



منظمة الصحة العالمية
المنشور رقم 1000



الجامعة العربية
والشؤون العربية

H.-D. Belitz
W. Grosch
P. Schieberle

كيمياء الغذاء

سلسلة الكتاب الطبي الجامعي

ترجمة

أ.د. حسن كلاوي

أ.د. غياث سمينة

أ.د. مختار محمد مبروك

أ.د. فرانسوا قره بت

أ.د. عبد الناصر عمري

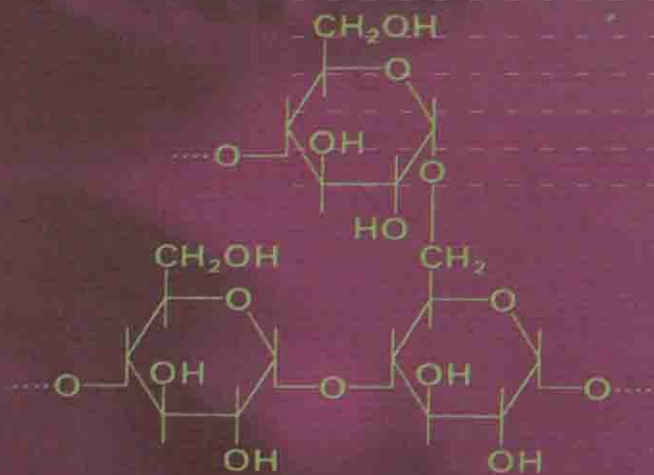
د. منال داغستاني

المراجعة العلمية

أ.د. كرم عودة

الإشراف العام

أ.د. زيد العساف





منظمة الصحة العالمية
المكتب الإقليمي لشرق المتوسط



المركز العربي
للتعريب والترجمة والتأليف والنشر

سلسلة الكتاب الطبي الجامعي

كيمياء الغذاء



منظمة الصحة العالمية
المكتب الإقليمي لشرق المتوسط



المركز العربي
للتعريب والترجمة والتأليف والنشر

تأليف:

H.-D. Belitz

W. Grosch

P. Schieberle

كيمياء الغذاء

ترجمة

أ.د. مختار مبروك
د. منال داغستاني

أ.د. غياث سمينة
أ.د. عبد الناصر عمري

أ.د. حسن كلاوي
أ.د. فرانسوا قره بت

مراجعة

أ.د. كرم عودة

الإشراف العام

أ.د. زيد العساف

قدّم له الأستاذ الدكتور

حسين عبد الرزاق الجزائري

المدير الإقليمي لمنظمة الصحة العالمية لشرق المتوسط

H.-D. Belitz W. Grosch P. Schieberle
Food Chemistry

4th revised and extended ed.

Translation from the English language edition:
Food Chemistry by H.-D. Belitz, Werner Grosch and Peter Schieberle,
Copyright © Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1987, 1999 and 2009
Springer-Verlag is a part of Springer Science+Business Media.
All rights reserved

All rights reserved. No part of this publication may be reproduced, or transmitted in any form or by any means, electronic or mechanical, including photocopying, recording or any information storage and retrieval system without permission in writing from the publisher.

ARABIC language edition published by ACATAP, Copyright © 2010.

هذه ترجمة مجازة من اللغة الإنكليزية للكتاب المذكور أعلاه .

جميع الحقوق محفوظة، ولا يسمح بنقل أو إعادة إخراج لأي جزء من هذا الكتاب بأي شكل كان أو بأي وسيلة ميكانيكية كانت أم إلكترونية، أو بأي طريقة من طرق تخزين المعلومات أو التصوير بدون موافقة مسبقة من دار النشر المذكورة أعلاه.

حقوق الطبعة العربية محفوظة للمركز العربي للتعريب والترجمة والتأليف والنشر بدمشق © 2010 .

كيمياء الغذاء

ترجمة:

أ.د. حسن كلاوي أ.د. غياث سمينة أ.د. مختار مبروك
أ.د. فرانسوا قره بت أ.د. عبد الناصر عمري د. منال داغستاني

المركز العربي للتعريب والترجمة والتأليف والنشر بدمشق

ص.ب: 3752 - دمشق - الجمهورية العربية السورية

هاتف: 3334876 11 963+ - فاكس: 3330998

E-mail: acatap2@gmail.com

Web Site: www.acatap.org

جميع حقوق النشر والطبع محفوظة للمركز العربي للتعريب والترجمة والتأليف والنشر

©2010

إخراج قسم التنضيد والإخراج في المركز

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

الدكتور محمد بن عبد العزيز آل سعود
المدير العام لمنظمة الصحة العالمية لشبه الجزيرة العربية

للغذاء والتغذية دور هام في حفظ صحة الناس، وتعزيزها، ودفع غائلة الأمراض عنهم. وتحتل مكانة رفيعة في سلم أولويات البلدان، ولاسيما السنوات الأخيرة التي ساهمت الأضرار التي لحقت بالبيئة في تقويض الكثير من الانجازات التي تحققت من قبل بلد وجهد وعرق العلماء والباحثين الذين دأبوا طوال عقود طويلة على تسخير العلم والتكنولوجيا لصالح تكثير الطعام النباتي والحيواني. وقد تدهورت الأحوال حتى غدا أمن الغذاء هماً مقيماً لا يكاد يفارق ضمائر القادة والحكام وصانعي القرار السياسي، والعاملين في الحقل الصحي.

ومن هنا وفي إطار التعاون القائم بين منظمة الصحة العالمية والمركز العربي للتغريب والترجمة والتأليف والنشر بدمشق، فقد شجع المكتب الإقليمي لمنظمة الصحة العالمية إلى إصدار كتاب جامع في الغذاء والتغذية. فجاء هذا الكتاب الذي يضم بين دفتيه ثلاثة وعشرين فصلاً، يبدؤها بالماء ثم المكونات الأساسية للغذاء ولهضمه مع التفصيل في طرق حفظه وتصنيعه والمضافات إليه. حتى كاد هذا الكتاب أن يكون موسوعة للغذاء والتغذية. وقد تعرض المعلومات الصحية الموثوقة بدقة وإيجاز مع الاستعانة بعدد ضخم من الأشكال والصور والجداول والصيغ الكيميائية الشهيرة لبعض المكونات الهامة في التغذية وفي الصناعات الغذائية.

أمل أن يستفيد أبناؤنا طلبة كليات الطب والعلوم الصحية، والعاملون في الصناعات الغذائية من هذا الكتاب، وأن يضعوا ما جاء فيه موضع الاستعمال والاستفادة.

والله في عون العبد ما دام العبد في عون أخيه.

التصدير

يسر المركز العربي للتعريب والترجمة والتأليف والنشر بدمشق التابع للمنظمة العربية للتربية والثقافة والعلوم أن يرفد المكتبة العربية بمرجع هام في "كيمياء الغذاء" لمؤلفيه H.-D. Belitz, W. Grosch, P. Schieberle.

ولا يخفى على أحد الدور البالغ الأهمية للغذاء في حياة الأمم شعباً وأفراداً. وبسبب هذه الأهمية البالغة للغذاء في حياة البشر فقد أولى العلماء حيزاً كبيراً من اهتمامهم بالموضوعات المتعلقة بالغذاء وكان لموضوع كيمياء الغذاء الاهتمام الواسع، تناولته كتب كثيرة متنوعة وفي مقدمتها هذا الكتاب الذي نقدمه للقراء، فقد تناول مؤلفوه موضوع كيمياء الغذاء بدراسة دقيقة معمقة تشرح مكونات الغذاء الأساسية من سكريات وشحوم وبروتينات، ودرس معظم المواد الغذائية من حبوب وخضار وفاكهة وحليب ومشتقاته ولحوم وأسماك وما يتصل بها، ونظر في أهم الإضافات الغذائية والمواد التي تلوث الغذاء، فجاء الكتاب جامعاً مانعاً بفضل المعرفة الموسوعية لمؤلفيه في موضوعه، وعمق في سر غور تأثيرات المعاملات الصناعية التي تتعرض لها الأغذية، ودقة في عرض التفاعلات الكيميائية و الكثرة البالغة للمعادلات الكيميائية والمركبات المختلفة بصيغها المتنوعة وكفاءتهم في إحكام الصياغة مما جعل الكتاب كترأثميناً بمحتواه العلمي الدقيق وتفسيراته الكيميائية الصائبة.

لقد قامت لجنة من الأساتذة المختصين في تعريب هذا الكتاب بكل دقة وأمانة متخيرين أبلغ العبارات وأدق المصطلحات العلمية. وبذل قسم الإخراج في المركز جهوداً كبيرة لتأتي النسخة العربية مماثلة إلى حد المطابقة للنسخة الإنجليزية فالشكر الجزيل للجميع وجزاهم الله خيراً .

ويحذونا الأمل أن يُثري هذا الكتاب المكتبة العلمية العربية بمرجع هام تفتقد إليه ليكون عوناً لطلبة الجامعات والباحثين في كيمياء الغذاء.

والله ولي التوفيق

مدير المركز العربي

للتعريب والتأليف والترجمة والنشر

أ.د. زيد العساف

الفهرس

V	المقدمة
1	0. الماء
1	1.0 تمهيد
1	2.0 البنية
1	1.2.0 جزئ الماء
3	2.2.0 الماء السائل والجليد
4	3.0 التأثير في العمر التخزيني
4	1.3.0 النشاط المائي
6	2.3.0 النشاط المائي كمُشعر
6	3.3.0 تحول الطور للأغذية التي تحتوي على الماء
9	4.3.0 معادلة WLF
10	5.3.0 الاستنتاج
10	4.0 المراجع
11	1. الأحماض الأمينية، البيبتيدات، البروتينات
11	1.1 تمهيد
12	2.1 الأحماض الأمينية
12	1.2.1 الملاحظات العامة
12	2.2.1 التصنيف، الاكتشاف والوجود
12	1.2.2.1 التصنيف
14	2.2.2.1 الاكتشاف والوجود
16	3.2.1 الخواص الفيزيائية
16	1.3.2.1 التفارق
18	2.3.2.1 التهايق والنشاط الضوئي
20	3.3.2.1 الذوبان
21	4.3.2.1 امتصاص الأشعة فوق البنفسجية
22	4.2.1 التفاعلات الكيميائية
22	1.4.2.1 أسترة مجموعة الكربوكسيل
23	2.4.2.1 تفاعلات مجموعات الأمينو
23	1.2.4.2.1 الأسيلة
26	2.2.4.2.1 الألكلة والأريلة
29	3.2.4.2.1 مشتقات الكربامويل والثيوكربامويل
31	4.2.4.2.1 التفاعلات مع مركبات الكربونيل

32 3.4.2.1 التفاعلات التي تكتنف مجموعات وظيفية أخرى
32 1.3.4.2.1 الليزين
33 2.3.4.2.1 الأرجينين
33 3.3.4.2.1 حمض الأسباريك وحمض الغلوتاميك
34 4.3.4.2.1 السيرين والثريونين
34 5.3.4.2.1 السيستئين والسيستين
35 6.3.4.2.1 الميثيونين
35 7.3.4.2.1 الثيروزين
35 4.4.2.1 تفاعلات الحموض الأمينية بدرجات الحرارة المرتفعة
36 1.4.4.2.1 الأكريلاميد
37 2.4.4.2.1 المركبات المطفرة متغايرة الحلقة
40 5.2.1 الحموض الأمينية التخليقية المستخدمة لزيادة القيمة البيولوجية للغذاء (إغناء الطعام)
43 1.5.2.1 حمض الغلوتاميك
44 2.5.2.1 حمض الأسبارتيك
44 3.5.2.1 الليزين
45 4.5.2.1 الميثيونين
45 5.5.2.1 الفينيل آلانين
46 6.5.2.1 الثريونين
46 7.5.2.1 التريبتوفان
46 6.2.1 الخواص الحسية
48 3.1 الببتيدات
48 1.3.1 الملاحظات العامة والتسمية
49 2.3.1 الخواص الفيزيائية
49 1.2.3.1 التفارق/التفكك
49 3.3.1 الخواص الحسية
52 4.3.1 الببتيدات إفرادياً
52 1.4.3.1 الغلوتاتيون
53 2.4.3.1 الكارنوزين والأنسيرين والبالينين
53 3.4.3.1 النيسين
54 4.4.3.1 ببتيدات الليزين
55 5.4.3.1 الببتيدات الأخرى
55 4.1 البروتينات
56 1.4.1 تتابع (تسلسل) الحموض الأمينية
56 1.1.4.1 تركيب الحموض الأمينية ووحيداتها
57 2.1.4.1 المجموعات المطرفية
58 3.1.4.1 الحلمهة الجزئية

60	4.1.4.1 تحليل التسلسل
64	5.1.4.1 اشتقاق تسلسل الحمض الأميني من تسلسل نوكلويد المورثة المرمة
64	1.2.4.1 سلاسل الببتيد الممتدة
66	2.2.4.1 البنية الثانوية (عناصر البنية النظامية)
67	1.2.2.4.1 الصحيفة البيتا
69	2.2.2.4.1 البنى الحلزونية
70	3.2.2.4.1 اللفات العكسية
71	4.2.2.4.1 البنى الثانوية جداً
71	3.2.4.1 البنى الثالثة والرابعة
71	1.3.2.4.1 البروتينات الليفية
71	2.3.2.4.1 البروتينات الكروية
75	3.3.2.4.1 اعتلال الدماغ الاسفنجي البقري
75	4.3.2.4.1 البنى الرباعية
75	4.2.4.1 التمسح
78	3.4.1 الخواص الفيزيائية
78	1.3.4.1 التفكك
81	2.3.4.1 النشاط الضوئي
81	3.3.4.1 الذوبان والتميه وقدرة التورم (الانتفاخ)
82	4.3.4.1 تكوين الرغوة وتثبيتها
83	5.3.4.1 تكوين الهلامة
84	6.3.4.1 التأثير الاستحلابي
85	4.4.1 التفاعلات الكيميائية
85	1.4.4.1 ثمالة الليزين
85	1.1.4.4.1 التفاعلات التي تستبقي الشحنة الموجبة
86	2.1.4.4.1 التفاعلات التي تؤدي إلى فقدان الشحنة الموجبة
87	3.1.4.4.1 التفاعلات المؤدية إلى الشحنة السالبة
87	4.1.4.4.1 التفاعلات العكوسة
88	2.4.4.1 ثمالة الأرجينين
89	3.4.4.1 ثمالات حمض الغلوتاميك وحمض الأسبارتيك
89	4.4.4.1 ثمالة السيستين
90	5.4.4.1 ثمالة السيستئين
92	6.4.4.1 ثمالة الميثيونين
92	7.4.4.1 ثمالة الهيستيدين
93	8.4.4.1 ثمالة التريبتوفان
93	9.4.4.1 ثمالة الثيروزين
94	10.4.4.1 الكواشف ثنائية الوظيفة

94	11.4.4.1 التفاعلات المكنفة في تصنيع الأغذية
100	5.4.1 التفاعلات المحفزة بالإنزيمات
100	1.5.4.1 تمهيد
101	2.5.4.1 الإنزيمات الحالّة للبروتين
102	1.2.5.4.1 إنزيمات الببتيداز الداخلية للسيرين
102	2.2.5.4.1 إنزيمات الببتيداز الداخلية للسيستين
105	3.2.5.4.1 إنزيمات الببتيداز الفلزّية
105	4.2.5.4.1 إنزيمات الببتيداز الداخلية للأسبارتيك
106	6.4.1 التفاعلات الكيميائية والإنزيمية الهامة في تصنيع الأغذية
106	1.6.4.1 تمهيد
108	2.6.4.1 التحوير الكيميائي
108	1.2.6.4.1 الأسيلة
111	2.2.6.4.1 الألكلة
112	3.2.6.4.1 تفاعلات الخزلدة المكنفة على السيستين والسيستين
112	3.6.4.1 التعديل الإنزيمي
112	1.3.6.4.1 نزع الفسفات
113	2.3.6.4.1 تفاعل البلاستين
118	3.3.6.4.1 الارتباط المتصالب
119	7.4.1 البروتينات النسيجية
119	1.7.4.1 تمهيد
119	2.7.4.1 مادة البدء
120	3.7.4.1 التنسيج
120	1.3.7.4.1 عملية الغزل
120	2.3.7.4.1 عملية البثق/القذف
121	5.1 المراجع
125	2. الإنزيمات
125	1.2 تمهيد
125	2.2 الملاحظات العامة، الغزل والتسمية
125	1.2.2 التحفيز
126	2.2.2 النوعية
127	1.2.2.2 نوعية الركازة
127	2.2.2.2 نوعية التفاعل
128	3.2.2 البنية
128	4.2.2 الغزل والتنقية
129	5.2.2 الأشكال العديدة للإنزيمات
130	6.2.2 التسمية

131	7.2.2 وحدات النشاط
131	3.2 التماثل الإنزيمية
132	1.3.2 تماثل الركازات
132	1.1.3.2 ثنائي نوكلئوتيد الأدينين والنيكوتيناميد
135	2.1.3.2 الأدينوزين ثلاثي الفسفات
136	2.3.2 المجموعات البديلة/الضميمة
136	1.2.3.2 الفلافينات
137	2.2.3.2 الهيمين
138	3.2.3.2 فسفات البيريديكسال
139	3.3.2 الأيونات الفلزية (المعدنية)
139	1.3.3.2 المغنزيوم والكالسيوم والزنك
140	2.3.2.2 الحديد والنحاس والمولبيدينوم
142	4.2 نظرية تحفيز الإنزيم
142	1.4.2 المقر الفعّال
142	1.1.4.2 موضع المقر الفعّال
144	2.2.4.2 ارتباط الركازة
144	1.2.2.4.2 النوعية الفراغية
146	2.2.2.4.2 فرضية القفل والمفتاح
147	3.2.2.4.2 طراز التطابق المُحرّض
148	2.4.2 أسباب النشاط التحفيزي
148	1.2.4.2 التأثيرات التحسيسية – تأثيرات التوجه
149	2.2.4.2 التميم النبوي لحالة التحوّل
150	3.2.4.2 تأثير الاعتلاج
151	4.2.4.2 التحفيز العام الحمض – الأساس
152	5.2.4.2 التحفيز التساهمي
156	3.4.2 ملاحظات حتمية
156	5.2 حرّاتك التفاعلات المحفّزة بالإنزيم
157	1.5.2 تأثير تركيز الركازة
157	1.1.5.2 تفاعلات الركازة المفردة
157	1.1.1.5.2 معادلة <i>Menten- Michaelis</i>
160	2.1.1.5.2 تعين V و K_m
162	2.1.5.2 التفاعلات بوجود ركازتين
162	1.2.1.5.2 ترتيب ارتباط الركازة
163	2.2.1.5.2 معادلات السرعة للتفاعل ذي الركازتين
165	3.1.5.2 الإنزيمات التفارغية
167	2.5.2 تأثير المثبطات

168	1.2.5.2 التثبيط غير العكوس
169	2.2.5.2 التثبيط العكوس
169	1.2.2.5.2 التثبيط التنافسي
169	2.2.2.5.2 التثبيط غير التنافسي
170	3.2.2.5.2 المثبط اللاتنافسي
171	3.5.2 تأثير الباهاء على نشاط الإنزيم
173	4.5.2 تأثير درجة الحرارة
174	1.4.5.2 التأثيرات المعتمدة على الزمن
174	2.4.5.2 التأثيرات المعتمدة على درجة الحرارة
177	3.4.5.2 درجة الحرارة المثلى
179	4.4.5.2 الثبات الحراري
181	5.5.2 تأثير الضغط
182	6.5.2 تأثير الماء
183	6.2 التحليل الإنزيمي
183	1.6.2 تعيين الركازة
183	1.1.6.2 المبادئ
185	2.1.6.2 طريقة نقطة النهاية
186	3.1.6.2 الطريقة الحرائكية
186	2.6.2 تعيين نشاط الإنزيم
187	3.6.2 المقايسة المناعية للإنزيم
189	4.6.2 تفاعل سلسلة البوليميراز
190	1.4.6.2 مبادئ تفاعل سلسلة البوليميراز
191	2.4.6.2 الأمثلة
191	1.2.4.6.2 إضافة فول الصويا
191	2.2.4.6.2 فول الصويا المعدل وراثياً
192	3.2.4.6.2 البندورة المعدلة وراثياً
192	4.2.4.6.2 تفريق الأنواع
192	7.2 استخدام الإنزيم في تصنيع الأغذية
192	1.7.2 مستحضرات الإنزيمات التكنيكية
192	1.1.7.2 الإنتاج
195	2.1.7.2 الإنزيمات المثبتة
195	1.2.1.7.2 ربط الإنزيمات
195	2.2.1.7.2 إنفخاخ الإنزيم
195	3.2.1.7.2 الإنزيمات المرتبطة تصالياً
195	4.2.1.7.2 الخواص
197	2.7.2 الإنزيمات الفردية

197	1.2.7.2 إنزيمات الخزلدة
197	1.1.2.7.2 إكسيداز الغلوكوز
197	2.1.2.7.2 الكاتالاز
197	3.1.2.7.2 الليبوكسيناز
198	4.1.2.7.2 نازعة هيدروجين الألدهيد
198	5.1.2.7.2 نازعة هيدروجين البوتان ديول
198	2.2.7.2 إنزيمات الهيدرولاز
198	1.2.2.7.2 إنزيمات البيتايداز
200	2.2.2.7.2 إنزيمات الأميلاز الألفا والبيتا
200	3.2.2.7.2 الغلوكان-4,1- α -D-غلوكوزيداز
201	4.2.2.7.2 البولولاناز (إيزوأميلاز)
201	5.2.2.7.2 الغلوكاناز- β -D-3,3(4)-الداخلية
201	6.2.2.7.2 الغالاكتوزيداز- α -D
202	7.2.2.7.2 الغالاكتوزيداز- β -D (اللاكتاز)
202	8.2.2.7.2 الفركتوفورانوزيداز- β -D (إنفرتاز)
202	9.2.2.7.2 الرامنوزيداز- α -L
202	10.2.2.7.2 إنزيمات السلولاز والهيميسيلولاز
202	11.2.2.7.2 الليوزيم
203	12.2.2.7.2 ثيوغليكوزيداز
203	13.2.2.7.2 الإنزيمات الحالة الليكتين
203	14.2.2.7.2 إنزيمات الليباز
204	15.2.2.7.2 إنزيمات التاناز
204	3.2.7.2 إنزيمات المصاغة
204	4.2.7.2 إنزيمات الترانسفيراز
205	8.2 المراجع
207	3. الشحوم
207	1.3 مقدمة
208	2.3 الحموض الدهنية
208	1.2.3 التسمية والتصنيف
209	1.1.2.3 الحموض الدهنية المشبعة
210	2.1.2.3 الحموض الدهنية غير المشبعة
214	3.1.2.3 الحموض الدهنية البديلة
215	2.2.3 الخواص الفيزيائية
215	1.2.2.3 مجموعة الكربوكسيل
215	2.2.2.3 البنية البلورية، ونقط الانصهار
217	3.2.2.3 معقدات اليوريا

218	4.2.2.3 الذوبانية
218	5.2.2.3 امتصاص الأشعة فوق البنفسجية
219	3.2.3 الخواص الكيميائية
219	1.3.2.3 متيئة مجموعات الكربوكسيل
219	2.3.2.3 تفاعلات الحموض الدهنية غير المشبعة
219	1.2.3.2.3 تفاعلات إضافة الهالوجينات
220	2.2.3.2.3 تحويل حمض دهني طراز ايزولين إلى حمض دهني مقرون
220	3.2.3.2.3 تشكيل معقدات- π مع أيونات Ag^+
220	4.2.3.2.3 الهدرجة
221	4.2.3 الاصطناع الحيوي للحموض الدهنية غير المشبعة
222	3.3 أسيل غليسيرول
222	1.3.3 ثلاثي أسيل غليسيرول (TG)
222	1.1.3.3 التسمية و التصنيف، والقيمة الحرارية
223	2.1.3.3 خواص الانصهار
225	3.1.3.3 الخواص الكيميائية
226	4.1.3.3 تعيين البنية
231	5.1.3.3 الاصطناع الحيوي
232	2.3.3 أحادي وثنائي أسيل غليسيرول (MG, DG)
232	1.2.3.3 حدودها وإنتاجها
232	2.2.3.3 الخواص الفيزيائية
233	4.3 الشحوم الفوسفورية والشحوم السكرية
233	1.4.3 أصنافها
233	1.1.4.3 مشتقات الفوسفاتيديل
235	2.1.4.3 غليسرولغلايكوليبيدات (الشحوم الغليسيرية السكرية)
236	3.1.4.3 سفينكوليبيدات (شحوم سفينكو)
237	2.4.3 التحليل
237	1.2.4.3 الاستخلاص، ونزع الجزء اللاشحي
238	2.2.4.3 فصل وتمييز أصناف المكونات
238	3.2.4.3 تحليل مكونات الشحوم
239	5.3 البروتينات الشحمية، الأغشية
239	1.5.3 البروتينات الشحمية (ليوبروتينات)
239	1.1.5.3 التعريف
240	2.1.5.3 التصنيف
241	2.5.3 اكتناف الشحوم في تشكيل الأغشية البيولوجية
242	6.3 شحوم ديول، الكحولات العليا، الشموع والكيوتين
242	1.6.3 شحوم ديول

242	2.6.3 الكحوليات العليا ومشتقاتها
242	1.2.6.3 الشموع
243	2.2.6.3 شحوم الألكوكسي
243	3.6.3 الكوتين
244	7.3 تغيرات شحوم الأسيل الغذاء
244	1.7.3 الحلمة الإنزيمية
245	1.1.7.3 هيدرولازات ثلاثي اسيل غليسيرول (الليازات)
247	2.1.7.3 هيدرولازات الشحوم القطبية
247	1.2.1.7.3 فوسفوليپازات
248	2.2.1.7.3 غلايكوليبيد هيدرولازات
248	2.7.3 فوق أكسدة شحوم الأسيل غير المشبعة
249	1.2.7.3 الأكسدة التلقائية
249	1.1.2.7.3 الخطوات الأساسية في الأكسدة التلقائية
251	2.1.2.7.3 أحادي هيدروبيروكسيدات
254	3.1.2.7.3 هيدروبيروكسيد-إبي ديوكسيدات (فوق ثنائي الأكسيد)
255	4.1.2.7.3 ابتداء التفاعل السلسلي الجذري
256	5.1.2.7.3 الأكسدة الضوئية
259	6.1.2.7.3 أيونات المعادن الثقيلة
260	7.1.2.7.3 تخفيز الهيم
261	8.1.2.7.3 الأكسجين المنشط
263	9.1.2.7.3 منتجات ثانوية
269	2.2.7.3 ليوأوكسيجيناز: وجودها وخصائصها
271	3.2.7.3 التدرج الإنزيمي للهيدروبيروكسيدات
273	4.2.7.3 تأثيرات البروتين - هيدروبيروكسيد
273	1.4.2.7.3 المنتجات الناتجة من هيدروكسيدات
275	2.4.2.7.3 معقدات بروتين-شحوم
276	3.4.2.7.3 تغيرات البروتين
277	4.4.2.7.3 تفكك الحموض الأمينية
278	3.7.3 تثبيط فوق أكسدة الشحوم
278	1.3.7.3 نشاط مضادات الأكسدة
279	2.3.7.3 مضادات الأكسدة في الأغذية
279	1.2.3.7.3 مضادات الأكسدة الطبيعية
282	2.2.3.7.3 مضادات الأكسدة الصناعية (التخليقية)
284	3.2.3.7.3 المؤازرات
285	4.2.3.7.3 التأثير الداعم للأكسدة
285	4.7.3 تسخين الدهن أو الزيت (القلي العميق)

287 الأوكسدة التلقائية لشحوم الأسيل المشبعة	1.4.7.3
289 البلمرة	2.4.7.3
291 التحلل بالإشعاع	5.7.3
292 التدرك الميكروبي لشحوم الأسيل إلى ميتيل كيتونات	6.7.3
294 المقومات غير قابلة للتصين	8.3
294 هيدروكربونات (الفحوم الهيدروجينية)	1.8.3
294 الستيرويدات	2.8.3
295 البنية والتسمية	1.2.8.3
295 ستيرويدات الأغذية الحيوانية	2.2.8.3
295 كولستيرول	1.2.2.8.3
297 فيتامين D	2.2.2.8.3
297 الستيرويدات النباتية	3.2.8.3
299 ديسميتيل ستيروولات	1.3.2.8.3
300 ميتيل وثنائي ميتيل ستيروولات	2.3.2.8.3
302 التحليل	4.2.8.3
303 توكوفيرولات وتوكوثلاثي اينولات	3.8.3
303 البنية والأهمية	1.3.8.3
305 التحليل	2.3.8.3
305 أشباه الكروتين	4.8.3
306 البنية الكيميائية، وجودها	1.4.8.3
307 الكروتينات	1.1.4.8.3
308 أكسانتوفيلات	2.1.4.8.3
310 الخصائص الفيزيائية	2.4.8.3
312 الخصائص الكيميائية	3.4.8.3
313 طلائع مركبات الراحة	4.4.8.3
314 استعمال أشباه الكاروتين في تصنيع الأغذية	5.4.8.3
315 المستخلصات النباتية	1.5.4.8.3
315 المركبات الفردية	2.5.4.8.3
315 التحليل	6.4.8.3
316 9.3 المراجع	
319 4. الكربوهيدرات/ السكريات	
319 المقدمة	1.4
320 أحاديات السكاريد	2.4
320 البنية والتسمية	1.2.4
320 التسمية	1.1.2.4
321 التهاؤ (التوضع الفراغي)	2.1.2.4

327 3.1.2.4 الهبة
331 2.2.4 الخواص الفيزيائية
331 1.2.2.4 الاسترطاب والانحلالية
331 2.2.2.4 الدوران الضوئي - التدوير المتبدل
332 3.2.4 الخواص الحسية
336 4.2.4 التفاعلات الكيميائية والمشتقات
336 1.4.2.4 الإرجاع إلى سكريات كحولية
337 2.4.2.4 التأكسد إلى الحموض الألدونية والحموض ثنائية الكربوكسيل والحموض الأورونية
339 3.4.2.4 التفاعلات بوجود الحموض والقلويات
339 1.3.4.2.4 التفاعلات في أوساط حمضية قوية
342 2.3.4.2.4 التفاعلات في محاليل قلوية قلوية
346 3.3.4.2.4 الكرملة
346 4.4.2.4 التفاعلات مع مركبات أمينية (تفاعل ميار)
347 1.4.4.2.4 المرحلة الأولى من تفاعل
349 2.4.4.2.4 تشكيل الأوزونات منقوصة الأكسجين
350 3.4.4.2.4 المنتجات الثانوية من 3-أوزونات منقوصة الأكسجين
353 4.4.4.2.4 المنتجات الثانوية لـ 1-أوزونات منقوصة الأكسجين
357 5.4.4.2.4 المنتجات الثانوية من 4-أوزونات منقوصة الأكسجين
359 6.4.4.2.4 تفاعلات أكسدة-إرجاع
360 7.4.4.2.4 تفاعل ستريكر
361 8.4.4.2.4 تشكل المركبات الملونة
363 9.4.4.2.4 تعديلات البروتين
367 10.4.4.2.4 تثبيط تفاعل ميار
368 5.4.2.4 تفاعلات مع المركبات الهيدروكسيلية (O-غلو كوزيدات)
370 6.4.2.4 الاسترات
371 7.4.2.4 الأيترات
372 8.4.2.4 انشطار الغليكولات
372 3.4 قليلات السكريد
372 1.3.4 البنية والتسمية
375 2.3.4 الخصائص والتفاعلات
378 4.4 عديدات السكريد
378 1.4.4 التصنيف، البنية
378 2.4.4 الهبة
378 1.2.4.4 انبساط أو امتداد هيئات نوع الشريط
380 2.2.4.4 هيئة نمط-الحلزون المجوف
380 3.2.4.4 هيئة نمط المجعدة

381 4.2.4.4 هيئة ذات مفصل-مُقلقل
381 5.2.4.4 هيئات الغليكانات غير المتجانسة
381 6.2.4.4 تأثير داخل السلسلة
383 3.4.4 الصفات المميزة/ الخصائص
383 1.3.4.4 ملاحظات عامة
384 2.3.4.4 عديد السكاريد الخطية التامة
385 3.3.4.4 عديد السكاريد المتفرعة
385 4.3.4.4 عديد السكاريد المتفرعة الخطية
385 5.3.4.4 عديد السكاريد ذات مجموعات الكربوكسيل
386 6.3.4.4 عديد السكاريد ذات مجموعات حمضية قوية
386 7.3.4.4 عديد السكاريد المعدلة
386 1.7.3.4.4 الاشتقاق بأبدال معتدلة
386 2.7.3.4.4 الاشتقاق بأبدال حمضية
386 4.4.4 عديد السكاريدات الفردية
386 1.4.4.4 الآغار
386 1.1.4.4.4 الحدوث/ العزل
386 2.1.4.4.4 البنية، الخصائص
387 3.1.4.4.4 الاستعمال
387 2.4.4.4 الألجينات
387 1.2.4.4.4 الحدوث/العزل
387 2.2.4.4.4 البنية، الخصائص
389 3.2.4.4.4 المشتقات
389 4.2.4.4.4 الاستعمال
389 3.4.4.4 الكاراجينات
389 1.3.4.4.4 الحدوث/العزل
389 2.3.4.4.4 البنية، الخصائص
392 3.3.4.4.4 الاستعمال
392 4.4.4.4 فورسلاران
392 1.4.4.4.4 الحدوث، العزل
392 2.4.4.4.4 البنية، والخصائص
393 3.4.4.4.4 الاستعمال
393 5.4.4.4 الصمغ العربي
393 1.5.4.4.4 الحدوث، العزل
393 2.5.4.4.4 البنية، الخصائص
395 3.5.4.4.4 الاستعمال
395 6.4.4.4 صمغ غاتي

395	الحدوث 1.6.4.4.4
395	البنية، الخصائص 2.6.4.4.4
395	الاستعمال 3.6.4.4.4
396	صمغ الكُثراء 7.4.4.4
396	الحدوث 1.7.4.4.4
396	البنية، الخصائص 2.7.4.4.4
396	الاستعمال 3.7.4.4.4
397	صمغ الكارايا 8.4.4.4
397	الحدوث 1.8.4.4.4
397	البنية، الخصائص 2.8.4.4.4
398	الاستعمال 3.8.4.4.4
398	صمغ الغواران 9.4.4.4
398	الحدوث، العزل 1.9.4.4.4
398	البنية، الخصائص 2.9.4.4.4
399	الاستعمال 3.9.4.4.4
399	صمغ حبة الخرنوب 10.4.4.4
399	الحدوث، العزل 1.10.4.4.4
399	البنية، الخصائص 2.10.4.4.4
399	الاستعمال 3.10.4.4.4
399	دقيق التمر هندي 11.4.4.4
399	الحدوث، العزل 1.11.4.4.4
399	البنية، الخصائص 2.11.4.4.4
400	الاستعمال 3.11.4.4.4
400	أراينو غالاكتان من الصنوبر 12.4.4.4
400	الحدوث، العزل 1.12.4.4.4
400	البنية، الخصائص 2.12.4.4.4
401	الاستعمال 3.12.4.4.4
401	البكتين 13.4.4.4
401	الحدوث، العزل 1.13.4.4.4
401	البنية، الخصائص 2.13.4.4.4
402	الاستعمال 3.13.4.4.4
403	النشا 14.4.4.4
403	الحدوث والعزل 1.14.4.4.4
404	بنية وخصائص حبيبات النشا 2.14.4.4.4
411	بنية وخصائص الأميلوز 3.14.4.4.4
414	بنية وخصائص أميلوبكتين 4.14.4.4.4

415 الاستعمال 5.14.4.4.4
416 النشا المقاوم 6.14.4.4.4
417 أنواع النشا المعدلة 15.4.4.4.4
417 أنواع النشا المتضررة ميكانيكياً 1.15.4.4.4
417 أنواع النشا المنبتق 2.15.4.4.4
417 الدكستريانات 3.15.4.4.4
417 النشا المهلم مسبقاً 4.15.4.4.4
418 النشا المغلي - الرقيق 5.15.4.4.4
418 اتيرات النشا 6.15.4.4.4
418 استرات النشا 7.15.4.4.4
419 أنواع النشا المرتبطة عرضياً 8.15.4.4.4
419 أنواع النشا المؤكسدة 9.15.4.4.4
420 السللوز 16.4.4.4.4
420 الحدوث، العزل 1.16.4.4.4
420 البنية، الخصائص 2.16.4.4.4
421 الاستعمال 3.16.4.4.4
421 مشتقات السللوز 17.4.4.4.4
421 ألكيل السللوز، هيدروكسي ألكيل السللوز 1.17.4.4.4
423 كربوكسي ميثيل سللوز 2.17.4.4.4
423 هيميسيلولوزات 18.4.4.4.4
423 صمغ الزانثان 19.4.4.4.4
423 الحدوث، العزل 1.19.4.4.4
424 البنية، الخصائص 2.19.4.4.4
424 الاستعمال 3.19.4.4.4
425 سكليروغلوكان: الغلوكان الصلب 20.4.4.4.4
425 الحدوث، العزل 1.20.4.4.4
425 البنية، الخصائص 2.20.4.4.4
425 الاستعمال 3.20.4.4.4
425 الدكستران 21.4.4.4.4
425 الحدوث 1.21.4.4.4
425 البنية، الخصائص 2.21.4.4.4
426 الاستعمال 3.21.4.4.4
426 اينولين وقليل الفركتوز 22.4.4.4.4
426 الحدوث 1.22.4.4.4
426 البنية 2.22.4.4.4
426 الاستعمال 3.22.4.4.4

426	23.4.4.4	عديد فينيل بيروليدون
426	1.23.4.4.4	البنية، الخصائص
427	2.23.4.4.4	الاستعمال
427	5.4.4	التدرك الإنزيمي لعديدات السكاريد
427	1.5.4.4	الأميلاز
427	1.1.5.4.4	α-أميلاز
427	2.1.5.4.4	β-أميلاز
427	3.1.5.4.4	D-α-4,1-غلو كوزيداز (غلو كوأميلاز)
428	4.1.5.4.4	α-دكسترين إندو-1,6-α-غلو كوزيداز (بولولاناز)
428	2.5.4.4	الإنزيمات الحاملة للبكتين
429	3.5.4.4	إنزيمات سلولاز/سلولازات
429	4.5.4.4	إندو-3,1-(4)-β-غلو كاناز
429	5.5.4.4	إنزيمات هيمسيلولاز/هيميسيلولازات
430	6.4.4	تحليل عديدات السكاريد
430	1.6.4.4	عوامل التخانة
430	2.6.4.4	الألياف الغذائية
431	5.4	المراجع
435	5.5	مركبات الرائحة
435	1.5	تمهيد
435	1.1.5	وصف المفهوم
435	2.1.5	تأثير مركبات الرائحة الطبيعية
436	3.1.5	قيمة العتبة
438	4.1.5	قيمة الرائحة
439	5.1.5	النكهات الرديئة، فساد الطعام
441	2.5	تحليل الرائحة
441	1.2.5	عزل مركبات الرائحة
443	1.1.2.5	التقطير، الاستخلاص
445	2.1.2.5	الاستخلاص بالغاز
445	3.1.2.5	التحليل بالفراغ الرأسي
446	2.2.5	مواضيع وثيقة الصلة بالنواحي الحسية
447	1.2.2.5	تحليل التخفيف لخلاصة الرائحة
448	2.2.2.5	الاستشراب الغازي بتقانة الفراغ الرأسي المدمجة مع مقياس الشم
450	3.2.5	الإغناء
452	4.2.5	البنية الكيميائية
452	5.2.5	التحليل الانتقائي التخايلي
454	6.2.5	التحليل الكمي، قيم الرائحة

454	1.6.2.5 التحليل بالتخفيف النظائري
455	2.6.2.5 قيم الرائحة
456	7.2.5 طراز الرائحة، تجارب الحذف
458	3.5 مركبات الرائحة الإفرادية
458	1.3.5 التفاعلات اللاإنزيمية
459	1.1.3.5 مركبات الكربونيل
459	2.1.3.5 البيرانون
460	3.1.3.5 مركبات الفورانون
462	4.1.3.5 الثيولات، تيولايترات، ثنائي وثلاثي السولفيدات
467	5.1.3.5 مركبات التيازول
469	6.1.3.5 مركبات البيروول والبيريدين
473	7.1.3.5 مركبات البيرازين
474	8.1.3.5 الأمينات
476	9.1.3.5 الفينولات
476	2.3.5 التفاعلات الإنزيمية
477	1.2.3.5 المركبات الكربونيلية، الكحولات
481	2.2.3.5 الهدروكربونيات، الاسترات
482	3.2.3.5 اللاكتونات
485	4.2.3.5 التربينات
489	5.2.3.5 مركبات الكبريت الطيارة
491	6.2.3.5 البيرازين
492	7.2.3.5 السكاتول وبارا الكريزول
493	4.5 التآثرات مع مكونات الطعام الأخرى
494	1.4.3 الشحميات
495	2.4.5 البروتينات، عديد السكاريد
498	5.5 المنكهات الطبيعية والتركيبية
498	1.5.5 المواد الأولية للرُوح (إسانس)
499	1.1.5.5 الزيوت العطرية
499	2.1.5.5 المُطَلَقَات، المُخْلَصَات
499	3.1.5.5 القُطارات
500	4.1.5.5 مركبات الرائحة الجرثومية
500	5.1.5.5 مركبات الرائحة الطبيعية الصناعية
501	6.1.5.5 مركبات الرائحة الصناعية
501	2.5.5 "الرُوح" الايسانسات
501	3.5.5 مركبات الرائحة من الطلائع
502	4.5.5 ثبات مركبات الرائحة

504	5.5.5 تَمَحْفُظُ مركبات الرائحة
504	6.5 العلاقة بين البنية والرائحة
504	1.6.5 المظاهر العامة
505	2.6.5 المركبات الكربونيلية
506	3.6.5 ألكيل البيرازين
507	7.5 المراجع
509	6. الفيتامينات
509	1.6 مقدمة
510	2.6 الفيتامينات الذوابة في الدهون
510	1.2.6 ريتينول (فيتامين A)
510	1.1.2.6 الدور البيولوجي
512	2.1.2.6 الاحتياجات، الحدوث
512	3.1.2.6 الثبات، التدرك
512	2.2.6 كالسيفيرول (فيتامين D)
512	1.2.2.6 الدور البيولوجي
513	2.2.2.6 الاحتياجات، الحدوث
514	3.2.2.6 الثبات، التدرك
514	3.2.6 α -توكوفيرول (فيتامين E)
514	1.3.2.6 الدور البيولوجي
514	2.3.2.6 الاحتياجات، الحدوث
515	3.3.2.6 الثبات، التدرك
515	4.2.6 فيتوميناديون (فيتامين K ₁ فيللو كوينون)
515	1.4.2.6 الدور البيولوجي
516	2.4.2.6 الاحتياجات، الحدوث
516	3.4.2.6 الثبات، التدرك
519	3.6 الفيتامينات الذوابة في الماء
519	1.3.6 ثيامين (فيتامين B ₁)
519	1.1.3.6 الدور البيولوجي
519	2.1.3.6 الاحتياجات، الحدوث
519	3.1.3.6 الثبات، التدرك
521	2.3.6 رايوفلافين (فيتامين B ₂)
521	1.2.3.6 الدور البيولوجي
521	2.2.3.6 الاحتياجات، الحدوث
522	3.2.3.6 الثبات، التدرك
522	3.3.6 بيرووكسين (بيرووكسال، فيتامين B ₆)
522	1.3.3.6 الدور البيولوجي

522	2.3.3.6 الاحتياجات، الحدوث
522	3.3.3.6 الثبات، التدرک
523	4.3.6 نيكوتيناميد (نياسين)
523	1.4.3.6 الدور البيولوجي
523	2.4.3.6 الاحتياجات، الحدوث
523	3.4.3.6 الثبات، التدرک
523	5.3.6 حمض بانتوثينيك
523	1.5.3.6 الدور البيولوجي
524	2.5.3.6 الاحتياجات، الحدوث
524	3.5.3.6 الثبات، التدرک
524	6.3.6 البيوتين
524	1.6.3.6 الدور البيولوجي
524	2.6.3.6 الاحتياجات، الحدوث
524	3.6.3.6 الثبات، التدرک
524	7.3.6 حمض فوليك
524	1.7.3.6 الدور البيولوجي
525	2.7.3.6 الاحتياجات، الحدوث
525	3.7.3.6 الثبات، التدرک
525	8.3.6 سيانو كوبالامين (فيتامين B ₁₂)
525	1.8.3.6 الدور البيولوجي
526	2.8.3.6 الاحتياجات، الحدوث
526	3.8.3.6 الثبات، التدرک
527	9.3.6 L-حمض الأسكوربيك (فيتامين C)
527	1.9.3.6 الدور البيولوجي
527	2.9.3.6 الاحتياجات، الحدوث
527	3.9.3.6 الثبات، التدرک
530	4.6 المراجع
531	7. المعادن
531	1.7 مقدمة
534	2.7 العناصر الرئيسية
534	1.2.7 الصوديوم
534	2.2.7 البوتاسيوم
534	3.2.7 المغنيزيوم
534	4.2.7 الكالسيوم
535	5.2.7 الكلوريد
535	6.2.7 الفوسفور

535 العناصر النادرة	3.7
535 ملاحظات عامة	1.3.7
535 العناصر النادرة الفردية	2.3.7
535 الحديد	1.2.3.7
536 النحاس	2.2.3.7
536 الزنك	3.2.3.7
536 المنغنيز	4.2.3.7
537 الكوبالت	5.2.3.7
537 الكروم	6.2.3.7
537 السيليونيوم	7.2.3.7
537 الموليبدنيوم	8.2.3.7
537 النيكل	9.2.3.7
537 الفلور	10.2.3.7
538 اليود	11.2.3.7
538 العناصر فاتقة الندرة	3.3.7
538 القصدير	1.3.3.7
538 الألمنيوم	2.3.3.7
539 البورون	3.3.3.7
539 السيليكون	4.3.3.7
539 الزرنيخ	5.3.3.7
539 المعادن وتصنيع الأغذية	4.7
539 المراجع	5.7
541 المضافات الغذائية	8
541 مقدمة	1.8
542 الفيتامينات	2.8
542 الحموض الأمينية	3.8
543 المعادن	4.8
543 مواد الرائحة	5.8
543 معززات النكهة	6.8
543 غلوتامات أحادية الصوديوم	1.6.8
544 5'-نيوكليوتيدات	2.6.8
544 مالتول	3.6.8
544 المركبات ذات التأثير البارد	4.6.8
545 بدائل السكر	7.8
545 المحليات	8.8
545 1.8.8 الطعم الحلو: المتطلبات البنيوية	

545	1.1.8.8 العلاقات البنوية - الفعالية في المركبات الحلوة
548	2.1.8.8 التآزر
548	2.8.8 سكرين
548	3.8.8 السيكلامات
549	4.8.8 مونيولين
551	5.8.8 توماتينات
552	6.8.8 كور كولين وميراكولين
552	7.8.8 مستخلص جيمينما سيلفيستر
553	8.8.8 ستيفوسيد
553	9.8.8 فيلودولسين
553	10.8.8 غليسيريدين
553	11.8.8 ثنائي هيدروكالكونات
554	12.8.8 اليوريا والغوانيدين
554	1.12.8.8 سوسان
554	2.12.8.8 غوانيدينات
555	13.8.8 الأكسيمات
555	14.8.8 مركبات ثنائي أو أكسيد أو كسائيزينون
556	15.8.8 استرات ثنائيات البيتيد والأميدات
556	1.15.8.8 اسبارتام
558	2.15.8.8 الأسبارتام الرائع
558	3.15.8.8 أليتام
558	16.8.8 هيراناندولسين
562	9.8 ملونات الأغذية
562	10.8 الحموض
563	1.10.8 حمض الخل والحموض الدهنية الأخرى
563	2.10.8 حمض سكسينيك
563	3.10.8 بلا ماء حمض سكسينيك
563	4.10.8 حمض أدبيك
563	5.10.8 حمض فوماريك
564	6.10.8 حمض لاكتيك (حمض اللبن)
564	7.10.8 حمض ماليك
564	8.10.8 حمض طرطريك
565	9.10.8 حمض سيتريك (الليمون)
565	10.10.8 حمض الفوسفور
565	11.10.8 حمض كلور الماء وحمض الكبريت
565	12.10.8 حمض غلوكونيك وغلوكوز-8-لاكتون

566	11.8 القلويات
566	12.8 العوامل المضادة للميكروبات
566	1.12.8 حمض بنزويك
567	2.12.8 استرات حمض باراهيدروكسي بنزويك
568	3.12.8 حمض سوربيك
569	4.12.8 حمض برويونيك
570	5.12.8 حمض الخل (أستيك)
570	6.12.8 الكبريتيت والسلفيت
570	7.12.8 داي اثيل (داي ميتيل) بيروكربونات
571	8.12.8 أكسيد الأثيلين، أكسيد برويلين
572	9.12.8 النتريت والنترات
572	10.12.8 المضادات الحيوية
572	11.12.8 ثنائي فينيل
573	12.12.8 أورثو-فينيل فينول
573	13.12.8 ثيابندازول 2-(4-ثيازوليل)بنزيميدازول
573	13.8 مضادات الأكسدة
573	14.8 العوامل الخالبة
574	15.8 عوامل النشاط - السطحي
575	1.15.8 المستحلبات
575	2.15.8 عمل المستحلبات
575	1.2.15.8 البنية والنشاط
577	2.2.15.8 تركيز المُدبِّلة الحرج (CMC)، اعتدال البنية الأليف للمذيب
580	3.2.15.8 قيمة HLB
581	3.15.8 عوامل الاستحلاب الصناعية
581	1.3.15.8 أحادي، ثنائي أسيل غليسريد ومشتقاتهما
582	2.3.15.8 استرات السكر
582	3.3.15.8 استرات السوربيتان مع الحموض الدهنية
582	4.3.15.8 استرات السوربيتان متعدد اوكسي اثيلين
583	5.3.15.8 بولي غليسيرول-بولي ريسينولات (PGRP)
583	6.3.15.8 ستياريل-2-لاكتيلات
583	16.8 بدائل الدهون
584	1.16.8 الدهن المحاكي
584	1.1.16.8 البروتينات مجهرية الجسميات
584	2.1.16.8 الكربوهيدرات
584	2.16.8 بدائل الدهون الصناعية
584	1.2.16.8 بولي استرات الكربوهيدرات

585 2.2.16.8 الدهون الخلفية
585 17.8 عوامل التخانة، بانيات الهلام، مثبتات
585 18.8 المرطبات
585 19.8 عوامل مضادة للتكتل
585 20.8 عوامل التبييض
586 21.8 عوامل الترويق
586 22.8 الغازات الطاردة والمحصنة
586 23.8 المراجع
589 9. تلوث الأغذية
589 1.9 ملاحظات عامة
590 2.9 العناصر الزهيدة السامة
590 1.2.9 الزرنيخ
591 2.2.9 الزئبق
591 3.2.9 الرصاص
592 4.2.9 الكاديوم
593 5.2.9 النيوكليدات المشعة
593 3.9 المركبات السامة من أصل جراثومي
593 1.3.9 التسمم الغذائي بالذيفانات البكتيرية
595 2.3.9 الذيفانات الفطرية
599 4.9 عوامل وقاية النبات (PPA)
599 1.4.9 ملاحظات عامة
604 2.4.9 العوامل النشيطة
604 1.2.4.9 مبيدات الحشرات
605 2.2.4.9 مبيدات الفطور
606 3.2.4.9 مبيدات الأعشاب
608 3.4.9 التحليل
609 4.4.9 متبقيات PPA وتقوم الاختطار
609 1.4.4.9 تجاوز الكمية العظمى المسموحة
610 2.4.4.9 تقوم الاختطار
612 3.4.4.9 مبيدات الآفات الطبيعية
612 5.9 الأدوية البيطرية ومضافات العلف
612 1.5.9 مقدمة
612 2.5.9 المضادات الحيوية
613 3.5.9 طاردات الديدان
613 4.5.9 كايح الأكرئيات
613 5.5.9 التحليل

613	6.9 عديدات الكلور ثنائيات الفينيل (PCBs)
615	7.9 المواد المؤذية من العمليات الحرارية
615	1.7.9 الهيدروكربونات العطرية عديدة الحلقات (PAHs)
616	2.7.9 فوران
616	3.7.9 أكريلاميد
618	8.9 النترات، النتريت، نتروزوأمين
618	1.8.9 النترات، النتريت
618	2.8.9 نتروزوأمينات، نتروزوأמידات
622	9.9 عوامل التنظيف والمطهرات
622	10.9 ثنائي بنزودايوكسين متعدد الكلور (PCDD) وثنائي بنزوفوران (PCDF)
624	11.9 المراجع
625	10. الحليب ومشتقات الألبان
625	1.1.0 الحليب
625	1.1.10 الخواص الفيزيائية والفيزيائية - الكيميائية
628	2.1.1.0 التركيب
929	1.2.1.10 البروتينات
630	1.1.2.1.10 أجزاء الكازئين
636	2.1.2.1.10 تشكل المذيلة
638	3.1.2.1.10 تشكل الهلامية
641	4.1.2.1.10 بروتينات المصالة
641	2.2.1.10 السكريات
644	3.2.1.10 الشحوم
646	4.2.1.10 الحموض العضوية
647	5.2.1.10 المعادن
647	6.2.1.10 الفيتامينات
648	7.2.1.10 الإنزيمات
649	1.7.2.1.10 البلازمين
649	2.7.2.1.10 اللاكتوبراكسيداز
650	3.1.1.0 تصنيع الحليب
650	1.3.1.10 التنقية
650	2.3.1.10 فصل القشدة
650	3.3.1.10 المعالجة الحرارية
651	4.3.1.10 التحنيس
651	5.3.1.10 التفاعلات أثناء التسخين
654	4.1.1.0 أنواع الحليب
655	2.1.0 منتجات الحليب ومشتقاته

655	1.2.10 منتجات الحليب المحمّر
657	1.1.2.10 الحليب الحامض
657	2.1.2.10 اللبن الرائب
658	3.1.2.10 الكفير والكوميس
658	4.1.2.10 حليب التايت: حليب الحضن
659	2.2.10 القشدة
659	3.2.10 الزبدة
660	1.3.2.10 فصل القشدة ومعالجتها
661	2.3.2.10 المخض
661	3.3.2.10 التغليف
662	4.3.2.10 المنتجات المشتقة من الزبدة
662	4.2.10 الحليب المكثف
663	5.2.10 منتجات الحليب الجفيفة (المنزوعة الماء)
664	6.2.10 مبيضات القهوة
665	7.2.10 المثلجات (الآيس كريم)
665	8.2.10 الجبن
666	1.8.2.10 تشكيل الروب
667	2.8.2.10 الجبنة غير الناضجة
667	3.8.2.10 النضج
673	4.8.2.10 الجبن المطبوخ (المعالج)
674	5.8.2.10 الجبنة المقلدة
674	9.2.10 الكازئين والكازئينات والراسب التشاركي
675	10.2.10 منتجات المصالة
675	1.10.2.10 مسحوق المصالة
676	2.10.2.10 مسحوق المصالة المنزوع المعادن
676	3.10.2.10 مكثفات بروتين المصالة المنزوع السكر جزئياً
677	4.10.2.10 شرابات المصالة المحلّمة
677	10.2.10 اللاكتوز
677	12.2.10 الحليب مختزل الكولسترول ومنتجات الحليب
677	3.10 رائحة الحليب ومشتقاته
677	1.3.10 الحليب والقشدة
678	2.3.10 الحليب المكثف ومنتجات الحليب المحفف
680	3.3.10 منتجات الحليب الحامضة، اللبن الرائب
680	4.3.10 الزبدة
680	5.3.10 الجبن
683	6.3.10 عيوب الرائحة

684 4.10 المراجع
687 11. البيض
687 1.11 تمهيد
687 2.11 البنية والخواص الفيزيائية والتركيب
687 1.2.11 ملخص عام
689 2.2.11 القشرة
689 3.2.11 الألبومين (بياض البيض)
690 1.3.2.11 البروتينات
690 1.1.3.2.11 ألبومين البيض (الآح)
692 2.1.3.2.11 كونالومين (ترنسفرين البيض)
692 3.1.3.2.11 مخاطاني البيض
692 4.1.3.2.11 الليزوزيم (غلوبولين البيض G1)
693 5.1.3.2.11 غلوبولين البيض G2 و G3
693 6.1.3.2.11 أوفوموسين
693 7.1.3.2.11 فلافوروتين (بروتين فلافيني)
693 8.1.3.2.11 مثبط البيض
693 9.1.3.2.11 الأفيدين
694 10.1.3.2.11 السيستاتين (مثبط الفيسين)
694 2.3.2.11 المكونات الأخرى
694 1.2.3.2.11 الشحميات
694 2.2.3.2.11 السكريات
695 3.2.3.2.11 المعادن
695 4.2.3.2.11 الفيتامينات
695 4.2.11 مح البيض
697 1.4.2.11 بروتينات الحبيبات
697 1.1.4.2.11 المحيات الشحمية
697 2.1.4.2.11 الفسفوتين
698 2.4.2.11 بروتينات المصل
698 1.2.4.2.11 الليوفيتيلينين
699 2.2.4.2.11 الليفتين
699 3.4.2.11 الشحميات
700 4.4.2.11 المكونات (المقومات) الأخرى
700 1.4.4.2.11 السكريات
700 2.4.4.2.11 المعادن
700 3.4.4.2.11 الفيتامينات
701 4.4.4.2.11 مواد الرائحة

701 الملونات 5.4.4.2.11
701 تخزين البيض 3.11
702 منتجات البيض 4.11
702 ملخص عام 1.4.11
702 الخواص التقنية المهمة 2.4.11
702 التبختر الحراري 1.2.4.11
703 مقدرة الإرغاء (تشكيل الرغوة) 2.2.4.11
703 بياض البيض 1.2.2.4.11
703 مح البيض 2.2.2.4.11
703 أثر الاستحلاب 3.2.4.11
703 المنتجات المخففة 3.4.11
705 منتجات البيض المجدد 4.4.11
706 منتجات البيض السائل 5.4.11
707 المراجع 5.11
709 اللحم 12.
709 مقدمة 1.12
710 بنية الأنسجة العضلية 2.12
710 العضلة الهيكلية 1.2.12
715 عضلة القلب 2.2.12
715 العضلة الملساء 3.2.12
715 نسيج العضلة: التركيب والوظيفة 3.12
715 نظرة عامة 1.3.12
716 البروتينات 2.3.12
716 1.2.3.12 بروتينات الجهاز القلوص ووظائفها
716 الميوزين 1.1.2.3.12
717 التيتين 2.1.2.3.12
717 الأكتين 3.1.2.3.12
719 4.1.2.3.12 تروبوميوزين وتروبونين
719 5.1.2.3.12 بروتينات اللييفات العضلية الأخرى
719 6.1.2.3.12 التقلص والارتخاء
720 7.1.2.3.12 الاكثوميوزين
721 2.2.3.12 البروتينات الذائبة
721 1.2.2.3.12 الإنزيمات
722 2.2.2.3.12 الميوغلوين
725 3.2.2.3.12 لون اللحم
726 4.2.2.3.12 المعالجة بالملح والاحمرار

727 البروتينات عديمة الذوبان 3.2.3.12
728 الكولاجين 1.3.2.3.12
735 ايلاستين 2.3.2.3.12
736 الأحماض الأمينية الحرة 3.3.12
736 الببتيدات 4.3.12
736 الأمينيات 5.3.12
737 مركبات الجوانيديين 6.3.12
737 مركبات الأمونيا الرباعية 7.3.12
738 البيورينز والبيريميدينز 8.3.12
739 الأحماض العضوية 9.3.12
739 السكريات 10.3.12
739 الفيتامينات 11.3.12
739 المعادن 12.3.12
740 تغيرات ما بعد الموت في العضلات 4.12
741 التيبس الرمي (التصلب الجيفي) 1.4.12
742 العيوب 2.4.12
743 تعتيق اللحم 3.4.12
744 قدرة اللحم على الاحتفاظ بالماء 5.12
746 أنواع اللحم، التخزين والتصنيع 6.12
746 الأنواع المختلفة للحم والمنتجات الثانوية 1.6.12
746 لحم البقر 1.1.6.12
747 لحم العجول (صغار البقر) 2.1.6.12
747 لحم الضأن والحمل 3.1.6.12
747 لحم الماعز 4.1.6.12
747 لحم الخنزير 5.1.6.12
747 لحم الخيل 6.1.6.12
747 لحم الدواجن 7.1.6.12
747 طيور الصيد "الطرائد" 8.1.6.12
748 أنواع لحوم مختلفة 9.1.6.12
749 الدم 10.1.6.12
749 منتجات الغدد 11.1.6.12
750 التخزين وعمليات الحفظ 2.6.12
750 التبريد 1.2.6.12
751 التحميد 2.2.6.12
752 التجفيف 3.2.6.12
752 الملح والتخليل بالتمليح 4.2.6.12

753	التدخين 5.2.6.12
753	التسخين 6.2.6.12
753	التغريض 7.2.6.12
754	منتجات اللحم 7.1.2
754	اللحم المعلب 1.7.1.2
754	لحم فخذ الخنزير، السحق، المعجون 2.7.1.2
754	لحم فخذ الخنزير، لحم خنزير مقدد 1.2.7.1.2
754	لحم خنزير نيء مدخن 1.1.2.7.1.2
754	لحم فخذ الخنزير المطبوخ 2.1.2.7.1.2
755	لحم الخنزير المقدد 3.1.2.7.1.2
755	السحق 2.2.7.1.2
756	السحق النيئة 1.2.2.7.1.2
757	السحق المطبوخة 2.2.2.7.1.2
757	السحق المغلية 3.2.2.7.1.2
758	معجون اللحم 3.2.7.1.2
758	المعجون 1.3.2.7.1.2
758	البين 2.3.2.7.1.2
758	مستخلصات اللحم والمنتجات المشابهة 3.7.1.2
758	مستخلص لحم بقر 1.3.7.1.2
759	مستخلص لحم الحوت 2.3.7.1.2
759	مستخلص لحم الدجاج 3.3.7.1.2
759	مستخلص الخميرة 4.3.7.1.2
760	البروتين النباتي المحلته 5.3.7.1.2
761	الشورية الجافة والصلصات الجافة 8.1.2
761	المكونات الرئيسية 1.8.1.2
762	الإنتاج 2.8.1.2
764	رائحة اللحم 9.1.2
764	مركبات المذاق 1.9.1.2
764	المركبات ذات الرائحة 2.9.1.2
766	معالجة النكهات 3.9.1.2
767	عيوب الرائحة 4.9.1.2
768	تحليل اللحم 10.1.2
768	اللحم 1.10.1.2
769	الأصل الحيواني 1.1.10.1.2
769	الرحلان الكهربائي 1.1.1.10.1.2
771	الأصل الجنسي للحم البقر 2.1.1.10.1.2

771	التفريق بين اللحم الطازج واللحم المجمّد	2.1.10.12
771	الأصبغة	3.1.10.12
772	المعالجة بمستحضرات إنزيمات البروتينيز	4.1.10.12
772	السترويدات الابتنائية	5.1.10.12
773	المضادات الحيوية	6.1.10.12
773	اللحم المصنع	2.10.12
773	المكونات الرئيسية	1.2.10.12
773	الماء المضاف	2.2.10.12
774	اللحم الطري (المهرة) الخالي من النسيج الضام	3.2.10.12
774	بروتين النسيج الضام	1.3.2.10.12
775	البروتين المضاف	2.3.2.10.12
775	التتروزامينات	4.2.10.12
775	المراجع	11.12
779	13. الأسماك، الحيتان، القشريات والرخويات	
779	1.13 الأسماك	
779	1.1.13 مقدمة	
781	2.1.13 السمك كغذاء	
783	1.2.1.13 سمك البحر	
783	1.1.2.1.13 القرش	
783	2.1.2.1.13 الرنكة	
785	3.1.2.1.13 سمك القدّ	
785	4.1.2.1.13 العقريبات	
785	5.1.2.1.13 سمك شبه الفرخ	
786	6.1.2.1.13 السمك المفلطح	
786	2.2.1.13 أسماك المياه العذبة	
786	1.2.2.1.13 الأنقليس	
786	2.2.2.1.13 السلمون	
786	3.1.13 الجلد وبنية النسيج العضلي	
788	4.1.13 التركيب	
788	1.4.1.13 نظرة عامة	
788	2.4.1.13 البروتينات	
788	1.2.4.1.13 بروتينات الهيولى العضلية	
789	2.2.4.1.13 البروتينات القلوصة	
790	3.2.4.1.13 بروتين النسيج الضام	
790	4.2.4.1.13 بروتينات المصل	
791	3.4.1.13 مركبات نتروجينية أخرى	

791 1.3.4.1.13 الأحماض الأمينية الحرة، الببتيدات
791 2.3.4.1.13 الأمينات، أكاسيد الأمينات
792 3.3.4.1.13 مركبات الغوانيديين
792 4.3.4.1.13 مركبات الأمونيوم الرباعية
792 5.3.4.1.13 البيورينات
792 6.3.4.1.13 اليوريا
792 4.4.1.13 الكربوهيدرات
792 5.4.1.13 الدهون
793 6.4.1.13 الفيتامينات
793 7.4.1.13 المعادن
793 8.4.1.13 مواد الرائحة
795 9.4.1.13 المكونات الأخرى
795 5.1.13 التغييرات بعد الموت
796 6.1.13 تخزين وتصنيع الأسماك والمنتجات السمكية
796 1.6.1.13 ملاحظات عامة
797 2.6.1.13 التبريد والتجميد
799 3.6.1.13 التجفيف
799 4.6.1.13 التمليح
800 5.6.1.13 التدخين
801 6.6.1.13 منتجات السمك المنقع، المقلي والمطبوخ
801 7.6.1.13 سمك البلوق
802 8.6.1.13 الأنشوفة
802 9.6.1.13 المنتجات السمكية المسترة
802 10.6.1.13 المنتجات السمكية ذات فترات الصلاحية الطويلة
802 11.6.1.13 سوريمي، كامبوكو
803 12.6.1.13 البيض والحيوانات المنوية للسمك
803 1.12.6.1.13 الكافيار
803 2.12.6.1.13 بدائل الكافيار
803 3.12.6.1.13 الحيوانات المنوية للأسماك
803 13.6.1.13 بعض المنتجات السمكية
804 2.13 الحيتان
804 3.13 القشريات
804 1.3.13 الجميري (الروبيان أو القريدس)
805 2.3.13 الكابوريا (السلطهون، سرطان)
805 3.3.13 سرطان البحر (الكركند)
805 4.3.13 جراد البحر

806	4.13 الرخويات
806	1.4.13 الرخويات ذات المصراعين
806	2.4.13 القواقع
807	3.4.13 الأخطبوط، والسيدج، والحبار
807	5.13 السلاحف
807	6.13 أفخاذ الضفادع
807	7.13 المراجع
809	14. الدهون والزيوت المأكولة
809	1.14 مقدمة
809	2.14 بيانات الإنتاج والاستهلاك
809	3.14 منشأ الدهون الفردية والزيوت
809	1.3.14 دهون الحيوان
809	1.1.3.14 دهون الحيوانات الداجنة
812	1.1.1.3.14 دهن البقر المأكول
813	2.1.1.3.14 دهن (وَدَك) الغنم
813	3.1.1.3.14 دهن الخنزير
814	4.1.1.3.14 دهن الوز
814	2.1.3.14 زيوت الحيوانات البحرية
815	1.2.1.3.14 زيت الحوت
815	2.2.1.3.14 زيت الفقمه
815	3.2.1.3.14 زيت الرنكة
815	2.3.14 الزيوت نباتية المنشأ
815	1.2.3.14 زيوت لب الفاكهة
815	1.1.2.3.14 زيت الزيتون
818	2.1.2.3.14 زيت النخيل
818	2.2.3.14 زيوت البنور
818	1.2.2.3.14 الإنتاج
819	2.2.2.3.14 الزيوت الغنية بحمض لوريك وميريستيك
820	3.2.2.3.14 الزيوت الغنية بحمض بالميتيك وستياريك
821	4.2.2.3.14 الزيوت الغنية بحمض بالميتيك
823	5.2.2.3.14 زيوت قليلة حمض بالميتيك وغنية بحمض أوليك و لينولييك
826	4.14 تصنيع الدهون والزيوت
826	1.4.14 التكرير
827	1.1.4.14 إزالة الليستين
827	2.1.4.14 إزالة الصمغ
827	3.1.4.14 إزالة الحموض الدهنية الحرة (إزالة الحموضة)

828 التبييض 4.1.4.14
829 إزالة الرائحة 5.1.4.14
829 ضبط جودة المنتج 6.1.4.14
830 الهدرجة 2.4.14
830 الملاحظات العامة 1.2.4.14
830 المحفزات 2.2.4.14
833 العملية 3.2.4.14
833 الأسترة البينية 3.4.14
834 التجزئء 4.4.14
834 المرغرين، التصنيع والخصائص 5.4.14
835 التركيب 1.5.4.14
836 التصنيع 2.5.4.14
836 ضروب المرغرين 3.5.4.14
836 مايونيز 6.4.14
836 مسحوق الدهن 7.4.14
837 دهون القلي العميق 8.4.14
837 التحليل 5.14
837 مجال التحليل 0.5.14
837 تعيين الدهون في الأغذية 1.5.14
838 تعيين هوية (استعراف) الدهون 2.5.14
838 القيم المميزة 1.2.5.14
839 التفاعلات اللونية 2.2.5.14
839 تركيب الحموض الدهنية وثلاثي أسيل غليسيرول 3.2.5.14
841 المكونات الصغرى 4.2.5.14
842 درجات الانصهار 5.2.4.14
843 القياس الكيميائي 6.2.4.14
843 كشف التغيرات خلال التصنيع والتخزين 3.5.14
843 التحلل الشحمي 1.3.5.14
844 التدهور التأكسدي 2.3.5.14
844 حالة الأكسدة 1.2.3.5.14
845 اختبار التنبؤ بالعمر التخزيني 2.2.3.5.14
845 الثبات الحراري 3.3.5.14
846 التكرير 4.3.5.14
846 المراجع 6.14
847 الحبوب ومنتجاتها 15.
847 تقديم 1.15

847	1.1.15 مقدمة
847	2.1.15 الأصل
848	3.1.15 الإنتاج
849	4.1.15 التشريح والتركيب الكيميائي، مراجعة
853	5.1.15 الدور الخاص لتشكيل قمح - غلوتين
853	6.1.15 الداء البطني
853	2.15 المكونات الإفرادية
854	1.2.15 البروتينات
854	1.1.2.15 الاختلافات في تركيب الحموض الأمينية
854	2.1.2.15 مراجعة لأجزاء أوسبورن في الحبوب
856	3.1.2.15 المكونات البروتينية في غلوتين القمح
861	1.3.1.2.15 مجموعة عالية الوزن الجزيئي (تحت وحدات غلوتين عالية الوزن (HMW)
863	2.3.1.2.15 مجموعة الوزن الجزيئي المتوسط (50-غليادين، 2,10-غليادين)
		3.3.1.2.15 مجموعة الوزن الجزيئي المنخفض
865	(α -غليادينات، γ -غليادينات، تحت وحدات منخفضة الوزن الجزيئي للغلوتينين)
870	4.1.2.15 بنية غلوتين القمح
870	1.4.1.2.15 الروابط ثنائية الكبريت
873	2.4.1.2.15 مساهمة بروتينات الغلوتين في جودة الخبز
874	5.1.2.15 بورواندولينات
875	2.2.15 الإنزيمات
875	1.2.2.15 اميلازات
876	2.2.2.15 بروتينازات
876	3.2.2.15 ليبازات
876	4.2.2.15 فايغاز
877	5.2.2.15 ليوأوكسيجينازات
878	6.2.2.15 بيروكسيداز، كاتالاز
878	7.2.2.15 غلوتاثيون ديهيدروجيناز
879	8.2.2.15 بولي فينول أو أكسيدات
880	9.2.2.15 اسكوربيك أسيد أو أكسيداز
880	10.2.2.15 أرابينوكريلان هيدروليازات
880	3.2.15 مركبات التتروجين الأخرى
882	4.2.15 الكربوهيدرات
882	1.4.2.15 النشا
883	2.4.2.15 عديدات السكريد غير النشا
883	1.2.4.2.15 بنتوزانات
885	2.2.4.2.15 β -غلوكان

885 3.2.4.2.15 غلو كوفر كنانات
885 3.4.2.15 السكريات
885 5.2.15 الشحوم
888 3.15 طحن الحبوب
888 1.3.15 القمح والشيلم
889 1.1.3.15 التخزين
890 2.1.3.15 الطحن
891 3.1.3.15 نواتج الطحن
893 2.3.15 الحبوب الأخرى
893 1.2.3.15 الذرة الصفراء
893 2.2.3.15 الحبوب ذات القشرة
893 1.2.2.3.15 الرز
894 2.2.2.3.15 الشيلم
894 3.2.2.3.15 الشعير
894 4.15 منتجات الخبز
894 1.4.15 المواد الأولية
895 1.1.4.15 دقيق القمح
895 1.1.1.4.15 التحليل الكيميائي
897 2.1.1.4.15 التحاليل الفيزيائية
899 3.1.1.4.15 اختبارات الخبز
899 2.1.4.15 دقيق الشيلم
900 3.1.4.15 التخزين
900 4.1.4.15 تأثيرات المضافات/المكونات الصغرى على خصائص الخبز لدقيق القمح
901 1.4.1.4.15 حمض اسكوربيك
904 2.4.1.4.15 البرومات، أزوديكاربوناميد
904 3.4.1.4.15 ليوبأوكسيجيناز
905 4.4.1.4.15 السيستين
906 5.4.1.4.15 بروتينازات (البيتيدازات)
907 6.4.1.4.15 الملح
907 7.4.1.4.15 عوامل الاستحلاب، الشورتينغ (السمنة)
907 8.4.1.4.15 α -أميلاز
908 9.4.1.4.15 الحليب ومنتجات الصويا
908 5.1.4.15 تأثير المضافات على الخصائص الخبزية لدقيق الشيلم
909 1.5.1.4.15 الدقيق مسبق التهلم
909 2.5.1.4.15 الحموض
909 6.1.4.15 عوامل رفع العجينة

909 1.6.1.4.15 الخميرة
909 2.6.1.4.15 عوامل الرفع الكيميائية
910 2.4.15 تحضير العجينة
910 1.2.4.15 إضافة الخميرة إلى عجينة القمح
910 1.1.2.4.15 الإضافة المباشرة
910 2.1.2.4.15 الإضافة غير المباشرة
910 2.2.4.15 تكوين العجينة الحامضية
912 3.2.4.15 العجن
913 4.2.4.15 الاختمار
915 5.2.4.15 الأحداث الداخلة في تكوين العجينة وتقويتها
915 1.5.2.4.15 تكوين العجينة
918 2.5.2.4.15 تقوية العجينة
920 3.4.15 عملية الخبز
920 1.3.4.15 الشروط
921 2.3.4.15 التغيرات الكيميائية والفيزيائية - تشكيل اللب
923 3.3.4.15 الرائحة
923 1.3.3.4.15 قشرة الخبز الأبيض
925 2.3.3.4.15 لب الخبز الأبيض
928 3.3.3.4.15 قشرة خبز الشيلم
928 4.4.15 التغيرات خلال التخزين
930 5.4.15 أنواع الخبز
931 6.4.15 منتجات المخابر الناعمة
931 5.15 منتجات الباستا
931 1.5.15 المواد الأولية
931 2.5.15 الإضافات
932 3.5.15 الإنتاج
932 6.15 المراجع
937 16. البقول
937 1.16 مقدمة
937 2.16 المكونات الفردية
937 1.2.16 البروتينات
937 1.1.2.16 غلوبولينات
943 2.1.2.16 المؤرجات (المثيرات للحساسية)
946 2.2.16 الإنزيمات
946 3.2.16 مثبطات البروتيناز والأميلاز
946 1.3.2.16 الحدوث والخصائص

948 البنية 2.3.2.16
949 الوظيفة الفيزيولوجية 3.3.2.16
950 تأثيرها على إنزيمات الإنسان 4.3.2.16
950 التعطيل 5.3.2.16
951 مثبطات الأميلاز 6.3.2.16
952 الاستنتاج 7.3.2.16
952 لاكتينات 4.2.16
953 الكربوهيدرات 5.2.16
954 الغلاكوزيدات السيانيدية 6.2.16
956 الشحوم 7.2.16
956 الفيتامينات والمعادن 8.2.16
956 الاستروجينات النباتية 9.2.16
957 السابونينات 10.2.16
958 المكونات الأخرى 11.2.16
959 التصنيع 3.16
959 فول الصويا والفول السوداني 1.3.16
959 عيوب الرائحة 1.1.3.16
960 المنتجات الفردية 2.1.3.16
960 بروتينات الصويا 1.2.1.3.16
961 حليب الصويا 2.2.1.3.16
961 توفو 3.2.1.3.16
961 صلصة الصويا 4.2.1.3.16
963 ميزو 5.2.1.3.16
963 ناتو 6.2.1.3.16
963 سوفو 7.2.1.3.16
963 البازلاء والفول 2.3.16
964 المراجع 4.16

17. الخضار ومنتجاتها 967

967 الخضار 1.17
967 مقدمة 1.1.17
967 التركيب 2.1.17
967 مركبات النتروجين 1.2.1.17
967 البروتينات 1.1.2.1.17
978 الحموض الأمينية الحرة 2.1.2.1.17
981 الأمينات 3.1.2.1.17
981 السكريات 2.2.1.17

981 1.2.2.1.17 أحادي - وقليل السكاريد، السكريات الكحولية
981 2.2.2.1.17 عديد السكاريد
984 3.2.1.17 الشحميات
985 4.2.1.17 الحموض العضوية
985 5.2.1.17 المركبات الفينولية
986 6.2.1.17 مواد الرائحة
986 1.2.6.1.17 الفطور (4)
987 2.6.2.1.17 البطاطا (23)
987 3.6.2.1.17 درنات الكرفس (24)
987 4.6.2.1.17 الفجل (27)
989 5.6.2.1.17 الشمندر الأحمر (28)
989 6.6.2.1.17 الثوم (33) والبصل (34)
991 7.6.2.1.17 قُرّة العين (39)
991 8.6.2.1.17 الملفوف الأبيض والملفوف الأحمر وملفوف بروكسل (48, 49, 52)
991 9.6.2.1.17 السبانخ (51)
992 10.6.2.1.17 الأرضي شوكي (55)
992 11.6.2.1.17 القرنبيط (56)، والبروكولي (57)
992 12.6.2.1.17 البازلاء الخضراء (60)
992 13.6.2.1.17 الخيار (64)
992 14.6.2.1.17 البندورة (66)
993 7.2.1.17 الفيتامينات
994 8.2.1.17 المعادن
994 9.2.1.17 المقومات الأخرى
994 1.9.2.1.17 الكلوروفيل (اليخضور)
997 2.9.2.1.17 البيتاينات
999 3.9.2.1.17 المواد المحدثة للدرق
999 4.9.2.1.17 أشباه القلويدات الستيرويدية
1000 3.1.17 التخزين
1000 2.17 منتجات الخضار
1001 1.2.17 الخضار الجفيفة (المنزوع منها الماء)
1002 2.2.17 الخضار المعلية
1002 3.2.17 الخضار المجمدة
1004 4.2.17 الخضار المخللة
1004 1.4.2.17 الخيار المحلل (مخلل الملح والشبت)
1004 2.4.2.17 الخضار الأخرى
1004 3.4.2.17 «ساوركروت» مخلل الملفوف الألماني

1005 4.4.2.17 زيتون المائدة
1006 5.4.2.17 المعالجات الخاطئة للمخللات
1007 5.2.17 الخضار المحللة بالخل
1007 6.2.17 تخزين الخضار في ماء الملح
1007 7.2.17 عصير الخضار
1007 8.2.17 معجون الخضار
1008 9.2.17 مساحيق الخضار
1008 3.1.17 المراجع
1009 18. الفواكه ومنتجاتها
1009 1.1.18 الفواكه
1009 1.1.18 مقدمة
1009 2.1.18 التركيب
1009 1.2.1.18 المركبات المحتوية على التروجين
1009 1.1.2.1.18 البروتينات والإنزيمات
1012 2.1.2.1.18 الحموض الأمينية الحرة
1018 3.1.2.1.18 الأمينات
1021 2.2.1.18 السكريات
1021 1.2.2.1.18 أحادي السكاريد
1021 2.2.2.1.18 ثنائي السكاريد
1022 3.2.2.1.18 سكريات كحولية
1022 4.2.2.1.18 عديد السكاريد
1022 3.2.1.18 الشحميات
1022 1.3.2.1.18 شحميات أنسجة في الفاكهة (عدا أشباه الكاروتين وأشباه ثلاثي تريين)
1022 2.3.2.1.18 أشباه الكاروتين
1024 3.3.2.1.18 أشباه التري تريين
1025 4.3.2.1.18 شمع الفاكهة
1025 4.2.1.18 الحموض العضوية
1028 5.2.1.18 المركبات الفينولية
1029 1.5.2.1.18 حموض هيدروكسي سيناميك وحموض هيدروكسي كيومارين هيدروكسي بنزويك
1036 2.5.2.1.18 فلافان-3-أول (كاتشين) وفلافان-3-4-ديول، وطلية أنثوسيانيدين (عوامل الدبغ المتكثفة)
1037 3.5.2.1.18 الأنثوسيانيدين
1042 4.5.2.1.18 الفلافانول
1045 5.5.2.1.18 الفلافون والفلافونول
1046 6.5.2.1.18 الليغنانات
1046 7.5.2.1.18 التخليق البيولوجي لشبيه الفلافون (الفلانويد)
1047 8.5.2.1.18 الأهمية التقانية للمركبات الفينولية

1048	6.2.1.18 مركبات الرائحة
1048	1.6.2.1.18 الموز
1049	2.6.2.1.18 العنب
1050	3.6.2.1.18 الحمضيات
1051	4.6.2.1.18 التفاح والكمثرى
1052	5.6.2.1.18 توت العليق (العنابية)
1052	6.6.2.1.18 المشمش
1052	7.6.2.1.18 الدراق
1052	8.6.2.1.18 ثمرة الآلام
1053	9.6.2.1.18 الفريز
1054	10.6.2.1.18 الأناناس
1054	11.6.2.1.18 الكرز والخوخ
1055	12.6.2.1.18 لاليتشية
1055	7.2.1.18 الفيتامينات
1057	8.2.1.18 المعادن
1057	3.1.1.18 التغيرات الكيميائية إبان نضج الفاكهة
1057	1.3.1.18 تغيرات سرعة التنفس
1059	2.3.1.18 تغيرات المسارات الاستقلابية
1059	3.3.1.18 تغيرات المكونات الفردية
1059	1.3.3.1.18 السكريات
1060	2.3.3.1.18 البروتينات والإنزيمات
1060	3.3.3.1.18 الشحومات
1061	4.3.3.1.18 الحموض
1061	5.3.3.1.18 الأصبغة
1061	6.3.3.1.18 مركبات الرائحة
1061	4.1.1.18 النضج كما تؤثر فيه العوامل الكيميائية
1061	1.4.1.18 الأثيلين
1064	2.4.1.18 العوامل المضادة للتشيخ
1064	1.2.4.1.18 عديدات الأمين (البولي أمينات)
1064	2.2.4.1.18 1-ميثيل حلقي البروين (MCP)
1064	5.1.1.18 تخزين الفواكه
1064	1.5.1.18 التخزين في المبرد
1064	2.5.1.18 التخزين في الجو المحكوم/ المعدل
1065	2.2.1.18 الفواكه المعلبة
1065	3.2.1.18 الفواكه العميقة التحميد
1066	2.2.1.18 الفواكه المعلبة

1067	3.2.18 الفواكه العميقة التخميد
1067	4.2.18 فواكه "الروم" والفواكه في قطر السكر، إلخ
1067	5.2.18 لب الفاكهة وروبتها
1068	6.2.18 المرملاد والمربى والهلامات
1068	1.6.2.18 المربيات
1068	2.6.2.18 المربى
1068	3.6.2.18 الهلامات
1069	7.2.18 صلصة الخوخ (جبنه دامسون)
1069	8.2.18 عصير الفاكهة
1070	1.8.2.18 تحضير الفاكهة
1070	2.8.2.18 استخلاص العصير
1070	3.8.2.18 معالجة العصير
1071	4.8.2.18 الحفظ
1071	5.8.2.18 المنتجات الجانبية
1071	9.2.18 رحيق الفاكهة
1072	10.2.18 مركزات (مكثفات) عصير الفاكهة
1072	1.10.2.18 التبخير
1072	2.10.2.18 التركيز بالتخميد
1073	3.10.2.18 الترشيح عبر الغشاء
1073	11.2.18 قطر الفاكهة
1073	12.2.18 مساحيق الفاكهة
1073	3.18 المشروبات الخالية من الكحول
1073	1.3.18 مشروبات عصير الفواكه
1074	2.3.18 شراب الليمون (الليمونادة)، المشروبات الباردة والساخنة
1074	3.3.18 المشروبات التي تحتوي على كافيين
1074	4.3.18 المشروبات الفوارة الأخرى
1074	4.18 التحليل
1074	1.4.18 المكونات المختلفة
1076	2.4.18 أنواع المكونات النوعية
1076	3.4.18 نسب وفرة النظائر
1078	5.18 المراجع
1081	19. السكريات والسكريات الكحولية والعسل
1081	1.19 السكريات والسكريات الكحولية ومنتجات السكر
1081	1.1.19 مقدمة
1081	2.1.19 الخواص التصنيعية
1086	3.1.19 الخواص التغذوية/الفيزيولوجية

1086 الاستقلاب	1.3.1.19
1087 منسب (دليل) سكر الدم	2.3.1.19
1087 الغذاء الوظيفي	3.3.1.19
1087 السكريات إفرادياً والسكريات الكحولية	4.1.1.19
1087 السكرزوز (سكر الشمندر، سكر القصب)	1.4.1.19
1087 تمهيد عام	1.1.4.1.19
1089 إنتاج سكر الشمندر	2.1.4.1.19
1093 إنتاج سكر القصب	3.1.4.1.19
1094 المصادر الأخرى لإنتاج السكرزوز	4.1.4.1.19
1094 الرزم والتخزين	5.1.4.1.19
1094 أنماط السكر	6.1.4.1.19
1095 تركيب بعض أنماط السكر	7.1.4.1.19
1095 دبس السكر	8.1.4.1.19
1095 السكريات الناتجة من السكرزوز	2.4.1.19
1096 نواتج تدرّك النشا	3.4.1.19
1096 تمهيد عام	1.3.4.1.19
1097 شراب النشا (شراب الغلوكوز أو المالتوز)	2.3.4.1.19
1098 شراب النشا المجفف (شراب الغلوكوز المجفف)	3.3.4.1.19
1098 الغلوكوز (دكستروز)	4.3.4.1.19
1099 شراب الغلوكوز والفركتوز (شراب الذرة الغني بالفركتوز، HFCS)	5.3.4.1.19
1099 مشتقات شراب النشا	6.3.4.1.19
1099 عديد الدكستروز	7.3.4.1.19
1099 سكر الحليب (اللاكتوز) والمنتجات المشتقة منه	4.4.1.19
1099 سكر الحليب	1.4.4.1.19
1100 منتجات اللاكتوز	2.4.4.1.19
1100 سكر الفاكهة (الفركتوز)	5.4.1.19
1100 السوربوز المياسر والسكريات المياسرة الأخرى	6.4.1.19
1100 السكريات الكحولية (عديدات الكحول)	7.4.1.19
1101 الإيزومالتول (بالاتينيت)	1.7.4.1.19
1101 السوربيتول	2.7.4.1.19
1101 الزيليتول	3.7.4.1.19
1101 المانيتول	4.7.4.1.19
1102 الحلوى	5.1.1.19
1102 تمهيد عام	1.5.1.19
1102 الكراميل الصلب (البونونات)	2.5.1.19

1102 3.5.1.19 الكراميل اللين (التوفي)
1103 4.5.1.19 الفندان
1103 5.5.1.19 الحلوى الرغوية
1103 6.5.1.19 الهلام والعلكة والحلوى الجيلاتينية
1103 7.5.1.19 الأقراص
1104 8.5.1.19 الملابسات
1104 9.5.1.19 المرزباتية
1104 10.5.1.19 البرسيان
1104 11.5.1.19 حشوات الحلوى الخام الأخرى
1104 12.5.1.19 حشوات النوغا
1105 13.5.1.19 الكروكوانت
1105 14.5.1.19 عرق السوس ومنتجاته
1105 15.5.1.19 علكة المضغ
1106 16.5.1.19 مساحيق الليموناضة الفوارة
1106 2.19 العسل والعسل الصناعي
1106 1.2.19 العسل
1106 1.1.2.19 تمهيد
1107 2.1.2.19 الإنتاج والأنماط
1108 3.1.2.19 التصنيع
1108 4.1.2.19 الخواص الفيزيائية
1109 5.1.2.19 التركيب
1109 1.5.1.2.19 الماء
1110 2.5.1.2.19 السكريات
1110 3.5.1.2.19 الإنزيمات
1113 4.5.1.2.19 البروتينات
1113 5.5.1.2.19 الحموض الأمينية
1114 6.5.1.2.19 الحموض
1114 7.5.1.2.19 مواد الرائحة
1114 8.5.1.2.19 الأصبغة
1115 9.5.1.2.19 المكونات السامة
1115 6.1.2.19 التخزين
1116 7.1.2.19 الاستعمال
1116 2.2.19 العسل الاصطناعي

1116 1.2.2.19 تمهيد
1116 2.2.2.19 الإنتاج
1116 3.2.2.19 التركيب
1117 4.2.2.19 الاستعمال
1117 3.19 المراجع
1119 20. المشروبات الكحولية
1120 1.20 البيرة أو الجعة
1120 1.1.20 مقدمة
1120 2.1.20 المواد الأولية
1120 1.2.1.20 الشعير
1120 2.2.1.20 المواد الأولية المحتوية على السكر مع المواد النشوية الأخرى
1120 1.2.2.1.20 مولت القمح
1120 2.2.2.1.20 المساندات
1121 3.2.2.1.20 الأشربة ومساحيق المستخلصات
1121 4.2.2.1.20 مستخلصات المولت، مركبات النقيع
1122 5.2.2.1.20 تخمير السكريات
1122 3.2.1.20 حشيشة الدينار
1122 1.3.2.1.30 الخطوط العامة
1122 2.3.2.1.20 التركيب
1125 3.3.2.1.20 إجراءات التصنيع
1125 4.2.1.20 ماء التخمير
1126 5.2.1.20 خمائر التخمير
1126 3.1.20 تحضير المولت (مستتبت الحبوب)
1126 1.3.1.20 النقيع
1126 2.3.1.20 الإنبيات
1127 3.3.1.20 التجفيف التنوري
1127 4.3.1.20 العمليات المستمرة
1127 5.3.1.20 المولت الخاص
1127 4.1.20 تحضير النقيع
1128 1.4.1.20 المولت المطحون
1128 2.4.1.20 استخلاص المولت
1129 3.4.1.20 الترشيح
1129 4.4.1.20 غلي النقيع مع حشيشة الدينار
1129 5.4.1.20 العمليات المستمرة
1129 5.1.20 الاختمار

1129	الاختبار القاعي	1.5.1.20
1130	الاختبار القمي	2.5.1.20
1130	العمليات المستمرة، الطريق السريعة	3.5.1.20
1130	التعبئة	6.1.20
1130	التركيب	7.1.20
1130	الإيثانول	1.7.1.20
1131	المستخلص أو الخلاصة	2.7.1.20
1131	الحموض	3.7.1.20
1131	مركبات النتروجين	4.7.1.20
1131	الكربوهيدرات	5.7.1.20
1131	المعادن	6.7.1.20
1132	الفيتامينات	7.7.1.20
1132	مكونات الرائحة	8.7.1.20
1132	بانيات الرغوى	9.7.1.20
1133	أنواع الجعة أو البيرة	8.1.20
1133	جعة الاختبار القمي	1.8.1.20
1133	الجعة الناتجة بالاختبار القاعي	2.8.1.20
1134	جعة الحمية	3.8.1.20
1134	الجمعة الخالية من الكحول	4.8.1.20
1135	جعة التصدير	5.8.1.20
1135	نكهة الجعة وعبوها	9.1.20
1136	النبيد	2.20
1136	المقدمة	1.2.20
1137	طرز العنب	2.2.20
1141	عنب العصير	3.2.20
1141	النمو والحصاد	1.3.2.20
1143	إنتاج العصير الفطير والمعالجة	2.3.2.20
1145	تركيب العصير	3.3.2.20
1146	الكربوهيدرات	1.3.3.2.20
1146	الحموض	2.3.3.2.20
1146	مركبات النتروجين	3.3.3.2.20
1146	الشحوم	4.3.3.2.20
1146	مركبات الفينول	5.3.3.2.20
1147	المعادن	6.3.3.2.20
1147	مواد الرائحة	7.3.3.2.20
1147	الاختبار	4.2.20

1148	5.2.20 عمليات القبو بعد الاختمار، التخزين
1148	1.5.2.20 الترويق، التخزين والتعتيق
1149	2.5.2.20 المعالجة بالكبريت
1149	3.5.2.20 التصفية والتثبيت
1150	4.5.2.20 التحسين
1150	6.2.20 التركيب
1151	1.6.2.20 المستخلص
1151	2.6.2.20 الكربوهيدرات
1151	3.6.2.20 ايثانول
1151	4.6.2.20 الكحولات الأخرى
1152	5.6.2.20 الحموض
1152	6.6.2.20 مركبات الفينول
1153	7.6.2.20 مركبات النيتروجين
1154	8.6.2.20 المعادن
1154	9.6.2.20 مواد الرائحة
1158	7.2.20 الفساد
1160	8.2.20 نبيذ حلو مسكر (لوكير)
1160	9.2.20 النبيذ الفوار
1161	1.9.2.20 الاختمار في الزجاجات (طريقة شامانيا)
1161	2.9.2.20 عملية الاختمار في الخزان
1161	3.9.2.20 عملية الكربنة
1162	4.9.2.20 الأنواع المختلفة للنبيذ الفوار
1162	10.2.20 المشروبات الشبيهة بالنبيذ
1162	1.10.2.20 نبيذ الفاكهة
1163	2.10.2.20 نبيذ المولت (الميد)
1163	3.10.2.20 المنتجات الأخرى
1163	11.2.20 المشروبات المحتوية على النبيذ
1163	1.11.2.20 الفيرموت
1163	2.11.2.20 النبيذ العطري
1163	3.20 الكحوليات (الأرواح)
1163	1.3.20 المقدمة
1164	2.3.20 ليكر (الشراب الكحولي المقطر)
1164	1.2.3.20 الإنتاج
1165	2.2.3.20 إنتاج الكحول
1165	3.2.3.20 ليكر من النبيذ، والفاكهة، والحبوب وقصب السكر
1166	1.3.2.3.20 نبيذ الليكر (البراندي)

1166	2.3.2.3.20	ليكر الفاكهة (براندي الفاكهة)
1167	3.3.2.3.20	ليكر جينتيان "الجَنَطِيَّانَا"
1167	4.3.2.3.20	جونيبير ليكر (العرعر) (براندي) وجن
1167	5.3.2.3.20	الرم
1168	6.3.2.3.20	أراك (العرق)
1168	7.3.2.3.20	ليكر من الحبوب
1170	4.2.3.20	المشروبات الكحولية المتنوعة
1171	3.3.20	لوكير (كورديال)
1171	1.3.3.20	لوكير من نسغ الفاكهة
1171	2.3.3.20	لوكير رائحة الفاكهة
1171	3.3.3.20	أنواع لوكير الأخرى
1171	4.3.20	خلاصات البنش
1172	5.3.20	خلاطات المشروبات
1172	4.20	المراجع
1175		21. البن/القهوة والشاي والكاكاو
1175	1.21	القهوة وبدائلها
1175	1.1.21	المقدمة
1176	2.1.21	البن الأخضر
1176	1.2.1.21	القطاف والتصنيع
1177	2.2.1.21	أنواع البن الأخضر
1178	3.2.1.21	تركيب البن الأخضر
1178	3.1.21	البن المحمص
1178	1.3.1.21	التحميص
1179	2.3.1.21	التخزين والتعبئة
1180	3.3.1.21	تركيب البن المحمص
1180	1.3.3.1.21	البروتينات
1180	2.3.3.1.21	السكريات
1181	3.3.3.1.21	الشحميات
1182	4.3.3.1.21	الحموض
1182	5.3.3.1.21	الكافيين
1183	6.3.3.1.21	تريغونلن وحمض النيكوتينك
1183	7.3.3.1.21	مواد الرائحة
1186	8.3.3.1.21	المعادن
1186	9.3.3.1.21	مكونات أخرى
1187	4.3.1.21	مشروب القهوة
1189	4.1.21	منتجات القهوة

1189	1.4.1.21	القهوة الفورية/سريعة التحضير
1190	2.4.1.21	القهوة المنزوعة الكافيين
1190	3.4.1.21	القهوة المعالجة
1191	5.1.21	بدائل القهوة ومضافاتها
1191	1.5.1.21	مقدمة
1191	2.5.1.21	تصنيع المواد الخام
1191	3.5.1.21	المنتجات الفردية
1191	1.3.5.1.21	قهوة الشعير
1192	2.3.5.1.21	قهوة المالت
1192	3.3.5.1.21	قهوة الهندباء
1192	4.3.5.1.21	قهوة التين
1192	5.3.5.1.21	قهوة ثمار البلوط
1192	6.3.5.1.21	المنتجات الأخرى
1192	2.21	الشاي والمنتجات الشبيهة بالشاي
1192	1.2.21	تمهيد
1193	2.2.21	الشاي الأسود
1194	3.2.21	الشاي الأخضر
1194	4.2.21	درجات الشاي
1195	5.2.21	التركيب
1196	1.5.2.21	المركبات الفينولية (قارن 5.2.1.18)
1196	2.5.2.21	الإنزيمات
1197	3.5.2.21	الحموض الأمينية
1197	4.5.2.21	الكافيين
1198	5.5.2.21	السكريات
1198	6.5.2.21	الشحميات
1199	7.5.2.21	الأصبغة (الكلوروفيل وأشباه الكاروتين)
1199	8.5.2.21	مواد الرائحة
1200	9.5.2.21	المعادن
1200	6.2.21	التفاعلات المتضمنة في تصنيع الشاي
1202	7.2.21	التعبئة والتخزين والتخمير
1202	8.2.21	المتة (شاي الباراغوي)
1202	9.2.21	منتجات من جوز الكولا
1203	3.21	الكاكاو والشوكولا
1203	1.3.21	مقدمة
1204	2.3.21	الكاكاو
1204	1.2.3.21	معلومات عامة

1205 الجيني والتصنيع 2.2.3.21
1206 التركيب 3.2.3.21
1206 البروتينات والحموض الأمينية 1.3.2.3.21
1207 الثيوبرومين والكافيين 2.3.2.3.21
1207 الشحومات 3.3.2.3.21
1207 السكريات 4.3.2.3.21
1208 المركبات الفينولية 5.3.2.3.21
1209 الحموض العضوية 6.3.2.3.21
1209 المركبات الطيارة ومواد النكهة 7.3.2.3.21
1211 التفاعلات أثناء التخمر والتجفيف 4.2.3.21
1212 إنتاج شراب الكاكاو 5.2.3.21
1212 إنتاج شراب الكاكاو مع قابلية تبعثر محسنة 6.2.3.21
1213 إنتاج مسحوق الكاكاو بعصر كتلة الكاكاو 7.2.3.21
1213 الشوكولا 3.3.21
1213 مقدمة 1.3.3.21
1214 إنتاج الشوكولا 2.3.3.21
1214 المزج 1.2.3.3.21
1214 التصفية 2.2.3.3.21
1214 النضج 3.2.3.3.21
1215 القابلة والتقسية 4.2.3.3.21
1215 أنواع الشوكولا 3.3.3.21
1216 تخزين منتجات الكاكاو 4.3.21
1217 المراجع 4.21
1219 التوابل (الأفاوية) والملح والخل 22
1219 التوابل 1.22
1221 التركيب 1.1.22
1221 مكونات الزيوت العطرية 1.1.1.22
1224 مواد الرائحة 2.1.1.22
1224 الفلفل 1.2.1.1.22
1225 الفانيليا 2.2.1.1.22
1225 الشبث أو الشمار 3.2.1.1.22
1226 الحلبة 4.2.1.1.22
1226 الزعفران 5.2.1.1.22
1227 الخردل وفجل الخليل 6.2.1.1.22
1227 الزنجبيل 7.2.1.1.22
1228 الحبق (الريحان) 8.2.1.1.22

1229 9.2.1.1.22 البقدونس
1229 3.1.1.22 المواد ذات المذاق اللاذع
1230 4.1.1.22 الأصبغة
1231 5.1.1.22 مضادات التآكسد
1231 2.1.22 المنتجات
1231 1.2.1.22 مساحيق التوابل
1231 2.2.1.22 مستخلصات التوابل وركازاتها (الراتينات الزيتية)
1232 3.2.1.22 التوابل المخلوطة
1232 4.2.1.22 تحضير التوابل
1232 1.4.2.1.22 مهارات الكاري
1232 2.4.2.1.22 معجون الخردل
1232 3.4.2.1.22 السامبال
1232 2.22 الملح (ملح الطهي)
1233 1.2.22 التركيب
1233 2.2.22 وجوه
1233 3.2.22 إنتاجه
1233 4.2.22 الملح الخاص
1234 5.2.22 بدائل الملح
1234 3.2.22 الخل
1234 1.3.22 إنتاج الخل
1234 1.1.3.22 الإنتاج بالطريقة الميكروبيولوجية
1235 2.1.3.22 التخليق الكيميائي
1235 2.3.22 التركيب
1236 المراجع
1237 2.3 ماء الشرب، الماء المعدني، وماء المائدة
1237 1.23 ماء الشرب
1237 1.1.23 المعالجة
1239 2.1.23 القساوة
1239 3.1.23 التحليل
1239 2.23 الماء المعدني
1240 3.23 ماء المائدة
1240 المراجع

0 الماء Water

1.0 تمهيد Foreword

يُعدّ الماء (الرطوبة) مكوناً سائداً في الكثير من الأغذية (الجدول 1.0). ويدعم الماء، كوسط medium، التفاعلات الكيميائية، وهو متفاعل مباشر في عمليات الحلمهة. لذا، فإن إزالة الماء من الغذاء أو ربطه به عبر زيادة تركيز الملح الشائع (ملح الطعام) أو السكر يعيق الكثير من التفاعلات ويثبط نمو الكائنات الحية المجهرية microorganisms، فيحسن مدة الحفظ لعدد من الأطعمة، ويساهم الماء على نحو ملموس في قوام الغذاء عبر تأثيره (تفاعله) الفيزيائي مع البروتينات وعديدات السكاريد polysaccharides والشحوم lipids والأملاح.

الجدول 1.0: محتوى الرطوبة في بعض الأغذية

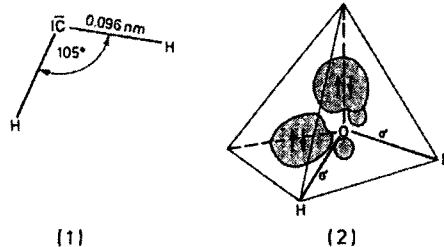
محتوى الرطوبة (وزناً-%)	الغذاء	محتوى الرطوبة (وزناً-%)	الغذاء
14-12	طحين الحبوب Cereal flour	75-65	اللحم
5	حبوب القهوة، المحمصة	87	الحليب
4	مسحوق الحليب المجفّف	90-70	الفاكهة، الخضار
0	الزيت الصالح للأكل	35	الخبز
		20	العسل
		18-16	الزبدة، مرغرين

تُفهم وظيفة الماء على نحو أفضل عندما يجري توضيح بنيته وحالته في نظام غذائي ما. وتتم مناقشة السمات الخاصة لارتباط الماء بمكونات الطعام الإفرادية (قارن 1.4.3.3، 3.5.2 و 4.4.3) وباللحم (قارن 12.5) في المقاطع المشار إليها لاحقاً.

2.0 البنية Structure

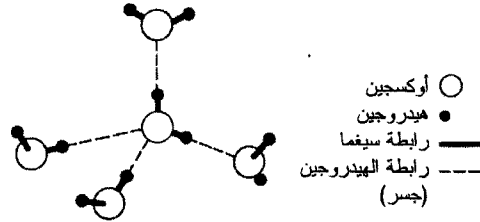
1.2.0 جزيء الماء Water Molecule

تُهجّن الكروونات التكافؤ الستة للأكسجين في جزيء الماء في أربعة مدارات sp^3 التي يتم تجري تطاؤها إلى زوايا هرم تحيّل مشوّه جداً (الشكل 1.0). إذ يكوّن المداران المهجّنان روابط الهيدروكسيل O-H التساهمية بزوايا الرابطة 150° في الجزيء H-O-H، في حين يحمل المداران الآخران أزواج الالكترونات غير المرتبطة (الالكترونات-n). أما الروابط التساهمية O-H وبسبب الأكسجين الكهرسلسبي (ذو الشحنة الكهربائية السالبة) فلها خاصية أيونية جزئية (40%).



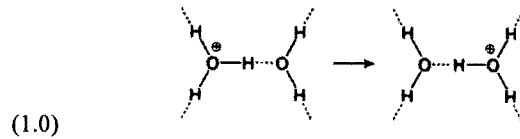
الشكل 1.0: الماء (1) الهندسة الجزيئية، (2) الطراز المداري

وَيُنَسَّقُ كل جزيء ماء بشكل هرمي مع أربعة جزيئات ماء أخرى عبر روابط الهيدروجين. إذ يعمل الزوجان الالكترونيان غير المشتركين (الالكترونات-n أو المدارات sp^3) للأكسجين كمقرنين متقبلين لرابطة الهيدروجين H-bond والمداران المرتبطان H-O كمقرنين مانحين لرابطة الهيدروجين (الشكل 2.0). وإن طاقة تفارق (تفكك) رابطة الهيدروجين هذه حوالي 25 كيلوجول/جزيء.

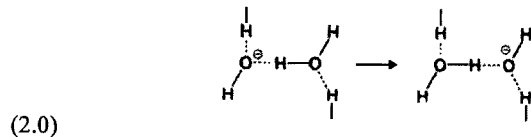


الشكل 2.0: التناسق الهرمي لجزيئات الماء

إن الوجود المتزامن لمقري الإستقبال ومقري المنح في الماء يسمح بالترابط (التشارك) في شبكة ثلاثية الأبعاد مستقرة بوساط جسور الهيدروجين. وهذه البنية التي توضح الخواص الفيزيائية الخاصة للماء، هي غير عادية للجزيئات الصغيرة الأخرى. فعلى سبيل المثال، إن الكحولات والمركبات ذات الأقطاب المزدوجة الكهربائية المتسقة (الإسوية) المشابهة لأقطاب الماء، مثل حمض الهيدروفلوريك HF أو الأمونيا NH_3 ، تُكوّن ترابطات (تشاركات) خطية أو ثنائية الأبعاد فقط. يُنقلُ الاستقطاب المذكور سابقاً لروابط H-O عبر روابط الهيدروجين ويمتد خلال عدة روابط. لذا، تكون لحظة القطب المزدوج dipole moment لمعقد متكوّن من أعداد متزايدة من جزيئات الماء (القطب المزدوج عديد الجزيئات multi-molecular dipole) أطول كلما ترابطت (تشاركت) جزيئات أكثر وهي بالتأكيد أكثر بكثير من لحظة القطب المزدوج للجزيء المفرد. هكذا، فالثابت الكهربائي للماء كبير ويفوق القيمة، التي يمكن حسابها على أساس لحظة القطب المزدوج للجزيء المفرد. يحدث نقل البروتون على طول جسور الهيدروجين. إنها في الحقيقة قفزة بروتون من جزيء ماء واحد إلى جزيء الماء المجاور. وبغض النظر، إن كان البروتون مشتقاً من تفارق الماء أو أنه ينشأ من حمض ما، فهو سوف يهبط إلى مدارات الزوج الالكتروني غير المشارك، للماء:



يتكوّن الأيون H_3O^+ المهذرت برابطة هيدروجين قوية جداً على نحو استثنائي (طاقة التفارق حوالي 100 كيلوجول للجزيء). وثمة آلية مشابهة مصدوقة في نقل أيونات الـ OH^- ، التي تحدث على طول جسور (روابط) الهيدروجين:



بما أنّ انتقال البروتون من أكسجين إلى آخر يحدث على نحو سريع جداً (بسرعة $< 10^{12}$ ثانية⁻¹)، فحركة البروتون تفوق حركات كل الأيونات الأخرى بمقدار 4-5 مرات، باستثناء الحركة التدرجية لـ OH^- ضمن البنية؛ حيث تكون سرعة تبادل هذا الأيون أقل من البروتون بمقدار 40% فقط.

تمتد جسور الهيدروجين H-bridges في الجليد إلى مجال أكبر مقارنةً مع الماء (انظر المقطع التالي). لأن حركة البروتونات في الجليد أكبر من حركتها في الماء بمقدار 100 مرة.

2.2.0 الماء السائل والجليد Liquid Water and Ice

لا يزال ترتيب جزيئات الماء في "الماء السائل" وفي الجليد خاضعاً للاستقصاء المركز. وتتنق الفرضيات التمهيدية مع المعطيات الحالية وتُعدّ مقبولة عموماً.

إنّ بنية الماء السائل والجليد منتظمة جداً بسبب الميل الواضح لجزيئات الماء للترابط عبر جسور (روابط) الهيدروجين، إلا أنّهما يختلفان في المسافة بين الجزيئات، ورقم التنسيق coordination number، وترتيب المجال الزمني time-rang order (مدة الاستقرار) إذ يتكوّن الجليد الثابت I- عند الدرجة 0°م والضغط الجوي I. إنه واحد من تسعة بنى بلورية عديدة الشكل معروفة، كل منها ثابت في مجال معين من درجة الحرارة والضغط. إنّ رقم التنسيق في الجليد I- هو أربعة، وتكون المسافة O-H...O (لأقرب جار) 0.276 نانومتر (بالدرجة 0°م) حيث تبعد ذرة الهيدروجين بين ذرتي الأكسجين المتجاورين 0.101 نانومتر عن الأكسجين الذي تُربط به تساهمياً و0.175 نانومتر عن الأكسجين الذي تُربط به بجسر (رابطة) الهيدروجين. إنّ جزيئات الماء الخمسة، التي تُكوّنُ هرمًا، تُحزم على نحوٍ مقلقل وتبقى مجتمعةً عبر جسور (روابط) الهيدروجين.

الجدول 2.0: رقم التنسيق والمسافة بين جزيئي ماء

المسافة	رقم التنسيق	
O-H...O		
0.276 نانومتر	4	الجليد (0°م)
0.290 نانومتر	4.4	الماء (1.5°م)
0.305 نانومتر	4.9	الماء (83°م)

عندما ينصهر الجليد ويُسخّن الماء الناتج (الجدول 2.0)، يزداد رقم التنسيق والمسافة بين الجزيئات المتجاورة. وهذه التبدلات تأثيرات معاكسة على الكثافة density. فالزيادة في رقم التنسيق (أي، الرقم لجزيئات الماء المُرتبة في شكل مُنظّم حول كل جزيء ماء) تزيد الكثافة، في حين أنّ الزيادة في المسافة بين الجزيئات المتجاورة تُنقص هذه الكثافة. ويكون تأثير زيادة رقم التنسيق سائداً أثناء زيادة درجة الحرارة من 0 إلى 4°م. وكنتيجة، فللماء خاصّة غير اعتيادية: فكثافته في الحالة السائلة عند درجة الحرارة 0°م (0.9998 غ/سم³). أكبر من كثافته في الحالة الصلبة (الجليد I -، $\rho = 0.9168$ غ/سم³). يُعدّ الماء سائلاً منتظماً في ترتيب المجال الزمني القصير. إذ تكوّن جزيئات الماء عبر روابط (جسور) الهيدروجين، بنى متعددة الأضلاع قصيرة الأجل، تُشطر على نحوٍ سريع ثم يُعاد توطيدها معطيةً توازناً ديناميكياً. فمثل هذه التموجات توضّح اللزوجة المنخفضة للماء، التي لا يمكن توضيحها لو كانت روابط (جسور) الهيدروجين صلبة. وتبديل بنية الماء المرتبطة بالهيدروجين بإذابة الأملاح أو الجزيئات ذات المجموعات القطبية و/أو الكارهة للماء hydrophobic ففي المحاليل الملحية تحتل الالكترونات n- المدارات الحرّة للكاتيونات، مكوّنةً "معقدات مائية". ثم تتسّق جزيئات الماء الأخرى عبر روابط (جسور) الهيدروجين، مكوّنةً قشرة تميّه حول الكاتيون ومُمرّقة البنية الطبيعية للماء.

تتكون قشور التميّه بوساطة الأنيونات عبر تآثر القطب المزدوج مع الأيون وعبر المجموعات القطبية من خلال تآثر القطب المزدوج dipole مع قطب مزدوج آخر أو من خلال روابط (جسور) الهيدروجين، مساهمةً مرة ثانية بتمزيق الحالة البنيوية المنتظمة للماء.

إنّ المجموعات الأليفاتية التي تستطيع تثبيت جزيئات الماء بوساطة قوى البعثرة ليست بأقلّ تمزيقاً. إذ يمكن إحراز حدّ

أدنى من السخانة (المحتوى الحراري) enthalpy الحرة عند ترتيب بنية مائية مشابهة للجليد حول مجموعة كارهة للماء (تناسق - رباعي - هرمي). إنَّ قشور التميُّه المشابهة للجليد هذه حول المجموعات الأليفاتية، تساهم مثلاً في تثبيت بروتين ما، مساعدة البروتين في اكتساب هيئته المحبَّدة ترموديناميكياً في الماء.

إن حالة الإرتباط بالهيدروجين الثلاثية الأبعاد، المنتظمة جداً، للجليد والماء، تتجلى في الكثير من خواصهما غير الاعتيادية. يحتاج إلى طاقة إضافية لكسر الحالة المنتظمة. وهذا هو سبب امتلاك الماء لنقاط انصهار وجليان وحرارة إنصهار وتبخّر أكبر من الميثانول أو ثنائي ميثيل الأثير dimethyl ether على نحو ملموس (قارن الجدول 3.0). فللميثانول مقر واحد فقط مانح للهيدروجين، بينما لا يمتلك ثنائي ميثيل الأثير إي مقر ولكنه ذو مقر مُستقبل لرابط الهيدروجين؛ ولا يكفي هذا لكل منهما لتكوين شبكة منتظمة مثل تلك الموجودة في الماء.

الجدول 3.0: بعض الثوابت الفيزيائية للماء والميثانول وثنائي ميثيل الأثير

نقطة الغليان K_p	نقطة الانجماد F_p	
($^{\circ}C$)	($^{\circ}C$)	
100.0	0.0	H ₂ O
64.7	98-	CH ₃ OH
23-	138-	CH ₃ OCH ₃

3.0 التأثير في العمر التخزيني Effect on Storage life

يُعدّ التحفيف و/أو التخزين بدرجات حرارة منخفضة من بين الطرق الأقدم لحفظ الطعام ذي المحتويات العالية من الماء. وتُحاول التكنولوجيا الغذائية الحديثة جعل هذه الطرق مثلى. فينبغي تحفيف المنتج أو تجميده فقط لفترة كافية لضمان الجودة المفيدة لمدة محددة من الزمن.

من الطبيعي إجراء التحفيف و/أو التجميد على نحو أمثل لكل مُنتج إفرادياً. فمن الضروري معرفة تأثير الماء على مدة التخزيني قبل انتقاء الشروط الملائمة.

1.3.0 النشاط المائي Water Activity

توصّل سكوت عام 1952 إلى استنتاج بأن جودة تخزين الطعام لا تعتمد المحتوى المائي، بل على النشاط المائي Water Activity (a_w)، الذي يُعرّف كما يلي:

$$a_w = P / P_0 = ERH / 100 \quad (3.0)$$

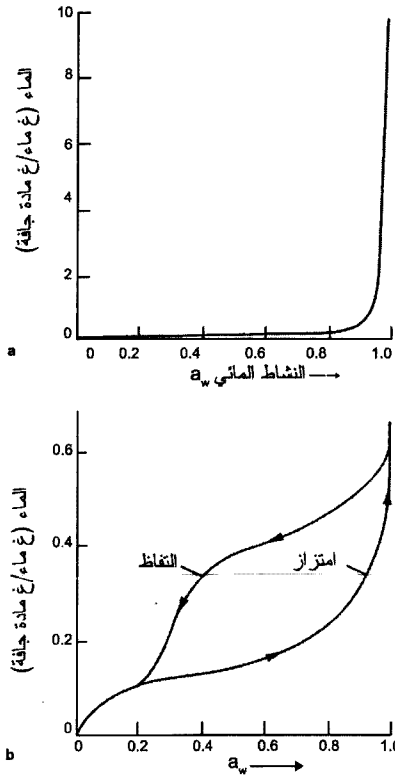
P = الضغط الجزئي لبخار رطوبة الطعام عند درجة الحرارة T .

P_0 = ضغط بخار الإشباع للماء النقي عند T .

ERH = اتران الرطوبة النسبية equilibrium relative humidity عند T .

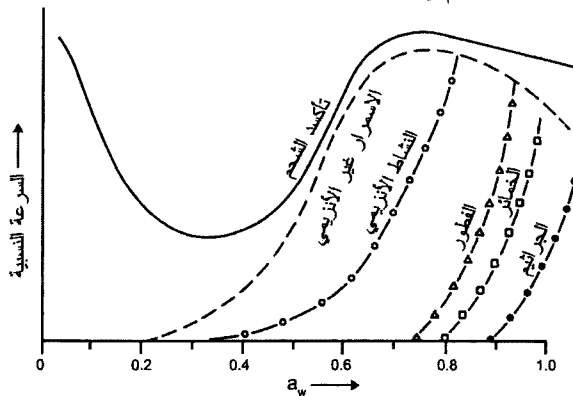
ويتوضّح شكل العلاقة بين المحتوى المائي والنشاط المائي عبر خط تساوي حرارة العَبّ sorption isotherm للغذاء (الشكل 3.0).

عند المحتوى المنخفض للماء (> 50%)، تؤدي التبدلات القليلة في هذا المتناهي إلى تبدلات كبيرة في النشاط المائي. لهذا السبب، يظهر خط تساوي حرارة العَبّ للغذاء ذي المحتوى المنخفض من الماء، على شكل إحدائي عمودي ممتد كما في (الشكل 3.0b)، مقارنة مع (الشكل 3.0a).



الشكل 3.0: خط تساوي حرارة العب (بحسب Labuza et al., 1970). a الغذاء ذو المحتوى العالي من الرطوبة؛ b الغذاء ذو المحتوى المنخفض من الرطوبة (DM: المادة الجافة)؛ c الغذاء ذو المحتوى المنخفض من الرطوبة

يُظهر (الشكل 3.0b) أن خط تساوي حرارة الالتفاز desorption، الذي يوضِّح مسار عملية التحفيف، يقع أعلى قليلاً من خط تساوي حرارة الامتزاز adsorption المتعلق بتخزين الغذاء الحساس للرطوبة. وكقاعدة، يتبدَّل موضع عروة التلاكو عند تكرار الامتزاز والالتفاز بنفس العينة. وإنَّ تأثير النشاط المائي على العمليات التي تؤثر في جودة الغذاء تبين في الشكل 4.0. إنَّ نقصان النشاط المائي يعيق نمو الكائنات الحية المجهرية ويُبطئ التفاعلات المُحفَّزة إنزيمياً (خصوصاً التي تكثف إنزيمات الهيدرولاز hydrolases؛ قارن 1.2.2.2) وأخيراً، يُعيق الاسمرار غير الأنزيمي للطعام. وعلى النقيض من هذا، تزداد سرعة التأكسد التلقائي autoxidation للشحم في أنظمة الغذاء المُحفَّف (قارن 4.1.2.7.3).



الشكل 4.0: العمر التخزيني للغذاء (نباتية التخزين) كتاب للنشاط المائي (بحسب Labuza, 1970)

تُعرف الأغذية ذات قيم النشاط المائي a_w التي تتراوح بين 0.6 و0.9 (الأمثلة في الجدول 4.0) "بالأغذية ذات الرطوبة المتوسطة (IMF) intermediate moisture foods". وهذه الأغذية محمية إلى حد كبير من الفساد الميكروبي.

الجدول 4.0: نشاط الماء في بعض الأغذية

الأغذية	a_w	الأغذية	a_w
المربى	0.94-0.82	Leberwurst	0.96
العسل	0.75	السلامي	0.85-0.82
		الفاكهة المجففة	0.80-0.72

يُعدّ استعمال مواد مضافة additives ذات ساعات الارتباط الكبيرة بالماء (المُرطبات humectants) أحد الخيارات لإنقاص النشاط المائي وبالتالي تحسين مدة الحفظ الغذاء. يظهر الجدول 5.0 أن الغليسرول والسكريول والسكروروز، إضافة إلى الملح الشائع لها قدرة ترطيب كبيرة وهي محليات أيضاً، على أية حال، مرفوضة من وجهة نظر المستهلك في كثير من الأغذية بالتركيز اللازمة لتنظيم نشاط الماء

الجدول 5.0: محتوى الرطوبة في بعض الأغذية أو مكونات الأغذية عند النشاط المائي 8.0

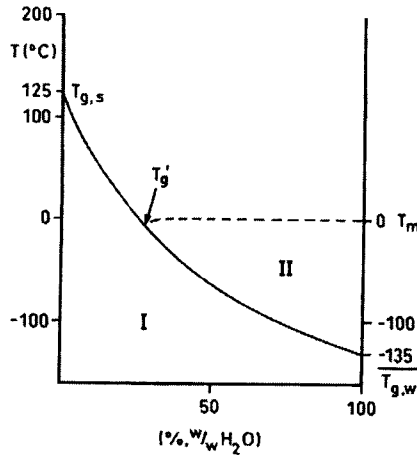
محتوى الرطوبة (%)	محتوى الرطوبة (%)
108	16
67	19
56	20
332	

2.3.0 النشاط المائي كمُشعر Water Activity as an Indicator

يُعدّ النشاط المائي محدود الاستخدام كمُشعر لمدة تخزين للأغذية ذات المحتوى المائي المنخفض، لأن النشاط المائي يبيّن حالة تُطبّق في المثالية فقط، أي المحاليل المخففة جداً التي تكون في حالة توازن ترموديناميكي. وعلى أية حال فإن الأغذية ذات المحتوى المائي القليل لا تُعدّ جُملاً مثالية وينبغي حفظ حالتها شبه المستقرة metastable state (الطازجة) لمدة طويلة ما أمكن. ومثل هذه الأغذية لا تتبدّل ترموديناميكياً أثناء التخزين بل بحسب المبادئ الحركية kinetic. وثمة مفهوم جديد، يستند إلى تحوّل الطور، يأخذ في الحسبان التبدّل في الخواص الفيزيائية للأغذية أثناء التماس بين الماء والمكونات الأليفية للماء hydrophilic، يعد أكثر ملاءمة للتكهن. بـمدة التخزين storage life. وسناقش هذا المفهوم بإيجاز في المقاطع التالية (5.3.0-3.3.0).

3.3.0 تحوّل الطور للأغذية التي تحتوي الماء Phase Transition of Foods Containing Water

تعتمد الحالة الفيزيائية، للأغذية شبه مستقرة، على تركيبها ودرجة حرارتها وعلى زمن التخزين. فعلى سبيل المثال، واعتماداً على درجة الحرارة، يمكن أن تكون الأطوار الزجاجية (شفيفة) glassy، مطاطية rubbery أو لزجة جداً. ويمكن قياس حرائك تحولات الأطوار بواسطة وسائل قياس الكالوري التفرّسي التفرّقي (DSC) differential scanning calometry، التي تعطي مخططاً حرارياً thermogram يُظهر درجة الحرارة T_g كقيمة مُميّزة للتحوّل من الطور الزجاجي إلى الطور المطاطي (البلاستيكي). فالأغذية تغدو بلاستيكية (لدينة) عندما تُهدرت مكوناتها الأليفية للماء، وهكذا يؤثر المحتوى المائي في درجة الحرارة T_g ، مثل حالة النشا المُتهلّم gelatinized (الشكل 5.0).



الشكل 5.0: مبيان الحالة، مُظهرًا درجات الحرارة T_g التقريبية كتابع للكسر الحسابي للكتلة، لجملة الماء - النشا الهلامي (بحسب *Van den Berg*, 1986). الحالات: I = زجاجي؛ II = مطاطي؛ $T_{g,s}$ و $T_{g,w}$ = درجتني حرارة تحوّل الطور للنشا منزوع الماء (الجليف) والماء؛ T_m = نقطة الانصهار (الجليد).

الجدول 6.0: درجة حرارة تحوّل الطور T_g ونقطة الانصهار T_m لأحاديات السكاريد وقليلات السكاريد.

المركب	T_g	T_m [°C]
غليسيرول	93-	18
زايلوز xylose	9.5	153
ريبوز	10-	87
زايليتول xylitol	18.5-	94
غلو كوز (سكر العنب)	31	158
فركتوز	100	124
غالاكتوز	110	170
مانوز	30	139.5
سوربيتول	2-	111
سكروز	52	192
مالتوز	43	129
مالتوتريوز	76	133.5

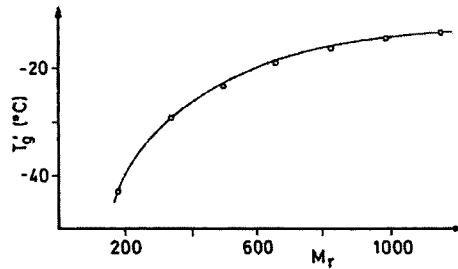
يُظهر (الجدول 6.0) T_g لبعض أحاديات السكاريد monosaccharides وقليلات السكاريد oligosaccharides والفرق بين نقاط الانصهار T_m .

يتبلور جزء من الماء أثناء تبريد محلول مائي ما تحت درجة الانجماد، فيجعل المادة الذوابة غنية (مركزة) في الطور السائل المتبقي (الماء غير المتجمد). وتظهر درجة الحرارة T_g' في مخطط الحرارة، وهي درجة الحرارة التي يتحوّل عندها الطور الزجاجي للمحلول المركّز إلى حالة شبه مطاطية. ويظهر موضع درجة الحرارة T_g (5-°C) على منحنى T_g في مثال النشا الهلامي (الشكل 5.0)؛ وتبلغ كمية الماء غير المتجمد W_g' عند درجة الحرارة هذه 27% وزناً. ويُبرز (الجدول 7.0) درجات الحرارة T_g' لمحاليل مائية (20% وزناً) للكربوهيدرات والبروتينات. ففي حالة قليلات السكاريد oligosaccharides المركبة من ثلاثة جزيئات غلو كوز يمتلك المالتوتريوز maltotriose القيمة T_g' الأقل مقارنةً مع البانوز panose والايرو مالتو تريوز isomaltotriose. وذلك بسبب أنّ طول السلسلة الفعالة (النشطة) لقليلات السكاريد الخطيّة linear، في المحلول المائي، أكبر مقارنةً مع المركبات المتفرّعة ذات الوزن الجزيئي نفسه.

الجدول 7.0: قيم T'_g و W'_g لمحاليل مائية (20% وزناً) من الكربوهيدرات والبروتينات^a.

المادة	T'_g	W'_g
جليسرول	65-	0.85
زايلوز	48-	0.45
ريبوز	47-	0.49
ريبيتول	47-	0.82
غلو كوز	43-	0.41
فركتوز	42-	0.96
غالاكتوز	41.5-	0.77
سوربيتول	43.5-	0.23
سكرروز	32-	0.56
لاكتوز	28-	0.69
تريهالوز trehalose	29.5-	0.20
رافينوز raffinose	26.5-	0.70
مالتوتريوز	23.5-	0.45
بانوز	28-	0.59
إيزومالتوتريوز	30.5-	0.50
نشأ البطاطا (DE 10)	8-	
نشأ البطاطا (DE 2)	5-	
هيدروكسي إيثيل السيللوز	6.5-	
تبيوكه (DE 5) tapioca (غذاء نشوي من جذر نبات المانيهوت)	6-	
الذرة الشمعية (DE 0.5) waxy corn	4-	
الهلام gelatin	13.5-	0.46
الكولاجين، الذواب	15-	0.71
ألبومين المصل البقري Bovine serum albumin	13-	0.44
الكازينين الألفا α -Casein	12.5-	0.61
كازينات الصوديوم Sodium caseinate	10-	0.64
الغلوتين gluten	5- إلى 10-	0.07 إلى 0.41

^a درجة حرارة تحول الطور T'_g (°م) والمحتوى المائي W'_g (غرام لكل غرام من المادة) للبنية الزجاجية المركزة أعظمياً بالتجميد



الشكل 6.0: درجة حرارة تحول الطور T'_g (للمحلول المائي، 20% وزناً) لسلاسل متشابهة من الغلوكوز إلى المالتوهبتوز كتابع للوزن الجزيئي M_r .

تزداد T'_g و T_g مع زيادة الوزن الجزيئي إلى حد معين في حالة السلاسل المتشابهة من قليات السكريات وعديدها (الشكل

6.0). ويضع (الجدول 8.0) قائمة بدرجات حرارة تحول الطور T'_g لبعض الفاكهة والخضار.

الجدول 8.0: درجة حرارة تحوّل الطور T_g' لبعض الفاكهة والخضار

الفاكهة/الخضار	T_g' (م°)
الفريز/ الفراولة	33- إلى 41-
الدراق	36.5-
الموز	35-
التفاح	42-
البندورة	41.5-
البازلاء (المسلوقة، المجمدة)	25-
الجزر	25.5-
بروكولي، السويقات	26.5-
القرنبيط، الراعم المزهرة	11.5-
السبانخ (المسلوق، المجمد)	17-
البطاطس	11-

4.3.0 معادلة WLF Equation

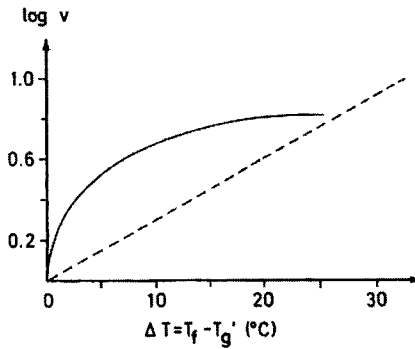
تكون لزوجة الغذاء كبيرة جداً عند درجة الحرارة T_g أو T_g' (حوالي 10^{13} باسكال بالثانية). تتناقص اللزوجة كلما ارتفعت درجة الحرارة، وهذا يعني أنّ العمليات التي تؤدي إلى انخفاض الجودة تتسارع. وأنّ التبدّل في اللزوجة في مجال درجات الحرارة من T_g إلى حوالي $(T_g + 100)$ م° لا يتبع معادلة Arrhenius (قارن 2.4.5.2)، بل يُصاغ شكل العلاقة بحسب

Ferry و Williams, Landel (معادلة WLF):

$$(4.0) \quad \log \frac{\eta}{\rho T} / \frac{\eta_g}{\rho T_g} = - \frac{C_1(T - T_g)}{C_2 + (T - T_g)}$$

اللزوجة (η) والكثافة (ρ) عند درجة الحرارة T ؛ واللزوجة (η_g) والكثافة (ρ_g) عند درجة حرارة تحوّل الطور T_g ؛ C_1 و C_2

ثابتان.



الشكل 7.0 تبلور الماء في الآيس كريم (بحسب Slade و Levine، عام 1990).

v : سرعة التبلور، T_f : درجة الحرارة في غرفة التجميد، T_g' : درجة حرارة تحوّل الطور، تُلاحظ حرائك Arrhenius (---) للمقارنة

ووفقاً لمعادلة WLF، ترتفع سرعة تبلور الماء في الآيس كريم أُسيّاً في مثالنا، عند درجات الحرارة التي تفوق T_g' قليلاً (الشكل 7.0). فلو كانت معادلة أرينيوس مصدوقة، لتعجّل التبلور خطياً بسرعة أبطأ على نحو ملموس بعد تجاوز T_g' (الشكل

(7.0).

5.3.0 الاستنتاج Conclusion

نجد، في عمالة، أن سرعة التفاعلات الكيميائية والأنزيمية الخاصة بالغذاء وبعملياته الفيزيائية تغدو معدومة تقريباً عند حفظ الغذاء في درجة حرارة تحوّل الطور T_g أو T'_g . وتتضمن تدابير تحسين مدة التخزين بزيادة T_g أو T'_g استخلاص الماء عبر التجفيف و أو تثبيته بوسائل التجميد، أو عبر إضافة عديدات السكاريد. ويظهر (الجدول 9.0) أمثلة عن كيفية تأجيل انخفاض الجودة على نحو ملموس لأغذية معينة عند زيادة T_g أو T'_g بإضافة عديدات السكاريد، وجعلها مقاربة لدرجة حرارة التخزين. الجدول 9.0: العمليات الكيميائية والأنزيمية والفيزيائية غير المرغوبة في إنتاج الأغذية وتخزينها، اعتماداً على درجة حرارة تحوّل الطور T_g أو T'_g ، وتأجيلها عبر إضافة حلاطات النشا الجزئية starch partial hydrolysates (بقيم DE منخفضة).

العملية

1. تكوّم الأغذية وتكتلها في حالة عديمة الشكل.
2. إعادة التبلور
3. التفاعل الإنزيمي
4. انخماص البنية في حالة المنتجات المجففة بالتجميد.
5. الإستمرار غير الأنزيمي.

