى السابونين فى الفول والفاصوليا ، لكن نقع soaking وتعليب الفول المنقوع يسبب فقداً كبيراً فى محتوى السابونين . يبلغ متوسط محتوى الفول الخام من السابونين ٢,٠٦٪ ، والفول المنقوع ١,٠٨٪ والفول المعلب (٤٥ دقيقة عند درجة ١١٦°م) ٠,٨٧٪ (وزن جاف) . الفقد فى ماء النقع ومحلول ملحى brine التعليب يكون تأثيرها ثانوياً فى خفض محتوى السابونينات .

السيانوجينات

السيانوجينات cyanogens (المواد المولدة للسيانيد) عبارة عن مركبات قادرة على إنتاج سيانيد الإيدروجين hydrogen cyanide (HCN) ، نتيجة تأثير حموضة المعدة أو بعض الأنزيمات النباتية . التأثير السام للسيانوجينات معروف منذ العصور القديمة، حيث كان يتم أعدام المذنبين بتناولهم أنوية الخوخ التى تحتوى على هذه المواد السامة. عرفت الصفات السمية للنباتات المحتوية على سيانوجينات منذ ١٦٠ سنة تقريباً ، عندما تم الحصول على HCN من مستخلص نبات ، وعندما تم عزل أول جليكوسيد السيانيد cynogenic glycoside . ومنذ نهاية القرن ١٩ ، فإن السيانوجينات جذبت أهتمام العاملين بمجال كيمياء الأغذية ، نتيجة لأنتشارها فى كثير من الأغذية النباتية ومنتجات الأغذية .



شكل (٨-١٢) : التركيب العام لجليكوسيدات السيانيد

أهم مركبات السيانوجينات ، جليكوسيدات السانيد cyanogenic glycosides (شكل ٨-١٢) ، التى تتحلل إنزيمياً أو كيماوياً . يتم التحلل الأنزيم بواسطة أنزيمين متخصصين ، عادة توجد فى الأنسجة السيانوجينية cyanogenic tissues . تتحلل الرابطة الجلوكسيدية بواسطة أنزيم β-glucosidase منتجاً سكر وسيانوهيدرين cynohydrin ، الذى يتحلل بواسطة أنزيم hydroxynitrile lyase مكوناً كربونيل

وHCN . تتراوح درجة pH المثلى لأنزيمات الجلوكوسيديز بين ٤ إلى ٦,٥ ، ويتوقف ذلك على المصدر .

التحلل الكيماوى لمركبات جليكوسيدات السيانيد فى وجود حامض مخفف ودرجات حرارة مرتفعة ، يؤدى إلى تحلل الرابطة الجليكوسيدية منتجاً سكر وسيانوهيدرين . مركب السيانوهيدرين ثابت نسبياً تحت الظروف الحامضية . يؤدى التحلل بأحماض مركزة إلى إنتاج أحماض هيدروكسيلية 2-hydroxy acids وأمونيا NH_3 . تحت الظروف القلوية المعتدلة ، تتحلل مجموعة nitrile فى بعض الجلوكسيدات دون حدوث تحلل لأى رابطة أخرى مكوناً أحماض جليكوسيدية glycosidic acids .

التأثير السام :

سمية سيانيد الأيدروجين (HCN) معروفه منذ وقت طويل . يعزى التأثير السام الحاد للـHCN إلى قدرته على إيقاف التنفس ، نتيجة لتثبيط أنزيم سيتوكروم أكسيديز cytochrome oxidase فى سلسلة التنفس . يرتبط السيانيد مع كل من الصور المؤكسدة والمختزلة للأنزيم . يتراوح الحد الأدنى للجرعة المميتة للإنسان ٠,٥ إلى ٣,٥ ملليجم /كجم من وزن الجسم ، أى من ٣٥ إلى ٢٤٥ ملليجم لبالغ وزنه ٧٠ كجم .

يمتص السيانيد سريعاً فى الجهاز الهضمى ، تشمل الأعراض بعد حدوث التسمم بالجرعة المميتة ، فقد حساسية الأطراف ، ، أضطراب عقلى وذهول ، أزرقاق البشرة (أكتساب البشرة اللون الأزرق cyanosis نتيجة نقص الأكسجين) ، تشنجات وغيبوبة نهائية . تظهر أعراض الجرعة غير المميتة فى صورة صداع ، الأحساس بتصلب الحلق والصدر ، سرعة ضربات القلب وضعف العضلات . تعتمد شدة وفترة التسمم على الجرعة والحالة الطبيعية للفرد . عند تناول جرعة غير مميتة من HCN ، فإن السيانيد يتم التخلص منه عن طريق تبادل الغازات فى عملية التنفس أو عملية إزالة السمية detoxification . تناول جرعات غير مميتة من HCN بصفة منتظمة قد يسبب تسمم سيانيد مزمن . ومن الأمراض المنتشرة فى المناطق الأستوائية أضطراب الأعصاب ataxic neuropathy نتيجة تناول منتجات غذائية من الكاسافا cassava الغنية فى HCN .

الثيوسيانيت ، التى تنتج أثناء عملية التخلص من سمية السيانيد ، تسبب مرض الجويتر goiter (تضخم الغدة الدرقية) ، حيث يثبط الأستفادة من اليود (نتيجة أنخفاض نشاط الغدة الدرقية) . ويلاحظ أنتشار وباء مرض الجويتر فى المناطق الأستوائية المنتجة

للكاسافا فى أفريقيا . كما يلاحظ أنتشار مرض السكر diabetes فى المناطق التى تستهلك الكاسافا . كما أن سوء التغذية ، خاصة نقص البروتين ، الأحماض الأمينية المحتوية على كبريت ، كوبلامين cobalamine وثيامين thiamine ، تساعد على الإصابة بالمرض .

عند تناول النباتات المنتجة للسيانيد الطازجة المحتوية على جليكوسيدات كاملة وأنزيمات محللة طبيعية (أو أنزيمات من مصادر أخرى) فإن بعض السيانيد تفرز فى القناة الهضمية ، لكن الظروف لا تساعد على التحلل الأنزيمى أو الكيماوى . فى التجارب التى أجريت على فئران تناولت سيانوجينات عن طريق الفم ، وجد أن جليكوسيدات كاملة قد أفرزت فى البول دون حدوث تغيير لها ، لكن حدث زيادة فى ثيوسيانات الدم ، مما يدل على أفراز السيانيد . تؤدى تغذية السيانوجينات عن طريق الأوردة إلى أنطلاق سيانيد أكثر بواسطة فلورا الأمعاء فى القناه الهضمية عنها فى الأنسجة .

وجدير بالذكر أن السيانيد والسيانوجينات ،كما فى السموم الأخرى ، تستخدم فى صناعة العقاقير . ويعتقد حديثاً أن جليكوسيدات السيانيد لها نشاط مثبط للسرطان، حيث وجد أن السيانيدات المتكونة فى الأنسجة تهاجم الخلايا السرطانية ، التى يعتقد أن تكون منخفضة فى أنزيم rhodanese . الخلايا الطبيعية ، تتميز بنشاط كاف من أنزيم rhodanese ، تكون قادرة على أبطال سمية السيانيد . فى أمريكا الشمالية ، تستخدم أميجدالين amygadalin ومشتقات mandelonitrile من حمض الجلوكورنيك glucuronic فى علاج السرطان .

المصادر :

توجد السيانوجينات cyanogens فى المملكة النباتية ، حيث تقدر عدد مركبات السيانيد فى النباتات بحوالى ١٠٠٠ فى ٥٠٠ جنس يمثلون ١٠٠ عائلة ، وقد ذكر أن هناك ٥٥ مصدراً مباشراً فقط للسيانيد فى النباتات . أعداد المواد المولدة للسيانيد فى زيادة مستمرة ، حيث يصل حالياً أعداد هذه المواد إلى ضعف الأعداد التى ذكرت فى عام ١٩٧٥ .

لا تستخدم جميع النباتات المحتوية على السيانيدات فى إنتاج الأغذية . جدول (٣-١٢) وكذلك شكل (٩-١٢) يوضحان جليكوسيدات السيانيد فى الأغذية الرئيسية

المولدة للسيانيد ، كما يوضح جدول (٤-١٢) المحتوى الأقصى للسيانيد فى الأغذية النباتيه المختلفة .

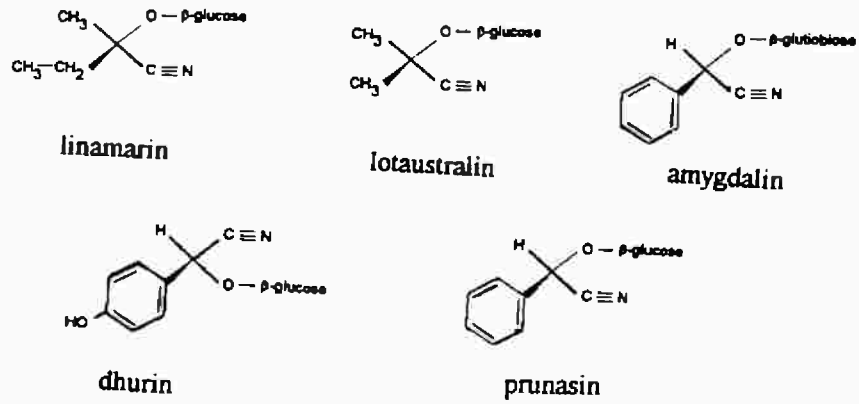
جدول (٣-١٢) : مركبات جليكوسيدات السيانيد فى الأغذية النباتية .

المكون	الأغذية النباتية
linamarin	كاسافا
	فاصوليا ليما
lotaustralin	كاسافا
	فاصوليا ليما
dhurrin	أعلاف السورحم
amygdalin	اللوز ، الخوخ ، المشمش ، البرقوق والتفاح
prunasin	اللوز ، الخوخ ، المشمش ، البرقوق والتوت

أهم النباتات المحتوية على مركبات جليكوسيدات السيانيد المستخدمة فى تغذية الإنسان هى الكاسافا cassava (وتسمى أيضاً مانيوك manioc ، يوكا yucca أو التابيوكا tapioca) وهى مصدر رئيسى للطاقة لأكثر من ٥٠٠ مليون مواطن فى المناطق الأستوائية . يعتبر لينامارين linamarin مركب السيانيد فى الكاسافا (يطلق عليه أيضاً phaseolumatin) ، الذى يوجد عادة مع lotaustralin ، حيث أن كل منهما يتكون من الأحماض الأمينية الفالين والأيسوليوسين .

جدول (٤-١٢) : محتوى بعض الأغذية النباتية من جليكوسيدات السيانيد .

الغذاء	HCN (ملليجم / ١٠٠ جم)
السورحم (الأوراق)	٦٠ - ٢٤٠
اللوز	٢٩٠
المشمش (النواه)	٦٠
المشمش (اللب)	١
خوخ (النواه)	١٦٠
الفاصوليا السوداء	٤٠٠
pinto bean	١٧
الكاسافا	٧ - ١٠٤



شكل (٩-١٢) : جليكوسيدات السيانيد الهامة في الأغذية النباتية

تستخدم الجليكوسيدات الموجودة فى الأوراق والدرنات فى التغذيـــة أو إنتـــاج الأغذية . يبلغ تركيز مركبات السيانيد (مقدرة ملليجم HCN /جرام وزن طازج) فـــى الأوراق الحديثة والجذور الجافة والجذور الكاملـــة للكاســـافا ٦٥ ، ٢٤٥ ، ٥٥ علـــى التوالى.

كما يسود مركب linamarin فى الفاصوليا ، خاصة ليما ، والبسلة التى تعتـــبر بصفة عامة مصدر هام للبروتين فى تغذية الإنسان . يوجد linamarin فى جميع أجـــزاء النباتات خلال فترة النمو الكاملة . تحتوى الأنواع السوداء من فاصوليا ليما على مركبات السيانيد بكميات أكبر عن الأنواع الأخرى ، حيث تحتوى على ٣٠٠ ملليجـــم HCN /جم وزن طازج . تنخفض مركبات السيانيد فى الأنواع البيضاء بدرجة كبيرة (تصل إلى ١٠٠ ضعف تقريبا) ، ولكن لا توجد أصناف خالية تماما من مركبات الســـيانيد . مـــن البقوليات الأخرى الهامة ، فول الصويا حيث يحتوى على كميات صغـــيرة جـــداً مـــن مركبات السيانيد ، لا يكون لها أهمية تغذوية .

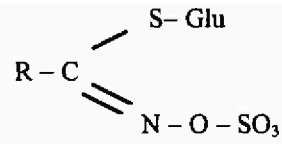
تعتبر الحشائش مصدراً هاماً آخر لمركبات السيانيد ، خاصة أنواع الســـورجم ، حيث تحتوى على كميات كبيرة من جليكوسيدات السيانيد مشـــتقة مـــن - tyrosine dhurrin . لا يوجد هذا الجليكوسيد في البذور ، وقد يصل إلى ٣٠٪ من الوزن الجاف فى الأنسجة الحديثة غير الناضجة ، أساسا الشتلات الحديثة . تناول بذور السورجم المنبتة قد تمثل خطورة فى تغذية الإنسان ، أنواع العلف المحتوية على أكثر من ١ جم مركبـــات سيانيد (مقدرة HCN /كجم مادة جافة) تمثل خطورة بالغة لحيوانات المزرعة.

من أول مركبات جليكوسيدات السيانيد التى تم التعرف عليها هـــو (laetrile) amygdelin ، الذى يعتبر مسئولاً عن سمية كثير من النباتـــات مـــن العائلـــة الورديـــة

Rosaceae . من المصادر الرئيسية المعروفة لهذا المركب ، اللوز المر ، وبذور الخوخ ، المشمش ، البرقوق ، الكريز وكذلك التفاح والكمثرى وغيرها . يوجد عادة الأميجديلين فى البذور ، بينما يوجد بروناسين **prunasin** فى لب **pulp** الفاكهة غير الناضجة . كما يوجد **dhurrin** فى السورجم . نباتات العائلة الوردية لا تمثل خطورة كنباتات محتوية على السيانوجينات ، ولكن يحدث التسمم للإنسان من الأستخدام السيئ لهذه النباتات ، مثل تناول الأطفال البذور المرة للمشمش ، أو تناول شاى أوراق الخوخ (ناتج غليان أوراق الخوخ فى الماء) . ومن الأمور الجديرة بالذكر أن ١٢ حبة لوز تكون كافية لقتل طفل . عدد النباتات المحتوية على السيانيدات والتى تستخدم فى تغذية الإنسان فى زيادة مستمرة ، كما أن محتوى HCN والمواد المولدة للسيانيد فى الأغذية النباتية تتوقف على الصنف ، العمر وكذلك ظروف النمو وما بعد الحصاد . لذلك فإن محتوى مركبات السيانيد لا يمكن التنبؤ بها .

الجليكوسينولات

توجد الجليكوسينولات **glucosinolates** (الثيوجليكوسيدات **thioglycosides**) فى معظم النباتات التى تنتمى للعائلة الصليبية *Brassicaceae* حيث توجد فى النباتات والبذور ، وتستخدم كخضراوات ، مكسبات للنكهة ، توابل ومصدر للزيوت القابلة للأستهلاك (بذور زيتية) وعلف للحيوانات .وتشمل هذه النباتات الكرنب بأنواعه المختلفة ، والقنبيط ، البروكلى ، كرنب أبوركبه وبذور الشلجم **rapeseed** ، اللفت ، المسترد البيضاء والسوداء والبنية ، الفجل وغيرها .الجليكوسينولات عبارة عن مجموعة **sulfonate** ، سكر ، سلسلة جانبية وكاتيون، غالباً بوتاسيوم (شكل ١٠-١٢) . السلسلة الجانبية قد تكون أليفاتية ، عطرية أو مجموعات حلقية متباينة . تحدد السلسلة الجانبية الطبيعة الكيماوية لنواتج تحلل الجليكوسينولات ، وبالتالى تأثيرها الفسيولوجى . يوجد أكثر من ١٠٠ نوع من الجليكوسينولات ، يوجد معظمها فى خضراوات العائلة الصليبية وفى بذور الشلجم .



شكل (١٠-١٢) : التركيب العام للجليكوسينولات

التأثيرات البيولوجية :

تتميز الجليكوسينولات ونواتج تحللها بأنشطة بيولوجية متعددة مثل مبيد للحشرات insecticidal ، مثبط للبكتريا bacteriostatic ومثبط للفطريات fungistatic . من الصعب التعرف على التأثيرات المثبطة تغذوياً والسامة (تسمم الكبد، تسمم الكلى والقدرة على أحداث طفرات) ، التى تسببها الجليكوسينولات ونواتج تحللها فى الإنسان . الجليكوسينولات لا تعتبر فى حد ذاتها سامة للإنسان ، إلا أن نواتج تحلل الجليكوسينولات (خاصة أيونات الثيوسيانات thiocynate والجوترين goitrin) ، قد تسبب أنخفاضاً فى نشاط الغدة الدرقية ، مما يؤدى إلى مرض الجويتر (تضخم الغدة الدرقية) . هذا بالإضافة إلى ان نواتج تحلل الجليكوسينولات لها بعض الفوائد ، حيث تتميز بنشاط مضاد للسرطان anticancer .

تعتبر الجليكوسينولات ونواتج تحللها من العوامل الرئيسية المسئولة عن عدم أستخدام كسب الشلجم على نطاق واسع كمصدر للبروتين لحيوانات المزرعة وكذلك فى مخاليط الأغذية للإنسان . وأهم المشاكل المرتبطة بكسب الشلجم : مرض الجويتر ، نزيف الكبد ، عدم استساغة الطعم مما يقلل من معدل النمو فى الحيوانات ، وأكساب بيض الدجاج وكذلك اللبن الناتجة طعم غير مرغوب .

وقد تم خفض مستويات الجليكوسينولات ، عن طريق برامج تربية أصناف الشلجم الصيفى والشتوى (أصناف الصيف عامة أقل فى محتوى الجليكوسينولات عن أصناف الشتاء) ، من ١٠٠ إلى ١٥٠ ميكرومول umol/جم بذور إلى ٢٠ - ٣٠ ميكرومول /جم بذور . الأصناف double zero ، المحتوية على ٣٥ ميكرومول جليكوسينولات /جم وأقل من ٣٪ حمض الأيريوسيك erucic acid فى الزيت الناتج ، تزرع على نطاق واسع فى كندا وأوروبا .

تتضمن الطرق المستخدمة للتخلص من المواد السامة فى كسب الشلجم ، أتلاف الجليكوسينولات بالحرارة والكيماويات ، أو أستخلاصها بالماء أو بمذيبات مائية . معظم هذه الطرق غير إقتصادية وتؤدى إلى فقد كبير فى البروتين وأنخفاض جودة البروتين .

المصادر :

توجد الجليكوسينولات فى البذور ، الأوراق ، السيقان والجذور . توجد بتركيز أعلى فى النباتات النامية والبذور . يتراوح مستوى الجليكوسينولات فى خضراوات العائلة الصليبية من ١٠٠ - ٤٠٠٠ ملليجم /كجم وزن طازج فى الأجزاء الخضرية من النبات، بينما يصل فى البذور إلى حوالى ٦٠,٠٠٠ ملليجم /كجم . عادة يوجد أكثر من نوع من الجليكو سينولات ، لكن فى بعض الحالات يوجد نوع واحد أساسى من الجليكوسينولات. ويختلف تركيز الجليكوسينولات إختلافاً واسعاً طبقاً للعمليات الزراعية والعوامل البيئية .

يحتوى فول الصويا والصنوبر (نقل الصنوبر) ، الفول السودانى والفاكهة والخضراوات على جويتروجينات goitrogens ، وهى مركبات تسبب مرض الجويتر goiter(تضخم الغدة الدرقية) . تعتبر نباتات العائلة الصليبية المصدر الرئيسى للمواد المسببة لمرض الجويتر (جليكوسينولات gluccosinolates) وتشمل البروكلى ، الكرنب بأنواعه، القنبيط ، الفجل ، المسترد وبذور المسترد واللفت . يوجد عضوان من هذه العائلة ، اللفت turnips والروتاباجا rutabaga ، تحتوى على هذه المركبات بكميات كبيرة ، كما قد يحتوى الخوخ ، الكمثرى والفراولة على هذه المركبات . قد يكون اللبن مصدراً لهذه المركبات إذا أستخدمت أحد النباتات الصليبية مثل اللفت كعليقة لماشية اللبن. الطهى والتجميد يقلل من محتوى اللبن أو الخضراوات من هذه المكونات . تناول هذه الخضراوات بكميات كبيرة مع تناول اليود بكميات غير مناسبة يؤدى إلى تضخم الغدة الدرقية بشدة . كما أن استخدام لبن فول الصويا فى تغذية الأطفال حديثى الولادة infants قد يسبب مشاكل صحية ، إذا كان اليود لا يدخل فى تركيب الوجبة التى يتناولها الطفل . يعتقد أن الأغذية المحتوية على جويتروجينات تكون مسئولة عن ٤٪ من حالات مرض الجويتر (تضخم الغدة الدرقية) فى العالم . الأغذية الفقيرة فى البروتين تزيد من التأثير المثبط لمركبات الجويتروجينات .

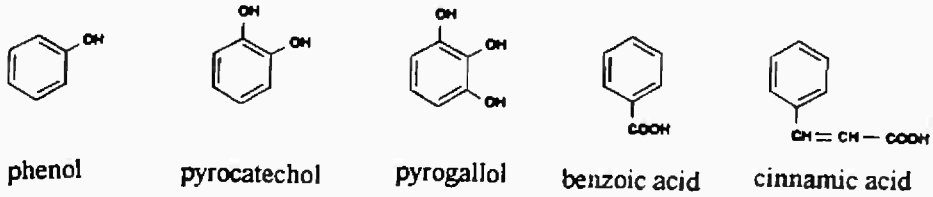
تتحلل الجليكوسينولات فى أنسجة النبات النشطة أنزيمياً ، بواسطة أنزيم myrosinase (ويعرف أيضاً thioglucosidase أو thioghucoside glucohydrolase) ، الذى يوجد فى جميع النباتات المحتوية على جليكوسينولات . يعمل هذا الأنزيم فى نطاق واسع من pH ومقاوم للحرارة حتى درجة ٦٠°م مع درجة حرارة مثلى ٥٠°م. طهى القنبيط فى الماء لمدة ١٠ دقائق يؤدى إلى خفض نشاط هذا الأنزيم بحوالى ٢٠٪ تقريباً . السلق والطهى يؤدى إلى فقد الجليكوسينولات نتيجة التسرب إلى ماء السلق . التحمير (القلى) يؤدى إلى خفض نواتج تحلل الجليكوسينولات بدرجة كبيرة تصل إلى ٣٠ - ٥٠٪ ، مقارنة بالخضراوات الطازجة . يؤدى تحليل (تخمير) الكرنب إلى تحلل الجليكوسينولات خلال الفترة الأولى من التخمر (٢ أسبوع) إلى نواتج مختلفة ، مثل أيسوثيوسيانات ، ثيوسيانات ، الجويترين goitrin والنتريل nitrile. فى الكرنب المتخمر sauerkraut ، يصل مستوى أيون الثيوسيانات إلى ٩ - ١٧ ملليجم /كجم . نواتج تحلل الجليكوسينولات غالباً ما تكون مرتبطة بطعم حريف ، مر ولاذع . أقصى مستوى للجليكوسينولات ونواتج تحللها فى أغذية الإنسان لا يتجاوز ٥٠ ملليجم/للفرد/اليوم ، ويحصل عليها أساساً من خضراوات العائلة الصليبية (مثل الكرنب بأنواعه ، القنبيط) وبدرجة أقل من التوابل .

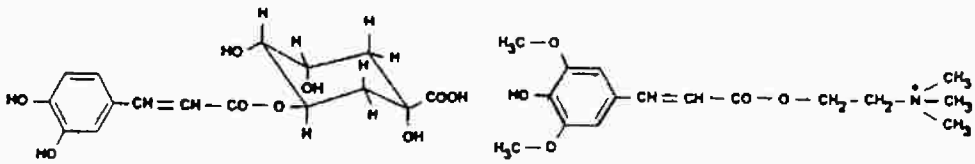
الفينولات النباتية

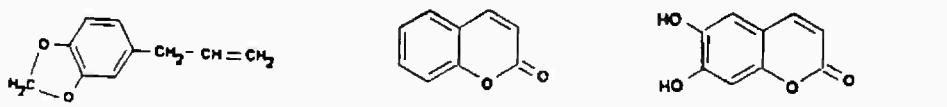
توجد الفينولات phenols فى جميع الأغذية النباتية تقريباً ، ولكن بتركيزات منخفضة جداً . الأغذية الحيوانية لا تحتوى على مركبات فينولية ، ما عدا الأغذية المدخنة. تحتوى المركبات الفينولية على مجموعة أيدروكسيل واحدة فقط ، يمكن أن تستبدل فيها ذرة الأيدروجين . المركبات الفينولية التى تحتوى على ٢ أو ٣ مجموعة أيدروكسيل فى الجزئى تعرف بالمركبات عديدة الفينول polyphenols . تتأكسد المركبات الفينولية بسهولة إلى مشتقات فينولية تحت ظروف تصنيع وتخزين الأغذية ، قد تكون الأكسدة أنزيمية ، بمساعدة أنزيمات oxygenase ، أو كيماوياً بواسطة أكسجين جزيئ ، عادة تحت تأثير عامل مساعد من أيونات المعادن الثقيلة .

