

الفصل الثاني عشر

المواد السامة الطبيعية في الأغذية

Natural toxicants in foods

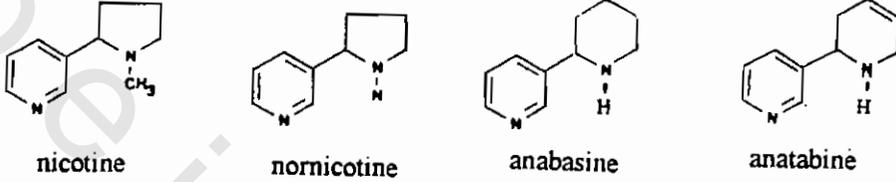
إلى جانب ما تحتويه الأغذية من عناصر غذائية أساسية للإنسان ، فإن بعض هذه الأغذية تحتوي على بعض المركبات الكيماوية السامة والضارة بصحة الإنسان ، تم تخليقها طبيعياً في الأغذية ، حيث لم يتم إضافة أى من هذه المركبات إلى الأغذية خلال مراحل الإنتاج أو التصنيع ، التي قد يتعرض لها الغذاء . هذه المواد عبارة عن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

القلويدات

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

أ- النيكوتين وقلويدات الطباق الأخرى :

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



شكل (١-١٢) : القلويدات الهامة في الطباق

التأثير السام :

استجابة الجهاز العصبي المركزي للنيكوتين عملية معقدة . تعمل الجرعات
المنخفضة كمنشط للأعصاب اللا إرادية (الذاتية) وأعصاب الحركة ، بينما تسبب
الجرعات المتوسطة زيادة في نشاط التنفس ، حركة الأوعية الدموية ونشاط القيء emetic .
تؤدي الجرعات العالية إلى رعشة أو أرتجاف وتشنجات . وقد يساهم النيكوتين في
تصلب الشرايين atherosclerosis ، نتيجة التأثير على تمثيل الربييدات . تختلف حساسية
الحيوان للتأثير السام للنيكوتين من ٦ إلى ٣٠ ملليجرام / كجم . عموماً ، فإن القلويدات
النيكوتينية تختلف في سميتها ، تشابه صور النيكوتين ، نيكوتين (-) ونيكوتين (+) ، في
تأثيرها السام ، حيث أن الجرعة المميتة لنصف عدد حيوانات التجربة (LD₅₀) لكل منها
مماثلة . نورنيكوتين (-) normicotine له نشاط مماثل تقريباً لنشاط النيكوتين . نشاط
نورنيكوتين (+) تبلغ حوالي ثلث نشاط النيكوتين . تبلغ جرعة LD₅₀ للأناباسين (-)
anabasine ٦٥٪ من جرعة LD₅₀ للنيكوتين . مركب الأناباسين يسبب تشوهات
خلقية في الأجنة teratogenic ، كما يعتقد أن مركب أناتابين anatabine قد يسبب
تشوهات خلقية في الأجنة أيضاً .

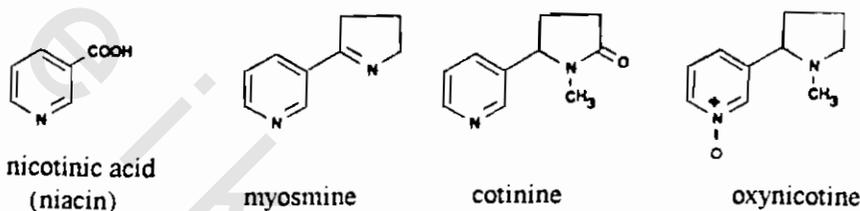
وقد أشارت كثير من التقارير إلى التغيرات الفسيولوجية الحادة ، والأمراض المزمنة
التي تصيب الجهاز التنفسي ، نتيجة التلوث البيئي بدخان السجائر . في دراسة أجريست

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

المصادر :

بالرغم من أن النيكوتين من أهم المركبات المرتبطة بالطباق ، فإنه يعتبر من القلويدات الأكثر أنتشاراً ، وقد تم التعرف عليه فى ٢٤ جنس (١٢ عائلة) من النباتات . كما أنه يوجد فى الطماطم . يتراوح محتوى القلويدات الكلى للطباق من ٠,٣ إلى ٣٪ وزن جاف ، طبقاً للنوع فى الجنس ، الصنف ، الجزء من النبات ، وتأثير العوامل البيئية (أساساً توفر المياه ، نتروجين السماد ، درجة الحرارة والضوء) وغيرها من العوامل . تحتوى أوراق نبات الطباق على ١,٩١٨٪ قلويدات كلية (وزن جاف) ، يتكون من ١,٨٥٠٪ نيكوتين ، ٠,٣٥٪ تحتوى ، ٠,٢٨٪ نورنيكوتين و ٠,٠٥٪ أناباسين.

توجد معظم قلويدات الطباق الثانوية بتركيزات أقل من ٠,٠٠٥٪ وزن جاف، وكثيراً منها يوجد حتى بكميات أقل كنواتج غير مألوفة لعمليات التمثيل والهضم .
 ينخفض محتوى النيكوتين والقلويدات الكلية في الأوراق الخضراء قليلاً أثناء عمليات ما بعد الحصاد مثل التسوية أو التخمير curing والتجفيف . يتكون نورنيكوتين من نيكوتين ، عن طريق نقل مجموعة الميثيل transmethylation ، ويتحلل جزئياً إلى حمض النيكوتينيك (نياسين nicotinic acid (niacin) عن طريق ميوسمين myosmine . (شكل ٢-١٢) ، ويحتمل أن ينتج الأناباسين والأنتاين كنواتج هدم لهذه القلويدات .



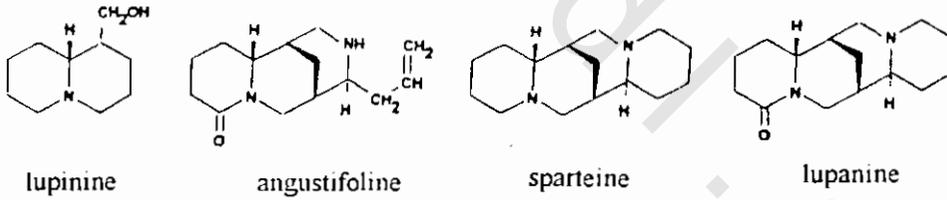
شكل (٢-١٢) : بعض نواتج تحلل قلويدات الطباق

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

ب- قلويدات الكيوينوليزيديين quinolizidine فى الترمس :

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

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



شكل (٣-١٢) : القلويدات الرئيسية فى الترمس

التأثير السام :

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

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

المصادر :

يختلف محتوى بذور الترمس من القلويدات ، طبقاً لعدة عوامل وراثية وبيئية .
محتوى القلويدات فى الأنواع المرة قد يصل إلى ٢ - ٣٪ . تعتمد الصناعة أساساً على
الأصناف الحلوة sweet ، التى تحتوى على أقل من ٠,٠٢٪ قلويدات ، ومع ذلك فقد
وجد أن الأصناف الحلوة قد تختلف فى محتوى القلويدات حيث تصل إلى ٢٪ .
نظراً لأن قلويدات الترمس قابلة للذوبان فى الماء ، فإنه يمكن إزالة المرارة من بذور
الترمس بواسطة النقع soaking والغليان boiling . وقد وجد أن نقع بذور الترمس فى
الماء (١ : ٥ وزن/وزن) لمدة ٥ ساعات ، غليان لمدة ٣٠ دقيقة ، غسل البذور المطبوخة
بماء جارى لمدة ٤٨ ساعة ، يؤدى إلى التخلص الكامل تقريباً من القلويدات . الدقيق
المحضر من البذور الخام ومن البذور الخالية من المرارة يحتوى على مستوى من القلويدات
يصل إلى ١,٥٢ و ٠,٠١٪ ، على التوالى .

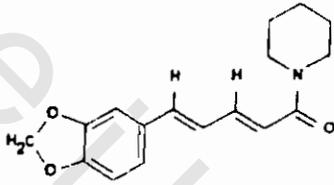
يستخلص جزء ثانوى من قلويدات بذور الترمس مع الزيت المستخلص بالطرق
التقليدية بالهكسان ، يتبقى الجزء الرئيسى من القلويدات فى كسب الترمس الخال من
الزيت . تساعد التنقية على التخلص من القلويدات المتبقية فى الزيت ، حيث تنخفض
القلويدات من ٠,١٤٪ فى الزيت الخام إلى ٠,٠٠٥٪ فى الناتج النهائى .