4.0 المراجع

- Labuza, T. P., Kinetics of lipidoxidation in foods. Crit. Rev. Food Technol. 2, 355 (1971)
- Noel, T. R., Ring, S. G., Whittam, M. A., Glass transitions in low-moisture foods. Trends Food Sci. Technol. September 1990, pp. 62
- Polesello, A., Gianciacomo, R., Application of near infrared spectrophotometry to the nondestructive analysis of food: a review of experimental results. Crit. Rev. Food Sci. Nutr., 18, 203 (1982/83)
- Slade, W., Levine, H., Beyond water activity – Recent advances based on an alternative approach to the assessment of food quality and safety. Crit. Rev. Food Sci. Nutr. 30, 115 (1991)
- Blanshard, J. M. V., Lillford, P. J., The glassy state in foods. Nottingham University press, 1983
- Fennema, O. R., Water and ice. In: Principles of food science, Part I (Ed.: Fennema, O. R.), p. 13. New York: Marcel Dekker, Inc., 1976
- Franks, F., Water, ice and solutions of simple molecules. In: Water relations of foods (Ed.: Duckworth, R. B.), p. 3. London: Academic Press, 1975
- Hardman, T. M.(Ed.), Water and food quality. London: Elsevier Applied Science, 1989
- Heiss, R., Haltbarkeit und Sorptionsverhalten wasserarmer Lebensmittel. Berlin: Springer-Verlag, 1968
- Karel, M., Water activity and food preservation. In: Principles of food science, Part II (Editors: Karel, M., Fennema, O. R., Lund, D. B.), p. 237. New York: Marcel Dekker, Inc., 1975

1. الأحماض الأمينية، الببتيدات، البروتينات

Amino Acids, Peptides, Proteins

1.1 تمهيد Foreword

تُعدّ الأحماض الأمينية والببتيدات والبروتينات مقوّمات هامة في الغذاء. لأنها وحدات البناء من أجل التخليق البيولوجي للبروتينات، إضافةً إلى أنها تساهم مباشرةً في نكهة الطعام وتُعدّ طلائع للمركبات العطرية (ذات العبير) والألوان المتكوّنة أثناء التفاعلات الحرارية أو الإنزيمية في إنتاج وتصنيع الغذاء وتخزينه. وهناك مكونات أخرى في الطعام مثل الكربوهيدرات تساهم في مثل هذه التفاعلات. تساهم البروتينات أيضاً على نحو كبير في الخواص الفيزيائية للغذاء عبر قابليتها لبناء أو تثبيت الهلامات gels والرغاوي foams والمستحلبات emulsions والبنى الليفية fibrillar. أمّا قيمة الطاقة التغذوية للبروتينات (17 كيلوجول/غ أو 4 كيلوكالوري/غ) فهي كبيرة مثل قيمة الكربوهيدرات (السكريات). تُعدّ الحبوب والبذور الزيتية والبقول legumes أهم مصادر البروتينات، يليها اللحم والحليب milk. بالإضافة إلى النباتات والحيوانات، هناك كائنات تنتج البروتين مثل الطحالب algae (العرمض/طحلب الماء العذب *Chlorella*، والـ *Senedesmus* وأنواع الـ *Spirulina*)، والخمائر yeasts والجراثيم (بروتينات الخلية المفردة [SCP]single-cell protein). ومن مصادر الكربون C التي نستخدمها الغلوكوز والديس molasses والنشاء وسائل السلفيت sulfite liquor والفضلات السائلة waste water والألكانات النظامية n-alkanes العليا والميثانول. إذ تنمو الخميرة من جنس المبيضة *Candida* على البارافينات، على سبيل المثال، وتُمدّدنا بحوالي 0.75 طن من البروتين لكل طن من الكربوهيدرات. وتُنتج الجراثيم من أنواع الزائفة *Pseudomonas* في الميثانول المائي حوالي 0.30 طن من البروتين لكل طن من الكحول. ومن الضروري عزل البروتين عن كتلة الخلايا بسبب المحتوى الكبير للحامض النووي في الخمائر والجراثيم (16-17% من الوزن الجاف). وتعتمد الأهمية المستقبلية لبروتينات الخلية المفردة على السعر وعلى الخواص التكنولوجية.

يُصادف الغنى البروتيني أيضاً في مواد خام أخرى لأسباب متنوعة: فقد يكون تركيز البروتين في المادة الخام قاصراً جداً عن غايات معينة، وقد لا تكون الخصائص الحسّية للمادة (اللون والطعم) مقبولة، أو قد توجد مقوّمات غير مرغوبة. وينجم غنى بعض المنتجات بالبروتين أيضاً عن عمليات أخرى، مثل عملية إنتاج الزيت والنشا، إذ ينتج هذا الغنى عن استخلاص المقوّمات (الركازة البروتينية) أو عن الاستخلاص والفصل اللاحق للبروتين من المحلول، عادةً عبر التبخير الحراري أو الترسيب الكهروساوي isoelectric precipitation (عزل البروتين). وتخدم الركازات البروتينية وحصيلة عزل البروتين في تحسين القيمة التغذوية وإنجاز تحسين الخواص الفيزيائية المذكورة سابقاً للأغذية. وكثيراً ما تُضاف بعد التعديل (قارن 1.6.4.1) إلى الأطعمة الشعبية traditional foods، مثل منتجات اللحوم والحبوب، ولكنها تستخدم أيضاً في إنتاج مواد غذائية مبتكرة مثل بدائل اللحوم والسّمك والحليب. وتتضمن المواد الخام التي يحصل فيها الإغناء البروتيني:

- البقول legumes مثل فول الصويا (قارن 1.2.1.3.16) والبقلاء (الفول) broad beans؛
- القمح والذرة، اللذان يقدّمان الغلوتين gluten كمنتج جانبي في إنتاج النشا؛
- البطاطا؛ من النّسغ الطبيعي المتروك بعد إنتاج النشا، حيث يمكن عزل البروتينات بالتبخير الحراري؛

- البيض eggs، الذي يُصنع منه منتجات مختلفة البيض الكامل وبيض البيض وصفار البيض (المح) (قارن 4.11)؛
- الحليب، الذي يُمدُّنا بالكازئين (قارن 9.2.10) وبروتين مصّل الحليب whey protein (قارن 10.2.10)؛
- السمك، الذي يُمدُّنا بركازات بروتينية بعد استخلاص الدهن (قارن 13.1.6.13 و 2.3.6.4.1).
- الدم من الحيوانات المذبوحة، الذي يُحوّل إلى مسحوق دم وركازة بلازمية دموية (قارن 10.1.6.12) وغلوبين معزول؛
- النباتات الخضراء المزروعة للعلف الحيواني، مثل البرسيم، الذي يعالج إلى ركازات بروتينية ورقية عبر التبخير الحراري لبروتينات النسغ الخلوي.

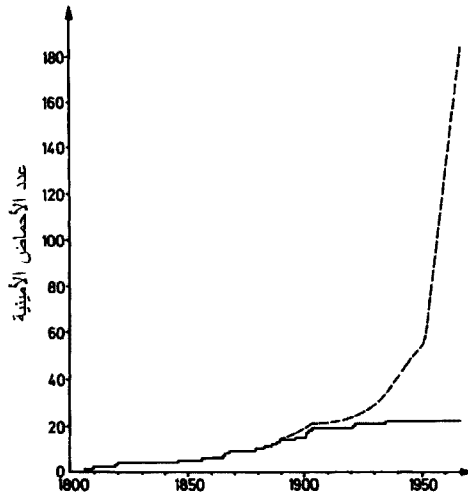
2.1 الأحماض الأمينية Amino Acids

1.2.1 الملاحظات العامة General Remarks

هناك حوالي 20 حمضاً أمينياً في الحلامة البروتينية protein hydrolysate. وهذه الأحماض، مع بعض الاستثناءات القليلة، ذات بنية عامة على الشكل التالي:



وفي أبسط حالة، يكون H=R (حمض الأمينو أسيتيك amino acetic أو الغليسين). أمّا في الأحماض الأمينية الأخرى، قد يكون R مثالة ألفا، أروماتية أو متغايرة الحلقة heterocyclic وقد يحتضن مجموعات وظيفية أخرى. ويظهر (الجدول 1.1) "كُنُبات البناء" الأكثر أهمية للبروتينات. وثمة حوالي 200 حمض أميني في الطبيعة (الشكل 1.1). وإنّ بعض الأحماض الأمينية غير الشائعة، الموجودة غالباً في النباتات على شكل حرّ، يتناولها الفصل 17 في الخضار.



الشكل 1.1: اكتشاف الأحماض الأمينية الموجودة طبيعياً (بحسب Meister, 1965) --- أحماض أمينية، إجمالية؛ — مقومات بروتينية.

2.2.1 التصنيف، الاكتشاف والوجود Classification, Discovery and Occurrence

1.2.2.1 التصنيف Classification

هناك عدد من الطرق لتصنيف الأحماض الأمينية. وبما أن سلسلتها الجانبية هي العوامل المحددة للتفاعلات داخل الجزئيات وبين الجزئيات في البروتينات، وبالتالي، لخواص البروتينات، فإن الأحماض الأمينية تُصنّف إلى:

- الأحماض الأمينية ذات السلاسل الجانبية اللاقطبية غير المشحونة: مثل الغليسين والآلانين والفالين والوسين والإيزولوسين والبرولين والفينيل آلانين والتريبتوفان والميثيونين.
- أحماض أمينية ذات سلاسل جانبية غير مشحونة قطبية: مثل السيرين والثريونين والسيستئين والأسباراجين والغلوتامين.
- الأحماض الأمينية ذات السلاسل الجانبية المشحونة: مثل حمض الأسبارتيك وحمض الغلوتاميك والهستيدين والليزين والأرجينين.

الجدول 1.1: الأحماض الأمينية (لبناات بناء البروتينات) مع رموزها المناسبة المكونة من ثلاث حروف ومن حرف.

	Glycine (Gly. G)		L-Methionine (Met. M)		L-Aspartic acid (Asp. D)
	L-Alanine (Ala. A)		L-Serine (Ser. S)		L-Glutamic acid (Glu. E)
	L-Valine (Val. V)		L-Threonine (Thr. T)		L-Lysine (Lys. K)
	L-Leucine (Leu. L)		L-Cysteine (Cys. C)		L-5-Hydroxy-lysine
	L-Isoleucine (Ile. I)		L-4-Hydroxy-proline		L-Histidine (His. H)
	L-Proline (Pro. P)		L-Tyrosine (Tyr. Y)		L-Asparagine* (Asn. N)
	L-Phenylalanine (Phe. F)		L-Glutamine* (Gln. Q)		L-Arginine (Arg. R)
	L-Tryptophan (Trp. W)				

* عندما لا يوجد تمييز بين الحمض وأميده وبالتالي فالرموز (Asx, B) و(Glx, Z) مصدوقة

ويمكن تفريق الأحماض الأمينية استناداً على أدوارها التغذوية/الفيزيولوجية إلى:

- الأحماض الأمينية الأساسية:
- الفالين واللوسين والإيزولوسين والفينيل آلانين والتريبتوفان والميثيونين والثريونين والهستيدين (الأساسية للرُضْع)، والليزين والأرجينين ("نصف أساسية")
- الأحماض الأمينية غير الأساسية:
- الغليسين والآلانين والبرولين والسيرين والسيستين والتريوزين والأسبارجين والغلوتامين وحمض الأسبارتيك وحمض الغلوتاميك.

2.2.2.1 الاكتشاف والوجود Discovery and Occurrence

عُزِلَ الآلانين *alanine* من فيرون الحرير من قبل Weyl عام 1888. وهو موجود في معظم البروتينات ويكثر على نحو خاص في فيرون الحرير (35%). ويحتوي الهلام *gelatin* والزيين *zein* حوالي 9%، في حين تحتوي البروتينات الأخرى 2-7%. ولا يُعدّ الآلانين أساسياً للإنسان.

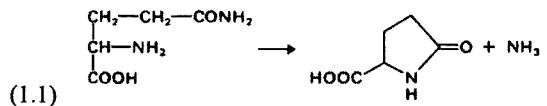
عُزِلَ الأرجينين *arginine* أولاً من شتلة الترمس *lupin seedling* من قبل Steiger و Schulze عام 1886. وهو موجود في كل البروتينات بمستوى وسطي 3-6%، ولكن البروتامينات غنية به على نحو خاص. ويُعدّ محتوى الأرجينين في بروتين الفول السوداني *peanut* كبيراً نسبياً (11%). وهو ذو أهمية كبيرة من الناحية الكيميائية البيولوجية كنتاج وسطي في تخليق اليوريا *urea*. ويُعدّ الآرجينين من الحموض الأمينية نصف الأساسية بالنسبة للإنسان. ويبدو أنه مطلوب في شروط استقلابية معينة.

كان الأسباراجين *asparagine* - من الهليون *asparagus* - أول حمض أميني معزول، وذلك عام 1806 من قبل Robiquet و Vauguelin. وقد توثق وجوده في بروتينات (الإدستين *edastin*) من قبل Damodaran عام 1932. ففي البروتينات السكرية *glycoproteins* قد يُربط المكوّن الكربوهيدراتي على نحو غليكوزيدي *N-glycosidically* بجزء البروتين عبر مجموعة أميد من الأسباراجين (قارن 1.1.3.2.11 و 3.1.3.2.11).

عُزِلَ حمض الأسبارتيك *aspartic acid* من البقول *legumes* من قبل Ritthausen عام 1868. ويوجد في كل البروتينات الحيوانية، وخصوصاً الألبومينات بتركيز 6-10%. وتُعدّ بروتينات الرسيم والذرة غنية بحمض الأسبارتيك (14.9% و 12.3%، على التوالي) في حين أن محتواه في القمح قليل (3.8%). وأن حمض الأسبارتيك غير أساسي.

عُزِلَ السيستين *cystine* من حصيات المثانة *bladder calculi* من قبل Wolaston عام 1810 ومن القرون *horns* من قبل Moerner عام 1899. إذ يُعدّ محتواه في الكيراتين كبيراً (9%). والسيستين هام جداً لأنّ السلاسل الببتيدية لكثير من البروتينات موصولة عبر ثنائي سيستين، أي بواسطة روابط ثنائية السلفيد *disulfide*. وقد يجري تثبيت هياكل (أشكال) معينة ضمن سلسلة ببتيدية مفردة عبر روابط ثنائية السلفيد. وتحتوي معظم البروتينات 1-2% سيستين. ورغم أن السيستين غير أساسي بحد ذاته، يستطيع أن يستعيض الميثيونين *methionine* الحمض الأميني الأساسي.

عُزِلَ الغلوتامين *glutamine* أولاً من عصير شمندر/بنجر السكر *sugar beet* من قبل Bosshard و Schulze عام 1883. وقد تأكّد وجوده في البروتين (إدستين *edestin*) من قبل Damodaran عام 1932. يتحوّل الغلوتامين سريعاً إلى حمض بيروليدون الكاربوكسيليك *pyrrolidone carboxylic acid*، الثابت بين الباهاء pH 2.2 و 4.0، ولكنه يُشطر سريعاً إلى حمض الغلوتاميك عند درجات pH الأخرى.



عُزل حمض الغلوتاميك *glutamic acid* أولاً من غلوتين الخنطة من قبل Ritthausen عام 1866. وهو وافر في معظم البروتينات، وخصوصاً في بروتينات الحليب (21.7%) والخنطة (31.4%) والذرة (18.4%) والصويا (18.5%). ويحتوي الدبس molasses أيضاً بمقادير كبيرة نسبياً من حمض الغلوتاميك. وتستعمل الغلوتامات أحادية الصوديوم في منتجات غذائية كثيرة جداً كمحسنة للنكهة.

يوجد الغليسين *glycine* بمقادير كبيرة في البروتين البنيوي. يحتوي الكولاجين 25-30% من الغليسين. ولقد عُزل أول مرة من الهلام من قبل Braconnot عام 1820. وهو حمض أميني غير أساسي رغم أنه يعمل كطليعة لكثير من المركبات التي تتكوّن بالآليات تخليقية بيولوجية متنوعة.

جرى عزل الهيستيدين *histidine* أولاً عام 1896 على نحو مستقل من قبل Kossel ومن قبل Hedin من البروتامينات الموجودة في السمك. تحتوي معظم البروتينات نحو 2-3% من الهيستيدين. وتحتوي بروتينات الدم حوالي 6% منه. ويُعدّ الهيستيدين أساسياً في تغذية الرضيع.

عُزل الـ 5-هيدروكسي ليزين *5-hydroxylysine* من قبل van Slyke وزملائه (1921) و Schryver وزملائه (1925). وهو موجود في الكولاجين، وقد يُربط المكوّن الكربوهيدراتي للبروتينات السكرية على نحو غليكوزيدي O-glycosidically. مجموعة الهيدروكسيل للحمض الأميني (قارن 1.3.2.3.12).

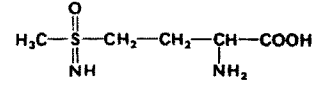
جرى عزل الـ 4-هيدروكسي برولين *4-hydroxyproline* أول مرة من الهلام من قبل Fisher عام 1902. وبما أنه وافر في الكولاجين (12.4%) فإن تحديد الهيدروكسي برولين يستخدم لكشف وجود النسيج الضام connective tissue في منتجات اللحوم المفتتة. وإن الهيدروكسي برولين ليس بالحمض الأميني الأساسي.

عُزل الإيزولوسين *isoleucine* أولاً من الفيرين من قبل Ehrlich عام 1904. وهو حمض أميني أساسي. يحتوي اللحم وبروتينات الحبوب cereal proteins 4-5% من الإيزولوسين؛ أما بروتينات البيض والحليب فتحتوي 6-7%.

جرى عزل اللوسين *leucine* من الصوف ومن النسيج العضلي من قبل Braconnot عام 1820. وهو حمض أميني أساسي ويحتواه في معظم البروتينات 7-10%. أما بروتينات الحبوب فتحتوي بمقادير متفاوتة (الذرة 12.7% والقمح 6.9%). ويتكوّن الزيت الكحولي fusel oil من اللوسين والإيزولوسين أثناء التخمر الكحولي.

عُزل الليزين *lysine* من الكازيين من قبل Drechsel عام 1889. وهو يُكوّن 7-9% من بروتينات اللحم والبيض والحليب. أمّا محتوى هذا الحمض الأساسي فهو 2-4% أقل في بروتينات الحبوب التي يسود فيها البرولامين وإن بروتينات السرطان carb والسمك أغنى المصادر (10-11%). ويُعدّ الليزين، مع الثريونين والميثيونين، عاملاً محدداً للقيمة البيولوجية لكثير من البروتينات، غالباً البروتينات ذات الأصل النباتي. وتؤدي معالجة الأغذية إلى نقصان الليزين لأن وظيفة الأمين ϵ -amine فيه تفاعلية جداً (قارن تفاعل مايار Maillard reaction).

جرى عزل الميثيونين *methionine* أولاً من الكازيين من قبل Mueller عام 1922. وتحتوي البروتينات الحيوانية 2-4% والنباتية 1-2% من الميثيونين. ويعد الميثيونين حمضاً أمينياً أساسياً ويتمثل دوره الرئيس في الكثير من العمليات الكيميائية البيولوجية في كونه مانحاً للميثيل، وهو حساس جداً للأكسجين والمعاملة بالحرارة. هكذا يحدث نقص فيه أثناء عمليات تصنيع الغذاء مثل التحفيف، والتحفيف بالفرن، والنفخ puffing والشوي roasting أو المعاملة بالعوامل المؤكسدة. وعند تبيض الطحين بـ NCl_3 (ثلاثي كلوريد النتروجين) يتحوّل الميثيونين إلى سلفوكسيميد الميثيونين السام:



(2.1)

عُزل الفينيل آلانين *phenylalanine* من الترمس lupins من قبل Schulze عام 1881. ويوجد في كل البروتينات تقريباً (4-5% ووسطياً) وهو أساسي للإنسان. يتحول في الجسم الحي إلى التيروسين، وهكذا يستطيع الفينيل آلانين إستعاضة التيروسين تغدياً.

اكتشف البرولين *proline* في الكازيين وألبومين البيض من قبل Fischer عام 1901. ويوجد في بروتينات كثيرة بنسبة 4-7% وهو وافر في بروتينات القمح (10.3%) والهام (12.8%) والكازيين (12.3%). ولأُعدّ البرولين أساسياً. عُزل السيرين *serine* أول مرة من السيريسين cericin من قبل Cramer عام 1865. وتحتوي معظم البروتينات حوالي 4-8% من السيرين. وفي البروتينات الفسفورية (الكازيين والفسفيتين) يُعدّ السيرين، مثل الثريونين، حاملاً لحمض الفوسفوريك على شكل O-فسفوسيرين O-phosphoserine. وقد يُربط المكوّن الكربوهيدراتي للبروتينات السكرية غلوكوزيدياً O-glycosidically عبر مجموعة الهيدروكسيل للسيرين و/أو الثريونين (قارن 1.1.2.1.10 (الكازيين-k) و 4.2.4.1.13).

جرى اكتشاف الثريونين *threonine* من قبل Rose عام 1935. وهو حمض أميني أساسي، ويوجد بنسبة 4.5-5% في اللحم والحليب والبيض و 2.7-4.7% في الحبوب. وكثيراً ما يُعدّ الثريونين الحمض الأميني المُحدّد في البروتينات ذات الجودة البيولوجية الخفيفة. وتنشأ نكهة "المرق" لحلّامات البروتين جزئياً من اللاكتون lactone المشتقّ من الثريونين (قارن 3.1.3.5).

عُزل التريبتوفان *tryptophan* من حلّامات الكازيين، المُحضّرة بالحلمة باستعمال الأنزيمات البنكرياسية، من قبل Hopkins عام 1902. وهو موجود في البروتينات الحيوانية بمقادير قليلة نسبياً (1-2%) وبمقادير أقل في بروتينات الحبوب (حوالي 1%). ويُعدّ التريبتوفان حمضاً أمينياً أساسياً هاماً بيولوجياً وخاصة كطليعة في التخليق البيولوجي لحمض النيكوتينيك.

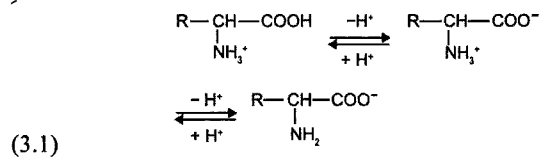
أمكن الحصول على التيروسين *tyrosine* أول مرة من الكازيين من قبل Liebig عام 1846. ومثل الفينيل آلانين، يوجد في كل البروتينات تقريباً بمسويات 2-6%. ويحتوي فيروين الحرير حتى 10% من التيروسين. ويُحوّل من خلال ثنائي هيدروكسي فينيل آلانين بوساطة الأكسدة الأنزيمية إلى ميلانينات سمراء إلى سوداء.

عُزل الفالين *valine* أولاً من قبل Schutzenberger عام 1879، وهو حمض أميني أساسي يوجد في اللحم وبروتينات الحبوب (5-7%) والبيض وبروتينات الحليب (7-8%). ويحتوي الإلاستين elastin تراكيز ملحوظة من الفالين (15.6%).

3.2.1 الخواص الفيزيائية Physical Properties

1.3.2.1 التفارق Dissociation

توجد الأحماض الأمينية في المحلول المائي ككاتيونات أو كهارل مذبذبة zwitterions أو أنيونات، اعتماداً على pH:



(3.1)

فبالإشارة إلى الكاتيون A^+ والكهرل المذبذب مزدوج القطب القطب A^- وللأنيون A^- ، يمكن التعبير عن ثابتة التفارق

dissociation constant كمايلي:

$$(4.1) \quad \frac{[A^-][H^+]}{[A^+]} = K_1 \quad \frac{[A^-][H^+]}{[A^+]} = K_2$$

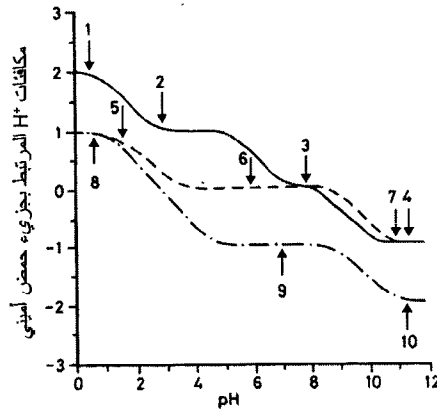
وعند pH التي يوجد بها الأيونات مزدوجة القطب فقط، أي عند نقطة التساوي الكهربائي، PI، يكون $[A^+] = [A^-]$:

$$(5.1) \quad [A^+] = \frac{[A^-][H^+]}{K_1} = [A^-] = \frac{[A^-]K_2}{[H^+]}$$

$$[H^+] = (K_1 \cdot K_2)^{0,5}$$

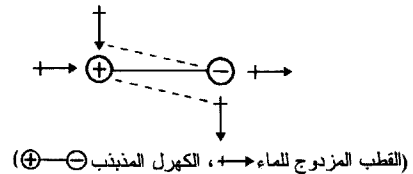
$$pI = 0,5 (pK_1 + pK_2)$$

يمكن تحديد ثوابت التفارق للحموض الأمينية، على سبيل المثال، بمعايرة الحمض. ويُظهر (الشكل 2.1) منحنيات المعايرة لكل من الغليسين والهستيدين وحمض الأسبارتيك. بينما بين (الجدول 2.1) ثوابت التفارق لبعض الحموض الأمينية. إذ تُعدّ حموضة مجموعة الكربوكسيل في الحموض الأمينية أعلى، قعودة basicity مجموعة الأمينو أخفض مقارنةً مع الحموض الكربوكسيلية والأمينات الموافقة (قارن قيم الباكاف pK لحمض البروبيونيك، و2-بروبيلامين وللألانين). وكما هو واضح من مقارنة قيم pK لحمض 2-أمينو بروبيونيك (الألانين) وحمض 3-أمينو بروبيونيك (الآلانين البيتا β -alanine)، فإنّ pK تتأثر بالمسافة بين المجموعتين الوظيفيتين.



الشكل 2.1: منحنيات المعايرة المحسوبة للغليسين (---)، والهستيدين (—) وحمض الأسبارتيك (---). وتعلّق الأرقام على المنحنيات بشحنة الحموض الأمينية في مجال pH الخاص: 1 His⁺⁺, 2 His⁺, 3 His⁻, 4 His⁻, 5 Gly⁻, 6 Gly⁻, 7 Gly⁻, 8 Asp⁻, 9 Asp⁻, 10 Asp⁻.

قد يكون سبب ذلك هو التالي: في حالة تحول الكاتيون إلى كهمل مذذب، يحدث تأثير تحريضي لمجموعة الأمونيوم؛ وفي حالة تحوّل الكهمل المذبذب إلى أنيون، يحدث تثبيت الكهمل المذبذب خلال التميّه الحاصل عبر التدافع ثنائي القطب (أقل مقارنةً مع ما يتعلق بالأنيون).



(6.1)

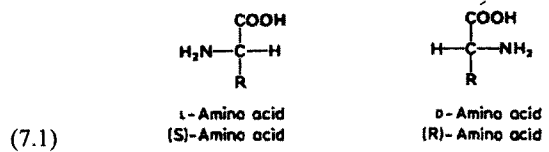
(القطب المزدوج للماء \rightarrow ، الكهمل المذبذب $\oplus \ominus$)

الجدول 2.1: الحموض الأمينية: ثوابت التفارق ونقاط تساوي الكهربية في الدرجة 25°م

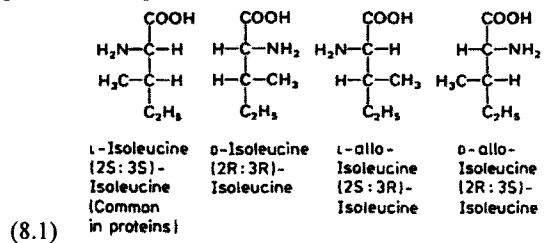
حمض أميني	pK ₁	pK ₂	pK ₃	pK ₄	pI
Alanine	2.34	9.69			6.0
Arginine	2.18	9.09	12.60		10.8
Asparagine	2.02	8.80			5.4
Aspartic acid	1.88	3.65	9.60		2.8
Cysteine	1.71	8.35	10.66		5.0
Cystine	1.04	2.10	8.02	8.71	5.1
Glutamine	2.17	9.13			5.7
Glutamic acid	2.19	4.25	9.67		3.2
Glycine	2.34	9.60			6.0
Histidine	1.80	5.99	9.07		7.5
4-Hydroxyproline	1.82	9.65			5.7
Isoleucine	2.36	9.68			6.0
Leucine	2.36	9.60			6.0
Lysine	2.20	8.90	10.28		9.6
Methionine	2.28	9.21			5.7
Phenylalanine	1.83	9.13			5.5
Proline	1.99	10.60			6.3
Serine	2.21	9.15			5.7
Threonine	2.15	9.12			5.6
Tryptophan	2.38	9.39			5.9
Tyrosine	2.20	9.11	10.07		5.7
Valine	2.32	9.62			6.0
Propionic acid	4.87				
2-Propylamine	10.63				
β-Alanine	3.55	10.24			6.9
γ-Aminobutyric acid	4.03	10.56			7.3

2.3.2.1 Configuration and Optical Activity والنشاط الضوئي

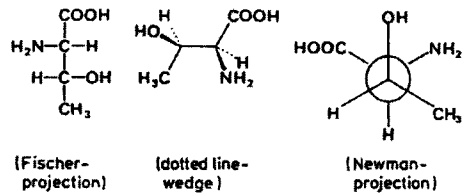
للأحماض الأمينية، باستثناء الغليسين، مركز لاتناظر واحد على الأقل، فهي بالتالي نشطة ضوئياً. ولكل الأحماض الأمينية الموجودة في البروتينات نفس التهاؤ على ذرة الكربون الألفا α-C-atom: فهي تُعدّ أحماضاً أمينية مياسرة L-amino acids أو *S-amino acids (S) في نظام Cahn-Ingold-Prelog system (باستثناء السيستين L؛ إنه في السلسلة اليمين (R). وتوجد أيضاً الحموض الأمينية اليمنى (الميامنة) D-amino acids (أو (R)-amino acids) في الطبيعة، على سبيل المثال، في عدد من البيبتيدات المكروبية الأصل:



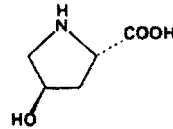
يملك الإيزولوسين والثريونين و4-الهيدروكسي بروفين ذرتي كربون لامتناظرتين، فلكل منها أربع حالات تصاوغية:



* من المفضل التسمية D، L للحموض الأمينية كما هي الحال مع تسمية الكربوهيدرات.



(9.1) L-Threonine, (2S: 3R)-Threonine (Common in proteins)



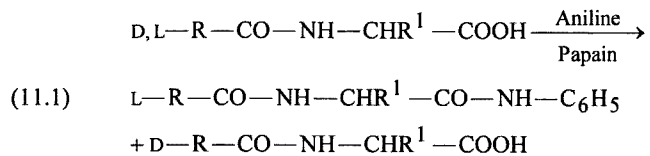
L-4-Hydroxyproline, (2S: 4R)-Hydroxyproline (Common in proteins)

(10.1)

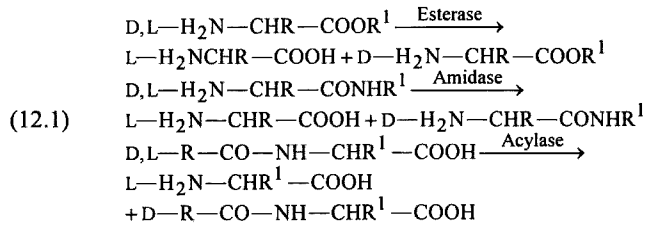
الجدول 3.1: الحموض الأمينية: التدوير النوعي ($[\alpha]_D^t$)

الحمض الأميني	جملة المذيب	درجة الحرارة ($^{\circ}\text{C}$)	$[\alpha]_D^t$
L-Alanine	0.97 M HCl	15	+14.7 $^{\circ}$
	ماء	22	+ 2.7 $^{\circ}$
	3 M NaOH	20	+ 3.0 $^{\circ}$
L-Cystine	1.02 M HCl	24	-214.4 $^{\circ}$
L-Glutamic acid	6.0 M HCl	22.4	+31.2 $^{\circ}$
	ماء	18	+11.5 $^{\circ}$
	1M NaOH	18	+10.96 $^{\circ}$
L-Histidine	6.0 M HCl	22.7	+13.0 $^{\circ}$
	ماء	25.0	-39.01 $^{\circ}$
	0.5 M NaOH	20	-10.9 $^{\circ}$
L-Leucine	6.0 M HCl	25.9	+15.1 $^{\circ}$
	ماء	24.7	-10.8 $^{\circ}$
	3.0 M NaOH	20	+7.6 $^{\circ}$

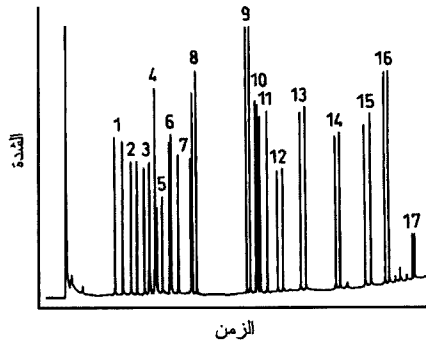
يتأثر التدوير النوعي للأحماض الأمينية في المحلول المائي جداً بـ pH. إذ يبلغ حدّه الأصغر في مجال الباهاء المتعادل ويرتفع بعد إضافة الحموض أو القواعد bases (الجدول 3.1). وثمة طرق متنوعة لفضل الراسيمات recemates التي توجد عموماً في تخليق الحمض الأميني (فارن 5.2.1). فيستخدم التبلور الإنتقائي لمحلول فوق الإشباع من الراسيمات بعد بذره بمصاوغ مرآتي enantiomer، مثل التبلور التجزيئي للأملاح المصاوغة diastereomeric أو المشتقات الأخرى، مثل أملاح الفينيل إيثيل أمونيوم (S) لحموض الأستيل أمينو N. ويستعمل التخليق اللامتناظر asymmetric في الطرق الإنزيمية، مثل تخليق أنيليدات حمض الأسيل أمينو acylamino acid aniline من حموض الأسيل أمينو والأنيلين بوساطة الباباين:



أو الحلمهة اللامتناظرة، مثل تخليق استرات الحمض الأميني بوساطة إنزيمات الإستراز، وأميدات الحمض الأميني بوساطة إنزيمات الأميداز أو حموض الأسيل أمينو N بوساطة الأنزيمات الأمينو أسيلاز amino acylases:



يجري كشف الحموض الأمينية D- بالاستشراب السائل الرفيع الانجاز الإنتقائي مرآتياً (صورياً) HPLC enantioselective أو بالاستشراب الغازي GC لمشتقات الحمض الأميني اللامتناظرة chiral. ففي الطريقة المطبقة كثيراً، تُنتج المشتقات في عمود precolumn عبر التفاعل مع الأورتوفثالدهيد o-phthalaldehyde وثيول لامتناظر (قارن 4.2.4.2.1). ويمكن على نحو بديل تحويل الحموض الأمينية إلى أسترات البوتيل لحمض ثلاثي فلورو أستيل أمينو-2-(R,S). وإن فصلها بالاستشراب الغازي يظهرُ في (الشكل 3.1).



الشكل 3.1: الاستشراب الغازي للبتا فلورو بروبانويك N أمينو أسيد N-pentylfluoropropanoyl DI-amino acid على الـ Chirasil-Val (N-propionyl-L-valine-tert-butylamide-polysiloxane)

(1: D-, L-Ala, 2: D-, L-Val, 3: D-, L-Thr, 4: Gly, 5: D-, L-Ile, 6: D-, L-Pro, 7: D-, L-Leu, 8: D-, L-Ser, 9: D-, L-Cys, 10: D-, L-Asp, 11: D-, L-Met, 12: D-, L-Phe, 13: D-, L-Glu, 14: D-, L-Tyr, 15: D-, L-Orn, 16: D-, L-Lys, 17: D-, L-Trp بحسب (1977, Frank et al.,

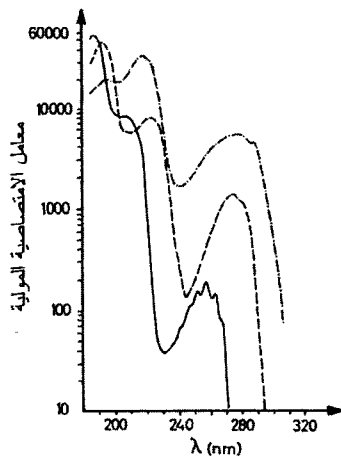
3.3.2.1 الذوبان Solubility

يعد ذوبان الأحماض الأمينية في الماء متغيراً جداً. فإلى جانب البرولين الذواب على نحو كبير جداً يُعدّ الهيدروكسي برولين والجليسين والألانين أيضاً ذواباً تماماً. أما الحموض الأمينية الأخرى (قارن الجدول 4.1) فهي أقل ذوباناً على نحو كبير، وخصوصاً السيستين والثيروزين القليل الذوبان. إن إضافة الحموض أو القواعد تحسّن الذوبان عبر تكوين الملح. كما أنّ وجود الحموض الأمينية الأخرى أيضاً يزيد الذوبان. هكذا، يختلف ذوبان الحموض الأمينية في حلالة البروتين مقارنةً مع ما يلاحظ مع المكونات افرادياً.

لا يعد ذوبان الحموض الأمينية في المذيبات العضوية جيداً جداً بسبب الخصائص القطبية لهذه الحموض. فكل الحموض الأمينية غير ذوابة في الأثير. ولا يذوب في الإيثانول سوى السيستين والبرولين نسبياً (1.5 غ/100 غ في درجة الحرارة 19°م). لأنّ ذوبان الميثيونين والأرجينين واللويسين في الإيثانول (0.0217 غ/100 غ؛ 25°م)، وحمض الغلوتاميك (0.00035 غ/100 غ؛ 25°م)، ويعدّ كل من الفينيل آلانين والهيدروكسي-برولين والهستيدين والتريبتوفان شحيحة الانحلال في الإيثانول. أما ذوبان الأيزولوسين في الإيثانول الساخن فهي كبيرة نسبياً (0.09 غ/100 غ في الدرجة 20°م؛ و0.13 غ/100 غ في الدرجة 78-80°م).

الجدول 4.1: ذوبان الأحماض الأمينية في الماء (غرام/ 100 غرام H₂O)

الحمض الأميني	درجة الحرارة (°م)				
	0	25	50	75	100
L-Alanine	12.73	16.51	21.79	28.51	37.30
L-Asparatic acid	0.209	0.500	1.199	2.875	6.893
L-Cystine	0.005	0.011	0.024	0.052	0.114
L-Glutamic acid	0.341	0.843	2.186	5.532	14.00
Glycine	14.18	24.99	39.10	54.39	67.17
L-Histidine	—	4.29	—	—	—
L-Hydroxy- proline	28.86	36.11	45.18	51.67	—
L-Isoleucine	3.791	4.117	4.818	6.076	8.255
L-Leucine	2.270	2.19	2.66	3.823	5.638
D,L-Methi- onine	1.818	3.381	6.070	10.52	17.60
L-Phenyl- alanine	1.983	2.965	4.431	6.624	9.900
L-Proline	127.4	162.3	206.7	239.0	—
D,L-Serine	2.204	5.023	10.34	19.21	32.24
L-Tryptophan	0.823	1.136	1.706	2.795	4.987
L-Tyrosine	0.020	0.045	0.105	0.244	0.565
L-Valine	8.34	8.85	9.62	10.24	—



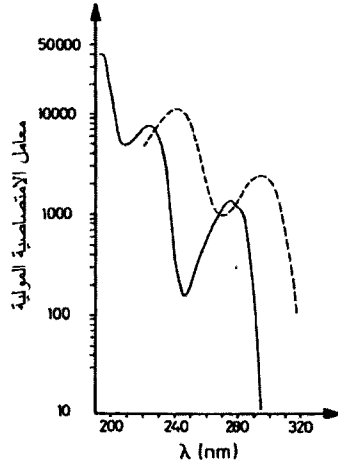
الشكل 4.1: أطيف امتصاص فوق البنفسجية لبعض الأحماض الأمينية (بحسب Kloss و Shroeder و Luecke، 1975). --- تريبتوفان، — تيروزين، — فينيل آلانين

4.3.2.1 امتصاص الأشعة فوق البنفسجية UV-Absorption

تمتص الأحماض الأمينية الأورماتية مثل الفينيل آلانين والتيروزين والتريبتوفان في المجال فوق البنفسجي اللطيف ويكون الإمتصاص أعظماً في المجالين 230-200 nm و 290-250 nm (الشكل 4.1). وإن تفارق مجموعة الهيدروكسيل OH الفينولية للتيروزين تزيح منحنى الامتصاص حوالي 20nm باتجاه أطوال الأمواج الأكبر (الشكل 5.1).

وتستخدم قراءات الامتصاص عند الموجة 280 لتحديد البروتينات والبيبتيدات. أما الهيستيدين والسيستين والميثيونين فتمتص

بين 200-210 نانومول.



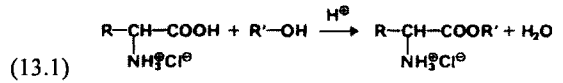
الشكل 5.1: طيف امتصاص فوق البنفسجية للثريونين كمتأثر بـ pH. (بحسب Luebke, Schroeder و Kloss، 1975) — 0.1 مول/ل HCL،
 --- 0.1 مول/ل NaOH

4.2.1 التفاعلات الكيميائية Chemical reactions

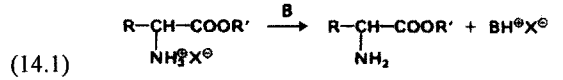
تُظهر الحموض الأمينية التفاعلات الاعتيادية لكل من حموض الكربوكسيليك والأمينات. إذ تأتي نوعية specificity التفاعل بسبب وجود كل من مجموعتي الكربوكسيل والأمينو وأحياناً من المجموعات الوظيفية الأخرى. وتعدّ التفاعلات التي تحدث عند 100-220°م، مثل الطبخ والقلبي والخبز، وثيقة الصلة جداً بكيمياء الأغذية.

1.4.2.1 أسترة مجموعة الكربوكسيل Esterification of Carboxyl Groups

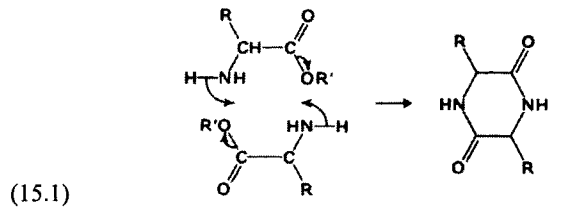
تتأستر الأحماض الأمينية سريعاً عبر التفاعلات المحفزة بالحمض. إذ يُحصل على هيدروكلوريد الإستر الايثيلي ethyl ester hydrochloride في الإيثانول بوجود حمض الهيدروكلوريك HCl:

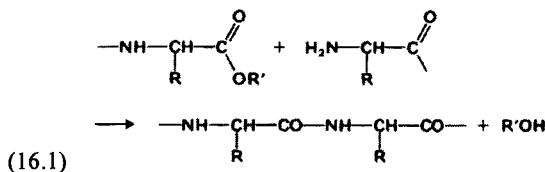


ويُطلق الإستر الحرّ من ملحه بفعل القلوي. ويمكن بعد ذلك فصل مزيج الإسترات الحرة بالتقطير دون تفكّك. فالتقطير التجزيئي للإسترات هو الأساس لطريقة أدخلها Emil Fischer لفصل الأحماض الأمينية:



وتتسرع استرات الأحماض الأمينية الحرة إلى تكوين ثنائيات الببتيد الحلقية cyclic dipeptides أو عديدات الببتيد ذات السلسلة المفتوحة open-chain polypeptides:



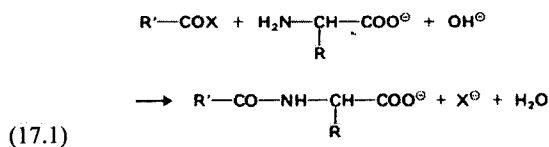


إن إسترات البوتيل الثالثة *tert-butyl ester*، التي تنشطر سريعاً بالحموض، أو إسترات البنزيل، التي تُشطر سريعاً بحمض الهيدروبروميك /HBr/ حمض الاستيك الثلجي أو بالدرجة التحفيزية، تستخدم كمجموعات واقية في تخليق الببتيد.

2.4.2.1 تفاعلات مجموعات الأمينو Reaction of Amino Groups

1.2.4.2.1 الأسيلة Acylation

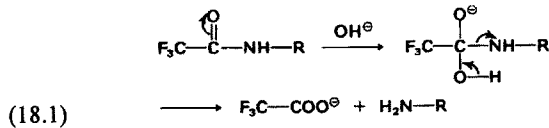
تستخدم مشتقات الحمض الفعالة مثل هالوجينيدات halogenides الحمض أو الأنهيدات (بلامات) كعوامل مؤسيلة:



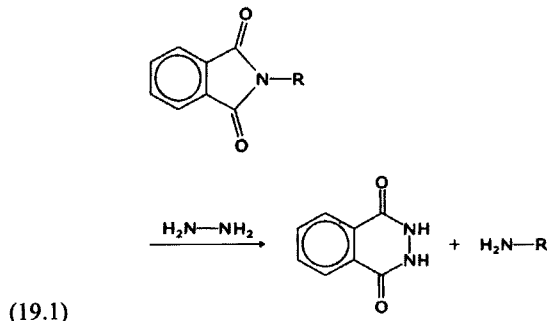
تعدّ حموض الأستيل أمينو N-acetyl amino acids الآن مكونات في الأنظمة الغذائية المقيدة كيميائياً ولتدعيم القيمة البيولوجية للبروتينات النباتية. لأن إضافة الحموض الأمينية الحرة للغذاء الذي سيُعامل حتماً بالحرارة لا يخلو من المشاكل. فعلى سبيل المثال، يُكوّن الميثيونين في وجود السكر المُختزل الميثيونال عبر آلية التدرّك لـ *Strecker*، يمنح طعماً غير مقبول للطعام. ويمكن فقدان القيمة البيولوجية للحموض الأمينية الأخرى، مثل الليزين أو الثريونين، عبر تفاعلات مشابهة. وقد أظهرت اختبارات تغذية الفئران أن الأستيل N ميثيونين (N-acetyl-L-methionine) والأستيل N-ثريونين (N-acetyl-L-threonine) يمتلكان قيمة تغذوية معادلة للقيمة التغذوية للحموض الأمينية الحرة (هذا صحيح أيضاً عند البشر بالنسبة للميثيونين المُستَل). ويمكن زيادة معدل نمو الفئران أيضاً على نحو معتدّ احصائياً بواسطة مشتقات الأستيل الألفا α-acetyl أو الـ ε-acetyl أو ثنائي الأستيل α,ε-diacetyl للليزين.

بعض ثمالات الأسيل السهلة الشطر سريعاً ذات أهمية كمجموعات محصّنة مؤقتة في تخليق الببتيد.

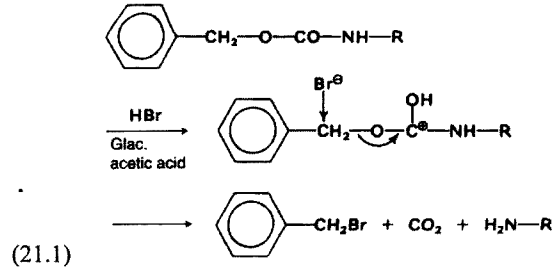
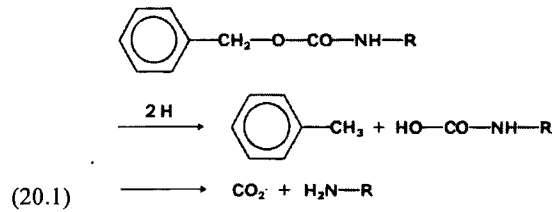
تُزال الثمالة ثلاثي فلورو أستيل trifluoroacetyl سريعاً بواسطة الحلمهة المحفّزة بقاعدة خفيفة:



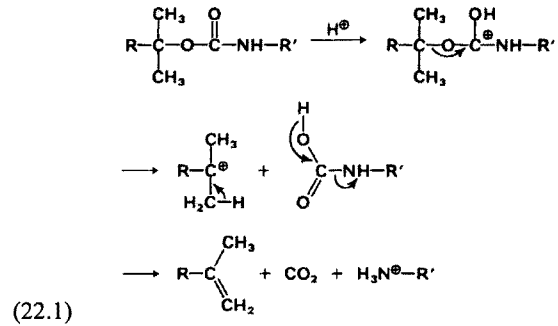
ويمكن شطر الثمالة فناليل phthalyl بواسطة الهيدرازين hydrazinolysis:



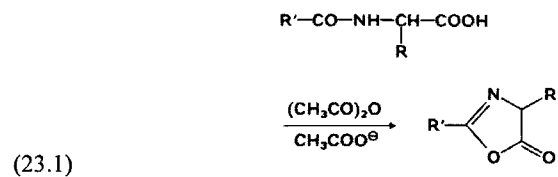
ويمكن إزالة مجموعات البنزويل أوكسي كربونيل benzyloxycarbonyl سريعاً بواسطة الهدرجة التحفيزية أو عبر الحلمهة بحمض الهيدروبروميك HBr/ حمض الأستيك التلحي:



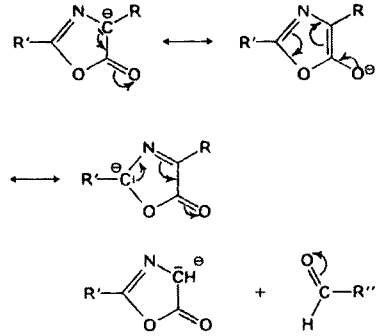
وتُشطر التملات ألكوكسي كربونيل الثالثة tert-alkoxy carbonyl، مثال، مجموعات البوتيل أوكسي كربونيل الثالثة tert-butyloxy carbonyl في شروط محفزة بالحمض:



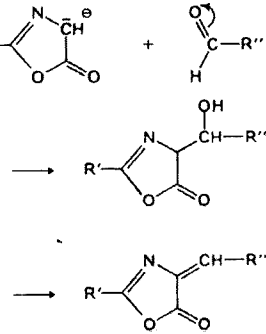
وتُحوّل مشتقات الأسيل N (N-acyl) للحموض الأمينية إلى ألكسازولينونات (azlactones) oxazolinones عبر إزالة الماء:



ثمة منتجات متوسطة تفاعلية جداً تُكوّن أنيوناً ثابتاً على نحو متصاوغ الوضعة mesomerically، ويستطيع هذا الأنيون أن يتفاعل بعد ذلك، على سبيل المثال، مع الألدهيدات. ويستخدم هذا التفاعل في تخليق الحمض الأميني بدءاً من مركب آزولاكتون الغليسين glycine azlactone كمركب بداية:

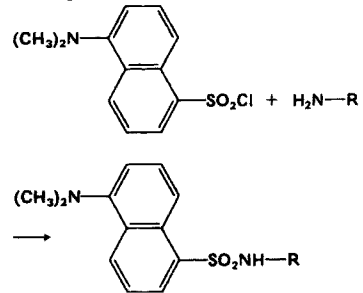


(24.1)



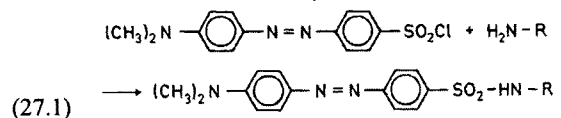
(25.1)

تعد أسيلة الأحماض الأمينية مع 5-ثنائي ميثيل أمينو نافتالين-1-سلفونيل كلوريد 1-dimethylaminonaphthalene-5-sulfonyl chloride (كلوريد الدانسيل ، dansyl chloride ، DANS-CL) ذات أهمية تحليلية كبيرة:

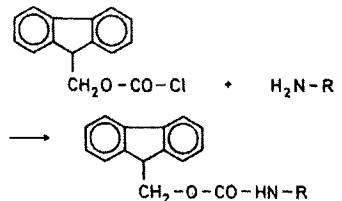


(26.1)

إن مشتقات الأريل سلفونيل aryl sulfonyl ثابتة جداً تجاه الحلمهة الحمضية. لهذا، فهي ملائمة لتحديد المجموعات الأمينية الانتهائية N أو مجموعات الأمينو ε الحرة (free ε-amino) للبتيدات أو البروتينات. وإن مشتقات الدانسيل Dansyl التي تتألق في ضوء الأشعة فوق البنفسجية ذات محدودية للكشف في مجال النانومول، وهذا أقل مرة مقارنة مع مشتقات 4,2-ثنائي تروفينيل. وإن ثنائي ميثيل أمينو آزوبنزين سلفونيل كلوريد (DABS-CL) و9-فلورونيل ميثيل كلوروفوميت (FMOC) يكشفان الحموض الأمينية (قارن الصيغة 27.1 و 28.1) متضمنةً البرولين والهيدروكسي برولين. ويمكن تحديد المشتقات المتألقة كميًا بعد فصلها بـ HPLC.



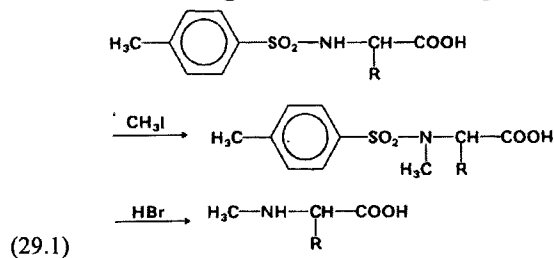
(27.1)



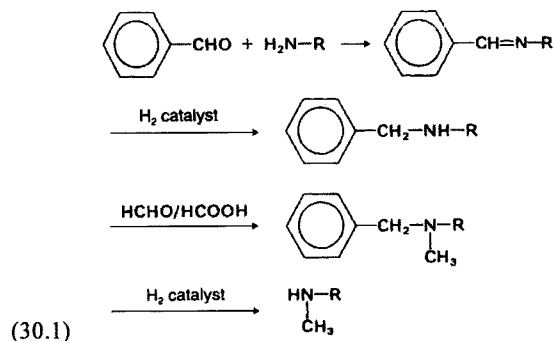
(28.1)

2.2.4.2.1 الألكلة والأريللة Alkylation and Arylation

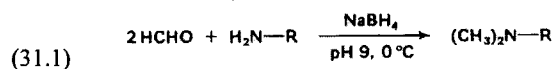
يُحصل على ميثيل N الحموض الأمينية N-methyl amino acids عبر تفاعل المشتق N-توزيل (N-tosyl) للحمض الأميني مع يوديد الميثيل، متبوعاً بنزع بديل التوزيل بواسطة حمض الهيدروبروميك HBr:



ويمكن تكوين مركب الميثيل (N-methyl) أيضاً عبر مثيلة المشتق البنزيلديني benzylidene للحمض الأميني، المتكوّن بدئياً عبر تفاعل الحمض الأميني مع البنزالدهيد، بواسطة الـ HCHO/HCOOH ثم تُزال مجموعة البنزيل عبر إزالة الهيدروجين hydrogenolysis:

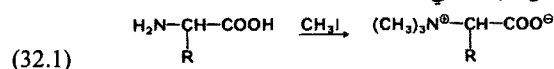


ويُحصل على الحموض الأمينية ثنائية الميثيل dimethyl amino acids عبر التفاعل مع الفورمالدهيد formaldehyde، متبوعاً بالإختزال بواسطة بوروهيدريد الصوديوم sodium borohydride



تُعدّ التفاعلات المناسبة مع البروتينات وسائل لتحسين المجموعات الأمينية ε (ε-amino groups)، وبالتالي تجنّب تحرّبها في الغداء عبر تفاعل Maillard (قارن 2.2.6.4.1).

إنّ التفاعل المباشر للحموض الأمينية مع الكواشف المُمثّلة، مثال، يوديد الميثيل أو سلفات ثنائي الميثيل dimethyl sulphate، يجري من خلال المركبات وحيدة الميثيل أو ثنائية الميثيل إلى المشتقات الثلاثية الميثيل (أو عموماً مشتقات الثلاثة الألكيل N) التي يشار إليها بالبيتائينات betaines:

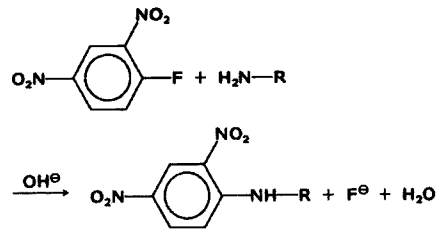


وكما هو ملاحظ في (الجدول 5.1)، تنتشر البيتاينات على نحو واسع في المملكة الحيوانية والنباتية. إنّ اشتقاق الحموض الأمينية عبر التفاعل مع 1-فلورو-4,2-ثنائي تروبنزين (FDNB) يعطي المشتقات 4,2 ثنائي تروفينيل N الأحماض الأمينية (DNP-amino acids) N-2,4-dinitrophenyl amino acids، وهي مركبات صفراء تتبلور سريعاً. وهذا التفاعل هام في توسيم الثمالات المطراية للتروجين في الحموض الأمينية N-terminal amino acid residues

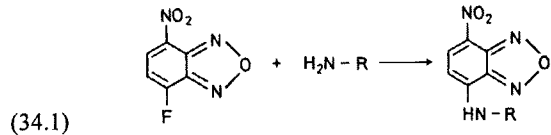
والمجموعات الأمينية الحرة ϵ (free ϵ -amino groups) الموجودة في الببتيدات والبروتينات؛ وإن الأحماض الأمينية (DNP-aminoacids) ثابتة ضمن شروط الحلمهة الحمضية (قارن الصيغة 33.1).

الجدول 5.1: وجود الحموض الأمينية الثلاثة الميثيل $(CH_3)_3N^+-CHR-COO^-$ (الببتائينات)

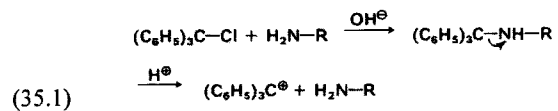
الوجود	الببتائين	الحمض الأميني
خلاصة اللحم	هوموبيتائين Homobetaine	الآلانين بيتا β -alanine
الرخويات (المحارة)	أكتينين Actinine	حمض غاما أمينو بوتيريك
شمندر السكر، وعينات أخرى من الأصل الحيواني والنباتي	بيتائين	غليسرين
الفطور Mushrooms	هيرسينين Hercynine	هيسيتدين
النسيج العضلي للثدييات، الخميرة، تنّاش الحنطة، السمك، الكبدة، المُصالة whey، الرخويات (المحارة)	كارنيتين Carnitine	حمض بيتا هيدروكسي غاما أمينو بوتيريك β -Hydroxy- γ - amino butyric acid
فول البَحَار Jack beans	بيتونيسين Betonicine	4-هيدروكسي برولين
بط اليابان Stachys، ورق البرتقال، قشر الليمون، البرسيم، رشاشية الرز Aspergillus oryzae	ستاكيدرلين Stachydrine	برولين Proline



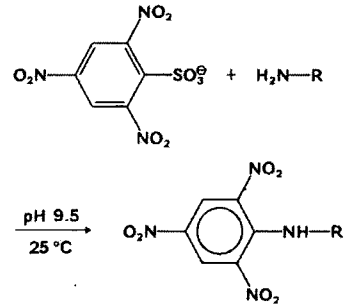
ثمّة كاشف أريّلة arylation آخر هو 7-فلورو-4-تترو-بنزو-2-أو كسا-3,1-ديازول (NBD-F)، ويُستخدم أيضاً كمركب كلوريدي (NBD-CL)، ويؤدي إلى مشتقات مناسبة لتحليل الحمض الأميني عبر الفصل بـ HPLC:



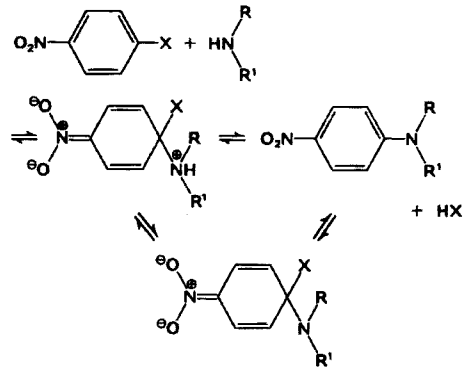
إنّ تفاعل الحموض الأمينية مع كلوريد ثلاثي فينيل الميثيل triphenylmethyl chloride (tritylchloride) يعطي مشتقات التريتيل (N-trityl) N، وهي ثابتة قليلاً. ولكنّ المشتق يُشطر في وجود الحمض، معطياً كاتيون ثلاثي فينيل الميثيل والحمض الأميني الحرّ:



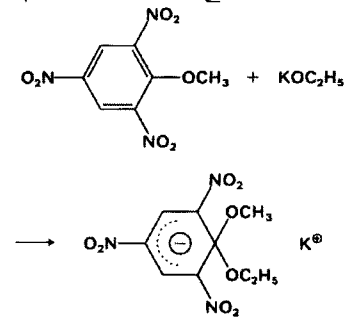
ويُعدّ التفاعل مع حمض ثلاثي تتروبنزين السلفونيك trinitrobenzene sulfonic acid أيضاً ذا أهمية تحليلية. إذ يعطي مشتق أصفر اللون يمكن استخدامه في تحديد البروتين بمقياس الطيف الضوئي:



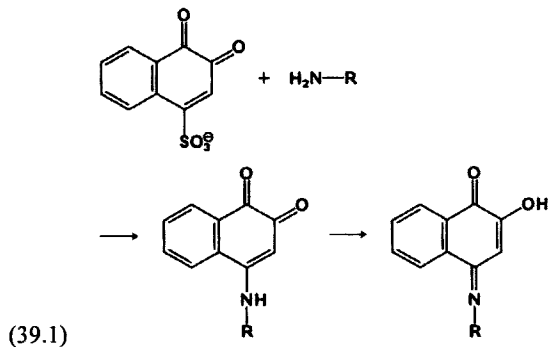
إنّ تفاعل الاستبدال الأروماتي الأليف النواة يجري خلال منتج إضافي متوسط (معقد ميسنهيمر Meisenheimer complex). إنه يحدث ضمن شروط خفيفة فقط عند تثبيت بنية حلقة البنزين عبر الاستبدالات الساحبة للإلكترون على الحلقة (قارن 37.1).



لقد تأكدت صحة تكوين معقد ميسنهيمر عبر عزل المنتج الإضافي من تفاعل 2,4,6-ثلاثي نيتروأنيسول (2,4,6-trinitroanisole) مع إيثوكسيد البوتاسيوم potassium ethoxide (قارن الصيغة 38.1).



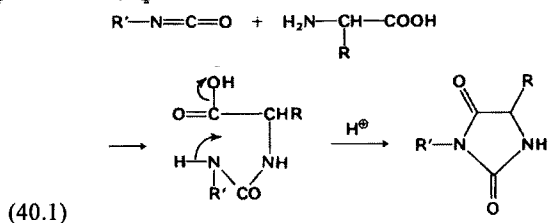
وتمة تفاعل مضاهي يحدث مع حمض 2,1-نافثوكينون-4-سلفونيك (1,2-naphthoquinone-4-sulfonic acid) (كاشف فولين Folin reagent) ولكن، يظهر لون أحمر بدلاً من اللون الأصفر:



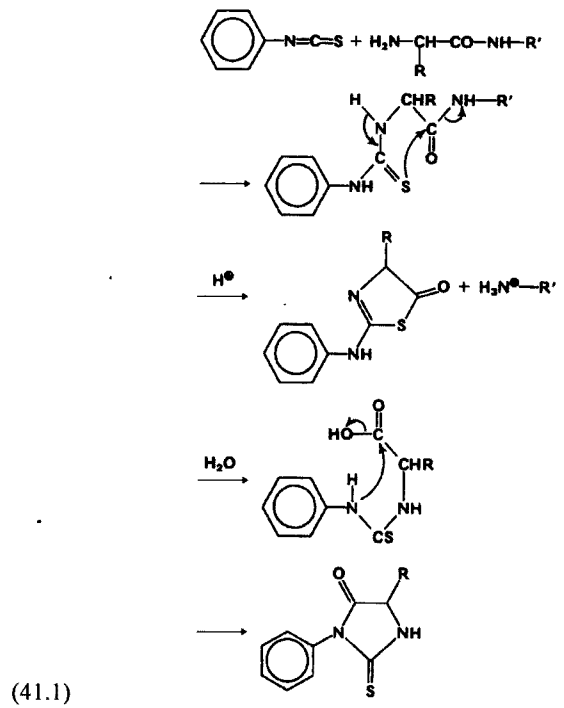
3.2.4.2.1 مشتقات الكربامويل والثيوكربامويل Carbamoyl and Thiocarbamoyl Derivatives

تتفاعل الأحماض الأمينية مع الإيزوسيانات لتعطي مشتقات الكربامويل التي تتحلل إلى مركبات 2,4-ثنائي أوكسو

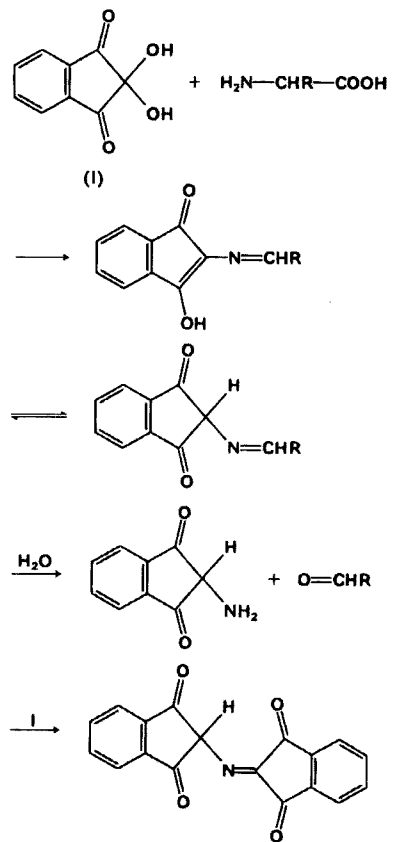
إيميدازوليدين (هيدانتوينات hydantoins) عبر الغلي في وسط حمضي:



إن التفاعل المناسب مع الفينيل إيزوثيوسيانات phenylisothiocyanate يستطيع أن يُدرِّك الببتيد بأسلوب تدريجي (تدرِّك إدمن Edman degradation). وهذا التفاعل ذو أهمية كبيرة لتعيين تسلسل الحمض الأميني في السلسلة الببتيدية، لأن مشتق الفينيل ثيوكاربامويل (PTC-peptide) المتكوّن في الخطوة الأولى (الاقتران coupling) يُشطر على نحو غير حلمهي في الخطوة الثانية (الشطر cleavage) بواسطة حمض ثلاثي فلورو أسيتيك إلى أنيلينوثيرازولينون anilinothiazolinone كمشتق للنهاية المطرافية النتروجينية للحمض الأميني N-terminal amino acid وبقية الببتيد الذي يُقصر لاحقاً. ولا يُعدّ الثيازولينون مناسباً لاستعراف المطراف النتروجيني للحمض الأميني، وبسبب عدم ثباتيته، ولهذا - بعد الفصل من باقي الببتيد، في الخطوة الثالثة (التحويل conversion) - يُحوّل في حمض الهيدروكلوريك المائي aqueous HCl عبر فينيل ثيوكاربامويل الحمض الأميني phenylthiocarbamoyl amino acid إلى فينيل - ثيوهيدانتوين phenyl-thiohydantoin، بينما تُلقم بقية الببتيد في حلقة جديدة.



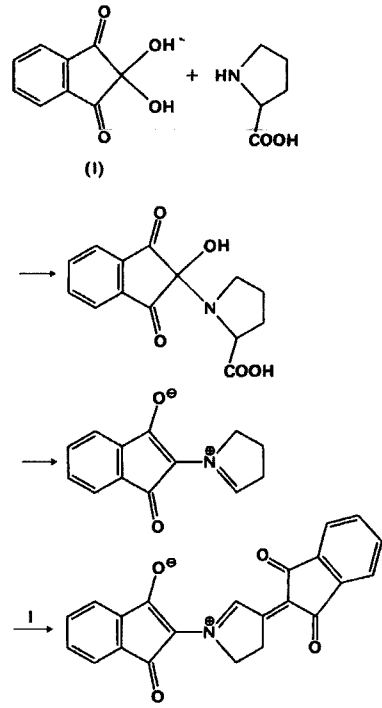
(41.1)



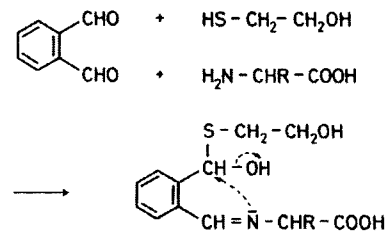
(42.1)

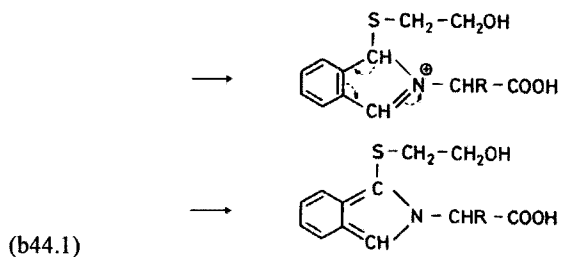
4.2.4.2.1 Reactions with Carbonyl Compounds

تتفاعل الحموض الأمينية مع مركبات الكربونيل، مكونةً الأزوميثينات azomethines. فإذا احتوى مركب الكربونيل مجموعة ساحبة للإلكترون، مثال، مجموعة الكربونيل الثانية، يحدث نقل الأمين ونزع الكربوكسيل. ويُعرّف هذا التفاعل بتدرّك *Strecker* ويقوم بدور في الغذاء لأن الغذاء يمكن أن يكون مصدراً وثيراً للمركبات الثنائية الكربونيل التي تتشج عن تفاعل *Maillard* (قارن 7.4.4.2.4). وتُعدّ الألدهيدات المتكوّنة من الحموض الأمينية (ألدهيدات *Strecker*) مركبات ذات شذا/عبير *aroma* (قارن 5.3.1.1) وتُعدّ تفاعل النينهيدرين حالة خاصة من تدرّك *Strecker*. وهو تفاعل هام في التحديد الكمي للحموض الأمينية باستخدام مقياس الطيف الضوئي (قارن الصيغة 42.1) وتقع حدود الكشف بين 0.5-1 نانومول. ويكون للون الأزرق - البنفسجي الناتج حدّ أعظمية للإمتصاص عند 570 نانومتر. ويعطي البرولين مركباً أصفر اللون ذا طول موجة أعظمياً للإمتصاص $\lambda_{max} = 440$ نانومتر (الصيغة 43.1)

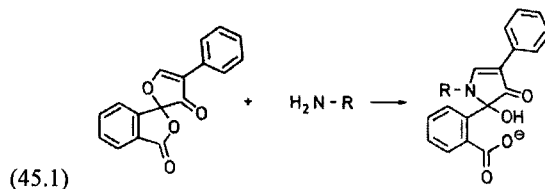


أمّا تفاعل الحموض الأمينية مع الأوروفثال ثنائي الألدهيد *o*-phthalaldehyde (OPA) والميركتوبإيثانول فيعطي مشتقات الإيزونيدول المتألّفة (طول موجة الإثارة $\lambda_{ex} = 330$ نانومتر، وموجة الإصدار/البث $\lambda_{em} = 455$ نانومتر) (الصيغة a44.1)





تستخدم هذه المشتقات لتحليل الحمض الأميني عبر الفصل الاستشرابي HPLC separation. ويستخدم الثيول اللامتناظر، مثال، N-إيزوبوتيريل-L-سيسستين (N-isobutyryl-L-cysteine)، وبدلاً من الميركتو إيثانول، في كشف الحموض الأمينية-D. ويقع حدّ الكشف عند 1 بيكومول (1 pmol). ويُعدّ حمض الأسبارتيك الراسيمي/المترازم على نحو سريع علامة ملائمة جداً. وتمثّل إحدى مساوئ هذه الطريقة في عدم إمكانية كشف البرولين والهيدروكسي برولين. فتُطبّق هذه الطريقة، كمثال، في تحليل عصائر الفاكهة، التي تشير فيها التراكيز الكبيرة للحموض الأمينية D (المُيَمَّنة) إلى التلوث الجرثومي أو إلى استخدام عصائر مركزة جداً. وعلى النقيض من هذا، فإن التراكيز الخفيفة جداً من الحموض الأمينية D في الأغذية المتخمّرة (الجبن، وصلصات فول الصويا والسّمك، وخلّ النبيذ) تشير إلى تزييفات (تقليدات) غير متخمرة. يتفاعل الأمين المتألق fluorescamine مع الأمينات الأولية والحموض الأمينية - في درجة حرارة الغرفة ضمن الشروط القلوية - ليكوّن بيروليدونات pyrrolidones متألقة ($\lambda_{ex} = 390$ نانومتر، $\lambda_{em} = 474$ نانومتر). ويقع حدّ الكشف عند 50-100 بيكومول:



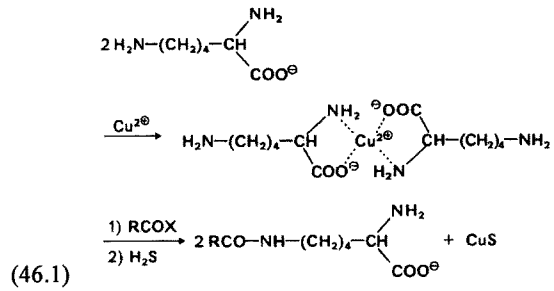
أما الكاشف الزائد فيتحلّمه سريعاً جداً إلى مركبات ذوابة في الماء غير متألقة.

3.4.2.1 Reactions Involving Other Functional Groups وظيفية أخرى

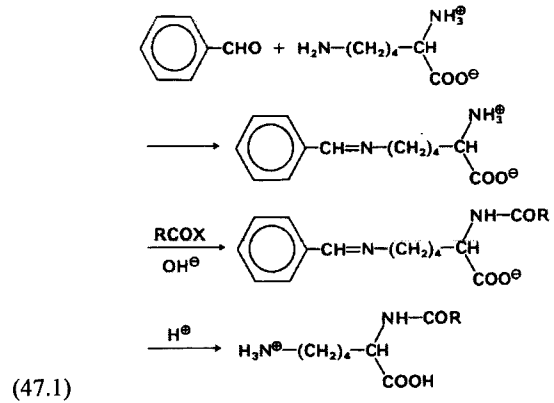
من أهم هذه التفاعلات، تلك التي تُحصَر (تُقَيّد) فيها مجموعات الألفا أمينو α -amino والألفا كربوكسيل α -carboxyl، وهي التفاعلات التي تحدث مع البيبتيدات والبرويتات. وسوف نتناول هذه التفاعلات بالتفصيل في المقاطع التي تنطرق إلى تحويل (تعديل) البرويتات (قارن 4.4.1 و 2.6.4.1). أمّا التفاعلات الهامة بالنسبة للحموض الأمينية الحرة فسنناول عدداً منها في المقاطع التالية.

1.3.4.2.1 Lysine الليزين

يمكن إنجاز التفاعل الإنتقائي مع أيّ من مجموعتي الأmino في الليزين. فالأسيلة الإنتقائية لمجموعتي ϵ -أmino (ϵ -amino) ممكنة باستخدام معقد الليزين والنحاس lysine-Cu²⁺ كمتفاعل:



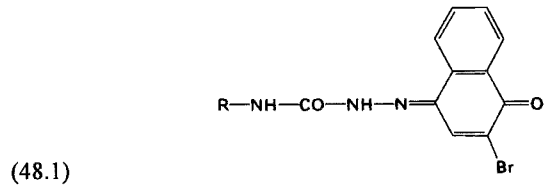
أما التفاعل الإنتقائي مع مجموعة الألفا أمينو α -amino فيمكن باستخدام مشتق البنزيلدين benzylidene:



ويُعدّ N-ε-بنزيلدين-L-ليزين وN-ε-ساليسيلدين-L-ليزين فعالين مثل الليزين الحر في اختبارات نمو الفئران بالإطعام. أما تفاعلات الإسمار browning لهُذين المشتقّين فقد جرى تثبيطها على نحو قوي، فهي بالتالي ذات أهمية بالنسبة لإغناء الطعام بالليزين.

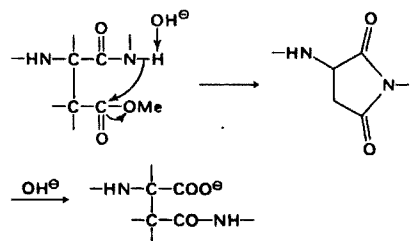
2.3.4.2.1 Arginine

تعطي مجموعة الغوانيديل في الأرجينين، في وجود α -naphthol والهيوبروميت، مركباً أحمر اللون له البنية التالية:



3.3.4.2.1 Aspartic and Glutamic Acids حمض الأسباريك وحمض الغلوتاميك

يمكن استخدام معدل الأسترة السريع لمجموعتي الكربونيل β و γ من أجل التفاعلات الانتقائية. ومن جهة ثانية، تحلّمه مجموعتا الكربونيل البيتا والجاما على نحو أسرع في الحلمهة المحفّزة بالحمض لأن إعطاء البروتون protonation يجري تسهيله عبر جعل مجموعة الأمونيوم على بُعد أكثر من مجموعة الكربوكسيل. أمّا الحلمهة المحفّزة بالقلوي لإسترات الميثيل أو الإيثيل لحمض الأسبارتيك أو الغلوتاميك المرتبطتين بالبيتيدات فينتج عنها تكوين الأيزوبيتيدات isopeptides.

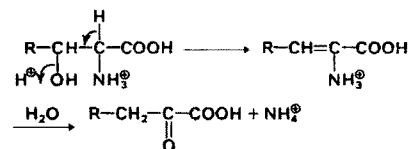


(49.1)

إن نزع الكربوكسيل من حمض الغلوتاميك يعطي حمض الغاما أمينو بوتيريك γ -amino butyric acid. وهذا المركب، الموجود أيضاً في الخمر (راجع 9.6.2.20)، هو ذو مذاق حامض ويمتد شعوراً جافاً في الفم في التراكيز التي تفوق عتبة تمييزه (0.002 ميلي مول/ل).

4.3.4.2.1 Serine and Threonine والثرينون والسيرين

تعطي الحلمهة الحمضية أو القلوية للبروتين حموض الألفا كيتو α -keto acids عبر الإزالة البيتا β -elimination لجزيء الماء:

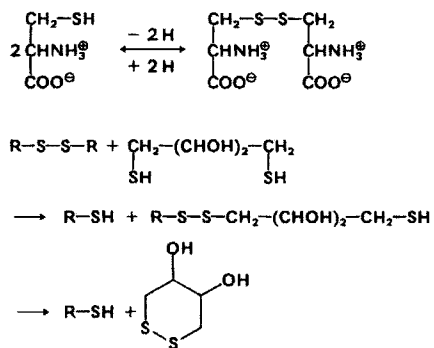


(50.1)

بمذه الطريقة يستطيع حمض الألفا كيتوبوتيريك α -ketobutyric acid، المتكوّن من الثريونين، إعطاء حمض أميني آخر، هو حمض الألفا أمينو بوتيريك، عبر تفاعل نقل الأمين. ويُعدّ التفاعل 51.1 مسؤولاً عن فقدان حموض الهيدروكسي أمينو hydroxyl amino acids أثناء حلمهة البروتين. وإنّ التقويمات التي يعوّل عليها في وجود هذه الحموض الأمينية يُحصل عليها عبر حلمهة البروتين لمدة متغيرة من الزمن واستيفاء النتائج تجاه الزمن صفر.

5.3.4.2.1 Cysteine and Cystine والسيستين والسيستين

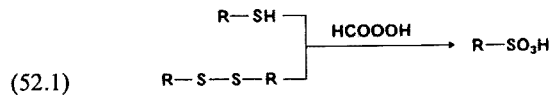
يُحوّل السيستين سريعاً إلى ثنائي سلفيد disulfide، سيستين، حتى ضمن شروط الأكسدة الخفيفة، مثل المعاملة باليود أو سداسي سيانو حديدات البوتاسيوم potassium hexacyanoferrate (III). وإن اختزال السيستين إلى سيستين ممكن باستخدام بوروهيدريد الصوديوم sodium borohydride أو كواشف الثيول (مركبتو إيثانول، ثنائي ثيوثريتول):



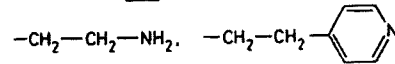
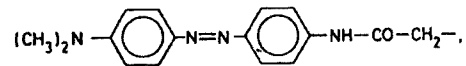
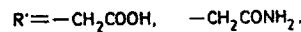
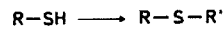
(51.1)

وإنّ ثابتي التوازن لاختزال السيستين في pH 7 ودرجة الحرارة 25°C بالمركبتو إيثانول أو ثنائي ثيوثريتول هما 1 و 10^4 على الترتيب.

تعطي الأكسدة القوية للسيسيتين، مثال، مع حمض البيروفرميك performic acid حمض السلفونيك sulfonic acid وحمض السيسيتيك cysteic acid المناسبين.



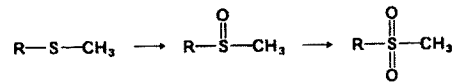
يعطي تفاعل السيسيتين مع العوامل المؤلكلة alkylating agents مركبات الثيوأثير thioethers. ويُعدّ حمض اليودوأسييتيك iodoacetic acid، والإندوأسييتاميد indoacetamide، وثنائي ميثيل أمينو آزوبنزين أيودوأسييتاميد، والإيثيلين إيمين و4-فاينيل بيريدين، أكثر العوامل المؤلكلة استخداماً:



(53.1)

6.3.4.2.1 الميثيونين Methionine

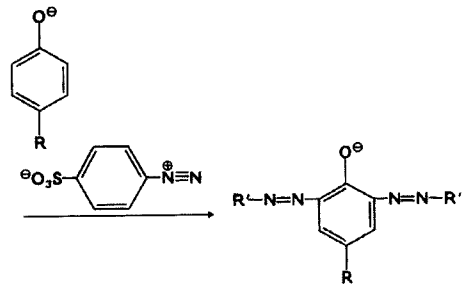
يؤكسد الميثيونين سريعاً إلى سلفوكسيد sulfoxide ثم إلى سلفون sulfone. ويؤدي هذا التفاعل إلى فقدان هذا الحمض الأميني الأساسي أثناء معالجة الأغذية:



(54.1)

7.3.4.2.1 التيروسين Tyrosine

يتفاعل التيروسين، مثل الهيستيدين، مع حمض السلفانيليك المديّر diazotized sulfanilic acid (كاشف Pauly). التفاعل هو مركب أزو أحمر اللون.



(55.1)

4.4.2.1 تفاعلات الحموض الأمينية بدرجات الحرارة المرتفعة

Reactions of Amino Acids at Higher Temperatures

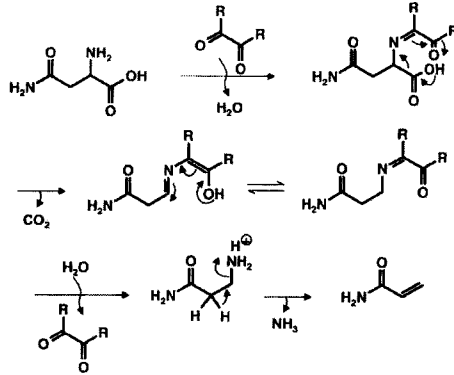
إنّ التفاعلات بدرجات الحرارة المرتفعة هامة أثناء تحضير الطعام. فالقلي والشوي والجلي والخبز يُظهر الروائح النموذجية للأطعمة الكثيرة التي تشارك فيها الحموض الأمينية كطلائع. إذ أظهرت الدراسات على الطعام وفي نظم نموذجية بأنّ الروائح المميّزة تتكون عبر تفاعل Maillard وأنها نواتج لاحقة، على نحو خاص، للسيسيتين، والميثيونين، والأورنيتين والبرولين (قارن 3.9.12).

1.4.4.2.1 الأكريلاميد Acrylamide

يُعدُّ المركب السام الأكريلاميد واحداً من المركبات الطيارة المتكونة أثناء تسخين الطعام (قارن 3.7.9). وقد أظهرت التجارب النموذجية أنه يُنتج في تفاعلات الأسباراجين asparagine مع الكربوهيدرات المختزلة أو من المركبات الناتجة عن الشطر (مثال، 2-بوتان دايون 2-butandione و2-أوكسوبوتانال).

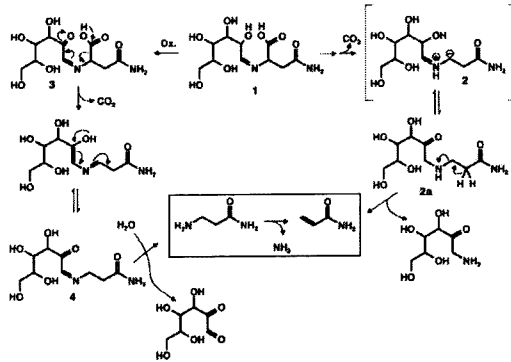
يُعزَّز هذا التكوين بدرجات حرارة 100°C وأوقات زمنية أطول. وقد أظهرت التجارب في نظم نموذجية زيادة الأكريلاميد في المنتجات عندما بلغت قيمة الأسباراجين 0.1-1 مول% تقريباً. يكون السيستين والميثيونين أيضاً الأكريلاميد في وجود الغلوكوز، ولكن المنتجات تُعدُّ أقل مقارنة مع ما ينتج من الأسباراجين. كما يُنتج التفاعل الحراري للأكرولين acrolein مع الأمونيا الأكريلاميد أيضاً، ولكن بمقادير صغيرة فقط أيضاً.

وبالرغم من أن تدرُّك الأسباراجين بواسطة شطر الـ CO_2 والـ NH_3 يعطي الأكريلاميد مباشرة، ومن وجهة نظر القياس العنصري stoichiometric الصرف فإن مسار تكوينه معقد تماماً. في الواقع، ثمة فرضيات متنوعة لآلية هذا التكوين. فقد لوحظ إنتاج مقادير ملموسة من 3-أمينوبرويوناميد من تفاعل الأسباراجين مع مركبات α -دي كاربونيل α -dicarbonyl مع تكوين أساس Schiff ونزع كربوكسيل لاحق وحلمهة في مجرى تفاعل Strecker (الشكل 6.1)، وقد أمكن في الدراسات النموذجية والتجارب الإضافية على الأغذية (الكاكاو والجبن) ملاحظة حدوث شطر الأمونيا من 3-أمينو برويوناميد على نحو سهل نسبياً بدرجات الحرارة العالية، حتى في غياب الكربوهيدرات، مؤدياً إلى منتجات كبيرة جداً من الأكريلاميد (60 مول %). لهذا، فإن 3-أمينو برويوناميد، الذي يؤخذ كأمين حيوي المنشأ من الأسباراجين، يُمثل متوسطاً عابراً في تكوين الأكريلاميد في الأغذية، وفي نفس الوقت، جرى استعراف هذا المركب أيضاً في الأغذية مختلفة.

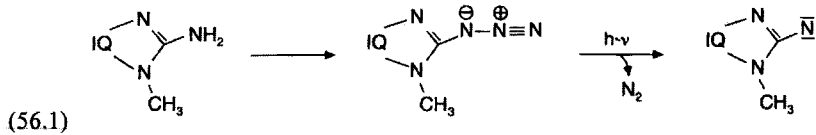


الشكل 6.1: تكوين 3-أمينو برويوناميد (3-APA) من تفاعل Strecker للأسباراجين ونزع الأمين اللاحق وتكوين الأكريلاميد (بحسب Granvogle وزملائه، 2006).

تبدأ الآلية الأخرى (الشكل 7.1، عينا) من التفكك المباشر لأساس Schiff الناتج من الكربوهيدرات المختزل والأسباراجين عبر متوسطات كيميائية غير قابلة للكشف التحليلي. ويعتقد أن الناتج المتكوّن عبر نزع الكربوكسيل من أساس Schiff يتفكك مباشرة مع شطر الرابطة C-N ليعطي الأكريلاميد و1-أمينو-2-هيكسولوز. أما الآلية المفترضة الأخرى (الشكل 7.1، يساراً) فهي أكسدة أساس Schiff ونزع الكربوكسيل لاحقاً. ويتكون هنا متوسط كيميائي يستطيع التفكك إلى 3-أمينوبرويوناميد بعد الأينلة enolization والحلمهة. ومن ثم يجري تحويل 3-أمينو برويوناميد إلى أكريلاميد بعد شطر الأمونيا.



الشكل 7.1: مسار التفاعل من أساس شيف للأسباراجين والغلوكوز، التي تُنتج الأكريلاميد (بحسب Stadler وزملاءه، 2004 وGranvogal وزملاءه، 2006)



2.4.4.2.1 المركبات المطفرة متغايرة الحلقة Mutagenic Heterocyclic Compounds

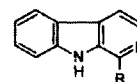
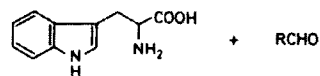
لوحظ في أواخر السبعينيات أن أجزاء بروتينات السطح المتفحّم للسمك المشوي واللحوم المشوية وما يُلتقط من التكثيف الدخاني في الشواء تمتلك تأثيراً مطفرّاً كبيراً في الاختبارات الميكروبية (الذرية "لسلالة" للاختبارات TA98 للسلمونيلة التيفية الفأرية). ففي الاختبارات النموذجية يمكن برهان أن الحلالات الحرارية pyrolyzates للحموض الأمينية والبروتينات مسؤولة عن ذلك التأثير. ويضع (الجدول 6.1) قائمة بالمركبات المطفرة المعزولة من الحلالات الحرارية للحموض الأمينية. إنها البيريدو إندولات pyridoindoles والبيرو إيدوميمازولات pyridoimidazoles ورباعي-آزافلوروأنتينات tetra-azalfluoroanthenes. ووجد في نفس الوقت أن المركبات المطفرة من حموض أمينية وبروتينات تتكوّن أيضاً في درجات حرارة منخفضة. فالمركبات الموجودة في (الجدول 7.1) حُصل عليها من خلاصة اللحم، واللحم المقلي جداً، والسمك المشوي والخلطات النموذجية المسخنة التي أساسها الكرياتين، وحمض أميني (غليسين، ألانين، ثريونين) وغلوكوز. وكانت في جزئها الأكبر إيميدازو كينولينات imidazoquinolines وإيميدازو كينوكسالينات imidazoquinoxalines. وكانت تراكيزها الأعلى (مكروغرام/كيلوغرام) موجودة في خلاصة اللحم (IQ (15-0)، MeIQ (6-0)، MeIQX (80-0). وقد أظهرت تجربة نموذجية توجهت نحو العمليات الحاصلة في اللحم أن الأمينات المتغايرة الحلقة قابلة للكشف عند درجات الحرارة حول 175°م بعد 5 دقائق فقط. وقد افترض أنها تتكون من الكرياتينين، والمنتجات اللاحقة لتفاعل Maillard (البيريدينات، والبيرازينات، قارن 3.4.4.2.4) وحموض أمينية كما تُلاحظ في (الشكل 8.1).

تستند السمية على الوظيفة الأمينية متغايرة الحلقة العطرية. وتعدّ الأمينات سامة جينياً genotoxic بعد التحوّل الاستقلابي التأكسدي إلى مركب أليف جداً للإلكترون electrophile، مثال، نيترين nitrene. ويجري تخليق النترينات من هذا النمط من أجل التجارب النموذجية كما هو ملاحظ في الصيغة 56.1. ووفقاً لهذه التجارب، فإن الـ MeIQ والـ IQ على نحو خاص ذات سمية جينية ممكنة. ويمكن نزع الأمين من المركبات الموجودة في (الجدول 6.1) بواسطة النترت nitrite في محلول حمضي ضعيف وبالتالي إزالة فعاليتها.

الجدول 6.1: المركبات المطفّرة من الخلالات الحرارية لحموض الأمينية والبروتينات.

المركب المطفر	الشكل المختصر	المركب الخلائي الحراري	البنية
3-Amino-1,4-dimethyl-5H-pyrido[4,3-b]indole	Trp-P-1	Tryptophan	
3-Amino-1-methyl-5H-pyrido[4,3-b]indole	Trp-P-2	Tryptophan	
2-Amino-6-methyldipyrdo [1,2-a:3',2'-d]imidazole	Glu-P-1	Glutamic acid	
2-Aminodipyrdo[1,2-a:3',2'-d]imidazole	Glu-P-2	Glutamic acid	
3,4-Cyclopentenopyrido[3,2-a] carbazole	Lys-P-1	Lysine	
4-Amino-6-methyl-1H-2,5,10,10b-tetraazafluoranthene	Orn-P-1	Ornithine	
2-Amino-5-phenylpyridine	Phe-P-1	Phenylalanine	
2-Amino-9H-pyrido[2,3-b]indole	AαC	Soya globulin	
2-Amino-3-methyl-9H-pyrido[2,3-b]indole	MeAαC	Soya globulin	

تُعرف الكاربولينات البيتا الـ β -carbolines norharmane والـ harmane ($R=CH_3, -I$) جيداً كمكوّنات لدخان التبغ. وإيها تتكوّن عبر تفاعل التريتوفان والفورمالدهيد أو الأستيلالدهيد:



(57.1)

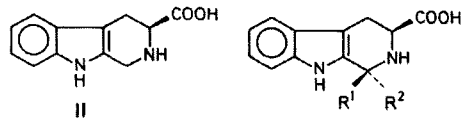
I

الجدول 7.1: المركبات المطفرة من الأغذية المسخنة المتنوعة ومن الجملة النموذجية.

المركب المطفر	الشكل المختصر	مجموعة النموذج الغذائي ^a	البنية
2-Amino-3-methylimidazo-[4,5-f]quinoline	IQ	1,2,3	
2-Amino-3,4-dimethylimidazo-[4,5-f]quinoline	MelQ	3	
2-Amino-3-methylimidazo-[4,5-f]quinoxaline	IQx	2	
2-Amino-3,8-dimethylimidazo-[4,5-f]quinoxaline	MelQ2x	2,3	
2-Amino-3,4,8-trimethylimidazo-[4,5-f]quinoxaline	4,8-Di MelQx	2,3,5,6	
2-Amino-3,7,8-trimethylimidazo-[4,5-f]quinoxaline	7,8-Di MelQx	4	
2-Amino-1-methyl-6-phenylimidazo[4,5-b]pyridine	PhIP	2	

^a 1. خلاصة اللحم؛ 2. اللحم المشوي؛ 3. السمك المشوي؛ 4. الخلطة النموذجية من الكرياتينين والغليسين والغلوكون؛ 5. مثل 4 لكن مع الألانين؛ 6. مثل 4، لكن مع الثريونين

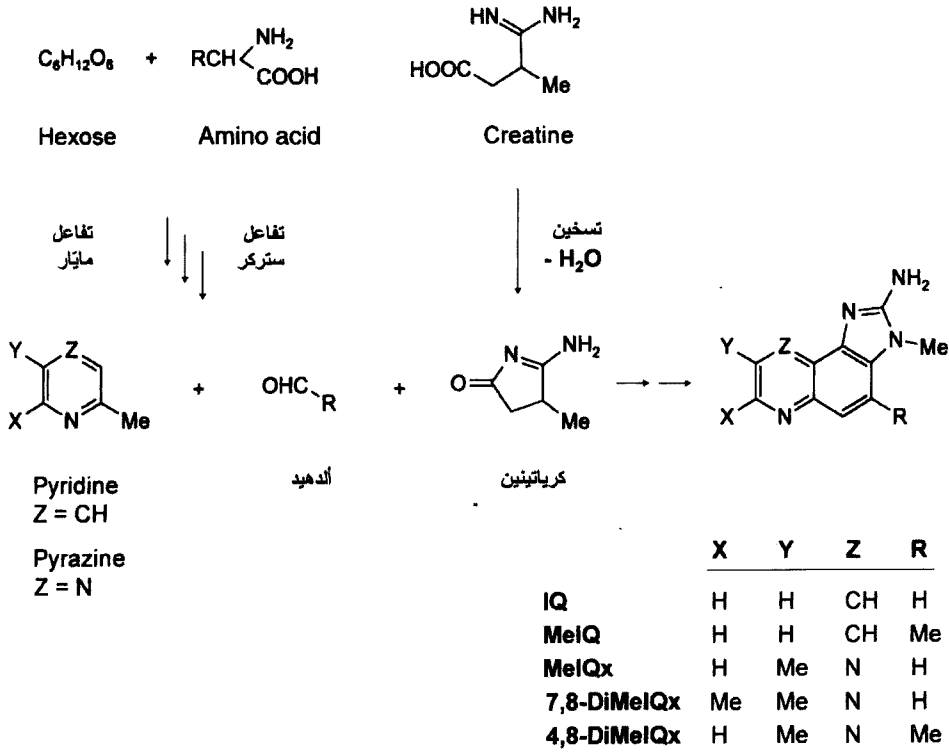
إن حمض رباعي هيدرو-بيتا-كاربولين-3-كاربوكسيليك (II) و(3S و 1S)-(III) و(1R و 3S)-حمض ميثيل رباعي هيدرو-بيتا-كاربولين-3-كاربوكسيليك (IV) جرى كشفها في الجعة البيرة beer (II: 2-11 ميلليغرام/ل، IV: 0.3-4 ميلليغرام/ل) والخمر (II: 0.8-1.7 ميلليغرام/ل، III + IV: 1.3-9.1 ميلليغرام/ل). وكانت نسبة المتصاوغين الفراغيين III و IV (المعادلة 58.1) قريبة من (2:1) دائماً:



(58.1)

III R¹ = CH₃, R² = H
IV R¹ = H, R² = CH₃

ويعَدُّ المركبان فعَّالين فارماكولوجياً.



الشكل 8.1: تكوين الأمينات المتفاعلة الحلقة بتسخين جملة نموذجية من خلطة الكرياتينين والغلوكوز وحمض أميني متناسب مع التركيز في لحم البقر (بحسب Arvidsson وزملاء، 1977). انظر الجدول 7.1 من أجل الاختصارات.

5.2.1 الحموض الأمينية التخليقية المستخدمة لزيادة القيمة البيولوجية للغذاء (إغناء الطعام)

Synthetic Amino Acids Utilized for Increasing the Biological Value of Food (Food Fortification)

أن المتطلبات اليومية للبشر من الحموض الأمينية الأساسية ووجودها في بعض البروتينات الغذائية مُثَلَّة في (الجدول 8.1). وتُحدَّد القيمة البيولوجية للبروتين (غرام بروتين متكوّن في الجسم/ 100 غ بروتين غذائي) بالمحتوى المطلق من الحموض الأمينية الأساسية، وبالأجزاء النسبية للحموض الأمينية الأساسية لبعضها، وينسبها إلى الحموض الأمينية غير الأساسية وبوامل مثل قابلية هضمه وتوافره. أمّا الطرق الأكثر أهمية (المكلفة والأقل تكلفة) لتحديد المكافئ البيولوجي في الجسم الحي *in vivo* وفي المختبر *in vitro* فتستند إلى المبادئ التالية:

- إزاحة البروتين الداخلي المنشأ بعد استنفاد البروتين. يُحدَّد هذا الاختبار مقدار البروتين الداخلي المنشأ الذي يمكن إزاحته بواسطة 100 غ من البروتين الغذائي. إذ يعطى الشخص المُختبر نظاماً غذائياً غير بروتيني فيتراجع إلى الحد التروجيني المطلق الأصغري absolute N minimum. ثم يعطى البروتين الجاري فحصه، ويُقاس ميزان التروجين N balance. فيتابع المكافئ البيولوجي (BV) من:

$$BV = \frac{\text{تروجين اليوريا (نظام غذائي غير بروتيني)} + \text{ميزان التروجين}}{100 \times \text{استهلاك التروجين}} \quad (59.1)$$

الجدول 8.1: متطلب البالغ من الحموض الأمينية الأساسية ووجودها في أغذية متنوعة

حمض الأميني	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Isoleucine	10-11	3.5	4.0	4.6	3.9	3.6	3.4	5.0	3.5
Leucine	11-14	4.2	5.3	7.1	4.3	5.1	6.5	8.2	5.4
Lysine	9-12	3.5	3.7	4.9	3.6	4.4	2.0	3.6	5.4
Methionine + Cystine	11-14	4.2	3.2	2.6	1.9	2.1	3.8	3.4	1.9
Methionine		2.0	1.9	1.9	1.2	0.9	1.4	2.2	0.8
Phenylalanine + Tyrosine	13-14	4.5	6.1	7.2	5.8	5.5	6.7	8.9	6.0
Phenylalanine		2.4	3.5	3.5	3.1	3.3	4.6	4.7	2.5
Threonine	6-7	2.2	2.9	3.3	2.9	2.7	2.5	3.7	3.8
Tryptophan	3	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Valine	11-14	4.2	4.3	5.6	3.6	3.3	3.8	6.4	4.1
Tryptophan ^a			1.7	1.4	1.4	1.5	1.1	1.0	1.3

1: المتطلب اليومي بالجيلي غ/كغ من وزن الجسم.

2-8: القيمة النسبية المتعلقة بالتريتوفان = 1 (نموذج)

2: المتطلبات اليومية، 3: البيض، 4: حليب البقر، 5: بطاطا، 6: صويا، 7: طحين الحبوب، 8: الرز و9: خميرة المستحفية

Torula-yeast

a التريتوفان (%) في البروتين الخام

يستند "صافي استخدام البروتين (NPU) Net protein utilization" إلى نفس المبدأ ويُحدّد في تجارب الحيوانات. إذ تُغذى مجموعة من الجرذان بنظام غذائي غير بروتيني (المجموعة Gr 1)، بينما تُغذى المجموعة الثانية بالبروتين المراد فحصه (المجموعة Gr 2). وبعد بعض من الوقت، تُقتل الحيوانات، ويجري تحليل المحتوى البروتيني لها. ويُتابع المكافئ البيولوجي من:

$$NPU = \frac{\text{المحتوى البروتيني للمجموعة Gr 2} - \text{المحتوى البروتيني للمجموعة Gr 1}}{\text{استهلاك التروجين}} \times 100$$

• استخدام البروتين من أجل النمو.

تُحسب القيمة المُنمّية (نسبة كفاءة البروتين PER = protein efficiency ratio) للحيوانات المختبرية وفقاً للصيغة التالية:

$$PER = \frac{\text{الوزن المكتسب (غرام)}}{\text{البروتين المتوافر (غرام)}}$$

• المحافظة على ميزان التروجين.

• التركيز البلازمي للحموض الأمينية.

• الحساب من تركيب الحمض الأميني.

• التحديد بواسطة الشطر الإنزيمي في المختبر.

يضع (الجدول 9.1) قائمة بالمعطيات حول المكافئ البيولوجي لبعض البروتينات الغذائية، محدّدة وفقاً لطرق مختلفة.

تُلاحظ القيمة البيولوجية الأكبر عند خلط 35% من البيض و65% من بروتينات البطاطا. وتُحدّد القيمة البيولوجية لبروتين ما عموماً بواسطة:

• الليزين: مُعوز (منقوص) في بروتينات الحبوب والنباتات الأخرى.

• الميثيونين: مُعوز في بروتينات الحليب واللحم البقريان.

- الثريونين: معوز في القمح والشيلم rye
- التريوتوفان: معوز في الكازئين والذرة والرز.

الجدول 9.1: المكافئ البيولوجي لبعض البروتينات الغذائية المحددة وفقاً للطرق المختلفة^a

الحمض الأميني المحدد	المكافئ البيولوجي			البروتين من
	PER	NPU	BV	
	3.9	93	94	بيض الدجاج
Met	3.1	81	84	حليب البقر
Thr	3.5	80	76	السمك
Met	2.3	67	74	لحم البقر
Met	2.6	60	73	البطاطا
Met	2.3	61	73	فول الصويا
Lys.Tyr	2.2	57	64	الرز
Met	1.5	38	58	البقول
Lys, Thr	0.6	57	52	طحين القمح (الأبيض)

^a الطرق مشروحة في النصالجدول 10.1: زيادة المكافئ البيولوجي (PER^a) لبعض البروتينات الغذائية عبر إضافة الحموض الأمينية.

الإضافة (%)						البروتين من
0.4 ليزين	0.4 ليزين	0.4 ليزين	0.4 ليزين	0.2 ليزين	بدون	من
0.07 ثريونين	0.07 ثريونين	0.2 ثريونين				
0.2 ثريونين						
					2.50	الكازئين (مرجع)
		2.67	1.63	1.56	0.65	طحين القمح
2.59	2.50		1.80		0.85	الذرة

^a الطرق مشروحة في النص

بما أن الغذاء غير متوافر بكمية كافية أو جودة جيدة في أجزاء كثيرة من العالم، فإن زيادة قيمته البيولوجية عبر إضافة الحموض الأمينية الأساسية يكتسب أهمية الآن. والأمثلة التي توضح هذا هي إغناء الرز بالليزين المياسر L-lysine والثريونين المياسر، ودعم الخبز بالليزين المياسر وإغناء بروتين الصويا والبقول السوداني بالميثيونين. ويضع (الجدول 10.1) معطيات حول الزيادة في المكافئ البيولوجي لبعض البروتينات الغذائية عبر إضافة الحموض الأمينية. وتستخدم الحموض الأمينية التخليقية أيضاً في الأنظمة الغذائية المحددة كيميائياً التي تُمتصّ كاملاً وتستخدم لغايات تغذوية في رحلات الفضاء، وقبل العمليات وبعدها، وأثناء المعالجة من متلازمتي سوء الهضم maldigestion وسوء الامتصاص malabsorption.

يُعدّ إغناء غذاء الحيوان بالحموض الأمينية (0.05-0.2%) ذا أهمية كبيرة. فهذه المطلوبيات أدت إلى زيادة إنتاج الحموض الأمينية. ويعطي (الجدول 11.1) معطيات عن إنتاج العالم عام 1982. أما إنتاج حمض الغلوتاميك المياسر L-glutamic، المستخدم إلى مدى كبير كمُحسّن للطعم، فيُعدّ إستثناءً. وإنّ إنتاج الميثيونين والليزين يُعدّ أيضاً ذا أهمية. تمّ أربع عمليات رئيسة مُميّزة في إنتاج الحموض الأمينية: التخليق الكيميائي، والعزل من الحلمات البروتينية، والطريقتان الإنزيمية والمكروبيولوجية للإنتاج، اللتان تُعدّان هامتين جداً حالياً. وسوف توضح المقاطع التالية على نحو إضافي العمليات الصناعية الهامة لعدد من الحموض الأمينية.

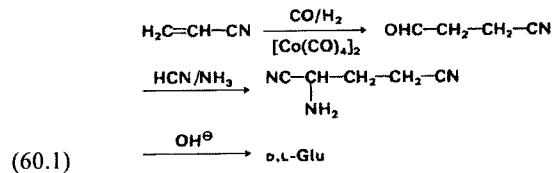
الجدول 11.1: الإنتاج العالمي للحموض الأمينية، عام 1982

الاستخدام الشائع	العملية ^a			طن/سنة	الحمض الأميني
	4	3	2		
مركب منكه	+		+	130	L-Ala
مركب منكه				700	D,L-Ala
تسريب isfusion	+			500	L-Arg
مداواة		+			
مركب منكه	+		+	250	L-Asp
مداواة	+			50	L-Asn
مضاف للنختر	+			700	L-CySH
مضاد أكسدة					
مركب منكه				270,000	L-Glu
محسّن للنكهة		+			
مداواة		+		500	L-Gln
مُحلّي				6,000	Gly
مداواة	+	+		200	L-His
تسريب	+	+		150	L-Ile
تسريب	+	+		150	L-Leu
مكوّن غذائي/أعلاف		+	+	32,000	L-Lys
مداواة			+	150	L-Met
مكوّن غذائي/أعلاف				110,000	D,L-Met
تسريب		+	+	150	L-Phe
تسريب	+	+		100	L-Pro
مستحضرات تجميل	+	+		50	L-Ser
مضاف غذائي	+	+		160	L-Thr
تسريب		+	+	200	L-Trp
تسريب		+		100	L-Tyr
تسريب	+		+	150	L-Val

^a: 1: تخليق كيميائي، 2: حلمهة بروينية، 3: إجراء مكروبي، 4: عزل من المواد الخام.

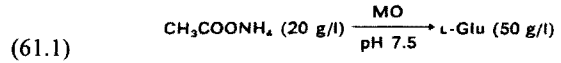
1.5.2.1 حمض الغلوتاميك Glutamic acid

يُصاغ الأكريل نتريل acrylnitrile تحفيزياً بواسطة H_2/CO ثم يُحوّل الألدheid الناتج عبر تفاعل Strecker إلى ثنائي نتريل حمض الغلوتاميك الذي يُعطي حمض الغلوتاميك الميّن والمياصر D,L-glutamic acid بعد الحلمهة القلوية. ويُنتج فصل الراسيمات recmate بالتبلور التفضيلي للشكل المياصر L من محلول زائد الإشباع (فوق مشبّع) بعد بذره seeding بحمض الغلوتاميك المياصر L:



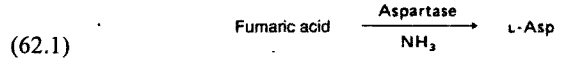
وإنّ عمليّة التخمّر بواسطة ذراري (سلالات) مختارة متنوعة من الكائنات الحية المجهرية (المتقاصرة نوع *Brevibacterium flavum* والمتقاصرة نوع *Brev. roseum* والمتقاصرة الحالة للسكر *Brev. saccharolyticum*) تعطي حمض الغلوتاميك المياصر

إنتاج 50 غ/ل من سائل التخمر:



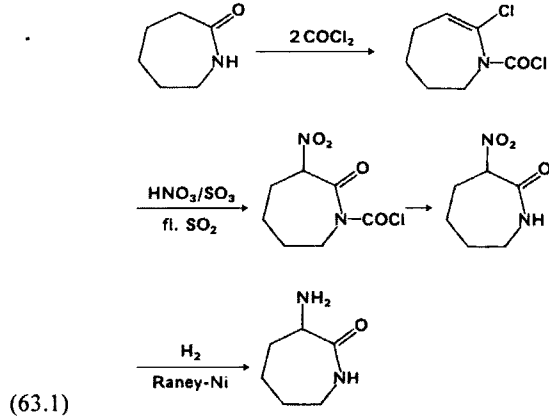
2.5.2.1 حمض الأسبارتيك Aspartic acid

يُحصل على 90% من إنتاج حمض الأسبارتيك من حمض الفيوماريك باستخدام إنزيم الأسبارتاز:

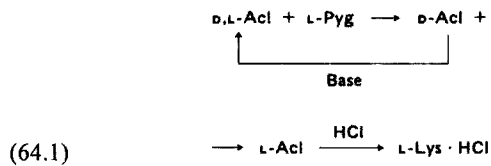


3.5.2.1 الليزين Lysine

يبدأ الإجراء التخليقي مع الكاربولاكتام caprolactam الذي يحتوي كل الملامح البنيوية المطلوبة، باستثناء ما يتعلق بمجموعة الأمينو الألفا α -amino التي تُدخل في عدة خطوات:

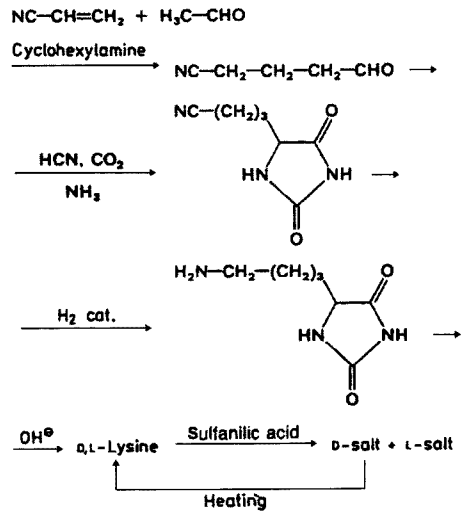


ويجري فصل المتصاوغان isomers عند خطوة α -أمينو كاربولاكتام α -amino carprolactam (Acl) من خلال ملح شحيح الذوبان للمكوّن المياسر L بواسطة حمض بيروليدون-L-كاربوكسيليك L-pyrrolidone carboxylic acid (Pyg):



الأكثر ميزةً هي الحلمهة الانتقائية للمتصاوغ المرآتسي المياسر بواسطة الألفا أمينو ϵ -L-كاربولاكتاماز ϵ -L- α -amino (L-caprolactamase) التي تحدث في خمائر عديدة، على سبيل المثال، في المستخفية نوع *Cryptococcus Laurentii*، ويُعدّ ترؤسّم المصاوغات الميمّنة المتبقية ممكناً بواسطة راسيماز المنتصلة نوع *Achromobacter obae*. ويمكن إنجاز العملية كتفاعل بخطوة واحدة: يجري احتضان الأمينو كابرو لاكتام الراسيمي مع خلايا كاملة من المستخفية نوع *C. laurentii* والمنتصلة نوع *A. obae*، وإنتاج حوالي 100% من الليزين المياسر.

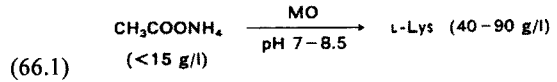
يتفاعل الأكريل نتريل acrylnitrile مع الإيثانول، في إجراء آخر، ويعطي سيانوبوتيريل ألدهيد الذي يحوّل عبر تفاعل Bucherer إلى سيانوبروبيل هيدانتوين. إنَّ الهدرجة التحفيزية لمجموعة النتريل، متبوعاً بالحلمهة القلوية تعطي الليزين الميمن والمياسر D,L-lysine. ويمكن فصل المتصاوغين بملح حمض سلفانيليك الليزين المياسر الشحيح الذوبان:



(65.1)

إنَّ التخمّر بواسطة مستنبت نقي للمتقاصرة المخمرة للحليب *Brevibacterium Lactofermentum* أو المكثرة الغلوتامية

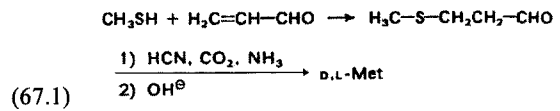
Micrococcus glutamicus يُنتج الليزين المياسر مباشرة:



(66.1)

4.5.2.1 الميثيونين Methionine

إنَّ تأثر الميثان ثيول مع الأكرولين يعطي الألدheid الذي يحوّل بعدئذ إلى الهيدانتوين المناسب عبر تفاعل *Bucherer*. يُحلّمه الناتج بالتحفيز القلوي، ولايجري فصل الراسيمات الناتج عادةً لأنَّ الشكّل الميمن من الميثيونين يستخدم في البشر عبر نقل الأمين:

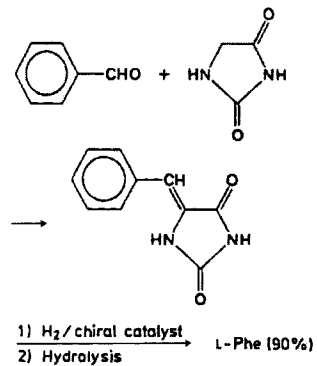


(67.1)

5.5.2.1 الفينيل آلانين Phenylalanine

يُكتفّ البنزألدheid مع الهيدانتوين، ثم تجري هدرجة باستخدام حفّاز عديم التناظر Chiral فيعطي ناتجاً، حوالي 90% منه

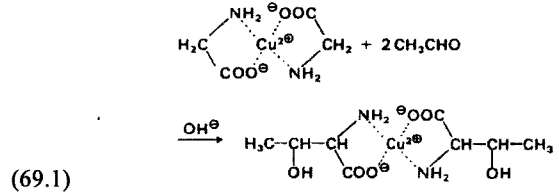
الفينيل آلانين المياسر:



(68.1)

6.5.2.1 الثريونين Threonine

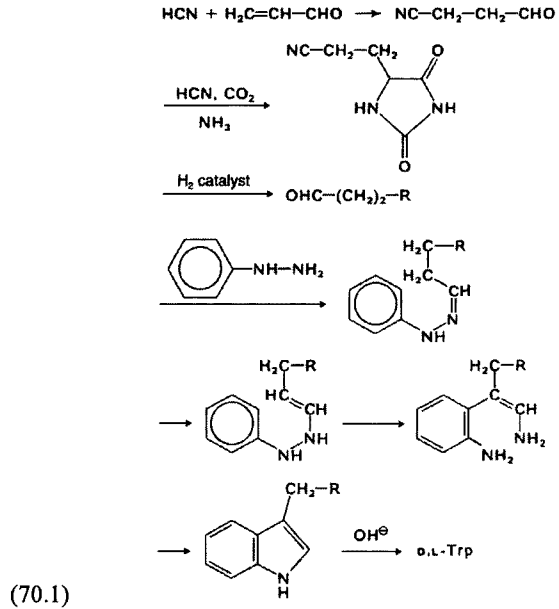
يعطي تآثر معقد النحاس مع الغليسين بوساطة الإيثانول المتصاوغين *erythro* و *threo* بنسبة 1:2 يُفصلان على مبدأ الفروق بين ذوبانهما:



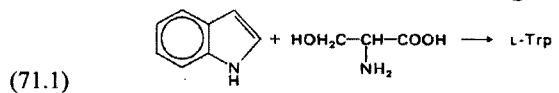
يُفصل الثريونين الميامن والمياسر D,L-threonine إلى متصاوغية عبر شكله النتروجيني المُؤستل N-acetylated. بمساعدة إنزيم الأسيلاز. ويتوفر الثريونين أيضاً بالطرق الميكروبيولوجية.

7.5.2.1 التريبتوفان Tryptophan

يُحصل على التريبتوفان صناعياً بتغيير تخليق إندول Fischer. لأن إضافة سيانيد الهيدروجين إلى الأكرولين يعطي 3-سيانوبروبانول الذي يحوّل إلى هيدانتوين عبر تفاعل Bucherer. ثم تُختزل مجموعة النيتريل إلى مجموعة ألدهيد. إذ يعطي التفاعل مع الفينيل هيدرازين مشتق اندول. وفي النهاية يُصبّن الهيدانتوين بالقلوي:



ويُنتج التريبتوفان المياسر L أيضاً عبر التخليق الإنزيمي من الاندول والسيرين. بمساعدة انزيم تريبتوفان سينثاز synthase:



6.2.1 الخواص الحسية Sensory Properties

تساهم الحموض الأمينية الحرة بنكهة الأطعمة الغنية بالبروتين التي تحدث فيها العمليات الحلمية (مثال، اللحم والسمك أو الجبن).

يقدم (الجدول 12.1) معطيات عن الجودة الذوقية وحدة التذوق للحموض الأمينية. إذ تتأثر الجودة الذوقية بالتهايؤ الجزئي: توجد الحموض الأمينية الحلوة على نحو أولي بين عدد من السلاسل الميمنة D-series، في حين توجد الحموض الأمينية المرّة ضمن السلاسل المياسرة L. وبالتالي تُعدّ الحموض الأمينية ذات السلسلة الجانبية الحلقية (حموض 1-أمينو سيكلو ألكان-1-كربوكسيليك) حلوة ومرّة.

الجدول 12.1: ذائقة الحموض الأمينية في محلول مائي ذي pH 7-6، sw - حل، bi - مر، neu - معتدل

الحمض الأميني		الذائقة	
		المركب المياسر L	
		المركب الميمن D	
	الجودة	الجودة ^a	الجودة ^a
الآلانين	sw	18-12	sw
الأرجينين	bi		
الأسباراجين	neu		
حمض الأسبارتيك	neu		
السيستين	neu		
الغلوتامين	neu		
حمض الغلوتاميك	شبيهة بمرق اللحم (3.0)		
الغليسين	sw	35-25	
المهستيدين	bi	45-50	
الايزولوسين	bi	12-10	
اللوسين	bi	13-11	
المليزين	sw		
الميثيونين	bi	90-80	
	كبريتية		
7-4	sw		
3-1	sw	7-5	
	neu	40-25	
		27-25	
40-30	sw	35-25	
50-40	sw	45-35	
0.4-0.2	sw	6-4	
3-1	sw	6-4	
حمض 1-أمينو ألكان حلقى-1-كربوكسيليك ^b			
مشتق السيكلوبوتان	sw	30-20	
مشتق السيكلوبنتان	sw	6-3	
	bi	100-95	
مشتق السيكلوهكسان	sw	3-1	
	bi	50-45	
مشتق السيكلوأوكتان	sw	4-2	
	bi	5-2	
الكافيين	bi	1.2-1	
السكروز	sw	12-10	

^a قيمة عتبة التمييز (ميلي مول/ل)

^b مركبات غير نشيطة ضوئياً

تتحلّى حدة التذوق لمركب ما في قيمة عتبة التمييز recognition إن قيمة عتبة التمييز هي التركيز الأدنى اللازم لتمييز المركب على نحو معولي، كما هو مقوم من قبل لجنة التذوق. إذ يُظهر (الجدول 12.1) أن حدة التذوق للحموض الأمينية معتمدة على كره الماء من قبل السلسلة الجانبية.

يُعدّ التريبتوفان المياسر والتيروزين المياسر أكثر الحموض الأمينية مرارةً bitter بقيمة العتبة لكل منهما قدرها $c_t \text{ bitter} = 4-6$ ميلي مول/ل. وإنّ التريبتوفان الميّم D ذو عتبة تذوق حلوة $c_t \text{ sweet} = 0.2-0.4$ ميلي مول/ل، هو أحلى حمض أميني. وإن المقارنة بين قيم العتبة هذه للكافيين ($c_t \text{ bi} = 1-1.2$ ميلي مول/ل) والسكروز ($c_t \text{ sw} = 10-12$ ميلي مول/ل) تُظهر أنّ الكافيين أكثر مرارة حوالي 5 مرات من مرارة التريبتوفان المياسر L وأن حلاوة التريبتوفان الميّم D تبلغ حوالي 37 مرة من حلاوة السكروز.

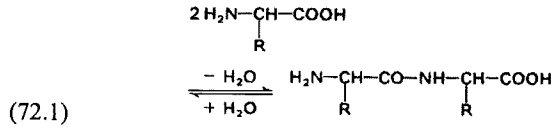
إنّ لحمض الغلوتاميك المياسر L مكانة استثنائية، فله نكهة مرق اللحم بتراكيزه العالية، في حين أنه بتراكيزه القليلة يحسّن النكهة المميزة لطعام ما (محسّن للنكهة، قارن 1.6.8). ويمتلك الميثيونين المياسر نكهةً شبيهةً بالكيريت. وتتداخل الذائقة المرة للحموض الأمينية المياسرة مع استعمالها، مثال، في الأنظمة الغذائية المحددة كيميائياً.

3.1 الببتيدات Peptides

1.3.1 الملاحظات العامة والتسمية General Remarks, Nomenclature

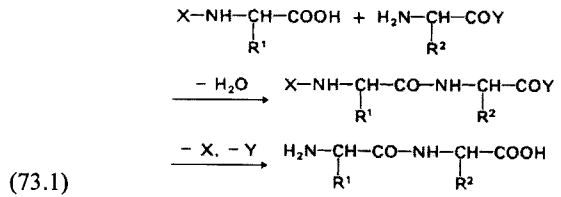
تتكون الببتيدات عبر ارتباط الحموض الأمينية معاً من خلال رابطة أميدية.

وتعطي حلمهة الببتيد، من جهة ثانية، الحموض الأمينية الحرة:

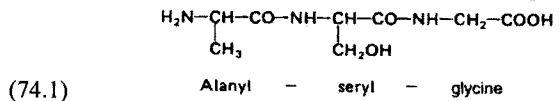


ينبغي إحصار المجموعات الوظيفية غير المكتنفة في تفاعل تخليق الببتيد. ويجب إزالة المجموعات الواقية أو المحصورة، بعد

التخليق ضمن شروط تحفظ نبات الروابط الببتيدية المتكونة حديثاً:



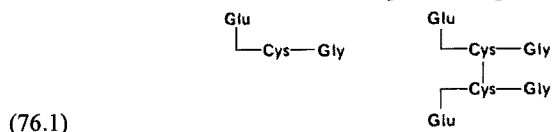
يشار إلى الببتيد بعدد ثمالات الحموض الأمينية بثنائية الببتيد di-، وثلاثية tri-، ورباعية الببتيد tetrapeptides وهكذا، ويستخدم المصطلح "قليل الببتيد oligopeptide" للببتيدات ذات ثمالات الحموض الأمينية الـ 10 أو أقل. أمّا الببتيدات ذات الوزن الجزيئي الكبير فتدعى عديدات الببتيد polypeptides. وإن الانتقال من "عديدات الببتيد" إلى "بروتين" غير معرّف نوعاً ما، ولكن الحد الأدنى المفترض عموماً للوزن الجزيئي أن يكون حوالي 10 كيلودالتون (kdal)، أي حوالي 100 ثمالة حمض أميني، في السلسلة لكي ندعوه بروتيناً. وتووّل الببتيدات كحموض أمينية مؤسّلة:



تستخدم الحروف الثلاثة الأولى للحموض الأمينية كرموز لتبسيط تصميم/ترميز الببتيدات (قارن الجدول 1.1). هكذا، يُقدّم الببتيد الملاحظ سابقاً أيضاً بالشكل:



وتستخدم رموز الحرف الواحد (قارن الجدول 1.1) لتتابع الحموض الأمينية في سلاسل الببتيد الطويلة. يشار إلى الحموض الأمينية الميمنة D-Amino acids بالسابقة D-. وفي المركبات التي تُكتنف فيها مجموعة وظيفية في السلسلة الجانبية، يُشار إلى الرابطة بخط متعامد. فالغلوتاماتيون الثلاثي الببتيد (γ -glutamyl-cysteinyl-glycine) مقدّم بتوضيح يتماشى مع شكله ثنائي السلفيد، والغلوتاماتيون المؤكسد:



بالاتفاق توضع ثمالة الحمض الأميني مع مجموعة الأمين الحرة دائماً إلى اليسار. ويشار إلى الحموض الأمينية لنهايات السلسلة بالمطراف التروجيني وثمانات الحمض الأميني ذات المطراف الكربوني. أما اتجاه ارتباط الببتيد في الببتيد الحلقي فيشار إليه بسهم، أي $\text{NH}^- \rightarrow \text{CO}$.

2.3.1 الخواص الفيزيائية Physical Properties

1.2.3.1 التفارق/ التفكك Dissociation

إن قيم pK ونقاط التساوي الكهربائي لبعض الببتيدات موجودة في (الجدول 13.1). وإن حموضة مجموعات الكربوكسيل الحرة وعودة basicity مجموعات الأمين الحرة هي أقل في الببتيدات ممّا هي عليه في الحموض الأمينية الحرة المناسبة. ولتسلسل الحمض الأميني أيضاً تأثير (مثال، Asp-Gly/Gly-Asp).

الجدول 13.1: ثوابت التفكك ونقاط التساوي الكهربائي للببتيدات النوعية (25°C)

الببتيد	pK ₁	pK ₂	pK ₃	pK ₄	pK ₅	pl
Gly-Gly	3.12	8.17				5.65
Gly-Gly-Gly	3.26	7.91				5.59
Ala-Ala	3.30	8.14				5.72
Gly-Asp	2.81	4.45	8.60			3.63
Asp-Gly	2.10	4.53	9.07			3.31
Asp-Asp	2.70	3.40	4.70	8.26		3.04
Lys-Ala	3.22	7.62	10.70			9.16
Ala-Lys-Ala	3.15	7.65	10.30			8.98
Lys-Lys	3.01	7.53	10.05	11.01		10.53
Lys-Lys-Lys	3.08	7.34	9.80	10.54	11.32	10.93
Lys-Glu	2.93	4.47	7.75	10.50		6.10
His-His	2.25	5.60	6.80	7.80		7.30

3.3.1 الخواص الحسية Sensory Properties

في حين تعتمد جودة التذوق للحموض الأمينية على التهاؤ configuration، فإن الببتيدات، باستثناء الإسترات ثنائية الببتيد لحمض الأسبارتيك الحلوة المذاق (انظر لاحقاً)، تكون معتدلة المذاق أو مرّة بدون علاقة مع التهاؤ (الجدول 14.1). ومثل الحموض الأمينية، تتأثر حدة التذوق بكرة الماء من قبل السلاسل الجانبية (الجدول 15.1). ولا يبدو أن حدة التذوق تعتمد على تتابع الحمض الأميني (الجدول 14.1). يمكن أن توجد الببتيدات المرّة التذوق في الطعام بعد التفاعلات الحائلة للبروتين. على

سبيل المثال، يُعدّ التذوق/ الطعم المرّ للحين نتيجةً للإنضاج الخاطيء. لهذا، فإن الاستعمال الكبير للأنزيمات الحالة للبروتين لإبجاز تعديلات محددة جيداً على البروتينات الغذائية، بدون إنتاج ذائقة مرّة، يسبب بعض المشاكل. وثمة مخطط تمهيدي لإزالة الطعم المرّ للبروتين المحلّمه جزئياً يُعدّ في المقطع الذي يتناول البروتينات المعدّلة بالإنزيمات (قارن 2.3.6.4.1).

الجدول 14.1: قيم عتبة التذوق للببتيدات المتنوعة: تأثير التهاؤ وتتابع الحمض الأميني (مُتدوّقة في محلول مائي pH 7-6)؛ $bi = مرّ$

الببتيد ^a	التذوق	
	الجودة	الحدة ^b
Gly-Leu	bi	19-23
Gly-D-Leu	bi	20-23
Gly-Phe	bi	15-17
Gly-D-Phe	bi	15-17
Leu-Leu	bi	4-5
Leu-D-Leu	bi	5-6
D-Leu-D-Leu	bi	5-6
Ala-Leu	bi	18-22
Leu-Ala	bi	18-21
Gly-Leu	bi	19-23
Leu-Gly	bi	18-21
Ala-Val	bi	60-80
Val-Ala	bi	65-75
Phe-Gly	bi	16-18
Gly-Phe	bi	15-17
Phe-Gly-Phe-Gly	bi	1.0-1.5
Phe-Gly-Gly-Phe	bi	1.0-1.5

^a التهاؤ المياسر L إن لم يكن محددًا غيره.

^b قيمة عتبة التمييز بالملي مول/ل.

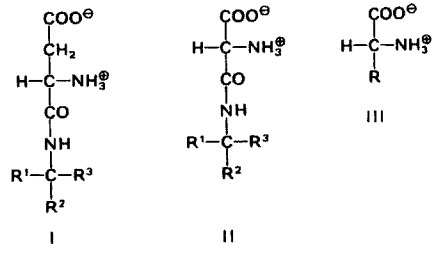
الجدول 15.1: التذوق المرّ لثنائي الببتيد B-A: اعتماد قيمة عتبة التمييز (ميلي مول/ل) على كراهية السلسلة الجانبية للماء.

A/B	Asp	Glu	Asn	Gln	Ser	Thr	Gly	Ala	Lys	Pro	Val	Leu	Ile	Phe	Tyr	Trp
	0	0	0	0	0	0	0	0	85	26	21	12	11	6	5	5
Gly	0 ^a	-	-	-	-	-	0	0	-	45	75	21	20	16	17	13
Ala	0	-	-	-	-	-	0	0	-	-	70	20	-	-	-	-
Pro	26	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6	-	-	-	-
Val	21	-	-	-	-	-	65	70	-	-	20	10	-	-	-	-
Leu	12	-	-	-	-	-	20	20	-	-	-	4.5	-	-	3.5	0.4
Ile	11	43	43	33	33	33	21	21	23	4	9	5.5	5.5	-	-	0.9
Phe	6	-	-	-	-	-	17	-	-	2	-	1.4	-	0.8	0.8	-
Tyr	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4	-	-	-	-
Trp	5	-	28	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

^a عتبة الحمض الأميني (قارن الجدول 12.1)

اكتشف الطعم الحلو لاسترات ثنائي ببتيد حمض الأسبارتيك (I) بالمصادفة عام 1969 مع الاستر ألفا-L-أسبارتيك-L-فينيل آلانين استر ("الأسبارتام، Aspartame، NutraSweet"). وإنّ الإستر الببتيدي المناسب. لحمض الأمينو مالونيك المياسر L (II) حلو أيضاً.

توضّح مقارنة البنسى I، II و III وجود علاقة بين ثنائيات الببتيد الحلوة والحموض الأمينية الميمّنة D الحلوة وقد وُجد التهاؤ المطلوب لمجموعتي الكربوكسيل والأمينو ومُستبدل السلسلة الجانبية R، فقط في أنماط الببتيدات I و II.



(77.1)

تمة دراسة منهجية حول المتطلبات البنوية المسبقة للطعم الحلو منذ اكتشاف حلاوة المركبات من النمط I و II. ومنذ اكتشاف حلاوة المركبات من نمط I جرت دراسة منهجية لمعرفة متطلبات البنية للطعم الحلو. تبين أن وجود حمض الأسبارتيك المياسر L ضروري، مثل ما كانت الرابطة البيبتيدية خلال مجموعة الكربوكسيل الألفا. قد تكون R¹ ذرة هيدروجين H أو مجموعة H₃¹، في حين تتغير المجموعتان R² و R³ ضمن مجال محدد. وهناك بعض الأمثلة في (الجدول 16.1). تتركز حلاوة الطعم الحلو إلى الأعظم مع زيادة طول السلسلة R² وحجمها (مثال، الإستر COO-fenchylester أحلى 22-23 × 10³ مرة من السكروز). وإن حجم المستبدل R³ محدد لمجال ضيق. ومن الواضح أن المستبدل R² هو ذو التأثير الأكبر على حلاوة التذوق/ الطعم.

