

الفصل الثالث عشر

المواد الضارة في الأغذية المصنعة

Harmful substances in processed foods

تصنيع المواد الغذائية الطبيعية قد يؤدي أحياناً إلى تكوين بعض المواد الضارة ، سواء كانت سامة (toxic ، أو لها تأثير معاكس تغذوياً (مضادات تغذية (antinutritional) ، تقلل من قابلية الأغذية للأستهلاك ، أو الجودة التغذوية nutritional quality للأغذية . تتكون هذه المواد نتيجة تأثير عوامل طبيعية ، وتفاعلات كيميائية مختلفة ، على بعض مكونات الغذاء الرئيسية ، مثل البروتينات ، السكريات ، الليبيدات ... وغيرها ، وذلك أثناء عمليات التصنيع المختلفة التي يتعرض لها الغذاء .

المواد الضارة الناتجة من البروتينات في الأغذية

تؤدي المعاملات التي تتعرض لها المواد الغذائية ، في بعض الأحيان إلى تكوين عدداً من المواد غير المرغوبة ، نتيجة بعض العوامل الطبيعية والتفاعلات الكيميائية . قد تؤثر هذه المواد على الجودة التغذوية nutritional quality تأثيراً سلبياً . تكوين المواد السامة من البروتينات ، أثناء الطهي والعمليات التصنيعية والتخزين ، غالباً ما تكون مصحوبة بانخفاض الجودة التغذوية للبروتينات ، كما تؤدي عادة إلى خفض قابلية البروتين للهضم ، بالإضافة إلى تقليل أو فقد بعض نواتج تفاعل الأحماض الأمينية .

يتكون في الغذاء مواد سامة (toxic) ومضادة تغذوياً (antinutritional) من البروتينات أثناء عمليات التصنيع ، نتيجة تفاعلها مع مكونات أخرى في الغذاء ، مثل الكربوهيدرات (تفاعلات التلون البني غير الأنزيمية non-enzymatic browning reaction) ، الليبيدات (أرتباط البروتين مع الليبيدات المؤكسدة) أو عديد الفينولات (polyphenols) (تفاعلات مماثلة لتفاعلات التلون البني الأنزيمية) . يمكن أن تنشأ هذه المواد من بروتينات بسيطة ، عند تعرضها لتأثير بعض الظروف (مثل التسخين أو المعاملة بالقلوي) . التفاعلات التي تؤدي إلى تكوين مواد سامة ومضادة تغذوياً من البروتينات ، وإلى انخفاض الجودة التغذوية ، تحدث بصفة رئيسية نتيجة وجود بعض الأحماض الأمينية الأساسية والشبه أساسية semiessential النشطة جداً (ليسين lysine، ميثونين

methionine، سستين cystine أو سستين cysteine، تريبتوفان (tryptophane) . فى هذه الحالة فإن تكوين المواد السامة تكون محدودة الأهمية ، خاصة بالنسبة لتغذية الإنسان. ومع ذلك فإن الفقد الناتج فى الأحماض الأمينية الأساسية ، الذى قد يودى إلى انخفاض كبير فى الجودة التغذوية لمصدر البروتين ، تكون له أهمية كبيرة .

التغيرات التغذوية فى بروتينات الأغذية :

البروتينات مكونات أساسية فى المواد الغذائية ، حيث أنها تكون المصدر الرئيسى للنتروجين ، والمصدر الوحيد للأحماض الأمينية الأساسية . وفى تغذية الإنسان ، فإن البروتينات على درجة كبيرة من الأهمية ، ليس فقط لتغطية الاحتياجات من البروتين ، ولكن أيضاً من حيث جودتها التغذوية ، التى تعتمد على محتواها من الأحماض الأمينية ، قابلية البروتينات للهضم والاستفادة الفسيولوجية من الأحماض الأمينية الناتجة . تختلف درجة توفر الأحماض الأمينية فسيولوجيا ، ويتوقف ذلك على مصدر البروتين ، معاملات التصنيع وعلى الغذاء والظروف الصحية للمستهلك .

فى بعض الأحيان تعامل بروتينات الأغذية بالحرارة والقلوى ، أثناء عمليات التصنيع على المستوى التجارى والمنزلى . كثير من الأغذية على النطاق التجارى ، تحتوى على بروتينات ، مثل كازينات الصوديوم ، بروتين الصويا ، دقيق الذرة ، دقيق القمح .. ، الذى سبق معاملته بالقلوى أو الحرارة أو الأثنين معاً .

تسبب المعاملة بالقلوى عدد من التغيرات فى البروتينات ، والتى تشمل تكوين روابط عرضية بين الأحماض الأمينية ، مثل ليسينوالانين lysinoalanine والأحماض الأمينية المشابهة ، وتكوين مخلوط راسيمى racemization لمبتقيات الأحماض الأمينية .

يسبب التسخين تغيرات كبيرة فى بروتينات المواد الغذائية . التسخين الزائد ، يحدث تعديل فى الروابط فى الأحماض مما يودى إلى انخفاض ، وبهذه الطريقة تنخفض قابلية البروتين للهضم . تتوقف شدة هذه التغيرات فى البروتين ، أثناء التسخين ، بدرجة كبيرة على محتوى الرطوبة . المعاملة الحرارية لمستحضرات البروتين التى تحتوى على كميات كبيرة من الماء (مثل الطهى أو التعقيم) ، يودى إلى تغيرات جوهرية بدرجة أكبر فى تركيب الأحماض الأمينية ، عن المعاملة الحرارية تحت ظروف جافة .

تسخين مستحضرات البروتين فى وجود الماء ، قد يودى إلى عدد كبير من تفاعلات الأحماض الأمينية ، التى قد تقلل من الجودة التغذوية للبروتين نتيجة :

- ١- تحليل الروابط الببتيدية فى البروتينات .
- ٢- تكوين شقوق منخفضة الوزن الجزيئى من البروتينات .
- ٣- أكسدة بعض المجموع الوظيفية فى الأحماض الأمينية (مثل أكسدة thiol إلى مجموعة disulfide).
- ٤- نزع مجموعة أمين مع الأكسدة .
- ٥- نزع مجموعة كربوكسيل وتحويله إلى alkanals .
- ٦- تكوين مخلوط راسيمى racemization من الأحماض الأمينية L, D .
- ٧- تكوين الروابط العرضية بين الأحماض الأمينية .

الأحماض الأمينية السيرين ، الثيرونين ، السستين والترتوفان ، غير مقاومة للحرارة، على عكس الأحماض الأمينية الطبيعية الإليفانية aliphatic amino acids، مثل الجلوتاميك والبرولين ، التى تكون مقاومة للحرارة بدرجة كبيرة .
تؤدى التفاعلات السابق الإشارة إليها إلى خفض الجودة التغذوية للبروتينات ، ولكن لا تؤدى إلى تكوين مواد سامة . تؤدى الروابط العرضية والمخلوط الراسيمى فقط إلى تكوين هذه المواد السامة .

الأحماض الأمينية فى صورة (D) :

من النادر وجود الأحماض الأمينية (D-AA) D- amino acids فى المواد الغذائية الطبيعية . تحتوى البروتينات الطبيعية على أحماض أمينية فى صورة L فقط (L-AA) .
تكون D-AA فى مستحضرات البروتين من الأحماض الأمينية الطبيعية L-AA أثناء الطهى وفى العمليات التصنيعية . وفى نفس الوقت ، تتكون أحماض أمينية غير طبيعية abnormal AA أخرى، يعتبر ليسينوالانين lysinoalanine من أهم هذه الأحماض الشاذة .

فى المواد الغذائية التى لم تتعرض لتسخين شديد أو معاملات غير تقليدية ، لا يتكون فيها مخلوط راسيمى من L-AA بدرجة كبيرة ، الأستثناء الوحيد فى هذا المجال هو الحمض الأمينى D- aspartic acid ، حيث أن محتوى هذا الحمض الأمينى فى المواد الغذائية غير المعاملة ، يكون مرتفعاً نسبياً . منتجات الألبان المتخمرة من الأغذية المتميزة، التى لا تنطبق عليها هذه القاعدة ، حيث يوجد فيها D-AA بكميات أكبر . تصل الأحماض الأمينية D-alanine ، D-aspartic acid ، D-glutamic acid فى هذه

المنتجات ، إلى أقصى تركيز لها (٣، ٦١ ، ٩، ٢٠ ، ٤، ١٢٪ من مجموع الأحماض الأمينية، على الترتيب) . تسبب الميكروبات المستخدمة في تصنيع هذه المنتجات هذه الاختلافات في تركيب ومحتوى D-AA . تنشأ D-AA الميكروبية ، نتيجة تخليق هذه الأحماض ، بمساعدة أنزيمات racemases ، epimerases . كما قد تتكون كمية من D-AA نتيجة التحلل الذاتي autolysis للميكروبات .

كما تظهر المخاليلت الراسيمية لجميع الأحماض الأمينية بدرجة زائدة ، في بيئة قلووية عند درجات حرارة منخفضة . تستخدم هذه البيئة القلووية لأتلاف بعض الأنزيمات ، والميكروبات والسموم الميكروبية ، وكذلك لأغراض تكنولوجية مختلفة ، مثل إنتاج مركبات السيروتين والبروتين المعزول isolate ، إزالة اللحم من العظام (فصل اللحم ميكانيكياً) أو تقشير الخضر والفاكهة . يتحول حمض الأسبارتيك aspartic acid والسيرين serine إلى مخلوط راسيمي بسهولة ، بينما يتحول الأيسوليوسين isoleucine ، الفالين valine ، الثيونين threonine والبرولين proline إلى مخلوط راسيمي ببطء شديد . الأحماض الأمينية الحرة أكثر نباتاً بحوالى ١٠ أضعاف عن الأحماض الأمينية المرتبطة في البروتين . يزداد تكوين المخاليلت الراسيمية في وجود الجلوكوز ، حيث أنه يصاحب تفاعلات التلون البني غير الأنزيمية ، وكذلك حمض اللينوليك .

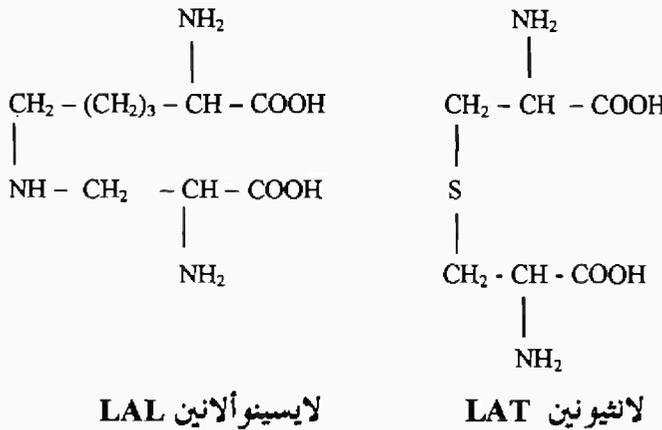
بالإضافة إلى المخاليلت الراسيمية ، تتكون روابط عرضية بين سلاسل عديد الببتيدات polypeptides ، التي تؤدي إلى تكوين عدد كبير من الأحماض الأمينية الشاذة xenobiotic AA ومن أهمها ليسينوالانين lysinoalanine . تسبب هذه التغيرات انخفاضاً في قابلية البروتينات المعاملة بالقلوى للهضم ، حيث تنخفض القابلية للهضم بمقدار ١٠ - ٢٠٪ في الكازين ، ٤٠ - ٧٠٪ في بروتينات فول الصويا والقمح . يرجع الانخفاض في الجودة التغذوية للبروتين ، إلى الانخفاض في القابلية للهضم ، وكذلك نتيجة فقد الأحماض الأمينية ، خاصة الأحماض الأمينية الأساسية . يعتبر الفقد في الليسين lysine المتاح على جانب كبير من الأهمية . تؤدي تكوين المخاليلت الراسيمية والروابط العرضية ، إلى انخفاض قابلية البروتين للهضم . يتكون ليسينوالانين lysinoalanine في البروتينات الحيوانية بكمية أكبر (٢ إلى ١٠ أضعاف) ، بينما درجة تكوين المخاليلت الراسيمية تكون أعلى في البروتينات النباتية .

يتم امتصاص الأحماض الأمينية في القناة الهضمية بأساليب مختلفة ، التي تعتمد على التركيب البنائي للأحماض الأمينية . تمتص L-AA من خلال ناقل نشط active

transport ، بينما تمتص D-AA دون تغيير ، بواسطة الانتشار السلبي passive diffusion ، الأحماض الأمينية D-AA يعاد امتصاصها بصعوبة في الكلى . الحمض الأميني D- serine فقط أعلى سمية ، حيث يسبب تسمم للكلى nephrotoxic ، مثل ليسينوالانين lysinoalanine .

تكوين الليسينوالانين lysinoalanine واللانثيونين lanthionine:

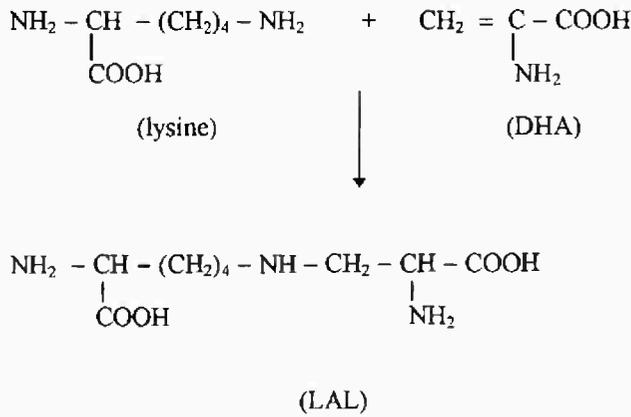
يعتبر كل من الليسينوالانين (LAL) lysinoalanine واللانثيونين (LAT) lanthionine في نطاق ما يعرف بالأحماض الأمينية الشاذة أو غير الطبيعية xenobiotic . AA



من المعروف أن عدد كبير من هذه الأحماض الأمينية تتكون أثناء معاملة البروتينات بالقلوى، لكن LAT, LAL في تركيز مرتفع فقط ، يكون لهما أهمية كبيرة في المواد الغذائية والمصادر الغذائية . يتكون LAL أساساً في البيئة القلوية ، حتى عند درجات حرارة منخفضة . يتكون LAT, LAL عند درجات الحرارة الأكثر ارتفاعاً حتى في البيئات المتعادلة والمنخفضة الحموضة . تتوقف درجة تكوين هذه الأحماض أثناء المعاملة بالقلوى على مدة المعاملة ، درجة الحرارة وتركيز أيون الأيدروكسيل (OH) .

في مجال الصناعات الغذائية ، كثيراً ما يتم معاملة المادة الغذائية بالقلويات . تؤثر القلويات في البروتينات ، حيث تحدث بعض التفاعلات غير المرغوبة . تبدأ هذه التفاعلات بإزالة مجموعة الأيدروكسيل (OH) من السيرين serine ، عند الموقع β ، أو

بمجموعة ثنائي السلفيد (S-SR) disulfide في السيستين cystine ، أو الأنتن معاً . كما قد تحدث إزالة الأيدروكسيل ، في الموقع β - ، من الثيرونين threonine ومشتقاته ، وبمجموعة thiol (SH) من السيستين cystein ، على الترتيب . عادة تتحول مجموعة thiol في حمض cysteine إلى cysteine disulfide . الناتج النهائي عبارة عن ديهيدروألانين (DHA) dehydroalanin (حمض ٢- أمينواكريليك 2-aminoacryl acid) ، وهو المركب الوسيط في تكوين LAL, LAT, وغيرها من الأحماض الأمينية الشاذة ، كما أنه نشط جداً في تفاعلاته ، ويستطيع أن يتحد مع المجموعة الأمينية الطرفية الموجودة في الليسين lysine، مكوناً ليسينوألانين LAL كما يتضح من التفاعلات التالية:



وتؤدي المعاملات الشديدة بالقلوى إلى هدم الأرجنين arginine ، وتحويله إلى أورنيثين ornithine ويوريا ، ويتحد الأورنيثين مع DHA في تفاعل مماثل للتفاعل الذي يعطى مركب LAL ، وفي هذه الحالة يتكون مركب أورنيثينوألانين ornithinoalanine (شكل ١٣-١) .