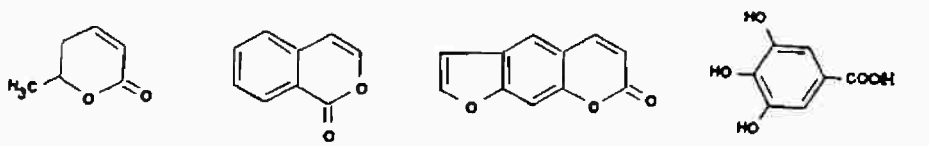
المركبات عديدة الفينول الناتجة من التفاعلات ، عادة تكون مشتقات pyrocatechol (تحتوى على مجموعتين إيدروكسيل) أو pyrogallol (تحتوى على ثلاث مجاميع إيدروكسيل) . تعتبر المشتقات الكربوكسيليه carboxylic للفينول أو عديد

الفينولات مكونات هامة فى كثير من الأغذية النباتية . تنتمى هذه المركبات إلى حمـــض البنزويك benzoic acid أو إلى حمض السيناميك cinnamic (شكل ١١-١٢) .









شكل (١١-١٢) : بعض المركبات الفينولية فى الأغذية النباتية

تعرف أسترات حمض الكفيك caffeic مع حمـــض الكوينيـــك quinic acid بأحماض كلوروجينيك chlorogenic ، ومن أهمها 3-caffeoyl quinic acid . بعض أسترات هذه المجموعة تحتوى على مجموعتين caffeoyl مرتبطة بجزئى واحد من حمـــض الكوينيك ، مثل سيانارين cynarin .

عدد قليل من المركبات الفينولية الموجودة فى الطبيعة شديدة الســـمية ، وذلـــك بالتركيزات المتناولة ، مثل السافرول safrol والكيومارين coumarin (شكل ١١-١٢)، التى تكون سامة toxic أو مسرطنة carcinogenic عند أى مستوى ، لذلك فقـــد تم حظر استخدامها كمواد مضافة للأغذية . وقد وجد أن بعض هذه المركبات من المـــواد المطفرة mutagenic . تحدث بعض الفينولات تأثيرات سامة خطـــيرة فـــى حيوانـــات

المزرعة، لكن المخاطر التى يتعرض لها الإنسان من المواد الفينولية الموجودة طبيعياً فى الأغذية ، التى تستهلك تحت ظروف عادية ، ليست على جانب كبير من الأهمية .

التأثير السام :

هناك تعارض واضح بين نتائج البحوث على سمية المركبات الفينولية ، حيث وجد أن عدد قليل من الفينولات لها القدرة على تكوين أورام سرطانية ، بينما تحت ظروف تجارب أخرى لوحظ أن لها نشاط مثبط للأورام السرطانية . قد يرجع هذا الأختلاف إلى أن أسلوب الأولى للتأثير المثبط للمواد المسرطنة عبارة عن تفاعلات المركبات عديدة الفينول مع شقوق حرة فى الجسم الحى in vivo :

$$\underset{\text{عديد الفينول}}{Ph\text{-}H} + \underset{\substack{\text{شقوق بيروكسيدية}\\ \text{حرة}}}{ROO^{\bullet}} \longrightarrow \underset{\substack{\text{شقوق عديد}\\ \text{الفينول الحرة}}}{Ph^{\bullet}} + ROOH$$

الشقوق عديدة الفينول الحرة polyphenol free radicals الناتجة بهذه الطريقة ثابتة نسبياً ، وغير نشطة بدرجة كافية تسمح ببدء عملية تكوين الأورام السرطانية ، على عكس الشقوق البيروكسيدية الحرة peroxy radicals ($ROO^{\bullet}$) أو الأيدروكسيليه ($HO^{\bullet}$) ، هذه الشقوق تتلف ببطء بواسطة تفاعلات مشتركة مختلفة :

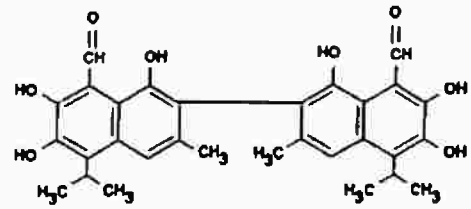
$$Ph^{\bullet} + ROO^{\bullet} \longrightarrow Ph\text{-}OOR \qquad \text{أو}$$
$$Ph^{\bullet} + Ph^{\bullet} \longrightarrow Ph\text{-}Ph$$

أنواع أخرى من الفينولات قد يكون لها تأثيرات مرغوبة ، حيث تدخل فى صناعة كثير من الأدوية ، حيث تستخدم بعض الفينولات كمضادات طبيعية للأكسدة natural antioxidants للوقاية من سرطان الضوء light-induced cancer. بعض الفينولات قد يكون لها تأثير مفيد ، وأيضاً تأثير سام طبقاً لتركيز الجرعة المتناولة . المركبات الغذائية مثل مينـاديون menadione (فيتامين K_3) أو التيروسين تسبب تأثيرات معاكسة عند مستويات أعلى من ٣٪ فى الغذاء .

تعتبر الأفلاتوكسينات من المواد الفينولية المسرطنة القوية ، ولا تعتبر من المكونات الطبيعية للأغذية . يتميز عدد قليل من المركبات الفينولية الأخرى بنشاط سرطانى أو سام، مثل السافرول safrol أو الكيومارين coumarin ، حيث تسبب فى معظم الحالات أوراماً سرطانية خطيرة . ومن المعروف أن الفلافونات flavonols الشائعة تسبب نشاط طفرى mutegen فى البكتيريا . وقد تعود الناس منذ قديم الزمن على أستخدام النباتات المحتوية على الفينولات ، نظراً لما تتميز بها من صفات مختلفة ، مثل النشاط المثبط للفيروسات antiviral والميكروبات antimicrobial ، كما أنها مضاد للحمى antipyretic ومدر للبول diuretic . قد يحدث تداخل بين السمية والتأثير العلاجى ، وفى كثير من الحالات فإن النشاط الناتج يتوقف على الجرعة . فمثلاً يسبب dicoumarol نزيف فى الماشية ، ويستخدم كسم للفئران ، ولكن من ناحية أخرى يستخدم dicoumarol ومشتقاته كأدوية مفيدة ، لمنع التجلط غير المرغوب فى حالات الأوعية الدموية والمخ .

يستخدم الجوسيبول gossypol (شكل ١٢-١٢) فى الصين كمادة مانعة للحمل contraconception فى الإناث . الجوسيبول مركب فينولى سام يوجد فى بذور القطن، حيث يمثل مصدر خطورة واضح على أغذية الإنسان والحيوان . يقلل الجوسيبول من الأستفادة الحيوية من الحديد ، و قد يسبب فقد الشهية ، فقد الوزن ، أسهال ، أنيميا ، خفض الخصوبة ، أستسقاء الرئة ، هبوط فى الدورة الدموية ونزيف فى الأمعاء الدقيقة ، الكبد والمعدة .

بالرغم من أن بعض المواد الفينولية غير مسرطنة ، إلا أنها تتميز بنشاط سرطانى مساعد cocorcinogenic activity مثل كاتشول catechol فى مكثف دخان من السجائر ، أو حمض كلوروجينيك chlorogenic acid (شكل ١١-١٢) فى القهوة . يحفز حمض الكلوروجينيك على تكوين نيتروز أمينات من النترات والأمينات الثانوية . وقد وجد فى دراسات أخرى أن حمض الجاليك gallic acid (شكل ١١-١٢) ومشتقاته يثبط من تكوين النيتروز أمين عند قيم pH المعدة .



شكل (١٢-١٢) : الجوسيبول gossypol

تعتبر الكيومارينات coumarins من المواد الفينولية شديدة السمية . يضعف الكيومارين من تجلط الدم ، ويسبب عدم أنتظام الدورة الشهرية menstrual ، كما يتلف الكبد وغيره من الأعضاء . تغذية الكيومارين لحيوانات المعمل يسبب حدوث أورام سرطانية فى القنوات الصفراوية ، نتيجة لتثبيط عملية أصلاح DNA . يوضح جدول (١٢-٥) التأثير السام المباشر لبعض المركبات الفينولية .

جدول (١٢-٥) : بعض التأثيرات السامة المباشرة لبعض المركبات الفينولية .

المركبات الفينولية	التأثير السام
-coumarins, isocoumarins, pyranocoumarins, furanocoumarins, aflatoxins, parasorbic acid, some flavonoids .	مواد مسرطنة مباشرة
- catechols or some flavonoids	مواد مسرطنة مساعدة
- furanocoumarins	نشاط أنبساطى وأنقباضى
- furanocoumarins	حساسية الجلد للضوء
- coumarin, gossypol	تسمم الكبد
- some flavonoids	نشاط طفرى
- phloridizin	سكر فى البول glycosuria

تتميز بعض المركبات الفينولية بنشاط مضاد تغذوياً antinutritional ، الذى يعتبر أكثر أهمية عن التأثير السام المباشر جدول (١٢-٦) يوضح ملخصاً لهذا التأثير .

جدول (٦-١٢) : التأثير المضاد تغذوياً لبعض المركبات الفينولية .

التفاعل الكيماوى	التأثير المثبط تغذوياً
تفاعل اللون البنى الأنزيمى	أنخفاض القيمة الحيوية ، عدم الأستفادة من الليسين والميثيونين
تفاعل الفينات والبروتين	أنخفاض فى قابلية البروتين للهضم ، تثبيط الأنزيمات الهاضمة
التفاعل مع الكربوهيدريت	أنخفاض فى قابلية النشا للهضم
التفاعل مع المكونات المعدنية	تثبيط أمتصاص الحديد ، ترسيب بعض المكونات المعدنية وتحويلها إلى أملاح معقدة يصعب الإستفادة منها
تكوين مركبات معقدة مع الثيامين	تأثير مثبط للثيامين

يتأكسد عديد الفينولات إلى كوينونات quinones بواسطة أنزيمات poly-phenol oxidases . يتفاعل الكينونات مع الليسين والميثيونين المرتبط بالبروتينات مع تكوين مركبات معقدة ، التى يصعب تحللها بواسطة الأنزيمات الهاضمة . وقد وجد أن قابلية البروتين للهضم ، فى الأغذية الغنية والفقيرة بالمواد الفينولية ، حوالى ٥٥,٤ ، ٨٥,١٪ ، على التوالى . الروابط الأيدروجينية العديدة ، التى لا تتحلل بواسطة الأنزيمات الهاضمة ، تتكون بين التانينات وبروتينات الأغذية .

بعض المركبات الفينولية تضعف الصفات الحسية للمواد الغذائية ، إذا وجدت بتركيزات مرتفعة ، كما فى التفاح والكمثرى وغيرها من الفاكهة والخضراوات والخمور والشاى . تسبب المواد الفينولية فى هذه الأغذية مرارة زائدة ، مثل sinapin (شكل ١١-١٢) وبعض عديد الفينولات الأخرى فى الأعشاب . تنخفض درجة جودة اللون بواسطة تفاعلات اللون البنى الأنزيمية . بعض المركبات الفينولية يكون لها تأثير مهيج أو مثير irritant على أغشية تجويف الفم وبعض الأجزاء الأخرى من الجهاز الهضمى .

التانينات tannins من المركبات الفينولية الشائعة فى جميع النباتات تقريباً ، يختلف محتوى الفاكهة والخضراوات التقليدية من التانينات أختلافاً كبيراً . يتناول معظم الأفراد عدة جرامات أسبوعياً من الفاكهة والخضراوات والقهوة والشاى ، مما يؤدى حصول الفرد على جرام من التانينات يومياً . تختلف كمية التانينات فى الشاى بأختلاف نوع الشاى ومرحلة النمو ، يحتوى الشاى الأخضر على ٤٪ تانينات ، والشاى الأسود على كميات أكبر قد تصل إلى ٣٣٪ .

التانينات سامة ، حيث ترتبط فى الجسم بالبروتين ، ويرسب بروتين الخلايا الطلائية epithelium ، وينفذ من خلال الخلايا السطحية ويسبب أضراراً للكبد . محلول ٣ - ٥٪ تانين يكون سام عند تناوله عن طريق الفم ويؤخر النمو أيضاً. تثبط التانينات جميع الأنزيمات الهاضمة ، وتقلل من الأستفادة الحيوية للحديد وفيتامين B_{12} . وقد يحدث تسمم بدرجة أكبر عندما تصل هذه المكونات إلى الدم . تكون التانينات مسئولة عن التسمم القاتل للحيوانات الأليفة ، التى غذيت على جوزة البلوط acrons ، وأغذية أخرى غنية فى التانينات . يعزى التأثير السام للتانينات إلى تناول كميات زائدة من أغذية أخرى تشمل الخروب carob وبعض أنواع من السورجم ، كسب بذور الشلجم وكسب بذور العنب . حدثت حالات وفاة فى الإنسان من التركيزات المرتفعة من حامض التانيك tannic acid عن طريق حقنة شرجية enemas أو علاج الحروق .

تتوقف كمية التانينات الممتصة على أنواع وكمية الأحماض الأمينية فى الأغذية . فمثلاً تناول شاى باللبن يكون أفضل صحياً عن تناول الشاى فقط بدون لبن ، حيث أن بروتينات اللبن ترتبط بالتانينات وتجعلها أقل قابلية للأمتصاص .

التانينات مواد مسرطنة ومطفرة حيث تضعها القوانين واللوائح الغذائية ضمن المواد المسرطنة التى يتعرض لها الإنسان ، ليس من الأغذية فقط ولكن من الخشب ، التربة ومنتجات نباتية أخرى . وقد تم التعرف على تانين كويرستين quercitin كمادة مطفرة ، كما وجد أن هذا المركب يسبب أوراماً سرطانية فى سلالتين من الفئران ، ولم تحدث هذه الأورام فى قرود Hamster أو الفئران حديثة الولادة mice .

وقد وجد أن مستخلصات الخس ، الفاصوليا والبابريكا paprika والروبارب rhubarb تسبب طفرات فى الأختبارات المعملية ، وقد يرجع ذلك إلى تانين كويرستين فى هذه المستخلصات . البصل غنى جداً فى الكويرستين ، تناول كمية كبيرة من البصل قد يسبب أنيميا ، وقد تحدث الوفاه فى الكلاب والخيول والماشية . وقد قدر أن الإنسان البالغ يستهلك خلال فترة حياته حوالى ٢٥ كجم (أكثر من ٥٠ رطل) من كويرستين . تدل الدراسات على أن الكويرستين ليس له نشاط سرطانى .

وقد أخذت تانينات أخرى ، روتن rutin ، كيمفرول kaempherol وكاتشين catechin ، بعض الأهتمامات . قد يصبح الروتن فى الخمور الحمراء red wine من المواد المولدة للطفرات ، من خلال عملية تنشيطه بواسطة الكبد وأنزيمات القولون . وقد أظهرت بعض الدراسات أن الروتن قد يحمى بعض أنواع من الأورام ، ومن الصعب التنبؤ

متى يصبح الروتن أو غيره من التانينات مواد مسرطنة نشطة أو مواد مثبطة للسرطان . التانينات وحمض الكلورجينيك لا يعتبران من المواد المسرطنة ، عندما توجد تركيزات مناسبة من الحديد ، النحاس أو المنجنيز .

يحظى استخدام حشيشة الشاى الغنية بالتانينات tannin-rich herb teas بأهتمام كبير فى الولايات المتحدة الأمريكية ، حيث تباع تحت أسماء مختلفة ، وتستخدم أيضاً كمواد طبيعية لخفض الوزن ، حيث تحتوى على بعض التانينات التى تساعد على فقد الوزن ، نتيجة تقليل التانينات من الأستفادة من البروتين الموجود فى الغذاء .

نقل betel nut عادة يمضغ بعد تناول الغذاء فى دول الشرق الأقصى ، ويعتقد أنه مسئول عن أنتشار سرطان الخد cheek وسرطان المرئى فى هذه المناطق حيث يحتوى على ١١ - ٢٦٪ تانينات . يعتقد أن الأستخدام الشائع لحشائش الشاى الغنى فى التانينات مثل mate يساهم فى تفشى سرطان المرئى فى هذه المناطق .

السافرول من المركبات الفينولية الذى يكون ٨٠٪ من الزيت الطيار essential oil المستخلص من جذور ولحاء أشجار الساسفراس sassafras (شجرة موطنها الولايات المتحدة الأمريكية) . يستخدم الساسفراس فى الشاى والمشروبات المنشطة tonics . كما أن السافرول مكون ثانوى minor فى توابل جوزة الطيب nutmeg ، الينسون anis ، mace (توابل مستخرجة من قشور جوزة الطيب) والقرفة . وقد وجد أن السافرول يسبب سرطاناً فى الفئران ، وقد منع أستخدامه كمواد مضافة للأغذية منذ عام ١٩٦٠ ، وحتى الآن فإن السافرول الطبيعى والصناعى يستخدم كمواد مكسبة للطعم فى بعض الأغذية والمشروبات . بالإضافة إلى أن السافرول من المواد المسرطنة فإنه يسبب أضراراً للكبد .

المصادر :

توجد المركبات الفينولية فى جميع المنتجات النباتية تقريباً ، ولكن بتركيزات منخفضة جداً ، عادة لا يزيد عن ١ - ٢٪ ، مع بعض الأستثناءات . الأغذية الحيوانية لا تحتوى على مركبات فينولية ، ماعدا الأغذية المدخنة . يبلغ متوسط ما يتناوله الفرد يومياً من المركبات الفينولية جرام واحد . توجد المركبات الفينولية بتركيزات مرتفعة فى الشاى الأخضر green tea ، وفى بعض الأعشاب الأخرى التى لا تستهلك بكثرة . كما أن

النخالة (الردة) bran الناتجة من الحبوب الغذائية وبعض البذور الزيتية والخضراوات غنية بالفينولات (جدول ٧-١٢) .

جدول (٧-١٢) : محتوى بعض المواد الغذائية من الفينولات .

المواد الغذائية	الفينولات	المحتوى (%)
السورحم (الذرة الرفيعة)	عديد الفينولات(مثل catechin)	٠,٠١ - ٧,٤٥
دقيق القمح	أحماض فينولية (حر ومرتبط)	٠,٠١٠٥ - ٠,٠١٣٤
الذرة	تانينات	صفر - ٠,٠١
فول الصويا	أحماض فينولية	٠,٠٠١١٩ - ٠,٠٠٣٣٥
دقيق فول الصويا	أحماض فينولية	٠,٠٢٣٤
الحمض	تانينات	٠,٥١ - ٠,٨٥
اللوبيا	تانينات	٠,٤٦ - ٠,٧٦
فول المونج mung bean	تانينات	١,٣٢ - ١,٥٥
فاكهة (تفاح ، كمثرى) :		
القشور	فلافونات	٠,٠٢
اللب	فلافونات	٠,٠٠٠٢ - ٠,٠٠١
خضراوات	فلافونات	٠,٠٠٠٢ - ٠,٤
شطة paprika	فلافونات	٠,٠٠٣٣ - ٠,٠٢٠٥
توابل	فلافونات	٠,٠٠٧ - ٠,٢
أوراق الشاى الأخضر	كاتشينات catechins	٢٠
أوراق شاى متخمر (أسود)	كاتشينات catechins	٣
حبوب الكاكاو	كاتشينات catechins	٣
حبوب القهوة	حمض كلوروجينك	٦ - ٨
حبوب قهوة محمصة	حمض كلوروجينك	٤ - ٥

جدول (٨-١٢) يبين محتوى بعض الأغذية من الكيومارينات ، حيث توجد على نطاق واسع فى المواد الطبيعية المكسبة للطعم، وكذلك فى الزيوت الطيارة . يوجد

aesculetin, scopoletin فى الجزر ، الكرفس وبعض الخضراوات الأخرى . يوجد كثير من furnocomarins (psoralens) السامة كمكونات طبيعية لكثير من التوابل النباتية ، التى تنتمى للعائلة الخيمية *Umbelliferae* ، مثل الجزر الأبيض parsnip ، الكرفس والبقدونس وكذلك ثمار الموالح والتين وغيرها . توجد هذه الفينولات عادة بتركيزات ١ ملليجم /كجم . هناك بعض العوامل تؤثر على محتوى التوابل النباتية من الفينولات ، مثل الصنف ، الجزء النباتى ، مرحلة النضج ، الظروف الجوية والظروف المعاكسة (الجفاف ، التشعيع ، الحشرات ، الفطريات..) . نظراً للطعم القابض للتانينات والفينولات الأخرى ، فإن النباتات عادة يتم تحسينها بواسطة برامج التربية للحصول على أقل محتوى من الفينولات.

جدول (٨-١٢) : محتوى الكيو مارينات ومشتقاتها فى بعض المواد الغذائية .

المواد الغذائية	المركبات الفينولية	المحتوى(%)
زيت الليمون	coumarin	٧
زيت البرتقال	coumarin	٠,٥
خضراوات	scopolettin, aesculetin	١,٠
الكرفس (السيقان)	furanocoumarin	١,٨٤ - ٠,٣٤
الكرفس (أوراق)	furanocoumarin	١٥,٨٥ - ٢,٥٩
المشمش	scopoletin	٠,٠٧ - ٠,٠٣
	aessculetin	٠,٠٥ - ٠,٠٢
تفاح	aessculetin	٠,٤٥ - ٠,٢

أجزاء النبات الملونة غالباً ما تكون مرتفعة فى الفينولات ، فمثلاً الفاصوليا البيضاء تكون أقل فى الفينولات عن الأصناف السوداء ، الحمراء أو البرونزية . بذور الثلجم ذات القشرة الداكنة تكون أعلى فى المركبات الفينولية عن البذور الصفراء ، التى تكون أكثر ملاءمة لإنتاج البروتين الصالح للأكل . أصناف الفاصوليا والبسلة ذات الأزهار البيضاء عادة تكون أقل فى محتواها من الفينولات عن الأصناف ذات الأزهار الملونة .

ترجع التغيرات فى محتوى المركبات الفينولية ، الذى يصاحب أنضاج الثمار ، إلى بلمرة عديد الفينولات polyphenols . هذه العمليات تكون مصحوبة بإنخفاض درجة ذوبان وتفاعل الفينولات مع البروتينات ، وبالتالى فقد الطعم القابض. يرتفع محتوى

الفينولات أثناء أنضاج السورجم ليصبح ثابتاً أو يقل مرة ثانية خلال المراحل المتأخرة . يزداد محتوى التانينات مع تقدم عمر الأوراق .

يتوقف تكوين الفلافونات على شدة الأشعاع ، لذلك فإن هذه المركبات تكون مركزة فى الأوراق الخارجية للبصل onion bulbs . كما أن الأشعة فوق البنفسجية ، ودرجات الحرارة المنخفضة وأستخدام المبيدات تسبب زيادة فى المواد الفينولية فى الكرفس.

الهيماجلوتينات

الهيماجلوتينات hemagglutinins (اللكتينات lectins) ، التى تعتبر من أهم المضادات تغذوياً antinutritional factors ، عبارة عن بروتينات أو جليكوبروتينات glycoproteins . وعادة يمكن التعرف على هذه المركبات فى المستخلصات المائية والملحية بواسطة قدرتها على تجميع خلايا الدم الحمراء (لذلك تعرف بمجمعات الدم hemagglutinins) . تنتشر الهيماجلوتينات فى النباتات والحيوانات والميكروبات ، وتوجد تقريباً فى جميع أقسام المملكة النباتية ، وخاصة فى العائلة النجلية *Gramineae* ، والعائلة البقولية *Leguminosea* ، حيث تكون البذور من أغنى مصادر هذه المركبات ، كما توجد فى درنات البطاطس ، بذور العدس ، الشيلم rye ، الأرز وكثير من المحاصيل الأخرى . وقد وجد أن حوالى ٣٠٪ من الأغذية الطازجة والمعاملة فى الولايات المتحدة ، مثل الفاكهة ، السلاطات الخضراء ، التوابل ، الحبوب الغذائية الجافة ، المكسرات المحمصة ، تحتوى على الهيماجلوتينات . تتعرض القناة الهضمية فى الإنسان والحيوان بصفة مستمرة إلى هيماجلوتينات من مصادر غذائية خارجية ، ويمثل أحد المضادات التغذوية الهامة فى الأغذية النباتية ، حيث أن وجودها فى الأغذية قد يسبب مضاعفات خطيرة على النمو والصحة .