الجدول 16.1: تذوق (طعم) الاسترات ثنائية البيبتيد لحمض الأسبارتيك^a وحمض المالونيك^b

R ²	R ³	المذاق ^c
Asparagin acid derivate		
COOCH ₃	H	8
n-C ₃ H ₇	COOCH ₃	4
n-C ₄ H ₉	COOCH ₃	45
n-C ₄ H ₉	COOC ₂ H ₅	5
n-C ₆ H ₁₃	CH ₃	10
n-C ₇ H ₁₅	CH ₃	neutral
COOCH(CH ₃) ₂	n-C ₃ H ₇	17
COOCH(CH ₃) ₂	n-C ₄ H ₉	neutral
COOCH ₃	CH ₂ C ₆ H ₅	bitter
CH(CH ₃)C ₂ H ₅	COOCH ₃	bitter
CH ₂ CH(CH ₃) ₂	COOCH ₃	bitter
CH ₂ C ₆ H ₅	COOCH ₃	140
COO-2-methyl-cyclohexyl	COOCH ₃	5-7000
COO-fenchyl	COOCH ₃	22-33,000
D,L-Aminomalon acid derivate		
COOiC ₃ H ₇	CH ₃	58
CH ₃	COOiC ₃ H ₇	neutral

^a المعادلة I ، 1.77 R¹ = H

^b المعادلة II ، 1.77 R¹ = H

^c تُعطى العامل f_{sac,g} للمركبات الحلو، متعلقاً بقيمة العتبة

لمحلول السكروز 10% (قارن 8.8.1.1)

تُظهر الأمثلة التالية أنه ينبغي أن يكون R² ضخماً و R³ صغير نسبياً: إن حلاوة L-Asp-L-Phe-OMe (أسبارتام، L-Asp-D-Ala-OPr (f_{sac,g}(0.6) = 170) ومثل (f_{sac,g}(1) = 180) تقريباً مثل حلاوة (R³ = COOMe ، R² = CH₂C₆H₅) في حين يمتلك الـ L-Asp-D-Phe-OMe طعماً مرّاً.

¹ لم تتوفر المعطيات بعد بالنسبة للمركبات مع R¹ < CH₃.

في حالة أسيلة مجموعة الأمين الحر لحمض الأسبارتيك، تعتمد الخصائص/المميزات الذوقية على المجموعة المدخلة. هكذا، يكون الـ D-Ala-L-Asp-L-Phe-OMe حلواً ($f_{\text{Sac,g}}(0.6) = 170$)، بينما الـ L-Ala-L-Asp-L-Phe-OMe لا. وينبغي ملاحظة أن superaspartame حلو جداً (قارن 2.5.1.8.8).

الجدول 17.1: الببتيدات الملحية الطعم

الببتيد ^a	الطعم (التذوق)	العتبة	الجودة ^b
(ميلي مول/ل)			
Orn-βAla.HCl		1.25	3
Orn-γAbu.HCl		1.40	3
Orn-Tau.HCl		3.68	4
Lys-Tau.HCl		5.18	4
NaCl		3.12	3

^a الاختصارات: Orn ornithine؛ γ-Abu، β-Ala، β-alanine، γ-Tau، taurine؛ aminobutyric.

^b قومت جودة الطعم المالح بتقديرها بمقياس من 0 إلى 5 بالمقارنة مع 6.4 ميلي مول/ل محلول NaCl (تقديره 3)؛ تعد الـ 4 خفيفة المرار، والـ 5 واضحة المرار مقارنة مع المحلول الشاهد.

تعتمد حدة التذوق/الطعم المالح Ala-β-Orn على pH (الجدول 18.1). وتُظهر بعض الببتيدات طعماً مالحاً، مثال، هيدروكلوريد الأورنيثيل-β-آلانين (الجدول 17.1) وقد تستخدم كبدايل لكلوريد الصوديوم.

الجدول 18.1: تأثير HCl على التذوق المالح للأورنيثين-β-آلانين^a

مكافئات HCl	pH	التذوق (الطعم)	
		مالح ^b	حامض ^c
0	8.9	0	
0.79	7.0	0	
0.97	6.0	1	
1.00	5.5	2	
1.10	4.7	3	+/-
1.20	4.3	3.5	+
1.30	4.2	3	++

^a محلول الببتيد: 30 ميلي مول/ل.

^b القيم 3، 1 و 5 تناسب الحدة 0.5%، 0.25% و 0.1% من محاليل

NaCl على الترتيب.

^c ضعيف جداً (+) وخفيف الحموضة (++) .

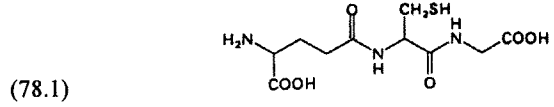
4.3.1 الببتيدات إفرادياً Individual Peptides

الببتيدات منتشرة جداً في الطبيعة. وكثيراً ما تُكتنف في النشاطات البيولوجية النوعية (الببتيدات، الهرمونات، والذيفانات الببتيدية، والمضادات الحيوية الببتيدية). وثمة عدد من الببتيدات ذات الأهمية لكيميائي الأغذية توجز في المقاطع التالية.

1.3.4.1 الغلوتاتيون Glutathione

إنّ الغلوتاتيون (γ-L-gutamyl-L-cysteinyl-glyci-ne) منتشر جداً في الحيوانات والنباتات والكائنات الحية المجهرية. إذ أنّ

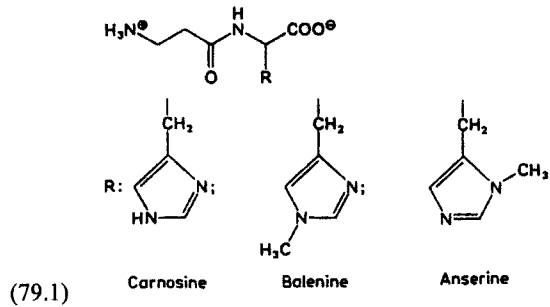
لحم البقر (200) والبروكولي (140) والسبانخ (120) والبقدونس (120) والدجاج (95) والقرنيط cauliflower (74) والبطاطا (71) والفلفل الحلو (49) والبندورة (49) والبرتقال (40) كلها غنية على نحو خاص بالغلوتاتيون (ملغ/كغ). ويُعدّ ارتباط حمض الغلوتاميك عبر مجموعته الكربوكسيلية- γ ملمحاً بارزاً لهذه البيبتيد. ويُمثّل هذا البيبتيد تميماً إنزيمياً coenzyme للغلوكسالاز glyoxalase.



وهو مُكتنّف في النقل الفعال للحموض الأمينية، ومن خلال أكسدته السريعة، فهو مُكتنّف أيضاً في كثير من التفاعلات من نمط الخزلدة (الأكسدة والإختزال) redox. ويؤثر في الخواص الريولوجية (الجرمانية) لعجين طحين القمح عبر التبادل الداخلي للنتول - ثنائي السلفيد مع عجين القمح. وإنّ التراكيز الكبيرة للغلوتاتيون المختزل في الطحين تُحدث اختزالاً للروابط ثنائية السلفيد في البروتين ونقصاً مناسباً في الوزن الجزيئي لبعض المقومات البروتينية لغلوتين العجين (قارن 1.4.1.4.15).

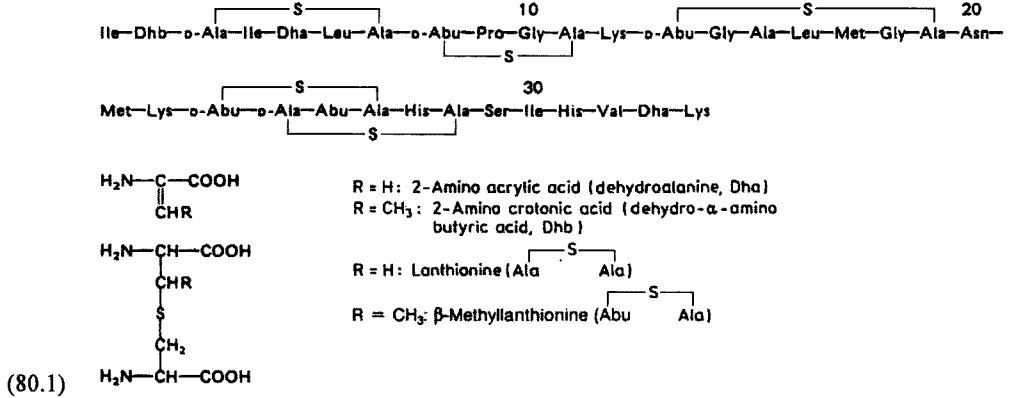
2.4.3.1 الكارنوزين والأنسرين والبالينين Carnosine, Anserine and Balenine

إنّ هذه البيبتيدات بارزة لأنها تحتوي الحمض الأميني البيتا، والبيتا آلانين، مرتبطين بالهستيدين المياسر L أو بـ 1-ميثيل أو 3-ميثيل - الهستيدين-L، وتوجد في خلاصة اللحم وفي عضلات الفقاريات (قارن المعادلة 79.1). وإنّ المعطيات حول مقادير هذه البيبتيدات الموجودة في اللحم يعطيها (الجدول 19.1). ويُعدّ الكارنوزين سائداً في النسيج العضلي للحم البقر، في حين يسود الأنسرين في لحم الفروج. أمّا البالينين فهو مقومٌ مُميّز لعضلات الحوت، رغم أن حيتان الحيمن sperm whales لا تمتلك هذا البيبتيد على ما يبدو. فالمقادير الموجودة في خلاصة لحم حوت الحيمن ربما يكون سببها وجود لحوم من أنواع حيتان أخرى. فتستعمل هذه البيبتيدات تحليلاً لاستعراف خلاصة اللحم. وإن أدوارها الفيزيولوجية غير واضحة. وقد يكون لسعاتها الدائرة buffering في مجال pH 6-8 بعض الأهمية. وقد تُكتنّف في إنعاش العضلات المنهكة، أي إستعادة العضلة إثارها وقدرتها على التقلص. وقد يعمل الكارنوزين كناقل عصبي للأعصاب المكتنفة في إدراك الرائحة.



3.4.3.2 النيسين Nisin

يُكوّن هذا البيبتيد من قبل عدة سلالات (ذراري) من العقديّة اللبنيّة *Streptococcus Lactis* (مجموعة التروجين Langfield-N-group). إنه يحتوي عدداً من الحموض الأمينية غير الاعتيادية، وهي بالإسم ديهيدرو آلانين، وديهيدرو- β -ميثيل-آلانين، ولاثيونين، و β -ميثيل-لاثيونين، ولهذا يوجد أيضاً خمسة جسور من الأثير الثيولي thioether (قارن الصيغة



يتعلق الببتيد سبتيلين subtilin بالنيسين والنيسين فعّال ضد الكائنات الحية المجهرية إيجابية الغرام (جراثيم حمض اللاكتيك، العقديات والعصيات والمطثيات والكائنات الحية المجهرية اللاهوائية الأخرى المكوّنة للأبواغ). يبدأ النيسين بالفعل ضد الغشاء الهوليوي حالما ينتش البوغ. وبالتالي، ففعله أكثر قوة ضد الأبواغ من قوته ضد الخلايا النابتة. ويُسمح بالنيسين كحافظ preservative في عدد من الدول. ويستعمل لتثبيط اللاهوائيات في الجبن ومنتجات الألبان، وخصوصاً الجبنة الصلبة والجبن المطبوخة لكبت تخمّر حمض البوتيريك. وإن استعمال النيسين في تعليب الخضار يسمح بشروط تعقيم خفيفة.

الجدول 19.1: وجود الكارنوزين والأنسرين والبالينين (%) في اللحم^a

اللحم	الكارنوزين	الأنسرين	البالينين	Σ^b
النسيج العضلي للحم البقر	0.35-0.15	0.05-0.01		0.4-0.2
خلاصة لحم البقر	5.7-3.1	1.0-0.4		6.2-4.4
لحم الدجاج ^c	0.1-0.01	0.25-0.05		
خلاصة لحم الدجاج	1.2-0.7	3.5-2.5		
لحم الخوت				تقريباً 0.3
خلاصة لحم الخوت ^d	5.9-3.1	0.6-0.2	23.0-13.5	30-16
خلاصة لحم الخوت ^e	4.5-2.5	3.0-1.2	5.2-0	12-3.5

^a يُعبّر عن النتائج كنسبة % من وزن النسيج الرطب، أو من الخلاصات التجارية المتوافرة التي تحتوي 20% ندوة.

^b مجموع ببتيد البيتا آلانين.

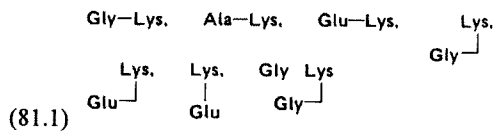
^c لحم الدجاج الغث lean والمشفّي deboned.

^d خليط الخلاصات التجارية لحيتان متنوعة

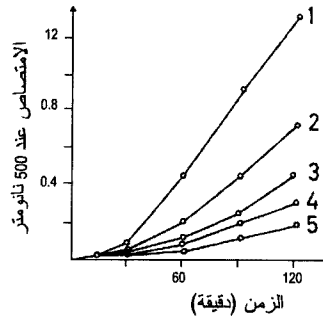
^e خليط الخلاصات التجارية، مع سيادة حوت الخيمين.

4.4.3.1 ببتيدات الليزين Lysine Peptides

إن عدد من الببتيدات، مثل:



تبيّن أنّها جيدة مثل الليزين في اختبارات نمو الجرذان بالإطعام. وإنّ هذه الببتيدات تُوجّل بقدر محسوس تفاعل الاسمرار بالفلو كوز (الشكل 9.1)، فهي ملائمة لإغناء الليزين للأطعمة المحتوية السكر التي يجب معاملة بالتسخين.



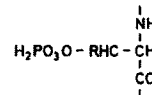
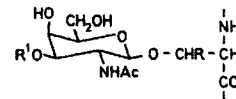
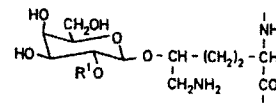
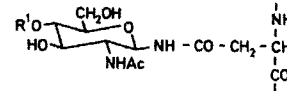
الشكل 9.1: استمرار بعض مشتقات الليزين (0.1 مولار ليزين أو مشتق الليزين، 0.1 مولار غلوكوز في 0.1 مولار دائرة الفسفات pH 6.5 عند 100°م في أنابيب مغلقة، بحسب *Finot* وزملاؤه، 1978). 1 ليزين، 2 آلانين - ليزين، 3 غليسرين - ليزين، 4 غلوكوز - ليزين [غلوكوز - غليسرين]

5.4.3.1 الببتيدات الأخرى

توجد الببتيدات الأخرى على نحو شائع ومستويات متباينة في الأطعمة الغنية بالبروتين كنواتج تدرّك للعمليات الحالة للبروتين.

4.1 البروتينات

تتكوّن البروتينات، مثل الببتيدات، من الحموض الأمينية عبر الارتباط الأميدية. وتُضمّن المقومات المتغيرة المرتبطة تساهمياً أيضاً في البروتينات. على سبيل المثال، تحتوي البروتينات الفسفورية مثل كازئين الحليب (قارن 1.1.2.1.10) أو فسفاتين مح البيض (قارن 2.1.4.2.11) على إسترات حمض الفسفوريك لثمالات السيرين والثريونين. تعتمد بنية البروتين على تتابع (تسلسل) الحمض الأميني (البنية الأولية) الذي يحدّد الهيكلة الجزيئية (بنى ثانوية وثالثية). وتوجد البروتينات أحياناً ككُداسات جزيئية منظمّة في زيّ هندسي مرتّب (بنية رابعة). وقد جرى توضيح تنابعات وهيئات عدد ضخم من البروتينات وتسجيلها في عدد من قواعد البيانات.



(82.1)

R: H, CH₃; R': H, Sugar residue; Ac: Acetyl

إنّ البروتينات السكرية مثل الكازينين χ -casein (chi) (قارن 1.1.2.1.10) والمكونات المتنوعة لبياض البيض (قارن 1.3.2.11) ومع البيض (قارن 2.1.4.2.11) والكولاجين من النسيج الضام (قارن 1.3.2.3.12) وبروتينات المصل لبعض أنواع السمك (قارن 4.2.4.1.13)، تحتوي واحدة أو أكثر من وحدات أحادي السكر أو قليل السكر، مرتبطة على نحو غليكوزيدي أكسجيني (O-glycosidically) بالسيرين والثريونين أو بالدلتا هيدروكسي ليزين أو على نحو غليكوزيدي نتروجيني (N-glycosidically) بالأسباراجين (المعادلة 82.1). وتكون البنية الأولية في البروتينات السكرية محدّدة وراثياً. وتقترن المكونات الكربوهيدراتية بالبروتين إنزيمياً أثناء خطوة الإنتساخ أو بعدها. لهذا، فإنّ التركيب الكربوهيدراتي للبروتينات السكرية غير متجانس (ذو تغيّرية صغيرة).

1.4.1 تتابع (تسلسل) الحموض الأمينية Amino Acid Sequence

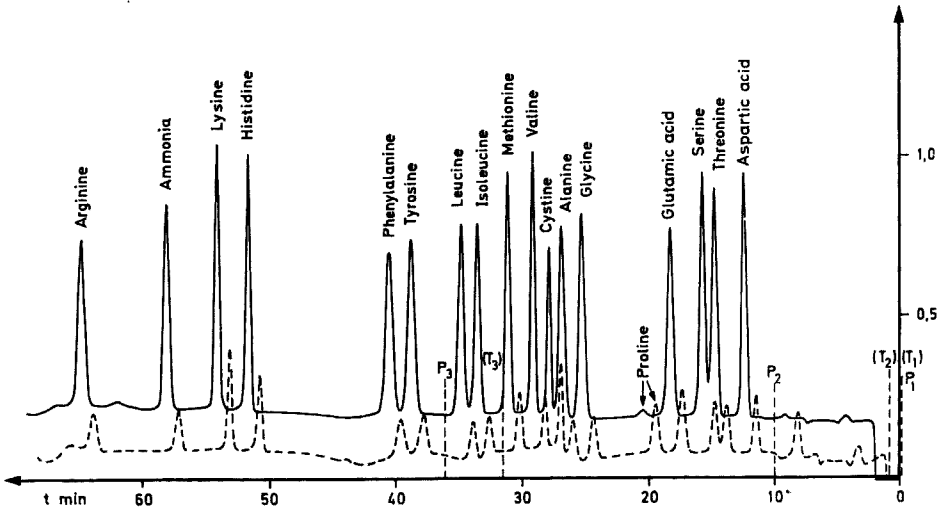
1.1.4.1 تركيب الحموض الأمينية ووحّياتها Amino Acid Composition, Subunits

يُجرى تحليل التسلسل على بروتين نقي فقط. أولاً، يجري تحديد تركيب الحمض الأميني بعد الحلمهة الحمضية. وقد جرى تعبير هذا الإجراء (الفصل على عمود راتيني مبادل للكاتيون مُفرد والتظهير اللوني بكاشف النينهيدرين أو تألق الأمين fluorescamine) وجُعِلَ ألياً (محلّلات الحمض الأميني). إذ يُظهر (الشكل 10.1) المخطط الكروماتوغرافي (الإستشرابي) chromatogram النموذجي للحمض الأميني.

وكبدل عن هذه الطرق الوطيدة، من الممكن إشتقاق الحموض الأمينية ومن ثم فصل المشتقات وكشفها (الاشتقاق قبل العمود pre-column derivatization). إذ يمكن انتقاء كواشف الاشتقاق المتنوعة، مثل:

- 9-فلورينيل ميثيل كلوروفورمات (FMOc)، قارن (1.2.4.2.1)
- فينيل إيزوثيوسيانات (PITC)، قارن (3.2.4.2.1)
- ثنائي إيثيل أمينو آزو بنزين سلفونيل كلوريد (DABS - Cl)، قارن (1.2.4.2.1)
- ثنائي ميثيل أمينونافثالين سلفونيل كلوريد (DANS - Cl)، قارن (1.2.4.2.1)
- 7-فلورو-4-نيتروبنزو-2-أو كسا-1,3-ديازول (NBDF)، قارن (1.2.4.2.1)
- 7-كلورو-4-نيتروبنزو-2-أو كسا-1,3-ديازول (NBDCI)، قارن (1.2.4.2.1)
- أورتو فتال ثنائي الألدهيد (o-Phthaldialdehyde)، قارن (4.2.4.2.1)

ومن الضروري أيضاً معرفة الوزن الجزيئي للبروتين. ويُحدّد هذا بواسطة استشراب العمود الهلامي، والتنبيذ الفائق أو الرحلان الكهربائي SDS-PAG electrophoresis. وأكثر من هذا، من الضروري تحديد ما إذا كان البروتين جُزئياً مفرداً أو أنه يتكون من عدد من سلاسل عديد الببتيد (الوحدات) المتماثلة أو المختلفة المترابطة عبر روابط ثنائية السلفيد أو عبر قوى غير تساهمية. ويمكن إنجاز التفكيك إلى وحدات بتبديل pH، وبالتحوير الكيميائي للبروتين، مثل إضافة السكسينيل succinylation، أو بالكواشف الماسخة denaturing (اليوريا، وهيدروكلوريد الغوانيدين وسلفات دودي سييل الصوديوم). ويمكن شطرّ الروابط ثنائية السلفيد، الموجودة أيضاً في البروتين المكوّنة من سلسلة ببتيد واحدة فقط، بأكسدة السيستين إلى حمض السيستيك أو باختزاله إلى السيستين مع الألكلة اللاحقة لمجموعة الثيول (قارن 5.3.4.2.1) لمنع عودة التأكسد. ويُنجز فصل الوحدات عبر الطرق الكروماتوغرافية أو بالرحلان الكهربائي.

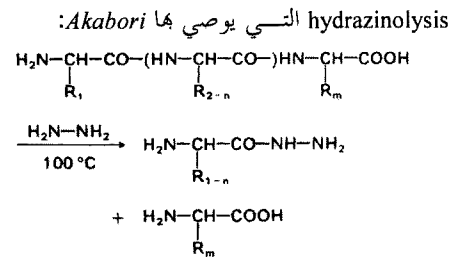


الشكل 10.1: مخطط استشراب الحموض الأمينية. فصل مزيج من الحموض الأمينية (10 نانومول/حمض أميني) مُحلَّل الحمض الأميني. بتطبيق عمود مبادل الأيون مفرد: DurumDC-4A، 4 × 295 ملم دارتات P₃/P₂/P₁: 0.2 نظامي سيترات الصوديوم، 3.20/0.2 pH نظامي سيترات الصوديوم، 1.2/4.25 pH نظامي سيترات الصوديوم و NaCl ذو pH 6.45. درجات الحرارة T₃/T₂/T₁: 80/56/48 °م. معدل الجريان: 25 ميليلتر/ساعة؛ قراءة التماص بعد تظهير اللون بالنينهيدرين عند 440/570 نانومتر ---/---

2.1.4.1 المجموعات الطرفية المطرافية Terminal Groups

يمكن تحديد الحموض الأمينية ذات المطراف التروجيني بمعادلة البروتين بـ 1-فلورو-2،4-ثنائي نيترو بنزين (كاشف سانغر؛ قارن 2.2.4.2.1) أو بـ 5-ثنائي ميثيل أمينونافالين-1-سلفونيل كلوريد (كلوريد الدانسيل dansyl chloride؛ قارن 1.2.4.2.1). ويتمثل الاحتمال الآخر بالتفاعل مع السيانات، متبوعاً بإزالة الحمض الأميني ذي المطراف التروجيني على شكل هيدانتوين، وفصل الحمض الأميني وإصحاحه عبر شطر الهيدانتوين (قارن 3.2.4.2.1). لأن الحمض الأميني ذا المطراف التروجيني (وتسلسل الحمض الأميني القريب إلى المطراف التروجيني) قابل للحلمة بالأمينو بيتيداز، حيث ينبغي التذكّر هنا أنّ معدّل الحلمة يعتمد على السلاسل الجانبية للحمض الأميني وأن ثلثات البرولين لا تُشطر. ويُطلب الإجراء الخاص عندما تُؤسّل ثمالة المطراف التروجيني N-terminal residue (الحموض الأمينية ذات النهاية N-فورميل أو -Nأسيتيل، أو حمض البيروغلوتاميك).

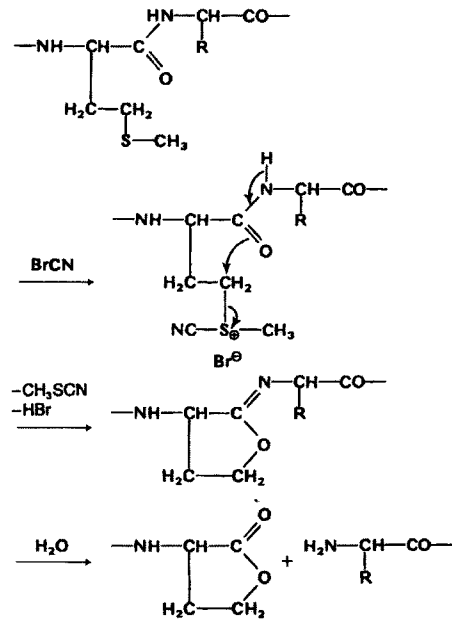
يمكن تحديد الحموض الأمينية ذات المطراف الكربوني C-terminal amino acid بواسطة عملية التحلل بالهيدرازين



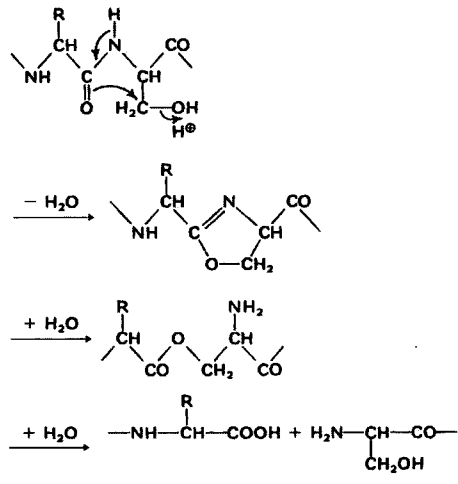
(83.1)

ثم يُفصل الحمض الأميني ذو المطراف الكربوني من هيدرازيادات الحموض الأمينية، مثال، عبر راتين مبادل للكاتيون، ويستعرف. ومن الممكن تعليم الحمض الأميني ذي المطراف الكربوني عبر المعايرة الانتقائية بالأوكسازولينون

:oxazolinone

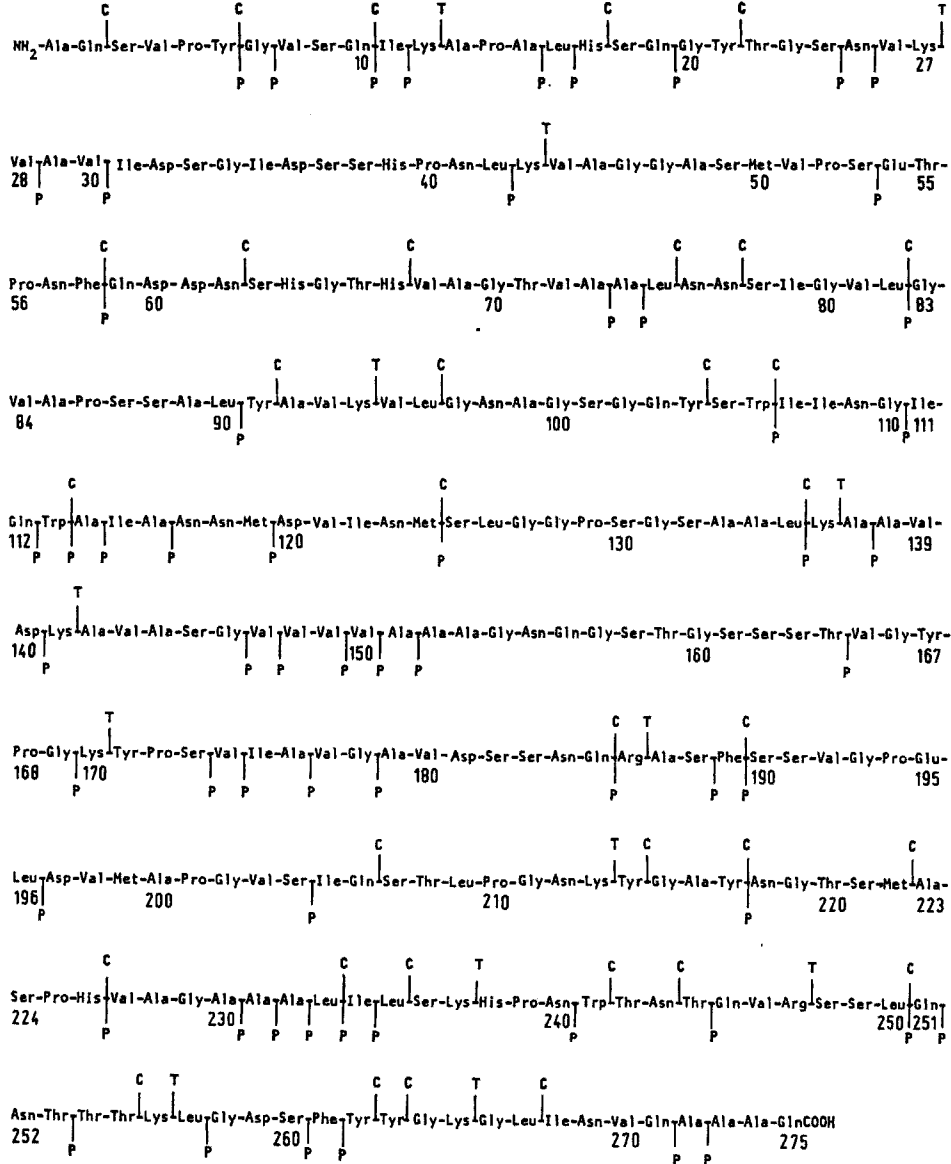


تُبيّن حلمهة البروتينات بالحموض القوية فرقاً في معدلات حلمهة روابط الببتيد اعتماداً على السلسلة الجانبية الملاصقة للحمض الأميني. والروابط المكتنفة للمجموعات الأمينية للسيرين والثريونين حسّاسة على نحو خاص للحلمهة. يرجع سبب هذا التأثير إلى هجرة التروجين إلى الأكسجين - أسيل (N→O-acyl) خلال الأوكسازولين والحلمهة اللاحقة للرابط الإستري:



تتطر حلمهة البروتينات بواسطة الحموض المخففة روابط الأسبارتيل aspartyl-X على نحو تفضيلي. يُنجز فصل شُدْف الببتيد عبر استشراب عمود الهلام أو العمود المبادل للأيونات باستخدام دائرة طيارة كشاطف (بيريدين، أسيتات المورفولين) يمكن إزالتها بالتخفيف - بالتحميد للأجزاء المجموعة. وقد اكتسب فصل الببتيدات والبروتينات بواسطة الاستشراب السائل الرفيع الإنجاز ذو الطور المعكوس reversed-phase HPLC أهمية كبيرة، باستخدام الدارات الطيارة المزوجة مع المذيبات العضوية، والدوابة في الماء كطور متحرك.

تُنجز تجزئة البروتين بواسطة تقنيات مختلفة إنزيمية/كيميائية، على الأقل بواسطة إنزيمين مختلفي النوعية. ويُكمل ترتيب الببتيدات الناتجة في نفس الترتيب الذي توجد فيه في البروتين السليم، بمساعدة التسلسلات المتراكبة. وإن مبدأ هذه الطريقة مشروح بالنسبة للسبتيليزين subtilisin BPN (انزيم حال للبروتين) كمثال في (الشكل 11.1).

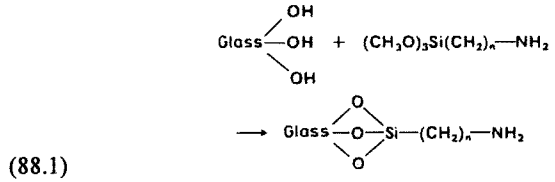


الشكل 11.1: السبتيليزين BPN؛ تُحلّمه روابط الببتيد بالتريسين (T)، والكيمو تريسين (C)، والبسيسين (P).

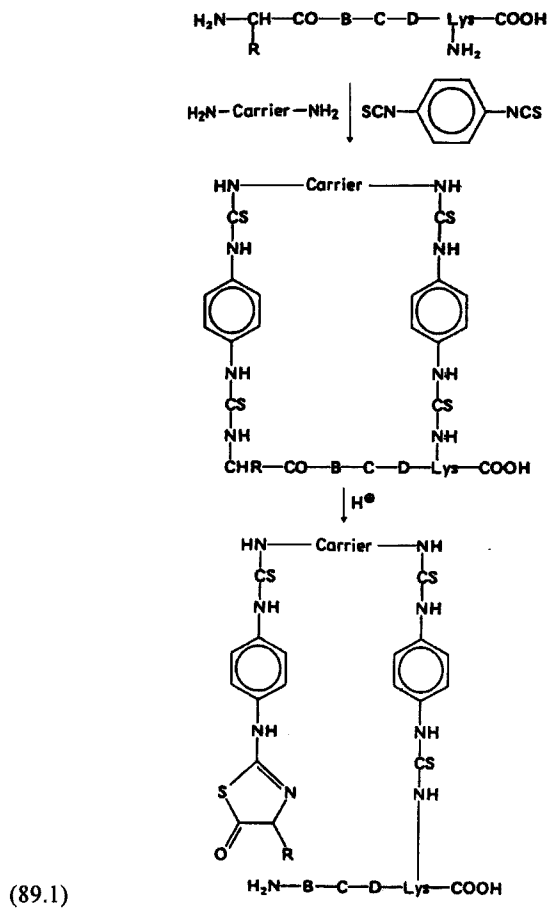
4.1.4.1 تحليل التسلسل Sequence Analysis

يُعدّ تفاعل التدرّك لـ *Edman* طريقةً كلاسيكية. إذ يكتنف التدرّك التدريجي للببتيدات بواسطة الفينيل إيزو ثيوسيانات (قارن 3.2.4.2.1) أو المشتقات الملائمة، مثال، ثنائي ميثيل أمينو آزوبنزين إيزو ثيوسيانات (DABITC). فالفينيل ثيو هيدانتوين الناتج، إمّا أن يُحدّد مباشرة أو يُعاد إصباح الحمض (استرجاع) الأمينسي. وتُنجز التفاعلات التدريجية في محلول

أو على الببتيد المرتبط إلى حامل carrier، أي الطور الصلب. وقد جعل كل من الأسلوبين آلياً ("المُسلّس sequencer"). أما الحوامل المستخدمة فتتضمن الراتينات التي تحتوي بمجموعات أمينية (مثال، أمينو بوليستيرين) أو الحُرزات الزجاجية glass beads المعاملة بالأمينو ألكيل سيلوكسان:



ثم تُلصق الببتيدات بالحوامل عبر مجموعات الكربوكسيل (التنشيط بشئائي إيميد الكربون أو بشئائي إيميدازول الكربونيل، مثل حالة تخليق الببتيد) أو عبر مجموعات الأمين. على سبيل المثال، إن قطعة الببتيد الناتجة عن حلمهة البروتين بواسطة التريسين فيها الليزين كحمض أميني ذي مطراف كربوني. يُلصق بالحوامل بواسطة بارافينيلين ثنائي إيزو ثيوسيانات p-phenylene-diisothiocyanate عبر مجموعتي الأمين الألفا-ε. وإن المعاملة الحمضية للحوامل ضمن شروط التدرّك لـ Edman تشطر الرابط الببتيدي الأول. ثم يُنجز إجراء Edman هذا على الببتيد الأقصر من خلال التفاعلات الثاني والثالث وبقية التفاعلات التالية المتكررة:



تسمح التفاوتات الزهيدة جداً بالعمل في مجال البيكومول. إذ يُثَبَّت البروتين على قرص الليف الزجاجي، في حيز التفاعل،

وتُضاف كواشف الإقتران والشطر وتُزال في مجرى الغاز الحامل (تتابع طور البخار). بعيداً عن تدرك Edman، تستطيع الطرق الأخرى إعطاء معلومات إضافية قيّمة عن تحليل التسلسل. تتضمن هذه الطرق الحلمهة الأمينو ببتيداز والكاربوكسي ببتيداز كما هو مُنوّه في حالة تحليل المجموعة النهائية وتجزأ مشتقات الببتيد الطيارة الملائمة في مقياس الطيف الكتلي mass spectrometer.

5.1.4.1 اشتقاق تسلسل الحمض الأميني من تسلسل نوكلويد المورثة المرمزة

Derivation of Amino Acid Sequence from the Nucleotide Sequence of the Coding Gene

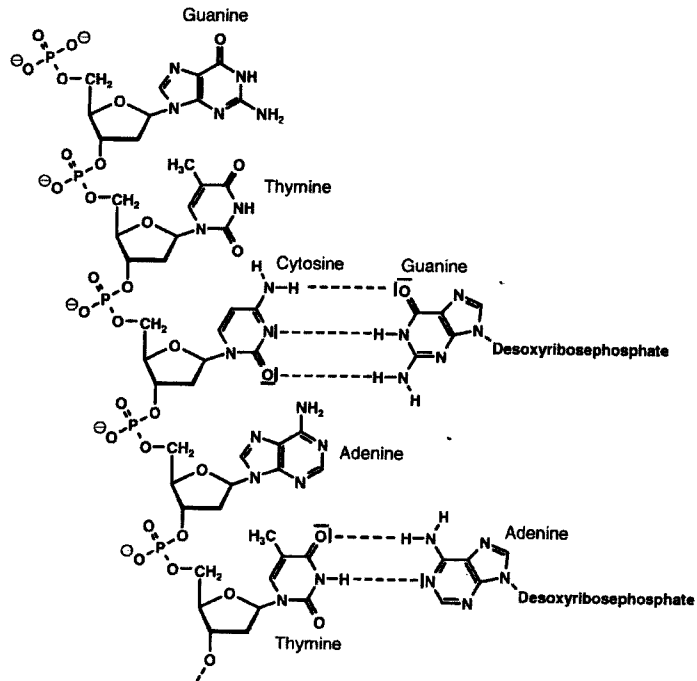
يتزايد عدد البروتينات التي جرى تمييز المورثة المرمزة لها في الجينوم genome، على نحو مطرد. على كل حال، إن جزءاً ملموساً من تسلسلات الحموض الأمينية المعروفة اليوم جرى اشتقاقها مسبقاً من تسلسلات النوكلويد المرمز لها. تُوصف هنا باختصار أرضية هذه العملية. إذ تتكوّن النوكلويدات من أربع قواعد bases مختلفة ومن 2-ديوكسي ريبوز وحمض الفسفوريك. إنها وحدات البناء للحمض الريبي النووي المنزوع الأوكسجين (الدنا DNA) الكبير الجزئي. وتُعدّ النوكلويدات مرتبطة عبر 2-ديوكسي ريبوز وحمض الفسفوريك على شكل 3'→5'-ثنائي الإستر. ففي DNA، يُربط أثنان من طيقان عديد النوكلويد معاً في كل حالة عبر روابط جسور الهيدروجين لإعطاء حلزون مزدوج. وتُعدّ قواعد الثيمين والأدينين وأيضاً السيتوزين والغوانين مُتمّمات (قارن المعادلة 90.1). إنّ الدنا هو حامل المعلومات الوراثية (الجينية) التي تضبط التخليق البيولوجي للبروتين عبر الإنتساخ إلى الحمض النووي الريبوزي/حمض الريبونوكلييك (الرنا RNA) المرسل. فعند الترجمة إلى بروتينات، يقوم تسلسل القواعد بترميز التسلسل الأولي للحموض الأمينية. وهنا، يقوم ثلاثة من القواعد الأربع، الأدينين، الغوانين، السيتوزين والثيمين (المختصرة AGCT)، في كل حالة بتحديد حمض أميني واحد، مثال، الـ UGG تُرمز من أجل التريبتوفان (قارن الشكل 12.1).

UUU Phe	UCU Ser	UAU Tyr	UGU Cys
UUC Phe	UCC Ser	UAC Tyr	UGC Cys
UUA Phe	UCA Ser	UAA Stop	UGA Stop
UUG Phe	UCG Ser	UAG Stop	UGG Trp
CUU Leu	CCU Pro	CAU His	CGU Arg
CUC Leu	CCC Pro	CAC His	CGC Arg
CUA Leu	CCA Pro	CAA Gln	CGA Arg
CUG Leu	CCG Pro	CAG Gln	CGG Arg
AUU Ile	ACU Thr	AAU Asn	AGU Ser
AUC Ile	ACC Thr	AAC Asn	AGC Ser
AUA Ile	ACA Thr	AAA Lys	AGA Arg
AUG Met	ACG Thr	AAG Lys	AGG Arg
GUU Val	GCU Ala	GAU Asp	GGU Gly
GUC Val	GCC Ala	GAC Asp	GGC Gly
GUA Val	GCA Ala	GAA Glu	GGA Gly
GUG Val	GCG Ala	GAG Glu	GGG Gly

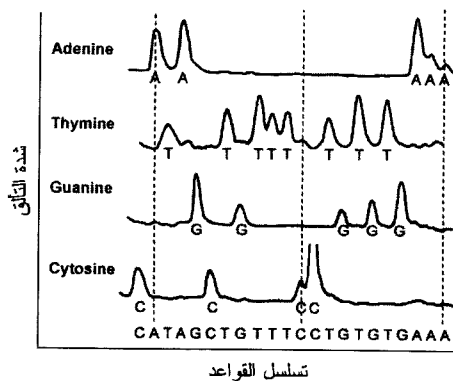
الشكل 12.1: الشيفرة الوراثية.

لهذا، يمكن اشتقاق التسلسل الأولي للبروتين من تسلسل النوكلويد (القاعدة). وبالنسبة لتسلسل الدنا، فإن الطريقة المختارة هي عملية النزاع المضاعف للأوكسجين dideoxy process (عملية إنهاء السلسلة chain termination process) التي أدخلها Fred Sanger عام 1975. ويستند مبدؤها إلى الإنهاء النوعي للتخليق الأنزيمي لطاق الدنا DNA strand بواسطة وسائل من بوليميراز الدنا عبر استخدام 3',2'-ثنائي ديوكسي نوكلويد (2',3'-dideoxynucleotide) أي لمنع البلمرة عبر تكوين -

3'←5' فسفوثنائي إستر عند موقع القاعدة المنوطة هنا. على سبيل المثال، إذا استُخدم 2',3'-ديوكسي نوكليويد الغوانين، فإنَّ التخليق البيولوجي يُوقف عند الغوانين في كل حالة. ولكشف كل ثملات الغوانين، يُستخدم حوالي 0.5 مول % فقط من ثنائي ديوكسي نوكليويد المنوط (استناداً على 2-ديوكسي نوكليويد). يُحصل بهذه الطريقة على شُدْف الدنا DNA fragments ذات الأطوال المتفاوتة، وكلها لها نفس النهاية-5' وبالتالي تُعلَّم mark موقع القاعدة.

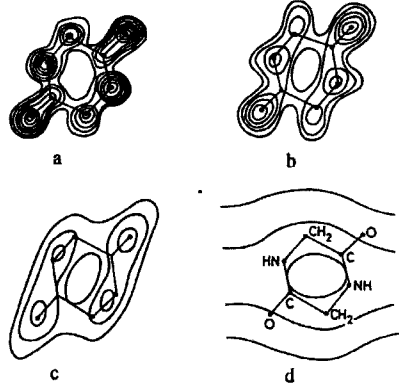


تُعدّ مادة بدء العمل هجيناً من الدنا المجدول المفرد single-stranded DNA المطلوب سلسلته ومشرع primer يتكوّن من حوالي 20 نوكليويد. ويُطوّل هذا بمساعدة بوليمراز الدنا ومزيج من 4 نوكليويدات و2,3-ثنائي ديوكسي نوكليويد وحيد في كل حالة. يُخدم المشرع كمواقع لبدء العمل مُحدّد وكُمبديئ لإستهلال تخليق طاق الدنا المُتمّم. لأنَّ شُدْف الدنا من مختلف الأطوال، التسي يحصل عليها في أربع تجارب، تفصل بالرحلان الكهربسي وفقاً للحجم الجزئي. ومن أجل الكشف، إمّا أن



الشكل 13.1: كشف التآلق لشُدْف الدنا المفصولة بالرحلان الكهربسي والناتجة عن استخدام طريقة ثنائي الديوكسي (بحسب Smith وزملاؤه، 1986)

يوسم المشرع بأربع أصباغ متألقة مختلفة (TAG) أو توسم الجزيئات الأربعة من ثنائي ديوكسي نوكلويد بأصباغ متألقة مختلفة. ففي الحالة الأولى، يُجرى 4 سلاسل من التجارب بواسطة مشاريع موسومة على نحو متفارق وواحد من الجزيئات الأربعة لثنائي ديوكسي نوكلويد في كل حالة. فتتوَلَّف الشحنتات وتُفصل معاً بالرحلان الكهربائي. وتُحدَّد السلسلة الأولية من الإشارات singals المقاسة عند أطوال الموجات المختلفة (الشكل 13.1). وعندما تُستخدم 4 جزيئات من ثنائي ديوكسي نوكلويد الموسومة على نحو متفارق/ مختلف، فإن المشرع لا يوسم. وكبدل، يمكن أيضاً وسم النوكلويدات ثنائي ديوكسي نوكلويد إشعاعياً (مثال، بالفوسفور المشع ^{32}P). وفي هذه الحالة، يكون من المطلوب أيضاً أربع تخليقات للدنا منفصلة.



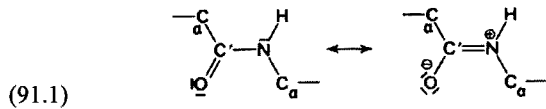
الشكل 14.1: نماذج توزع الكثافة الالكترونية لـ 5,2-ثنائي أوكسو بيبيرازين مع تغيّر مدى الميز resolution. a 0.11 نانومول، b 0.15 نانومول، c 0.20 نانومول، d 0.60 نانومول (بحسب Perutz, 1962)

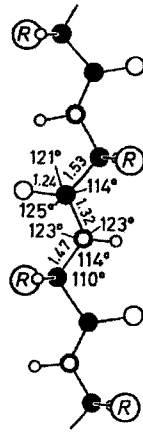
2.4.1 الهينة Conformation

تتوافر المعلومات حول الهينة/الشكل بواسطة تحليل مخطط البلورات بالأشعة السينية لبلورات البروتين وعبر قياس المسافة ($30 \geq$ نانومتر) بين البروتونات المختارة لسلسلة الببتيد ($\text{NH}_i\text{-NH}_{i+1}$ ، $\text{NH}_{i+1}\text{-C}_\alpha\text{H}_i$ ، $\text{NH}_{i+1}\text{-C}_\beta\text{H}_i$ ، $\text{C}_\alpha\text{H}_i\text{-C}_\beta\text{H}_{i+1}$ ، $\text{C}_\alpha\text{H}_i\text{-C}_\beta\text{H}_i$) بواسطة مطياف الرنين النووي المغناطيسي للهيدروجين (H-NMR spectroscopy) في المحلول. وهذا يفترض أن كثيراً من الحالات تكون هيئة البروتين في الشكل البلوري مشابهة لهيئته في المحلول. وكمثال، فإن توزيعات الكثافة الالكترونية المحسوبة للمركب 5,2-ثنائي أوكسي بيبيرازين إستناداً على درجات متنوعة من الميز resolution، مُمثّلة في (الشكل 14.1). وتعدّ الذرات الإفرادية موضحة جيداً عند 0.11 نانومتر. ولم يُنجز مثل هذا الميز مع البروتينات. وإن التموضع المعول عليه لذرة الكربون الألفا $\text{C}_\alpha\text{-atom}$ في سلسلة الببتيد يتطلب ميزاً أقل من 0.3 نانومتر.

1.2.4.1 سلاسل الببتيد الممتدة Extended Peptide Chains

إن تحليل البنية بالأشعة السينية والقياسات الفيزيائية الأخرى لسلسلة ببتيد ممتدة على نحو كامل، تُبين أطوال الروابط وزواياها (انظر تمثيل "الكرة والعصى" في الشكل 15.1). وللرابطة الببتيدية ميزة الرابطة المضاعفة جزئياً (40%) مع الالكترونيات π المشاركة بين الرابطين $\text{C}'\text{-O}$ و $\text{C}'\text{-N}$ وإن طاقة الرنين هي حوالي 83.6 كيلوجول/مول:



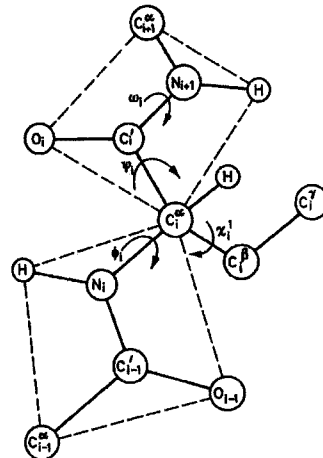


الشكل 15.1: بنية سلسلة بيتيد متطاولة. ● كربون، ○ أكسجين، ● نيتروجين، ○ هيدروجين و ⊗ وسلسلة حاذبية.

للرابطة هيئة المفروق trans في الحالة الطبيعية، أي أن أكسجين مجموعة الكربونيل وهيدروجين مجموعة الـ NH هما في وضعية المفروق؛ أما هيئة المقرون cis، ذات الطاقة الإضافية 8 كيلوجول/مول فتوجد فقط في حالات استثنائية (مثال، في الببتيدات الحلقية الصغيرة أو في البروتينات قبل ثَمالات البرولين).

هكذا، في الريبونوكلياز A، يكون لرابطين X-Pro هيئة المفروق (برولين Pro-42 والبرولين Pro-117)، ولرابطين أُخريتين هيئة المقرون (Pro-114 و Pro-93). ويُحَفِّز التوازن بين المتصاوغين بوساطة أنزيمات نوعية (مصاوغات الببتيديل - بروليل - المقرون/ المفروق). فهذا يسرّع طَيّ سلسلة الببتيد (قارن 2.3.2.4.1)، الذي يحدثُ بدتياً في كل الهيئات المفروقة بمصطلحات التخليق البيولوجي.

ثمّة ست ذرات من الروابط الببتيدية، C_i^α ، C_i' ، O_i ، N_{i+1} ، C_{i+1}^α ، H_{i+1} ، تقع في صحيفة plane واحدة (قارن الشكل 16.1). وبالنسبة للرابطة الببتيدية-المفروقة، ω_i هي 180° . ويُحدّد موضع الصحيفةتين المتجاورتين بقيمة عددية للزوايا ψ_i (الرابطة الدورانية بين كربون الكربونيل و α -carbon) ϕ_i (الرابطة الدورانية بين نيتروجين الأميد و كربون ألفا). وبالنسبة لسلسلة الببتيد الممتد، تكون $\psi_i = 180^\circ$ و $\phi_i = 180^\circ$. ومن الممكن أيضاً وصف موضع السلاسل الجانبية عبر سلسلة من الزوايا χ_i^{1-n} .



الشكل 16.1: تعاريف زوايا اللوي في السلسلة الببتيدية

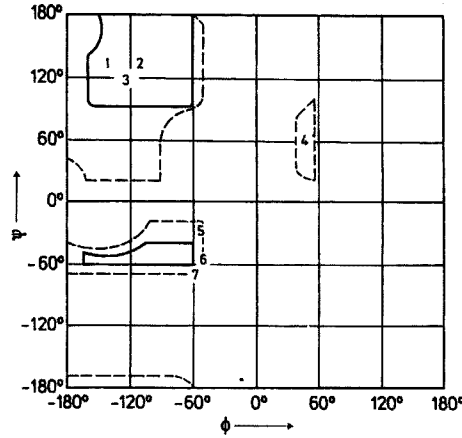
$$\omega_i = 0^\circ \text{ for } C_i^\alpha - C_i' / N_{i+1} - C_{i+1}^\alpha \rightarrow \text{cis},$$

$$\psi_i = 0^\circ \text{ for } C_i^\alpha - N_i / C_i' - O_i \rightarrow \text{trans},$$

$$\phi_i = 0^\circ \text{ for } C' - C_i' / N_i - H \rightarrow \text{trans},$$

$$\chi_i = 0^\circ \text{ for } C_i^\alpha - N_i - C_i^\beta - C_i \rightarrow \text{cis}$$

تُعدّ الزوايا موجبة عندما يكون الدوران باتجاه عقارب الساعة ومنظورة من جانب المطراف التروجيني للرابطة أو (بالنسبة إلى X) من الذرة الأقرب إلى السلسلة الرئيسة على نحو مناسب.



الشكل 17.1: مبيان ϕ و ψ (حظيطة Ramachandran). الهيئات المسموحة للحموض الأمينية ذات ذرة الكربون C^β المأخوذة عبر استعمال مسافات التماس الطبيعية (—) والمحدودة (---)، من أجل الذرات غير المرتبطة، من (الجدول 20.1). بنى الصفحة البينا: عكسي التوازي (1)؛ متوازي (2)، مفتول (3)، الحلزونات: α ، أيسر (4)، 3_{10} (5)، α ، أيمن (6)، π (7).

2.2.4.1 البنية الثانوية (عناصر البنية النظامية) Secondary Structure (Regular Structural Elements)

إنّ البنية الأولية تعطي تسلسل الحموض الأمينية في سلسلة بروتينية ما في حين أنّ البنية الثانوية تبين ترتيب هذه السلسلة في الفضاء. ولا تكون السلاسل الببتيدية في الشكل الممتد أو غير المطوي ($\psi_i, \phi_i = 180^\circ$). ويمكن ملاحظة أنّ وجود ψ_i و ϕ_i في النماذج على مسافة أصغرية مسموح بها بين الذرات غير المرتبطة (الجدول 20.1)، يفترض زوايا خصوصية فقط. يُقدّم (الشكل 17.1) المجالات المسموح بها للحموض الأمينية غير الغليسين ($H \neq R$). فالمجال أعرض للغليسين ($H=R$). ويُبرهن (الشكل 18.1) أنّ معظم البروتينات المختلفة الثلاثة عشر ذات ثمالات الحمض الأميني التي تقارب 2500 تمتلك قيم الأزواج ψ, ϕ -paris ضمن المجال المسموح. وعندما يوجد وفرة من أزواج متعادلة ψ, ϕ -paris على التوالي في سلسلة ببتيدية، فإن السلسلة تكتسب عناصر بنيوية متكررة نظامياً. وإنّ أنماط العناصر البنيوية مجموعة في (الجدول 21.1).

الجدول 20.1: المسافات الأصغرية للذرات غير المرتبطة (أنغسترون Å)

	C	N	O	H
C	3.20 ^a (3.00) ^b	2.90 (2.80)	2.80 (2.70)	2.40 (2.20)
N		2.70 (2.60)	2.70 (2.60)	2.40 (2.20)
O			2.70 (2.60)	2.40 (2.20)
H				2.00 (1.90)

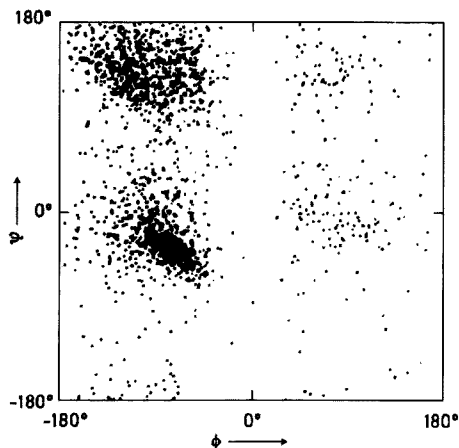
^a قيم طبيعية

^b قيم عالية جداً

الجدول 21.1: العناصر البنوية النظامية (البنى الثانوية) في عديدات الببتيد

التعليق	r^c Å	d^b Å	n^a	ψ (°)	Φ (°)	البنية
توجد عادة في قطاعات السلاسل المتجاورة للبروتينات الكروية	1.1	3.2	2.0	+113	-119	الصحيفة المطوية البيتا، المتوازي
شائعة في البروتينات وعديدات الببتيد التخليقية	0.9	3.4	2.0	+135	-139	الصحيفة المطوية البيتا، عكسي المتوازي
ملحوظة عند نهايات الحلزونات الألفا	1.9	2.0	2.3	-26	-49	الحلزون 3_{10}
شائعة في البروتينات الكروية، مثل وضعية الوضعية في البروتينات الليفية	2.3	1.5	3.6	+47	+57	الحلزون ألفا، التفاف يساري
عديد الحموض الأمينية-D-عديد (β -بنزويل-أسبارتات-L-افتراضي	2.3	1.5	3.6	-47	-57	الحلزون ألفا، التفاف يميني
افتراضي	2.8	1.15	4.4	-70	-57	الحلزون π
مشابه لتكوين الصحيفة البتا عكسية المتوازي		3.1	3.0	+150	-80	عديد الغليسين II
عديد الغليسين التخليقي هو مزيج من الحلزونات اليسرى واليمينى؛ في بعض الغبرونات الحزير، نجد الحلزون الأيسر		3.1	3.0	-150	+80	عديد الغليسين II، التفاف يساري
عديد البرولين-L-التخليقي، فقط الروابط الببتيدية المقرونة		1.9	3.3	+158	-83	عديد البرولين-L (I)
كعديد الغليسين الأيسر II، وكحلزون ثلاثي في الكولاجين		3.1	3.0	+149	-78	عديد البرولين-L (II)

^a نماذج الحوض الأميني بكل لفة
^b الارتفاع باتجاه المحور، لكل نمالة
^c نصف قطر الحلزون



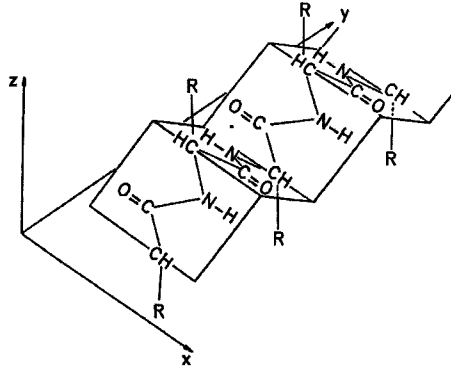
الشكل 18.1: مبيان ϕ ، ψ للقيم الملاحظة للبروتينات الثلاثة عشر التي تحتوي على إجمالي 2500 حمض أميني.
(بحسب Schirmer و Schulz، 1976)

1.2.2.4.1 الصحيفة البيتا β -Sheet

إن لعناصر البنية النظامية (بنى الصحيفة المطوية) قيماً في المجال $\phi = -120^\circ$ و $\psi = +120^\circ$. وتكون السلسلة الببتيدية مطوية قليلاً دائماً على الذرة C_α (قارن الشكل 19.1)، ولهذا تمتد السلاسل الجانبية R على نحو متعامد مع محور امتداد

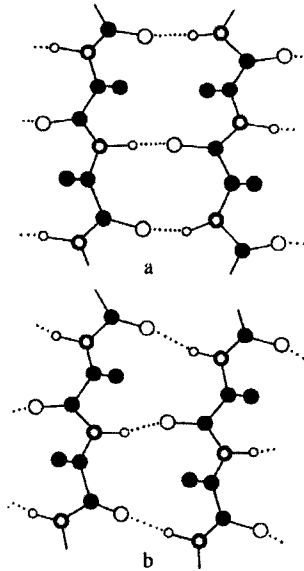
السلسلة، أي أن السلاسل الجانبية تُبدّل بروتانها على نحو متعاقب من z^+ إلى z^- . وتكون مثل هذه البنية المطوية ثابتة عندما توجد سلاسل كثيرة.

وبالتالي، تتأثر السلاسل القريبة على طول المحور x عبر ارتباط الهيدروجين، مما يُقدّم الارتباط - المتصالب المطلوب للثبات. عندما تُلفّ السلاسل المتجاورة في نفس الاتجاه، تكون السلاسل الببتيدية متوازية. ويقدم هذا بنية صحيفية مسطحة متوازية. أما عندما تُلفّ السلاسل في اتجاهات متعاكسة، يجري تثبيت بنية صحيفية مسطحة عكسية التوازي (الشكل 20.1). وإنّ البنى الصحيفية المفتولة، ذات الطاقة الحرة الأقل، التي تترتب المحاور الرئيسة للسلاسل المتجاورة لها بزاوية 25° (الشكل 21.1)، شائعة أكثر من البنى الصحيفية المسطحة.

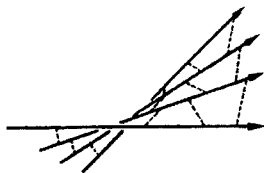


الشكل 19.1: بنية صحيفية مطوية لسلسلة ببتيدية

يمكن أيضاً اعتبار البنى البيتا كحلزون خصوصي ذي ثلاثين مستمرتين في كل لفّة. ولا يمكن تكوين البنية البيتا مع البرولين.



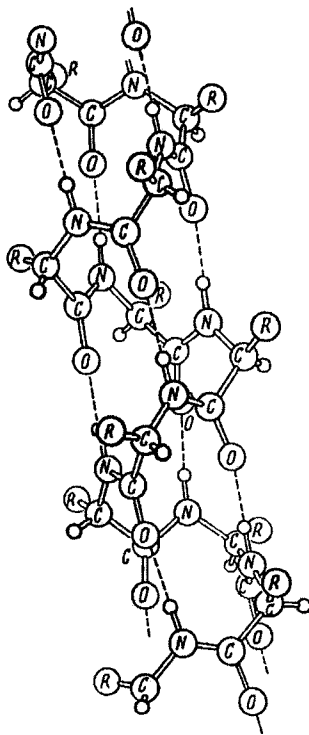
الشكل 20.1: تمثيل مبياني لترتيبات السلسلة الببتيدية عكسية التوازي (a) والمتوازية (b)



الشكل 21.1: تمثيل مبياني لبنية صحيفة ملوية لسلاسل بيتيدية متوازية (بحسب Schirmer و Schulz، 1979)

2.2.2.4.1 البنى الحلزونية Helical Structures

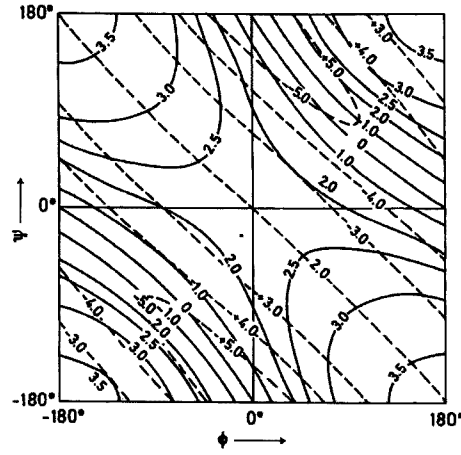
تتمة عناصر بنيوية نظامية ثلاثة في المجال $\phi = -60^\circ$ و $\psi = -60^\circ$ (قارن الشكل 17.1) الذي تكون فيه السلاسل الببتيدية مُلتفّة مثل اللولب المُحلزون. تُثبّت هذه البنى عبر جسور الهيدروجين داخل السلسلة التي تمتد موازيةً لمحور الحلزون تقريباً، رابطةً مجموعات الـ CO والـ NH على نحو متصل، أي المجموعة CO لثمالة الحمض الأميني i مع المجموعة NH من الثمالة $i + 3$ (الحلزون 3_{10})، و $4 + 1$ (الحلزون الألفا α) أو $5 + i$ (الحلزون π).



الشكل 22.1: حلزون الألفا اليميني الاتجاه.

يُعدّ الحلزون الألفا α -helix بنيةً شائعةً جداً، وبالنسبة لعديدات الببتيد من الحموض الأمينية L يكون الحلزون الألفا يمينياً حصراً (الشكل 22.1). فالحلزون الألفا الأيسري غير مُحبّد من ناحية الطاقة بالنسبة للحموض الأمينية المياسرة L، لأن السلاسل الجانبية تكون آتخذ في تماس وثيق مع هيكل البنية. ولا يكون الحلزون الألفا ممكناً مع البرولين. لوحظ الحلزون 3_{10} عند نهايات الحلزونات الألفا فقط وليس كبنية نظامية مستقلة. ويُعدّ الحلزون π افتراضياً. تُعرف الهيئتان الحلزونيتان بعديد البرولين (I و II). لأنه يحتوي عديد البرولين I روابط بيتيدية مقرونة فقط وهو يميني الاتجاه، في حين يحتوي عديد البرولين

II روابط ببتيدية مفروقة وهو أيسري. ويعتمد ثبات الهيئتين على المذيب وعوامل أخرى. ففي الماء يسود عديد البرولين II. ويوجد عديد الغليسين في هيئتين أيضاً. فعديد الغليسين I هو بنية بيتا، في حين يتناسب عديد الغليسين II كثيراً مع حلزون عديد البرولين II. يتميز الحلزون بالزوايا ϕ و ψ ، أو بالمتناوبات المشتقة من هذه الزوايا: n ، عدد ثمالات الحمض الأميني في اللفة الواحدة؛ d ، الإرتفاع على طول المحور الرئيس لكل ثمالة حمض أميني؛ r ، نصف قطر الحلزون. هكذا، فإن المعادلة من أجل الصوت (pitch) p هي $p = n \cdot d$. وإن المتنابتين n و d ممثلان ضمن مخطط الـ ϕ و ψ في (الشكل 23.1).



الشكل 23.1: مبيان ϕ و ψ مع متناوبات الحلزون الملحوظة (---) n و d (—). (بحسب Schimer و Schulz، 1979).

الجدول 22.1: اللفات البيتا في السلسلة الببتيدية لليزوزيم بياض البيض

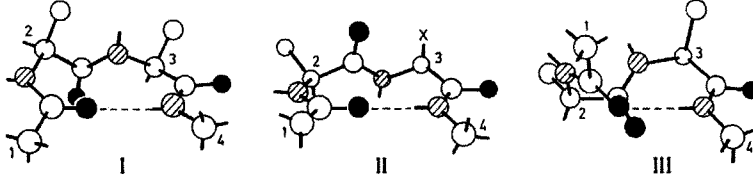
رقم الثمالة	التسلسل
20-23	Y R G Y
36-39	S N F N
39-42	N T Q A
47-50	T D G S
54-57	G I L E
60-63	S R W W
66-69	D G R T
69-72	T P G S
74-77	N L C N
85-88	S S D I
100-103	S D G D
103-106	D G M N

3.2.2.4.1 اللفات العكسية Reverse Turns

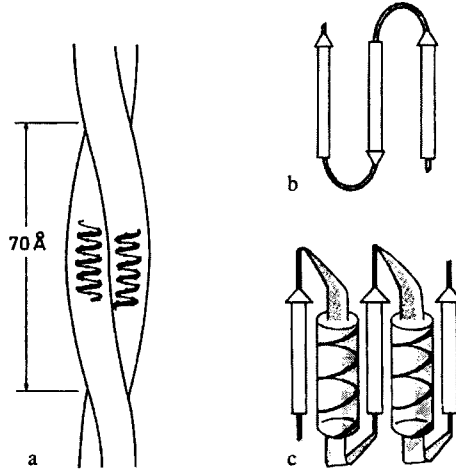
تُعدّ اللفات العكسية، اللفات البيتا والحنيات البيتا، ملمحاً هاماً لهيئة البروتينات الكروية. إنها تحدث عند زوايا "دبوس الشعر"، حيث تُبدّل السلسلة الببتيدية اتجاهها على نحو مفاجئ. مثل هذه الزوايا تكتنف ثمالات حموض أمينية أربعة، تتضمن عادةً البرولين والغليسين. وثمة أنماط معروفة من اللفات؛ أهمها النمط I (42% من أصل 421 لفة مفحوصة). نمط II (15%) ونمط III (18%) انظر الشكل 24.1. إن كل ثمالات الحموض الأمينية مسموحة في النمط I، باستثناء البرولين في الموضع 3. وفي النمط II، يكون الغليسين مطلوباً في الموضع 3. أما في النمط III، الذي يتناسب مع الحلزون 3_{10} ، فيُسمح بكلّ الحموض الأمينية. وإن تسلسلات الحنيات البيتا لليزوزيم بارزة في (الجدول 22.1) كمتال.

4.2.2.4.1 البنى الثانوية جداً Super-Secondary Structures

برهن تحليل البنى البروتينية المعروفة على وجود العناصر النظامية في أشكال توليفية. من الأمثلة على ذلك، الحلزون الألفا الوشيعي الملتف (الشكل a25.1)، والقطع السلسلية ذات البنى البيتا العكسية التوازي (البنية المتعرجة البيتا؛ الشكل b25.1) وتوليفات الحلزون الألفا مع البنى البيتا (مثال، $\beta\alpha\beta\alpha\beta$ ؛ الشكل c25.1).



الشكل 24.1: لفات السلاسل الببتيدية (اللفات β)، الأنماط I-III. \circ كربون، \otimes نتروجين، \bullet أكسجين. وإن ذرات الكربون الألفا لثلاثات الحمض الأميني مُعلّمة 1-4. $X =$ لايسمح بالسلسلة الجانبية.



الشكل 25.1: البنية الثانوية الحلزونية جداً (بموجب Schirmer و Schulz، 1979). a الحلزون الألفا الوشيعي الملتف، b المتعرج البيتا، c البنية $\beta\alpha\beta\alpha\beta$.

3.2.4.1 البنى الثالثية والرابعة Tertiary and Quaternary Structures

يمكن تقسيم البروتينات إلى مجموعتين كبيرتين على أساس الهيئة: (a) البروتينات الليفية (الليفية) أو الصلبة، (b) البروتينات المطوية أو الكروية.

1.3.2.4.1 البروتينات الليفية Fibrous Proteins

تُحزم سلسلة الببتيد الكاملة أو تُرتَّب ضمن بنية نظامية مفردة لضرب من البروتينات الليفية. ومن أمثلتها كيراتين الصوف (الحلزون الألفا)، وفبروين الحرير (بنية الصفيحة البيتا) والكولاجين (حلزون ثلاثي). إذ ينجز ثبات هذه البنى عبر الارتباط داخل الجزيئي (تأثر كهربسي راكد وارتباطات ثنائية السلفيد، ولكن الروابط الهيدروجينية والتأثرات الكارهة للماء هي الرئيسة).

2.3.2.4.1 البروتينات الكروية Globular Proteins

تُخلط العناصر البنوية النظامية مع قطع السلاسل الممتدة على نحو عشوائي (البنى الملتفة عشوائياً) في البروتينات

الكروية. وتُعدّ نسبة العناصر البنيوية النظامية متباينة جداً 20-30% في الكازيين، 45% في الليوزيم و75% في الميوغلوبين (الجدول 23.1). ويُعرف خمس مجموعات فرعية بنيوية في هذه المجموعة من البروتينات: (1) وجود الحلزون- α فقط؛ (2) وجود البنى- β فقط؛ (3) وجود البروتينات الحلزونية- α والبنيوية- β في قطع منفصلة من السلسلة البيبتيدية؛ (4) تناوب الحلزون الألفا والبنى البيتا على طول السلسلة البيبتيدية؛ و(5) عدم وجود الحلزون الألفا والبنى البيتا.

الجدول 23.1: نسبة "العناصر البنيوية النظامية" الموجودة في البروتينات الكروية المتنوعة.

البروتين	البنى البيتا الحلزون α	n _G	n	%	
الميوغلوبين	3-16 ^a		14		
	20-34		15		
	35-41		7		
	50-56		7		
	58-77		20		
	85-93		9		
	99-116		18		
123-145	-		23		
		151	173	75	
الليوزيم	5-15		11		
	24-34		11		
		41-54		14	
	80-85		6		
	88-96		9		
	97-101		5		
	109-125		7		
			129	63	49
الكازيين- α_1		199		ca. 30	
الكازيين- β		209		ca. 20	

^a عدد موضع ثمالة الحمض الأميني في السلسلة.

n_G: العدد الإجمالي لثمالات الحمض الأميني

n: ثمالات الحمض الأميني ضمن البنية النظامية.

%: النسبة المئوية لثمالات الحمض الأميني الموجودة في البنية النظامية.

لم تُفهم عملية طيّ السلسلة البيبتيدية حتى الآن. إنها تبدأ عفويًا، وربما تنشأ من مركز واحد أو من عدة مراكز ذات ثبات كبير في البروتينات الضخمة. وإن النزعة لتكوين عناصر بنيوية نظامية تُظهر تطوراً مختلفاً جداً في ثمالات الحمض النووي المتنوعة. يُبرز (الجدول 24.1) معطيات مشتقة من تحليل بروتينات كروية ذات هيئة معروفة. توضّح هذه المعطيات، على سبيل المثال، أن الحموض الأمينية Met، Glu، Leu، Ala تُكوّن الحلزون على نحو قوي. في حين أن الـ Gly والبرولين Pro ذات نزعة قوية لكسر الحلزون. يُعزّز الـ Val والـ Ile والـ Leu تكوين البنى الصفيحية المسطحة، بينما الـ Asp، Glu والبرولين Pro تتمتع بذلك.

يُعدّ البرولين Pro والغليسين Gly وحدتسي بناء اللّفات. ولا يُفضّل الأرجينين أيّاً من البنى الثلاث. يمكن التنبؤ هيئات سلسلة حموض أمينية ما بوسائل من مثل هذه المعطيات.

إن طيّ السلسلة البيبتيدية يحزمها على نحو كثيف عبر تكوين عدد كبير من الروابط غير التساهمية داخل الجزيء. وإن المعطيات عن طبيعة الروابط المكتنفة متوفرة في (الجدول 25.1).

الجدول 24.1: التوترات الطبيعية^a لثمالات الحمض الأميني في عناصر البنية النظامية للبروتينات الكروية

الحمض الأميني	الصحيفة المسطحة الحزون- α (P_{α})	β - الصحيفة (P_{β})	اللفة (P_i)
Ala	1.29	0.90	0.78
Cys	1.11	0.74	0.80
Leu	1.30	1.02	0.59
Met	1.47	0.97	0.39
Glu	1.44	0.75	1.00
Gln	1.27	0.80	0.97
His	1.22	1.08	0.69
Lys	1.23	0.77	0.96
Val	0.91	1.49	0.47
Ile	0.97	1.45	0.51
Phe	1.07	1.32	0.58
Tyr	0.72	1.25	1.05
Trp	0.99	1.14	0.75
Thr	0.82	1.21	1.03
Gly	0.56	0.92	1.64
Ser	0.82	0.95	1.33
Asp	1.04	0.72	1.41
Asn	0.90	0.76	1.28
Pro	0.52	0.64	1.91
Arg	0.96	0.99	0.88

^a الملاحظ هو جزء/كسر من حمض أميني في عنصر بنيوي نظامي، متعلق بجزء من كل الحموض الأمينية من نفس العنصر البنيوي. $P = 1$ تعني توزع عشوائي؛ $P > 1$ تعني الإغناء، $P < 1$ تعني النفاذ. تستند المعطيات على تحليل 66 بنية بروتينية.

تُعدّ الروابط الهيدروجينية المتكونة بين السلاسل الرئيسية، والسلاسل الجانبية ذات أهمية خاصة من أجل الطي. ويبدو أن الجزء من المجموعات القطبية المكتنفة في بناء روابط الهيدروجين في البروتينات ذات الكتلة الجزيئية النسبية $Mr > 8.9$ كيلودالتون، ثابتة بنسبة 50%.

الجدول 25.1: أنماط الروابط في البروتينات

النمط	الأمثلة	قوة الرابطة (كيلوجول/مول)
Covalent bonds	-S-S-	ca. -230
Electrostatic bonds	-COO-H ₃ N ⁺ -	-21
	>C=O O=C<	+1.3
Hydrogen bonds	-O-H... O<	-16.7
	>N-H... O=C<	-12.5
Hydrophobic bonds	-CH<CH ₃ H ₃ C>CH-	0.01 ^b
	-Ala... Ala-	-3
	-Val... Val-	-8
	-Leu... Leu-	-9
	-Phe... Phe-	-13
	-Trp... Trp-	-19

^a من أجل $\epsilon = 4$

^b في كل مساحة سطحية مقدارها Å^2

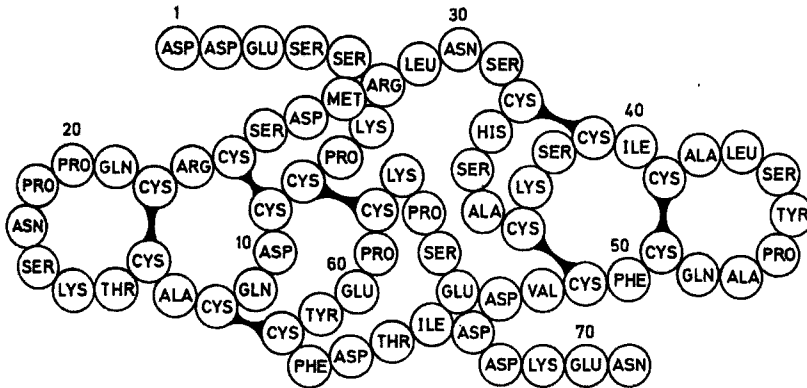
يقوم التأثير الكاره للماء للنواحي غير القطبية من السلاسل الببتيدية بدور هام أيضاً في طيّ البروتين. وهذه التأثيرات مسؤولة عن حقيقة أنّ المجموعات غير القطبية تُطوى إلى مدى بعيد باتجاه داخل كرة البروتين. وقد جرى حساب المساحات السطحية المتاحة/المكشوفة على جزيئات الماء لكل من الأشكال غير المطوية والمطوية عفوياً لعدد من البروتينات الموحودية monomeric ذات الهياكل المعروفة. فالنسبة من السطح المكشوف في الحالة المتمددة، التي تنزع إلى التغلف في داخل الكرة كنتيجة للطّي، هي تابع خطي بسيط للوزن الجزيئي (M). إنّ اكتساب الطاقة الحرة للسطح المطوي هو 10 kJnm^{-2} . لهذا، يكون الإسهام الإجمالي الكاره للماء في الطاقة الحرة نتيجة الطّي هو:

$$\Delta G_{HP} = 88 M + 79 \cdot 10^{-5} M^2 [\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}] \quad (92.1)$$

هذه العلاقة مصدوقه ضمن المجال $6108 \leq M \leq 34,409$ ، ولكن يبدو أنّها مصدوقه أيضاً بالنسبة للجزيئات الأكبر لأنها عادةً ما تتكون من ارتباطات مقلقلة من البروتينات الكروية المستقلة التي تدعى ميادين بنيوية (الشكل 26.1). تطوى البروتينات ذات الروابط ثنائية السلفيد بمعدّل أبطأ كثيراً من البروتينات الخالية من تلك الروابط. ولا يتحدّد الطّي بمعدل تفاعل تكوين ثنائي السلفيد. لهذا يبدو أنّ عملية طيّ البروتينات المحتوية ثنائي السلفيد تجري بطريقة مختلفة. وتعدّ العملية المعاكسة، عدم طيّ البروتينات، أبطأ جداً عبر وجود الروابط/الجسور ثنائية السلفيد التي تمنح الثباتية الكبيرة للبروتينات الكروية. إنّ هذه الثباتية فعالة خصوصاً تجاه منع التمسّخ. وكمثال على هذا هو مثنّى Bowman - Birk من فول الصويا (الشكل 27.1) الذي يشبّه نشاط التريسين والكيموتريسين. فبنيتة الثلاثية تُثبت بواسطة سبعة جسور/روابط ثنائية السلفيد. ويُعدّ الـ Lys^{16} -Ser¹⁷ و Leu^{43} -Ser⁴⁴ مقرات تفاعل هذا التثبيت، أي أنّ كلاً من هذين المقرين يتوضّع في حلقات صغيرة نسبياً، يتكون كل منها من ثمالات تسعة حموض أمينية محمولة في شكل حلقة عبر جسر ثنائي السلفيد. ويُعدّ الثبات الحراري لهذا المثنّى كبيراً.



الشكل 26.1: بروتين كروي ميدانين بنيويين بحسب (بحسب Schirmer, Schulz, 1979).



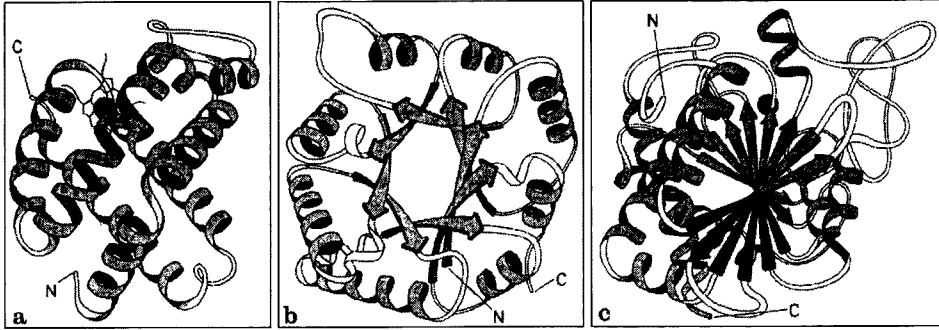
الشكل 27.1: مثنّى Bowman - Birk من فول الصويا (بحسب Ikenaka وزملاؤه، 1974).

وكأمثلة على طي البروتينات الكروية، يُظهر (الشكل 28.1) ترسيماً مسار السلاسل الببتيدية في السلسلة البيتا β للهيموغلوبين في مصاوغه فسفات التريوز والكاربوكسي بيتيداز. وتشاهد الهياكل البروتينية الأخرى في الأشكال التالية:

- الشكل 7.8 (قارن 4.8.8): الثاوماتين *thauMATin* والمونيلين *monellin* (ثنائية - الأبعاد)
- الشكل 8.8 (قارن 5.8.8): الثاوماتين والمونيلين (ثلاثية - الأبعاد)
- الشكل 3.11 (قارن 4.1.3.2.11): الليزوزيم.

3.3.2.4.1 اعتلال الدماغ الإسفنجي البقري BSE

يُفسَّر منشأ اعتلالات الدماغ الإسفنجية السارية (TESs) عبر التبدل في هيئة البروتين. (يشير الاسم إلى تشويه اسفنجي يحدث في الدماغ في هذا المرض. فالعيوب الناتجة تعترض نقل الإشارات). أحد الاعتلالات الاسفنجية السارية هو اعتلال الدماغ الاسفنجي البقري (BSE). ووفقاً للفرضية الحالية، تحدث اعتلالات الدماغ السارية TESs عبر بروتينات بريونية prion مرمضة (PrPp)، يمكن أن توجد في وجبة الغذاء المقدم للحيوان. وتتكوّن الـ PrPp من بروتينات بريونية طبيعية (PrPn) موجودة في كل الخلايا الثديية. على كل حال، فإن PrPp تفرض الهيئة الممرضة على PrPn. ويستخدم الثبات تجاه بروتيناز السيرين K من الفطر *Tritirachium album* للتفريق بين الـ PrPp والـ PrPn لأن بروتيناز السيرين K، الذي يهاجم جانب الكربوكسيل من الحموض الأمينية الكارهة للماء، يُحلمه الـ PrPn على نحو كبير في حين يُطلق ببساطة مُميّز (وزنه الجزيئي النسبي 27-30 كيلودالتون) من الـ PrPp. يمكن تحديد هذا الواسم marker باستخدام مقايسة المتر المناعي المرتبط بالإنزيم sandwich ELISA (قارن 3.6.2).



الشكل 28.1: البنى الثلاثية (ترسيمياً): الخزون: الخزون- α ، السهم: الصحيفة المسطحة) للسلسلة الببتيدية من الهيموغلوبين (a)، والمصاوغ فسفات التربوز (b) والكربوكسي ببتيداز (c). (بحسب Walton، 1981)

4.3.2.4.1 البنى الرباعية Quaternary Structures

إضافة إلى الطاقة الحرة المكتسبة عبر طي السلسلة الببتيدية المفردة، فإن الترابط مع طي أكثر من سلسلة ببتيدية (وُحدة) تقدّم اكتساباً أكبر في الطاقة الحرة. على سبيل المثال، للهيموغلوبين (4 سلاسل ببتيدية مترابطة) $\Delta G^0 = -46$ كيلوجول/مول ولمعقد مثبط التريسين - تريسين (ترابط سلسلتي ببتيد) $\Delta G^0 = -75.2$ كيلوجول/مول. ومن حيث المبدأ، تناسب مثل هذه الترابطات مع طي سلسلة ببتيدية أكبر مع ميادين بنوية عديدة بدون الارتباط التساهمي للوحدات. يُبرز (الجدول 26.1) بعض البروتينات التي تُبدي جزئياً بنى رباعية.

4.2.4.1 التمسّخ Denaturation

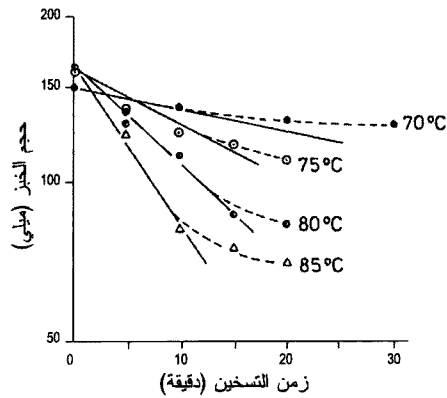
يشير مصطلح التمسّخ إلى التبدل العكوس أو غير العكوس للهيئة الفطرية/العفوية (البنية الرباعية) بدون شطر الروابط التساهمية (باستثناء الجسور ثنائية السلفيد). ويُعدّ التمسّخ ممكناً مع أية معاملة تشطر الجسور/الروابط الهيدروجينية، والأيونية أو

الكارهة للماء. ويمكن إنحاز هذا غير: تبديل درجة الحرارة، وضبط pH، وزيادة المساحة بين السطوح، وإضافة المذيبات العضوية والأملاح واليوريا وهيدروكلوريد الغوانايدين أو المنظفات مثل سلفات دوديسيل الصوديوم. يُعدّ التمسّخ عكوساً عموماً عندما تُثبّت السلسلة البيبتيدية في حالتها غير المطوية بواسطة عامل ماسخ ويمكن تجديده الهيمية العفوية من جديد بعد إزالة هذا العامل. يحدث التمسّخ غير العكوس عند تثبيت السلسلة البيبتيدية غير المطوية عبر التآثر مع السلاسل الأخرى (كما يحدث مع بروتينات البيض مثلاً أثناء الغلي). فأتناء عدم الطي قد تُكشّف المجموعات التفاعلية، مثل مجموعات الثيول، التي انظمرت أو حُصرت. وقد تسبب مشاركتها في تكوين الروابط ثنائية السلفيد تمسّخاً متعزراً العكس أيضاً.

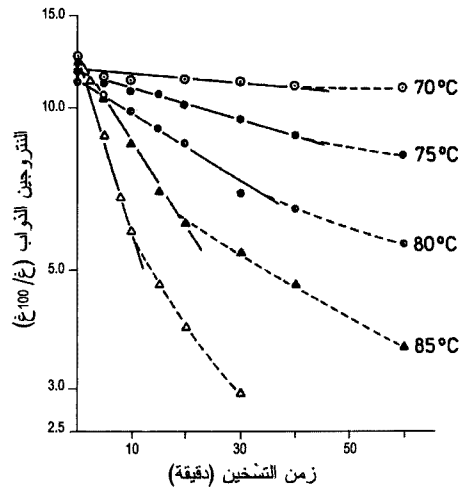
الجدول 26.1: أمثلة عن البروتينات الكروية

الاسم	المنشأ	الوزن الجزيئي كيلودالتون	عدد الوحدات
الليزوزيم	بيض الدجاج	14.6	1
الباباين	<i>Papaya latex</i>	20.7	1
الكيموتريسين الألفا	البنكرياس (البقر)	23	1
التريبسين	البنكرياس (البقر)	23.8	1
استراز البكتين	البندورة	27.5	
كيموزين	المعدة (العجل)	31	
اللاكتوغلوبين-β	الحليب	35	2
الببسين A	المعدة (الخنزير)	35	1
البيروكسيداز	الجرار/الفجل الحار Horesradish	40	1
الهيموغلوبين	الدم	64.5	4
الأفيدين	بيض الدجاج	68.3	4
نازعة هيدروجين الكحول	الكبد (الحصان)	80	2
الميكسوكيناز	الخميرة	150	4
نازعة هيدروجين اللاكتاز	الخميرة	104	2
أكسيداز الغلوكوز	القلب (الخنزير)	135	4
كيناز البيروفات	المكنسية المعيّنة <i>P. notatum</i>	152	
	الخميرة	161	8
	<i>A. niger</i>	186	
الأميلاز البيتا	البطاطا الحلوة	215	4
الكاتالاز	الكبد (البقر)	232	4
	<i>M. Lysodeikticus</i>	232	
ثلاثي فسفات الأدينوزين	القلب (البقر)	284	6
اليورياز	الفاصوليا المتسلقة Jack beans	483	6
سينسيتاز الغلوتامين	الإشريكية القولونية	592	12
نازعة كربوكسيل الأرجينين	الإشريكية القولونية	820	10

إنّ تكثُّس السلاسل البيبتيدية الحادث عبر طي البروتينات الكروية مُتصل بنقصان الذوبان أو قابلية التورم (الانتفاخ) *swellability*. هكذا، فإنّ الجزء من غلوتين القمح الذواب في حمض الأسيتيك يقلّ مع زيادة شدة الحرارة (الشكل 29.1). وكتيجة لنقصان سعة ارتفاع الغلوتين الحاصلة بالمعاملة المُسبقة هذه، يكون حجم الخبز المصنوع من الطحين المتجمّع ثانيةً أصغر (الشكل 30.1). وفي حالة البروتينات الليفية، فإن التمسّخ عبر تخريب البنية المُرتبة جداً، يؤدي إلى زيادة الذوبان أو ارتفاع السعة. أحد الأمثلة هو التحوُّل الحاصل حرارياً للكولاجين إلى جيلاتين، الذي يحدث عند طبخ اللحم (قارن 1.3.2.3.12).

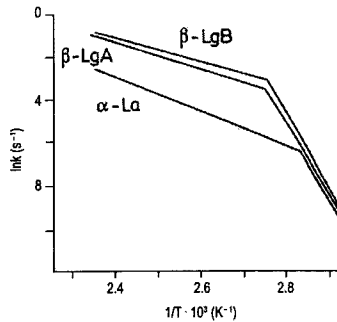


الشكل 30.1: حجم الخبز الأبيض من طحين مُجمَع باستخدام الغلوتين (القمح) السائل المعامل حرارياً (بحسب Pence وزملاؤه، 1953)



الشكل 29.1: ذوبان الغلوتين الرطب (القمح) في حمض الأسيتيك المخفف بعد الأشكال المختلفة من الشدة الحرارية (بحسب Pence وزملاؤه، 1953)

لقد دُرِسَ التسخين الحراري لبروتينات مصّل الحليب، β -لاكتوغلوبولين و α -لاكتوبومين جيداً. وإنّ المعطيات في (الجدول 27.1) المستندة على حرائك التفاعل وعلى مبيان *Arrhenius* (الشكل 31.1) تبين أن طاقة التنشيط للتفاعل الإجمالي تتبدّل في المجال 80-90°م. ويجب أن تعزى القيم الأعلى لطاقة التنشيط E_a في درجات الحرارة الأقل إلى الطي، وهو التفاعل الجزئي الذي يحدّد معدل التفاعل عند درجات الحرارة >90°م. أما درجات الحرارة الأعلى (<95°م)، فيكون التكتُّس الذي يُناسبه طاقة التنشيط القليلة سائداً.



الشكل 31.1: مبيان *Arrhenius* من أجل تمسيخ بروتينات مصّل الحليب. الغلوبولين البيتا A، والغلوبولين البيتا B واللاكتوبومين ألفا B (بحسب Kessler، 1988).

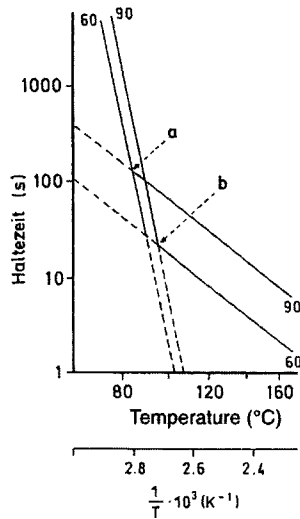
الجدول 27.1: تمسخ (غلوبولينات اللبن- β) A و B (β -LG-A، β -LG-B) وألبومين اللبن الألفا (a-LA)

Protein	n	δ (°C)	E_a (kJ mol ⁻¹)	$\ln(k_0)$ (s ⁻¹)	ΔS^\ddagger (kJ mol ⁻¹) K ⁻¹
β -LG-A	1.5	70-90	265.21	84.16	0.445
		95-150	54.07	14.41	-0.136
β -LG-B	1.5	70-90	279.96	89.43	0.487
		95-150	47.75	12.66	-0.150
α -LA	1.0	70-80	268.56	84.92	0.452
		85-150	69.01	16.95	-0.115

n: رتبة التفاعل، δ : درجة الحرارة، E_a : طاقة التنشيط، K_0 : ثابتة معدل التفاعل، ΔS^\ddagger : اعتلاج/انتروبيا التنشيط.

إنّ القيم في (الجدول 27.1) المحددة من أجل اعتلاج/انثروبيا التنشيط تدعم أيضاً وتعزز ما ذكر سابقاً. ففي مجال درجات الحرارة 70-90°م، تكون ΔS^\ddagger موجبة دوماً، ممّا يشير إلى حالة ذات اضطراب أكثر من ما ينبغي توقعه مع سيطرة تفاعل الطي. من جهة ثانية، توضّح القيم ΔS^\ddagger السلبية عند 95-105°م حالة ذات ترتيب أكثر مما ينبغي توقعه باعتبار أن التكدّس/التجمع يسود في هذا المجال من درجات الحرارة. وتسمح الدراسات المفصلة للنوع الموصوف سابقاً بالتحكّم المثالي للعمليات الحرارية. ففي حالة تصنيع الحليب جعلته ممكناً، على سبيل المثال، لتجنّب انفصال بروتينات مصّل الحليب في معدات التسخين ولتوحي الخواص الأمثل لهلامات اللبن الرائب (قارن 3.3.1.10 و 2.1.2.10).

يظهر (الشكل 32.1) تمسّخ الـ β -LG في مبيان يجمع فترة التسخين مع درجة الحرارة (قارن 3.4.5.2) في شكل خطوط مستقيمة من درجات التمسّخ المتساوية. يسمح لنا هذا بالقراءة المباشرة لتوليفات الزمن/درجة الحرارة المطلوبة لتأثير مرغوب معين. ففي الدرجة 85°م/136ثا على سبيل المثال، يُطوى 60% فقط من الـ β -LG-B، وبالتالي يمكن أن يتكدّس 60% فقط، رغم إمكانية تكدّس 90%: عند درجة الحرارة هذه فإنّ الطي يحدّد التفاعل الإجمالي، كما هو مبين سابقاً. وعلى العكس، يحتمل طي 90% من البروتين عند 95°م/21ثا في حين يتكدّس 60% فقط. ويُحدّد التكدّس التفاعل الإجمالي عند درجة الحرارة هذه. يترابط تمسّخ البروتينات النشطة بيولوجياً مع نقصان النشاط عادةً. وإنّ حقيقة كون البروتينات المسوخة أسرع هضماً بواسطة الإنزيمات الحالة للبروتين ذي أهمية.



الشكل 32.1: خطوط درجات التمسّخ المتساوية لـ β -لغلوبولين اللبن B. [إنّ الخطوط الحادة تناسب الطي (60%، 90%)، والخطوط المسطحة تناسب التكدّس/التجمع (60%، 90%)؛ عند النقطة a، يُطوى 60% ويتكدّس 90%، متناسباً مع التفاعل الإجمالي 60%؛ وعند النقطة b، يُطوى 90% ويمكن أن يتكدّس 60%، متناسباً مع تفاعل إجمالي 60%؛ بحسب Kessler، 1988]

3.4.1 الخواص الفيزيائية Physical Properties

1.3.4.1 التفكك Dissociation

إنّ البروتينات مذبذبة، مثل الحموض الأمينية. واعتماداً على pH، توجد ككاتيونات عديدة التكافؤ/التساهم polyvalent وأيونات أو كهارل مذبذبة zwitter ions. وتختلف البروتينات في مجموعاتها الكربوكسيل الألفا والأمينية الألفا - وبسبب ارتباط هذه المجموعات معاً عبر الروابط البيبتيدية، فإن أخذ البروتينات لها أو إطلاقها يُحدّد بالمجموعات الانتهاية الحرة. لهذا،

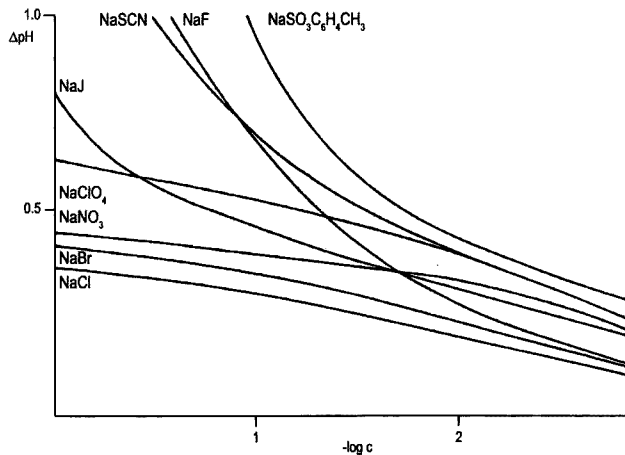
يُشتق معظم المجموعات الوظيفية القابلة للانفكاك، من السلاسل الجانبية. يُبرز (الجدول 28.1) قيم pK لبعض المجموعات البروتينية. وعلى نقيض الحموض الأمينية الحرة، تتموَّج/تتأرجح هذه القيم سِيراً بالنسبة للبروتينات لأن التفكك يتأثر بالمجموعات المجاورة في الجزء الكبروي. على سبيل المثال، يكون لمجموعة الكربوكسيل γ للغلوتامين Glu^{35} في الليوزيم pK 6.5-6، في حين أن pK لمجموعة الكربوكسيل في الـ Asp^{66} هي 1.5-2، والـ Asp^{52} هي 3-4.6، والـ Asp^{101} 4.2-4.7.

الجدول 28.1: قيم pK للسلاسل الجانبية البروتينية

المجموعة	pK (م°25)	المجموعة	pK (م°25)
الكربوكسيل الألفا	4-3	الإيميدازوليوم	8-4
الكربوكسيل- β, γ	5-3	الهيدروكسي (الأروماتي)	12-9
الأمونيوم- α	8-7	التبول	11-8
الأمونيوم- ϵ	11-9		
الغوانيدينيوم	13-12		

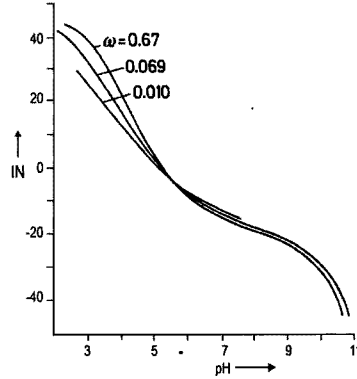
تُفرَّق الشحنة الكلية للبروتين، وهي المجموع المطلق لكل الشحنات الموجبة والسالبة، عن ما يدعى محصلة الشحنة net charge التي قد تكون موجبة، صفر أو سالبة، اعتماداً على pH. وبالتعريف تكون محصلة الشحنة صفراً وأن الشحنة الكلية تكون أعظمية عند نقطة التساوي الكهربائي isoelectric. فإنَّ خفض pH أو ارتفاعها ينزع نحو زيادة محصلة الشحنة باتجاه الأعظم في حين تُصبح الشحنة الكلية دائماً أقل من حالتها عند نقطة التساوي الكهربائي.

وبما أن البروتينات لا تتأثر مع البروتونات فقط، بل أيضاً مع الأيونات الأخرى، فتمَّة فرق آخر بين نقطة التساوي الأيوني isoionic ونقطة التساوي الكهربائي. وتُعرَّف نقطة التساوي الأيوني/الكهرلي على أنها pH المحلول البروتيني ذو التخفيف اللانهائي، مع عدم وجود أية أيونات عدا H^+ و OH^- . ويمكن إكتساب مثل هذا المحلول البروتيني عبر الديال الشديد (أو، الأفضل، الديال الكهربائي) تجاه الماء. وتُعدُّ نقطة التساوي الأيوني ثابتة بالنسبة لمادة ما في حين أن نقطة التساوي الكهربائي قابلة للتغيير اعتماداً على الأيونات الموجودة وتراكيزها. ففي وجود الأملاح، أي، عندما يكون ارتباط الأيونات أقوى من ارتباط الكاتيونات، تكون نقطة التساوي الكهربائي أقل من نقطة التساوي الأيوني. والعكس صحيح عندما يسود الارتباط الكاتيوني. يُظهر (الشكل 33.1) الانزياح في pH لمحلول ألبومين المصل المتساوي أيونياً بعد إضافة الأملاح المتنوعة. ويكون الانزياح في الباهاء موجباً على نحو متسق، أي، يربط البروتين الأيونات أكثر من الكاتيونات.



الشكل 33.1: انزياح pH لمحلول ألبومين المصل المتساوية أيونياً، بإضافة الأملاح (بموجب (Wyman, Edsall, 1958)).

يُظهر منحنى معايرة β -لاكتوغلوبين الحليب عند قوى أيونية مختلفة وبين (الشكل 34.1) أن نقطة التساوي الكهربى لهذا البروتين، في pH 5.18، مستقلة عن وجود الأملاح. ولكن منحنيات المعايرة تكون حادة مع زيادة القوى الأيونية، ويشير هذا إلى الهمود الأكثر في التأثير الكهربى الراكد/الساكن بين جزيئات البروتين.



الشكل 34.1: منحنيات معايرة β -لاكتوغلوبولين الحليب عند القوى الأيونية المختلفة ω (بحسب Wyman و Edsall، 1958)

يكون البروتين في أقل ذوبانه عند نقطة التساوي الكهربى الخاصة به وأكثر نزوعاً نحو الترسيب ("ترسيب التساوي الكهربى") وسعة تبلوره أعظمية. أما لزوجة البروتينات الذوابة وقدرة تورم swelling البروتينات غير الذوابة فتكون عند حدّها الأصغري في نقطة التساوي الكهربى.

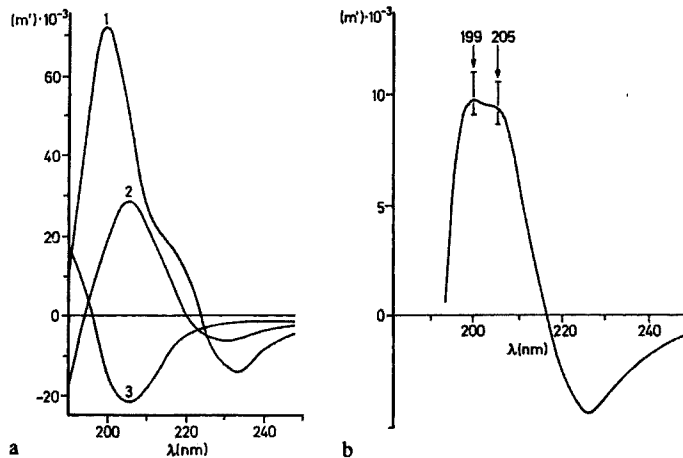
عند معرفة تركيب الحمض الأمينى لبروتين ما، يمكن تقويم نقطة التساوي الكهربى وفقاً للصيغة التالية:

$$pI = -10 \log Q_{pI} + 7.0 \quad (93.1)$$

حيث Q_{pI} مجموع انحرافات نقاط التساوي الكهربى لكل الحموض الأمينية المشاركة، عن نقطة التعادل:

$$Q_{pI} = \frac{4.2 \cdot n \text{ Asp} + 3.8m \text{ Glu}}{3.8q \text{ Arg} + 2.6r \text{ Lys} + 0.5s \text{ His}} \quad (94.1)$$

تفشل هذه المعادلة عند وجود مجموعات الحمض أو القلوي بشكل مقنّع/ملحوم.



الشكل 35.1: تأثير Cotton. a. الحلزون ألفا لعدد الليزين (1، pH 11.5-11) بنية الصحيفة البيت (2، pH 11.3-11) وتسخين أعلى من 50°م و الالتفاف العشوائى (3، pH 7-5). b. ريبونوكلياز مع 20% حلزون ألفا، بنية صحيفة بيتا و 40% ناحية ملتفة عشوائياً. (بحسب Luebke و Schroeder، Kloss؛ 1975)

2.3.4.1 النشاط الضوئي Optical Activity

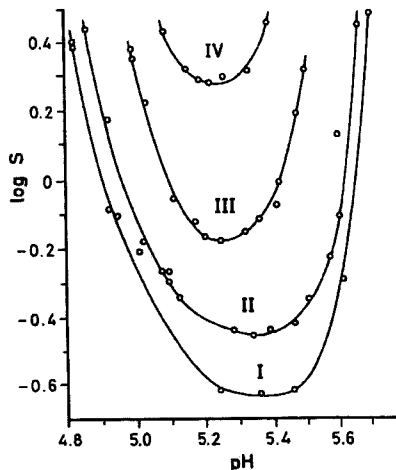
لا يعود النشاط الضوئي للبروتينات إلى عدم تناظر الحموض الأمينية فحسب، بل أيضاً إلى عدم التناظر المرآسي الناتج عن ترتيب السلسلة الببتيدية. ويمكن الحصول على المعلومات حول هيئة البروتينات من تسجيل البعثة التدويرية الضوئية/البصرية (ORD) optical rotatory dispersion أو من ازدواج اللون التدويري (Circular dichroism (CD)، خصوصاً في مجال أطوال موجات امتصاص الرابطة الببتيدية (190-200 نانومتر). يحدث تأثير Cotton في هذا المجال ويوضح المعلومات الكمية عن البنية الثانوية. فالحلزون الألفا أو البنية البيتا تعطي تأثير كوتون سالب، مع امتصاص أعظمي عند 199 و205 نانومتر على التوالي، في حين أن الهياكل الملتفة عشوائياً تزيح الامتصاص الأعظم نحو أطوال الموجات الأقصر، أي، تُعطي تأثير كوتون موجب (الشكل 35.1).

3.3.4.1 الذوبان والتميه وقدرة التورم (الانتفاخ) Solubility, Hydration and Swelling Power

يتباين ذوبان البروتين ويتأثر بعدد المجموعات القطبية وغير القطبية وترتيبها على طول الخزيء. إن البروتينات عموماً ذوابة فقط في المذيبات القطبية جداً مثل الماء والجليسرول والفورمالدهيد وثنائي ميثيل الفورماليد أو حمض الفورميك. أما في المذيب الأقل قطبية مثل الإيثانول، فنادرًا ما تذوب البروتينات على نحو ملحوظ (مثال، البرولامينات). إن ذوبان البروتينات في الماء معتمد على الباهاء وعلى تركيز الملح. ويظهر (الشكل 36.1) أشكال العلاقة هذه β -لاكتوغلوبولين (β -lactoglobulin). يزداد الذوبان، عند القوى الأيونية القليلة، مع زيادة القوة الأيونية ويُزاح الحد الأدنى للذوبان (نقطة التساوي الكهربائي من pH 5.4 إلى 5.2 pH. وسبب ذلك الإنزياح هو الارتباط التفصيلي للأنيونات مع البروتين.

وإذا تعرّض البروتين على نحو كاف لمجموعات كارهة للماء عند نقطة التساوي الكهربائي، يتكدّس بسبب نقصان التدافع الكهربائي الراكد عبر الروابط الكارهة للماء بين الجزئيات، ويحدث ترسيب (متساوي الكهربائية). ومن جهة ثانية، إذا تطوّرت التأثيرات الكارهة للماء بين الجزئيات على نحو ضعيف فقط، يبقى البروتين في المحلول حتى عند نقطة تساوي التكهرب، بسبب التميّه والتدافع التحسيمي.

وكمبدأً، للأملاح المعتدلة تأثير مضاعف على الذوبان. وفي تراكيزها القليلة تزيد الذوبان (تأثير "التذويب بالملح salting in") عبر تثبيط التأثير البروتيني - البروتيني الكهربائي الراكد (قوى الارتباط).



الشكل 36.1: ذوبان β -لاكتوغلوبولين بتأثير pH والقوة الأيونية I. 0.001، II. 0.005، III. 0.01، IV. 0.02.

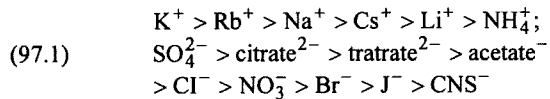
يتناسب لوغاريتم الذوبان (S) طرداً مع القوة الأيونية (μ) عند التراكيز المنخفضة (قارن الشكل 36.1):

$$\log S = k \cdot \mu \quad (95.1)$$

ينقص ذوبان البروتين (تأثير "الترسيب بالملح" salting out) عند التراكيز الملحية الكبيرة بسبب نزعة تميّه الأيون في الأملاح. وتُطبّق العلاقة التالية (S_0 : الذوبان عندما $\mu = 0$; K: ثابتة الترسيب بالملح):

$$\log S = \log S_0 - k \cdot \mu \quad (96.1)$$

يمكن ترتيب الكاتيونات والأنيونات في وجود نفس الأيون المعاكس في الترتيبين التاليين (سلسلتي Hofmeister) استناداً على تأثيرات الترسيب بالملح:



تُعدّ الأنيونات المتعددة التكافؤ أكثر فعاليةً من الأنيونات أحادية التكافؤ، في حين أنّ الكاتيونات الثنائية التكافؤ أقلّ فعاليةً من الكاتيونات أحادية التكافؤ.

بما أنّ البروتينات مواد قطبية، فإنها تُهدرت/ثُمّاه في الماء. وإنّ درجة التميّه (غرام من ماء التميّه/غرام بروتين) قابلة للتغيّر. إنها 0.22 لألبومين البيض (في سلفات الأمونيوم)، 0.06 للأديستين edestin (في سلفات الأمونيوم)، 0.8- β لكتوغلوبين و0.3 للهِموجلوبين. ويُعدّ 300 جزيء ماء تقريباً كافياً لتغطية سطح الليوزيم (حوالي 6000 \AA^2)، أي جزيء ماء واحد لكل \AA^2 . 20

يتناسب تورّم البروتينات غير الذوابة مع تميّه البروتينات الذوابة بحيث أنّ غرز الماء بين السلاسل البيبتيدية يؤدي إلى زيادة الحجم وتبدلات أخرى في الخواص الفيزيائية للبروتين. على سبيل المثال، يزداد قطر اللييفات العضلية myofibrils (قارن 1.2.12) إلى 2.5 ضعف القيمة الأصلية أثناء الشطف بـ 1.0 مول/ل من NaCl، وهذا يناسب زيادة الحجم ست مرات (قارن 5.12). ويمكن تقدير مقدار الماء المأخوذ خلال التورّم/الانتفاخ بمقدار تضاعف وزن البروتين الجاف. على سبيل المثال، يحتوي النسيج العضلي 3.5-3.6 غرام ماء لكل غرام من المادة الجافة للبروتين.

يمكن تقويم سعة احتباس الماء في البروتين بالمعادلة التالية:

$$(98.1) \quad a = f_c + 0.4f_p + 0.2f_n$$

(a: غ ماء/غ بروتين؛ f_c ، f_p ، f_n : نسبة أو كسر ثمالات الحموض الأمينية المشحونة والقطبية والمعتدلة).

4.3.4.1 تكوين الرغوة وتثبيتها Foam Formation and Foam Stabilization

تعمل البروتينات في عدد من الأغذية كمكوّنات للرغوة ومكوّنات مثبتة لها، على سبيل المثال، في السلع المخبوزة والحلويات والحلوى النسي تقدم بأحر الوجبة والبيرة. ويتغير هذا من بروتين لآخر. فألبومين المصل يرغو جيداً، أمّا ألبومين البيض فلا. ويُمكن خلط البروتين مثل بياض البيض أن تكون مناسبة جداً على نحو خاص (قارن 2.2.4.11). ففي تلك الحالة، تُسهّل الغلوبولينات تكوين الرغوة. إنّ الأفوموسين ovomocin يثبّت الرغوة، أمّا ألبومين البيض والكونالبيومين (الجزء اللامتبلور من آح البيض) فتسمح بتثبيتها عبر التخثر الحراري.

إنّ الرغوات مبعثرات للغازات في السوائل. وتقوم البروتينات بالتثبيت عبر تكوين أفلام مرنة ومتماسكة حول فقاعات الغاز. ويُتمزّ البروتين، أثناء حشره، بين السطوح خلال المساحات الكارهة للماء؛ ويُتبع هذا بعدم الطي جزئياً (تمسّخ السطح). وإنّ نقصان التوتر السطحي الحاصل عبر امتزاز البروتين يسهّل تكوين سطوح بينية جديدة وفقاعات غاز إضافية.

وترابط البروتينات، غير المطوية جزئياً، أثناء تكوين أفلام الثبات. مقدار ما يكون إنتشار جزيء البروتين بين السطوح سريعاً وسهولة تَمَسُّخه أكثر، تكون قدرته على تكوين الرغوة foam أكثر. وتعتمد هذه القيم بدورها على الكتلة الجزيئية وكره الماء عند السطح وعلى ثبات الهية. تنحصر الرغوات بسبب نمو فقاعات الغاز الضخمة على حساب الفقاعات الأصغر (عدم تجانس). تُعكس الأفلام البروتينية عدم التجانس هذا. وهذا يوضِّح اعتماد ثبات الرغوة على قوة الفلم البروتيني وناذيته للغازات. وتعتمد قوة الفلم على مقدار البروتين المُتمزِّق وقدره الجزيئات المُتمزِّقة على الترابط. إنَّ تَمَسُّخ السطح يطلق عموماً سلاسل جانبية للحمض الأميني إضافية يمكنها أن تدخل في التآثرات بين الجزيئات. وكلما كان الارتباط المتصالب أقوى كان الفلم أكثر ثباتاً. وينبغي أن تكون pH الجملة في مجال نقاط تساوي التكهرب للبروتينات المشاركة في تكوين الفلم لأن أصغر محصلة ممكنة للشحنة تعزِّز الترابط.

والخلاصة هي أنَّ البروتين المثالي لتكوين الرغوة وتثبيتها يتميِّز بانخفاض الوزن الجزيئي وكرهية الماء الكبيرة عند السطح، والذوبان الجيد وصغر محصلة الشحنة. بمصطلحات pH الغذاء وسهولة قابلية المُسَخ.

تتخرَّب الرغوات بالشحوم والمذيبات العضوية مثل الكحولات الكبيرة، التي تزيح البروتينات من سطح الفقاعات الغازية، بسبب كراهيتها للماء، بدون أن تكون قادرة على تكوين أفلام ثابتة بحدِّ ذاتها. على سبيل المثال، يمنع مُح البيض اندفاع (تفجر) بياض البيض، حتى بالتراكيز القليل منه. ويُعزى هذا إلى اختلال ترابط البروتين عبر الليثيينات.

يمكن تحسين خصائص البروتينات المكوِّنة للرغوة والمُثَبِّتة لها عبر التحوير الكيميائي والفيزيائي. هكذا، تؤدي الحلمهة الإنزيمية الجزيئية إلى جزيئات أصغر وأسرع انتشاراً وأفضل ذوباناً، وإطلاق المجموعات الكارهة للماء. أمَّا المساوي فهي عموماً الثبات الأقل للفلم ونقصان قابلية التخرُّب الحراري. ويمكن تحسين الخصائص أيضاً عبر إدخال مجموعات مشحونة أو معتدلة (قارن 2.6.4.1). وعبر المسخ الحراري الجزئي (مثال، لبروتينات مصّل الحليب). ويُختبر الآن إضافة البروتينات القلوية القوية (مثال، الكلوبيينات clupeines)، التي تزيد ترابط البروتين في الأفلام على ما يبدو وتسمح بإرغاء الجمل/المجموعات الدهنية.

5.3.4.1 تكوين الهلامة Gel Formation

تُعَدُّ الهلامات جُملاً مبعثرة لمكوِّنين على الأقل، يكون فيه الطور المبعثر في الأشكال الشفافة شبكةً متماسكة. وتتميِّز الهلامات بنقصان السيولة وقابلية التشوُّه المرن. توضع الهلامات بين المحاليل، التي تسود فيها قوى التدافع بين الجزيئات وطور التبعثر، وترتسَّب، حيث تسود التآثرات القوية بين الجزيئات. وتُفرِّق بين نمطين من الهلامات، الشبكات البلمرية *polymeric network* والمبعثرات المتكدسة *aggregated dispersions*، على الرغم من وجود الأشكال الوسط بينهما.

الأمثلة على الشبكات البلمرية هي الهلامات المكوِّنة عبر الهلام gelatin (راجع 1.3.2.3.12) وعديدات السكريد مثل الأغاروز (راجع 2.1.4.4.4) والكاراجينان (2.3.4.4.4). يحصل تكوين شبكة ثلاثية الأبعاد عبر تكدُّس الجزيئات الليفية غير المُرتَّبة خلال البنى المرَّبة جزئياً، مثال، أثناء تكوين الحلزونات المضاعفة/المزدوجة (قارن 2.3.4.4.4 والشكل 14.4 والشكل 21.12). أمَّا مُميِّزات الهلامات من هذا النمط فهي التركيز البلمري المنخفض (~1%) والشفافية والملمس الناعم. يُحدث تكوين الهلامة عبر إرساء باهء محدَّدة، وبإضافة أيونات معيَّنة، أو عبر التسخين/التبريد. ولما كان التكدُّس يحدث غالباً عبر الروابط الهيدروجينية بين الجزيئات التي تنكسر بسهولة عند تسخينها، فإن الشبكات البلمرية عكوسة حرارياً، أي، تتكون الهلامات عندما يبرُد المحلول وتصحَّر ثانيةً عند تسخينه.

تُعَدُّ الهلامات المتكونة من البروتينات الكروية بعد التسخين والتَمَسُّخ أمثلة عن المبعثرات المتكدسة. يؤدي عدم الطيِّ

الحراري للبروتين إلى إطلاق السلاسل الجانبية للحمض الأميني التي قد تدخل في التآثرات بين الجزئيات. فيحدث الترابط التالي أثناء تكون الكُداسات الكروية الصغيرة التي تتولّف في طيفان خطيّة يؤدي تأثرها إلى تكوين الشبكة الهلامية. ويلزم تركيز بروتيني كبير نسبياً (5-10%) قبل تكوّن الهلامة في غط التكُدس غير المرُتب. وينبغي أيضاً أن تكون سرعة التكُدس أبطأ من سرعة عدم الطيّ unfolding، وإلا تكوّنت هلامات خشنة أو غير بنيوية، مثل ما يحدث في باحة نقطة التساوي التكهرب. ويبدو أن درجة التمسُّخ الضرورية لبدء التكُدس تعتمد على البروتين. وتسود الروابط الكارهة للماء بين الجزئيات لأن التمسُّخ الجزئي يُطلق مجموعات كارهة للماء على نحو أوّلي، ويؤدي هذا إلى مظهر لدين حرارياً (غير عكوس حرارياً) لهذا النمط من الهلامة، على نقيض نمط الهلامة العكوس حرارياً الثابت عبر روابط الهيدروجين. لانتسُّع الهلامات اللدنية حرارياً thermoplastic عند تسخينها، ولكن يمكن أن تلين أو تكتمش. إضافةً للروابط الكارهة للماء، فإنّ الروابط ثنائية السلفيد المتكوّنة من إطلاق مجموعات الثيول تساهم في الارتباط المتصالب، مثل ما تفعله الروابط الأيونية بين الجزئيات، البروتينية مختلفة نقاط تساوي التكهرب في الجُمْل المتغايرة (مثال، بياض البيض).

يمكن تحسين تكوين الهلامة بإضافة الملح. وإن الزيادة المتوسطة في القوة الأيونية تزيد التآثر بين الجزئيات الكهربية المشحونة أو كُداسات الجزئيات خلال درع مشحونة دون حدوث الترسُّب. مثال ذلك هو التخشّر الحراري لروّب فول الصويا (التوفو)، قارن (3.2.1.3.16) الذي يُعزّز بأيونات الكالسيوم.

6.3.4.1 التأثير الاستحلابي Emulsifying Effect

المستحلبات هي جُمْل مبعثرة من سائل قابل للاستحلاب أو أكثر. يمكن تثبيتها بالمرَكبات المستحلبة التي تكوّن أفلاماً بين السطوح فتمنع الأطوار المبعثرة من أن تطفو معاً (15.8). تستطيع البروتينات تثبيت المستحلبات زيت/ماء مثل الحليب (قارن 3.2.1.10) بسبب طبيعتها متقابلة الزُمر. فهذه الخاصّة جعلت لها استخداماً واسع النطاق في إنتاج المستحضرات الغذائية.

يُعدّ امتزاز البروتين لقطرة الزيت بين السطوح مُحبّباً من ناحية الديناميكا الحرارية لأنّ ثَمالات الحمض الأميني الكارهة للماء تستطيع الإفلات من شبكة جسور/روابط الهيدروجين لجزئيات الماء المحيطة. إضافةً أنّ تماس البروتين مع قطرة الزيت يؤدي إلى إزاحة جزئيات الماء من النواحي الكارهة للماء للطبقة الحدودية بين الزيت والماء. لهذا، تعتمد ملاءمة البروتين كمستحلب على سرعة انتشاره بين السطوح وعلى قابلية تشويه هيئته بتأثير التوتر بين السطوح (التمسُّخ السطحي). وتعدّ سرعة الانتشار على درجة الحرارة والوزن الجزيئي، والذي يتأثر هذا بدوره pH والقوة الأيونية. تعتمد الامتزازية على تعرض المجموعات المسترطبة hydrophilic والكارهة للماء وبالتالي على شاكلة الحمض الأميني، وعلى pH وقوة الأيون ودرجة الحرارة. أمّا ثبات الهيئة، فيعتمد على تركيب الحمض الأميني والوزن الجزيئي والروابط ثنائية السلفيد داخل الجزئي. لهذا، فالبروتين ذو الجودة المثالية كمُستحلب لمستحلب الزيت في الماء يُحبّد أن يمتلك وزناً جزيئياً منخفضاً نسبياً وتركيباً متوازناً للحمض الأميني بالنسبة للثَمالات المشحونة، القطبية وغير القطبية، وأن يكون ذوبانه في الماء جيداً، وأن تكون كراهيته للماء عند السطح متطورة جيداً وله هيئة ثابتة نسبياً. إنّ جزيء الكازين بيتا يلبي هذه المتطلبات بسبب قلة البنى الثانوية الراسخة وعدم وجود الارتباطات المتصالبة، لإفتقاد المجموعات SH (قارن 1.1.2.1.10). ومُتمزّ "الذيل" اللاقطبي لهذا الجزئي المرن عبر طور الزيت للطبقة الحدودية/الفاصلة و"الرأس" القطبي، الذي يبرُز في الوسط المائي، ويمنع الالتحام.

يُمكن تحسين السعة الذوبانية والاستحلابية لبعض البروتينات عبر الحلمهة الإنزيمية المحدودة.

4.4.1 التفاعلات الكيميائية Chemical Reactions

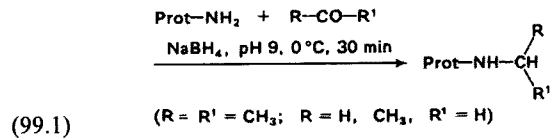
يُعدّ التحوير الكيميائي للبروتين ذا أهمية لعدد من الأسباب. إنه يوفر مشتقات مناسبة للتحليل تتابع الأحماض، ويستعرف المجموعات التفاعلية في المقرات النشطة التحفيزية لإنزيم ما، ويُمكن من ارتباط البروتين بحامل (تثبيت البروتين) ما يُقدّم تبدلات في خواص البروتين، تُعدّ هامة في تصنيع الأغذية وعلى النقيض من الحموض الأمينية وباستثناء عدد قليل نسبياً من المجموعات الوظيفية على الحموض الأمينية المطرافية، تتوافر المجموعات الوظيفية على السلاسل الجانبية للبروتين فقط، للتفاعلات الكيميائية.

1.4.4.1 ثمالة الليزين Lysine Residue

يمكن تقسيم التفاعلات التي تكتنف ثمالة الليزين إلى عدة مجموعات، (a) التفاعلات المؤدية إلى مشتقات مشحونة إيجاباً، (b) التفاعلات المؤدية للشحنة الموجبة، (c) الاشتقاقات التي تُدخل شحنة سالبة، و (d) التفاعلات العكوسة. وتُعدّ الأخيرة ذات أهمية خاصة.

1.1.4.4.1 Reactions Which Retain the Positive Charge التفاعلات التي تستبقي الشحنة الموجبة

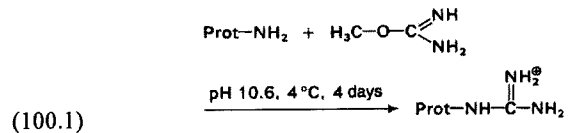
يمكن أكللة المجموعات الأمينية الحرة لليزين بالألدهيدات والكيونات، مع خطوة اختزال متوافقة:



يمكن الحصول على مشتق ثنائي الميثيل [Port-N(CH₃)₂] بواسطة الفورمالدهيد (R = R₁ = H) (قارن 2.2.4.2.1).

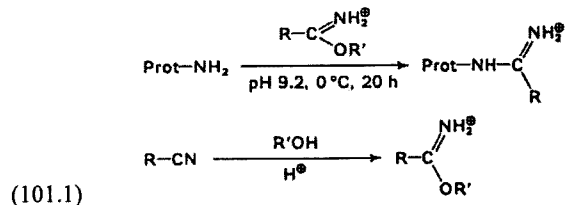
يمكن إضافة الغوانيديين باستعمال أورثو ميثيل إيزو يوريا (O-methylisourea) كمتفاعل. وتتفاعل مجموعات الأمينو الألفا

بسرعة أقل بكثير من مجموعات الأمينو-ε:



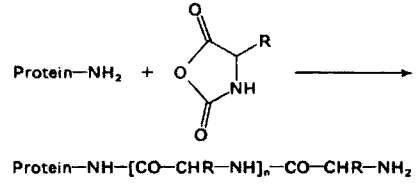
يستخدم هذا التفاعل تحليلاً لمقايضة مقدار مجموعات الأمينو-ε المتوافرة بيولوجياً ولقياس قابلية هضم البروتين.

يمكن الاشتقاق أيضاً بواسطة استرات الإيميدو imido esters. يُتاح هذا المتفاعل سريعاً من النتريلات المناسبة:



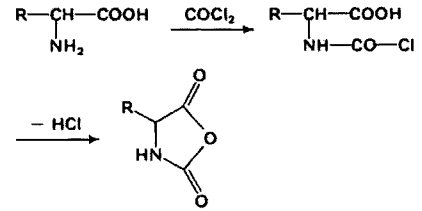
يمكن ربط البروتينات تصلياً باستخدام إستر إيميدو ثنائي الوظيفة (قارن 10.4.4.1).

إنّ معاملة ثمالة الحمض الأميني بالكربوكسي أمهيدريد يعطي ناتج تفاعل متعدّد التكتّف:



(102.1)

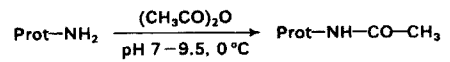
تعتمد القيمة n على شروط التفاعل. ويُتاح الكربوكسي أميدريد سريعاً خلال تأثير الحمض الأميني مع الفوسجين:



(103.1)

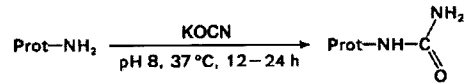
2.1.4.4.1 Reactions Resulting in a Loss of Positive Charge

يتفاعل أميدريد الأستيك مع ثمالات الليزين والسيستئين والهستيدين والثريونين والتروزين. وإن المعاملة اللاحقة للبروتين بالهيدروكسيلامين (1 مولار، 2 ساعة، pH 9، 0°C) يترك مجموعات الأمينو المؤسلة سليمة، فقط:



(104.1)

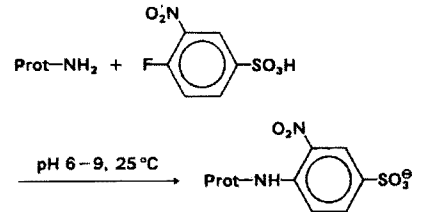
إن إضافة الكربامويل carbamylation بواسطة السيانات تهاجم مجموعات الأمينو الألفا والأمينو-ε وثمالات السيستئين والتروزين. لكن مشتقاتها عكوسة ضمن الشروط القلوية:



(105.1)

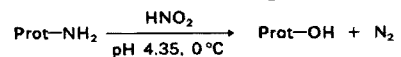
اتضحت الأريلة arylation بواسطة 1-فلورو-2،4-ثنائي نثروبنزين (كاشف سانغر؛ FDNB) وثلاثي نثروبنزين حمض السلفونيك في المقطع 2.2.4.2.1. ويتفاعل FDNB أيضاً مع السيستئين والهستيدين والتروزين.

ويُعدّ 4-فلورو-3-نثروبنزين حمض السلفونيك، المتفاعل ذو الذوبان الجيد في الماء، هاماً أيضاً لاشتقاق البروتينات:



(106.1)

يمكن إنجاز نزع الأمين بمحضر النيتروز:

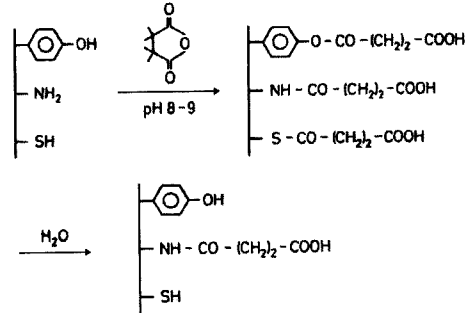


(107.1)

يكتنف هذا التفاعل المجموعات الأمينية الألفا وε وثمالات التريبتوفان والتروزين والسيستئين والميثيونين.

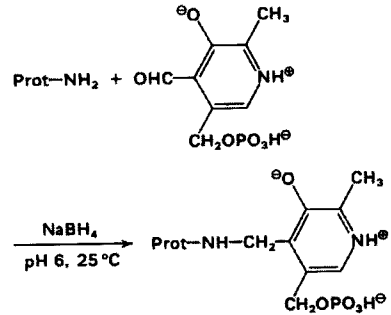
3.1.4.4.1 Reactions Resulting in a Negative Charge التفاعلات المؤدية إلى الشحنة السالبة

aclylation إن الأسيلة بواسطة أنهيدريدات الحمض ثنائي الكربوكسيل، مثل أنهيدريد حمض السكسينيك، يُدخل مجموعة كربوكسيل في البروتين:



(108.1)

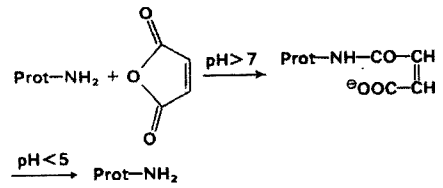
ويمكن إدخال مجموعة حمضية متألفة عبر تآثر البروتين مع فسفات البيريدوكسال متبوعاً باختزال قاعدة *Shiff* الوسطى:



(109.1)

4.1.4.4.1 Reversible Reactions التفاعلات العكوسة

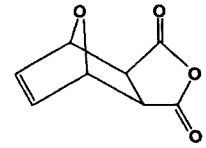
يُحصل على المشتقات الـ N-ماليل للبروتينات في pH قلوية عبر التفاعل مع أنهيدريد حمض المالميك. ويُشطر الناتج المؤسيل عند pH > 5، مُجدداً البروتين:



(110.1)

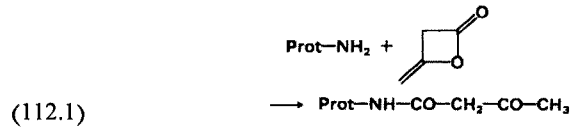
إن عمر النصف (τ) لـ N-ε-ماليل الليزين هو 11 ساعة عند pH 3.5 ودرجة الحرارة 37°م. ويلاحظ التشطّر الأسرع كثيراً مع المشتق 2-ميثيل - ماليل ($\tau > 3$ دقائق عند pH 3.5 و 20°م) والمشتق 3,3,2,2-رباعي فلورو-سكسينيل (τ قليل جداً عند pH 9.5 والحرارة 0°م). يرتبط السيستين مع أنهيدريد المالميك عبر تفاعل إضافة. ويُعدّ المشتق S-سكسينيل ثابتاً تماماً. ويمكن تحنّب هذا التفاعل الجانبي عند إجراء اشتقاق البروتين بأنهيدريد الحمض المقرون ظاهرياً *exo-cis-3,6-end-oxo-1,2,3,6-*

:tetrahydrophthalic acid anhydride



(111.1)

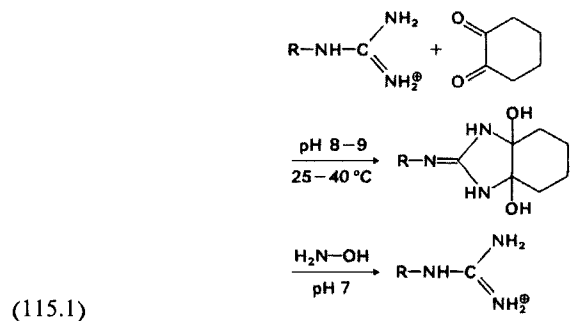
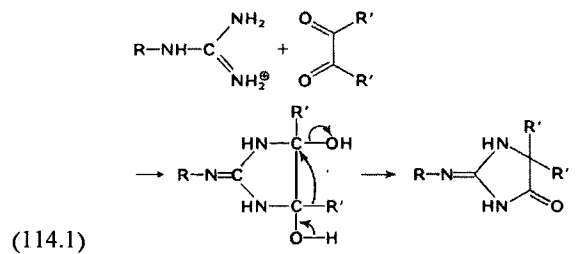
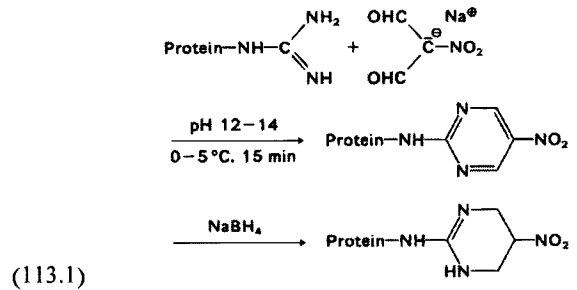
وبالنسبة لـ ϵ -N-الليزين المؤسطل، يكون $\tau = 4-5$ ساعات عند pH 3 والحرارة 25°م. يُحصل على مشتقات الأسيو أسييل بواسطة ثنائي الكيتون:



يحدث هذا النمط من التفاعل أيضاً مع ثمالات السيستين والتيروزين. وتُشطر مجموعة الأسيل من التيروزين سريعاً عند pH 9.5. ومن الممكن الإطلاق الكامل للبروتين من شكله المُشتقّ بالمعاملة مع الفينيل هيدرازين أو الهيدروكسيلاмин عند pH 7.

