الكيمائية المسئولة عن الحفظ فى هذه التوابل فوجد أن أشدها تاثيرا هما ايروثيوسيانات الألايل والكارفاكول Carvacol ثم يليهاالدهيد السينامك وخلات السينناميل Cinnamyl Acetate ثم اثير الاوجينول المثيلى Eygenol Methyl Ether واليوكاليبتول .

حـ ــ المواد الكيماوية الحافظة : تؤدى المـــواد الحافظة الكيمائية Chemical Prescrvatives إذا أضيفت إلى المواد الغذائية إلى تثبيط نمو الاحياء الدقيقة منها . ويختلف تأثيرهاتبعا لنوع المادة ودرجة تركيزهـا ولأنواع الاحياء الملوثة . وأهم المواد الكيمائية الحافظة التى تستخدم فى الصناعة هى حمض الكبريتوز وأملاح السلفيت وحمض البنزويك وأملاح البنزوات خصوصا بنزوات الصوديوم التى تستخدم فى عصير الفاكهـــة وشرابها والساليسيلات وحمض البربيونيك وأملاح بروبيونات الصوديوم والكالسيوم التى تستخدم فى صناعة الخبز لمنع نمو العفن الخ وسيأتى الكلام عن هذه المواد . وبعض هذه المواد يكون متطايرا على درجـــة حرارة الغرفة ، علاوة على إمكانه النفاذ إلى داخل العبوات والأكياس ،ومن أمثلة أكسيد الأيثيلين وأكسيد البروبلين وبروميد الميثايل .

الباب الخامس

الانزيمات التى تحتويها المادة الغذائية طبيعيا

وما تحدثه من تغييرات

لاشك أن فساد الأغـــذية بفعل الأحياء الدقيقة يعزى إلى تأثير الانزيمات التى تفرزها ، وقدسبق دراسة التغييرات التى تحدث عن نمو هذه الأحياء ، وعلى ذلك فسنقتصر فى كلامنا هنا عن التغييرات التى تحدثها

الانزيمات الموجودة طبيعيا فى المادة الغذائية . والكثير من هذه الانزيمات تبدأ نشاطها بمجرد فصل المادة الغذائية النباتيه عن عائلها ، أو عقب ذبح الحيوان مباشرة ، فتحدث بذلك تغييرات كثيرة قد يعتبر البعض منها مرغوبا فى ظروف معينة بينما يعتبر البعض الآخر فسادا فى ظروف أخرى فتحول النشا إلى سكر بفعل الانزيمات الديستازية يعتبر فى انضاج التفاح مثلا عملية مرغوبة ، أما إذا حدثت هـــذه العملية عند تخزين البطاطس فأصبحت حلوة ولينة فإن هـذا التغير يعتبر فسادا . والمواد النباتية تستمر خلاياها فى الحياة حتى بعد فصلها عن عائلها ، وهى تحتاج فى ذلك إلى قدر من الطاقة تتحصل عليه نتيجة عمليـات التنفس التى تحدث بفعل إنزيمـات خاصة تسمى إنزيمات التنفس Respiraiory Enzymes ، وقـــد تحدث عمليات التنفس هذه فى وجود الهواء فيسمى التنفس هوائيا Aerobio ، كما أنهـا قد تحدث فى غياب الهواب ويسمى التنفس أذ ذاك تنفسا غير هوائى Anaerobic . وفى التنفس الهوائى يستخدم أكسجين الهواء فى عملية التأكسد وينتج عنها ثانى أكسيد الكربون كما ينتج عنها حرارة قد تؤدى إلى عمليات إنحلالية إضافية فى المواد الغذائية مما يسرع فى فسادها .

$$ك_{٦} بد_{١٢} ا_{٦} + ٦ ا \rightarrow ٦ ك ا_{٢} + ٦ بد_{٢} ا + ٦٧٧,٢ \text{ سعراً}$$

وليس معنى غيـاب غاز الأكسجين فى جميع الحالات وقوف عمليـات التنفس فالتفاح والكمثرى وخلاياها تتنفس فى وجود الأكسجين يمكنها أن تستمر فى الحياة لمدة طويلة فى جو من الأيدروجين ، وينتج عنها ثانى أكسيد الكربون مما يؤيد حدوث عملية التنفس غير الهوائى . وهذه الأخيرة تناظر عملية التخمر التى تحدثها بعض الاحياء الدقيقة كالخميرة مثلا . ومقدرة التنفس غير الهوائى على انتاج الطاقة ضـــعيفة إذا قورنت بها فى التنفس الهوائى ، ففى عملية التنفس الهوائى يعطى جزىء الجلوكوز مقدارا من الطاقة