ج- البيرين piperine والقلويدات المرتبطة :

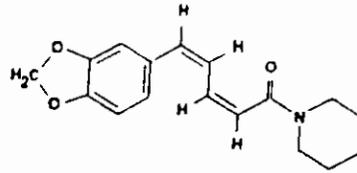
البيرين piperine مركب شديد الحرافة ، وقد تم عزله من ثمار الفلفل
الأسود (*Piper nigrum*) ، ثم عزل بعد ذلك من أنواع مختلفة من الفلفل ونباتات
أخرى . والبيرين ، عبارة عن بيردين أميد piperidine amide لحمض البيريك piperic
acid ، عادة يكون مصحوب بثلاث مشابهات isomers أخرى (شكل ٤-١٢) ، يطلق
عليها تشافسين chavicine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

التأثير السام :

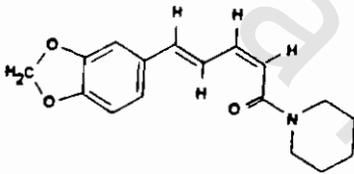
البيرين منبه للجهاز العصبي المركزي ، ويحتوى على نشاط ضعيف مضاد للحمى ، ونشاط طفرى ضعيف . تسبب التركيزات المرتفعة من البيرين أضراراً لأنسجة الرئة ويخفض من ضغط الدم ومعدل التنفس . مشتقات البيريدين الأخرى ، وكذلك البيريدين ، لها تأثير مهيج (مثير) irritant ، مضاد للميكروبات antimicrobial ومبيد للحشرات insecticidal . تحلل البيرين قلوياً يعطى أملاح حمض البيريك والبيريدين . تحت ظروف حامضية ضعيفة عند 37°C يتفاعل البيرين مع النيتريت ويكون نيتروز أمينات مسرطنة carcinogenic nitrosamines .



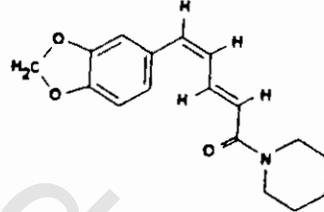
piperine



chavicine



isopiperine



isochavicine

شكل (٤-١٢) : البيرين ومشابهاته

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

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

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

المصادر :

يصل تركيز البيرين في ثمار الفلفل الأسود إلى الحد الأقصى قبل النضج مباشرة ، لذلك تتميز منتجات الفلفل الأخضر المحضر من الثمار غير الناضجة بمحتوى مرتفع من البيرين . الفلفل الأبيض الذي يتم تحضيره من الثمار الناضجة ذات طعم قوى ، ومحتواه من البيرين أقل . نظراً لأن القشرة تزال أثناء عملية التصنيع ، وأن البيرين يتركز في الأندوسبرم لثمار الفلفل ، فإن الفلفل الأبيض يتميز بمحتوى مرتفع جداً من البيرين . يمثل البيرين ٩٠ - ٩٥٪ من القلويدات الموجودة في الفلفل الأسود . فمثلاً يتميز فلفل سيريلانكا بمحتوى مرتفع جداً من البيرين (٧-١٥٪) ، والذي يبلغ ٢ - ٦ أضعاف محتوى الفلفل الهندي التجاري ، يحتوي النوع الماليزي والأنواع الأخرى على ٢ - ٧٪ بيرين . يتراوح محتوى مستخلصات الفلفل من البيرين من ٢٧ إلى ٧٢٪ .

د- القلويدات الجليكوسيدية :

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

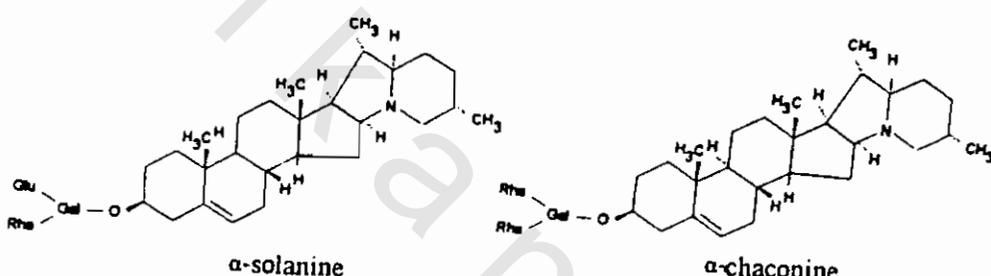
١- القلويدات الجليكوسيدية في البطاطس :

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

الأصناف التجارية إلى ٩٥٪ من المحتوى الكلي لقلويدات GA . ويمثل solanine - من ٢٨ - ٥٧٪ من السولانين . أحياناً توجد صور ، المحتوية على سلاسل كربوهيدراتيه أقصر ، كما توجد أحياناً سولانين مرة bitter في بطاطس تحتوي على مرارة .

التأثير السام :

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



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

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

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

المصادر :

توزيع السولانين في نبات البطاطس غير متجانس ، حيث تحتوى الأجزاء النشطة (ميتابولزميا) على أعلى تركيزات ، حيث يصل التركيز إلى ٥٠٠ ملليجرام /كجم وزن طازج في الزهور ، ١,٩٥ إلى ٤,٣٦ ملليجرام /كجم فى البطاطس الصغيرة. جدول (١-١٢) يبين توزيع السولانين فى درنات البطاطس .

ينخفض محتوى السولانين فى الدرنات تدريجياً فى اتجاه مركز الدرنات ، يوجد آثار فقط من السولانين فى شرائح أخذت من مسافة ٣ - ٤ ملم تحت السطح . تركيز السولانين ، فى معظم الأصناف التجارية فى جميع أنحاء العالم ، لا تزيد عن ٢٠٠ ملليجرام /كجم . ومع ذلك فقد لوحظ مستويات مرتفعة جداً من السولانين تصل إلى ٣٥٠ ، ٦٥٠ ملليجرام /كجم فى درنات تم حصادها فى كندا وأمريكا ، على التوالي ، وقد تم سحبها سريعاً من الأسواق فى هذه الدول .

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

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

الظروف البيئية ، مثل المناخ ، ونوع التربة ورطوبة التربة ، وكذلك المعاملات الزراعية التى تشمل التسميد واستخدام المبيدات ، وقت الحصاد ...، تؤثر بدرجة كبيرة على مستوى السولانين . تعريض الدرنات لضوء الشمس أو تلف ميكانيكى والإصابة بالأمراض ، قد يؤدي أيضاً إلى زيادة محتوى السولانين . ويلاحظ أن هناك اختلاف كبير فى محتوى السولانين فى الصنف الواحد خلال فصول الزراعة المختلفة . توجد اختلاف أيضاً فى هذه السموم فى الدرنات المختلفة فى النبات الواحد . درنات المواسم الباردة تحتوى على مستويات أعلى من السولانين . الدرنات الصغيرة غير الناضجة تحتوى على

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

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

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

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

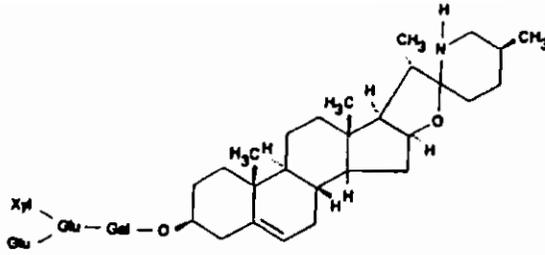
البطاطس المطهية بدون نزع القشرة تحتوى على سولانين بتراكيز أعلى ، مقارنة بالبطاطس المطهية منزوعة القشرة السطحية . عندما يتم قلى مكعبات البطاطس عند ١٥٠م لمدة ٥ دقائق ، فإنه لا يحدث تغيير فى محتوى السولانين ، لكن عند ١٧٠م يحدث أختلافاً كبيراً فى محتوى البطاطس من السولانين (٦٩,٧ إلى ٦٩,٦٪ .
للـ α -chaconine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

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

٢- القلويدات الجليكوسيدية فى الطماطم :

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

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



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

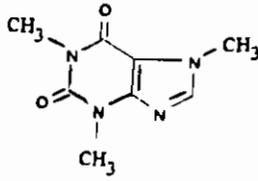
شكل (٦-١٢) : قلويد ألفاتوماتين في الطماطم

٣- القلويدات الجليكوسيدية (GA) في الباذنجان :