تعتبر الفاصوليا الكلوية kideny beans من أغنى الأغذية النباتية فى الهيماجلوتينات، حيث تحتوى كسب البذور seed meal على ١٠ - ١٥٪ من البروتين الكلى ، ولها تأثيرات ضارة على الحيوان والإنسان نتيجة تناول هذه الفاصوليا فى صورة خامة أو غير مطهية جيداً . كما لوحظ تأثيرات مماثلة بالنسبة لفاصوليا الليما lima beans وغيرها من أنواع الفاصوليا . الهيماجلوتينات النقية ، من هذه الأنواع من الفاصوليا ، سامة للحيوانات عند مستوى ٠,٥ - ٠,٦٪ ، حيث تقلل من معدلات

النمو، كما أن التركيزات الأعلى تسبب فقد سريع فى الوزن ، وفى بعض الحالات تؤدى إلى الوفاة . وتشير الدراسات إلى أن الهيماجلوتينات من مثبطات النمو حيث تقلل من معدلات النمو . كما لوحظ أن الهيماجلوتينات فى الطماطم والبسلة والعدس غير سامة .

تحتوى البقوليات ومنتجات الحبوب على مستويات مرتفعة من الهيماجلوتينات ، وقد وجد أن ٥٣ نباتاً يحتوى على نشاط الهيماجلوتينات ، كما تحتوى بذور الخروع على كميات كبيرة من هذه السموم (تعرف بالرسينات ricin) ، لذلك فإن هذه البذور غير صالحة كغذاء . تسبب الهيماجلوتينات أتلاف الأغشية المخاطية فى القناه الهضمية ، وتسبب نزيف موضعى وأضرار للكلى والكبد والقلب وتعمل على تجميع خلايا الدم الحمراء . تؤدى وجبة من الفاصوليا السوداء black beans إلى قتل الفئران فى ٤ - ٥ أيام . كما أن تناول الفاصوليا الكلوية فى صورة خام تسبب إلتهابات معوية (التهاب الأغشية المخاطية فى الأمعاء) ، غثيان وأسهال فى الإنسان ، وتسبب فقد سريع فى الوزن والوفاه فى الفئران والسمان. تنخفض سمية هذه المركبات بدرجة كبيرة بواسطة الطهى بالحرارة الرطبة ، لذلك فإن هذه المنتجات لا تمثل خطورة صحية عند استخدامها فى تغذية الإنسان . كما تنخفض السمية أيضاً نتيجة أن كثيراً من هذه المركبات السامة تتلف فى القناة الهضمية ، ومعظمها يمتص بدرجة ضعيفة . يعنى الأمتصاص الضعيف أن الهيماجلوتينات تصل إلى القولون فى صورة كاملة بيولوجياً ، وبالتالى تكون لها تأثير مفيد. وقد أتضح أن هذه المركبات تقى جسم الإنسان من سرطان القولون ، سواء نتيجة للإفراز الزائد من المواد المخاطية المعوية، أو نتيجة التأثير السام المباشر على خلايا الأورام .

تؤثر المعاملات التى تتعرض لها البقوليات على محتواها من الهيماجلوتينات ، وقد وجد أن أفضل هذه المعاملات للتخلص من التأثير السام لهذه المركبات ، حتى فى الأنواع المقاومة ، هو النقع soaking والطهى عند ١٠٠°م لمدة ١٥ - ٢٠ دقيقة ، مع التخلص من ماء النقع والطهى . تعقيم الفاصوليا الجافة (فى الأتوكلاف) على درجة ١١٩°م لمدة ٥ أو ١٠ دقائق يؤدى إلى أتلاف هذه المركبات السامة . لا توجد الهيموجلوتينات فى الفاصوليا المعلبة .

إنبات بذور البقوليات تؤدى إلى خفض كبير فى نشاط الهيموجلوتينات ، نتيجة التحلل بواسطة الأنزيمات ، حيث تتكون الببتيدات والأحماض الأمينية الضرورية لعملية الإنبات . وقد وجد أن الإنبات لمدة ٤ - ٦ أيام على الأقل ، يكون ضرورياً للتخلص من هذه السموم بكفاءة فى معظم بذور البقوليات .

اللاثروجينات

اللاثروجينات lathrogens مواد سامة للجهاز العصبى neutrotoxic توجد فى بذور البقوليات ، وتتكون من عدة أحماض أمينية حرة وثنائى ببتيد جلوتاميل glutamyl dipeptide . شكل (١٣-١٢) يبين بعض الأحماض الأمينية اللاثروجينيه التى تنتمى لهذه المجموعة ويطلق عليها أحماض أمينية سامة عصبياً neutrotoxic amino acids .

شكل (١٣-١٢) : الأحماض الأمينية اللاثروجينية

تسبب اللاثروجينات أضطرابات عصبية (مرض عصبى يعرف بالـlathyrin) فى الإنسان والحيوان خاصة الخيول . يوجد هذا المرض العصبى فى الهند والصين وبعض المناطق فى أفريقيا ، وكذلك مناطق حول البحر الأبيض المتوسط وخاصة أسبانيا . ينتشر هذا المرض فى الدول النامية أثناء فترات نقص مصادر الأغذية . تظهر أعراض هذا المرض فى الإنسان بعد ٣ - ٦ شهور من تناول أغذية تحتوى على بذور *Lathyrus sativus* (نوع من البسلة) بكمية تصل إلى أكثر من ثلثى مكوناتها . الذكور فى سن الشباب أكثر عرضة للإصابة بهذا المرض عن الإناث ، كما أن الإناث عموماً تتأثر بدرجة أقل بهذا المرض عن الذكور. يصيب هذا المرض الجهاز العصبى المركزى ويؤثر على تمثيل المادة الناقلة للإشارة أو الرسالة العصبية (حمض الجلوتاميك) مما يؤدى إلى حدوث إثارة وأرتجفات وتشنجات ، كما تشمل الأعراض تصلب العضلات ، ضعف ، شلل عضلات الساقين ، ونادراً ما تحدث الوفاة . تسبب أحماض DABA ومشتقاته أيضاً أضطراباً فى تفاعلات دورة اليوريا، مما يؤدى إلى زيادة تركيزات الأمونيا الحرة فى الدم والمخ . كما قد يحدث خلل فى تمثيل النسيج الضام (الكولاجين collagen والايلاستين elastin) مما يسبب تشوهات فى الهيكل العظمى .

بذور الحمض chickpea و vetch (نبات علفى) وأنواع أخرى من البسلة من جنس *Lathyrus* تمثل المصدر الرئيسى لمركبات اللاثروجينات . تحتوى هذه البذور على

٠,١ - ٢,٥٪ BOAA ، على أساس الوزن الجاف ، طبقاً للمصدر ، وتوجد فى أكثر من ٢٠ نوع من جنس *Lathyrus* .

طهى البذور فى كميات زائدة من الماء مع التصفية بعد ذلك ، ونقع البذور فى ماء بارد طول الليل وكذلك نقع البذور المنزوعة القشرة فى ماء ساخن ، تؤدى إلى التخلص من حوالى ٨٠٪ من BOAA ، هذا الأنخفاض لا يكون كافياً لخفض التأثير السام على المدى الطويل . كما وجد أن نقع البذور منزوعة القشرة والطهى تحت ضغط، ثم التخمير والتسخين بالبخار steaming يؤدى إلى خفض ٩٥٪ من الكمية الأصلية لهذه المركبات. تحميص البذور الكاملة عند ١٥٠°م لمدة ٢٠ دقيقة يتلف حوالى ٨٥٪ من BOAA . يحتوى جنين البذور على أعلى تركيز من BOAA ، لذلك يفضل فصل الجنين منه أثناء الطحن .

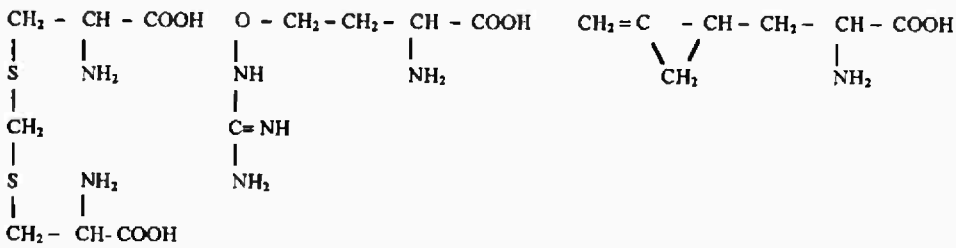
الأحماض الأمينية السامة

يوجد أكثر من ٧٠٠ أمين وأحماض أمينية طبيعية ، عدد قليل من هذه المجموعة لها تأثيرات سامة ومن المضادات التغذوية antinutritinal فى الإنسان والحيوان . هذه الأحماض الأمينية السامة toxic amino acids ليست من المكونات الطبيعية للبروتينات، وعادة توجد فى حالة حرة ، وتنتشر على نطاق واسع فى النباتات ، خاصة البقوليات . عادة تحتوى البذور على أعلى التركيزات . التخلص من هذه الأحماض من المحاصيل عن طريق برامج التربية ، يجب أن يؤخذ فى الأعتبار أيضاً دورها فى مقاومة النباتات للحشرات، الفطريات وغيرها من الآفات .

الأحماض الأمينية السامة غالباً ما تكون من مشابهات الأحماض الأمينية الأساسية فى ناقلات الأشارات أو الرسائل العصبية فى الجهاز العصبى المركزى فى الإنسان والحيوان . سوف يتم مناقشة بعض الأحماض الأمينية الشاذة (غير الطبيعية) الضارة بصحة الإنسان فى الفصل الثالث عشر . معظم الأحماض الأمينية الضارة الأخرى أكثر أهمية فى تغذية الحيوان عن تغذية الإنسان . يمكن تقسيم هذه الأحماض إلى ٣ مجموعات (شكل ١٢-١٤) :

- مشابهات الأحماض الأمينية المحتوية على كبريت مثل مشابهات الميثيونين ، djenkolic acid .

- مشابهات ومضادات مركبات دورة اليوريا ، منهـا مضـادات الأرجنـين مثـل homoarginine, indospicine ، canavanine.
- حمض hypoglycin ومشتقاته من γ-glutamyl .



djenkolic acid canavanine hypoglycin

شكل (١٤-١٢) : بعض الأحماض الأمينية السامة الحرة

تنتشر مشابهات الأحماض الأمينية المحتوية على كبريت بصفـة عامـة فـى المحـاصيل الصليبيـة . يوجـد djenkolic acid بـتركيزات تصـل إلى ٢٪ فـى البـذور الجافـة لفـول djenkol ، الـذى يسـتخدم بكـثرة فـى أندونسيا. يـؤدى تنـاول الحبـوب المحتويـة علـى مشابهات الأحماض الأمينية المحتوية على كبريت إلى أنيميا تكسيرية hemolytic anemia فى الحيوانات المجـترة ، لكـن يبـدو أن ليـس لهـا تأثـير ضـار علـى الإنسـان . تنـاول فـول djenkol يسبب هبوط حاد فى وظائف الكلى من خلال ترسـيب الأحمـاض الأمينيـة فـى سوائل الجسم . وقد لوحظ تغيير فـى الأظـافر والشـعر فـى الإنسـان بعـد تنـاول الأغذيـة المرتفعة فى مشابهات الأحماض الأمينية المحتوية على كبريت .

الكانافانين canavanine ومشابهات الأرجنين ، مثل أندوسبسـين indospicine وهموأرجنين homoarginine ، لها أهمية محدودة فـى تغذيـة الإنسـان . البقوليـات مثـل jack bean وغيرها من البقوليات تحتوى على ١ - ١٢,٥٪ كانافانين فى المادة الجافـة . الكانافانين مقاوم للحرارة حتى درجة ١٣٥°م . أستخلاص فول jack فى كميات كبيرة من الماء عند ٦٠°م يؤدى إلى أنخفاض تركيزات الكانافانين من ٥٠ إلى ٨,٣ جرام /كجم وزن جاف ، بينما الأستخلاص بكميات أقل من الماء عند درجة حرارة الغرفة تكون أقـل فاعلية حيث يصل التركيز إلى ٢٦ جرام /كجم مادة جافة .

نظراً لأن hypoglycin يذوب فى الماء فإنه من السهل أستخلاصه من الثمار akee tree عن طريق الطهى مع ضرورة أستبعاد ماء الطهى وكذلك المحلول فى معلبات هذه الثمار حتى يمكن أستهلاك المتبقى من الثمار بصورة آمنة صحياً . الثمار غير الناضجة من شجر akee (*Blighia sapida*) ، الذى يستهلك بكثرة فى جامايكا ، تحتوى على hypoglycin الذى يسبب مرض حاد ، يعرف بمرض القئ vomiting sickness ، ويحدث عادة فى الأفراد الذين يعانون من سوء تغذية ، خاصة الأطفال .

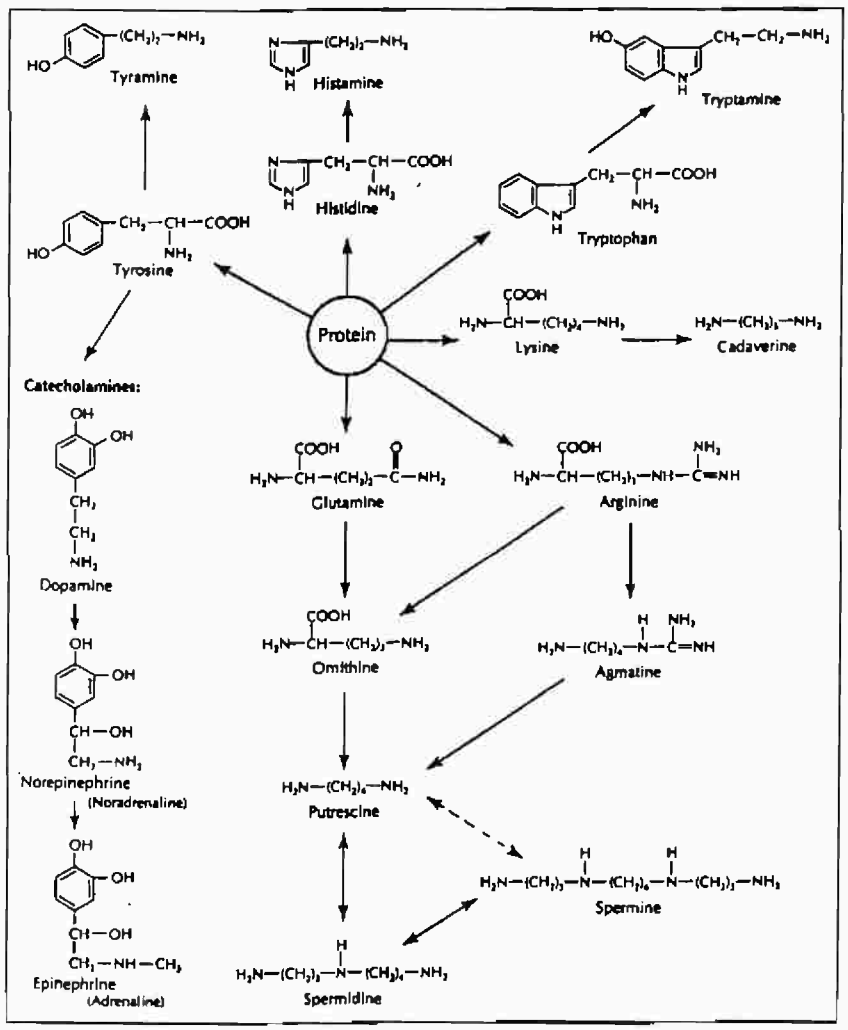
الأمينات الحيوية

تحتوى الأغذية على عديد من الأمينات ، وكثير منها يطلق عليها أمينات حيوية biogenic amines نظراً لنشاطها البيولوجى وقدرتها على احداث التسمم ، عندما توجد بتركيزات مرتفعة . يمكن تعريف الأمينات الحيوية كيماوياً بأنها مكونات إليفاتية منخفضة الوزن الجزيئ ، وقد تكون قواعد عضوية حلقية غير متجانسة hetrocyclic organic bases تتميز بنشاط حيوى .تنشأ هذه الأمينات نتيجة النشاط الأيضى الطبيعى فى الحيوانات ، النباتات والميكروبات ، وتتكون أساساً نتيجة فقد مجموعة الكربوكسيل من الأحماض الأمينية المقابلة بواسطة أنزيمات amino acid decarboxylases، أو تحويل الألدهيدات بواسطة أنزيمات amino acid transaminases . الأمينات المشتقة من الأحماض الأمينية القاعدية والعطرية تمثل أهم مجاميع الأمينات الحيوية (جدول ٩-١٢) . شكل (١٥-١٢) يوضح المسارات الرئيسية لتكوين هذه الأمينات .

تلعب بعض الأمينات الحيوية (السيروتونين serotonin والهستامين histamine والتيرامين tyramine) دوراً هاماً فى كثير من الوظائف الفسيولوجية فى الإنسان والحيوان. تدخل الأمينات الثنائية diamines (البيوترسين putrecine) والأمينات العديدة oligoamines (سبرميدين spermidine وسبرمين spermine) فى بعض العمليات الفسيولوجية مثل إنقسام الخلايا ، التزهير وتكوين الثمار والإستجابة للظروف المعاكسة .

جدول (٩-١٢) : بعض الأمينات الحيوية المشتقة من الأحماض الأمينية القاعدية والعطرية.

الحمض الأميني (المصدر)		الأمين المقابل	
أورنيثين	ornithine	بيوترسين	putrecine
ليسين	lysine	كادافرين	cadaverine
أرجنين	arginine	أرجماتين	argmatine
هستدين	histidine	هستامين	histamine
فينيل ألانين	phenylalanine	فينيل إيثيل أمين	phenyl ethylamine
تيروسين	tyrosine	تيرامين	tyramine
تريبتوفان	tryptophane	تربتامين	tryptamine



شكل (١٥-١٢) : مسارات تكوين الأمينات الحيوية

الأمينات الحيوية لها أهمية فى الأغذية ، حيث ترتبط بكل من فساد الغذاء food spoilage وسلامة الغذاء food safety . تتكون هذه الأمينات نتيجة نشاط انزيمات amino acid decarboxylases الداخلية فى المواد الغذائية الخام ، أو نتيجة نمو الميكروبات المحتوية على هذه الأنزيمات تحت ظروف مناسبة لنشاط الأنزيم . يرتبط الفساد الميكروبى للأغذية بزيادة إنتاج أنزيمات decarboxylases ، وتستخدم الأمينات الحيوية كدليل على فساد الأغذية .

الأمينات الحيوية نشطة جداً ، وقد تتحول إلى ألدهيدات بواسطة عمليات نزع مجموعة أمين مع الأكسدة oxidative deaminatin ، وتتحول بعد ذلك إلى نواتج نشطة بيولوجياً ، مثل سيروتونين serotonin أو أدرنالين adrenaline . تكون الأمينات الحيوية مع اللبيدات أميدات amides بالتسخين أو التخزين لمدة طويلة ، وقد تدخل فى تفاعلات اللون البنى غير الأنزيمية nonezymatic browning reactions ، وتتأكسد الأمينات الحيوية إلى إيمينات imines بواسطة فوق أكسيد الأيدروجين ، أو هيدروبيروكسيدات hydroperoxides اللبيدات . قد تنتج الأمينات الثانوية نيتروز أمينات غير طيارة ، نتيجة التفاعل مع النيتريت أو أكاسيد النتروجين .

التاثير السام :

الأمينات الحيوية ضرورية لكثير من الوظائف الحيوية الحرجة مثل تنظيم وظيفة الأحماض النووية nucleic acid ، تخليق البروتين ، تثبيت الأغشية ، تنظيم الأفراز المعوى gastric secretion تنظيم ضغط الدم وخلافه. لذلك فإن هذه الأمينات أساسية لأنجاز عديد من الوظائف ، التركيزات المرتفعة من هذه الأمينات قد تكون سامة أو مضادة تغذوياً antinutritional .

الأمينات الحيوية قد يكون لها تأثير منشط نفسياً psychoactive ، أو تأثير منشط للأوعية vasoactive effect أو الأثنين معاً. تؤثر الأمينات ذات النشاط النفسى على الناقلات العصبية neural transmitters فى الجهاز العصبى المركزى ، بينما الأمينات المنشطة للأوعية تعمل بطريقة مباشرة أو غير مباشرة على الأوعية الدموية ، وقد تكون قابضة للأوعية vasconstrictors مثل التيرامين ، أو باسطة للأوعية vasodilators مثل الهستامين . تشمل الأعراض التى تظهر بعد تناول كميات زائدة من الأمينات الحيوية عن طريق الفم ، غثيان ، ضيق فى التنفس ، عرق ، صداع ، جفاف الفم ، أرتفاع أو

أنخفاض الضغط ، طفح على الجلد وسرعة نبضات القلب . توجد الأمينات المنشطة للأوعية الدموية فى كثير من الأغذية ، التى تشمل الجبن ، مثل الكممبير والستيلتون (٢٠٠ ملليجم من التيرامين/١٠٠ جم جبن) ، الخمور ، البيرة ، مستخلص الخميرة ، الفول ، البطاطس ، الموز ، الأفوكادو ، اللحوم والأسماك المتخمرة والكرنب المخلل . الأمينات المنشطة للأوعية (الهستامين ، التربتامين ، التيرامين والسيروتونين serotonin) قد تسبب طفح جلدى على الوجه ، زيادة معدل ضربات القلب ، ارتفاع ضغط الدم ، حساسية (هرش ، طفح جلدى مع ظهور بثور) وصداع ، خاصة فى الأفراد القابلين للحساسية . تعمل هذه الأمينات مباشرة على أنقباض الأوعية الدموية ، وبطريقة غير مباشرة بأفراز أدرنالين adrenaline ونورادرنالين noradrenaline من نهايات العصب nerve endings .

تحتوى القناة الهضمية للثدييات على نظام لأبطال سمية الأمينات بكفاءة معتدلة ، حيث يتم تمثيل الكميات المعتاد تناولها من الأمينات الحيوية . تلعب أنزيمات diamine oxidase (DAO), monoamine oxidase (MAO) دوراً هاماً فى عملية أبطال سمية هذه الأمينات detoxification . ومع ذلك فإن هذا النظام يفشل فى إزالة تأثير التركيزات المرتفعة من الأمينات الحيوية . تناول الأغذية المحتوية على تيرامين مع تناول مثبطات MAO ، يمكن أن يؤدى إلى مضاعفات شديدة قد تؤدى إلى الوفاه .

تتوقف الجرعة السامة من الأمينات الحيوية بدرجة كبيرة على كفاءة نظام أبطال سمية هذه الأمينات ، التى قد تختلف بدرجة متباينة بين الأفراد والتى تتأثر بعديد من العوامل، مثل وجود بعض الأدوية (مثبطات أنزيم MAO) أو وجود منشطات وغيرها . وعند تحديد الجرعة السامة من الأمينات الحيوية فى الأغذية فإنه يجب أن يأخذ فى الأعتبار كمية الغذاء المتناول ، وجود أمينات أخرى ومحتوى الأمين فى المكونات الغذائية الأخرى وغيره من العوامل . لذلك فإنه من الصعب تحديد الجرعة السامة بدقة من الأمينات الحيوية. وعموماً فإن الهستامين بتركيزات أعلى من ٥٠٠ إلى ١٠٠٠ ملليجم /كجم يمثل خطورة للإنسان . والحد الأعلى المقترح والمسموح به ١٠٠ ملليجم /كجم من الغذاء و ٢ ملليجم /اللتر من المشروبات الكحولية . يتراوح الحد الأدنى للجرعة السامة من ١٠٠ إلى ٨٠٠ ملليجم /كجم بالنسبة للتيرامين و ٣٠ ملليجم /كجم بالنسبة فينيل أيثيل أمين phenyl ethylamine . ويمكن القول أن الأمينات الثانوية مثل

البيوترسين والكادافرين ، قد تتفاعل مع النيتريت ليكون نيـتروز أمين التى تتميز بنشاط سرطانى carcinogenic .

معظم حالات التسمم الغذائـى النـاتج عـن الأمينـات الحيويـة تشـمل الهسـتامين . يعـرف تسـمم الهسـتامين histamine poisoning أيضـاً بتسـمم سمـك الأسـقمرى Scombroid fish poisoning ، نظراً لأرتباط هـذا التسـمم بتنـاول أسمـاك مثـل التونـة والماكريل والسردين. كما تحدث ظاهرة مرضية أخرى تعرف Cheese reaction ترجـع إلى المستويات المرتفعة من التيرامين فى الجبن .