يوازى ٢٥ مرة قدر مايعطيه فى حالة التنفس غير الهوائى ، ولذلك كان إعتماد الخلايا على التنفس غير الهوائى كمصدر للطاقة أكثر اتلافا للمادة ، علاوة على أن تجمع ناتجاته يكون له أثرة السام على البروتوبلازم . وهناك إعتقاد بوجود علاقة دائمة بين النوعين من التنفس فى الخلايا النباتية الحية، وأن التنفس غـــير الهوائى يسبق التنفس الهوائى . والاول يحدث بفعل انزيم الغريماز الذى يؤثر على السكر بطريقة معقدة ليكون مركبات وسطية تتأكسد فى وجود الهواء بفضل إنزيمات التأكسد والاختزال، وعملية التأكسد هذه عملية معقدة إلا أنها تنتهى بانتاج ثانى أكسيد الكربون والماء ، أما إذا لم يوجد الهواء فان عملية التنفس غير الهوائى تستمر لتنتج مواد أخرى يناظر بعضها الكحول الذى يتكون عن عملية التخمر كما تنتج إلى جانب ذلك ثانى أكسيد الكربون . ومعظم الانزيمات النباتية إنزيمات داخلية Endoenzymes ، أو بمعنى أخر تؤدى عملها داخل الخلايا ، وتتوزع الانزيمات فى أجزاء النبات أو أنسجته المختلفة بطريقة غير متساوية ، ولو أنه لا توجد خلية حية تخلو من بعض الانزيمات أو على الأقل من المواد المسئولة عن هذه الانزيمات مثل الزيموجينات Zymogens ، وأغنى أجزاء النبات فى الانزيمات هى البذور . وفى أغلب الاحيان توجد الانزيمات والمادة المؤثرة عليها Substrate فى نفس الخلية . وقد توجد الانزيمات فى بعض الانسجة فى خلايا ملاصقة للخلايا المحتوية على المواد التى تؤثر عليها ، فمثلا فى اللوز المر لا يوجد الانزيم والمادة المؤثر عليها فى نفس الخلايا، ولذلك فان هرس البذور يؤدى إلى اتصال الاثنين مما يسبب الانحلال المائى للجلايكوسيد Glycoside الموجود . ومعظم التغيرات التى تحدثها الانزيمات فى المادة الغذائية يكون إما من نوع عمليات الانحلال المائى أو من نوع

عمليات التأكسد ، ولذلك فان الانزيمات الايدروليتية. والانزيمات المؤكسدة تلعب دورا هاما فى الفساد الانزيمى للمواد الغذائية .

انحلال الكربوهيدرات : فى الظروف الملائمة تحلل إنزيمات الاميلازات أو الدياستازات النشا فى الحبوب النشوية إلى دكسترينات ، وهذه تتحلل بدورها إلى الملتوز الذى يعتبر فى هذه الحالة الناتج النهائى لعملية الانحلال ، وتحتوى الحبوب كالقمح والشعير قبل انباتها على كميات مقبولة من انزيم بيتا اميلاز B-amylase ، أما انزيم الالفا أميلاز A-amylase ، فلا يظهر نشاطه وقت الانبات . ويستمر إلبيتا أميلاز فى نشاطه حتى يصل إلى نهاية عظمى بعد أيام قليلة، بينما يسير نشاط الـ A-amylase ببطء ، ثم يزداد نوعا خلال فترة الإنبات ولكن بعد أن تنشط الأنزيمات البروتيوليتية . وفى انحلال السكريات يكون لنوعية الانزيم أهمية خاصة ، فالسكراز عند تحليله لسكر الرافينوز يفصل الفركتوز عن المليبيوز ، ولذلك كثيرا ما يطلق على هذا الانزيم فى النبات اسم الفركتوسيداز B. li. fructosidase لتأثيره على رابطة الفركتوسيد فيفصل سكر الفركتوز، أما إذا حدث انحلال الرافينوز تحت تأثير الامالسين Emulsin فان الجزىء يتحلل إلى جلاكتوز وسكروز . وتحتوى بعض الخمائر خصوصا خمائر القاع على انزيمين محللين للسكر وهما الملبياز Melibiase والسكراز . ولذلك فان هذه الخمائر تحلل سكر الرافينوز إلى فركتوز وجلوكوز وجلاكتوز . والإنحلال الإنزيمى لثنائية السكريات يكون عادة أسرع وأتم انحلالها من فى وجود الحمض ، وينحل سكر اللاكتوز مائيا بفعل انزيم اللاكتوز ، ولكنه لاينحل بفعل المالتاز أو السكراز أو الدياستاز . ويختلف اللاكتوز عن السكريات الأخرى فى إمكان تخمره بسرعة فى عمليات التخمر اللكتيكى والبيوتريكى . والسكروز ينحل كما سبق بفعل إنزيم السكاراز إلى الفركتوز

والجلوكوز ، ويحدث هذا التحلل للسكر أيضا فى بعض عمليات النضج ، فهو يحدث عند عملية الانضاج الصناعى للبلح مثلا . أما المالتوز فيتحلل بفعل انزيم المالتوز إلى سكر الجلوكوز فقط .