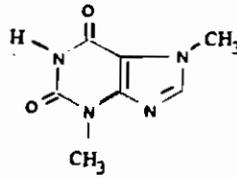
مركبات GA الرئيسية في الباذنجان هي لوبيمين lubimin . كما يوجد قلويد سولاسودين solasodine في الباذنجان وغيره من الأغذية النباتية . وقد وجد أن السولاسودين يسبب تشوهات خلقية في أجنة قروود Hamster . وقد أشار بعض الباحثين أن السولاسودين لا يسبب تشوهات خلقية في أجنة الفئران ، ولكن الباحثين في روسيا وجدوا أن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

هـ- قلويدات البيورين :

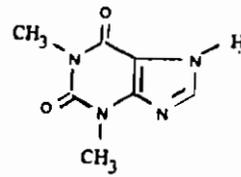
توجد قلويدات البيورين purine alkaloids في المشروبات مثل القهوة ، الشاي وأعشاب الشاي المختلفة ، الكولا ، الكاكاو والشيكولاتة ، وكذلك في كثير من مستحضرات الأدوية . قلويدات البيورين عبارة عن مشتقات الميثيل لمركبات زانثين xanthine . وأهم هذه القلويدات الكافيين caffeine (ثلاثي ميثيل الزانثين trimethylxanthine)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



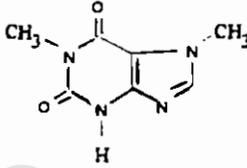
caffeine



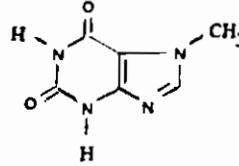
theobromine



theophylline



paraxanthine



heteroxanthine

شكل (٧-١٢) : قلويدات البيورين الهامة

التأثير السام :

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

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

وقد يسبب حرقة في فم المعدة **heart burn** ، اضطراب في المعدة وأسهال ، كما أن الكافيين منشط ويقلل من الخمول ويزيد من معدل التمثيل الغذائي .

تناول الكافيين حتى ٢٠٠ ملليجم يزيد من اليقظة ، يساعد على التفكير والقدرة على حل المشاكل . قد يسبب الكافيين عند مستويات ٢٠٠ - ٥٠٠ ملليجم صداع ، عصبية ، رعشة (أرتجاف) ، تهيج . عند مستويات أعلى تظهر أعراض داء الكافيين **caffeinism** ، حيث يسبب الكافيين اضطراب الحواس . قد يصاب مدمنى القهوة بانفصام الشخصية وأحباط وقلق . الأطفال الذين يتناولون القهوة كثيراً من المحتمل أن يكونوا ذات نشاط زائد **hyperactive** .

وقد وجد أن الكافيين له نشاط طفرى ، حيث تتكون طفرات معملياً **in vitro** مع مستويات من الكافيين تعادل أكثر من ٢٥ فنجان من القهوة فى اليوم ، لكن التأثير على الحيوانات الكبيرة غير مؤكد . يجب على السيدات الحوامل والمرضعات الحد من تناول الكافيين ، حيث أن الكافيين يمر من خلال الأغشية الثديية ويوجد فى لبن الأم ويؤثر على الطفل الرضيع .

تساهم القهوة والكافيين فى أنواع مختلفة من السرطان . وتدلل الدراسات الوبائية الحديثة على أنه لا توجد علاقة بين استهلاك القهوة والسرطان فى أى عضو فى الجسم ، بما فيها البنكرياس ، بينما تدل بعض الدراسات على وجود علاقة بين القهوة والكوليسترول وأمراض القلب . تأثير شرب القهوة على أمراض الشريان التاجى مازالت غير مؤكدة ، ويجب تقليل تناول الكافيين بقدر الأمكان بصرف النظر عن مصدر الكافيين .

المصادر :

يوجد الكافيين طبيعياً فى أكثر من ٦٠ نوع من النباتات منها القهوة ، الشاي ، الشيكولاتة والكولا . الكافيين ونواتج هدمه (ثيوبرومين **theobromine** وثيوفيلين **theophylline**) مع تراى جونيلين **trigonelline** فى حبوب القهوة الخضراء ، تشتق من الثمار الناضجة لشجيرة القهوة .

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

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

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

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

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

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

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

السابونينات

السابونينات saponins مجموعة من جليكوسيدات غير متجانسة heteroglycosides ، حيث تتميز بتكوين رغوة مع الماء ، وقد أستخدمت قديماً في عمليات التنظيف مثل الصابون ، الذي اشتق منه الاسم . توجد السابونينات أساساً في النبات ، كما يوجد في عدد من الحيوانات البحرية . تحتوي أكثر من ١٠٠ عائلة نباتية على السابونين ، الذي يوجد بصفة عامة في صورة محاليل معقدة ، تختلف في التركيب البنائي ، الكمية ، الصفات الحسية والأنشطة الفسيولوجية . عدد قليل من النباتات التي تحتوي على السابونين تستخدم في اغذية الإنسان ، بعضها توابل ، أعشاب أو نباتات طبية ، حيث تستخدم بكميات ضئيلة .

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

التأثير السام :

كان يعرف السابونين في الماضي كأحد مكونات الغذاء السامة ومن المضادات التغذوية **antinutritional** ، التي تؤثر أيضاً على الصفات الحسية للأغذية ، مثل المرارة والتأثير القابض . بعض السابونينات سامة ، ولكن معظمها غير سام .

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

المصادر :

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

تستهلك السابونينات مع عدد من الأغذية الأساسية والتوابل . السابونينات النقية أو المستخلصات المركزة تضاف في صناعة الأغذية والمشروبات كمواد مسببة للرغوة foaming ، مثبتات للمستحلب أو مضادات للأكسدة . يستخدم glycyrrhizin كمادة محلية طبيعية sweetening agent في الحلويات ، الطباقي (الدخان) ومنتجات أخرى . يختلف محتوى السابونينات بدرجة كبيرة في الأنواع والأصناف المختلفة من النباتات ، طبقاً لعدد من العوامل الوراثية والبيئية . في النباتات ، تتركز السابونينات في الجذور والريزومات rhizomes ، اللحاء bark . جدول (٢-١٢) يبين محتوى السابونين في بعض البقوليات وأغذية نباتية أخرى .

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

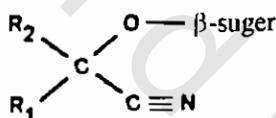
محتوى السابونين (%)	النبات
٥,٦ - ٠,٢٢	فول الصويا
١,٦ - ٠,٣٥	فاصوليا كلوية
٠,٣٤	لوبيا رقيقة
٠,١	فاصوليا ليما
٦,٠ - ٠,٢٣	حمص
٠,١٨ - ٠,١١	بسلة خضراء
٠,٥١ - ٠,١١	عدس
١,٦ - ٠,٠١	فول سودانى
٤,٧	سبانخ
٥,٨	بنجر
١٥,٠ - ٢,٢	عرقسوس

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

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

السيانوجينات

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



شكل (٨-١٢) : التركيب العام لجليكوسيدات السيانيد

أهم مركبات السيانوجينات ، جليكوسيدات السانيد cyanogenic glycosides (شكل ٨-١٢) ، التي تتحلل إنزيمياً أو كيمياوياً . يتم التحلل الأنزيم بواسطة أنزيمين متخصصين ، عادة توجد في الأنسجة السيانوجينية cyanogenic tissues . تتحلل الرابطة الجلو كسيديية بواسطة أنزيم β -glucosidase منتجاً سكر وسيانوهدرين cynohydrin ، الذي يتحلل بواسطة أنزيم hydroxynitrile lyase مكوناً كربونيل

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

التحلل الكيماوى لمركبات جليكوسيدات السيانيد فى وجود حامض مخفف ودرجات حرارة مرتفعة ، يودى إلى تحلل الرابطة الجليكوسيدية منتجاً سكر وسيانوهدرين . مركب السيانوهدرين ثابت نسبياً تحت الظروف الحامضية . يودى التحلل بأحماض مركزة إلى إنتاج أحماض هيدروكسيلية 2-hydroxy acids وأمونيا NH₃ . تحت الظروف القلوية المعتدلة ، تتحلل مجموعة nitrile فى بعض الجلوكوسيدات دون حدوث تحلل لأى رابطة أخرى مكوناً أحماض جليكوسيدية glycosidic acids .