المصادر :

الأمينات الحيوية مكونات طبيعية فى كثير مـن الأغذيـة . بـالرغم مـن أن الأغذيـة عادة تحتوى على كميات صغيرة من هذه الأمينات ، إلا أنـه قـد لوحـظ تكويـن كميـات أكبر فى بعض الفواكه والخضراوات والمنتجات المتخمرة المعتقة aged ، أو فـى المنتجـات التى حدث فيها فساد .

عموماً فإن مستويات الأمينات الحيوية فى الأسماك الطازجة منخفض جداً . فمثـلاً وجد آثار فقط مـن الهسـتامين والتـيرامين فـى الأنشـوجة الطازجـة ، ويوجـد الهسـتامين بتركيز يختلف من صفر إلى ١٠ ملليجم /كجم والتيرامين من صفر إلى ٢ ملليجم /كجـم فى التونة جيدة الجودة . ومع ذلك فإن عضلات السمك يكون غنياً نسبياً فى الهستدين . أسماك التونة والماكريل والأسماك المشابه والتى تنتمى إلى هذه العائلة تحتوى على مستويات مرتفعة من الهستدين الحر ، الذى يمكن أن يتحول إلى هستامين بواسطة الميكروبات الملوثة لهذه الأسماك . لذلك فإن الأسماك الفاسدة قد تحتوى على مستويات مرتفعة من الهستامين. يوجد الهستامين بتركيزات تصل إلى ٨٠٠٠ و ٣٠٠٠ ملليجم /كجـم مـن أسمـاك التونـة والماكريل الفاسد ، على التوالى . كما قد يتراكم فى أسمـاك الرنجـة herring والأنشـوجة anchovies كميـات كبـيرة مـن الهسـتامين . التـيرامين ، الكـادافرين والبيوترسـين مـن الأمينات الحيوية التى قد توجد بمستويات مرتفعة فـى الأسماك ، حيـث توجـد التـيرامين بتركيزات تختلف من آثار إلى ١٠٦٠ ملليجـم /كجـم فـى عينـات مـن التونـة، بمتوسـط ٥٧٤,٦ ملليجم /كجم ، ويصل تركيز الكادافرين إلى ٤٤٧ ملليجم /كجم والبيوترسـين بتركيزات تصل إلى ٢٠٠ ملليجم /كجم فى التونة المعلبة . منتجـات الأسمـاك المتخمـرة ، مثل عجينة السمك ، تحتوى على كميات أكبر من الأمينات الحيوية .

الجبن من الأغذية المرتفعة فى محتواها من البروتين ، وتعتبر بيئة مثالية لتكوين الأمينات بواسطة أنواع معينة من البكتريا عن طريق نزع مجموعة الكربوكسيل من الأحماض الأمينية . يختلف وجود الأمينات بدرجة كبيرة بين الأنواع الجبن المختلفة ، الجبن الطرية غنية فى الأمينات بينما الجبن الجافة فقيرة نسبياً فى الأمينات ، يوجد فى الجبن عديد من الأمينات الطيارة مثل methylamine ، ethylamine ، dimethylamine ، n-hexylamine ، diethylamine ، n-butylamine propylamine, وغيرها . كما توجد أيضاً أمينات غير طيارة فى الجبن ، مثل التيرامين والهستامين والتربتامين وغيرها، وهذه الأمينات نشطة بيولوجياً وتعرف بالأمينات الحيوية. جدول (١٠-١٢) يبين الأمينات الحيوية التى توجد فى أنواع الجبن المختلفة .

جدول(١٠-١٢) : الأمينات الحيوية الموجودة في بعض أنواع من الجبن .

الجبن	الأمينات	الجبن	الأمينات
بريك	tryptamine	جروير	putrescine
	tyramine	موزاريلا	cadaverine
كممبير	cadaverine	برمسان	tyramine
	putrescine	برفلونو	cadaverine
	tyramine		putrescine
تشدر	cadaverine	رومانو	tyramine
	phenylethylamine	ركفور	cadaverine
	putrescine		putrescine
	tyramine		tyramine
إيدام	β-phenylrthylamine	سويسرية	cadaverine
	putrescine		putrescine
	tryptamine		tyramine
جودا	tyramine	رأس	tyramine
	tryptamine		histamine
	tyramine		putrescine
دمياطى	tyramine		cadaverine
	histamine		phenylethylamine
	tryptamine		
	phenylethylamine		
	putrescine		

تتكون التيرامين ، الهستامين ، التربتامين ، البيوترسين والكادافرين بتركيزات مرتفعة فى أنواع مختلفة من الجبن ، وخاصة الجبن المعرقة بالفطر (الركفور ، الجروجونزولا والزرقاء) ، أو الجبن المتقدمة فى العمر ، أو المسواه لفترات طويلة (الجبن

القديمة) مثل جبن التشدر . ويوجد الهستامين بتركيزات تصل إلى ٤١٠٠ ملليجم /كجم والتيرامين بتركيز ٢٥٥١ ملليجم /كجم ، والتربتامين بتركيز ١١٠٠ ملليجم /كجم فى الجبن المعرقة بالفطر، تحتوى بعض عينات من الجروجونزولا على ١٢٤٥ ملليجم بيوترسين /كجم و ٤٢٨٠ ملليجم كادافرين /كجم. ومع ذلك فإن محتوى الجبن بصفة عامة من الأمينات الحيوية منخفض ، أو قد لا تحتوى على هذه الأمينات إذا تم إنتاجها تحت ظروف صحية جيدة .

قد يحتوى السجق المتخمر على مستويات مرتفعة من الأمينات الحيوية . وقد وجد أن بعض عينات من هذا السجق يحتوى على الهستامين بتركيزات تصل إلى ٥٥٠ ملليجم /كجم .وقد وجد أن الكميات القصوى من الهستامين ، البيوترسين والتيرامين تصل إلى ٢٨٦ ، ٣٩٦ ، ١,٥٠٦ ملليجم /كجم من المادة الجافة فى السجق المتخمر الجاف ، على التوالى .كما توجد الأمينات الحيوية فى الخضراوات المخللة مثل الكرنب المخلل ومنتجات فول الصويا المتخمر مثل الميسو miso أو مرقة الصويا soy sauce . تحتوى بعض الفاكهة والخضراوات على كميات مرتفعة من الأمينات الحيوية . فمثلاً تحتوى السبانخ على هستامين وتيرامين بتركيزات تصل إلى ٤٠٠ ، ٦٨٠ ملليجم /كجم ، على الترتيب ، بينما يصل تركيز التيرامين فى الطماطم إلى ١٢٠٠ ملليجم /كجم ، ويحتوى عين الجمل والموز على سيروتونين serotonine (٥٥٠ و ٧٨ ملليجم /كجم ، على الترتيب) ، بالإضافة إلى وجود التيرامين فى الموز بتركيز ٩٥ ملليجم /كجم .

الأمينات الحيوية قد تتكون نتيجة نشاط للميكروبات غير المرغوبة ، حيث يمكن أستخدام وجودها فى الأغذية كدليل على طازجة الأغذية البحرية أو اللحوم . عادة يرتفع تركيز الهستامين ، البوترسين والكادافرين أثناء تحلل الأغذية البحرية ، بينما ينخفض تركيز سبرميدين spermidine وسبرمين spermine . فى الأغذية البحرية المتحللة بدرجة شديدة ، فإن سبرميدين وسبرمين غالباً ما تختفى ، ويعبر عن هذه التغيرات بما يعرف بمعامل الأمينات الحيوية biogenic amine index (BAI) :

$$\text{معامل الأمينات الحيوية (BAI)} = \frac{\text{الهستامين + بوترسين + كادافرين}}{\text{١ + سبرمين + سبرميدين}}$$

حيث يكون تركيز الأمين ملليجم /كجم

ويمكن تقسيم الأغذية البحرية من حيث الجودة إلى :

- جودة مقبولة acceptable حيث يكون قيم BAI أقل من ١ .
- الحد الأدنى من الجودة borderline حيث يكون قيم BAI أعلى من ١ وأقل من ١٠ .
- جودة غير مقبولة unacceptable حيث يكون قيم BAI أعلى من ١٠ .

وقد أشارت كثير من الدراسات التى أجريت عن تأثير درجات حرارة التخزين على تكوين الأمينات (خاصة الهستامين) فى أنواع مختلفة من السمك ، أن تكوين الهستامين غير محسوس فى السمك المخزن على درجة الصفر المئوى أو أقل . ومع ذلك ، فإن النتائج المتعلقة بدرجة الحرارة المثلى لتكوين الهستامين فى السمك ، تختلف بدرجة كبيرة (من ٥ إلى ٣٨°م) ، ويرجع السبب فى هذا الأختلاف إلى نوع وعدد الميكروبات فى السمك المستخدم فى الدراسات المختلفة .

بعض العمليات التكنولوجية تؤدى إلى خفض محتوى الأمينات الحيوية فى بعض الأغذية . هذه العلميات قد تكون أنزيميه وغير أنزيمية . تعتمد العمليات الأنزيمية على نزع مجموعة الأمين مع الأكسدة oxidative deamination ، بأستخدام أنزيم diamino oxidase (DAO) . العمليات غير الأنزيمية تستخدم تفاعلات اللون البنى غير الأنزيمية non-enzymatic browning reaction بين الأمينات الحيوية والسكريات . فى بعض الحالات ، يمكن تقليل محتوى الأمينات الحيوية أثناء العمليات الأخرى مثل الطهى (عن طريق الفاقد فى الماء) . ومع ذلك عندما تتكون الأمينات الحيوية فإنها غالباً لا تنخفض ، وقد تزيد خلال عمليات التصنيع . لذلك ، فإن منع تكوين الأمينات الحيوية يعتبر أفضل طريقة لإنتاج أغذية بمحتوى منخفض من الأمينات الحيوية . تعتبر درجات الحرارة المناسبة فى التخزين والرقابة الصحية الجيدة من العوامل الهامة فى منع تكوين هذه الأمينات الحيوية .

النترات والنيتريت

زاد الأهتمام فى خلال ٣٠ سنة الأخيرة بالنترات nitrate والنيتريت nitrite ومركبات النيتروز أمينات nitrosamines فى الأغذية ، نظراً لتأثيرها الضار على صحة الإنسان . النترات والنيتريت مكونات طبيعية فى البيئة ، حيث تعتبر من مصادر النتروجين فى الطبيعة . النترات ليست من المواد المسرطنة ، لكن قد يختزل إلى نيتريت ، الذى

يستطيع أن يتفاعل مع الأمينات فى الأغذية ، أو فى الجسم ليكون مركبات نيتروز أمينات، التى تعتبر من المواد المسرطنة القوية . قد تتفاعل النترات والنيتريت ، وخاصة أكسيد النيتريك nitric ، فى الكائنات الحية أو فى الأغذية ، مكونة مركبات سامة مثل نيتروز أمينات أو ميثيموجلوبين methemoglobin .

وجد أن ٦٪ فقط من متوسط ما يتناوله الفرد يومياً daily intake من النترات يأتى من اللحوم المصنعة ، وأن ٩٤٪ الأخرى توجد طبيعياً فى الأغذية ، خاصة الخضراوات والماء ، أو قد تتكون داخلياً فى لعاب الإنسان والعصارة المعوية . توجد النترات فى الخضراوات عند مستويات مرتفعة ، تصل إلى ٣٠٠٠ جزء فى المليون، مثل الكرنب ، القنبيط ، الجزر ، الكرفس ، الخيار ، الخس ، الفجل ، البنجر والسبانخ . يحتوى لعاب الإنسان على نيتريت بتركيزات تصل إلى ٨ - ١٢ جزء فى المليون . يتأثر تركيز النيتريت فى اللعاب بنوع الغذاء ، حيث يرتفع تركيز النيتريت فى اللعاب عند تناول الخضراوات المرتفعة فى النترات مثل الخس والخيار .

وقد اشارت بعض الدراسات التى أجريت فىالولايات المتحدة عن تقدير كمية النترات والنيتريت التى يتناولها الفرد يومياً ، إلى أن المتوسط الطبيعى اليومى للفرد يبلغ ١٦ ملليجم نترات ، ١٢,٨ ملليجم نيتريت . كما وجد أن ٨٥٪ من النترات مصدرها الأغذية النباتية ، ١٥٪ مصدرها الأغذية الحيوانية ، فى حين أن ٦٥٪ من النيتريت تأتى من لعاب الإنسان ، وحوالى ٣٠٪ من منتجات اللحوم ، والباقى من الأغذية النباتية .

تستخدم النترات والنيتريت ، كمواد مضافة فى الأغذية food additives ، لتعطى صفات طعم ولون للحوم المصنعة ، لذلك فإن هذه الإضافات عبارة عن مساعدات وظيفية functional aids . كما أن هذه الإضافات تمنع التسمم البوتشولينى، لذلك تعتبر من المواد الحافظة . لا يوجد حتى الآن بديل آمن للنترات والنيتريت ، لكن الأبحاث التى تجرى لخفض التركيزات اللازمة من النترات قد حققت نجاحاً طيباً . حوالى ٩٠٪ من عينات اللحوم المصنعة تحتوى حالياً على أقل من ٥٠ جزء فى المليون نترات ، ٠,١٪ فقط تحتوى على أكثر من ٢٠٠ جزء فى المليون . فرصة الإصابة بالتسمم البوتشولينى أكبر من فرصة الإصابة بتسمم النترات ، لذلك سمح بأستخدامها .

التأثير السام :

النترات فى تركيزات منخفضة وفى بيئة غير مختزلة تكون غير سامة للبالغين الأصحاء ، حيث أنها تختزل بدرجة سريعة نسبياً فى الكلى . تبلغ الجرعة اليومية المقبولة والمأمونة للتناول على المدى الطويل ، طبقاً لما أشارت إليه منظمة الصحة العالمية WHOعام ١٩٧٤ ، ٥ ملليجم نترات صوديوم $Na\ NO_3$ (٣,٥ ملليجم NO^-_3) لكل كجم من وزن الجسم . ترجع سمية النترات فى الأغذية إلى أختزالها إلى نيتريت ، التى تسبب بعض المشاكل الصحية الخطيرة للأطفال والبالغين .

تختزل النترات بواسطة أنزيم **nitrate reductase** خارجياً وداخلياً . تحدث الحالة الأولى (خارجياً) أثناء نقل وتخزين وتصنيع المنتجات الزراعية والأغذية . التخزين غير المناسب للخضراوات بعد أعدادها ، أو وجبات الخضر واللحم المرتفعة فى محتوى النترات تسبب خطورة كبيرة ، خاصة عندما تحفظ هذه الأغذية دافئة لمدة طويلة ، حيث تنمو عليها بعض الميكروبات التى تستطيع تحويل النترات إلى نيتريت ، التى قد تسبب تسمماً وخصوصاً عند الأطفال . النترات فى حد ذاتها لا تمثل خطورة على صحة الإنسان ، ولكن ترجع خطورتها إلى تحولها إلى نيتريت ، وهو مركب أكثر سمية . يحدث هذا التحول فى الغذاء بعد أعداده وتحت تأثير عديد من الميكروبات . ومن الأمور المعروفة ، أن السبانخ المطبوخة إذا أعيد تسخينها (بعد حفظها لمدة ١ - ٢ يوم) لا تقدم للأطفال ، ولكن فقط للبالغين ، نظراً لأرتفاع محتواها من النيتريت .

قد تتكون النيتريت داخلياً فى القناة الهضمية ، أو فى الفم . وقد دلت بعض الدراسات على أن ٦ - ٧٪ من النترات المتناولة تتحول إلى نيتريت خلال ٢٤ ساعة . تمتص النترات من خلال القناه الهضمية وتصل إلى الدم وإلى الأنسجة . يتخلص من معظم النترات بواسطة الكلى بعد ٤ - ١٢ ساعة (حوالى ٨٠٪ فى الشباب ، ٥٠٪ فى كبار السن) ، الكمية الباقية من النترات تبقى فى الجسم . تعود النترات من خلال الدورة الدموية إلى الغدد اللعابية **salivary glands** ، ومنها إلى تجويف الفم **oral cavity** . تتناسب كمية النترات المستهلكة مع تركيزها فى اللعاب ، الذى يرتبط بتكوين النيتريت . يحدث أختزال النترات الداخلية إلى نيتريت فى تجويف الفم . توجد علاقة طردية بين كمية النترات المتناولة مع الغذاء والكمية المتكونة فى اللعاب ، وكذلك معدل تكوين النيتريت فى اللعاب . يرتفع تركيز النيتريت فى اللعاب لعدة ساعات عند تناول الخضراوات المرتفعة فى النترات ، مثل الخس ، الجزر ، الخيار والكرفس . وقد أشارت

نتائج بعض البحوث إلى أن الأمر يتطلب توفير حد أدنى من النترات حتى يفرز فى تجويف الفم ، ويختزل إلى نيتريت (٥٠ ملليجم NO_3^-) ، إنخفاض كمية النترات إلى أقل من هذا المستوى قد لا يؤدى إلى تكوين نيتريت ، كما وجد أن هناك فروق بين الأفراد فى هذا الشأن .

تسمم النترات فى الإنسان غير شائع ، تشمل أعراض التسمم التهابات معوية شديدة مع ألم فى البطن ، دم فى البراز والبول ، ضعف وأنهيار صحى . يسبب التناول المزمن لجرعات منخفضة صعوبة فى الهضم ، ضعف ذهنى وصداع ، كما تظهر أعراض نقص فيتامين A وتدهور الغدة الدرقية ، كما تؤثر على الجهاز العصبى المركزى ، وتسبب تغيرات فى رسم القلب الكهربى electro cardiogram value .

يسبب التأثير السام للنيتريت ما يعرف طبياً " ميثيموجلوبنيميا methemoglobinemia ، وهى حالة تظهر أحياناً على الأطفال الرضع ، الذين يتناولون ماء الآبار المحتوية على مستويات مرتفعة من النترات (من خلال استخدام هذه المياه فى تحضير ألبان وأغذية الأطفال) ، أو تناول خضراوات مثل البنجر والسبانخ ، التى تكون طبيعياً مرتفعة فى النترات . تحدث هذه الحالة نتيجة أكسدة ذرة الحديد فى الهيموجلوبين hemoglobin من حالة الحديدوز Fe^{2+} إلى حالة الحديدك Fe^{3+} (شكل ١٦-١٢) ، ويتحول إلى هيموجلوبين غير قادر على نقل الأوكسجين فى الجسم (ميثيموجلوبين methemoglobin) ، ويتغير لون الطفل إلى اللون الأزرق blue baby (إرزقاق البشرة cyanosis)

$$HNO_2 \longrightarrow NO^+ + OH$$

$$Fe^{2+} + NO^+ \longrightarrow Fe^{3+} + NO$$

$$4HNO_2 + HbO_2 + 2H_2O \longrightarrow 4HNO_3 + 4MetHbOH + O_2$$

شكل (١٦-١٢) : تكوين الميثيموجلوبين Methemoglobin

Hb = hemoglobin , MethHb = methemoglobin

وتكون هذه الأعراض مصحوبة بأنخفاض ضغط الدم وزيادة معدل ضربات القلب وصعوبة التنفس . تظهر هذه الأعراض عندما يصل تركيز الميثيموجلوبين فى الدم

إلى ٦ - ٧٪ ، يسبب تركيز ١٠ - ٢٠٪ بعض المشاكل ، وعند مستوى ٢٠ - ٤٠٪ تحدث مشاكل أكثر خطورة ، بينما تركيز أكثر من ٤٠٪ يؤدى إلى الوفاه .

تحت الظروف الفسيولوجية الطبيعية ، حوالى ٢٠٪ من الهيموجلوبين المؤكسد لا يستطيع نقل الأكسجين ، أنزيمات reductase فى خلايا الدم الحمراء فى البالغين تكون قادرة على تحويل الميثيموجلوبين مرة أخرى إلى هيموجلوبين.

يمثل النيتريت خطورة شديدة على الأطفال الرضع ، حيث أن النظام الأنزيمى لم يتكون بدرجة كافية فى خلايا الدم الحمراء ليختزل الميثيموجلوبين مرة أخرى إلى هيموجلوبين . فى الأطفال حديثى الولادة ، يمثل هيموجلوبين F المميت fetal hemoglobin ٨٥٪ عند الولادة ، ويكون أكثر عرضة للأكسدة بالنيتريت عن هيموجلوبين A فى البالغين . بالإضافة إلى ذلك فإن النيتريت تتكون من النترات فى أمعاء الطفل الرضيع ، حيث يكون pH العصارة المعوية قريب من التعادل . كما تتكون النيتريت فى أى حالة مرضية ، حيث يكون pH العصارة المعوية أعلى من ٥,٥ . عند هذه القيم من pH القريبة من التعادل ، فإن بكتريا الأمعاء تحول النترات إلى نيتريت .

وجد من الدراسات الوبائية أن هناك علاقة بين المستويات المرتفعة من النترات فى الأغذية وماء الشرب وأرتفاع مستوى الإصابة بسرطان المعدة ، وتظل هذه العلاقة صحيحة فقط إذا كانت الوجبات أيضاً خالية من الفاكهة والخضراوات الطازجة . وتدل الدراسات الوبائية فى المملكة المتحدة واليابان وكندا ، أن الأفراد ذات القابلية العالية للإصابة بسرطان المعدة ، كانوا أكثر عرضة للنترات . بينما أشارت الدراسات فى فرنسا والمملكة المتحدة أنه لا توجد علاقة بين النترات فى ماء الشرب وسرطان المعدة ، وأن سرطان المثانة يرتبط بالنترات فى مصادر المياه ، ولكن ليس بأستهلاك اللحوم المحفوظة .

لوحظ فى المناطق التى تتميز بأرتفاع محتوى النترات فى الأغذية ، التربة ومياه الآبار، مثل بعض مناطق الصين وإيران ، ارتفاع نسبة الإصابة بسرطان المرئى وسرطان المعدة . العلاقة بين نترات اللعاب وسرطان المعدة غير واضحة تماماً . الأفراد الذين يعيشون فى مناطق أكثر عرضة للإصابة بسرطان المعدة ، توجد النترات بمستويات أقل فى اللعاب. فى دراسة وبائية فى الأتحاد السوفيتى على مجموعة من الأطفال تتناول ماء مرتفع فى النترات لفترة طويلة ، وجد أنخفاض الإستجابة عند هؤلاء الأطفال لمؤثرات النظر والسمع . كما أشارت نتائج بعض الأبحاث الحديثة إلى أن زيادة تناول النترات (التى تتحول إلى نيتريت فى جسم الإنسان) قد تضعف الجهاز المناعى .

المصادر :

يصل النترات إلى الأغذية من عدة مصادر . توجد النترات فى تركيزات منخفضة كمكون طبيعى فى البيئة ، حيث تكون جزء من مصادر النتروجين فى الطبيعة . غالباً ما توجد النترات فى التربة بتركيزات متزايدة ، ومنها ينتقل إلى الماء والنباتات . تستخدم النترات والنيتريت كمواد مضافة للمحافظة على اللون الطبيعى فى المنتجات النهائية ، وتثبيط بعض الأنشطة الميكروبية فى تصنيع بعض المواد الخام من أصل حيوانى (اللحوم والألبان) .

تختلف الكمية الكلية المتناولة يومياً للفرد طبقاً للعادات الغذائية للأفراد . فى أوروبا وأمريكا الشمالية ، وجد أن ٧٥٪ فى المتوسط من الكمية المتناولة الكلية ، يكون مصدرها الخضراوات والبطاطس ، وحوالى ١٥٪ من اللحوم ومنتجات اللحوم ، والباقى من المواد الغذائية الأخرى (جدول ١١-١٢) .

جدول (١١-١٢) : متوسط الأستهلاك اليومى للفرد من النترات والنيتريت من الأغذية المختلفة.

الأغذية	نترات (ملليجم)	نيتريت (ملليجم)
الخضراوات والبطاطس	٤٠,٠ - ٨٠,٠	٠,١ - ٠,٣
الفاكهة	١,٠ - ٤,٠	آثار
الحبوب الغذائية	١,٥ - ٢,٥	٠,٢ - ٠,٤
اللحوم ومنتجاتها	٥,٥ - ١٢,٥	٠,١ - ٠,٤
اللبن ومنتجاته	٠,٢ - ٠,٥	آثار

وقد وضعت بعض الدول حدوداً قصوى لتركيز أيون النترات فى مياه الشرب ، الحد الأقصى المسموح به فى الولايات المتحدة الأمريكية ١٠ جزء فى المليون . تتراوح الجرعة السامة للفرد الذى يزن ٧٠ كجم نحو ٠,٧ - ١,٠ جم نترات ، وتنخفض هذه الجرعة إلى أقل من ٠,٠٧ - ٠,١ جم فى الأطفال الرضع ، الذين يكونون أكثر حساسية للتسمم من النترات عن الأطفال الأكبر سناً أو البالغين . هذه الجرعات السامة عادة لا يصل إليها أى فرد ، لأن ذلك يتطلب فى حالة البالغين أن يتناول الفرد من ١,٥ - ٢,٥ كجم من السبانخ فى وجبة واحدة .