2.4.4.1 ثمالة الأرجينين Arginine Residue

تتفاعل ثمالة الأرجينين في البروتينات مع المركبات ثنائية الكربونيل الألفا أو البيتا لتكوّن مشتقات حلقيّة:

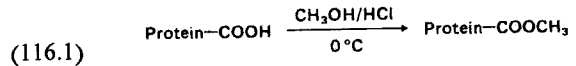


يتمصّ مشتق التروبيريميدين عند الموجة 335 نانومتر. ولا تُشطر رابطة الأرجينيل لهذا المشتقّ بالتريسين ولكنها تُشطر في

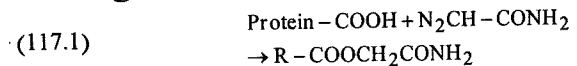
شكلها رباعي الهيدرو tetrahydro، الحاصل من الاختزال بواسطة NaBH_4 (قارن الصيغة 113.1). ويُحصل على مشتق إيمينوإيميدازوليديون من التفاعل مع البنزويل بعد إعادة ترتيب حمض البنزويليك (قارن الصيغة 114.1). يُعدّ تفاعل ثمالة الأرجينين مع 2,1-سيكلوهكزان ديون انتقائياً جداً ويجري ضمن شروط خفيفة. ويمكن تجديد ثمالة الأرجينين ثانيةً بواسطة الهيدروكسيلامين (قارن الصيغة 115.1).

3.4.4.1 ثمالات حمض الغلوتاميك وحمض الأسبارتيك Glutamic and Aspartic Acid Residues

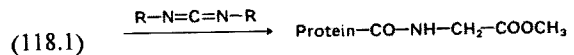
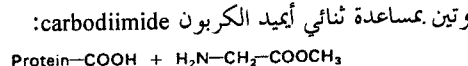
تؤسّر ثمالات هذين الحمضين الأمينيين عادةً بهيدروكلوريد الميثانوليك methanolic HCL. وقد يكون ثمة تفاعلات جانبية، مثل الانحلال الميثانولي لمشتقات الأميد أو هجرة لـ O,N-أسيل في ثمالات السيرين أو التريونين:



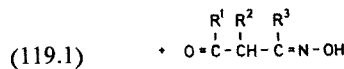
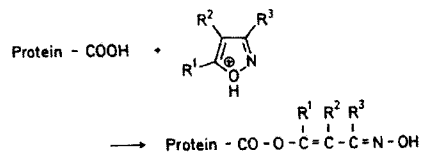
يتفاعل الديازو أستياميد مع مجموعة كربوكسيل ومع ثمالة السيستين أيضاً:



ويمكن لاسترات الحمض الأميني أو المركبات المشابهة أليفة النوى nucleophilic أن ترتبط بمجموعة كربوكسيل من البروتين بمساعدة ثنائي أميد الكربون carbodiimide:

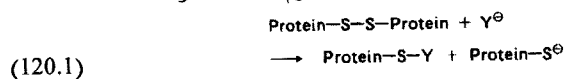


يمكن أيضاً إضافة الأميد عبر تنشيط مجموعة الكربوكسيل بواسطة ملح إيزوأوكسازوليوم (كاشف Wood-ward) إلى إسترالإينول وتحويله بالأمين:

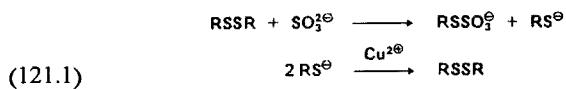


4.4.4.1 ثمالة السيستين (راجع أيضاً المقطع 5.3.4.2.1) (cf. also Section 1.2.4.3.5) Cystine Residue

يمكن شطر السيستين عبر الهجوم الأليف للنواة:

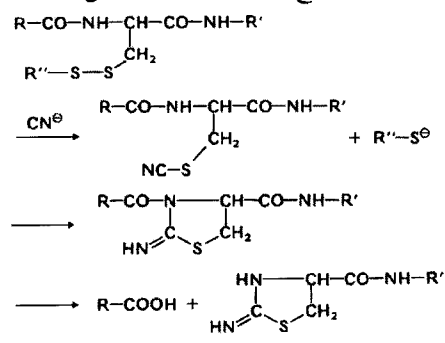


تتناقص التفاعلية الأليفة للنواة للكواشف بحسب السلسلة: الهيدريد < الأرسينات والفسفيت < الألكانثيول < أمينو الكانثيول < الثيوفينول والسيانيد < السلفيت < OH^- < بارانتروفينول < ثيوسلفات < ثيوسينات. وقد جرى تغطية الشطر بواسطة بوروهيدريد الصوديوم وبوساطة الثيولات في المقطع 5.3.4.2.1. إن إكمال التشطرّ بوساطة السلفيت يتطلّب وجود العوامل المؤكسدة (مثال، Cu^{2+}) وأن تكون pH أكبر من 7:



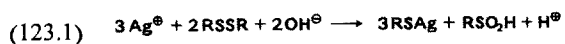
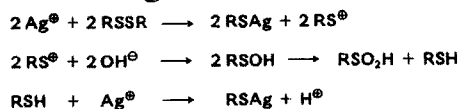
يُعدّ المشتق S-سلفو الناتج ثابت تماماً في الأوساط المعتدلة والحمضية وذواب في الماء إلى حد ما. ويمكن إزالة المجموعة S-سلفو بزيادة كاشف الثيول.

ويُعدّ شطر ثمالات السيستين بالسيانيدات (النتريلات) ذا أهمية لأن الثيوسيانات المتكوّنة في التفاعل تتحلّقن إلى مشتق 2-إيمينوثيازوليدين مع إنشطار الرابط N-أسيل:

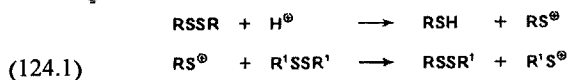


ويمكن استخدام التفاعل من أجل الشطر الإنتقائي للسلاسل الببتيدية. ففي البدء، تُختزل كل الجسور ثنائية السلفيد بواسطة ثنائي ثيوثيريتول ومن ثم تُحوّل إلى مزيج ثنائيات السلفيد عبر التفاعل مع حمض 5,5'-ثنائي ثيو - ثنائي (2-نترو- بنزوثريك). ثم تُشطر ثنائيات السلفيد هذه بواسطة السيانيد عند pH 7.

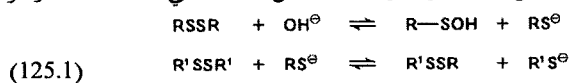
يحدث التشطّر أليف الالكترونات مع أيون Ag^+ و Hg^+ أو Hg^{2+} كما يلي:



إنّ التشطّر الأليف الالكترونات بواسطة البروتون H^+ ممكن فقط في الحموض القوية (مثال، 10مول/ل HCl). ويمكن لكاتيون السلفينيوم الذي يتكوّن أن يحفّز تفاعل تبادل ثنائي السلفيد:



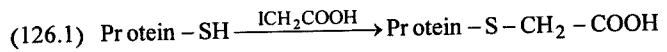
المحاليل المعتدلة والقلوية فإن تفاعل تبادل ثنائي السلفيد يتحفّز بواسطة أنيون الثيولات:



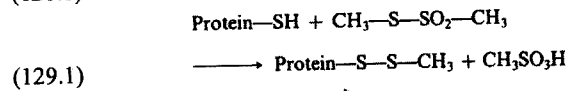
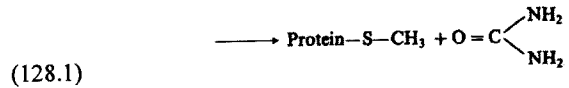
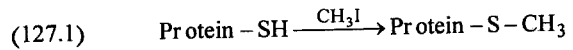
5.4.4.1 ثمالة السيستين (راجع أيضاً المقطع 5.3.4.2.1) (5.3.4.3.5) Cysteine Residue (cf. also Section 1.2.4.3.5)

هناك عدد من عوامل الألكلة تعطي مشتقات ثابتة ضمن شروط للحلمهة الحمضية للبروتينات. فالتفاعل مع الإيثيلين إيمين الذي يعطي مشتق S-أمينو إيثيل وبالتالي، وموضع ارتباط إضافي في البروتين من أجل الحلمهة بالتريسين، جرى ذكره في

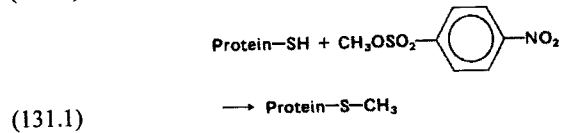
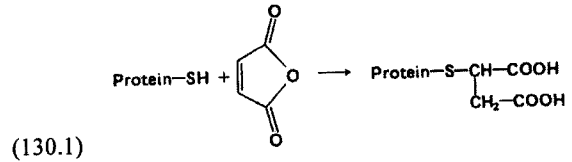
المقطع 3.1.4.1 ويستطيع حمض اليودوأسيستيك أن يتفاعل مع ثملات السيستين والميثيونين والليزين والهستيدين اعتماداً على pH:



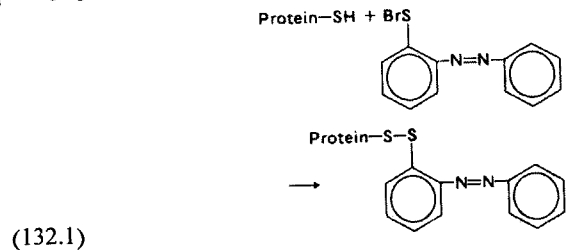
ومن الممكن إدخال مجموعات الميثيل بواسطة يوديد الميثيل أو الميثيل إيزويوريا، وإدخال مجموعات الميثيل ثيو methylthio بواسطة ميثيل ثيوسلفونيل ميثان:



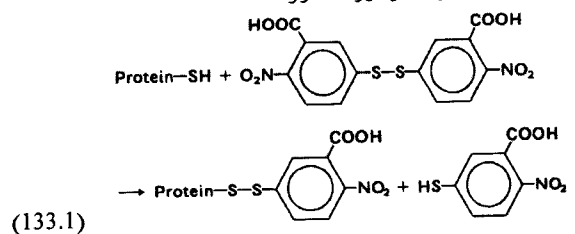
يُعدُّ أنهيدريد حمض المالبيك والميثيل-بارا-نترو-بنزين سلفونات أيضاً عوامل مؤلثة:



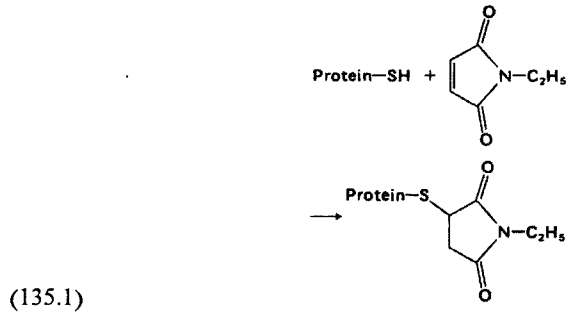
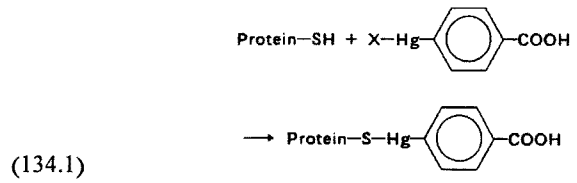
تُمة عدد من الكواشف تُمكن من قياس المحتوى من مجموعة الثيول بقياس الطيف الضوئي. وإن معامل الامتصاص المولي، ϵ ، للمشتق آزوبنزين-2-سلفينيل بروميد، ϵ_{353} هو 16,700 مولار⁻¹ سم⁻¹ عند pH 1:



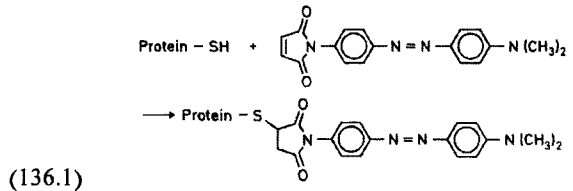
وللمشتق حمض 5,5'-ثنائي ثيو-ثنائي (2-نتروبنزويك) معامل امتصاص مولي أقل نوعاً ما ϵ_{412} هو 13,600 عند pH 8 بالنسبة لناجحه الأيون ثيونترو بنزوات:



وللمشتق بارا-هيدروكسي ميركوري بنزوات ϵ_{250} يساوي 7500 عند pH 7، في حين أن للمشتق N-إيثيل مالبيك إيميد ϵ_{300} هو 620 عند pH 7:

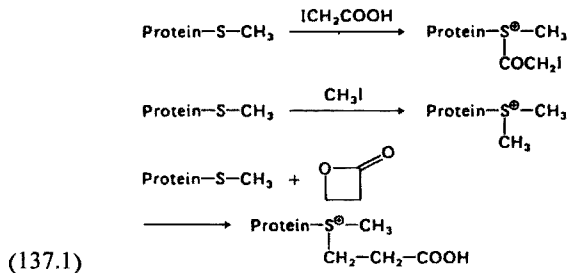


يُعدّ إيميد-حمض-N-ثنائي ميثيل أمينو آزوبنزين مالبيك (DABMA) N-dimethylaminoazobenzenemaleic acid imide مناسباً على نحو خاص للعزل النوعي للببتيدات المحتوية السيستئين ذات الحساسية الكبيرة:



6.4.4.1 مثالة الميثيونين Methionine Residue

تتأكسد ثمالات الميثيونين إلى سلفوكسيدات بواسطة بيروكسيد الهيدروجين. ويمكن اختزال السلفوكسيد، وتجدد الميثيونين، باستخدام زيادة من كاشف الثيول (قارن 6.3.4.2.1). وإن حموض الألفا هالوجين كاربوكسيليك α -Halogen carboxylic acids والبرويولاكتون البيتا وهالوجينيدات الألكيل تحوّل الميثيونين إلى مشتقات السلفونيوم، التي يمكن تجديده الميثيونين منها في وسط قلوي بواسطة زيادة من كاشف الثيول:

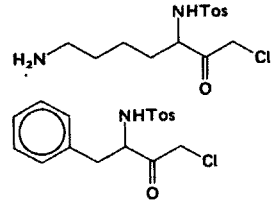


لقد جرى توضيح مخطط التفاعل مع بروميد السيانوجين (BrCN)، الذي يشطر الرابط الببتيدي على جانب الكربوكسيل من جزئ الميثيونين، في المقطع 3.1.4.1.

7.4.4.1 مثالة الهيستيدين Histidine Residue

من الممكن إجراء التحويل الانتقائي لثمالات الهيستيدين الموجودة على المقرات النشطة من إنزيمات بروتيناز السيرين. لأنّ

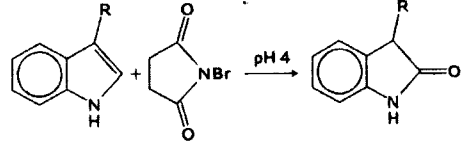
مضاهئات الركازة، مثل كيتونات الميثيل المهلجنة تزيل فعالية مثل هذه الإنزيمات (على سبيل المثال، فإن 1-كلورو-3-توزيلاأميدو-7-أمينوهبتان-2-أون يزيل نشاط التريسين والـ 1-كلورو-3-توزيل أميدو-4-فينيل بوتان-2-أون يزيل نشاط الكيموتريسين) عبر الألكلة -N لثمالة الهيستيدين:



(138.1)

8.4.4.1 ثمالة التريبتوفان Tryptophan Residue

إن الـ N-بروموسكسين إيميد يؤكسد السلسلة الجانبية للتريبتوفان والتروزين والهيستيدين والسيستين:

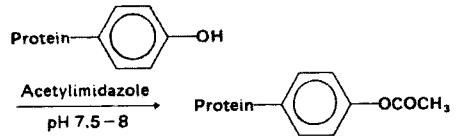


(139.1)

ويستخدم التفاعل من أجل التشطُّر الإنتقائي للسلاسل الببتيدية ولتحديد التريبتوفان بمقياس الطيف الضوئي.

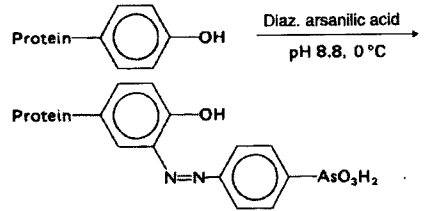
9.4.4.1 ثمالة التروزين Tyrosine Residue

تحدث الأسيلة acylation الإنتقائية للتروزين بوساطة الأسيتيل إيميدازول ككاشف:



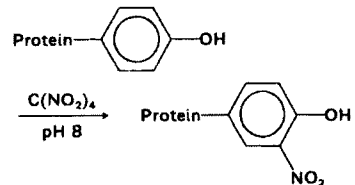
(140.1)

ويتفاعل حمض الأرسانيك المدياز diazotized مع التروزين والهيستيدين والليزين والتريبتوفان والأرجينين:



(141.1)

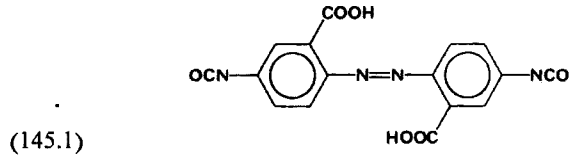
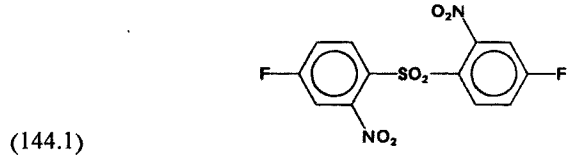
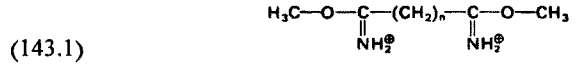
يُدخل رباعي نتروالميثان مجموعة نترو في الموضع أورثو:



(142.1)

10.4.4.1 الكواشف ثنائية الوظيفة Bifunctional Reagents

تُمكن الكواشف ثنائية الوظيفة من الارتباط المتصالب داخل الجزيء وبين الجزيئات في البروتينات. والأمثلة هي مشتقات الإيميدو إيستر، الفلوروتروبنزين، ومشتقات الإيزوسيانات وإيميدات حمض المالبيك:



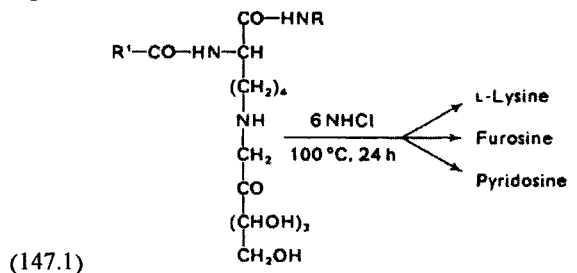
11.4.4.1 التفاعلات المكتسفة في تصنيع الأغذية Reactions Involved in Food Processing

تعتمد طبيعة التبدلات الكيميائية المحرّضة في البروتينات عبر تصنيع الأغذية، ومداهها، على عدد من المتغيرات، على سبيل المثال، تركيب الغذاء وشروط اعداده، مثل درجة الحرارة و pH أو وجود الأكسجين. وقد تنقص القيمة البيولوجية للبروتينات كنتيجة لهذه التفاعلات:

- تحوّل الحموض الأمينية الأساسية
- تحوّل الحموض الأمينية الأساسية إلى مشتقات غير قابلة للاستقلاب
- نقص قابلية هضم البروتين كنتيجة للارتباط المتصالب داخل السلسلة أو بين السلاسل.

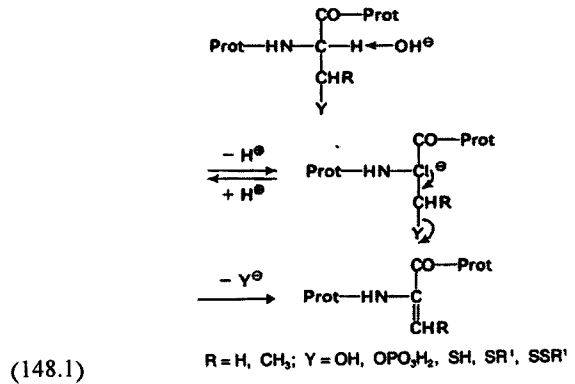
ومن الممكن تكوين نواتج تدرّك سامة. وإنّ التقوم التغذوي/الفيزيولوجي والسّمّي للتبدلات الحاصلة عبر تصنيع الأغذية يُعدّ موضوعاً خلافياً وذا آراء متعاكسة.

يسود تفاعل *Maillard* للمجموعة الأمينية ε في وجود السكاكر المختزلة، على سبيل المثال، اللاكتوز أو الغلوكوز، الذي يعطي الرابط البروتيني ε-N-دي أوكسي لاكتولوزيل-1-ليسين أو ε-N-ديوكسي فركتوزيل-1-ليزين، على التوالي. ولا يتوافر الليزين بيولوجياً في هذه الأشكال. وإنّ الحلمهة الحمضية لمثل منتجات التفاعل الأولي هذا تعطي الليزين ونواتج التدرّك الفوروزين *furosine* والبيريدوزين *pyridosine* بنسب ثابتة (راجع 4.4.2.4):

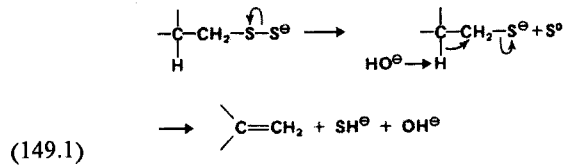


يستطيع السكر غير المختزل (مثال، السكروز) أيضاً أن يسبب فقد الليزين عندما تكون شروط حلمهة السكر محيّدة. يحدث فقد الليزين والسيستين والسيرين والثريونين والأرجينين المتوافرة وبعض الحموض الأمينية الأخرى، عند قيم pH الأكبر. وإن حلامات hydrolysates البروتينات المعاملة بالقلوي عادةً ما تحتوي بعض المركبات غير الإعتيادية، مثل الأورنيثين والأمينوآلانين البيتا والليزينوآلانين والأورنيثيوآلانين واللانثيونين والميثيل الأنتيونين والألوإيزولوسين D، وغيره من الحموض الأمينية الميمنة D.

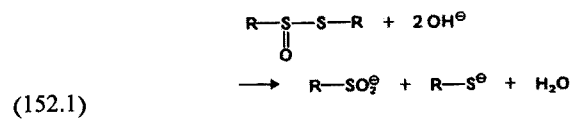
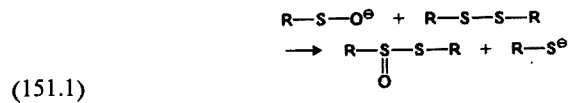
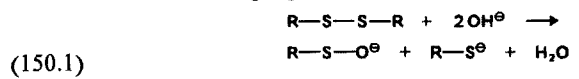
يستند تكوين هذه المركبات على التفاعلات التالية: الإزالة 2,1- في حالة الحموض الأمينية الهيدروكسيلية والحموض الأمينية الثيولية التي تنتج حمض-2-أمينو أكرليك (ديهيدروآلانين) أو حمض-2-أمينو كروتونيك (حمض ديهيدرو أمينو بوتريك):



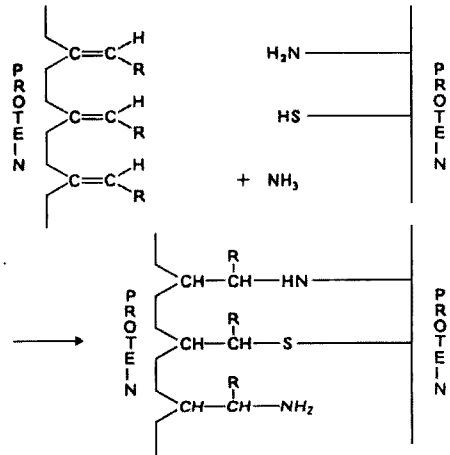
وفي حالة السيستين، يمكن للثيول سيستين المزال أن يُكوّن ثمالة ديهيدروآلانين ثانوية:



وعلى نحو بديل، يمكن أن يحدث تشطّر الرابط ثنائي السلفيد عبر الهجوم أليف النواة على الكبريت، معطياً ثمالة ديهيدرو آلانين خلال المركبات الوسطية الثيول والسلفينات sulfinate:



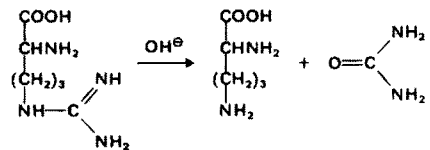
ويحدث الارتباط المتصالب داخل السلسلة وبين السلاسل في البروتينات في تفاعلات ديهيدرو آلانين المكتنفة على إضافات الأمينات والثيولات. وقد يتفاعل الأمونيا عبر تفاعل إضافي:



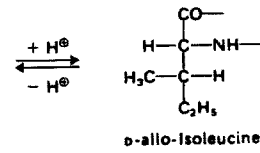
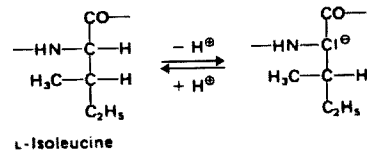
الجدول 29.1: تكوين الحموض الأمينية غير الاعتيادية عبر المعاملة القلوية للبروتين

الاسم	الصيغة
3-N ⁶ -Lysinoalanine (R = H)	COOH COOH CHNH ₂ CHNH ₂
3-N ⁶ -Lysino-3-methyl- alanine (R = CH ₃)	CHR—NH—(CH ₂) ₄
3-N ⁵ -Ornithinoalanine (R = H)	COOH COOH CHNH ₂ CHNH ₂
3-N ⁵ -Ornithino-3- methylalanine (R = CH ₃)	CHR—NH—(CH ₂) ₃
Lanthionine (R = H)	COOH COOH CHNH ₂ CHNH ₂
3-Methylanthionine (R = CH ₃)	CHR—S—CH ₂
3-Aminoalanine (R = H)	COOH
2,3-Diamino butyric acid (R = CH ₃)	CHNH ₂ CHRNH ₂

تعطي الحلمهة لمثل هذا البروتين المرتبط تصالبياً الحموض الأمينية غير الاعتيادية البارزة في (الجدول 29.1). ويتكون الأورنيثين أثناء تشطّر الأرجينين (الصيغة 154.1):

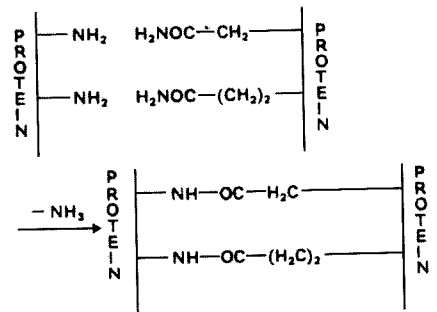


يحصل تكوين الحموض الأمينية الميمّنة D عبر فصل بروتون خلال أيون الكربون-C2 (C2-carbanion). ويُعدّ التفاعل مع الأيزو لوسين المياسر L ذا أهمية خاصة. إذ تجري مصاوعة الإيزولوسين المياسر L إلى إيزولوسين ميمّن D غيريّ D-alloisoleucine، الذي يُعدّ مصاوغاً فراقياً، مخالفاً الحموض الأمينية الميمّنة D الأخرى، فيمتلك بذلك زمن احتجاز مختلف عن الإيزولوسين المياسر L، جاعلاً تحديده ممكناً مباشرةً من المخطط الكروماتوغرافي للحمض الأميني:



(155.1)

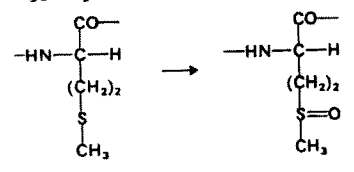
يؤدي تسخين البروتينات في الحالة الجافة في pH المعتدلة إلى تكوين الروابط الإيزوبيبتيدية بين المجموعات الأمينية ε لثمالات الليزين ومجموعات الكربوكساميد-β أو γ لثمالات الأسباراجين والغلوتامين:



(156.1)

تتشطر روابط الإيزوبيبتيد هذه أثناء الحلمهة الحمضية للبروتين، ولهذا، لا تساهم في حصول الحموض الأمينية غير الاعتيادية. وتؤدي معاملة البروتين بالتسخين الشديد في وجود الماء، إلى التدرك الأكثر شدة.

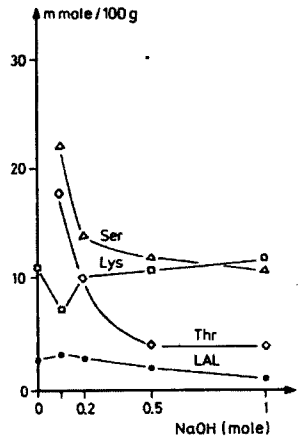
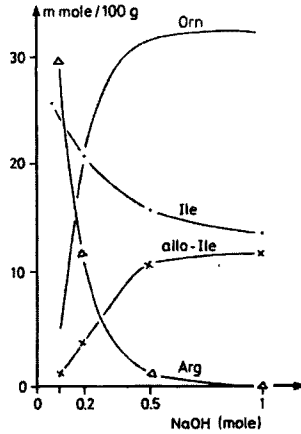
تكتنف التبدلات التأكسدية في البروتينات على نحو أولي الميثيونين، الذي يُكوّن سلفوكسيد الميثيونين على نحو سريع نسبياً:



(157.1)

لوحظ تكوّن سلفوكسيد الميثيونين في ما يتصل بتكوين البيروكسيد الشحمي، وأكسدة الفينول والتعرض للضوء في وجود الأكسجين والمواد المحسّسة sensitizers مثل الريبوفلافين.

يتوافر سلفوكسيد الميثيونين المرتبط بالبروتين بيولوجياً على ما يبدو بعد إختزاله إلى الميثيونين في الجسم الحي. يُظهر (الشكل 37.1) تأثير المعاملة القلوية للبروتين المعزول من بذور عباد الشمس. وتتناقص تراكيز السيرين والثريونين والأرجينين والإيزولوسين على نحو ملحوظ مع تزايد تراكيز NaOH. وتكوّن الحموض الأمينية الجديدة (الأورنيثين والأللو إيزولوسين). يتناقص تركيز الليزين في البداية، ولكنه يزداد مع التراكيز الكبيرة من القلوي. ويسلك الليزوينوألانين lysinoalanine أسلوباً معاكساً. ويظهر مدى تكوين الحموض الأمينية الميمّنة D كنتيجة لمعاملة البروتينات بالقلوي في (الجدول 30.1).



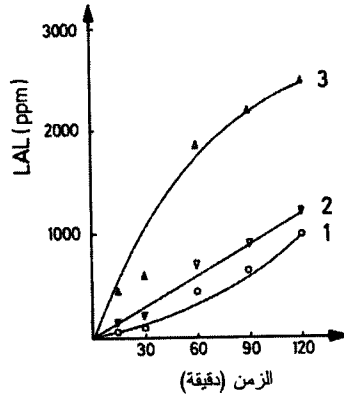
الشكل 37.1: محتوى الحمض الأميني للبروتين المعزول من بذور عباد الشمس، المسخن في محاليل هيدروكسيد الصوديوم بدرجة الحرارة 80°م لمدة 16 ساعة (بحسب Mauron، 1975).

الجدول 30.1: تكوين الحموض الأمينية الميمنة D عبر معاملة البروتينات^a بالقلوي (1% محلول في 0.1 نظامي NaOH، و pH ~12.5، ودرجة الحرارة 65°).

البروتين	زمن التسخين (ساعة)	D-	D-	D-	D-	D-	D-	D-
		Asp	Ala	Val	Leu	Pro	Glu	Phe
Casein	0	2.2	2.3	2.1	2.3	3.2	1.8	2.8
	1	21.8	4.2	2.7	5.0	3.0	10.0	16.0
	3	30.2	13.3	6.1	7.0	5.3	17.4	22.2
Wheat gluten	0	32.8	19.4	7.3	13.6	3.9	25.9	30.5
	3	29.0	13.5	3.9	5.6	3.2	25.9	23.3
Promine D (soya protein)	0	2.3	2.3	2.6	3.3	3.2	1.8	2.3
	3	30.1	15.8	6.6	8.0	5.8	18.8	24.9
Lactalbumin	0	3.1	2.2	2.9	2.7	3.1	2.9	2.3
	3	22.7	9.2	4.8	5.8	3.6	12.2	16.5

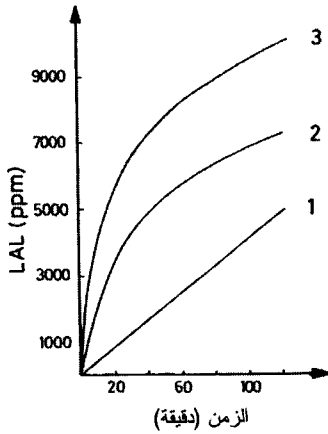
^a النتائج بالنسبة المئوية المتوبة للحموض الأمينية الميامنة D والمياسرة

%100 = L

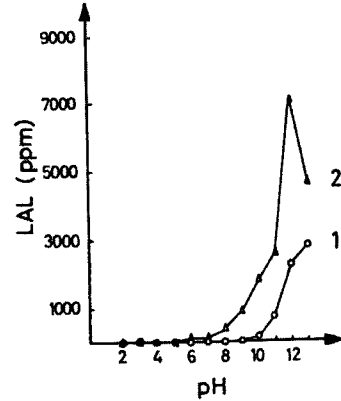


الشكل 38.1: تكوين الليزوألانين (LAL) عبر تسخين الكازييين (محلول 5% عند 100°م) (بحسب Kim و Sternberg، 1977)، pH 1، 5.0، 2 pH 8.0، 7.0.

تُبدى المعطيات في (الشكل 38.1 و 39.1) بوضوح أنّ تكوين الليزينوألانين لا يتأثر بـ pH فقط، بل أيضاً بمصدر البروتين. ويحدث التفاعل الكبير في الكازييين حتى عند pH 5.0 بسبب وجود ثملات السيرين المفسفرة، في حين تحصل تفاعلات ملحوظة في غلوتين القمح أو في زين zein الذرة فقط ضمن مجال pH 8-11. ويوضح (الشكل 40.1) اعتماد التفاعل على تركيز البروتين.



الشكل 40.1: تكوين الليزينوألانين (LAL) كمتأثر بتركيز الكازييين. (1): 5%، (2): 15%، و(3): 20% وكلها عند الباهاء 12.8 (بحسب Kim و Sternberg، 1977)



الشكل 39.1: تكوين الليزينوألانين (LAL) من غلوتين القمح (2) وغلوتين الذرة (1). محتويات البروتين من الغلوتينات: 70%؛ مسخنة كملعق 606°م لمدة 4 ساعات (بحسب Sternberg و Kim، 1977).

يبين (الجدول 31.1) محتويات الليزوألانين في منتجات غذائية مصنعة صناعياً أو محضرة بشروط التحضير المنزلي؛ ويلاحظ بوضوح تأثير المحتويات بنوع الغذاء وشروط التصنيع. من الواضح تأثير المحتوى بنمط الغذاء وبشروط تحضيره.

في تشيع الغذاء، يتكوّن أورثو هيدروكسي فينيل آلانين، الذي يدعى أورثو تيروزين O-tyrosine عبر تفاعل الفينيل آلانين مع جذور الهيدروكسيل OH. يمكن كشف المركب في الحلات بمساعدة الإستشراب السائل الرفيع الإنجاز HPLC (كشفت التائق أو الكشف الكهروكيميائي). ولا يزال يُناقش وجود هذه المركبات كمشعر indicator عن تشيع الغذاء. ويعتمد المقدار

المتكوّن على الجرعة التشيع وعلى درجة الحرارة. ففي عينات الدجاج ولحم الخنزير والسّمك والقريدس/الجمري، ذات التركيز > 0.1 ملغ/كغ (الشواهد غير مشعّة)، أما التراكيز $0.5-0.8$ ملغ/كغ فشعاع (5 كيلوغرام، 18°M) وكذلك مع التراكيز $0.8-1.2$ ملغ/كغ (5 كيلوغرام، 20°M).

الجدول 31.1: محتوى الليزينوآلانين في الأغذية المتنوعة

الليزينوآلانين (ملغ/كغ بروتين)	المنشأ/المعاملة	الغذاء
0	الخام	سحق فركفور
50	المطبوخ	
170	المشوي في الفرن	
0	الخام	سيقان الدجاج
110	المشوي في الفرن	
200	المشوي في فرن الميكرويف	
0		بياض البيض، بياض البيض السائل المغلي
	المغلي	
140	(3 دقائق)	
270	(10 دقائق)	
370	(30 دقائق)	
	المخبوز	
350	(10 دقائق/150 $^\circ\text{M}$)	
1100	(30 دقيقة/150 $^\circ\text{M}$)	
^b 1820-160	CP	بياض البيض المجفف
540-360	CP	الحليب المكثف والمحلّى
860-590	CP	الحليب المكثف غير المحلّى
640-150	CP	مسحوق الحليب للرضع
150 55>	CP	غذاء الرضع
370-0	CP	بروتين الصويا المعزول
500-40	CP	البروتين النباتي الحلمه
190-130	CP	مسحوق الكاكار
6900-45	CP	كازينات الصوديوم
4320-250	CP	كازينات الكالسيوم

^a منتج تجاري

^b مجال متباين للمنتجات المختلفة ذات الاسم التجاري.

5.4.1 التفاعلات المحفّزة بالإنزيمات Enzyme-Catalyzed Reactions

1.5.4.1 تمهيد Foreword

يُعرف عدد كبير وضرب واسع من التفاعلات المحفّزة بالإنزيمات بواسطة البروتين كركازة. تتضمن هذه التفاعلات تفاعلات الحلمة (تشطّر الروابط البيبتيدية أو الروابط الأخرى، مثال، الرابط الإستري في البروتين الفسفوري)، وتفاعلات النقل transfer (الفسفرة، إدخال ثملات الأسيل وثمانلات السكر ومجموعات الميثيل) وتفاعلات الخزلدة redox (أكسدة الثيول، إختزال ثنائي السلفيد، أكسدة مجموعة الأمين أو إدخال مجموعات الهيدروكسيل). ويُمثّل (الجدول 32.1) جميعاً لبعض الأمثلة. وإنّ بعض هذه التفاعلات مُتناولة في المقطع 3.6.4.1 أو في المقاطع المتعلّقة بالمواد الغذائية الإفرادية. وتتناول في المقاطع

التالية الإنزيمات المكتنفة في حلمة الروابط الببتيدية فقط (الإنزيمات الحاملة للبروتين، إنزيمات الببتيداز).

الجدول 32.1: التفاعلات الإنزيمية المؤثرة في البروتينات

الحلمة
- إنزيمات الببتيداز الداخلية
- إنزيمات الببتيداز الخارجية
التكثف المحرض بتحلل البروتين
- التخليق البيولوجي للكولاجين
- تخثر الدم
- تفاعل البلاستين
الارتباط المتصالب
- الروابط ثنائية السلفيد
مصاوغ ثنائي سلفيد البروتين
مختزلة ثنائي سلفيد البروتين (NAD(P)H)
مختزلة ثنائي سلفيد البروتين (الغلوتاثيون)
أوكسيداز السلفهيدروكسيل
الليوكسيجيناز
البيروكسيداز
- الليزين ε (الغلوتاميك الغاما γ)
- ناقلة الغلوتاميك transglutaminase
- تكثف الألدول، والألديمين والتفاعلات اللاحقة (النسيج الضام)
أكسيداز الزيل lysyloxidase
الفسفرة، نزع الفسفرة
- كيناز البروتين
- فسفاتاز البروتين الفسفوري
الارتباط بالهيدروكسيل Hydroxylation
- هيدروكسيلاز البرولين
- هيدروكسيلاز الليزين
الارتباط بالجليكوزيل
- ناقلة الغالاكتوزيل بيتا البروتين السكري
Glycoprotein-β-galactosyltransferase
المثيلة ونزع المثيل
- ناقلة مثيل البروتين (الأرجينين)
Protein (arginine)-methyl-transferase
- ناقلة مثيل البروتين (الليزين)
- ناقلة المثيل أورثو للبروتين Protein-O-methyl-transferase
الاستلة [2 بروتين]، إزالة الاستلة
- N-ε-أسيتيل - ليزين

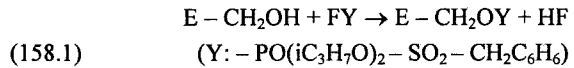
2.5.4.1 الإنزيمات الحاملة للبروتين Proteolytic Enzymes

تقوم العمليات التي تكثف تحلل البروتينات بدور في إنتاج الأغذية الكثيرة. ويحدث تحلل البروتين كنتيجة لأنزيمات البروتيناز في الغذاء نفسه، مثال، تفاعلات التحلل الذاتي في اللحم، أو بسبب إنزيمات البروتيناز الميكروبية، مثال، إضافة المزارع النقية من الكائنات الحية المجهرية المنتقاة، أثناء إنتاج الجبن.

تُقسم هذه المجموعة الضخمة من الإنزيمات كما هو ظاهر في (الجدول 33.1). فالمجموعتان الفرعيتان هما إنزيمات الببتيداز (إنزيمات الببتيداز الخارجية exopeptidases) التي تشطر الحموض الأمينية أو ثنائيات الببتيد تدريجياً من النهايات المطرفية للبروتينات، وإنزيمات البروتيناز (إنزيمات الببتيداز الداخلية endopeptidases) التي تحلّمه الروابط ضمن السلسلة الببتيدية، ولا تهاجم الروابط الببتيدية المطرفية. وإنّ التقسيم الإضافي ممكن، على سبيل المثال، في حساب وجود ثمانية حمض أميني معيّن في المقر النشط من الإنزيم. وإنّ الأنماط الهامة جداً من الإنزيمات الحالّة للبروتين مُمثّلة في المقاطع التالية.

1.2.5.4.1 إنزيمات الببتيداز الداخلية للسيرين Serine Endopeptidases

يُشار إلى الإنزيمات من هذه المجموعة، التي يقتصر نشاطها على مجال pH 7-11، بإنزيمات البروتيناز القلوية. وإنّ التمثيلات النموذجية/النمطية من المصادر الحيوانية هي التريسين والكيومتريسين والإلاستاز والبلازمين والثرومبين. تُنتج إنزيمات بروتيناز السيرين من عدد كبير من الجراثيم والفطور، مثال، العسوية الشمعية *Bacillus cereus* والعسوية نوع *B.firmus* وعسوية الليكينفورمين *B.licheniformis* والعسوية المضارية *B.megaterium* والعسوية الرقيقة *B.subtilis* والسّرّائية الذابلة *Serratia marcescens* والمتسلسلة الفرّادية *Streptomyces fradiae* والمتسلسلة السنجابية *S.griseus* والـ *Tritirachium album* والرشاشة الصفراوية *Aspergillus flavus* ورشاشة الرز *A.oryzae* ورشاشة فول الصويا *A.sojae*. تشترك هذه الإنزيمات عموماً في وجود ثمانية سيرين وثمانية هيستيدين في مقرّاتها النشطة (انظر 5.2.4.2 من أجل الآلية). يمكن إزالة نشاط هذه الإنزيمات بكواشف مثل ثنائي إيزوبروبيل فلوروفسفات (DIFP) أو فينيل ميثان سلفونيل فلوريد (PMSF). تُؤسّل هذه الكواشف ثمانية السيرين في المقر الفعّال للإنزيمات على نحو غير عكوس:



ويحدّث تثبيط غير عكوس أيضاً في وجود كيتونات الميثيل المهلجنة التي تؤلّكل ثمانية الهيستيدين النشطة (قارن 1.1.4.2)، أو كنتيجة لفعّل مثبتات البروتيناز، التي هي بروتينات أيضاً، عبر التأثير مع الإنزيم لتكوين معقدات غير فعّالة. وتوجد المثبطات الطبيعية هذه في أعضاء الحيوانات والنباتات (البنكرياس واللّبأ colostrums وبياض البيض ودرة البطاطا وبذور الكثير من البقوليات؛ قارن 3.2.16). وتباين نوعية إنزيمات الببتيداز الداخلية للسيرين على نحو كبير (قارن الجدول 34.1). فالتريسين يشطر على نحو كبير ارتباطات ثمالات الحمض الأميني ذات السلسلة الجانبية القاعدية (روابط الليزيل أو الأرجينيل) والكيومتريسين يشطر على نحو تفضيلي روابط ثمالات الحمض الأميني ذات السلاسل الجانبية الأورماتية (روابط الفينيل آلانين، والتيروزيل، أو التريتوفيل). أمّا الإنزيمات المكروبيّة الأصل فهي أقلّ نوعية.

2.2.5.4.1 إنزيمات الببتيداز الداخلية للسيستين Cysteine Endopeptidases

ثمة تمثيلات نموذجية عن هذه المجموعة من الإنزيمات هي: البابين (من عصارة شجرة الفاكهة المدارية الشبيهة بالبطيخ، تين البابايا *Carica papaya*)، البروميلين (من عصارة الأناناس وجذعه، *Ananas comosus*)، فيسين (من لاتكس التين *Ficus latex* وغيره من الأنواع *Ficus spp.*) وبروتيناز العقديّة *Streptococcus proteinase*. ويُعدّ مجال نشاط هذه الإنزيمات عريضاً جداً، ومعتمداً على الركازة، ومجال pH 4.5-10، وأعظماً عند pH 6-7.5.

يبدو أنّ آلية نشاط الإنزيم مشابهة لآلية إنزيمات الببتيداز الداخلية للسيرين. وتوجد ثمانية السيستين في المقر الفعّال. ويتكوّن الإستر الثيولي كنتاج وسطي تساهمي. وتُعدّ هذه الإنزيمات حساسة جداً للعوامل المؤكسدة. لهذا، وكمبدأ، فهي تستخدم في وجود عامل مختزل (مثال، السيستين) وعامل مستخلّب (مثال، EDTA).

الجدول 33.1: تصنيف الإنزيمات الحاملة للبروتين (إنزيمات البيتايز)

أمنلة	تعلق	مجموعة الإنزيم	EC-No ^a
	تنشط البروتينات/البيتايدات	إنزيمات البيتايز الخارجية	
بيتايز متنوعة	تنشط الحامض الأمينية من الطرف الترونجيني أو الكربونية تدريجياً من الأطراف الترونجينية أو الكربونية	إنزيمات الأميوبيتايز	3.4.11
إنزيمات الذي بيتايز للشوعة (كارنوزيناز، أمسوزيناز)	تنشط الحامض الأمينية من الطرف الترونجيني	إنزيمات ثنائي بيتايز	3.4.13
الكاتيسين C	تنشط ثنائيات البيتايد	إنزيمات ثنائي بيتايز وثنائي بيتايز بيتايز	3.4.14
كاتيسين الكربوكسيل	تنشط البيتايدات الثنائية من الطرف الكربونسي	إنزيمات البيتايدل - ثنائي بيتايز	3.4.15
الكربوكسي بيتايز C، الكاتيسين A	تنشط الحامض الأميني من الطرف C، والسورين، في المقر الفعالة	إنزيمات كربوكسي بيتايز السورين	3.4.16
إنزيمات الكربوكسي وبيتايز A و B	تنشط الحامض الأمينية من الطرف الكربوني، لزنك Zn^{2+} أو Co^{2+} في المقر الفعال	إنزيمات الكربوكسي بيتايز القارية	3.4.17
إنزيمات الكربوكسي بيتايز B النيروزومية	تنشط الحامض الأمينية من الطرف الكربونسي والسيسيتين في المقر الفعال	إنزيمات كربوكسي بيتايز السيسيتين	3.4.18
الكيموتريسين A، B، C، البيتايز B، إنزيمات البروتيناز القلوية ألفا والبيتا تريسين	تنشط روابط البروتين/الداخلية البيتايد غير المطرافية	إنزيمات البيتايز الداخلية	3.4.21
الباباين، الفيسين، البروميلين، الكاتيسين B	السورين في المقر الفعال	البيتايز الداخلي للسورين	3.4.22
البيسين، الكاتيسين D، الأنفة (الكيموسين)	حمض الأسبارتيك (مالتين) في المقر الفعال	البيتايز الداخلي للأسبارتيك	3.4.23
كولاجيناز، المكروية البروتيناز المعتدلة	أيونات معدنية في المقر الفعال	البيتايز الداخلي الفلزّي	3.4.24

* فان 7.2.2.

الجدول 34.1: نوعية الإنزيمات الحاملة للبروتين [استناداً على تشطر السلسلة B المؤكسدة من الأسولين البقري؛ التشطر القوي: ↓، التشطر الضعيف (↓)]

No.°	Phe	Val	Asn	Gln	His	Leu	His	Ser	Gly	Cys	Gly	Ser	Leu	Val	Glu	Ala	Leu	Tyr	Leu	Val	Cys	Gly	Glu	Arg	Gly	Phe	Tyr	Thr	Pro	Lys	Ala							
Serine peptidases																																						
1																																						
2																																						
3																																						
4																																						
5																																						
6																																						
7																																						
8																																						
Cysteine peptidases																																						
9																																						
10																																						
11																																						
Metallopeptidases																																						
12																																						
13																																						
14																																						
Aspartic peptidases																																						
15																																						
16																																						
17																																						
18																																						
19																																						

- الإنزيمات
- 1) ترپسين (بقري)
 - 2) كيموترپسين A (بقري)
 - 3) كيموترپسين B (خنزيري)
 - 4) بيتياز الرشاشية C (رشاشية الرز)
 - 5) بيتياز داخلي من التسلسلة (شبيه الترپسين) المسحابة
 - 6) سبتيلزون BPN'
 - 7) بيتياز داخلي من الرشاشية الرز
 - 8) بيتياز داخلي من رشاشية
 - 9) باپين (غذاء الخلد)
 - 10) فسين III
 - 11) كيموباپين
 - 12) بيتياز داخلي II من رشاشية الرز
 - 13) بيتياز داخلي من العصوية الرقيقة
 - 14) ثرموليسين (الرقيقة الحرارة الحالة للبروتين)
 - 15) بسين A (خنزيري)
 - 16) المنفحة (عجل)
 - 17) بيتياز داخلي من العفنة البيضاء
 - 18) بيتياز داخلي من العفنة
 - 19) بيتياز داخلي من المسحدرات

من الممكن إزالة نشاط الإنزيمات بالعوامل المؤكسدة، وأيونات المعدنية أو بالعوامل المؤكسدة (قارن 5.3.4.2.1 و 5.4.4.1). وعلى العموم، فهذه الإنزيمات ليست شديدة النوعية جداً (قارن الجدول 34.1).

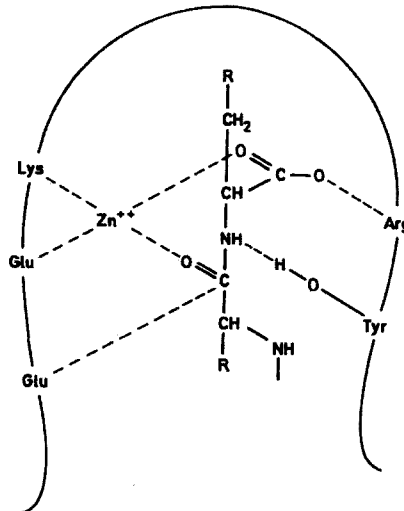
3.2.5.4.1 إنزيمات الببتيداز الفلزّية Metallo peptidases

تتضمن هذه الإنزيمات إنزيمات الببتيداز الخارجية، وإنزيمات الكربوكسي ببتيداز A و B والأمينوببتيداز والديببتيداز، والبروليداز والبروليناز، وإنزيمات الببتيداز الداخلية من الجراثيم والفطور، مثل العصوية الشمعية *Bacillus cereus* والعصوية الضّارية *B. megaterium* والعصوية الرقيقة *B. subtilis* والعصوية المحلّلة للبروتين حرارياً *B. thermoproteolyticus* (الليزين الحراري thermolysin)، والمتسلسلة السنجابية *Streptomyces griseus* (البروناز؛ ويحتوي أيضاً إنزيمات كربوكسي ببتيداز وأمينو ببتيداز) ورشاشية الرز *Aspergillus oryzae*.

يحتوي معظم هذه الإنزيمات مول من Zn^{2+} في كل مول من البروتين، ولكن البروليداز والبروليناز يحتويان مول من الـ Mn^{2+} . يعمل أيون المعدني كحمض Lewis في الكربوكسي ببتيداز A، مُنجزاً تماساً مع مجموعة الكربونيل للرابطة الببتيدية المراد شطرها. يُظهر (الشكل 41.1) ترتيب الثمالات المشاركة الأخرى في المقر الفعّال، مثل ما يتضح عبر تحليل البنية بالأشعة السينية لمعقد الإنزيم مع الركازة. هذه الإنزيمات نشطة في مجال pH 6-9؛ وإنّ نوعيتها منخفضة عموماً (قارن الجدول 34.1). تُثبّط هذه الإنزيمات بالعوامل المستخلبة (مثال، EDTA) أو بسلفات دوديسيل الصوديوم sodium dodecyl sulphate.

4.2.5.4.1 إنزيمات الببتيداز الداخلية للأسبارتيك Aspartic Endopeptidases

تتمثّل هذه المجموعة من الإنزيمات نموذجياً بالإنزيمات ذات المنشأ الحيواني، مثل الببسين والأنفحة (تدعى في أوروبا إنزيم المنفحة Lap-enzyme)، النشطان في مجال pH 2-4، والكاتيبسين D، ذو الباهاء المُثلى بين 3 و 5 اعتماداً على الركازة وعلى مصدر الإنزيم. تشطر الأنفحة رابطة الكازيبين الكابا κ -asein بنوعية كبيرة ضمن pH 6-7، مُحدثةً تروياً للين (قارن 10.1.2.1.1).

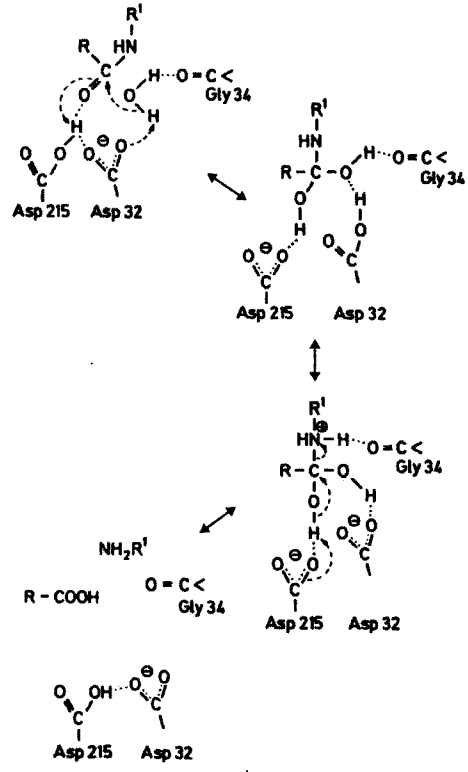


الشكل 41.1: المقر الفعّال للكربوكسي ببتيداز A. (بحسب Ingraham و Lowe، 1974)

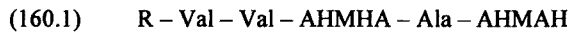
يمكن تصنيف إنزيمات بروتيناز الأسبارتيك المكروبية الأصل إلى أنزيمات مشابهة للببسين أو إنزيمات مشابهة للأنفحة. والأخيرة قادرة على تخثير الحليب. وتنتج الإنزيمات المشابهة للببسين، على سبيل المثال، من قبل الرشاشية *Aspergillus*

Trametes و *awamori* والرشاشية السوداء *A. niger* والرشاشية الرزية *A. oryzae* وأنواع المكنسية *Penicillium spp.* والـ *Aspergillus usammi* وأنواع العفنة *Mucor spp.* مثل العفنة الجبانة *M. pusillus*.

تُمة مجموعتا كربوكسيل، واحدة في الشكل غير المتفكك، في المقر الفعال لإنزيمات بروتيناز الأسبارتيك. وإن الآلية المفترضة لتشطُّر الروابط البيبتيدية مُوضحة في الصيغة 159.1. إذ يتحفز الهجوم الأليف للنواة لجزء الماء على ذرة كربون الكربونيل للرابط البيبتيدي بوساطة السلاسل الجانبية للأسبارتيك Asp-32 (حفاز قاعدي) والأسبارتيك Asp-215 (حفاز حامضي). ويجري ترقيم مائلات الحمض الأميني في المقر الفعال لبروتيناز الأسبارتيك من الرازة نوع *Rhizopus chinensis*.



تُثبَّت هذه الإنزيمات بإسترات حمض الديازو أستيتيك أمينو المتنوعة، التي تتفاعل مع مجموعة الكربوكسيل على المقر الفعال، ومع البيستاتين pepstatin. ويُعزل الأخير من مختلف المتسلسلات *Streptomyces* كخليط بيبتيدي ذي المعادلة العامة (R): حمض إيزوفالريك أو حمض n-كاربوريك؛ AHMHA: حمض-4-أمينو-3-هيدروكسي-6-ميثيل هيبثانويك):



وإن نوعية إنزيمات البيبتيداز الداخلية للأسبارتيك موجودة في (جدول 34.1).

6.4.1 التفاعلات الكيميائية والإنزيمية الهامة في تصنيع الأغذية

Chemical and Enzymatic Reactions of Interest to Food Processing

1.6.4.1 تمهيد Foreword

يُعدُّ تعبير خواص الغذاء الملائمة للمطالب التغذوية/الفيزيولوجية والسمية ومتطلبات عمليات تصنيع الأغذية مسعىً

حولياً/دائماً. فإنتاج الغذاء مشابه لعملية الابتداع الصناعي المعياري: فمن جهة أنّ الغذاء سلعة ذات خواص مطلوبة، ومن جهة ثانية هي مكونات هذا المنتج، كلّ منها يُمدّ بجزء متميّز من الخواص المطلوبة. وإن مثل هذه الاعتبارات حثت على التقصّيات حول أشكال العلاقة في الغذاء بين الخواص الفيزيائية العيانية Macroscopic والخواص الكيميائية والبنية والتفاعلات على المستوى الجزيئي. ويُعدّ الفهم المُعوّل عليه لمثل هذه العلاقات شرطاً أساسياً لتصميم العملية وتشغيلها، إمّا لتوحي العملية المثلى وإما لتحويل/تعديل مكونات الغذاء كي تلبّي الخواص المطلوبة من المنتج.

لا يزال تحويل البروتينات طريقةً بعيدة عن كونها أسلوباً شائعاً في تصنيع الغذاء، ولكن إدراكها يتزايد كضرورة، لسببين رئيسين:

أولاً، تلبّي البروتينات وظائف ذات غايات عديدة في الغذاء. فبعض هذه الوظائف يعمل على نحو أفضل عبر التحويل مقارنةً مع البروتينات العفوية/الطبيعية الوجود.

ثانياً، إنّ المشاكل التغذوية المستديمة التي يوجدها العالم تجعل من الضروري استعمال المواد الخام الجديدة.

تستطيع تفاعلات التحويل/التعديل التأكيد على أنّ مثل هذه المواد الخام الجديدة (مثال، البروتينات النباتية الأصل أو المكروبية) توافي المعايير الصارمة لمأمونية الغذاء، واستساغته وقيّمته البيولوجية المقبولة. وستُعطي هنا مراجعة حول عدد من التحويلات الروتينية الجاري استخدامها أو الجاري اعتبارها من أجل الاستخدام. إنّها تكتنف الأساليب الكيميائية أو الإنزيمية أو التوليف بينهما. وقد اختبرت الأمثلة لإبراز الاتجاهات القائمة. ويقدم (الجدول 35.1) بعض خواص البروتينات الهامة في تصنيع الغذاء. وتتعلق هذه الخواص بتركيب الحمض الأميني وتسلسل البروتين وهيئته. ومن الممكن تحويل خواص البروتينات عبر تبديل تركيب الحمض الأميني أو حجم الجزئي، أو عبر إزالة المكونات المغايرة أو غرزها/إضافتها. ومن الممكن إنجاز هذا بواسطة التفاعلات الكيميائية و/أو الإنزيمية. ومن وجهة نظر تصنيع الغذاء، فإنّ غايات تحويل البروتينات هي:

- إحصار التفاعلات المكتنفة في تدهور الغذاء (مثال، تفاعل Maillard)
- تحسين بعض الخواص الفيزيائية للبروتينات (مثال، القوام، ثبات الرغوة، قابلية الخفق، الذوبان)
- تحسين القيمة التغذوية (زيادة مدى قابلية الهضم، إزالة النشاط أو السمية أو غيرها من المقومات غير المرغوبة، وإدخال المكونات الأساسية مثل بعض الحموض الأمينية).

الجدول 35.1: خواص البروتين في الغذاء

الخواص مع	
المناسب تغذوياً/ فيوبولوجياً	المناسب تحضرياً
تركيب الحمض الأميني	الذوبان، قابلية التبعثر
توافر الحموض الأمينية	قابلية التفتت
	سعة ربط الماء/حملة
	تكوين الهلامية
	تكوين العجينة، وقابلية المد والمرونة
	اللزوجة، والاتصاق، والتماسك.
	قابلية الخفق
	تثبيت الرغوة
	قابلية الإستحلاب
	تثبيت المستحلب

2.6.4.1 التحوير الكيميائي Chemical Modification

يُمثّل (الجدول 36.1) اختياراً للتفاعلات الكيميائية للبروتينات الوثيقة الصلة بتصنيع الغذاء وذات الأهمية حالياً بهذا التحضير.

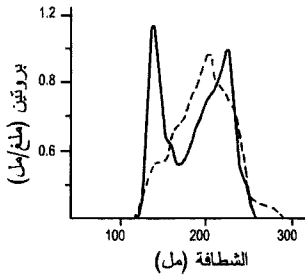
الجدول 36.1: التفاعلات الكيميائية للبروتينات الهامة في الغذاء

المجموعة التفاعلية	التفاعل	الناتج
-NH ₂	أسيلة	-NH-CO-R
-NH ₂	الكلية اختزالية مع HCHO	-N(CH ₃) ₂
-CONH ₂	حلمهة	-COOH
-COOH	أسترة	-COOR
-OH	أسترة	-O-CO-R
-SH	أكسدة	-S-S-
-S-S-	اختزال	-SH
-CO-NH-	حلمهة	-COOH + H ₂ N-

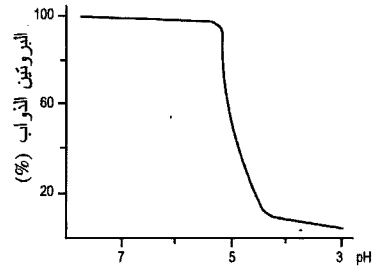
1.2.6.4.1 الأسيلة Acylation

إنّ المعاملة مع أميدريد السكسينيك (قارن، 3.1.4.4.1) تُحسّن عموماً ثبات البروتين.

على سبيل المثال، يُعدّ غلوتين القمح المعامل/المرتبط بالسكسينيك succinylated ذوباً تماماً عند pH 5 (قارن الشكل 40.1)، ويتعلّق هذا التأثير بتفكك أجزاء غلوتين القمح كبير الجزيء (قارن الشكل 41.1). وفي حالة الكازئين المعامل/المرتبط بالسكسينيل succinylation من الواضح أن هذا التحوير يزيح نقطة تساوي التكهرب للبروتين (وبالتالي الحد الأدنى للذوبان) إلى pH أقلّ (قارن الشكل 42.1). إن معاملة/ارتباط البروتينات الورقية بالسكسينيل succinylated تحسّن الذوبان والنكهة والخواص الاستحلابية.



الشكل 43.1: استشراب عمود الهلام لخلاصة بروتين القمح بمحمض الأسيستيك (0.2 مول/ل). العمود: Sephadex G-100 (قبل و--- بعد الارتباط بالسكسينيل). (بحسب Grant، 1973)



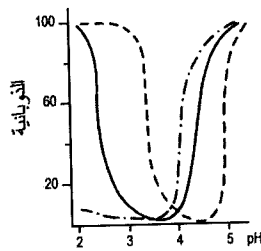
الشكل 42.1: ذوبان بروتين القمح المرتبط بالسكسينيل كتابع لـ pH (محلل 0.5% في الماء). (بحسب Grant، 1973)

إنّ بروتين الخميرة المرتبط بالسكسينيل لايزيد ذوبانه فحسب في مجال pH 4-6 بل يُعدّ ثابتاً أكثر فوق pH 5. وله خواص استحلابية أفضل، تفوق خواص الكثير من البروتينات (الجدول 37.1)، ويمتلك قابلية زائدة للتحقق.

الجدول 37.1: الخاصة الإستحلابية للبروتينات^a المتنوعة.

منسب النشاط الإستحلابي ($g^{-1} \times m^2$)		البروتين
pH 8.1	pH 6.5	
341	322	بروتين الخميرة (88%) المرتبط بالسكسينيل
332	262	بروتين الخميرة (62%) المرتبط بالسكسينيل
212	251	سلفات دوديسيل الصوديوم (0.1%)
197	—	ألبومين المصل البقري
166	149	كازيينات الصوديوم
153	—	غلوبين اللبن- β
142	119	مسحوق بروتين المصالة A
204	110	بروتين الخميرة (24%) المرتبط بالسكسينيل
101	102	مسحوق بروتين المصالة B
92	41	البروتين المعزول من الصويا A
75	—	الميموغلوتين
66	26	البروتين المعزول من الصويا B
59	8	بروتين الخميرة (غير المعدل)
50	—	الليزوزم
49	—	ألبومين البيض

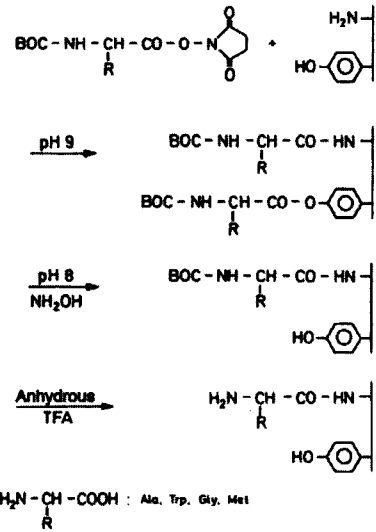
^a تركيز البروتين: 0.5% في دائرة الفسفات ذات pH 6.5



الشكل 44.1: ذوبان كل من الكازيئين الطبيعي (—) والمرتبطة بالسكسينيل (50% و 76%) كتابع لـ pH. (بحسب Schwenke وزملاءه، 1977)

يمكن إدخال مجموعات الأمينو أسيل في البروتين عبر تفاعلات تكتنف أميدريدات/بلاماءات كربوكسيل الحمض الأميني (الشكل 44.1)، والحموض الأمينية ومركبات ثنائي إيميد الكربون carbodiimides (الشكل 46.1) أو بوساطة مركبات هيدروكسي سكسينيميد الحمض الأميني المرتبط بالـ BOC-amino acid hydroxyl succinimides مع الإزالة اللاحقة للمجموعة الحامية للأمين (BOC) (قارن الصيغة 161.1).

لقد برهنت اختبارات التغذية بالكازيئين الملتصق بالميثيونين، مُنتجاً بالطريقة الآتفة، على توافر مَرَضٍ للميثيونين (الجدول 38.1). وإن مثل هذا الالتصاق التساهمي للحموض الأمينية الأساسية بالبروتين قد يُحْتَبَ المشاكل المترابطة مع الإضافة الغذائية للحموض الأمينية الحرة: كنقصان الأتساق وظهور عبير غير مرغوب بسبب الميثيونال، وغيرها.



الجدول 38.1: تجربة التغذية (الجرذان) للكازيين المعدّل/المحور: تركيز الحمض الأميني الحر في البلازما وقيمة نسبة كفاءة البروتين PER.

النظام الغذائي					
ميكرومول/100 ميليلتر بلازما					
Met	Gly	Ser	Thr	Lys	
50	32	34	19	101	الكازيين
39	27	33	17	96	Met-الكازيين ^a
PER ^b					
2.46				الكازيين (10%)	
3.15				الكازيين (10%) + ميثيونين Met (0.2%)	
2.92				الكازيين (5%) + Met-كازيين ^a (5%)	

^a ارتباط تساهمي للميثيونين مع المجموعات ε-NH₂ من الكازيين
^b نسبة كفاءة/مردود البروتين (قارن 5.2.1)

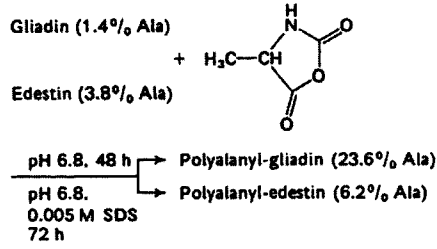
يُظهر (الجدول 39.1)، مستخدماً الكازيين-β كمثال، مدى تأثر ترابط البروتين بأسيلته مع الحموض الدهنية ذات الأطوال

السلسلية المتنوعة.

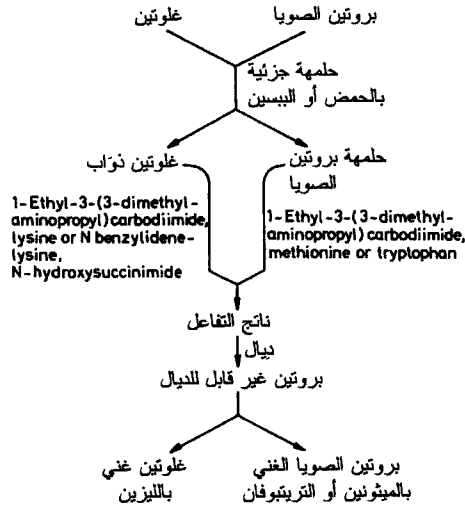
الجدول 39.1: ترابط الكازيين البيتا المُوسَّيل A

البروتين	SD ^a	Mono-	Poly-	S _{20,w} ⁰	S _{20,w} ^{1%}
	(%)	mer	mer	(S·10 ¹³)	(S·10 ¹³)
β-Casein A (I)	-	11	89	12.6	6.3
Acetyl-I	96	41	59	4.8	4.7
Propionyl-I	97	24	76	10.5	5.4
n-Butyryl-I	80	8	92	8.9	8.3
n-Hexanoyl-I	85	0	100	7.6	11.6
n-Octanoyl-I	89	0	100	6.6	7.0
n-Decanoyl-I	83	0	100	5.0	6.5

^a درجة التبادل



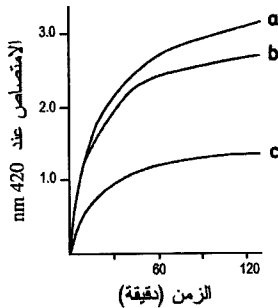
الشكل 45.1: حلمة الكازين المُمثَّل بالاختزال بواسطة الكيمو تريسين البقري الألفا. مدى التعديل/التحوير: 0% a، 33% b، 52% c. (بحسب Galebeck وزملاءه، 1977)



الشكل 46.1: خواص غلوتين القمح المعدل. (بحسب Lasztity، 1975).

2.2.6.4.1 الألكلة Alkylation

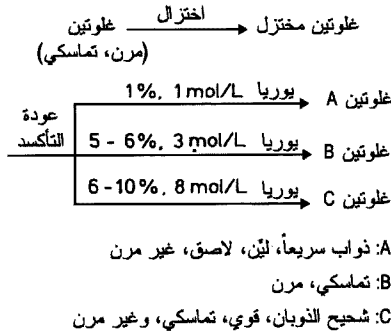
إن تعديل/تحوير البروتين عبر المثيلة الإختزالية لمجموعات الأمينو بواسطة الفورمالديهيد/ NaBH_4 يعيق تفاعلات *Maillard*. وإن المشتق الميثيلي الناتج، اعتماداً على درجة التبادل، يُعدّ أقلّ إتاحة/تعرضاً لانحلال البروتين (الشكل 47.1). وبالتالي، تكون قيمته خاضعة للاستقصاء من وجهة النظر التغذوية/الفيزيولوجية.



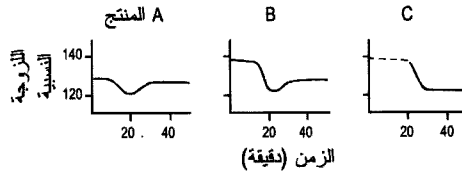
الشكل 47.1: منحنيات اللووجة أثناء اختزال غلوتينات القمح المتنوعة. انظر الشكل 44.1 من أجل تصميم العينة (بحسب Lasztity، 1975).

3.2.6.4.1 Redox Reactions Involving Cysteine and Cystin السيستين والسيستين

للروابط ثنائية السلفيد تأثير قوي على خواص البروتينات. إذ يمكن تعديل غلوتين القمح بإرجاع روابطه ثنائية السلفيد إلى مجموعات السلفهيدريل ومن ثم تجديد الأكسدة لهذه المجموعات ضمن شروط متنوعة (الشكل 48.1). وإن تجدد الأكسدة للمُبْعَثِ المُخَفَّفِ في وجود اليوريا يؤدي إلى ناتج ضعيف وذواب ولصوق (الغلوتين A)، في حين أن تجدد الأكسدة للمُبْعَثِ/المعلق المركز في وجود تركيز أعلى من اليوريا يعطي ناتجاً غير ذواب ومتيناً ومتماسكاً (الغلوتين C). وقد أظهرت المعطيات الاضافية حول اللزوجة أنّ الجسور ثنائية السلفيد في الغلوتين A تكون غالباً داخل الجزيء بينما تكون هذه الجسور في الغلوتين C بين الجزيئات على نحو سائد (الشكل 49.1).



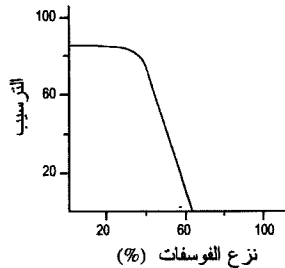
الشكل 48.1: تفاعل البروتينات مع أنهيدريد الكربوكسي آلانين. (بحسب *Sela* وزملاءه، 1962 و *St. Angelo* وزملاءه، 1966).



الشكل 49.1: الارتباط التساهمي لليزين مع الغلوتين (بحسب *Li-chan* وزملاءه، 1979) وللميثيونين أو التريبتوفان مع بروتين الصويا (بحسب *Nakai* و *Voutsinas*، 1979)، عبر تطبيق إجراء ثنائي إيميد الكربون carbodiimide.

3.6.4.1 التعديل الإنزيمي Enzymatic Modification

تمة عدد قليل فقط من التفاعلات الإنزيمية الكثيرة مع البروتين مناسب للاستخدام في تصنيع الغذاء.



الشكل 50.1: ذوبان الكازيين البيتا، المنزوع الفوسفات جزئياً بواسطة فسفاتاز الفسفوبروتين: الترسيب: pH 2.5:7.1 ملغ/مليتر بروتين: 10 ميلي مول/ل CaCl_2 25 $^{\circ}\text{C}$ ؛ 1 ساعة. (بحسب *Yoshikawa* وزملاءه، 1974).

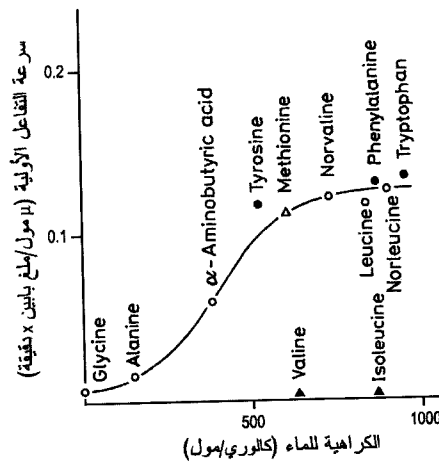
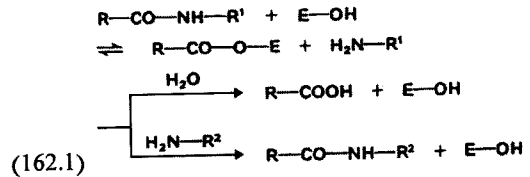
1.3.6.4.1 Dephosphorylation نزع الفوسفات

يستخدم (الشكل 50.1) الكازيين البيتا كمثل ليظهر أنّ ذوبان البروتين الفسفوري في وجود أيونات الكالسيوم يتحسن

جداً عبر نزع الفسفور إنزيمياً.

2.3.6.4.1 Plastein Reaction

يُمكن تفاعل البلاستين الشُدْف الببتيدية للحلماة hydrolysate من الانضمام إنزيمياً عبر الروابط الببتيدية، مكوّنةً عديد ببتيد أكبر من حوالي 3 كيلودالتون:



الشكل 51.1: تفاعل البلاستين مع البابين: معدلات تضمين/احتضان إسترات الحمض الأميني كتابع لكراهية السلسلة الجانبية للماء. (بحسب Arai وزملائه، 1978).

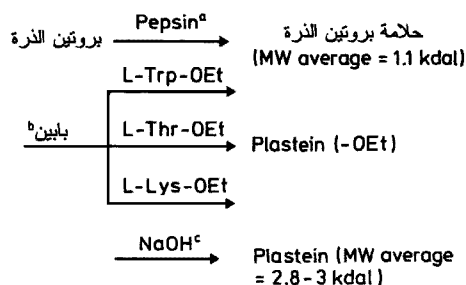
يتأثر معدل التفاعل بطبيعة ثمالات الحمض الأميني. فثمالات الحمض الأميني الكارهة للماء تتصل معاً (الشكل 51.1). ويتأثر تضمين/احتضان إسترات الحمض الأميني في البروتينات بطول سلسلة ألكيل الإستر. ولإسترات الألكيل القصيرة السلسلة معدّل تضمين قليل، بينما يكون لدى إسترات الألكيل الطويلة السلسلة معدل تضمين أكبر. وهذا هام خصوصاً لتضمين/احتضان الحموض الأمينية ذات السلسلة القصيرة مثل الألانين (قارن الجدول 40.1).

الجدول 40.1: تفاعل البلاستين المحفّز بواسطة البابين: معدّل تضمين إسترات الحمض الأميني^a

Aminoacyl residue	OEt	OnBu	OnHex	OnOct
L-Ala	0.016	0.054	0.133	0.135
D-Ala	0.0	-	0.0	-
α -Methylala	0.0	-	0.0	-
L-Val	0.005	-	0.077	-
L-Norval	0.122	-	0.155	-
L-Leu	0.119	-	0.140	-
L-Norleu	0.125	-	0.149	-
L-Ile	0.005	-	0.048	-

^a $\mu \text{ mole} \times \text{mg papain}^{-1} \times \text{min}^{-1}$.

يساعد تفاعل البلاستين في تحسين القيمة البيولوجية للبروتين. ويُظهر (الشكل 52.1) إغناء البلاستين بروتين الذرة بالبريتوفان، والثريونين والليزين. ويُعطى تركيب الحمض الأميني لمثل ناتج الزين - بلاستين هذا في (الجدول 41.1).



الشكل 52.1: إغناء الزين بالبريتوفان والثريونين والليزين بواسطة تفاعل البلاستين (بحسب Aso وزملاءه، 1974)

^a 1% ركازة، E/S = 1/50، pH 1.6 عند درجة الحرارة 37°م لمدة 72 ساعة.

^b 50% ركازة، الحلامة/AS-OEt = 1/10، E/S = 3/100 عند درجة الحرارة 37°م لمدة 48 ساعة.

^c 0.1% مول/ل في الإيثانول 50% عند درجة الحرارة 25°م لمدة 5 ساعات.

ويمكن إنجاز غنى البروتين بالحموض الأمينية المنتقاة بإسترات الحمض الأميني المناسبة، وباستخدام الحلامات الجزئية

الملائمة من بروتين آخر.

الجدول 41.1: تركيب الحمض الأميني للبلاستينات المتنوعة (وزناً %)

	1	2	3	4	5	6
Arg	1.56	1.33	1.07	1.06	1.35	1.74
His	1.07	0.95	0.81	0.75	0.81	1.06
Ile	4.39	6.39	6.58	5.49	6.23	5.67
Leu	20.18	23.70	23.05	23.75	25.28	23.49
Lys	0.20	0.20	0.24	2.14	3.24	0.19
Phe	6.63	7.26	6.82	7.34	7.22	6.98
Thr	2.40	2.18	9.23	2.36	2.46	2.13
Trp	0.38	9.71	0.25	0.40	0.42	0.33
Val	3.62	5.23	5.77	5.53	6.18	6.20
Met	1.58	1.87	1.67	1.89	2.06	2.04
Cys	1.00	0.58	0.88	0.81	0.78	0.92
Ala	7.56	7.51	8.05	7.97	7.93	8.77
Asp	4.61	3.38	3.42	3.71	3.60	3.91
Glu	21.70	12.48	14.03	14.77	12.95	13.02
Gly	1.48	1.15	1.23	1.29	1.27	1.52
Pro	10.93	8.42	9.10	9.73	9.14	9.37
Ser	4.42	3.40	3.89	3.93	3.74	4.28
Tyr	4.73	5.35	4.97	5.00	6.08	5.54

^a (1 حلامة بروتين الذرة، 2 تربتوفان البلاستين، 3 ثريونين

البلاستين، 4 لزين البلاستين، 5 استيك ليزوبلاستين، 6

الشاهد بدون إضافة إيثيل استرات الحمض الأميني

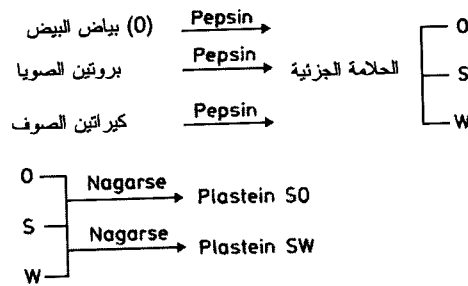
يُمثل (الشكل 53.1) مثلاً عن بروتين فول الصويا الغني بالحموض الأمينية المحتوية الكبريت عبر "الغش" بالحلامة الجزئية لكبريتين الصوف. إن قيم PER (نسبة كفاءة/مردود البروتين) لمثل منتجات البلاستين هذه تُحسَّن جداً كما هو ملاحظ في (الجدول 42.1).

الجدول 42.1: قيم نسبة مردود/كفاءة البروتين PER للبروتينات والبلاستينات المتنوعة.

البروتين	قيمة PER (جرذان)
الكازيين	2.40
بروتين فول الصويا (I)	1.20
البلاستين (2:1) I + SW ^a	2.86
البلاستين-(3:1) I + Met ^b	3.38

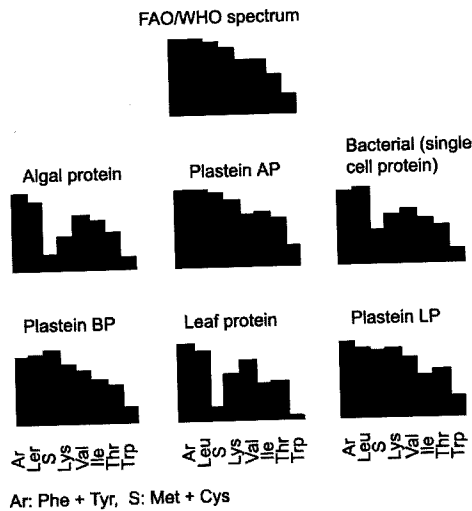
^a من الحلامة I وحلامة كيراتين الصوف

^b من الحلامة I والـ Met-OEt. PER (قارن 5.2.1).



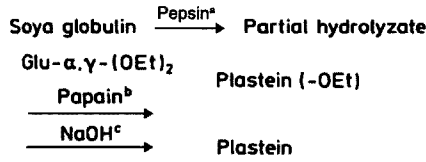
الشكل 53.1: البروتين الغنسي بالحموض الأمينية الكبريتية بتطبيق تفاعل البلاستين. (بحسب Yamashita وزملاءه، 1971)

يُظهر (الشكل 54.1) أن إنتاج البلاستين مع شاكلة حمض أميني قريب جداً لما هو موصى به من قبل منظمة الأغذية والزراعة العالمية/FAO ومنظمة الصحة العالمية/WHO يمكن إنجازها من بروتينات متنوعة جداً.



الشكل 54.1: نماذج الحمض الأميني لبعض البروتينات والبلاستينات المناسبة لها. (بحسب Arai وزملاءه، 1978)

إن تفاعل البلاستين يجعل بالإمكان أيضاً تحسين ذوبان البروتين، على سبيل المثال، عبر زيادة المحتوى من حمض الغلوتاميك (الشكل 55.1). إن بروتين فول الصويا مع 25% من حمض الغلوتاميك يعطي بلاستين ذا 42% حمض الغلوتاميك.



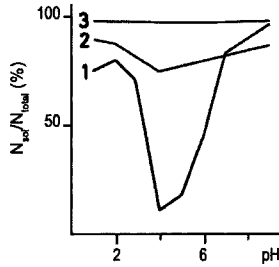
الشكل 55.1: غنسى غلوبولين الصويا بمحضر الغلوتاميك عبر تفاعل البلاستين. (بحسب Yamashita وزملاءه، 1975)

pH 1.6^a

^b الحلامة الجزئية/غلوتامين- α - γ -(OEt)₂ = 1:2، تركيز الركازة: 52.5%، E/S = 1/50، عند pH 5.5، 37°م مدة 24 ساعة، تحتوي العينة 20% أستيون

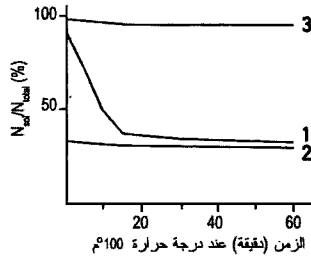
^c 0.2 مول/ل عند 25°م مدة 2 ساعة

لبروتين الصويا ذوبان أصغري عند مجال pH 3-6، يكون هذا الذوبان الأصغري أقل وضوحاً في حالة البلاستين غير المعدل، في حين يكون لبلاستين الصويا الغنسى بمحضر الغلوتاميك ذوباناً مُرضياً ضمن كامل مجال pH (الشكل 56.1) ومقاوماً لتخثر الحراري (الشكل 57.1).



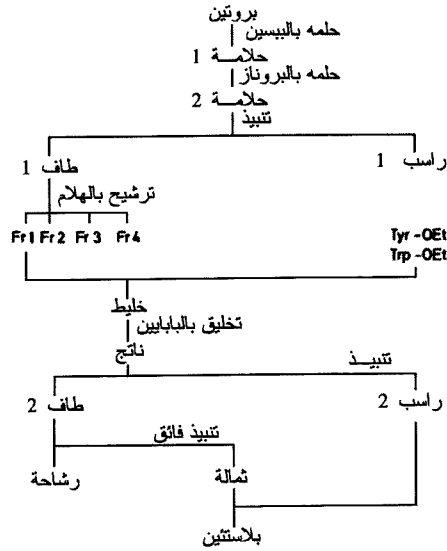
الشكل 56.1: تأثير الباهاء على ذوبان بروتين الصويا والمنتجات المعدلة (1 غ/100 ميليلتر ماء). 1 بروتين الصويا، 24% Glu؛ 2 بلاستين 24.8% Glu؛ 3 بلاستين-24.8% Glu مع 41.9% Glu. (بحسب Yamashita وزملاءه، 1975).

تُظهر البروتينات ذات المحتوى الزائد من حمض الغلوتاميك تأثيراً حسيّاً هاماً: فالحللمهة الجزئية للبلاستين المعدل لا تعطي مذاقاً مُراً، بل يوَلد نكهة "مرق اللحم" الواضحة (الشكل 43.1).



الشكل 57.1: ذوبان بروتين الصويا والمنتجات المعدلة (800 ملغ/10 ميليلتر ماء) كتابع لزمان التسخين عند 100°م. 1 بروتين الصويا 24.1% Glu؛ 2 بلاستين 24.8% Glu؛ 3 بلاستين-24.8% Glu، و 41.9% Glu. (بحسب Yamashita وزملاءه 1975)

من الممكن إزالة الطعم المرّ من حلالة البروتين بدون تضمين الحموض الأمينية المسترطبة hydrophilic. فالبتيدات ذات الطعم المرّ، مثل الـ Leu-Phe، التي تُطلق عبر الحللمهة الجزئية للبروتين، تتفاعل على نحو تفضيلي في تفاعل البلاستين اللاحق وتُضمّن/تحتضن بتيدات كبيرة الوزن الجزيئي ذات الطعم المعتدل.



الشكل 58.1: إنتاج البلاستينات ذات المحتويات الكبيرة من التيروزين والقليلة من الفينيل آلانين. (بحسب Yamashita وزملاءه).

لقد برهن على تعدد استعمالات تفاعل البلاستين أيضاً بالأمثلة التي تكتنف إزالة الحموض الأمينية غير المرغوبة من البروتين. وينصح تحضير وجبة غذائية خالية من الفينيل آلانين، بتحضيرها بمخلط الحموض الأمينية، من أجل عيوب إستقلابية محدّدة. على كل حال، يُعدّ استخدام الببتيد الكبير الوزن الجزئي الخالي من الفينيل آلانين ذا مزايا إضافية في ما يتعلّق بالخواص الحسية والتناضحية. وتخصّر مثل هذا الببتيدات من البروتين بوساطة تفاعل البلاستين. أولاً يحلمه البروتين جزئياً بوساطة الببسين وإنّ المعاملة مع البروناز ضمن الشروط المناسبة تُطلق بعد ذلك الحموض الأمينية ذات السلاسل الجانبية الطويلة الكارهة للماء، على نحو تفصيلي. وتُفصل الببتيدات الباقية بوساطة الاستشراب الهلامي gel chromatography وتُخضع بعد ذلك لتفاعل البلاستين في وجود التيروزين والثريبتوفان المضافين (الشكل 58.1). إذ يعطي هذا بلاستين خالياً عملياً من الفينيل آلانين ويحتوي نسبة معيّنة مسبقاً من الحموض الأمينية الأخرى، متضمنةً التيروزين (الجدول 44.1).

الجدول 43.1: طعم حمض الغار تاميك الغني بالبلاستين

الإنزيم	البهاء والركازة ^e	الحلمة ^b	الطعم ^c	
			مُر	نمط مرق اللحم
بسين	1.5 G	67	1	1.3
	P	73	4.5	1.0
ألفا كيموتريسين	8.0 G	48	1	1.0
	P	72	4.5	1.0
مولزين	3.0 G	66	1.0	5.0
	P	74	1.3	1.3
برزناز	8.0 G	66	1.0	4.3
	P	82	1.3	1.2

^a G: بلاستين-Glu، P: بلاستين؛ 1غرام/100مليتر

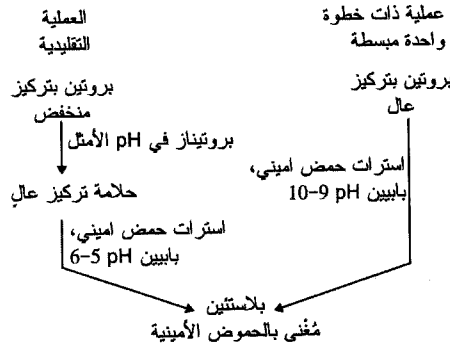
^b $(\%)_{\text{total N}} / (\text{TCA } 10\%) N_{\text{sol}}$

^c 1: بدون طعم، 5: طعم قوي جداً.

الجدول 44.1: تركيب الحمض الأميني (% وزناً) للبلاستينات ذات المحتويات الكبيرة من التيروزين والقليلة من الفينيل آلانين والموجودة في مركز بروتين السمك (FPC) fish protein concentrate ومستفرد (معزول) بروتين الصويا (SPT) soya protein isolate

Amino acid	FPC	FPC-Plastein	SPI	SPI-Plastein
Arg	7.05	4.22	7.45	4.21
His	2.31	1.76	2.66	1.41
Ile	5.44	2.81	5.20	3.83
Leu	8.79	3.69	6.73	2.43
Lys	10.68	10.11	5.81	3.83
Thr	4.94	4.20	3.58	4.39
Trp	1.01	2.98	1.34	2.80
Val	5.88	3.81	4.97	3.24
Met	2.80	1.90	1.25	0.94
Cys	0.91	1.41	1.78	1.82
Phe	4.30	0.05	4.29	0.23
Tyr	3.94	7.82	3.34	7.96
Ala	6.27	4.82	4.08	2.56
Asp	11.13	13.67	11.51	18.00
Glu	17.14	27.17	16.94	33.56
Gly	4.42	3.94	4.88	3.89
Pro	3.80	4.25	6.27	2.11
Ser	4.59	3.58	5.45	4.67

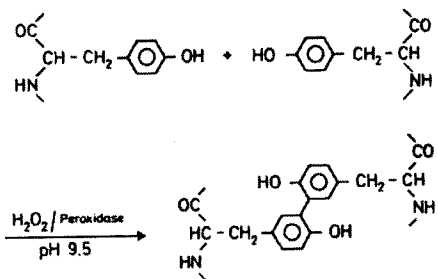
ويمكن إجراء تفاعل البلاستين عبر خطوة واحدة (الشكل 59.1)، وبالتالي وضع هذه التفاعلات بمرتببة الاستخدام الاقتصادي والصناعي.



الشكل 59.1: مخطط تمهيدي لتفاعلي بلاستين ثنائي الخطوة ووحيد الخطوة. (بحسب Yamashita وزملاءه 1979)

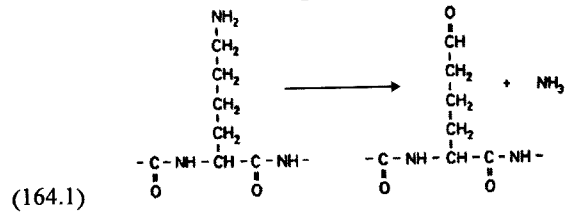
3.3.6.4.1 Cross-linking الارتباط المتصالب

يُنجز الارتباط المتصالب بين جزيئات البروتين بواسطة ناقلة الغلوتامين *transglutaminase* (قارن 4.2.7.2) والبيروكسيداز (قارن 2.2.3.2). ويحصل الارتباط المتصالب بين ثلثات التيروزين عند احتضان البروتين مع البيروكسيداز H_2O_2 (قارن الصيغة 163.1).



(163.1)

إنّ حُضن البروتين مع البيروكسيداز H_2O_2 / الكاتيكول يُنتج أيضاً الارتباط المتصالب. وتُعدّ التفاعلات في هذه الحالة نزع الأمين التأكسدي من ثمالات الليزين، متبوعاً بتكثيفات الألدول والألديمين، أي، التفاعلات المضاهمة لتلك التفاعلات المُحفّزة بواسطة أكسيداز الليزيل في النسيج الضام:



يقدم (الجدول 45.1) بعض البروتينات المعدلة بواسطة المعاملة بالبيروكسيداز H_2O_2 ويتضمّن محتواها ثنائية التيروزين. الجدول 45.1: محتوى التيروزين الثنائي dityrosine في بعض البروتينات. بعد أكسدتها بواسطة بيروكسيداز الجرحار H_2O_2 (pH 9.5)، ودرجة الحرارة 37°م، لمدة 24 ساعة. ركازة/ أنزيم (1:120)

البروتين	محتوى التيروزين قبيل الأكسدة (غ/100 غ بروتين)	نقصان التيروزين %	محتوى ثنائي التيروزين (غ/100 غ بروتين)
كازئين	6.3	21.8	1.37
أمين الصويا ^a Soyamine	3.8	11.5	0.44
ألبومين المصل البقري	4.56	30.7	1.40
غليادين gliadin	3.2	5.4	0.17

^a مستحضر البروتين من فول الصويا.

7.4.1 البروتينات النسيجية Texturized Proteins

1.7.4.1 تمهيد Foreword

إن حوالي 20% من البروتين المنتج من أجل التغذية في العالم حالياً هو من مصادر حيوانية و80% من مصادر نباتية. فالبروتينات النباتية هي من الحبوب على نحو أولي (57%) ودقيق/جريش البذور الزيتية (16%). وقد اكتسبت بعض المصادر غير التقليدية للبروتين (بروتينات الخلايا الفردية، والأوراق) أيضاً بعض الأهمية. تُعدّ البروتينات مسؤولة عن البنية الفيزيائية المُميّزة لعدد من الأغذية، مثال، البنية الليفية للنسيج العضلي (اللحم، والسّمك)، والبنية السميّمة للحبز والبنية الهلامية لبعض منتجات الألبان والصويا. وللكتير من البروتينات النباتية بنية كروية، ورغم توفرها بمقادير كبيرة فإنها تستخدم إلى مدى محدود فقط في تصنيع الغذاء. وفي محاولة لتوسيع استخدام مثل هذه البروتينات، جرى تطوير عدد من العمليات في أواسط الخمسينيات والتي تتمخّض عن بنية مشابهة لليف البروتينات الكروية النباتية هذه. إنّ العمليات الملائمة تعطي منتجات ذات قوة للطهي وبنية شبيهة باللحم. وتسوّق كمعدّات للحم ومضاهئات له ويمكن استخدامها عندما يُرغب بالبنية المتكثّلة.

2.7.4.1 مادة البدء Starting Material

إنّ المصادر البروتينية التالية ملائمة لإنتاج منتجات نسيجية القوام: الصويا؛ الكازيين؛ غلوتين القمح؛ دقيق البذور الزيتية مثل المأخوذ من بذور القطن، والفول السوداني والسمسم، وعباد الشمس أو الشلجم rapeseed؛ الزين (بروتين الذرة)؛ الخميرة؛ مصّل اللبن whey؛ بلازما الدم؛ أو أحشاء الذبيحة مثل الرنتين أو النسيج المعدي. يتباين محتوى البروتين المطلوب من مادة البدء ويعتمد على العملية المستخدمة للنسيج texturization. وتُعدّ مادة البدء عادةً

مزيجاً مثل الصويا مع ألبومين مصّل اللبن، أو بروتين مع عديد سكاريد حمضي (ألجينات، كاراجينان أو بكتين). وتتوّع ملائمة البروتينات للتنسيج، ولكن ينبغي أن يكون الوزن الجزيئي في المجال 10-50 كيلودالتون. فالبروتينات الأقل من 10 كيلودالتون هي بانيات ليفية ضعيفة، في حين تكون البروتينات الأكبر من 50 كيلودالتون ذات مساوئ بسبب لزوجيتها الكبيرة ونزعتها نحو التهلم في مجال الباهاء القلوي. وينبغي أن تكون نسبة ثملات الحمض الأميني ذات السلاسل الجانبية القطبية، كبيرة بغرض تحسين ارتباط السلاسل بين الجزيئات. وإن السلاسل الجانبية الكبيرة تعاند مثل هذه التأثيرات، ولهذا فإن مقادير الحموض الأمينية في هذه البنسى ينبغي أن تكون قليلة.

3.7.4.1 التنسيج Texturization

لا يُطوى البروتين الكروي أثناء التنسيج عبر كسر القوى الرابطة بين الجزيئات. وتثبت سلاسل البروتين الممتدة الناتجة خلال التأثير مع السلاسل المجاورة. وفي الممارسة العملية، يُنجز التنسيج بإحدى الطريقتين:

- يُذاب البروتين البدئي ويُقدف المحلول اللزج الناتج عبر بزباز الغزل إلى حمام التخثر (عملية الغزل).
- يُبلّل البروتين البدئي قليلاً، ومن ثم يُقدف في درجة حرارة وضغط مرتفعين بوساطة قوّة جزّ/قَصّ من خلال فوّهات القالب (عملية البثق).

1.3.7.4.1 عملية الغزل Spin Process

تُعتبر مادة البدء (محتواها البروتين <90%، مثال، بروتين الصويا المعزول) في الماء ويُذاب بإضافة القلوي. ومن ثم يُعْتَق المحلول 20% عند pH 11 مع التحريك الثابت. ترتفع اللزوجة أثناء هذا الوقت طالما أن البروتين ينشر (لا ينطوي). ثم يُضَغَط المحلول من خلال فوّهات القالب (5000-15,000 فوهة، قطر كل منها 0.01-0.08 ميليمتر) إلى حمام التخثر عند الباهاء pH 2-3. يحتوي هذا الحمام حمض (السيتريك، الأسيتيك، الفسفوريك، اللاكتيك أو الهيدروكلوريك)، وعلى 10% من NaCl عادةً. وتحتوي محاليل غزل البروتين والخلائط عديدة السكاريد الحامضة أيضاً أملاح القلويات الترابية/الأرضية. وتُمدّ الألياف البروتينية على نحو إضافي (إلى حوالي 2-4 ضعفاً ل طولها الأصلي) في خطوة "اللف" وتُحزم في ألياف أكثر سماكة ذات أقطار 10-20 ميليمتر. وتتحسّن التأثيرات الجزيئية أثناء مطّ الليف، فتزداد القوة الميكانيكية للحزم الليفية.

ثم يُزال المذيب المتصق بضغط الألياف بين اسطوانات دوارة rollers، ثم وضعها في حمام الاستعداد (NaCl + NaHCO₃) ذي pH 5.5-6، من حين لآخر، وفي حمام التمتين/القساوة (NaCl مركز).

يمكن توليف الحزم الليفية في خُتارات أكبر ذات أقطار 7-10 سم.

تكتنف المعاملة الإضافية مرور الحزم خلال حمام يحتوي محزم (مادة رابطة) ومواد مضافة أخرى (بروتين يتخثر بالتسخين، مثل بروتين البيض؛ والنشا المُعدّل أو عديدات السكاريد الأخرى؛ والمركبات العبيرية/ذات الشدا؛ والشحوم). تُنتج هذه المعاملة حزم ذات ثبات حراري وعبير مُحسّنين. قد يتكوّن الحمام النموذجي للألياف المراد تحويلها إلى مضاهي اللحم، من 51% ماء، 15% ألبومين البيض ovalbumin، 10% غلوتين القمح، 8% دقيق الصويا، 7% مسحوق البصل، 2% حلامة بروتينية، 1% NaCl، 0.15% غلوتامات أحادية الصوديوم و0.5% أصبغة pigments.

وأخيراً تُسخّن الحزم الليفية المنقوعة وتُفرم.

2.3.7.4.1 عملية البثق/القذف Extrusion Process

يُضَبَط محتوى النداعة في مادة البدء (محتوى البروتين هو حوالي 50%، مثال طحين الصويا) إلى 30-40% وتُضمّن المواد

المضافة (NaCl، الدارات، المركبات العبيرية، والأصبغة). تضاف المواد العبيرية في الدهن كحامل، عند الضرورة، بعد خطوة extrusion لتعويض فقدان العبير. يُلقم المزيج البروتيني في القاذف/البائق (جسم اسطوانسي أو مخروطي مضبوط بالإستتباب الحراري، يحتوي لولب مصقول دوّار ذو ميلان متناقص تدريجياً) الذي يُسَخَّن إلى 120-180°م فينشئ ضغط 40-30 بار. يُستحال المزيج ضمن هذه الشروط إلى حالة بلاستيكية ولزجة تكون فيها المواد الصلبة مبعثرة في البروتين المائع. تحصل إماهة البروتين بعد عدم الطهي الجزئي للجزئيات الكروية ومطّ وإعادة ترتيب السرائد البروتينية على طول اتجاه نقل الكتلة.

تتأثر العملية بمعدّل الدوران وشكل اللولب وبالانتقال الحراري ولزوجة المادة المقدوفة/المثوقة وزمن بقائها في القاذف/البائق/extruder. وحالما تخرج المادة المائعة من القاذف، يتبخّر الماء تاركاً خلفه فجوات في سرائد البروتين المتفرّعة. تُعدّ عملية البثق/القذف اقتصادية أكثر من عملية الغزل. لكنها، تُعطي جسيمات مشابهة لليف أكثر من كونها ألياف معروفة جيداً. وإنّ عدد كبير وضروب كثيرة من القواذف/البوائق extruders في التشغيل الآن. ومثل باقي عمليات تصنيع الغذاء تمّ نزعها باتجاه تطوير واستخدام الطهي بعملية البثق/القذف بالحرارة العالية والزمن القصير.

5.1 المراجع References

- Chen, C., Pearson, A.M., Gray, J.I.: Meat Mutagens. *Adv. Food Nutr. Res.* 34, 387, (1990)
- Cherry, J.P. (Ed.): Protein functionality in foods. ACS Symposium Series 147, American Chemical Society: Washington, D.C. 1981
- Creighton, T.E.: Proteins: structures and molecular properties. W.H. Freeman and Co.: New York. 1983
- Croft, L.R.: Introduction to protein sequence analysis, 2nd edn., John Wiley and Sons, Inc.: Chichester. 1980
- Dagleish, D.G.: Adsorptions of protein and the stability of emulsions. *Trends Food Sci. Technol.* 8, 1 (1997)
- Dickinson, E.: Towards more natural emulsifiers. *Trends Food Sci. Technol.* 4, 330 (1993)
- Einsele, A.: Biomass from higher n-alkanes. In: *Biotechnology* (Eds.: Rehm, H.-J., Reed, G.), Vol. 3, p. 43, Verlag Chemie: Weinheim. 1983
- Faust, U., Präve, P.: Biomass from methane and methanol. In: *Biotechnology* (Eds.: Rehm, H.-J., Reed, G.), Vol. 3, p. 83, Verlag Chemie: Weinheim. 1983
- Felton, J.S., Pais, P., Salmon, C.P., Knize, M.G.: Chemical analysis and significance of heterocyclic aromatic amines. *Z. Lebensm. Unters. Forsch. A* 207, 434 (1998)
- Finot, P.-A., Mottu, F., Bujard, E., Mauron, J.: N-substituted lysines as sources of lysine in nutrition. *Adv. Exp. Med. Biol.* 105, 549 (1978)
- Friedman, M., Granvogl, M., Schieberle, P.: Thermally generated 3-aminopropionamide as a transient intermediate in the formation of acrylamide. *J. Agric. Food Chem.* 54, 5933-6938 (2006)
- Galembeck, F., Ryan, D.S., Whitaker, J.R., Feeney, R.E.: Reactions of proteins with formaldehyde in the presence and absence of sodium borohydride. *J. Agric. Food Chem.* 25, 238 (1977)
- Aeschbach, R., Amado, R., Neukom, H.: Formation of dityrosine cross-links in proteins by oxidation of tyrosine residues. *Biochim. Biophys. Acta* 439, 292 (1976)
- Arai, S., Yamashita, M., Fujimaki, M.: Nutritional improvement of food proteins by means of the plastein reaction and its novel modification. *Adv. Exp. Med. Biol.* 105, 663 (1978)
- Aso, K., Yamashita, M., Arai, S., Suzuki, J., Fujimaki, M.: Specificity for incorporation of α -amino acid esters during the plastein reaction by papain. *J. Agric. Food Chem.* 25, 1138 (1977)
- Belitz, H.-D., Wieser, H.: Zur Konfigurationsabhängigkeit des süßen oder bitteren Geschmacks von Aminosäuren und Peptiden. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 160, 251 (1976)
- Biochemistry, 5th edition, Berg, J.M., Tymoczko, J.L., Stryer, L., W.H. Freeman and Company, New York, 2002
- Bodanszky, M.: Peptide Chemistry. Springer-Verlag: Berlin, 1988
- Boggs, R.W.: Bioavailability of acetylated derivatives of methionine, threonine and lysine. *Adv. Exp. Med. Biol.* 105, 571 (1978)
- Bosin, T.R., Krogh, S., Mais, D.: Identification and quantitation of 1,2,3,4-Tetrahydro- β -carboline-3-carboxylic acid and 1-methyl-1,2,3,4-tetrahydro- β -carboline-3-carboxylic acid in beer and wine. *J. Agric. Food Chem.* 34, 843 (1986)
- Bott, R.R., Davies, D.R.: Pepstatin binding to *Rhizopus chinensis* aspartyl proteinase. In: *Peptides: Structure and function* (Eds.: Hruby, V.J., Rich, D.H.), p. 531. Pierce Chemical Co.: Rockford, Ill. 1983
- Brückner, H., Pätzold, R.: Sind D-Aminosäuren gute molekulare Marker in Lebensmitteln? Pro und Kontra. *Lebensmittelchemie* 60, 141 (2006)

- Mauron, J.: Ernährungsphysiologische Beurteilung bearbeiteter Eiweißstoffe. Dtsch. Lebensm. Rundsch. 71, 27 (1975)
- Mazur, R.H., Goldkamp, A.H., James, P.A., Schlatter, J.M.: Structure-taste relationships of aspartic acid amides. J. Med. Chem. 13, 1217 (1970)
- Mazur, R.H., Reuter, J.A., Swiatek, K.A., Schlatter, J.M.: Synthetic sweetener. 3. Aspartyl dipeptide esters from L- and D-alkylglycines. J. Med. Chem. 16, 1284 (1973)
- Meister, A.: Biochemistry of the amino acid. 2nd edn., Vol. I, Academic Press: New York-London. 1965
- Morrissay, P.A., Mulvihill, D.M., O'Neill, E.M.: Functional properties of muscle proteins. In: Development in Food Proteins - 5; (Ed.: Hudson, B.J.F.), p. 195, Elsevier Applied Science: London, 1987
- Mottram, D.S., Wedzicha, B.L., Dodson, A.T.: Acrylamide is formed in the Maillard reaction. Nature 419, 448 (2002)
- Nagao, M., Yahagi, T., Kawachi, T., Seino, Y., Honda, M., Matsukura, N., Sugimura, T., Wakabayashi, K., Tsuji, K., Kosuge, T.: Mutagens in foods, and especially pyrolysis products of protein. Dev. Toxicol. Environ. Sci. 2nd (Prog. Genet. Toxicol.), p. 259 (1977)
- Nakai, S., Modler, H.W.: Food proteins. Properties and characterization. Verlag Chemie, Weinheim, 1996
- Oura, E.: Biomass from carbohydrates. In: Biotechnology (Eds.: Rehm, H.-J., Reed, G.), Vol. 3, p. 3, Verlag Chemie: Weinheim, 1983
- Pence, J.W., Mohammad, A., Mecham, D.K.: Heat denaturation of gluten. Cereal Chem. 30, 115 (1953)
- Pennington, S.R., Wilkins, M.R., Hochstrasser, D.F., Dunn, M.J.: Proteome analysis: from protein characterization to biological function. Trends in Cell Biology 7, 168 (1997)
- Perutz, M.F.: Proteins and nucleic acids. Elsevier Publ. Co.: Amsterdam. 1962
- Phillips, E.G., Whitehead, D.M., Kinsella, J.: Structure-function properties of food proteins. Academic Press, London, 1994
- Poindexter, E.H., Jr., Carpenter, R.D.: Isolation of harmaline and norharmaline from cigarette smoke. Chem. Ind. 1962, 176
- Puigserver, A.J., Sen, L.C., Clifford, A.J., Feeney, R.E., Whitaker, J.R.: A method for improving the nutritional value of food proteins: Covalent attachment of amino acids. Adv. Exp. Med. Biol. 105, 587 (1978)
- Repley, J.A., Careri, G.: Protein hydration and function. Adv. Protein Chem. 41, 38 (1991)
- Richmond, A.: Phototrophic microalgae. In: Biotechnology (Eds.: Rehm, H.-J., Reed G.). Vol. 3. p. 109, Verlag Chemie: Weinheim. 1983
- Schmitz, M.: Möglichkeiten und Grenzen der Homoarginin-Markierungsmethode zur Messung der Proteinverdaulichkeit beim Schwein. Dissertation, Universität Kiel. 1988
- Schulz, G.E., Schirmer, R.H.: Principle of protein structure. Springer-Verlag: Berlin-Heidelberg. 1979
- Schwenke, K.D.: Beeinflussung funktioneller Eigenschaften von Proteinen durch chemische Modifizierung. Nahrung 22, 101 (1978)
- Seki, T., Kawasaki, Y., Tamura, M., Tada, M., Okai, H.: Further study on the salty peptide ornithyl- β -alanine. Some effects of pH and additive ions on saltiness. J. Agric. Food Chem. 38, 25 (1990)
- Glazer, A.N.: The chemical modification of proteins by group-specific and site-specific reagents. In: The proteins (Eds.: Neurath, H., Hill, R.L., Boeder, C.-L.), 3rd edn., Vol. II, p. 1, Academic Press: New York-London. 1976
- Grant, D.R.: The modification of wheat flour proteins with succinic anhydride. Cereal Chem. 50 417 (1973)
- Gross, E., Morell, J.L.: Structure of nisin. J. Am. Chem. Soc. 93, 4634 (1971)
- Herderich, M., Gutsche, B.: Tryptophan-derived bioactive compounds in food. Food Rev. Int. 13, 103 (1997)
- Hudson, B.J.F. (Ed.): Developments in food proteins-1. Applied Science Publ.: London. 1982
- Ikenaka, T., Odani, S., Koide, T.: Chemical structure and inhibitory activities of soybean proteinase inhibitors. Bayer-Symposium V "Proteinase inhibitors", p. 325, Springer-Verlag: Berlin-Heidelberg. 1974
- Jägerstad, M., Skog, K., Arvidson, P., Solyakov, A.: Chemistry, formation and occurrence of genotoxic heterocyclic amines identified in model systems and cooked foods. Z. Lebensm. Unters. Forsch. A 207, 419 (1998)
- Kasai, H., Yamaizumi, Z., Shiomi, T., Yokoyama, S., Miyazawa, T., Wakabayashi, K., Nagao, M., Sugimura, T., Nishimura, S.: Structure of a potent mutagen isolated from fried beef. Chem. Lett. 1981, 485
- Kasai, H., Yamaizumi, Z., Wakabayashi, K., Nagao, M., Sugimura, T., Yokoyama, S., Miyazawa, T., Spingarn, N.E., Weisberger, J.H., Nishimura, S.: Potent novel mutagens produced by broiling fish under normal conditions. Proc. Jpn. Acad. Ser. B56, 278 (1980)
- Kessler, H.G.: Lebensmittel- und Bioverfahrenstechnik; Molkereitechnologie. 3rd edn., Verlag A. Kessler: Freising, 1988
- Kinsella, J.E.: Functional properties of proteins in foods: A survey. Crit. Rev. Food Sci. Nutr. 7, 219 (1976)
- Kinsella, J.E.: Texturized proteins: Fabrication, flavoring, and nutrition. Crit. Rev. Food Sci. Nutr. 10, 147 (1978)
- Kleemann, A., Leuchtenberger, W., Hoppe, B., Tanner, H.: Amino acids. In: Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry, 5th Edition, Volume A2, p. 57, Verlag VCA. Weinheim, 1986
- Klostermeier, H., et al.: Proteins. In: Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry, 5th Edition, Volume A22, p. 289, Verlag VCH, Weinheim, 1993
- Kostka, V. (Ed.): Aspartic proteinases and their inhibitors. Walter de Gruyter: Berlin. 1985
- Lásztity, R.: Rheologische Eigenschaften von Weizenkleber und ihre Beziehungen zu molekularen Parametern. Nahrung 19, 749 (1975)
- Lottspeich, F., Henschen, A., Hupe, K.-P. (Eds.): High performance liquid chromatography in protein and peptide chemistry. Walter de Gruyter: Berlin. 1981
- Lübke, K., Schröder, E., Kloss, G.: Chemie und Biochemie der Aminosäuren, Peptide und Proteine. Georg Thieme Verlag: Stuttgart. 1975
- Masters, P.M., Friedman, M.: Racemization of amino acids in alkali-treated food proteins. J. Agric. Food Chem. 27, 507 (1979)

- Whitaker, J.R., Fujimaki, M. (Eds.): Chemical deterioration of proteins, ACS Symposium Series 123, American Chemical Society: Washington D.C. 1980
- Wieser, H., Belitz, H.-D.: Zusammenhänge zwischen Struktur und Bittergeschmack bei Aminosäuren und Peptiden. I. Aminosäuren und verwandte Verbindungen. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 159, 65 (1975)
- Wieser, H., Belitz, H.-D.: Zusammenhänge zwischen Struktur und Bittergeschmack bei Aminosäuren und Peptiden. II. Peptide und Peptidderivate. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 160, 383 (1976)
- Wieser, H., Jugel, H., Belitz, H.-D.: Zusammenhänge zwischen Struktur und Süßgeschmack bei Aminosäuren. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 164, 277 (1977)
- Wild, D., Kerdar, R.S.: The inherent genotoxic potency of food mutagens and other heterocyclic and carboxylic aromatic amines and corresponding azides. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* A 207, 428 (1998)
- Wittmann-Liebold, B., Salnikow, J., Erdmann, V.A. (Eds.): *Advanced Methods in Protein Microsequence Analysis*. Springer-Verlag: Berlin. 1986
- Yamashita, M., Arai, S., Fujimaki, M.: A lowphenylalanine, high-tyrosine plastein as an acceptable dietetic food. *J. Food Sci.* 41, 1029 (1976)
- Yamashita, M., Arai, S., Amano, Y., Fujimaki, M.: A novel one-step process for enzymatic incorporation of amino acids into proteins: Application to soy protein and flour for enhancing their methionine levels. *Agric. Biol. Chem.* 43, 1065 (1979)
- Yamashita, M., Arai, S., Tsai, S.-J., Fujimaki, M.: Plastein reaction as a method for enhancing the sulfur-containing amino acid level of soybean protein. *J. Agric. Food Chem.* 19, 1151 (1971)
- Yamashita, M., Arai, S., Kokubo, S., Aso, K., Fujimaki, M.: Synthesis and characterization of a glutamic acid enriched plastein with greater solubility. *J. Agric. Food Chem.* 23, 27 (1975)
- Yoshikawa, M., Tamaki, M., Sugimoto, E., Chiba, H.: Effect of dephosphorylation on the self-association and the precipitation of β -Casein. *Agric. Biol. Chem.* 38, 2051 (1974)
- Severin, Th., Ledl, F.: Thermische Zersetzung von Cystein in Tributyrin. *Chem. Mikrobiol. Technol. Lebensm.* 1, 135 (1972)
- Shinoda, I., Tada, M., Okai, H.: A new salty peptide, ornithyl- β -alanine hydrochloride. *Pept. Chem.* 21st. Proceeding of the Symposium on Peptide Chemistry 1983, p. 43 (1984)
- Soda, K., Tanaka, H., Esaki, N.: Amino acids. In: *Biotechnology* (Eds.: Rehm, H.-J. Reed. G.). Vol. 3, p. 479, Verlag Chemie: Weinheim. 1983
- Stadler, R.H., Robert, F., Riediker, S., Varga, N., Davidek, T., Devaud, S., Goldmann, T., Hau, J., Blank I.: In-depth mechanistic study on the formation of acrylamide and other vinylogous compounds in the Maillard reaction. *J. Agric. Food Chem.* 52, 5550 (2004)
- Sternberg, M., Kim, C.Y.: Lysinoalanine formation in protein food ingredients. *Adv. Exp. Med. Biol.* 86B, 73 (1977)
- Sugimura, T., Kawachi, T., Nagao, M., Yahagi, T., Seino, Y., Okamoto, T., Shudo, K., Kosuge, T., Tsuji, K. et al.: Mutagenic principle(s) in tryptophan and phenylalanine pyrolysis products. *Proc. Jpn. Acad.* 33, 58 (1977)
- Sulser, H.: *Die Extraktstoffe des Fleisches*. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH: Stuttgart. 1978
- Traub, W., Piez, K.A.: The chemistry and structure of collagen. *Adv. Protein Chem.* 25, 267 (1971)
- Treleano, R., Belitz, H.-D., Jugel, H., Wieser, H.: Beziehungen zwischen Struktur und Geschmack bei Aminosäuren mit cyclischen Seitenketten. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 167, 320 (1978)
- Tschesche, H. (Ed.): *Modern Methods in Protein Chemistry*, Vol. 2, Walter de Gruyter: Berlin, 1985
- Voutsinas, L.P., Nakai, S.: Covalent binding of methionine and tryptophan to soy protein. *J. Food Sci.* 44, 1205 (1979)
- Walton, A.G.: *Polypeptides and protein structure*, Elsevier North Holland, Inc., New York-Oxford. 1981
- Watanabe, M., Arai, S.: The plastein reaction and its applications. In: *Developments in Food Proteins - 6*; (Ed.: Hudson, B.J.F.), p. 179, Elsevier Applied Science: London. 1988

2. الإنزيمات Enzymes

1.2 تمهيد Foreword

الإنزيمات بروتينات ذات نشاط تحفيزي قوي. إنها تُخلَق بواسطة الخلايا البيولوجية في كل الكائنات الحية، وهي مُكتنفة في التفاعلات الكيميائية المتعلقة بالاستقلاب. لهذا، تجري التفاعلات المحفزة بالإنزيم أيضاً في الأغذية الكثيرة فتُحسن جودة الغذاء أو تُحلَّل بها. ويتصل بهذه الظاهرة إنضاج الفاكهة والخضار، وتعتيق اللحم ومنتجات الألبان، وخطوات التحضير المُكتنفة في صنع العجين من دقيق القمح أو الجاودار وإنتاج المشروبات الكحولية بواسطة تكنولوجيا التخمر.

إن إزالة نشاط الإنزيم أو تبدلته في نماذج توزع الإنزيمات في الجسيمات الخلوية الفرعية للنسيج تحدث أثناء تخزين الغذاء أو معاملته حرارياً. وبما أنه يمكن كشف مثل هذه التبدلات سريعاً بالوسائل التحليلية، فعادةً ما تُستخدم الإنزيمات كمُشعرات ملائمة لتأكيد مثل هذه المعاملة للغذاء. والأمثلة هي كشف بستره الحليب والبيرة والعسل والتفريق بين اللحم الطازج والمُجمد أو السمك.

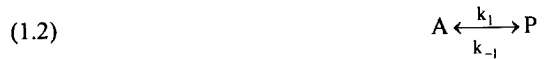
تُعدّ خواص الإنزيمات ذات أهمية لكيميائي الأغذية لأن الإنزيمات تتوافر بأعداد متزايدة من أجل التحليل الإنزيمي للغذاء أو من أجل استعمالها في تصنيع الأغذية على المستوى الصناعي. وإن الأمثلة على كل من المنظرين واستخدامهما مُقدّم في هذا الفصل في المقطع 4.6.2 حول تحليل الغذاء والمقطع 7.2، الذي يغطّي تصنيع الغذاء.

تقتصر التفاصيل حول الإنزيمات التي تقوم بدور في علم الغذاء، في هذا الفصل، فقط على خواص الإنزيم القادرة على تقديم رؤية لبناء أو وظيفية الإنزيمات أو التي تساهم في فهم استخدام الإنزيم في تحليل الغذاء أو تصنيعه وتخزينه.

2.2 الملاحظات العامة، العزل والتسمية General Remarks, Isolation and Nomenclature

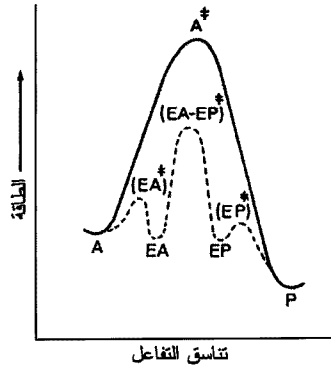
1.2.2 التحفيز Catalysis

دعنا نتأمّل تحفيز تفاعل مطلق للطاقة:



في حالة الوجود الأكثر تواتراً التي لا يسير فيها التفاعل عفواً، يُعدّ التفاعل A شبه مستقر، لأن طاقة التنشيط، E_A ، المطلوبة للوصول إلى الحالة الانتقالية النشطة التي تتكون عندها الروابط الكيميائية أو تُشطر بغرض إعطاء الناتج P، تكون مرتفعة على نحو استثنائي (الشكل 1.2).

يُسرّع التفاعل بإضافة حفّاز ملائم. يُحوّل هذا الحفّاز المتفاعل A إلى نواتج وسطية (EA و EP في الشكل 1.2)، تكون الحالات الانتقالية لها في مستوى طاقتها الأخفض من الحالة الانتقالية للتفاعل غير المُحفّز ($A \neq$ في الشكل 1.2). إذ تحتوي الجزيئات من الأنواع A طاقة كافية للتوليف مع الحفّاز، وبالتالي، للوصول إلى "الحالة النشطة" ولتكوين الرابط التساهمي أو كسر، الذي يُعدّ ضرورياً لإعطاء ناتج وسطي يُطلق بعدئذ كنتاج P مع الحفّاز الحرّ، غير المتبدّل. لهذا فإن ثابتي سرعة التفاعل، k_{+1} و k_{-1} ، يزدادان في وجود الحفّاز. على كل حال، لا يتغيّر ثابت التوازن التفاعل، أي أنّ النسبة $k_{+1}/k_{-1} = K$.



الشكل 1.2: شاكلة الطاقة لتفاعل مُطلق للطاقة $A \rightarrow P$ ؛ بدون و--- مع الحفّاز E

إن مستويات طاقة التنشيط لتفاعلات عديدة والنقص المناسب في مستويات الطاقة هذه في وجود الحفّازات الكيميائية أو الإنزيمية مقدمة في (الجدول 1.2). وإن سرعات تفاعلها موجودة أيضاً. وعلى النقيض من التفاعلين 1 و2 (الجدول 1.2) اللذين يسيران بسرعتين قابلتين للقياس وحتسى في غياب الحفّازات، فإن تفاعلات الحلمة 2، 3 و4 تحدث فقط في وجود البروتونات كحفّازات. على كل حال، تزداد كل سرعات التفاعل الملاحظة في حالة الحفّازات غير العضوية inorganic بمقدار عامل factor ذي رُتب orders عديدة على الأقل من مداها عند وجود الإنزيمات الملائمة. وبسبب النشاط القوي للإنزيمات، فإن وجودها بمستويات من 10^{-8} إلى 10^{-6} مول/ل يُعدّ كافياً للتجارب في المختبر. وعلى كل حال، فإن تراكيز الإنزيمات الموجودة في الخلايا الحيّة عادةً ما تكون أكبر على نحو أسّي.

الجدول 1.2: أمثلة عن نشاط الحفّاز

التفاعل	الحفّاز	طاقة التنشيط (kJ · mol ⁻¹)	k _{rel} (25 °C)
1. H ₂ O ₂ → H ₂ O + 1/2 O ₂	Absent	75	1.0
	I [⊕]	56.5	~ 2.1 · 10 ³
	Catalase	26.8	~ 3.5 · 10 ⁸
2. Casein + n H ₂ O → (n+1) Peptides	H [⊖]	86	1.0
	Trypsin	50	~ 2.1 · 10 ⁶
3. Ethylbutyrate + H ₂ O → butyric acid + ethanol	H [⊖]	55	1.0
	Lipase	17.6	~ 4.2 · 10 ⁶
4. Saccharose + H ₂ O → Glucose + Fructose	H [⊖]	107	1.0
	Invertase	46	~ 5.6 · 10 ¹⁰
5. Linoleic acid + O ₂ → Linoleic acid hydroperoxide	Absent	150–270	1.0
	Cu ²⁺	30–50	~ 10 ²
	Lipoxygenase	16.7	~ 10 ⁷

2.2.2 النوعية Specificity

إضافة إلى قابلية الإنزيم لزيادة سرعات التفاعل على نحو ملموس، تمة خاصية فريدة للإنزيم متعلقة بنوعيته الكبيرة تجاه المركب الجُراد تحويله (نوعية الركازة) وتجاه نمط التفاعل المُراد تحفيزه (نوعية التفاعل). تتأثر أنشطة الإنزيمات المختلفة تفرغياً allosteric (قارن 3.1.5.2) بالمنظّمات أو المتأثرات النوعية، وبالتالي، تُبدي أنشطة مثل هذه الإنزيمات نوعية تنظيمية إضافية.

1.2.2.2 نوعية الركازة Substrate Specificity

تُظهر نوعية الركازة للإنزيمات الفروقات التالية. يُعدّ وجود مجموعة وظيفية مُميّزة في الركازة المطلب المسبق الوحيد لبعض الإنزيمات، مثل بعض إنزيمات الهيدرولاز. ويتمثّل هذا عبر إنزيمات الليباز غير النوعية (قارن الجدول 21.3) أو إنزيمات البيبتيداز (قارن 1.2.5.4.1) التي تعمل عموماً على رابط تساهمي إستري أو بيتيدي.

توجد النوعية الأكثر تحديداً في إنزيمات أخرى، تطلّب أنشطتها أن يحتوي جزيء الركازة على ملمحاً بنويماً مُميّزاً إضافة إلى المجموعة الوظيفية التفاعلية، الأمثلة هي إنزيمات البروتيناز التريسين والكيموتريسين اللذان يشطران فقط روابط الإستر أو البيبتيد ذات مجموعة الكربونيل المشتقة من ثمالات الليزيل أو الأرجينيل (تريسين) أو التيروسيل، والفينيل آلانين أو التريتوفانيل (كيموتريسين). وإن الكثير من الإنزيمات تُنشّط ركازة مفردة فقط أو تُحفّز تفضيلاً تحوّل ركازة واحدة بينما تُحوّل الركازات الأخرى إلى منتجات بسرعة تفاعل أقلّ (قارن الأمثلة في الجدول 2.2 و24.3). وفي الحالات الأخيرة يُعدّ التقويم المُعوّل عليه للنوعية ممكناً فقط عند توقّف الإنزيم بالشكل النقي، أي عندما تُزال كل الإنزيمات المرافقة، كشوائب، على نحو كامل.

الجدول 2.2: نوعية الركازة لألفا غلوكوزيداز α -glucosidase البقول

الركازة	النشاط النسبي (%)	الركازة	النشاط النسبي (%)
مالتوز	100	سللوبيوز	0
إيزومالتوز	4.0	سكاروز	0
مالتوتريوز	41.5	فينيل- α -غلوكوزيد	3.1
بانوز	3.5		
أميلوز	30.9	فينيل- α -مالتوزيد	29.7
أميلوبكتين	4.4		

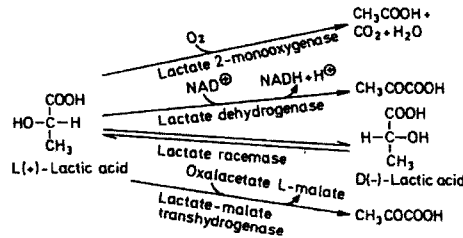
تُعدّ نوعية الركازة الإنزيمية تجاه المتصاوغات الفراغية/الزمريين stereoisomers ملحوظة جداً. فعند وجود مركز لا تناظر مرآسي في الركازة بالإضافة إلى المجموعة المراد تنشيطها، فإن مُصاوغ مرآسي enantiomer واحد فقط سوف يُحوّل إلى ناتج. المثال الآخر هو النوعية تجاه الزميرين/المتصاوغين الفراغيين ثنائيي التجسيم، مثال، للزميرين/المتصاوغين الهندسيين المقرون cis والمفروق trans.

تُعدّ الإنزيمات ذات النوعية الكبيرة هامةً خصوصاً من أجل التحليل الإنزيمي للغذاء. إذ يمكن استخدامها من أجل التحليل الانتقائي لمقومات الغذاء الفردية، وبالتالي تجنّب تقنيات الفصل المستهلكة للوقت المطلوبة للتحليل الكيميائي، والتي ينتج عنها الفقدان.

2.2.2.2 نوعية التفاعل Reaction Specificity

تُنشّط الركازة نوعياً بواسطة الإنزيم بحيث يحدث تفاعل واحد فقط من بين العديد من التفاعلات المتاحة بالدينامية الحرارية thermodynamically. ويوضّح هذا بالمثال التالي: يُميّز حمض اللاكتيك الميسر L(+)-lactic acid كركازة بواسطة أربع إنزيمات، كما يظهر في (الشكل 2.2) رغم أنّ الأكسيجيناز الأحادية للاكتات-2 lactate-2-monooxygenase فقط، تنزع كربوكسيل الحمض تأكسدياً إلى حمض الأستيك. أمّا نازعة هيدروجين اللاكتات lactate dehydrogenase وناقلة هيدروجين اللاكتات إلى المالات lactate-malate transhydrogenase فيكونان ناتج تفاعلٍ مشترك، هو البيروفات، ولكن عبر طريقين تفاعليين مختلفين (الشكل 2.2). و قد يقترح هذا أنه ينبغي وصف نوعية التفاعل تجاه الركائز المختلفة، مثل الـ NAD^+ أو

الأوكسال أسيتات. ولكن ليست هذه هي الحالة، لأن التبدل في الركائز يوقف التفاعل. ومن الواضح أن نوعية التفاعل الإنزيمي ونوعية الركيزة يُحدَّدان مسبقاً عبر بنية الجزء البروتيني من الإنزيم وخواصه الكيميائية.



الشكل 2.2: أمثلة عن نوعية التفاعل لبعض الإنزيمات.

يتفاعل راسيماز اللاكتات فقط، من الإنزيمات الأربعة المذكورة، مع أحد المصاوغين المرآتيين enantiomers لحمض اللاكتيك، مُعطيًا مزيجًا راسيميًا. لهذا تُعدّ نوعية التفاعل الإنزيمي أساساً لتصنيف الإنزيم وتسميته أكثر من نوعية الركيزة (قارن 6.2.2).

3.2.2 البنية Structure

تُعدّ الإنزيمات بروتينات كروية ذات جسيمات بأحجام مختلفة جداً (قارن الجدول 26.1). وكما مُهدّد في المقطع 2.4.1، تُحدّد بنية البروتين عبر تتاليات حموضها الأمينية وعبر هيئتها، الثانوية والثلاثية، المشتقة من هذا التتالي. وعادةً ما تتكوّن الجزيئات الإنزيمية الأكبر من سلسلتها ببتيدي أو أكثر (وحيدات أو قسيمات أولية/طليعية، قارن الجدول 26.1) مُرتبة في بنية رباعية نوعية (قارن 3.2.4.1). ولسوف يبدى المقطع 2.4.1 أنّ الشكل الثلاثي الأبعاد لجزء الإنزيم مسؤول فعلياً عن نوعيته ودوره الفاعل كحفّاز. ومن جهة ثانية، فإنّ الطبيعة البروتينية للإنزيم تُحدّد نشاطه في مجال pH ضيق نسبياً (قارن 3.5.2 من أجل الباهاء المثلى) وإنّ المعاملة بالتسخين تؤدي إلى فقدان نشاط الإنزيم سريعاً عبر التسخين (قارن 4.2.4.1 و 4.4.5.2). بعض الإنزيمات هي معقدات مكوّنة من جزء بروتيني مرتبط بإحكام مع مكوّن غير بروتيني مُكتنف في التحفيز، مثال، المجموعة "البديلة" (قارن 2.3.2). وتتطلب أنشطة الإنزيمات الأخرى وجود ركيزة مشتركة cosubstrate التي ترتبط بالجزء البروتيني على نحو عكوس (قارن 1.3.2).