درجة الحرارة وال pH لهما تأثير كبير على معدل تكوين DHA وتفاعلاته التالية. فمثلاً ، أثناء تسخين β -lactoglobulin A لدرجة حرارة حتى ٩٧,٥ م° ، فإن تكوين DHA عند pH ٦,٩ يكون بطيئاً جداً ، وتتكون كميات أكبر بعد التسخين لمدة ساعة ، بينما عند pH ٩,٨ فإنه يتكون بعد ٥ - ١٠ دقائق . من ناحية أخرى ، فإنه أثناء

تسخين β -casein لدرجة حرارة حتى ١٢٠°م ، فإن تكوين D-AA يكون سريعاً جداً في البيئة المتعادلة والحامضية .

مركب DHA الناتج يكون نشطاً جداً ، ويتفاعل مع مكونات أمينية مختلفة ، مثل الأحماض الأمينية ، الأمينات الحيوية biogenic amines . يتكون LAT من تفاعل DHA مع السستين cysteine و LAL من تفاعل DHA مع الليسين lysine . يتوقف سرعة هذه التفاعلات بدرجة كبيرة على pH . عند pH متعادل ، فإن التفاعل يكون بطيئاً جداً ، بينما عند pH أعلى من ٩ ، يكون التفاعل سريعاً نسبياً .

يتكون LAL بتركيزات أعلى كثيراً بالمقارنة بالمكونات الأخرى الناتجة . فمثلاً ، وجد أن LAL يتكون بكميات تصل إلى ٢ إلى ١٠٠ ضعف LAT في معظم المواد الغذائية (جدول ١-١٣) .

جدول (١-١٣): محتوى ليسينوالانين (LAL) ولانثيونين (LAT) في بعض مستحضرات البروتين .

(مليجرام /جم بروتين)		مصدر البروتين
LAT	LAL	
٠,٢	٠,٩	كسب الفول السوداني
٠,٣	١,٥	كسب فول الصويا
٠,٣	٠,٩	كسب عباد الشمس
٠,١	١,٥	كسب بذور الشلجم
٠,١	١,٤	كسب الكتان
-	٥,٣ - ٠,٥	بروتين قمح معزول isolate
-	١١,٦ - ٠,٤	بروتين صويا معزول isolate
-	صفر - ٨٣,٤	ألفا لاكتالبيومين
-	صفر - ٢٨,١	بيتا لاكتالبيومين
-	٠,٢ - ٠,١	كازين حامضي
-	٦,٩ - ٠,٣	كازينات صوديوم
-	٠,٤ - ٠,١	كازينات كالسيوم
	(LAT + LAL) ٠,٧	اللين المنحصر

مصادر LAT, LAL :

عادة توجد الأحماض الأمينية الشاذة مثل LAT, LAL وغيرها ، بتركيزات أعلى، فى مختلف المواد المطهية والمعاملة على المستوى الصناعى ، التى تحتوى على كميات أكبر من البروتينات النباتية والحيوانية ، التى سبق معاملتها حرارياً ، أو بالقلوى ، أو الأنتين معاً.

يتوقف محتوى LAL فى البروتينات المعاملة بطرق مختلفة ، بدرجة كبيرة ، على تركيز أيون الأيدروكسيل ، درجة الحرارة ومدة المعاملة . إنتاج مركبات البروتين المعزول isolate ، بواسطة المعاملة بالقلوى ، معروف منذ قديم الزمن ، حيث كان الهنود الأمريكيون يقومون بطهى الذرة لفترة طويلة فى محلول قلووى (ماء الجير lime water) لإنتاج masa وكعه tortillas ، وهما من الأغذية التقليدية فى المكسيك . من ناحية أخرى فإن غذاء hominy ، غذاء تقليدى عند هنود أمريكا الشمالية ، حيث يحضر بطهى الذرة فى ماء يحتوى على رماد الخشب wood ash .

معاملة الذرة بالقلوى يؤدى إلى فقد الأحماض الأمينية الأرجنين arginine والسستين cystine مع تكوين LAL . الفقد ليس كبيراً ، كما أن تركيزات LAT, LAL فى معظم الحالات ، لا يتجاوز ١,٠ ٪ من محتوى البروتين فى المنتجات المكسيكية التقليدية masa, tortillas ، ١,٦ ٪ LAT ، ٠,٣ ٪ LAL فى غذاء hominy .

التأثير السام لأحماض LAT, LAL :

LAL من الأحماض الأمينية الشاذة (غير طبيعية) التى توجد فى الأغذية بتركيزات مرتفعة . يسبب LAL تأثيرات سامة للكللى ، حيث يسبب تضخم خلايا الكللى nephrocytomegaly ، أضراراً ميكروسكوبية فى خلايا الكللى ، وزيادة فى محتوى البروتينات النووية nucleoprotein ، وبالتالي خلل فى تخليق DNA وأنقسام الخلايا mitosis . مشابهات LD لها تأثير سام قوى نسبياً على الكللى ، بينما المشابهات الأخرى LL أقل تأثيراً (تبلغ سمية LD حوالى ١٠ أضعاف سمية LL) . سمية المشابهات قد يكون مرتبطة بقدرتها على الارتباط بأيونات النحاس (Cu (II) والزنك (Zn (II) . بالنسبة لأسلوب السمية ، فإن من المعتقد أن LAL يعمل على تجميع المعادن النادرة trace metal chelator ، حيث أن تركيبه الكيماوى مماثل لك ethylenediamine tetraacetic

acid (EDTA). تحتوي الكلى السليمة على كميات كبيرة من النحاس والزنك مرتبطة مع البروتين (metallothionein) ، الذى يوجد فى الخلايا الأنبوية tubular cells . ونظراً للقدرة المخيلية chelating ability لهذه الأحماض الأمينية ، فإن LAL يستطيع أن يثبط الأنزيمات المحتوية على أيونات معدنية، أساساً أيونات (Zn (II), Cu (II)، والذى يطلق عليها metalloenzymes ، ومن هذه الأنزيمات alcoholdehydrogenase carboxypeptidase أو polyphenoloxidase . تأثير LAL المثبط قد يكون قوياً جداً، حيث يكون أقوى على أنزيم A carboxy-peptidase المحتوى على زنك عن تأثير EDTA ، ولكن سمية LAL تستطيع أن تثبط أيضاً أنزيمات أخرى .

أنزيمات الكلى المحتوية على معادن metalloenzymes تحتوي على نحاس فى صورة نحاسوز (Cu I) cuprous ، الذى يجب أن يتأكسد إلى نحاسيك (Cu II) cupric ، بواسطة فوق أكسيد الأيدروجين H_2O_2 المتكون من الكتاليز . يتلف LAL والأحماض الأمينية المشابهة الأخرى أنزيم الكتاليز المحتوى على معادن metalloenzymic catalase . يؤثر LAL على الاحتفاظ بالنحاس وإعادة توزيعه ، وبهذه الطريقة تؤثر على الحالة التغذوية للعضو بالنسبة للنحاس .

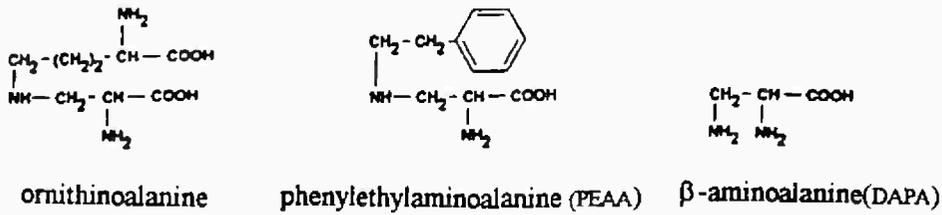
كما أن الأحماض الأمينية غير الطبيعية الأخرى ، لها سمية مماثلة تماماً لسمية LAL . توجد هذه الأحماض بكميات ضئيلة ، ولذلك فإن أهميتها السمية منخفضة . يكون الفاقد من النشاط الأنزيمى أعلى ، ليس فقط مع LAL الحر ، ولكن أيضاً مع بروتينات الأغذية المعاملة بالقلوى والمحتوية على LAL ، مثل الكازين ، بروتين الذرة المرتفع فى الليسين ، لاكتا ألبومين ، البروتين المعزول من الصويا soyprotein isolates وجلوتين القمح ، الذى يحتوى على كميات مختلفة من LAL .

أحماض أمينية غير طبيعية أخرى :

هذه الأحماض الأمينية غير الطبيعية xenobiotic ، التى تتكون بطريقة مماثلة فى الأغذية ، يكون لها تأثيرات فسيولوجية مماثلة ، لكنها تتكون بدرجة محدودة جداً وتركيزها أقل كثيراً من تركيزات LAT, LAL . قد تتكون أحماض أمينية شاذة أخرى ومشابهاتها ، بطريقة مماثلة LAT, LAL ، بواسطة تفاعلات DHA أو methyldehydroalanine مع مجموعة الأمين الثانوية فى الهستدين ، ومجموعة

الأيدروكسيل فى السيرين ، الثيونين أو الثيروسين ، وأيضاً نتيجة التفاعل مع الأمينات المرضية والأمونيا .

ومن الأحماض الأمينية الشاذة المعروفة (شكل (١-١٣) ، أورنيثينوالانين ornithinoalanine الذى يتكون نتيجة تفاعل بين DHA مع الأورثين ornithine ، فينيل إيثيل أمينوالانين (PEAA) phenylethylaminoalanine الذى يتكون من تفاعل DHA مع فينيل إيثيل أمين phenylethylamine ، وحامض داى أمينوبروبونيك diaminopropionic acid (DAPA; β -aminoalanine) الذى يتكون من تفاعل DHA مع الأمونيا .



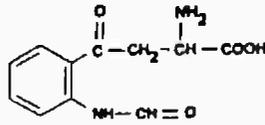
شكل (١-١٣) : التركيب الكيماوى لبعض الأحماض الأمينية الشاذة .

المكونات النتروجينية التى تتكون من التربتوفان :

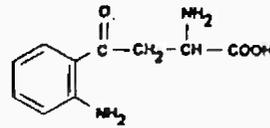
التربتوفان حامض أمينى أساسى ، حيث تكون أغذية بعض طبقات المجتمع فقيرة فيه، ويرجع ذلك أساساً إلى المحتوى المنخفض من التربتوفان فى الحبوب الغذائية ، الذى يكون عملياً المصدر الوحيد لتغذية طبقة كبيرة من المواطنين ، وإلى عدم مقاومته لعمليات التصنيع . تتوقف درجة هدم التربتوفان بصفة أساسية ، على وجود الأكسجين ، وعلى درجة الحرارة . فى وجود الأكسجين ودرجة حرارة مرتفعة ، يتكون شقوق تربتوفان هيدروبيروكسيد حرة tryptophan hydroperoxidic radical ، والذى يتفاعل فى وجود الأمونيا ليكون N-formylkynurenine و kynurenine أو quinazoline أو hexahydropyrroloindole ، على التوالى (شكل ٢-١٣) .

كما أن التربتوفان يرتبط مع الألكدهيدات مكوناً مركبات مسرطنة carcinogenic . يتفاعل التربتوفان والتريتامين مع مركبات الكربونيل من خلال تفاعل ميلارد Maillard . كما أن وجود نواتج أكسدة اللييدات (هيدروبيروكسيد hydroperoxides ، البيروكسيد الخلقى cyclic peroxides ، الألكدهيدات ،

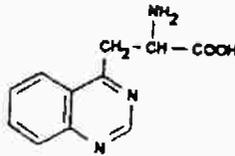
الكيتونات) يؤدي إلى هدم التربتوفان الحر والتربتوفان المرتبط بالبروتين . تؤدي جميع هذه التفاعلات إلى انخفاض الاستفادة الحيوية من التربتوفان . توجد هذه المركبات بصفة أساسية ، في اللحوم ومنتجاتها ، الألبان المعاملة بالحرارة ، البيرة والخمور . معظم نواتج هدم التربتوفان تعتبر مواد مطفرة ، أو مسرطنة ، أو الأئين معاً .



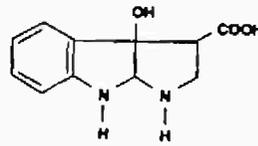
N-formylkynurenine



kynurenine



quinazoline



hexahydropyrrroloindole

شكل (٢-١٣) : بعض نواتج تفاعلات التربتوفان مع الأمونيا

تفاعلات البروتينات مع الفينولات النباتية :

بعض عديد الفينولات polyphenols في النبات (الأحماض الفينولية phenolic acids ، الفلافونوات flavonoides والتانينات tannins) يكون لها تأثيرات فسيولوجية سلبية ، لذلك فإنها تنتمي إلى مجموعة المكونات السامة الطبيعية natural toxic compounds. تتأكسد chlorogenic and caffeic acids, phenolic acids, orthodiphenols بسهولة ، بواسطة أنزيمات oxidoreductases ، مثل polyphenoloxidase . وبطريقة مماثلة فإن الأوكسدة غير الأنزيمية ، قد تتم بمساعدة أملاح المعادن الثقيلة ، أساساً النحاس في صورة نحاسيك Cu (II) . تحدث الأوكسدة بدرجة سريعة جداً في البيئة القلوية ، بينما في البيئة المتعادلة والحامضية تكون الأوكسدة

بطيئة جداً . تتكون المنتجات الرئيسية للأكسدة ، نتيجة تفاعلات أخرى ، مكونة بوليمرات داكنة **dark polymers** فى وجود بروتينات وعناصر معدنية ومكونات أخرى .

إنتاج مركبات البروتين ، بواسطة أستخلاص البروتينات من بيئة قلوية ، لا تؤدي فقط إلى تكوين مخلوط راسمى من L-AA وتكوين LAL ومكونات مشابه ، لكن فى نفس الوقت ، يحدث تفاعلات البروتين مع مركبات فينولية . هذه التفاعلات لا تؤدي فقط إلى تغيرات غير مرغوبة فى لون مستحضرات البروتينات ، لكن أيضاً إلى انخفاض فى الجودة التغذوية للمواد الغذائية . تتفاعل عديد الفينولات بسهولة مع مجموعة (SH) **thiol** فى السيستين **cysteine** ، ومجموعة الأمين فى الوضع أوميغا ω -amino فى الليسين **lysine** ، ومجموعة الأمين الطرفية **α -terminal amino group** فى الأحماض الأمينية المرتبطة بالبروتين . كما أن الميثيونين **methionine** والتربتوفان **tryptophane** المرتبط يكونان على درجة عالية من النشاط . هذه التفاعلات ، التى تؤدي إلى انخفاض الاستفادة الحيوية للبروتينات ، هامة جداً خاصة للبروتينات التى يكون فيها الليسين ، الميثيونين والتربتوفان (أحماض أمينية أساسية) موجودة بدرجة محدودة . أكسدة هذه الأحماض الأمينية ، قد ينشأ عنها تفاعلات ثانوية أخرى ، مثل تكوين LAL أو نواتج أكسدة تربتوفان . كما يحدث تفاعل جانبي ، مثل هدم **Strecker** للأحماض الأمينية . فقد الأحماض الأمينية الأساسية يزداد بواسطة عوامل مختلفة : فى التربتوفان ، يحدث انخفاض فى القابلية للهضم ، فى الميثيونين نتيجة أكسدته إلى **methioninesulfoxide** (متاح بدرجة أقل من الميثيونين) ، فى الليسين نتيجة تفاعله مع الفينولات ، أساساً أحماض الكافيك **caffeic** والكلوروجينيك **chlorogenic** .