التأثير السام :

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

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

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

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

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

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

المصادر :

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

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

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

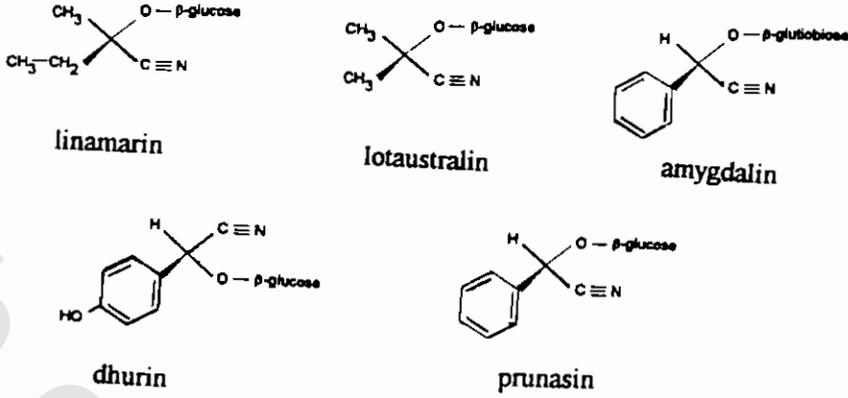
جدول (٣-١٢) : مركبات جليكوسيدات السيانيد فى الأغذية النباتية .

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

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

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

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



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

تستخدم الجليكوسيدات الموجودة في الأوراق والدرنات في التغذية أو إنتاج الأغذية . يبلغ تركيز مركبات السيانيد (مقدرة مئليجم HCN / جرام وزن طازج) فى الأوراق الحديثة والجذور الحافة والجذور الكاملة للكاسافا ٦٥ ، ٢٤٥ ، ٥٥ على التوالي .

كما يسود مركب linamarin في الفاصوليا ، خاصة ليما ، والبسلة التي تعتبر بصفة عامة مصدر هام للبروتين في تغذية الإنسان . يوجد linamarin في جميع أجزاء النباتات خلال فترة النمو الكاملة . تحتوى الأنواع السوداء من فاصوليا ليما على مركبات السيانيد بكميات أكبر عن الأنواع الأخرى ، حيث تحتوى على ٣٠٠ مئليجم HCN /جم وزن طازج . تنخفض مركبات السيانيد فى الأنواع البيضاء بدرجة كبيرة (تصل إلى ١٠٠ ضعف تقريباً) ، ولكن لا توجد أصناف خالية تماماً من مركبات السيانيد . من البقوليات الأخرى الهامة ، فول الصويا حيث يحتوى على كميات صغيرة جداً من مركبات السيانيد ، لا يكون لها أهمية تغذوية .

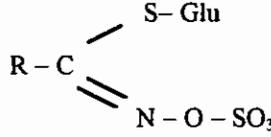
تعتبر الحشائش مصدراً هاماً آخر لمركبات السيانيد ، خاصة أنواع السورجم ، حيث تحتوى على كميات كبيرة من جليكوسيدات السيانيد مشتقة من tyrosine - dhurrin . لا يوجد هذا الجليكوسيد في البذور ، وقد يصل إلى ٣٠٪ من الوزن الجاف فى الأنسجة الحديثة غير الناضجة ، أساسا الشتلات الحديثة . تناول بذور السورجم المنبتة قد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

من أول مركبات جليكوسيدات السيانيد التي تم التعرف عليها هو (laetrile) amygdalin ، الذى يعتبر مسئولاً عن سمية كثير من النباتات من العائلة الوردية

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

الجليكوسينولات

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



شكل (١٠-١٢) : التركيب العام للجليكوسينولات

التأثيرات البيولوجية :

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

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

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

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

المصادر :

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

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

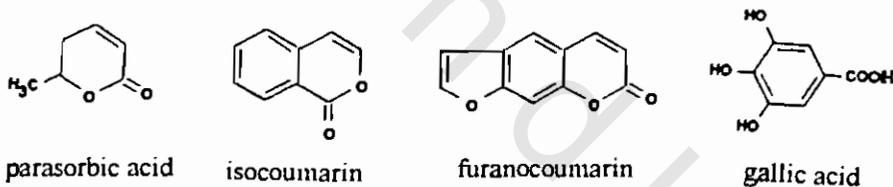
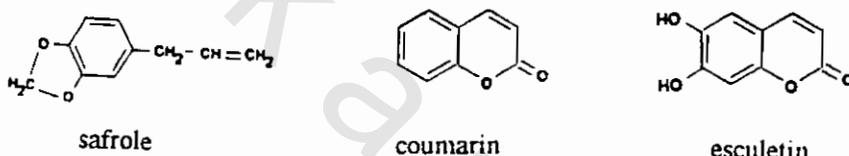
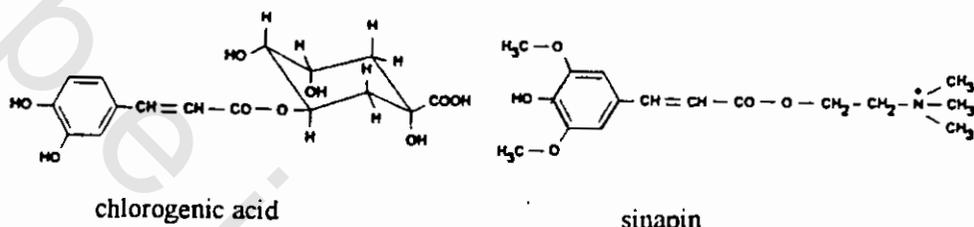
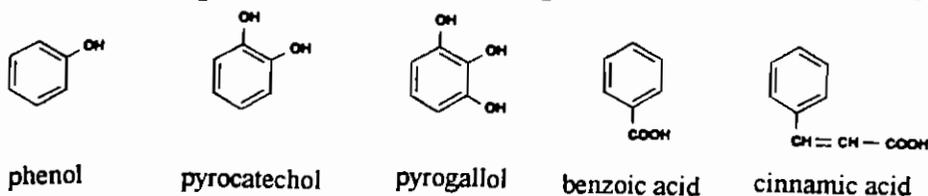
تحلل الجليكوسينولات فى أنسجة النبات النشطة أنزيمياً ، بواسطة أنزيم myrosinase (ويعرف أيضاً *thioglucosidase* أو *thioglucoside glucohydrolase*) ، الذى يوجد فى جميع النباتات المحتوية على جليكوسينولات . يعمل هذا الأنزيم فى نطاق واسع من pH ومقاوم للحرارة حتى درجة ٦٠°م مع درجة حرارة مثلى ٥٠°م. طهى القنبيط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

الفينولات النباتية

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

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

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



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

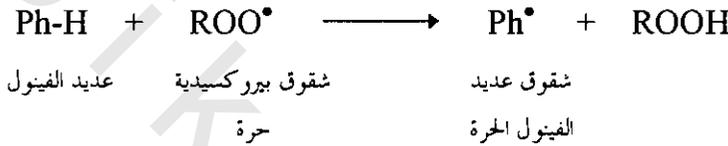
تعرف أسترات حمض الكافيك caffeic مع حمض الكوينيك quinic acid بأحماض كلوروجينيك chlorogenic ، ومن أهمها 3-caffeoyl quinic acid . بعض أسترات هذه المجموعة تحتوي على مجموعتين caffeoyl مرتبطة بجزئي واحد من حمض الكوينيك ، مثل سينانارين cynarin .

عدد قليل من المركبات الفينولية الموجودة في الطبيعة شديدة السمية ، وذلك بالتركيزات المتناولة ، مثل السافرول safrol والكومارين coumarin (شكل ١١-١٢) ، التي تكون سامة toxic أو مسرطنة carcinogenic عند أى مستوى ، لذلك فقد تم حظر استخدامها كمواد مضافة للأغذية . وقد وجد أن بعض هذه المركبات من المواد المطفرة mutagenic . تحدث بعض الفينولات تأثيرات سامة خطيرة فى حيوانات

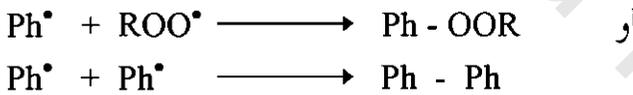
المزرعة، لكن المخاطر التي يتعرض لها الإنسان من المواد الفينولية الموجودة طبيعياً في الأغذية، التي تستهلك تحت ظروف عادية، ليست على جانب كبير من الأهمية.