4.2.2 العزل والتنقية Isolation and Purification

تتضح معظم خواص الإنزيم على نحو معويّ فقط مع الإنزيمات النقيّة. وكما هو ملاحظ في عزل الإنزيم، فإنّ المتطلبات المسبقة لعزل الإنزيم النقي هي طرق فصل كيميائية انتقائية للبروتين تجري عند درجات الحرارة 0-4°م لأن الإنزيمات غير ثابتة عادةً عند درجات الحرارة الأعلى.

تفتت النسيج والاستخلاص *Tissue Disintegration and Extraction*. يتطلب تفتت النسيج البيولوجي وبجانسته احتياطات نوعية: فينبغي تصميم الإجراءات لتمزيق معظم الخلايا بغرض إطلاق محتوياتها بحيث تُتاح للاستخلاص. وعادةً ما يُجانس النسيج في وجود دائرة buffer استخلاص تحتوي عادةً مكوّن لحماية الإنزيمات من الأكسدة ومن آثار الأيونات الفلزية الثقيلة. تُصادف الصعوبة خصوصاً أثناء عزل الإنزيمات المرتبطة على نحو متماسك بالأغشية غير الذوابة سريعاً. وقد يساعد وجود الـ *tensides* في عزل مثل هذه الإنزيمات. وكقاعدة، ينبغي بجانسة مقادير ضخمة من النسيج لأن محتوى الإنزيم قليل بالنسبة للبروتين الكلي المعزول وعادةً ما يقلّ أكثر عبر التنقية الإضافية للإنزيم الخام المعزول (قارن المثال في الجدول 3.2). تنقية الإنزيم *Enzyme Purification*. تُعدّ إزالة الشوائب، عبر عملية تدريجية، الأسلوب الرئيس الضروري في تنقية الإنزيم.

وكخطوة أولى، عادةً ما يُستخدم الترسيب التحزيمي، مثال، بوساطة التشبع بسلفات الأمونيوم، أو يجري تجزيء البروتينات المُستخلصة عبر الوزن الجزيمي، مثال، الاستشراب بعمود الهلام. تُجمَع الأجزاء التي تحتوي النشاط الإنزيمي المرغوب وتُنقى على نحو إضافي، مثال، عبر الاستشراب chromatography المُبادل للأيون. وتتوافر خيارات إضافية أيضاً، مثل الأشكال المتنوعة للرحلان الكهربائي electrophoresis التحضيري، مثال، الرحلان الكهربائي للقرص الهلامي أو البّار المتساوي التكهرب isoelectric focusing. ويمكن اختصار عملية التنقية على نحو ملموس باستخدام استشراب العمود ذي الإلفة affinity. ففي هذه الحالة، يُخسَى العمود بالطور المستقر (الثابت) الذي تُلصق به الركيزة أو مُثَبِّط نوعي للإنزيم. ومن ثم يُربط الإنزيم انتقائياً وعلى نحو عكوس، وبالتالي يُوجَل شطفه على نقيض البروتينات الحاملة الأخرى.

الجدول 3.2: عزل الغليكوزيدات من البقول (الفاصولياء نوع *Phaseolus vidissimus*)

خطوة العزل	البروتين (ملغ)	النشاط (μcat)	α-غلو كوزيداز	
			النشاط النوعي (μcat/mg)	الإغناء (-ضعف)
1. الاستخلاص بـ 0.01 مول/ل دائرة الأسيتات ذات الباهاء 5.3				
2. التشبع إلى 90% بسلفات الأمونيوم متبوعاً بالتدوير في دائرة الخطوة 1	44,200	3840	0.087	1
3. الترسيب بالغليكول بولي إيثيلين (20%). ثم إذابة الرسابة في 0.025 مول/ل دائرة Tris-HCl ذات الباهاء 7.4	6710	3590	0.47	5.4
4. الاستشراب على عمود السلولوز-DEAE، مبادل أنيون	1980	1650	0.83	9.5
5. الاستشراب على Sp-Sephadex C-50، مبادل كاتيون	130	845	6.5	75
6. البّار التحضيري متساوي التكهرب	30	565	18.8	216

ضبط النقاوة *Control of Purity*. كانت الإزالة الكاملة للشوائب البروتينية تُعزَز سابقاً ببلورة الإنزيم. هذه "البرهان" للنقاوة قد يكون مضحراً ومعرضاً للتلنقاد. تستخدم اليوم، على نحو أولي، طرق الرحلان الكهربائي ذات النجاعة الكبيرة في الفصل، أو الاستشراب السائل الرفيع الإنجاز HPLC.

يُعدّ سلوك الإنزيم أثناء الفصل الاستشرابي تأكيداً إضافياً على النقاوة. ويمتاز الإنزيم النقي بذرورة/قمة شطف elution متناظرة تكون فيها أماكن امتصاص البروتين ونشاط الإنزيم متطابقة ويظلّ النشاط النوعي (مُعَبَّرٌ عنه بالوحدات في مقدار من البروتين) غير متبدّل أثناء إعادة الشطف.

تُسجَل نشاطات الإنزيم أثناء عملية التنقية كما هو ملاحظ في (الجدول 3.2). وهي تقدّم معطيات تُبدي مدى إنجاز التنقية بعد كل خطوة فصل وتُظهر الإنزيم الناتج. يُوضّح مثل هذا الجمع للمعطيات سريعاً، خطوات الفصل غير المرغوبة المترابطة مع فقدان النشاط ويقترح التحويرات أو التعديل للخطوات الأخرى.

5.2.2 الأشكال العديدة للإنزيمات Multiple Forms of Enzymes

إنّ عمليات الفصل الاستشرابية أو بالرحلان الكهربائي لإنزيم يُنتج أحياناً فصل الإنزيم إلى "نظائر الإنزيم isoenzymes"، أي أشكال الإنزيم التي تُحفّز نفس التفاعل رغم اختلافها في بناها البروتينية. وإنّ وجود الأشكال العديدة للإنزيم هو نتيجة لما يلي:

آ. إن الأحياز compartments المختلفة للخلية تُنتج إنزيمات مستقلة وراثياً لها نفس الركيزة ونوعية التفاعل، ولكنها تختلف في بنيتها الأولية. المثال هو ناقلة أمين الغلوتامات للأكسال أسيئات glutamate-oxalacetate transaminase في المتقدِّرات وفي هيولى النسيج العضلي، إنَّها الإنزيم المُشعر المستخدم لتمييز اللحم الطازج عن المُجمَّد (قارن 2.1.10.12).

ب. يترابط تقدم القسيمات protomers مع تكوين بلمرات بأحجام مختلفة. المثال هو نازعة هيدروجين الغلوتامات glutamate dehydrogenase الموجودة في النسيج كمزيج متوازن مع الأوزان الجزيئية $10^6 - 2.5 \cdot 10^5$. $M_r =$

ج. تتولَّف مقدِّمات القسيمات protomers المختلفة في مقادير متباينة لتكوين الإنزيم. على سبيل المثال، تُبنى نازعة هيدروجين اللاكتات lactate dehydrogenase من عدد كبير من الوُحيدات مع نوعية التفاعل الموجودة في (الشكل 2.2). إنَّها تتكون من خمسة أشكال ($A_4, A_3B, A_2B_2, AB_3, B_4$)، وكلُّها مشتقة من مُقدِّمات قسيمات اثنتين A و B.

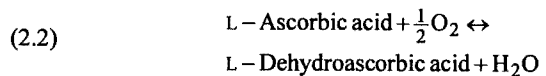
6.2.2 التسمية Nomenclature

تبنّت لجنة التسمية Nomenclature Committee للـ "الإتحاد الدولي للكيمياء الحيوية والبيولوجيا الجزيئية" (IUBMB) أحكام التعديل الأخير عام 1992 من أجل التصنيف المنهجي وتسمية الإنزيمات استناداً على نوعية التفاعل. وقد صنّفت كل الإنزيمات في ستة أصناف رئيسة متوافقة مع طبيعة التفاعل الكيميائي المُحفَّز:

1. الإنزيمات المؤكسدة المختزلة Oxidoreductases.
2. الإنزيمات الناقلة Transferases.
3. إنزيمات الهيدرولاز Hydrolases.
4. إنزيمات اللياز Lyases (تشطر المجموعات C-C، C-O، C-N، وغيرها عبر الإزالة، تاركة الروابط المضاعفة، أو على العكس مُضيفةً بمجموعات إلى الروابط المضاعفة).
5. إنزيمات المصاوغ Isomerases (مُكثفة في تحفيز المصاوغات ضمن جزئي، واحد).
6. إنزيمات الليغاز Ligases (مُكثفة في التخليق البيولوجي للمركب متزامناً مع حلمهة رابط بيروفسفات "ثنائي الفسفات" في الـ ATP أو ثلاثي فسفات مشابه).

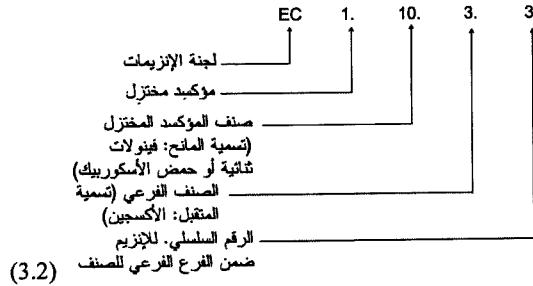
ثم يُقسّم كل صنف فرعياً إلى أصناف فرعية (صنيفات) تشير على نحو نوعي أكثر إلى نمط التفاعل، مثال، عبر تسمية مانح الإلكترون أو تفاعل الأكسدة - الإرجاع/الاختزال أو عبر تسمية المجموعة الوظيفية المتداولة بوساطة الإنزيم الناقل transferase أو المشطورة بوساطة إنزيم هيدرولاز.

يُقسم كل صنف فرعي (صنيف) إضافياً إلى فروع أخرى subclasses على سبيل المثال، يُشار إلى الفرع الفرعي (الصنيف الفرعي) الإضافي للإنزيمات المؤكسدة المختزلة بتسمية المُقبَّل acceptor الذي يتقبَّل الإلكترون من مانحه المُتصل به. يُصنّف كل إنزيم بتبني هذا النظام. وسوف يجري تحليل مثال عن هذا. إنَّ الإنزيم أكسيداز حمض الأسكوربيك يُحفَّز التفاعل التالي:



وبالتالي، اسمه المنهجي هو أسكوربات-L (L-ascorbate): مؤكسد مختزل الأكسجين oxygen oxidoreductase، ورقمه المنهجي هو E.C. 1.1.10.3.3 (قارن الصيغة 3.2). فالأسماء المنهجية عادةً طويلة جداً. ولهذا، تُعدّ الأسماء القصيرة، المبتدلة (العادية) إلى جانب الأرقام المنهجية ملائمة لتسمية الإنزيم. ولما كانت الإنزيمات ذات الأصل البيولوجي المختلف، تختلف عادةً

في خواصها، فإن مصدرها وجزءها داخل الخلوي المستخدم في العزل، عندما يُعرف، يُحدّد نوعياً إضافةً إلى اسم مستحضر الإنزيم؛ على سبيل المثال، "أكسيداز الأسكوربات (E.C. 1.1.10.3.3) من الخيار". وعندما يُعرف الجزء داخل الخلوي للأصل (سيتوبلاسمي، متقدري أو بيروكسي peroxisomal) يُحدّد نوعياً أيضاً.



تمة عدد من الإنزيمات الهامة لكيمياء الأغذية موصوفة في (الجدول 4.2). وإن رقم المقطع الذي يتناول الإنزيم مُعطى في العمود الأخير من ذلك الجدول.

7.2.2 وحدات النشاط Activity Units

يُظهرُ النشاط التحفيزي للإنزيمات فقط ضمن شروط نوعية، مثل الباهاء والقوة الأيونية ونمط الدائرة ووجود العوامل المشاركة cofactors ودرجة الحرارة الملائمة. لهذا، يمكن قياس معدل/سرعة تحوّل الركيزة أو تكوين الناتج في نظام اختبار مُصمّم لمتابعة نشاط الإنزيم. إن تصميم النظام الدولي للوحدات (SI) هو مول بالثانية⁻¹ وإن تصميمه الموصى به هو الـ "كاتال katal" (kat). وتُكوّن الوحدات العشرية بالطريقة الاعتيادية، مثال:

$$\mu\text{kat} = 10^{-6}\text{kat} = \mu\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \quad (4.2)$$

يُعطى تركيز النشاط الإنزيمي على النحو (μkat^{-1}) وتُشتق وحدات النشاط التالية من هذا:

أ. النشاط التحفيزي النوعي، أي نشاط المستحضر الإنزيمي في ما يتعلق بتركيز البروتين.

ب. النشاط التحفيزي المولي، ويمكن تحديده عند توقّف الإنزيم النقي ذي الوزن الجزيئي المعروف. ويُعبّر عنه كاتال في مول من الإنزيم (katmol^{-1}). وعندما يمتلك الإنزيم مقراً أو مركزاً فعلاً واحداً فقط لكل جزيء، فإن النشاط التحفيزي المولي يُعادل "رقم التحوّل" الذي يُعرف على أنه عدد جزيئات الركيزة المتحوّل في كل وحدة زمنية بواسطة كلّ مقر نشيط من جزيء الإنزيم.

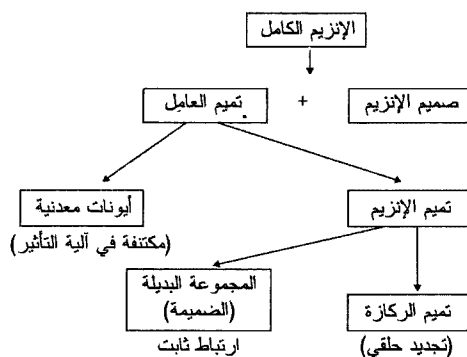
3.2 التماثل الإنزيمية Enzyme Cofactors

برهن التحليل الدقيق على أنّ إنزيمات كثيرة جداً ليست بروتينات نقية. فبالإضافة للبروتين، تحتوي هذه الإنزيمات أيونات معدنية و/أو جزيئات عضوية غير بروتينية خفيفة الوزن الجزيئي. ويُشار إلى هذه المقومات المتغيرة غير البروتينية بالعوامل التيمية الضرورية لنشاط الإنزيم.

ووفقاً للمنهجيات (الشكل 3.2)، فإن صميم الإنزيم apoenzyme هو البروتين غير الفعّال بدون تميم العامل/العامل التميم. تنتمي الأيونات المعدنية وتمام الإنزيمات المشاركة في النشاط الإنزيمي إلى العوامل التيمية cofactors التي تُقسم فرعياً إلى

قد يستخدم التعريف القديم أيضاً في النشرات: 1 وحدة إنزيم (U) \triangleq 1 ميكرومول بالدقيقة⁻¹ (10^{-9}kat) (IU \triangleq 16.67).

بمجموعات بديلة وتمايم الركازة cosubstrates. ترتبط المجموعة البديلة بإحكام مع الإنزيم. ولا يمكن إزالتها بوساطة الديال مثلاً، وتبقى أثناء التحفيز بالإنزيم ملتصقة بجزئ الإنزيم. وكثيراً ما تُحوَّل ركيزتان بوساطة مثل هذه الإنزيمات، ركيزة تتبعها الثانية، معيدةً المجموعة البديلة إلى حالتها الأصلية، ومن جهة ثانية، يتفاعل تميم الركازة مع إنزيمين على الأقل، أثناء الاستقلاب. إنه ينقل الهيدروجين أو المجموعة الوظيفية إلى إنزيم آخر، وهكذا يُشار إليه "بالمستقلب النقال" أو "ركازة وسيطة". وهو مُميَّز عن الركازة الحقيقية عبر كونه مُتحدداً في تفاعل لاحق. ولهذا يكون تركيز الركازات الوسيطة قليلاً جداً. وعادةً ما تُستخدم مقادير كبيرة من تمايم الركازة في التحليل الغذائي بدون تجدد. وسوف نتناول فقط العوامل التميمة ذات الأنشطة الإنزيمية الهامة في التحليل الإنزيمي للغذاء و/أو في تصنيع الغذاء. إن بعض العوامل التميمة يتعلَّق بالفيتامينات الذوّابة في الماء (قارن 3.6). ونبحث في الأيونات المعدنية على نحو منفصل في المقطع 3.3.2.

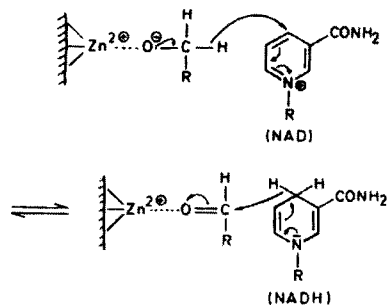


الشكل 3.2: منهجيات الإنزيمية المحتوية على العامل التميم (بحسب Schellenberger, 1989).

1.3.2 تمايم الركازات Cosubstrates

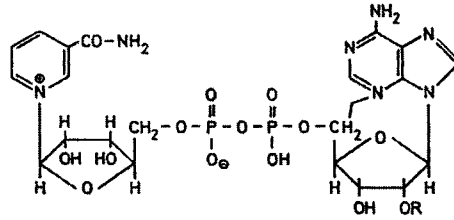
1.1.3.2 ثنائي نوكليويد الأدينين والنيكوتيناميد Nicotinamide Adenine Dinucleotide

إن الإنزيمات الناقلة للهيدروجين transhydrogenases (مثال، نازعة هيدروجين اللاكتات lactate dehydrogenase ونازعة هيدروجين الكحول) تنزع الهيدروجين أو تُهدرج ركائزها بمساعدة ركازة البيريدين (الشكل 4.2)؛ تتقبل ثمالة النيكوتيناميد فيها أيون هيدريد (H) في الموضع 4 أو تمنحه:



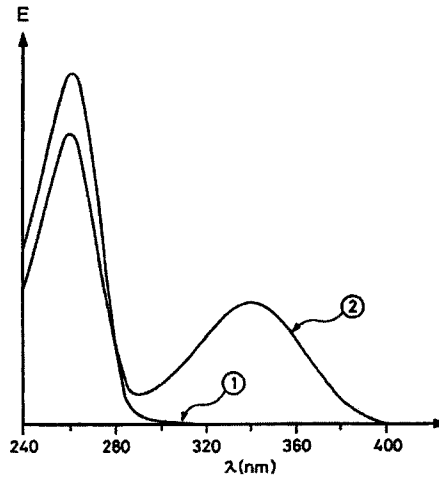
يجري التفاعل على نحو مناور فراغياً (قارن 1.2.1.4.2)؛ وإن فسفات الريبوز ومجموعة CONH_2 تدفع بحلقة البيريدين تلك التابعة للركازة لتُصبح مسطحة على سطح الإنزيم. ويُمهّد لدور أيونات Zn^{2+} في هذا التحفيز المبين في المقطع 1.3.3.2. تختلف الإنزيمات الناقلة للهيدروجين بحسب المقر على حلقة البيريدين المكتنفة فيها أو المتاحة لنقل الهيدروجين. على سبيل المثال، تنقل الإنزيمات النازعة لهيدروجين الكحول والإنزيمات النازعة لهيدروجين اللاكتات الهيدروجين قبل الجذر R من

الجانب A*، في حين أن الإنزيمات الناقلة لهيدروجين الغلوتامات أو الغلوكوز تنقل الهيدروجين قبل الـ S من الجانب B*.



الشكل 4.2: ثنائي نوكلويد الأدينين والنيكوتيناميد (NAD) وفسفات ثنائي نوكلويد الأدينين والنيكوتيناميد (NADP)؛ R = H: NAD؛ R = PO₃H₂: NADP

يُميّز الشكلان المؤكسد والمختزل لركازة البيريدين سريعاً عبر قراءات التماصّ عند طول الموجة 340 نانومتر (الشكل 5.2). لهذا، فإنّ التفاعلات الإنزيمية الصعبة القياس مباشرةً، تُقترن ما أمكن مع تفاعل مُشعر معتمد على NAD (P) (قارن 1.1.6.2) من أجل تحليل الغذاء.



الشكل 5.2: أطيايف استثارة الإلكترون للـ NAD (1) وللـ NADH (2).

الجدول 4.2: التصنيف المنهجي لبعض الإنزيمات ذات الأهمية في كيمياء الأغذية.

وجوده في النص تحت العنوان	رقم EC- لجنة الإنزيم	الإنزيم	الصف/ وتحت التصنيف
			1. الإنزيمات المؤكسدة المختزلة
			1.1 CH-OH كمانح
1.6.2	1.1.1.1	نازعة هيدروجين الكحول	1.1.1 مع NAD ⁺ أو NADP ⁺ كمتقبل
5.1.2.7.2	4.1.1.1	نازعة هيدروجين البوتان ديول	
1.6.2	14.1.1.1	نازعة هيدروجين للـ 2-إيديتول-L	
1.6.2	27.1.1.1	نازعة هيدروجين اللاكتات-L	
2.1.10.12	35.1.1.1	نازعة هيدروجين 3-هيدروكسي أسيل- تميم الإنزيم	
1.6.2	37.1.1.1	نازعة هيدروجين المالات	
1.6.2	48.1.1.1	نازعة هيدروجين للـ 1-غالاكتوز	
2.6.1	49.1.1.1	نازعة هيدروجين للـ 1-غلو كوز-6-فسفات	

* يُشار إلى جانبي حلقة البيريدين بالـ A و B حتى تُحدّد الهيئة المطلقة للمركز المرآتي.

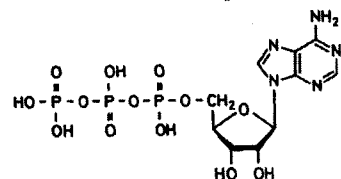
1.6.2	4.3.1.1	أكسيداز الغلوكوز	مع الأكسجين كمتقبل	3.1.1
	1.1.2.7.2			
2.3.3.2	22.3.1.1	أكسيداز الزانثين	مجموعة الأدهيد كمانح	2.1
4.1.2.7.2	3.1.2.1	نازعة هيدروجين الأدهيد	مع NAD^+ أو $NADP^+$ كمتقبل	1.2.1
			مركب الكبريت S كمانح	8.1
7.2.2.15	1.5.8.1	نازعة هيدروجين الغلوتاميون (الأسكورات)	مع الكينون أو المركب المتعلق بالكينون كمتقبل	5.8.1
			ثنائي الفينول أو الإندول كمانح	10.1
6.2.2	3.3.10.1	أكسيداز الأسكورات	مع الأكسجين كمتقبل	3.10.1
2.1.2.7.2	6.1.11.1	كاتالاز	الهيدروكسي بيروكسيد كمتقبل	11.1
4.3.2.2 و	7.1.11.1	بيروكسيداز		
2.5.4.4				
			العمل على مانحين مفردين	13.1
4.4.5.2 و	12.11.13.1	ليوكسيجيناز	احتضان/تضمين الأكسجين الجزئي	11.13.1
2.2.7.3				
			العمل على مانحين مزدوجين	14.1
2.3.3.2	1.18.14.1	الأكسجيناز الأحادية لأحادي الفينول (أكسيداز البوليفينول)	احتضان/تضمين ذرة أكسجين واحدة	18.14.1
			الإنزيمات الناقلة	2
			نقل مجموعات الأسيل	3.2
4.2.7.2	13.2.3.2	ناقلة الغلوتامين	الإنزيمات الناقلة للأمينو أسيل	2.3.2
			نقل الفسفات	7.2
1.6.2	1.1.7.2	هيكسوكيناز	المجموعة OH كمتقبل	1.7.2
1.6.2	30.1.7.2	كيناز الغليسيرول		
1.6.2	40.1.7.2	كيناز البيروفات		
1.6.2	2.3.7.2	كيناز الكرياتين	المجموعة N كمتقبل	3.7.2
			إنزيمات الهيدرولاز	3
			شَطْر روابط الإستر	1.3
1.1.7.3	1.1.1.3	استيراز الكربوكسيل	إنزيمات هيدرولاز الكربوكسيل	1.1.3
4.4.5.2 و	3.1.1.3	ليياز ثلاثي أسيل الغليسيرول		
1.1.7.3				
2.1.7.3	4.1.1.3	فسفوليياز A_2		
5.2.4.2	7.1.1.3	أستيل كولينستيراز		
2.5.4.4	11.1.1.3	أستيراز البكتين		
3.7.12	32.1.1.3	فسفوليياز A_1		
4.4.5.4	1.3.1.3	فسفاتاز قلوية	أنزيمات هيدرولاز أحادي الإستر	3.1.3
			الفسفوري	
2.1.7.3	3.4.1.3	الفسفوليياز C	إنزيمات هيدرولاز ثنائي الإستر	4.1.3
			الفسفوري	
2.1.7.3	4.4.1.3		حلقة مركبات O-الغلوكوزيل	2.3
1.1.5.4.4	1.1.2.3	الأميلاز الألفا	إنزيمات الغلوكوزيداز	1.2.3
2.1.5.4.4	2.1.2.3	الأميلاز البيتا		
3.1.5.4.4	3.1.2.3	الغلوكان -D- α -4,1-غلوكوزيداز (غلوكوأميلاز)		
3.5.4.4	4.1.2.3	سلولاز		
4.4.5.2 و	15.1.2.3	الغالاكتوروناز العديدة		
2.5.4.4				

11.2.2.7.2 و 4.1.3.2.11 1.6.2 1.6.2 7.2.2.7.2 8.2.2.7.2 10.2.2.7.2 9.2.2.7.2 4.1.5.4.4 2.5.4.4 12.2.2.7.2	17.1.2.3 20.1.2.3 21.1.2.3 22.1.2.3 23.1.2.3 26.1.2.3 32.1.2.3 40.1.2.3 41.1.2.3 67.1.2.3 1.3.2.3	ليزوزم D-α-غلو كوزيداز (مالتاز) D-β-غلو كوزيداز D-α-غالاكتوزيداز D-β-غالاكتوزيداز (لاكتاز) β-فركتوفورانوزيداز (إنفيرتاز، سكاراز) D-β-3,1-زيلاز L-α-رامنوزيداز بولولاناز الغاللاكتورناز العديد الخارجي ثيوغلو كوزيداز (ميروزيناز)	3.2.3 حلمهة المركبات S-غليكوزيل 4.3 إنزيمات البيتيداز ^a 21.4.3 إنزيمات البيتيداز الداخلية ^a للسيرين 22.4.3 إنزيمات البيتيداز الداخلية ^a للسيستين 23.4.3 إنزيمات البيتيداز الداخلية ^a الأسباريك 24.4.3 إنزيمات البيتيداز الداخلية ^a الغلزية 5.3 العمل على الروابط C-N، غير الروابط البيتيدية 2.5.3 في الأميدات الحلقية 4. إنزيمات التياز 4.2 إنزيمات لياز للـ C-O 2.2.4 العاملة على عديدات السكاريد 5. الإنزيمات المصاوعة 3.5 إنزيمات الأكسدة والاختزال داخل الجزيء 1.3.5 ألدوزات و كيتوزات التحويل الداخلي	62.21.4.3 2.22.4.3 3.22.4.3 33.22.4.3	إنزيمات البيتيداز الداخلية للسيرين المكروية، مثال سبتيليزين باباين فيسين بروميلين كيموزين (الإنفحة Rennin) ثيوموليزين كرياتينيناز لياز البكتين لياز الغالاكتورونات العديدة الخارجية لياز البكتين مصاوعة الزايلوز مصاوعة الغلو كوز-6-فسفات
---	---	--	--	--	--

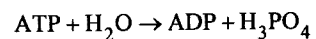
^a قارن الجدول 33.1.

2.1.3.2 الأدينوزين ثلاثي الفسفات Adenosine Triphosphate

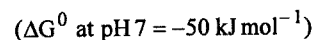
يُعدّ النيكليوتيد أدينوزين ثلاثي الفسفات (ATP) مركباً غنياً بالطاقة. إذ تُشطر مجموعات متنوعة وتُنقل إلى ركائز معروفة أثناء الاستقلاب في وجود الـ ATP. إحدى الاحتمالات هي نقل مركبات الأرتوفسفات بواسطة إنزيمات الكيناز، وتُستخدم في التحليل الإنزيمي للغذاء (قارن الجدول 16.2).



(6.2)



(7.2)

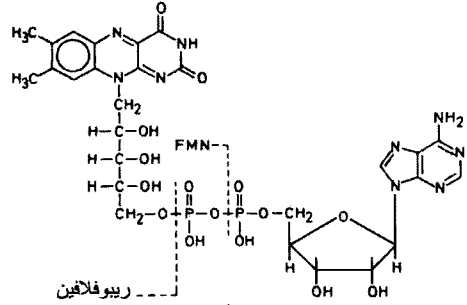


2.3.2 المجموعات البديلة/الضيمية Prosthetic Groups

1.2.3.2 الفلافينات Flavins

يُعدّ الريبوفلافين (7,8-ثنائي ميثيل-10-ريببوتيل - أيزو ألكسازين، المعروف بالفيتامين B₂ (قارن 2.3.6)، لبنة بناء أحادي نوكليويد الفلافين (FMN) وثنائي نوكليويد الأدينين والفلافين (FAD). ويعمل كل منهما كمجموعات بديلة/ضيمية لتفاعلات نقل الإلكترون في عدد من الإنزيمات.

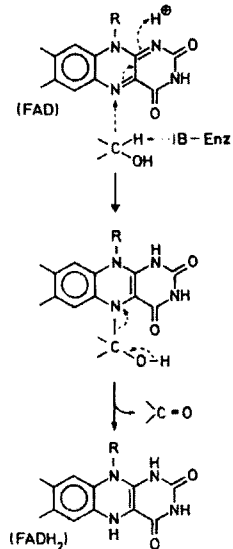
يُكتنف الريبوفلافين في نقل إلكترون أو اثنين، بسبب إمكانية الخزلدة الكبيرة جداً لإنزيمات الفلافين. ويختلف هذا عن مركبات النيكوتيناميد التي تُشارك في نقل زوج الكتروني فقط. ومُمة تقارير عن قيم بين +0.19V (تأثير أكسدي أقوى من NAD⁺) و-0.49V (تأثير إختزالي أقوى من NADH).



(8.2)

ثنائي نوكليويد الأدينين والفلافين (FAD)

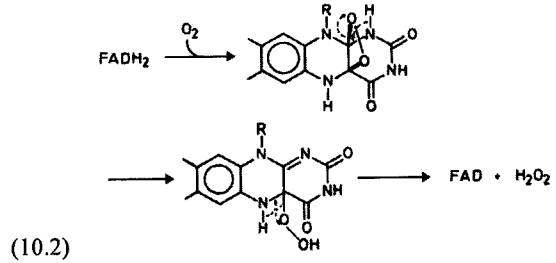
يُعدّ أكسيداز الغلوكوز مثلاً لإنزيم الفلافين، وعادةً ما يستخدم هذا الإنزيم في تصنيع الغذاء لإحتجاز الأكسجين الثمالي (قارن 1.1.2.7.2). وهذا الإنزيم المعزول من الرشاشية السوداء *Aspergillus niger* والمُنقّى هو ثنائي القسمات (وزنه الجزيئي = 168,000) من جزيئي FAD مرتبطين على نحو غير تساهمي. لا يمتلك هذا الإنزيم أيوناً فلزياً ثقيلاً، على خلاف أكسيداز الزانثين (قارن 2.3.3.2) مثلاً. يُختزل الفلافوكينون عبر انتقال الكترونين مفردين أثناء أكسدة الركازة، مثل أكسدة الغلوكوز البتيا الميامن β -D-glucose إلى الغلوكونولاكتون الدلتا الميامن δ -D-gluconolactone:



(9.2)

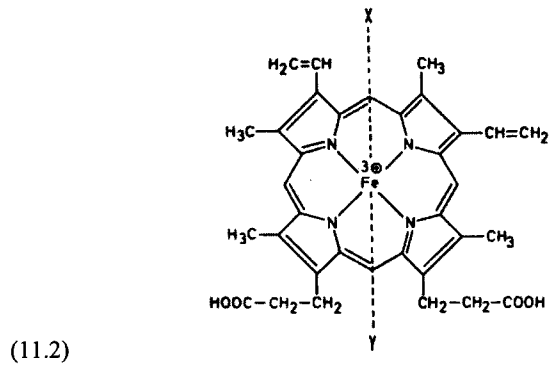
(FADH₂)

ومثل أكسيداز الجلوكوز، فالكثير من إنزيمات الفلافين ينقل الإلكترونات إلى الأوكسجين الجزيئي، مكوناً H_2O_2 وفلافوكينون. وتظهر المنتجات الوسيطة التالية في هذا التفاعل:

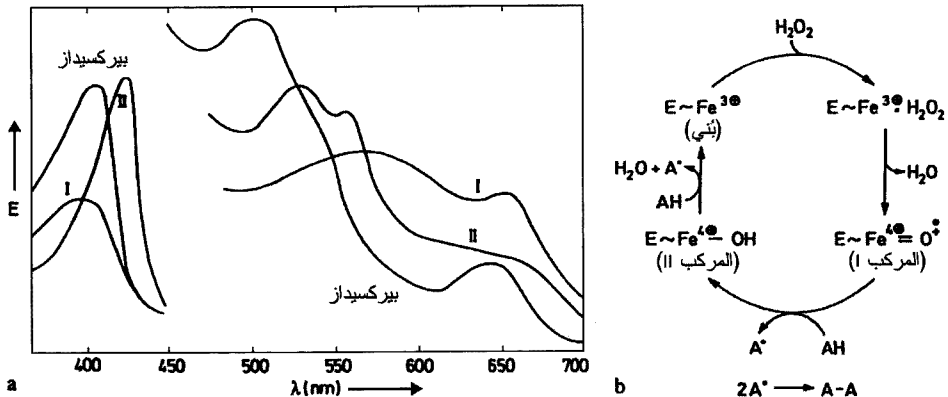


2.2.3.2 الهيمين Hemin

تحتوي إنزيمات البيروكسيداز من الغذاء ذي الأصل النباتي وعدد من إنزيمات الكاتالاز حديدي البروتوبرفيرين IX (هيمين، قارن الصيغة 11.2) كمجموعة بديلة/ضمنية فيها وكحامل للون مسؤل عن اللون البني/الأسمر brown للإنزيمات:



تمة تبدل في أطيف إستشارة الإلكترون لإنزيمات البيروكسيداز (الشكل a6.2) في التفاعلات التحفيزية المحدثة عبر تبدل تكافؤ أيون الحديد (الشكل b6.2). وتتكوّن مركبات وسيطة I (خضراء) وII (بلون أحمر باهت) أثناء هذا التفاعل عبر التفاعل مع H_2O_2 وعامل مختزل AH. وتُستكمل حلقة التفاعل بواسطة ناقل آخر للإلكترون المفرد.

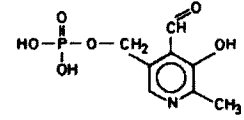


الشكل 6.2: تفاعل البيروكسيداز مع H_2O_2 ومانح الهيدروجين (AH). (a) أطيف إستشارة الإلكترون للبيروكسيداز والمركبات الوسيطة I وII؛ (b) آلية التحفيز.

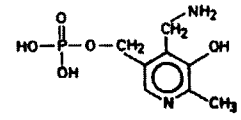
إنَّ بعض إنزيمات البيروكسيداز المخضرة verdoperoxidases ذات اللون الأخضر (كما يُقترح من أسمائها) الموجودة في أغذية متنوعة من الأصل الحيواني، مثال، الحليب الذي يحتوي الحديد البروتوبرفيرين غير معينة كمجموعة بديلة/ضميمة لها.

3.2.3.2 فسفات البيريدوكسال Pyridoxal phosphate

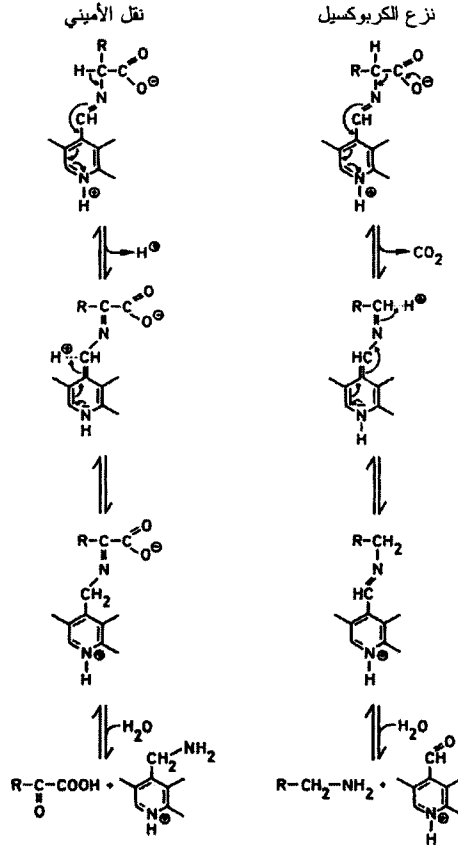
يُسمَّى فسفات البيريدوكسال (الصيغة 12.2) والبيريدوكسامين (الصيغة 13.2)، المشتقَّ منه، بالفيتامين B₆ (فارن 3.3.6) وهما مُكوِّنان أساسيان في الغذاء:



(12.2)



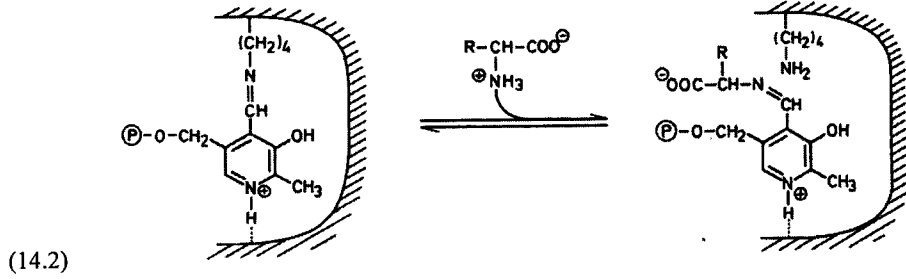
(13.2)



الشكل 7.2: دور فسفات البيريدوكسال في نقل الأمين ونزع الكربوكسيل من الحموض الأمينية.

يُكتنَف فسفات البيروكسال مقترناً بالإنزيم كمجموعة ضميمة عبر ثمالة الليزيل، في تفاعلات تحوُّل الحموض الأمينية. ففي الخطوة الأولى من التحفيز، تقوم المجموعة الأمينية لركازة الحمض الأميني بإزاحة مجموعة الأمين-6 في الليزيل من ارتباط

الألديمين (قارن الصيغة 14.2). ثم تُبدي حلقة البيريدين المشحونة إيجاباً انزياحاً للإلكترون باتجاه ذرة الكربون الألفا في ركازة الحمض الأميني؛ ويكون هذا الانزياح مدعوماً بإطلاق بديل واحد من ذرة الكربون الألفا. كما يُلاحظ في (الشكل 7.2) يؤدي تأين البروتون الملصق بذرة الكربون الألفا إلى نقل الأمين من الحمض الأميني وتكوين حمض الكيتو الألفا α -keto acid. وقد يجري التفاعل أيضاً عبر نزع الكربوكسيل (الشكل 7.2) ويعطي أمينياً. وتقرر بنية الجزء البروتيني للإنزيم في سيسود من هذين المسارين.

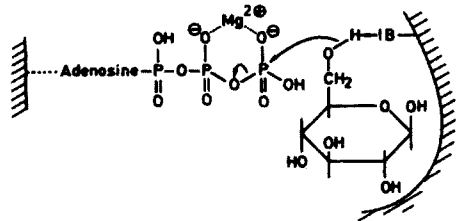


3.3.2 الأيونات الفلزية (المعدنية) Metal Ions

تُعدّ الأيونات الفلزية عوامل تميمة لا غنى عنها ومثبتات هيئة الكثير من الإنزيمات. إنها فعّالة على نحو خاص كعوامل تميمة للإنزيمات المحوّلة للحزيمات الصغيرة. وهي تؤثر في ارتباط الركازة وتُشارك في تفاعلات التحفيز على شكل حمض *Lewis* أو تقوم بدور حامل الإلكترون. وستناقش الأيونات الهامة جداً فقط.

1.3.3.2 المغنيزيوم والكالسيوم والزنك Magnesium, Calcium and Zinc

إنّ الأيونات Mg^{2+} تنشّط بعض الإنزيمات التي تحلمه الروابط الإستيرية لحمض الفسفوريك (مثال، إنزيمات الفسفاتاز؛ قارن الجدول 4.2) أو التي تنقلُ ثمالات الفسفات من ATP إلى مُتقبّل ملائم (مثال، إنزيمات الكيناز؛ قارن الجدول 4.2). وتعمل الأيونات Mg^{2+} في كلتا الحالتين كحمض *Lewis* أليف الإلكترون، مستقطبةً الرابطة P-O لثمالة الفسفات في الركازة أو تميم الركازة وهكذا تُسهّل الهجوم الأليف للنواة (الماء مع أنزيمات الهيدرولاز؛ ROH في حالة إنزيمات الكيناز). ويُعدّ إنزيم الهكسوكيناز مثلاً عن هذا (قارن الجدول 16.2) فهو مكتنف، في تحلّل السكر، في تحفيز فسفرة الغلوكوز إلى الغلوكوز-6 فسفات بواسطة الـ ATP كركازة. يُعدّ تأثير الأيون Mg^{2+} ضمن معقد الإنزيم- الركازة واضحاً من الصيغة التالية:



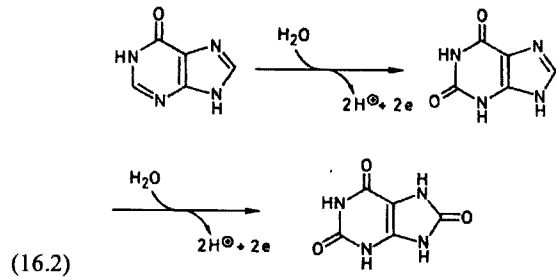
تُعدّ الأيونات Ca^{2+} حموض *Lewis* أضعف من الأيونات Mg^{2+} . لهذا فإنّ إزاحة الأيونات Mg^{2+} بالأيونات Ca^{2+} قد يؤدي إلى تثبيط إنزيمات الكيناز. ويستند تحسين نشاط الإنزيمات الأخرى بواسطة Ca^{2+} على قابلية الأيون للتأثر مع مقرات ثمالات الحمض الأميني المشحونة سلباً، وبالتالي، تساهم في ثبات هيئة الإنزيم (مثال، الأميلاز الألفا؛ قارن 1.5.4.4.4). ويمكن إحداث تنشيط الإنزيم أيضاً عبر اكتناف الأيون Ca^{2+} في ارتباط الركازة (مثال، الليباز؛ قارن 1.1.7.3).

يُعدّ الأيون Zn^{2+} ، من بين سلسلة المعادن الإنتقائية، عامل تميم غير مكتنف في تفاعلات الخزلدة ضمن الشروط

الفيزيولوجية. ويشارك Zn^{2+} في التفاعلات المشابهة كحمض Lewis مماثل لقوة Mg^{2+} . وبالتالي، فإن استبدال Zn^{2+} مكان الأيون Mg^{2+} ممكن في بعض الإنزيمات بدون فقدان نشاط الإنزيم. يعمل كلٌّ من هذين الأيونين الفلزّين كمثبّت لهيئة الإنزيم، وتظهر مشاركتها المباشرة (في التحفيز سريعاً) في حالة نازعة هيدروجين الكحول. ويتكون هذا الإنزيم، المعزول من كبد الحصان، من سلسلتي عديد الببتيد متطابقتين، في كل منهما مقرّ فعّال. وينفك اثنان من أيونات Zn^{2+} الأربعة في الإنزيم سريعاً. ويُفقد نشاط الإنزيم رغم خلوّ هذا الانفكاك من التأثير على البنية الرباعية. وكما هو موصوف في المقطع 1.1.3.2، فإنّ كلاً من الأيونين Zn^{2+} مكثّف في تكوين المقرّ الفعّال. إنهما يستقطبان الرابط C-O في الركازة عند التحفيز، وبالتالي يستهلان نقل أيونات الهيدريد من الركازة أو إليها. وعلى خلاف الأيونات القابلة للانفكاك، من الممكن إزالة أيوني Zn^{2+} الثماليين فقط ضمن شروط قاسية، كتخريب البنية الرباعية التي تُحفظُ بهذين الأيونين

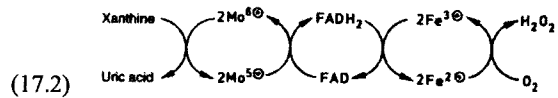
2.3.3.2 الحديد والنحاس والموليبدنوم Iron, Copper and Moiybdenum

إن نظام الخزلدة Fe^{3+}/Fe^{2+} يغطي مجالاً واسعاً من الإحتمالات (الجدول 5.2) اعتماداً على الأربطة الملاصقة. ولهذا يكون هذا النظام ملائماً على نحو استثنائي لتجسير الفروقات المحتملة الكثيرة في نظام نقل الإلكترون التدريجي. يُصادف المثال على هذا في نقل الإلكترون بواسطة إنزيمات السيتوكروم كأعضاء في سلسلة التنفس (قارن الكتاب المدرسي في الكيمياء الحيوية) أو في التخليق الحيوي للحموض الدهنية غير المشبّعة (قارن 4.2.3) وبوساطة بعض الإنزيمات إفرادياً. تُعزى الإنزيمات التي تحتوي الحديد إلى الهيم (الأمثلة في 2.2.3.3) أو إلى البروتينات غير الهيم، التي تحتوي الحديد. وتُمثّل الحالة الأخيرة بالليوكسيناز، التي تُوضّح آلية نشاطها في المقطع 2.2.7.3، أو بأكسيداز الزانثين. تتفاعل أكسيداز الزانثين من الحليب (الوزن الجزيئي = 275,000) مع الكثير من مانحات ومتقبّلات الإلكترون. على كل حال، يُعدّ هذا الإنزيم نشيطاً جداً مع ركائز مثل الزانثين أو الهيبوزانثين كمانحة للإلكترون، والأكسجين الجزيئي كمتقبّل للإلكترون. ويُفترض أن يمتلك الإنزيم مقرّين نشيطين لكل جزئي، في كل منهما جزء FAD واحد و4 ذرات حديد وذرة موليبدنوم وحيدة. وأثناء أكسدة الزانثين إلى حمض اليوريك:



يُختزل الأكسجين عبر خطوتين وحيدتي إلى H_2O_2 بواسطة نظام نقل إلكترون تحدث خلاله التبدلات

التكافؤية التالية:



يُطلق الإنزيم جزءاً من الأكسجين ضمن شروط محددة عندما يُكمّل نقل الكتروون وحيد فقط. هذا يعطي O_2^- ، وأنيون جذر فوق الأكسيد، مع الكتروون مفرد. ويستطيع هذا الأيون بدء تحويل الشحم إلى فوق أكسيد (بيروكسيد) عبر تفاعل سلسلي (قارن 8.1.2.7.3).

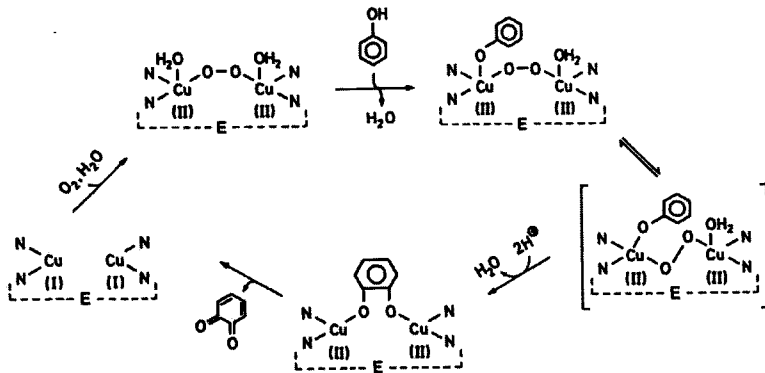
تُعرف إنزيمات أكسيداز عديد الفينول وأكسيداز حمض الأسكوربيك، الموجودة في الغذاء، باحتوائها نظام الخزلدة Cu^{2+}/Cu^{+} كمجموعة ضمنية/بديلة. تقوم إنزيمات أكسيداز عديد الفينول بدور هام في جودة الغذاء ذي المنشأ النباتي لأنها تسبب "الإسمرار الإنزيمي enzymatic browning" على سبيل المثال في البطاطا والتفاح والفطور. إن إنزيمات التيروزيناز وإنزيمات الكاتيكولاز، والفينولاز أو الكريزولاز تتفاعل مع الأكسجين ومجال واسع من وحيدات الفينول وثنائياتها.

الجدول 5.2: احتمالات الخزلدة لمركبات المعقد عند Fe^{3+}/Fe^{2+} pH 7 (25°م) بحسب تأثرها بالربيطة.

نظام الخزلدة	E'_0 (Volt)
$[Fe^{III}(o\text{-phen}^a)_3]^{3\oplus}/[Fe^{II}(o\text{-phen})_3]^{2\oplus}$	+1.10
$[Fe^{III}(OH_2)_6]^{3\oplus}/[Fe^{II}(OH_2)_6]^{2\oplus}$	+0.77
$[Fe^{III}(CN)_6]^{3\ominus}/[Fe^{II}(CN)_6]^{4\ominus}$	+0.36
Cytochrome a($Fe^{3\oplus}$)/Cytochrome a ($Fe^{2\oplus}$)	+0.29
Cytochrome c ($Fe^{3\oplus}$)/Cytochrome c ($Fe^{2\oplus}$)	+0.26
Hemoglobin ($Fe^{3\oplus}$)/Hemoglobin ($Fe^{2\oplus}$)	+0.17
Cytochrome b ($Fe^{3\oplus}$)/Cytochrome b ($Fe^{2\oplus}$)	+0.04
Myoglobin ($Fe^{3\oplus}$)/Myoglobin ($Fe^{2\oplus}$)	0.00
$(Fe^{III}EDTA)^{1\ominus}/(Fe^{II}EDTA)^{2\ominus}$	-0.12
$(Fe^{III}(oxin^b)_3)/(Fe^{II}(oxin)_3)^{1\ominus}$	-0.20
Ferredoxin ($Fe^{3\oplus}$)/Ferredoxin ($Fe^{2\oplus}$)	-0.40

^a o-phen: o-Phenanthroline.
^b oxin: 8-Hydroxyquinoline.

يقوم أكسيداز عديد الفينول بتحفيز تفاعلين: الأول إضافة هيدروكسيل أحادي الفينول إلى الأورثونائي الفينول (EC هو 1.18.14.1، أحادي أكسجيناز أحادي الفينول) متبوعاً بأكسدة إلى أورثوكينون (EC هو 1.3.10.1، أورثو ثنائي فينول: أكسجين مختزلة الأكسجين Oxygen oxidoreductase). ويُعرف كل من النشاطين بنشاط الكريزولاز ونشاط الكاتيكولاز. يحتوي أكسيداز عديد الفينول، في مقره الفعال، أيونسي Cu^{+} وثمانسي هيسيتدين كلاً منهما في ميدان الربيطة. ففي "آلية منتظمة" (قارن 1.2.1.5.2) يربط الإنزيم الأكسجين أولاً ثم أحادي الفينول مع مشاركة المركبات الوسطية المشاهدة في (الشكل 8.2). تُبدل أيونات النحاس تكافؤها ($Cu^{+} \rightarrow Cu^{2+}$). ويمتلك المعقد المتكوّن حديثاً (في الشكل 8.2) ارتباط $O=$ على نحو قوي، يؤدي إلى إضافة الهيدروكسيل إلى الأورثو ثنائي الفينول. وتغلق الحلقة بأكسدة الأورثو ثنائي الفينول إلى الأورثوكينون.



الشكل 8.2: آلية نشاط أكسيداز عديد الفينول

4.2 نظرية تحفيز الإنزيم Theory of Enzymes Catalysis

لقد جرى التوضيح في أمثلة عديدة (الجدول 1.2) أنّ الإنزيمات محفّزات أفضل كثيراً من البروتونات أو الأنواع الأيونية الأخرى المستخدمة في التفاعلات غير الأنزيمية. إذ تتفوق الإنزيمات على نحو ثابت على كل المحفّزات الكيميائية فيما يتعلّق بالركازة ونوعيات التفاعل. تطورت نظريات لتوضيح الفعالية الفريدة لفعالية الإنزيم وهي ترتكز إلى مكتشفات توفّر فقط الرؤية المباشرة إلى تحفيز الإنزيم، والأمثلة هي استعراف المجموعات الوظيفية للإنزيم المكتنفة في التحفيز، وتوضيح ترتيبها ضمن البيئة الثالثة للإنزيم، وكشف التبدّلات الشكلية المحرّضة بارتباط الركازة. وتكتنف الدراسات المتممة الركائز من طراز الوزن الجزيئي المنخفض والتفاعلات التي تسلّط الضوء على المقرات الفعالة أو المجموعات في الإنزيم وتأثيرها المتناسق مع العوامل الأخرى المؤثرة في التحفيز الإنزيمي.

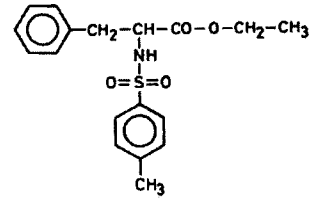
1.4.2 المقر الفعّال Active Site

يُعدّ جزئي الإنزيم كبيراً جداً عادةً عندما يقارن مع ركازته في الحجم، فهو أكبر من ركازته بعامل مضروب بعدة مراتب من القوة. على سبيل المثال، أكسيداز الغلوكوز ($M_r = 1.5 \cdot 10^5$) والغلوكوز (الوزن الجزيئي = 180). ويقترح هذا على نحو قوي أن موضعاً صغيراً فقط في المقر الفعّال يكون على تماس مع الركازة في التحفيز. وتُشارك أجزاء نوعية من البنية البروتينية في عملية التحفيز بدءاً من ارتباط الركازة إلى إطلاق الناتج من ما يُدعى بالمقر النشط. هذه الأجزاء هي ثمالات الحمض الأميني التي تربط الركازة، وإذا تطلّب الأمر، تربط العوامل التميمة وتساعد في تحوّل الركازة إلى ناتج. تجري تقصّيات البنية والوظيفة للمقر الفعّال لاستعراف ثمالات الحمض الأميني المشاركة في التحفيز، وترتيبها الفراغي وحركتها والبيئة الجهرية المحيطة وآلية التحفيز.

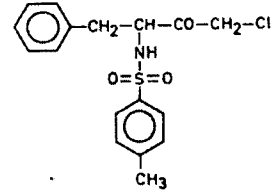
1.1.4.2 موضع المقر الفعّال Active Site Localization

تستخدم طرق عديدة عموماً لإستعراف ثمالات الحمض الأميني الموجودة عند المقر الفعّال لأنّ المعطيات عادةً ما تكون ذات ارتياب. وحالماً يُحصل على المعطيات يجب تفسيرها بتعامل كبير من الحذر والتبصّر. يوفّر تأثير pH على مقياس النشاط (قارن 3.5.2) الإجابة المباشرة الأولى فيما إن كانت السلاسل الجانبية للحمض الأميني القابلة للانفكاك، أو في شكلها المشحون أو غير المشحون، تساعد في التحفيز. ويجب تفسير المعطيات الناتجة من هذه المقاييس مرّة ثانية وبحذر لأنّ المجموعات المشحونة المجاورة، وروابط الهيدروجين أو البيئة الكارهة للماء للمقرّ الفعّال تؤثر في مدى تفكّك ثمالات الحمض الأميني وبالتالي تُزيح قيم pK الخاصة بها (قارن 1.3.4.1). إنّ التوسيم الانتقائي للسلاسل الجانبية التي تكوّن المقر الفعّال مُمكن أيضاً بوساطة التحوير الكيميائي. فعندما يجري حضن الإنزيم مع كواشف مثل حمض اليودو أسيتيك (قارن 5.3.4.2.1) أو ثنائي نيتروفلورو بنزين (قارن 2.2.4.2.1)، مؤدياً إلى نقصان النشاط، ويظهر التحليل اللاحق للإنزيم المحوّر/المعدّل ارتباط أحد المجموعات الوظيفية العديدة المتوافرة فقط، مع الكاشف (مثال، مجموعة واحدة من المجموعات -SH -العديدة)، تكون هذه المجموعة هي الجزء الأكثر احتمالاً من المقر الفعّال. إنّ معطيات التوسيم الانتقائي عند استعمال مضاهي تثبيطي للركازة تكون أكثر إقناعاً. سوف يرتبط المضاهي بالإنزيم تساهيماً، بسبب التشابه مع البنية الكيميائية للركازة، ولكنه لن يُحوّل إلى ناتج. ولسوف نراعي الأمثلة التالية: يُعدّ الإستر الإيثيلي للـ N-توسيل الفينيل/الفينيل آلانين-L (الصيغة 18.2) ركازة ملائمة لكيموتريسين البروتيناز الذي يحلمه الروابط الإسترية.

عندما تستبدل مجموعة الإيثوكسي بمجموعة كلورو ميثيل، يتكوّن مثبّط ذو بنية مشابهة للركازة (N -توسيل فينيل آلانين-L-كلورو ميثيل كيتون، TPCK، $(N_{\alpha}$ -tosyl-L-phenylalanine chloromethylketone).

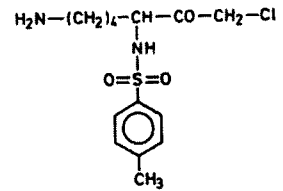


(18.2)



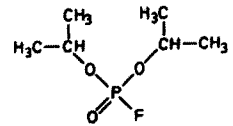
(19.2)

هكذا، يرتبط مضاهي الركازة نوعياً وعلى نحو غير عكوس بالمقر الفعّال للكينوتريسين. ويوضّح تحليل معقّد مثبّط الإنزيم أنه من بين ثمّالتي الهيستيدين الموجودتين في الكينوتريسين، يُقلّون الهيستيدين His^{57} فقط عند إحدى نيتروجيناته الحلقية، وبالتالي، تُعدّ ثمّالة الهيستيدين His المحوّرة/المعدّلة جزءاً من المقر الفعّال (قارن آلية تحفيز الكينوتريسين، الشكل 17.2). يرتبط الـ TPCK على نحو نوعي جداً، فلا يُثبّط تريسين البروتيناز. إنّ مضاهي الركازة التثبيطي المناسب، الذي يرتبط على نحو وثيق بالتريسين، هو N -توسيل ليزين-L-كلوروميثيل كيتون (TLCK):



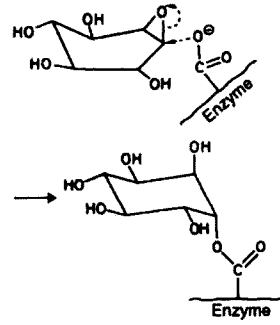
(20.2)

إنّ تفاعل ثنائي إيزوبروبيل فلوروفسفات (DIFP)



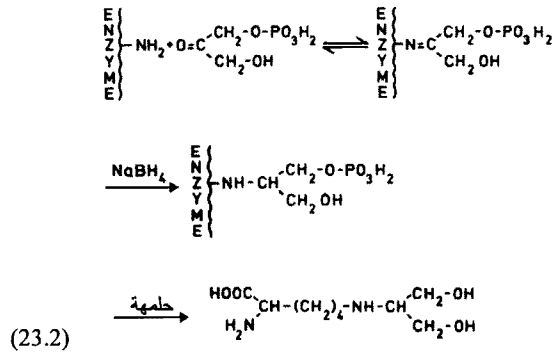
(21.2)

مع عدد من إنزيمات البروتيناز والإستراز يؤكّل ثمّالة السيرين النشيطة على نحو غير اعتيادي عند المقر الفعّال. هكذا يؤكّل للـ Ser^{195} فقط من ثمّالات السيرين الـ 28 الموجودة في الكينوتريسين، ولا تتأثّر الثمّالات للـ 27 الأخرى بالكاشف. ويبدو أن تفاعلية السيرين Ser^{195} تتحسنّ عبر تأثيره مع الهيستيدين His^{57} المجاور (قارن آلية التحفيز في الشكل 17.2). وإنّ مشاركة مجموعة الكربوكسيل عند المقر الفعّال في تحفيز الغلوكوزيداز البيتا أثبتت بمساعدة الكوندوريتول-B-إيبوكسيد، مضاهي الركازة التثبيطي:



(22.2)

تكتشف ثمالة ليزين في تحفيز الإنزيم في عدد من إنزيمات اللياز وفي الإنزيمات النسي يكون فيها فسفات البيريدوكسال تميماً للركازة cosubstrate. ويتكوّن ناتج قاعدة Schiff وسطي بين مجموعة أمين-ε من الإنزيم والركازة أو فسفات البيريدوكسال (قارن 3.2.3.2). ثم يُستعرف مقرّ التفاعل عبر احتزال قاعدة شيف بواسطة NaBH_4 . يُعدّ إنزيم الألدولاز المعزول من عضلات الأرنب مثلاً عن اللياز "ليزين". وإنّ الناتج الوسطي المتكوّن بواسطة فسفات ثنائي هيدروكسي أسيتون (قارن الآلية في الشكل 19.2) يُكشف كما يلي:

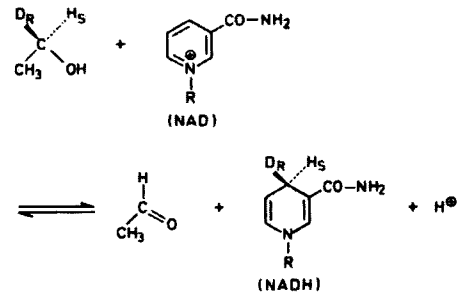


(23.2)

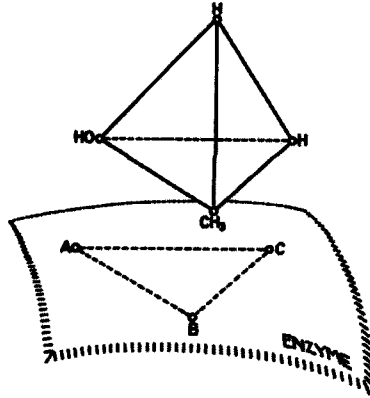
2.1.4.2 ارتباط الركازة Substrate Binding

1.2.1.4.2 النوعية الفراغية Stereospecificity

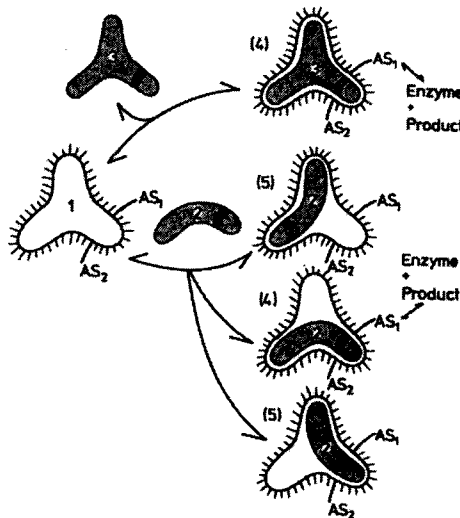
تتفاعل الإنزيمات بنوعية فراغية. فقبل أن ترتبط الركازات بموضع الارتباط، تُميّز عبر المصاوغ المرفوقة والمقرونة وأيضاً عبر عكسيات التقاطب antipodes فيها. وقد سُرحت الخاصة الأخيرة عبر تفاعلات حمض اللاكتيك المياسر L(+). (الشكل 2.2). وهناك مساحات مُميّزة للتعرف على موضع الارتباط. وسوف تستخدم نازعة هيدروجين الكحول لإثبات ذلك. فهذا الإنزيم يزيل ذرتي هيدروجين، واحدة من مجموعة الميثيلين والأخرى من مجموعة الهيدروكسيل، لإنتاج الأسيئالدهيد. على كل حال، فهذا الإنزيم يُميّز الفرق بين هيدروجيني الميثيلين لأنه دائماً يزيل نفس ذرة الهيدروجين فراغياً. على سبيل المثال، إنّ نازعة هيدروجين كحول الخميرة تزيل دائماً هيدروجين الجذر R المتقدم/الطليعي pro-R-hydrogen من الموضع C-1 في الركازة المعالجة بالديوتريوم على نحو نوعي فراغياً وتقله إلى موضع C-4 من حلقة النيكوتيناميد للـ NAD:



ولشرح النوعية الفراغية، جرى افتراض أنه يجب أن يرتبط الإنزيم في نفس الوقت مع أكثر من نقطة واحدة من الجزيء. وبالتالي، عندما يلتصق مُستبدلان (مثال، مجموعتي الميثيل والهيدروكسيل للإيثانول؛ الشكل 9.2) للمقر الأمامي عدم التناظر المرآتية prochiral مع سطح الإنزيم عند الموضعين A و B، يكون موضع المستبدل الثالث ثابتاً. ولهذا، فإن نفس المستبدل سيُربط دائماً بالموضع التفاعلي C، مثال، واحد من هيدروجيني الميثيلين في الإيثانول. وبعبارة أخرى، يجري تفريق المستبدلين المتعادلين/المتساويين في جزيء متناظر عبر الارتباط اللامتناظر بالإنزيم.



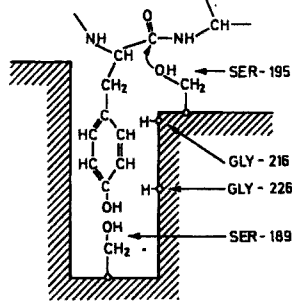
الشكل 9.2: طراز ارتباط الركازة ذات المقدمة غير المتناظرة مرآتياً (الإيثانول) بالإنزيم.



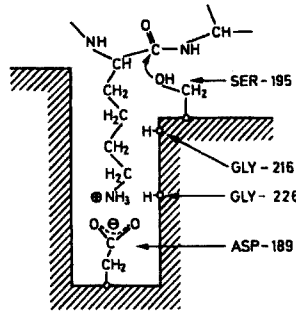
الشكل 10.2: ارتباط الركازة الجيدة (3) والسببية (2) بالمقر الفعال (1) للإنزيم (بحسب Jencks, 1969). (4) معقد الإنزيم - الركازة المُنتج، (5) معقد إنزيم ركازة غير مُنتج. A_{s2} و A_{s1} : ثنائتا الحمض الأميني التفاعليتين للإنزيم المكتنف في تحول الركازة إلى ناتج.

2.2.1.4.2 فرضية "القفل والمفتاح" Hypothesis "Lock and key"

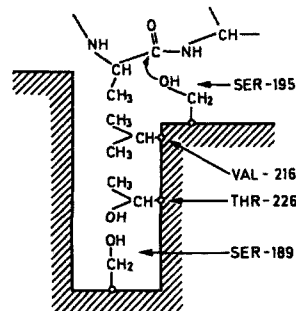
افترض *E. Fischer* فرضية منذ قرن مضى، لشرح نوعية الركازة، عدّ فيها الركازة مشابهة للمفتاح والإنزيم هو القفل. وبحسب هذا الطراز، يمتلك المقرّ الفعّال هندسةً متممةً لركازته فقط (الشكل 10.2). وعلى النقيض من هذا، ثمة احتمالات كثيرة لارتباط الركازة "السيئة" بالإنزيم، ولكن واحدة فقط توفر معقّد الركازة - الإنزيم المتوضّع على نحو ملائم، كما هو موضّح في (الشكل 10.2)، وهي التي تُحوّل إلى مُنتج.



a الكيموتريسين الألفا



b تريسين



c الإلاستاز

الشكل 11.2: فرضية ارتباط الركازة بالإنزيمات، الكيموتريسين الألفا والتريسين والإلاستاز (بحسب *Shotton*, 1971).

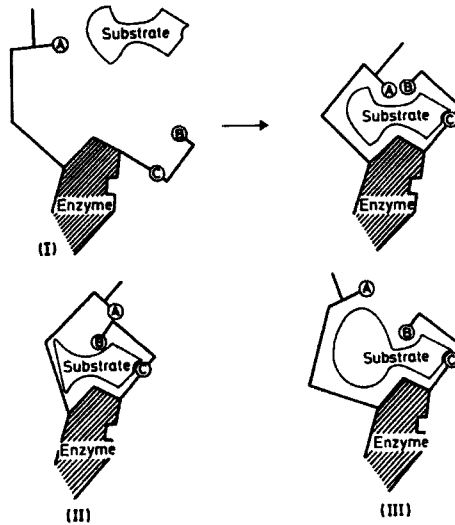
يُعدّ إنزيم البروتيناز الكيموتريسين والتريسين إنزيمات جرى توضيح بنيتها الثانوية والثالية بتحليل الأشعة السينية، ويملكان بنى تدعم فرضية القفل والمفتاح إلى حدّ ما. إذ يُعدّ مقر الارتباط في الكيموتريسين والتريسين جيئاً ثلاثي الأبعاد كارها للماء (الشكل 11.2). وتتطابق ثملات الحمض الأميني الضخمة مثل الحموض الأمينية الأروماتية تماماً في الجيب (الكيموتريسين، الشكل 11.2a)، مثل ما تفعل الركازات مع ثملات الليزيل أو الأرجينيل (التريسين، الشكل 11.2b). وتمتلك

سلسلة ببتيد التريسين الأسبارتيك Asp^{189} بدلاً من السيرين Ser^{189} ، الذي يوجد في الفلج العميق على شكل أنيون كربوكسيلي يجذب ثمانية الليزيل أو الأرجينيل المشحونتان إيجاباً في الركازة. وبالتالي، تُثبَّت الركازة ويُجدَّد اصطفاؤها عبر رابطتها الببتيدية بوجه السيرين Ser^{195} من الإنزيم الذي يشارك في الحلمة (موضع الإستحالة).

تُحلّمه الركازة الببتيدية بوساطة إنزيم الإلاستاز بنفس آلية الكيموتريسين. على كل حال، يُغلق الجيب هنا إلى حدٍّ ما بالسلسلتين الجانبيتين للـ Val^{216} والـ Thr^{226} بحيث يدخل الفلج مجموعة ميثيل فقط من الآلانين (الشكل 11.2.c). ولهذا، فالإلاستاز ذات نوعية لروابط الببتيدية للآلانيل أو للروابط الإسترية للآلانيل.

3.2.1.4.2 طراز التطابق المحرّض Induced-fit Model

تتبدّل هيئة عدد من الإنزيمات عبر ارتباط الركازة. تُعدّ ببتيداز الكربوكسي A مثلاً عن ذلك، حيث أنّ الـ Try^{248} المتوضّع في المقرّ الفعّال يتحرّك حوالي 12 Å باتجاه الركازة، الغليسيل-L-فينيل آلانين، لتوطيد التماس. وهذا يدعم مع المشاهدات الأخرى طراز التطابق المحرّض دينامياً المفترض من قبل *Koshland* (1964). وهنا، تمتلك الركازة فقط، القدرة على تحريض التبدّل في البنية الثالثة للشكل النشط من الإنزيم. هكذا، عندما يصل جزيء الركازة إلى سطح الإنزيم، تُبدّل الثمالتان A و B للحمض الأميني موضعيهما لتهايئ على نحو وثيق شكل الركازة (I، في الشكل 12.2). فتكون المجموعتان A و B في الموضع الضروري للتفاعل مع الركازة. يوضّح المخططان II و III (الشكل 12.2) الحالة عندما يكون المركب المضاف غير ملائم كركازة. رغم أن المجموعة C تضع الركازة على نحو صحيح في مقر ارتباطها، فإنّ شكل المركب يمنع المجموعتين A و B من الإصطفاف على نحو ملائم في موضعي نشاطهما وبالتالي يمنع تكوين المنتج.



الشكل 12.2: تمثيل ترسمي "لطرز التطابق المحرّض" من أجل المقرّ الفعّال لإنزيم ما (بحسب *Koshland*, 1964).

— سلسلة عديد الببتيد للإنزيم مع ممالتي الحموض الأمينية A و B النشطتان تحفيزياً؛ الثمالة C تربط الركازة.

فيما ينسجم مع الآليات الممهّدة سابقاً، تتلاءم إحدى النظريات مع الإنزيمات وفقاً لآلية القفل والمفتاح وتتلاءم النظرية الأخرى مع الإنزيمات العاملة بطراز التطابق المحرّض دينامياً. ويمكن شرح نوعية الركازة للتفاعل المحفّز بالإنزيم، على نحو مرضٍ.

إضافة أنّ العلاقة بين هيئة الإنزيم ونشاطه التحفيزي الممهّد لها يفسرُ أيضاً للحساسية الكبيرة جداً للإنزيم كحفّاز. فحتى

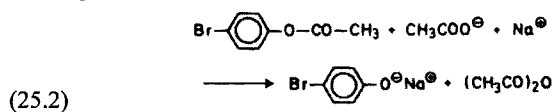
التداخلات الطفيفة المفترضة حول بناها الثالثة التي تؤثر في تموضع المجموعات الوظيفية تؤدي إلى فقدان النشاط التحفيزي.

2.4.2 أسباب النشاط التحفيزي Reactions for Catalytic Activity

رغم تباين معدلات/سرعات التفاعلات المحفزة إنزيمياً، فإنها كبيرة جداً مقارنةً مع فعالية المحفزات الكيميائية (الأمثلة موجودة في الجدول 2.2). وإن العوامل المسؤولة عن الزيادة الكبيرة في سرعة التفاعل يُمهّد لها لاحقاً. إنها ذات أهمية مختلفة من أجل الإنزيمات إفرادياً.

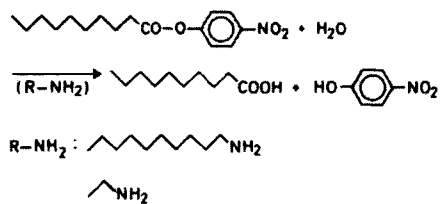
1.2.4.2 التأثيرات التجسيمية - تأثيرات التوجه Steric Effects-Orientation Effects

تساهم نوعية ارتباط الركازة على نحو ملموس في سرعة التفاعل المحفز بالإنزيم. إن ارتباط الركازة بالمقرّ الفعّال للإنزيم يُركّز شركاء التفاعل بالمقارنة مع محلول الركازة المحفّف. إضافةً أنّ التفاعل يكون الآن مُحبّباً لأن، الارتباط يضع المجموعة التفاعلية الحسّاسة للركازة في تقارب من مجموعة الإنزيم النشطة تحفيزياً. لهذا، فإن إسهام ارتباط الركازة في سرعة التفاعل يعود جزئياً إلى التبدّل في جزيئية التفاعل. ويستبدل التفاعل بين الجزيئات للركازتين بحدوث تفاعل داخل الجزيء لمعقد الإنزيم الركازة. ويمكن توضيح النتائج عبر استخدام مركبات نموذجية تحتوي كل المجموعات التفاعلية ضمن جزيئها، وبالتالي، تخضع لتفاعل داخل الجزيء. ومن ثمّ يمكن مقارنة تفاعليتها مع تفاعلية المجموعة الجزيئية الحيوية المناسبة والتعبير عن النتائج كنسبة لسرعات التفاعل داخل الجزيء (k_1) إلى سرعات التفاعل بين الجزيئات (k_2). واستناداً على أبعادها، يُشار إليها "بالمولية الفعّالة". وعلى سبيل المثال، دعنا نُراع تشطّر الباراكس - بروموفينيل أسيتات في وجود أيونات الأسيتات، معطياً أميدريد حمض الأسيتيك:



إنّ تفاعل الحلمة داخل الجزيء أسرع كثيراً من التفاعل بين الجزيئات (الجدول 6.2). وتزداد المولية الفعّالة على نحو كبير عندما يكون أنيون الكربوكسيل التفاعلي في تقارب كبير من مجموعة إستر الكربونيل، وبوجوده تُعاق حركة مجموعة الكربونيل. وبالتالي، تزداد المولية الفعّالة (الجدول 6.2) كلما نقصت حركة الرابطة C-C. يُمكن لرابطين أن تدورا في إستر حمض الغلوتاريك، في حين تدور واحدة فقط في إستر حمض السوكسينيك. ويُحصّر الدوران الحرّ جداً في المجموعة ثنائية الحلقة. وبالتالي، تزداد سرعة التفاعل على نحو كبير. وهنا، يُوفّر الترتيب الفراغي الراسخ لأيون الأسيتات ومجموعة الإستر شاكلةً تحاكي حالة التحوّل transition.

على النقيض من الأمثلة الموجودة في الجدول 6.2، ينبغي التنويه إلى الأمثلة التي لا تُربط فيها الركازات تساهمياً بإنزيماتها. ولسوف يرهن الطراز التالي أنّ التأثيرات الأخرى تُعزّز أيضاً التوضّع القريب للمتفاعلين. إذ أنّ حلمة إستر حمض الباراكس - نيترو فينيل ديكانونيك تتحفّر بوساطة الألكيل أمين:

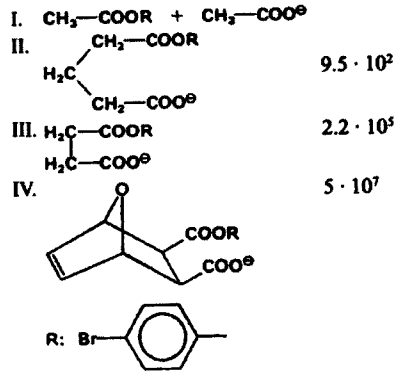


(26.2)

وتكون سرعة التفاعل في وجود أمين الديسيل decylamine أسرع من حالة وجود أمين الإيثيل مضروباً بالعامل 700. يدلّ

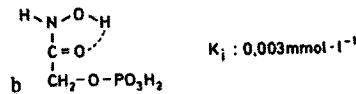
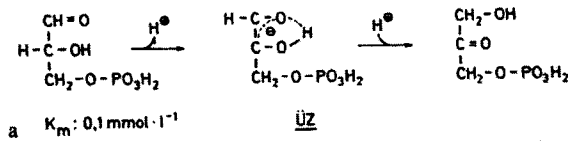
هذا على أن مجموعة الأمين التفاعلية يجري توجيهها على نحو قريب جداً من مجموعة الكربونيل الحساسة في الإستر عبر توطيد عدد أعظمي من التماسات الكارهة للماء. وعلى نحو مناسب، فثمة انحدار في سرعة التفاعل كلما زيد طول مجموعة أمين الألكيل أكثر.

الجدول 6.2: سرعة التفاعل النسبية في تكوين أميدريدات الحمض.



2.2.4.2 التميم البنوي حالة التحوّل Structural Complementarity to Transition State

يفترض أن الهيئة النشطة للإنزيم تجاري حالة تحوّل التفاعل. ويُدعم هذا الافتراض عبر دراسات الإلفة التي تُظهر أن المركب ذا البنية المضاهمة لحالة تحوّل التفاعل ("مضاهمات حالة التحوّل *transition state analogs*") يُربط على نحو أفضل من الركازة. يُعدّ حمض الهيدروكساميك، على سبيل المثال، مضاهماً لحالة التحوّل فيشط تفاعل مصاوغه فسفات التريوز (الشكل 13.2). وتُبدى المقارنة بين ثابتة *Michaelis* وثابت التثبيط أن للمثبّط إلفة تجاه المقر الفعّال أكثر 30 مرة من الركازة.



الشكل 13.2: مثال عن مثبّط مضاهم لحالة التحوّل (a) تفاعل مصاوغه فسفات التريوز triosephosphate isomerase حالة التحوّل TT المفترضة؛ (b) المثبّط.

يُعدّ المقر الفعّال متمماً لحالة تحوّل التفاعل المراد تحفيزه. ويُدعم هذا الافتراض عبر إنقلاب المفهوم. إذ يمكن إنتاج أضعاف وحيدة النسيلة فعّالة تحفيزياً موجهة ضد مضاهمات حالة التحوّل. تُسرّع هذه الأضعاف التفاعل مقارنةً بحالة تحوّل المضاهم. على كل حال، يُعدّ نشاطها التحفيزي ضعيفاً مقارنةً مع الإنزيمات لأنه فقط بيئة الضدّ المتمم لحالة التحوّل تُحدث تسريع التفاعل.

استخدمت مثبطات مضاهمات حالة التحوّل لإظهار أن الإنزيم يزيح قشرة الهيدرات/الماءات من الركازات في الارتباط. ويمكن زيادة سرعة التفاعل على نحو كبير عبر إزالة قشرة الهيدرات بين الشركاء في التفاعل. يُعدّ انفصال الروابط وإزاحة الشحنات عاملاً هاماً آخران في التفاعلات التحفيزية. وسوف تُستقطب روابط الركازة

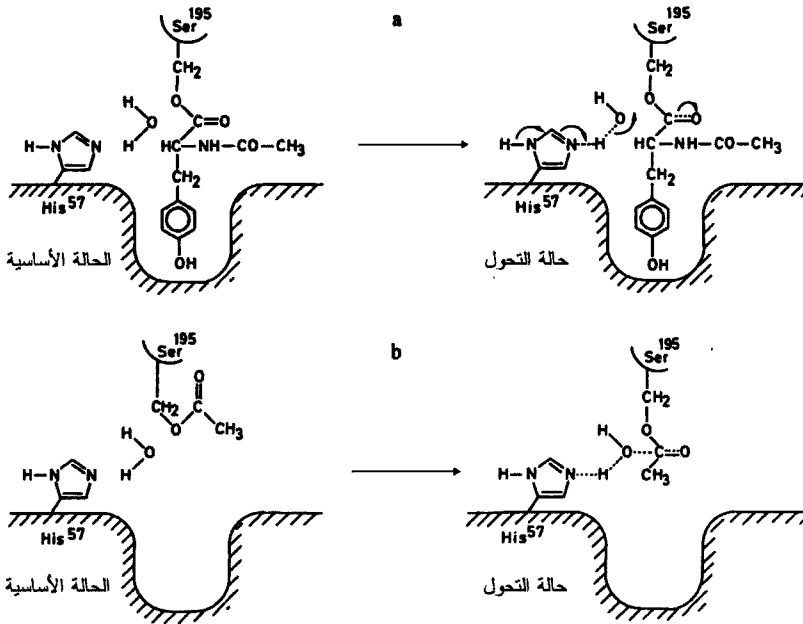
على نحو قوي بوساطة الإنزيم، فتغذو تفاعلية أكثر، عبر التوضُّع الدقيق لمجموعة حمض أو قاعدة أو أيون فلزي (حمض Lewis، قارن 1.3.3.2) (مثال، انظر الصيغة 15.2). وتُدمع هذه الفرضيات بالتقصيَّات التي تستخدم مشبَّطات مضاهاة حالة التحول، ملائمة.

3.2.4.2 تأثير الاعتلاج Entropy Effect

ثمَّة تفسير في مصطلحات الديناميكية الحرارية يأخذ في الاعتبار أن فقدان الاعتلاج entropy يحدث أثناء التحفيز بسبب فقدان حرّية دوران وانتقال المتفاعلات. قد يكون تأثير الاعتلاج هذا كبيراً جداً في حالة تكوين معقد الإنزيم - الركازة لأن المتفاعلات تُوضع (بتركز وضعها) على نحو راسخ تماماً قبل الوصول إلى حالة التحول. وبالتالي، يترافق تحوُّل معقد الإنزيم - الركازة إلى حالة التحول مع تبدُّل قليل في الاعتلاج أو عدم تبدُّل. وكمثال، يؤخذ في الاعتبار التفاعل الجاري عند 27°م مع نقصان في الاعتلاج قيمته $140 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. وتوضُّح الحسابات أن، هذا النقصان يؤدي إلى نقصان في طاقة التنشيط الحرّة حوالي 43 كيلوجول. وتنفُص هذه القيمة في مجال من المقادير تُخفُض به طاقة تنشيط التفاعل بوساطة إنزيم ما (قارن الجدول 1.2) ولهذا تأثير في زيادة سرعة التفاعل بمضروب العامل 10^8 . يُظهر التحفيز بوساطة الكيموتريسين، على سبيل المثال، قوّة تأثيرات الاعتلاج. وسوف نرى في المقطع 5.2.4.2 أن هذا التحفيز هو حدث ثنائي الخطوات، يجري عبر وسيط إنزيمي مُوسَّيل acylated. وسُراعي هنا الخطوة الثانية فقط، نزع الأسيلة deacylation، وبالتالي تمييز المركبات الوسيطة التالية:

أ. N-أسيتيل-تيروزيل-L-كيموتريسين

ب. أسيتيل - كيموتريسين



الشكل 14.2: تأثير الأثر الفراغي على نزع الأسيل من اثنان من أسيل-الكيموتريسين (بحسب Bender وزملاؤه، 1964). (a) -

N-أسيتيل-تيروزيل-L-كيموتريسين، (b) أسيتيل - كيموتريسين

ففي الحالة (a) يكون نزع الأسيل أسرع 3540 مرّة لأن مجموعة الكربونيل تُقيّد حركتها عبر غرز مجموعة -

N-أسيتيل-تيروزيل-L-ضخمة في جيب كاره للماء على الإنزيم (الشكل 14.2a) على مسافة صحيحة من هجوم الأيون OH

أليف النواة المشتق من الماء (قارن 5.2.4.2). وفي الحالة (b) لا يمكن تثبيت مجموعة الأستيل الصغيرة (الشكل b14.2) فيكون فرق المسافة بين الحالتين الأساسية والتحويلية كبير جداً. وكلما كانت الحالة الأساسية أقرب إلى الحالة الانتقالية، سيكون اعتلاج الحالة الانتقالية إيجابياً أكثر ΔS^\ddagger ؛ تؤدي هذه الحقيقة، كما هو منوّه سابقاً، إلى زيادة ملموسة في سرعة التفاعل. تُظهر المعطيات الترموديناميكية في (الجدول 7.2) أنّ الفرق في سرعات التفاعل يعتمد، قبل كل شيء، على تأثير الاعتلاج؛ وسخانات enthalpies حالات التحوّل ذات نادراً ما تختلف.

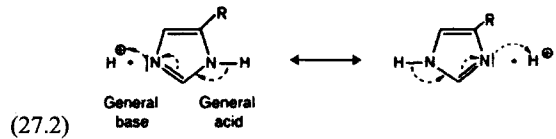
الجدول 7.2: المعطيات الترموديناميكية حول حالتَي التحوّل لإثنين من أسيل - الكيموتريسين.

Acyl-enzyme	ΔG^\ddagger (kJ · mol ⁻¹)	ΔH^\ddagger (kJ · mol ⁻¹)	ΔS^\ddagger (J · K ⁻¹ · mol ⁻¹)
N-Acetyl-L-tyrosyl	59.6	43.0	-55.9
Acetyl	85.1	40.5	-149.7

4.2.4.2 التحفيز العام الحمض - الأساس General Acid-Base Catalysis

عندما تتأثر سرعة التفاعل بتركيز أيونات الهيدرونيوم (H_3O^+) أو OH^- من الماء، يُعدّ التفاعل مُحفّزاً بالحمض أو الأساس على نحو نوعي. تتأثر سرعة التفاعل، في ما يدعى التحفيز العام بالحمض أو الأساس، بمجموعات طليعية المدار prototropic المتوضّعة على السلاسل الجانبية لثمالات الحمض الأمينسي. وتكتنف هذه المجموعات مانحي البروتون (مشاراً إليها بالحموض العامة) ومُتقبّلي البروتون (الأسس/القواعد العامة). وإنّ معظم الحموض الأمينية المتوضّعة على المقر الفعال من الإنزيم تؤثر في سرعة التفاعل عبر تحفيز الحمض - الأساس العام.

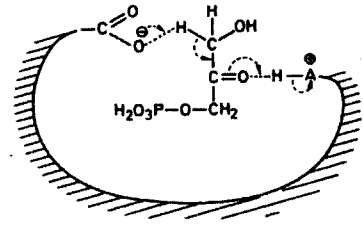
وكما نوّه سابقاً، فإن لدى ثمالات الحمض الأمينسي في الإنزيمات مجموعات طليعية المدار تمتلك إحصالية العمل كحمض عام أو أساس عام. ومن بين هذه، تُعدّ حلقة الإيميدازول في الهيستيدين ذات أهمية خاصة لأنها تُنجز كلاً من الوظيفتين في نفس الوقت:



تغطي حلقة الإيميدازول ($pK_2 = 6.1$) مجال pH الأمثل لكثير من الإنزيمات.

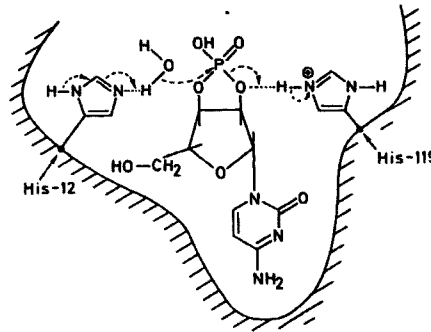
هكذا، تُكتنف ثمالتا هيستيدين في النشاط التحفيزي للريبونوكلياز، وهو فسفودي إسترز. يحلمه هذا الإنزيم حموض البريميدين-3',2'-فسفوريك الحلقيّة. وكما هو ملاحظ في (الشكل 15.2)، يتوضّع حمض السيتيدين-3',2'-فسفوريك الحلقي بين مجموعتي إيميدازول في موضع الارتباط من المقر الفعّال.

يعمل الهيستيدين His^{12} كأساس عام، ينزع البروتون من جزئ الماء. ويُتبع هذا بهجوم أليف للنواة من الأيونات الوسطية OH^- على مجموعة الفسفات الأليفة للإلكترون. ويُدعم هذا الهجوم بالفعل المنظّم مع الحمض العام His^{119} . يُوضّح تحفيز الحمض - الأساس العام المنظّم الآخر عبر مصاوغه فسفات التريوز، الإنزيم المكتنف في تحليل السكر. إذ يكتنف الفعل المنظّم هنا أنيون الكربوكسيل لثمالة حمض الغلوتاميك كأساس عام مع حمض عام لم يجر تعيينه بعد:



(28.2)

يتصاوغ الإنديول المتكوّن من ثنائي هيدروكسي أسيتون-3-فسفات في وجود الإنزيم إلى غليسير ألدهيد-3-فسفات. يُظهر هذان المثالان بوضوح الفروقات الكبيرة للتفاعلات الكيميائية في المحاليل. يجري تحفيز الحمض - الأساس الحاصل بالإنزيم، انتقائياً في موضع محدد من المقرّ الفعال. وإنّ التركيز الموضعي لثمالة الحمض الأمينسي العامل كحمض أو أساس يكون كبيراً جداً بسبب الموضع الكامل المتصل بالركازة. ومن جهة أخرى، إنّ كل المجموعات التفاعلية للركازة تُهاجم بالحمض أو الأساس على نحو غير نوعي في التفاعلات الكيميائية في المحاليل.



الشكل 15.2: حلقة السيستين-3',2'-فسفات بواسطة الريونوكلياز (آلية التفاعل بحسب Findly، 1962)

5.2.4.2 التحفيز التساهمي Covalent Catalysis

أظهرت الدراسات الهادفة إلى تعيين المقرّ الفعال من الإنزيم (قارن 1.1.4.2) أنّ عدداً من الإنزيمات يربط الركازة بروابط تساهمية أثناء التحفيز. وإنّ معقدات الإنزيم - الركازة المرتبطة تساهمياً تُكوّن نواتج مناسبة أسرع كثيراً بالمقارنة مع سرعة التفاعل في التفاعل غير المحفّز.

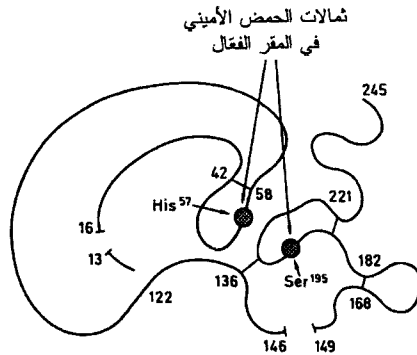
الجدول 8.2: أمثلة عن المركبات الوسيطة للإنزيمات - الركازة المرتبطة تساهمياً

الإنزيم	المجموعة الوظيفية التفاعلية	المركب الوسيطي
1. الكيموتريسين	-OH (سيرين)	الأنزيم المؤسّل
2. البابتين	-HS (سيستين)	الأنزيم المؤسّل
3. الأميلاز البيتا	-HS (سيستين)	إنزيم المالتوزيل
4. ألدولاز	-H2N-ε (ليزيل)	قاعدة شيف
5. الفسفاتاز القلوية	-OH (سيرين)	فسفوانزيم
6. فسفاتاز-6-غلوكوز	إيميدازول- (هستيدين)	فسفوانزيم
7. نازعة كربوكسيل	>C=O (بيروفات)	قاعدة شيف

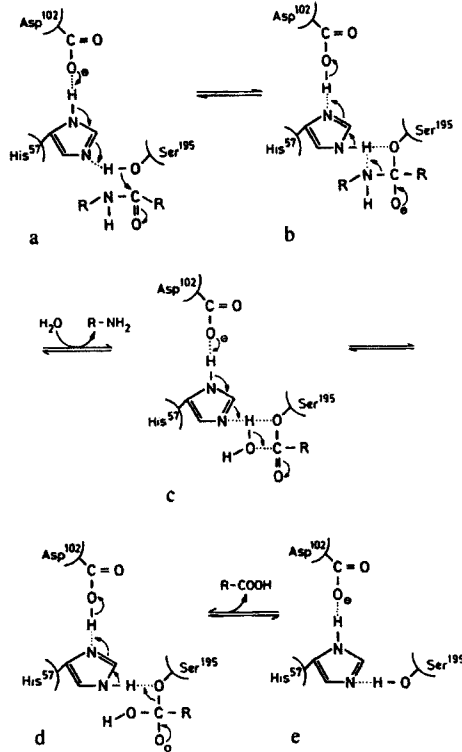
إنّ الأمثلة عن المجموعات الوظيفية الإنزيمية المكتنفة في الارتباط التساهمي والمسؤولة عن المركبات الوسيطة العابرة لمعقد الإنزيم - الركازة مجموعة في (الجدول 8.2). يُعدّ التحفيز الأليف للنواة سائداً (الأمثلة 1-6، الجدول 8.2)، لأنّ ثلثات الحمض

الأميني موجودة في المقر الفعال لهذه الإنزيمات، والتي تتفاعل فقط مع الركازة عبر منح زوج الكروني (تحفيز أليف النواة). تحدث التفاعلات أليفة الإلكترون غالباً عبر اكتشاف مجموعات الكربونيل (المثال 7، الجدول 8.2) أو بمساعدة الأيونات الفلزية.

تمة عدد من إنزيمات الببتيداز والإستيراز يتفاعل تساهمياً في تفاعلات إستبدال عبر آلية أليفة للنواة من خطوتين. ففي الخطوة الأولى، يُوسل الإنزيم؛ وفي الثانية، ينزع الأسيل. وسوف يناقش الكيموتريسين كمثال عن آلية التفاعل هذه. لأن نشاط هذا الإنزيم يعتمد على الهيستيدين His^{57} والسيرين Ser^{195} ، اللذين يوضعان على قرب كبير ضمن المقر الفعال من الإنزيم بسبب طبي سلسلة الببتيد (الشكل 16.2).



الشكل 16.2: هيئة السلسلة عديدة الببتيد في جزيء الكيموتريسين (بحسب Lehninger، 1977)

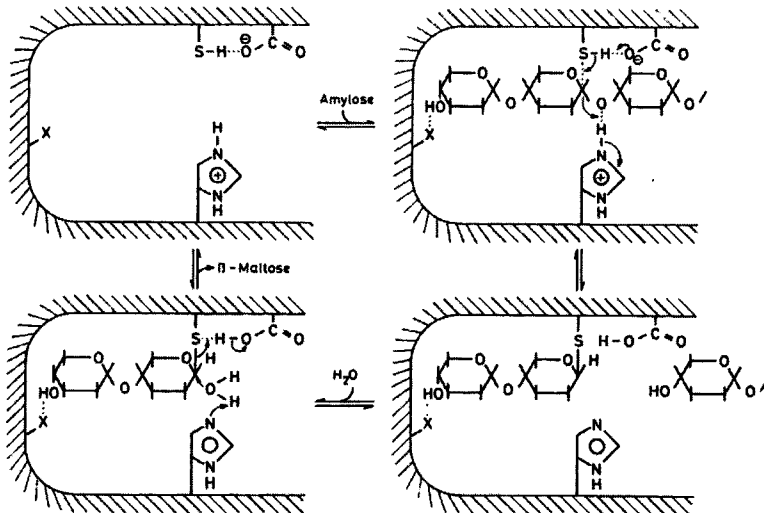


الشكل 17.2: آلية التفاعل المفترضة لنشاط الكيموتريسين (بحسب Blow وزملائه، 1969).

يستقطب الـ Asp^{102} المجموعات الوظيفية في قرب كبير منه لأنه يوضع في محيط كاره للماء. هكذا، يعمل الـ His^{57} كأساس/قاعدة عامة قويّة ويستخلص بروتون من المجموعة OH^- لثمالة السيرين Ser^{195} المجاور (الخطوة 'a'، الشكل 17.2). وبالتالي يُصبح الأكسجين الباقي على السيرين Ser^{195} أليفاً قوياً للنواة ويهاجم الكربون في مجموعة الكربونيل للرابطة الببتيدية للركازة. وفي هذه المرحلة يُطلق الأمين (الناتج الأول) (الخطوة 'b'، التفاعل 17.2) وتتكون الرابطة التساهمية العابرة أسيل الإنزيم. يلي هذا خطوة نزع الأسيل. إذ يشغل الموضع السابق للأمين مجزئ الماء. ومرة ثانية، يعمل الهستيدين His^{57} عبر دعم من الـ Asp^{102} ، كقاعدة عامة، مستخلصاً البروتون من الماء (الخطوة 'c'، الشكل 17.2). ويُنتج هذا هجوم أليف النواة للأيون OH^- الناتج على كربون مجموعة الكربونيل لأسيل الإنزيم (الخطوة 'd'، الشكل 17.2)، مُعطياً الإنزيم الحرّ والمنتج الثاني للتحوّل الإنزيمي.

لقد جرى استعراف ثمالة السيرين المتفاعلة على نحو استثنائي في عدد كبير من إنزيمات الخلمهة، مثال، التريسين، السبتيلايزين subtilisin، الإلاستاز، إستراز الأسيتيل كولين وبعض إنزيمات الليياز. ويبدو أن، هذه الإنزيمات تحلمه ركازاتها عبر آلية مضاهته لآلية التريسين. إن لدى إنزيمات الخلمهة/الهيدرولاز hydrolyases، مثل الباباين papain والفيسين والبروميلين bromelain التي تتوزّع في النباتات، ثمالة سيستئين بدلاً من ثمالة السيرين "النشطة" في مقراتها الفعّالة. وبالتالي، تكون مركباتها الوسطية العابرة إسترات كبريتية thioesters.

إنّ الإنزيمات المكتنفة في تشطّر الكربوهيدرات تعمل أيضاً عبر الآلية السابقة. ويُظهر (الشكل 18.2) أنّ حلمهة الأميلوز بواسطة الأميلاز البيتا تحدّث بمساعدة أربع مجموعات وظيفية في المقرّ الفعّال. ويخضع معقد الإنزيم - الركازة إلى هجوم أليف للنواة من مجموعة السلفهيدريل $-SH$ على الكربون المكتنف في الرابطة الغليكوزيدية الألفا. تُسهّل الخطوة الإنتقالية هذه عبر أيون الكربوكسيل في دور القاعدة/الأساس العام وعبر حلقة الإيميدازول كحمض يمنح بروتون للأكسجين الغليكوزيدي. وفي حالي التحوّل/الإنتقال الثانية تساعد حلقة الأميدازول، كقاعدة عامة في وجود جزئ الماء، في إطلاق المالتوز من المركب الوسطي مالتوزيل الإنزيم maltosylenzyme.

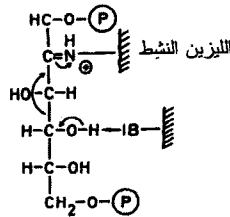
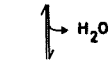


الشكل 18.2: الآلية المقترضة لحلمهة الأميلوز بواسطة الأميلاز البيتا.

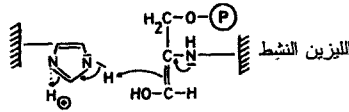
يُعدّ الليزين ثمالة حمض أميني أخرى مُكتنفة جداً في التحفيز الإنزيمي التساهمي (قارن 1.1.4.2). وتتفاعل إنزيمات لياز

كثيرة تساهمياً مع ركازة تحتوي مجموعة كربونيل. إنها تحفز، على سبيل المثال، تكتففات الألدول أو الريتروألدول retroaldol الهامة لتحوّل أحاديات السكاريد وتشطّرها أو لتفاعلات نزع الكربوكسيل من حموض الكيتو البيتا. وكمثال فإن تفاصيل التفاعل المكتنف سيراعى من أجل الألدولاز (الشكل 19.2). إذ يُبْتَأ أولاً معقد الإنزيم - الركازة عبر التآثر الكهربائي الساكن بين ثملات الفسفات للركازة والمجموعات المشحونة الموجودة على الإنزيم. ثم يتكوّن مركب وسطي تساهمي، هو قاعدة شيف، عبر تفاعل أليف للنواة لمجموعة الأمينو-ε من الليزين "النشط" على مجموعة الكربونيل في الركازة. ويُسهّل كاتيون قاعدة شيف تشطّر الريتروألدول للركازة، في حين تعمل المجموعة المشحونة سالباً على الإنزيم (مثال، أنيون الثيولات أو الكربوكسيلات) كقاعدة عامة، أي أنّها تربط البروتون الحرّ. هكذا، يُطلق المُنتج الأول، فسفات-3-غليسيرألدهيد. وإنّ إعادة ترتيب جملة الأمين enamine في بنية الكيتيمين ketimine تُتبع بإطلاق فسفات ثنائي هيدروكسي أسيتون.

ثنائي فسفات-1,6- فركتوز



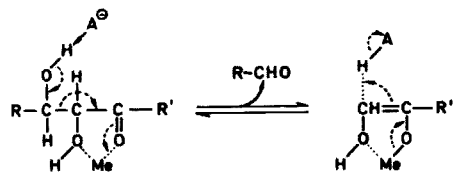
فسفات-3-غليسيريل ألدهيد



فسفات ثنائي هيدروكسي أسيتون + إنزيم

الشكل 19.2: ألدولاز النسيج العضلي للأرنب. طراز نشاطه؛ P:PO₃H₂

هذه هي آلية التحفيز بواسطة إنزيمات الألدولاز الموجودة في النبات والأنسجة الحيوانية (إنزيمات ألدولاز الليزين أو الصنف I من إنزيمات الألدولاز). وإنّ المجموعة الثانية من هذه الإنزيمات المنتجة عادةً بواسطة الكائنات الحية المجهرية، تحتوي أيوناً فلزيّاً (إنزيمات الألدولاز الفلزّية). تُكتنف هذه المجموعة في تسريع تكتففات الريتروألدول عبر التفاعلات الأليفة للإلكترون مع مجموعة الكربونيل:



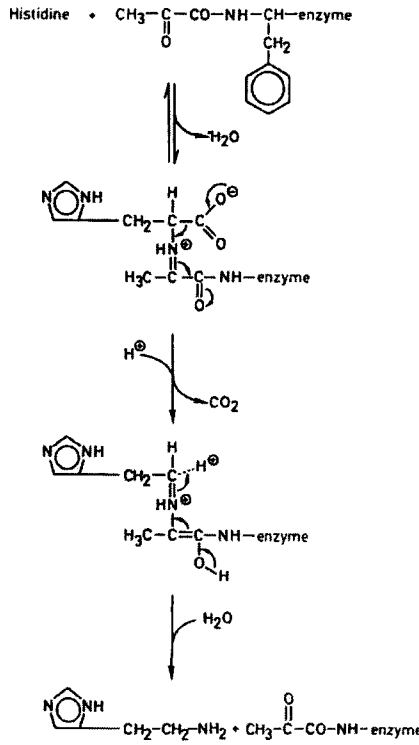
(29.2)

Me = أيون فلزيّ، ربما الزنك

ثمة أمثلة أخرى حول التحفيز الفلزّي الأليف للإلكترونات في المقطع 1.3.3.2. وتجري التفاعلات الأليفة للإلكترونات أيضاً بواسطة الإنزيمات التي تحتوي الحمض كيتو-ألّفا (حمض البيروفيك أو حمض ألّفا كيتو بيوتريك) في موضع الإستحالة للمقرّ الفعّال. تُعدّ نازعة كربوكسيل الهستيدين مثلاً عن هذا الإنزيم، تُربط فيه ثمالة الحمض الأمينسي المطرافي النتروجين بالبيروفات. ويُبدأ نزع كربوكسيل الهستيدين بتكوين قاعدة شيف عبر آلية التفاعل في (الشكل 20.2).

3.4.2 ملاحظات ختامية Closing Remarks

تسمح الفرضيات المناقشة هنا ببعض الفهم للأساسيات المكتنفة في عمل الإنزيمات. على كل حال، هذه المعرفة بعيدة عن إمكانية حساب التأثيرات الإفرادية أو التوليفية التي تُنظّم سرعات التفاعلات المحفّزة بالإنزيم.



الشكل 20.2: الآلية المفترضة لتفاعل نازعة كربوكسيل الهستيدين.

5.2 حرائك التفاعلات المحفّزة بالإنزيم Kinetics of Enzyme-Catalyzed Reaction

يمكن كشف الإنزيمات في الغذاء على نحو غير مباشر فقط عبر قياس نشاطها التحفيزي، وبهذه الطريقة تُفرّق عن الإنزيمات الأخرى. هذا هو المنطق من أجل اكتساب المعرفة المطلوبة لتحليل المتثابتات التي تؤثر في سرعة التفاعل المحفّز بالإنزيم أو تعينه.

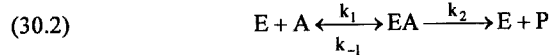
وتعتمد سرعة التفاعل على تراكيز المكونات المكتنفة في التفاعل. ونعني هنا على نحو أوّلي الركازة والإنزيم. ويتأثر التفاعل أيضاً بوجود المنشّطات أو المثبطات. وأخيراً، تُبدي الباهاء والقوة الأيونية لوسط التفاعل والثابت ثنائي التكهرب dielectric constant للمذيب (عادةً الماء) ودرجة الحرارة، تأثيراً في التفاعل.

1.5.2 تأثير تركيز الركازة Effect of Substrate Concentration

1.1.5.2 تفاعلات الركازة المفردة Single-Substrate Reactions

1.1.1.5.2 معادلة ميخائلس- منتن Michaelis-Menten Equation

دعنا نراع تفاعل ركازة مفردة. إذ يتفاعل الإنزيم E مع الركازة A ليكون معقد الإنزيم - الركازة الوسطي، EA. ثم يُكوّن المعقد الناتج P ويُطلق الإنزيم الحر:



يمكن قياس النقص في تركيز الركازة أو الزيادة في تركيز المنتج كتابع للزمن، بغرض تعيين النشاط التحفيزي للإنزيم. وإن لدى منحني النشاط الناتج (الشكل 21.2) النواحي التالية:

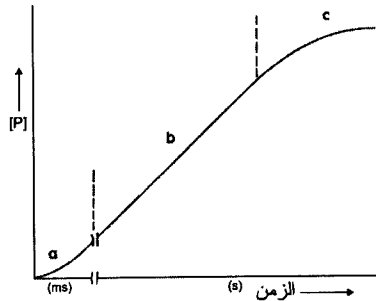
آ. النشاط الأعظمي الذي يحدث لبضعة ميلي ثانية حتى الوصول إلى التوازن يتم الوصول إليه بين سرعة تكوين الإنزيم- الركازة وسرعة إخميار هذا المعقد.

إن القياسات في الناحية ما قبل حالة الثبات التي توفر رؤية لخطوات التفاعل وآلية التحفيز، صعبة ومضبوقة للوقت. وبالتالي سوف يُهمل التحليل الإضافي للمرحلة ما قبل حالة الثبات.

ب. يُعدّ قياس نشاط الإنزيم عند الوصول إلى حالة الثبات إجراءً عادياً. ففي حالة الثبات يظلّ تركيز المعقد الوسطي ثابتاً في حين يتبدّل تركيز الركازة والمنتج. وفي هذه الحالة، يكون التالي مصدوقاً:

$$(31.2) \quad \frac{dEA}{dt} = -\frac{dEA}{dt}$$

ج. تنقص سرعة التفاعل باستمرار في هذه الناحية رغم زيادة الركازة. ويُعدّ النقص في سرعة التفاعل نتيجةً لـ: تمسّخ الإنزيم الذي يحدث سريعاً، مُنفصلاً باستمرار تركيز الإنزيم في نظام التفاعل، أو أنّ المنتج المتكوّن على نحو متزايد يُثبّط نشاط الإنزيم، أو أنه يحدث التفاعل العكسي بعد تزايد تركيز المنتج، فيحوّل المنتج رجوعاً إلى المتفاعل البدئي.



الشكل 21.2: تطوّر التفاعل المحفزة بالإنزيم.

وكقاعدة، تُقاس سرعة التفاعل البدئي، v_0 ، حالاً ما أمكن بعد بدء التفاعل، لأنه ينبغي تجنّب التأثيرات غير المتوقعة أثناء تحليل أنشطة الإنزيم. وقد أُعطيت أسس الخواص الحرائكية للإنزيمات في حالة الثبات من قبل Briggs و Haldane (1925) وتُدعم بالطرز الرياضية السابقة المفترضة من قبل Michaelis و Menten (1913). ينبغي إدخال التعاريف التالية والافتراضات في ما يتعلق بالتفاعل في المعادلة 30.2:

$[E_0]$ = تركيز الإنزيم الكلي المتوافر عند بداية التحفيز

$[E] = [E_0] - [EA]$ أي الركازة، EA،

$[A_0]$ = تركيز الركازة الكلي المتوافر عند بداية التفاعل. وضمن هذه الشروط يكون $[A_0] \geq [E_0]$. وإن تركيز الركازة في أي زمن $[A]$ ، يساوي تقريباً $[A_0]$ لأن جزء صغير فقط من A_0 يتفاعل في التحفيز.

عند مراعاة سرعة التفاعل البدئي، v_0 ، يكون تركيز المنتج P صفر. وبالتالي يأخذ التفاعل في المعادلة 30.2 الشكل:

$$(32.2) \quad \frac{dP}{dt} = v_0 = k_2 (EA)$$

إن تركيز معقد الإنزيم - الركازة، $[EA]$ ، غير معروف ولا يمكن تعيينه تجريبياً في المعادلة 32.2. وبالتالي، يُحسب على النحو التالي: إن سرعة تكون EA، بحسب المعادلة 30.2، هي:

$$(33.2) \quad \frac{dEA}{dt} = k_1 (E) (A_0)$$

وسرعة تفكك EA هي:

$$(34.2) \quad -\frac{dEA}{dt} = k_{-1} (EA) * k_2 (EA)$$

تكون معدلات انهيار EA وتكوّنه متعادلة ضمن شروط حالة الثبات (قارن المعادلة 31.2):

$$(35.2) \quad k_1 (E) (A_0) = (k_{-1} * k_2) (EA)$$

ولا يمكن تعيين تركيز الإنزيم الحر $[E]$ أيضاً تجريبياً على نحو سريع. وبالتالي، يُستبدل تركيز الإنزيم الحر من العلاقة السابقة

في المعادلة 35.2:

$$(36.2) \quad k_1 [(E_0) - (EA)] (A_0) = (k_{-1} * k_2) (EA)$$

وبحل المعادلة 36.2 من أجل تركيز معقد الإنزيم - الركازة، $[EA]$ ، تعطي:

$$(37.2) \quad (EA) = \frac{(E_0) (A_0)}{\frac{k_{-1} + k_2}{k_1} + (A_0)}$$

يمكن تبسيط حاصل ثوابت السرعة في المعادلة 37.2 عبر تعريف ثابت جديد K_m يدعى ثابت *Michaelis*:

$$(38.2) \quad (EA) = \frac{(E_0) (A_0)}{K_m + (A_0)}$$

إن استبدال قيمة $[EA]$ من المعادلة 38.2 في المعادلة 32.2 يعطي معادلة *Menten-Michaelis* من أجل v_0 (السرعة البدئية للتفاعل):

$$(39.2) \quad v_0 = \frac{k_2 (E_0) (A_0)}{K_m + (A_0)}$$

تحتوي المعادلة 39.2 كمية $[E_0]$ يمكن تعيينها فقط عند وجود الإنزيم في شكل نقي. وبغرض القدرة على إجراء القياسات الحركية باستعمال الإنزيمات المشوبة، أدخل *Michaelis* و *Menten* مقارنة في المعادلة 39.2 كما يلي. في وجود زيادة كبيرة من

الركازة $[A_0] \gg K_m$ في مقام المعادلة 39.2، ولهذا، يمكن إهمال K_m مقارنة مع $[A_0]$:

$$(40.2) \quad v_0 = \frac{k_2 (E_0) (A_0)}{(A_0)} = V$$

هكذا، يُحصل على سرعة تفاعل من الرتبة صفر. ويتميز هذا التفاعل بسرعة انهيار الركازة أو تكون الناتج المستقل عن تركيز الركازة، أي أن سرعة التفاعل V تعتمد فقط على تركيز الإنزيم. ويُشار إلى هذه السرعة V بالسرعة العظمى. يتضح من المعادلة 40.2 أنه يجب قياس النشاط التحفيزي للإنزيم في وجود زيادة كبيرة من الركازة. ولحذف المصطلح $[E_0]$ ، تُدخل V في المعادلة 39.2 فتعطي:

$$v_0 = \frac{V(A_0)}{K_m + (A_0)} \quad (41.2)$$

عندما $[A_0] = K_m$ ، يُشتق التالي من المعادلة 41.2:

$$v_0 = \frac{V}{2} \quad (42.2)$$

هكذا، يكون ثابت *Michaelis* K_m مساوياً لتركيز الركازة الذي تكون سرعة التفاعل عنده نصف قيمته العظمى. يُعد K_m مستقلاً عن تركيز الإنزيم. وكلما كانت قيمته K_m أقل زادت إلفة الإنزيم للركازة، أي أن الركازة ستربط على نحو متين أكثر بالإنزيم وغالباً ما تُحوّل إلى ناتج على نحو أكثر نجاعة. وعادةً، تكون قيم K_m ضمن المجال 10^{-2} إلى $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ومن تعريف K_m :

$$K_m = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1} \quad (43.2)$$

ويصل K_m إلى ثابت تفكك الإنزيم - الركازة K_s فقط عندما

$$k_{+2} \ll k_{-1} \quad (44.2) \quad k_2 \ll k_{-1} \cap K_m \approx \frac{k_{-1}}{k_1} = K_s$$

تُجمع بعض القيم للثوابت k_{+1} ، k_{-1} و k_0 في (الجدول 9.2). في الحالات التي يتخطى فيها التحفيز خطوات كثيرة مقارنة مع الملاحظ في المعادلة 30.2 فإن الثابت k_{+2} يستبدل بوضع k_0 . إن ثابت السرعة k_{+1} ذو قيم من رتبة 10^6 إلى 10^8 من أجل تكوين معقد الإنزيم - الركازة: في حالات قليلة يصل السرعة العظمى ($10^9 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)، وخصوصاً عندما تنتشر الجزئيات الصغيرة من الركازة سريعاً خلال المحلول لتنشط المقر الفعال من الإنزيم. تُعدّ قيم k^{-1} أقل على نحو ملموس في معظم الحالات، في حين تكون قيم k_0 ضمن المجال 10^1 إلى 10^6 s^{-1} .

الجدول 9.2: ثوابت السرعة لبعض التفاعلات المحفزة بالإنزيم

k_0 (s^{-1})	K^{-1} (s^{-1})	k_1 ($\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	الركازة	الإنزيم
10^3	$4.5 \cdot 10^4$	$10^9 <$	فومارات	فوماراز
10^3		10^9	استيل كوين	استراز الاستيل كولين
	74	$5.3 \cdot 10^5$	NAD	نازعة هيدروجين الكحول (الكبد)
	3.1	$1.1 \cdot 10^7$	NADH	
10^3	$74 <$	$10^4 \cdot 1.2 <$	ايتانول	
10^7		$5 \cdot 10^6$	H_2O_2	كتلاز
10^6	$1.4 >$	$9 \cdot 10^6$	H_2O_2	بيروكسيداز
10^3	$1.5 \cdot 10^3$	$3.7 \cdot 10^6$	غلو كوز	هكسوكيناز
10^4		$5 \cdot 10^6 <$	يوربا	يوراز

الحالة الخاصة التي يجب مراعاتها هي عندما $[A_0] \ll K_m$ ، التي تحدث عند حوالي $[A_0] < 0.05 K_m$. إذ يمكن هنا إهمال $[A_0]$ في مقام المعادلة 39.2:

$$(45.2) \quad v_0 = \frac{k_2(E_0)(A_0)}{K_m}$$

وبمراعاة أن $k_2[E_0] = V$ ، يكون:

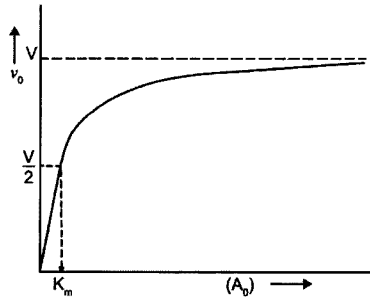
$$(46.2) \quad v_0 = \frac{V}{K_m}(A_0)$$

في هذه الحالة تُمثّل معادلة *Menten- Michaelis* تفاعلاً من الرتبة الأولى تعتمد فيه سرعة انهيار الركازة على تركيز الركازة. وتكون الشروط التحريية الواجب انتقاؤها مثل المعادلة 46.2 مصدوقةً عند استخدام طريقة حرائكية لتعيين تركيز الركازة (قارن 3.1.6.2).

2.1.1.5.2 Determination of K_m and V (تعيين K_m و V)

يُقاس النشاط التحفيزي للمستحضر الإنزيمي كتابع لتركيز الركازة بغرض تعيين قيم K_m و V . ويُحصّل على نتائج جيدة جداً عندما يكون $[A_0]$ في المجال $0.1 K_m$ إلى $10 K_m$.

يُحصل على التقويم الترسيمي للنتيجة عبر إدخال المعطيات في المعادلة 41.2. وكما يلاحظ من رسم المعطيات في (الشكل 22.2)، تتناسب المعادلة مع قطع زائد مستطيل. يعطي هذا الأسلوب بالرسم البياني قيمةً صحيحةً للـ K_m فقط عندما يمكن تعيين السرعة الأعظمية V على نحو دقيق.



الشكل 22.2: تعيين ثابت *Michaelis* K_m بحسب المعادلة (41.2).

تُحوّل الصيغة 41.2 إلى صيغة خط مستقيم من أجل الاستقراء المعوّل أكثر للسرعة V . ويستخدم كثيراً رسم *Lineweaver* - *Burk* - الذي هو المتبادل العكسي (مقلوب) من المعادلة 41.2:

$$(47.2) \quad \frac{1}{v_0} = \frac{K_m}{V} \cdot \frac{1}{(A_0)} + \frac{1}{V}$$

يصوّر (الشكل 23.2) بيانياً رسم $1/v_0$ مقابل $1/[A_0]$ ويحصل على القيمتين V و K_m من أجزاء المستقيم على الإحداثي العمودي والأفقي ($-1/K_m$) على التوالي. وعندما لا تُطابق المعطيات خطاً مستقيماً، تنحرف الجملة عن حرائك حالة الثبات المطلوبة؛ مثال، تمة تثبيط بزيادة الركازة أو أنّ هذه الجملة تتأثر بالتخاليف الفراغي/التجسيمي (قارن 3.1.5.2؛ الإنزيمات المتخالفة فراغياً لا تخضع لحرائك *Menten- Michaelis*).

تتمثّل السيئة الكبيرة لرسم *Lineweaver-Burk* في احتمالية الانحراف عن الخط المستقيم لأنّ المعطيات المأخوذة في ناحية

التراكيز المُشَبَّعة للركازة أو عند التراكيز القليلة منها يمكن أن يُبالغ فيها. هكذا، قد تكون القيم المأخوذة من الخط المستقيم مبالغاً في تقويمها.

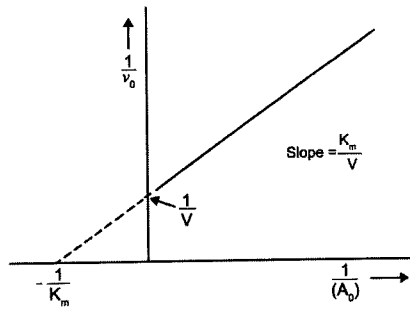
إن الإجراء الذي يعطي توزعاً أكثر تجانساً للمعطيات على الخط المستقيم هو الإجراء المفترض من قبل Hofstee (رسم Eadie - Hofstee). ففي هذا الإجراء يُعاد ترتيب معادلة *Menten - Michaelis* 41.2، خوارجياً إلى:

$$(a) \quad v_0(A_0) + v_0K_m = V \cdot (A_0)$$

$$(b) \quad v_0 + \frac{v_0}{(A_0)} \cdot K_m = V$$

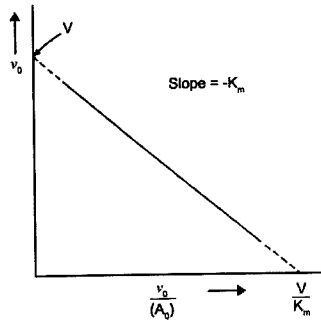
$$(c) \quad v_0 = -K_m \frac{v_0}{(A_0)} \cdot V$$

(48.2)



الشكل 23.2: تعيين V و K_m (بحسب *Burk* و *Lineweaver*)

يُحصل على خط مستقيم ذي منحدر سلبي (الشكل 24.2) عند رسم المعادلة 48.2 باستخدام معطيات سرعة تفاعل الركازة، حيث يكون y هو v_0 و x هو $v_0/[A_0]$ ، وتتناسب أجزاء المستقيم y و x مع V و V/K_m ، على التوالي. إن التفاعلات وحيدة الركازة، التي مُهدَّ لحرائكها سابقاً (مع بعض الاستثناءات، قارن 3.1.5.2) ذات الصلة الوثيقة على نحو خاص، هي التفاعلات المحفزة بواسطة إنزيمات الأياز وإنزيمات إيزوميراز محدّدة. ويمكن عدّ الحلمهة بإنزيمات الهيدرولاز تفاعل ركازة مفردة أيضاً عندما يبقى محتوى الماء بدون تبدل، أي عند وجوده بتركيز كبير ($55.6 \text{ mol}/\mu$). هكذا، يمكن إهمال الماء كمتفاعل.



الشكل 24.2: تعيين V و K_m (بحسب *Hofstee*)

يُعدّ تمييز جملة الإنزيم - الركازة عبر تعيين قيم V و K_m هاماً في التحليل الغذائي الإنزيمي (قارن 4.6.2) والتقويم التفاعلات الإنزيمية الحاصلة في الغذاء (مثال، الإسمرار/التلون البني الإنزيمي لسرايح البطاطا، قارن 1.2.5.2.1) ومن أجل استعمال الإنزيمات في تصنيع الغذاء، مثال، نازعة هيدروجين الالدهيد (قارن 4.1.2.7.2).

2.1.5.2 التفاعلات بوجود ركازتين Two-Substrate Reactions

تُكتشف ركازتان أو أكثر من أجل الكثير من الإنزيمات، على سبيل المثال، التفاعلات المحفزة بالأكسيدوريدكتاز والليغاز.

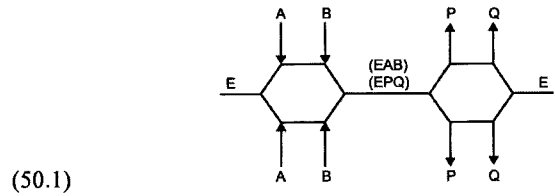
1.2.1.5.2 ترتيب ارتباط الركازة Order of Substrate Binding

يحدث ارتباط الركازتين على نحو متساوٍ بترتيب نوعي في تفاعل الإنزيم مع ركازتين. هكذا، تُقسم آلية الارتباط إلى تحفيز يجري عبر معقد امتزاز ثلاثي (الإنزيم + ركازتين) أو عبر معقد ثنائي (الإنزيم + ركازة واحدة)، أي عندما يرتبط الإنزيم مع إحدى الركازتين المتوفرين فقط في زمن ما.

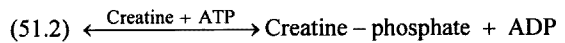
يتكوّن معقد الإنزيم الركازة الثلاثي بطريقتين. تُربط الركازتين بالإنزيم بأسلوب عشوائي ("الآلية العشوائية") أو ترتبطان بترتيب معروف جيداً ("الآلية المرتبة").



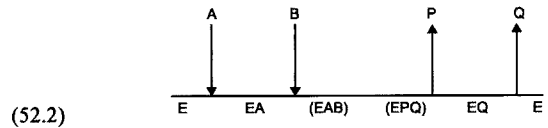
عندما يتفاعل الإنزيم "بالآلية العشوائية"، تكون الركازات A و B معقد الإنزيم - الركازة الثلاثي، EAB، بأسلوب عشوائي وينفك الناتجان P و Q عشوائياً من معقد الإنزيم - الناتج الثلاثي EPQ.



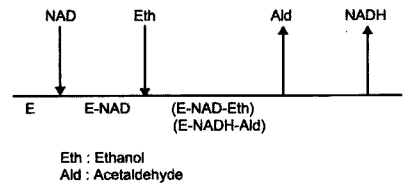
يُعدّ كيناز الكرياتين من العضلات (قارن 6.3.12) مثلاً عن الإنزيم الذي يتفاعل بالآلية العشوائية:



إن الارتباط أثناء تفاعل التحفيز بحسب المعادلة 49.2، في الآلية المرتبة، يكون كمايلي:



تتفاعل نازعة هيدروجين الكحول عبر "آلية مرتبة"، رغم أن ارتباط الركازات NAD^+ والإيثانول يُقرّر عبر تركيز الإيثانول. إذ تُمتصّ NAD^+ أولاً بالتراكيز القليلة (4 mmol/l):



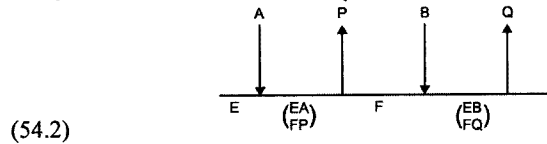
وعندما يزداد تركيز الإيثانول إلى 7-8 mmol/l، يُمتصّ الإيثانول أولاً، متبوعاً بالركازة. وعلى كل حال، لن يتغيّر ترتيب إزالة المنتجات (الأسيتالدهيد و NADH).

يتفاعل أكسيداز عديد الفينول من درنات البطاطس أيضاً "بالآلية مرتبة". يُمتصّ الأكسجين أولاً، متبوعاً بالركازات الفينولية. ويُعدّ الكلوروجينيك والتيروزين ركيزتين رئيسيتين. وإنّ لفة الإنزيم للتيروزين أكبر وسرعة التفاعل أكبر بالمقارنة مع

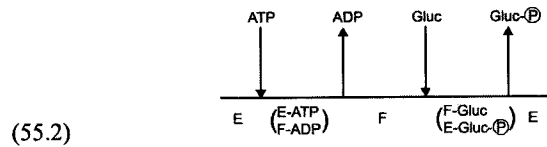
حمض الكلوروجينيك. تؤثر نسبة حمض الكلوروجينيك إلى الثيروزين في الاستمرار الإنزيمي إلى حد ما ويُعدّ هذا مشكلة رئيسة في تصنيع البطاطا. إذ تتكون الميلانويدينات melanoidins ذات اللون البني الغامق سريعاً من الثيروزين وليس من حمض الكلوروجينيك. وفي تقويم جودة تحضير البطاطا، ينبغي أيضاً مراعاة الفروق في نشاط أكسيداز الفينول ومحتوى حمض الأسكوربيك في الدرناات. فيما يتعلّق "بالإستمرار الإنزيمي". فحمض الأسكوربيك يعيق تكوين الميلانويدينات عبر قدرته على إنقاص الأورثوكينون o-quinone، الناتج البدئي للأكسدة الإنزيمية (قارن 8.5.2.1.18).

كمبدأ في التفاعلات الإنزيمية، حيث تُكتنف ناقلات المجموعات الوظيفية، تتكوّن فقط معقدات الإنزيم - الركازة الثنائية عبر ما يدعى "الآلية التآرجحية".

تُمتص الركازة بوساطة الإنزيم، E، وتتفاعل أثناء تعديل الإنزيم (تبدّل في حالة أكسدة المجموعة البديلة، وتبدّل في الهيئة، أو فقط تبدل في الارتباط التساهمي للمجموعة الوظيفية). ويرتبط الإنزيم المعدّل، الذي يشار له بالحرف F، بالركازة الثانية ويحدث تفاعل ثانوي، يُجدّد الإنزيم البدئي، E، ويُطلق الناتج الثاني:



يتفاعل الإنزيم الحالّ للسكر الهيكسوكيناز عبر "الآلية التآرجحية":



2.2.1.5.2 معادلات السرعة للتفاعل ذي الركازتين Rate Equations for a Two-Substrate Reaction

تُميّز سرعة التفاعل هنا عبر اعتماده على متفاعلين، إمّا جزئيين من المركب نفسه أو من مركبين مختلفين. ويمكن اشتقاق معادلات السرعة عبر نفس الإجراءات المستخدمة في تحفيز الركازة المفردة. وستراعى الأشكال النهائية للمعادلات فقط. وعندما يجري التحفيز عبر معقد الإنزيم - الركازة الثالثي EAB، تكون المعادلة العامة:

$$(56.2) \quad v_0 = \frac{V}{1 + \frac{K_a}{(A_0)} + \frac{K_b}{(B_0)} + \frac{K_{ja} \cdot k_b}{(A_0)(B_0)}}$$

عند المقارنة مع معادلة السرعة لتفاعل الركازة المفردة (المعادلة 41.2)، يُصبح الفرق واضحاً بالتعبير عن معادلة تفاعل الركازة المفردة على النحو التالي:

$$(57.2) \quad v_0 = \frac{V}{1 + \frac{K_a}{(A_0)}}$$

يُعرّف الثابتان K_a و K_b في المعادلة 56.2 على نحو مضاهي لـ K_m ، أي أنّهما يعطيان التركيزين A أو B من أجل السرعة $v_0 = V/2$ بافتراض أنه، عند أي مقدار معطى، يُشبع الإنزيم بركازة أخرى (B أو A). إنّ كلاً من الثابتين، مثل K_m (قارن المعادلة 43.2)، مُركّب من عدد من ثوابت السرعة. يُعدّ K_{ia} ثابت مثبط للـ A.

عندما لا يتأثر ارتباط ركازة واحدة بالأخرى، تشغل كل ركازة موضع ارتباطها الخاص على الإنزيم وتكوّن الركازتان معقد إنزيم - ركازة ثالثي بترتيب معروف ("الآلية المرتبة")، ويكون مايلي مصدوقاً:

$$(58.2) K_{ia} \cdot K_b = K_a \cdot K_a$$

ومن المعادلة 56.2:

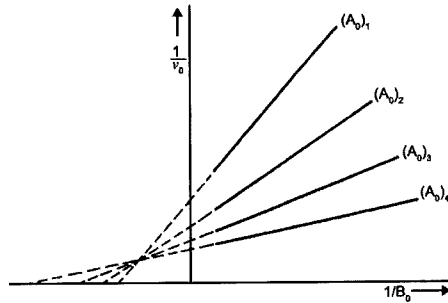
$$(59.2) v_0 = \frac{V}{1 + \frac{K_a}{(A_0)} + \frac{K_b}{(B_0)} + \frac{K_a \cdot K_b}{(A_0)(B_0)}}$$

على كل حال، عندما يتكوّن معقد الإنزيم الركازة الثنائي فقط، أي ترتبط ركازة واحدة أو ناتج واحد بالإنزيم في وقت ما عبر "الآلية التآرجية"، يجب حذف المقام/القاسم $K_{ia} \cdot K_b$ لعدم وجود معقد ثالثي. هكذا تُبسّط المعادلة 65.2 إلى:

$$(60.2) v_0 = \frac{V}{1 + \frac{K_a}{(A_0)} + \frac{K_b}{(B_0)}}$$

ولتعيين ثوابت السرعة، تُقاس السرعة البدئية للتحفيز كتابع لتركيز الركازة B (أو A) من أجل عدة تراكيز من A (أو B). ويمكن التقويم باستخدام رسم *Lineweaver - Burk*. وتؤدي إعادة تشكيل المعادلة 56.2 من أجل "الآلية العشوائية" إلى:

$$(61.2) \frac{1}{v_0} = \left[\frac{K_b}{V} + \frac{K_{ia} \cdot K_b}{(A_0)V} \right] \frac{1}{(B_0)} + \left[1 + \frac{K_a}{(A_0)} \right] \frac{1}{V}$$

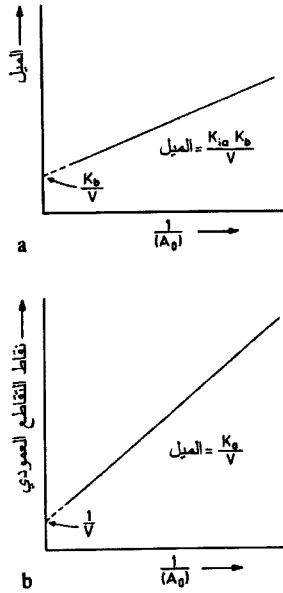


الشكل 25.2: تقوم تفاعل ثنائي الركيزة، يجري خلال معقد الإنزيم الركازة الثالثي (بحسب *Burk* و *Lineweaver*). $[A_0]_4 > [A_0]_3 > [A_0]_2 > [A_0]_1$. يُرسم أولاً $1/v_0$ مقابل $1/[B_0]$. وتؤخذ الميلانات المناسبة ونقاط التقاطع العمودية من الخطوط المستقيمة الحاصلة عند قيم متنوعة من $[A_0]$ (الشكل 25.2):

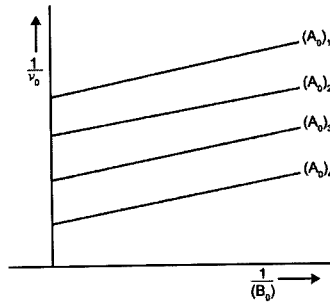
$$\text{الميل} = \frac{K_b}{V} + \frac{K_{ia} K_b}{V} \cdot \frac{1}{(A_0)}$$

$$(62.2) \text{التقاطع العمودي} = \frac{1}{V} + \frac{K_a}{V} \cdot \frac{1}{(A_0)}$$

ثم ترسم مقابل $1/[A_0]$. فيحصل بهذه الطريقة على خطين مستقيمين (الشكل 26.2 a و b)، مع ميلانات ونقاط تقاطع عمودية توفر معطيات لحساب الثوابت K_a ، K_b ، K_{ia} ، والسرعة العظمى V ، وعندما يجري التحفيز خلال "الآلية التآرجية"، ثم يُرسم $1/v_0$ مقابل $1/[B_0]$ فيعطي فصيلة من الخطوط المتوازية (الشكل 27.2) تُخضع بعدئذ للحسابات الموصوفة سابقاً. تؤدي مقارنة الشكلين 25.2 و 27.2 إلى استنتاج أن اعتماد سرعة التحفيز البدئي على تركيز الركازة يسمح بالتفريق بين معقدي الإنزيم - الركازة الثنائي والثلاثي. على كل حال، ليس بالإمكان تفريق الشكل المرتب لآلية التفاعل عن الشكل العشوائي بهذه الوسائل.