تفاعل المركبات الفينولية مع البروتينات فى المواد الغذائية قد يؤدي إلى فقد سمية هذه المركبات جزئياً . كما أن تفاعل المركبات الفينولية مع بعض الأحماض الأمينية المحتوية على كبريت ، وكذلك مع مجموعة الأمين الطرفية فى بعض الأحماض الأمينية الأساسية ، يقلل من الاستفادة الحيوية من هذه الأحماض ويخفض الجودة التغذوية للبروتينات .

كما تحتوى بعض البذور ، مثل بذور القطن cotton seed ، مصدرها هاماً للبروتينات فى بعض مناطق من العالم ، مركب phenol gossypol السام (شكل ١٢-١٢) ، حيث تتفاعل مجموعة الألدheid الموجودة فيه مع مجموعة الأمين الحرة فى البروتينات ، والذى يؤدي إلى إزالة السمية بدرجة كبيرة أثناء عمليات التصنيع (يرجع للفصل الثانى عشر) .

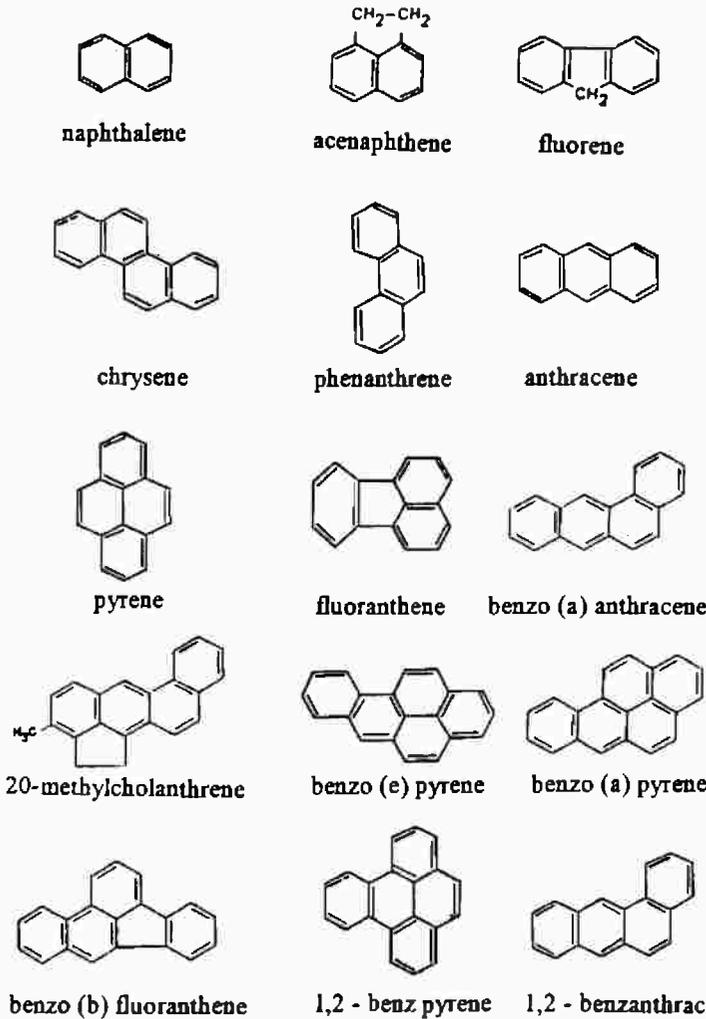
كما قد يتفاعل catechins وفينولات أخرى مع البروتينات فى غلاف الخلايا ، وفى الأنزيمات ، وعلى الكولاجين collagen وغيرها . فإذا ارتبطت الفينولات بغلاف الميكروبات والفيروسات ، فإنها تزيد من تأثيرها المضاد للميكروبات antimicrobial والمضاد للفيروسات antivirus .

الهيدروكربونات العطرية العديدة الحلقات (PAH) :

تتولد مركبات PAH (polycyclic aromatic hydrocarbons) أثناء الأحتراق غير الكامل للمواد العضوية ، لذلك فإن مصادر هذه المواد متعددة ومختلفة بدرجة كبيرة ، وتشمل تلوث الهواء ، الماء والتربة . تكون هذه المركبات مجموعة كبيرة من المواد المعروفة الآن بانتشارها فى البيئة ، وبالتالي فإنها توجد فى الأغذية . بالإضافة إلى ذلك فإنها تتكون فى الأغذية بكميات كبيرة أثناء بعض المعاملات الحرارية .

ويعرف PAH بأنها مركبات عضوية تحتوى على حلقتين بنزين أو أكثر (عادة ٣-٧) ، مرتبطة مع بعضها (شكل ٣-١٣) . جميع هذه المركبات ، باستثناء عدد قليل من مشتقاتها ، صلبة وأقل فى درجة تطايرها عن جميع المركبات الهيدروكربونية . ارتفاع الوزن الجزيئ لمركبات PAH ، وغياب المجموع القطبية القابلة للاستبدال ، يجعل هذه المركبات غير ذائبة فى الماء . توجد علاقة عامة بين ارتفاع الوزن الجزيئ وانخفاض درجة ذوبان PAH . كثير من مركبات PAH تسبب السرطان فى كثير من أنواع الحيوانات ، كما يعتقد أيضاً أنها تسبب السرطان فى الإنسان . يعتمد التأثير السام لهذه المركبات على التركيب البنائى . وتعتبر هذه المركبات من الناحية الكيميائية خاملة نسبياً ، ويتم تنشيطها فى الجسم الحى in vivo بواسطة بعض النظم الأنزيمية مثل السيتوكروم cytochrome ، والأيبوكسيد هيدرولايز epoxide hydrolyase . فمثلاً ، يتم تمثيل

مركب benzo(a)pyrene(B(a)P) إلى 7,8-dihydro-7,8-epoxide(7,8-dihydrodiol-epoxide) الذي يتفاعل مع DNA والبروتينات أو أحدهما، بواسطة روابط تساهمية covalent bonds . ويعتقد أن هذه الصورة تجعلها من المواد المسرطنة الحقيقية .



شكل (٣-١٣) : التركيب الكيماوي لبعض الهيدروكربونات العطرية العديد الحلقات (PAH)

مركبات PAH في الأغذية :

تعتبر مركبات PAH من أهم الملوثات العضوية في الأغذية . ويعتقد كثير من الباحثين أن تعرض الإنسان لهذه المركبات والمخاطر الناجمة عنها ، يحدث عن طريق الهواء والماء

والأغذية . كما قد يحدث تلوث للأغذية أثناء عمليات التصنيع وعمليات الطهي فى المنازل . يوجد مساران **pathawys** رئيسيان لتلوث الأغذية بمركبات PAH . المسار الأول ، وهو التلوث الناتج من تلوث البيئة (الهواء ، الماء ، التربة) ، والمسار الثانى والذى يعرف بالتلوث الثانوى **contamination secondary** ، أو التكوين الداخلى **endogenous formation** ، وهو التلوث الناتج أساساً من التدخين ، التحميص ، الشواء على الفحم **grilling** ، الشواء على اللهب **broiling** والقللى **frying** ، نتيجة التحلل الحرارى **pyrolysis** للدهون ، البروتينات ، السكريات وغيرها . تعتبر مركبات PAH الناتجة من تدخين الأغذية من أهم مصادر التلوث الثانوى . جدول (٢-١٣) يبين محتوى الدخان الكامل والدخان بعد ترشيحه من PAH . يحتوى الدخان **smoke** ومكسبات طعم الدخان **smoke flavor** على مكونات PAH مختلفة ، والتي تترسب أثناء عملية التدخين على سطح المنتجات التى يجرى تدخينها . تتوقف كمية ونوع PAH على نوع المعاملة ، التكنولوجيا ونوع الغذاء المعامل .

جدول (٢-١٣) : محتوى PAH فى دخان الخشب الكامل وبعد ترشيحه .

مركبات PAH		ميكروجرام/ ٤٥ كجم sawdust
	دخان كامل	دخان بعد الترشيح
phenanthrene	٥١,٥	٢٨,٤
anthracen	٣,٨	١,٩
pyrene	٥,٥	٤,١
fluoranthene	٥,٧	٤,٢
benzo (a) anthracen	٧,٠	٤,٣
chrysene	٢,٦	٠,٣
benzo (a) pyrene	١,٢	٠,٤
1,2 benzo pyrene	٠,٩	آثار

وقد أشار بعض الباحثين إلى محتوى الأغذية المدخنة تجارياً من B(a)P ، ووجد أن محتوى عدد كبير من العينات المدخنة من B(a)P يتجاوز ١ ميكروجرام/كجم ، التى

تكون مقبولة كحدود آمنة فى الأغذية المدخنة فى ألمانيا ، وأن الحدود القصوى فى السجق المدخن فى نظام مغلوق ٧,٠ ميكروجرام /كجم .

ونظراً لأن اللحم الخام عادة لا يحتوى على PAH ، لذلك فإن عملية التدخين وغيرها من المعاملات الحرارية الأخرى تكون مسئولة عن تكوين هذه المركبات . أحياناً تكون مستويات PAH فى الأغذية المدخنة مرتفعاً نسبياً . فمثلاً تركيز مركب benzo (a) pyrene (B(a)P) فى اللحم البقرى المدخن يصل إلى ١٦,٨ ميكروجرام /كجم (لا يوجد هذا المركب فى نفس هذا اللحم الخام أو غير المعامل) .

توزيع مركبات PAH فى اللحوم المدخنة غير متجانس . يتكون حوالى ٦٠ إلى ٧٠٪ من B(a)P فى الطبقات السطحية . يتأثر تحلل هذا المركب بانتشاره خلال الطبقات الداخلية ، حيث تكون ثابتة نتيجة غياب الضوء والأكسجين .

كما قد يساهم الاحتراق غير الكامل للفحم فى محتوى اللحم من PAH . ويعتبر مساحة سطح المنتجات المعاملة عاملاً هاماً . ويرى بعض الباحثين أن التغليف بأغشية واقية (مثل السلوفان ، أقمشة قطنية) يقلل من PAH فى الأغذية المدخنة بدرجة كبيرة . جلد السمك المدخن وأغلفة السجق ، قد تكون حاجزاً فعالاً جداً لحماية السمك أو السجق من التلوث بمركبات PAH .

كما أن عمليات التسخين الأخرى المستخدمة فى الطهى ، مثل الشواء grilling ، التحميص roasting والطهى cooking ، تساهم فى التلوث الثانوى للأغذية بمركبات PAH . فى حالة الشواء ، يحدث التسخين بالأشعاع وقد تصل درجة الحرارة إلى ٣٥٠م° على السطح . تنشأ مركبات PAH من البروتينات والليبيدات والكربوهيدرات ، فمثلاً النشا المسخن عند ٣٧٠ - ٣٩٠م° فى غياب الهواء ، يعطى ٧,٠ ميكروجرام B(a)P /كجم .

تتأثر كمية PAH فى الأغذية المعاملة بالحرارة بعدد كبير من العوامل المختلفة . فقد وجد أن وجود PAH فى اللحوم المشوية broiled ، تناسب تناسباً طردياً مع درجة حرارة ومدة المعاملة . قد يتكون معظم PAH نتيجة التحلل الحرارى للدهون . أنخفاض محتوى اللحوم البقرية من الدهن ، يقلل من كمية ونوع مركبات PAH ، أستهلاك الهامبورجر الذى يتم شوائه على الفحم من الأغذية الشائعة . مع أخذ المحتوى المرتفع من PAH فى هذه الأغذية فى الاعتبار ، فإن هذه الأغذية تساهم بدرجة كبيرة فى الكمية الكلية من PAH التى يتناولها الإنسان عن طريق الأغذية .

جدول (٣-١٣) يوضح تركيز بعض PAH في بعض الأغذية المدخنة . بالرغم من أن هذه المركبات تتواجد بتركيزات مرتفعة في الأغذية المدخنة ، إلا أن بعض هذه المركبات توجد في أغذية غير مدخنة (جدول ٤-١٣) .

جدول (٣-١٣) : محتوى PAH في بعض الأغذية المدخنة (جزء في البليون) .

4- methyl-pyrene	Pyrene	Fluoran- thene	Benzo- perylene	Benzo(e) pyrene	Benzo (a) pyrene	Benzo(a) anthracene	الغذاء
	٠,٥	٠,٦				٠,٤	لحم بقري
	٢,٦	٢,٨					جين جودا
	٢,٢	٣,٠					سمك Herring
	١,٨	١,٨	١,٠	١,٢	١,٠	١,٧	سمك Herring مجفف
	٢,٠	٣,٢		٠,٤		٠,٥	سمك سالمون
٢,٠	١١,٢	١٤,٠	١,٤	١,٢	٣,٢	٢,٨	لحم خنزير (Ham)
	٣,٨	٦,٤					فرانكفورت

جدول (٤-١٣) : محتوى PAH في بعض الأغذية غير المدخنة (جزء في البليون) .

Pyrene	Fluoranthene	الغذاء
٠,٧	٠,٨	جين تشدر
٠,٨	١,٦	سمك Haddock
١,٠	٠,٨	سمك Herring مملح
١,٤	١,٨	سمك سالمون مملح

في عام ١٩٣٨ ، أشار البعض إلى احتمال تكوين مركبات هيدروكربونية مسرطنة أثناء تحميص حبوب القهوة coffee ، حيث تم نشر عدة أبحاث في هذا الشأن . يتراوح مستويات PAH في حبوب القهوة المحمصة ، بالطريقة المعتادة ، من ٠,١ إلى ٠,٨ ميكروجرام / كجم ، ويرتفع هذا المحتوى بارتفاع درجة حرارة التحميص . ونظراً لاستهلاك القهوة في صور مختلفة ، فإن تناول PAH يتم في الواقع عن طريق القهوة المتخمرة coffee brew فقط ، ويكون منخفضاً جداً ، نظراً لقلّة ذوبانه . جدول (٥-١٣) يبين مركبات PAH في القهوة بعد التحميص .

وقد وجد أن محتوى أوراق الشاي المدخن (Lapsang Souchong) من B(a)P يتراوح من ٥٠ إلى ٢٠٠ ميكروجرام / كجم . ومع ذلك فإن الشاي المحضر من ١ جم من

أوراق الشاي لكل 100 مل ماء ، الملوث عند مستوى 180 ميكروجرام/ كجم ، يكون أقل من 16 نانوجرام (ng) / اللتر ، (الحدود القصوى لمنظمة الصحة العالمية WHO فى ماء الشرب 0,01 ميكروجرام/ اللتر) . كما توجد مركبات PAH المختلفة ، فى بعض أنواع من الويسكى فى تراكيزات منخفضة جداً (0,03- إلى 0,08 ميكروجرام/ اللتر) .

جدول (5-13) : محتوى PAH فى القهوة (ميكروجرام/ كجم) .

مركبات PAH	قهوة شديدة التحميص	قهوة عادية التحميص
phenanthrene	٧٤,٠	٢٨,٠
anthracen	٦,٢	١,٥
pyrene	٢٨,٠	٣,٥
fluoranthene	٣٤,٠	٣,٩
benzo (a) anthracene	١٤,٢	١,٥
chrysene	١٤,٨	-
benzo (a) pyrene	٥,٨	٠,٣
1,2 benzo pyrene	٧,٠	٠,٧
perylene	٠,٦	-
anthanthrene	٠,٩	-
coronene	٠,٩	-
indene pyrene	٠,٧	-

مما سبق يتضح أن عمليات الشى على الفحم والطهى والتحميص والتدخين مسئولة بصفة رئيسية عن التلوث الثانوى بمركبات PAH فى اللحوم ومنتجاتها ، السمك ، القهوة ، الشاي ، بعض أنواع من الجبن (المدخنة) ومنتجات الحبوب المدخنة . الأنتشار الواسع لمركبات PAH وارتباطها بتكوين أورام سرطانية فى الفئران قد أثار الأهتمام بهذه المشكلة . لا توجد نتائج مؤكدة لتوضيح الاختلاف بين الفئران والإنسان فى القدرة على إصلاح DNA أو فى درجة الحساسية لمركبات PAH . ونظراً لأن متوسط ما يتناوله الإنسان من هذه المركبات يصل إلى 0,0002 من الكمية التى هذه غذيت للحيوانات المعملية لأحداث أوراماً سرطانية فى 50٪ من الحيوانات ، فإن المركبات لا تمثل مشاكل صحية خطيرة . وقد أظهرت الدراسات التى أجريت على الفئران أن تغذية الفئران على مخلوط من مركبات PAH ، كانت أكثر قدرة على تكوين

أوراماً سرطانية ، عن التغذية على جرعة ماثلة من مركب واحد من PAH . ومن الواضح أن الإنسان يحصل على مخلوط من هذه المركبات من الغذاء والبيئة . كما أشارت التقارير أن الجسم لديه القدرة على تعديل تأثير هذه المركبات . فيتامين A ، اللعاب ، النيترت ، وبروتينات الدم ، الأحماض الدهنية غير المشبعة ، (SH) thiol ، بروتين الصويا، مستخلصات اللحم ومستخلصات الخضراوات ، من مكونات الغذاء والجسم ، التي لها القدرة على تثبيط تأثير مركبات PAH .