التأثير السام :

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



الشقوق عديدة الفينول الحرة **polyphenol free radicals** الناتجة بهذه الطريقة ثابتة نسبياً، وغير نشطة بدرجة كافية تسمح ببدء عملية تكوين الأورام السرطانية، على عكس الشقوق البيروكسيدية الحرة **(ROO[•])peroxy radicals** أو الأيدروكسيلية **(HO[•])**، هذه الشقوق تتلف ببطء بواسطة تفاعلات مشتركة مختلفة :

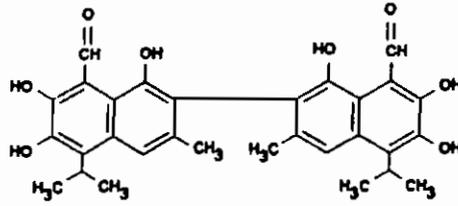


أنواع أخرى من الفينولات قد يكون لها تأثيرات مرغوبة، حيث تدخل في صناعة كثير من الأدوية، حيث تستخدم بعض الفينولات كمضادات طبيعية للأكسدة **natural antioxidants** للوقاية من سرطان الضوء **light-induced cancer**. بعض الفينولات قد يكون لها تأثير مفيد، وأيضاً تأثير سام طبقاً لتركيز الجرعة المتناولة. المركبات الغذائية مثل ميناديون **menadione** (فيتامين K₃) أو التيروسين تسبب تأثيرات معاكسة عند مستويات أعلى من 3٪ في الغذاء.

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

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

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



شكل (١٢-١٢) : الجوسيبول gossypol

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

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

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

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

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

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

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

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

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

التانينات سامة ، حيث ترتبط في الجسم بالبروتين ، ويرسب بروتين الخلايا الطلائية epithelium ، وينفذ من خلال الخلايا السطحية ويسبب أضراراً للكبد . محلول ٣ - ٥ ٪ تانين يكون سام عند تناوله عن طريق الفم ويؤخر النمو أيضاً . تثبط التانينات جميع الأنزيمات الهاضمة ، وتقلل من الاستفادة الحيوية للحديد وفيتامين B₁₂ . وقد يحدث تسمم بدرجة أكبر عندما تصل هذه المكونات إلى الدم . تكون التانينات مسؤولة عن التسمم القاتل للحيوانات الأليفة ، التي غذيت على جوزة البلوط acorns ، وأغذية أخرى غنية في التانينات . يعزى التأثير السام للتانينات إلى تناول كميات زائدة من أغذية أخرى تشمل الخروب carob وبعض أنواع من السورجم ، كسب بذور الشلجم وكسب بذور العنب . حدثت حالات وفاة في الإنسان من التركيزات المرتفعة من حامض التانيك tannic acid عن طريق حقنة شرجية enemas أو علاج الحروق . تتوقف كمية التانينات الممتصة على أنواع وكمية الأحماض الأمينية في الأغذية . فمثلاً تناول شاي باللبن يكون أفضل صحياً عن تناول الشاي فقط بدون لبن ، حيث أن بروتينات اللبن ترتبط بالتانينات وتجعلها أقل قابلية للامتصاص .

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

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

وقد أخذت تانينات أخرى ، روتين rutin ، كيمفول kaempferol وكاتشين catechin ، بعض الأهتمامات . قد يصبح الروتين في الخمور الحمراء red wine من المواد المولدة للطفرات ، من خلال عملية تنشيطه بواسطة الكبد وأنزيمات القولون . وقد أظهرت بعض الدراسات أن الروتين قد يحمي بعض أنواع من الأورام ، ومن الصعب التنبؤ

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

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

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

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

المصادر :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ترجع التغيرات في محتوى المركبات الفينولية ، الذي يصاحب أنضاج الثمار ، إلى بلمرة عديد الفينولات *polyphenols* . هذه العمليات تكون مصحوبة بانخفاض درجة ذوبان وتفاعل الفينولات مع السيروتينات ، وبالتالي فقد الطعم القابض . يرتفع محتوى

الفينولات أثناء أنضاج السورجم ليصبح ثابتاً أو يقل مرة ثانية خلال المراحل المتأخرة .
يزداد محتوى التانينات مع تقدم عمر الأوراق .
يتوقف تكوين الفلافونات على شدة الأشعاع ، لذلك فإن هذه المركبات تكون
مركزة فى الأوراق الخارجية للصلب onion bulbs . كما أن الأشعة فوق البنفسجية ،
ودرجات الحرارة المنخفضة واستخدام المبيدات تسبب زيادة فى المواد الفينولية فى
الكرفس .

الهيماجلوتينات

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

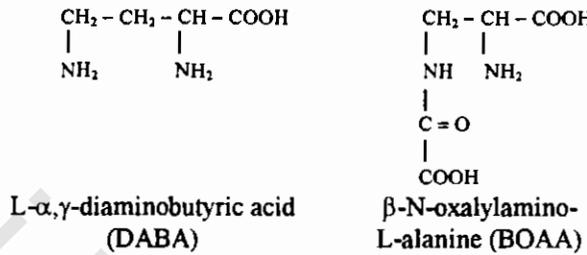
تعتبر الفاصوليا الكلوية kidney beans من أغنى الأغذية النباتية فى
الهيماجلوتينات، حيث تحتوى كسب البذور seed meal على ١٠ - ١٥٪ من البروتين
الكللى ، ولها تأثيرات ضارة على الحيوان والإنسان نتيجة تناول هذه الفاصوليا فى صورة
خامة أو غير مطهية جيداً . كما لوحظ تأثيرات مماثلة بالنسبة لفاصوليا الليما lima
beans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

النمو، كما أن التركيزات الأعلى تسبب فقد سريع في الوزن ، وفي بعض الحالات تؤدي إلى الوفاة . وتشير الدراسات إلى أن الهيماجلوتينات من مثبطات النمو حيث تقلل من معدلات النمو . كما لوحظ أن الهيماجلوتينات في الطماطم والبسلة والعدس غير سامة . تحتوي البقوليات ومنتجات الحبوب على مستويات مرتفعة من الهيماجلوتينات ، وقد وجد أن ٥٣ نباتاً يحتوي على نشاط الهيماجلوتينات ، كما تحتوي بذور الخروع على كميات كبيرة من هذه السموم (تعرف بالرسينات ricin) ، لذلك فإن هذه البذور غير صالحة كغذاء . تسبب الهيماجلوتينات أتلانف الأغشية المخاطية في القناة الهضمية ، وتسبب نزيف موضعي وأضرار للكلى والكبد والقلب وتعمل على تجميع خلايا الدم الحمراء . تؤدي وجبة من الفاصوليا السوداء **black beans** إلى قتل الفئران في ٤ - ٥ أيام . كما أن تناول الفاصوليا الكلوية في صورة خام تسبب إتهابات معوية (التهاب الأغشية المخاطية في الأمعاء) ، غثيان وأسعال في الإنسان ، وتسبب فقد سريع في الوزن والوفاه في الفئران والسمان. تنخفض سمية هذه المركبات بدرجة كبيرة بواسطة الطهي بالحرارة الرطبة ، لذلك فإن هذه المنتجات لا تمثل خطورة صحية عند استخدامها في تغذية الإنسان . كما تنخفض السمية أيضاً نتيجة أن كثيراً من هذه المركبات السامة تتلف في القناة الهضمية ، ومعظمها يمتص بدرجة ضعيفة . يعنى الأمتصاص الضعيف أن الهيماجلوتينات تصل إلى القولون في صورة كاملة بيولوجياً ، وبالتالي تكون لها تأثير مفيد . وقد أتضح أن هذه المركبات تقى جسم الإنسان من سرطان القولون ، سواء نتيجة للإفراز الزائد من المواد المخاطية المعوية، أو نتيجة التأثير السام المباشر على خلايا الأورام . تؤثر المعاملات التي تتعرض لها البقوليات على محتواها من الهيماجلوتينات ، وقد وجد أن أفضل هذه المعاملات للتخلص من التأثير السام لهذه المركبات ، حتى في الأنواع المقاومة ، هو النقع **soaking** والطهي عند ١٠٠م لمدة ١٥ - ٢٠ دقيقة ، مع التخلص من ماء النقع والطهي . تعقيم الفاصوليا الجافة (في الأتوكلاف) على درجة ١١٩م لمدة ٥ أو ١٠ دقائق يؤدي إلى أتلانف هذه المركبات السامة . لا توجد الهيموجلوتينات في الفاصوليا المعلبة .