الشكل 26.2: رسم الميانات (a) ونقاط التقاطع العمودية (b) من الشكل 25.2 مقابل $1/[A_0]$



الشكل 27.2: تفرم تفاعل الركازة الثنائية، الجاري عبر معقد الإنزيم الركازة الثنائي (بحسب *Burk و Lineweaver*). $[A_0]_4 > [A_0]_3 > [A_0]_2 > [A_0]_1$.

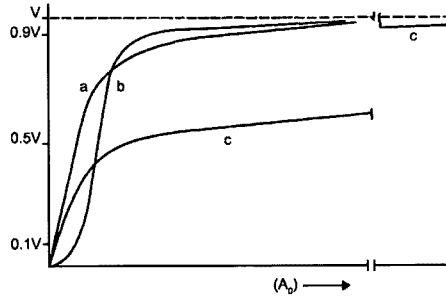
3.1.5.2 الإنزيمات التفرغية Allosteric Enzymes

لقد اطلعنا مسبقاً على بعض الإنزيمات المكوّنة من عدد من مقدّمات القسيمة promomers (قارن الجدول 26.1). عندما تكون نشاطات مقدمة القسيمة مستقلة عن بعضها في التحفيز، يكون حرائك *Menten-Michaelis* صدوقة، كما هو مُمهّد له في المقاطع 1.1.5.2 و 2.1.5.2. على كل حال، عندما تعمل الوُحيدات معاً، تنحرف الإنزيمات عن هذه الحرائك. وهذا صحيح خصوصاً في حالة التعاون الإيجابي عند تحفيز الإنزيم بالركازة. وفي هذا النوع من الرسم، لا يعطي v_0 مقابل $[A_0]$ منحني القطع الزائد بل منحني تشبّع ذو شكل سيني (الشكل 28.2)، لهذا، تُعدّ الإنزيمات التي لا تُطبع طراز حرائك *Menten-Michaelis* مُنظمةً تفرغياً. لدى هذه الإنزيمات مقر يرتبط على نحو عكوس المنظم التفرغي (الركازة، والركيزة المشاركة أو المركب خفيض الوزن الجزيئي) إضافةً إلى مقر فعّال ذي موضع للارتباط والتحوّل. وكمبدأً، تُقترن الإنزيمات التفرغية عند مقرات التحكم بالاستقلاب. المثال على هذا هو كيناز الفسفوفركتوز، رباعي القسيمات، الإنزيم الرئيس في تحلّل السكر. ففي تحلّل السكر والتخمّر الكحولي يحفّر هذا الإنزيم فسفرة الفركتوز-6-فسفات إلى الفركتوز-1,6-ثنائي فسفات. وينشّط هذا الإنزيم بوساطة ركازته في وجود الـ ATP. يُدعى الارتباط المسبق الجزئي الركازة، الذي يُحسّن ارتباط كل جزئي ركازة

تالي، بالتعاون الإيجابي. في حالة وجود تفاعلين مُحفزين بالإنزيم، يُنضع أحدهما لحرائك *Menten-Michaelis* والآخر يُنظم بالتأثيرات التفارغية، من الممكن تمييزها تجريبياً عبر مقارنة نسبة تركيز الركيزة اللازمة للحصول على القيمة المشاهدة لـ 0.9 V إلى تلك اللازمة للحصول على القيمة المشاهدة 0.1 V. وتُعدّ هذه النسبة، المشار لها بـ R_s ، قياساً لتعاونية/تشاركية التفاعل.

$$R_s = \frac{(A_0)_{0.9V}}{(A_0)_{0.1V}} \quad (63.2)$$

وبالنسبة لكل الإنزيمات التي تطيع حرائك *Menten-Michaelis*، يكون $R_s = 81$ مهما كانت قيمة K_m أو V. وتكون قيمة R_s أقل من 81 أو أكثر للإنزيمات التفارغية. إن $R_s < 81$ مؤشرة على التعاون الإيجابي. وكل جزئي، ركازة، ويُدعى عادةً بالمؤثر، يُسرّع ارتباط جزيئات الركازة التالية، ويزيد بالتالي النشاط التحفيزي للإنزيم (الحالة b في الشكل 28.2). وعندما يكون $R_s > 81$ ، تُظهر الجملة تعاوناً سلبياً. إذ يُنقص المؤثر (أو المثبط التفارغي) ارتباط جزئي الركازة التالي (الحالة c في الشكل 28.2).



الشكل 28.2: تأثير تركيز الركازة على سرعة التفاعل التحفيزي. (a) الإنزيم المطيع لحرائك *Menten-Michaelis*؛ (b) الإنزيم المنظم تفارغياً بالتعاونية الإيجابية؛ (c) الإنزيم المنظم تفارغياً بالتعاونية السلبية.

جرى تطوير طرازات متنوعة بغرض شرح التأثير التفارغي. وسوف يوصف الطراز المتناظر فقط، المُفترض من قبل *Mond* و *Wyman* و *Changeux* (1965) في شكله المبسط: وخصوصاً عندما تعمل الركازة كمنظم أو مؤثر تفارغي إيجابي. وتوجد مقدمات القسيمات *protomers* للإنزيم التفارغي في هيتين إستناداً على هذا الطراز، واحدة ذات إلفة كبيرة (الشكل R) والأخرى ذات إلفة قليلة (الشكل T) للركازة. وتوجد قابلية للتحوّل بين هذين الشكلين. وثمة تأثير بين مقدمات القسيمات، هكذا، يُحرّض ارتباط المنظم التفارغي عبر إحدى مقدمات القسيمات بدلاً في الهيئة في كل الوحيدات وتزيد جداً نشاط الإنزيم.

دعنا نفترض أنّ الشكلين R و T للإنزيم المكوّن من أربع مقدمات قسيمات في توازن يستند تماماً على جانب الشكل T:

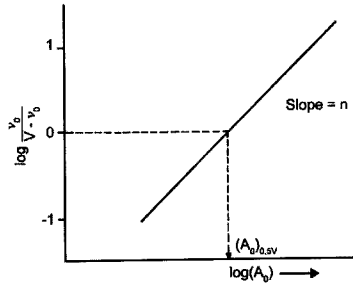


إنّ إضافة الركازة، المرادفة هنا للمؤثر التفارغي، يزيح التوازن من الشكل-T ذو الإلفة القليلة إلى الشكل R النشط تحفيزياً على نحو ملموس. ويرتفع النشاط الإنزيمي على نحو حاد بعد زيادة طفيفة فقط في تركيز الركازة على نحو غير متوقّع لأنّ جزئي الركازة الواحد ينشّط أربعة مقدمات تحفيزياً. ومن الهام في هذا الطراز أن الهيئة RT غير ممكنة. ويجب أن تكون كل الوحيدات في نفس حالة الهيئة بنفس الوقت لحفظ تناظر مقدمات القسيمات. وتُعدّ المعادلة المعطاة من قبل *Hill* عام 1913

المشتقة من الامتصاص السيني sigmoidal للأكسجين من قبل الهيموغلوبين، ملائمة للوصف الكمي للإنزيمات المتفارقة ذات السلوك السيني:

(65.2)

$$v_0 = \frac{V(A_0)^n}{K' + (A_0)^n}$$



الشكل 29.2: التمثيل الخطي لمعادلة Hill.

تقول المعادلة إن سرعة التحفيز تزداد بـ n قوة لتركيز الركازة عندما يكون $[A_0]$ صغيراً بالمقارنة مع K . ويُعدّ معامل n ، قياساً للصفة السينية للمنحنى وبالتالي، مدى تعاونية/تشاركية الإنزيم. وتحوّل سرعة التفاعل إلى معادلة *Menten-Michaelis* من أجل $n = 1$ (الصيغة 65.1)، أي إلى المعادلة التي تخلو من وجود عامل التعاونية. يُعاد ترتيب المعادلة 65.1 إلى معادلة خط مستقيم بغرض تقويم المعطيات التجريبية:

$$(66.2) \quad \log \frac{v_0}{V - v_0} = n \log(A_0) - \log K'$$

إن ميل الخط المستقيم الحاصل عبر رسم تركيز الركازة على نحو لوغاريتم $\log[A_0]$ مقابل $\log[v_0/(V - v_0)]$ هو معامل n (الشكل 29.2). يُضمّن الثابت K كل القيم K_m المكتنفة في كل خطوات ارتباط الركازة وتحوّلها. ويُحصل على قيمة K_m باستخدام تركيز الركازة، مشاراً له على النحو $[A_0]_{0.5v}$ ، الذي يكون معه $v_0 = 0.5 V$ وضمن هذه الشروط يُشتق مايلي من الصيغة 66.2:

$$(a) \log \frac{0.5V}{0.5V} = 0 = n \cdot \log(A_0)_{0.5v} - \log K'$$

(67.2)

$$(b) K' = (A_0)_{0.5v}^n$$

2.5.2 تأثير المثبطات Effect of Inhibitors

يتأثر النشاط التحفيزي للإنزيم، إضافةً إلى تركيز الركازة، بنمط المثبطات وتركيزها، أي بالمركبات التي تُنقص سرعة التحفيز، والمنشطات ذات التأثير المعاكس. إنّ الأيونات الفلزية والمركبات الفعّالة كمجموعات بديلة أو التي توفر ثباتاً لهيئة الإنزيم أو لمعدّ الإنزيم - الركازة (قارن 2.3.2 و 2.3.3) هي منشطات/مفعّلات. ولسوف يُناقش تأثير المثبطات بتفصيل أكثر في هذا المقطع.

توجد المثبطات بين مكونات الغذاء، وتُعدّ البروتينات التي تثبط على نحو نوعي نشاط إنزيمات بيتيداز محددة (قارن 3.2.16)، وإنزيمات الأميلاز أو الفركتوفوراروزيداز البيتا أمثلة عنها. إضافةً إلى هذا، يحتوي الغذاء مواد تثبط على نحو غير إنتقائي طيفاً واسعاً من الإنزيمات. فالمقومّات الفينولية للغذاء (قارن 5.2.18) وزيت الخردل (قارن 5.6.2.1.17) تنتمي إلى هذه المجموعة. إضافةً إلى أن الغذاء قد يلوّث بالمبيدات وأيونات الفلزات الثقيلة والمواد الكيميائية الأخرى من البيئة الملوثة (قارن

الفصل 9) التي تُصبح مثبطات ضمن بعض الحالات. فينبغي مراعاة هذه الاحتمالات عند إنجاز التحليل الإنزيمي للغذاء. عادةً ما يعامل الغذاء بالحرارة (قارن 4.5.2) لكبح التفاعلات الإنزيمية غير المرغوبة. وكمبدأ، لا تستخدم المثبطات في تصنيع الغذاء. وثمة استثناء يتمثل بإضافة SO₂ لتثبيط نشاط الفينولاز (قارن 6.12.8).

جرى جمع معطيات كثيرة حول آلية تأثير مثبطات الإنزيم في بحث كيميائي حيوي حديث. وتغطي هذه المعطيات شرح تأثير المثبطات على المجموعات الوظيفية للإنزيم، وتأثيرها في المقر الفعال وتوضيح الآلية العامة المكتشفة في التفاعل المحفز بالإنزيم (قارن 1.1.4.2).

استناداً على الاعتبارات الحركية، تقسم المثبطات إلى مجموعتين: المثبطات المرتبطة على نحو غير عكوس بالإنزيم وتلك المرتبطة على نحو عكوس.

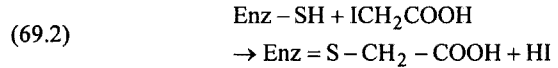
1.2.5.2 التثبيط غير العكوس Irreversible Inhibition

يرتبط المثبط، في التثبيط غير العكوس، بالإنزيم على نحو تساهمي غالباً؛ فلا ينفك المعقد المتكوّن EI:



تعتمد سرعة التثبيط على ثابت سرعة التفاعل k_1 في الصيغة 68.2، وتركيز الإنزيم، [E]، وتركيز المثبط، [I]. هكذا يكون التثبيط غير العكوس تابعاً لزمان التفاعل. ولا يمكن عكس التفاعل عبر تخفيف وسط التفاعل. تخدم هذه المعايير في تمييز التثبيط غير عكوس عن ذلك العكوس.

الأمثلة عن التثبيط غير العكوس هي تفاعلات مجموعات SH لإنزيمات ما مع حمض اليودو أسيتيك:



وإن التفاعلات الأخرى مع المثبطات موصوفة في المقطع 1.1.4.2.

الجدول 10.2: أمثلة عن تثبيط الإنزيم العكوس

الإنزيم	رقم لحنة الإنزيم	الركازة	المثبط	نمط التثبيط ^a	K _i (mmol/l)
Glucose dehydrogenase	1.1.1.47	Glucose/NAD	Glucose-6-phosphate	C	4.4 · 10 ⁻⁵
Glucose-6-phosphate dehydrogenase	1.1.1.49	Glucose-6-phosphate/NADP	Phosphate	C	1 · 10 ⁻¹
Succinate dehydrogenase	1.3.99.1	Succinate	Fumarate	C	1.9 · 10 ⁻³
Creatine kinase	2.7.3.2	Creatine/ATP	ADP	NC	2 · 10 ⁻³
Glucokinase	2.7.1.2	Glucose/ATP	D-Mannose	C	1.4 · 10 ⁻²
			2-Deoxyglucose	C	1.6 · 10 ⁻²
			D-Galactose	C	6.7 · 10 ⁻¹
Fructose-biphosphatase	3.1.3.11	D-Fructose-1,6-biphosphate	AMP	NC	1.1 · 10 ⁻⁴
α-Glucosidase	3.2.1.20	p-Nitrophenyl-α-D-glucopyranoside	Saccharose	C	3.7 · 10 ⁻²
			Turanose	C	1.1 · 10 ⁻²
Cytochrome c oxidase	1.9.3.1	Ferrocycytochrome c	Azide	UC	

^a C: تنافسي، NC: غير تنافسي و UC: لا تنافسي

2.2.5.2 التثبيط العكوس Reversible Inhibition

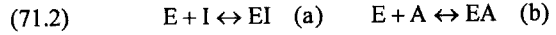
يتميز التثبيط العكوس بالتوازن بين الإنزيم والمثبط:



إن ثابت التوازن أو ثابت التفكك لمعقد الإنزيم - المثبط، K_i ، المعروف أيضاً بثابت المثبط، هو قياس لمدي التثبيط. فكلما انخفضت قيمة K_i ، زادت لفة المثبط للإنزيم. ومن الناحية الحرائكية، يمكن تمييز ثلاثة أنواع من التثبيط العكوس: التثبيط التنافسي، وغير التنافسي، واللاتنافسي (الأمثلة في الجدول 10.2). وحُذفت الحالات الممكنة الأخرى، مثل التثبيط التفارغي أو التثبيط غير التنافسي الجزئي في هذه الرسالة.

1.2.2.5.2 التثبيط التنافسي Competitive Inhibition

يرتبط المثبط هنا بالمقر الفعّال للإنزيم الحرّ، مانعاً بالتالي الركازة من الارتباط. هكذا، ثمّة تنافس بين الركازة والمثبط:



وبحسب نظرية حالة الثبات لتفاعل الركازة المفردة، يكون لدينا:

$$(72.2) \quad v_0 = \frac{V(A_0)}{K_m \left(1 + \frac{(I)}{K_i}\right) + (A_0)}$$

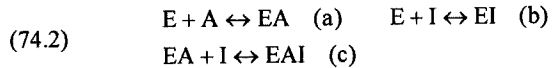
وفي وجود المثبطات، يُزاد ثابت *Michaelis* ظاهرياً بالعامل المضروب:

$$(73.2) \quad 1 + \frac{(I)}{K_i}$$

يفيد مثل هذا التأثير في حالة تعيين الركازات الإنزيمية (قارن 3.1.6.2). وعند غياب نشاط المثبط، أي عندما $[I] = 0$ تتحول المعادلة 72.2 إلى معادلة *Menten-Michaelis* (المعادلة 41.2). ويُظهر رسم *Lineweaver-Burk* (الشكل a30.2) أن تقاطع $1/V$ مع الإحداثي العمودي هو نفسه في وجود المثبط أو غيابه، أي أنّ قيمة V لا تتأثر رغم اختلاف مُيول/المحاورات الخطوط. وهذا يُظهر أنّ المثبط يمكن إزاحته تماماً بوساطة الركازة من المقر الفعّال للإنزيم عند وجود الركازة بتركيز كبير. وبعبارة أخرى، يمكن التغلب على التثبيط عند التراكيز الكبيرة للركازة (أنظر التطبيق في الشكل 49.2). ويمكن حساب ثابت المثبط K_i ، من نقاط التقاطع المناسبة على الإحداثيات الأفقية في (الشكل a30.2) عبر حساب قيمة K_m من تقاطع الإحداثي الأفقي عندما $[I] = 0$.

2.2.2.5.2 التثبيط غير التنافسي Non-Competitive Inhibition

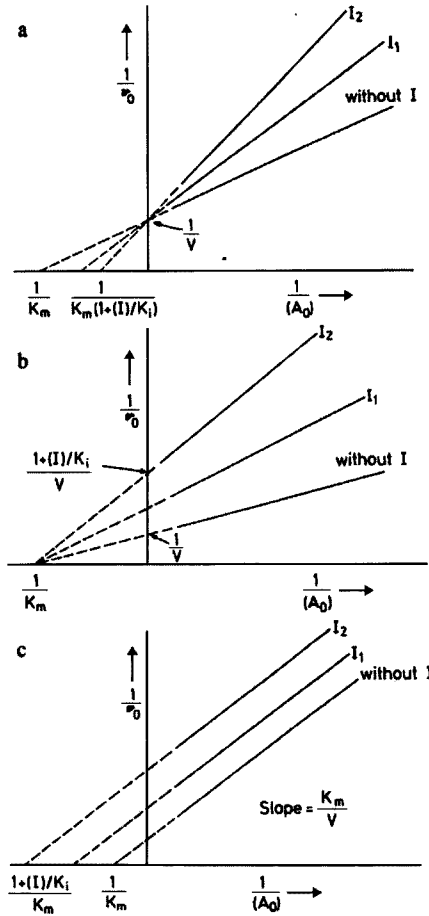
لا يرتبط المثبط غير التنافسي بالمقر الفعّال من الإنزيم بل ببعض المقرات الأخرى. ولهذا، يتفاعل المثبط على نحو متعادل مع الإنزيم الحر أو مع معقد الإنزيم - الركازة. وتحدّث بالتالي ثلاث عمليات بالتوازي:



وبافتراض أنّ EAI و EI غير فعالين تحفيزياً وأنّ ثابتي التفكك K_{EAI} و K_i متساويين رقمياً، يُحصل على المعادلة التالية عبر تجدييد ترتيب المعادلة من أجل تفاعل الركازة - المفرد في شكلها المقلوب:

$$(75.2) \quad \frac{1}{v_0} = \frac{K_m}{V} \left(1 + \frac{[I]}{K_i} \right) \frac{1}{(A_0)} + \frac{1}{V} \left(1 + \frac{[I]}{K_i} \right)$$

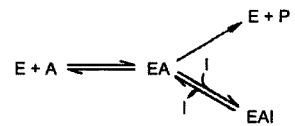
يُظهر الرسم المقلوب - المزدوج (الشكل 30.2b) أنه في وجود المثبط غير التنافسي لا يُبدل K_m بينما تُنقص قيم V فتصبح V مثلاً $V/(1+[I]/K_i)$ ، أي أنه لا يمكن التغلب على التثبيط غير التنافسي عبر التراكيز الكبيرة من الركيزة. ويشير هذا أيضاً إلى نقصان مقدار الإنزيم المتوفر للتحفيز في وجود المثبط.



الشكل 30.2: تقوم التفاعل المحفَّز بالإنزيم المثبط بحسب *Burk* و *Lineweaver*، $[I_1] < [I_2]$ (a) التثبيط التنافسي، (b) التثبيط غير التنافسي، (c) التثبيط اللاتنافسي.

3.2.2.5.2 المثبط اللاتنافسي Uncompetitive Inhibition

يتفاعل المثبط في هذه الحالة مع معقد الإنزيم - الركيزة فقط:



(76.2)

وبتجديد ترتيب الصيغة 76.2 في معادلة خط مستقيم، تصبح سرعة التفاعل:

$$(77.2) \quad \frac{1}{v_0} = \frac{K_m}{V} \frac{1}{(A_0)} + \frac{1}{V} \left(1 + \frac{(I)}{K_i} \right)$$

يُظهر الرسم المقلوب المزدوج (الشكل 30.2c) أن كلاً من السرعة العظمى V ، و K_m يتبدلان في وجود المثبط اللاتنافسي ولكن النسبة K_m/V لا تتبدل. وبالتالي، تكون الميَّلاتات slopes متساوية في وجود مقادير كبيرة من المثبط، وتكون الخطوط المرسومة متوازية. نادراً ما يحدث التثبيط اللاتنافسي في تفاعلات الركيزة المفردة. إنه يحدث أكثر عادةً في تفاعلات الركازتين. من الممكن في النتيجة التصريح أن الأنماط الثلاثية لتثبيط العكوس قابلة للتمييز حرائكياً عبر رسم سرعة التفاعل مقابل تركيز الركازة باستخدام الإجراء المطور من قبل *Burk* و *Lineweaver* (الشكل 30.2).

3.5.2 تأثير الباهاء على نشاط الإنزيم Effect of pH on Enzyme Activity

يُعد كل إنزيم نشيطاً تحفيزياً فقط في مجال ضيق لـ pH، وكمبدأ، لكل إنزيم pH أمثل عادة بين pH 5.5 و 7.5 (الجدول 11.2).

يتأثر الباهاء الأمثل بنمط الدائرة المستخدمة في المقايسة وقومها الأيونية. وتكون أسباب حساسية الإنزيم تجاه تبدلات الباهاء على نحو مضاعف:

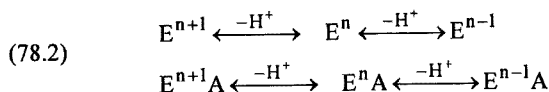
- (a) ترتبط الحساسية مع تبدل في بنية البروتين مؤدية إلى تمسُّخ غير عكوس
(b) يعتمد النشاط التحفيزي على كمية التبدلات الكهربائية الساكنة على المقر الفعال الإنزيمي المتولدة عبر المجموعات صنوانية البروتون للإنزيم (قارن 4.2.4.2).

الجدول 11.2: الباهاء المثلى للإنزيمات المتنوعة

الإنزيم	المصدر	الركازة	pH المثلى
Pepsin	المعدة	Protein	2
Chymotrypsin	البنكرياس	Protein	7.8
Papain	النباتات المدارية	Protein	7-8
Lipase	الكائنات الحية المجهرية	Olive oil	5-8
α -Glucosidase (maltase)	الكائنات الحية المجهرية	Maltose	6.6
β -Amylase	الشعير	Starch	5.2
β -Fructofuranosidase (invertase)	البندوة	Saccharose	4.5
Pectin lyase	الكائنات الحية المجهرية	Pectic acid	9.0-9.2
Xanthine oxidase	الحليب	Xanthine	8.3
Lipoxygenase, type I ^a	فول الصويا	Linoleic acid	9.0
Lipoxygenase, type II ^a	فول الصويا	Linoleic acid	6.5

^a انظر 2.2.7.3

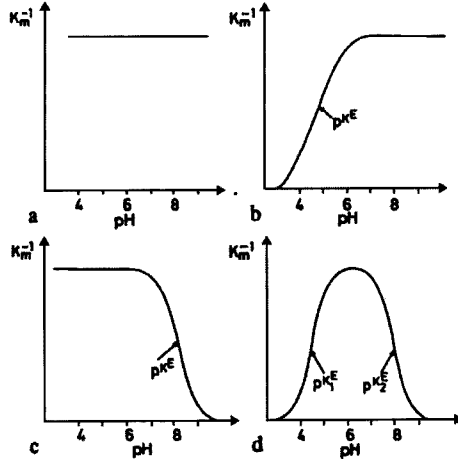
بالإضافة إلى هذا، يُعدّ تأين الركازات القابل للتفكك كمتأثر بالباهاء هاماً لسرعة التفاعل. وعلى كل حال، ينبغي تعيين مثل هذه التأثيرات على نحو منفصل. وسوف تراعى هنا التأثيرات المنوه لها في (ب) فقط، مع بعض التبسيطات. إن الإنزيم E، ذو الركازة A، ومعقد الإنزيم - الركازة المتكوّن EA، واعتماداً على pH، يكون التوازنات التالية:



يمكن تعيين الحالات المشحونة لـ E و EA المكتنفة في التحفيز، بمتابعة تأثير pH على V و K_m .

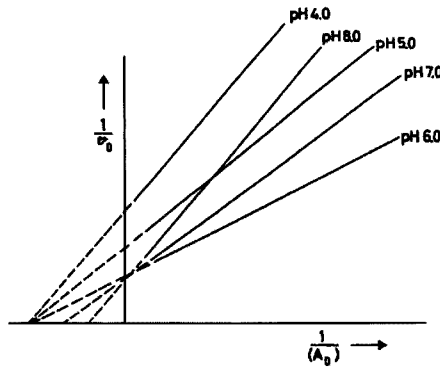
أ. يوضِّح رسم K_m مقابل pH نمط المجموعات صنوانية البروتون المكتنفة في ارتباط الركازة و/أو المحافظة على هيئة الإنزيم. وكمبدأ تشابه نتائج مثل هذا الرسم واحد من أربعة مبيانات تشاهد في (الشكل 31.2).

الشكل 31.2.a: يُعدّ K_m مستقلاً عن الباهاء في المجال 4-9. يعني هذا تشكيل E^{n+1} ، E^n ، و E^{n-1} ، أي أنّ أشكال الإنزيم المتعادلة، والمشحونة إيجاباً أو سلباً على المقرّ الفعّال، تستطيع ربط الركازة. الشكلان b31.2 و c: يُعدّ K_m معتمداً على مجموعة واحدة صنوانية البروتون، والتي قيمة pK لها (للمجموعة) تكون دون (الشكل b31.2) أو فوق (الشكل c31.2) التعادلية. وفي الحالة السابقة، يكون E^n و E^{n-1} الشكلان النشطان، بينما في الحالة الأخرى، يكون E^n و E^{n+1} هما شكلا الإنزيم النشطان في الارتباط بالركازة. الشكل 31.2.d: يُعدّ K_m معتمداً على مجموعتين صنوانيتين البروتون؛ ويكون E^n النشط في الارتباط بالركازة.



الشكل 31.2: التأثيرات المحتملة للباهاء على ثابت Michaelis K_m .

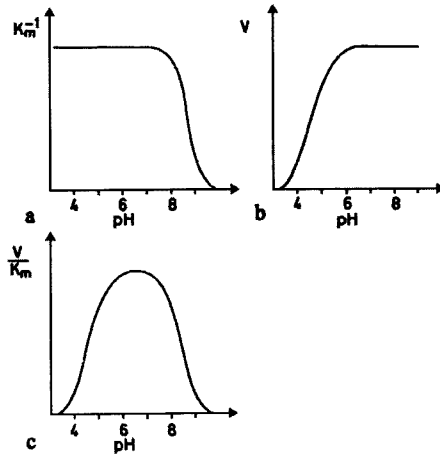
ب. يحدث اكتناف المجموعات صنوانية البروتون في تحويل معقد الإنزيم - الركازة إلى ناتج عندما يُشبع الإنزيم بالركازة، أي عندما تكون المعادلة 40.2 التي تُعرّف V ، مصدوقة ($[A_0] \gg K_m$). وبالتالي، يوفّر رسم V مقابل pH بالضرورة نفس الاحتمالات الأربعة المثّلة في (الشكل 31.2)، ويبيّن الفرق هنا، إن المجموعات صنوانية البروتون للمعقد EA، المكتنفة في التحوّل إلى ناتج قد ظهرت.



الشكل 32.2: تعيين V و K_m عند قيم pH المختلفة.

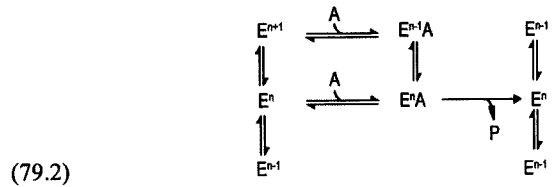
سوف تُقيّس جملة الإنزيم - الركازة المفترضة وتُفسّر بغرض الفهم الأكثر لشكل الإنزيم المكتنّف في التحفيز. وسوف نبدأ من افتراض أن المعطيات متوافرة من أجل v_0 (السرعة البدئية) كتابع لتركيز الركازة عند درجات pH عديدة، مثال، من أجل *Burk and Lineweaver*. يُحصل على القيمتين V و K_m من مجموعة الخطوط المستقيمة (الشكل 32.2) وتُرسم مقابل pH. إنّ

مبيان $K_m^{-1} = f(\text{pH})$ المرسوم في (الشكل a33.2)، يُناسب (الشكل c33.2) الذي يقتضي أن شكلي الإنزيم (E^n) المتعادل والمشحون إيجاباً (E^{n+1}) يكونا نشيطين في الارتباط بالركازة.



الشكل 33.2: تقويم K_m و V مقابل الباهاء لحالة افتراضية.

الشكل b33.2: تُعدّ V معتمدة على مجموعة واحدة صنوانية البروتون، والتي قيمة pK لها تكون دون التعادلية. لهذا، ومن معقدي الإنزيم - الركازة E^nA و $E^{n+1}A$ ، الموجودين في حالة توازن، يُعدّ الأخير فقط مُكثفاً في تحويل A إلى ناتج. في المثال المعطى سابقاً، يمكن توضيح التأثير الإجمالي للباهاء على تحفيز الإنزيم على النحو التالي:



يتفق هذا التمثيل الترسيمي أيضاً مع مبيان $V/K_m = f(\text{pH})$ (الشكل c33.2) الذي يبيّن أن مجموعتين صنوانيتين البروتون تُكتنفان في التفاعل المحفّر إنزيمياً.

إنّ التعيين الدقيق لقيم pK للمجموعات صنوانية البروتون المكتنفة في التفاعلات المحفزة بالإنزيم يُمكن إجراؤه باستخدام مقاييسات أخرى (قارن J.R. Whitaker، 1972). على كل حال، لا يمكن استعراف هذه المجموعات على أساس قيم pK فقط، لأن هذه القيم عادةً ما تتأثر بقوة بالمجموعات المحيطة. يتصل بهذه المطالبة تذكّرنا أنّ pH حمض الأسيتيك في الماء هي 4.75 في حين أنّ pH الأسيتون 80% هي حوالي 7. لهذا، تُراعى معطيات النشاط الإنزيمي كتابع للباهاء فقط كمعطيات تمهيدية يجب دعمها وتأكيدتها بالاستقصاءات الداعمة.

4.5.2 تأثير درجة الحرارة Influence of Temperature

تُعدّ العمليات الحرارية عوامل هامة في تصنيع الغذاء وتخزينه لأنها تسمح بالتحكم بالتبدلات الكيميائية والإنزيمية والمكروبية. ويمكن تأجيل التبدلات غير المرغوبة والإنزيمية أو تثبيط التبدلات غير المرغوبة عبر أو إيقافها عبر التخزين بالتبريد، وقد تسرّع المعاملة بالتسخين التفاعلات الكيميائية والإنزيمية المرغوبة أو تمنع التغيرات غير المرغوبة بتثبيط الإنزيمات أو الكائنات الحية المجهرية. يُعلم (الجدول 12.2) حول تدهور الجودة الحادّ بوساطة الإنزيمات التي يُمكن إزالتها، مثال، بإزالة نشاطها حرارياً.

الجدول 12.2: إزالة تنشيط الإنزيمات حرارياً لمنع تدهور جودة الغذاء

الناتج الغذائي	الإنزيم	فقدان الجودة
منتجات البطاطا، منتجات التفاح	Monophenol oxidase	إستمرار إنزيمي
البازلاء نصف الناضجة	Lipoxygenase, peroxidase	عيوب النكهة، ابيضاض
منتجات السمك	Proteinase, thiaminase	القوام (إماعة، تسييل)، فقدان الفيتامين B ₁
البندورة المهروسة	Polygalacturonase	القوام (إماعة، تسييل)
منتجات المشمش	β-Glucosidase	عيوب لونية
رقائق الشوفان	Lipase, lipoxygenase	عيوب النكهة (الطعم المر)
بروكولي (القليبت)	Cystathionine	طعم غير مرغوب
القرنبيط	β-Lyase (xystine-lyase)	

تُعدّ درجة الحرارة والزمن متناهيين مسؤولين عن تأثيرات المعاملة الحرارية. فينبغي انتقاؤهما بحذر للتأكد من التبدلات الضرورية، مثال، يُعدّ قتل الجراثيم المُمرضة مضموناً، ولكن مع مراعاة جعل التبدلات غير المرغوبة مثل تدرّك الفيتامينات قليلة ما أمكن.

1.4.5.2 التأثيرات المعتمدة على الزمن Time Dependence of Effects

لقد جرى مناقشة سرعات التفاعل للأشكال المختلفة من التفاعلات الإنزيمية في المقطع 1.5.2. يمكن وصف إزالة (تثبيت) فعالية الإنزيمات وقتل الكائنات الحية المجهرية كتفاعل من المرتبة الأولى:

$$c_t = c_0 e^{-kt} \quad (80.2)$$

حيث c_0 و c_t = التركيزين (النشطين، عدد الجراثيم) عند الزمنين 0 و t ، و k = ثابت السرعة للتفاعل. ومن أجل c_t و t ينتج من المعادلة 80.2:

$$\log c_t = -\frac{k}{2,3} \cdot t + \log c_0 \quad (81.2)$$

$$t = \frac{2,3}{k} \log \frac{c_0}{c_t} \quad (82.2)$$

$c_0/c_t = 10$ يعطي:

$$t = \frac{2,3}{k} = D \quad (83.2)$$

إن ما تُدعى "القيمة D" تمثل الزمن اللازم لإنقاص التركيز البدئي (النشاط، عدد الجراثيم) بقوة عشرة. إنها تشير إلى درجة الحرارة المحددة المصرح عنها في كل حالة. على سبيل المثال: العصوية الشمعية *Bacillus cereus* $D_{121^\circ\text{C}} = 2.3\text{s}$ ، المطثية الوشيكية *Clostridium botulinum* $D_{121^\circ\text{C}} = 12.25\text{s}$ ومن أجل عملية المعاملة بالتسخين، تسمح القيمة D بالتعيين السهل لزمن الإمساك اللازم لإنقاص عدد الجراثيم إلى مستوى محدد. فإذا كان ينبغي إنقاص عدد العصوية الشمعية أو المطثية الوشيكية في بعض الأغذية بسبعة قوى عشرية، يكون زمناً الإمساك المطلوبان $2.3 \times 7 = 16.1\text{s}$ و $12.25 \times 7 = 85.8\text{s}$.

2.4.5.2 التأثيرات المعتمدة على درجة الحرارة Temperature Dependence of Effects

هناك علاقة حول اعتماد سرعة التفاعل على درجة الحرارة. يُعبّر عنها بمعادلة Arrhenius:

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT} \quad (84.2)$$

حيث k = ثابت السرعة لسرعة التفاعل، E_a = طاقة التنشيط، R = ثابت الغاز العام و A = عامل Arrhenius. وتُعدّ

معادلة *Arrhenius* مقارنة لشكل العلاقة بين k و T . وبحسب نظرية حالة التحول (قارن 1.2.2)، يحوّل A عبر الحالة النشطة A^\ddagger إلى P . ويُعدّ A و A^\ddagger في توازن:



ومن أجل سرعة التفاعل ينتج:

$$(86.2) \quad k = M \cdot \frac{A}{A^\ddagger} = M \cdot \frac{k}{k^{-1}} = M \cdot K^\ddagger$$

حيث:

$$(87.2) \quad M = \frac{K_B \cdot T}{h} = \frac{R \cdot T}{N_A \cdot h}$$

(k^\ddagger ثابت التوازن، k_B ثابت بولتزمان، h : ثابت بلانك، N_A : عدد أفوغادرو).

ومن أجل ثابت التوازن يتبع:

$$(88.2) \quad K^\ddagger = e^{-\Delta G^\ddagger/RT}$$

وينتج من أجل ثابت التوازن:

$$(89.2) \quad k = \frac{k_B \cdot T}{h} e^{-\Delta G^\ddagger/RT}$$

ومن أجل سخانة التنشيط الحر:

$$(90.2) \quad \Delta G^\ddagger = -RT \ln \frac{k \cdot h}{k_B \cdot T}$$

عندما يكون k معروفاً لأي درجة حرارة، يمكن حساب ΔG^\ddagger بحسب المعادلة 90.2. إضافة أن ما يلي يُعدّ مصدوقاً:

$$(91.2) \quad \Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$$

ويؤدي التوليف مع المعادلة 90.2 إلى:

$$(92.2) \quad -RT \ln \frac{k \cdot h}{k_B \cdot T} = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$$

و

$$(93.2) \quad \log \frac{k}{T} = -\log \frac{h}{k_B} - \frac{\Delta H^\ddagger}{2.3RT} + \frac{T\Delta S^\ddagger}{2.3R}$$

من الممكن تعيين ΔH^\ddagger تخطيطياً استناداً على المعادلة السابقة عندما يكون k معروفاً من أجل درجات حرارة عديدة ويُرسم

لوغارتم k/T مقابل $1/T$ ويُمكن حساب ΔS^\ddagger من المعادلة 91.2 عندما يكون ΔG^\ddagger و ΔH^\ddagger معروفين.

يُحتوى اعتلاج entropy التنشيط في عامل *Arrhenius* A كما هو ملاحظ من مقارنة معادلة *Arrhenius* التجريبية 84.2

مع المعادلة 89.2 التي تستند على فرضية حالة الثبات:

$$(a94.2) \quad k = A \cdot e^{-E_a/RT}$$

$$(b94.2) \quad k = \frac{k_B}{h} \cdot e^{-\Delta S^\ddagger/R} \cdot T \cdot e^{-\Delta H^\ddagger/RT}$$

وتصل طاقة التنشيط E_a واعتلاج التنشيط ΔH^\ddagger بعضها بالأخرى كما يلي:

$$(95.2) \quad \frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$$

$$(96.2) \quad \frac{d \ln k}{dT} = \frac{1}{T} + \frac{\Delta H^\ddagger}{RT^2} = \frac{RT + \Delta H^\ddagger}{RT^2}$$

$$(97.2) \quad E_a = \Delta H^\ddagger + RT$$

يمكن تعيين طاقة التنشيط لمعادلة *Arrhenius* باستخدام رسومات لوغارتم k مقابل $1/T$. ومن أجل التفاعلات المحفزة بالإنزيم يكون E_a 10 - 60، وتكون هذه القيمة 50-150 من أجل التفاعلات الكيميائية، ويتطلب الأمر 250-350 كيلوجول/مول، من أجل إزالة فعالية الإنزيمات، ونشر البروتينات المطوية، وقتل الكائنات الحية المجهرية. قد تعتمد طاقة التنشيط على الركيزة من أجل الإنزيمات القادرة على تحويل أكثر من ركيزة أو مركب إلى ناتج. المثال على هذا هو نازعة هيدروجين الكحول، الإنزيم الهام في تكوين العبير في البازلاء شبه الناضجة (الجدول 13.2). تتأثر طاقة التنشيط للتفاعل العكسي في هذه الحالة قليلاً فقط، بالركيزة.

الجدول 13.2: نازعة هيدروجين الكحول من بذور البازلاء: طاقة التنشيط لنازعة هيدروجين الكحول واختزال الألدheid

الكحول	E_a (kJ · mole ⁻¹)	الألدheid	E_a (kJ · mole ⁻¹)
Ethanol	20	n-Propanal	20
n-Propanol	37	n-Butanal	21
2-Propenol	18	n-Hexanal	18
n-Butanol	40	2-trans-Hexenal	19
n-Hexanol	37	2-trans-Heptenal	18
2-trans-hexenol	15		

وبمراجعة اعتماد ثابت السرعة k على درجة الحرارة في الصيغة 80.2، يؤدي تطبيق التعبير من معادلة *Arrhenius* إلى:

$$(98.2) \quad c_1 = c_0 \cdot e^{-k_0 \cdot t \cdot e^{-E_a/RT}}$$

ومن أجل تأثير الثابت ينتج:

$$(99.2) \quad \frac{c_t}{c_0} = \text{const.} = e^{-k_0 \cdot t \cdot e^{-E_a/RT}}$$

و

$$(100.2) \quad \ln t = + \frac{E_a}{RT} + \text{const}$$

عند رسم اللوغارتم الطبيعي للزمن $\ln t$ مقابل $1/T$ ، تنتج مجموعة من الخطوط المتوازية لكل طاقات التنشيط المختلفة E_a ويكون كل خط من هذه المجموعة مناسباً لتأثير ثابت c_t/c_0 (قارن المعادلة 99.2) (الشكل 34.2) ويُفضل أحياناً بالنسبة للمجالات الضيقة جداً من درجة الحرارة، المبيان الذي يمثل لوغارتم t مقابل درجة الحرارة δ (في الدرجات المئوية):

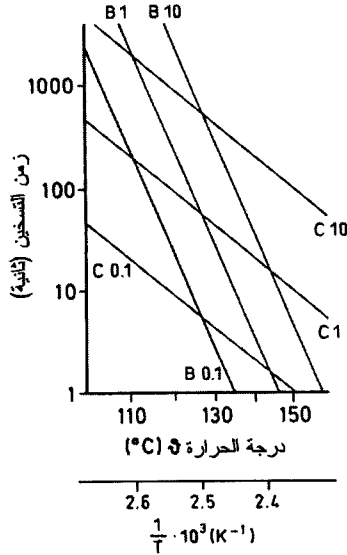
$$(101.2) \quad \log \frac{t}{t_B} = - \frac{E_a}{2.3R \cdot T_B \cdot T} (\delta - \delta_B) = \frac{1}{z} (\delta - \delta_B)$$

حيث t_B الزمن المرجعي و T_B أو δ_B درجة الحرارة المرجعية في الكلفين K والدرجة المئوية على التوالي. ومن أجل لوغارتم

t/t_B يكون مايلي مصدوقاً:

$$z = \frac{2.3R \cdot T_B \cdot T}{E_a}$$

(102.2)



الشكل 34.2: خطوط تساوي التأثيرات البيولوجية الدقيقة والكيميائية للحليب المعامل بالتسخين (الخطوط B1, B10, B0.1) تناسب النقصان في الأبوغ الأليفة للحرارة بقوة عشرية 90، 9 و 1 مقارنة مع العبء البدئي؛ وتناسب الخطوط C10، C1، و C0.1 مع تدرُّك الثيامين 30%، 3% و 0.3%؛ بحسب Kessler (1988)

إن القيمة z هذه، المستخدمة في الممارسة، تفيد بأن زيادة درجة الحرارة بالدرجات المثوية اللازمة لإيجاز تأثير معين فقط في عشر الزمن اللازم عادةً عند درجة الحرارة المرجعية. على كل حال، وبسبب اعتماد القيمة z على درجة الحرارة (المعادلة 101.2)، يمكن توقُّع الخطئية مجال ضيق جداً فقط من درجات الحرارة. لهذا، يُعدَّ الرسم بحسب المعادلة 100.2 محبباً أكثر. عادةً ما يوصف تأثير العمليات الحرارية في النشرات باستعمال القيمة Q_{10} . فهذه القيمة تشير إلى النسبة بين سرعات التفاعل عند درجات الحرارة $(\delta + 10)^\circ\text{C}$ و $\delta^\circ\text{C}$:

$$Q_{10} = \frac{k_{\delta+10}}{k_{\delta}} = \frac{t_{\delta}}{t_{\delta+10}} \quad (103.2)$$

ويُظهر توليف الصيغتين 101.2 و 103.2 شكل العلاقة بين القيمة Q_{10} وقيمة z :

$$\log Q_{10} = \frac{E_a}{2.3RT^2} = \frac{1}{z} \quad (104.2)$$

3.4.5.2 درجة الحرارة المثلى Temperature Optimum

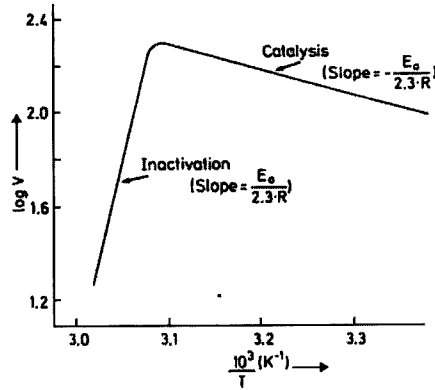
خلافًا للتفاعلات الكيميائية الشائعة، تُظهر التفاعلات المحفزة بالإنزيم ونمو الكائنات الحية المجهرية ما يُدعى بدرجة الحرارة المثلى، وهي الحد الأعظمي المعتمد على درجة الحرارة الناتج من تراكم تأثيرين متعاكسين هما طاقتا تنشيط مختلفتان جداً (قارن 2.4.5.2):

- زيادة في سرعة التفاعل أو النمو
- زيادة في سرعة إزالة التنشيط أو القتل

بالنسبة لحلمة النشا بواسطة الأميلاز الألفا المكروبية، فإنّ طاقتي التنشيط التاليتين، الواقعتين بين الحدود المصرّح عنها في المقطع 2.4.5.2. جرى اشتقاقهما من مثال مبيان Arrhenius (الشكل 35.2):

$$E_a \text{ (الحلمة)} = 20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$E_a \text{ (إزالة النشاط)} = 295 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



الشكل 35.2: ألفا أميلاز الفطري. حلمة الأميلاز مقابل درجة الحرارة. مبيان Arrhenius لتقييم طاقة نشاط تحفيز الإنزيم وإزالة نشاط الإنزيم؛ V = سرعة التفاعل الإجمالي.

وكنيجة للفرق في طاقتي التنشيط، تكون سرعة إزالة نشاط الإنزيم أسرع كثيراً بزيادة درجة الحرارة مقارنة مع سرعة تحفيز الإنزيم. ويمكن الحصول على السرعات النسبية التالية (الجدول 14.2) استناداً على طاقتي التنشيط للمثال السابق. إن زيادة δ من 0 إلى 60°م يزيد سرعة الحلمة بمضروب/عامل 5، بينما تُعجّل سرعة إزالة النشاط أكثر من 10 قوى عشرية.

الجدول 14.2: نشاط الأميلاز الألفا كمتأثر بدرجة الحرارة: السرعات النسبية للحلمة وإزالة نشاط الإنزيم

السرعة النسبية ^a		درجة الحرارة (°م)
إزالة النشاط	الحلمة	
1.0	1.0	0
$1.0 \cdot 10^2$	1.35	10
$0.7 \cdot 10^4$	1.8	20
$1.8 \cdot 10^7$	3.0	40
$1.5 \cdot 10^{10}$	4.8	60

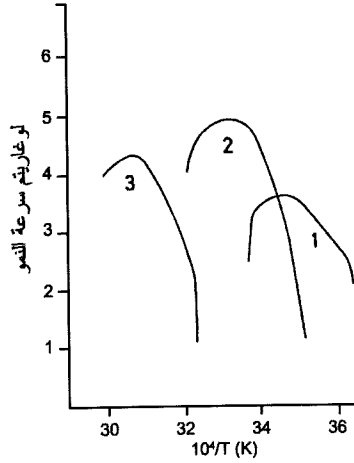
^a إنّ طاقتي التنشيط $20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ للحلمة و $295 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ لإزالة نشاط الإنزيم جرى استخدامها للحساب وفقاً لـ Whitaker (1972).

يتبع نمو الكائنات الحية المجهرية اعتماداً مشابهاً على درجة الحرارة ويمكن رسمه أيضاً بحسب معادلة Arrhenius (الشكل 36.2) عبر استبدال القيمة k بسرعة النمو وافترض E_a أنّها القيمة المرجعية μ لدرجة حرارة النمو.

من أجل المحافظة على جودة الغذاء، تُعدّ المعرفة التفصيلية حول العلاقة بين سرعة النمو المكروبي ودرجة الحرارة هامة لإجراءات الإنتاج المثلى (التسخين، والتبريد، والتجميد).

إنّ طاقتي التنشيط المختلفة جداً لقتل الكائنات الحية المجهرية وللتفاعلات الكيميائية الطبيعية عزّزت نزعة التكنولوجيا الغذائية باتجاه استخدام إجراءات الإنتاج بدرجة حرارة عالية ووقت قصير (HTST). وتستند هذه على نتائج أنّه في درجات

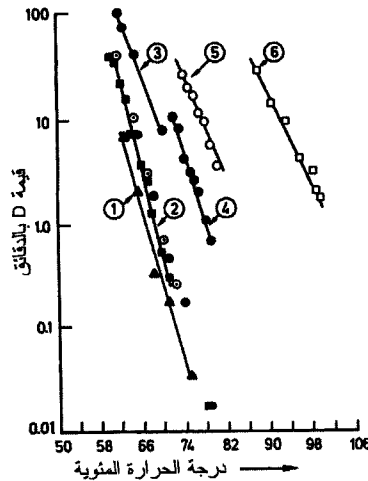
الحرارة الأعلى تكون سرعة القتل المرغوبة للكائنات الحية المجهرية أكبر من وقوع التفاعلات الكيميائية غير المرغوبة.



الشكل 36.2: سرعة النمو ودرجة الحرارة من أجل (1) الكائنات الحية المجهرية القوية (الضمة *Vibrio AF-1*)، (2) أليفة الاعتدال (الإشريكية القولونية *E. coli K-12*) و(3) أليفة الحر (العصوية الشمعية *Bacillus cereus*) (بحسب Herbert، 1989).

4.4.5.2 Thermal Stability الثبات الحراري

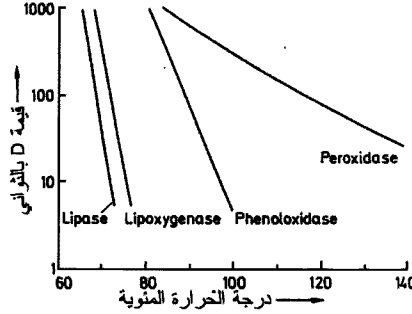
يُعدّ الثبات الحراري للإنزيمات قابلاً جداً للتغير. فبعض الإنزيمات تفقد نشاطها التحفيزي عند درجات الحرارة المنخفضة، في حين أنّ بعضها الآخر قادر على الصمود - على الأقل لفترة قصيرة من الزمن - تجاه المعاملة الحرارية الأشد. وفي حالات قليلة يُعدّ ثبات الإنزيم أقل في درجات الحرارة المنخفضة مقارنةً مع مجال درجات الحرارة الوسطى.



الشكل 37.2: إزالة نشاط إنزيمات الحليب حرارياً. (1) الليباز (مدى إزالة النشاط 90%)، (2) الفسفاتاز القلوية (90%)، (3) الكنتاز (80%)، (4) الزانثين أكسيداز (90%)، (5) البيروكسيداز (90%)، و(6) فسفاتاز الحمض (99%).

يُعدّ الليباز والفسفاتاز القلوية في الحليب حساسين للحرارة (الشكل 37.2)، في حين يُعدّ فسفاتاز الحمض ثابتاً نسبياً. لهذا، تستخدم الفسفاتاز القلوية لتمييز الحليب الخام عن المبستر بسهولة تعيين نشاطها مقارنةً مع الليباز. ويُعدّ البيروكسيداز، من كل الإنزيمات في درنة البطاطا (الشكل 38.2)، الأقل تثبيطاً بالحرارة. وعادةً ما توجد نماذج إزالة النشاط هذه بين الإنزيمات في الخضار. ويكون البيروكسيداز، في مثل هذه الحالات، مُشعراً ملائماً للتحكم في زوال النشاط الإجمالي لكل الإنزيمات، مثال،

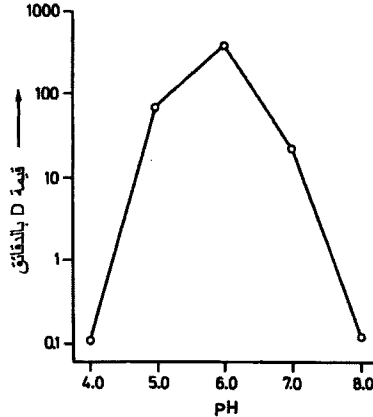
في تقويم كفاية عملية السلق blanching. على كل حال، ترمي التطورات الجديدة إلى الحدّ من زوال نشاط الإنزيم لمثل هذه الإنزيمات المسؤولة عن تدهور الجودة أثناء التخزين. على سبيل المثال، بذور البازلاء شبه الناضجة التي يُعدّ فيها الليبوكسيجيناز مسؤولاً عن التلف. على كل حال، إنّ الليبوكسيجيناز حسّاسة أكثر للبيروكسيداز، وبالتالي تتطلب سلقاً كافياً ولكن لطيفاً في إزالة نشاط الليبوكسيجيناز فقط. فليس من الضروري إزالة نشاط البيروكسيداز.



الشكل 38.2: إزالة نشاط الإنزيمات الموجودة في درنة البطاطا (بالحرارة).

إنّ كل التبدلات التي تحصل في البروتينات الممهّدة لها في المقطع 4.2.4.1 تحدث أيضاً أثناء تسخين الإنزيمات. وتُلاحظ النتائج في حالة الإنزيمات على نحو أسرع لأنّ التبدل الطفيف في الهيئة عند المقر الفعّال يؤدي إلى فقدان إجمالي للنشاط الإنزيمي.

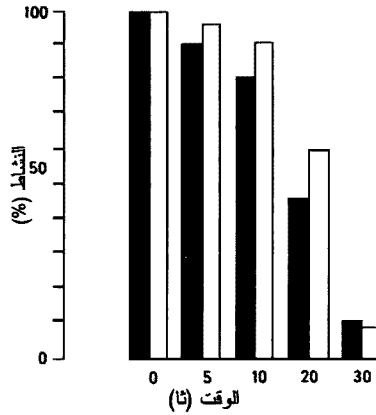
تعتمد سرعة إزالة نشاط الإنزيمات والكائنات الحية المجهرية أو سرعة قتلها على عوامل عديدة. أهمها الباهاء. تُمسخ الليبوكسيجيناز المعزولة من بذور البازلاء (الشكل 39.2) على نحو بطيء جداً عند نقطة تساويها الكهرسي (pH 5.9) كما يحدث مع أنزيمات أخرى كثيرة



الشكل 39.2: ليبوكسيجيناز بذور البازلاء. مدى إزالة النشاط عند 65م° كمُتأثر بالباهاء

يحتوي (الجدول 21.2) قائمة من إنزيمات البروتيناز المفيدة تقنياً وعلى ثباتها الحراري. على كل حال، عيّنت هذه المعطيات استعمال الإنزيمات المعزولة. وقد لا تكون هذه قابلة للسريان على نفس الإنزيمات في الغذاء لأن، الإنزيم عادةً ما يكون أكثر ثباتاً بكثير في بيئته الطبيعية في الغذاء، وفي دراسات إضافية، متعلقة جداً بانتقال الحرارة في الغذاء، جرى تطوير بعض الإجراءات الناجحة لحساب درجة زوال نشاط الإنزيم استناداً على معطيات الثبات الحراري للإنزيمات المعزولة. ثمة مثال عن التوفيق بين النتائج المحسوبة والتجريبية في (الشكل 40.2).

يمكن تجديد ظهور نشاط البيروكسيداز جزئياً أثناء تخزين الخضار الخاضعة سابقاً لعملية سلق لإزالة نشاط الإنزيمات. ولا يُعرف سبب تجديد حدوث هذا النشاط، الملاحظ أيضاً مع الفسفاتاز القلوية في الحليب.



الشكل 40.2: سلق البازلاء نصف الناضجة عند 95°م؛ إزالة نشاط الليبوكسيجيناز (بحسب Svensson، 1977، المرحودة تجريبياً، □ المحسوب)

تسلك الإنزيمات سلوكاً مختلفاً تحت نقطة التجمد. تعتمد تبدلات النشاط على نمط الإنزيم وعلى عدد من العوامل الأخرى التي تُعدّ معاكسة جزئياً. يتأثر النشاط على نحو إيجابي بزيادة تركيز الإنزيم والركازة بسبب تكوين بلورات الجليد. وقد يحدث التبدل الإيجابي أو السلبي بسبب تبدلات pH. ويؤدي تزايد اللزوجة في الوسط إلى تبدلات سالبة بسبب تقييد انتشار الركازة. وفي الغذاء المتجمّد كلياً ($T >$ درجة حرارة تحوّل الطور T_g ، قارن 3.3.0 والجدول 8.0)، الحالة التي تحصل فقط أثناء التجميد الشديد، يتوقف النشاط التحفيزي على نحو مؤقت. وهناك بعض الإنزيمات يجري تخريبها على نحو متعَدّد العكس بالتجميد.

5.5.2 تأثير الضغط Influence of Pressure

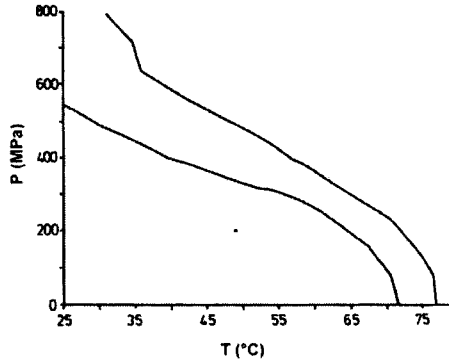
إنّ تطبيق الضغط الكبير يبطئ نمو الكائنات الحية المجهرية ونشاط الإنزيمات. يسمح هذا بحماية المغذيات الحساسة والمواد العييرية في الأغذية. وتُسوّق الآن بعض المنتجات المحفوظة بهذه الطريقة اللطيفة، وتُعدّ الكائنات الحية المجهرية حساسة نسبياً للضغط الكبير بسبب تثبيت نموها في الضغوط 300-600 ميغابار (MPa) وإنّ قيم pH المنخفضة تزيد هذا التأثير. ولكن الأبوغ الجرثومية تقاوم ضغوط < 1200 MPa.

على النقيض من المعاملة بالحرارة، لا يُهاجم الضغط الكبير البنية الأولية للبروتينات في درجة حرارة الغرفة. تتخرّب فقط جسور الهيدروجين والروابط الأيونية والتأثرات الكارهة للماء. وتتفكك البنية الرباعية إلى وُحيدات بوساطة الضغوط المنخفضة (> 150 MPa). أمّا الضغوط الأكبر (< 1200 MPa) فتبدّل البنية الثالثية وتخرّب الضغوط الكبيرة جداً جسور الهيدروجين التي تثبت البنية الثانوية. وتُبدّل إماهة البروتينات أيضاً الضغط الكبير لأنّ جزيئات الماء تُضغَط في تجاويف موجودة في داخل البروتينات الكارهة للماء. وعموماً، تُمسَخ البروتينات على نحو غير عكوس في درجة حرارة الغرفة بتطبيق ضغوط تفوق 300 MPa في حين تُسبب الضغوط المنخفضة تبدلات عكوسة فقط، في بنية البروتين.

في حالة الإنزيم، فإنّ التبدلات في الترتيب التجسيمي/الفراغي وحركية ثملات الحمض الأميني المشاركة في التحفيز، تؤدي إلى فقدان النشاط. ورغم هذا، عادةً ما يُطلب ضغط كبير نسبياً لتثبيت الإنزيمات. ولكن الضغط المطلوب يمكن إنقاظه بزيادة درجة الحرارة، كما هو ملاحظ في (الشكل 41.2) من أجل الأميلاز الألفا. وفي حين يكون الضغط 500 MPa مطلوباً

عند 25°م لإزالة نشاط الإنزيم بـ ثابت سرعة (التفاعل من المرتبة الأولى) $k = 0.01 \text{ min}^{-1}$ ، فإن الضغط اللازم عند 50°م هو 340 MPa فقط.

من الملاحظ أيضاً إمكانية تنشيط الإنزيمات عبر تبدلات هيئة السلسلة عديدة الببتيد، التي يُبدأ بها خصوصاً بالضغط المنخفضة حوالي 100 MPa. وتطبيق تقنية الضغط لإنتاج الغذاء الثابت، يُعرض النسيج السليم، وليس الإنزيمات المعزولة، إلى ضغط كبير. هكذا، يزداد نشاط الإنزيم بدلاً من نقصانه عند تفكيك الخلايا أو الأغشية مع إطلاق الإنزيم و/ أو الركازة.



الشكل 41.2: مبيان الضغط - درجة الحرارة لحرائك إزالة نشاط الأميلاز ألفا من العصوية الرقيقة *Bacillus subtilis* عند pH 8.6 (بحسب *Ludikhuyze* وزملاؤه، 1997). مجال ثوابت السرعة: (الخط الأسفل) $k = 0.01 \text{ min}^{-1}$ إلى (الخط الأعلى) $k = 0.07 \text{ min}^{-1}$

هنا بعض الأمثلة لبيان الضغوط المطلوبة لتنشيط نشاط الإنزيم الذي يؤثر سلبياً في جودة الأغذية.

— يسبب إستراز ميثيل البكتين *pectin methylesterase* (EC 3.1.1.11) تلبُّد حمض البكتيك (قارن 13.2.2.7.2) في عصير البرتقال وتُنقص قوام منتجات البندورة. ويُلغ زوال النشاط غير العكوس لهذا للإنزيم في عصير البرتقال 90% عند الضغط 600 MPa. ويُعد هذا الإنزيم في البندورة رغم ذلك أكثر ثباتاً، تسبب زيادة درجة الحرارة إلى 59-60°م إزالة النشاط عند 400 MPa، وعند 100 MPa بعد إزالة أيونات الكالسيوم Ca^{2+} .

— تُحرّض إنزيمات البيروكسيداز (EC 1.11.1.3) التبدلات العبيرية غير المرغوبة في الأغذية النباتية. ويصل زوال نشاط الإنزيم في الفاصولياء الخضراء *green beans* 88% في غضون 10 دقائق بعد المعاملة بالضغط 900 MPa. ويهبط نشاط هذا الإنزيم في البرتقال على نحو مستمر إلى 50% في الضغوط التي تفوق 400 MPa (32°م). على كل حال، تزيد الضغوط الكبيرة جداً النشاط عند درجة الحرارة 32-60°م. ومن الممكن للضغط الكبير أن يمسح البيروكسيداز إلى حفّاز المهيم (قارن 7.1.2.7.3).

— الليبوكسيجيناز من فول الصويا (قارن 2.2.7.3). جرت تثبيط هذا الإنزيم خلال 5 دقائق عند pH 8.3 بضغط يصل حتى 750 MPa ودرجات حرارة ضمن المجال 0-75°م. وأُنقِصت ثباتية الضغط بإمرار الغاز CO_2 وإنقاص pH إلى 5.4.

— تتطلب إنزيمات أكسيداز عديد الفينول (قارن 3.3.0) في الفطر والبطاطا ضغوطاً 800-900 MPa لإزالة نشاطها. وإن إضافة الغلوتاثيون (5 ميليمول/ل) تزيد حساسية إنزيم الفطر للضغط. وتُدعم التثبيط في هذه الحالة بوضوح باختزال الروابط ثنائية السلفيد.

6.5.2 تأثير الماء Influence of Water

تحتاج الإنزيمات أن تُماه إلى حد معين لتطويع نشاطها. لقد جرى تعيين إماهة الليوزوم مثلاً بمقياس طيف تحت الحمراء IR والرينس النووي المغناطيسي NMR. وكما يلاحظ في (الجدول 15.2)، أولاً المجموعات القطبية المشحونة لهيدريت السلاسل

الجانبية، متبوعةً بالمجموعات غير المشحونة. يبدأ النشاط الإنزيمي عندما يكون محتوى الماء 0.2 غ/غ بروتين، أي حتى قبل تكوين طبقة وحيدة الجزيء من المجموعات القطبية مع الماء. لأن زيادة الإماهة تُنتج طبقة وحيدة الجزيء لكامل السطح المتوافر من الإنزيم عند 0.4 غ/غ بروتين تزيد النشاط إلى قيمة حدية عند محتوى الماء 0.9 غ/غ بروتين. ويبدو هنا أن انتشار الركازة إلى المقر الفعال مضمون تماماً

الجدول 15.2: إماهة الليوزيم

ماء غرام	تتابع الحلمة	التبدلات الحزيبية
0.0	المجموعات المشحونة غير المشحونة، تكون كومة مجموعات مشحونة	إعادة تموضع البروتونات توجه حديد للروابط ثنائية السلفيد
0.1	إشباع مجموعات COOH	تغير في التهاؤ
0.2	إشباع المجموعات المشحونة داخل السلسلة	بدء نشاط الإنزيم
0.3	بيتيدي-NH	
0.4	بيتيدي-CO تميه المجموعات القطبية بطبقة واحدة جانب السلسلة غير القطبي تميه كامل للإنزيم	

من اللازم تثبيط النشاط الإنزيمي كاملاً لحفظ الغذاء عندما تكون درجة الحرارة أقل من درجة حرارة تحوّل الطور T_g أو T_g' (قارن 3.3.0). وبمساعدة طراز الجملة المحتوية أكسيداز الغلوكوز، ومن أجل الغلوكوز والماء وكذلك السكرورز ودكسترين المالتوز (10 DE) maltodextrin لضبط قيم T_g' في المجال 9.5- إلى 32-م، وُجد أن الغلوكوز أكسيد إنزيمياً فقط في بعض العينات التي خُزنت لمدة شهرين فوق قيمة T_g' وليس في العينات التي حُفظت عند درجات حرارة تخزين دون T_g' .

6.2 التحليل الإنزيمي Enzymatic Analysis

يكتنف تحليل الغذاء إنزيمياً تعيين مقومات (مكونات) الغذاء، التي قد تكون ركازات أو مثبطات للإنزيمات، وتعيين نشاط الإنزيم في الغذاء.

1.6.2 تعيين الركازة Substrate Determination

1.1.6.2 المبادئ Principles

إن التحليل الكيفي والكمي لمقومات الغذاء باستخدام الإنزيمات سريع وحساس جداً وانتقائي ودقيق (المثال في الجدول 16.2). ولا تُعدّ خطوات التنقية المسبقة والفصل ضرورية، كقاعدة، في التحليل الإنزيمي للغذاء.

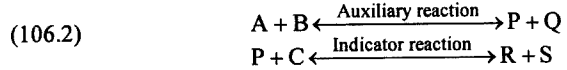
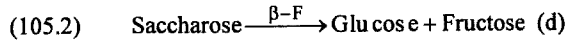
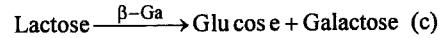
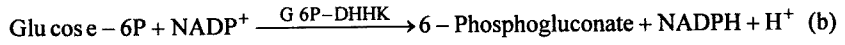
الجدول 16.2: أمثلة التحليل الإنزيمي لمقومات الغذاء^a

المقوم	التفاعل المساعد	التفاعل المؤشر
Glucose	β -D-Glucose + O ₂ $\xrightarrow{\text{Glucose oxidase}}$ β -D-Gluconolactone + H ₂ O ₂ (a ₁)	$\text{o-Dianisidine} + \text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{\text{Peroxidase}} \text{Oxid. o-dianisidine (a)}$
	Glucose + ATP $\xrightarrow{\text{Hexo-kinase}}$ Glucose-6P(b ₁)	$\text{Glucose-6P} \xrightarrow{\text{Glucose-6P dehydrogenase}} \text{Gluconate-6P} + \text{NADPH} + \text{H}^{\oplus}(\text{b}_1)$
Fructose	Fructose + ATP $\xrightarrow{\text{Hexo-kinase}}$ Fructose-6P	
	Fructose-6P $\xrightarrow{\text{Glucosephosphate isomerase}}$ Glucose-6P	As glucose-6P (b ₁)
Sorbitol	D-Sorbitol + NAD $\xrightarrow{\text{Sorbitol dehydrogenase}}$ Fructose + NADH + H [⊕]	
Maltose	Maltose + H ₂ O $\xrightarrow{\alpha\text{-Glucosidase}}$ 2 Glucose	As glucose (b ₁ + b ₂)
Starch	Starch + (n - 1) H ₂ O $\xrightarrow{\text{Amylo-glucosidase}}$ n-Glucose	As glucose (b ₁ + b ₂)
Galactose	β -D-Galactose + NAD [⊕] $\xrightarrow{\text{Galactose dehydrogenase}}$ Galactose	D-Galactono-γ-lactone + NADH + H [⊕]
Ethanol	Ethanol + NAD [⊕] $\xrightarrow{\text{Alcohol dehydrogenase}}$ Acetaldehyde + NADH + H [⊕]	
Glycerol	Glycerol + ATP $\xrightarrow{\text{Glycerol kinase}}$ sn-Glycerol-3P + ATP	Pyruvate + Phosphoenolpyruvate $\xrightarrow{\text{Pyruvate kinase}}$ ATP + Pyruvate (c)
		Pyruvate + NADH + H [⊕] $\xrightarrow{\text{Lactate dehydrogenase}}$ Lactate + NAD [⊕] (d)
Lactate	L-Lactate assay is achieved by a reversed reaction of d), and D-lactate assay with a dehydrogenase specific for D-enantiomer.	
Creatinine and Creatine	Creatinine + H ₂ O $\xrightarrow{\text{Creatininase}}$ Creatine	
	Creatine + ATP $\xrightarrow{\text{Creatine kinase}}$ Creatine-P + ADP; ADP is determined through c) and d)	
Individual amino acids	R-CH(NH ₂)COOH $\xrightarrow{\text{Amino acid decarboxylase}}$ R-CH ₂ -NH ₂ + CO ₂	
L-Malate	L-Malate + NAD [⊕] $\xrightarrow{\text{Malate dehydrogenase}}$ Oxalacetate + NADH + H [⊕]	

^a من أجل سكرورز ولا يتركز انظر الشكل 42.2
^b الخنثى لشكل المصاوغ الكربونيلي α يمكن الوصول إليه من خلال التدوير التبدل
^c بعد الخلموه هذه الطريقة ملائمة لمقايسة أميل غليسورول
^d نازعات الكربوكسيل النوعية بمثلة بذلك لـ L-تايروسين، L-ليزين، L-غلوتاميك، L-سبارتيك

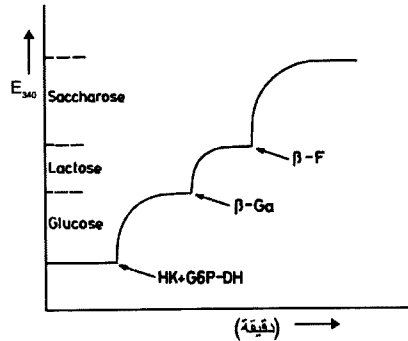
يُعدّ قياس الطيف الضوئي والتعيين الكيميائي الكهربائي للمتفاعل أو الناتج أسلوباً مفضلاً. عندما لا يكون هذا قابلاً للتطبيق، يُنجز التعيين بمقايسة إنزيمية مزدوجة. إذ يتضمّن التفاعل المزدوج تفاعلاً مساعداً يكون فيه المقوم الغذائي متفاعلاً يحوّل إلى ناتج، وتفاعلاً مشعراً يكتنف إنزيمياً مشعراً ومتفاعله أو ناتجه، والتكوين أو التحطّم لهذا الناتج يمكن ملاحظته سريعاً تحليلاً. وفي معظم الأحوال يتبع التفاعل المؤشّر تفاعل مساعد:





المتفاعل A هو مقوم غذائي يجري تحليله، ويقاس C أو R أو S. تعتمد حالة التوازن لتفاعل المؤشر المزوج على التركيز. ويضبط التفاعل بطريقة ما بغرض إزالة P، على سبيل المثال، من التفاعل المساعد قبل إنجاز التوازن. وباستخدام تفاعلات مساعدة متتالية عديدة مع تفاعل مشعر واحد، من الممكن في نفس الوقت تعيين مقومات عديدة في مقايسة واحدة. المثال على هذا هو تحليل الغلوكوز، واللاكتوز والسكروروز (قارن الصيغة 105.2).

أولاً، يُفسر الغلوكوز بالـ ATP في تفاعل مساعد (a). يُعدّ الناتج، الغلوكوز-6-فسفات ركازة تفاعل المشعر المعتمد على NADP (b). يبدأ تحليل الغلوكوز بإضافة الغالاكتوزيداز البيتا (c) حيث يُقاس الغلوكوز المنطلق مجدداً بتفاعل مشعر بعد فسفرته [(b) من التفاعل 105.2 والشكل 42.2 أيضاً]. وأخيراً، بعد إضافة الفركتوزيداز البيتا، يُشطر السكروروز (d) ويُقاس مجدداً الغلوكوز المنطلق عبر التفاعلين (a) و(b) كما هو واضح في (الشكل 42.2).



الشكل 42.2: التعيين الإنزيمي للغلوكوز والسكروروز واللاكتوز في تجربة واحدة. وبعد إضافة الركازات والـ ATP والـ NADP، تضاف الإنزيمات بالترتيب: هكسوكيناز (HK)، نازعة هيدروجين الغلوكوز-6-فسفات (G6P-DH)، الغالاكتوزيداز البيتا (β-Ga) والفركتوزيداز البيتا (β-F).

2.1.6.2 طريقة نقطة النهاية End-Point Method

يكون هذا الإجراء معولاً عندما يجري التفاعل فعلياً إلى الكمال. فعندما تُستهلك الركازة جزئياً فقط، يُزاح التوازن تفضيلاً نحو النواتج بزيادة تركيز المتفاعل أو بإزالة أحد نواتج التفاعل. وإذا لم يكن هذا ممكناً، يجب تحضير منحني معياري. وعلى نقيض الطرائق الحرائكية (أنظر لاحقاً)، يجب أن لا يقل تركيز الركازة المراد تحليلها في الغذاء عن ثابت ميخائيلس للإنزيم المحفّر للتفاعل المساعد. ويُحسب زمن التفاعل سريعاً عندما تتبع سرعة التفاعل حرائك الرتبة الأولى من أجل الجزء الأكبر من التفاعل الإنزيمي.

يُشبع الإنزيم في تفاعل الركازتين بالركازة الثانية. ويمكن تعيين النشاط التحفيزي للإنزيم اللازم للمقايسة لكل من تفاعلات الركازة المفردة والركازتين لأن الصيغة 41.2 تكون مصدوقة ضمن هذه الشروط. وتُتترح الأمثلة المشاهدة في (الجدول 17.2) أن الإنزيمات ذات القيم K_m المنخفضة تكون مرغوبة لغرض التعامل مع تراكيز الركازة بجعل أسلوب نقطة النهاية أكثر مرونة.

تُلزم معطيات V و K_m لحساب الزمن اللازم للتفاعل. ويُعدّ التفاعل الذي تُزاح حالة توازنه باتجاه تكوين ناتج ذي كفاءة تحويل 99% مطلباً مسبقاً.

الجدول 17.2: تراكيز الإنزيم المستخدمة في طريقة نقطة النهاية للتحليل الإنزيمي للغذاء.

ركازة	إنزيم	K_m (mol/l)	تركيز الإنزيم ($\mu\text{cat/l}$)
Glucose	Hexo-kinase	$1.0 \cdot 10^{-4}$ (30 °C)	1.67
Glycerol	Glycerol kinase	$5.0 \cdot 10^{-5}$ (25 °C)	0.83
Uric acid	Urate oxidase	$1.7 \cdot 10^{-5}$ (20 °C)	0.28
Fumaric acid	Fumarase	$1.7 \cdot 10^{-6}$ (21 °C)	0.03

3.1.6.2 الطريقة الحرائكية Kinetic Method

يُحصل على تركيز الركازة باستخدام طريقة تستند على الحرائك عبر قياس سرعة التفاعل. ولا تكون الحاجة إلى التحوّل الكمي للركازة ضرورياً لإنقاص الزمن المطلوب لكل مقايسة. وبما أن الطرق الحرائكية أقل قابلية للتداخل من طرق نقطة النهاية فهي أكثر فائدة للاستعمال في الطرق الآلية للتحليل الإنزيمي.

من الممكن تعيين الركازة باستخدام الطرق الحرائكية طالما كانت الصيغة 46.2 مصدّقة فقط. وبالتالي يُعدّ ما يلي مطلوباً لإنجاز المقايسة:

أ. من أجل تفاعل الركازتين، يجب أن يكون تركيز المتفاعل الثاني كبيراً بحيث تعتمد سرعة التفاعل فقط على تركيز الركازة المراد تحليلها.

ب. تكون الإنزيمات ذات ثوابت ميخائيلس الكبيرة مطلوبة؛ فهذا يُمكن من تعيين التراكيز الكبيرة نسبياً للركازة.

ج. عند عدم توفّر الإنزيمات ذات ثوابت ميخائيلس الكبيرة، يزيد K_m الظاهري باستخدام المثبطات التنافسية.

وبغرض شرح المطلب (ج) دعنا نراع مثال تعيين الغليسيرول الموجود في الجدول 16.2. يسمح هذا التفاعل بتعيين تراكيز الغليسيرول القليلة فقط لأن قيم K_m للإنزيمات المشاركة تكون منخفضة: 6×10^{-5} mol/l إلى 3×10^{-4} mol/l في تتابع التفاعل، يثبط إنزيم كيناز بيروفات تنافسياً بالـ ATP بمُحاكاة للـ DNA. وإن التعبير $K_m(1 + (I) / K_i)$ (قارن 1.2.2.5.2) قد يفترض في هذه الأحوال القيمة 6×10^{-3} mol/l ، على سبيل المثال. يتناسب هذا مع زيادة ظاهرية بمضروب/عامل 20 من أجل K_m للـ ADP (3×10^{-4} mol/l). لهذا، تتحوّل النسبة $(S) / K_m(1 + [I] / K_i)$ حتى تصبح 1×10^{-3} إلى 3×10^{-2} . وضمن هذه الشروط، يتبع التفاعل المساعد (الجدول 16.2) مع كيناز البيروفات حرائك الرتبة الأولى المزيّفة في ما يتعلق بالـ ADP ضمن مجال واسع من التركيز، وكنتيحة للتثبيط بالـ ATP فثمة خطوة لتعيين السرعة أيضاً للتفاعل الإجمالي. ويمكن بعد ذلك تعيين تراكيز أعلى من الغليسيرول حرائكياً.

2.6.2 تعيين نشاط الإنزيم Determination of Enzyme Activity

جرى التركيز في استهلال هذا الفصل على أن الإنزيمات مشعرات ملائمة لاستعراف الغذاء المعامل بالحرارة. على كل حال، فإن تعيين نشاط الإنزيم يتخطّى كثيراً هذه الإحتمالية: إنه يستخدم بمدى متزايد لتقويم جودة الغذاء الخام ولجعل مثابتهات عمليات غذائية خاصة مثلى. إضافةً، أنه ينبغي ضبط نشاط مستحضرات الإنزيم قبل استخدامها في التصنيع الغذائي

أو في تحليل الغذاء إنزيمياً.

إنّ قياس النشاط التحفيزي للإنزيم هو سرعة التفاعل المحفّر بالإنزيم. وتُجعل شروط مقياسه نشاط الإنزيم مُثلى في ما يتعلق بـ: نمط الدائرة وقوتها الأيونية، والباهاء، وتراكيز الركازة، والركازة المشاركة cosubstrate والمنشطات المستخدمة. وإنّ شروط المقياس المضبوطة جداً متضمنةً درجة الحرارة، حرجة، وخلافاً لتحليل الركازة، فإنه لا يمكن تأكيد معولية النتائج في هذه الحالة عادةً باستخدام عيّنة معيارية موزونة.

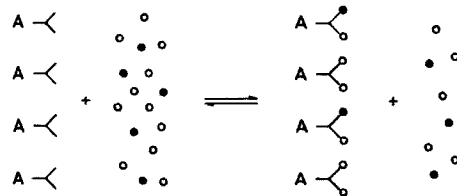
تعد درجة الحرارة معلماً هاماً جداً يؤثر في مقياس الإنزيم. إذ تؤثر موجات درجة الحرارة جداً في سرعة التفاعل (قارن 4.5.2)؛ مثال، إن زيادة 1°C في درجة الحرارة يؤدي إلى زيادة حوالي 10% في النشاط. وينبغي ما أمكن المحافظة على درجة حرارة الاحتضان عند 25°C .

يُضبط تركيز الركازة في المقياس على نحو مثالي، بحيث تكون المعادلة 40.2 مصدوقة، أي أن $K_m \gg [A_0]$. وعادةً ما تنشأ الصعوبات أثناء محاولة إنجاز هذا الشرط: محدودية ذوبانية الركازة؛ وتفقد قراءات مقياس الطيف الضوئي معوليتها بسبب التماس الكبير للضوء من قبل الركازة؛ أو أن التركيز الكبير للركازة يثبط نشاط الإنزيم. ويوجد لمثل هذه الحالات إجراءات لتقييس تركيز الركازة الأمثل الذي سيدعم مقياسه معولية للنشاط.

3.6.2 المقياس المناعي للإنزيم Enzyme Immunoassay

يمكن تعيين مركبات الغذاء على نحو نوعي وحساس بالطرق المناعية. تستند هذه الطرق على تفاعل نوعي للمصل المضاد المحتوي الضدّ antibody مع المستضد antigen، الركازة المراد تعيينها يُنتج المصل المضاد عبر تمنيع الأرانب على سبيل المثال. يُعدّ الإزدواج/الاقتران التساهمي للمركبات الصغيرة الجزئية (النواشب haptens) بالبروتين ضرورياً لأن المركبات ذات الوزن الجزيئي الكبير ($M_r > 5000$) فقط تظهر النشاط المناعي. إنّ المصل المضاد المُنتج "بالضُمَامَة conjugate" المحتوية الأضداد ذات نشاطات تجاه/ضدّ البروتين وضدّ/تجاه الناشبة.

يُختار المصل المضاد، قبيل التطبيق، من أجل نوعيته تجاه كل البروتينات الموجودة في الغذاء المراد تحليله. وتُزال كل اللانوعيات قدر الإمكان. على سبيل المثال، من الممكن معاملة مصل مضاد يُزعم استخدامه لتعيين بروتين الفول السوداني peanut بروتينات من جوزات nuts أخرى بطريقة يتفاعل فيها نوعياً مع بروتين الفول السوداني فقط. على كل حال، ثمة حالات أيضاً لا يمكن زيادة النوعية فيها بسبب شكل العلاقة المناعية الكيميائية الوثيقة الصلة بين البروتينات. يحدث هذا، على سبيل المثال، مع بروتينات اللوز almonds والخوخ peach ولبّ المشمش apricot kernels.



الشكل 43.2: مبدأ المقياس المناعي. تتنافس المستضدات المعلّمة/الموسومة (●) وغير المعلّمة (○) على مقرات الارتباط في الأضداد A.

يُرى في (الشكل 43.2) المبدأ العام للمقياس المناعي التنافسية. إذ تتنافس المقادير الزائدة للمستضدات المعلّمة وغير المعلّمة على الأضداد الموجودة. ويكون تركيز المستضد غير المعلّم المراد تعيينه هو المتغيّر الوحيد عندما يُحافظ على تركيز المستضد المعلّم وتركيز الضدّ في مستوى ثابت أثناء الفحص. وبتابع قانون فعل الكتلة، يمكن حساب تركيز المستضد المجهول على نحو غير مباشر استناداً على نسبة المستضد المعلّم الحرّ. لا تزال الطرق القديمة تتطلب تكوين رسابة لكشف تفاعل الضد - المستضد

(قارن 2.3.2.10.12). ولكن المقاييس المناعية أسرع كثيراً وأكثر حساسية.

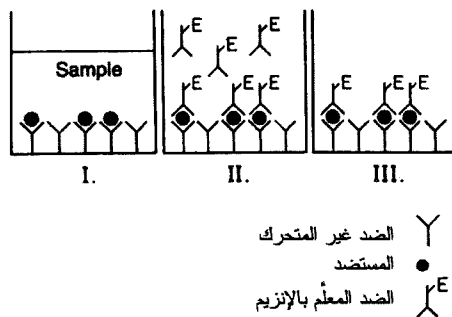
تستخدم النظائر المشعة (^3H ، ^{14}C) والإنزيمات لتعليم/توسيم المستضدات، وأكثر من هذا، تُعدّ الأصبغة المتألّفة أو اللامعة والجذور الثابتة هامة. وعادةً ما يستخدم بيروكسيداز الجرجار Horseradish، والفسفاتاز القلوية من معدة العجل، غالاكتوزيداز- β -D من الإشريكية القولونية كإنزيمات مُشعّرة بسبب توفرها بنقاوة كبيرة، وتكون ثابتة جداً ويمكن تعيينها على نحو حسّاس ودقيق، تُربط الإنزيمات بالمستضدات أو النواشب عبر روابط تساهمية، مثال، عبر التفاعل مع الجلوتار ألدهيد أو الكاربودي إيميد.

الجدول 18.2: أمثلة عن تطبيق المقاييس المناعية للإنزيم في تحليل الغذاء.

تحري وتحديد الكمية
أنواع اللحم
بروتين الصويا في منتجات اللحم
ميوزين في عضلات اللحم
بروتين حبوب كذلك إنزيم بايّن في البيره
غليادين (غياب الغلوتين من الغذاء)
أدوية ييطرية ومساعدات السمّة: بنسلين
في الحليب، استروجين طبيعي أو صناعي في اللحم
سموم (ذيفانات ذيفان معوي في الغذاء)
مبيدات (اترازين، الدكارب، كاربوفوران)
قلويات سكرية في البطاطا

يتزايد استخدام المقاييس المناعية للإنزيم في تحليل الغذاء (انظر الأمثلة في الجدول 18.2). ولا تحتاج المختبرات التي تستخدم هذه الطرق إلى تجهيزات نوعية خلافاً لاستخدام طرق المقاييس المناعية الإشعاعية (RIA). إضافةً أن المقاييس المناعية المشعّة تتطلب دائماً فصل المستضدات الحرة عن المستضدات المرتبطة بالأضداد (المقاييس المناعية المتخالفة heterogeneous) في حين تكون المقاييس المناعية للإنزيم ملائمة للإختبارات المتجانسة homogeneous عندما يجري تثبيط نشاط الإنزيم المشعّر بتكوين معقد المستضد - الضد. يُعدّ اختبار الإليزا ELISA (مقاييس المُتمّر المناعي المرتبط بالإنزيم)، في تحليل الأغذية، الطريقة الكيميائية المناعية الأكثر أهمية. في الحقيقة، يُطبّق إجراءان تجريبياً: ELISA التنافسية، كما يلاحظ في (الشكل 43.2)، والإليزا الشطيرية sandwich ELISA.

ففي حين تُوجّه الإليزا التنافسية إلى كشف المواد صغيرة الجزيء، تُعدّ الإليزا الشطيرية ملائمة فقط للمواد المُحلّلة (المستضدات) الأكبر من حجم أصغري محدّد. ينبغي أن يحتوي المستضد مقرين على الأقل لارتباط الضد epitopes بعيدين عن بعضهما بحيث يربطان ضدين مختلفين. وتُلاحظ مبادئ الإليزا الشطيرية في (الشكل 44.2). يحمل الحامل البلاستيكي الأضداد، مثال، ضدّ الذيفان، عبر الإمتزاز. فعندما تضاف العينة، يتفاعل الذيفان (المستضد) مع مقدار زائد من الأضداد (I في الشكل 44.2). أمّا الضدّ الثاني المُعلّم بالإنزيم (مثال، الفسفاتاز القلوية، والبيروكسيداز، وأكسيداز الغلوكوز أو اللوسيفيراز luciferase) وعلى نحو نوعي بالمستضد فيكون معقداً شطيرياً (II). تُزال الأضداد المُعلّمة بالإنزيم غير المرتبطة بالشطف. ثم يعيّن نشاط الإنزيم المتبقي (III)، إنه يتناسب مباشرةً مع تركيز المستضد في العينة الذي يمكن حسابه استناداً على معايير مقاسة ومنحنى معايرة.



الشكل 4.2: مبادئ الإليزا غير التنافسية (الإليزا الشطيرية)

4.6.2 تفاعل سلسلة البوليميراز Polymerase chain Reaction

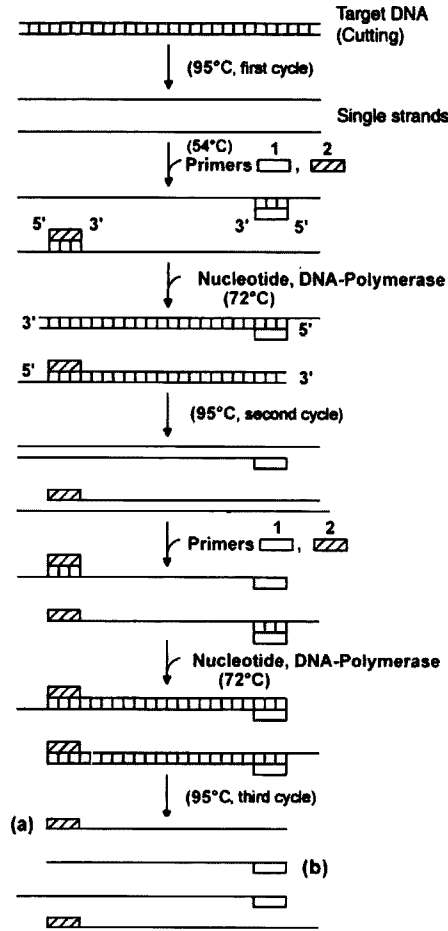
في تفاعل سلسلة البوليميراز (PCR)، يمكن ضرب بضعة جزيئات من أي سلسلة دنا DNA sequence. بمضروب/عامل من الرتبة 10^6 إلى 10^8 في وقت قصير جداً. إذ تُضاعف/تضرب السلسلة بطريقة نوعية كبيرة حتى تكون مرئية بالرحلان الكهربائي.

وقد طُورت التقنيات التحليلية استناداً على الـ PCR لإستعراف الأنواع species في حالة الأغذية الحيوانية والنباتية والكائنات الحية المجهرية. وثمة أهمية نوعية في سماح للـ PCR بكشف الغذاء المحوّر/المعدّل جينياً (الكائنات الحية المعدلة وراثياً، GMO). وبالتالي، من الممكن تضبيب توسيم الكائنات الحية المعدلة وراثياً، GMO، المطلوبة بالقانون. وفي الحقيقة، يتزايد عدد الـ GMO بين المحاصيل الغذائية على نحو ثابت (قارن الجدول 19.2)؛ قارن المسح الذي أجراه Anklam وزملاءه (2002).

الجدول 19.2: أمثلة عن المحاصيل المعدلة وراثياً المرخصة (عام 2003)^a

المجموعة	الصفة
القرنبيط	تحمل مبيدات الأعشاب
القرنبيط	تحمل مبيدات الأعشاب
	تحمل مبيدات الأعشاب
	مقاومة الفطور
بطاطا	مقاومة الحشرات والفيروسات
	مقاومة الفيروسات
ذرة	تحمل مبيدات الأعشاب، مقاومة الحشرات
	مقاومة الفيروسات، تأخير النضج
	مقاومة الفيروسات
	مقاومة الفيروسات
	تركيزات أعلى من 12 و14، مبيدات الأعشاب
	مقاومة الفيروسات
	مقاومة الحشرات
	تغيير طيف الحموض الدهنية، تحمل مبيدات الأعشاب
	تأخير النضج، زيادة محتوى البكتين
	تحمل مبيدات
	تحمل مبيدات

^a المحصول مقبول في قطر واحد على الأقل



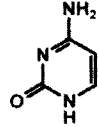
الشكل 45.2: مبدأ تفاعل سلسلة البوليمراز PCR

1.4.6.2 مبادئ تفاعل سلسلة البوليمراز PCR

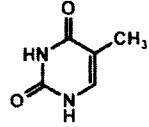
تلاحظ الخطوات الأولى لتفاعل للـ PCR ترسيماً في (الشكل 45.2). أولاً، إنَّ الخلاصة التي تحتوي، من بين مواد أخرى، شذفة الدنا DNA fragment (المادة المحلَّلة analyte) المراد استعرافها، تُسخَّن بإيجاز حتى 95م°. يسبب هذا تمسخاً وفضلاً إلى سرائد مفردة. وبعد التبريد إلى 54م°، يُضاف زيادة من اثنين من قليلات الديوكسي نوكلوتيد (المشرع 1 و2 اللذان يمتلكان سلاسل أساس تميمية/متَّممه للدنا الهدف target DNA) يحيطان بسلسلة الدنا لكي يتضاعف. إن هذين المشروعين primers، اللذين طولاهما 15-30 نوكلوتيد ومصنوعة بالمُخلِّق synthesizer، تتهجَّن مع القطع المتَّممة على السرائد المفردة. تُزاد درجة الحرارة إلى 72م° ويُضاف مزيج من أربعة من ثلاثي فسفات-5' الديوكسي نوكلوزيد (dATP، dCTP، dGTP، dTTP)، قارن الصيغة 107.2 من أجل بنى الأسس) وبوليمراز الدنا الصامد للحرارة، مثال، البوليمراز الواسمة القائفة *Tag polymerase* من المُستحرَّات المائية *Thermus aquaticus*. يُصنَّع البوليمراز سرائد متَّممة جديدة بدءاً من المشرع primers في الاتجاه 3'→5' مستخدماً الديوكسي نوكلوتيدات (النوكلوتيدات منزوعة الأكسجين). تُفصل هذه السرائد في خطوة التسخين اللاحقة، إضافةً إلى الدنا الهدف المسوخ الذي لن يُرى بعد ذلك في (الشكل 45.2). وفي الدورة الثانية، يتهجَّن المشرعان مع السرائد المفردة التي تنتهي مع سلسلة النوكلوتيد للمشرع الآخر في كل حالة. يعطي الـ PCR

قطعتي دنا (a و b في الشكل 45.2) اللتين تُربطان بواسطة تسلسلات النوكليوتيد للمشرع. وتُضاف قطعة دنا عبر إعادة خطوات التمسّخ - وإضافة المشرع 20 PCR - إلى 30 مرة، ومن ثم إجراء التحليل بالرحلان الكهربائي.

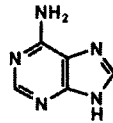
Base:



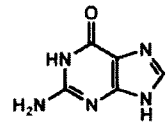
Cytosine (C)



Thymine (T)



Adenine (A)



Guanine (G)

(107.2)

بالمقارنة مع تحليل البروتين، فإن تحليل DNA أكثر حساسية بمراتب عديدة من الساعات بسبب التضخيم الذي يصل مليون مرة بعد 20 دورة و بليون مرة بعد 30 دورة. يمكن تحليل الغذاء المسخن بسبب كون DNA أكثر ثباتاً من البروتينات. ومن الممكن أيضاً كشف GMO₃ الذي لا يحتوي بروتينات معدلة أو مضافة قابلة للإستعراف بالطرق الكيميائية. تسبب الأغذية الحمضية مشاكل عندما تسخن على نحو شديد، مثال، منتجات البندورة. ففي هذه الحالة يُحلمه DNA إلى مدى فقدان التسلسل المميز. وقد تعطي الحساسية الإستثنائية لهذه الطريقة أيضاً نتائج إيجابية خاطئة. ولهذا السبب، من الهام تقويم لل PCR كميّاً، خصوصاً عند ضبط القيم الحديثة. ويضاف مقدار معروف من الدنا التخليقي إلى العينة ويُضخّم على نحو تنافسي مع المادة المُحلّلة. وتُخضّع أمزجة/خلاتط من الدنا الهدف والدنا التنافسي إلى تحليل لل PCR من أجل المعايرة.

2.4.6.2 الأمثلة Examples

1.2.4.6.2 إضافة فول الصويا Addition of Soybean

يمكن كشف إضافة بروتين فول الصويا إلى اللحم والأغذية الأخرى بمساعدة المشرعين GMO₃ (5'-GCCCTCTA) و GMO₄ (CTCCACCCCATCC-3') (5'-GCCCATCTGCAAGCCTTTTTGTG-3'). إنهما يوسمان سلسلة صغيرة ولكنها نوعية كفاية من 118 زوج أساس (bp) من مورثة الليكتين الموجود في فول الصويا. يُعدّ التضخيم القليل ذا مزايا لأن DNA يتشذّف/يتقطع جزئياً عند تسخين مستحضرات اللحم.

2.2.4.6.2 فول الصويا المعدّل وراثياً Genetically Modified Soybeans

يُعدّ فول الصويا المعدّل وراثياً مقاوماً لمبيد الأعشاب الغليفوسفات glyphosphate (قارن 3.4.9)، الذي يثبط الإنزيم الرئيس 5-enolpyruvylshikimi-3-phosphate synthase (EPSPS)، في استقلال الحموض الأمينية العطرية في النباتات. على كل حال، يُعدّ الغليفوسفات غير فعال ضد الـ EPSPS الجرثومي. وبالتالي يحتوي فول الصويا المحوّل وراثياً قطعة جينية تُرمز من أجل EPSPS من نوع الأجرعية *Agrobacterium* وبتيد لنقل هذا الإنزيم. ولكشف هذه القطعة، وبالتالي فول الصويا المعدّل وراثياً، تُستخدم المشارع primers التي تخضخض تضخيم قطعة من 172 زوجاً أساس bp في الـ PCR.

3.2.4.6.2 Genetically Modified Tomatoes وراثياً المعدلة البندورة

تلين البندورة أثناء النضج والتخزين بسبب نشاط الانزيم الداخلي عديد الغالاكتوروناز (PG) polygalacturonase. ويُنبط تعبير مورثة للـ PG نوعياً في البندورة الخاصة مؤدياً إلى عمر تخزين أطول وعبر أفضل. لقد طوّرت طرق الـ PCR لكشف هذه البندورة المحوّلة وراثياً. على كل حال، يفشل هذا الكشف عندما يُحمله DNA جداً في تسخين منتجات الطماطم.

4.2.4.6.2 Species Differentiation تفريق الأنواع

عندما تفشل المشاريع النوعية، يمكن في حالات محددة تطبيق PCR ذي مشاريع شاملة، متبعاً بتحليل RFLP (تعدّد أشكال طول الشدفة المقيد). إذ يُعَيّن DNA عينة اللحم أولاً بزواج من المشاريع ذي درجة مناسبة جداً في مقرات ارتباطه بالدنا في كثير من الأنواع الحيوانية. وفي حالة الأنواع الحيوانية المتنوعة، يعطي الـ PCR منتجات متساوية الطول ينبغي أن تكون ضخمة نسبياً (تقريباً 300-500 زوج أساس). تُشطر الضخامة amplicon في تحليل RFLP التالي بوساطة إنزيمات النوكلياز الداخلية endonucleases. فبعد الفصل بالرحلان الكهربائي يمكن معرفة الأنواع الحيوانية الإفرادية لشدف/قطع الدنا الناتجة. تُعدّ هذه الطريقة ملائمة للعينات ذات النمط الواحد من اللحم. أمّا المستحضرات التي تحتوي اللحم من أنواع حيوانية عديدة أو DNA الذي يمكن تقطيعه على نحو أقوى بالتسخين فيمكن تحليلها على نحو معوّل عليه فقط بوساطة المشاريع primers النوعية - للأنواع الحيوانية.

7.2 استخدام الإنزيم في تصنيع الأغذية Enzyme Utilization in the Food Industry

استخدمت التفاعلات المحفزة بالإنزيم في تصنيع الغذاء بدون قصد منذ القدم. إن الإنزيمات جزء متكامل في الغذاء أو يحصل عليها من الكائنات الحية المجهرية. إضافة أن المستحضرات الإنزيمية الغنية أو النقية من الحيوان والنبات أو خصوصاً من الأصل الميكروبي، تُعدّ ممارسة حديثة. أتت معظم هذه الإنزيمات من الكائنات الحية المجهرية، التي جرى تعديلها جينياً من وجهة نظر إنتاجها الاقتصادي. تُوفّر مثل هذه المواد المضافة المستخدمة على نحو مقصود عدداً من الميزات في تصنيع الغذاء: نوعية الركازة الكبيرة على نحو استثنائي (قارن 2.2.2)، سرعة التفاعل الكبيرة ضمن شروط التفاعل الخفيفة (درجة الحرارة والباهاء)، وسرعة واستمرار التفاعل المضبوط مسبقاً الذي يجري بتكاليف تشغيل متوسطة عموماً واستثمارية. وإن الأمثلة على تطبيق الإنزيمات الميكروبية في تصنيع الغذاء موجودة في (الجدول 20.2).

1.7.2 مستحضرات الإنزيمات التكنيكية Technical Enzyme preparations

1.1.7.2 الإنتاج Production

يُهدّد للطرق المستخدمة لعزل الإنزيم على مستوى صناعي في مبدأ موجود بالمقطع 4.2.2. وعلى خلاف إنتاج الإنزيمات النقية جداً للاستخدام التحليلي، فإن إنتاج الإنزيمات لغايات تقنية يُوجّه لإزالة النشاطات التداخلية المضرة للتصنيع والبقاء ضمن تكاليف مقبولة اقتصادياً. إن الترسيب الانتقائي للإنزيم بتبديل القوة الأيونية و/أو pH، والإمتزاز على الهلامات اللاعضوية مثل هلامة فسفات الكالسيوم أو هيدروكسيل الأباتيت، والاستشراب على الأعمدة الهلامية السميكة والترشيح الفائق عبر الأغشية، من بين طرق التفريق الشائعة الاستعمال. إن استشراب المبادلات الأيونية، والاستشراب بالإنزيم (قارن 4.2.2) والرحلان الكهربائي التحضيري كلها باهظة الثمن نسبياً وقلّما تستخدم. ثمة بعض الإنزيمات الثابتة حرارياً تُعامل بالتسخين لإزالة الملوثات والنشاطات الإنزيمية غير المرغوبة.

الجدول 20.2: أمثلة حول استخدام الإنزيمات الميكروبية في تصنيع الغذاء

EC Number	Enzyme ^a	Biological Origin	Application ^b
Oxidoreductases			
1.1.1.39	Malate dehydrogenase (decarboxylating)	<i>Leuconostoc oenos</i>	10
1.1.3.4	Glucose oxidase	<i>Aspergillus niger</i>	7, 10, 16
1.11.1.6	Catalase	<i>Micrococcus lysodeicticus</i> <i>Aspergillus niger</i>	1, 2, 7, 10, 16
Transferases			
2.7.2.4	Transglutaminase	<i>Streptovercillium</i>	5, 8
Hydrolases			
3.1.1.1	Carboxylesterase	<i>Mucor miehei</i>	2, 3
3.1.1.3	Triacylglycerol lipase	<i>Aspergillus niger</i> , <i>A. oryzae</i> , <i>Candida lipolytica</i> , <i>Mucor javanicus</i> , <i>M. miehei</i> , <i>Rhizopus arrhizus</i> , <i>R. niveus</i>	2, 3
3.1.1.11	Pectinesterase	<i>Aspergillus niger</i>	9, 10, 17
3.1.1.20	Tannase	<i>Aspergillus niger</i> , <i>A. oryzae</i>	10
3.2.1.1	α -Amylase	<i>Bacillus licheniformis</i> , <i>B. subtilis</i> , <i>Aspergillus oryzae</i> <i>Aspergillus niger</i> , <i>Rhizopus delemar</i> , <i>R. oryzae</i>	3, 8, 9, 10, 12, 14, 15 8, 9, 10, 12, 14, 15
3.2.1.2	β -Amylase	<i>Bacillus cereus</i> ,	8, 10
3.2.1.3	Glucan-1,4- α -D-glucosidase (glucoamylase)	<i>B. magatherium</i> , <i>B. subtilis</i> <i>Aspergillus oryzae</i>	3, 9, 10, 12, 14 15, 18
3.2.1.4	Cellulase	<i>Aspergillus niger</i> , <i>Rhizopus arrhizus</i> , <i>R. delemar</i> , <i>R. niveus</i> , <i>R. oryzae</i> , <i>Trichoderma reesei</i> <i>Aspergillus niger</i> , <i>A. oryzae</i> , <i>Rhizopus delemar</i> , <i>R. oryzae</i> , <i>Sporotrichum dimorphosporum</i> , <i>Thielavia terrestris</i> , <i>Trichoderma reesei</i>	9, 10, 12, 14, 15, 18 9, 10, 18
3.2.1.6	Endo-1,3(4)- β -D-glucanase	<i>Bacillus circulans</i> , <i>B. subtilis</i> , <i>Aspergillus niger</i> , <i>A. oryzae</i> , <i>Penicillium emersonii</i> , <i>Rhizopus delemar</i> , <i>R. oryzae</i>	10
3.2.1.7	Inulinase	<i>Kluyveromyces fragilis</i>	12
3.2.1.11	Dextranase	<i>Klebsiella aerogenes</i> , <i>Penicillium funiculosum</i> , <i>P. lilacinum</i>	12
3.2.1.15	Polygalacturonase	<i>Aspergillus niger</i> , <i>Penicillium simplicissimum</i> , <i>Trichoderma reesei</i> <i>Aspergillus oryzae</i> , <i>Rhizopus oryzae</i> <i>Aspergillus niger</i>	3, 9, 10, 17 3, 9, 10 9, 10, 17

الجدول 20.2: تابع

EC Number	Enzyme ^a	Biological Origin	Application ^b
3.2.1.20	α -D-Glucosidase	<i>Aspergillus niger</i> , <i>A. oryzae</i> , <i>Rhizopus oryzae</i>	8
3.2.1.21	β -D-Glucosidase	<i>Aspergillus niger</i> , <i>Trichoderma reesei</i>	9
3.2.1.22	α -D-Galactosidase	<i>Aspergillus niger</i> , <i>Mortierella vinacea</i> sp., <i>Saccharomyces</i> <i>carlsbergensis</i>	12
3.2.1.23	β -D-Galactosidase	<i>Aspergillus niger</i> , <i>A. oryzae</i> , <i>Cluyveromyces</i> <i>fragilis</i> , <i>K. lactis</i>	1, 2, 4, 18
3.2.1.26	β -D-Fructofuranosidase	<i>Aspergillus niger</i> , <i>Saccharomyces carlsbergensis</i> , <i>S. cerevisiae</i>	14
3.2.1.32	Xylan endo-1,3- β -D-xylosidase	<i>Streptomyces</i> sp., <i>Aspergillus niger</i> , <i>Sporotrichum dimorphosporum</i>	8, 10, 13
3.2.1.41	α -Dextrin endo-1,6- α -glucosidase (pullulanase)	<i>Bacillus acidopullulyticus</i>	8, 10, 12, 14, 15
3.2.1.55	α -L-Arabinofuranosidase	<i>Klebsiella aerogenes</i>	8, 10, 12
3.2.1.58	Glucan-1,3- β -D-glucosidase	<i>Aspergillus niger</i>	9, 10, 17
3.2.1.68	Isoamylase	<i>Trichoderma harzianum</i>	10
3.2.1.78	Mannan endo-1,4- β -D-mannanase	<i>Bacillus cereus</i>	8, 10
3.5.1.2	Glutaminase	<i>Bacillus subtilis</i> , <i>Aspergillus</i> <i>oryzae</i> , <i>Rhizopus delemar</i> , <i>R. oryzae</i> , <i>Sporotrichum</i> <i>dimorphosporum</i> , <i>Trichoderma reesei</i>	13, 17
3.4.21.14	Serine endopeptidase ^c	<i>Aspergillus niger</i>	5
3.4.23.6	Aspartic acid endopeptidase	<i>Bacillus subtilis</i>	5, 6, 10, 11
3.4.24.4	Metalloendopeptidase	<i>Aspergillus melleus</i> , <i>Endothia parasitica</i> , <i>Mucor miehei</i> , <i>M. pusillus</i> <i>Aspergillus oryzae</i>	2 2, 5, 6, 8, 9, 10, 11, 15, 18
4.2.2.10	Pectin lyase	<i>Bacillus cereus</i> , <i>B. subtilis</i>	10, 15
5.3.1.5	Xylose isomerase ^d	<i>Aspergillus niger</i>	9, 10, 17
		<i>Streptomyces murinus</i> <i>S. olivaceus</i> , <i>S. olivochromogenes</i> , <i>S. rubiginosus</i>	8, 9, 10, 12

^a النشاط الرئيسي

^b (1 حليب، 2 جبن، 3 دهون وزيتون، 4 مملحات، 5 لحم، 6 سمك، 7 بيض، 8 حبوب ونشا، 9 فواكه وخضار، 10 مشروبات (مشروبات غازية، بيرة، نبيذ)، 11 شوربة ومرق، 12 سكر وعسل، 13 كاكاو، شوكولاته، قهوة، شاي، 14 حلويات، 15 مخبوزات، 16 سلطات، 17 توابل ومنكهات، 18 أغذية مجففة.

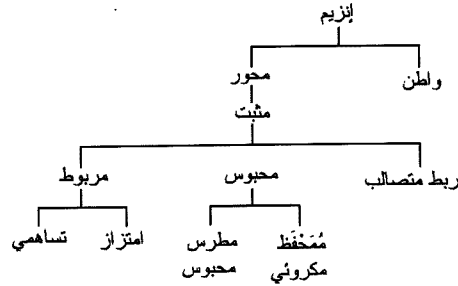
^c مشابه لسيتيلين

^d بعض الإنزيمات التي تحول D. غلوكوز إلى فركتوز، قارن 3.2.7.2

تتوفر مستحضرات الإنزيمات التجارية ذات النشاط التحفيزي المعرف. ويُضبط النشاط عادةً بإضافة مواد مائكة خاملة ملائمة مثل الأملاح أو الكربوهيدرات. يُعدّ مقدار الإنزيم الفعّال قليلاً نسبياً، مثال، تحتوي مستحضرات البروتيناز 5-10% بروتيناز، في حين تحتوي مستحضرات الأميلاز المستخدمة لمعالجة الطحين 0.1% فقط من الأميلاز الفطري النقي.

2.1.7.2 الإنزيمات المثبتة Immobilized Enzymes

تستخدم الإنزيمات في المحلول مرة واحدة فقط عادةً. ويُعدّ تجديد استخدام الإنزيمات المثبتة إلى حامل أكثر اقتصادية. وإن استخدام الإنزيمات في عملية مستمرة، على سبيل المثال، الإنزيمات المثبتة المستخدمة في شكل طور ترحيل يملأ عمود التفاعل حيث يمكن ضبط التفاعل ببساطة عبر التحكم بسرعة الجريان، يُعدّ التقنية الأكثر تقدماً. وتنتج الإنزيمات المثبتة بطرق كثيرة (الشكل 46.2).



الشكل 46.2: أشكال الإنزيمات المثبتة.

1.2.1.7.2 ربط الإنزيمات Bound Enzymes

يمكن ربط الإنزيم بحامل عبر روابط كيميائية تساهمية، أو في كثير من الحالات، عبر القوى الفيزيائية مثل الإمتزاز، وعبر تجاذب الشحنة، وتكوين رابطة الهيدروجين و/أو التآثرات الكارهة للماء. ويُنتج الإلتصاق التساهمي بالحامل، المطرس/المسندة المنشط في هذه الحالة، عادةً عبر طرق مستخدمة في كيمياء الببتيد والبروتين. أولاً يُنشط المطرس. وفي الخطوة التالية يُقترن ضمن شروط لطيفة بالمقر المتفاعل على المطرس، عادةً عبر التفاعل مع مجموعة أمين حرة. ويوضح هذا باستخدام السلولوز كمطرس/مسندة (الشكل 47.2). الاحتمال الآخر هو عملية البلمرة المشتركة مع مواحيد ملائمة. وعموماً، يمنع الإلتصاق التساهمي للإنزيم الإستغسال أو "النرف".

2.2.1.7.2 إنفخاخ الإنزيم Enzyme Entrapment

يمكن احتجاز الإنزيم أو تضمينه في تجاويف شبكة بلمر عبر بلمرة مَوْحُود مثل الأكريلاميد أو N,N'-methylene-bis-acrylamide في وجود الإنزيم، ويبقى متاحاً للركازة خلال شبكة من الثقوب. وأكثر من هذا يمكن للعمليات الملائمة أن تسهل وضع الإنزيم في كبسول ذي غشاء نصف نفوذ (الكبسولة المجهرية) أو تحتجزه في حزم ليفية مجوّفة.

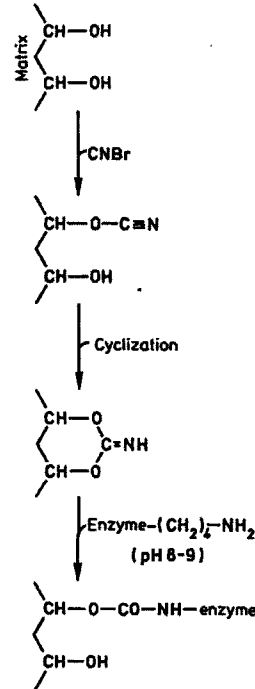
3.2.1.7.2 الإنزيمات المرتبطة تصاليباً Cross-Linked Enzymes

يؤدي اشتقاق الإنزيمات باستخدام كاشف ثنائي الوظيفة، مثال، غلوتارألدهيد، إلى ارتباط متصالب للإنزيم، وبالتالي، تكوين معقدات ضخمة غير ذوابة ومحتفظة بالنشاط التحفيزي. إن مثل هذه المستحضرات الإنزيمية غير ثابتة نسبياً من حيث التعامل معها، ولهذا تستخدم غالباً للعمل التحليلي.

4.2.1.7.2 الخواص Properties

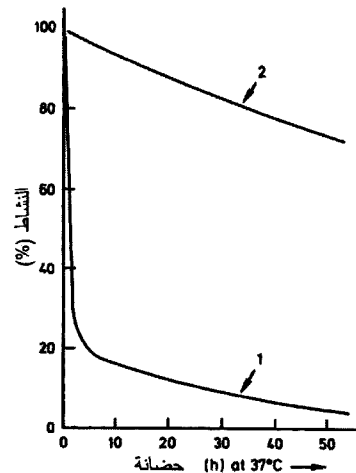
تتأثر خواص الإنزيم المثبت عادةً بالمطرس/المسندة وبالطرق المستخدمة في التثبيت/تقييد الحركة. الحرائك Kinetics كمبدأ يُطلب تركيز أكبر من الركازة لتشبع الإنزيم المُقَيّد مقارنة بالإنزيم الأصلي أو الحر. سبب هذا هو

نقصان تدرج التركيز مع الإنزيم الحر الذي يحصل في ثقب شبكة البلمر. وثمة زيادة أيضاً في ثابت *Michaelis* "الظاهري" للإنزيم المرتبط تساهمياً بالمطرِس/المسندة الحاملة للشحنة الكهربائية الساكنة. وهذا صحيح أيضاً عندما تحمل الركازة والمجموعات الوظيفية للمطرِس/المسندة نفس الشحنة. ومن وجهة أخرى، فإن الشحنات المعاكسة تزيد إلفة الركازة للمطرِس/المسندة. ويزيد هذا بالتالي K_m "الظاهري".



الشكل 47.2: تثبيت الإنزيم بالارتباط التساهمي مع مطرس/مسندة السللوز.

الباهاء المثلى *pH Optimum* إن المجموعات المشحونة سلبياً على المطرس الحامل تزيح pH المثلى للإنزيم المرتبط تساهمياً إلى المجال القلوي، في حين تزيح الشحنات الموجبة pH المثلى باتجاه قيم pH الأخفض. ويُقدّر التبدّل في pH المثلى للإنزيم المثبت/المقيّد بواحد إلى اثنين من وحدات pH بالمقارنة مع الإنزيم الأصلي الحرّ.



الشكل 48.2: الثباتات الحرارية للإنزيمات الحرة والمقيّدة (بحسب *Zaborsky*, 1973). (1) الغلوكوزيداز- β -D، الحرّ، (2) الغلوكوزيداز- β -D، المثبت/المقيّد.

إزالة النشاط حرارياً *Thermal Inactivation* على خلاف الإنزيمات الأصلية/الطبيعية عادةً ما تكون الأشكال المقيدة أكثر ثباتاً تجاه التسخين (قارن المثال عن الغلوكوزيداز-β-D، الشكل 48.2). يُعدّ الثبات تجاه التسخين وتبدلات pH المثلى المحرضين بالتقييد/التثبيت ذا أهمية كبيرة في الاستخدام الصناعي للإنزيمات.

2.7.2 الإنزيمات الفردية Individual Enzyme

1.2.7.2 إنزيمات الخزلدة Oxidoreductases

إنّ التطبيقات الأوسع في الصناعة، إلى جانب الاستخدام المألوف لأكسيداز الغلوكوز، توجد على نحو أولي للكاتالاز والليوكسيجيناز، من بين الإنزيمات الكثيرة في هذه المجموعة. لقد اقترح عدد من إنزيمات الخزلدة أو أنّها في المرحلة التحريية من الاستخدام، وخصوصاً لتطوير العبير/الشذا (الأمثلة في 4.1.2.7.2 و 5.1.2.7.2)

1.1.2.7.2 أكسيداز الغلوكوز Glucose Oxidase

إنّ الإنزيم المنتج من الفطور مثل الرشاشية السوداء *Aspergillus niger* والمكنسية المعينة *Penicillium notatum* يحفز أكسدة الغلوكوز عبر استهلاك الأكسجين من الهواء. وبالتالي، يستخدم لإزالة الغلوكوز أو الأكسجين (الجدول 20.2). ويستخدم H_2O_2 المتكوّن في التفاعل كعامل أكسدة أحياناً (قارن 2.7.2.1.70)، ولكنه يُدرّك عادةً بوساطة الكاتالاز.

إنّ إزالة الغلوكوز أثناء إنتاج مسحوق البيض باستخدام أكسيداز الغلوكوز (قارن 3.4.11) يمنع تفاعل *Maillard* المسؤول عن إزالة لون المنتج وتدهور مرونة خفقه. وإنّ الاستخدام المشابه لأكسيداز الغلوكوز لبعض اللحم ومنتجات البروتين يحسّن اللون الأصفر الذهبي أكثر من اللون الأسمر لرقائق البطاطا أو (شرائح البطاطا المقلية بالزيت French fries) التي يُحصل عليها في وجود زيادة من الغلوكوز.

إنّ إزالة الأكسجين من العبوات المغلقة المختومة يؤدي إلى كبح أكسدة الدهن والتدرّك الأكسدي للأصبغة الطبيعية. على سبيل المثال، إنّ تبدّل لون السراطين *carbs* والقريدس/الإريبان *shrimp* من الزهري إلى الأصفر يُعاقب بغمسها في محلول أكسيداز الغلوكوز/الكاتالاز. ويمكن إطالة مدة التخزين لعصائر الليمون والبيرة والنييد بوساطة مثل هذه التوليفات الإنزيمية بسبب إعاقة تفاعلات الأكسدة التي تؤدي إلى تدهور العبير/الشذا.

2.1.2.7.2 الكاتالاز Catalase

يُعدّ الإنزيم المعزول من الكائنات الحية المجهرية هاماً كإنزيم مساعد لتفكيك H_2O_2 :



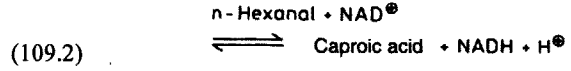
يُعدّ بيروكسيد الهيدروجين منتجاً فرعياً عند معاملة الغذاء بأكسيداز الغلوكوز. إنه يُضاف للغذاء في بعض إجراءات التعليب النوعية. المثال هو بسترة الحليب بوساطة H_2O_2 ، الهام عندما تتمتع العملية الحرارية بالمشاكل التقنية. هكذا يُعدّ ثبات الحليب بهذه الطريقة ملائماً أيضاً في تصنيع الجبن لأن جملة الكازئين الحساسة تُحسّن بالتضرّر بالتسخين. ومن ثمّ يزال H_2O_2 الزائد بوساطة الكاتالاز.

3.1.2.7.2 الليوكسيجيناز Lipoxigenase

توصف خواص هذا الإنزيم في المقطع 2.2.7.3 وإن استعماله في تبيض الطحين وتحسين الخواص الانسياب للعجين مغطاة في المقطع 3.4.1.4.15.

4.1.2.7.2 نازعة هيدروجين الألدهيد Aldehyde Dehydrogenase

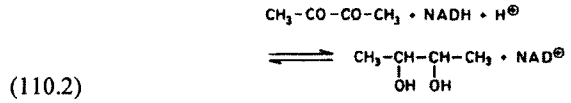
يتكون أثناء تحضير الصويا، مركبات تدرُّك طيارة (هكسانال، وغيره) مع خلل عبيري "يشابه رائحة الفاصوليا" بسبب الأكدسة الإنزيمية للحموض الدهنية غير المشبعة. يمكن إزالة هذه العيوب بوساطة الأكدسة الإنزيمية للألدهيدات الناتجة إلى حموض الكربوكسيليك. ولا تتداخل الحموض المتكوّنة مع عملية تحسين العبير لأنَّ قيم عتبة النكهة لهذه الحموض كبيرة.



ومن بين الإنزيمات النازعة لهيدروجين الألدهيد، يمتلك الإنزيم المأخوذ من متقدّرات كبد البقر إلفة كبيرة على نحو خاص تجاه الهيكسانال النظامي n-hexanal (الجدول 21.2) وبالتالي يوصى باستخدامه في إنتاج حليب الصويا.

5.1.2.7.2 نازعة هيدروجين البوتان ديول Butanediol Dehydrogease

يُعدُّ ثنائي الأستيل diacetyl المتكوّن أثناء تخمُّر البيرة سبباً لعب النكهة. ويستطيع الإنزيم من الرِّياحيّة/الأمعائية المِرياحة *Aerobacter aerogenes*، على سبيل المثال، تصحيح هذا العيب عبر إختزال ثنائي الكيتون diketone إلى 3,2-بوتان ديول عديم النكهة:



الجدول 21.2: ثوابت *Michaelis* لنازعة هيدروجين الألدهيد (ALD) من مصادر متنوعة

ركازة	K_m ($\mu\text{mol/l}$)			ALD
	ALD (bovine liver)			
	Mitochondria	Cytosol	Microsomes	Yeast
Ethanal	0.05	440	1500	30
n-Propanal	-	110	1400	-
n-Butanal	0.1	< 1	-	-
n-Hexanal	0.075	< 1	< 1	6
n-Octanal	0.06	< 1	< 1	-
n-Decanal	0.05	-	-	-

تم تحسين مثل هذه العملية باستخدام خلايا الخميرة التي تحتوي نظاماً قادراً على تجديد توليد الركازة إضافة للإنزيم وللـ NADH. وتُحفظ خلايا الخميرة بالجيلاتين بغرض منع تلوث البيرة بمكونات الخلية غير المرغوبة.

2.2.7.2 إنزيمات الهيدرولاز Hydrolases

يتمي معظم الإنزيمات المستخدمة في صناعة الغذاء إلى صنف إنزيمات الهيدرولاز (قارن الجدول 20.2)

1.2.2.7.2 إنزيمات البيبتيداز Piptidases

يحتوي مزيج الإنزيمات الحالة للبروتين المستخدمة في صناعة الأغذية إنزيمات البيبتيداز الداخلية على نحو أولي (النوعية والتصنيف في المقطع 2.5.4.1). وتعزل هذه الإنزيمات من الأعضاء الحيوانية والنباتات الرقيقة أو الكائنات الحية المجهرية، أي من أوساط تخمُّرها (الجدول 22.2). والأمثلة على استعمالها كما يلي. تضاف إنزيمات البروتيناز إلى دقيق القمح في إنتاج بعض منتجات الخبز لتعديل خواص انسياب العجين، وبالتالي ثبات المنتج النهائي. ويحلّمه غلوتين القمح الثابت أو القاسي جزئياً أثناء مثل هذه المعاملة للعجين إلى الغلوتين من النمط الناعم/اللّين (قارن 5.4.1.4.15).

الجدول 22.2: إنزيمات البيتيذاز (البروتيناز) المستخدمة في تصنيع الغذاء

الاسم	المصدر	pH الأمثل	مدى ثبات pH الأمثل
<i>A. Peptidases of animal origin</i>			
Pancreatic proteinase ^a	Pancreas	9.0 ^b	3-5
Pepsin	Gastric lining of swine or bovine	2	
Chymosin	Stomach lining of calves or genetically engineered microorganisms	6-7	5.5-6.0
<i>B. Peptidases of plant origin</i>			
Papain	Tropical melon tree (<i>Carica papaya</i>)	7-8	4.5-6.5
Bromelain	Pineapple (fruit and stalk)	7-8	
Ficin	Figs (<i>Ficus carica</i>)	7-8	
<i>C. Bacterial peptidases</i>			
Alkaline proteinases e. g. subtilisin	<i>Bacillus subtilis</i>	7-11	7.5-9.5
Neutral proteinases e. g. thermolysin	<i>Bacillus thermoproteolyticus</i>	6-9	6-8
Pronase	<i>Streptomyces griseus</i>		
<i>D. Fungal peptidases</i>			
Acid proteinase	<i>Aspergillus oryzae</i>	3.0-4.0 ^d	5
Neutral proteinase	<i>Aspergillus oryzae</i>	5.5-7.5 ^d	7.0
Alkaline proteinase	<i>Aspergillus oryzae</i>	6.0-9.5 ^d	7-8
Proteinase	<i>Mucor pusillus</i>	3.5-4.5 ^d	3-6
Proteinase	<i>Rhizopus chinensis</i>	5.0	3.8-6.5

^a خليط من التربسين والكيموتربسين وبيتيذازات مختلفة مع الأميلاز والليباز كإنزيمات مرافقة.

^b مع الكازئين كركازة.

^c خليط من مختلف إنزيمات البيتيذاز الداخلية والخارجية وشاملة على أمينو-كربوكسي بيتيذاز.

^d مع الهموغلوبين كركازة.

وفي صناعة الألبان، يُنجر تكوين خثرة الكازئين بواسطة الكيموزين أو الإنفحة rennin (قارن الجدول 20.2) عبر آلية تفاعل موصوفة في المقطع 1.1.2.1.10 ويرسب الكازئين أيضاً بفعل إنزيمات بروتيناز أخرى عبر آلية تكتنف نشاطاً ثانوياً حالاً للبروتين مؤدياً إلى منتجات منقوصة التخرّ وقوة تخرّ أقل. من الضروري أن تخلو الإنفحة من إنزيمات البروتيناز الأخرى غير المرغوبة ولهذا تكون ملائمة خصوصاً لصنع الجبن. على كل حال، ثمة نقص في المنفحة لأنها تُعزل من معدة العجل الرضيع. ولكن يمكن إنتاج هذا الإنزيم الآن باستخدام الكائن الحي المجهرى المهندس وراثياً. فإنزيمات البروتيناز من العفنة من النوع *Mucor miehei* والعفنة الجبّانة *M. pusillus* والطفيلية *Endothia parasitica* هي استبدال ملائم من أجل الإنفحة.

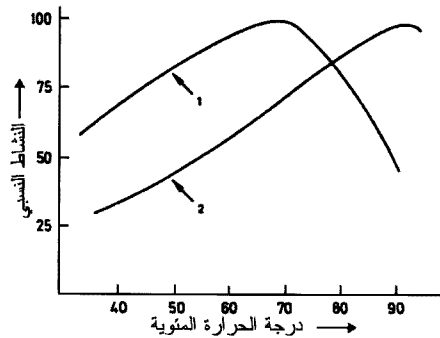
تستخدم إنزيمات البروتيناز النباتية (قارن الجدول 22.2) وتلك من الكائنات الحية المجهرية لإنضاج اللحم وتطريته. وتمثّل المشكلة العملية التي ينبغي حلها في كيفية إنجاز توزّع متجانس للإنزيمات في النسيج العضلي. وتبدو الطريقة المختارة في حقن البروتيناز في مجرى الدم حالاً قبل الذبح، أو تجديد إمالة اللحم المحفّف بالتجميد في محاليل الإنزيم. يترابط العكر البارد في البيرة مع ترسب البروتين. ويمكن إزالة هذا بجملة البروتين باستخدام إنزيمات البروتيناز (قارن

الجدول 22.2). وقد اقترح استعمال الباباين papain من قبل Wallerstein عام 1911. ويُعدّ إنتاج حلامات البروتين الكاملة أو الجزئية بالطرق الإنزيمية مثلاً آخر عن الاستخدام الصناعي لانزيمات البروتيناز. ويستخدم هذا في تمييع بروتينات السمك لصنع منتجات ذات نكهات جيدة.

تتمثّل إحدى اهتمامات الحلمة الإنزيمية للبروتينات في تجنّب إطلاق الببتيدات ذات المذاق المرّ وأو الحموض الأمينية المرّة (قارن 6.2.1 و 3.3.1). فيجب توقع وجودها في غالبية البروتينات المعاملة (باستثناء الكولاجين) عندما يهبط الوزن الجزيئي لأجزاء/ شُدْف الببتيد دون 6000. ويمكن تحويل الببتيدات مرّة المذاق، مثال، تلك المتكونة في إنضاج الجبن، إلى حلامة يُزال مراها بإضافة مزيج من إنزيمات الببتيداز الداخلية والخارجية من الملبّات Lactobacilli.

2.2.2.7.2 إنزيمات الأميلاز الألفا والبيتا α -and β -Amylases

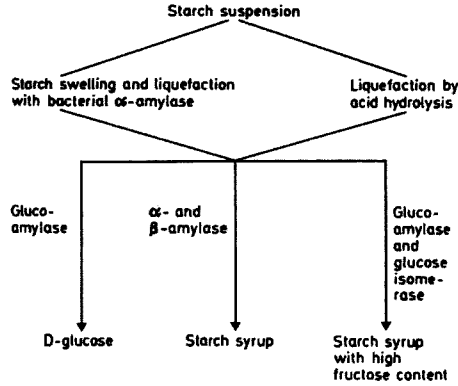
تُنتج إنزيمات الأميلاز من الجراثيم أو من الخميرة (الجدول 20.0) أو أنها تنتمي إلى مكوّنات مستحضرات الشعير. إنّ إنزيمات الأميلاز الجرثومية المقاومة للحرارة، وخصوصاً تلك من العصوية الحزازانية *Bac.licheniformis* (الشكل 49.2) ذات أهمية لحلمة نشاء الذرة (التهلّم عند 110-105م). ويمكن تحسين سرعة الحلمة لهذه الإنزيمات أكثر بإضافة أيونات الكالسيوم Ca^{2+} . وإنّ إنزيمات الأميلاز الألفا المضافة للورت/نقيع الشعير في عملية إنتاج البيرة تسرّع تدرك النشا. وتستخدم هذه الإنزيمات أيضاً في صناعة الخبز (قارن 8.4.1.4.15).



الشكل 49.2: نشاط الأميلاز الألفا كمتأثر بدرجة الحرارة. (1) الأميلاز الألفا من العصوية الرقيقة *Bacillus subtilis*، (2) من العصوية الحزازانية *Bacillus licheniformis*

3.2.2.7.2 الغلوكان-1-4- α -D-غلو كوزيداز Glucan-1,4- α -D-Glucosidase

يشطّر أميلاز الغلو كوز وحدات الغلو كوز-D- β من النهاية غير المختزلة للغلوكان-4,1-D- α . تُشطر الرابطة المتشعبة/المتفرّعة 6,1- α الموجودة في الأميلو-بكتين، بسرعة حوالي 30 مرة أبطأ من الروابط-4,1- α الموجودة في سلاسل مستقيمة. يُنتج مستحضر الإنزيم من المستنبات الجرثومية والفطرية. وإنّ إزالة إنزيمات الترانسغلو كوزيداز النسي تحفّز، على سبيل المثال، انتقال الغلو كوز إلى مالتوز، منقصةً بذلك إنتاج الغلو كوز في عملية تسكير saccharification النشا، تُعدّ هامةً في إنتاج أميلاز الغلو كوز glucoamylase. وتوضّح عملية تسكير النشا في (الشكل 50.2). ففي عملية إنزيمية صرفه (الجانب الأيسر من الشكل) يحدث تورّم (انتفاخ) وهلمّ وتسييل النشا في خطوة مفردة باستخدام الأميلاز الألفا الجرثومي الثابت تجاه التسخين (قارن 2.2.2.7.2). ويُعطي فعل إنزيمات الأميلاز شراب النشا المكوّن من مزيج من الغلو كوز والمالتوز والدكستريينات (قارن



الشكل 50.2: التدرج الإنزيمي للنشا.