المواد الغضارة الناتجة من السكريات في الأغذية

السكريات ، وخاصة السكريات الأحادية والعديدة ، تشارك في كثير من التفاعلات التي تحدث أثناء تصنيع وتخزين الأغذية. وقد يكون التغييرات في السكريات إنزيمية أو غير إنزيمية ، وغالباً ما تتم في وقت واحد. تنتمي تفاعلات اللون البني browning غير الإنزيمية ، إلى مجموعة تفاعلات هامة تحدث في الأغذية ، نظراً لأنها لا تنتج فقط صفات مرغوبة من حيث الطعم ، التذوق ، النكهة واللون ، ولكن أيضاً تسبب زيادة في الصفات غير المرغوبة ، من طعم ولون ، بالإضافة الى التدهور الخطير في جودة الغذاء من الناحية التغذوية.

يتضمن اللون البني غير الإنزيمي ، عدداً من تفاعلات السكريات ومركبات الكربونيل الأخرى ، التي توجد سواء كمكونات طبيعية في الغذاء ، أو تنشأ من هدم العناصر الغذائية ومكونات الغذاء الأخرى. من أهم هذه التفاعلات تفاعلات ميلارد Millard reaction الذي يتضمن سكريات مختزلة (ومشتقاته مثل alduronic acids)، والمركبات الأمينية (الأحماض الأمينية ، سواء في صورة حرة أو مرتبطة في البروتينات ، الأمينات والأمونيا أو أملاح الأمونيوم) ، وتفاعلات الكرملة caramelization ، التي تحدث نتيجة تسخين السكريات عند درجات حرارة مرتفعة نسبياً. ترجع تدهور الجودة التغذوية الى إتلاف الأحماض الأمينية الأساسية ، وإنخفاض قابلية البروتينات للهضم. إنتاج مضادات تغذوية ، المواد المثبطة والسامة التي تشمل المركبات الضارة للكلى ، مثبطات للنمو، مواد مطفرة mutagenic تسبب تلف DNA ، مواد تسبب تلف للكروموسومات (chromosome-damaging) ومواد مسرطنة ، تقلل بدرجة كبيرة من القيمة الغذائية وسلامة الأغذية. كما يحدث تفاعل ميلارد ، والذي يطلق عليه glycosylation ، في الجسم الحي in vivo أيضاً ، ويشارك في بعض العمليات المعاكسة المرتبطة بالأمراض

والشيوخوخة. التأثيرات المضادة للأكسده ، والمضادة لإحداث طفرات لبعض نواتج التفاعل، تكون نواحي إيجابية فى تفاعلات اللون البننى غير الإنزيمية.

نواتج تفاعل ميلارد :

أول خطوة فى تفاعل ميلارد Millard reaction لسكر مختزلة (السكريات المعقدة والعديدة غير المختزلة ، تتحلل أولاً الى سكريات أحادية) مع مركب أمينى amino (مثل حمض أمينى أو بروتين) فى محاليل وأغذية ، هو إضافة الأمين الى مجموعة الكربونيل فى السكر. يفقد الناتج جزئى من الماء ، مكوناً أمين (Schiff base) ، وهو مكون ذات سلسلة مفتوحة حيث يتحول إلى مركبات حلقية ويكون glycosylamine المقابل .

من التفاعلات الهامة من ناحية الجودة التغذوية للأغذية هو تفاعلات D-glucose وغيره من السكريات المختزلة ، مع مجموعة ε-amino الأمين الطرفية فى الحمض الأمينى ليسين lysine ، ومع الأحماض الأمينية المحتوية على كبريت (ميثيونين وسستين أو سيستين) الموجودة فى البروتين ، الذى يكون مصحوباً بتفاعلات أكسدة للأحماض الأمينية المحتوية على كبريت والتربتوفان. تتضمن التفاعلات الأقل أهمية ، تفاعل السكريات المختزلة مع الأحماض الأمينية طرفية مجموعة الأمين N-terminal AA ، وغيرها من الأحماض الأمينية فى سلسلة ببتيدات البروتين ، وتفاعلات السكريات مع الأحماض الأمينية الحرة (ويستثنى من ذلك الكرياتين / الكرياتين). تؤدى جميع هذه التفاعلات الى تكوين مركبات معقدة ، نواتج أكسدة ومركبات تساهمية أخرى ، روابط عرضية مقاومة للإنزيمات بين الأحماض الأمينية فى السلسلة الجانبية للبروتين، التى تؤدى الى إنخفاض تحلل البروتين بواسطة الإنزيمات المحللة للبروتين ، وبالتالي تؤدى الى إنخفاض الجودة التغذوية لهذه الأغذية.

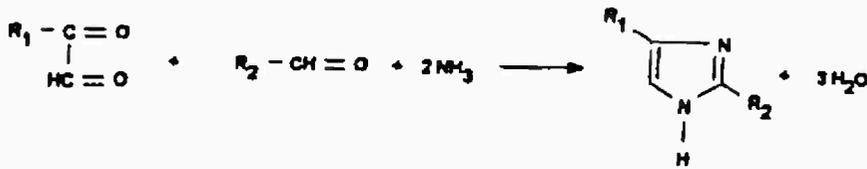
قليل من النواتج البسيطة التى تتكون أثناء تفاعل ميلارد ، مثل بعض dicarbonyls و heterocycles ، مثل diacetyl, methylglyoxal, glyoxal ، تعرف بأنها مواد مطفرة mutagens ، ولكن تأثيرها ضعيف نسبياً وأقل من تأثير الأمينات الحلقية المختلطة heterocyclic amines فى البكتيريا. الإنزيمات الميكروسومية microsomal enzyme فى الكبد أو إنزيمات الكتاليز تكون قادرة على إبطال التأثير الطفرى لهذه المكونات ، على عكس الأمينات الحلقية المختلطة heterocyclic amines ، التى يتم تنشيطها بواسطة هذه الإنزيمات. ومن أمثلة الأغذية التى لها تأثير طفرى ضعيف

والتي يتم إبطال تأثيرها نتيجة عمليات التمثيل ، والتي لا تكون مظفرة أو مسرطنة للحيوانات الكاملة، هي منتجات الأغذية الغنية فى الكربوهيدريت ، مثل منتجات المحاييز، القهوة المحمصه ، الكاكاو ، الكرامل وكذلك اللبن المعامل بالحرارة ومنتجات اللحوم.

بعض نواتج تفاعل ميلارد ومشتقاتها ، مثل مكونات الكربونيل والميلانويدين melanoidins ، المرتفع الوزن الجزيئى المتكون أثناء العمليات الحرارية وتخزين الأغذية ، تحتوى على صفات قوية مضادة للأكسدة. هذه الصفات تكون واضحة فى نواتج التفاعلات فى الأنظمة المحتوية على D-glucose أو D-xylose مع الهستدين ، ليسين ، أرجنين والسستين ، وحتى بواسطة نواتج تفاعل أنظمة أبسط ، مثل glyoxal والجليسين. بعض الأغذية المعاملة بالحرارة ، مثل اللبن المعامل بالحرارة ، الحبوب الغذائية واللحوم ، تكون مقاومة للأكسدة . ومن المعتقد ان نواتج تفاعل ميلارد ، قد يكون لها نشاط مضاد للسرطان anticarcinogenic ، نتيجة إتلاف أنواع الأوكسجين المنشط reactive ، الذى يشارك فى عملية السرطان. وتؤيد جميع النظريات المطروحة والنتائج المتحصل عليها المتعلقة بتفاعل ميلارد ، أن نواتج هذا التفاعل لها تأثيرات مثبطة للمطفرات antimutagenic ، ومثبطة لتشوهات الكروموسومات anticlastogenic effect .

منتجات الكرملة : Caramelization products

السكريات فى الحالة الصلبة تكون ثابتة خلال المعاملات الحرارية المعتدلة ، لكن عند درجات حرارة تزيد عن 120°م تتحلل بالحرارة الى عديد من المنتجات. إذا سخنت السكريات تحت ظروف معينة ، مع أحماض ، قلويات ، سلفيت sulfites أو أملاح أمونيوم ، فإن ألوان الكرامل بأطعمة مختلفة وشدة لون وغيرها من الصفات ، يتم الحصول عليها وتستخدم على نطاق واسع كمواد مضافة ملونة فى الأغذية. وفى السنوات الأخيرة، أثير أسئلة حول سلامة ألوان الكرامل. وقد أوضحت دراسات السمية على المدى البعيد ، أن المواد المستولة عن التأثيرات السامة للكرامل ، هى مركبات imidazoles السامة ، وهى نواتج تفاعل مركبات الكربونيل مع الأمونيا أو أيونات الأمونيوم (شكل ٤-١٣) . وتتكون هذه المركبات فى الكرامل ، عند مستويات تصل الى عده مئات من المليليجمات.



α -dicarbonyl
compound

aldehyde

imidazole

شكل (٤-١٣) : تكوين مركبات imidazoles السامة فى الكرامل .

وجود المواد المطفرة تكون مرتبطة بتكوين نواتج اللون البنى **browning** فى جميع الأغذية الرئيسية المحتوية على بروتين بعد المعاملة الحرارية . توجد هذه المواد المطفرة بتركيزات مرتفعة فى اللحم البقرى ولحم الخنزير بأنواعه (becon, ham, pork) والدجاج ولحم الأغنام والبيض (المقلى أو المسلوق). تختلف محتوى الأغذية البحرية من هذه المواد ، وعموما فإنها أقل فى قدرتها المطفرة مقارنة باللحوم والدجاج. المنتجات المحتوية على مستخلص اللحم البقرى (الذى يتم إنتاجه بالغليان الشديد) ، مثل مكعبات المرق ، ومركز حساء اللحم البقرى ، وحساء اللحم البقرى المحضف والمنتجات المماثلة ، تحتوى على كميات معتدلة من المواد المطفرة. يتكون فى اللبن ، الجبن والكبد والكلى كميات ضئيلة غير محسوسة من المواد المطفرة تحت ظروف الطهى العادية. كما وجدت المواد المطفرة فى كثير من اللحوم المعلبة والأغذية البحرية ، ولكن المستويات التى توجد بها هذه المكونات فى الأغذية المعلبة ، أقل كثيراً عن الموجودة فى الأغذية المقلية والمشوية. يتوقف تكوين المواد المطفرة على مدة الطهى ، ودرجة حرارة الطهى ، وطريقة الطهى وغيرها من العوامل. فمثلا تزداد القدرة على إحداث طفرات **mutagenicity** بحوالى الضعف أو أكثر خلال ١٠ دقائق الأولى من الطهى ، وتتكون المطفرات حتى عند درجات الحرارة المتوسطة . عند درجات حرارة أقل من ١٥٠°م ، يتكون مستويات منخفضة جداً من النشاط المطفري ، أثناء القلى العميق **deep-frying** للحم البقرى. مع زيادة درجة حرارة الطهى من ١٥٠ الى ٣٠٠°م ، يتضاعف تكوين المواد المطفرة بمعدل يختلف من ١٠-١٠٠ ضعف.

يعطى كل من القلى والشوى **broiling** مستويات أعلا كثيراً من المواد المطفرة ، عن طرق الطهى الأخرى ، مثل الخبيز فى الفرن **baking** ، الطهى البطئ **stewing** و

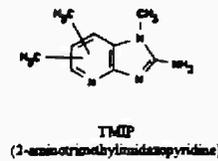
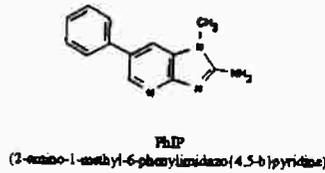
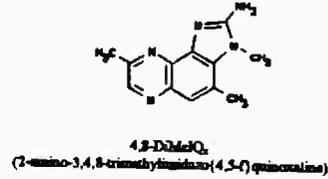
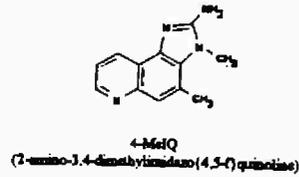
الميكرووييف. يزداد النشاط الطفرى بزيادة مستويات الكرياتين أو الكرياتينين ، أو الإثنين معا ، والجلوكوز فى اللحم. تركيزات المواد المطفرة فى الأغذية المطهية ، تختلف بدرجة كبيرة من آثار الى عدد مئات ملليجيم/كجم من المواد المطهية.

جميع المطفرات التى تم التعرف عليها (ما عدا المواد الناتجة من التحلل الحرارى لليسين) عبارة عن أمينات أولية حلقية مختلطة heterocyclic primary amines ، وتقسم الى نوعين : ١- non- IQ (non-imidizoquinoline)

٢- IQ (imidizoquinoline)

المطفرات من النوع الأول (non-IQ) ، تكون أساساً pyridoimidazoles ، pyridiondoles ، (γ- and α-carbolines) ، فقد تم التعرف عليها فى نواتج التحلل الحرارى للأحماض الأمينية والبروتين. التحلل الحرارى pyrolysis للترتوفان ، الجلوتاميك ، الليسين ، أورثين والفينيل ألانين، يؤدي الى تكوين مطفرات أقوى من التى تتكون من أحماض أمينية أخرى. كما تتكون مطفرات قوية من التحلل الحرارى للبروتينات ، مثل الكازين ، جلوتين القمح ، جلوبيولين فول الصويا، من بين هذه المركبات ، مركبان من γ-carbolines (Trp-P-1, Trp-P-2) ، ومركبان من α-carbolines (Aα C, MeAαC) من أقوى المواد الطفرية. وتم التعرف على هذه المواد فى السمك المشوى broiled fish واللحم البقرى ومستخلص اللحم البقرى، لكن لا تساهم هذه المواد بدرجة كبيرة فى القدرة الطفرية الإجمالية والمستوى الإجمالى للمطفرات فى الأغذية.

يطلق على المطفرات من نوع IQ أيضا aminoimidazozaarenes ، أو مطفرات درجات الحرارة المرتفعة وهى imidazoquinolines ، imidazoquinoxalines ، imidazopyridines (شكل ٥-١٣) . وقد تم التعرف على المطفرات من نوع IQ أولاً فى اللحوم والأسماك المشوية والمقلية ، وبعد ذلك فى الأغذية المطهية المختلفة . وتمثل هذه المواد أنواع المطفرات الشائعة فى أطعمة الوجبات الغريبة المطهية تحت الظروف المنزلية .

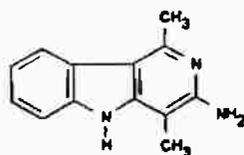


شكل (٥-١٣) : التركيب الكيماوي لبعض المطفرات من نوع IQ في الأغذية .