النترات والنيتريت فى الأغذية النباتية :

يتأثر محتوى النباتات من النترات بالظروف البيئية التى تنمو فيها النباتات . عموماً تتراكم النترات فى النباتات بكميات أعلى ، عندما لا يمكن الأستفادة من النتروجين بواسطة النبات ، وعندما لا يستطيع النبات أختزال النترات فى نشاطه الأيضى إلى صور من الأمونيا يمكن أمتصاصها . وقد يعزى ذلك إلى الظروف غير المناسبة من الحرارة والرطوبة ، وخاصة الظروف الضوئية ، التى تسبب نقص فى مركبات الكربون الضرورى لتحويل نيتروجين النترات المتراكمة إلى أحماض أمينية ، مع تخليق البروتين المترتب على ذلك .

تدل النتائج المتعلقة بتناول النترات فى المواد الغذائية على أن الخضراوات والبطاطس المصدر الرئيسى . كما أن هناك أختلافات كبيرة بين أنواع الخضراوات المختلفة من حيث مقدرتها على تجميع النترات ، وفى ضوء ذلك فإن الخضراوات تقسم إلى ثلاث مجموعات:

١- أنواع مرتفعة المحتوى من النترات (أكثر من ١٠٠٠ ملليجم NO^-_3 /كجم من المادة الطازجة) : الخس ، السبانخ ، الكرنب ، الكرفس ، الفجل بأنواعه المختلفة ، الروبارب ، الشمر الحلو والرجله .

٢- انواع متوسطة المحتوى من النترات (٢٥٠ - ١٠٠٠ ملليجم NO^-_3 /كجم من المادة الطازجة) : الكرنب الأبيض والأحمر ، القنبيط ، الباذنجان ، البقدونس ، الجزر ، الخيار ، الشمام ، البطيخ ، الكوسة ، القرع العسلى ، البروكلى ، الثوم ، اللفت ، البطاطس ، الفاصوليا ، الفجل .

٣- أنواع منخفضة المحتوى من النترات (أقل من ٢٥٠ ملليجم NO^-_3 /كجم من المادة الطازجة) : البصل ، الفلفل الحلو ، الطماطم ، البسلة، الخرشوف ، الأسبرجس ، الخيار ، الذرة الحلوة .

يختلف توزيع النترات فى الأجزاء المختلفة من النبات . تتراكم النترات بتركيزات مرتفعة فى أعناق الأوراق والسيقان ، كما فى السبانخ وكذلك فى جذور البنجر والفجل. لا يحدث تراكم للنترات فى جذور الجزر والبطاطا ، وثمار الطماطم ، أو فى قرون الفاصوليا الخضراء ، وكذلك أبصال البصل . غالباً ما توجد النترات فى الفاكهة

بكميات غير محسوسة ، ولكن توجد بتركيزات أعلى قليلاً فى الموز ، الفراولة والشمام . توجد كميات قليلة من النترات فى الخمور .

محتوى الحبوب الغذائية ، وكذلك حبوب المحاصيل الأخرى والأعشاب ، عادة تكون أقل كثيراً من المستويات التى تسبب مخاطر صحية فى الإنسان . تتراكم النترات بكميات متزايدة فى بعض التوابل مثل العتر الحلو والزنجبيل .

طريقة حصاد ومعاملات ما بعد الحصاد ، ونقل الخضر والبطاطس قد تؤثر بدرجة كبيرة على قيمتها البيولوجية . الخضراوات التى يحدث لها أضراراً خلال عمليات الحصاد يزيد فيها النشاط الميكروبى ، الذى يؤدى إلى أختزال النترات إلى نيتريت . سوء النقل وظروف التخزين الهوائية عند درجات حرارة غير مناسبة تسبب مخاطر كبيرة ، وبصفة رئيسية فى الخضراوات الورقية . لذلك يفضل إقامة مصانع التصنيع ، فى اماكن قريبة بقدر الأمكان من المزارع ، للتقليل من فرصة تلف الخضراوات أثناء النقل .

أثناء تخزين الأغذية النباتية ، تختزل النترات إلى نيتريت نتيجة التنفس ، عند درجة حرارة أعلى بواسطة الميكروبات ، حيث لا يحدث ذلك فى الأغذية النباتية الطازجة أو التى تم حصادها حديثاً .

جدول (١٢-١٢) : التغيرات فى محتوى النترات والنيتريت فى البطاطس خلال عمليات الطهى المختلفة.

المعاملة	٪ الأنخفاض	
	نترات	نيتريت
بطاطس مطبوخة بدون تقشير	١٦	٦٠
بطاطس مطبوخة بعد التقشير	٤٧	٦٥
شرائح بطاطس مقشرة ومطبوخة	٧١	٤٢
بطاطس مطبوخة ومحفوظة فى الثلاجة		
لمدة يوم ثم سخنت فى الزيت	٤٥	٥٤
بطاطس مقشرة ومطبوخة تحت ضغط	٢	٣٦
أصابع بطاطس محمرة عند ١٨٠°م	٣٢	٧٠
بطاطس غير مقشرة تم خبزها فى شرائح عند ٣٠٠°م	٢٠	٥٠
بطاطس مقشرة وخبزت فى ميكروويف	٨	٤٣
بطاطس مقشرة ومطبوخة بالميكروويف	٣٠	٥٠

محتوى البطاطس الخام من النترات (٢٢٥ ملليجم /كجم) ومن النيتريت (٣,٧١ ملليجم /كجم)

تؤدى عمليات الطهى والتصنيع للخضراوات والبطاطس إلى خفض مستويات النترات المرتفعة فى المواد الخامة بدرجة كبيرة. التنظيف والغسيل على جانب كبير من

الأهمية فى هذا الشأن ، فمثلاً تفقد البطاطس بهذه الطريقة ٣٠٪ من محتوى النترات ، ومع عمليات الطهى يصل الفقد إلى ٦٠٪ . فى إنتاج الخضراوات ومنتجات البطاطس المعلبة ، فإنه بجانب التقشير والسلق ، فإن عملية التعقيم وكذلك مساهمة النترات التى مصدرها المواد الحافظة المضافة ، يجب أن تؤخذ فى الأعتبار . جدول (١٢-١٢) يوضح التغيرات فى النترات والنيتريت فى البطاطس أثناء عمليات الطهى المختلفة .

يقلل وجود حمض الأسكوربيك ، الألياف وأيضاً التيكوفيرولات tocopherols من التأثيرات الضارة ، التى تنتج من مستويات النترات المرتفعة فى الخضراوات . تأكيداً لذلك ، فإن الخضراوات تحتوى على عوامل وقائية protective ضد التفاعلات غير المرغوبة ، حيث لم يذكر أى خطورة مباشرة على صحة الإنسان ، فيما عدا حالة التسمم فى الأطفال الرضع ، التى تعرف طبياً بالـ methemoglobinemia ، نتيجة الأسراف فى تناول الخضراوات .

النترات والنيتريت فى الأغذية الحيوانية :

لاتعتبر النترات أحد المكونات الطبيعية فى الأغذية الحيوانية ، حيث لا تدخل فى العمليات الفسيولوجية والحيوية المختلفة فى الحيوانات ، على عكس النباتات ، حيث تكون النترات عنصر غذائى طبيعى . لذلك فإن تركيز النترات NO_3^- فى المواد الخام من أصل حيوانى (اللحوم والألبان) ، تحت الظروف الطبيعية ، تكون منخفضة جداً ، ومع ذلك تصل النترات والنيتريت إلى المنتجات النهائية خلال عمليات التصنيع .

اللحوم ومنتجاتها :

بدأ أستخدام أملاح النترات فى حفظ اللحوم والأسماك فى هولندا فى القرن الرابع عشر ، وأكتشف فى القرن التاسع عشر أن التأثير الحافظ يرجع إلى أملاح النيتريت المصاحبة للنترات ، أو التى تتكون من النترات أثناء أعداد وتخزين اللحوم . تستخدم النترات فى صناعة اللحوم مع الملح فى مخلوط ملح التتبيل curing mixture عند تحضير اللحوم لعمليات تصنيع أخرى مثل التدخين . تخضع متبقيات النترات NO_3^- ، النيتريت NO_2^- فى منتجات اللحوم لرقابة دقيقة من خلال التشريعات الغذائية . فى بعض الأحيان ، قد يحدث تجاوز لهذه الحدود ، ليس نتيجة أخطاء فى عمليات التصنيع ، ولكن لأرتفاع محتوى النترات فى الماء أو التوابل المستخدمة . ومن المعروف أن كميات أملاح

النترات التى تضاف للحوم ومنتجاتها لا تسبب مخاطر صحية ، ولكن تبدأ الخطورة عندما تتحول النترات إلى نيتريت بفعل الميكروبات ، بالإضافة إلى تحول جزء من النترات إلى نيتريت داخل جسم الإنسان بفعل الميكروبات الموجودة طبيعياً فى الجهاز الهضمى . لذلك فإن معظم الدول تحدد الكمية المسموح بتواجدها فى منتجات اللحوم ، فى الولايات المتحدة الأمريكية والمملكة المتحدة وألمانيا ، فإن الحد الأقصى للنترات فى منتجات اللحوم لا يزيد عن ٥٠٠ جزء فى المليون (٠,٥ جرام نترات /كجم لحم) ، الحد الأقصى للنيتريت لا يتجاوز ٢٠٠ جزء فى المليون .

تحدد المواصفات القياسية فى مصر الحد الأقصى للنترات والنيتريت معاً فى منتجات اللحوم ، حيث تبلغ ٣٠٠ جزء فى المليون فى البسطرمة ، ٢٥ جزء فى المليون فى السجق واللانشون . تتمشى هذه الحدود القصوى مع الحدود العالمية ، إلا أن الدراسات التى أجريت تدل على أن معظم اللحوم المصنعة تحتوى على نسب أعلى مما هو مسموح به فى المواصفات ، وقد يرجع ذلك إلى عدم وجود مواصفات محددة لمخلوط ملح التتبيل المستخدم فى صناعة هذه اللحوم ، حيث يحتوى على كميات متفاوتة من النترات التى تتحول إلى كميات عشوائية من النيتريت .

الجبن :

فى جميع أنواع الجبن ، التى يتم تسويتها لفترة طويلة ، تسبب البكتريا المتجرثمة اللاهوائية من نوع clostridia وخاصة *Cl.tyrobutyicum* ، التى تقاوم البسترة ، تخمر حمض البيوتريك butyric acid fermentation مسبباً أنتفاخ الجبن ، مما يجعلها غير صالحة للإستهلاك . لذلك فإن إضافة ١٥ جرام من نترات الصوديوم ($NaNO_3$) أونترات البوتاسيوم ($K NO_3$) لكل ١٠٠ لتر من لبن الجبن مسموح به ، كحد أقصى فى صناعة بعض أنواع من الجبن النصف جافة ، حيث أنه خلال فترة التسوية تختزل النترات nitrates إلى نيتريت nitrites والتى تثبط نمو clostridia ، وبالتالى تمنع ما يسمى بإنتفاخ الجبن المتأخر late bloating cheese . النيتريت ليس لها تأثير على نمو بكتريا حامض اللاكتيك . لا تستخدم النترات او نسبة ضئيلة منها فى صناعة الجبن الأمينتال حتى لا يحدث تثبيط أو خلل فى تخمر حمض البروبيونيك وتكوين العيون فى هذه الجبن . يفضل استخدام الترشيح الدقيق microfiltration (MF) للبن فى صناعة

الجبن بدون إضافة النترات أو استخدام الليسوزيم lysozyme ، أو إزالة البكتريا بالطرد المركزى bactofugation .

يفقد جزء من النترات التى تضاف أثناء صناعة الجبن مع الشرش ، أو يتحلل إلى المحلول الملحى brine ، وجزء آخر من النترات يختزل إلى غازات ، حيث يتبقى فقط جزء صغير فى صورة نيتريت . فى حالة الجبن المصنوعة بدون إضافة النترات ، فإن النترات الناتجة طبيعياً تتروح من ١ - ٨ ملليجم /كجم ، بينما تتراوح فى الجبن المضاف إليها نترات من ١ -٤١ ملليجم /كجم . وتشير المواصفات الهولندية أن بقايا النترات فى الجبن يجب ألا يتجاوز ٥٠ ملليجم /كجم جبن . وفى ألمانيا ، وجد أن النيتريت لا يمكن الكشف عنها فى ٩٥٪ من عينات الجبن الجافة ، ٨٨٪ من عينات الجبن النصف جافة . ينخفض محتوى الجبن من النترات تدريجياً أثناء التسوية .

وقد أوضحت نتائج التجارب على الحيوانات أن الحد الأقصى للجرعة اليومية الآمنة للإنسان من النيتريت هى ٤٦ ميكروجرام /كجم من وزن الجسم ، والاحتياجات اليومية المقبولة بواسطة منظمة الصحة العالمية WHO هى ٥ ملليجم نترات أو ٠,٢ ملليجم نيتريت لكل كجم من وزن الجسم يومياً . التركيزات المنخفضة من النترات والنيتريت فى الجبن لا تمثل خطورة على المستهلك . الاحتياجات الغذائية اليومية من النترات فى الدول المختلفة تختلف من ٥٠ إلى ١٠٠ ملليجم ، وفيها تساهم الخضراوات بحوالى ٧٠ - ٨٠٪ واللبن ومنتجاته بما فيها الجبن بحوالى ٠,٢ - ٠,٣ ملليجم فقط فى اليوم ، والتى تمثل ٠,٢ - ٠,٦٪ من الاحتياجات الكلية من النيتريت . كمية النيتريت المهضومة مع اللبن ومنتجاته تكون أقل (٠,٠١ - ٠,٠٢ ملليجم /اليوم أو ٠,١٪ من الاحتياجات الكلية من النيتريت) .

مركبات النيتروز أمينات :

تتكون مركبات النيتروز أمينات nitrosamines نتيجة تفاعل النيتريت مع امينات ثانوية secondary amines

أمينات ثانوية + نيتريت أو نترات ونيتريت ← نيتروز أمينات

من الأغذية أو بروتين الجسم (من اللحوم المصنعة) (من الأغذية الطبيعية)

وقد زاد أهتمام العلماء منذ أكثر من ٢٠ عاماً بتقدير كمية مركبات النيتروز مينات فى منتجات اللحوم ، بعد أن ثبت تكوين هذه المركبات الخطيرة فى هذه المنتجات، حيث تسبب أمراضاً سرطانية عند تواجدها بتركيزات مرتفعة . تتكون هذه المركبات من تفاعل النيتريت مع الأمينات الثنائية التى تتواجد طبيعياً فى اللحوم وفى التوابل المضافة . وتتكون هذه المركبات بتركيزات متفاوتة فى منتجات اللحوم فى حالة الأسراف فى أستخدام أملاح النيتريت والتوابل ، حيث أوضحت التقارير إلى عدم أحتواء منتجات اللحوم المصنعة بطريقة صحيحة على أى من مركبات نيتروز أمينات. وتعمل الأبحاث الجارية فى أنحاء متفرقة من العالم على منع تكوين مركبات النيتروز أمينات لخطورتها على الصحة العامة ، وقد أشارت نتائج هذه البحوث إلى أن أستعمال فيتامين C ومشتقاته القابلة للذوبان فى الدهن تمنع من تكوين هذه المركبات ، لو أضيفت إلى اللحوم قبل تصنيعها ، بالإضافة إلى تقليل كمية النيتريت إلى أقل كمية ممكنة . وفى ألمانيا تقضى المواصفات على عدم أستخدام النترات فى مخلوط ملح التتبيل ، الذى يجب أن يحتوى على ٠,٥ - ٠,٦٪ صوديوم نيتريت .

توجد حوالى ٦٠ مركب نيتروز أمينات مختلفة معروفة ، ومعظمها مواد مسرطنة قوية ، حيث تسبب أوراماً سرطانية فى الفئران . يتوقف تكوين النيتروز أمينات على كمية النيتريت الموجودة ، ولا يرتبط بتركيز الأمين . الهستامين والتيرامين من الأمينات الرئيسية الموجودة فى الأغذية (مثل الجبن والأسماك) ، ولا تدخل ضمن الأمينات التى تتحول إلى نيتروز أمين . يعتمد التفاعل على pH ، ويحدث بدرجة أفضل عند pH يتراوح من ٢ إلى ٤,٥ . قد يتكون نيتروز أمينات فى معدة الحيوان والإنسان من النيتريت والأمينات الثانوية ، حيث يشجع pH المنخفض للعصير المعوى على حدوث هذا التفاعل، ومع ذلك يمكن إيقاف هذا التفاعل تماماً بواسطة حمض الأسكوربيك والتوكوفيرولات.

التناول المتزامن للنترات والأمينات فى كل من الإنسان والحيوان ، قد يؤدى إلى تكوين النيتروز أمينات فى المعدة . توجد مستويات مرتفعة من الأمينات فى بروتين الأغذية، خاصة الأسماك والأغذية البحرية . التخزين المجمد للأسماك قد يؤدى إلى زيادة محتواها من الأمينات . يمكن منع تكوين مركبات النيتروز أمينات ، فى كل من الجسم الحى in vivo أو فى التجارب المعملية in vitro ، بأستخدام تركيزات مناسبة من حمض الأسكوربيك ، ومشابه الضوئى erythorbate ، فيتامين E أو BHA (butylated

hydroxyanisole من مضادات الأكسدة) . وقد وجد أن مضادات الأكسدة العضوية مثل حمض الأسكوربيك والتكوفيرولات تمنع تكوين نيتروز أمينات ، بتركيزات تتراوح بين ٥٠٠ إلى ١٠٠٠ ملليجم /كجم (حمض الأسكوربيك) ومن ١٠٠ إلى ٥٠٠ ملليجم /كجم (تكوفيرولات) . كما وجد أن استخدام حمض الأسكوربيك والتكوفيرولات معاً يكون تأثيرهما أقوى فى منع تكوين مركبات النيتروز أمينات ، عن تأثير كل منهما بمفرده.

مركبات النيتروز أمينات سامة ، مطفرة ومسرطنة لعدد كبير من الكائنات . وفى الحقيقة فإن النيتروز أمينات تعتبر من أقوى المواد المسرطنة ، حيث أنها ترتبط مباشرة بالـDNA وتسبب أوراماً سرطانية فى كثير من الأعضاء المختلفة فىالجسم . وقد وجد أن ٩٠٪ من مركبات النيتروز أمينات التى تم إختبارها ، كانت مسرطنة (قادرة على تكوين أورام سرطانية فى حيوانات المعمل) . الإنسان أكثر قدرة على مقاومة مركبات النيتروز أمين ، مقارنة بحيوانات التجارب ، حيث أن خلايا جسم الإنسان لها القدرة على أصلاح DNA لإزالة مجاميع alkyl التى أدخلت بواسطة النيتروز أمين . تحتوى بعض الأغذية على مركبات نيتروز أمينات متكونة مثل الجبن ، البيرة ، اللحوم المصنعة ، عيش الغراب والتوابل ، كما توجد بكميات صغيرة فى الأغذية المجففة بواسطة الحرارة المباشرة مثل اللبن المجفف والمرقة والقهوة سريعة الذوبان instant coffee . أوضحت الدراسات فى اليابان أن السمك المجفف مصدر رئيسى لمركبات النيتروز أمينات.

فى ألمانيا ، وجد أن النيتروز أمينات يوجد بتركيز قد يصل ١,٢ ميكروجرام /كجم فى الجبن الناتجة بإضافة الكميات المسموح بها من النترات . بينما وجد أن تركيز النيتروز أمينات كان أقل من ٠,٥ ميكروجرام /كجم فى ٩٦٪ من عينات الجبن التى تم فحصها . محتوى معظم الجبن من النيتروز أمينات منخفض جداً حيث يصل إلى حوالى ٠,٠١ ميكروجرام /كجم . لا توجد علاقة بين محتوى الجبن من النترات ومحتواها من النيتروز أمينات . وقد وجد أن الجبن المصنوعة بدون إضافة النترات غالباً ما تحتوى على نيتروز أمين، فمثلاً عندما تكون النيتريت ، الناتجة سواء من الجبن المحتوية علىنيتريت أو من منتجات اللحوم ، موجودة أثناء صناعة الجبن المطبوخة أو منتجاتها ، فإن النيتروز أمينات يتكون . ويمكن منع حدوث هذا التفاعل بإضافة حمض الأسكوربيك . لا يوجد نيتروز أمينات بمستويات يمكن الكشف عنها فى الوجبات المحضرة من جبن محتوية على نيتريت أو لحوم .

مركبات النيتروز أمينات ، التى غالباً ما تكون موجودة فى الجبن فى هولندا هى dimethylnitrosamine بتركيزات تصل إلى ٠,١٥ ميكروجرام /كجم ، diethylnitrosamine بتركيزات تصل إلى ٠,٠٣ ميكروجرام /كجم . تنتمى النيتروز أمينات لمجموعة المكونات التى تسبب الأمراض السرطانية بدرجة كبيرة فى الحيوانات ، كما تؤكد التقارير أنها تسبب أيضاً أمراضاً سرطانية فى الإنسان . وبناء على الدراسات السمية على الحيوانات فقد إقترح حد الآمان safety ٥ - ١٠ ميكروجرام /كجم من الغذاء فى اليوم ، وقد وجد أن الأفراد يتناولون أقل من ٥٠ ميكروجرام من نيتروز أمينات فى السنة مع أغذيتهم .

ويبلغ متوسط الاحتياجات اليومية من النيتروز أمينات فى المملكة المتحدة حوالى ١ ميكروجرام ، يساهم فيها الجبن بـ٤٪ ، بينما فى اليابان يكون متوسط الاحتياجات اليومية ٠,٥ ميكروجرام ويساهم الجبن بـ٠,١٪ . تشير بعض الحقائق إلى أن جسم الإنسان نفسه ينتج نيتريت ، مما يدل على حدوث بناء داخلى للنيتروز أمينات ، لذلك فإن الكميات الضئيلة المتكونة فى الجبن يمكن التغاضى عنها ، وكقاعدة عامة فإن تكوين النيتروز أمينات يحدث عند قيم pH والتى تكون شائعة فى التجارب المعملية ولكن تكون نادرة الحدوث أثناء تجهيز الأطعمة فى المنازل .

الأغذية ليست المصدر الوحيد للنيتروز أمينات المتكونة ، فإن السجائر ، الأدوية ومواد التجميل أيضاً مصدراً لهذه المركبات . منتجات المطاط من إطار السيارات ، الحلمات المطاطية pacifiers للأطفال ، الحلمات المطاطية لزجاجات رضاعة الأطفال nipples تحتوى على نيتروز أمينات . أثناء تعقيم هذه الحلمات المطاطية ، تنتقل مركبات نيتروز أمينات من الحلمات إلى غذاء الأطفال formula . وقد وضعت السلطات المسئولة وإدارة الأغذية والأدوية FDA فى الولايات المتحدة الأمريكية حدوداً لمحتوى حلمات الأطفال المطاطية من النيتروز أمينات .

تعتبر السجائر من المصادر الهامة للنيتروز أمينات (جدول ١٣-١٢) فى الإنسان . الشخص الذى يدخن علبة سجائر أسبوعياً فإنه يستنشق ١٤ - ١٨ جزء فى المليون نيتروز أمينات أسبوعياً . المصدر التالى فى الأهمية فى الإنسان للنيتروز أمينات ، الإنتاج الداخلى فى جسم الإنسان ، هذا المصدر يفوق كثيراً مصادر البيئة غير الملوثة بالدخان وجميع مصادر الأغذية بما فيها اللحوم المصنعة .

جدول (١٣-١٢) : مصادر النيتروز أمينات التي يتعرض لها الإنسان في الولايات المتحدة الأمريكية.