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

اللاثروجينات

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



شكل (١٢-١٣) : الأحماض الأمينية اللاثروجينية

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

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

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

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

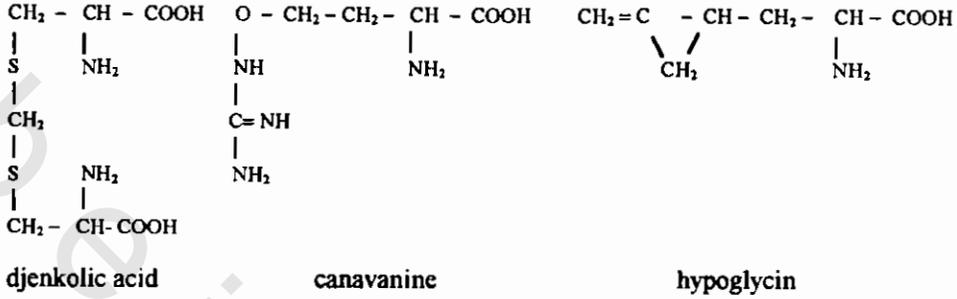
الأحماض الأمينية السامة

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

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

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

- مشابهات ومضادات مركبات دورة اليوريا ، منها مضادات الأرجنين مثل
.homoarginine, indospicine ، canavanine
- حمض hypoglycin ومشتقاته من γ -glutamyl .



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

تنتشر مشابهات الأحماض الأمينية المحتوية على كبريت بصفة عامة في المحاصيل الصليبية . يوجد **djenkolic acid** بتركيزات تصل إلى ٢٪ في البذور الجافة لبقول **djenkol** ، الذى يستخدم بكثرة فى أندونيسيا. يؤدى تناول الحبوب المحتوية على مشابهات الأحماض الأمينية المحتوية على كبريت إلى أنيميا تكسيرية **hemolytic anemia** فى الحيوانات المجترة ، لكن يبدو أن ليس لها تأثير ضار على الإنسان . تناول فول **djenkol** يسبب هبوط حاد فى وظائف الكلى من خلال ترسيب الأحماض الأمينية فى سائل الجسم . وقد لوحظ تغيير فى الأظافر والشعر فى الإنسان بعد تناول الأغذية المرتفعة فى مشابهات الأحماض الأمينية المحتوية على كبريت .

الكانافانين **canavanine** ومثابهات الأرجنين ، مثل أندوسبسين **indospicine** وهموأرجنين **homoarginine** ، لها أهمية محدودة فى تغذية الإنسان . البقوليات مثل **jack bean** وغيرها من البقوليات تحتوى على ١ - ١٢,٥٪ كانافانين فى المادة الجافة . الكانافانين مقاوم للحرارة حتى درجة ١٣٥° م . أستخلاص فول **jack** فى كميات كبيرة من الماء عند ٦٠° م يؤدى إلى انخفاض تركيزات الكانافانين من ٥٠ إلى ٨,٣ جرام /كجم وزن جاف ، بينما الأستخلاص بكميات أقل من الماء عند درجة حرارة الغرفة تكون أقل فاعلية حيث يصل التركيز إلى ٢٦ جرام /كجم مادة جافة .

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

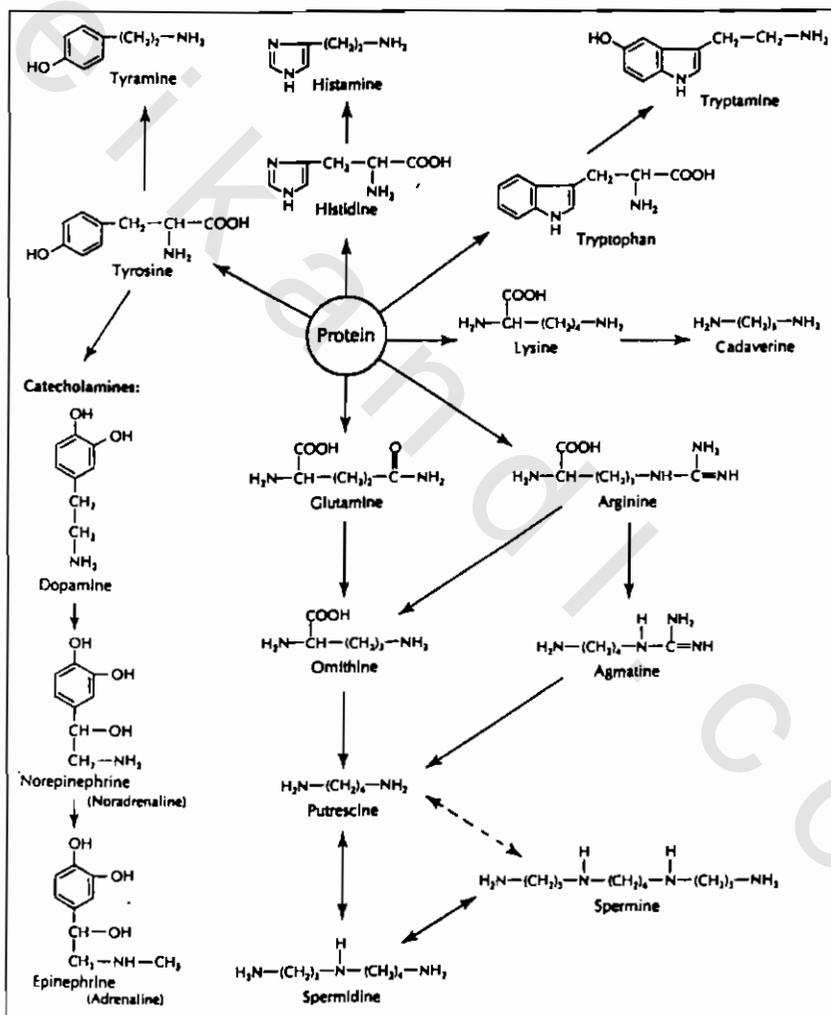
الأمينات الحيوية

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

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

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

الحمض الأميني (المصدر)	الأمين المقابل
أورنيثين	putrecine
ليسين	cadaverine
أرجنين	argmatine
هستدين	histamine
فينيل ألانين	phenyl ethylamine
تيروسين	tyramine
تريبتوفان	tryptamine



شكل (١٥-١٢) : مسارات تكوين الأمينات الحيوية

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

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

التأثير السام :

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

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

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

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

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

البيوترسين والكادافرين ، قد تتفاعل مع النيتريت ليكون نيتروز أمين التى تتميز بنشاط سرطاني carcinogenic .

معظم حالات التسمم الغذائى الناتج عن الأمينات الحيوية تشمل الهستامين . يعرف تسمم الهستامين histamine poisoning أيضاً بتسمم سمك الأسقمبرى Scombroid fish poisoning ، نظراً لأرتباط هذا التسمم بتناول أسماك مثل التونة والماكريل والسردين. كما تحدث ظاهرة مرضية أخرى تعرف Cheese reaction ترجع إلى المستويات المرتفعة من التيرامين فى الجبن .

المصادر :

الأمينات الحيوية مكونات طبيعية فى كثير من الأغذية . بالرغم من أن الأغذية عادة تحتوى على كميات صغيرة من هذه الأمينات ، إلا أنه قد لوحظ تكوين كميات أكبر فى بعض الفواكه والخضراوات والمنتجات المتخمرة المعتقة aged ، أو فى المنتجات التى حدث فيها فساد .

عموماً فإن مستويات الأمينات الحيوية فى الأسماك الطازجة منخفض جداً . فمثلاً وجد آثار فقط من الهستامين والتيرامين فى الأنشوجة الطازجة ، ويوجد الهستامين بتركيز يختلف من صفر إلى ١٠ ملليجرام /كجم والتيرامين من صفر إلى ٢ ملليجرام /كجم فى التونة جيدة الجودة . ومع ذلك فإن عضلات السمك يكون غنياً نسبياً فى الهستامين . أسماك التونة والماكريل والأسماك المشابهة التى تنتمى إلى هذه العائلة تحتوى على مستويات مرتفعة من الهستامين الحر ، الذى يمكن أن يتحول إلى هستامين بواسطة الميكروبات الملوثة هذه الأسماك . لذلك فإن الأسماك الفاسدة قد تحتوى على مستويات مرتفعة من الهستامين . يوجد الهستامين بتركيزات تصل إلى ٨٠٠٠ و ٣٠٠٠ ملليجرام /كجم من أسماك التونة والماكريل الفاسد ، على التوالى . كما قد يتركز فى أسماك الرنجة herring والأنشوجة anchovies كميات كبيرة من الهستامين . التيرامين ، الكادافرين والبيوترسين من الأمينات الحيوية التى قد توجد بمستويات مرتفعة فى الأسماك ، حيث توجد التيرامين بتركيزات تختلف من آثار إلى ١٠٦٠ ملليجرام /كجم فى عينات من التونة ، بمتوسط ٥٧٤,٦ ملليجرام /كجم ، ويصل تركيز الكادافرين إلى ٤٤٧ ملليجرام /كجم والبيوترسين بتركيزات تصل إلى ٢٠٠ ملليجرام /كجم فى التونة المعلبة . منتجات الأسماك المتخمرة ، مثل عجينة السمك ، تحتوى على كميات أكبر من الأمينات الحيوية .