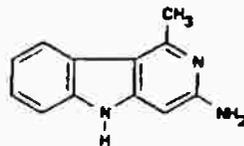
الجدول (٦-١٣) يوضح محتوى كل من اللحوم والأسماك المطهية من المطفرات الرئيسية. تختلف نسبة مطفرات non-IQ الى مطفرات IQ في المنتجات المتحللة حرارياً ، إختلافاً كبيراً ، حيث تكون النسبة في السردين المشوي ٨٨:٣ ، والماكريل ٤٢:٤٨ ، واللحم البقري المقلّى ٧٥:٢٤ ومكثف دخان السجائر ٦:٨٥ . غالباً ما يوجد 8-MeIQ_x بأقصى تركيز ، وكثيراً ما يوجد AαC بتركيزات مرتفعة نسبياً. ونظراً لأن MeIQ_x هو المركب الرئيسي من مركبات IQ المتكونه أثناء تسخين الأغذية ، فإنه يمكن إستخدامه كدليل في تقييم درجة التسخين أثناء المعاملات. قدرة 8-MeIQ_x على إحداث الطفرات مرتفعة ، وغالباً تمثل ٢٠-٣٠٪ من المواد المطفرة في الأغذية المطهية. مركب IQ و MeIQ تحتوى على قدرة طفرية أعلى، قدرة AαC على إحداث الطفرات ماثلة لقدرة IQ. لذلك فإن القدرة الطفرية لمركب AαC أعلى منها في مركب IQ ، نظراً لأن كمية AαC في الأغذية غالباً ما تكون أعلى عن كمية مركب IQ. مركب PhIP له نشاط طفري منخفض ، ولكن تركيزه في الأغذية المطهية غالباً ما يكون أعلى من مركبات الأمينات الأخرى.

ويبدو ان تفاعلات ميلارد تساهم في تكوين المطفرات. المصادر المطلوبة عادة لتكوين مطفرات من نوع IQ هي الأحماض الأمينية الحرة ، وأحياناً السكر ، وينشأ

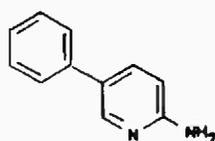
amidazo ، الذى يكون موجود فى جميع مطفرات IQ ، من الكرياتين creatine عن طريق الكرياتين creatinine . تسخين مخلوط من الكرياتين والفرکتوز والآلانين يؤدي إلى تكوين 4,8-DiMeIQ_x ، كمكون طفرى رئيسى، و 4-MeIQ_x كمكون ثانوى . تسخين الكرياتين مع البرولين يزيد من IQ.



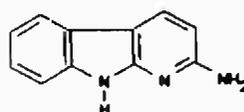
Trp-P-1
(3-amino-1,4-dimethyl-5H-pyrido[4,3-b]indole)



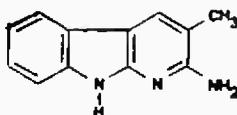
Trp-P-2
(3-amino-1-methyl-5H-pyrido[4,3-b]indole)



Phc-P-1
(2-amino-5-phenylpyridine)



AaC
(2-amino-9H-pyrido[2,3-b]indole)



MeAaC
(2-amino-3-methyl-9H-pyrido[2,3-b]indole)

شكل (٦-١٣) : التركيب الكيماوى لبعض المطفرات من نوع non-IQ فى الأغذية .

بعض الأمينات الحلقية غير المتجانسة heterocyclic amines ، مواد مسرطنة قوية للحيوانات الثديية ، مما فيها الإنسان ، بعض هذه الأمينات ، بالإضافة الى أنها مواد مسرطنة ، قد يكون لها تأثير ضار على القلب ، المخ والبنكرياس . المعاملة بالنيترت (2mM) يحول مطفرات النوع non-IQ من الأمينات الحلقية غير المتجانسة إلى كحولات ، ولكن لا تؤثر على مجموعة الأمين فى أمينات مطفرات IQ . هذا التحول يؤدي إلى فقد النشاط الطفرى لهذه المكونات . معاملة أمينات مطفرات IQ بتركيزات أعلى من النيترت (50 mM) ، يؤدي الى تحويل جميع الأمين amino groups الى جميع نيترو nitro groups ، مكونات النيترو الناتجة تحتوى على نشاط طفرى مماثل

جدول (٦-١٣) : محتوى بعض الأسماك واللحوم المطهية (ملليجيم / كجم) من الأمينات الحلقية الرئيسية .

مطفرات IQ				مطفرات non-IQ						
TMIP	PhIP	4,8-DiMeIQ _x	8-MeIQ _x	4-MeIQ _x	IQ	A α C	Phe-P-1	Trp-P-2	Trp-P-1	
			٢,١١		٠,١٩	١,٢٠		٠,٢٥	٠,٢١	لحم بقرى مشوى
		٠,٨١	٢,٢٣			٠,٢١		٠,١٨	٠,١٢	دجاج مشوى
		٠,٦٧	١,٠١			٢,٥٠		٠,١٥		لحم ضأن مشوى
٠,٥	١٥	١,٢-٠,٥	٢,٤-١,٣							لحم بقرى مفروم مقلّى
		٠,٥	١,٠	آثار	٠,١					عدد ٢٠٠ م ^٥
٤٥	٤٥	٠,٦	١,٤	٠,٠٢	٠,٠٤					عدد ٢٥٠ م ^٥
							٨,٦	١٣,١	١٣,٣	لحم خنزير مفروم
										سردين مشوى

لنشاط المكونات الأصلية. المعاملة بالهيوكلوريت يؤدي الى فقد القدرة على إحداث الطفرات في كلا النوعين من الطفرات (non-IQ, IQ).

تذوب الأمينات الحلقية لكلا النوعين من الطفرات بسهولة ، في كثير من المذيبات العضوية وكذلك في المحاليل الحامضية. تبقى هذه الطفرات ثابتة بدرجة كبيرة ولا تتغير لمدة ٦ شهور على الأقل ، عندما تخلط مع أغذية مركزة جافة في صورة كبسولات ، وتحفظ تحت ظروف جافة في الثلاجة ، وتبقى ثابتة في محاليل مائية لمدة ٢-٣ أسابيع في الثلاجة. تتمتع هذه الطفرات من القناة الهضمية بكفاءة وبسرعة. وتؤثر البروتينات والألياف ، الكحول ، الفيتامينات ، الدهون الكلى ، الكوليسترول والميلانويدين المتكون من تفاعل ميلارد ، وغيرها من مكونات الغذاء ، على سمية هذه الطفرات أو النشاط المضاد للطفرات antimutagenic activity.

لتقليل فرصة التعرض الى الأمينات الحلقية وغيرها من المواد المطفرة والمسرطنة ، فإنه يوصى بتجنب التعرض للدخان الناتج من شى اللحم والسّمك ، وتناول كميات كبيرة من الأغذية المحتوية على كميات كبيرة من هذه المكونات (اللحوم والأسماك المشوية broiled ومستخلص اللحم البقرى) . كما يجب تجنب درجات الحرارة الأكثر ارتفاعاً في عمليات تجفيف مستخلصات اللحم ، وينصح باستخدام التجفيف تحت تفريغ ، خاصة عند مستويات منخفضة من الرطوبة التي تشجع من تكوين مركبات IQ.

المواد الضارة الناتجة من اللييدات في الأغذية

تتأكسد اللييدات عامة ، أو تتكون منها مشابهات isomers أثناء تصنيع وتخزين الأغذية ، وتميز هذه المنتجات بسمية منخفضة ، بالكميات المعتاد تناولها في الأغذية. ومع ذلك فإن القيمة الغذائية تنخفض بدرجة معتدلة نتيجة تفاعلات ثانوية مختلفة. بالإضافة الى ذلك ، فإن بعض نواتج أكسدة اللييدات تنتج زناخة rancidity ، والتي تكون غير مرغوبة للمستهلك. كميات زائدة من اللييدات الطبيعية (التي لم يحدث لها تغيير) في الغذاء (كما في البلاد الصناعية) ، تكون أكثر خطورة عن الكميات الصغيرة من اللييدات المؤكسدة.

أكسدة الليبيدات :

قد تتأكسد الليبيدات بأساليب مختلفة (جدول ٧-١٣) ، ولكن الأكسدة الذاتية autoxidation من التفاعلات الأكثر أهمية ، التي تحدث تحت الظروف المتاحة في صناعة الأغذية.

معظم المواد الخام المستخدمة في إنتاج الأغذية ، خاصة النباتية ، تحتوي على إنزيمات lipxygenases ، التي تساعد في أكسدة أحماض اللينوليك واللينولينك ، أو الأحماض الدهنية عديدة عدم التشبع (عديد الروابط الزوجية) polyenoic fatty acids الى هيدروبيروكسيدات hydroperoxides المقابلة. تثبط نواتج الأكسدة إنبات البذور germination ، كما تتلف هذه المواد الإنزيمات بسهولة . الهيدروبيروكسيدات غير ثابتة وتتحلل بواسطة إنزيمات hydroperoxide lyases ، التي توجد عادة في نفس المواد . الأكسدة الأنزيمية عبارة عن تفاعل أصل حر a free radical reaction ، الذي يتم تنشيطه بواسطة المواد الفينولية المضادة للأكسدة phenolic antioxidants ، ولكن يتم تنشيطه بواسطة أيونات معدنية .

يتكون أكسجين نشط نتيجة تأثير الضوء في وجود محفزات ضوئية photo sensitizers ، مثل صبغة الكلوروفيل chlorophyll pigments . يوجد آثار من الكلوروفيل ونواتج تحلله مثل pheophytins في الزيوت النباتية ، وتكون محفزات ضوئية نشطة للأكسدة (بواسطة الضوء) ، بينما الكاروتينات carotenoids تثبط الأكسدة بالتغلب على الأكسجين النشط الناتج. يهاجم جزئى من الأكسجين النشط الرابطة الزوجية double في الحمض الدهنى عديد الروابط الزوجية ، ويكون الناتج النهائى مرة أخرى هيدروبيروكسيد hydroperoxide . تركيب الهيدروبيروكسيدات الناتجة بواسطة الأكسجين النشط ، يختلف عن تركيب الهيدروبيروكسيدات ، الناتجة من الأكسدة الإنزيمية، أو الأكسدة الذاتية.

تحدث الأكسدة الذاتية نتيجة الأكسدة التلقائية للدهون غير المشبعة ، بواسطة أكسجين الهواء الجوى ، وهو عبارة عن تفاعل سلسلة أصول حرة a free radical chain reaction والتي يمكن تقسيمها إلى ثلاث مراحل :

- ١ . المرحلة التمهيديّة initiation .
- ٢ . مرحلة التكاثر أو الزيادة propagation .
- ٣ . مرحلة الأنتهاء أو التوقف termination .

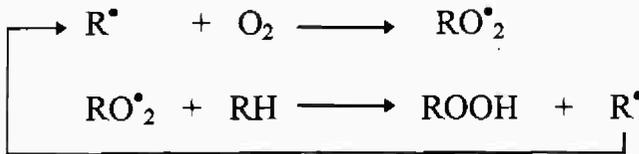
جدول (٧-١٣) : الأساليب الرئيسية في أكسدة الليبيدات.

ظروف حدوث الأكسدة	أسلوب الأكسدة
أثناء تخزين المواد الخام أو منتجات الأغذية الخامة	أكسدة أنزيمية
التخزين في الضوء	أكسدة بواسطة أكسجين نشط
تسخين أو تخزين	أكسدة ذاتية
نادراً ما يحدث في الأغذية	أكسدة بواسطة أيونات معدنية
غالباً ما يحدث أثناء تخزين الأغذية الطازجة أو الخام أو التخزين لفترات طويلة لمنتجات الأغذية الخامة.	أكسدة بواسطة الهيدروبيروكسيدات

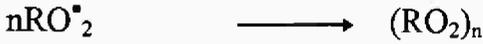
عادة تبدأ المرحلة التمهيدية بإنتاج أصل حر **free radical** من أى مركب غير مشبع ، نتيجة إزالة ذرة إيدروجين عند ذرة الكربون التالية للرابطة الزوجية (عند ذرة الكربون فى الوضع ألفا) :



ويمكن أن يتم ذلك بتأثير الضوء والمعادن والحرارة ... وغيرها . بمجرد تكوين الأصل الحر ، فإنه يتحد مع الأكسجين لتكوين أصل حر من نوع الفوق أكسيد peroxy-free radical ، والذي يقوم بسحب ذرة إيدروجين من جزئى غير مشبع آخر، حيث يتحول فوق الأكسيد إلى بيروكسيد peroxide ، بينما يتحول الجزئى غير المشبع إلى أصل حر ، وذلك بعد فقد ذرة الأيدروجين ، وبذلك تبدأ المرحلة الثانية وهى مرحلة التكاثر propagation ، حيث يتكرر هذا التفاعل عدة آلاف المرات ويمكن تمثيله بالمعادلات الآتية:



يتبع مرحلة التكاثر مرحلة الانتهاء أو التوقف **termination** ، وذلك عندما تتفاعل الأصول الحرة مع بعضها البعض لإنتاج مركبات غير نشطة كالتالى :



الهيدروبيروكسيدات مركبات غير ثابتة ، حيث تتحلل إلى منتجات الأكسدة الثانوية **secondary oxidation products** ، والتي تتضمن عديد من المركبات الهامة التي تحتوى على مجموعات كربونيل **carbonyl groups** . الهيدروبيروكسيدات ليس لها أهمية فى التغيرات التي تطرأ على النكهة ، حيث أن التغير فى النكهة يعود تماماً إلى منتجات الأكسدة الثانوية .

تعتمد طبيعة تفاعلات الأكسدة الذاتية أساساً على تركيب الدهن من حيث درجة التشبع ونوع الأحماض الدهنية غير المشبعة الموجودة . تؤثر درجة الحرارة على معدل تفاعلات الأكسدة بدرجة كبيرة ، كما أن درجات التجمد لا تمنع حدوث الأكسدة تماماً . يعمل الضوء والأشعاعات الأيونية كعوامل مساعدة قوية لزيادة سرعة تفاعلات الأكسدة . كما أن إزالة الأكسجين من الأغذية يمنع حدوث عمليات الأكسدة .

تعمل المعادن ، خاصة النحاس وبدرجة أقل الحديد ، كعوامل مساعدة على أكسدة الدهون ، حيث يعتبر النحاس والحديد من أهم العوامل المساعدة على الأكسدة الموجودة فى الزيوت والدهون أو الأغذية الأخرى . تحتوى الزيوت الصالحة للأكل **edible oils** عادة على ٠,٠٥ - ٠,٥ ملليجرام حديد /كجم ، ٠,٠١ - ٠,٠٥ نحاس /كجم ، الذى يقلل من ثبات الزيوت أثناء التخزين إلى ٢٠ - ٤٠٪ . يمكن التغلب على تأثير هذه المعادن باستخدام المواد المخليبية **chelating agents** لتثبيت فعل هذه المعادن كمواد مساعدة للأكسدة ، مثل أحماض الفوسفوريك والستريك ، التي تضاف عادة إلى الزيوت فى عملية التنقية .

تمنع المواد المضادة للأكسدة **antioxidants** من حدوث الأكسدة الذاتية وذلك بزيادة فترة المرحلة التمهيديّة . يحتوى كثير من الأغذية على بعض مضادات الأكسدة الطبيعية والتي من أهمها التوكوفيرولات **tocopherols** ، حيث توجد فى الزيوت النباتية بكميات أكبر من الدهون الحيوانية ، مما يجعل الزيوت النباتية أكثر ثباتاً عن الدهون

إنتاجها أثناء عمليات التصنيع مثل التدخين **smoking** ، والتحميص **roasting** ، أو قد يتم إضافتها مثل مضادات الأكسدة الصناعية . وينتج تأثير هذه المواد من خلال تفاعلها مع الأصول الحرة وبذلك تقف سلسلة تفاعلات الأكسدة .