المصدر	نيتروز أمينات (ميكروجرام /للفرد/اليوم)
مدخنى السجائر (أستنشاق)	١٧,٠
صالون السيارة الجديدة (أستنشاق)	٠,٥
مواد التجميل (ملامسة الجلد)	٠,٤١
البيرة (تناول عن طريق الفم)	٠,٣٤
لحم الخنزير المطبوخ (تناول عن طريق الفم)	٠,١٧
لحمور (تناول عن طريق الفم)	٠,٠٣
جبن (تناول عن طريق الفم)	٠,٠٣

محسوبة على أساس أستهلاك (فى عام ١٩٨٨)

المواد المثبطة للأنزيمات

أول مجموعة من المواد السامة فى الأغذية التى تم دراستها باستفاضة هى المواد المثبطة للأنزيمات enzyme inhibitors . جميع النباتات ، وخاصة البقوليات ، تحتوى على مواد مثبطة لأنزيمات البروتييز proteases . هذه المواد تثبط أنزيمات التربسين trypsin والكيموتربسين chemotrypsin ، وغيرها من الأنزيمات المحللة للبروتينات . تقوم الأنزيمات المحللة للبروتينات proteolytic enzymes بتحليل البروتينات التى يتناولها الجسم مع الغذاء إلى وحداتها (الأحماض الأمينية) التى يمكن للجسم أمتصاصها ، ونقلها عن طريق الدم إلى أجزاء الجسم المختلفة لأستخدامها فى بناء الخلايا والعمليات الحيوية المختلفة .

وقد وجد أن عليقة الفئران التى تحتوى على تركيزات مرتفعة من هذه المواد تؤدى إلى عدم الإستفادة الكاملة من البروتين فى العليقة ، كما يضعف من نمو الأنسجة وأصلاحها . بالإضافة إلى ذلك ،فإنها تسبب تضخم البنكرياس ويصبح زائد النشاط . وقد يعزى ذلك إلى أن كمية الحامض الأمينى ميثيونين المتاحة محدودة ، أو إلى أتلاف الأنزيمات المحللة للبروتين ، والذى بدوره يدفع البنكرياس إلى إنتاج كميات زائدة من الأنزيمات لتعويض النقص فى هضم البروتين .

تحتوى البقوليات ، وخاصة فول الصويا ، على مواد تعمل على تثبيط الأنزيمات المحللة للبروتينات ، وبالتالى تمنع الجسم من الأستفادة من البروتينات التى يتناولها مع الغذاء (وتشمل بروتينات البقوليات وكذلك البروتينات الحيوية التى تتناول مع نفس الوجبة) ،

إلى جانب أن الجسم يضطر إلى أفراز أنزيمات بكميات أكبر من البنكرياس ، مما يمثل عبئاًعلى الجسم . قد يؤدى إضافة دقيق فول الصويا إلى اللحوم إلى تقليل الأستفادة من البروتينات . وعادة يتم التخلص من المواد المثبطة للأنزيمات المحللة للبروتينات وذلك بمعاملة فول الصويا ، أو دقيق فول الصويا حرارياً لمدة ١٥ دقيقة ، كما يجب تسخين الفول لمدة لا تقل عن ٤٠ دقيقة . توجد هذه المواد المثبطة فى قشرة الفول بتركيز أعلى عما هو موجود داخل البذور .

هناك أغذية شائعة أخرى ، غير البقوليات ، تحتوى على مواد مثبطة للأنزيمات المحللة للبروتينات ، مثل الشعير ، البنجر ، الذرة ، الخس ، الشوفان oats ، البسلة ، الفول السودانى ، البطاطس ، الأرز ، الشيلم rye ، البطاطا الحلوة ، اللفت والقمح . تحتوى البطاطس على تركيزات مرتفعة جداً من هذه المواد المثبطة ، حيث تمثل حوالى ١٥٪ من بروتين البطاطس .

فى معظم الحالات ، فإن عملية طهى الأغذية المحتوية على المواد المثبطة للأنزيمات المحللة للبروتنيات (مثل البقوليات والبطاطس) ، يتلف هذه المواد المثبطة . ومع ذلك فإن جميع طرق الطهى المعروفة ليس لها تأثير مماثل على هذه المثبطات . فى حالة البطاطس ، فإن الطهى بالميكروويف microwave والغليان أكثر تأثيراً من عملية الخبيز فى الفرن baking . وقد وجد أن أحد مثبطات الأنزيمات فى البطاطس ، مثبط أنزيم carboxypeptidase ، يكون مقاوماً لتأثير طرق الطهى المختلفة (الميكروويف ، الغليان والخبيز) . ونظراً لأن كثيراً من الخضراوات تؤكل طازجة ، أو بعد الطهى لفترة قصيرة جداً ، فإن المواد المثبطة لا يتم أتلافها تماماً .

الإنسان أقل حساسية لتأثير المواد المثبطة للأنزيمات المحللة للبروتينات عن بعض حيوانات المعامل ، خاصة الفئران . كما أشارت بعض ملاحظات التجارب أن هذه المواد المثبطة مفيدة ، حيث تكون قادرة على تثبيط تكوين الأورام tumor .

كما تحتوى بعض الأغذية على مواد تعمل على تثبيط أنزيمات أخرى غير الأنزيمات المحللة للبروتينات ، فمثلاً تحتوى أنواع مختلفة من الفاصوليا على مواد مثبطة لأنزيم البلازمين plasmin ، عامل ضرورى لتكوين الفيبرين fibrin (عامل تجلط الدم) . توجد مواد فى البطاطس تمنع من تكوين كاليكرين kallikrein (عامل يساعد فى تكوين الأجسام المضادة antibodies) . كما توجد فى الفاصوليا ، القمح ، الشيلم ،

السورجم (الذرة الرفيعة) مواد تثبط أنزيمات الأميليز amylases (أنزيمات ضرورية لتحلل النشا) .

كما توجد فى بعض الأغذية ، نوع آخر من مثبطات الأنزيم ، تمنع تحلل الأستيل كولين acetylcholine ، وهى مادة ناقلة للأشارات أو الرسائل العصبية neurotransmitter فى الخلايا . يتم أفراز هذه المادة عند تنبيه العصب للخلية العضلية مما يؤدى إلى تقلص الليفة العضلية . بعد استجابة الخلية العضلية للإثارة ، فإن الأسيتيل كولين يجب أن يتم أتلافه سريعاً بواسطة أنزيم أسيتيل كولين إستريز acetylcholinesterase لكى لا تبقى الخلية فى حالة أثارة وغير قابلة لأستقبال رسالة أو أشارة عصبيه أخرى ، مما يؤدى إلى عدم إنتقال التنبيه العصبى من خلية إلى أخرى حتى يصل إلى الجهاز العصبى المركزى centeral nervus system (CNS) ، مما يؤدى إلى عدم إستجابة العضو لهذه المؤثرات العصبية . يحتوى كثير من الأغذية على مثبطات أنزيم cholinesterase ، وتشمل هذه الأغذية الأجزاء الصالحة للأكل من الأسبرجس ، البروكلى ، الجزر ، الكرنب ، الفجل ، القرع العسلى ، البرتقال ، الفلفل ، الفراولة ، الطماطم ، اللفت ، التفاح ، الباذنجان ، والبطاطس . ويوجد أكثر المثبطات نشاطاً فى البطاطس .

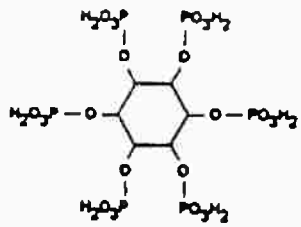
المواد المثبطة لأمتصاص المعادن

توجد العناصر المعدنية فى الأغذية فى عدة صور كيمائية ، تشمل أملاحها مع الأحماض العضوية ومركبات معقدة مع أصول عضوية . تمثل البروتينات ، البيتيدات ، الأحماض الأمينية ، الفلافونات flavonoids ، أحماض كربوكسيليه هيدروكسيليه hydroxy carboxylic acids ومشتقات السكريات ، مكونات هامة تكون لها القدرة على الأرتباط بالأيونات المعدنية mineral binding compunds. النتائج الفسيولوجية الناجمة عن تأثير هذه الأرتباطات ، فى معظم الحالات ، تكون ضارة أو غير معروفة .

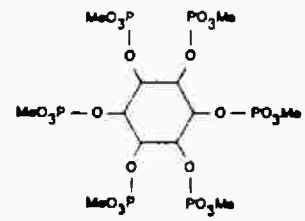
يوجد نوعان رئيسيان من المواد العضوية التى تقلل من الأستفادة الحيوية للعناصر المعدنية الغذائية الأساسية والعناصر النادرة فى الأغذية ، هما حمض الفيتيك phytic acid وحامض الأوكساليك oxalic acid .

أ- حمض الفيتيك ، الفايتين والفيتات :

حمض الفيتيك phytic acid عبارة عن سكر بسيط مرتبط بعديد من حمض الفوسفوريك (شكل ١٧-١٢) ، هذا التركيب يجعل حمض الفيتيك مادة مخلبية chelating agent نشطة ، أى لها قدرة كبيرة على الأرتباط بالعناصر المعدنية ثنائية التكافؤ مثل Zn ، Fe ، Ca ، Mg ، مما يجعل هذه العناصر المعدنية غير قابلة للأمتصاص، وبذلك تقل أستفادة الجسم من هذه العناصر . الفايتين phytin (شكل ١٧-١٢) عبارة عن أملاح الكالسيوم والمغنسيوم لحمض الفيتيك ، والفيتات phytates هى أنيونات حمض الفيتيك أو أملاحه ومركبات معقدة لحمض الفيتيك مع أيون معدنى. بالإضافة إلى حمض الفيتيك فإنه يوجد أيضاً phosphorylated ester of inositol بدرجة أقل .



phytic acid



phytin

شكل (١٧-١٢) : حمض الفيتيك والفايتين

يوجد حمض الفيتيك فى معظم الأغذية النباتية ، خاصة الحبوب الغذائية (القمح ، الشعير ، الذرة ، الأرز) ، البقوليات ، النقل (المكسرات) nuts والبذور الزيتية . بعض المواد الغذائية الأخرى مثل البطاطس ، البطاطا الحلوة ، الخرشوف ، الجزر ، البروكلى ، الفاصوليا ، الفراولة ، التين والتوت الأسود ، تحتوى على كميات قليلة إلى متوسطة من الفيتات ، بينما اغذية أخرى لا تحتوى على أى فيتات (الخس ، السبانخ ، البصل ، عيش الغراب ، الكرفس ، الموالح ، التفاح ، الموز والأناناس) . جدول (١٤-١٢) يبين كمية حامض الفيتيك فى بعض المحاصيل . فى حالة القمح والأرز فإن تركيز حامض الفيتيك يكون أعلى بدرجة كبيرة فى الطبقات الخارجية من الحبوب عن الحبوب الكاملة .

يحتوى دقيق القمح والشيلم على ٤٥٨ - ١٧٨٠ ملليجم ، والدقيق الأبيض على ١٦١ - ٣٨١ ملليجم حمض فيتيك /كجم . أرتفاع محتوى دقيق القمح الكامل whole wheat flour من الزنك عن الدقيق الأبيض ، ليس بالضرورة أن يؤدى إلى مستويات أعلى من الزنك فى الجسم ، نظراً لأن أرتفاع محتوى القمح الكامل من الفيتات ، يقلل من الأستفادة الحيوية من الزنك بدرجة كافية .

جدول (١٤-١٢) : محتوى بعض المحاصيل من حمض الفيتيك .

المحصول	حمض الفيتيك (% من الوزن الجاف)
الشعير	٠,٩٧ - ١,٠٨
الشوفان	٠,٨٤ - ١,٠١
القمح (حبوب كاملة)	١,١٤
- دقيق القمح	٠,٠٠٤ - ٤,١٤
- الردة	٤,٥٩ - ٥,٥٢
الأرز (حبوب كاملة)	٠,٨
- جنين	٣,٤٨
- الأندوسبرم	٠,٠١
فاصوليا جافة	٠,٥٤ - ١,٥٨
فو ل الصويا	١,٠ - ١,٤٧
بذور الشلجم	٣ - ٥

التغيرات أثناء التصنيع والتخزين :

حمض الفيتيك له القدرة على الأرتباط بجزء من البروتين ، مما يجعله غير قابل للهضم داخل الجسم . وقد اجريت دراسات عديدة عن تفاعل الفيتات مع بروتينات فول الصويا. عند pH منخفض ترتبط البروتينات بالفيتات خلال مجاميع كاتيونيه cationic groups (شقوق lysyl ، histidyl, arginyl ومجاميع الأمين الطرفية) . أرتباط الفيتات ببروتينات فول الصويا يكون أقل ما يمكن عند pH ٥,٠ ، يعادل تقريباً نقطة التعادل الكهربى IEP المقابلة . تحت الظروف القلوية الخفيفة ، فإن الكاتيونات ثنائية التكافؤ مثل الكالسيوم والمغنسيوم ترتبط بطريقة مخلبية chelate مع الفيتات ، وهذا المركب يرتبط بالبروتين .

حامض الفيتيك يعتبر مكون غير مرغوب فى الغذاء ، ويمكن التخلص كلياً أو جزئياً منه خلال عمليات تصنيع الغذاء . فى تحضير وإنتاج مركزات بروتين الصويا فإنه من الممكن الأستفادة من الديلزة dialysis أو الترشيح الفائق ultrafiltertion فى

التخلص من حامض الفيتيك . هناك طريقة أخرى تعتمد على خاصية أنخفاض ذوبان الفيتات بدرجة كبيرة عند pH ١١,٥ فى وجود ١٠ ملليمول /اللتر من الكالسيوم ، حيث يكون محصول البروتين مرتفع . أستخلاص فول الصويا بمحلول كلوريد الصوديوم (١٠٪) عند pH ٨,٠ ، يؤدى أيضاً إلى أنخفاض الفيتات فى المستخلص .

يكون الفيتات مركبات مع الدهون الفوسفورية الحامضية phospholipids. يحتوى زيت فول الصويا الخام على ٤٨,٩ إلى ٣٣٩,٤ ملليجم فيتات /كجم . معظم الفيتات يتخلص منها فى عملية إزالة الصموغ degumming (تحتوى الزيوت الخالية من المواد الصمغية ٣,٩ إلى ٥٠,٩ ملليجم فيتات /كجم) وتتجمع مع الليثسين الخام (أحد شقوق الفوسفوليبيدات) . أرتباط المعادن ، خاصة الحديد والنحاس ، مع حامض الفيتيك الموجود فى الزيت يساهم فى تحسين مقاومة الزيت للأكسدة .

كما تؤدى المعاملات الحرارية إلى الأتلاف الجزئى لحمض الفيتيك فى الأغذية المعاملة . يؤدى تحميص القهوة إلى أنخفاض كبير فى محتوى الفيتات . غليان دقيق الصويا الخال من الدهن يؤدى إلى فقد ٢٢ - ٢٣٪ من الفيتات .كما أن التسخين بالميكروويف لمدة ١٥ دقيقة يؤدى إلى فقد ٤٦٪ من الفتيات فى فول الصويا منزوع الدهن . طهى الأرز بمحتواها الطبيعى من الفتيات (٠,١٤ - ٠,١٩٪ فى المادة الجافة) فى ماء الصنبور، يؤدى إلى خفض كمية الفيتات كثيراً فى الأرز الناتج (يتراوح بين ٠,٠٤٢ إلى ٠,٠٥٤٪ فى المادة الجافة) .

قد يحدث هدم حامض الفيتيك أثناء عمليات تصنيع وتخزين الأغذية ، نتيجة للتحلل الأنزيمى للفيتات ليكون myoinositol وحمض الفوسفوريك . الأنزيم المسئول عن هذا التفاعل هو الفيتيز phytase ، الذى يكون شائعاً فى المواد النباتية مثل البذور والحبوب . يتوقف نشاط أنزيم الفيتيز فى المواد الغذائية على درجة الحرارة ، pH والرطوبة. أثناء صناعة الخبز فإن محتوى الفيتات ينخفض عندما يحدث التحلل الأنزيمى . هدم الفيتات يكون بدرجة أكبر أثناء التخمر الحامضى للعجين sour dough fermentation ، مستوى الفيتات قد ينخفض بمقدار الثلث إلى النصف .

ومما هو جدير بالذكر أن هذا الأنزيم ينشط أيضاً أثناء أعداد الخبز من دقيق القمح (الذى يحتوى على حمض الفيتيك) ، ويقوم بهدم حمض الفيتيك أثناء التخمير ، لذا فإن الخبز الناتج يحتوى على كمية قليلة جداً من هذا المركب ، إلى حد أن التخمير الجيد للخبز قد يؤدى إلى التخلص تماماً من هذا المركب .

يوجد حمض الفيتيك أيضاً فى البقوليات فى صورة قابلة للذوبان فى الماء ، لذلك فإن نقع البذور فى الماء قبل طهيها يقلل من محتواها من حمض الفيتيك ، كما أن إنبات الفول (الفول النابت) يقلل كثيراً من كميات هذا الحمض نتيجة لنشاط أنزيم phytase الموجود فى البقوليات ، حيث يقوم بهدم هذا المركب أثناء الأنبات .

ب- حمض الأوكساليك والأوكسالات :

الأوكساليك (الأوكسالات) حمض عضوى قوى ثنائى الكربوكسيل ، يوجد فى صورة ذائبة ، وكذلك فى صورة غير ذائبة مع الكالسيوم (أوكسالات كالسيوم غير ذائبة). نظراً لأنخفاض ذوبان أوكسالات الكالسيوم ، فإن النسبة المنخفضة من الكالسيوم مقابل الأوكسالات فى الأغذية قد تؤدى إلى نقص كالسيوم مزمن chronic Ca deficiency . يتأثر ذوبان الزنك أيضاً بوجود حمض الأوكساليك .

قدرة حمض الأوكساليك على الأرتباط بالكالسيوم وعناصر معدنية أخرى ، تجعل هذه العناصر غير قابلة للأمتصاص وتقل أستفادة الجسم منها . زيادة كمية الأوكسالات المتناولة قد تكون مسئولة عن بطئ نمو العظام وتكوين الحصوات فى الكلى. المستويات المرتفعة من الأوكسالات (التسمم الحاد) تسبب قئ وأسهال وأنخفاض قابلية الدم للتجلط وعدم كفاءة الكلى ، ويؤثر على الجهاز العصبى مما يؤدى إلى حدوث تشنجات وأغماء. كما قد يسبب حدوث تآكل موضعى local corrosive فى الفم والقناه الهضمية . كما أشارت بعض الدراسات إلى أن هناك علاقة بين الأستهلاك المرتفع من الأوكسالات وإلتهاب المفاصل وتكوين حصوات فى الكلى . تناول الأوكسالات لفترات طويلة يؤدى إلى نقص مزمن للكالسيوم وغيره من المعادن . تناول أغذية مرتفعة فى الأوكسالات مثل السبانخ أو الربارب rhubarb بواسطة الأطفال قد يؤدى إلى تسمم حاد . قد يرجع تسمم الروبارب أيضاً إلى وجود جليكوسيدات anthraquinone .حمض الأوكساليك مكون طبيعى لبعض الخضر والفاكهة (جدول ١٥-١٢) .

عادة لا تسمح أجهزة الرقابة الغذائية بإضافة الأوكسالات إلى الأغذية على الأطلاق ، لكن توجد الأوكسالات بمستويات منخفضة فى البسلة ، الكاكاو ، الجزر ، الخس ، اللفت ، البنجر والتوت . بعض الأغذية تحتوى على مستويات مرتفعة من الأوكسالات ، تصل نسبة الأوكسالات فى السبانخ والروبارب إلى ١٪ من الوزن الطازج ، ويصل إلى ٢٪ فى أوراق الشاى . محتوى الأوكسالات فى الشاى يكون

مرتفع ويمثل ٥٠٪ من الاحتياجات الغذائية من الأوكسالات فى المناطق التى تتميز بكثرة تناول الشاى . إذا تم تحضير الشاى بأستخدام ماء عسر hard water أو تم تناوله بعد إضافة اللبن إليه ، فإن ذلك يقلل من محتوى الأوكسالات ، حيث أن الكالسيوم من اللبن أو الماء العسر يرسب الأوكسالات . خلال الحرب العالمية الثانية ، لوحظ أرتفاع حالات تكوين الحصوات فى الكلى فى القوات البريطانية فى الهند ، نتيجة أرتفاع أستهلاك الشاى بدون لبن ، والجفاف المصاحب لأرتفاع درجة الحرارة .

جدول (١٥-١٢) : محتوى بعض الأغذية من حمض الأوكساليك .

الغذاء	حمض الأوكساليك (٪)
الشاى	٠,٦٥١ - ٠,٦٩٧
القهوة	٠,٠٥٨
السورجم (الذرة الرفيعة)	٠,١٤٤
الأرز	٢,٩ X ١٠$^{-٣}$
عصير البرتقال	٤,٤ X ١٠$^{-٣}$
مولت الشعير	(٥,٦ - ٢٢,٨) X ١٠$^{-٣}$
مولت القمح	(٢٢,١ - ٥٠,١) X ١٠$^{-٣}$
الكاكاو	٠,٣٣٨ - ٠,٤٤٣
الشيكولاتة	(١,٦ - ٥٠,٨) X ١٠$^{-٣}$
الروبارب *	٠,٢٩ - ٩,٦ (٦,٦٣)
السبانخ	٥,٤ - ٩,٨

* على أساس الوزن الجاف

تؤدى عملية سلق الخضراوات إلى خفض محتواها من حمض الأوكساليك . أستخدام كميات زائدة من الماء تساعد فى أستخلاص الأوكسالات من السبانخ . تكرار سلق السبانخ فى ماء ساخن يقلل من محتوى حامض الأوكساليك إلى ٧٥٪ من الكمية الأصلية . سلق الفول والبامية (٥ دقائق على درجة ١٠٠°م) يؤدى إلى خفض مستوى الأوكسالات بحوالى ٥٧ ، ٤٤٪ ، على التوالى . فى بذور البقوليات الجافة ، مثل الفاصوليا، العدس والبسلة ، فإن نزع القشرة ، النقع ، (الطهى البطئ) ، الغليان والتدميس يخفض بدرجة كبيرة مستوى الأوكسالات . ويمكن تقليل محتوى البيرة من حمض الأوكساليك بواسطة ترسيب الكالسيوم Ca precipitation . كما توجد طريقة أخرى تعتمد على تحلل الأوكسالات أنزيمياً بواسطة أنزيم oxalate decarboxlyase .

سموم عيش الغراب Mushroom toxins

يستخدم عيش الغراب فى تحضير كثير من الوجبات الغذائية شهية المذاق ، والتى تناسب جميع الأعمار . يرجع أهمية عيش الغراب فى الوجبات الغذائية ، بالإضافة إلى صفاته الحسية المتميزة ، إلى أنخفاض محتواه من الطاقة نتيجة محتواه المنخفض من اللبيدات، كما أنه مصدر جيد للألياف والعناصر المعدنية الغذائية . الطلب على أنواع عيش الغراب القابل للأستهلاك فى زيادة مطردة ونمو مستمر . تلبى إحتياجات الأسواق بصفة رئيسية من الأنواع التى تزرع تجارياً ، ويقدر الإنتاج السنوى بأكثر من ١,٢ مليون طن ، حيث يمثل *Agaricus bisporus* أكثر من نصف إنتاج العالم ، ويعتبر عيش الغراب الرئيسى على النطاق التجارى فى الولايات المتحدة الأمريكية. كما يعتقد أن حوالى مليون فرد فى أوروبا و ١٠٠,٠٠٠ فرد فى الولايات المتحدة الأمريكية يستهلكون *Gyromitra esculenta* سنوياً (فطر شديد السمية عندما يكون طازجاً (نيئاً) ولكنه صالحاً للأكل بعد طهيه) ، ويصل أستهلاك هذا النوع من عيش الغراب فى فنلندا حوالى ١٠,٠٠٠ كجم /السنة .

هناك أنواع برية كثيرة من عيش الغراب ، وكذلك بعض الأنواع التى تزرع ، تحتوى على مواد سامة ، تعرف بالسموم البرتوبلازمية شديدة السمية ، سموم أمانيتا amanita toxins ، ينتمى لهذه المجموعة كل من فاليودين phalloidin ، فاليون phalloin ، ألفا أمانتين α-amanitin ، وبيتاأمانيتين β-amanitin (أشد سموم أمانيتا سمية) .

تعتبر فطريات جنس *Amanita* من أكثر الفطريات سمية ، وينتشر فى الغابات (لا يوجد فى مصر) ، ومن أهم أنواعه :

- عيش الغراب الكروى الأخضر *A. phalloides* (قبعة الموت Deathcap) .
- عيش الغراب الكروى الربيعى *A. verna* (عيش الغراب الأحمق Fool's mushroom) .
- عيش الغراب ذو القبعة المخروطية *A. virosa* (الملاك القاتل Destroying angel).
- عيش الغراب المدرع *A.pantherina* .
- عيش غراب الذبابة *A. muscaria* . أكثر الفطريات سمية ، وكان يستعمل فى قتل الذباب منذ قديم الزمن ، ويعتبر أو ل مبيد حشرى حيوى يستعمله الإنسان .