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

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

الجبن	الأمينات	الجبن	الأمينات
بريك	tryptamine	جروير	putrescine
	tyramine	موزاريللا	cadaverine
كعمبير	cadaverine	برمسان	tyramine
	putrescine	برفلونو	cadaverine
	tyramine		putrescine
تشدرد	cadaverine	رومانو	tyramine
	phenylethylamine	ركفور	cadaverine
	putrescine		putrescine
	tyramine		tyramine
إيدام	β -phenylethylamine	سويسرية	cadaverine
	putrescine		putrescine
	tryptamine		tyramine
	tyramine	رأس	tyramine
جودا	tryptamine		histamine
	tyramine		putrescine
دمياطى	tyramine		cadaverine
	histamine		phenylethylamine
	tryptamine		
	phenylethylamine		
	putrescine		

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

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

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

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

$$\text{معامل الأمينات الحيوية (BAI)} = \frac{\text{الهستامين + بيوترسين + كادافرين}}{1 + \text{سبرمين} + \text{سبرميدين}}$$

حيث يكون تركيز الأمين ملليجرام /كجم

ويمكن تقسيم الأغذية البحرية من حيث الجودة إلى :

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

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

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

النترات والنيتريت

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

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

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

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

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

التأثير السام :

النترات فى تركيزات منخفضة وفى بيئة غير مختزلة تكون غير سامة للبالغين الأصحاء ، حيث أنها تختزل بدرجة سريعة نسبياً فى الكلى . تبلغ الجرعة اليومية المقبولة والمأمونة للتناول على المدى الطويل ، طبقاً لما أشارت إليه منظمة الصحة العالمية WHO عام ١٩٧٤ ، ٥ ملليجرام نترات صوديوم NaNO_3 (٣,٥ ملليجرام NO_3^-) لكل كجم من وزن الجسم . ترجع سمية النترات فى الأغذية إلى أختزالها إلى نيتريت ، التى تسبب بعض المشاكل الصحية الخطيرة للأطفال والبالغين .

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

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

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

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

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



شكل (١٦-١٢) : تكوين الميثيموجلوبين Methemoglobin

Hb = hemoglobin , MethHb = methemoglobin

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

إلى ٦ - ٧٪ ، بسبب تركيز ١٠ - ٢٠٪ بعض المشاكل ، وعند مستوى ٢٠ - ٤٠٪ تحدث مشاكل أكثر خطورة ، بينما تركيز أكثر من ٤٠٪ يؤدي إلى الوفاة .

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

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

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

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

المصادر :

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

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

جدول (١١-١٢) : متوسط الأستهلاك اليومي للفرد من النترات والنيترات من الأغذية المختلفة.

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

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

النترات والنيترات في الأغذية النباتية :

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

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

- ١- أنواع مرتفعة المحتوى من النترات (أكثر من ١٠٠٠ ملليجرام NO_3^- /كجم من المادة الطازجة) : الخس ، السبانخ ، الكرنب ، الكرفس ، الفجل بأنواعه المختلفة ، الروبارب ، الشمر الحلو والرجله .
- ٢- انواع متوسطة المحتوى من النترات (٢٥٠ - ١٠٠٠ ملليجرام NO_3^- /كجم من المادة الطازجة) : الكرنب الأبيض والأحمر ، القنبيط ، الباذنجان ، البقدونس ، الجزر ، الخيار ، الشمام ، البطيخ ، الكوسة ، القرع العسلى ، البروكلى ، الثوم ، اللفت ، البطاطس ، الفاصوليا ، الفجل .
- ٣- أنواع منخفضة المحتوى من النترات (أقل من ٢٥٠ ملليجرام NO_3^- /كجم من المادة الطازجة) : البصل ، الفلفل الحلو ، الطماطم ، البسلة، الخرشوف ، الأسرجس ، الخيار ، الذرة الحلوة .

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

النترات والنيترت في الأغذية الحيوانية :

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

اللحوم ومنتجاتها :

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

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

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

الجسبن :

في جميع أنواع الجبن ، التي يتم تسويتها لفترة طويلة ، تسبب البكتريا المتجرمة اللاهوائية من نوع clostridia وخاصة *Cl.tyrobutyicum* ، التي تقاوم البسترة ، تخمر حمض البيوتريك butyric acid fermentation مسبباً أنتفاخ الجبن ، مما يجعلها غير صالحة للإستهلاك . لذلك فإن إضافة ١٥ جرام من نترات الصوديوم (NaNO_3) أونترات البوتاسيوم (KNO_3) لكل ١٠٠ لتر من لبن الجبن مسموح به ، كحد أقصى في صناعة بعض أنواع من الجبن النصف جافة ، حيث أنه خلال فترة التسوية تختزل النترات nitrates إلى نيتريت nitrites والتي تثبط نمو clostridia ، وبالتالي تمنع ما يسمى بإنتفاخ الجبن المتأخر late bloating cheese . النيتريت ليس لها تأثير على نمو بكتريا حامض اللاكتيك . لا تستخدم النترات او نسبة ضئيلة منها في صناعة الجبن الأميتال حتى لا يحدث تثبيط أو خلل في تخمر حمض البيوتريك وتكوين العيون في هذه الجبن . يفضل استخدام الترشيح الدقيق (MF) microfiltration للبن في صناعة

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

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

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

مركبات النيتروز أمينات :

تتكون مركبات النيتروز أمينات **nitrosamines** نتيجة تفاعل النيتريت مع امينات

ثانوية **secondary amines**

أمينات ثانوية + نيتريت أو نترات ونيتريت ← نيتروز أمينات

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

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

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

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

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

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

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

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

ويبلغ متوسط الاحتياجات اليومية من النيتروز أمينات في المملكة المتحدة حوالي ١ ميكروجرام ، يساهم فيها الجبن بـ ٤٪ ، بينما في اليابان يكون متوسط الاحتياجات اليومية ٠,٥ ميكروجرام ويساهم الجبن بـ ٠,١٪ . تشير بعض الحقائق إلى أن جسم الإنسان نفسه ينتج نيتريت ، مما يدل على حدوث بناء داخلي للنيتروز أمينات ، لذلك فإن الكميات الضئيلة المتكونة في الجبن يمكن التغاضي عنها ، وكقاعدة عامة فإن تكوين النيتروز أمينات يحدث عند قيم pH والتي تكون شائعة في التجارب العملية ولكن تكون نادرة الحدوث أثناء تجهيز الأطعمة في المنازل .

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

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

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

المصدر	نيروز أمينات (ميكروجرام / للفرد/اليوم)
مدخني السجائر (أستنشاق)	١٧,٠
صالون السيارة الحديدية (أستنشاق)	٠,٥
مواد التجميل (ملامسة الجلد)	٠,٤١
البيرة (تناول عن طريق الفم)	٠,٣٤
لحم الخنزير المطبوخ (تناول عن طريق الفم)	٠,١٧
حمور (تناول عن طريق الفم)	٠,٠٣
جين (تناول عن طريق الفم)	٠,٠٣

محموبة على أساس أستهلاك (في عام ١٩٨٨)

المواد المثبطة للأنزيمات

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

المواد المثبطة لامتصاص المعادن

توجد العناصر المعدنية فى الأغذية فى عدة صور كيميائية ، تشمل أملاحها مع الأحماض العضوية ومركبات معقدة مع أصول عضوية . تمثل البروتينات ، البيبتيدات ، الأحماض الأمينية ، الفلافونيات flavonoids ، أحماض كربوكسيليه هيدروكسيليه hydroxy carboxylic acids ومشتقات السكريات ، مكونات هامة تكون لها القدرة على الأرتباط بالأيونات المعدنية mineral binding compounds . النتائج الفسيولوجية الناجمة عن تأثير هذه الأرتباطات ، فى معظم الحالات ، تكون ضارة أو غير معروفة . يوجد نوعان رئيسيان من المواد العضوية التى تقلل من الأستفادة الحيوية للعناصر المعدنية الغذائية الأساسية والعناصر النادرة فى الأغذية ، هما حمض الفيتيك phytic acid وحمض الأوكساليك oxalic acid .