تتفاعل المواد المضادة للأكسدة (AH) مع الأصل الحر (R•) لأى حمض دهني أو أصل حر بيروكسيدى ، كما هو موضح فى التفاعلات التالية :



يتم تثبيت الأصول الحرة لمضادات الأكسدة الناتجة باستمرار أكسدتها إلى مركبات الكينون ، حيث تقف بذلك سلسلة التفاعلات . المواد المضادة للأكسدة الفعالة أساساً مواد فينولية (عديد الفينول **poly-phenolic substances**) مثل **pyrogallols** أو **hydroquinols** ، حيث يمكن تحويلها بسهولة إلى مركبات الكينون . وجود تركيزات مرتفعة من مضادات الأكسدة يكون له تأثير مساعد على الأكسدة . ويمكن توضيح ذلك من خلال المعادلة التالية :



تركيز التوكوفيرولات فى الزيوت الصالحة للإستهلاك قريب من التركيز الأمثل ، وبالتالي فإن أى إضافات أخرى لا يكون لها تأثير ، أو تؤدي إلى زيادة التأثير المساعد على الأكسدة وبالتالي يقلل من ثبات الزيوت .

تتأثر الزيوت والدهون بدرجة كبيرة تحت ظروف عمليات التحمير التجارية ، حيث تؤدي الحرارة العالية إلى زيادة سرعة معدل الأكسدة الذاتية بدرجة كبيرة ، كما قد تتكون أحماض دهنية حرة بنسبة حوالى ١٪ ، ويقل الرقم اليودى بدرجة كبيرة مع زيادة دكارة اللون . من التغيرات الهامة أيضاً التى تحدث أثناء عمليات التسخين تكوين البوليمرات **polymers** ، حيث تحدث تفاعلات البلمرة لتكوين بوليمرات ثنائية **dimer** ، حيث ترتبط سلسلتين من حامض دهني بواسطة رابطة بين ذرات الكربون **C-C link** ، أو رابطة أثير **ether** أو بيروكسيد **peroxide** . النوع الأول من البوليمر يتوفر فى زيوت

التحمير **frying oils** ، بينما يوجد النوع الآخر فى الزيوت التى تتأكسد فى طبقات رقيقة عند درجات حرارة الغرفة (مثل الزيوت المستخدمة فى الدهانات) . البوليمرات الثنائية من الأنواع السائدة والشائعة فى المواد الغذائية ، لكن توجد كميات قليلة من البوليمرات الثلاثية وآثار من البوليمرات العديدة . أحياناً ترتبط سلاسل الأحماض الدهنية برباطتين ، المركبات الحلقية تتكون بهذه الطريقة .

يؤدى تكوين البوليمرات الثنائية فى الزيوت والدهن إلى زيادة اللزوجة ، والتى تسبب فى زيادة خواص الرغوة بدرجة كبيرة للزيوت والدهون المستخدمة فى عمليات التحمير ، مما يجعل استخدام هذه الدهون فى عمليات التحمير ، عدة مرات ، أمراً مستحيلاً ، بسبب الرغوة الشديدة الناتجة . تمتص كثير من الأغذية ، كميات كبيرة من الدهن أو الزيت أثناء عمليات التحمير الشديدة ، حيث تحتوى بعض المنتجات على أكثر من ٤٠٪ من الدهن أو الزيت بعد التحمير . وهذا الزيت الممتص يتم الاستعاضة عنه بكميات طازجة أخرى من الزيت ، مما يعمل - أوماتيكياً - على تحديد وحصر التغيرات التى تحدث فى زيوت التحمير .

جدول (٨-١٣) : المجاميع الوظيفية المشاركة فى التفاعلات بين الليبيدات المؤكسدة والبروتينات.

المجاميع الوظيفية فى البروتينات	المجاميع الوظيفية فى الليبيدات
Amines, thiol, sulfide, disulfide	Hydroperoxides
Hydroxyl, amine, carboxylic	Epoxy
Carboxylic, hydrogenbonds	Hydroxyl
Amine, phenol, hydrogen bonds	Aldehydes
Amine	Ketones

تحتوى الليبيدات المؤكسدة على عدة أنواع من المجاميع الوظيفية functional groups ، تستطيع أن تتفاعل مع كثير من مكونات الغذاء . ومن أمثلة ذلك ، التفاعلات مع بروتينات الأغذية ، حيث تشارك عدد من المجاميع الوظيفية فى البروتينات فى هذه التفاعلات (جدول ٨-١٣) .

تهاجم البيروكسيدات مجاميع الكبريت فى الأحماض الأمينية الموجودة فى البروتينات . يتأكسد السستين cysteine إلى سستين cystine ، والذي يتحول إلى حمض sulfinic . يتأكسد الميثيونين إلى sulfone أو sulfoxide المقابل . تتفاعل

الهيدروبيروكسيدات مع مجاميع الأمينات amines ، مكونة إيمينات imines . وقد تحدث تفاعلات أخرى ويكون الناتج النهائي الميلانويدين melanoidin ، حيث يرتبط شق اللييدات مع البروتينين بعدد من روابط الأيدروجين والروابط التساهمية . الأنزيمات المحللة للبروتينات لا تستطيع مهاجمة أو تحليل الميلانويدين ، أو تحلله بصعوبة ، مما يؤدي إلى إفراز الصفراء بكميات زائدة

أكسدة الإستيروولات Sterol oxidation :

الإستيروولات عبارة عن مكونات ثانوية فى جميع الدهون والزيوت الصالحة للإستهلاك . الكوليسترول هو الإستيرول sterol الوحيد الموجود فى الدهون الحيوانية. توجد عدة فيتوستيروولات phytoetrols فى الزيوت النباتية . هذه الإستيروولات ثابتة نسبياً فى المستحضرات النقية ، ولكن تتأكسد بسهولة أكبر ، عندما تكون ذائبة فى الدهون ، أو توجد فى الأغذية الجافة . المنتجات الأولية للأكسدة هى أصول حرة ، ونظراً لأن الهيدروبيروكسيدات المقابلة غير ثابتة بدرجة كبيرة ، فإنها تتحول بسرعة إلى الأيبوكسيدات المقابلة epoxides أو dioperoxides (مشتقات ديول) ونواتج أخرى مختلفة . جدول (٩-١٣) يبين مركبات الأكسدة ومصادرها .

وعادة تتكون مشتقات α , β ، وقد تتأكسد بعد ذلك إلى نواتج أخرى ، أو تتفاعل مع البروتينات بطريقة مماثلة للأحماض الدهنية المؤكسدة . المركبات الناتجة غير الذائبة تماثل المركبات الناتجة من الدهون المؤكسدة . تحت ظروف معوية gastric مماثلة ، تتحول نواتج أكسدة الإستيروولات إلى مشتقات محتوية على كلور chlorosubstituted derivatives .

جدول (٩-١٣) : نواتج أكسدة الكوليسترول فى الأغذية .

الأغذية	نواتج الأكسدة
اللحوم المطهية (المعاملة) ، البيض المجفف ، اللحوم المجمدة ، الشحوم المسخنة ، الزبدة المخزنة .	5-Cholesten-3,7-diol
دهون التخمير ، لحم الخنزير المجفف ، البيض المشع ، اللحوم المطهية ، لحم الخنزير المقلّى (البيكون).	7-Oxocholesta-3,5 dine
الدهن المسخن ، البطاطس المقلية ، البيض المشع ، اللحوم المطهية .	3,5,6-Trihydroxy -5-cholestene
دهن الخنزير المخزن ، البيكون ، البطاطس المقلية ، البيض المجفف	5,6-Cholestan- 5,6-epoxy- 3-ol

تفاعل الفيتوستيروولات بطريقة مماثلة للكولوليسترول ، حيث أنها تختلف فقط فى التركيب البنائى للسلسلة الجانبية . تتحول الإستيروولات نتيجة فقد الماء إلى مركبات هيدروكربونية ، بواسطة التسخين لدرجات حرارة مرتفعة ، أو تفقد الماء وتتحول disteryl ethers وهيدركربونات المقابلة . توجد هذه المنتجات فى الزيوت القابلة للإستهلاك ، بعد تنقيتها ، حيث تكون خلال عملية قصر اللون وإزالة الرائحة .

نواتج أكسدة ومشايات اللييدات فى الأغذية :

تفاعلات فساد اللييدات أثناء تصنيع وتخزين الأغذية لا يمكن تجنبها ، وتختلف درجة حدوثها أختلافاً كبيراً ، ويتوقف ذلك على التكنولوجيا المستخدمة فى إنتاج الأغذية (جدول ١٠-١٣) . تتكون المشايات isomerization بدرجة معتدلة، أثناء تنقية الدهون والزيوت ، خاصة أثناء قصر اللون وإزالة الرائحة . تنتج درجة عالية من المشايات ، من التفاعلات الجانبية أثناء الهدرجة على مستوى الصناعة .

تسبب بعض العمليات التكنولوجية أكسدة (بدرجة معتدلة فقط) فى الأغذية المحتوية على ماء ، حيث أن الوسط المائى يحمى اللييدات من وصول الأوكسجين إليها . الأستثناء الوحيد ، التحمير العميق deep-frying ، عندما تتعرض زيوت التحمير إلى درجات حرارة بين ١٢٠ إلى ١٥٠م لعدة ساعات . تحدث بلمرة polymerization لنواتج الأكسدة ، عند درجات حرارة مرتفعة . قد يصل المحتوى من المركبات القطبية والبوليمرات إلى ٢٠ - ٢٥٪ ، ١٠٪ ، على الترتيب . زيوت التحمير لا تؤكل مباشرة ، لكنها تدمص فى الأغذية المقلية ، وبعض نواتج الأكسدة ترتبط بالأغذية بواسطة روابط تساهمية covalent bonds .

أثناء التحفيف ، تفقد البروتينات الماء ونتيجة لذلك تفقد اللييدات الوقاية وتصبح معرضة للأوكسجين ، لذلك فإن الأغذية الجافة تتأكسد بسهولة أثناء التخزين . يحدث تحفيف للمواد أثناء التسخين وتصبح اللييدات على اتصال مباشر بالأوكسجين وتتأكسد ببطء . إذا كانت الأنزيمات فى المواد الغذائية لم يتم أتلافها بالمعاملة الحرارية ، فإن أنزيمات lipoxygenases الموجودة فى الأنسجة تساعد على حدوث أكسدة بطيئة ، حتى فى البيئة الرطبة . سرعان ما تصل الأكسدة إلى حالة أتران ، لكن المحتوى من نواتج الأكسدة يكون عادة كافياً لإنتاج زناخة . يتأكسد الكوليسترول بدرجة ضئيلة ، ما عدا

في التحمير ، أو أثناء تخزين الأغذية المجففة ، حيث يصل محتوى نواتج الأكسدة إلى ٣ - ٧٪ (جدول ١١-١٣) .

جدول (١٠-١٣) : فساد الليبيدات أثناء تصنيع وتخزين الأغذية .

عملية التصنيع	درجة التفاعل
غليان	لا يحدث تغيير تقريباً
تحميص	أكسدة تصل إلى ٣٠٪ في الطبقة السطحية بصفة رئيسية
تحمير	أكسدة تصل إلى ١٠٪ وتكوين بوليمرات
تجفيف	أكسدة تصل إلى ٣٪
تجميد ، تجفيد	لا يحدث تغيير تقريباً أو أكسدة تصل إلى ٢ إلى ٣٪ ، على الترتيب
قصر اللون وإزالة الرائحة	تكوين مشابهات تصل إلى ١ - ٣٪
هدرجة الزيوت	تكوين مشابهات تصل إلى ٧٠٪
تخزين الزيوت القابلة للإستهلاك	أكسدة تصل إلى ١٪
تخزين الأغذية الخام	أكسدة أنزيمية تصل إلى ١ - ٢٪
تخزين الأغذية المطهية	تغيير طفيف
تخزين الأغذية الجافة	أكسدة تصل إلى ١٠ - ٢٠٪
تخزين الأغذية المجمدة	أكسدة تصل إلى ٥ - ١٠٪ .

جدول (١١-١٣) : محتوى الإستيروولات المؤكسدة oxysterols في بعض الأغذية .

نوع الأغذية	محتوى oxysterol (٪السزولات الكلية)
مسحوق البيض المجفف	٥ - ٤٩
مسحوق اللبن المجفف	١ - ١٩
الجبن المبشور	٠,٢ - ١,٥
البطاطس المحمرة (مخزنة)	١٠ - ٢٥
زيت زيتون مسخن	٠,١ - ٠,٣
زيت (مخزنة أو مسخنة)	٠,١ - ٢,٥
لحوم مطهية	٠,٣ - ٠,٨
بيكون bacon محمر	٠,٥

المخاطر الصحية الناتجة من أكسدة الليبيدات :

سمية الليبيدات المؤكسدة منخفضة (جدول ١٢-١٣) ، ماعدا هيدروبيروكسيدات الليبيدات الطيارة . الهيدروبيروكسيدات سامة فقط عند التركيزات المرتفعة .
تعتبر نواتج أكسدة الليبيدات وتكوين المشابهات من المضادات التغذوية (جدول ١٣-١٣) . الأحماض الدهنية الأساسية ، خاصة أحماض اللينوليك واللينولنيك سريعة

الأكسدة ، لذلك فإنها تتلف بالأكسدة ، وتتحول إلى مركبات متعادلة أو سالبة تغذوياً ، وقد وجد أن ٥ - ٢٠٪ من هذه الأحماض تفقد أثناء التخزين أو التصنيع . تتأكسد التوكوفيرلات والكاروتينات وفيتامين A إلى مركبات غير نشطة ، حيث تفقد ٢٠ - ٥٠٪ أثناء تخزين مخاليط الأعلاف عند درجة حرارة الغرفة . تتفاعل الليبيدات المؤكسدة مع البروتينات وتقلل من قابليتها للهضم ، حيث أن المركبات المعقدة الناتجة تهاجم ببطء وبصورة غير كاملة فقط بالأنزيمات الهاضمة ، تنخفض قابلية البروتين للهضم فى مخلوط من زيت فول الصويا والكازين ، بمقدار ٦٠٪ خلال التخزين لمدة أسبوع . فى نفس الوقت فإن الليسين والأحماض الأمينية الأساسية الأخرى (سستين ، سستين ، ميثيونين وتربتوفان) تتحول إلى منتجات لا يستفاد منها . بعض فيتامينات مجموعة B المعقدة (خاصة الثيامين والريبوفلافين) تتلف بواسطة هيدروبيروكسيدات الليبيدات والأصول الحرة الناتجة من تحللها . وقد وجد أن ٢٠ - ٦٠٪ من هذه الفيتامينات ، تفقد تحت ظروف التخزين العادية للحبوب الغذائية المجففة ، ومنتجات الألبان واللحوم . الفقد فى فيتامين C يكون أيضاً مرتفعاً جداً ، فى بعض الأحيان يصل إلى ٥٠ إلى ٩٠٪ . قابلية الليبيدات المؤكسدة للهضم تكون أقل من مثيلاتها للدهون والزيوت الأصلية ، خاصة أن بوليمرات الليبيدات لا يتم هضمها تماماً ، أو بدرجة ضعيفة جداً .

تفاعلات تكوين المشابهات تتلف الأحماض الدهنية الأساسية ، كما أن الأحماض الدهنية فى صورة *trans* تساعد على الإصابة بأمراض شرايين القلب *cardiovascular disease* ، عندما تتناول بكميات زائدة .

تتكون الأحماض الدهنية فى صورة *trans* عندما يتم هدرجة *hydrogenation* الزيوت النباتية السائلة جزئياً لتكوين مارجرين أو زيوت مهدرجة *shortening* . توجد هذه الأحماض بكميات محدودة جداً فى منتجات الألبان واللحوم ، تقدر محتوى منتجات اللبن البقرى بحوالى ٣ جم من الأحماض الدهنية *trans* لكل ١٠٠ جم من دهن اللبن ، بينما يحتوى المرجرين على ١٠ أضعاف هذه الكمية . تقدر كمية هذه الأحماض فى الأغذية الأمريكية التقليدية بحوالى ٨,١ جم /اليوم (حوالى ٣-٤٪ من السعرات الحرارية الكلية) .