بعض فطريات من جنس *Gyromitra* تحتوى على نوع آخر من السموم البرتوبلازمية، سم جيرومترين gyromitrin ، السم الرئيسى الذى تنتج عديد من التأثيرات السامة ، كما أن له نشاط سرطانى (له القدرة على أحداث أورام سرطانية). كما يوجد سم الأجاريتين *agaritine* فى عيش غراب من جنس *Agaricus* وله نشاط سرطانى .

هذه السموم عامة تسبب نوعاً من التسمم للإنسان ، فقد يؤثر ذلك فى الجهاز الهضمى ، ويسبب بعض الاضطرابات المعوية فقط ، التى تنتهى بعد ١ - ٢ يوم . فى حالات أخرى ، قد يشعر الإنسان بميل للقئ ويصاب بالأسهال وضعف عام . قد تؤثر المادة السامة فى فطريات عيش الغراب البرى على الجهاز العصبى ، وتظهر عادة الأعراض متأخرة فى صورة ضعف عام ودوخة وزغللة وأنخفاض فى ضغط الدم ، وقد تتأثر وظائف الكبد والكلى . تتوقف ظهور هذه الأعراض على نوع المادة السامة والحالة الصحية للإنسان ، حيث يكون الأطفال وكبار السن والسيدات الحوامل أكثر حساسية لتأثير هذه السموم .

ويمكن تقسم سموم عيش الغراب إلى مايلى :

١- سموم تسبب تحللا للخلايا وأضراراً للكبد والكلى ، وقد تحدث الوفاة . تبدأ ظهور الأعراض متأخراً بعد تناول عيش الغراب بفترة تزيد عن ٦ ساعات (عادة ١٠ ساعات) وتشمل هذه السموم :

أ- أمانيتين amanitin (ببتيد حلقى cyclopeptide) - جنس *Amanita* .

ب- جيرومترين gyromitrin (monomethylhydrazine) - جنس *Gyromitra* .

٢- سموم تؤثر على الجهاز العصبى الذاتى (اللاإرادى) ، بعد حوالى ٢٠ دقيقة إلى ساعتين من تناول عيش الغراب السام :

أ- كوبرين coprine - جنس *Coprinus* .

ب- موسكارين muscarine - جنس *Clitocybe* .

٣- سموم تؤثر على الجهاز العصبى المركزى ، بعد حوالى ٢٠ دقيقة إلى ساعتين من تناول عيش الغرب السام :

أ- حمض الأيبوتنيك ibotenic acid ومادة الموسكيمول muscimol - جنس *Amanita* .

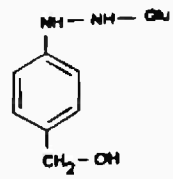
ب- بسيلوسبين psilocybin وبسيلوسين psilocin - جنس *Psilocybe* .

٤- سموم تسبب اضطرابات معوية بعد ٣٠ دقيقة إلى ٣ ساعات من تناول عيش الغراب السام ، وتشمل مجموعة من المواد المثيرة للقناة الهضمية ، وتوجد فى عديد من الفطريات السامة .

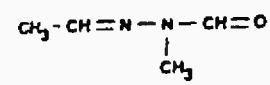
بالرغم من وجود عديد من السموم فى عيش الغراب ، إلا أننا سوف نتعرض فقط للسموم التى تسبب أوراماً سرطانية (المواد المسرطنة carcinogenic) فى عيش الغراب المأكول edible - أجاريتين agaritine ، جيرومترين gyromitrin - التى يمكن أن يتناولها الإنسان فى وجباته الغذائية .

اجاريتين Agaritine :

فى عام ١٩٦٠ ، تم عزل مركب هيدرازين hydrazine ، يعرف حالياً بالاجاريتين ، الذى يوجد طبيعياً فى فطريات عيش الغراب الشائعة، بتركيزات تصل إلى ٠,٠٤٪ . بالإضافة إلى الاجاريتين ، وهو أساساً من مشتقات فينيل هيدرازين phenyl hydrazine ، فقد تم عزل مركبات أخرى من مشتقات فينيل هيدرازين من جنس *Agaricus* (شكل ١٨-١٢) .



agaritine



gyromitrin

شكل (١٨-١٢) : بعض سموم عيش الغراب

المستخلصات المحضرة من *Agaricus* وكذلك بعض مشتقات الهيدرازين الموجودة فى هذه الفطريات مثل 4-hydroxymethyl phenylhydrazine (أحد نواتج تحلل الأجاريتين) ، من المواد المطفرة nutagenic ، كما أنها من المواد المسرطنة carcinogenic فى الفئران حديثة الولادة mice ، حيث أدى إلى زيادة نسبة الإصابة بسرطان الرئة فى فئران albino السويسرية حديثة الولادة ، إلى ٢٥٪ فى الإناث و٢٦٪ فى الذكور ، وكذلك نسبة الإصابة بأورام الأوعية الدموية إلى ٢٤٪ فى الإناث و٢٥٪

فى الذكور . ومن الأمور الجديرة بالذكر أن الأجاريتين ، مركب الهيدرازين الأصلى parent ، غير قادر على تكوين أورام خبيثة بصورة مؤكدة .

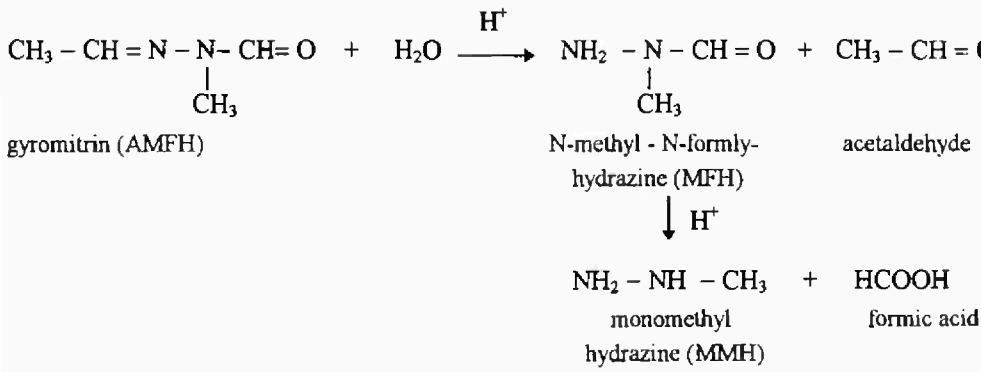
يختلف تركيز الأجاريتين بدرجة كبيرة فى عيش الغراب ، حيث يتراوح التركيز من ٣٣٠ إلى ١٧٣٠ ملليجم /كجم ، طبقاً لبيئة النمو compost ، والمعاملات والحصاد . تخزين عيش الغراب على درجة ٢ ، ١٢°م يقلل كثيراً من تركيز الأجاريتين ، حيث يبقى حوالى ٣٢٪ من التركيز الأصلى بعد ٥ أيام من التخزين على كل من درجتى الحرارة ، يحدث الأنخفاض الرئيسى فى تركيز السم بعد ٤ أيام . لوحظ أنخفاض الأجاريتين بمقدار ٢-٤٧٪ فى عيش الغراب المخزن عند ٤° م لمدة أسبوع ، ويصل الأنخفاض إلى ٣٦-٧٦٪ بعد أسبوعين من التخزين . تجميد عيش الغراب (-٢٥° م لمدة ٣٠ يوم) ثم التسييح يؤدى إلى فقد ٧٤٪ من تركيز السم . يرجع الأنخفاض فى الأجاريتين إلى تحلله بواسطة أنزيم γ-glutamic transferase ، مكونا 4-(hydroxymethyl) phenylhydrazine و L-glutamic acid . وقد وجد أن تركيز الأجاريتين فى عيش الغراب الطازج يتراوح بين ٤٠٠-٧٠٠ ملليجم / كجم ، وينخفض إلى ٧٥-٣٠٠ ملليجم / كجم فى العينات المجمدة .

تم دراسة تأثير المعاملات الحرارية المختلفة على محتوى عيش الغراب من هذا السم، حيث وجد أن السلق فى ماء مغلى لمدة ٥-٧ دقائق يؤدى إلى فقد حوالى ٥٠٪ من الأجاريتين فى ماء الغلى ، ومع ذلك فإن المحتوى الكلى (فى الماء وعيش الغراب معاً) لم يتغير فى هذه التجربة . السلق لمدة ٥ دقائق يقلل من محتوى الأجاريتين بمقدار ٥٧ ، ٧٥٪ فى السلالات البنية والبيضاء ، على التوالى .

يوجد تركيزات منخفضة جداً من الأجاريتين فى عيش الغراب المعلب . وقد وجد أن متبقيات هذا السم (كنسبة مئوية من المحتوى الأصلى) يتراوح بين ٥,٩-٦,٥ ومن ٧,٣-٧,٨ فى عيش الغراب المعلب وفى المحلول الملحى ، على التوالى. فى دراسة أخرى وجد أن محتوى الأجاريتين فى عيش الغراب المعلب يتراوح بين ١-٥٥ ملليجم/كجم وزن صافى (بعد التصفية) ، ومن ٣-١٠٣ ملليجم / كجم فى السائل . مرق عيش الغراب المعلب ، يكون خالياً تقريباً من هذا السم .

جيرومترين Gyromitrin :

فى عام ١٩٦٧ ثم التعرف على acetaldehyde N-methyl-formylhydr-zone (AMFH) ، الذى يعرف بالجيرومترين ، السم الرئيسى فى *Gyromitra esculenta* . بتأكسد هذا المركب بسهولة بالهواء الجوى عند درجة حرارة الغرفة . يتحلل AMFH إلى N-methyl-N-formylhydrazine (MFH) ، الذى يكون أكثر ثباتاً عن الجيرومترين . ومع ذلك ، فإنه تحت الظروف الحامضية (فى كل من المعمل in vitro والجسم الحى in vivo) يتكون monomethyl hydrazin (MMH) (شكل ١٩-١٢)



شكل (١٩-١٢) . تحلل الجيرومترين gyromitrin

وجد أن ٢٥-٣٠٪ من الجيرومترين يمكن أن يتحول عن طريق MFH إلى MMH فى الجسم الحى in vivo . كما أن الأنزيمات الكروموسوميه monooxy genases فى الكبد تقوم بتحويل الجيرومترين إلى N-nitroso-N-methyl form amide (NMFA) النشط جداً . مركب NMFA غير ثابت ويتحلل ذاتياً إلى نيتروجين جزيئ وحامض فورميك وكاتيونات ميثيلية methyl cation. ويعتقد البعض أن تكوين كاتيونات ميثيلية قد تكون مسئولة عن قدرة MFH لإحداث سرطان الكبد .

تعتبر الفطريات المحتوية على سم الجيرومترين عيش غراب صالح للأكل edible فى بعض الدول ، خاصة شمال وشرق أوروبا . من هذه الناحية ، فإن *Gyromitra esculenta* يبدو أنه من أخطر الفطريات حيث يكون شديد السمية وهو طازج (نيئ) fresh، ويسبب عدة حالات من الوفيات .ولكنه يكون صالحاً للأكل بعد طهيه .

وقد وجد أن MFH أكثر سمية من الهيدرازين فى الفئران حديثة الولادة . الأرانب أكثر حساسية للجيرومترين عن الفئران rats والفئران حديثة الولادة mice ، والكلاب أكثر حساسية عن الفئران أو الفئران حديثة الولادة للجيرومترين . يسبب الجيرومترين أضراراً بالغة فى الكبد . عند أعطاء الجيرومترين للفئران السويسرية albino حديثة الولادة تسبب أوراماً فى الكبد ، الرئتين ، المرارة والقنوات الصفراوية . وقد وجد أن الجرعات المميتة lethal doses للأطفال والبالغين المحسوبة فى ضوء تقارير التسممات الناتجة من عيش الغراب ، تتراوح بين ١٠ - ٣٠ ميكروجرام /جم ، ٢٠ - ٥٠ ميكروجرام /جم ، على التوالى .

تشمل أعراض التسمم أساساً قىء وأسهال يتبعه يرقان jaundice ، تشنجات وغيبوبة . استمرار تناول هذه الفطريات يسبب التهاب الكبد وأمراض عصبية . مركبات MFH و MMH الناتجة من المركب الأصلى عبارة عن مركبات كيماوية ، تسبب تسمم كبدى hepatotoxic وذات نشاط سرطانى قوى .

يصل تركيز الجيرومترين إلى ١٦٠٠ ملليجم / كجم فى عيش الغراب الطازج المعبأ . وقد وجد أن تركيزات هذا السم تصل إلى ٣٠٠٠ ملليجم / كجم ، وأن محتوى MFH قد يصل إلى ٥٠٠ ملليجم / كجم ، كما أن تركيز MMH يتراوح بين ٤٠ إلى ٣٥٠ ملليجم / كجم . جزء كبير من الجيرومترين وMFH فى عيش الغراب تكون مرتبطة كيماوياً (فى صورة جليكوسيدات) مع جزئيات ذات وزن جزيئ أعلى .

تجفيف عيش الغراب لا تعتبر طريقة مناسبة للتخلص من هذه السموم . بالرغم من أنخفاض الجيرومترين الحر ، فإن هذه العملية لا تؤدى إلى التخلص من جميع المصادر التى قد تتحلل إلى MMH . يتراوح تركيز MMH فى عيش الغراب المجفف فى الهواء الجوى عند درجة حرارة الغرفة لمدة ٣ شهور من ٤١٠ إلى ٦١١ ملليجم / كجم (فى المادة الجافة) ، الذى يمثل ٣٠-٧١٪ من المحتوى الأصلى . كما اشارت بعض التقارير إلى أن محتوى بعض عينات عيش الغراب المجفف تجارياً يصل إلى ١٠٠٠ - ٣٠٠٠ ملليجم /كجم . التجفيف السريع بأستخدام الأشعة فوق الحمراء infrared لمدة ٣٠ دقيقة يؤدى إلى أنخفاض قليل فقط فى تركيز MMH .

يسبب الغليان نقص كبير فى الهيدرازينات . غليان عيش الغراب لفترتين كل منهما ٥ دقائق مع تغيير الماء ، يؤدى إلى خفض محتوى MMH إلى ٢٠-٣٠ ملليجم / كجم الذى يعادل ١٢ ملليجم /كجم فى العينات الطازجة ، يبقى فى المتوسط ١٠-

١٥٪ فقط من MMH بعد الغليان . تكرار الغليان لخمس فترات كل منها ٥ دقائق ، يؤدى إلى أنخفاض فى MMH يصل تقريباً إلى ٩٣٪ من المحتوى الأصلى .

يختلف تركيز MMH فى عيش الغراب المعلب بعد تصفيته من ٦ إلى ٦٥ ملليجم / كجم ، الذى يقابل ٣ إلى ٣٠ ملليجم / كجم فى العينات الطازجة . متوسط تركيز MMH فى عيش الغراب المعلب ٢٣ ملليجم / كجم ، الذى يعادل ١٢ ملليجم / كجم فى العينات الطازجة .

سموم الأغذية البحرية Seafoods toxins

التسمم الحاد الناتج من تناول الأسماك والأصداف shellfish معروف منذ قديم الزمن ، حيث عرف فى مصر (٢٧٠٠ قبل الميلاد) ، فى اليونان (٣٨٤ إلى ٣٢٢ قبل الميلاد) ، اليابان (٤٠٠ بعد الميلاد) والصين (٦١٨ إلى ٩٠٧ بعد الميلاد) . تحتوى أنواع كثيرة من الأسماك وحيوانات بحرية أخرى على مواد سامة marine toxins ، قد تسبب تسمماً فى الأنسان والحيوان . عدد الحيوانات البحرية السامة غير معروف بصورة دقيقة . تشير البيانات المتاحة إلى أن عدد أنواع الأسماك السامة تتراوح بين ٥٠٠-١٠٠٠ نوع فى المياه المالحة . قد توجد السموم البحرية marine toxins على سطح بعض الكائنات البحرية ، مثل الأسماك الجيلية jelly fish وأنواع الأخطبوط octopus ، وقد تكون داخلية حيث توجد فى اللحم ، الكبد ، الجلد ، والبيض كما فى الأسماك والأصداف . ترجع سمية الأسماك والأصداف إلى طبيعة الغذاء feeding والذى يتأثر طبقا للمكان والمواسم .

تعبير الأصداف shellfish يستخدم لوصف مجموعة الحيوانات الرخوة molluscs أو mollusks البحرية ، وهى حيوانات لافقارية رخوة تعيش داخل أصداف صلبة تتكون معظمها من كربونات الكالسيوم ، وتكون فى شكل فلقتين (مصراعين) bivalves أو فلقه واحدة . ومن الأنواع التى تؤكل فى مصر من ذات المصرعين أم الخلول والبكلاويز ، الجندوفلى وبلح البحر ، ومن ذات الفلقة الواحدة ما يسمى بحلزون البحر والبرونق . وتعتبر الأصداف مصدراً هاماً للغذاء البحرى فى العالم ، حيث يكون حوالى ثلث إنتاج العالم من إنتاج الزراعة السمكية aquaculture . أهم الأنواع التى تزرع من ذوات الفلقتين : mussels , scallops , clams, oysters ، ومن ذوات الفلقة الواحدة: abalone .

يتسبب أسلوب تغذية الأصداف عن طريق ترشيح المواد الغذائية من الماء filter-feeding فى تجميع وتركيز كميات كبيرة من الملوثات pollutants فى أنسجتها المأكولة ، حيث يزداد تركيز هذه الملوثات عدة أضعاف عن مستواها فى الوسط المحيط بها، أى أن المحارات oysters الذى يتم حصادها من مياه متوسطة التلوث ، تكون أكثر تلوثاً من المياه نفسها . أهم الملوثات التى يمكن أن تمثل خطراً عند أستهلاك الأصداف :

١. السموم التى تنتجها الطحالب ثنائية الأسواط dinoflagellates والتى تسبب أمراضاً خطيرة تؤدى إلى مئات الوفيات سنوياً فى أنحاء مختلفة من العالم .
٢. الملوثات غير العضوية مثل المعادن الثقيلة (الزئبق ، الكادميوم ..) والملوثات العضوية مثل المبيدات الحشرية .
٣. الأمراض المعوية . مثل الكوليرا ، التهاب الكبد الوبائى وغيرهما من الأمراض المعوية.

تتعرض بعض شواطىء العالم إلى زيادة مفاجئة فى كثافة الطحالب المنتجة للسموم من جنس *Gonyaulax* ، *Protogonyaulax* وتعرف غالباً بالمد الأحمر red tides . وقد تتجمع أنواع مختلفة من هذه السموم بواسطة الأصداف ذات المصرعين ، مسببة أضراراً صحية خطيرة عند تناولها ، وتعرف حالة التسمم الناتجة فى هذه الحالات بتسمم المحار الشللى paralytic shellfish poisoning (PSP) . وهناك نوع آخر من التسمم أقل خطورة تسببه طحالب من جنس *Dinophysis* يعرف بتسمم المحار المسهل diarrhetic shellfish poisoning (DSP) والذى يسبب خسائر كبيرة لعدم صلاحية المحار المصاب للأستهلاك .

أرتفع عدد الحالات المرضية نتيجة السموم البحرية ، فى جنوب الباسفيك ، من ٢٠٠٠ فى عام ١٩٨٤ إلى ٥٠٠٠ فى عام ١٩٨٧ . وهناك حوالى ١٦٠٠ حالة من حالات تسمم المحار الشللى (PSP) ، مع ٣٠٠ حالة وفاة سنوياً على مستوى العالم . فى الولايات المتحدة الأمريكية ، تم تسجيل ٣٤٢٨ حالة تسمم نتيجة السموم البحرية ، فى الفترة من ٧٣-١٩٨٧ ، وتمثل أقل من ٣٪ من أجمالى حالات التسمم الغذائى .

يوجد فى البحر الأحمر وخليج السويس والعقبة بعض أنواع من الأسماك والقشريات السامة ، وأهم أنواع الأسماك السامة ، النوع الذى يطلق عليه "سمك القراض أو سمك الأرنب" . وقد أصدر وزير التموين القرار رقم ٣١١ لسنة ١٩٩٦ بمنع صيد وتداول الأرنب السام لخطورته على الصحة العامة ، وعدم صلاحيته للأستهلاك الآدمى

لأحتوائه على مواد سامة . وقد أشار بعض العلماء إلى أنه توجد ٨ أنواع من سمك القراض فى البحر الأحمر ، ومعظمها سام ، وقد سميت قراض لأنها تقرض شبكة الصياد دائماً ، كما سميت بالأرنب لأن شكلها مثلث وقاعدة المثلث فى البطن ومنتفخة ولها أسنان بارزة تشبه أسنان االأرنب . يتركز السم بصورة رئيسية فى الجلد والأحشاء الداخلية وخصوصاً الكبد . تناول هذه الأسماك يسبب تقرح فى المعدة والأمعاء وينتج عنه آلام شديدة وتشنجات تؤدى إلى الوفاة . كما أوضح البعض أن تناول كبد هذه الأسماك يؤدى إلى الوفاة خلال فترة قصيرة (ساعة واحدة) ، أما تناول لحم هذه الأسماك فتسبب آلاماً شديدة يمكن الشفاء منها . وتركز الأبحاث حالياً على أستخلاص هذه المواد السامة لأستخدامها فى علاج بعض الأمراض الخطيرة ، حيث ثبت فاعليتها الأيجابية فى علاج أمراض السرطان وبعض الأمراض المستعصية الأخرى .

تختلف السموم البحرية فى تركيبها الكيماوى اختلافاً كبيراً ، وهى عبارة عن مركبات عضوية معقدة (تتضمن عديد الببتيدات أو بروتينات وليبيدات مع نسبة محسوسة من الكربوهيدريت أو تحتوى على أسترات كولين) توجد فى أجزاء مختلفة من الكائن . وفيما يلى شرح موجز لأنواع السموم البحرية المختلفة الشائعة:

أ–سم تترودو Tetrodotoxin :

هذا السم يسبب تسمماً للجهاز العصبى neurotoxin ويحدث شلل عام يؤدى إلى الوفاة ،حوالى ٦٠٪ من حالات التسمم تنتهى بالوفاة . يوجد هذا السم فى بعض أنواع من سمك puffer وتعرف بالسمكة الكروية أو المنتفخة ، حيث تكون قادرة على أن تنفخ جسمها بالماء أو الهواء حتى تصبح على شكل كروى . هناك أكثر من ٩٠ نوع من هذه الأسماك ، وتعتبر من الأسماك مرتفعة الثمن فى اليابان لكثرة الطلب عليها لجودة وتميز طعمها . توجد السموم فقط فى البيض ، الكبد ، الأمعاء والجلد ولا توجد فى اللحم، لذلك يتعامل مع هذا النوع من الأسماك الأفراد الذين يتميزون بالخبرة والمهارة لإختيار الأجزاء الخالية من السموم وأعدادها للأستهلاك . يكون التسمم أكثر شيوعاً أثناء موسم وضع البيض ، حيث يكون الطعم أفضل . فى هذا الموسم تتغذى الأسماك على كائنات سامة ، لذلك فإن سمك puffer يكون سام فقط فى أماكن ومواسم معينة ، طبقاً لنوع وطبيعة الغذاء feeding . ويعتقد أن *Pseudomonas* spp تنتج سم تترودو الذى ينتقل إلى الأسماك من خلال سطح الجلد .

يمكن تقليل سمية بيض السمك بالأستخلاص بالماء ، الذى يكون أكثر كفاءة عن الأستخلاص بمحلول ٠,١٪ حمض خليك أو ميثانول مضاف اليه حمض الخليك لخفض الـ pH الى ٤,٠ . كما يمكن خفض سمية البيض بالمعاملة بالقلوى ، خاصة بأستخدام بيكربونات الصوديوم . يمكن خفض سمية كبد سمك puffer بعملية طهى تتكون من غسيل متكرر وغليان فى ماء (يضاف بيكربونات الصوديوم الى ماء الغليان قبل نهاية كل عملية). قد يحدث تسمم للعضلات نتيجة تسرب أو هجرة السم من الجلد والأحشاء. وقد وجد أنه لا يوجد فروق معنوية بين عينات التجميد البطئ والتجميد السريع ، حيث لم يحدث هجرة السم إلى العضلات فى العينات التى تم تسييحها جزئيا . عضلات معظم العينات تصبح سامة مباشرة بعد التسييح ، يحدث هجرة السم تدريجياً مع الوقت ، بعض العينات أصبحت شديدة السمية بعد ٢٤-٤٨ ساعة من نهاية عملية التسييح .