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

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

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

التغيرات أثناء التصنيع والتخزين :

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

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

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

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

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

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

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

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

ب- حمض الأوكساليك والأوكسالات :

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

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

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

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

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

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

* على أساس الوزن الجاف

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

سموم عيش الغراب Mushroom toxins

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

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

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

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

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

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

ويمكن تقسم سموم عيش الغراب إلى مايلى :

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

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

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

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

أ- كوبرين *coprine* - جنس *Coprinus* .

ب- موسكارين *muscarine* - جنس *Clitocybe* .

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

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

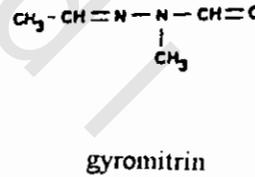
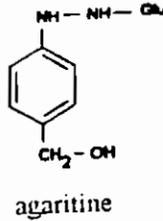
Amanita .

ب- بسيلوسيين *psilocybin* وبسيلوسين *psilocin* - جنس *Psilocybe* .
 ٤- سموم تسبب اضطرابات معوية بعد ٣٠ دقيقة إلى ٣ ساعات من تناول عيش الغراب السام ، وتشمل مجموعة من المواد المثيرة للقناة الهضمية ، وتوجد في عديد من الفطريات السامة .

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

اجاريتين *Agaritine* :

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



شكل (١٨-١٢) : بعض سموم عيش الغراب

المستخلصات المحضرة من *Agaricus* وكذلك بعض مشتقات الهيدرازين الموجودة في هذه الفطريات مثل *4-hydroxymethyl phenylhydrazine* (أحد نواتج تحلل الأجاريتين) ، من المواد المطفرة *nutagenic* ، كما أنها من المواد المسرطنة *carcinogenic* في الفئران حديثة الولادة *mice* ، حيث أدى إلى زيادة نسبة الإصابة بسرطان الرئة في فئران *albino* السويسرية حديثة الولادة ، إلى ٢٥ ٪ في الإناث و ٢٦ ٪ في الذكور ، وكذلك نسبة الإصابة بأورام الأوعية الدموية إلى ٢٤ ٪ في الإناث و ٢٥ ٪

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

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

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

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

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

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

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

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

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

١٥٪ فقط من MMH بعد الغليان . تكرر الغليان لخمس فترات كل منها ٥ دقائق ، يؤدي إلى انخفاض في MMH يصل تقريباً إلى ٩٣٪ من المحتوى الأصلي .
يختلف تركيز MMH في عيش الغراب المملح بعد تصفيته من ٦ إلى ٦٥ ملليجرام / كجم ، الذى يقابل ٣ إلى ٣٠ ملليجرام / كجم فى العينات الطازجة . متوسط تركيز MMH فى عيش الغراب المملح ٢٣ ملليجرام / كجم ، الذى يعادل ١٢ ملليجرام / كجم فى العينات الطازجة .

سموم الأغذية البحرية Seafoods toxins

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

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

- يتسبب أسلوب تغذية الأصداف عن طريق ترشيح المواد الغذائية من الماء **filter-feeding** في تجميع وتركيز كميات كبيرة من الملوثات **pollutants** في أنسجتها المأكولة ، حيث يزداد تركيز هذه الملوثات عدة أضعاف عن مستواها في الوسط المحيط بها، أى أن المحارات **oysters** الذى يتم حصادها من مياه متوسطة التلوث ، تكون أكثر تلوثاً من المياه نفسها . أهم الملوثات التى يمكن أن تمثل خطراً عند أستهلاك الأصداف :
١. السموم التى تنتجها الطحالب ثنائية الأسواط **dinoflagellates** والتى تسبب أمراضاً خطيرة تؤدى إلى مئات الوفيات سنوياً فى أنحاء مختلفة من العالم .
 ٢. الملوثات غير العضوية مثل المعادن الثقيلة (الزئبق ، الكاديوم ..) والملوثات العضوية مثل المبيدات الحشرية .
 ٣. الأمراض المعوية . مثل الكوليرا ، التهاب الكبد الوبائى وغيرهما من الأمراض المعوية.

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

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

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

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

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

أ-سم تزودو Tetrodotoxin :

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

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

ب- سم سيجوترا **Ciguateratoxin** :

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

يتناول الإنسان السم نتيجة أستهلاك أسماك آكلة الأعشاب ، التي تغذت على نباتات ملوثة ، أو أسماك آكلة اللحوم التي ألتهمت أسماك آكلة أعشاب ملوثة . كلما كانت الأسماك كبيرة الحجم ، كلما أصبحت الفرصة أكبر لوجود السم وبالتالي يكون تركيز السم أعلى . يرتبط سم الباراكودا **barracuda** دائماً بالتسمم بسم سيجوترا ، وقد تم منع بيعه في كثير من الدول .

هذا السم من سموم الجهاز العصبي **neurotoxins** ، حيث يسبب شللاً يؤدي إلى الوفاة . قد تظهر أعراض هذا التسمم في خلال عدة ساعة (تصل إلى ٣٠ ساعة) من

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

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

ج- سم بالى Palytoxin :

هذا السم شديد السمية ويسبب أعراض مماثلة لسم التترودو ، كما قد يسبب شللاً ، ويعتبر من المواد المسرطنة carcinogenic . تم عزل هذا السم فى عام ١٩٦٩ من أمعاء *Alutera scripta* ، كما تم عزله حديثاً من أحشاء ، لحم وأمعاء الكابوريا carb . يوجد هذا السم فى كبد سمك البيغاء parrot (سمكه تشبه البيغاء فى ألوانه وفكه) ، الذى يستهلك فى اليابان كطعام شهى وترفى . وقد حدث ٥٢ حالة تسمم نتيجة تناول كبد سام . وقد وجد بقايا طحالب حمراء فى أمعاء الكابوريا السام ، لذلك فإنه يعتقد أن الطحالب الحمراء مصدر هذا السم .

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

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

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

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

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

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

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

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

هـ- تسمم الأسقمبري Scombroid poisoning :

تعني scombroid أنواع الأسماك المشابهة للماكريل ، حيث يرتبط هذا النوع من التسمم بأسمك الماكريل والأنواع المشابهة مثل السردين والتونة . يحدث هذا التسمم نتيجة

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

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

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

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

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

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

ز- سموم الهلوسة Hallucinoges :

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

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

ح- سموم أخرى :

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

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

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

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

إيثيل كاربا ميت (يورثين)

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

يوجد الأيثيل كرباميت (يورثين) $(\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CO} - \text{NH}_2)$ فى المشروبات الكحولية (البيرة ، الخمور) ، وفى الأغذية المتخمرة اليوجهورت ، الخبز ، صلصة الصويا soy sauce وبعض الجبن . تحتوى الأغذية الأخيرة على يورثين بتركيز يصل إلى ٥ ميكروجرام / كجم ، بينما المشروبات الكحولية ، وخاصة المشروب الكحولى المصنوع من فاكهة النواة الحجرية (مشروب الكريز الكحولى) ، تحتوى على كميات مختلفة تصل إلى ١٣,٤٠٠ ميكروجرام / لتر (جزء فى البليون ppb) . الخمور المعاملة بـ dimethylpyrocarbonate ، الذى تم الموافقة عليه حديثاً للأستخدام فى الخمور ، تحتوى على ميثيل كرباميت بتركيزات تصل إلى ١٠ ميكروجرام / اللتر (١٠ جزء فى البليون) .

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

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

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

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

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

بعض المكونات الغذائية الضارة

أ- الدهون السامة :

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

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

ب- السكريات غير القابلة للهضم :

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

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

ج- الأحماض الأمينية :

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

د- مضادات الفيتامينات Vitamines antagonists :

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

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

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

يعتقد أن السترال citral ، من قشور الموالح وحشيشة الليمون ، تثبط فيتامين A ويسبب تغيرات في العين مماثلة للتغيرات التي تحدث نتيجة نقص فيتامين A . يوجد أنزيم ليبواكسيداز lipoxidase في فول الصويا ومنتجات نباتية أخرى ، والذي يتلف فيتامين A .

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