جدول (١٢-١٣) :سمية الليبيدات المؤكسدة .

المكون	التأثير السام
هيدروبيروكسيد الليبيدات	تليف (موت) الخلايا الليمفاوية ، أتلاف غدة <i>thymus</i> والطحال ، انخفاض خلايا الدم البيضاء ، تثبيط تخليق E ، أتلاف البيروكسيديز وأنزيمات أخرى ، أكسدة الفوسفوليبيدات في الأغشية وفي البلازما .
Hydroperoxyalkenals (mainly C ₅ to C ₉)	سمية مرتفعة حادة ، تسمم كلوى ، أحداث طفرات ، أتلاف أنزيم <i>succinate dehydrogenase</i> ، <i>thiokinase</i> ، إذابة خلايا الدم الحمر <i>hemolysis</i>
4- Hydroxy- 2-nonenal	تسمم خلوى ، أتلاف الأنسجة الليمفاوية ، تثبيط أنزيم <i>glycine-6 -phosphorylase</i>
<i>trans-5-Hydroxy-2-nonenal</i>	تسمم عصبى ، تسمم كلوى .
هيدروبيروكسيدات ونواتج التحلل الثانوى	موت الخلايا <i>necrosis</i> ، تراكم الدهن ، أضرار للأعضاء الدقيقة ، الكبد ، الرئة والكلى .
الدهون المؤنخة (مؤكسد على درجة حرارة الغرفة)	تثبيط النمو ، تسمم كلوى ، أضرار وأتلاف نفاذية الجلد
نواتج تكثيف الهكسان الحلقي دهون مسخنة (تحت ظروف التحمير بدون غذاء)	تثبيط النمو ، موت ، أتلاف مختلف الأعضاء تغيرات هستولوجية في القلب ، الكبد ، الكلوى ، زيادة فى أفرز الغدد الدهنية (سيلان دهنى) ، أسهال ، غزارة البول ، فقد الشعر ، أستقاء <i>edemas</i> ، التهابات ، أتلاف أنزيم الفوسفاتيز القلوى .
زيوت التحمير	تأثير طفرى ضئيل أو عدم وجود تأثير طفرى ، أضرار للأعضاء فقط فى الحالات الشديدة ، سمية مباشرة فقط فى حالات إستثنائية .

جدول (١٣-١٣) : تأثير المضادات التغذوية فى الليبيدات المؤكسدة .

المركب	تأثير المضادات التغذوية
الدهون المحتوية على مشتقات <i>trans</i>	فقد نشاط الأحماض الدهنية الأساسية ، تأثير غير مرغوب على ليبيدات الدم (فى جرعات زائدة)
الهيدروبيروكسيدات	أتلاف الأحماض الدهنية الأساسية ، التكويفيولات ، الكاروتينات وفيتامين A ، أتلاف الليسين والأحماض الأمينية المحتوية على كبريت .
الالدهيدات	أنخفاض قابلية البروتين للهضم ، أنخفاض القيمة الغذائية للبروتين ، تكوين روابط عرضية بين البروتينات .
الزيوت المسخنة	أتلاف الفيتامينات الذاتية فى الدهن ، أتلاف فيتامين C ، أتلاف الأحماض الأمينية الأساسية والسيرين والسستين <i>cystein</i> ، البرولين ، وأنخفاض القيمة التغذوية للبروتين وكذلك قابليته للهضم .
الزيوت المؤنخة <i>rancid</i>	حلل فى نمو العضلات <i>muscular dystrophy</i> ، ببطء النمو ، أنخفاض الأحماض الدهنية الأساسية فى الأنسجة ، تحلل الكاروتينات والتكويفيولات .

تدل الدراسات الحديثة أن الأحماض الدهنية *trans* تغير من مستوى ليوبروتينات lipoproteins البلازما بدرجة تزيد من فرصة الإصابة بتصلب الشرايين . وقد وجد أن تغذية الرجال والسيدات الأصحاء بأحماض دهنية محتوية على رابطة زوجية واحدة (MUFA) monounsaturated fatty acids في صورة *trans* ، يؤدي إلى ارتفاع الكوليسترول الضار LDL بدرجة كبيرة ، وإلى انخفاض مستوى الكوليسترول المفيد HDL . وقد أشارت نتائج هذه الأبحاث إلى ارتفاع الكوليسترول الضار LDL بمقدار ١,٢ ملليجيم /اليوم وانخفاض الكوليسترول المفيد HDL بمقدار ٠,٦ ملليجيم /اليوم لكل ١٪ من السعرات الحرارية الكلية المتحصل عليها من الأحماض الدهنية في صورة *trans* . المستويات الخالية من الأحماض الدهنية *trans* بالنسبة للسعرات الحرارية الكلية في الولايات المتحدة الأمريكية يؤدي إلى زيادة الكوليسترول الضار LDL بمقدار ٤ ملليجيم /اليوم وانخفاض الكوليسترول المفيد بمقدار ٢ ملليجيم /اليوم . الزيادة في مستوى الأحماض الدهنية *trans* المتناولة يكون مرتبطاً بارتفاع نسبة الإصابة بأمراض القلب ، وقد أشار كثير من الباحثين إلى وجود علاقة موجبة بين مستويات الأحماض الدهنية *trans* المتناولة ونسبة الإصابة بأمراض القلب . وقد دلت الدراسات أيضاً أن أكثر من ٣٠٠٠ حالة وفاة بأمراض القلب ترجع إلى المستويات المرتفعة من الأحماض الدهنية *trans* .

في السنوات الأخيرة ، حدثت زيادة في محتوى الغذاء من الأحماض الدهنية عديدة عدم التشبع polyenoic في معظم البلاد المتقدمة ، نظراً لتأثيرها المفيد على تصلب الشرايين atherosclerosis . ومع ذلك ، فإن هذه الأحماض الدهنية تتأكسد بسهولة في الجسم الحي *in vivo* ، عندما لا تستهلك في نفس الوقت مضادات الأكسدة ، مثل حمض الأسكوربيك ، التوكوفيرولات ، السلينيوم ، المركبات عديدة الفينول ، أو مشتقات thiol . تحتوي الوجبات الغذائية الأمريكية التقليدية على ٥-٧٪ من السعرات الحرارية الكلية في صورة أحماض دهنية عديدة عدم التشبع polyunsaturated fatty acids (PUFA) ، ويعتبر ذلك أقل من الحد الأقصى الموصى به (١٠٪ من السعرات الحرارية الكلية) من الهيئات الصحية الفيدرالية . يوجد نوعان من أحماض PUFA : أحماض دهنية ω-3 (اللينولينيك) وتوجد في زيت الأسماك (يساهم في خفض الجليسيريدات الثلاثية في الدم) ، كما أنه من المكونات الثانوية في بعض الزيوت النباتية ، وأحماض دهنية ω-6 وتشمل الحمض الدهني الأساسي اللينولينيك linoleic الذي يوجد في الزيوت النباتية

مثل زيت الذرة ، وبذرة القطن وفول الصويا . وقد وجد أن أستبدال الأحماض الدهنية المشبعة SFA بأحماض ω -6 PUFA فى الغذاء يخفض من مستوى الكوليسترول الكلى والكوليسترول الضار LDL فى الدم . ومن ناحية أخرى ، فقد أوضحت بعض الدراسات أن أحماض MUFA و PUFA لهما نفس التأثير فى خفض مستوى كوليسترول الدم . كما وجد أن حمض اللينوليك أكثر فاعلية عن حمض الأوليك oleic فى خفض مستوى كوليسترول الدم ، ولا يقلل من مستوى كوليسترول HDL . كما أشارت بعض الدراسات إلى أن PUFA تساهم فى ظهور سرطانات فى الغدد التديية والأمعاء والبنكرياس فى حيوانات المعمل .

أصول اللييدات الحرة وغيرها من الأصول الحرة الأخرى ، التى تتكون أثناء الأكسدة فى الجسم الحى *in vivo* ، قد تسبب ضرراً بالغاً للأنسجة ، وتبدأ نمو أورام خبيثة . اللييدات المؤكسدة تسرع من جميع مراحل أمراض القلب المزمنة . تكون اللييدات المؤكسدة مع البروتينات رواسب غير ذائبة (lipofuscin) على جدار الشرايين artery ، أو فى الأنسجة العصبية neural . هذه المركبات ذات جزيئات كبيرة بنية ، تتراكم ببطء مع التقدم فى العمر ، لذلك يطلق عليها صبغات العمر age pigments . قد يمتص الإنسان الإستيرولات المؤكسدة oxysterols ، ولكن سرعان ما تتحول إلى ليوبروتينات lipoproteins . أكاسيد الكوليسترول لها صفات المواد المطفرة والمواد المسرطنة ، كما أنها تسبب تسمماً للأوعية angiotoxic . تكون الإستيرولات المؤكسدة oxysterols (نواتج أكسدة الكوليسترول) ، نواتج غير ذائبة مماثلة مع بروتينات البلازما . هذه المكونات أكثر خطورة عن الكوليسترول الأصيلى فى هذا الشأن . دور اللييدات المؤكسدة ونواتج أكسدة الكوليسترول فى ظهور أمراض شرايين القلب ، نالت كثير من أهتمام الفسيولوجين ، وأصبح هذا الموضوع على جانب كبير من الأهمية فى مجال البحث العلمى .

إزالة السمية من الأغذية الناتجة من اللييدات المؤكسدة :

التخلص من السمية detoxification فى الأغذية الناتجة من اللييدات المؤكسدة أو مشابهاها ، يحتاج إلى معاملات تكنولوجية معقدة ، وتشمل الأستخلاص والتجزئة fractination ، والتى تكون صعب تنفيذها على المستوى الصناعى . الأستثناءات الوحيدة ، هى الزيوت والدهون القابلة للأستهلاك ، التى قد تعامل بواسطة طفلة

إدمصاص adsorption clays ، لإزالة منتجات الأكسدة . لذلك فإن إيقاف هذه العمليات ، هي طريقة الوقاية الوحيدة فى معظم الأغذية .

بعض الاقتراحات لحماية اللبيدات أثناء تصنيع وتخزين الأغذية ، يمكن تلخيصها فى جدول (١٤-١٣) . بعض المعاملات المماثلة تستخدم على النطاق الصناعى . إذا لم ينجح المستهلك أو المنتج فى منع أكسدة اللبيدات ، فإنه من المفضل التخلص من الغذاء . ولحسن الحظ ، فإن الغذاء قد يصبح مرفوضاً من ناحية الصفات الحسية ، قبل أن يمثل خطورة صحية نظراً لمحتواه من نواتج الأكسدة .

جدول (١٤-١٣) : وقاية اللبيدات ضد تفاعلات الفساد .

العملية	وقاية اللبيدات
تنقية الزيوت الصالحة للأستهلاك	أستخدام درجات حرارة منخفضة ولوقت قصير ، جو من النتروجين ، أستخدم خزانات من الصلب غير قابل للصدأ
هدرجة الزيوت الصالحة للأستهلاك	أستخدم محفزات خاصة وظروف تكنولوجية ، أستبدال أو أحلال بواسطة التبادل الأستيرى تحت تفرغ ، الأحلال بواسطة الدهون الصلبة
التعقيم ، غليان	استخدام التفرغ ، معاملات الوقت القصير
الخبيز فى الفرن baking	استخدام الدهون المهدرجة أو الثابتة
تحميص (القهوة ، المكسرات)	استخدام البخار أو غاز حامل
التحمير فى الدهن	حماية الزيوت بأستخدام البخار ، مضادات الأكسدة
التخزين بصفة عامة	استخدام درجات حرارة منخفضة ، الظلام ، غاز حامل
تخزين الزيوت والدهون	استخدام مضادات الأكسدة ، الوقاية من الضوء
تخزين الأغذية الجافة	السلق ، استخدام البخار قبل التخزين
التخزين تحت تبريد	تغليف بمواد مضادة للأكسدة
التخزين المجمد	منبطات
تخزين الأغذية المجمدة	غاز حامل

الطريقة الشائعة والمستخدمة كثيراً في حماية الليبيدات ، هو إضافة مثبطات inhibitors . قد يضاف إلى الغذاء مخلوط من المواد الفينولية ، مساعدات مضادات الأكسدة synergists (أساساً أحماض عضوية عديدة التكافؤ) ، ومواد مخلبية chelating agents . وقد يسمح باستخدام بعض المثبطات الإصطناعية في الأغذية ، على أساس بعض أختبارات السمية المعقدة ، لكن المثبطات الطبيعية غالباً ما يفضل استخدامها حديثاً نتيجة لبعض المعتقدات .

لا تحتوي مشابهات الليبيدات isomerized lipids على طعم غير مرغوب ، لذلك فإن الإنسان لا يتم حمايته من أستهلاك هذه الليبيدات . من أهم من هذه المنتجات الدهنية التي تحتوي صور أو مشابهات ، الزيوت المهدرجة hydrogenated oils ، التي تمثل خطورة على الأشخاص الذين يعانون من أمراض شرايين القلب cardiovascular . المعاملات التكنولوجية ، التي تقلل من محتوى المشابهات isomers في المنتج المهدرج ، متوفرة حالياً . ويمكن التخلص من عملية الهدرجة تماماً ، بأستخدام الأستبدال الأستيري interesterification ، أو بمخلط الزيوت النباتية مع الدهون الصلبة .

الأستهلاك الزائد من الدهون والزيوت الطبيعية ، يمثل خطورة بالغة على صحة الإنسان عن الأستهلاك المعتدل من الليبيدات المؤكسدة أو الليبيدات المحتوى على مشابهات .

نادراً ما يوجد ليبيدات مؤكسدة في الأغذية بالمستويات ، التي يكون لها تأثير واضح على صحة الإنسان . ومع ذلك فإن التناول المستمر أو الثابت بكميات صغيرة ، قد يساهم في كثير من عوامل المخاطرة ، مؤثراً على ظهور أمراض شرايين القلب ، أو السرطانات . التغييرات في الليبيدات الموجودة أثناء التصنيع أو التخزين ، قد يكون لها تأثير مضاد تغذوياً antinutritional بدرجة معتدلة ، حيث يؤدي ذلك إلى فقد الأحماض الدهنية الأساسية ، الأحماض الأمينية الأساسية ، الفيتامينات الذائبة في الدهن ، وبعض الفيتامينات الذائبة في الماء .

Selected references مراجع مختارة

أ- المراجع الأجنبية :

- Abd El-Hady, H.M., A.A. Moawad and A.M. Abouzeid. (1996) Vilidation of simple method for rapid detection of *Listeria monocytogenes* in raw milk and Karish cheese. Veterinary Medical J. Giza, 44 : 209 .
- Abd El-Hady, H.M., A.M. Abdauzeid and A.A. Moawad . (1995) . Prevelance of newly emerging foodbrone pathogens in hard cheese. Alex. Veterinary Sci. 11 : 587 .
- Abou-Arab, E.A.(1991). Microbiological and compositional quality of dairy products in relation to some pollutants. Ph.D. thesis. Faculty of Agric., Ain Shams University, Cairo, Egypt.
- Back, J. P.,S.A.Langford and R.G. Kroll.(1995).Growth of *L.monocytogenes* in Cemembert and other soft cheeses at refrigeration tamperatures. J. Dairy Res., 3 : 485 .
- Beier, .R.C. (1990). Natural pesticides and bioactive components in foods. Reviews of Enviromental Contamination and Toxicology. 113 : 47 .
- Branen, A.L., P.M. Davidson and S. Salminen (eds.). (1990). Food Additives. Marcel Dekker, Inc. New york .
- David, T .J. (1993).Food and Food Additive Intolerance in Childhood. Blackwell Scientific Publication, Oxford, London.