وقد تنحل بعض الجلايكوسيدات بفعل الانزيمات فيحدث لها إنحلال مائى يكون نتيجته إنفصال السكر عن المركب غير السكرى المتحد بها والذى يختلف تبعا لنوع الجلوكوسيد . ومن أمثلة الجلايكوسيدات Glycosidases التى توجد فى الفواكه والخضر إنزيم Amigdalin الموجود فى اللوز والمر ، وإنزيم الأبيين Apiin الذى يوجد فى البقدونس والكرفس . ويعتبر إنحلال المواد البكتينية ذا أهمية خاصة فى صناعة الأغذية ، فالبكتين الذى يوجد طبيعيا فى الفاكهة له أهمية خاصة فى صناعة الجيلى ، ولذلك لابد من العمل على منع إنحلاله إنزيميا فى أنواع الفاكهة التى تستخدم فى صناعة الجيلى والمربيات . وفى عصير الفاكهة يعمل البكتين على إكساب العصير خاصية غروية تساعد على انتشار الجزيئات الدقيقة الصلبة وبقائها عالقة فى العصير ، وهذه الخاصية قد يكون من الضرورى وقايتها فى بعض أنواع العصير مثل عصير البرتقال والجريب فروت وعصير الطماطم وغير ذلك ، إذ يعتبر حدوث الترويق فيها أمرا غير مرغوب وإن كانت هذه الخاصية نفسها تستغل صناعيا فى ترويق بعض أنواع العصير إما بتأثير الإنزيمات الموجودة طبيعيا أو بإضافة مستحضرات إنزيمية لإحداث هذا الترويق قبل اجراء عملية الترشيح عليها ، فبعض أنواع العصير يكون من الضرورى تحضيرها على حالة رائقة شفافة مثل عصير التفاح وعصير الرمان وبعض أنواع عصير العنب وغيرها . فانزيم البروتوبكتيناز كثيرا ما يؤدى نشاطه فى الفواكه الى انحلال أنسجتها نتيجة لتأثيره على مادة البروتوبكتين مما يؤدى الى ليونة الفاكهة كما يحدث فى التفاح والكمثرى والخوخ وفى بعض الخضر كالطماطم

أما انزيم البكتناز Pectinase فإنه يحلل البكتين وحمض البكتيك وبكتات الكالسيوم انحلالا مائيا يؤدى الى انقسام روابط وحـــدات حمض الجلاكتيورونيك وإنفصال مواد مختزلة كثيرة ، وتشمل نواتج الإنحلال سكريات مختزلة وكحول مثيايل ومواد أخرى . وفى عملية الانحلال المائى هذه تضعف لزوجة المحاليل البكتينية مما يؤدى إلى إذابة الجيلى ومما يحدث ترويقا لها ،وانزيم البكتاز أوالبكتين ميثوكسيلاز هومن نوع الاستيرازات وهو يفصل مجموعات الميثوكسيل ـ ا ـ ك يد ٣ ، من جزىء البكتين فيؤدى إلى تكون حمض البكتيك وكحول الميثايل . ويوجد هذا الانزيم طبيعيا فى المولت وفى اللوز والبطاطس وقشر البرتقال وفى عصير الطماطم ، ويكون من تأثير نشاط هذا الانزيم زيادة الحموضة نتيجة لزيادة مجموعات الكربوكسيل الحرة .

انحلال البروتين : ويؤدى نشاط الانزيمات البروتيولينية إلى عمليات إنحلال كثيرة معقدة ، وفى العادة يكون جنين البذور غنيا نسبيا فى الانزيمات البروتيولينية،وهذه الانزيمات ذات أهمية خاصة فى صناعة البيرة من الشعير بحيث تحول البروتين إلى حالة صالحة لاستخدام الخميرة . ويؤدى نشـاط البروتيانازات فى العجين إلى سيولته ومنع الرغيف من الانتفاخ . وفى العادة تتحسن صفات الدقيق بتخزينه إذ يؤدى تأكسده إلى تثبيط نشاط هذه الانزيمات ، ويطرأ على اللحم من وقت ذبح الحيوان هضم ذاتى متدرج يحدث بفعل انزيمات ذاتية المفعول مثل الكاثبين والليباز والنوكليازات وغيرها مما يوجد فى الانسجة . والإنحلال الذاتى رغم أنه يقلل نوعا من النكهة الأصلية للحم إلا أنه يحسن صفات الطبخ له فهو يؤدى إلى ليونة الأنسجة ، وقد وجد أن التخزين البارد للحوم لمدة محدودة يكسبها هـذه الصفة ، وفى نفس الوقت يحميها من الفساد . وهنـاك بعض الانزيمات