4.2.2.7.2 البولولاناز (إيزوأميلاز) Pullulanase (Isoamylase)

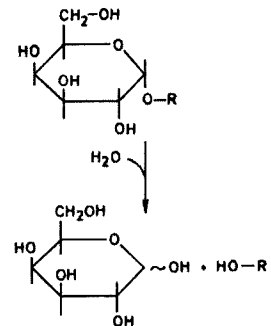
يستعمل البولولاناز (قارن 4.1.5.4.4) في عملية التخمير وحلمة النشا. ويعطي بالتوليف مع الأميلاز البيتا شراب النشا ذا المحتوى الكبير من المالتوز

5.2.2.7.2 الغلوكاناز-1,3(4)-β-D-الداخلية Endo-1,3(4)-β-D-Glucanase

إن الغلوكاناز البيتا من الشعير تزيد لزوجة نقيع المولت في عملية التخمير وتعيق الترشيح. وإن الحلمة الإندو الإنزيمية تُنقص هذه اللزوجة.

6.2.2.7.2 الغالاكتوزيداز-α-D-α-D-Galactosidase

يهاجم هذا الإنزيم والإنزيمات التالية (متضمنةً المقطع 9.2.2.7.2) النهايات غير المختزلة لثنائي وقليل وعديدات السكاريد مع إطلاق أحادي السكاريد المطرافي/النهائي. وتوضّح نوعية الركازة من اسم الإنزيم، مثال، الغالاكتوز-α-D.



(111.2)

في إنتاج السكر من الشمندر السكري (قارن 2.1.4.1.19)، فإن المستحضر الإنزيمي من الجرثومة نوع *Mortierella vinacea* يحلمه الرافينوز ويحسّن بالتالي إنتاج السكر الحبيبي في خطوة التبلور. وإن الرافينوز بمقادير < 80% يمنع على نحو فعال تبلور السكر.

ينشأ إنتاج الغاز (تطبل البطن) في المعدة أو الأمعاء المنتج من البقول من ستاكيوز stachyose السكر (قارن 5.2.16). فعندما يُشطر رباعي السكاريد هذا بواسطة الغالاكتوزيداز-α-D، يُزال تطبل البطن من هذا المصدر.

7.2.2.7.2 α -D-Galactosidase (Lactase) (اللاكتاز) β -D-الغالاکتوزيداز

تستخدم مستحضرات الإنزيم من الفطور (الرشاشية السوداء *Aspergillus niger*) أو من الخميرة، في صناعة الألبان لحلمهة اللاكتوز. ويُطبق تقييد حركة الإنزيمات لإنتاج الحليب الملائم للأشخاص الذين يعانون من سوء امتصاص اللاكتوز. ويستخدم الحليب المعامل بهذه الطريقة أيضاً لصنع منتجات مشابهة الحليب المقشود أو الآيس كريم تجنباً لتداخل اللاكتوز بسبب قلة ذوبانه.

8.2.2.7.2 الفرکتوفورانوزيداز- β -D (إنفرتاز) α -D-Fructofuranosidase (Invertase)

تستخدم مستحضرات الإنزيم المعزول من ذراري/سلالات خميرة نوعية من أجل انقلاب السكاروز (السُكروز) في صناعة الحلويات والسكر نبات. فالسكر المنقلب أكثر ثباتاً وهو أحلى من السكاروز بسبب وجود الفرکتوز الحرّ.

9.2.2.7.2 الرامنوزيداز- α -L α -L-Rhamnosidase

تحتوي بعض عصائر الليمون والبورية/pureés/الأطعمة (خصوصاً من العنب) على نارينجين، ثنائي هيدروكالكون ذي الطعم المرّ جداً. وتعطي معاملة النارينجين بالمستحضرات التوليفية من الرامنوزيداز- α -L، الغلوكوزيداز- β -D، مركب غليكون غير مرّ هو النارينجين (قارن 4.5.2.1.18).

10.2.2.7.2 إنزيمات السلولاز والهيميسيلولاز Cellulases and Hemicellulases

يمكن تحسين جودة خبز طحين الشيلم ومدة التخزين لخبز الشيلم عبر الحلمهة الجزئية لسكاريادات البنتوزان في الشيلم، تُعدّ مستحضرات البنتوزان التقنية مزيجاً من إنزيمات الغليكويزيداز البيتا (الإنزيمات-1,3 و 4,1-زيلاناز- β -D، وغيرها). يُعدّ ذوبان مقوّمات النبات بنقعها في مستحضر الإنزيم (مرس ونقع) عملية بسيطة واقتصادية. تحتوي مثل هذه المستحضرات عادةً إنزيمات السلولاز الخارجية والداخلية، وإنزيمات المانوزيداز الألفا والبيتا والإنزيمات الحاملة للبتكين (قارن 13.2.2.7.2). والأمثلة على الإستعمال هي: إنتاج الأطعمة المغلية/البورية من الفواكه والخضار (المنتجات المهروسة/المجروشة)، وتلاشي أوراق الشاي، أو إنتاج البطاطا المجروشة منزوعة الماء. وتستخدم هذه الإنزيمات لمنع الضرر الميكانيكي للجدران الخلوية أثناء الجرش/المرس، وبالتالي منع التصفية الزائدة للنشا الهلامي من الخلايا، ممّا يجعل البورية/الأطعمة المغلية دقة جداً. يوصى بإنزيمات الغليكويزيداز (إنزيمات السلولاز والأميلاز من الرشاشية السوداء) بالتوليف مع إنزيمات البروتيناز من أجل إزالة القشور من القريديس. إذ تُفكّك القشور ومن ثم يُشطف في تيار مائي.

11.2.2.7.2 الليزوزيم Lysozyme

تتكون الجدران الخلوية للحراثيم إيجابية الغرام من بيتيدوغليكان (مرادف للمورين murein). ويتكوّن البيتيدوغليكان من وحدات متكررة من ثنائي السكاريد N-أسيتيل غلوكوزامين (NAG) وحمض N-أسيتيل موراميك (NAM) متصلين عبر الروابط الغليكويزيدية- β -1,4، وبتد رباعي وجسر/رابط بيتيدي خماسي الغليسين. وتتناوب الثمالتان NAG و NAM في البيتيدوغليكان وتكوّن سلسلة خطية عديدة السكاريد.

يذوب الليزوزيم (قارن 4.1.3.2.11) البيتيدوغليكان عبر شطر الرابطة- β -1,4 بين NAG و NAM. ويوصى بالمستحضرات التوليفية التي تحتوي الليزوزيم والنيسين (قارن 3.4.3.1) لحفظ مستحضرات اللحوم وصلصات السلطة ومستحضرات الأجبان. إنها فعالة أكثر من المكونات فيها.

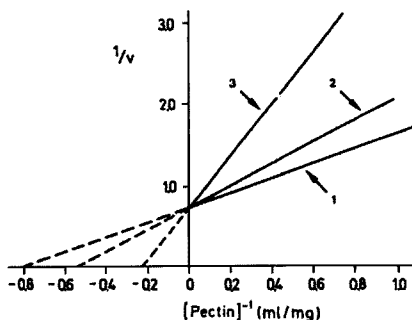
12.2.2.7.2 ثيوغليكوزيداز Thioglucosidase

إن البروتينات من بذور فصيلة الخردل (الفصيلة الكرنبية Brassicaceae)، مثل اللفت/السلمج turnip، وبذر الشلجم rapeseed أو الخردل الأسمر أو الأسود، تحتوي غلوكوزينولات يمكن تفكيكها إنزيمياً إلى زيوت الخردل اللاذعة (إسترات حمض الإيزوسيانيك، $R-N=C=S$). وتُعزل هذه الزيوت عادةً بالتقطير بالبخار. ويغطي المقطع 5.6.2.1.17 تفاعلات الثيوغليكوزيداز وبعض الغلوكوزينولات الموجودة في الفصيلة الكرنبية.

13.2.2.7.2 الإنزيمات الحالة للبكتين Pectolytic Enzymes

إن الإنزيمات الحالة للبكتين موصوفة في المقطع 2.5.4.4 وتتدّف حمض البكتيك الذي يتحرّر بإنزيمات استراز ميثيل البكتين، في وجود أيونات الكالسيوم Ca^{2+} . ويُعدّ هذا التفاعل مسؤولاً عن التندّف "الضبابي" غير المرغوب في عصائر الليمون. ولا يُرى هذا التفاعل بعد إزالة نشاط الإنزيم حرارياً عند حوالي الدرجة 90م. على كل حال، تؤدي مثل هذه المعاملة إلى تدهور عبر العصير. وقد أظهرت التقصيّات عن إستراز البكتين في قشر البرتقال أنّ نشاط هذا الإنزيم يتأثر بالمشبّطات التنافسية: حمض الأليغوغلاكتورونيك وحمض البكتيك (قارن الشكل 51.2) وبالتالي، يمكن منع عكر عصير الليمون/الحمضيات بإضافة مثل هذه المركبات.

تستخدم الإنزيمات الحالة للبكتين لتنقية عصائر الفاكهة والخضار. وإن آلية التنقية كمايلي: يتكون لب الجسيمات المسببة للعكر من الكربوهيدرات والبروتينات (35%). وللمجموعات صنوائية البروتون لهذه البروتينات شحنة إيجابية عند pH عصير الفاكهة (3.5). تكوّن جزيئات البكتين المشحونة سلبياً القشرة الخارجية للجسيم. وإنّ الإنحلال الجزئي للبكتين يكشف اللب الإيجابي. يلي هذا تكدّس عديد الكاتيون وعديد الأنيون، مؤدياً إلى التندّف. وإنّ تنقية العصير بالهلام (يُعدّ الهلام مشحون إيجاباً عند الباهاء 3.5) وتثبيت التنقية بالألجينات التي تُعدّ عديدة الأنيون عند pH 3.5 يدعم هذا الطراز المقترح.



الشكل 51.2: نشاط استراز البكتين (البرتقال) كمتأثر بالمشبّطات (بحسب Termote, 1977) (1) بدون مبيط، (2) حموض الغلاكتورونيك السباعي وhepta والثماني octa، (3) حمض البكتيك.

إضافة إلى الإنزيمات الحالة للبكتين تقوم بدور هام في تصنيع الغذاء، فتزيد إنتاج عصائر الفاكهة والخضار وإنتاج الزيت من ثمار الزيتون.

14.2.2.7.2 إنزيمات الليپاز Lipases

إنّ آلية نشاط الليپاز موصوفة في المقطع 1.1.7.3. وتستخدم الليپاز من المصادر الميكروبية (مثال، المبيضة الحالة للشحم *Candida lipolytica*) لتحسين النكهة في صناعة الأجبان.

وتُعدّ الحلمهة المحدودة لدهن الحليب أيضاً ذات أهمية في إنتاج حليب الشوكولا. إنها تحسّن "خاصّة الحليب" في النكهة ومن الممكن أيضاً استخدام الليباز في هذه السلعة. يُعاق خلل المذاق لمنتجات الخبز بوساطة الليباز، ربما عبر إطلاق المركبات أحادية الأسيل غليسيرول وثنائية الأسيل غليسيرول (قارن 4.4.15). ويمكن تسهيل إزالة الدهن من العظام الذي يحدث ضمن شروط خفيفة عند إنتاج الجيلاتين، باستخدام الحلمهة المحفزة بالليباز.

15.2.2.7.2 إنزيمات التاناز Tannases

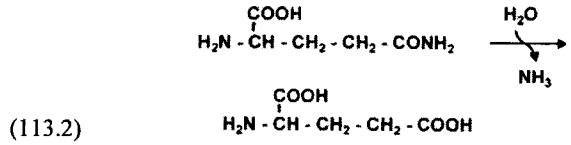
تحلّمه إنزيمات التاناز المركبات عديدة الفينول (الثانينات):



على سبيل المثال، تُمنع المستحضرات المستخرجة من الرشاشية السوداء تطوّر العكر في خلاصات الشاي الباردة.

16.2.2.7.2 الغلوتاميناز Glutaminase

يحفّز هذا الإنزيم حلمهة الغلوتامين (الصيغة 113.2). وفي مستحضرات اللحوم، يُعدّ إضافة مستحضر إنزيم من العسوية الرقيقة *Bacillus subtilis* حاضراً للنقاش. إنه يزيد تركيز حمض الغلوتاميك، الذي يساهم في طعم/مذاق اللحم على نحو ملموس.

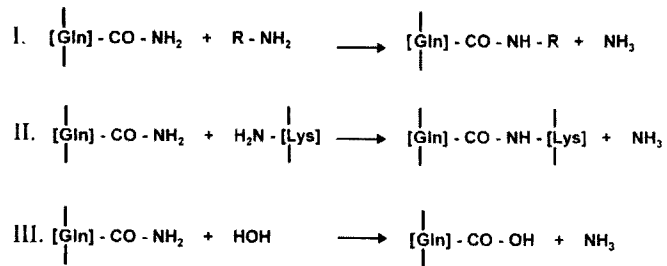


3.2.7.2 إنزيمات المصاوغه Isomerases

من هذه المجموعة من الإنزيمات، فإن مصاوغه الغلوكوز، التي تستخدم في إنتاج شراب النشا ذي المحتوى الكبير من الفركتوز (قارن 5.3.4.1.19). الهامة جداً. ويُعدّ الإنزيم المستخدم صناعياً من منشأ ميكروبي. ويُصنّف هذا الإنزيم تحت اسم "مصاوغه الزيلوز" (قارن الجدول 4.2) لأن نشاطه في مصاوغه الزيلوز أكبر من مصاوغته للغلوكوز.

4.2.7.2 إنزيمات الترانسفيراز Transferases

إن ترانسفيراز غلوتاميل-γ-غلوتامين البروتين (ترانسغلو تاميناز TGase) يحفّز نقل الأسيل بين مجموعة الغاما كربوكسي أميد للغلوتامين المرتبط بالبيتيد (مانح الأسيل) والأمينات الأولية (متقبّل الأسيل، I في الصيغة 114.2)، مثال، الليزين المرتبط بالبيتيد (II في الصيغة 114.2). تتفاعل أيضاً أميدات الحمض والحموض الأمينية. وترتبط البروتينات أو البيبتيدات تصالبياً بهذه الطريقة. وعند غياب الأمينات، يستطيع TGase تحفيز نزع أمين ثملات الغلوتامين في البروتينات بوساطة H₂O كمتقبّل للأسيل (III في الصيغة 114.2).



يقوم TGase بدور هام في استقلاب الحيوانات والنباتات. ولإنتاج هلامات البروتين (قارن 3.3.6.4.1)، فإن الـ TGase من الشعاء، الكبوكبية العقدية نوع *Streptoverticillum mobaraenase* ذو أهمية خاصة. وعلى خلاف الإنزيمات TGases من الثدييات، فإن نشاط هذا الإنزيم، الذي يُطلق بمقادير كبيرة من الكائنات الحية المجهرية إلى الوسط المغذي، لا يعتمد على Ca^{2+} . ويتكون هذا الإنزيم من 331 حمضاً أمينياً (M_r: 37,842) معروفة التسلسل. ربما تكون ثمالة السيستين عند المركز الفعال. وتقع الباهاء المثلى للـ TGase بين 5، 8. ويمكن استخدام هذا الإنزيم أيضاً عند درجات الحرارة المنخفضة ويتمسخ سريعاً عند الدرجة 70°م. ترتبط البروتينات تصالبياً بتكوين روابط إيزوبتيد الليزين-ε (غاما غلوتاميل). على كل حال، لا ينقص التوافر البيولوجي لليزين على نحو كبير. ولا تعتمد الخواص اللزجة والمرنة لهلامات البروتين الناتج على نمط البروتينات والشروط التحفيزية (تركيز TGase، pH، ودرجة الحرارة، والزمن)، فقط، بل أيضاً على المعاملة المسبقة للبروتين، مثال، التمسح بالتسخين.

ويظهر (الجدول 23.2) التطبيقات الممكنة للإنزيم TGase في إنتاج الغذاء.

الجدول 23.2: تطبيقات ترانسفلوتاميناز الممكنة

المواد الخام	التطبيق
لحم	لحم معاد البنية من قطع صغيرة
سمك	إعادة خلال جزئي لمساعدات إنتاج النفاق إنتاج هلام السمك
حليب	إقلال فقد الماء أثناء إزالة تجميد الأسماك تحكم في بنية البوغرت منخفضة الدهن لإنتاج حساس طعم المنتج كامل الدهن زيادة انحلال الكازئين في وجود أيونات Ca^{2+} أو عند pH المنخفض مثال المشروبات
قمح	إيجاد تصالب رابط بروتين المصل لزيادة البروتين في ناتج الأجناب تقسية طحين القمح الطري لإنتاج المعكرونة

8.2 المراجع

- Blow, D.M., Birktoft, J.J., Harley, B.S.: Role of a buried acid group in the mechanism of action of chymotrypsin: *Nature* 221, 337 (1969)
- Dreher, R.M., Märtlbauer, E.: *Moderne Methoden in der Lebensmittelanalytik – Enzymimmunoassays und DNS-Hybridsierungstests*. *Lebensmittelchemie* 49, 1 (1995)
- Eriksson, C.E.: Enzymic and non-enzymic lipid degradation in foods. In: *Industrial aspects of biochemistry* (Ed.: Spencer, B.), Federation of European Biochemical Societies, Vol. 30, p. 865, North Holland/American Elsevier: Amsterdam. 1974
- Fennema, O.: Activity of enzymes in partially frozen aqueous systems. In: *Water relations of foods* (Ed.: Duckworth, R.B.), p. 397, Academic Press: London–New York–San Francisco. 1975
- Gachet, E., Martin, G.G., Vigneau, F., Meyer, G.: Detection of genetically modified organisms (GMOs) by PCR: a brief review of methodologies available. *Trends Food Sci. Technol.* 9, 380 (1999)
- Gray, C.J.: *Enzyme-catalysed reactions*. Van Nostrand Reinhold Comp.: London. 1971
- Acker, L., Wiese, R.: Über das Verhalten der Lipase in wasserarmen Systemen. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 150, 205 (1972)
- Anklam, E., Gadani, F., Heinze, P., Pijnenberg, H., Van Den Eede, G.: Analytical methods for detection and determination of genetically modified organisms in agricultural crops and plant-derived food products. *Eur. Food Res. Technol.* 214, 2 (2002)
- Baudner, S., Dreher, R.M.: *Immunochemische Methoden in der Lebensmittelanalytik – Prinzip und Anwendung*. *Lebensmittelchemie* 45, 53 (1991)
- Bender, M.L., Bergeron, R.J., Komiyama, M.: *The bioorganic chemistry of enzymatic catalysis*. John Wiley & Sons: New York. 1984
- Bergmeyer, H.U., Bergmeyer, J., Graßl, M.: *Methods of enzymatic analysis*. 3rd edn., Vol. 1 ff., Verlag Chemie: Weinheim. 1983ff
- Bergmeyer, H.U., Gawehn, K.: *Grundlagen der enzymatischen Analyse*. Verlag Chemie: Weinheim. 1977
- Betz, A.: *Enzyme*. Verlag Chemie: Weinheim. 1974
- Birch, G.G., Blakebrough, N., Parker, K.J.: *Enzyme and food processing*. Applied Science Publ.: London. 1981

- Pothast, K., Hamm, R., Acker, L.: Enzymic reactions in low moisture foods. In: Water relations of foods (Ed.: Duckworth, R.B.), p. 365, Academic Press: London–New York–San Francisco. 1975
- Reed, G.: Enzymes in food processing. 2nd edn., Academic Press: New York–London. 1975
- Richardson, T.: Enzymes. In: Principles of food science, Part I (Ed.: Fennema, O.R.), Marcel Dekker, Inc.: New York–Basel. 1977
- Schellenberger, A. (Ed.): Enzymkatalyse, Springer-Verlag, Berlin, 1989
- Schwimmer, S.: Source book of food enzymology. AVI Publ. Co.: Westport, Conn. 1981
- Scrimgeour, K.G.: Chemistry and control of enzyme reactions. Academic Press: London–New York. 1977
- Segel, I.H.: Biochemical calculations. John Wiley and Sons, Inc.: New York. 1968
- Shotton, D.: The molecular architecture of the serine proteinases. In: Proceedings of the international research conference on proteinase inhibitors (Eds.: Fritz, H., Tschesche, H.), p. 47, Walter de Gruyter: Berlin–New York. 1971
- Straub, J.A., Hertel, C., Hammes, W.P.: Limits of a PCR-based detection method for genetically modified soya beans in wheat bread production. Z. Lebensm. Unters. Forsch. A 208, 77 (1999)
- Suckling, C.J. (Eds.): Enzyme chemistry. Chapman and Hall: London. 1984
- Svensson, S.: Inactivation of enzymes during thermal processing. In: Physical, chemical and biological changes in food caused by thermal processing (Eds.: Hoyem, T., Kvalle, O.), p. 202, Applied Science Publ.: London. 1977
- Termote, F., Rombouts, F.M., Pilnik, W.: Stabilization of cloud in pectinesterase active orange juice by pectic acid hydrolysates. J. Food Biochem. 1, 15 (1977)
- Teuber, M.: Production of chymosin (EC 3.4.23) by microorganisms and its use for cheesemaking. Int. Dairy Federation, Ann. Sessions Copenhagen 1989, B-Doc 162
- Uhlig, H.: Enzyme arbeiten für uns – Technische Enzyme und ihre Anwendung. Carl Hanser Verlag, München, 1991
- Whitaker, J.R.: Principles of enzymology for the food sciences. 2nd edn Marcel Dekker, Inc.: New York. 1993
- Whitaker J.R., Sonnet, P.E. (Eds.): Biocatalysis in Agricultural Biotechnology. ACS Symp. Ser. 389, American Chemical Society, Washington DC, 1989
- Zaborsky, O.R.: Immobilized enzymes. CRC-Press: Cleveland, Ohio. 1973
- Guibault, G.G.: Analytical uses of immobilized enzymes. Marcel Dekker, Inc.: New York. 1984
- Hendrickx, M., Ludikhuyze, L., Van den Broek, I., Weemaes, C.: Effects of high pressure on enzymes related to food quality. Trends Food Sci. Technol. 9, 197 (1998)
- International Union of Biochemistry and Molecular Biology: Enzyme nomenclature 1992. Academic Press: New York–San Francisco–London. 1992
- Kessler, H.G.: Lebensmittel- und Bioverfahrenstechnik, Molkereitechnologie, 3. Auflage, Verlag A. Kessler, Freising, 1988
- Kilara, A., Shahani, K. A.: The use of immobilized enzymes in the food industry: a review. Crit. Rev. Food Sci. Nutr. 12, 161 (1979)
- Koshland, D.E.: Conformation changes at the active site during enzyme action. Fed. Proc. 23, 719 (1964)
- Koshland, D.E., Neet, K.E.: The catalytic and regulatory properties of proteins. Ann. Rev. Biochem. 37, 359 (1968)
- Lehninger, A.L.: Biochemie. Verlag Chemie: Weinheim. 1977
- Levine, H., Slade, L.: A polymer physico-chemical approach to the study of commercial starch hydrolysis products (SHPs). Carbohydrate Polymers 6, 213 (1986)
- Matheis, G.: Polyphenoloxidase and enzymatic browning of potatoes (*Solanum*). Chem. Microbiol. Technol. Lebensm. 12, 86 (1989)
- Meyer, R., Candrian, U.: PCR-based DNA analysis for the identification and characterization of food components. Lebensm. Wiss. Technol. 29, 1 (1996)
- Morris, B.A., Clifford, M.N. (Eds.): Immunoassays in food analysis. Elsevier Applied Science Publ.: London. 1985
- Morris, B.A., Clifford, M.N., Jackman, R. (Eds.): Immunoassays for veterinary and food analysis. Elsevier Applied Science, London, 1988
- Motoki, M., Seguro, K.: Transglutaminase and its use for food processing. Trends Food Sci. Technol. 9, 204 (1998)
- Page, M.I., Williams, A. (Eds.): Enzyme mechanisms. The Royal Society of Chemistry, London, 1987
- Palmer, T.: Understanding enzymes. 2nd edn., Ellis Horwood Publ.: Chichester. 1985
- Perham, R.N. et al.: Enzymes. In: Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry, 5th Edition, Volume A23, p. 341, Verlag VCH, Weinheim, 1987
- Phipps, D.A.: Metals and metabolism. Clarendon Press: Oxford. 1978
- Plückthun, A.: Wege zu neuen Enzymen: Protein Engineering und katalytische Antikörper. Chem. unserer Zeit 24, 182 (1990)

3. الشحوم Lipids

1.3 مقدمة Foreword

تتكون الشحوم من وحدات بنوية واضحة الكره للماء، ولو أن الذوبان مميّزة بنوية عامة فهي صفة فريدة لهذه الفئة من المركبات. تذوب الشحوم في المحلات العضوية ولا تذوب في الماء. وعدم ذوبانيتها في الماء صفة تحليلية تستعمل كأساس لتسهيل فصلها عن البروتينات والكربوهيدرات. وبعض الشحوم مواد فعّالة سطحياً لأنها جزيئات متذبذبة، تحوي جزأين، أحدهما محب للماء والآخر كاره للماء، وبالتالي فيها صفة قطبية، وبذلك فهي مختلفة بوضوح عن الشحوم المعتدلة. يدخل أسلوب المقاربتين السابقتين، بصفة عامة، في تصنيف الشحوم الموجودة في الجدول 1.3.

إن معظم الشحوم هي مشتقات للحموض الدهنية، وفي تسميتها بشحوم الأسيل تجيء الحموض الدهنية فيها على هيئة استرات أو في مجموعات شحمية صغيرة على هيئة أميد (الجدول 1.3). تُؤثر ثمالة الأسيل بقوة في الصفة الكارهة للماء وفي نشاط شحوم الأسيل.

الجدول 1.3: تصنيف الشحوم

A. التصنيف وفق خصائص "جزء الأسيل"	
I. شحوم بسيطة (غير قابلة للتصين)	
الحموض الدهنية الحرة، شحوم أيزوبرينويد (سترويدات، أشباه كاروتين، أحادي تربينات، وكوفيرولات)	
II. شحوم الأسيل (قابلة للتصين)	
المكونات	
حموض دهنية، غليسيرول	أحادي، ثنائي، ثلاثي أسيل غليسيرول
حموض دهنية، غليسرول أو سفينكوزين، حمض الفسفور، قاعدة عضوية.	فوسفوليبيدات (فوسفاتيدات)
حموض دهنية - غليسيرول أو سفينكوزين، أحادي أو ثنائي أو قليل السكريد.	غلايكوليبيد
حموض دهنية، إيثان، بروبان أو بوتان ديول.	شحوم ديول
حموض دهنية، كحولات دهنية	شموع
حموض دهنية، ستيرول	استرات الستيرول
B. التصنيف وفق للخاصة "معتدل - قطبي"	
الشحوم المعتدلة	الشحوم القطبية (المتذبذبة)
الحموض الدهنية (> C12)	غليسرول فوسفوليبيد
أحادي، ثنائي، ثلاثي أسيل غليسيرول.	غليسرول غلايكوليبيد
ستيرولات، استرات الستيرولات	سفينيكوفوسفوليبيد
أشياء الكروتين	سفينيكوغللايكوليبيد
الشموع	
توكوفيرول ^a	

^a تعد غالباً شحوم توكوفيرولات والكوينونات شحومات رودكس (redox).

تعمل بعض الشحوم وحدات بنوية في تشكيل الأغشية البيولوجية التي تحيط بالخلايا والجسيمات تحت الخلوية. ومثل

هذه الشحوم موجودة في جميع الأغذية، إلا أنها متوفرة بكمية أقل من 2% (قارن 1.4.3)، ورغم ذلك تستحق الانتباه الخاص لأن فعاليتها القوية تؤثر في خصائص الجودة الحسية للغذاء الذي توجد فيه.

ترسب ثلاثيات أسيل غليسيرول (وتسمى أيضاً ثلاثيات غليسيريد) في بعض النسيج الحيوانية وفي أعضاء بعض النباتات، حيث يمكن أن يصل محتواها في نسيج التخزين في هذه النباتات إلى 15-20% أو أعلى من ذلك، ولذلك تستخدم كمصدر تجاري لعزل ثلاثي أسيل غليسرول، الذي يغدو عند تكريره زيتاً أو دهناً صالحاً للأكل. وتعتمد الأهمية الغذائية الفيزيولوجية للشحوم على أنها جزئيات طاقة (37 كيلوجول/غ أو 9 كيلوجول/غ ثلاثي أسيل غليسيرول)، ومصدر للحموض الدهنية الأساسية والفيتامينات. إضافة إلى ما سبق لا تستغني صناعة الأغذية وإعدادها عن الخصائص الأخرى للشحوم، ومن هذه الخصائص سلوكها عند الانصهار وطعمها القشدي أو الزيتي الطيب الذي ميز من قبل مُستقبل عَيْن حديثاً، وبذلك يبلغ مجموع هذه الخصائص ست خصائص جودة ذوقية (قارن 1.6.8). تعمل الدهون كمحلات لبعض مواد الذوق والعديد من مواد الرائحة. وبصورة عامة تغني الدهون الأغذية بالجودة، وهي هامة في الأغذية لتحقيق القوام المرغوب، والشعور الفموي الخاص والرائحة واستبقاء الرائحة المرغوبة. كما يُذكر إضافة إلى ما سبق أن بعض الأغذية تحضر بالقلبي العميق، عبر وضع الأغذية في دهن أو زيت وتسخينه إلى درجات حرارة عالية نسبياً.

تضم مركبات أصناف الشحوم بعضاً من مركبات الرائحة الهامة في الأغذية أو طلائع منها تتفكك إلى مركبات رائحة، ولا يستغني عن بعض مركبات الشحوم كعوامل الاستحلاب في الغذاء، في حين نجد أن الشحوم الأخرى هامة لإذابة الصبغات وملونات الأغذية.


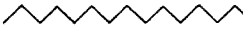


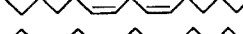
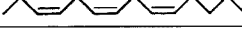
2.3 الحموض الدهنية Fatty Acids

1.2.3 التسمية والتصنيف Nomenclature and Classification

تحرر الشحوم الأسيلية بجمالها حموضاً كربوكسيلية أليفاتية، تختلف في بنائها الكيميائي وتقسّم إلى مجموعات وفقاً لطول سلسلتها الكربونية وعدد وموضع والتوضع الفراغي لروابطها المزدوجة، وكذلك وفقاً لوجود المجموعات الوظيفية الإضافية على طول السلاسل. ويعد توزيع الحموض الدهنية في الأغذية صفة أخرى من صفات التفريق بينها.

في الجدول 2.3 الحموض الدهنية الكبرى الموجودة في الأغذية، حيث توجد حموض بالميتيك (النخيل)، أولييك (الزيت)، لينولييك غالباً بتركيز مرتفعة، في حين تنتشر الحموض الدهنية الأخرى المذكورة في الجدول ولكن بكميات قليلة (الحموض الدهنية الكبرى تقابل الحموض الدهنية الصغرى). تدل بيانات النسب المثوية لتوزيع الحموض الدهنية بوضوح أن الحموض غير المشبعة هي الحموض السائدة في الطبيعة.

الجدول 2.3: البناء الكيميائي للحموض الدهنية الرئيسية

الاختصار الملائم	البنية ^a	الاسم الشائع	النسبة المئوية (%) ^b
14:0		Myristic acid	2
16:0		Palmitic acid	11
18:0		Stearic acid	4
18:1(9)		Oleic acid	34
18:2(9,12)		Linoleic acid	34
18:3(9, 12, 15)		Linolenic acid	5

^a يبدأ ترقيم ذرات الكربون من كربون مجموعة الكربوكسيل حيث تأخذ الرقم 1

^b النسبة المئوية مقدرة استناداً إلى الإنتاج العالمي لزيت الطعام.

يشار إلى الحموض الدهنية عادة في الكتب والنشرات باختصار، مثل 18:2(9,12) التي تمثل حمض لينولييك. ويتوضح في هذا الاختصار عدد ذرات الكربون في سلسلة الحمض وعدد وموضع والتوضع الفراغي للروابط المزدوجة. تعد جميع الروابط موجودة بوضعية مقرون (cis)، وعند وجود رابطة مفروقة (Trans) يشار إليها بـ "tr". يكتب الهيكل الكربوني للشحوم على هيئة خط متعرج (zigzag line) كما في (الجدول 2.3)، كما يشار إلى ذلك لاحقاً في المسح الموسع لبنية الشحوم.

1.1.2.3 الحموض الدهنية المشبعة Saturated Fatty Acids

يسود في الحموض الدهنية المشبعة الحموض غير المشبعة والمستقيمة السلسلة وذات العدد الزوجي من ذرات الكربون (الجدول 6.3) في حين تدخل الحموض الدهنية قصيرة السلسلة، ذات الوزن الجزيئي المنخفض (< 14:0) فقط في تكوين ثلاثيات الغليسريد لدهن الحليب وزيت جوز الهند وبذور النخيل، وتوجد في الطبيعة بشكل حر أو مؤسرة مع كحولات ذات وزن جزيئي صغير بكميات بسيطة وبخاصة في الأغذية النباتية وفي الأغذية المصنعة بمساعدة الأحياء الدقيقة، حيث تلعب عندها دور مواد رائحة.

الجدول 3.3 قيم عتبة الرائحة (الرائحة مع أو الطعم) للحموض الدهنية الحرة في أغذية متعددة.

عتبة رائحة الحموض الدهنية (ملغ/كغ) في					
القشدة		زبدة قشدة		دهن جوز الهند	
الرائحة	الطعم	حلوة ^{هـ}	الرائحة	الطعم ^ب	
50	60	40	35	160	4:0
85	105	15	25	50	6:0
200	120	455	>1000	25	8:0
>400	90	250	>1000	15	10:0
>400	130	200	>1000	35	12:0
>400	>400	5000	>1000	75	14:0
n.d	n.d	10.000	n.d	n.d	16:0
n.d	n.d	15.000	n.d	n.d	18:0

^أ الرائحة والطعم مع بعضهما

^ب مقياس جودة الطعم: 4:0 متزنخ، 6:0 زنج يشبه المعري؛ 8:0

تنزع عفني، صابوني؛ 10:0، 12:0؛ 14:0 صابوني.
n.d غير معين.

يضم الجدول 3.3 قيم عتبة الرائحة والطعم للحموض الدهنية في دهون القشدة والزبدة والكاكاو. وتبين الأرقام لدهني القشدة والكاكاو انخفاض قيم عتبة الرائحة عن قيم عتبة الطعم للحموض الدهنية C₄ و C₆، بينما تنعكس هذه القيمة بالنسبة لحموض C₈ حتى C₁₄.

الجدول 4.3 تعتمد قيم عتبة الحموض الدهنية على أرقام pH في الوسط

العتبة (ملغ/كغ) في pH			الحموض الدهنية
6.0	4.5	3.2	
6.1	1.9	0.4	4:0
27.1	8.6	6.7	6:0
11.3	8.7	2.2	8:0
14.8	2.2	1.4	10:0

^أ الرائحة والطعم

ويوضح الجدول 4.3 الازدياد الملحوظ في عتبة الرائحة مع ارتفاع قيم pH، وذلك لأن جزيء الحمض الدهني غير المتأين هو الفعّال في الرائحة.

يلاحظ أثر التأثير المضاف للحموض في الخلائط: ففي الجدول 5.3 يبين الخليط 1 و2 أن إضافة مزيج من الحموض الدهنية C₁₂-C₄ إلى القشدة يعطي طعاماً زنجاً صابونياً، إذا ما رُفعت محتويات حموض كبريل وكابريك ولوريل من 30% إلى 40% من قيم عتبة تركيزهما. وإن رفع نسبة هذه الحموض الدهنية أكثر إلى نحو 50% من عتبة تركيزها، كما في المزيج رقم 3 يؤدي إلى إعطاء رائحة زنج عفسي.

الجدول 5.3 الرائحة والطعم في مزائج الحموض الدهنية في القشدة

الطعم	الرائحة	مزيج الحموض الدهنية في					التسلسل
		12:0	10:0	8:0	6:0	4:0	
		التركيز كنسبة مئوية من عتبة الرائحة*					
n.T	n.O	30	31	29/	17	28	1
زنج، صابوني	n.O	37	42	40	17	28	2
زنج/ صابوني	زنج، عفسي	45	53	52	17	28	3
n.T	زنج، عفسي	30	31	29	29	48	4
زنج، صابوني	زنج، عفسي	37	42	40	29	48	5

* يعتمد تركيز الحمض الدهني على قيم العتبة الموجودة في الجدول 3.3 للرائحة لحمضي 4:0 و6:0 وللطعم لحمضي 8:0-12:0.

n.O. لا يوجد اختلاف في الرائحة كما هو في القشدة.

n.T. لا يوجد اختلاف في الطعم كما هو في القشدة.

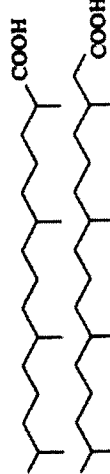
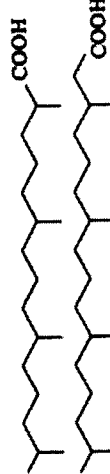
توجد بعض الحموض الدهنية ذات الوزن الجزيئي المرتفع (>18:0) في البقول (زبدة الفول السوداني)، وتستعمل، مثل مماثلتها من الحموض ذات الوزن الجزيئي المنخفض، لتمييز مصدر الغلiserيد الثلاثي (قارن 3.2.5.14): توجد الحموض الدهنية ذات العدد الفردي من ذرات الكربون، مثل حمض فاليريك (5:0) وإينانثيك (7:0) (الجدول 6.3)، بكميات ضئيلة في الأغذية، ولكن بعض مماثلات هذه الحموض قصيرة السلسلة مكونات نكهة هامة. يوجد حمضان من الحموض الدهنية فردية ذرات الكربون في الحليب وفي عدد من الزيوت النباتية، وهما بينتا ديكانويك وحمض هبتا ديكا نويك. إن الاسم العام "حمض مارغريك" للإشارة إلى 17:0 هو تمييز خاطئ. فقد قام *Chevreul* (1786-1889)، وهو أول من اكتشف أن الدهون هي استرات من الحموض الدهنية مع الغلiserول، بصياغة كلمة "مارغرين" للإشارة إلى منتج من أوليو مارغرين، وهي جزء مأكول من شحم البقر، معتقداً أن الناتج هذا هو حمض دهني جديد (17:0)، ليتبين فيما بعد أن هذا المارغرين (حمض 17:0) هو مزيج من حمضين بالميتيك وستياريك.

نادراً ما توجد في الأغذية الحموض الدهنية ذات السلسلة المتشعبة من النمط أيزو - (مجموعة أيزوبروبيل كمجموعة طرفية) أو أنتسي أيزو (مجموعة بوتيل ثانوية كمجموعة طرفية). إلا أنه عثر على حمضي برستانيك وفيتانك في دهن الحليب (الجدول 6.3)، وهما حمضان مكونان من وحدات ايزوبرينويد الناتجة من تدرك سلسلة الفاتبول الموجودة في الكلورفيل.

2.1.2.3 الحموض الدهنية غير المشبعة Unsaturated Fatty Acids

إن الحموض الدهنية غير المشبعة التي تسود في الشحوم تحوي واحداً أو اثنتين أو ثلاثاً من مجموعات الأليل في ثنائتها الأسيلية (الجدول 7.3). يشار عامة إلى الحموض الدهنية التي تحوي روابط مزدوجة معزولة (وهي مجموعة الميثيلين المغروزة بين رابطتين مضاعفتين بوضعية المقرون) باسم نمط - ايزولين أو باسم الحموض الدهنية غير المقرونة.

الجدول 6.3: الحموض الدهنية المشبعة

الاختصاصات	الصيغة	الاسم النظامي	الاسم الشائع	نقطة الانصهار (°C)
A. الحموض الدهنية زوجية ذرات الكربون والسلسلة المستقيمة				
4:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	Butanoic acid	Butyric acid	-7.9
6:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	Hexanoic acid	Caproic acid	-3.9
8:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$	Octanoic acid	Caprylic acid	16.3
10:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	Decanoic acid	Capric acid	31.3
12:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	Dodecanoic acid	Lauric acid	44.0
14:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$	Tetradecanoic acid	Myristic acid	54.4
16:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	Hexadecanoic acid	Palmitic acid	62.9
18:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	Octadecanoic acid	Stearic acid	69.6
20:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$	Eicosanoic acid	Arachidic acid	75.4
22:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COOH}$	Docosanoic acid	Behenic acid	80.0
24:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{22}\text{COOH}$	Tetracosanoic acid	Lignoceric acid	84.2
26:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{24}\text{COOH}$	Hexacosanoic acid	Cerotic acid	87.7
B. الحموض الدهنية فردية ذرات الكربون والسلسلة المستقيمة				
5:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	Pentanoic acid	Valeric acid	-34.5
7:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$	Heptanoic acid	Enanthic acid	-7.5
9:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	Nonanoic acid	Pelargonic acid	12.4
15:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{COOH}$	Pentadecanoic acid	Margaric acid	52.1
17:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{COOH}$	Heptadecanoic acid		61.3
C. الحموض الدهنية متشعبة السلسلة				
		2,6,10,14-Tetra-methyl-penta-decanoic acid	Pristanic acid	
		3,7,11,15-Tetra-methyl-hexa-decanoic acid	Phytanic acid	

إن العلاقة البنوية الموجودة بين الحموض الدهنية اللامشعبة وغير المقرونة المشتقة من مسارات الاصطناع الحيوي العام تبين بوضوح متى يُعَيَّن موضع الرابطة المضاعفة بالعد من النهاية الميثيلية لسلسلة الحمض الدهني (يجب التأكيد على تعيين الموقع باستعمال هذا الأسلوب من العد يتطلب استعمال اللاحقة ω أو n). وقد ضمت الحموض الدهنية التي لها النهايات الميثيلية المتماثلة في مجموعات، يوجد منها ثلاث مجموعات: ω3 (نمط لينولينيك)، ω6 (نمط لينولييك) وω9 (نمط حمض أولييك) (الجدول 7.3). وعند استعمال هذا التصنيف تنحصر الملامح البنوية المنتشرة بوفرة في الحموض الدهنية C₁₈ (الجدول 2.3) هي أيضاً موجودة في حموض دهنية أقل وجوداً، وهكذا نجد أن حمض أيروسيك (20:1) يوجد فقط في بذور عائلة الخردل (*Brassicaceae*) (قارن 5.2.2.3.14) ويعود إلى مجموعة ω9، في حين أن حمض أراشيدونيك (20:4) الموجود في اللحم والكبد وشحم الخنزير وشحوم بيض الدجاج يعود إلى مجموعة ω6، والحموض الدهنية C20-C22 التي تضم 5 و6 روابط مزدوجة، موجودة في شحوم السمك، وتعود إلى مجموعة ω3 (قارن 5.4.1.13 و2.1.3.14).

الجدول 7.3: الحموض الدهنية غير المشبعة

المختصر	البناء	الاسم الشائع	نقطة الانصهار (°C)
<i>A. حموض دهنية بروابط مزدوجة مقرونة وغير مترافقة</i>			
مجموعة -ω9			
18:1 (9)	CH ₃ -(CH ₂) ₇ -CH=CH-CH ₂ -(CH ₂) ₆ -COOH	حمض أولييك	13.4
22:1 (13)	-(CH ₂) ₁₀ -COOH	حمض أروسيك	34.7
24:1 (15)	-(CH ₂) ₁₂ -COOH	حمض نورفونيك	42.5
مجموعة -ω6			
18:2 (9,12)	CH ₃ -(CH ₂) ₄ -(CH=CH-CH ₂) ₂ -(CH ₂) ₆ -COOH	حمض لينولييك	-5.0
18:3 (6,9,12)	-(CH=CH-CH ₂) ₃ -(CH ₂) ₃ -COOH	حمض γ-لينولينيك	
20:4 (5,8,11,14)	-(CH=CH-CH ₂) ₄ -(CH ₂) ₂ -COOH	حمض أراشيدونيك	-49.5
مجموعة -ω3			
18:3(9,12,15)	CH ₃ -CH ₂ -(CH=CH-CH ₂) ₃ -(CH ₂) ₆ -COOH	حمض α-لينولينيك	-11.0
20:5(5,8,11,14,17)	-(CH=CH-CH ₂) ₅ -(CH ₂) ₂ -COOH	EPA ^a	
22:6(4,7,10,13,16,19)	-(CH=CH-CH ₂) ₆ -CH ₂ -COOH	DHA ^a	
مجموعة -Δ9			
18:1(9)	CH ₃ -(CH ₂) ₇ -CH=CH-CH ₂ -(CH ₂) ₆ -COOH	حمض أولييك	13.4
16:1 (9)	CH ₃ -(CH ₂) ₅ -	حمض بالميتولييك	0.5
14:1 (9)	CH ₃ -(CH ₂) ₃ -	حمض ميربستولييك	
<i>B. حموض دهنية بروابط مزدوجة مفروقة وغير مقرونة</i>			
18:1 (tr9)	CH ₃ -(CH ₂) ₇ -CH ^{tr} =CH-(CH ₂) ₇ -COOH	حمض إلباديك	46
18:2 (tr9, tr12)	CH ₃ -(CH ₂) ₄ -CH ^{tr} =CH-CH ₂ -CH ^{tr} =CH-(CH ₂) ₇ -COOH	حمض لينوليبيديك	28
<i>C. حموض دهنية بروابط مزدوجة مقرونة</i>			
18:2 (9, tr11)	CH ₃ -(CH ₂) ₅ -CH ^{tr} =CH-CHC=CH-(CH ₂) ₇ -COOH		
18:3 (9, tr11, tr13)	CH ₃ -(CH ₂) ₃ -CH ^{tr} =CH-CH ^{tr} =CH-CHC=CH-(CH ₂) ₇ -COOH	حمض α-إلبوستياريك	48
18:3 (tr9, tr11, tr13)	CH ₃ -(CH ₂) ₃ -CH ^{tr} =CH-CH ^{tr} =CH-CH ^{tr} =CH-(CH ₂) ₇ -COOH	حمض β-إلبوستياريك	71.5
18.4 (9,11,13,15) ^b	CH ₃ -CH ₂ -(CH=CH) ₄ -(CH ₂) ₇ -COOH	حمض باريناريك	85

^a EPA: حمض إيكوسابتانويك، DHA = حمض دوكوساهكسانويك

^b لم يحدد التصاوغ الهندسي للروابط المزدوجة.

لا يصنع جسم الإنسان حمض لينولييك. ولذلك يعد هذا الحمض وحموض أخرى من مجموعة ω6 حموضاً أساسية يحتاجها الإنسان كمواد بناء للأغشية البيولوجية النشطة. أما حمض α-لينولينيك، الذي ينتمي إلى مجموعة ω3 فإنه يصنع فقط من قبل النباتات، ويلعب دوراً غذائياً كحمض دهني أساسي.

هناك علاقة شكلية في بعض الحموض الدهنية الأوليفينية غير المشبعة بالنظر إلى موقع الرابطة المزدوجة إذا عدت من النهاية الكربوكسيلية لسلسلة الحمض. وأن حمض أوليك، بالميتوليك، ميريستوليك، تضمها مجموعة Δ9 (قارن مع الجدول 7.3). وأن الحمضين الأخيرين مكونات صغرى في الأغذية ذات المنشأ النباتي والحيواني.

تعد الحموض الدهنية غير المشبعة التي يوجد في بنيتها رابطة مزدوجة بوضعية مفروق مع أو بوجود روابط مزدوجة مقرونة (الجدول 7.3) على أنها حموض غير عادية. لأنها تتشكل بتركيز ضئيل في المهدرجة الحيوية التي تجري في معدة الحيوانات المجترة وبالتالي توجد في اللحم والحليب (قارن 3.2.1.10). ومثل هذه الحموض اللامشعبة المفروقة تتشكل خلال العمليات التصنيعية للزيت والدهن (المعالجة الحرارية، تقسية الزيوت). ونظراً لأن وجود هذه الحموض غير مرغوب فيه انخفضت كميتها في المارجرين الألماني من 8.5% (1994) إلى 1.5% (1996) وذلك عبر تحسين عملية الإنتاج. يُعطى لحمض لينولييك المقرونة (CLA) اهتمام خاص لأنها تساهم بكونها ذات تأثير مضاد للسرطان. وفي الحقيقة تعود الحموض الدهنية C₁₈ ذات الرابطين المزدوجتين، التي تختلف في موضعها وفي التصاوغ الهندسي، إلى مجموعة CLA. ويدل (الجدول 8.3) على مدى وجود هذه الحموض في الأغذية. وقد ميز فيها تسعة مصاوغات، بغض النظر عن الاستثناءات، يسود فيها (9c, 11tr) 18:2 (الجدول 8.3). توجد في الأغذية حموض دهنية مقرونة تملك ديين (Diene)، تريين (triene) أو تتراين (tetraene)، بخاصة في عدد من البذور الزيتية، ولكنها لا تلعب دوراً في تغذية الإنسان. ويبين الجدول 7.3 كمثال حمضين موجودين بصورة طبيعية فيها نظم تريين مقرون وتختلف في الوضعية الفراغية لرابطة مضاعفة واحدة في الموقع 9 (مقرون، مفروق).

الجدول 8.3: حموض لينولييك المترافقة في الأغذية

الأغذية	CLA ^a الكلي (غ/كغ دهن)	18:2(c9, tr11) (% من CLA ^a)
الحليب	30-2	90
الزبدة	11.9-9.4	91
الجبن	7.1-0.6	90-17
الجبن المطبوخ	8.9-3.2	90-17
الآيس كريم	4.9-3.8	76-73
قشدة حامضة	7.5	78
لبن رائب	9.0-5.1	82
لحم بقري مشوي	9.9-3.1	60
الزيوت النباتية، الزيوت الحيوانية البحرية	0.5-0.2	45

^a CLA = حمض لينولييك المترافق.

عندما تستحلب الحموض الدهنية اللامشعبة في الماء تعطي طعماً مرّاً، وبخاصة حمض α-لينولينيك الذي يبدى قيمة عتبة منخفضة (الجدول 9.3). وهكذا نرى ان طعماً غير مقبول يمكن وجوده في الأغذية نتيجة لتحرر الحموض الدهنية، وكما هو واضح في الجدول 9.3، ويتم ذلك عبر الحلمهة الإنزيمية لثلاثيات أسيل غليسريد غير المشبعة، وهي في الأصل عديمة الطعم في المستحلب المائي.

الجدول 9.3: طعم المستحلب المائي للحموض الدهنية غير المشبعة

المركب	العتبة (ملي مول/ل)	الجودة
حمض أولييك	12-9	مرة، حارقة، لاذعة
حمض إيلاديك	22	مرة، حارقة قليلاً، مرة، لاذعة
حمض لينولييك	6-4	مرة، حارقة، لاذعة
حمض لينوليلايدك	11-5	مرة، حارقة، خادشة
حمض γ -لينولينيك	6-3	مرة، حارقة، لاذعة
حمض α -لينولينيك	1.2-0.6	مرة، حارقة، لاذعة، تشبه الجوز الطازج
حمض أراشيدونيك	8-6	مرة، رائحة كريهة لاذعة

3.1.2.3 Substituted Fatty Acids الدهنية البديلة

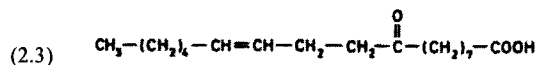
هيدروكسي الحموض الدهنية. يعد حمض ريسينولييك أفضل مثال معروف عن هيدروكسي الحموض الدهنية مستقيمة السلسلة. وصيغته هي (9) 12-OH, 18:1. ويغدو فعالاً ضوئياً إذا أخذ التصاوغ الفراغي (-D(+).



وحمض ريسينولييك هو الحمض الرئيسي في زيت بذور الخروع، حيث تصل نسبته حتى 90% من مجموع الحموض الدهنية. وبذلك يعطي بديلاً على وجود هذا الزيت في مزائج زيوت الطعام.

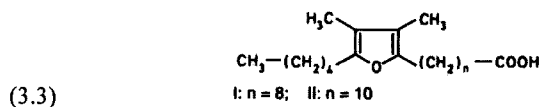
هناك حموض دهنية مشبعة من نوع 2-D-هيدروكسي 16 إلى 25 ذات عدد ذرات فحم فردي أو زوجي في سلسلتها في شحوم الأوراق الخضراء لعدد كبير من الخضار. يحصل على γ - أو θ -لاكتونات من حموض 4- و5-هيدروكسي كربوكسيليك (C_8 إلى C_{16}) بإزالة الماء. وقد وجدت θ -لاكتونات في دهن الحليب والفاكهة، وهي مكونات رائحة شديدة الفعالية (قارن 3.2.3.5).

أوكسو الحموض الدهنية. حموض أوكسو (أو كيتو) أقل انتشاراً من حموض الهيدروكسي السابقة. فيحوي دهن الحليب نحواً من 1% من حموض أوكسو المشبعة (C_{10} - C_{24})، ذات عدد زوجي من ذرات الكربون، حيث تتوضع مجموعة الكربونيل على الكربون C-5 إلى C-13، وتمثل المعادلة الآتية أحد المركبات الـ 47 التي ميزت في هذه الفئة من الحموض:



الحموض الدهنية الفورانية: توجد هذه الحموض في زيت كبد السمك ضمن مجال 1-6% ويمكن أن تصل إلى 25% في بعض أسماك الماء الحلو. وتوجد الحموض الدهنية الفورانية كجزء من المكونات الصغرى لبعض الزيوت النباتية والزبدة (الجدول 10.3). كما توجد في الفاكهة (الليمون، الفريز) الخضار (الملفوف، البطاطا) والفطر الزراعي.

تمثل المعادلة الآتية حمضين منها



تؤدي الأكسدة الضوئية (قارن 4.1.2.7.3) لهذه الحموض إلى تدهور في الجودة وبخاصة زيت فول الصويا. توجد حموض دهنية بديلة تشتق بالأكسدة الذاتية أو بفوق الأكسدة الانزيمية للحموض الدهنية غير المشبعة، يتم التعامل معها في التفصيل في الفقرتين 3.2.7.3 و 1.4.2.7.3.

الجدول 10.3: أمثلة على وجود الحموض الدهنية الفورانية من النمط I و II.

التركيز (ملغ/كغ)		الزيت
^a II	^a I	
930-130	170-120	زيت الصويا
150-105	130-100	زيت جنين القمح
20-7	16-6	زيت بذور اللفت
13-9	11-8	زيت الذرة
208-24	139-13	الزبدة
713	50	أوراق شجيرات الشاي ^b
100-80	4	الشاي الأخضر ^b
159	10	الشاي الأسود ^b
733	86	السيانخ ^b

^a I: حمض 10, 13-ايوكسي-11, 12-داي ميتيل أو كونا ديكا, 12-

10-داي اينويك

II: حمض 12, 15-ايوكسي-13, 14-داي ميتيل ايكوسا-12, 14-داي

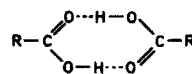
اينويك (المعادلة 3.3)

^b القيم محسوبة على أساس الوزن الجاف

2.2.3 الخواص الفيزيائية Physical Properties

1.2.2.3 مجموعة الكربوكسيل Carboxyl Group

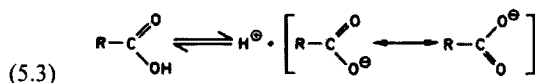
للحموض الكربوكسيلية نزعة شديدة لتشكل ثنائيات (Dimers)، تتبها الروابط الهيدروجينية



(4.3)

وتقدر طاقة الربط لثنائي المثوي لحمض مذاب في الهكسان بـ 38 كيلوجول/مول وإن جزيئات الحموض الدهنية ترتب نفسها على هيئة ثنائيات في الشبكة البلورية (قارن الشكل 2.3).

تعتمد الخاصة الحمضية لمجموعة الكربوكسيل على تشرّد البروتون وعلى تشكيل أيون كربوكسيلات يتثبت بالطينين.



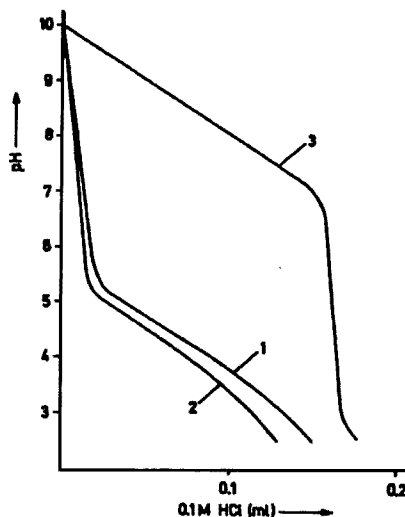
(5.3)

تبلغ قيمة pKs للحموض قصيرة السلسلة C₂-C₉ من 4.75-4.95. ويشذ عن ذلك قيمة pKs لحمض لينولييك التي تبلغ 7.9. وهذا السلوك غير المتوقع والشاذ لم يوضح بعد، وهو مسجل في الشكل 1.3، الذي يبين منحنيات المعايرة لحموض بريونيك، كابريليك ولينولييك، الجارية في شروط مماثلة.

2.2.2.3 البنية البلورية، ونقط الانصهار Crystalline Structure, Melting Points

تعتمد خواص الانصهار للدهون على طريقة تركيب أجزاء الأسيل في الشبكة البلورية بالإضافة إلى عوامل أخرى تعود حصرياً إلى بنية ثلاثيات الغليسريد.

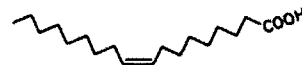
يبننت حسابات محتوى الطاقة لهيئة سلسلة الكربون في درجة حرارة الغرفة أن 75% من روابط C-C للحموض الدهنية المشبعة توجد بشكل متعرج متمایل (zigzag) أو بشكل هيئة مفروق، وإن 25% فقط في وضع الهيئة الطاقية المائل الأقل تفضيلاً.



الشكل 1.3: منحنيات المعايرة للحموض الدهنية (بحسب Bild وآخرون 1977). حضرت محاليل مائية للأملح الصودية لحموض بربيونيك (1)، كابريليك (2) ولينولييك (3)، بتركيز 0.1 مول/ل، وعُوبرت بمحض HCl تركيزه 0.1 مول/ل.

أما الحموض الدهنية غير المشبعة فهي غير حرة الدوران، لاحتوائها على روابط مزدوجة، وتبقى ملتوية وصلبة على طول هيكل سلسلتها الكربونية إلا إن جزيئها أقل التواءً بوجود رابطة مفروقة منه بوجود رابطة مقرونة وهذا ما نجد في التصاوغ المقرون لحمض أولييك الذي يسبب انحناءً بنحو 40° .

(6.3)



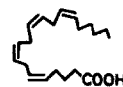
في حين نجد في حمض إلياديك، وهو الحمض المفروق المقابل لحمض أولييك، أن سلسلته الكربونية أقصر، ولكنه لا يزال مشابهاً للشكل المستقيم لحمض ستيريك.

(7.3)



وهكذا نجد أن مدى انكماش الجزيء يزداد مع زيادة عدد الروابط المضاعفة المقرونة، ففي حمض أرشيدونيك تؤدي أربعة روابط مضاعفة مقرونة إلى زيادة الانحراف عن الخط المستقيم ليصل إلى زاوية 165° .

(8.3)

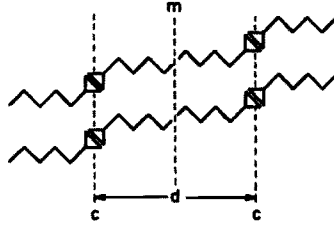


وعندما تتبلور الحموض الدهنية، توجه الحموض المشبعة نفسها وفق طراز بسيط موجود في الشكل 2.3، وفيه تحتفظ الجزيئات بتجمعها على هيئة مثنوي. إن الانعكاس الرئيسي لشعاع أشعة X يأتي من المستويات (c) ذات الكثافة الإلكترونية العالية، لتوضع مجموعات الكربوكسيل في تلك المستويات. ويُعيّن طولُ جزيء الحمض الدهني من مسافات موقع الانعكاس الرئيسي (وهي المسافة d في الشكل 2.3). وتبلغ هذه المسافة لحمض ستيريك 2.45nm .

تثبت الشبكة البلورية بالتداخلات الكارهة للماء على طول ثمالة الأسيل. وهذا ينعكس على الطاقة اللازمة للانصهار وبالتالي على درجة الحرارة لصلب البلورة التي ترتفع مع زيادة عدد ذرات الكربون في السلسلة.

لا يمكن للحموض الدهنية فردية ذرات الكربون وكذلك الحموض اللامشبعة أن تترزم (أو توضع) نفسها بصورة موحدة في الشبكة البلورية وتقوم الحموض زوجية ذرات الكربون والمشبعة. وهذا ما تقوم به الحموض فردية الكربون بتدخلها

البيسط عبر مجاميعها الميثيلية النهائية.



الشكل 2.3 توضع جزيئات حمض كابريك في البلورة (بحسب Mead وآخرون 1965). تبين نتائج تحليل الحيود بالأشعة X وجود انحراف قوي في مستوى مجموعات الكربوكسيل (C) مع انحراف ضعيف في مستوى الميثيل الطرفي (m), d: مرحلة تميز.

وإن نتيجة قلة التناظر داخل البلورة ينعكس في درجات الانصهار حيث نجد أن الحموض زوجية الكربون (C_n) ترتفع فيها درجات الانصهار على الحموض فردية الكربون التالية (C_{n+1}) (قارن الجدول 6.3).

لا تتأثر الترتيبات الجزيئية في الشبكة البلورية للحموض الدهنية غير المشبعة بقوة بوجود الروابط المزدوجة المفروقة، ولكنها تتأثر بشده بالروابط المزدوجة المقرونة. ويعود هذا الفرق إلى تداخل تجميبي ينعكس بانخفاض في درجات الانصهار لسلسلة من الحموض الدهنية وفق الترتيب: (9) 18:1, (tr9) 18:1, 18:0. لا يمكن اعتبار هذا الترتيب السابق معولاً عليه إلا عندما يمكن مقارنة مواقع الروابط المزدوجة ضمن الجزيئات. فعندما تكون الرابطة المضاعفة المقرونة في نهاية سلسلة الكربون فإن الانحراف عن الحمض ذي الشكل المستقيم ليس كبيراً كما هي الحال مع حمض أولييك. وعليه تكون درجة الانصهار لهذا الحمض أعلى، وإن نقطة الانصهار لحمض مقرون 2-ديكانويك هي موافقة لهذه القاعدة حتى أنها تتجاوز نقطة انصهار المصاوغ 9-مفروق للحمض نفسه (الجدول 11.3).

تتناقص درجات الانصهار مع زيادة عدد الروابط المزدوجة المقرونة والمعزولة (الجدول 11.3). وهذا السلوك يمكن شرحه اعتماداً على التغيرات الهندسية في الجزيئات، كما هي الحال عند مقارنة البناء الهندسي لحمض أولييك مع حمض أراشيدونيك.

الجدول 11.3: تأثير عدد الرابطة المزدوجة والتصاوغ الفراغي وموضع الرابطة المزدوجة على نقاط الانصهار للحموض الدهنية

نقطة الانصهار (°C)	الحمض الدهني	نقطة الانصهار (°C)
69	حمض ستياريك 18:0	
46	حمض إلياديك 18:1 (tr9)	
51	حمض مقرون 2-أوكتا ديكانويك 18:1 (2)	
13.4	حمض أولييك 18:1 (9)	
-5	حمض لينولييك 18:2 (9,12)	
28	حمض لينولياديك 18:2 (tr9, tr12)	
-11	حمض α -لينولينيك 18:3 (9,12,15)	
75.4	حمض أراشيديك 20:0	
-49.5	حمض أراشيدونيك 20:4 (5,8,11,14)	

3.2.2.3 معقدات اليوريا Urea Adducts

عند تبلور اليوريا (البولة) يتشكل ضمن بلوراتها قنوات أبعادها 0.8-1.2 nm. ويمكن لهذه القنوات أن تستوعب سلاسل طويلة من الفحوم الهيدروجينية. ويعتمد ثبات معقدات اليوريا للحموض الدهنية على الشكل الهندسي لجزيء الحمض، حيث

يؤدي أي انحراف عن وضعية الخط المستقيم إلى إحداث ضعف في المعقد. وهذا يعكس بميل إلى تناقص إمكانية حدوث مركبات معقدة عبر سلاسل الحموض الآتية (9,12) 18:2 > (9) 18:1 > 18:0.

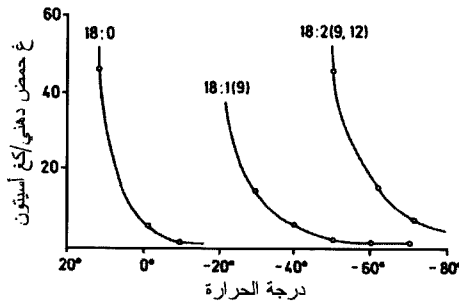
يُمنع تشكيل المعقدات مع اليوريا عند إجراء أي استبدال على سلسلة الأسيل. ولذلك فمن الممكن فصل الحموض الدهنية المؤكسدة أو المتشعبة أو استراتها الميتيلية عن ما يقابلها من المركبات ذات السلسلة المستقيمة على أساس قدرتها على تشكيل معقدات مع اليوريا. ويستخدم هذا المبدأ كطريقة على مقياس تحضيري لفصل الحموض المؤكسدة والمتشعبة من مزيج من الحموض الدهنية.

4.2.2.3 الذوبانية Solubility

لا تذوب عملياً الحموض الدهنية طويلة السلسلة في الماء، وتشكل طبقة رقيقة تطفو فوق سطح الماء، حيث تنجّه مجموعات الكربوكسيل في هذه الطبقة نحو الماء، ويتعد الذيل الكاره للماء عن الطور المائي. تزداد ذوبانية الحموض في الماء مع تناقص عدد ذرات الكربون، فحمض بيوتريك ذواب تماماً في الماء.

أفضل مذيب لحمض ستيريك والحموض الأخرى المشبعة طويلة السلسلة هو أثير، لأنه فيه من القطبية ما يكفي لجذب مجموعات الكربوكسيل. ولذلك فإن مذيب غير قطبي تماماً، مثل بنزين البترول، غير مناسب لإذابة الحموض الدهنية الحرة.

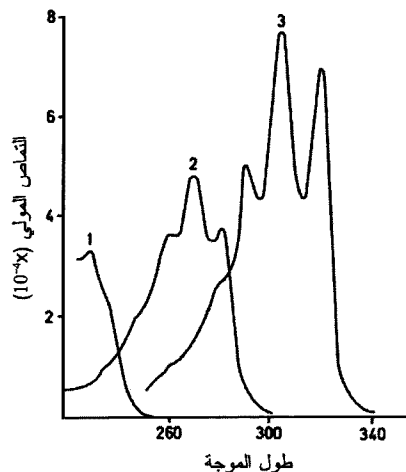
تزداد ذوبانية الحموض الدهنية مع زيادة عدد الروابط المضاعفة المقرونة. وهذا ما يوضحه الشكل 3.3 الذي استخدم الأستيون كمذيب. تستخدم الاختلافات في الذوبانية لفصل الحموض الدهنية المشبعة عن تلك غير المشبعة، حيث يذاب مزيج الحموض في درجة حرارة الغرفة ويبرد على مراحل حتى -80°م. إلا أن كفاءة الفصل في هذه الطريقة من البلورة التجزيئية محدودة، لأن حمض ستيريك كمثال أكثر ذوباناً في أستيون يحتوي حمض الزيت من الأستيون الصافي. هذا ولم يعتبر هذا التأثير المتبادل على الذوبانية في الشكل 3.3.



الشكل 3.3: ذوبانية الحموض الدهنية في الأستيون (بحسب Mead وآخرون 1965).

5.2.2.3 امتصاص الأشعة فوق البنفسجية UV-Absorption

تمتص جميع الحموض الدهنية غير المشبعة التي تحوي رابطة مضاعفة مقرونة معزولة الضوء فوق البنفسجي في طول موجة قريب من 190nm. ولذلك، لا يمكن تمييز هذه الحموض طيفياً. ولكن نجد أن الحموض الدهنية المقرونة تمتص الضوء على أطوال أمواج مختلفة اعتماداً على طول الاقتران والتهايؤ الفراغي لنظام الروابط المزدوجة. ويوضح الشكل 4.3 هذا الامتصاص لعدد من الحموض الدهنية. انظر الفقرة 2.2.3.2.3 لتحويل حمض دهني من طراز أيزولين إلى حمض دهني مقرون.



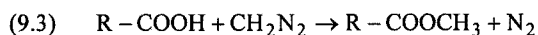
الشكل 4.3 طيف الانارة الالكترونية لحموض دهنية مقرونة (بحسب Pardun، 1976). 1 حمض 11,9-ايزولينوليك، 2 حمض α -اليوستياريك، 3. حمض باريناريك.

3.2.3 الخواص الكيميائية Chemical Properties

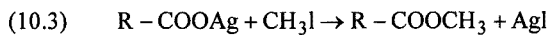
1.3.2.3 مَثِيلَة مجموعات الكربوكسيل Methylation of Carboxyl Groups

لتسهيل فصل الحموض الدهنية بالكروماتوغرافيا الغازية أو بالتقطير التجزيئي يجب نزع قطبية مجموعة الكربوكسيل بإدخال الميثيل إليها. ويفضل استعمال ثنائي أيزوميتان عندما يكون الهدف تحليلاً. يتشكل ثنائي أيزوميتان بالحلقة القلوية لمركب -N-نتروزو-N-ميتيل-p-تولوين سلفون اميد.

يقاد الغاز المتشكل بالحلقة CH_2N_2 بتيار من النتروجين إلى وعاء مستقبل يحوي محلول الحموض الدهنية في أثير - ميتانول (1:9). ويحدث التفاعل:



الذي يستمر في ظروف معتدلة بدون تشكيل أي نواتج ثانوية. يمكن إجراء الميثيلة بالاسترة في وجود فائض ميتانول وحمض Lewis (BF_3) كوسيط، أو بتفاعل ملح الفضة للحمض الدهني مع يوديد الميثيل.

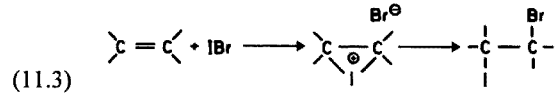


2.3.2.3 تفاعلات الحموض الدهنية غير المشبعة Reactions of Unsaturated Fatty Acids

هناك عدد من التفاعلات المعروفة في الفحوم الهيدروجينية الأوليفينية تلعب دوراً هاماً في تحليل وتصنيع الشحوم التي تحوي حموضاً دهنية غير مشبعة.

1.2.3.2.3 Halogen Addition Reactions

يمكن تعيين عدد الروابط المضاعفة الموجودة في زيت أو دهن بالرقم اليودي (قارن 1.2.5.14)، وفيه يعامل الدهن أو الزيت بكاشف هالوجيني يتفاعل فقط مع الروابط المزدوجة. على أن يتم تجنب توليد تفاعلات الاستبدال التي تولد هاليدات الهيدروجين. ويعد IBr في مذيب خامل مثل حمض الخل الثلجي كاشفاً مناسباً.

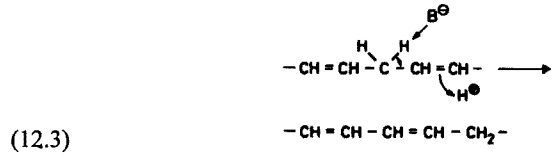


ويُحسب عدد الروابط المضاعفة بمعايرة الكاشف المتبقي (IBr) من التفاعل بالثيوسلفات.

2.2.3.2.3 تحويل حمض دهني طراز ايزولين إلى حمض دهني مقرون

Transformation of Isolene-Type Fatty Acids to Conjugated Fatty Acids

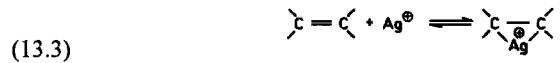
تعد نظم الأليل نظماً مقلقة وجاهزة للتحويل إلى نظم من الروابط المضاعفة المقرونة بوجود القلوي (KOH أو K-رباعي بيوتيلات).



وخلال هذا التفاعل يتكون توازن بين الايزولين والشكل المقرون للحمض الدهني، ويعتمد هذا التوازن على شروط التفاعل. ويستعمل هذا التصاوغ في التحليل لأنه يهيئ الطريقة لتعيين متوافت لحموض لينولييك، لينولينيك وأراشيدونيك في مزيج منها. وتملك النظم المقرونة من داي ين، تريين، وتتراين لهذه الحموض امتصاصاً أعظماً في أطوال موجية معينة (قارن الشكل 4.3). ويمكن شروط التحليل لكي يتم اختيار التصاوغ للروابط المزدوجة المقرونة الطبيعية فقط وإهمال الحموض الدهنية المفروقة المشككة خلال تقسية الزيت (قارن 2.4.14).

3.2.3.2.3 تشكيل معقدات- π مع أيونات Ag^+ Formation of a π -Complex with Ag^+ Ions

يمكن فصل الحموض الدهنية غير المشبعة أو ثلاثي أسيل غليسيرول مع الالدهيدات غير المشبعة الناتجة من الأكسدة الذاتية للشحوم (قارن 5.1.2.7.3) "بكروماتوغرافيا الفضة". ويعتمد الفصل على عدد وموضع ونهاية الروابط المزدوجة الموجودة وتعتمد آلية الفصل على تفاعل الكترولونات π في الرابطة المزدوجة مع أيونات الفضة Ag^+ ، التي تشكل معقد π عكوس يختلف ثباته.

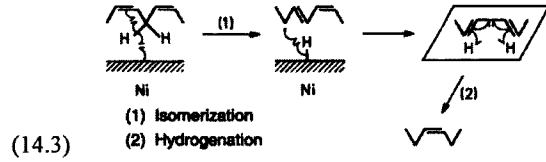


يزداد ثبات المعقد مع زيادة عدد الروابط المزدوجة. وهذا يعني أن حمضاً دهنيًا فيه رابطتان مزدوجتان مقرونتان يرتحل إلى مسافة أقل من حمض دهني فيه رابطة مزدوجة واحدة، عندما يوضعان على لوح ورقة رقيقة مغموسة بأملاح الفضة. تزداد قيم R_f وفق سلاسل الحموض $18:0 < 18:1 < 18:2 < 18:0 < 18:1 < 18:2$. ويذكر هنا أن الحموض الدهنية ذات الروابط المزدوجة المعزولة تشكل معقدات مع الفضة أقوى من تلك التي تشكلها الروابط المقرونة. وإن المعقد أقوى مع التهايو المقرون منه مع التهايو المفروق وبخاصة إذا كانت الرابطة المضاعفة أقرب إلى نهاية سلسلة الحمض. ونضيف في النهاية أنه يمكن فصل الحموض الدهنية غير المقرونة عن المقرونة وعن المصاوغات الفراغية التي تختلف فقط بتهايوها للرابطة المضاعفة بهذه التقنية من كروماتوغرافيا الفضة.

4.2.3.2.3 الهدرجة Hydrogenation

يمكن إضافة الهيدروجين إلى الرابطة المضاعفة في شحوم الأسيل في وجود محفز مناسب مثل Ni. تحدث هذه الهدرجة المحفزة

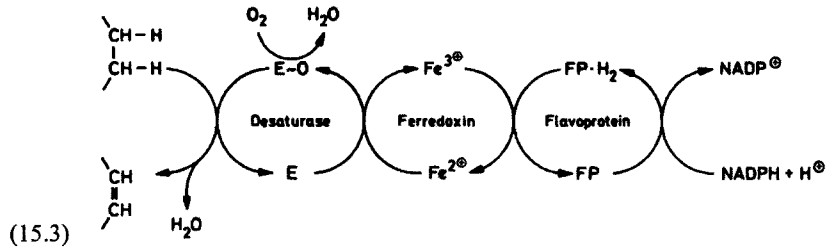
غير المتجانسة انتقاء على مجسم فراغي كتفاعل إضافة إلى الرابطة المقرونة، إن التصاوغ الفراغي المحرض بالوسيط، من الحمض الدهني من طراز الايزولين إلى حمض دهني مقرون يحدث في الحموض الدهنية التي تحوي عدداً من الروابط المزدوجة.



تشكل الحموض الدهنية التي فيها رابطتان مزدوجتان معقداً مع المحفز أكثر ثباتاً من ذلك الذي تشكله الحموض الدهنية أحادية الرابطة المزدوجة، لذلك تفضل الحموض الأولى في الهدرجة. تحتاج الصناعة إلى دهون صلبة لا توفرها المصادر الطبيعية، لذا تلعب الهدرجة الجزئية والانتقائية دوراً هاماً في عمليات تصنيع الزيوت والدهون (قارن 2.4.14).

4.2.3 الاصطناع الحيوي للحموض الدهنية غير المشبعة Biosynthesis of Unsaturated Fatty Acids

إن طلائع الاصطناع الحيوي للحموض الدهنية غير المشبعة هي الحموض الدهنية المشبعة بشكلها الفعّال (قارن مع كتاب كيمياء حيوية). ويتم في هذا الاصطناع الحيوي نزع الهيدروجين هوائياً من هذه الطلائع وفق تخصص مناوع فراغي تقوم به إنزيمات ديهيدروجيناز في النسخ النباتية والحيوانية. وتدخل في ذلك مكونات من نظام نقل الإلكترون في النبات، هما فلاووبروتين وفيرودوكسين التي تستعمل الأكسجين كمستقبل الكتروني نهائي (قارن مع التفاعل 15.3).

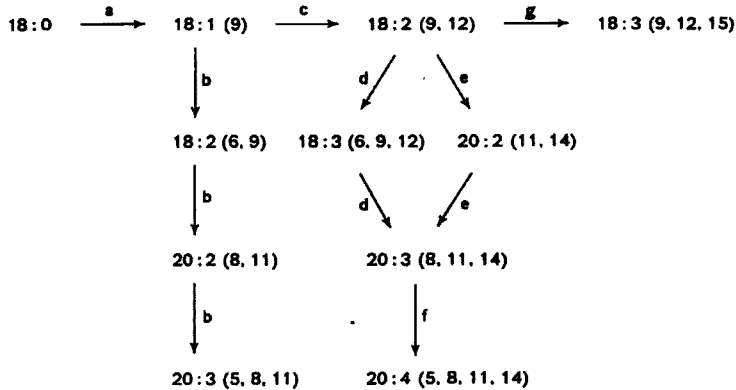


نحصل على الحموض الدهنية متعددة الإشباع عبر خطوات متتابعة يتم فيها إنشاء الروابط المضاعفة. وهناك فرق أساسي بين النباتات والثدييات. ففي النباتات، يمكن اصطناع حمض أوليك، ويمكن إدخال روابط مضاعفة أخرى في اتجاه النهاية الكربوكسيلية لجزء الحمض. وكمثال يتشكل حمض γ -لينولينيك من حمض دهني أساسي هو لينوليك، ويتشكل أيضاً حمض أراشيدونيك (الشكل 5.3) باستطالة سلسلة حمض γ -لينولينيك. ففي حمية غذائية يعوزها حمض لينوليك، ينزع الهيدروجين من حمض أوليك ويتحول إلى حمض ايزولينوليك ومشتقاته (الشكل 5.3)، وهي مشتقات لا تقوم بالوظيفة الفيزيولوجية التي يقوم بها الحمض الدهني الأساسي حمض لينوليك.

تستطيع النباتات أن تقوم بإدخال الروابط المضاعفة في الحموض الدهنية في الاتجاهين، اتجاه نحو النهاية الميثيلية، وفي اتجاه النهاية الكربوكسيلية. ينزع الهيدروجين من حمض أوليك (استر أوليل-CoA، أو β -أوليل فوسفات تيديل كولين) ويتحول إلى حمض لينوليك ومن ثم إلى حمض لينولينيك. إضافة إلى أنه يمكن اصطناع حمض لينولينيك بمسار آخر يتضمن هدرجة مرحلية لحمض لوريك مع استطالة السلسلة بتفاعلات تدخل فيها وحدات من C_2 (الشكل 5.3).

3.3 أسيل غليسيرول Acylglycerols

يَتكوّن أسيل غليسيرول (أو أسيل غليسيريد) من استرات أحادية، ثنائية أو ثلاثية للغليسيرول مع الحموض الدهنية (الجدول 1.3). ويشار إليها بالشحوم المتعادلة، ودهون وزيت الطعام مكونه بالكامل تقريباً من ثلاثي أسيل غليسيرول.



الشكل 5.3: الاصطناع الحيوي للحموض الدهنية اللاشعبة. يجري مسار الاصطناع a, c, g في النباتات العليا. كما تجري المسارات a, g و c, a, f في الاشنيات. في حين تجري المسارات a, b و d, f (المسار الرئيسي لحمض أراشيدونيك) في الثدييات.

1.3.3 ثلاثي أسيل غليسيرول (TG) Triacylglycerols (TG)

1.1.3.3 التسمية والتصنيف، والقيمة الحرارية Nomenclature, Classification, Calorific Value

يكون الغليسيرول، على اعتباره كحولاً ثلاثي الهيدروكسيل، استرات ثلاثية، من نوع واحد من الحموض الدهنية أو مع نوعين أو مع ثلاثة أنواع. ففي الحالة الأولى يتكون ثلاثي غليسيريد مع ثلاثة أجزاء من نفس نوع الأسيل. (مثال ثلاثي بالميتين، P_3). ويدخل في الاسترات الخليطة نوعان أو ثلاثة أنواع من أجزاء الأسيل، مثال، ثنائي بالميتو أولين (P_2O)، بالميتو - أوليو - لينولين (POL). والقاعدة التي تنظم هذه الاختصارات هي وضع رمز الحمض الدهني الأقصر سلسلة أولاً، أو في حالة تساوي ذرات الكربون في السلسلة يوضع أولاً الحمض الأقل بالروابط المضاعفة. يعطى الرقم Z العدد المحتمل لثلاثي أسيل غليسيرول الذي يمكن أن يوجد في الزيت أو الدهن، حيث تشير n إلى عدد الحموض الدهنية التي ميزت في ذلك الدهن:

$$(16.3) \quad Z = \frac{n^3 + n^2}{2}$$

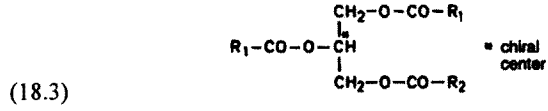
فإذا كانت $n = 3$ ، فإن العدد المحتمل (Z) من ثلاثي أسيل غليسيرول هو 18. ولكن هذه الحالة التي يحتوي الزيت أو الدهن ثلاثة حموض دهنية فقط، نادراً ما تصادف في الطبيعة، ما عدا استثناء واحد هو شحم بقري يسمى (Borneo) (قارن 3.2.2.3.14). يحوي فقط 16:0، 18:0 و 18:1 من الحموض الدهنية.

ومن الطبيعي أن يدخل ضمن حسابات قيمة Z العدد المحتمل من المتصاوغات الموضعية في الجزيء، كمثال، خذ المركبات SOP، PSO، POS. ويتحول رمز Z إلى رمز Z' إذا اعتبرت فقط المتصاوغات الموضعية وأهملت الأخرى.

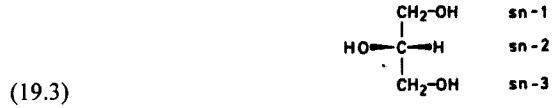
$$(17.3) \quad Z' = \frac{n^3 + 3n^2 + 2n}{6}$$

وعندما تأخذ $n = 3$ تغدو $Z' = 10$.

يتشكل في ثلاثي أسيل غليسيرول مركز غير متناظر ضوئياً عندما تكون ثمالة الأسيل في الموقع 1 والموقع 3 مختلفين.



ويتشكل متصاوغات ضوئية في 1-أحادي غليسيريد، وفي جميع مركبات 1,2-ثنائي غليسيريد، 1,3-ثنائي غليسيريد التي تحوي بدائل غير متشابهة. في ترقيم المناوع الفراغي لثمالات الأسيل (سابقة sn)، فإن جزئي L-غليسيرول المبين في إسقاط فيشر وفيه مجموعة HO الثانوية تتجه إلى اليسار. أما الكربون في الموضع الأعلى فيشار إليه عندئذ بـ C-1. وفي الحقيقة، في إسقاط فيشر فإن الروابط الأفقية تشير إلى روابط نحو الأمام، وتشير الروابط العمودية إلى الروابط خلف مستوى الصفحة.



ونأخذ مثلاً تسمية ثلاثي أسيل غليسيرول يحتوي O, S, P.

sn-POS = 1-sn-2-أوليو-3-ستيارين.

هذا الترتيب من التسمية يمكن تطبيقه فقط عندما يعطى التحليل النوعي الفراغي (قارن 4.1.3.3) معلومات عن الحموض الدهنية الموجودة في المواقع 1، 2 و 3. POS-sn = POS-rac و sn-SOP بالنسبة المولية 1:1 مثال الحمض الدهني في الموضع 2 مثبت بينما الحمضان الأخران متوزعان بالتساوي عند الموضع 1، 3.

POS = mixture of sn-POS, sn-OPS, sn-SOP, Sn-PSO, sn-OSP and sn-SPO

تعتمد القيمة الحرارية الفيزيولوجية لثلاثي أسيل غليسيرول (TG) على تركيبها من الحموض الدهنية. ففي حالة التي يتكون فيها TG من ثلاثة حموض دهنية سلسلتها متوسطة الطول (10-6 C) تتناقص القيمة الحرارية من 9 إلى 7 كيلوجول في الغرام، وتتناقص إلى 5 كيلوجول/غ في حالة عدم تناظر ثلاثي أسيل غليسيرول. أي عند وجود حموض 2:0، 3:0 أو 4:0. 18:0. في الواقع لا توجد هذه TGs إلا في حالة الاصطناع، وتصنف كبدائل للدهون (قارن 16.8).

2.1.3.3 خواص الانصهار

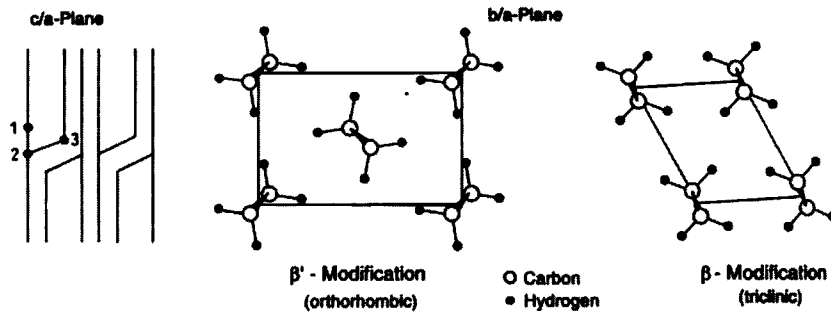
تتأثر خواص الانصهار لـ TG بتركيبها من الحموض الدهنية وتوزيعها ضمن جزئي الغليسيريد (الجدول 12.3).

الجدول 12.3: ثلاثيات أسيل غليسيرول وأشكالها البلورية المتعددة

المركب	درجة الانصهار (م°)		
	للشكل البلوري		
	α	β'	β
Tristearin	55	63.2	73.5
Tripalmitin	44.7	56.6	66.4
Trimyristin	32.8	45.0	58.5
Trilaurin	15.2	34	46.5
Triolein	-32	-12	4.5-5.7
1,2-Dipalmitoolein	18.5	29.8	34.8
1,3-Dipalmitoolein	20.8	33	37.3
1-Palmito-3-stearo-2-olein	18.2	33	39
1-Palmito-2-stearo-3-olein	26.3	40.2	
2-Palmito-1-stearo-3-olein	25.3	40.2	
1,2-Diacetopalmitin	20.5	21.6	42.3

تتصف أحاديات وثنائيات وثلاثيات الغليسيريد بأنها متعددة الأشكال، أي أنها تتبلور بأشكال مختلفة، يشار إليها بـ α،

β ، β' ، التي تختلف بنقاط انصهارها (الجدول 12.3) وخواص بلوراتها. خلال تبريد أسيل غليسيرول المصهور ينتج أحد الأشكال البلورية الثلاثة. ويعتمد هذا على التدرج المستخدم في درجات الحرارة. أخفضها في درجة الانصهار هو الشكل α ، الذي يتحول إلى الشكل β' عند التسخين وبعدها إلى الشكل β ، الذي يعد أكثر الأشكال ثباتاً، وله أعلى درجة انصهار (الجدول 12.3). وهذه التغيرات في الأشكال البلورية في الحالة المثالية أحادية التوجه، أي تستمر في اتجاه الذي يرفع الثباتية. تُعطي بلورة ثلاثي أسيل غليسيرول من مذيب ما بلورات الشكل β . بينت قياسات أشعة X وقياسات مطيافية رامان أن ثلاثي الغليسيريد المشبع البلور يوجد بشكل كرسبي (الشكل 6.3a). ولم يتحقق تهاؤ الشبكة الرنانة لشكل β' المحور. وتعتمد الاختلافات في الخواص للأشكال الثلاثة على تبلورها في نظم مختلفة.



الشكل 6.3: ترتيب الشكلين β ، β' لثلاثيات أسيل غليسيرول المشبعة في الشبكة البلورية (إحداثيات كارتران a، b، c).

الشكل α : نظام له شكل سداسي الوجوه، ودرجة انصهاره منخفضة نسبياً، لأن مناطق نهايات الميثيل حرة في تركيبها كما في البلورات السائلة.

الشكل β' (الشكل 6.3b). نظام له شكل معيني متعامد المحاور، فيه محاور سلاسل الكربون متعامدة على بعضها.

الشكل β (الشكل 6.3c). نظام له شكل ثلاثي الميثيل (triclinic)، وفيه سلاسل الكربون متوازية لبعضها.

تتدخل الحموض الدهنية غير المشبعة في ترتيب توضع الجزئيات في الشبكة البلورية مما يؤدي إلى تناقص في نقطة انصهار البلورات.

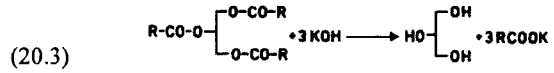
إن مركب غليسيريد ثلاثي مثل 1،3-ثنائي اسيتو-بالميتين له حمض دهني طويل وحمضان قصيرا السلسلة يوجد ثابتاً بشكل α بصورة استثنائية، وبما أن أغشية مثل هذا الـ TG تقدر على التمدد من 200 إلى 300 مرة من طولها الطبيعي فهي ذات أهمية تطبيقية في التغليف الواقي للأغذية المحتوية دهوناً. في زيوت ودهون الطعام أكثر من ثلاثة من الأشكال المتعددة التي ذكرت، فمثلاً يوجد 4-6 أشكال في زبد الكاكاو. من أجل تصنيف الدهن والزيت يُستعمل الشكل السائد بعد عملية التجميد لهذه الغاية (الجدول 13.3).

الجدول 13.3: طرز التبلور في زيوت ودهون الطعام

طرز β	طرز β'	طرز β	طرز β'
زيت جوز الهند	زيت بذرة القطن	زيت الفول السوداني	زيت الحوت
زيت جنين القمح	الزبدة	زيت عباد الشمس	
زيت الزيتون	زيت النخيل	دهن الخنزير	
زيت بذور النخيل	زيت اللفت		

3.1.3.3 الخواص الكيميائية Chemical Properties

إن أكثر التفاعلات الكيميائية أهمية لثلاثيات الغليسيريد هي الحلممة والتحلل الميثيلي والاسترة الداخلية. الحلممة: ويتم فيها انقسام الزيت أو الدهن أو تصبئه نتيجة المعالجة بالقلوي (KOH الكحولي).

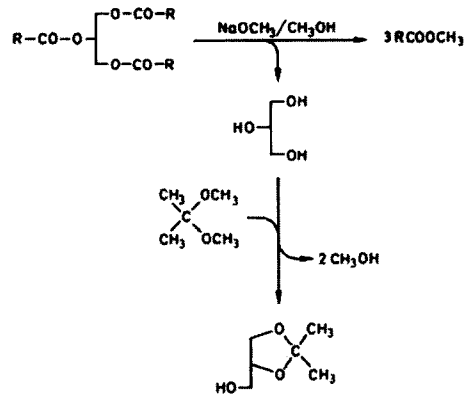


تستعاد الحموض الدهنية الحرة بعد تحميضها واستخلاصها على شكل الأملاح القلوية للحموض التي تُسمى الصابون. ويهتم بإجراء هذه الطريقة عند تحليل عينات الزيوت والدهون. ويتم الحصول على الحموض الدهنية الحرة تجارياً بشطر ثلاثيات الغليسيريد بالبخار المضغوط ودرجات حرارة عالية وبوجود محفزات تسرع التفاعل منها القلوية (MgO, ZnO, CaO) ومنها الحمضية (حمض سلفونيك عطري).

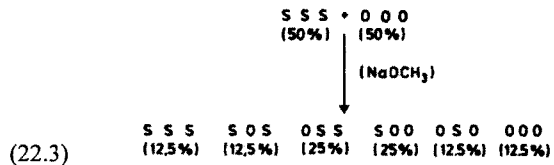
التحليل الميثانولي: يتم عادة تحليل الحموض الدهنية بالكروماتوغرافيا الغازية، وهي ليست بحالة حموض حرة وإنما كأسترات للميثيل. وغالباً ما تجرى الأسترة باستخدام Na-ميتيلات (ميثوكسيد الصوديوم) في الميثانول وبوجود 2,2-ثنائي ميثوكسي بروبان لضم الغليسيرول المتحرر. ويتم هذا التفاعل بسرعة وبصورة كمية في درجة حرارة الغرفة.

الأسترة الداخلية: هذا التفاعل ذو أهمية صناعية (قارن 3.4.14)، لأنه يغير الخواص الفيزيائية للدهون والزيوت أو مزيج منها بدون أن يغير التركيب الكيميائي للحموض الدهنية. وتحدث فيه تبادلات داخل الجزيء وما بين الجزئيات لأجزاء الأسيل حتى يصل المزيج إلى حالة توازن الذي يعتمد على بنية وتركيب جزئيات ثلاثيات الغليسيريد. يستخدم عادة كوسيط في الأسترة الداخلية Na-ميتيلات.

ويُوضَّح مبدأ هذا التفاعل باستخدام مزيج من ثلاثي ستيرين (SSS) وثلاثي أولين (OOO) أو ستيارو ثنائي أولين (OSO)، حيث يميز نمطان من الأسترة الداخلية:



آ. الأسترة الداخلية أحادية الطور، وفيها تتوزع نمالات الأسيل عشوائياً.



ب. الاسترة الداخلية المباشرة، وفيها تتم خفض درجة حرارة التفاعل حتى تتبلور جزئيات ثلاثة الغليسيريد ذات درجة الانصهار الأعلى والأقل ذوبانية. وتتوقف مشاركة هذه الجزئيات في التفاعلات اللاحقة، مما يؤدي إلى تغير مستمر في

التوازن، وبهذه الطريقة يمكن تجزئة الدهون (الزيوت) إلى جزء درجة انصهاره منخفضة وآخر مرتفعة.



4.1.3.3 4.1.3.3 تعيين البنية Structural Determination

إذا وضعنا جانباً تحليل الزيت أو الدهن لمعرفة هويته ومصدره (قارن 2.5.14)، فإن تحليل بنية ثلاثيات الغليسريد هامة لتوضح العلاقة الموجودة بين البناء الكيميائي وخصائص التبلور والانصهار، أي اتساق القوام.

وكمثال بسيط على ذلك، زبدة الكاكاو وشحم البقر الذي استخدم خلال القرن الماضي لغش زبدة الكاكاو، ولأن له تركيباً من الحموض الدهنية قريباً جداً منها، وبخاصة الحمضان الدهنيان المشبعان 16:0 و 18:0 (الجدول 14.3). رغم قرب تركيبهما يختلف الدهنان بوضوح في خصائص الانصهار فزبدة الكاكاو قاسية وقصيمة لأنها تنصهر في مجال قصير من درجات الحرارة (28-36°م)، في حين أن شحم البقر المعد للطعام ينصهر بدرجة حرارة عالية (نحو 45°م)، وضمن مجال واسع، ويتصف بامتلاكه صفة بلاستيكية لدنه جيدة. يتم السيطرة على خصائص الانصهار لزبدة الكاكاو عبر وجود أنواع ثلاثيات الغليسريد: SSS، SUS، SSU (قارن الجدول 14.3). يوضح الجدول 14.3 أن التركيب الكيميائي للشحم البقري بورنيو (دهن Tenkawang) قريب جداً من زبدة الكاكاو لدرجة أن أنواع ثلاثيات الغليسريد فيهما لا يمكن عملياً التفريق بينهما. وهذا ما ينعكس على درجة الانصهار، حيث نجد أنها متشابهة في نوعي الدهن. ولذلك يستخدم الآن الشحم البقري بورنيو كبديل هام لزبدة الكاكاو. قد يكون تحليل TG الموجودة في الدهن (الزيت) هدفاً ملاماً وبخاصة عندما يتطلب التحليل فصل العديد من مركبات TGs، وتركيب دهن الحليب معقد خاصة لاحتوائه أكثر من 150 نوعاً من جزئيات TG.

الجدول 14.3: متوسط تركيب (الوزن %) زبدة كاكاو والشحم البقري وشحم بورنيو (بديل زبدة الكاكاو) من الحموض الدهنية وثلاثي أسيل غليسريد

زبدة الكاكاو	شحم البقر المأكول	شحم بقر بورنيو ^a
25	36	20
37	25	42
1		1
34	37	36
3	2	1
2	29	4
81	33	80
1	16	1
15	18	14
	2	
1	2	1

^a (قارن مع 3.2.2.3.14)

^b S حمض دهني مشبع، U: حمض دهني غير مشبع

إن الخطوة الأولى في تحليل TG هي استخدام HPLC في طوره العكوس، ويعتمد على طول سلسلتها وعلى درجة عدم الإشباع فيها. ونرى في الشكل 7.3 أن الزيوت من مصادر نباتية مختلفة تعطي طرزاً مميزة يسود فيها TGs مميزة.

$$(24.3) \quad \beta - XYZ(\text{mol} - \%) = 2 \cdot \left[\frac{\text{mol} - \% \times \text{in}}{1,3 - \text{Position}} \right] \cdot \left[\frac{\text{mol} - \% Y \text{ in}}{2 - \text{Position}} \right] \cdot \left[\frac{\text{mol} - \% Z \text{ in}}{1,3 - \text{Position}} \right] \cdot 10^{-4}$$

نحصل على البيانات الرقمية لتطبيق المعادلة الخاصة بالحسابات وفق الآتي: تعين الحموض الدهنية في الموقع 1 و3، بعد إجراء حلهمة جزئية للدهن أو الزيت باستخدام إنزيم ليباز بنكرياسي (قارن 1.1.7.3). وتحدد الحموض المرتبطة في الموقعين 1 و3 ثم يحسب الحمض الدهني في الموقع 2 من الفرق بين مجموع الحموض والحمضين الموجودين في الموقعين 1 و3.

الجدول 15.3: تركيب زيت عباد الشمس من ثلاثي أسيل غليسيرول (مول %).

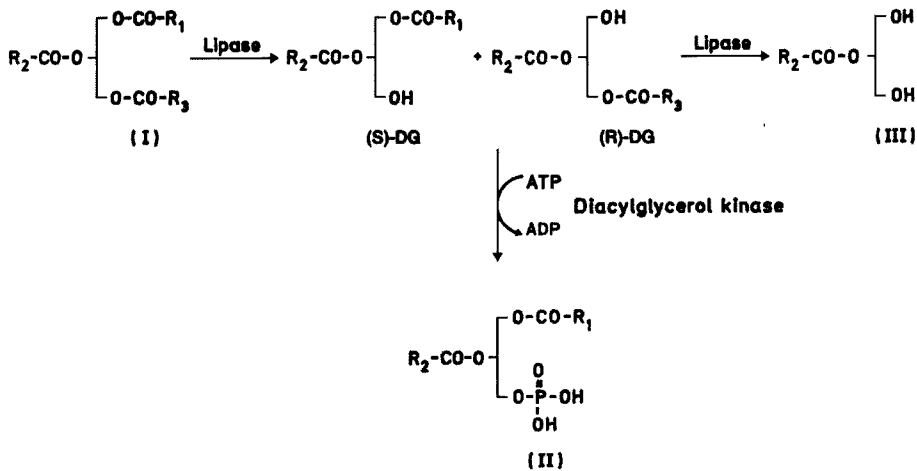
مقارنة بين القيم التجريبية مع القيم المحسوبة اعتماداً على فرضية 3,1-عشوائي-2-عشوائي

المحسوب	التجريبية	ثلاثي أسيل غليسيرول ^a	المحسوب	التجريبية	ثلاثي أسيل غليسيرول ^a
0.2	0.5	β-OSL	0.5	0.3	β-StOSt
6.5	8.1	β-OOL	Trace	0.2	β-StStO
4.2	3.1	β-OLO	1.6	2.3	β-StOO
14.0	13.2	β-StLL	Trace	0.1	β-OStO
0.3	1.3	β-LStL	0.2	0.3	β-StStL
21.9	20.4	β-OLL	1.7	2.2	β-StLSt
8.7	8.4	β-LOL	1.2	1.3	OOO
28.9	28.1	LLL	4.2	4.4	β-StOL
0.9	0.9	Others	5.3	4.0	β-StLO

St: ستياريك، O: أوليك، L: لينوليك

^a تشير البادئة β إلى أن الحمض الدهني الموجود في المنتصف مؤسّتر في الموقع β أو الموقع sn-2، والحمضان الباقيان في الموقع sn-1 أو sn-3.

يوضح الجدول 15.3 مدى الموافقة في تركيب TG لزيت عباد الشمس المستحصل عليه بالتجربة والمحسوب نظرياً وفق فرضية 1، 3 - عشوائي -2- عشوائي. هذا ولا يؤخذ في الطريقتين الفرق بين الموقع 1 والموقع 3، بالإضافة إلى أن الفرضية هذه موجهة نحو زيوت ودهون النبات ويؤخذ فيها الحموض الدهنية الرئيسية فقط.



الشكل 8.3: التحليل المناوع الفراغي بالإنزيمات لثلاثيات أسيل غليسيرول.

تحليل المناوع الفراغي: إذا استخدمنا الكيمياء الحيوية يمكننا التمييز بين مجموعات OH الأولية المؤسّرة، للغليسيرول ولذلك

يمكن تعيين الحموض الدهنية في المواقع 1، 2، 3. وإن التفاعلات التي تجري لإنحاز ذلك موجودة في الشكل 8.3، وفيها يتم أولاً حلمهة TG (I) في شروط متحكم بها بوجود إنزيم ليباز بنكرياسي لإعطاء ثنائي أسيل غليسيرول (قارن 1.1.7.3)، ويتبع ذلك فسفرة بوجود إنزيم ثنائي أسيل غليسيرول كيناز. وتتم عملية الفسفرة بصورة المناوعة الفراغية، حيث تتم فسفرة 1، 2- أو (S)- وليس 3، 2-ثنائي غليسيرول. ونتيجة لذلك يتحلمه المركب I إلى أحادي أسيل غليسيرول (III). وهكذا يتم حساب توزيع ثمالات الأسيل في المواقع 1، 2 و 3 من نتائج تحليل الحموض الدهنية للمركبات I و II و III. وكبدل عن الطريقة السابقة ينفذ تحليل المناوعة الفراغية كيميائياً، حيث يتم أولاً حلمهة TGs بوجود أثيل مغنيزيوم بروميد، ويعزل الناتج من ثنائيات أسيل غليسيرول وتحول مجموعاتها من OH إلى يورثان بإضافة مركب (S)-1-(1-نافتيل) أثيل أيزوسيانات. بعدها تفصل الـ sn-1,3 والمصاوغ الفراقي sn 1,2- و 2,3 ثنائي أسيل غليسيرول، وهي مشتقات اليورثان في خطوة لاحقة بجهاز HPLC. وهكذا يعطينا تحليل الحموض الدهنية لمركبات اليورثان توزيع ثمالات الأسيل في المواقع 1، 2، 3.

الجدول 16.3 نتائج التحليل المناوع الفراغي لبعض الدهون والزيوت^a

الدهن/الزيت	الموقع	16:0	18:0	18:1 (9)	18:2 (9,12)	18:3 (9,12,15)
القول السوداني	1	13.6	4.6	59.2	18.5	-
	2	1.6	0.3	58.5	38.6	-
	3	11.0	5.1	57.3	18.0	-
الصويا	1	13.8	5.9	22.9	48.4	9.1
	2	0.9	0.3	21.5	69.7	7.1
	3	13.1	5.6	28.0	45.2	8.4
عباد الشمس	1	10.6	3.3	16.6	69.5	-
	2	1.3	1.1	21.5	76.0	-
	3	9.7	9.2	27.6	53.5	-
الزيتون	1	15.2	2.9	68.6	11.0	-
	2	2.5	0.6	81.0	14.6	-
	3	19.6	5.2	62.6	9.4	-
النخيل	1	60.1	3.4	26.8	9.3	-
	2	13.3	0.2	67.9	17.5	-
	3	71.9	7.6	14.4	3.2	-
جوز الهند	1	34.0	50.4	12.3	1.3	-
	2	1.7	2.1	87.4	8.6	-
	3	36.5	52.8	8.6	0.4	-
بيض الدجاج	1	68.2	6.0	12.4	2.3	-
	2	4.8	0.3	60.8	31.3	-
	3	8.9	7.7	69.4	5.4	-

^a القيم معبر عنها مول % . لم توضع بقية الحموض الدهنية في الزيوت/ والدهون لهدف التبسيط.

يمكن بالطرق السابقة تحليل ثلاثي غليسيريد لوحدة أو مزيج منه، ويعرض الجدول 16.3 بعضاً من هذه النتائج، حيث يمكن الخروج بقواعد عامة لتوزيع الحموض الدهنية في الزيوت النباتية أو الدهون:

- تؤستر مجموعتي OH الأوليتين في الموقعين 1 و 3 في الغليسيرول أفضلياً بمحضر مشبع.
- يتوزع بالتساوي حمضي أولييك و لينولييك في جميع المواقع مع وجود بعض الاستثناءات كما في زبدة الكاكاو (قارن الجدول 16.3).

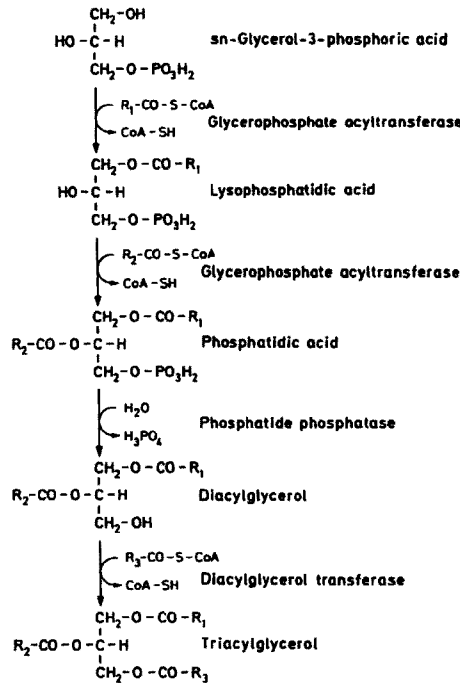
• بملاً الموقع الحر الباقي 2، بحمض لينولييك.

تدل النتائج المجمعة في الجدول 16.3 أنه لا توجد فروق كبيرة في ثملات الأسيل في الموقعين 1 و3 في الزيوت والدهون النباتية المنشأ مقارنة مع TGs حيوانية المنشأ (مثل بيض الدجاج). ولذلك يمكن القول إن فرضية 1-عشوائي-2-عشوائي تزودنا بنتائج متوافقة مع الكشوفات التجريبية.

تتأثر بشدة طراز الحموض الدهنية في دهون الحيوان بتركيب الحموض الدهنية في علائق الحيوان، وتصل إلى حالة ثابتة بعد 4-6 أشهر من استمرار التغذية على العليقة نفسها. ويوضح المثال في الجدول 16.3 إن بيض الدجاج في الموقعين 1 و3 في ثلاثيات الغليسيريدي ذات المنشأ الحيواني يظهر فيهما اختلافات أكبر بين تلك الموجودة في الزيوت والدهون نباتية المنشأ. وهذا ما يدعو إلى القول إن أي تكهن لنمط TG في دهون الحيوان يجب أن يحسب على أساس ثلاث برك منفصلة من الحموض الدهنية أي على أساس فرضية (1-عشوائي-2-عشوائي-3-عشوائي).

يقدم التوزيع النوعي للحموض الدهنية المشبعة في ثلاثي غليسيريدي للزيوت والدهون نباتية المنشأ الدليل على أنها زيوت استيرية.

تنتج استرات الزيوت بأسترة الغليسيرول مع حموض دهنية نقية يستحصل عليها من ثملات زيت الزيتون، وتتوزع في هذه الحالة مجموعات الأسيل المشبعة بالتساوي بين المواضع الثلاثة لجزء الغليسيرول، بينما تتصلب مجموعات الأسيل المشبعة في زيت الزيتون إلى الموقع 1 و3. وكبرهان على ذلك يعين مقدار 2-MG الذي يجوي حمض بالميتيك بعد حلمة ثلاثيات الغليسيريدي بإنزيم ليباز بنكرياسي، حيث تدل القيم فوق 2% على وجود غش زيت الزيتون بزيت استيري.



الشكل 9.3: الاصطناع الحيوي لثلاثي أسيل غليسيرول.

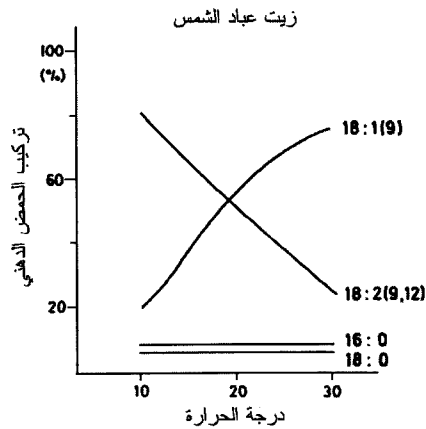
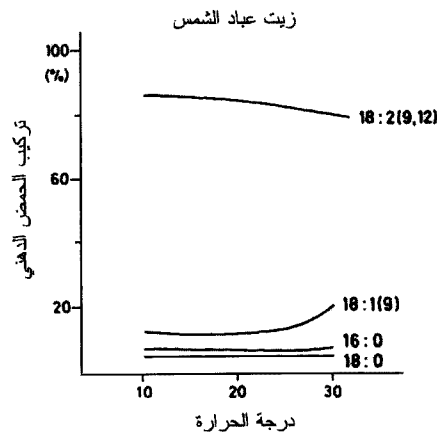
لا يُعطى التوزيع الموضعي النوعي لحمض بالميتيك صفة التفضيل لاستعمال الزيوت والدهون نباتية المنشأ في أغذية الرضع، لأن هذا الحمض يتحرر بالحلمة من الجهاز الهضمي. ومن المعروف أن حمض بالميتيك يشكل أملاحاً غير ذوابة مع أيونات

Ca²⁺ في الغذاء، مما قد يؤدي إلى نوبة صفراوية شديدة. يصل تركيز حمض بالميتيك في الحموض الدهنية لحليب الإنسان إلى 25%، ويوجد 70% منها مرتبطة بالموضع 2 من ثلاثيات الغليسيريد، وخلال التحلل الدهني يتكون 2-أحادي بالميتين الذي يمتص بسهولة.

5.1.3.3 الاصطناع الحيوي Biosynthesis

يصنع جزيء TG في خلايا دهن الثدييات والنباتات بدءاً من L-غليسيرول-3-فوسفات واسترات الحموض الدهنية مع CoA (الشكل 9.3). ويتم تزويد هذا المسار بـ L-غليسيرول-3-فوسفات عبر إرجاع ثنائي هيدروكسي فوسفات الأستون بـ NAD⁺-غليسيرول فوسفات ديهايدروجيناز. ويأتي ثنائي هيدروكسي فوسفات من مسار التحلل السكريات.

تحاط الأجسام الشحمية (جسيمات الزيت، والجسيمات الكروية) بغلاف وتتوضع في نسج التخزين. يعتمد تركيب TG للأصناف النباتية من الحموض الدهنية على البيئة، وخاصة الحرارة، وكقاعدة عامة، تنتج النباتات في المناخ البارد نسبة عالية من الحموض الدهنية غير المشبعة، وهذا ما يؤدي إلى الاحتفاظ بحركة TGs، وتلاحظ هذه القاعدة بوضوح في عباد الشمس (قارن مع الشكل 10.3)، في حين أن العنصر ضعيف الاستجابة لتغيرات درجات الحرارة.

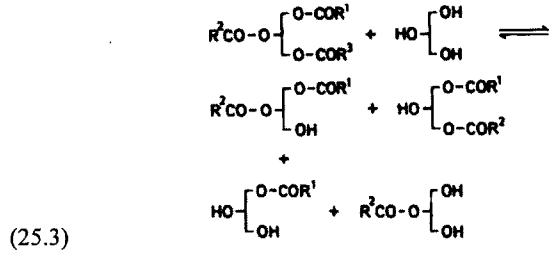


الشكل 10.3: تأثير المناخ (الحرارة) على تركيب الحموض الدهنية في ثلاثي أسيل غليسيرول.

2.3.3 أحادي وثنائي أسيل غليسيرول (MG, DG) (MG, DG) Mono- and Diacylglycerols

1.2.3.3 حدوثها وإنتاجها Occurrence, Production

توجد MG و DG في زيوت الطعام أو الدهون أو في الأغذية الخام بكميات قليلة. إلا أن مستوياتها تزداد بتأثير الخلطة خلال تخزين الطعام أو التصنيع، وتنتج صناعياً بتحليل غليسيرول الدهون، الذي يتم بالدرجة 200م بوجود وسيط قلوي.



وفي حالة التوازن (قارن مع المعادلة 25.3) يحتوي المزيج 40-60% MG، 45-35% DG، 5-15% TG، وتفصل MG بالتقطير تحت التفريغ الشديد، وتتفوق كمية (95-90) MG-1 على مقدار MG-2.

2.2.3.3 الخواص الفيزيائية Physical Properties

تبلور MG و DG بأشكال مختلفة (قارن تعدد الأشكال 2.1.3.3) وتزايد نقاط الانصهار لأستر فيه حمض معين وفق السلسلة التالية 1-MG < 1,3-DG < 2-MG < TG < 1,2-DG.

الشكل β	درجة الانصهار (م°)
Tripalmitin	65.5
1,3-Dipalmitin	72.5
1,2-Dipalmitin	64.0
1-Palmitin	77.0
2-Palmitin	68.5

تعمل MG و DG كعوامل خفض توتر سطحي حيث تتعدل خصائصها إلى حد أبعد بالاسترة مع حموض الخل، لاكتيك، فوماريك، تارتريك، سيتريك. وتقوم الأسترات الناتجة بدور عامل استحلاب في تصنيع الأغذية (قارن 1.3.15.8).

الجدول 17.3: تركيب الشحوم في أغذية متنوعة^a

الشحوم الكلية	التفاح القمح الصويا الحليب			
	3.6	23.0	1.5	0.088
Triacylglycerols	94	88	41	5
Mono-, and diacylglycerols	1.5		1	
Sterols	< 1		1	15
Sterol esters			1	2
Phospholipids	1.5	10	20	47
Glycolipids		1.5	29	17
Sulfolipids				1
الأخرى		0.54	7	15

^a عُبِّرَ عن الشحوم الكلية كنسبة مئوية. عُبِّرَ عن أجزاء الشحوم كنسبة مئوية من الشحوم الكلية.

4.3 الشحوم الفوسفورية والشحوم السكرية Phospho- and Glycolipids

1.4.3 أصنافها Classes

تكوّن الشحوم الفوسفورية والشحوم السكرية مع البروتينات كتل البناء للغلف البيولوجية. وهي بالتالي موجودة في جميع الأغذية النباتية والحيوانية. وأمثلتها موجودة في الجدول 17.3. وهي كمرکبات خافضة للتوتر السطحي، وتحتوي الشحوم الفوسفورية والشحوم السكرية على شقاً كارهاً للماء (ثمالة الأسيل، N-أسيل سفينكوزين) ومجموعة محبة للماء (حمض الفوسفور، الكربوهيدرات). ولذلك فهي قادرة على تشكيل بنية منتظمة (مذيلات، أو طبقات مستوية) في وسط مائي. توجد بنيات الطبقة المزوجة في جميع الغلف البيولوجية. ويعطي الجدول 18.3 أمثلة عن تركيب شحوم الغلف.

الجدول 18.3: حدود مشتقات الفوسفاتيديل

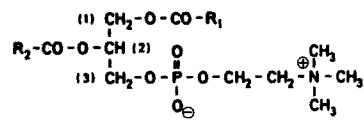
مشتقات فوسفاتيديل (ملغ/كغ) ^b				الشحوم المحتوية على الفوسفور ^a (غ/كغ)	الشحوم (غ/كغ)	الغذاء
PI	PE	PS	PC			
2	100	10	120	0.35	37.8	الحليب
3/4	5810	3/4	27.000	35.1	113	البيض
3/4	1970	690	4290	8.3	19	اللحم (القر)
3/4	1590	850	3320	6.6	62	اللحم (الفروج)
3/4	5030	1940	6410	19.4	155	سمك التونا
90	160	10	280	0.56	1.1	البطاطا
3/4	350	30	320	0.89	6.2	الرز
2500	4660	3/4	7980	17.8	183	فول الصويا

^a مشتقات فوسفاتيديل والشحوم الأخرى المحتوية على الفوسفور مثل بلاستولوجينات، سفينكومالينات.

^b تشير الاختصارات إلى المركبات الواردة في الصيغ 26.3 - 29.3.

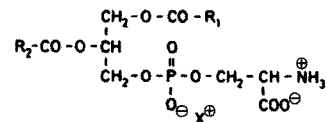
1.1.4.3 مشتقات الفوسفاتيديل Phosphatidyl Derivatives

تشتق الفوسفوغليسريدات التالية من حمض فوسفاتيديل، وفي فوسفاتيديل كولين أو ليسيتين (مجموعة فوسفات مؤسّرة مع OH- من الكولين PC).



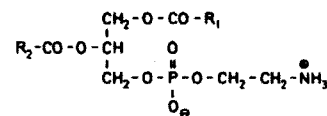
(26.3)

وفوسفاتيديل سيرين (مجموعة الفوسفات مؤسّرة مع مجموعة OH للحمض الأمين سييرين، PS)



(27.3)

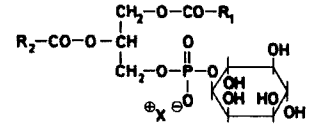
وفوسفاتيديل ايثانول أمين (مجموعة الفوسفات مؤسّرة مع الايثانول أمين، PE)



(28.3)

وفوسفاتيديل اينوسيتول (مجموعة الفوسفات مؤسّرة مع الاينوسيتول، PI)

(29.3)

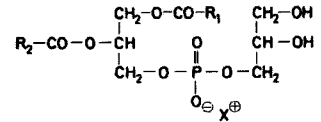


وقد عُرف سابقاً المزيج من فوسفاتيديل سيرين وفوسفاتيديل ايتانول امين باسم سيفالين.

يوضح الجدول 18.3 أمثلة عن الأغذية التي تحوي مشتقات فوسفاتيديل. وتعود الاختلافات في البيانات في الجدول 17.3 إلى مدى الثباتات البيولوجية.

وتتفكك ثمالة أسيل واحدة بالحلمهة (قارن 1.2.1.7.3) بإنزيم فوسفوليباز A، ومعطية مركبات ليزو المقابلة من حلمهة اللبستين أو الإيثانول أمين. هناك بعض من مشتقات الليزوي الطبيعية، كما في الحبوب. هناك فوسفاتيديل غليسيرول في النباتات الخضراء وبخاصة في صناعات اليخضور.

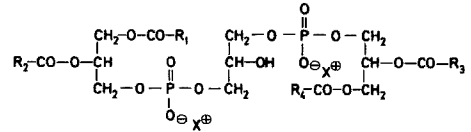
(30.3)



L-α-Phosphatidyl-D-glycerol

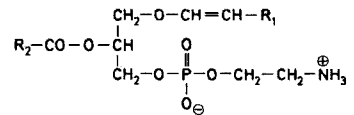
أول ما ميز مركب كارديوليبين في قلب البقر، وهو يوجد أيضاً كمكون صغير في شحوم النباتات الخضراء. وتركيبه الكيميائي ثنائي فوسفاتيديل غليسيرول.

(31.3) Diposphatidyl glycerol (cardiolipin)



ويحتل بلاسمالوجين مكاناً خاصاً في صف فوسفو غليسيريدات. وهي فوسفاتيدات يرتبط فيها الموقع 1 في الغليسيرول بالأهديد مستقيم السلسلة فيه 16 أو 18 ذرة كربون، وتأخذ هذه الرابطة نمط ايتول أثير مع رابطة مضاعفة في شكل هأيو مقرون. توجد بلاسما لوجينات من نوع O-1-(1-ألكينيل)-O-2-أسيل غليسيرو فوسفوليبيد بكميات بسيطة في النسيج العضلية الحيوانية وفي دهن الحليب. يسهل حلمهة الرابطة ايتول-أثير، حتى بحمض ضعيف، وهذا على خلاف الروابط من نوع O-1 ألكيل غليسيرول (قارن 2.6.3).

(32.3)



Plasmalogen

تتصف الشحوم الفوسفورية بأنها حساسة تجاه الأكسدة الذاتية لأنها تحوي فائضاً من حمض لينولينيك. والحموض الأخرى الموجودة عموماً هي البالميتيك.

والشحوم الفوسفورية ذوابة في كلوروفورم-ميثانول وشحيرة الذوبان في الأسيتون الخالي من الماء. تبلغ pKs لمجموعة الفوسفات بين 1-2. ويكون كل من فوسفاتيديل كولين وفوسفاتيديل ايثانول أمين على شكل أيونات مذبذبة في pH = 7.

يمكن حلمهة الفوسفوليبيدات على مراحل بهيدروكسيد البوتاسيوم الكحولي، فتحت الظروف الخفيفة تنفصل الحموض الدهنية فقط، وتتحرق القاعدة القلوية بوجود القلويات القوية. وإن الروابط الموجودة بين حمض الفوسفور والجليسرول وبين حمض الفوسفور والايونسيترول ثابتة تجاه القلوي، ولكنها تتحلمة بسرعة بالحموض. وجدت مشتقات الفوسفاتيديل مع ثلاثيات الجليسيريد والستيروولات في الجزء الشحمي من الشحوم البروتينية (قارن 1.5.3).

ليستين: يلعب الليستين دوراً معتداً كعامل خفض توتر سطحي عند إنتاج المستحلبات. ولذا يستخدم على نطاق تجاري "الليستين الخام" وبخاصة المستخلص من الصويا مع المعزول من صفار البيض. و"الليستين الخام" معقد من مزيج مكونات الشحوم مع الفوسفوتيدل كولين واثانول أمين وايونسيترول كمكوناته الرئيسية. (الجدول 19.3).

يوجد في الجدول 19.3 الشحوم الفوسفورية الرئيسية الموجودة في ليستين الصويا الخام، وغالباً ما يقوم المصنعون بفصل الليستين إلى جزء ذواب في الإيثانول وجزء غير ذواب في الإيثانول.

يتصف الليستين الصافي بأنه عامل استحلاب ماء في زيت وله HLB نحو 3 (قارن 3.2.15.5). وترتفع قيمة HLB إلى 8-11 عند حلمهة الليستين إلى ليزو فوسفاتيدل كولين، ويتشكل عامل استحلاب للزيت في الماء. تقع قيم HLB لليستينات التجارية ضمن مجال واسع لأنها مزيج معقدة من الشحوم. ويُعد الجزء غير ذواب في الإيثانول (الجدول 19.3) مناسب لتثبيت مستحلبات الماء في الزيت، بينما الجزء الذواب في الإيثانول مناسب لمستحلبات الزيت في الماء. ويلجأ لرفع قيم HLB إلى إنتاج "ليستينات مهدرلة" وذلك عبر إدخال مجموعات الهيدروكسيل إلى مجموعات الأسيل غير المشبعة بإضافة بيروكسيد الهيدروجين بوجود حمض لاكتيك، ستريك أو طرطريك.

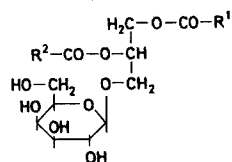
الجدول 19.3: تركيب جليسرول فوسفوليبيدات في الصويا (الليستين الخام) وفي الأجزاء الناتجة.

	الجزء غير الذواب في الايثانول	الجزء الذواب في الايثانول	الجزء غير الذواب في الايثانول
Phosphatidyl ethanolamine	13-17	16.3	13.3
Phosphatidyl choline	20-27	49	6.6
Phosphatidyl inositol	9	1	15.2

^a القيم بالوزن %

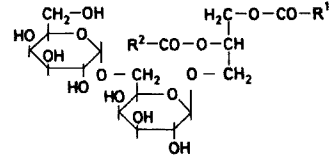
2.1.4.3 غليسيروغلايكوليبيدات (الشحوم الغليسيرية السكرية) Glyceroglycolipids

تتكون هذه الشحوم من 1,2-ثنائي أسيل جليسرول ينضم إليه أحادي أو ثنائي سكرين وبصورة أقل تواتراً سكرين ثلاثي أو رباعي، وكل السكريات تنضم إلى الموقع 3 في الجليسرول. ويوجد غالاكتوز كمكون سكري دائم في غليسيروليبيدات النباتية. تؤثر الشحوم الغليسيرية السكرية التي توجد في الحبوب في الخصائص الخبزية (قارن 5.2.15).



(33.3)

أحادي غالاكتوسيل ثنائي أسيل جليسرول (MGDG)



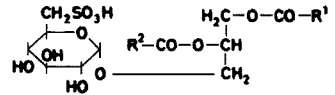
(34.3)

ثنائي غالاكتوسيل ثنائي أسيل غليسيرول (DGDG)

(1,2-diacyl-3-(α -D-galactopyranosyl-1,6- β -D-galactopyranosyl)-L-glycerol)

6-O-acyl-DGDG و 6-O-acyl-MGDG هي مكونات صغرى في الشحوم النباتية.

تعد شحوم سلفوغلبيسيروغلايكوليبيدات شديدة الذوبان في الماء لأنها تحوي جزءاً سكرياً مؤسراً بحمض الكبريت. والجزء السكري هو 6-سلفوشينوفوز. توجد شحوم السلفو في الكلوروبلاست ولكنها كشفت أيضاً في درنات البطاطا.



(35.3)

Sulfolipid (1,2-diacyl-(6-sulfo- α -D-chinosyl-1,3)-L-glycerol)

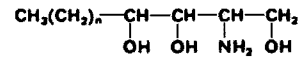
3.1.4.3 سفينكوليبيدات (شحوم سفينكو) Sphingolipids

تحتوي شحوم سفينكو على سفينكوزين، وهو كحول أميني له سلسلة طويلة غير مشبعة (*D-erythro*-1,3-dihydroxy-2-مشبعة amino-trans-4-octadecene) بدلاً من الغليسيرول.



(36.3)

توجد سفينكوليبيدات في النباتات كالقمح الذي يحوي فوتوسفينكوزين.

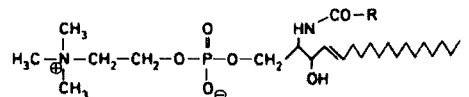


(37.3)

n: 13, 14, 15, 16

تتصل مجموعة الأمين في سفينكوليبيدات إلى حمض دهني وتشكل كربوكسي أميد، يسمى سيراميد أما مجموعة الهيدروكسيل الأولية فقد توستر مع حمض الفوسفور (سفينكو فوسفوليبيد: سيراميد - فوسفات - قاعدة) أو أن تتصل برابطة غليكوسيدية بسكر أحادي أو ثنائي أوليغوسكريد (سفينكو غلايكوليبيد: سيراميد - فوسفات - سكر_n). وفي المجموعة الثالثة من سفينكوليبيدات يتصل جزء السيراميد عبر ثمانية فوسفات إلى كتل بنوية من الكربوهيدرات. ويشار أيضاً إلى هذه المركبات باسم فوتوغلايكوليبيدات.

سفينكو فوسفوليبيدات. سفينكومالين هو أحد الأمثلة عن سفينكو فوسفوليبيدات. وهو أكثر سفينكوليبيدات انتشاراً حيث يوجد في المايلين (التنخاعين)، وهي المادة الدهنية في الغمد الذي يحيط بالألياف العصبية. وتركيب سفينكومالين هو كما في الصيغة.



(38.3)

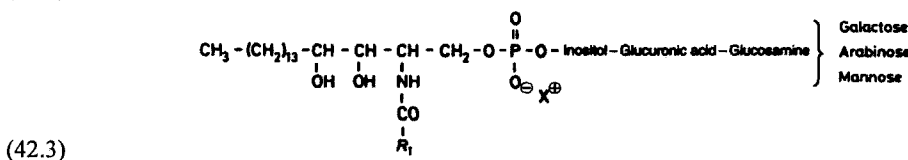
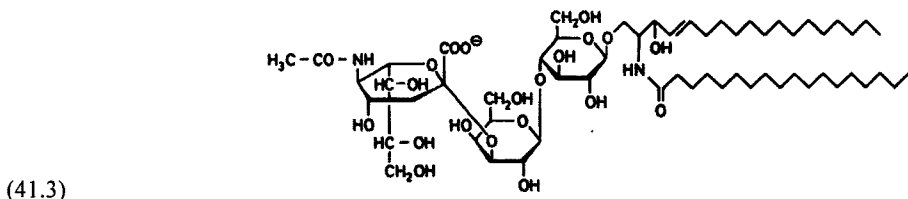
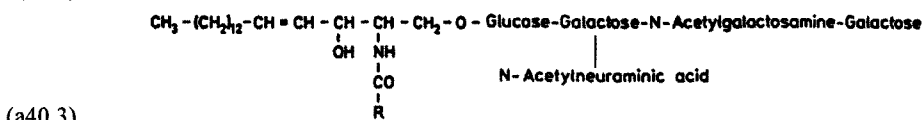
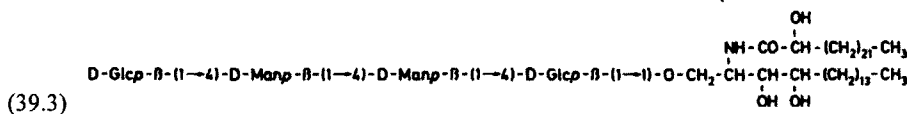
سفينكو غلايكوليبيدات. توجد هذه المركبات في النسيج الحيوانية، كالحليب وفي النباتات (خاصة الحبوب). ويُميز بين

نوعين من غلايكو سفينكو ليبيدات المعتدلة والحامضية اعتماداً على خصائص الكتلة البنوية من الكربوهيدرات. وتعود إلى هذه المجموعة السلفاتيدات والكانغوليوزيدات.

ومن الأمثلة على غلايكوسفينكو ليبيدات المعتدلة لاكتوسيل سيراميد في الحليب وسيراميد غلايكوسيدات في القمح، التي تحوي إضافة إلى الغلوكوز والمانوز حموضاً دهنية إما مشبعة (14:0-28:0) أو أحادية عدم الإشباع (16:1-26:1) أو 2-هيدروكسي أو 3,2-ثنائي هيدروكسي.

في المعادلة a40.3 صيغة سفينكو غلايكوليبيد من القمح. كانكوليوزيدات تحوي حمض سياليك (حمض N-أسيتيل-نورامينيك المعادلة b40.3). وقد ميز في الحليب مركب أحادي سيالوسيل لاكتوزيل-سيراميد (المعادلة 41.3).

فيتوسفينكوليبيدات (شحوم سفينكو النباتية) تملك هذه المركبات تركيباً معقداً وتعطي الحلمهة الكلية لها فيتوسفنغوسين، اينوسيتول، حمض الفوسفور، وسكريات أحادية مختلفة مثل (غلاكتوز، أرابيوز، مانوز غليكورامين وحمض غليكورونيك).



عزلت فايوسفينكوليبيدات من الصويا والبقول السوداني (قارن المعادلة 42.3).

2.4.3 التحليل

1.2.4.3 الاستخلاص، ونزع الجزء اللاشحمي Extraction, Removal of Nonlipids

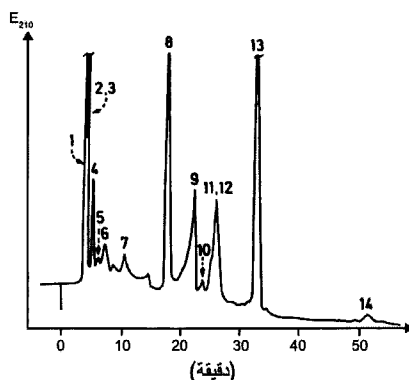
يعد المزيج المكون من الكلورفوم/ميثانول (2+1 v/v) مناسباً للاستخلاص الكمي للشحوم. وينصح بإضافة كمية صغيرة من BHA (قارن 2.2.3.7.3) لزيادة ثبات الشحوم تجاه الأكسدة الذاتية.

تنزع في مرحلة سابقة الشوائب اللاشحمية برجّ الخلاصات مع محاليل ملحبة خاصة في شروط ذات عناية فائقة. هناك الطريقة المحسنة يتم فيها تجنب تشكيل المستحلبات، تعتمد على كروماتوغرافيا العمودية مع استعمال هلام الدكستران.

2.2.4.3 فصل وتمييز أصناف المكونات Separation and Identification of Classes of Components

يمكن فصل الشحوم المعزولة والنقية إلى أصنافها باستخدام كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة ومذيبات مختلفة القطبية. يوضح الشكل 12.3 مثالاً عن فصل الشحوم المعتدلة والقطبية. ويعتمد تمييز الشحوم القطبية على استعمال كواشف يخ تتفاعل مع الجزء القطبي على الطبقة الرقيقة وكمثال يميز حمض الفوسفور بتفاعل أزرق - موليدنيم، والسكريات الأحادية بكاشف أورسينول FeCl₃، والكولين بواسطة يوديد الزموت (كاشف دراجيندورف)، والايثانول أمين والسيرين بتفاعل النينهادرين، والسفينكوزين بكاشف كلورين - بنزيدين.