- Davidek, J. (ed.). (1994). Natural Toxic Compounds of Foods-Formation and Change During Processing and Storage . CRC Press, London and Tokyo.
- Davis, F.L. and B.A. Law (eds). (1994). Advances in The Microbiology and Biochemistry of Cheese and Fermented Milk. Elsevier Applied Science Publishers, London and New York.
- Early, R. (1995). Guide to Quality Management Systems for The Food Industry. Blackie Academic & Professional, an imprint of Chapman Hall, London, New York and Tokyo .
- Easa, M.E. and A.M. Mahmaoud. (1997). Pollution and its effect on fish and human health in ARE. Conference, the role of universities in community and environmental development. Cairo University , Cairo, Egypt .
- Eley, A.R. (ed.).(1996).Microbial Food Poisoning. 2nd edn. Chapman Hall, London, New York and Tokyo.
- Everett, T.H. (1981). The New York Botanical Garden Illustrated Encyclopedia of Horticulture. Vol. 2 Be-Cha. Garland Publishing, Inc. New York, London .
- Fox, P.F. (ed.). (1985). Development in Dairy Chemistry-3.Lactose and Minor Constituents. Elsevier Applied Science Publishers, London & New York.
- Fox, P.F. (ed.). (1993). Cheese: Chemistry, Physics and Microbiology. Vol .1, 2nd edn., Chapman Hall, London .

- Fox, P.F. (ed.).(1993).Cheese : Chemistry, Physics and Microbiology. Vol. 2, 2nd edn., Chapman Hall, London .
- Frazier, W.C. and D.C. Westhoff. (1988). Food Microbiology. 4th edn, McGraw-Hill Book Company, New York.
- Gehan, A. Moustafa. (1994). Studies on *Staphylococcus aureus* in soft cheeses. M. Sc. thesis. Faculty of Agric. Ain Shams University, Cairo, Egypt .
- Halasz, A., A., Barath, L.Simon-Sarkadi, and W, Holzapfel. (1994). Biogenic amines and their production by microorganisms in food (review).Trends in Food Science & Technology, February Vol. 5. Elsevier Science Ltd. Publisher, London and Neywork .
- International Dairy Federation.(1994). The Significance of Pathogenic Microorganisms in Raw Milk. IDF, Belgium.
- Jenes, J.M.(ed.). (1995). Food Safety. Eagan Press, Minnesota, USA.
- Johns, N.(ed).(1995).Managing Food Hygiene.2nd edn., Macmillan Press Ltd, London .
- Joint FAO/WHO Food Standards Programme. (1994). Status of codex maximum residue limits for pesticides in food and animal food . Twenth-sixth session. The Hague, 11 -18 April, 1994 .
- Joosten, H.M.J. (1988). The biogenic amine content of Dutch cheese and their toxicological significance. Neth. Milk Dairy J. 42 : 25 .

- Labouza, T.P., G.A. Reineccius, V.M. Monnier, J. O'Brien and J. W. Bayness (eds.). (1995). Millard Reactions in Chemistry, Food and Health. The Royal Society Chemistry.
- Maga, J. A. and T. A. Tu, (eds). (1995). Food Additives Toxicology. Marcel Dekker, Inc. New York .
- Marshall, R.T. (ed.).(1992). Standard Methods for The Examination of Dairy Products. 16th edn. American Public Health Association, Washington, D.C.
- Miller, G.D., J.K. Jarvis, and L.D. McBean, (1995). Handbook of Dairy Foods and Nutrition. CRC Press. Ann Arbor, London and Tokyo.
- Mitchell, R. (ed.).(1993). Environmental Microbiology. Wiley-Liss Inc., New York.
- Morrison, G. and Hark, Lisa (eds.). (1996). Medical Nutrition and Disease. Blackwell Science, Cambridge, Massachusetts, USA.
- Mossel, D.A, J.E., Corry, C.B. Struijk, and R.M Baird.(1995) . Essentials of The Microbiology of Foods. A Text Book for Advanced Studies. John Wiley & Sons, New York.
- Musaiger, A.O. and S.S. Miladi, (1997). The State of Food and Nutrition in The Near East Countries. FAO regional office, Cairo, Egypt.
- Nettleton, J.A. (1995). Omega-3 Fatty Acids and Health. Chapman Hall, London.

- Nutrition Institute, ARE, CDC and US AID. National Nutrition Survey, Egypt (1978) .
- Robinson, R.K. (1990). Dairy Microbiology. Vol.1, The Microbiology of Milk. 2nd edn. Elsevier Applied Science, London and New York.
- Robinson, R.K. (1990). Dairy Microbiology. Vol.2. The Microbiology of Milk Products. 2nd edn. Elsevier Applied Science, London and New York.
- Shapton, D.A. and N.F, Shapton. (1991). Principles and Practices for The Safe Processing of Foods. Butterworth - Heinemann.
- Srivastava, S. and V. Singhal, (1995). Microbiology of Food. Anmol Publications Pvt. Ltd, New Delhi, India.
- Troller, J. A. (1993). Sanitation in Food Processing. 2nd edn., Academic Press, Inc. New York.

ب- المراجع العربية :

- أبو شادى الروبى (١٩٩١) . الجهاز الهضمى - أمراضه والوقاية منه . مركز الأهرام للترجمة والنشر - القاهرة .
- أحمد عبد المنعم حسن (١٩٨٨) . أساسيات إنتاج الخضار وتكنولوجيا الزراعات المكشوفة والمحمية " الصوبات " . الدار العربية للنشر والتوزيع . القاهرة .
- أحمد عبد المنعم عسكر ، محمد حافظ حتوت (١٩٩٦) . الغذاء بين المرض وتلوث البيئة . الدار العربية للنشر والتوزيع . القاهرة .
- أمام حسنى النجمى (١٩٩٧) . تأثير التدخين على الخلايا العصبية الحركية بالنخاع الشوكى فى الإنسان (ملخص) . مؤتمر الجامعات فى خدمة المجتمع وتنمية البيئة . جامعة القاهرة .
- أيرش لوك (١٩٨٦) . ترجمة : أحمد عبد المنعم عسكر (١٩٨٧) . المواد الحافظة للأغذية . الخواص ، الاستخدام ، التأثير . الدار العربية للنشر والتوزيع . القاهرة .
- جلال خليل المخلاسى (١٩٩١) . التغذية وصحة الإنسان . دار الشواتى للنشر والتوزيع . المملكة العربية السعودية .
- جمال الدين عبد الرحيم (١٩٩٢) . فسيولوجيا حيوانات المزرعة . دار المعارف - الإسكندرية .
- جودت سامى الشيخلى ، محمد نزار حمد (١٩٧٧) . علم ميكروبات الأغذية والألبان . كلية الزراعة - جامعة الرياض ، المملكة العربية السعودية .
- حامد التكرورى ، خضر المصرى (١٩٩٤) . تغذية الإنسان . مكتبة الفلاح للنشر والتوزيع . الكويت .
- حسين كامل بهاء الدين (١٩٩٠) . طفلك - كيف تحميه من الأمراض الشائعة . مركز الأهرام للترجمة والنشر - القاهرة .

- حنفي هاشم ، أحمد عسكر (١٩٩٦) . أساسيات كيمياء الأغذية . الدار العربية للنشر والتوزيع . القاهرة .
- خلف صوفى الدليمى (١٩٧٥) . التسمم الغذائي . كلية الزراعة - جامعة بغداد . العراق .
- زيدان هندی عبد الحمید ، محمد إبراهيم عبد المجید (١٩٨٨) . الاتجاهات الحديثة فى المبيدات ومكافحة الحشرات . الجزء الثانى " التواجد البيئى والتحكم المتكامل " . الدار العربية للنشر والتوزيع . القاهرة .
- زيدان هندی عبد الحمید ، محمد إبراهيم عبد المجید (١٩٨٨) . الاتجاهات الحديثة فى المبيدات ومكافحة الحشرات . الجزء الأول " الاقتصاديات - التركيب - السلوك " . الدار العربية للنشر والتوزيع . القاهرة .
- زيدان هندی عبد الحمید ، محمد إبراهيم عبد المجید (١٩٩٦) . الملوثات الكيماوية . مراجعة محمد فوزى الشعراوى . الدار العربية للنشر والتوزيع . القاهرة .
- شريف السيد الحمضى (١٩٩٧) . خطة قومية شاملة للحد من مخاطر التلوث بالمبيدات فى مصر (ملخص) . مؤتمر الجامعات فى خدمة المجتمع وتنمية البيئة . جامعة القاهرة .
- شكرى إبراهيم سعد (١٩٨٥) . نباتات العقاقير والتوابل - مكوناتها وفوائدها . دار الفكر العربى . القاهرة .
- شوقى ياسين الزفزاف (١٩٨١) . أسس التغذية فى الصحة والمرض . مكتب الفلاح . الكويت .
- شوقى ياسين الزفزاف ، عبده السيد شحاتة (١٩٨٥) . الأمراض الناتجة عن الغذاء . الهيئة العامة للتعليم التطبيقي والتدريب . الكويت .

- عابدة عبد العظيم (١٩٩٦) . جهاز المناعة - كيف يحمى الجسم من الأمراض . مركز الأهرام للترجمة والنشر - القاهرة .
- عبد العزيز محمود وآخرون (١٩٩٠) اللافقاريات . الطبعة التاسعة . مكتبة الأنجلو المصرية . القاهرة .
- عبد الوهاب عبد الحافظ ، محمد الصاوى مبارك (١٩٩٦) . الميكروبيولوجيا التطبيقية . مراجعة سعد على زكى . المكتبة الأكاديمية . القاهرة .
- عبده السيد شحاتة (١٩٩٧) . تكنولوجيا الجين - الأسس العلمية . المكتبة الأكاديمية . القاهرة .
- عبده السيد شحاتة ، محمد نبيل المجدوب (١٩٩٢) . ميكروبيولوجيا اللبن ومنتجاته . كلية الزراعة - جامعة عين شمس . القاهرة .
- على زين العابدين عبد السلام ، محمد بن عبد المرضى عرفات (١٩٩٢) . تلوث البيئة ثمن للمدنية . المكتبة الأكاديمية . القاهرة .
- على سعيد آل سرار (١٩٩٧) . التأثيرات التوكسينولوجية وبعض المظاهر الكيموحيوية للجرعات التحت مميتة لمبيدات الديازينون والبيريمونوس - ميشايل والسيرمثرين على ذكور فتران التجارب البيضاء (ملخص) . الندوة السعودية الأولى للعلوم الزراعية (٢٥-٢٧ مارس ١٩٩٧) . الرياض . المملكة العربية السعودية .
- فؤاد خليل وآخرون (١٩٧٦) . علم الحيوان العام . الطبعة الرابعة . مكتبة الأنجلو المصرية . القاهرة .
- فتحى عبد التواب (١٩٩٣) . البيولوجيا الجزيئية (مدخل الهندسة الوراثية) . المكتبة الأكاديمية . القاهرة .
- فوزى على جاد الله (١٩٧٥) . الصحة العامة . الطباعة الثالثة . دار المعارف . القاهرة .

- فوزية العوضى (١٩٨١) . أمراض سوء التغذية . اللجنة الوطنية الكويتية للأحتفال بيوم الأغذية العالمي . الكويت .
- فوزية العوضى (١٩٨٣) . التغذية العامة والعلاجية . الطبعة الثانية . دار القلم . الكويت .
- ماجد عبد العال (١٩٩٥) . السمنة وأمراض الغدد - أسبابها والوقاية منها . مركز الأهرام للترجمة والنشر - القاهرة .
- مجدى خليل سليمان وآخرون (١٩٩٧) . دراسات على بعض ملوثات المياه وتأثيرها على البلطى المستزرع (ملخص) . الندوة السعودية الأولى للعلوم الزراعية (٢٥ - ٢٧ مارس ١٩٩٧) . الرياض . المملكة العربية السعودية .
- مجدى محب الدين سعد (١٩٩١) . السموم الفطرية . مشكلة (زراعية - بيئية - صحية) . الهيئة المصرية العامة للكتاب . القاهرة .
- محمد السعيد الزميتى (١٩٩٢) . تحليل متبقيات المبيدات فى الأغذية - وزارة الزراعة . القاهرة .
- محمد عبد القادر المغربى (١٩٩٧) . تأثير تمرينات التنفس على وظائف الرئة لعمال رش المبيدات الحشرية (ملخص) . مؤتمر الجامعات فى خدمة المجتمع وتنمية البيئة . جامعة القاهرة .
- محمد على أحمد (١٩٩٥) . موسوعة عيش الغراب العلمية (١) . عيش الغراب البرى والكمأة (الترقاس) . الدار العربية للنشر والتوزيع . القاهرة .
- محمد فرج خلف ، إبراهيم محمد حسن (١٩٩٥) . التقرير النهائى لمشروع دراسة مسحية عن الملوثات الكيماوية لبعض أسماك المياه العذبة فى جمهورية مصر العربية (يوليو ٩٤ - يونيو ٩٥) . المشروع القومى للأبحاث الزراعية . وزارة الزراعة . القاهرة .

- محمد فهمى صديق ، السيد أحمد عبد الله ، عزة زهير قورة (١٩٩٧) . إزالة التلوث بالأفلاتوكسينات فى الفول السودانى ومنتجاته (ملخص) . مؤتمر الجامعات فى خدمة المجتمع وتنمية البيئة . جامعة القاهرة .
- محمود أحمد البنهاوى وآخرون (١٩٨٠) . علم الحيوان . الطبعة الأولى ، دار المعارف . القاهرة .
- محمود أحمد البنهاوى وآخرون (١٩٩٣) . علم الحيوان . الطبعة الخامسة دار المعارف . القاهرة .
- محمود توفيق شرياش (١٩٩٦) . تكنولوجيا الأشعاع فى الأغذية والزراعة . المنظمة العربية للتنمية الزراعية والهيئة العربية للطاقة الذرية . جامعة الدول العربية . الخرطوم .
- مصطفى كمال مصطفى ، نشأت مرتضى دوحه (١٩٩٥) . الأظمة والتغذية فى المنازل والفنادق والمطاعم . المكتبة الأكاديمية - القاهرة .
- منظمة الصحة العالمية - المكتب الأقليمى لشرق البحر المتوسط (١٩٩٧) . الغذاء والتغذية . أكاديميا أنترناشيونال ، دار الكتاب العربى ، بيروت . لبنان .
- موترام .د.ف (١٩٨٢) . ترجمة : آمال السيد الشامى و منى خليل عبد القادر و حياة محمد شرارة (١٩٨٥) . التغذية الصحية للإنسان . الدار العربية للنشر والتوزيع . القاهرة .
- نيل استريشيو وآخرون (١٩٩٧) . التلوث الهوائى بعنصر الرصاص بمدينة القاهرة الكبرى (ملخص) . مؤتمر الجامعات فى خدمة المجتمع وتنمية البيئة . جامعة القاهرة .

المؤلف فى سطور

- د. عبده السيد شحاته
- من مواليد بورسعيد ، عام ١٩٣٩ .
- حصل على بكالوريوس فى العلوم الزراعية (صناعات غذائية وألبان) عام ١٩٦٠ ، من كلية الزراعة جامعة عين شمس .
- حصل على الدكتوراه فى علوم وتكنولوجيا الألبان عام ١٩٦٦ من جامعة ويسكونسن ، الولايات المتحدة الأمريكية .
- تدرج فى وظائف هيئة التدريس بالجامعة إلى أن أصبح أستاذ تكنولوجيا وميكروبيولوجيا الألبان ، ثم وكيلا للدراسات العليا والبحوث بكلية الزراعة - جامعة عين شمس .
- عمل محاضرا فى بعض الجامعات العربية .
- عضو فى عدة هيئات وجمعيات علمية وأكاديمية .
- له مايزيد عن ٨٠ بحثا منشورا علاوة على إشرافه على أكثر من ٤٠ رسالة ماجستير ودكتوراه فى مجال علوم وتكنولوجيا الألبان .
- شارك فى العديد من النشاطات والمؤتمرات العلمية والأقليمية والدولية .
- شارك فى تأليف عدد من الكتب العلمية .
- يعمل حاليا عميدا لكلية الزراعة - جامعة عين شمس .
- متزوج وله بنت وولد .