المستخرجة من الفواكه لها القدرة على تليين أنسجة اللحم ، وأهم هـــذه الانزيمات انزيم البابين الذى يستخرج من فاكهة الباباز وانزيم البروميلين Bromelin المستخرج من الأناناس وانزيم الفيسين الذى يوجد فى عصارة التين . وهذه الانزيمات البروتيوليتية أصبحت تستخدم صناعيا ، خصوصا عصير الأناناس فى تليين المصارين المستخدمة فى صناعة منتجات اللحوم . ويقف نشاط هذه الانزيمات أثناء عملية الطبخ فى درجات الحرارة المرتفعة. ويعزى الكثير من الفساد الذى يطرأ على البيض عند تخزينه إلى الانزيمات التى تحتويها ، خصوصا الإنزيمات البروتيوليتية التى تؤثر على الأغشية المحيطة بالصفار فتضعفها ، ويؤدى ذلك إلى زيادة نسبة البياض السميك بالنسبة للبياض الرقيق . وفى اللبن قد تحدث عمليات إنحلال ذاتية بفعل الإنزيمات، ففى اللبن الخالى من الميكروبات وغير المسخن قد يحدث للكيزين فيه إنحلال ذاتى بواسطة الإنزيمات البروتيوليتية ، ويعتبر مثل هـذا النوع من التغير فسادا ، وتحتوى المنفحة التى تستخدم فى صناعة الجبن على عدد من الإنزيمات البروتيوليتية المحللة للبروتين ، وتلعب الإنزيمات المؤكسدة دورا هاما فى تأكسد الطعم واللون والنكهة للمادة الغذائية علاوة على ماتحدثه من تلف للقيمة الغذائية .

انحلال الدهون : ويحدث الإنحلال فى الدهون بفعل انزيمات ليبوليتية، ويزيد نشاط هـذه الإنزيمات عند تفتيت الخلايا إذ يزيد إتصال الإنزيمات بالمواد التى تؤثر عليها ، وكثيرا ما ينسب فساد اللحوم إلى تحلل الدهون فيها ، كما أن الزيوت والدهون قد تترنخ فى البذور النباتية . وتعتبر زيادة نسبة الأحماض الدهنية فى المواد الغذائية المختزنة دليلا على إنحلال الدهن فيها .

التأكسد بفعل الانزيمات : تؤدى إنزيمات التنفس، كما سبق القول، إلى تأكسد فى المادة الغذائية . وقد يكون من المرغوب فيه فى ظروف خاصة

العمل على تنشيط إنزيمات التنفس ، كما هو الحال فى عمليات الإنضاج الصناعى للفاكهة التى يؤدى نشاطها إلى احداث تغيرات سريعة فى الفاكهة مماثلة لما يحدث أثناء نضجها على الأشجار ، وفى هذه العملية تجمع الفاكهة عادة وهى خضراء . وقد يحدث التنفس غير الهوائى فى بعض الفواكه اللحمية ، فقد تكون القشرة فى بعضها مثلا غير منفذة نسبيا للاكسجين كما فى حالة العنب . ويحدث التنفس غير الهوائى بصفة عامة فى حالة نضج ثمار الكاكى اليابانى ، ويمكن لبعض الثمار التى تتنفس تنفسا هوائيا إذا ماخزنت فى جو من الأيدروجين أو النتروجين أن تتنفس تنفسا غير هوائى . وإستمرار نشاط الإنزيمات التنفسية بعد النضج يساعد على إنحلال المادة الغذائية وسرعة فسادها ، ويستدعى حفظ هذه المواد من الفساد التحكم فى سرعة تنفسها بوسائل خاصة كخفض درجة الحرارة أو التخزين فى جو محتو على كميات من ثانى اكسيد الكربون وغير ذلك . والتغيرات فى لون الفاكهة وفى منتجاتها التى تحدث نتيجة لزيادة النضج أو لإتلاف كيانها قد تحدث عن تأكسد الصبغات النباتية أو مكوناتها بفعل الإنزيمات ، ولو أن بعض هذه التغيرات قد لا تكون إنزيمية مطلقا ، وتسبب الإنزيمات المؤكسدة متاعب كثيرة فى صناعة حفظ الأغذية التى تستلزم ضرورة صيانة لونها الطبيعى . ويصحب تأكسد اللون عادة تغير فى النكهة والرائحة . وهناك أنواع كثيرة من الإنزيمات المؤكسدة توجد فى خلايا النبات وتختلف فى صفاتها وفى أنواع المواد التى تؤثر عليها تبعا لنوع المادة وطبيعة أنسجتها . وهناك عدد من الفطريات الخاصة بعمليات التأكسد التى تحدث فى هذه الأنسجة ، إلا أنه من المعروف بصفة عامة أن أهم الإنزيمات من هذه الناحية فى الفاكهة هى الأكسيدازات ، وفى أنسجة الحيوان يكون أهمها « المزيلة للايدروجين الديهيدروجينازات . وفى جميع هذه الحالات تساعد الأنزيمات المؤكسدة