ب- سم سيجوترا Ciguateratoxin :

يعتبر سم سيجوترا ciguatera من أكثر السموم شيوعاً فى الأغذية البحرية ، حيث يوجد أكثر من ٣٠٠ نوع من الأسماك تنتج سم سيجوترا . ترجع سمية الأسماك إلى طبيعة ونوعية التغذية feeding . يرتبط هذا التسمم بأسماك المناطق الحارة التى تتوطن فى الصخور القريبة من سطح الماء أو المياه غير العميقة (٦٥ متر أو أقل). مصدر هذا السم ، الطحالب ثنائية الأسوط dinoflagellates . تتغذى الأسماك آكلة الأعشاب على هذه الطحالب ، ينتقل السم إلى الأسماك المفترسة الأكبر ، التى تتغذى على الأسماك المتوطنة فى الصخور القريبة من سطح الماء. من الصعب التعرف على الأسماك الآمنة safe الصالحة للآكل ، نظراً لأن النوع ومكان الصيد قد يتغير بطريقة فجائية من آمن إلى سام . تحدث معظم حالات التسمم فى نهاية الربيع والصيف .

يتناول الأنسان السم نتيجة أستهلاك أسماك آكلة الأعشاب ، التى تغذت على نباتات ملوثة ، أو أسماك آكله اللحوم التى ألتهمت أسماك آكله أعشاب ملوثة . كلما كانت الأسماك كبيرة الحجم ، كلما أصبحت الفرصة أكبر لوجود السم وبالتالى يكون تركيز السم أعلى . يرتبط سمك الباراكودا barracuda دائماً بالتسمم بسم سيجوترا ، وقد تم منع بيعه فى كثير من الدول .

هذا السم من سموم الجهاز العصبى neurotoxins ، حيث يسبب شللاً يؤدى إلى الوفاة . قد تظهر أعراض هذا التسمم فى خلال عدة ساعة (تصل إلى ٣٠ ساعة) من

تناول الأسماك السامة . تبدأ الأعراض بألم فى الشفاه ، اللسان والحلق يعقبه فقد الأحساس ، كما تشمل الأعراض غثيان ، تشنجات ، اسهال ، اضطراب فى النظر ، صداع ، آلام فى العضلات وأنخفاض فى الضغط . بالرغم من أن معدل الوفيات منخفض (١-٧٪) ، فإن عدد الحالات على مستوى العالم أكثر من ٥٠,٠٠٠ سنوياً .

سم السيجوترا مقاوم للحرارة ولا يتلف بالطهى ، التجفيف أو التجميد ، لذلك فإنه من الصعب ازالة هذا السم من الأسماك . نقع الأسماك فى الماء لمدة تصل الى عدة أيام والتخلص من ماء النقع ، يؤدى إلى الحصول على سمك آمن وصالح للأستهلاك الآدمى .

جـ- سم بالى Palytoxin :

هذا السم شديد السمية ويسبب أعراض مماثلة لسم التترودو ، كما قد يسبب شللاً ، ويعتبر من المواد المسرطنة carcinogenic . تم عزل هذا السم فى عام ١٩٦٩ من أمعاء *Alutera scripta* ، كما تم عزله حديثاً من أحشاء ، لحم وأمعاء الكابوريا carb .

يوجد هذا السم فى كبد سمك الببغاء parrot (سمكه تشبه الببغاء فى ألوانه وفكه)، الذى يستهلك فى اليابان كطعام شهى وترفى . وقد حدث ٥٢ حالة تسمم نتيجة تناول كبد سام . وقد وجد بقايا طحالب حمراء فى أمعاء الكابوريا السام ، لذلك فإنه يعتقد أن الطحالب الحمراء مصدر هذا السم .

د- تسمم المحار الشللى Paralytic shellfish poisoning (PSP) :

يحدث هذا النوع من التسمم من تناول الأصداف (المحارات) المتحصل عليها أساساً من البحار المعتدلة temperate وسواحل الباسفيك الغربية فى الولايات المتحدة الأمريكية وكندا ، وبحر الشمال والسواحل الشيليه واليابانية . ومع ذلك فقد تم تسجيل حالات تسمم من الأصداف (المحارات والقواقع) حديثاً فى المياه الدافئة ، مثل سواحل الفلبين ، ماليزيا ، أندونسيا ، جواتيمالا وفنزويلا .

الطحالب ثنائية الأسواط السامة toxic dinoflagellates مصدر سم PSP ، حيث تلتهم الأصداف (القواقع والمحارات والرخويات) هذه النباتات ويتراكم بداخله سم عصبى neurotoxin قوى مقاوم للحرارة . هذه الطحالب dinoflagellates ضرورية لأنتاج هذه السموم ، ويرتبط ذلك بفصل السنة season ، حيث توجد هذه الكائنات فى المياه المعتدلة ، ويتوقف على درجة الحرارة ، الملوحة ، كمية ضوء الشمس ، المياه الغنية بالعناصر المعدنية ، الرياح وإزالة أيونات المعادن السامة . ينتمى هذا السم العصبى

إلى مجموعة سموم تعرف بسموم الساكسى saxitoxins . تمنع هذه السموم أنتقال الصوديوم فى الأغشية العصبية والعضلية ، مما يؤدى إلى شلل العضلات . يصل معدل الوفيات إلى ٨,٥٪ بالرغم من توافر العلاج المناسب .

تظهر أعراض هذا التسمم بعد ٣٠ دقيقة من تناول الأصداف فى صورة أعراض عصبية ، مثل فقد التوازن، خمول ، عدم تركيز فى الحديث (تشويش) ، فقد الحس ، ألتهابات جلدية ، جفاف الحلق والجلد وشلل ، كما تشمل الأعراض وخز ورعشة فى الشفاه وأطراف الأصابع ودوخة وصعوبة فى التنفس .

تقدر الكمية اللازمة من السم لأحداث الوفاة عن طريق تناول الأصداف بحوالى ١٠ ملليجرام ، بينما يكفى حقن ٥ ميكروجرام / كجم من وزن الجسم لأحداث الوفاة. يكفى تناول ملليجرام واحد من السم لإحداث التسمم وظهور أعراض PSP ، وهذا يعنى أنه يكفى تناول محارة واحدة وزنها ١٠٠ جم ، تحتوى على تركيز ١٠ ميكروجرام / جم من وزن الجسم من السم . خلال فصل الصيف ، حيث تكون الظروف مثالية لتكاثر خلايا الطحالب السامة ، كما تنشط معدلات عمليات الترشيح التى تقوم بها الأصداف (مثل بلح البحر) ، وجد أن معدل تجمع السم يصل إلى ١٠٠٠ ميكروجرام / ١٠٠ جم من أنسجة الجسم ، ومن المتوقع فى هذه الحالة أن يتعدى تركيز السم ١٠ ملليجم / ١٠٠ جم خلال موسم تجمع السم .

يمكن تجنب هذا النوع من التسمم بمنع الصيد من المناطق المغلقة . كما تخضع مناطق صيد الأصداف للرقابة الصارمة والمستمرة للتأكد من سلامة الأصداف ، عادة تكون الأصداف غير صالحة للأستهلاك الآدمى ، إذا كان مستوى السم أعلا من ٨٠ ميكروجرام / ١٠٠ جم من لحم الأصداف .

هذا السم مقاومة للحرارة ولا يتلف بالطهى أو التخليل ، ويعتقد أنه من الصعب التخلص من السم من الأغذية البحرية عقب عملية الصيد . تعليب هذه الأغذية البحرية يؤدى إلى أتلاف ما يقرب من ٩٠٪ من هذه السموم . عملية التجميد والتسييح تزيد من سمية هذه المنتجات ، مما يدل على هجرة سموم PSP بين الأنسجة .

هـ- تسمم الأسقمبرى Scombroid poisoning :

تعنى scombroid أنواع الأسماك المشابه للماكريل ، حيث يرتبط هذا النوع من التسمم بأسماك الماكريل والأنواع المشابه مثل السردين والتونة . يحدث هذا التسمم نتيجة

أحتواء لحم هـذه الأسماك على تركيزات مرتفعة من الهستامين . عادة يكون محتوى الهستامين فى السمك أقل من ١ ملليجم / ١٠٠ جم . وقد وجد فى حالات التسمم الحديثة أن مستوى الهستامين كان مرتفعاً حيث بلغ ٤٠٠ ملليجم / ١٠٠ جم .

تظهر أعراض التسمم فى خلال ١٠-٩٠ دقيقة بعد تناول السمك ، التى تشبه أعراض الحساسية ، حيث يظهر طفح على الوجه ، التهابات جلدية ، صداع شديد ، تنفس سريع (نهجان) ، دوار ، رعشة ، ظمأ ، قيء وأسهال .

تتكون الأمينات الحيوية مثل الهستامين والكادافرين نتيجة التحلل الميكروبى للحمض الأمينى هستدين والليسين على التوالى ، عندما يحفظ السمك عقب صيده دون تبريد كاف . يتكون السم خلال ٣-٤ ساعات فى السمك عند درجة حرارة الغرفة .

نظراً لأن السم مقاوم للحرارة ، فإنه يوجد مستويات مرتفعة من الهستامين فى السمك الطازج ، أوالمملح أو المعلب ، وفى هذه الحالة ، يكون الطعم لاذعاً ومماثلاً لطعم الفلفل . وقد أشارت بعض البحوث التى أجريت فى مصر أن الفسيخ الحلو يحتوى على كميات هائلة من الأمينات تمثل خطورة على صحة المستهلك .

ومما هو جدير بالذكر أن الأهمال فى تصنيع معلبات الأسماك (السردين ، الماكريل والتونة) ، يؤدى إلى تكوين الهستامين بتركيزات كبيرة ، بحيث تسبب مخاطر صحية . الميكروبات المنتجة للستهامين يقضى عليها عند تعقيم العلب الصفيح ، ولكن يبقى الهستامين فى السمك .

وقد أثبتت الأبحاث التى أجريت فى مصر أن بعض معلبات السمك (المحلية) تحتوى على نسب من الهستامين ، وإن لم تصل إلى حد الخطورة لأحداث التسمم ، لكنها تؤكد عدم أتباع أساسيات التصنيع الجيد لمنتجات الأسماك . وقد حددت الولايات المتحدة وأوروبا نسبة ١٠٠ جزء فى المليون كحد أقصى مسموح به من الهستامين فى الأسماك .

ز- سموم الهلوسة Hallucinoges :

تحتوى بعض أنواع من الأسماك (perciformes) على سموم تسبب هلوسة وهذيان . توجد هذه الأسماك فى المناطق الحارة . السمية تكون موسمية وأقليمية ، فمثلاً توجد جزيرتين فى هاواى حيث يكون السمك سام من يونيو إلى أغسطس .

المخ يكون أكثر سمية من اللحم . أعراض التسمم (هلوسة ، احباط مع أعراض اضرابات معوية) تظهر سريعاً جداً عقب تناول الأسماك ويستمر لفترة قصيرة .

ح- سموم أخرى :

توجد نتؤات أو أشواك على جسم بعض أنواع من الأسماك تكون سامة ، كما أن بعض الأنواع تحتوى على أسنان سامة . تتميز هذه السموم أنها غير ثابتة نسبياً عند درجة حرارة الغرفة . المكونات الرئيسية لهذه السموم أحياناً تكون مصحوبة بنشاط أنزيمي. كما أن كبد بعض أنواع من أسماك الأسقمرى **scomberoid** والأنواع المشابهه، أحياناً تكون سامة نتيجة أرتفاع محتواه من فيتامين A ، سجلت عدة حالات تسمم فيتامين A ، **hypervitaminosis** ، بعد تناول كبد هذه الأسماك . يختلف محتوى فيتامين A بأختلاف موسم السنة ، كما يوجد الفيتامين بكميات أكبر فى الأسماك الأكبر سناً .

كما تحتوى بيض بعض الأسماك على سم أيكثيو **Ichthyootoxin** ، يؤثر على الجهاز العصبى ، وتصل السمية إلى حدها الأقصى فى موسم وضع البيض ، من مارس إلى يونيو. يحدث هذا التسمم فى أوروبا وآسيا ،ولكن نادر الحدوث فى الولايات المتحدة الأمريكية. فى معظم الحالات يتم الشفاء خلال عدة أيام . بيض هذه الأسماك فقط سام، بينما الأجزاء الأخرى من السمك تكون صالحة للأستهلاك . تتوطن هذه الأسماك فى المياه العذبة فى أوروبا وآسيا وأمريكا ، وفى البحار فى جميع أنحاء العالم . طبيعة هذ السم ليبوبروتين وغير مقاوم للحرارة ، كما قد يتحلل هذا السم أنزيميا .

تحتوى بعض أنواع من الأسماك على سموم إيكثيوكرينو **Ichthyocrinotoxins** التى تتميز بنشاط **hemolytic** ، اى له القدرة على اذابة خلايا الدم الحمراء . تنتمى هذه الأسماك لعدد من العائلات ، *Soleidae, Ariidae* وغيرها ، منتشرة فى البحار والمحيطات فى جميع أنحاء العالم ، خاصة المناطق الحارة فى اليابان . بعض هذه السموم عبارة عن عديد الببتيدات **polypeptides** ، والبعض الآخر يتكون من بروتينات ، ولبيدات وكميات غير محسوسة من الكربوهيدريت ، والبعض الآخر عبارة عن استرات كولين . تنتج عادة فى إفرازات الجلد كوسيلة دفاعية ضد الأسماك المفترسة آكله اللحوم والميكروبات . كما تكون سامة لأنواع مختلفة من الأسماك والرخويات وحيوانات بحرية أخرى . عادة طعم هذه الأسماك غير مقبول ، مر أو قابض ، حيث أن جلد هذه الأسماك

غير صالح للأكل ، السموم غير مقاومة للحرارة ومن السهل أتلافها بالطهى . يتم التخلص من سمية هذه الأسماك بواسطة الأنزيمات المحللة للبروتينات أيضاً .

إيثيل كاربا ميت (يورثين)

تم التعرف على الإيثيل كارباميت ethyl carbamate (اليورثين urthane) منذ أكثر من ٢٠ سنة كمكون فى الخمور المحفوظة بـ diethylpyrocarbonate (diethyl dicarbonate) . وقد وجد فيما بعد كناتج ثانوى فى تخمرات أنوع كثيرة من الأغذية المتخمرة والمشروبات .

يوجد الأيثيل كرباميت (يورثين) ($CH_3 - CH_2 - O - CO - NH_2$) فى المشروبات الكحولية (البيرة ، الخمور) ، وفى الأغذية المتخمرة اليوجهورت ، الخبز ، صلصة الصويا soy sauce وبعض الجبن . تحتوى الأغذية الأخيرة على يورثين بتركيز يصل إلى ٥ ميكروجرام / كجم ، بينما المشروبات الكحولية ، وخاصة المشروب الكحولى المصنوع من فاكهة النواة الحجرية (مشروب الكريز الكحولى) ، تحتوى على كميات مختلفة تصل إلى ١٣,٤٠٠ ميكروجرام / لتر (جزء فى البليون ppb) . الخمور المعاملة بـ dimethylpyrocarbonate ، الذى تم الموافقة عليه حديثاً للأستخدام فى الخمور ، تحتوى على ميثيل كرباميت بتركيزات تصل إلى ١٠ ميكروجرام / اللتر (١٠ جزء فى البليون) .

المصدر الأكثر أهمية لليورثين فى الأغذية المتخمرة والمشروبات هو اليوريا ، التى تضاف أحياناً إلى بيئات النمو والتخمير كمصدر للنيتروجين للخميرة . تدل تجارب التخمير على أن اليورثين لا يتكون أثناء عملية التخمر ، حتى فى وجود اليوريا أو فوسفات الأمونيوم . التسخين عند نهاية تخمير المرق يؤدى إلى تكوين اليورثين ، لكن من رائقات supernatants التخمير فقط ، حيث تستخدم اليوريا . وقد وجد أنه عند أستخدامه ٠,٣٪ يوريا كمغذى للخميرة ، مع أستخدام معاملة حرارية قريبة من البسترة (٦٠°م / ٢٠ دقيقة) أدى إلى تكوين ١٧٦ ميكروجرام يورثين/ اللتر. عند ٨٨°م / ٨ ساعات ، ٦٠°م / ٧ أسابيع ، فإن تركيز اليورثين يصل إلى ٨٢.٧٠٠ ، ١٢٢,٧٠٠ ميكروجرام / اللتر ، على التوالى .

عند درجات الحرارة الأكثر ارتفاعاً ، يتكون اليورثين من L-ornithine ، L-citrulline ، allantoine ، ß-ureidopropionic acid ، ethylurea وكذلك

carbamyl phosphate و L-carbamyl aspartic acid أثناء تكوين الأيثانول . من المحتمل أن يتكون اليورثين من الأيثانول والسيانيت cyanate الذى يتكون نتيجة أكسدة السيانيد ، وأيضاً من سيانيد الأيدروجين hydrogen cyanide ومركبات vicinaldicarbonyl مثل methylglyoxal, 2,3-pentanedione, diacetyl . يتكون كميات أكبر من اليورثين عندما يتعرض المحلول للضوء . فى وجود النحاسيك Cu (II) ، يتكون اليورثين من البروتينات والإيثانول .

من المعروف أن اليورثين يسبب أورامـا سرطانية carcinogenic وتشوهات خلقية فى الأجنة teratogenic وطفرات mutagenic . فى ضوء تقييم المخاطر الصحية، فإن التركيزات المسموح بها من الإيثيل كارباميت فى المواد الغذائية والمشروبات فى معظم الدول ، تتراوح بين ٤٠٠-٨٠٠ ميكروجرام / اللتر لمشروبات الفاكهة ذات النواة الحجرية. التخلص من اليورثين ، خاصة فى المشروبات الكحولية ، أو منع تكوينه مشكلة ملحة على مستوى العالم . الحدود المسموح بها لليورثين فى المشروبات الكحولية فى كندا ٤٠ جزء فى البليون . لتقليل مستويات اليورثين فى المشروبات الكحولية ، يجب عدم إضافة اليوريا كمادة مضافة فى التخمير فى صناعة مشروبات الأيثانول .

إزالة أيونات النحاسيك Cu (II) ، بواسطة المواد المخلبية قبل عملية التخمير ، من الطرق الفعالة فى التخلص من اليورثين . استخدام أنزيمات اليوريز urease يؤدى إلى التخلص من اليوريا ، واستخدام يوررثنيز urethenase يؤدى إلى تحلل اليورثين المتكون فعلاً . كما يمكن تقليل اليورثين فى المشروبات الكحولية الناتجة من فاكهة النواه الحجرية بكفاءة ، بأستخدام الفاكهة بدون نواة ، حيث أن سيانيد الأيدروجين ينتج من تحلل جليكوسيدات السيانيد cyanogenic glycosides الموجودة فى بذور الفاكهة .

بعض المكونات الغذائية الضارة

أ- الدهون السامة :

الدهون المؤكسدة oxidized ، أو الزنخة rancid سامة لحد كبير ، وخاصة فى حالة نقص فيتامين E . ومن المعروف أن إعادة استخدام الزيوت فى عمليات التحمير والتسخين الطويل ، فى وجود الغذاء والهواء ، يسبب فقداً كاملاً تقريباً للفيتامينات الموجودة به ، بالإضافة إلى تكوين مواد معقدة (بوليمرات polymers) ، أكسدة الزيوت، وتكوين عديد من المواد التى قد تكون ضارة بالصحة ، ينتج عنها إثارة الغشاء المخاطى المعوى ، ويسبب الأسهال ، كما قد يكون لها نشاط سرطانى على المدى الطويل.

يوجد حمض الأيريوسيك erucic acid ، وهو عبارة عن حمض دهنى غير مشبع يحتوى على ٢٢ ذرة كربون ورابطة زوجية واحدة ، بتركيزات مرتفعة فى المسترد والشلجم . من المعروف أنه توجد أصناف من الشلجم تحتوى على أكثر من ٢٠٪ من هذا الحمض ، لكن الأصناف التى تستخدم زيوتها للأستهلاك الآدمى ، لا تزيد نسبة هذا الحمض فيها عن ٢٪ . يسبب هذا الحمض نقص فى النمو وتلف فى الكبد والتهاب الكلى . حمض الأيريوسيك بتركيزات منخفضة تصل إلى ١٥٪ تسبب مشاكل خطيرة فى القلب ، إلتهاب عضلة القلب myocarditis الذى يؤدى إلى قلب شاحب اللون ، حيث يكون غير قادر على أستخدام الأوكسجين بكفاءة . وقد تم من خلال برامج تربية النباتات الحصول على نوع من الشلجم منخفض فى حمض الأيريوسيك ، يعرف بالكانولا canola ، الذى يمكن أستخدامه كزيوت فى الطهى والمرجرين . زيوت الشلجم المرتفع فى حمض الأيريوسيك لا يسمح بأستخدامها فى الأستهلاك الآدمى فى الولايات المتحدة وأوروبا .

ب- السكريات غير القابلة للهضم :

تحتوى البقوليات على سكريات ثلاثية غير قابلة للهضم nondigestible sugars سكريات ثلاثية ، رافينور raffinose واستاكيوس stachyose .بكميات تصل إلى ٤٪ من الوزن الجاف . الجهاز الهضمى فى الإنسان لا يحتوى على الأنزيمات اللازمة لتحلل هذه السكريات ، لذلك فإن هذه السكريات لا تمتص فى الأمعاء الدقيقة ، وتصل إلى الأمعاء الغليظة حيث يتم تخميرها بواسطة البكتريا الموجودة فى هذه الأمعاء (تخمير

لاهوائى) ويؤدى إلى أنتفاخ (نتيجة زيادة معدل تكوين الغازات) . المعدل الطبيعى لتكوين الغازات يتراوح بين ١٦ - ٥٠ ملليلتر غازات /الساعة للإنسان البالغ ، تزيد هذه الكمية إلى ١٧٠ ملليلتر غازات /الساعة بعد تناول أغذية غنية بالبقوليات (الفول) . عادة ما تتكون هذه الغازات من ثانى أكسيد الكربون ، الأيدروجين ، والميثان . يتمكن الجسم مع أمتصاص جزء من هذه الغازات ، وتنتقل إلى الرئتين عن طريق الدم ، حيث تخرج من الزفير وجزء آخر مع البراز . زيادة تكوين الغازات يسبب آلاماً فى البطن ، صداع ، دوخة وتقلصات ، وأحياناً إسهال ، بالإضافة إلى عدم الراحة النفسية التى تصاحب خروج الغازات .

جـ- الأحماض الأمينية :

الأحماض الأمينية الشائعة لها تأثيرات سامة عند تركيزات مرتفعة ، وتعمل كمنشطات لأحداث سرطان المثانة فى الفئران . الأحماض الأمينية ، الليوسين ، أيسوليوسين والفالين ، منشط للأورام مثل السكارين ، ويتوقف درجة تكوين الأورام على الجرعة . كما أن التربتوفان منشط للأورام ، لذلك فإن الوجبات الغنية فى البروتين، كما فى الدول الغربية ، قد تزيد من فرصة الإصابة بالسرطان .

د- مضادات الفيتامينات Vitamines antagonists :

يوجد أنزيم thiaminase ، الذى يتلف فيتامين الثيامين ، فى ٣١ نوع من الخضر، ١٨ نوع من الفاكهة وعدة أنواع من السمك الخام والمطهى . يوجد أعلى تركيز لهذا الأنزيم فى التوت الأسود black berries ، عنب أسود بناتى black currant ، التوت الأزرق ، الكرنب الأحمر ، البنجر ، التونة وغيرها من الأسماك المشابه الطازجة .

الشاى يتلف الثيامين أيضاً . من المعروف أن مرض نقص الثيامين " البرى برى" أكثر أنتشاراً فى الشرق الأقصى ، حيث يكون الأرز الأبيض (المنخفض فى الثيامين) غذاء رئيسى ، وكذلك الشاى والسمك الطازج تكون من المكونات الغذائية الشائعة فى الوجبات الغذائية .

يوجد مضاد فيتامين B_6 ، مشابه للحمض الأمينى برولين proline ، فى كسب وبذور الكتان . يكون هذا الحمض الأمينى معقد ثابت مع فيتامين B_6 ، مما يجعل فيتامين B_6 غير متاح للجسم للإستفادة به .

يعتقد أن السترال citral ، من قشور الموالح وحشيشة الليمون ، تثبط فيتامين A ويسبب تغيرات فى العين مماثلة للتغيرات التى تحدث نتيجة نقص فيتامين A . يوجد أنزيم ليبواكسيديز lipoxidase فى فول الصويا ومنتجات نباتية أخرى ، والذى يتلف فيتامين A .

يرتبط الأفيدين avidin من بياض البيض الخام بالبيوتين biotin (أحد أعضاء مجموعة فيتامين B) ، لكن النقص يكون واضحاً عند تناول كميات كبيرة من البيض الخام ، حيث أن الطهى يجعل الأفيدين غير نشط .