على تأكسد بعض محتويات المادة الغذائية وعلى الأخص الصبغات بأكسجين الهواء، أو بالاستعانة بفوق أكسيد الأيدروجين أو غيره من المواد التى يمكنها أن تعطى الاكسجين Donators . فمثلا فى وجود $بد_{٢}ا_{٢}$ يمكن لإنزيم البيروكسداز أن يساعد على تأكسد عدد من الفينولات والأمينات العطرية، وهو كذلك يؤدى إلى تأكسد البيروجاللول والجوياكول والإيدروكينون والكاتيكول والكريسول والتيروسين وغيرها. ويعتبر انزيم التيروسيناز، وهو نوع من الإنزيمات المؤكسدة النحاسية الذى يوجد بكثرة فى البطاطس وردة القمح وفى الكثير من النباتات من أنواع الفينولازات وله القدرة على أكسدة الفينولات والكاتيكول والكريسول والتيروسين. وتتحول النواتج بعد ذلك إلى مركبات أخرى فمثلا مادة الهالوكروم Hallochrome الحمراء التى تنتج عن تأكسد التيروسين تتحول بالتأكسد إلى صبغة سوداء تسمى بالميلانين. ويحتاج إنزيم التيروسيناز إلى الأكسجين الغازى لكى يحدث تأثيره، وليس له القدرة على إنتاج $بد_{٢}ا_{٢}$ ومن المعتقد أن اللون الأسمر الذى يحدث نتيجة لتأكسد أنسجة الكثير من الفواكه يعزى إلى تأكسد ثانيات الكاتيكول، وقد تتأكسد بعض الفلافانولات والفلافونات بواسطة الإنزيمات المؤكسدة إلى مواد بنية اللون وإنزيم الأرثوفينولاز Ortho phenolase الذى يوجد فى البطاطا يساعد على تأكسد الأرثوفينولات، وهذا يؤكسد أيضا الكاتيكول والكريسول O. cresol ، ولكنه لا يؤثر على التيروسين. وانزيم اللاكاز Laccase الذى يوجد فى البطاطس وبنجر السكر وفى التفاح والكرنب يؤكسد الفينولات إلى أرثو وباراكينونات، ويحتاج إلى الاكسجين فى نشاطه. وإنزيم الفوسفاتاز الذى يوجد فى كافة الخلايا الحية والذى يلعب دورا هاما

فى عملية تمثيل الكربوايدرات له أهمية خاصة فى اللبن ، إذ يوجد بحالة نشطة فى اللبن غير المعامل بالحرارة ، أما فى اللبن المبستر فيقف نشاطه ، ولذلك يعتبر اختبار الفوسفاتاز فى اللبن اختبارا لبسترته .

التلف الانزيمى للفيتامينات : أثبتت الأبحاث الحديثة لسمنر وسمنر Sumner .j .B & Sumner عام ١٩٤٠ وكذلك أبحاث Tauber. H. عام ١٩٤٠ وسمنر Summer R T. عام ١٩٤٢ وأبحاث سترين Strain أن هناك انزيما مؤكسدا للدهون غير المشبعة Unsaturated fat oxidase وهو الانزيم الذى يوجد بكثرة فى فول الصويا له القدرة على أكسدة الأحماض الدهنية غير المشبعة ، الأوليك واللينولينيك واللينوليفيك وجلسريداتها ، ويجعلها تمتص الاكسجين بسرعة . وعلاوة على ذلك فإن الكاروتينويدات وكلوروفيللات «ا» و«ب» تتأكسد إلى مواد عديمة اللون تحت تأثير هذا الانزيم وبطريقة غير مباشرة فى وجود زيوت غير مشبعة . وقد وجد سترين Strain ان هذا الاكسيداز يوجد فى عدد كبير من البقوليات ، ويطلق على الانزيم اسم ليبوكسيداز Lipoxidase . وكذلك يتعرض حمض الاسكوربيك فى بعض المواد الغذائية للتلف بتأثير إنزيم اكسيداز حمض الاسكوربيك . كما يتأكسد أيضا بفعل الفينولازات والبيروكسيدازات ، مما يؤدى إلى تحوله إلى حمض ديهيدرواسكوربيك . ونظرا لأثر هذه الإنزيمات فى الفاكهة والخضر المعدة للحفظ فإنه من الضرورى تثبيط نشاطها بإحدى الطرق كاستعمال كب ا ٢ أو استخدام مواد مانعة للتأكسد Antioxidants ، أما فى الخضر فيجرى عادة نشاط هذه الإنزيمات باستخدام الحرارة فى عملية السلق Blanching .

العوامل التى ترتبط بالفساد الانزيمى للأغذية

تتأثر الانزيمات بعوامل الفساد بنفس الطريقة تقريبا التى تتأثر بها الاحياء الدقيقة وأهم العوامل التى تساعد على نشاط الانزيمات وإسراع التغيرات غير المرغوبة التى تطرأ عليها :

١ — درجة تركيز الإنزيم : تتناسب سرعة التفاعل عادة مع درجة تركيز الإنزيم بفرض وجود المادة المؤثر عليها بكمية وافرة ، وتزيد بسرعة مطردة بزيادة تركيز الإنزيم ، فتتضاعف سرعة التفاعل بتضاعف كمية الإنزيم ، ولو أن هناك بعض انزيمات تستثنى من هذه القاعدة مثل البيبسين والترسين . وتختلف درجة تركيز الإنزيم فى المادة الغذائية تبعا لعوامل كثيرة كنوع المادة الغذائية ، وطبيعتها ودرجة نضجها الخ . وقد سبق أن أوضحنا أن بعض أنواع الفاكهة تكون غنية فى انزيمات معينة بينما تكون فقيرة فى انزيمات أخرى .

جدول - ١٦ - المقدار التقريبى لانزيم البيروكسيداز فى بعض المواد النباتية :

المادة النباتية	وحدات بيروكسيداز لكل كيلو جرام	المادة النباتية	وحدات بيروكسيداز لكل كيلو جرام
الفجل الحار	٤٠٣	الفجل الأحمر	٣٠
اللفت	١١٠	البنجر	١١
البطاطس	٣٦	البصل	٣
البطاطا	٣٠	فول الصويا	٢

وما يقال عن البيروكسيداز يصدق أيضا على الإنزيمات البكتوليتية أو الليبوليتية أو السكاووليتية . فمدى التغير الذى يحدث عن نشاط الإنزيمات يعتمد على درجة تركيز الإنزيم فى المادة الغذائية ومدى ملائمة الظروف لهذا النشاط .

٢ — نوع الانزيم: «نوعية الأنزيم» من الطبيعى أن يتوقف التغير الذى يحدث فى المادة الغذائية على نوع الإنزيم الموجود . وقد سبق أن تكلمنا عن نوعية الإنزيم سواء كانت نوعية مطلقة أو نوعية نسبية، فالبيسين لا يمكن أن يؤثر على الكربوايدرات أو الدهون، والأميلاز يحلل النشا والدكسترين فقط ، بل أن الألفاجلوكوسيداز يؤثر على الألفاجلوكسيدات فقط ولا يؤثر على البيتاجلوكسيدات . فنوعية الإنزيم ذات أهمية خاصة فى تحديد نوع التغيرات التى تحدث عن نشاط الإنزيمات إذا تهيأت الظروف المناسبة للنشاط ، فالطماطم ينحل فيها البكتين انزيميا لاحتوائها على انزيم البكتاز « البكتين ميتوكسيلاز » بكمية وافرة .

٣ — درجة تركيز المادة المؤثر عليها : لاشك أن زيادة تركيز المادة التى يؤثر عليها الإنزيم عامل رئيسى فى مدى التغير الذى يطرأ على المادة الغذائية . وفى درجات التركيز المنخفضة نسبيا تزيد سرعة التفاعل عادة كلما زادت درجة تركيز المادة المؤثر عليها ، وتستمر سرعة التفاعل فى الزيادة إلى حد معين تقل بعده نسبيا مع زيادة درجة التركيز . وقد لوحظت هذه الظاهرة بصفة خاصة فى الانزيمات الأيدروليتية ، فقد وجد مثلا أن سكراز الخميرة يكون أسرع أثرا فى انحلال السكر فى المحلول السكرى عند درجة تركيز قريبة من ٥٪ ، ثم تبطء سرعة التفاعل بعد ذلك ، ويعزى هذا البطء فى التفاعل عادة إلى تناقص نسبة الماء فى المحاليل . أما إذا تغيرت درجة تركيز المادة دون إحداث تأثير محسوس فى نسبة الماء مع ثبات كافة العوامل الأخرى ، فإن السرعة الأصلية للتلامس تتزايد فى بادىء الامر نسبيا مع زيادة تركيز المادة المؤثر عليها حتى تصل إلى نهاية عظمى يثبت عندها نشاط الإنزيم أو يتناقص نشاطه بزيادة المادة المؤثر عليها . وقد اتجه الاهتمام أخيرا لموضوع تركيب المادة الغذائية وعلاقته بالإنزيمات الموجودة فيها طبيعيا ، فقد أمكن

مثلا إيجاد صنف من الخوخ خال من تانينات الكاتيكول، وبذلك لاتتأكسد أنسجة هذا الصنف وتسمر لونها عند تعرضها للهواء أثناء عمليات الحفظ كما يحدث فى باقى الاصناف رغم احتوائه على الاكسيدازات المسئولة عن مثل هذا التأكسد .

٤ — درجة الحرارة :للإنزيمات درجات حرارة مثلى لنشاطها ، كما أن لها حدا حراريا لتثبيط هذا النشاط ، وتتناسب سرعة التفاعل الذى يحدثه الإنزيم مع درجة الحرارة فى حدود خاصة . ويتبع التفاعل المعادلة الآتية:

$$\text{معامل الحرارة} = \frac{\text{سرعة على درجة } (٠^\circ + ١٠^\circ)}{\text{سرعة على درجة } ٠^\circ}$$

أى أنه عند زيادة درجة الحرارة بمقدار ١٠ درجات مئوية فإن سرعة التفاعل تصل إلى الضعف ، وبمعنى آخر يصبح معامل الحرارة ٢ وتتراوح قيمة هذا المعامل فى العادة بين ١,٤ و٢ ، وذلك لأن إرتفاع درجة الحرارة يؤدى فى وقت ما إلى الحد من نشاط الانزيم لما للحرارة العالية من تأثير متلف على الإنزيمات . ونقطة التوازن التى يحدث عندها أن يتساوى التأثير المتزايد للحرارة فى سرعة التفاعل مع تأثيرها المتلف على الإنزيم تسمى بدرجة الحرارة المثلى ، وعند هذه الدرجة يكون معامل الحرارة ١,٠ ، ونقطة التوازن هذه لا تكون ثابتة بل تتغير تبعا لمدة استمرار التفاعل وتبعا للشوائب الموجودة فى المحلول الإنزيمى ، وهى تكون فى العادة بين ٤٠° و٥٠° م للإنزيمات الحيوانية وبين ٥٠° و٦٠° للانزيمات النباتية . ومعظم الانزيمات ، كما سبق أن ذكرنا ، تهلك على درجة ٨٠° م ، وهذه الصفة تميزها عن العوامل الملامسة الأخرى ، وهى تستمر فى نشاطها على درجات منخفضة . وعلى الرغم من أنه قد يقف نشاطها فى درجة حرارة تحت الصفر إلا أنها لاتفقد حيويتها .

٥ — احتواء البيئة على مواد ذات تأثير منشط : هناك بعض مواد يؤدى اضافتها أو وجودها فى المواد الغذائية إلى تنشيط التغييرات التى تحدثها الإنزيمات. ومن الناحية العملية تقسم هذه المواد إلى المجموعات الآتية:

ا — مرافقات الإنزيم Coenzymes ، وقد سبق الكلام عنها ، وهى مقاومة للحرارة ولها صفة النوعية بالنسبة للإنزيم الذى تعمل معه فى الطبيعة

ب — كينازات Kinases وهى المواد التى تساعد على تنشيط إنزيمات غير نشطة أو زيموجينات Zymogens وتحولها إلى إنزيمات فعالة .

ح — منشطات Activators ويطلق هذا اللفظ على المواد التى يكون لها تأثير منتج فى نشاط الانزيم . ويدخل تحت هذه المجموعة بعض المعادن الثقيلة وبعض مركبات معدنية معقدة . فأملاح المعادن الثقيلة تسرع من عمليات التأكسد لشرائح البطاطس بفصل الثيروسيناز وتكوين صبغة الميلانين السوداء ، ويحتاج الكلوروفيللاز فى نشاطه إلى أملاح غير عضوية ، وتساعد المعادن الثقيلة على تنشيط الانزيمات البروتيوليتية خاصة وهناك بعض المركبات العضوية يكون لها تأثير منشط على بعض الانزيمات فالسستين والجلوتاثيون ينشطان إنزيم البابايين كما ينشطه حمض الأيدروسيانيك وكبريتور الأيدروجين ، ويساعد المغنسيوم والمنجنيز فى تنشيط حالات خاصة من التخمر الكحولى واللكتيكى . وكذلك لأملاح المغنسيوم تأثير منشط على الارجيناز ، وبعض الأيونات تكون ذات تأثير منشط فالكاتيونات الأحادية والثنائية الكفاءة تنشط إنزيم البكتاز ، وأيون المغنسيوم يساعد على تنشيط الفوسفاتاز وبعضها تنشطه أملاح معدنية ثنائية الكفاءة ، والكلوريدات واليوديدات تزيد فى نشاط الاميلاز فى القمح ، ودايستاز المولت ينشط فى وجود أملاح كلوريدات المنجنيز والزنك ، وقد يحتاج

الامر لتنشيط بعض الانزيمات إضافة مواد تتحد مع السموم الموجودة فى البيئة والتى تمنع نشـــاط الانزيم . وكذلك تعمل بعض الغازات مثل غاز الايثلين على تنشيط إنزيمات التنفس وتستخدم هـذه الخاصية فى عمليات الانضاج الصناعى للفاكهة .

٦ — إحتواء البيئة على مواد ذات تأثير مثبط للانزيمات : قد تحتوى المواد الغذائية طبيعيا على مواد تمنع نشاط الانزيمات ، وقد أمكن كونتز Kunitz عام ١٩٤٥ فصل بروتين (جلوبيولين) فى فول الصويا له تأثير مانع لنشاط إنزيم التربسين ،وهناك اعتقاد بأن بياض البيض يحتوى أيضا على مادة مانعة لنشاط التربسين فيه . وقـــد تؤدى بعض نواتج الانحلال الانزيمى نفسها الى ابطاء تأثير الانزيم وايقافه وهناك كثير من المواد يؤدى وجودها أو إضافتها إلى البيئة إلى تثبيط نشاط الانزيمات فيها ، فأيونات المعادن الثقيلة مثلا وعلى الاخص الفضة والزئبق والنحاس يؤدى وجودها إلى ايقاف النشاط للكثير من الانزيمات إذ أنها سامة لمعظمها . فمثلا البيتاجلوكوسيداز لا يتأثر بحمض الايدروسيانيك أو كبريتور الايدروجين أو الجلوتاثيون ، ولكن أيونات الفضة والنحاسيك والزئبقيك تثبط نشاطه كما تثبط نشاط انزيم السكراز . أما البيروكسيداز والكاتالاز فانها ليست نوعا خاصا لايونات هـذه المعادن . وحمض الايدروسيانيك يثبط نشاط الكاتالاز والتيروسيناز واكسيداز حمض الاسكوربيك . وكذلك قد يؤدى وجود بعض المواد المؤكسدة إلى تثبيط بعض الانزيمات ، فالمواد المؤكسدة التى تستخدم فى قصر لون الدقيق تؤدى إلى تثبيط نشاط البروتيانازات فيه . والمواد المؤكسدة تشمل الكثير من المواد المطهرة . وبعض الألدهيدات مثل الفورمالدهيد لها تأثير مثبط على الانزيمات . وكبريتور الايدروجين يثبط نشاط البعض منها مثل الكاتالاز . ويقف نشاط اليوريز

فى محاليل الأحماض والقلويات القوية وكذلك فى وجود المعادن الثقيلة والهالوجينات وغيرها . وبعض الأملاح مثل ملح الطعام يؤدى إلى إعاقة النشاط السريع للانزيمات البروتيوليتية .

٧ — نسبة الرطوبة : معظم عمليات النشاط الانزيمى تحتاج إلى كميات كبيرة من الماء خصوصا التغيرات التى تعتمد على عمليات الانحلال المائى . وتحتاج عمليات التخمر الكحولى والخليكى واللكتيكى فى الصناعة إلى كميات هائلة من الماء . وعلى الرغم من أهمية الماء لنشاط الانزيمات إلا أنها يمكنها أن تنشط فى مستوى من الرطوبة أقل من اللازم لنشاط الأحياء الدقيقة ، ولذلك فهى قد تحدث تلفا للمواد الغذائية المجففة إذا لم يكن قد تم تثبيط الانزيمات فيها قبل تجفيفها .

٨ — الحموضة : تأثير الحموضة الفعالة يماثل تأثير الحرارة فى نشاط الانزيمات ، وتغيير رقم pH يؤثر على نشاط الانزيم إما تأثيرا عكسيا أو غير عكسى . ودرجة حساسية الانزيمات للحموضة تختلف اختلافا كبيراً ، فتحت رقم pH ٣ يمتنع نشاط سكراز الخميرة بينما يكون إنزيم البيسين فى أقصى نشاط له بين pH ١½ و ٢½ . وهناك عدد قليل جدا من الانزيمات يمكنها تحمل أرقام pH قريبة من pH ١ أو أعلى من pH ١١ . وقد سبق أن أوضحنا أن لكل إنزيم رقم pH أمثل يقوم عنده باحداث أكبر تأثير ، إلا أنه يجب مراعاة أن هذا الرقم الأمثل يتأثر بعوامل كثيرة مثل الحرارة ودرجة تركيز المادة المؤثر عليها ونقاوة الانزيم وطبيعة المادة المعقدة الموجودة الخ ، ولهذه الأسباب يكون من الحالات النص على مجال للحموضة الفعالة المثالية للانزيم الواحد .

٩ — مدة التخزين : لاشك أن مدى التغير الذى يطرأ على المادة الغذائية نتيجة لنشاط الانزيمات يتوقف على طول مدة هذا النشاط ، فالفاكهة

داخل المخازن تعمل فيها إنزيمات تنفسية تؤدى إلى انحلال مستمر فى بعض مركباتها ، ولذلك فكثيرا ماتحدد مدد التخزين لبعض المواد الغذائية كالخضر والفاكهة والبيض ...الخ .

الباب السادس

التفاعلات الكيمائية البحتة

وما تحدثه من تغييرات

يحدث الكثير من التغيرات التى تطرأ على المواد الغذائية نتيجة لتفاعلات كيمائية بحتة بين المكونات الطبيعية لها أو نتيجة لتفاعل المادة الغذائية مع بعض المواد المضافة اليها أو مع المعادن الملوثة لها وغير ذلك . وتساعد على حدوثها عوامل طبيعية خاصة كالحرارة والضوء والتعرض للهواء وغير ذلك . وفى معظم الحالات يصحب هذه التغيرات تغيرات فى اللون أو الطعم أو الرائحة، وقد يكون لها تأثير متلف على القيمة الغذائية . ويطرأ الكثير من التغيرات على التركيب الكيمائى للمادة الغذائية أثناء إعدادها أو طبخها أو حفظها ، كما يحدث فى الإنحلال المائى للمواد النشوية أو السكريات تحت تأثير الحرارة أو الأحماض ، أو كما يحدث فى تجمع البروتين بالحرارة أو انحلاله مائيا أثناء الطبخ الخ .. إلا أن كثيرا من هذه التغيرات يعتبر عوامل غير مرغوبة، بل انها تؤدى فى كثير من الأحيان إلى فساد الغذاء وعدم صلاحيته للاستهلاك

وأهم أنواع التفاعلات الكيمائية التى تؤدى إلى فساد المواد الغذائية هى عمليات التأكسد ، فترنخ الزيوت والدهون يتسبب فى أكثر الحالات عن تأكسدها وتكون أحماض دهنية قصيرة السلسلة والدهيدات وكينونات