ينصح عند وجود كمية كافية من الشحوم إجراء فصل أولي بعامل كروماتوغرافي يضم سيليكات المغنيزيوم (فلورسيل)، وحمض سيليسيك، وهلام دكستران كاره للماء، مبادل أيوني من السيلولوز مثل سيلولوز DEAE. يزداد الاهتمام باستخدام التحليل بجهاز HPLC لفصل الشحوم السكرية الفوسفورية ويمثل الشكل 11.3 برهاناً على إمكانية فصل "الليستين الخام" لفول الصويا.

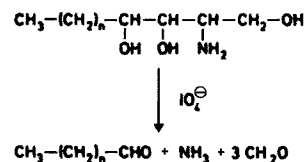


الشكل 11.3: تحليل "الليستين الخام" لفول الصويا بجهاز HPLC (بحسب Sotirhos et al., 1986). 1. ثلاثي أسيل غليسيرول، 2. حموض دهنية حرة، 3. فوسفاتيديل غليسيرول، 4. سيروبروسيدات، 5. فايوسفينكوزين، 6. ثنائي فوسفاتيديل غليسيرول، 7. ثنائي غالاكتوزيل ثنائي أسيل غليسيرول، 8. فوسفاتيديل إيثانول أمين، 9. فوسفاتيديل إينوسيتول، 10. ليزوفوسفاتيديل إيثانول أمين، 11. حمض فوسفاتيديك، 12. فوسفاتيديل سيرين، 13. فوسفاتيديل كولين، 14. ليزوفوسفاتيديل كولين.

3.2.4.3 تحليل مكونات الشحوم Analysis of Lipid Components

يتم تحديد تركيب الشحوم من الحموض الدهنية بعد معاملتها بالميثانول. ولإجراء التحليل الموضعي لثمالات الأسيل (الموقع 1، 2 في الغليسيرول) تُحلّمه بصورة انتقائية مشتقات الفوسفاتيديل بإنزيمات الفوسفوليپاز (قارن 1.2.1.7.3) وتحلل الحموض الدهنية المحررة بالكروماتوغرافيا الغازية.

يمكن تحليل قاعدة سفينكوزين بالكروماتوغرافيا الغازية بعد إجراء اشتقاق باستعمال ثلاثي ميثيل سيليل. وإن طول سلسلة الكربون الهامة في فيتو سفينكوزين يمكن تعيينها بتحليل الألدهيدات المحررة بعد شطر السلسلة بفوق اليودات.



(43.3)

ويمكن تحليل السكريات الأحادية في الشحوم السكرية بالكروماتوغرافيا الغازية. وذلك بإجراء حلمهة للشحوم بمحضر ثلاثي فلورو الخل وبعدها تحول السكريات الناتجة إلى مشتقات أستيلية لحمض غلايكورنيك تتريل. وباستخدام مشتقات السكر هذه يُسيطر المخطط الاستشرابي لغياب ظاهرة المصاوغ الكربونيلية للسكر (قارن 6.4.2.4).

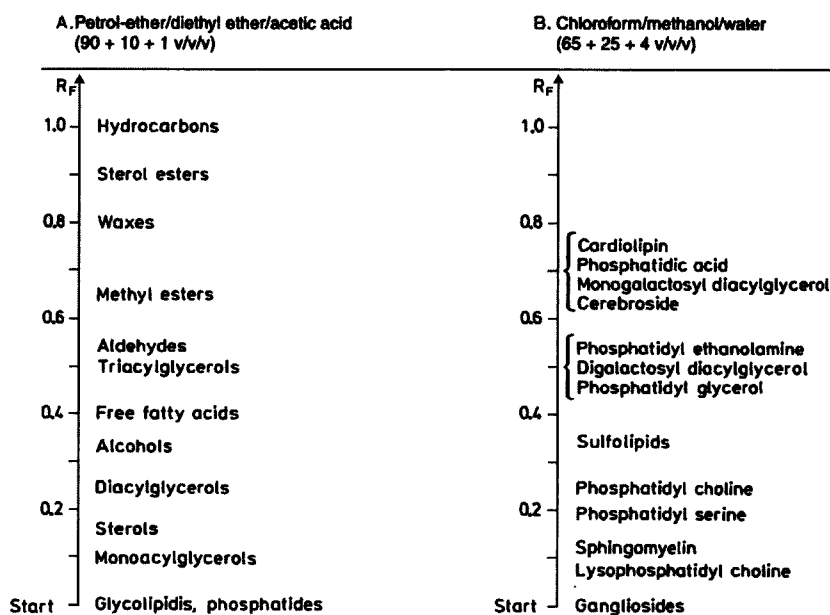
5.3 البروتينات الشحمية، الأغشية Lipoproteins, Membranes

1.5.3 البروتينات الشحمية Lipoproteins

1.1.5.3 التعريف Definition

البروتينات الشحمية هي كداسات، مكونة من البروتينات وشحوم قطبية وثلاثي أسيل غليسيرول، وذوابة في الماء، وتفصل إلى جزأين بروتين وشحم بطرق الاستخلاص عند استعمال مذيبات مناسبة. وهذا يدل على أن الروابط اللاتشاركية هي المسؤولة عن تشكيل البروتينات الشحمية. والتكدسات منها تثبت أولاً بالتداخلات الكاره للماء بين الجانب اللاقطبي من سلاسل مناطق كارهه للماء في البروتينات وثمانات الأسيل العائدة للشحوم. بالإضافة إلى ذلك، تساهم القوى الأيونية بين ثمالات الحموض الأمينية المشحونة والشحنات السلي تحملها الفوسفوتيدات. وتلعب الروابط الهيدروجينية، وهي هامة لثبات البنية الثانوية في البروتينات، دوراً صغيراً في ربط الشحوم لأن مشتقات الفوسفاتيديل تملك بضع مواقع فقط متاحة للارتباط. إلا أن الروابط الهيدروجينية يمكن أن توجد بشمول أكبر بين البروتينات والشحوم السكرية، ومثل هذه الشحوم لم يعثر عليها كمكونات للبروتينات الشحمية، وإنما هي كتل بنيوية للأغشية البيولوجية. ويعد وجودها في القمح استثناءً، حيث تقوم بمسؤولية ثبات الغلوتين في العجينة، وهنا يتكون معقد الليوبروتين من بولامين وغلوتين متصلين إلى شحوم سكرية بروابط هيدروجينية وقوى كاره للماء. وهكذا تجمع بروتينات شحمية مع بعضها بروابط لا تشاركية فقط.

مذيبات التظهير

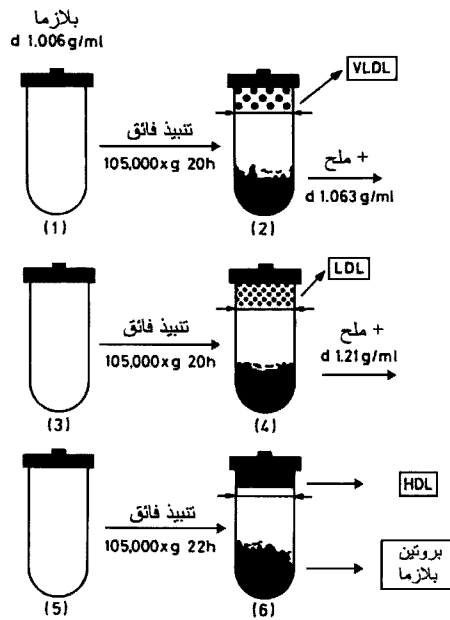


الشكل 12.3: فصل أصناف الشحوم بكروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة باستعمال هلام السيليكا كمتز. قيم R_F لنظامي المذيب.

2.1.5.3 التصنيف Classification

توجد البروتينات الشحمية كجسيمات كروية في الوسط المائي. ويتم انحلالها من مصادرها البيولوجية بالمحاليل الواقية الدائرية ذات القوة الأيونية العالية، وذلك عبر تغير pH أو بالمنظفات في الأوساط المعزولة. وتستعمل المنظفات، وهو أسلوب أكثر حسماً، في استرجاع البروتينات الشحمية من الأغشية.

يمكن تمييز البروتينات الشحمية بالطرد المركزي الفائق، لأن الشحوم أقل كثافة (0.88-0.9 غ/مل) من البروتينات (-1.35 1.3 غ/مل)، والفصل بين مكوناتها ممكن للاختلافات في نسب الشحوم إلى البروتينات ضمن معقد البروتينات الشحمية. درست بالتفصيل البروتينات الشحمية بلاسما الدم، وفصلت إلى ثلاثة أجزاء تختلف عن بعضها بالكثافة باستعمال الطرد المركزي المرحلي لمحاليل من NaCl (الشكل 13.3). وهذه الأجزاء هي: ليوبروتين قليلة الكثافة جداً (VLDL، الكثافة أقل من 1.006 غ/مل)، "بروتينات شحمية مرتفعة الكثافة" (HDL، الكثافة 1.21 غ/مل)، وهي كلها تطفو، وتبقى الثغالة التي تحوي بروتينات البلاسما. يمكن لاحقاً فصل جزء VLDL بالرحلان الكهربائي إلى كيلومكرونات (وهي أخف الليوبروتينات وكثافتها أقل من 1.000 غ/مل) وسليفي- β ليوبروتين. تتحرك البروتينات الشحمية في جزء LDL ضمن الرحلان الكهربائي بسرعة مقاربة إلى β -غلوبولين بلاسما الدم. ولذلك أشير إلى جزء LDL بكلمة β -ليوبروتين. وتسمية مضاهئة (مشابهة) لـ α -ليوبروتين أطلقت على جزء HDL.



الشكل 13.3: تجزئة بروتينات البلاسما بالطرد المركزي الفائق التحضيري طريقة (UC) (بحسب Seidel، 1971).

إن الكيلومكرونات هي دقائق صغيرة يتراوح قطرها بين 1000-10,000 Å، مكونة من ثلاثي أسيل غليسيرول مثبت بوسط مائي بوساطة بناء يشبه الغشاء مكون من البروتين، والفوسفاتيدات والكلولستيرول. يقوم دور كيلو مكرونات في الدم على نقل ثلاثي أسيل غليسيرول إلى مختلف الأعضاء، وبشكل مفضل من الأمعاء إلى النسيج الدهنية والكبد، ولكريات دهن الحليب (قارن 3.2.1.10). بنية مشابهة لتلك الموجودة في كيلومكرونات. يوضح الجدول 20.3 تركيب بعض ليوبروتينات. يمكن تشخيص أمراض معدية تتعلق باستقلاب الدهون (فرط شحميات الدم) بمعرفة محتويات وتركيب أجزاء ليوبروتينات البلاسما.

دلت دراسات المجهر الالكتروني أن كريات دهن الحليب يتصل بغشائها دقائق صغيرة، فصلت عنها بالمنظفات وميزت على أنها LDL (فارن الجدول 20.3).

الجدول 20.3: تركيب البروتينات الشحمية النمطية

المصدر	البروتينات الشحمية	وزن الجسميم (kdal)	البروتين (%)	غليسر وفوسفو ليبيد (%)	كوليستيرول	
					الحر (%)	المؤستر (%)
مصل دم الإنسان	Chylomicron	10^9-10^{10}	1-2	4	2.5-3	3-4
	Pre- β -lipoprotein	$5-100 \cdot 10^6$	8.3	19.2	7.4	11.1
	LDL (β -lipoprotein)	$2.3 \cdot 10^6$	22.7	27.9	8.5	28.8
	HDL (α -lipoprotein)	$1-4 \cdot 10^5$	58.1	24.7	2.9	9.2
صفار بيض الدجاج	β -Lipopitellin	$4 \cdot 10^5$	78	12	0.9	0.1
الدجاج	LDL	$2-10 \cdot 10^6$	18	22	3.5	0.2
حليب البقر	LDL	$3.9 \cdot 10^6$	12.9	52	0	0

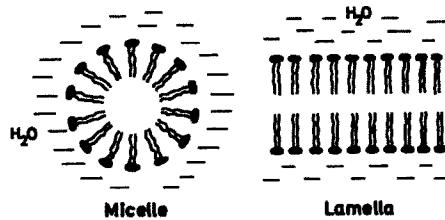
2.5.3 اكتناف الشحوم في تشكيل الأغشية البيولوجية

Involvement of Lipids in the Formation of Biological Membranes

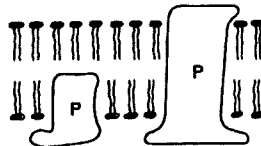
تشكل الأغشية التي تتجاوز الخلايا وكثير من الأجزاء تحت الخلوية من كتلتين بنيويتين رئيسيتين: البروتين والشحوم (فوسفوليبيدات وكوليسترول). تنعكس الاختلافات في بنية الغشاء ووظيفته في الاختلافات في تركيب بروتينات الغشاء والشحوم (انظر المثال في الجدول 18.3)

يصعب إجراء دراسات على بنية الغشاء لأن طرق العزل والتنقية تغير بعمق تنظيم ووظيفة الغشاء.

هناك نموذج للأغشية جاهز التشكيل، والقوى الأساسية في تشكيل الأغشية هي التأثيرات الكاره للماء بين ذيل أسيل الفوسفوليبيدات، الذي يعطى الترتيب لطبقة ثنائية. يضاف إلى ذلك أن الخاصية تقابل الزمر (لها زمر أليفة وأخرى نافرة من الماء) لجزيئات شحوم الغشاء تجعل من تشكيل الغشاء عملية تلقائية. وإن ثملات الأسيل تُحتجز وتوجه نحو الجزء اللاقطبي الداخلي للطبقة المضاعفة، في حين توجه مجموعات الرأس القطبية المحبة للماء نحو الطور المائي الخارجي. تشكل المذيلات الكروية ترتيباً بنوياً آخر في الوسط المائي يلائم الأذيال الأسيلية الكارهة للماء والمجموعات القطبية المحبة للماء، حيث تحتجز في الداخل الأذيال الهيدروكربونية في حين تبقى المجموعات القطبية على سطح الكرة، ولا يوجد في هذا الترتيب البنوي طبقة مضاعفة.



الشكل 14.3: ترتيب ليبيدات الأسيل القطبية في الوسط المائي. ∞ ذبول الليبيدات القطبية، ≈ ذبول الليبيدات الكارهة للماء.



الشكل 15.3: طراز فسيفسائي مائع للغلاف الخلوي البيولوجي. البروتين (P) ليس ثابتاً ولكنه يتحرك في طور فوسفوليبيد.

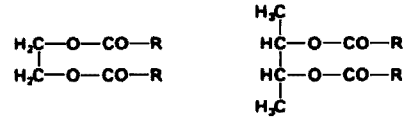
إن البنية المفضلة لمعظم فوسفو وغلايكوليبيدات في الماء هو الترتيب ثنائي الجزئي بدلاً من المذيلة. وهناك نموذجان لهذا الترتيب ثنائي الجزئي. الأول هو حويصلة شحمية تعرف باسم الجسم الشحمي (Liposome)، كُتبتُها هو حيز مائي محاط بطبقة مضاعفة شحمية، والنموذج الثاني هو مستوى من طبقة غشاء مضاعفة. وهذه البنية الأخيرة ونموذج المذيلات موجودة في الشكل 14.3. توجد البروتينات الكروية، وهي تحوي غالباً الإنزيمات، في أغشية الخلايا الحيوانية مغروزة في الطبقة الجزئية المضاعفة. ويعرف بعض منها بروتينات الغشاء المتكاملة تبرز من طرفي الغشاء (نموذج السائل الفسيفسائي، الشكل 15.3). ولو أن البروتينات المتكاملة تتفاعل بشدة مع الأذيال الأسيلية الكاره للماء لشحوم الغشاء لكنها تبقى مع ذلك متحركة داخل شحوم الغشاء.

6.3 شحوم ديول، الكحولات العليا، الشموع والكوتين

Diol Lipids, Higher Alcohols, Waxes and Cutin

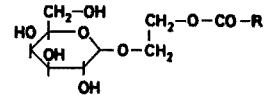
1.6.3 شحوم ديول Diol Lipids

شحوم الديول التي توجد في النسيج النباتية والحيوانية هي مكونات شحمية صغرى. تشكل نحو 1% من كمية الغليسيرول. والاستثناء من ذلك نجوم البحر، قناديل البحر والرخويات، التي تحوي شحومها في فصل الصيف 25-40% شحوم ديول. وتنقص هذه النسبة بشدة في الخريف والشتاء. وقد مُميزَ في جزء شحوم ديول شحوم معتدلة وقطبية تشتق من ايثلين غلايكول، بروبان (2,1 و 3,1)-ديول، وبوتان (3,1، 4,1، 3,2)-ديول، وعزل بعضها من زيت الذرة ولها الصيغ البنوية الآتية.



(44.3)

يتمُّ في شحوم غلايكو ديول استرت مجموعة واحدة من هيدروكسيل ايثلين ديول بجمض دهني. وقد ميزت شحوم ديول لها بنيت شبيهة لمركبات فوسفاتيديل كولين أو بلاسمالوجين.



(45.3)

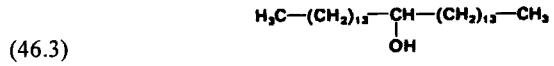
2.6.3 الكحولات العليا ومشتقاتها Higher Alcohols and Derivatives

1.2.6.3 الشموع Waxes

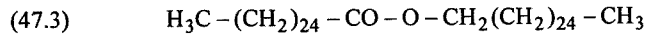
توجد الكحولات العليا في النسيج النباتية والحيوانية أما حرة أو مرتبطة. الكحولات العليا الحرة وفيرة في زيت السمك ومنها:

$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{OH}$	كحول سيتيل
$\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{OH}$	كحول ستاريك
$\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{OH}$	كحول أوليل

وتعد الشموع مشتقات مهمة للكحولات العليا، وتضم كحولات عليا مؤسترة بجموض دهنية طويلة السلسلة. توجد الشموع النباتية عادة على الأوراق أو البذور. تحوي شمع أوراق الملفوف على كحول أولي C_{12} وكحولات C_{18} - C_{28} مؤسترة بجمض بالميتيك والحموض الأخرى. والمكون السائد ستريل وسيريل كحول ($\text{C}_{26}\text{H}_{53}\text{OH}$). ويوجد بالإضافة إلى الكحولات الأولية استرات كحولات ثانوية، مثل استرات نوناكوزان-15-ol.



تقوم الشموع على سطوح الأوراق والسيقان والبذور بحمايتها من التجفاف والإصابة بالأحياء الدقيقة. تزال الشموع مع الزيوت بالاستخلاص بالمذيبات للبذور غير المقشورة. تذوب الشموع في الزيوت في درجات حرارة مرتفعة ولكنها تتبلور في درجة حرارة الغرفة مما يسبب حدوث عكر غير مرغوب في الزيوت. يزال من قشور عباد الشمس خلال استخلاص الزيت سيريل سيرووات (كحول سيريل مؤستر بمحمض سيروتيك $\text{C}_{25}\text{H}_{51}\text{COOH}$).

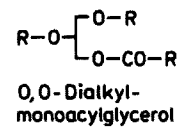
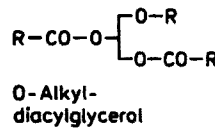
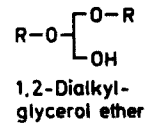
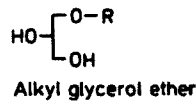


يزال من قشور البذور أثناء استخلاص زيت عباد الشمس. وتزال الشموع أثناء خطوة التنقية والتشبية عند إنتاج الزيت الصافي للأكل.

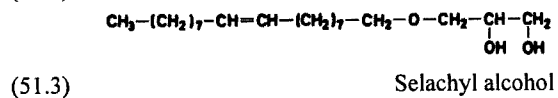
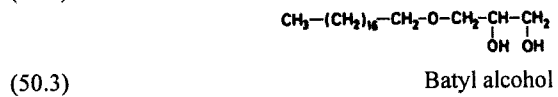
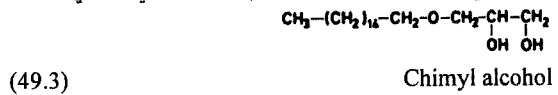
تدخل الشموع كأحد المكونات في الكتلة المستعملة لتغطية سطح الفاكهة لحمايتها من التجفاف. توجد الشموع في زيوت السمك، وبخاصة في نطف الحوت وزيت رأس الحوت التسي تحوي "مستودع" من شمع العنبرية (مادة شمعية ضاربة إلى البياض تستخرج من زيت رأس الحوت).

2.2.6.3 شحوم الألكوكسي Alkoxy Lipids

تشكل الكحولات العليا 16:0، 18:0 و 18:1 أحادي وثنائي أثير مع الغليسيرول. ومثل هذه الشحوم الألكوكسي واسعة الانتشار ولكن بكميات صغيرة في الثدييات وحيوانات البحر. تعطى الصبغ الموجودة في 48.3 البنسى الكيميائية لها. ويتم عادة توضيح بنية الشحوم الأثيرية بإجراء تشطر بواسطة HI المركز في درجات حرارة مرتفعة.



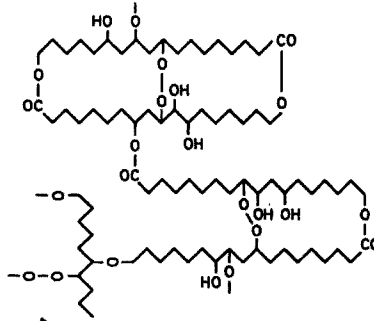
وفيما يلي أسماء عامة لبعض شحوم الألكوكسي التي لا تحوي أسيل، المعروفة أيضاً باسم (O-1-ألكيل غليسيرول).



3.6.3 الكوتين Cutin

تُحمى خلايا البشرة النباتية بجليدة شمعية أو فليينية، يضاف إليها في معظم النباتات طبقة أخرى من شموع جليدية ترسب فوق طبقة الجليدة الشمعية الأولى. تتكون طبقة الجليدة الشمعية من الجليدين، وهو معقد بولي استر عالي الوزن الجزيئي، ذواب في القلوي، وتتكون وحدات بنائه من هيدروكسي الحموض الدهنية، التي لها صيغة بنوية مشابهة للمركبات الواردة في

1.4.2.7.3 كما يعطي الشكل 16.3. البناء الكيميائي الافتراضي لقطعة من الكوتين.



الشكل 16.3: بنية قطعة من الكوتين.

7.3 تغيرات شحوم الأسيل في الغذاء Changes in Acyl Lipids of Food

1.7.3 الحلمة الإنزيمية Enzymatic Hydrolysis

هناك إنزيمات هيدرولاز التي تقوم بشطر شحوم الأسيل في الأغذية والأحياء الدقيقة. يؤثر تحرير الحموض الدهنية قصيرة السلسلة (C_{14}) مباشرة في نكهة الأغذية، كما في حلمة دهن الحليب. تحلل الدهون في الحليب الطازج غير مرغوب لتحرر حموض دهنية $C_{12}-C_4$ (قارن الجدول 3.3-5.3 لقيم عتبة النكهة) مسؤولة عن العيب الناتج من النكهة الرنخة. بينما نجد أن تحلل الدهون الذي يحدث خلال انضاج الجبن عملية مرغوبة لأن الحموض الدهنية قصيرة السلسلة تدخل في تكوين النكهات الخاصة بالجبن. وبصورة مشابهة تعطي حلمة ضئيلة لدهن الحليب فائدة في إنتاج الشوكولاته.

يؤثر تحرر حمض لينولييك و لينولينيك بالحلمة ووجودهما بصورة مستحلب في النكهة حتى لو كانا في تراكيز منخفضة. فهما يسببان إحساساً مرّاً - محرقاً (قارن الجدول 9.3). بالإضافة إلى ما سبق فإنهما يتفككان بالأكسدة الذاتية (1.2.7.3) أو بالأكسدة الإنزيمية (2.2.7.3) إلى مركبات ذات رائحة شديدة. وتحدث في الفاكهة والخضار الأكسدة الإنزيمية مترافقة مع حدوث تحلل الدهون، وبمعدل سرعة عالية، وبخاصة عند تقطيع النسيج أو تجنيسها (يوجد في الجدول 21.3 مثال عن التحلل الدهني السريع). وفي الواقع لا يمكن تجنب الحلمة الإنزيمية لمقدار صغير من شحوم الأسيل الموجودة أثناء تفتيت البذور الزيتية. هذا يؤدي إلى تحرير الحموض الدهنية عالية السلسلة إلى تشجيع حدوث الرغاوي، لذلك تزال خلال تكرير الزيت (قارن 1.4.14).

تعود الإنزيمات ذات النشاط المحلّم للدهون إلى مجموعة من الإنزيمات تسمى كربوكسيل - استر هيدرلاز (قارن 6.2.2).

الجدول 21.3: حدوث الحلمة الدهنية خلال تجنيس درنات البطاطا

شحوم الأسيل ميكرومول/غ ^a	الحموض الدهنية الحرة ميكرومول/غ	
2.34	0.70	البطاطا
2.04	1.40	جناسة ^b
1.72	1.75	جناسة ^b ، وضعت لمدة 15 دقائق في 0°م
0.54	2.90	جناسة، وضعت لمدة 10 دقائق في 25°م

^a نسيج بطاطا طازج

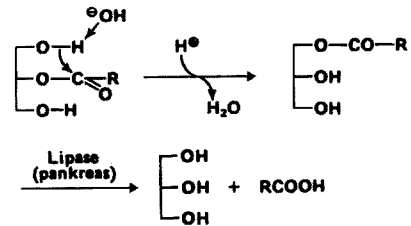
^b شرائح بطاطا جنست لمدة 30 ثانية في الدرجة 0°م.

1.1.7.3 هيدرولازات ثلاثي أسيل غليسيرول (الليبازات) (Triacylglycerol Hydrolases (Lipases)

تحلمه الليبازات (قارن 6.2.2) أسيل الشحوم فقط وهي فعالة على السطح الفاصل بين زيت وماء. تختلف الليبازات عن إنزيمات الاستريز لأن الأخيرة تشطر الاسترات الذوابة في الماء فقط مثل ثلاثي أسيل غليسيرول.

ثم كشف نشاط الليباز في الحليب، البذور الزيتية (فول الصويا، الفول السوداني) الحبوب (الشوفان، القمح) الفاكهة والخضار وفي الجهاز الهضمي للإنسان. وتقوم أحياء دقيقة متعددة بإطلاق إنزيمات من نمط الليباز إلى الوسط الذي تنمو فيه.

يقوم التمييز التخصصي النوعي لليباز على عدد من الصفات موجودة في الجدول 22.3. وأكثر ما درست ليباز الخنزير التي تفرزها البنكرياس، فوزنها المولي $Mr = 48,000$. ويشطر الإنزيم الأنواع الآتية من أسيل غليسيرول وفق ترتيب تنازلي لسرعة الحلمة. أحادي أسيل >> ثنائي أسيل > ثلاثي أسيل. يوضح الجدول 22.3 أن ليباز البنكرياس يتفاعل مع ثمالات الأسيل في الموقع 1 و3. لا تشطر ثمالة الأسيل الثالثة لثلاثي أسيل غليسيرول (المعادلة 52.3) إلا بعد هجرة الأسيل التي تحتاج إلى زمن حضان طويل.



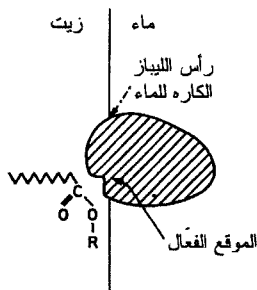
الجدول 22.3: أمثلة عن التخصص النوعي لإنزيمات الليباز.

شكل الليباز	التخصص النوعي
	تخصص الركيزة
الجرذان (النسيج الدهني)	مونو أسيل غليسيريدات
<i>Penicillium comembertii</i>	أحادي وثنائي أسيل غليسيريدات
<i>Penicillium sp</i>	ثلاثي أسيل غليسيريدات
	تخصص الموقع
<i>Aspergillus niger</i> الحليب، البنكرياس	3-1-انتقاء الموقع
<i>Candida antarctica</i>	2-sn-انتقاء الموقع
<i>Aspergillus flavus</i> الشوفان، الخروع	لا يوجد تخصص للموقع
	تخصص ثمالة الأسيل
<i>Penicillium roqueforti</i>	الحموض الدهنية قصيرة السلسلة
<i>Geotrichum candidum</i>	مقرون-9-حموض دهنية غير مشبعة
<i>Botrytis cinerea</i>	حموض دهنية طويلة السلسلة
	تخصص فراغي ^a
<i>Pseudomonas neruginosa</i>	sn-1
الأرنب (الجهاز الهضمي)	sn-3

^a تمييز الليبازات بين الموقع sn-1 والموقع sn-3 في TGs.

كلما صغر حجم قطيرات الزيت، زاد حجم السطح البيني لمستحلب زيت/ماء، وزادت معه فعالية إنزيم ليباز. يجب عدم تجاهل هذه العلاقة عند تحضير مستحلبات الركيزة لقياس نشاط الإنزيم.

اقترح نموذج لإنزيم ليباز بنكرياس ليعبر عن نشاط الإنزيم على السطح البيئي لمستحلب زيت/ماء (الشكل 17.3)، حيث يرتبط رأس الليباز الكاره للماء إلى قطرة الزيت عبر تآثرات كارهة للماء، في حين أن الموقع الفعال في الإنزيم يتراصف ويرتبط مع جزيء الركيزة. يشبه الموقع الفعال لهذا الإنزيم ذلك الموجود في إنزيم سيرين بروتيناز. ويتم شطر الرابطة الاسترية عبر اكتشاف ثمالات سيرين، هيسثيدين واسبارتيك في الإنزيم بألية مشابهة لما يحدث في كيموتريبسين (قارن 5.2.4.2). أما التباين بين الليباز البنكرياسي وبروتيناز السيرين فهو يكمن أيضاً في الموقع الفعال؛ ففي الليباز ثمالة سيرين في الموقع الفعال تعطي الصفة الكارهة للماء عند الاتصال مع الركيزة الشحمية وتؤدي إلى اصطفاف الإنزيم مع موقعه الفعال.



الشكل 17.3: نموذج افتراضي لعمل ليباز بنكرياسي على السطح البيئي لمستحلب زيت/ماء.

تُسرع أيونات الكالسيوم التفاعلات التي يحفزها الليباز لارتباط الكالسيوم بالحموض الدهنية المنطلقة وترسبها على هيئة أملاح الكالسيوم غير ذوابة.

تتقارب خواص ليباز الحليب تماماً مع خصائص الليباز البنكرياسي.

يغلب على ليبازات الأحياء الدقيقة صفة الثبات الحراري الشديد، ويلاحظ ذلك من المثال الوارد عن ليباز الزائفة المتألقة *Pseudomonas fluorescense* في الجدول 23.3، ومثل هذه الليبازات لا يتعطل نشاطها بالبسترة أو المعالجة الحرارية الفائقة ولا في عمليات التحفيف، أي إنتاج الحليب المجفف. ولذلك تكون هذه الليبازات سبباً في تناقص جودة هذه المنتجات خلال التخزين.

وقد تم تحري نشاط ليباز من منشأ ميكروبي تقوم بحلمهة الحموض الدهنية عندما تملك فقط رابطة مضاعفة في وضعية مقرون في الموقع 9 (الجدول 22.3). ولذا يمكن استعمالها لتوضيح بنية ثلاثي أسيل غليسيرول. ووضَّح استعمال الليبازات في تصنيع الأغذية في الفقرة 14.2.2.7.2.

الجدول 23.3: التعطيل الحراري لإنزيم الليباز من الزائفة المتألقة *Pseudomonas fluorescense* المذاب في حليب مقشود.

درجة الحرارة المئوية	قيمة D (دقيقة) ^a
100	23.5
120	7.3
140	2.0
160	0.7

^a الزمن اللازم لخفض 90% من النشاط الإنزيمي (قارن 1.4.5.2).

يقاس نشاط الليباز بطريقة حساسة جداً باستخدام ركيزة مفلورة ملونة، مثل استرات 4- ميثيل أمبيليفيريل الحمض الدهني. لا يمكن التنبؤ بمدى ثبات الأغذية المخزنة استناداً إلى قياسات التحلل الدهني فقط. تعطي أهمية خاصة وأساسية إلى التخصص النوعي لركيزة الليبازات، التي تتسع للاختلافات فيها، كما بينها الجدول 22.3، لتأثيرها في جودة النكهة.

ولذا يزداد تركيز أفراد الحموض الدهنية بكميات مختلفة، حتى لو كان نشاط الليباز مقاساً مع وجود ركيزة معيارية، ونضيف أن نكهة وطعم قيم عتبة الحموض الدهنية تختلف بشدة، كما هي واضحة في الجداول 3.3-5.3، مما يدعو إلى القول إن تأثير الليباز على النكهة متغاير جداً. وعلى ما تقدم لا يمكن التنبؤ مباشرة من قياسات نشاط الليباز بالزمن الذي تغدو فيه مسحة الزنج واضحة ويمكن الحصول على معلومات دقيقة عن التغيرات التي يتوقع حدوثها بتعيين الحموض الدهنية بالكروماتوغرافيا الغازية. يوضح الجدول 24.3 تغيرات تراكيز الحموض الدهنية الحرة في زبدة القشدة الحلوة مع ما يرافقها من نكهة زنج.

الجدول 24.3 الحموض الدهنية الحرة في عينات زبدة متفاوتة الجودة (قشدة حلوة).

الزبدة					الحمض الدهني
E	D	C	B	A (ملغ/كغ)	
119	78	38	5	0	4:0
46	25	28	4	0	6:0
86	51	51	22	8	8:0
229	136	104	58	38	10:0
231	137	142	59	78	12:0
477	170	283	152	19.3	14:0
5.4	4.6	3.0	2.8	2.3	النكهة ^a

^a التصنيف: 2= غير زنج، 3 = قليل الزنج، 4 = زنج، 5 = شديد الزنج.

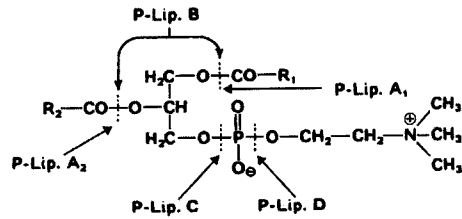
2.1.7.3 هيدرولازات الشحوم القطبية Polar-Lipid Hydrolases

يشار إلى هذه الإنزيمات بأسماء فوسفوليبيازات، ليزوفوسفوليبيازات أو غلايكوليبيدهيدرولازات، اعتماداً على نوع الركيزة.

1.2.1.7.3 فوسفوليبيازات Phospholipases

فوسفوليبياز A₁. يوجد هذا الإنزيم مع فوسفوليبياز A₂ في كثير من الثدييات والبكتريا. ويقوم بشرط نوعي للروابط الاسترية sn-1 لثنائي أسيل فوسفاتيديلات (المعادلة 53.3).

فوسفوليبياز A₂. إنزيمات لها خاصية نوعية بالموقع sn-2، وعزلت من سم الحية والنحل، شديدة الثبات، تنشط بأيونات Ca²⁺، وتعد من ضمن أصغر جزيئات الإنزيمات (وزنها الجزيئي نحو 14000).

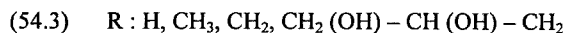
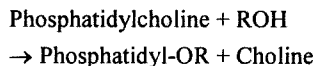


(53.3) P-Lip.: Phospholipase

فوسفوليبياز B. إن وجود هذا الإنزيم، الذي يحملها مجموعتي الأسيل في ثنائي أسيل فوسفاتيديلات في خطوة واحدة، هو محل اختلاف، يضاف إلى ذلك أنه لم يعزل في شكل نقي خلاف إنزيمات من النموذج A₁، A₂، C وD التي عزلت نقية. ويوجد هذا الإنزيم، فوسفوليبياز B، بوفرة في الشعر المنبت. ولكن يظهر أن الصفة النوعية β فيه ذات نشاط ثانوي لأنه يحملها ثمانية الأسيل في ليزولسييتين بسرعة أكبر من السرعة التي يعمل عليها على حلمة ثمانية الأسيل في ليسييتين.

فوسفوليبياز C. يقوم بحلمة الليسييتين إلى 1,2-ثنائي أسيل غليسيريدي وفوسفاريل كولين. وجد الإنزيم في سم الحية والبكتريا.

فوسفوليبيز D. يشطر هذا الإنزيم مجموعة الكولين بوجود الماء أو بوجود كحول، مثل الميتانول، وإيثانول أو غليسيرول، معطياً حمض فوسفاتيديل حرراً أو مؤسجراً، مثال:



لا يستطيع فوسفوليبيز D شطر فوسفاتيديل اينوسيتول، وقد وجد في الحبوب كالقمح والشيلم وفي البقول، وقد عزل ونقي من الفول السوداني.

ليزوفوسفوليبيزات. تقوم هذه الإنزيمات فقط بحلقة ليزوفوسفوتيدات، وهي منتشرة في النسيج الحيوانية والبكتريا. منها إنزيمات تفضل شطر 1-أسيل فوسفاتيدات وأخرى تفضل 2-أسيل فوسفاتيدات، ونوع ثالث لا يفرق أبداً بين نوعي ليزوفوسفاتيد.

2.2.1.7.3 غلايكوليبيد هيدرولازات Glycolipid Hydrolases

إن الإنزيمات التي تشطر ثملات الأسيل العائدة إلى ثنائي غالاكتوزيل-ثنائي أسيل غليسيريد، هي متوزعة في النباتات الخضراء. أجريت دراسة لمعرفة الصفة النوعية لركيزة هيدرولاز من البطاطا (الجدول 25.3) وبينت أن هذا النبات يحوي إنزيمات قادرة على حلقة الشحوم القطبية بصورة عامة، وأن الإنزيم الآتسي من البطاطا يفضل شطر ثمالة الأسيل من أحادي أسيل غليسيرول وليزوليستين، ولا يؤثر في ثلاثي أسيل غليسيرولات مثل ثلاثي أولين.

الجدول 25.3: أسيل هيدرولاز البطاطا النقي: النوعية الركيزة

الركيزة	النشاط النسبي (%)	الركيزة	النشاط النسبي (%)
أحادي أولين	100	ليستين	13
ثنائي أولين	21	أحادي غالاكتوزيل	
ثلاثي أولين	0.2	ثنائي أسيل غليسيرول	31
ميتيل أوليات	28	ثنائي غالاكتوزيل	
ليزوايستين	72	ثنائي أسيل غليسيرول	17

2.7.3 فوق أكسدة شحوم الأسيل غير المشبعة Peroxidation of Unsaturated Acyl Lipids

تتصف مكونات شحوم الأسيل، مثل حموض أوليك، لينولييك، لينولينيك باحتوائها واحدة أو أكثر من مجموعات الأليل ضمن جزئيء الحمض الدهني (قارن الجدول 7.3)، لذلك فهي جاهزة للأكسدة إلى هيدرو بيروكسيدات، التي تخضع بعدها إلى تفاعل تدرج تعطى بموجبه عدداً كبيراً من المركبات. ولذلك لا تعد شحوم الأسيل غير المشبعة، تحت ظروف تخزين الطعام العادية، مكونات أغذية ثابتة.

يجب تمييز الأكسدة التلقائية عن التحفيز الذي تقوم به ليو أوكسيجيناز في العملية المسماة بيروكسيدية (فوق أكسدة) الشحوم، فكلتا العمليتين تعطيان هيدرو بيروكسيدات، ولكن الثانية تتم بوجود الإنزيم.

تزداد فوق الأكسدة الشحوم بالعديد من المركبات الطيارة والمركبات غير الطيارة، ولبعض هذه المركبات الطيارة رائحة استثنائية، لذلك يمكن كشف حدوث فوق الأكسدة الشحوم في الأغذية حتى لو وجدت لبيدات الأسيل غير المشبعة بكميات صغرى، أو في الغذاء الذي تعرض فيه جزء بسيط من الشحم إلى الأكسدة.

غالباً ما يتم تقويم التغيرات الحادثة في رائحة الأغذية من قبل المستهلكين بصورة موضوعية، مثل تمييز نكهة الزنخ،

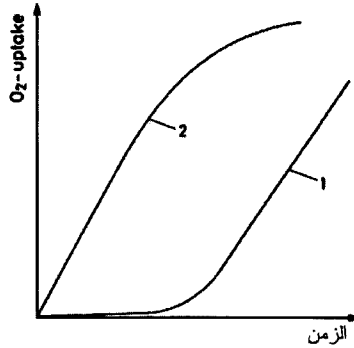
والسّمك، المعدني، أو تشبه الورق المقوى، أو نكهة قديمة غير محددة. وعلينا في الناحية الأخرى أن لا نهمّل الحقيقة أن بعض المركبات الطيارة، بمستوى أقل من قيم عتبتها التي تعطي رائحة كريهة، تساهم في النكهة اللذيذة لكثير من الفاكهة والخضار وعلينا أن لا نهمّل أنهما تتمم الرائحة لكثير من الأغذية المحتوية زيتاً أو دهناً.

1.2.7.3 الأكسدة التلقائية Autoxidation

إن الأكسدة التلقائية عملية معقدة وفيها يتداخل عدد كبير من التفاعلات المتوسطة مع بعضها البعض. وتُقَدِّد الأكسدة التلقائية في الأغذية عادة بدراسة نظم نمذجة يتم فيها متابعة تغيرات أحد الحموض الدهنية غير المشبعة أو أحد منتجات الأكسدة المتوسطة بوجود الأوكسجين وفي ظروف مضبوطة تجريبياً.

أظهرت الدراسات التي جرت على نظم نمذجة أن معدل سرعة الأكسدة التلقائية يتأثر بتركيب الحموض الدهنية، درجة عدم الإشباع، وجود نشاط لمضادات الأكسدة أو طلائعها، وضغط الأوكسجين الجزئي وطبيعة السطح المعرض للأوكسجين وظروف التخزين (درجة الحرارة، التعرض للضوء، محتوى الرطوبة... الخ) للدهن أو الزيت الموجود في الغذاء. ويؤثر موقع وجود الرابطة غير المشبعة في الحمض الدهني في ثلاثي أسيل غليسريد على معدل سرعة الأكسدة التلقائية. فنثلاثيات الغليسريد التي تحوي حمضاً دهنيّاً لامشبعاً في الموقع 1 أو 3 تتأكسد بسرعة أكبر من ثلاثيات الغليسريد التي تحوي حمضاً دهنيّاً لا مشبعاً في الموقع 2 لأنه أفضل حماية.

يعطى الشكل 18.3 استهلاك الأوكسجين لحمض دهني غير مشبع مع الزمن. وتساعد دراسة هذا الشكل على فهم الخطوات الأولية في الأكسدة الذاتية وتدل الحالة الأولى (1) على ما يحدث في الطعام: حيث لا يكشف عن النواتج الأولية للأكسدة إلا بعد مرور فترة من الزمن على التخزين، وتسمى هذه بفترة التحريض، وهي نموذجية لعملية أكسدة تلقائية محددة، وعند انتهائها ترتفع بشدة سرعة تفاعل الأكسدة. وفي الحالة التي يوجد فيها تراكيز عالية من المواد التي تشجع على الأكسدة في الأغذية ففي هذه الحالة يمكن أن لا توجد فترة التحريض، كما في الحالة 2 في الشكل 18.3-2.



الشكل 18.3: الأكسدة التلقائية لشحوم الأسيل غير المشبعة. تركيز المواد المشبعة على الأكسدة: 1: قليل 2: مرتفع.

1.1.2.7.3 الخطوات الأساسية في الأكسدة التلقائية Fundamental Steps of Autoxidation

يعتمد طول فترة التحريض ومعدل سرعة الأكسدة، ضمن أمور أخرى، على تركيب الحموض الدهنية للشحوم (الجدول 26.3)، حيث تتناقص فترة التحريض وتزداد سرعة الأكسدة مع زيادة عدد مجموعات الأليل. يمكن شرح الظاهرتين، فترة التحريض وزيادة سرعة الأكسدة، لسلسلة من الحموض، أوليك، لينولييك، لينولينيك، كما يلي: تستمر الأكسدة بآلية تفاعل سلسلي جذري، وتتشكل جذور ثابتة تستطيع أن تجرد ذرات الهيدروجين من مجموعات الميثيلين النشطة في المركب

الأوليفيني. وعلى أساس هذا الافتراض. بالإضافة إلى الحقيقة أن سرعة الأكسدة تنضع لقوى لوغاريتمية، اقترح *Farmer* وآخرون (1942) و *Bolland* (1949) آلية للأكسدة التلقائية للمركبات الأوليفية وبالتالي للحموض الدهنية غير المشبعة. ولهذه الآلية عدد من الخطوات الأساسية التي يبينها الشكل 19.3. فعملية الأكسدة في الأساس هي تفاعل سلسلي محرض بالجذور ويقسم إلى خطوات الابتدء، الانتشار، والتشعب والانتهاء. وتستهلك الأكسدة التلقائية بجذور حرة غالباً مجهولة الأصل.

الجدول 26.3: فترة التحريض ومعدل سرعة الأكسدة النسبي للحموض الدهنية في الدرجة 25°م.

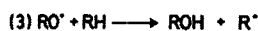
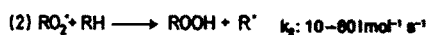
الحمض الدهني	عدد مجموعات الأليل	فترة التحريض (ساعة)	سرعة الأكسدة (نسبي)
18:0	0		1
18:1 (9)	1	82	100
18:2 (9,12)	2	19	1200
18:3 (9,12,15)	3	1.34	2500

تشير قياسات وحسابات ثوابت معدل سرعة التفاعل للخطوات المتعددة للتفاعل السلسلي للجذور أن ثبات جذور بيروكسي الحرة (ROO^*)، يؤدي إلى تحديد كامل العملية ومنها تحول الجذور الحرة إلى أحادي جزئيات هيدروبيروكسيد ($ROOH$). يتم تفاعل الأكسدة عبر تجريد ذرة الهيدروجين من جزئ الحمض الدهني، الخطوة 2 في RS_2 التفاعل 19.3. يكون تجريد الهيدروجين في أخفض قيمة له وبالتالي الخطوة المحددة لسرعة التفاعل وهي تشكيل الجذر (R^*). تتسرع فوق الأكسدة الحموض الدهنية غير المشبعة آلياً بالجذور التي يولدها تدرك الهيدروبيروكسيدات بوساطة آلية تفاعل أحادي الجزئي ($RS-4$ في الشكل 19.3). ويتعزز هذا التفاعل بأيونات المعادن الثقيلة أو الجزئيات التي تحوي الهيم (قارن 7.1.2.7.3). ويعد تدرك هيدروبيروكسيدات نقطة البداية لتشكيل منتجات طيارة (قارن 9.1.2.7.3).

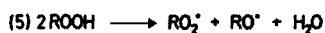
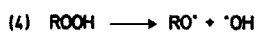
الابتداء: تشكل جذور بيروكسي (RO_2^*).

للكوكسي (RO^*)، أكيل (R^*).

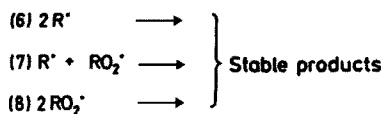
انتشار السلسلة



تشعب السلسلة



انتهاء السلسلة



الشكل 19.3: الخطوات الأساسية للأكسدة التلقائية في الأوليفينات.

وبعد فترة، يصل تركيز هيدروبيروكسيد إلى مستوى يبدأ عندها بتوليد الجذور الحرة بآلية تدرك ثنائي الجزئي ($RS-5$)، الشكل 19.3). يعد التفاعل $RS-5$ ناشراً للحرارة، وهو على عكس تفاعل تدرك هيدروبيروكسيد بآلية أحادية الجزئي الذي

يعد ماصاً للحرارة (RS-4، الشكل 19.3)، ويحتاج تقريباً إلى 150 كيلوجول/مول. في معظم الأغذية لا يوجد لتفاعل RS-5 صلة وثيقة بما أن أكسدة الدهن (زيت) تجعل الطعام غير مستساغ قبل فترة كافية لأن يصل فيه الهيدروبيروكسيد إلى المستوى الملائم اللازم لحدوث التفاعل RS-5. إن التفاعل RS-4 و RS-5 (الشكل 19.3) هما تفاعلا الشعب الخاصان بسلسلة الجذور الحرة.

يقوم جذر واحد، في درجة حرارة الغرفة، بالبداية في تشكيل 100 جزئي هيدروبيروكسيد قبل حدوث نهاية تفاعل التسلسلي. ففي وجود الهواء (ضغط الأكسجين الجزئي < 130 ملي بار) تتحول جميع جذور الألكيل إلى جذور بيروكسي من خلال التفاعل التسلسلي السريع I (RS-1 في الشكل 19.3). ويحدث انتهاء تفاعل التسلسلي عبر تصادم جذري بيروكسي (RS-8 في الشكل 19.3).

ويلعبُ تفاعلا الانتهاء RS-6 و RS-7 في الشكل 19.3 دوراً عندما يتناقص مستوى الأكسجين، مثل الجزء الداخلي من دهن الغذاء.

إن الفرضية التي قدمت في الشكل 19.3، صادقة فقط في طور الابتداء الأكسدة التلقائية. وتغدو هذه العملية أقل وضوحاً مع تقدم زمن التفاعل لأنه بالإضافة إلى إنتاج هيدروبيروكسيدات تظهر منتجات ثانوية تتأكسد تلقائياً إلى منتجات ثالثة. ويبدو أن المرحلة التي تبدأ فيها عملية الأكسدة صعبة المتابعة تعتمد على مدى ثبات المنتجات الأولية. ومن المفيد هنا المقارنة بين الفروق في بنات أحادي هيدروكسي بيروكسيدات المشتقة من حمض لينولييك ولينولينيك.

2.1.2.7.3 أحادي هيدروبيروكسيدات Monohydroperoxides

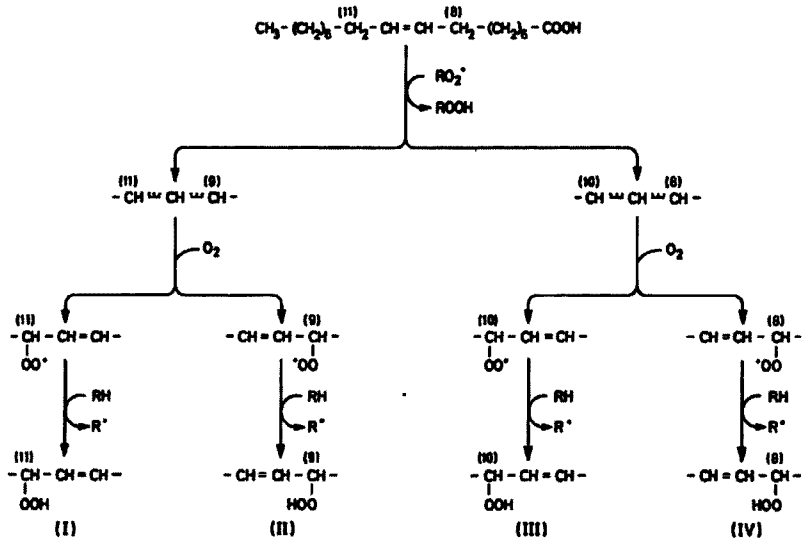
يتفاعل جذر بيروكسي المتشكل في التفاعل RS-1 (الشكل 19.3) ببطء وبالتالي لا يجرد إلا أكثر ذرات الهيدروجين ضعفاً من جزئي الدهن. وهو في ذلك يختلف في هذه الخاصية عن جذري هيدروكسي (HO^*) وألكوكسي (RO^*) النشيطين (قارن 8.1.2.7.3). يكون للتفاعل RS-2 في الشكل 19.3 معدل سرعة تفاعل كبيرة فقط في الحالة التي تكون فيها طاقة تجريد الهيدروجين أقل تماماً من الطاقة المتحررة من ارتباط H إلى O خلال تشكيل مجموعات هيدروبيروكسيد (نحو من 376 كيلوجول/مول).

الجدول 27.3: الطاقة المحتاجة لتجريد ذرة هيدروجين

	D_{RH} (kJ/mole)
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_2- \end{array}$	422
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}- \end{array}$	410
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ -\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}- \end{array}$	322
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ -\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}- \end{array}$	272

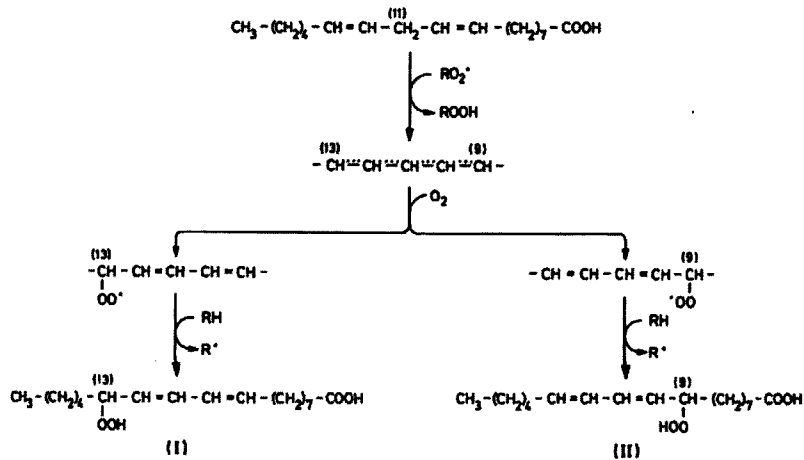
يحوي الجدول 27.3 مدخول الطاقة اللازمة لتجريد الهيدروجين من قطع من سلسلة الهيدروجين أو من المجموعات الموجودة في الحموض الدهنية. يجرد جذر بيروكسي الهيدروجين بسهولة أكبر من مجموعة الميثيلين في جملة 4,1-بنتاداين منها في مجموعة أليل وحيدة. وفي الحالة السابقة فإن جذر 4,1-داين المتولد يثبت بقوة بالطنين، مثلاً بالالكترونات المزالة من موقعها فوق 5 ذرات كربون. وتفيدنا مثل هذه الشروح في توضيح الفروق في سرعات الأكسدة التلقائية للحموض الدهنية غير المشبعة وترينا

لماذا في درجة حرارة الغرفة تُهاجم الحموض الدهنية غير المشبعة بصورة انتقائية بجذور بيروكسي في حين تبقى الحموض الدهنية المشبعة ثابتة.



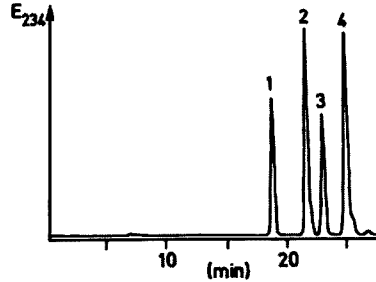
الشكل 20.3: الأكسدة التلقائية لحمض أوليك: منتجات التفاعل الأولية: I حمض 11-هيدروبيروكسي أوكتاديك-9-ينويك؛ II حمض 9-هيدروبيروكسي أوكتاديك-10-ينويك؛ III حمض 10-هيدروبيروكسي أوكتاديك-8-ينويك، IV حمض 8-هيدروبيروكسي أوكتاديك-9-ينويك.

إن خطوات التفاعل العام الواردة في الشكل 19.3 مصدوقة مع جميع الحموض الدهنية غير المشبعة. وفي حالة حمض أوليك يحدث تجريد ذرات الهيدروجين من مجموعة الميثيلين المجاورة للرابطة المضاعفة، أي في الموقع 8 و 11 (الشكل 20.3) وهذا ما يؤدي إلى إعطاء أربع هيدروبيروكسيدات. وقد تم في الحقيقة عزلها جميعاً وتمييزها كمنتجات للأكسدة التلقائية لحمض أوليك. يتأثر تهاؤ الرابطة المضاعفة للجديد للهيدروبيروكسيدات بدرجة الحرارة، ففي درجة حرارة الغرفة يتكون 33% من الشكل المقرون و 67% من الشكل المفروق الأكثر ثباتاً.



الشكل 21.3: الأكسدة التلقائية لحمض لينولييك. المنتجات الأولية للتفاعل: I حمض 13-هيدروبيروكسي أوكتاديك-9,11-داي إينويك، II حمض 9-هيدروبيروكسي أوكتاديك-10,12-داي إينويك.

تُحفز أكسدة مجموعة الميتيلين في الموقع 11 من حمض لينولييك خاصة بالرابطين المضاعفتين المجاورتين. وهذا هو الموقع الأولي لتجريد ذرة هيدروجين (الشكل 21.3). يثبت جذر بنتادايانيل المتولد عبر تشكيل هيدروبيروكسيد في الموقع 9 والموقع 13، حيث تحتفظ كل منها بجملة داين مقرونة. وتملك هذه البيروكسيدات امتصاصاً أعظماً في المجال فوق البنفسجي في الموجة 235 نانومتر، وتفصل بـ HPLC كميتيل أستر، أما مباشرة أو بعد إرجاعها إلى هيدروكسي داين (الشكل 22.3).



الشكل 22.3: الأكسدة التلقائية للاسترميتيلي لحمض لينولييك. يعطي تحليل المنتجات الأولية بعد إرجاع مجموعة هيدروبيروكسي بـ HPLC الآتي: 1 الأستر الميتيلي لحمض 13-هيدروكسي-مقرون-9، مفروق-11-أوكتاديك داي اينويك، 2 الاستر الميتيلي لحمض 13-هيدروكسي مفروق-9، 11-أوكتاديك داي اينويك، 3 الاستر الميتيلي لحمض 9-هيدروكسي-مفروق-11-أوكتاديكاداي اينويك، 4 الاستر الميتيلي لحمض-9 هيدروكسي - مفروق-10، مفروق-12-أوكتاديك اينويك.

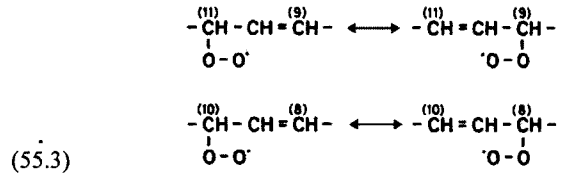
إن مجموعات مونو أليل في حمض لينولييك (الموقع 8 و 14 في الجزئيء) مع مجموعة ثنائي - أليل (الموقع 11) تتفاعل بقلة وتعطى أربعة من هيدروبيروكسيدات (8-، 10-، 12- و 14-HOO)، ويمتلك كل مصاوغ منها رابطين مضاعفتين معزولتين. وتبلغ نسبة هذه المركبات القليلة من أحاديات هيدروبيروكسيدات نحو 4% من المجموع الكلي (الجدول 28.3).

الجدول 28.3 مونوهيدروبيروكسيدات المتشكلة بالأكسدة التلقائية ($^3\text{O}_2$) والأكسدة الضوئية ($^1\text{O}_2$) للحموض الدهنية غير المشبعة

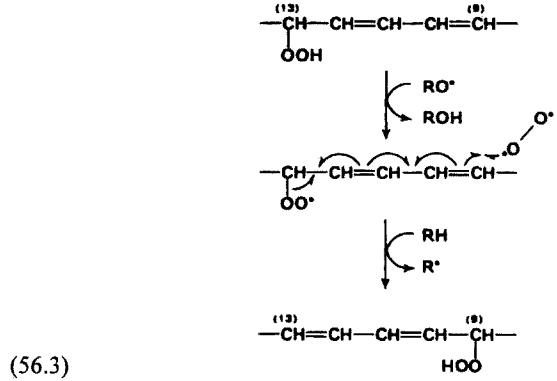
الحمض الدهني	الموقع في مونوهيدروبيروكسيدات		النسبة المئوية
	مجموعة HOO	الرابطة المزدوجة	
حمض أولييك	8	9	27
	9	10	23
	10	8	23
	11	9	27
حمض لينولييك	8	9.12	1.5
	9	10.12	46.5
	10	8.12	0.5
	12	9.13	0.5
	13	9.11	49.5
	14	9.12	1.5
حمض لينولينيك	9	10,12,15	31
	10	8,12,15	-
	12	9,13,15	11
	13	9,11,15	12
	15	9,12,16	-
	16	9,12,14	46

تعطى الأكسدة التلقائية لحمض لينولينيك أربعة من مونوهيدروبيروكسيدات (الجدول 28.3). يسهل تشكيل

مونوهيدروبيروكسيدات بتجريد الهيدروجين من مجموعة ثنائي - الليل في الموقع 11 و14، وينتج جذران من بنتادين يثبتان بشكل مشابهة لأكسدة حمض لينولييك (الشكل 21.3)، فكل جذر يقابل جزأين من مونو هيدروبيروكسيد، ورغم ذلك لا تشكل المصاوغات الأربعة بنسب مولية متساوية، حيث يسود 9- و16- من المصاوغات (الجدول 28.3). وهنا أيضاً يعتمد التهاؤ للروابط المضاعفة المقرونة على ظروف التفاعل. ينتج هيدروبيروكسيدات المقرونة بصورة أساسية في درجة حرارة >40°م. يوجد تنافس بين تحول جذور بيروكسي إلى مونوهيدروبيروكسيد والتفاعلات التي تتضمن تشدّف β والتحلّق. تتعرض جذور أليل بيروكسي إلى تشدّف β، والذي ينتج، بعد ضم جزئ أو كسجين جديد، مكوناً مصاوغاً موضعياً لجذور بيروكسي، أي حدوث إعادة ترتيب لجذر بيروكسي لحمض أوليك.

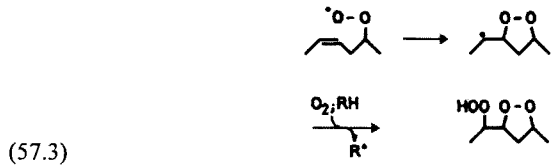


يمكن للهيدروبيروكسيدات أن يجري عليها تصاوغ بمسارات لتفاعلات مماثلة، فعندما تتفاعل مع الجذور الحرة (بمجموعة -OOH مجردة من H) أو مع الأيونات المعدنية الثقيلة (قارن مع التفاعل 64.3) تتحول ثانية إلى جذور بيروكسي. وهكذا فإن 13-هيدروبيروكسيد لحمض لينولييك يتصاوغ إلى المصاوغ 9 والعكس صحيح.



3.1.2.7.3 Hydroperoxide-Epidioxides (فوق ثنائي الأكسيد) - ابي ديوكسيدات

تميل جذور البيروكسي التي تحوي روابط مضاعفة معزولة في الموقع β، γ إلى تفاعلات حلقة منافسة التفاعلات التي تقود إلى تشكيل مونوهيدروبيروكسيدات. وينتج من ذلك هيدروبيروكسيد - ابي ديوكسيد خلال ضم جزئ أكسجين ثان وتجرید ذرة هيدروجين.

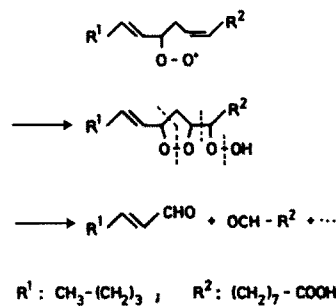


تنتج جذور بيروكسي ذات روابط مضاعفة β، γ كمنتجات متوسطة بعد الأكسدة التلقائية والأكسدة الضوئية (التفاعل مع O₂ منفرد) للحموض الدهنية غير المشبعة التي تملك رابطتين مضاعفتين أو أكثر. وللأسباب السابقة تشكل جذور ابيوكسي في الموقع 10 و12، التي يحصل عليها من حمض لينولييك هيدروبيروكسي -

ابسي ديوكسيدات. وهذه الجذور ما هي إلا منتجات ضئيلة الكمية في الأكسدة التلقائية، ولكنها تتولد في الأكسدة الضوئية كمنتجات متوسطة بمرودود يشبه إنتاج جذور 9 و 13 بيروكسي، ولا تخضع إلى التحليل. يؤدي تشكيل الحلقة بجذور 10 و 12 بيروكسي إلى تناقص تشكيل مونوهيدروبيروكسيدات المقابلة (الجدول 28.3، التفاعل O_2^{\cdot}).

من ضمن جذور بيروكسي لحمض لينولينيك التي تتشكل بالأكسدة التلقائية، توجد جملة رابطة مضاعفة معزولة β و γ فقط في المتصاوغين 12 و 13، ولا توجد في المتصاوغين 9 و 16. ويؤدي ميل جذور بيروكسي 12 و 13 لحمض لينولينيك إلى تشكيل هيدروبيروكسي - ابسي ديوكسيدات إلى الإقلال من تشكيل مونوهيدروبيروكسيد المقابل للمصاوغات، كما رُفضَ تشكيلها للمصاوغات 9 و 16 (الجدول 28.3).

تفاعل جذور بيروكسي بسرعة مع مضادات الأكسدة التي يمكن أن توجد لإعطاء مونوهيدروبيروكسيد (قارن 1.3.7.3). وهكذا نرى أن مضادات الأكسدة تثبط التشدد في الموقع β وحلقنة جذر بيروكسي بالإضافة طبعاً إلى تفاعل السلسلة. يحدث التشدد عندما تتعرض هيدروبيروكسيدات-ابسي ديوكسيد للحرارة مؤدية إلى تشكيل الدهيدات وحموض الدهيدية، وكمثال، يتشكل هيدروبيروكسيد-ابسي ديوكسيد الآتسي من جذر بيروكسي 12 لحمض لينولينيك كما في المعادلة 58.3.



يمكن لجذور بيروكسي الناتجة من حموض دهنية فيها ثلاث أو أكثر من الروابط المضاعفة أن تشكل اندوبيروكسيدات ثنائية الحلقة ذات جذر ابسي ديوكسيد كمركب بسيط، وهذا ما يعبر عنه التفاعل 74.3.

4.1.2.7.3 Initiation of a Radical Chain Reaction الجذري

ينتج عن الأكسدة التلقائية لشحوم الأسيل غير المشبعة تدهور في جودة الغذاء لذا يجب القيام بجهد لخفض على الأقل سرعة عملية هذا التدهور. وفي الواقع يمكن القيام بإجراءات ملائمة فقط في الحالة التي يكون فيها من الممكن معرفة المزيد من التفاعلات الداخلة في فترة التحريض للأكسدة التلقائية، وكيف يمكن لهذه التفاعلات أن تشعل البدء بالأكسدة التلقائية. ففي السنوات العشر الأخيرة بينت الدراسات النموذجية وجود مجموعتين أساسيتين من التفاعلات تتدخل في بدء الأكسدة التلقائية.

إن المجموعة الأولى محصور عملها بتفاعلات الابتدء، والتي التغلب على حاجز الطاقة الذي يحتاجه تفاعل جزئي الأوكسجين مع حمض لا مشبع. وأهمها الأكسدة الحساسة للضوء أي الأكسدة الضوئية التي تزود التفاعلات بأول هيدروبيروكسيدات، التي تتحول بدورها إلى جذور في المجموعة الثانية من التفاعلات، وتمارس فيها أيونات المعادن الثقيلة وبروتينات الهيم دوراً مشجعاً. ويمكن وضع بعض الإنزيمات التي تولد أنيونات سوبر أوكسيد جذري في مكان وسط بين مجموعتي التفاعلات التي ذكرت لأن H_2O_2 ، على الأقل لوحده، ضروري كمادة تفاعل في تشكيل الجذور.

سوف تناقش المواضيع الآتية:

- الأكسدة الضوئية
- تأثير أيونات المعادن الثقيلة
- تحفيز الهيم
- الأكسجين المنشط الناتج من التفاعلات الإنزيمية

5.1.2.7.3 الأكسدة الضوئية Photooxidation

حتى نستطيع أن نفهم الأكسدة الضوئية ونفرقها عن الأكسدة التلقائية، يجب معرفة التوزيع الإلكتروني الفراغي لمستويات الطاقة في المدارات الجزيئية للأكسجين. يوضح الشكل 23.3 مستويات الطاقة المخصص للمدارات وهي تقابل $^1\Sigma^+g$ ، $^1\Delta g$ ، $^3\Sigma^-g$.

يعبر عن تنويط المدارات الجزيئية لـ O_2 بالشكل الآتي $(\sigma^* 2s)^2 (\sigma 2s)^2 (\sigma 2p)^2 (\pi 2p)^4 (\pi^* 2p)^2$. يكون الأكسجين في الحالة الراكدة مكوناً ثلاثية (3O_2). يشير المصطلح $(\pi^* 2p)^2$ إلى الكترونين غير متزاوجين (مفردين) في جزئي الأكسجين، وهما إلكترونان مضادان للربط في مدارات π المتوافرة $2p_x$ ، $2p_y$ ، π^* ، ويشغلان هذه المدارات وحدهما. يملك العزم الزاوي للإلكترونات غير المتزاوجة ثلاثة مكونات ومن هنا جاء اسم الثلاثية "triplet". وعندما تتزاوج الإلكترونات لا يمكن تقسيم العزم الزاوي إلى مكوناته وهذا ما تمثله حالة الأحادية (singlet). وعندما يكون الأكسجين في الحالة الثلاثية يتفاعل بصورة أفضل مع الجذور، أي عندما يوجد في الجزئي إلكترون واحد غير مزدوج. وعلى العكس من ذلك، يمكن الوقاية من التفاعل المباشر لأكسجين الحالة الثلاثية مع الجزيئات التي يزدوج فيها جميع إلكتروناتها، كما في حالة الحموض الدهنية، بوساطة حواجز العزل (spin). (حواجز العزل). ولهذا السبب فإن طاقة التفعيل لهذا التفاعل مرتفعة جداً.



(146 – 273 كيلوجول/مول)، ولذلك لا يحدث هذا التفاعل بدون مساعدة ما. ينتقل الأكسجين من الحالة الراكدة إلى حالة حياتها قصيرة، الحالة الأحادية-1 (1O_2) نتيجة أخذه طاقة 92 كيلوجول/مول (الشكل 23.3). ونتيجة ذلك، تتحول الإلكترونات غير المزدوجة السابقة إلى إلكترونات مزدوجة وتتوضع في مدار $2p_x$ مضاد للربط. والجزئي المتشكل له فعالية تشبه الأتيلين أو تشبه عامة تفاعلات الأوليفينات الخاصة بزواج الكتروناتها في π ، مع كونها أكثر محبة للإلكترونات. وهكذا يهاجم أكسجين في حالته الأحادية-1، أولييك في الرابطة المضاعفة 9-10، مؤدياً إلى توليد زوج من أحادي هيدروبيروكسيد، المصاوغ-9 والمصاوغ-10 (الجدول 28.3). لا يلعب الأكسجين في الحالة الأحادية الثانية ($^1\Sigma^+g$)، الذي له حياة قصيرة جداً، دوراً في أكسدة الدهون والزيوت.

	π^* -molecular orbital ^{a)}		Lifetime (s)	
	Gas phase	Liquid phase	Gas phase	Liquid phase
2. Singlet state ($^1\Sigma_g^+$)	↑↓	↑↓	7-12	10^{-9}
155 kJ/mole				
1. Singlet state ($^1\Delta_g$)	↑↑	○	$3 \cdot 10^3$	$10^{-6} - 10^{-9}$ b)
92 kJ/mole				
Ground state ($^3\Sigma_g^-$)	↑↓	↑↓	∞	∞

الشكل 23.3: التوزيع الإلكتروني الفراغي لجزئ الأكسجين.

^a الإلكترونات في مدارات $2p_x$ و $2p_y$ ،

^b يعتمد على المذيب، في الماء $2\mu s$ ، في D_2O $20\mu s$ في الميتانول $7\mu s$.

لوحظ من زمن أن ثبات الزيوت والدهون المخزونة يتناقص بوجود الضوء. إذ يقدح الضوء الأكسدة التلقائية للشحوم. وتقوم كميات صغيرة من بعض المركبات بالعمل كمحسسات.

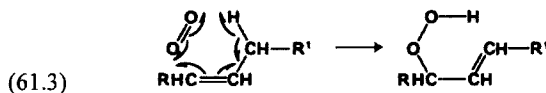
ميز *Schenk* و *Koch* (1960) نوعين من المحسسات. النوع الأول هي تلك المركبات التي ما إن تنشط بالضوء حتى تتفاعل مباشرة مع الركيزة، مؤدية إلى توليد جذور للركيزة، تقوم بدورها بإشعال عملية الأكسدة التلقائية. أما النوع الثاني من المحسسات فيقوم بتنشيط أوكسجين الحالة الراكدة إلى أحادية 1O_2 . يتنافس نوعا الأكسدة الضوئية مع بعضها، ويعتمد سيطرة أي تفاعل منهما على بنية الحساس وبنية وتركيز الركيزة المتاحة للأكسدة.

يوضح الجدول 28.3 أن تركيب المصاوغات الهيدروبيروكسيدية المشتقة من حمض غير مشبع بالأكسدة التلقائية (3O_2) تختلف عن تلك التي يحصل عليها بالتفاعل مع 1O_2 . تعزل المصاوغات بتحليل هيدروبيروكسيدات باستعمال الكروماتوغرافيا السائلة عالية الإنجاز، وهكذا يمكن التمييز بين نوعي الأكسدة الضوئية I و II. وقد وضحت مثل هذه الدراسات أن حسسات مثل الكلورفيل a و b وفيوفاتين a و b والرايبوفلافين، الموجودة في الغذاء، تشجع الأكسدة من النوع الثاني لحمض أوليك و لينولييك.

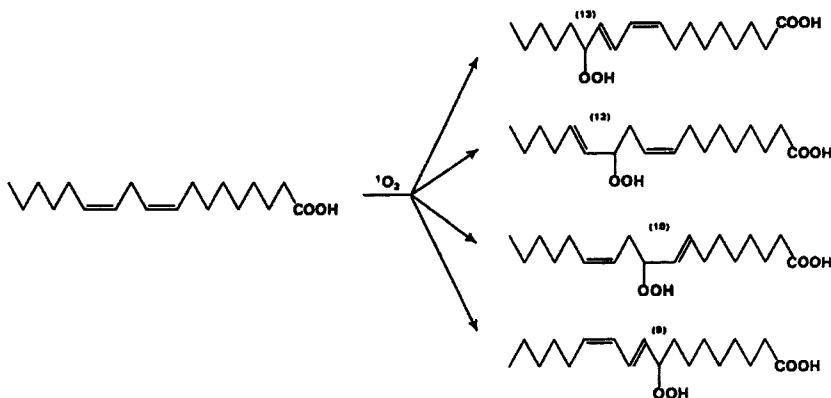
لقد ذكر سابقاً أن النوع الثاني من المحسسات عندما تنشط لا تتفاعل مع الركيزة وإنما تتفاعل مع الحالة الراكدة من الأوكسجين الثلاثي بدفع الطاقة إليه مما يؤدي إلى تحوله إلى أوكسجين الحالة الأحادية-1.



بدوره يتفاعل أوكسجين الحالة الأحادية-1 (1O_2) المتشكل الآن مباشرة مع الحمض الدهني غير المشبع بآلية الإضافة الحلقية.

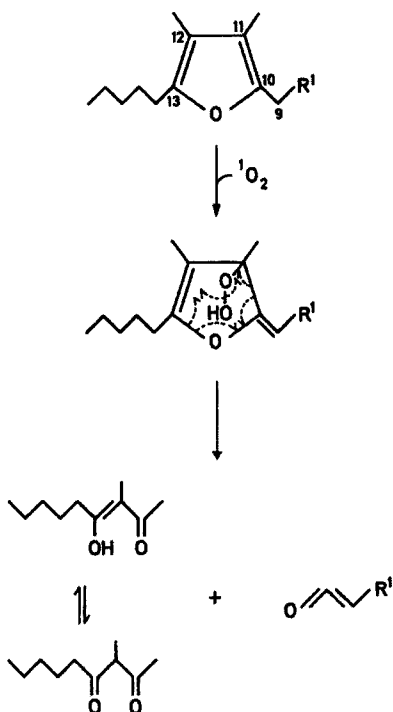


ربما يؤيد حدوث التفاعل بالآلية السابقة هو أن عدد هيدروبيروكسيدات المتكونة هو ضعف عدد الروابط المضاعفة المعزولة الموجودة في الحمض الدهني الذي جرى عليه التفاعل. يتوضح هذا التفاعل بالشكل 24.3 مع أكسدة حمض لينولييك. ويُحصل بالإضافة إلى جزئيين هيدروبيروكسيد فيهما جملة داينين مقرونة ذكرت سابقاً (في الشكل 21.3) على جزئيين آخرين هيدروبيروكسيد فيهما روابط مضاعفة معزولة.



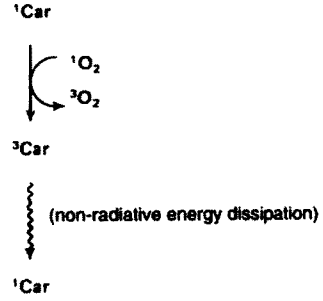
الشكل 24.3: هيدروبيروكسيدات الناتجة من حمض لينولينيك بتأثير الطراز الثاني من الأكسدة الضوئية.

تكشف الآلية التي يتم فيها التفاعل أن الروابط المضاعفة للحموض الدهنية غير المشبعة المحتوية أكثر من رابطة تسلك كأما وحدات $C=C$ معزولة بدلاً من كونها جملة 1,4-داين. وبالتالي فإن الفرق في مسرعات التفاعل لحمض لينولييك وحمض أولييك مع أكسجين الحالة الأحادية هو نسبياً صغير. فقد كانت سرعة التفاعلات النمذجة للأكسدة الضوئية لحمض لينولييك أسرع بمعدل 3-2 مرات فقط. وهذا على خلاف مع الأكسدة التلقائية لحمض لينولييك التي حدثت بسرعة أعلى بمعدل 12 مرة (قارن 1.1.2.7.3). على أي حال، تفاعل حموض فوران الدهنية (قارن 3.1.2.3) بسرعة أكبر مع O_2^1 من تفاعل حمض لينولييك أو لينولييك. وتكون بيروكسيد الداخلية الناتج الرئيسي للتفاعل. ويتشكل ثنائي أستيل، 3-ميتيل-4,2-نونانديون (MND) ومركب 3,2-أوكتاديون. يساهم مركب MND في نكهة الشاي (قارن 8.5.2.21) ويساهم مع ثنائي أستيل بتغيرات النكهة لزيت الصويا المخزون (5.2.2.3.14). شُرح تشكل MND بحدوث التفاعلات الجانبية التي يريها الشكل 25.3، حيث تتأكسد أولاً مجموعة الأليل للكربون 9-C و 11-C إلى 11-هيدروبيروكسيد، يتبعه تشرط المركب الأخير في الموضع β مؤدياً إلى تشكل مجموعة كربونيل في 11-C مع جذر هيدروكسيل لا يلبث أن ينضم مع 13-C بعد عملية تحلل مثلي حلقة الفوران. وينقسم الحمض الدهني الفورانسي إلى MND وإلى شديدة ذات تركيب غير معروف. هذا وتكون وعتبة نكهة MND في الماء منخفضة نوعاً (الجدول 32.3) حتى بمقارنتها مع أوكتاديون.



الشكل 25.3: التفاعلات الجانبية التي تعطيها الحموض الدهنية الفورانية المشبعة عند تفاعلها مع الأكسجين الوحيد ($R^1: (CH_2)_7COOH$).

يشبط تشكل أكسجين الحالة الأحادية (1O_2) (car) بأشباه الكاروتين.



(62.3)

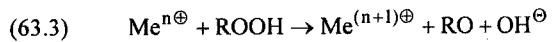
هذا الاستحمام الذي تقوم به أشباه الكروتين سريع جداً $k = 3 \times 10^{10}$ مول⁻¹ ثا⁻¹ ويحول من (¹O₂ إلى ³O₂). وتقوم أشباه الكروتين بمنح نقل الطاقة من الكلوروفيل في الحالة المثارة إلى ³O₂. ولذلك فإن أشباه الكروتين مركبات مناسبة تماماً لحماية الدهون (الزيوت) الموجودة في الأغذية من الأكسدة الضوئية من النوع II.

6.1.2.7.3 أيونات المعادن الثقيلة Heavy Metal Ions

تتدخل هذه الأيونات في المجموعة الثانية لتفاعلات الابداء، أي، في تفكيك هيدروبيروكسيدات المتشكلة وتحولها إلى جذور تدفع إلى الأمام بدورها التفاعل السلسلي الجذري لعملية الأكسدة التلقائية. تحوي الدهون والزيوت دائماً على آثار من المعادن الثقيلة، تشكل عملية إزالتها كاملاً خطوة غير اقتصادية. وتنشأ الأيونات المعدنية وبخاصة Fe، Cu و Co من الآتي:

- الأغذية الخام. توجد آثار من أيونات المعادن في كثير من الإنزيمات والبروتينات التي ترتبط بالمعادن. وكمثال، أثناء الطحن والاستخلاص بالمذيبات تنفصل الروابط المعدنية وترتبط الأيونات الحرة إلى الحموض الدهنية.
- تأتي من معدات التصنيع والتداول. تذوب آثار من المعادن الثقيلة خلال عمليات تصنيع الزيوت (الدهون). ومثل هذه الآثار المعدنية غير فعّالة فيزيولوجياً ولكنها فعّالة كمؤيدات للمؤكسدات.
- من مواد التعبئة. يمكن أن تلوّث الأغذية بآثار من المعادن الثقيلة آتية من الرقائق المعدنية أو عبوات الصفيح أو ورق التغليف وتنتقل إلى طور الدهني أو الزيتي.

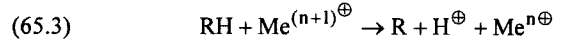
يعتمد تركيز أيونات المعادن الثقيلة التي تؤدي إلى عدم ثبات مدة تخزين الغذاء على طبيعة الأيون المعدني وعلى تركيب الدهون (الزيوت) من الحموض الدهنية. فزيوت الطعام من نمط حمض لينولييك، كزيت عباد الشمس وزيت جنين الذرة، يجب أن تحوي كمية أقل من 0.03 جزء بالمليون Fe و 0.01 Cu حتى تحافظ على ثباتها. وتبلغ حدود التراكيز المقبولة 0.2 جزء بالمليون للنحاس و 2 جزء بالمليون للحديد في الدهون الغنية بحمض أولييك أو/مع حمض ستيريك، كالزبدة. تقوم أيونات المعادن الثقيلة بإشعال الأكسدة التلقائية لشحوم الأسيل غير المشبعة فقط عندما تحوي هيدروبيروكسيدات. وهذا يدل على أن وجود هيدروبيروكسيد هو مطلب أول لعمل الأيونات المعدنية، التي تؤدي إلى تفكيك مجموعة هيدروبيروكسيد إلى جذور حرة.



يعطي الجدول 29.3 ثوابت سرعة التفاعل لعملية تفكيك هيدروبيروكسيد حمض لينولييك، ويرى أن الحديد في مستوى الأكسدة الأدنى (^{Fe²⁺}) يعطي سرعة تفكك تعادل عشرة أضعاف من تلك التي يعطيها الحديد في حالة الأكسدة العليا (^{Fe³⁺}). ولذلك نجد أن التفاعل 63.3 يستمر أسرع من التفاعل 64.3 التي يتم فيه توليد حالة الأكسدة الأدنى للمعدن.

وعندها تشعل بداية الأكسدة التلقائية بالجذور الناتجة من هيدروبيروكسيدات.

تعتمد سرعات تفكك هيدروبيروكسيدات الموجودة في الماء على هيئة مستحلب على رقم pH (الجدول 29.3). تعمل أيونات Fe، Cu بأفضل نشاطها ضمن مجال pH بين 5.5-6.0. ولذلك فإن وجود حمض اسكوربيك، حتى آثار، يسرع التفكك، وهذا عائد، كما يبدو ظاهرياً، إلا أنه يحافظ على حالة الأكسدة الدنيا للأيونات المعدنية. تتابع الأكسدة المباشرة للحموض الدهنية غير مشبعة لجذور الأسيل بالأيونات المعدنية الثقيلة، ولكن بسرعة بطيئة بصورة استثنائية.



يبدو وكأنها لا يعتد بها لمرحلة البدء في الأكسدة التلقائية.

وتتأثر الأكسدة التلقائية لشحوم الأسيل بمحتوى الأغذية من الرطوبة، فسرعة التفاعل عالية في الأغذية الجافة وفي الأغذية المحتوية الماء، ولكنها تسير بطيئة عند النشاط المائي (aw) 0.3 (الشكل 0.4). وتشرح الفرضيات الأتية هذه الفروق: تعود السرعة العالية للتفاعل في الأغذية الجافة إلى نفاذ قشور التميح حول الأيونات المعدنية. وإن الدراسات المطيافية الجارية — ESR قد بينت أن الأغذية الجافة تشجع على تشكيل الجذور الحرة التي يمكن أن تُبدئ فوق الأكسدة في الشحوم. ونجد أن سرعة الأكسدة التلقائية تبدأ بالتباطؤ مع ارتفاع نسبة الماء، ومن المفروض أن هذا البطء في سرعة التفاعل راجع إلى تميح الأيونات والجذور. في الأغذية ماءً حر عندما يكون النشاط المائي أعلى من 0.3 بالإضافة إلى الماء المرتبط. يؤدي الماء الحر إلى تعزيز حركة مؤيدات الأكسدة معللاً الزيادة المتحددة في سرعة الأكسدة التلقائية التي تلاحظ أنها ثابتة في الأغذية ذات المحتوى العالي من الرطوبة.

الجدول 29.3: هيدروبيروكسيدات حمض لينولييك^a: تفككها بالمعادن الثقيلة أو مركبات الهيم في الدرجة 23°م. سرعة التفاعل النسبية krel مقاسة في رقمي pH.

krel		مركب الهيم ^b	Krel		أيون المعدن الثقيل
pH 5.5	pH 7		pH 5.5	pH 7	
4.10 ⁴	4.10 ³	هيماتين	102	1	Fe ⁺³
7.6.10 ³	5.10 ³	هيموغلوبين	103	14	Fe ⁺²
3.9.10 ³	2.6.10 ³	سايتو كروم	1.5	0.2	Cu ⁺²
	1.2.10 ³	أوكسي هيموغلوبين	1	6.10 ²	Co ⁺³
	1.1.10 ³	ميوغلوبين	0	0	Mn ⁺²
	1	كتالاز			
	1	بيروكسيداز			

^a هيدروبيروكسيدات حمض لينولييك على هيئة مستحلب في محلول واقى.

^b ثابت سرعة التفاعل يتعلق بسرعة التفاعل بوجود Fe⁺³ في pH 7 (krel = 1)

7.1.2.7.3 تحفيز الهيم Heme(in) Catalysis

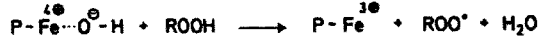
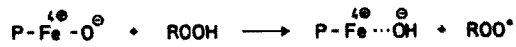
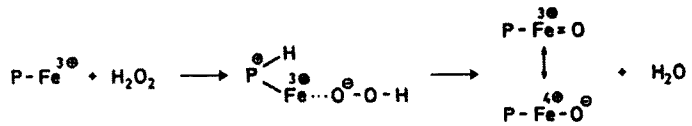
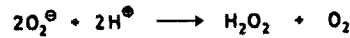
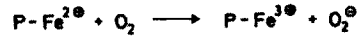
تتوزع بروتينات الهيم (Fe⁺²) والهيمين (Fe⁺³) في الأغذية بصورة واسعة. تتسارع فوق أكسدة الشحوم في النسيج الحيوانية بالهيموغلوبين، والميوجلوبين والسايتو كروم C. وهذه التفاعلات هي على الأغلب المسؤولة عن زنخ أو عيوب النكهة التي تحدث خلال تخزين السمك والدجاج واللحم المطبوخ، أما الأغذية النباتية فأهم بروتينات الهيم هي البيروكسيداز والكتالاز. يعد سيتو كروم P₄₅₀ محفز قوي لفوق الأكسدة في الشحوم، مع إنه لم يتوضح بعد ما هو مدى تأثير هذا المركب على مدة تخزين الأغذية وهي في موضعها.

خلال تحفيز الهيم يتأكسد Fe^{+2} في معقد بروتوبوفيرين ($P-Fe^{+2}$)، كما في ميوجلوبيين، بوجود الهواء، إلى $P-Fe^{+3}$ ، كما هو واضح في المعادلة 66.3. وفي السلسلة الموضحة (66.3) يتشكل أنيون لجذر فوق أكسيد O_2^- ، ويتفاعل ليعطي H_2O_2 ، وفوق أكسيد الهيدروجين هذا يقوم بأكسدة $P-Fe^{+3}$ إلى أوكسين $P-Fe = O$ (oxene). ويتسارع تفاعل H_2O_2 بتحفيز حمض/أساس، مؤدياً ذلك إلى تسهيل إزالة جزيء ماء، حيث يلعب بروتين الهيم وأحد مجموعات الكربوكسيل في البروتوبوفيرين دور قابل للبروتون ودور المانح للبروتون بالترتيب.

يعد الأوكسين هو الشكل الفعال لحفاز الهيمين، فهو يؤكسد جزأين من هيدروبيروكسيد الحمض الدهني إلى جذور بيروكسي التي تقوم بدورها في ابتداء فوق أكسدة الشحوم.

نجد عند مقارنة أيونات الحديد أن بعض مركبات الهيم تُفكك هيدروبيروكسيدات بسرعة أكبر بعدة مرات (قارن الجدول 29.3). ولذلك فإنها أكثر فعالية كبادئات لفوق أكسدة الشحوم، وإن فعاليتها لا تتأثر تقريباً بتناقص قيم pH.

ورغم ذلك يتأثر نشاط بروتينات الهيم تجاه هيدروبيروكسيدات بمدى الإتاحة التحسيمية لهيدروبيروكسيدات الحمض الدهني. فارتباط هيدروبيروكسيد إلى جزء $-Fe$ بورفيرين لجزيئات الكاتالاز والبروكسيداز الواطنة لا يمر بدون تداخل. فقد تبين أن هذه الإنزيمات التي تقوم بعمل مجموعة ضميمه لا تعمل بحرية على تعزيز تفكك هيدروبيروكسيد إلا بعد التسخين الحراري. فتجربة النمذجة مع البيروكسيداز أوضحت أن فوق أكسدة حمض لينولييك تزداد بعامل 10 عندما يسخن الإنزيم لمدة دقيقة في الدرجة $140^\circ C$ ، وكما يتوقع تناقصت فعالية البيروكسيداز بمعدل 14% فقط. وقد تحصل على نتائج مماثلة مع جملة تفاعلات تحوي الكاتالاز.

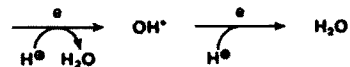
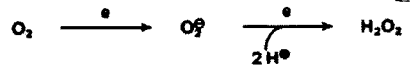


(66.3)

إن كبت نشاط البيروكسيداز والكاتالاز هام من أجل العمر التخزيني للأغذية المعالجة حرارياً. ويبقى إنزيم ليوأكسيجيناز أكثر الإنزيمات فعالية في فوق أكسدة الشحوم ما دام الجزء البروتيني لم يتمسخ (قارن 2.2.7.3). فبعد القضاء على نشاط ليوأكسيجيناز بالتسخين الحراري يستبدل دوره ببروتينات الهيم. لا يعكس قياس النشاط الإنزيمي لبروتين الهيم عملها كمؤيدات للأكسدة.

8.1.2.7.3 الأوكسين المنشط Activated Oxygen

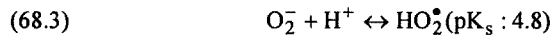
يشكل الأوكسين في التفاعلات الإنزيمية ثلاثة مركبات وسطية، تختلف بشدة عن بعضها في مدى نشاطها، إلا أن كلها تُرجع في النهاية إلى ماء.



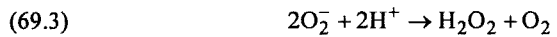
(67.3)

e: Electron

يأخذ الأكسجين الكترولاً واحداً ويتحول إلى فوق أكسيد على هيئة أنيون جذري (O_2^-). هذا الأنيون الجذري عامل مرجع له خواص كيميائية تعتمد على pH، وفق التفاعل المتوازن:



اعتماداً على قيمة pKs في الظروف الفيزيولوجية، يوجد هذا النوع من الأكسجين النشط على هيئة أنيون خواصه كجذر مكبوتة. يعمل ككاشف محب للنوى (أي يشجع على حلمهة الفوسفوليبيدات في الأغشية) تحت تلك الظروف، ولكنه غير قادر مباشرة على تجريد ذرة هيدروجين للبدء في فوق أكسدة الشحوم. فنشاط الجذور الحرة لأنيون فوق الأكسيد يظهر فقط في الوسط الحمضي، حيث يسود الجذر بيرهيدروكسي (HO_2^{\bullet}). ويوجد في الجدول 30.3 بعض من تفاعلات (HO_2^{\bullet}). وبالمقارنة فإن (O_2^-) غير فعال (الجدول 30.3). وكما يرى من التفاعل 69.3، فإن (O_2^-) يتطافر¹ بسرعة تعتمد على pH، ففي pH 11: $k = 102 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ، $k = 5.105 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ، pH7



يسرع إنزيم سووير أكسيد ديسموتاز ($k = 2 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) التفاعل 69.3، ويوجد في العديد من النسخ الحيوانية والنباتية. يتولد الجذر الأنوني مفرط الأكسدة O_2^- بشكل خاص من إنزيم فلافين، مثل إنزيم كسانتين أو أكسيداز (قارن 2.3.3.2). إن اكتشاف هذا الإنزيم في تطوير نكهة الأكسدة في الحليب عرضة للتساؤل منذ زمن بعيد.

الجدول 30.3: ثوابت معدل تفاعلات أنواع الأكسجين الفعّال مع مكونات الغذاء

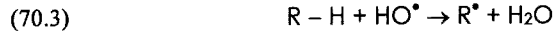
المكوّن	1O_2	HO^{\bullet}	O_2^{\ominus}	HOO^{\bullet}
$k \text{ (l} \times \text{mol}^{-1} \times \text{s}^{-1}\text{)}$				
الشحوم				
Oleic acid	5.3×10^4			
Linoleic acid	7.3×10^4			لا يتفاعل
Linolenic acid	1.0×10^5			1.2×10^3
Arachidonic acid				1.7×10^3
Cholestererol	2.5×10^8			3.1×10^3
الحموض الأمينية				
Histidine	4.6×10^7	4.8×10^9	<1.0	<95
Tryptophane	1.3×10^7	1.3×10^{10}	<24	
Cysteine	5.0×10^7	1.9×10^{10}	<15	<600
Cystine		2.1×10^9	$<4.0 \times 10^{-1}$	
Methionine	1.3×10^7	7.4×10^9	$<3.3 \times 10^{-1}$	<49
السكريات				
Glucose	1.4×10^4	1.5×10^9		
Fructose		1.6×10^9		
Sucrose	2.5×10^4	2.3×10^9		
Maltose		2.3×10^9		
الفيتامينات				
β -Carotene	5.0×10^9			
Riboflavin	6.0×10^7	1.2×10^{10}		
Ascorbic acid	1.1×10^7	8.2×10^9		1.6×10^4
Vitamin D	2.3×10^7			
α -Tocopherol	13.2×10^7		لا يتفاعل	2.0×10^5

يتفاعل الجذر الأنوني مفرط الأكسدة بسرعة عالية استثنائية ($k = 1.9 \times 10^{10} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) مع أكسيد النتروجين (NO)، وكون المُوخود موجوداً على شكل جذر حر، يعطى بيروكسي نترت (ONOO⁻). يتولد NO في الأغذية النباتية والحيوانية من

¹ التطافر: هو تفاعل بين جزيئين يكسب أحدهما ما يخسره الثاني (المدقق العلمي).

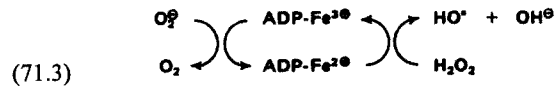
الأرجنين بإنزيم نتروجين أكسيدسنتيز (قارن 1.8.9). وهو ثابت نسبياً مع عمر نصفي (H₂O) 400 s. إن بيروكسي نترات مؤكسد متعدد النشاطات، فهو يؤكسد الحموض الدهنية غير المشبعة، وحمض اسكوربيك، والتوكوفيرولات، وحمض يوريك، والحموض الأمينية مع مركبات أخرى، ويتفكك مشكلاً جذوراً، تستطيع أن تبدأ فوق أكسدة الشحوم.

إن ثاني مركب وسطي ينتج من إرجاع الأكسجين هو بيروكسيد الهيدروجين H₂O₂. ويكون هذا المركب في غياب أيونات المعادن الثقيلة والإشعاعات الغنية بالطاقة ومنها الأشعة فوق البنفسجية ودرجات الحرارة العالية عاملاً كسولاً متلكماً في الدخول في التفاعلات. أما جذر الهيدروكسي (HO*) الآتية منه فهو نشيط وفعال بصورة استثنائية، وأثناء تجريد ذرة هيدروجين (H) فإن مدخول الطاقة للرابطة المتشكلة HO.



تقدر بـ 497 كيلوجول/مول، متجاوزاً بذلك طاقة تفكك اللازمة لتجريد الهيدروجين من الرابطة C-H على الأقل بـ 75 كيلوجول/مول (قارن الجدول 27.3). ولذلك يتفاعل الجذر (HO*) بصورة غير انتقائية مع جميع المكونات العضوية للأغذية بسرعة انتشار تقريباً متحكم بها. وهذا ما يؤدي مباشرة إلى البدء بفوق أكسدة الشحوم. إلا أن نظاماً معقداً كالغذاء يدعو إلى طرح التساؤل الآتي: هل وصل الجذر HO* فعلاً إلى شحوم الأسيل غير المشبعة، أو أنه حبس قبل أن يتمكن من أكسدة الشحوم بوساطة مكونات أغذية أخرى؟

يجب التأكيد على أهمية تفاعل الجذر الأنيوني مفرط الأكسدة مع بيروكسيد الهيدروجين للبدء بالأكسدة التلقائية. وهذا ما يعرف باسم تفاعل Fenton وبخاصة بوجود معقد Fe.



هناك معقد Fe (مع ADP) في الأغذية النباتية والحيوانية، ويقوم Fe⁺² الناتج من الأرجاع مع (O₂⁻) بإرجاع H₂O₂ الموجود وتوليد جذور حرة HO*.

9.1.2.7.3 Secondary Products

تتصف المنتجات الأولية للأكسدة التلقائية مثل أحادي هيدروبيروكسيدات بأنها عديمة الرائحة والطعم (مثل هيدروبيروكسيدات حمض لينولييك، قارن 1.4.2.7.3). ولا تتأثر جودة الغذاء إلا عند تشكيل مركبات طيارة، وهي مركبات رائحة شديدة القوة، وتؤثر في رائحة ونكهة الغذاء حتى لو كانت بالتراكيز الضئيلة التي توجد فيها.

ينتج من فوق الأكسدة الشحوم أعداداً من المنتجات الثانوية الطيارة ونقتصر المناقشة على المركبات الآتية:

- مركبات الكربونيل النشطة في الرائحة
- مالونيك ثنائي الألدheid
- الألكانات، الألكينات

مركبات أحادية الكربونيل النشطة في الرائحة: ترينا تجارب النمذجة أن الأجزاء الطيارة المتشكلة خلال الأكسدة التلقائية لحمض أولييك، لينولييك، لينولينيك تحوي بصورة رئيسية ألدهيدات وكيونات (الجدول 31.3). ويعد حمض لينولييك، وهو مركب موجود في جميع الشحوم الحساسة للأكسدة التلقائية، طليعةً للهكسانال، المركب الدائم في الجزء الطيار. ولذلك فإن الهكسانال الذي يُقدَّر بتحلل الفراغ الرأسي يستعمل كدليل ومميز للنكهة الكريهة الناتجة من فوق أكسدة الشحوم.

تدل مقارنة الخواص الحسية (الجدول 32.3) أن بعض مركبات الكربونيل، التي تنتمي إلى مكونات جانبية من الجزء

الطيّار، تساهم بقوة في النكهة الكريهة لانخفاض قيم عتباتها الحسية. فالأغذية المحتوية حمض لينوليك وبخاصة نونينال-2(E)، مفروق-5,4-ابوكسي-(E)-2-ديسينال، 1-أوكتين-3-أون، ناشطة في مجال الرائحة.

الجدول 31.3: المركبات الطيارة المتشكلة بالأكسدة التلقائية للحموض الدهنية غير المشبعة (ميكروغرام/غرام)^a

Oleic acid		Linoleic acid		Linolenic acid	
Heptanal	50	Pentane ^b	+ ^c	Propanal ^b	
Octanal	320	Pentanal	55	1-Penten-3-one	30
Nonanal	370	Hexanal	5,100	(E)-2-Butenal	10
Decanal	80	Heptanal	50	(E)-2-Pentenal	35
(E)-2-Decenal	70	(E)-2-Heptenal	450	(Z)-2-Pentenal	45
(E)-2-Undecenal	85	Octanal	45	(E)-2-Hexenal	10
		1-Octen-3-one	2	(E)-3-Hexenal	15
		1-Octen-3-hydroperoxide	+ ^c	(Z)-3-Hexenal	90
		(Z)-2-Octenal	990	(E)-2-Heptenal	5
		(E)-2-Octenal	420	(E,Z)-2,4-Heptadienal	320
		(Z)-3-Nonenal	30	(E,E)-2,4-Heptadienal	70
		(E)-3-Nonenal	30	(Z,Z)-2,5-Octadienal	20
		(Z)-2-Nonenal	+ ^c	3,5-Octadien-2-one	30
		(E)-2-Nonenal	30	(Z)-1,5-Octadien-3-one	+ ^c
		(Z)-2-Decenal	20	(Z)-1,5-Octadien-3-hydroperoxide	+ ^c
		(E,E)-2,4-Nonadienal	30	(E,Z)-2,6-Nonadienal	10
		(E,Z)-2,4-Decadienal	250	2,4,7-Decatrienal	85
		(E,E)-2,4-Decadienal	150		
		trans-4,5-Epoxy-(E)-2-decenal	+ ^c		

^a تمت الأكسدة التلقائية لكل حمض دهني على كمية 1 غ بالدرجة 20°م بإعطاء 0.5 مول أكسجين لكل مول حمض دهني.

^b المكونات الكبرى للأكسدة التلقائية.

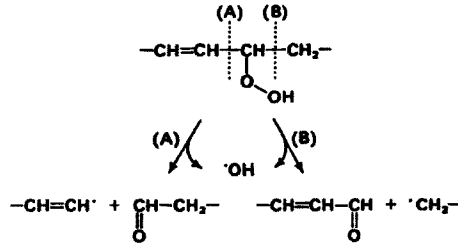
^c كشف ولم يعين كميّاً.

يجب عدم إرجاع التدهور السريع للأغذية الحاوية حمض لينوليك فقط إلى الأكسدة التفضيلية لهذا الحمض ولكن أيضاً إلى قيم عتبة النكهة المنخفضة لمركبات الكربونيل المتشكلة، مثل (Z)-3-هكسانال، (Z,E)-6,2-نونادينال، (Z)-5,1-أوكتادين-3-أون (الجدول 32.3). تتحرر في الأغذية الأدهيدات التي لها نكهة قوية الناتجة من الأكسدة التلقائية لبعض الحموض الدهنية حتى لو كانت بتراكيز ضئيلة، ومثاها أوكتاديك-11-(Z,Z)-، حمض 15-داي انويك (طليعة (Z)-4-هبتينال)، الذي يوجد في لحم البقر والخروف وغالباً في الزبدة (عتبة الرائحة في الجدول 32.3). إن تصنيع الزيت والدهن بعطب سيماء (بروفيل) متغيراً للحموض الدهنية، وهذه عندئذ تزود بطلائع جديدة لمجموعة جديدة من مركبات الكربونيل، وكمثال (E)-6-نونينال الطليعة التي تعطي حمض أوكتاديك-15,9-(E,Z)-داي انويك، وهو منتج للهدرجة الجزئية لحمض لينوليك. ويتشكل هذا الأدهيد خلال خزن زيت الصويا المقسى جزئياً وزيت بذور الكتان. وهذا الأدهيد مع مركبات أخرى مسؤولة عن نكهة كريهة يشار إليها "بنكهة التقسية". وضعت عدة تفاعلات لشرح آليات تشكل مركبات الكربونيل الطيارة. ويبدو أن أكثر هذه الآليات احتمالاً هو الانقسام-β لاحاديات هيدروكسي بيروكسيدات مع تشكل مركب وسيط عمره قصير يسمى جذر الكوكسي (الشكل 26.3). وهذا الانقسام في الموقع-β يتم بوساطة أيونات المعادن الثقيلة أو مركبات الهيم (قارن 7.1.2.7.3).

الجدول 32.3: الخصائص الحسية لمركبات الرائحة الناتجة من الأكسدة التلقائية

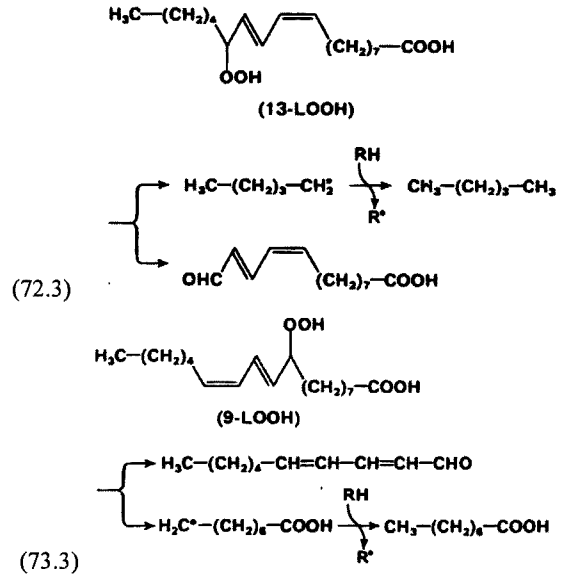
عتبة الرائحة ميكروغرام/كغ		في الزيت	كيفية النكهة	المركب
في الماء	أنفي			
في الماء	أنفي	خلف الأنف	أنفي	
-	7.1	0.22	فاكهة، لاذع	الألدهيدات 2:0
-	68	9.4	فاكهة، لاذع	3:0
			لاذع، تشبه اللوز	5:0
18	150	240	المر	
12	75	320	شحم الغنم، ورقي أخضر	6:0
5	50	3200	زيتي، دهني	7:0
0.7	515	55	زيتي، دهني، صابوني	8:0
1.0	260	13,500	شحم الغنم، صابوني - فاكهة	9:0
5	75	300	يشبه قشور البرتقال	10:0
-	600	2300	لاذع، تفاح	5:1 (E-2)
316	250	420	تفاح	6:1 (E-2)
0.03	1.2	1.7	ورقي أخضر	6:1 (Z-2)
51	400	14,000	دهني، لوز مر	7:1 (E-2)
0.8	1	2	كريمي، دهني	7:1 (Z-4)
-	50	-	جوزي	8:1 (Z-2)
4	125	7000	دهني، جوزي	8:1 (E-2)
0.02	0.6	4.5	دهني، ورقي أخضر	9:1 (Z-2)
0.25	65	900	شحم الغنم، خيار	9:1 (E-2)
-	35	250	خيار	9:1 (Z-3)
-	150	33,800	شحم الغنم، البرتقال	1.0:1 (E-2)
-	50	4000	رائحة القلي، شحم الغنم	7:2 (E,Z,2,4)
-	30	10,000	دهني، زيتي	7:2 (E,E,2,4)
-	460	2500	دهني، زيتي	9:2 (E,E,2,4)
-	15	4	يشبه الخيار	9:2 (E,Z,2,6)
0.05a	-	-	دهني، خضري	9:2 (2,2,3,6)
0.026	-	-	رقائق الشوفان	9:3 (E,E,Z- 2,4,6)
		10	رائحة القلي	10:2 (E,Z - 2,4)
180	40	180	رائحة القلي	10:2 (E,E - 2,4)
-	24	-	قطع الفول	10:3 (E,Z,Z,2,4,7)
-	3	1.3	معدني	ترانس-5,4-ايو كسي-(E)-2-ديسينال
الكيتونات				
-	3	0.73	حار - سمكي	1-بنتين-3-أون
0.05	0.3	10	يشبه الفطر، سمكي	1-أوكتين-3-أون
8 × 106	-	-	يشبه الفطر، ترابي	1-نونين-3-أون
103 × 1.2	0.03	0.45	يشبه السوس، معدني	5,1-(Z)-أوكتاديين-3-أون
-	-	300	دهني، فاكهة	5,3-(E,E)-أوكتا-2-أون
-	-	200	دهني، فاكهة	5,3-(E,Z)-أوكتاديين-2-أون
0.01	15	23	يشبه القش، فاكهة يشبه الزبدة	3-ميتيل-4,2-نونانيدون
مركبات متفرقة				
-	-	240	معدني	1-أوكتين-3-هيدروبيروكسيد
-	-	2000	يشبه الزبدة، يشبه الفول الأخضر	2-بنثيل فوران

هناك احتمالان للانقسام في الموقع β لكل هيدروبيروكسيد ناتج من حمض دهني (الشكل 26.3). الخيار β ، وهو تشطر الرابطة C-C الموجودة بعيداً عن موقع الرابطة المضاعفة، وهي الرابطة المفضلة حرارياً لأنها تؤدي إلى ثبات طينسي لمركبات أوكسوين أو أوكسوداين. وتطبيق هذه الآلية، الانقسام β - على النوعين الرئيسيين من مصاوغات حمض لينولييك من أحادي هيدروبيروكسيد ينتج المركبات الموجودة في المعادلة 72.3 و 73.3.



الشكل 26.3: الانقسام في الموقع β لأحادي هيدروبيروكسيدات (بحسب *Badings*, 1970).

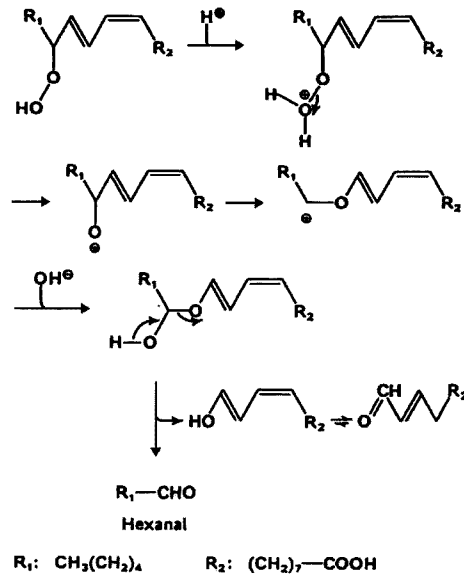
نتيجة لوجود مجموعة الميثيل النهائية لحمض لينولييك في المركبات الطيارة للأكسدة التلقائية لهذا الحمض يمكن شرح تشكل 4,2-ديكاديين والبتان عبر التفاعلات الموجودة في الشكل (72.3).



ولا يزال تشكل الهكسانال ضمن المركبات الطيارة الآتية من حمض لينولييك (قارن الجدول 31.3) سؤالاً مفتوحاً. ويمكن شرح تشكل الهكسانال في الوسط المائي بصورة تفضيلية على أساس وجود آلية أيونية. يبين (الشكل 27.3) أن الانقسام غير المتجانس يبدأ بإدخال بروتون في مجموعة هيدروبيروكسيد. وبعد إزالة جزيء ماء، يتشكل كاتيون أوكسو الذي يتعرض إلى تفاعل غرز محصور في الرابطة الكربونية C-C المجاورة للرابطة المضاعفة. وعندها ينشق ايون الكربونيوم إلى حمض-أوكسو وهكسانال. وهذا يتوافق في الحقيقة من أن 9-هيدروبيروكسيد حمض لينولييك يعطي 2-نونينال مع الخطوط الرئيسية التي وردت.

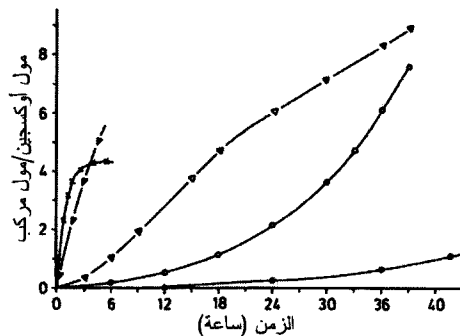
ومع ذلك فإن الأغذية ذات الطور الزيتي أو الطور الدهني الخالي من الماء يكون الانقسام المتجانس في الهيدروبيروكسيدات المبينة سابقاً هي آلية التفاعل السائدة. ومع غياب الخيار "A" لتفاعل الانقسام (الشكل 26.3) يجب

افتراض احتمال حدوث تفاعلات أخرى تقود إلى تشكيل هكسانال وألدهيدات أخرى بدءاً من حمض لينولييك، ومن ضمن هذه الاحتمالات استمرار تفاعلات الأكسدة لأحاديات هيدروبيروكسيد ومركبات الكربونيل.



الشكل 27.3: الانقسام المحفز بالبروتون لـ 13-هيدروبيروكسيد حمض لينولييك. (بحسب Ohloff, 1973)

والافتراض السابق مدعوم بما وجد أن 2-ألكينالات و4,2-الكادايينات أسرع أكسدة بوضوح من الحموض الدهنية غير المشبعة (الشكل 28.3). إضافة إلى ما سبق فإن الأكسدة التلقائية 4,2-ديكادايينال، هكسانال ومركبات متطيرة أخرى تتوافق مع تلك المركبات التي حصل عليها من حمض لينولييك. تغني الألدهيدات المشبعة منتجات الأكسدة بكميتها وتغذو سائدة لأنها تتأكسد بصعوبة، وهذا ما برهن عليه مركب نونال (الشكل 28.3).



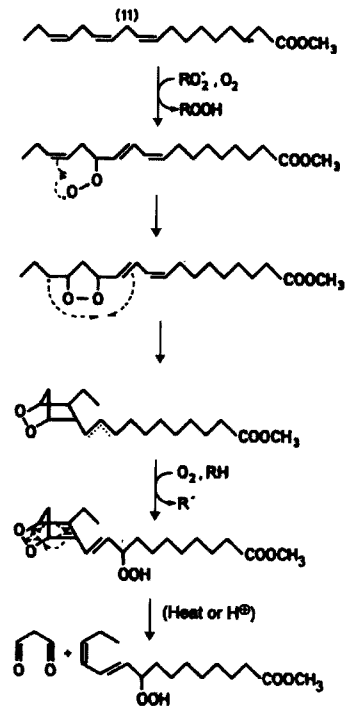
الشكل 28.3: معدل سرعة تفاعل الأكسدة التلقائية (بحسب Day و Lillard, 1964). -∇-∇- الاستر الميثيلي لحمض لينولينيك، -O-O- الاستر الميثيلي لحمض لينولييك، -x-x- 2-نونينال، -∇-∇-∇- 4,2-هبتادايينال، -●-●- نونال.

يدعم تأخر ظهور هكسانال خلال تخزين الزيوت والدهون المحتوية حمض لينولييك مقارنة مع البنتان و4,2-ديكادايينال الفرضية التي تقول إن الهكسانال لا يتشكل مباشرة من انقسام β لمركب 13-هيدروبيروكسيد، وإنما ينتج من تفاعل ثلاثي، أي خلال الأكسدة التلقائية لـ 4,2-ديكادايينال. وتشير دراسات أخرى قامت لتوضيح تعدد وجود الألدهيدات إلى اقتراح أن تفكك الكميات الصغيرة من

هيدروبيروكسيدات المشكلة من الأكسدة التلقائية لحمض لينولييك (الجدول 28.3) يساهم في تعدد أصناف (بروفيل) الألدهيدات. وبدعم وجود بنتانال هذا الاقتراح لأنه ينشأ من 14-هيدروبيروكسيد.

يشرح وجود 4,2-هبتادايينال (من مصاوغ 12-هيدروبيروكسيد) مع مركب 7,4,2-ديكاتراينال (من المصاوغ 9-هيدروبيروكسيد)، كنواتج أكسدة، بوضوح آلية التشطر التي شرحت في فيما سبق (الخيار B في الشكل 26.3) لتوضيح الأكسدة التلقائية لحمض α -لينولييك. هذا ويمكن متابعة تشكل مركبات الكربونيل الطيارة بالأكسدة التلقائية للألدهيدين السابقين أو متابعة أكسدة أحاديات هيدروبيروكسيدات غير الثابتة.

مالونيك ألدهيد: يتشكل هذا الألدهد الثنائي بالأكسدة التلقائية للحموض الدهنية ثلاثية الرابطة المضاعفة أو أكثر. والمركب عديم الرائحة، في الأغذية قد ينضم إلى البروتينات بالتكثيف المضاعف أو بالربط الاعتراضي للبروتينات (قارن 3.4.2.7.3). يتشكل مالونيك ألدهيد من حمض α -لينولييك بمسار من التفاعلات المعدلة، وفق الخطوط العريضة الواردة في تشكيل هيدروبيروكسيد - ابسي دايوكسيد (قارن 3.1.2.7.3)، وفيها يتشكل مركب ثنائي الحلقة كنواتج وسطي، لا يلبث أن يتجزأ إلى مالونيك ألدهيد.



(74.3)

الألكانات، الألكينات: إن المكونين الرئيسيين لجزء هيدروكربونات الطيارة هما الأيثان والبتان. يتم تعيين هذه الهيدروكربونات كميًا بالكروماتوغرافيا الغازية باستعمال تحليل الفراغ الرأسي ويمكن لذلك أن تستعمل دليلاً مناسباً في الأحياء *in vivo* لنحري حدوث فوق أكسدة الشحوم. يحتمل أن يتشكل البنتان من 13-هيدروبيروكسيد العائد إلى حمض لينولييك بآلية الانقسام β (قارن التفاعل 72.3). وعندها يجب أن يعطى المسار المقابل الذي يدخل فيه 16-هيدروبيروكسيد الأيثان.

الجدول 33.3: التخصص النوعي الفراغي والموضعي لإنزيمات ليبوأوكسيجيناز (LOX)

PH	هيدروبيروكسيد من ^a 18:2 (9.12)					الأصل (الانزيم)
	8R	9R	9S	13R	13S	
10.5		2	2	2	94	بذور الصويا (LOX I)
7		2	18	3	77	(LOX II)
6.8		29	32	16	23	بازلاء، بذور (LOX I)
6.8		5	6	2	87	(LOX II)
6.5		4	89	3.5	3.5	جنين الذرة
5.5		< 1	84	2	13	ثمار البنندورة
6.8		0	96	2.4	1.6	درنات البطاطا
7.0		3	92			بذور الشعير
6.8		2	83	5	10	جنين القمح
7.4	100					<i>Gaeumannomyces graminis</i>
9.0				2	89	<i>Marchantia polymorpha</i>

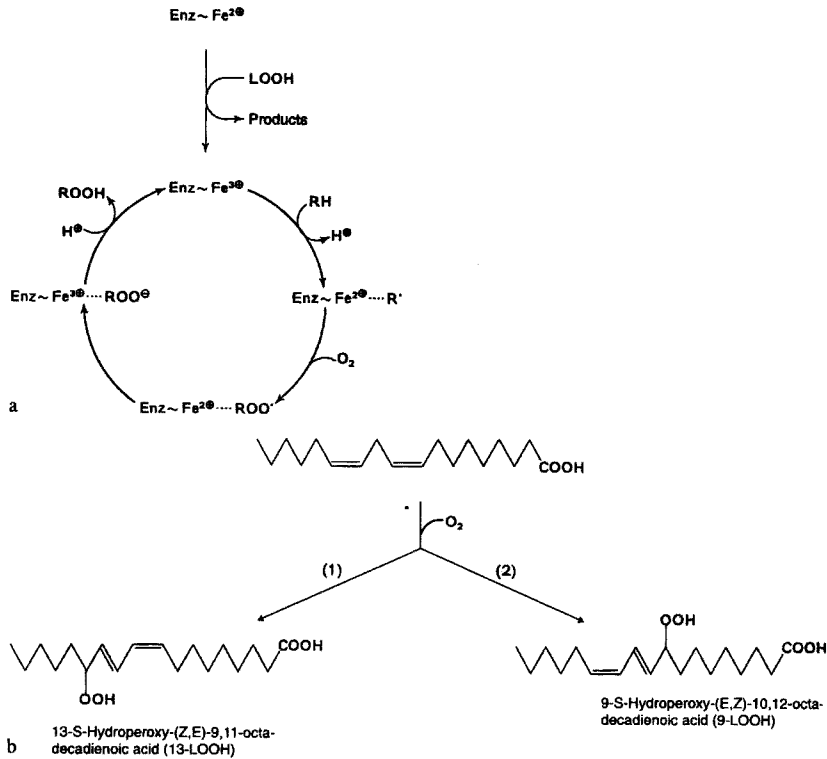
^a تركيب أجزاء هيدروبيروكسيد (%).

2.2.7.3 ليبوأوكسيجيناز: وجودها وخصائصها Lipoxygenase: Occurrence and Properties

يوجد ليبوأوكسيجيناز (حمض لينولييك وأكسجين أو كسي روكناز، EC 1.13.11.12) في كثير من النباتات والكريات الحمراء والبيضاء. ويقوم بتحفيز أكسدة بعض الحموض الدهنية غير المشبعة إلى ما يقابلها من أحاديات هيدروبيروكسيد. وهذه الهيدروبيروكسيدات الناتجة البنية نفسها للمركبات الناتجة بالأكسدة التلقائية. تتميز التفاعلات التي تتوسطها ليبوأوكسيجيناز بكل ملامح تفاعل التحفيز الإنزيمي: التخصص للركيزه، الانتقائية لفوق الأكسدة، وجود pH مفضل، الحساسية للمعالجة الحرارية، وارتفاع سرعة التفاعل بين 0-20°م. وإن طاقة التنشيط لفوق الأكسدة لحمض لينولييك منخفضة: 17 كيلوجول/مول، إذا قارناها مع طاقة تنشيط التفاعل بدون وسيط (انظر 5.1.2.7.3). تقوم ليبوأوكسيجيناز بأكسدة فقط الحموض الدهنية التي تحوي جملة 1-مقرون 4-مقرون-بنتادين. وعلى هذا فإن الركائز المفضلة للإنزيم من النباتات هي حمض لينولييك وحمض لينولينيك، وحمض أراشيدونيك للإنزيم الآتسي من الحيوانات، ولا يتأكسد حمض أوليك. إن ليبوأوكسيجيناز بروتين يرتبط بالمعدن، فيوجد في مركزه الفعال ذرة Fe. يتنشط الإنزيم بمحتجاته وخلال التنشط يتأكسد Fe⁺² إلى Fe⁺³. يفترض بالمسار التحفيزي المؤكسد أن يسلك الخطوات التفاعلية الآتية (قارن الشكل a29.3): تجريد ذرة هيدروجين من الميثيلين من الركيزة التي تحوي جملة 4,1-بنتادين، يتلو ذلك أكسدة ذرة الهيدروجين إلى بروتون. يرتبط جذر بنتاديين إلى الإنزيم ثم ترتب في جملة داين مقترن بعد قبض أكسجين. يُرجع جذر بيروكسي المتكون بالإنزيم، بعد التصاق بروتون، ثم يتحرر الهيدروبيروكسيد المتشكل.

في الخطوة المحددة لسرعة هذا التحفيز، يستخلص المصاوغ الإنزيمي LOX 1 الآتسي من الصويا، pro-(S)-ذرة هيدروجين من n-8* لمجموعة الميثيلين في حمض لينولييك. ويدخل جزيء أكسجين في الحمض الدهني الموجود كجذر بنتاديين في الجهة المقابلة للموقع n-6 وتشكيل S13-هيدروبيروكسيد (الشكل b29.3). وهناك مجموعة أخرى من LOX، ينتمي إليها الإنزيم الموجود في البنندورة تجرد pro-(R)-هيدروجين. مما يؤدي إلى تشكيل S9-هيدروبيروكسيد (الشكل b29.3) إذا أتى الأكسجين من الجهة المقابلة حطاً على C-9.

* "n" تعني أن ترقيم ذرات الكربون يبدأ من النهاية الميثيلية للحمض الدهني.



الشكل 29.3: تحفيز ليو أو كسيجيناز.

^a آلية التفاعل المقترحة (بحسب Veldink, 1977): RH: حمض لينولييك.

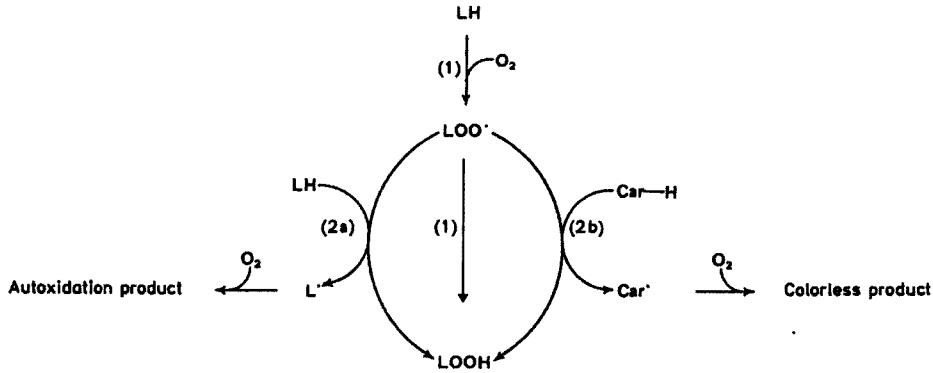
^b التخصص النوعي الفراغي وتخصص الموقع لأكسدة حمض لينولييك. (1) ليو أو كسيجيناز من فول الصويا (LOX 1: قارن الجدول 33.3)؛ (2) ليو أو كسيجيناز من البندورة (قارن الجدول 33.3).

تمتلك ليو أو كسيجيناز من النباتات في غالبيتها تخصصاً موضعياً في 9 أو 13. كما وجد إنزيم LOX في الفطر الزراعي ذي تخصص للموقع C-8 (الجدول 33.3).

هناك إنزيمات LOX في البقول غير ذات تخصص في عملها، ومثالها LOX 1 في البازلاء (الجدول 33.3) والإنزيم LOX III في فول الصويا (pH المفضل 6.5)، وتقوم هذه الإنزيمات بأكسدة حمض لينولييك إلى مزيج من 9- و13-هيدروبيروكسيدات، يقارب النسب الراسمية. وتعطى هذه الإنزيمات بالإضافة إلى ما ذكر أو كسو الحموض الدهنية ومركبات متطايرة، أي أن طيف منتجات هذا الإنزيم يقارب الأكسدة التلقائية لحمض لينولييك، وزيادة على ذلك تتفاعل مع ركيزة من الحموض الدهنية المسترة، إلا أنها على خلاف مع LOX النوعي لا تحتاج إلى تحرير الحموض الدهنية بإنزيم الليباز كشرط مسبق للقيام بنشاطها في الأغذية.

تقوم الليبو أو كسيجيناز غير المتخصصة بالتعاون على أكسدة أشباه الكروتين والكلورفيل مؤدية إلى تدرج هذه الأصبغة إلى منتجات عديمة اللون. وتستخدم هذه الخاصية في إزالة لون الدقيق (قارن 3.4.1.4.15). ويمكن تفسير دخول LOX في تفاعلات أكسدة تعاونية باحتمال أن جذور بيروكسي لا تتحول بسرعة وكاملاً إلى ما يقابلها من هيدروبيروكسيد كما هي الحال مع الإنزيمات ذات التخصص المتخصصة. وهكذا يقوم الإنزيم بتحرير جزء من جذور البيروكسي الحرة، التي تقوم بتجريد ذرة هيدروجين من الحموض الدهنية غير المشبعة (المسار 2a في الشكل 30.3) أو من بولي ين (المسار 2b في الشكل

تقوم إنزيمات ليوأووكسيجيناز غير المتخصصة الموجودة في البقول بإنتاج طيف واسع من المركبات المتطايرة الألهيدية بدءاً من ركائز شحمية. وهذه الألهيدات المائلة لتلك المنتجة بالأكسدة التلقائية غير المحفزة ترجع إلى الكحولات المقابلة، اعتماداً على وضع NADH-NAD^{\oplus} .



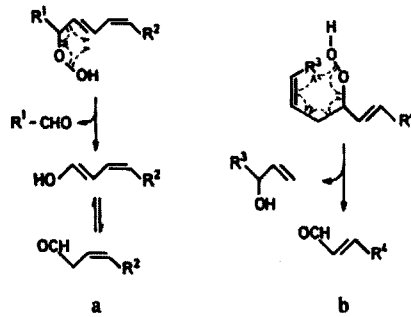
الشكل 30.3: تفاعل الليو أووكسيجيناز غير المتخصصة (بحسب *Grosch و Weber*, 1976). (1) مسار التحفيز الرئيسي، (2a) و(2b) المسارات المؤيدة للأكسدة. LH: حمض لينولييك؛ Car-H: أشباه كروتين؛ LOOH: هيدروبيروكسيدات حمض لينولييك.

3.2.7.3 التدرج الإنزيمي للهيدروبيروكسيدات Enzymatic Degradation of Hydroperoxides

تتدرج هيدروبيروكسيدات الحموض الدهنية في النباتات والحيوانات بشكل مختلف. يوجد في نسج الحيوان إنزيم غلوتاثيون بيروكسيد (قارن 8.2.3.7) يحفز إرجاع هيدروبيروكسيدات الحموض الدهنية إلى ما يقابلها من هيدروكسي الحموض، بينما في النباتات والفطور تنشط الإنزيمات هيدروبيروكسيد لياز (HPL)، وهيدروبيروكسيد أيزوميراز، وألين أو أكسيد سنثيز (AOS)، أليلين أو أكسيد سيكلاز (AOC). وإن تفاعلات HPL ذات أهمية كبيرة في كيمياء الأغذية لأن الهيدروبيروكسيدات التي تشكل عبر تحفيز ليوأووكسيجيناز لحمض لينولييك ولينولينيك هي طلائع لمركبات رائحة. وهذه هامة في الفاكهة والخضار والفطور، والأمثلة عنها رائحة حشيش الأخضر أو رائحة تشبه الخيار للألهيدات هكسانال، و(3-Z)-هكسانال (الألهيد الورقي)، و(6,3-Z,Z)-نونادين والرائحة التي تشبه الفطر (R)-1-أوكتن-3-اول (الجدول 34.3). ويقترح بشأها آلية الانقسام-β في الهيدروبيروكسيد (الشكل 31.3).

إن الفرق في المنتجات المتطايرة في النباتات (دهيدات) وفي الفطر (اليل كحول) يرجع إلى الفرق في اختلاف الركازة والتخصص النوعي لتفاعل HPL. ففي الحالة الأولى، في الهيدوكسيدات الحاملة لجملة داين مقترنة الشكل (a31.3) تنشط الرابطة بين ذرة الفحم الحاملة لمجموعة HOO وبين ذرة فحم جملة الداين. الحالة الثانية الشكل (b31.3) فإن انشطار هيدروكسيد ذي الرابطة المفروقة يحدث في الاتجاه المعاكس بين ذرات C المرتبطة بمجموعة HOO وذرات الفحم المجاورة لمجموعة المثلين. إن (3-Z)-دهيدات في النبات المكونة بتفاعل انشطار يمكنها أن تنقل نفسها إلى (E)-2-دهيدات التالية. وإن الأيزوميريزات التي تحفز هذا التفاعل وجدت في الخيار والتفاح والصناعات في أوراق الشاي.

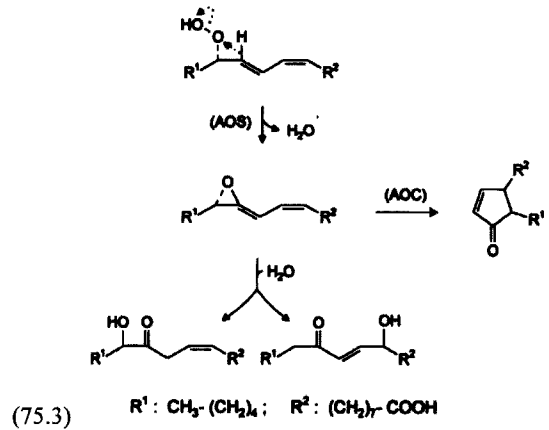
إن الانتشار الواسع للألهيدات C6- وC9- في الثمار والخضار مع كحولات-C8 في الفطور (الجدول 34.3) يسمح بالاستنتاج بأن الانشطار بالإنزيمات المؤكسدة لحمض لينولييك وحمض لينولينيك تتم بإنزيمات ليوأووكسيجيناز، وهيدروبيروكسيداز-لياز، وعند الضرورة مع ألهيد-أيزوميراز تساهم عامة بتشكيل الرائحة في الأغذية المذكورة. وتتضخم هذه العملية عندما يدخل الأكسجين بحرية إلى الخلايا بتخريب النسج (خلال تقطيع الخضار والثمار).



	R ¹	R ²
13-LOOH	CH ₃ (CH ₂) ₄	(CH ₂) ₇ COOH
13-LnOOH	CH ₃ CH ₂ CH=CHCH ₂	(CH ₂) ₇ COOH
9-LOOH	HOOC(CH ₂) ₇	(CH ₂) ₄ CH ₃
9-LnOOH	HOOC(CH ₂) ₇	CH ₂ CH=CHCH ₂ CH ₃
	R ³	R ⁴
10-LOOH	CH ₃ (CH ₂) ₄	(CH ₂) ₆ COOH
10-LnOOH	CH ₃ CH ₂ CH=CHCH ₂	(CH ₂) ₆ COOH

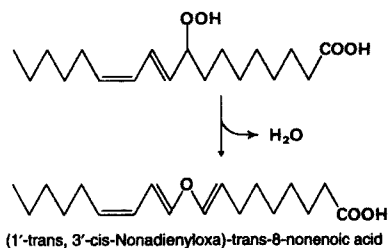
الشكل 31.3: آلية تشطر هيدروبيروكسيدات بإنزيمات لياز (بحسب *Grosch و Wurzenberger*, 1986). a. في النباتات، b. في الفطور.

أول ما وجدت أليلين أو أكسيد سينثيز (AOS) وهو إنزيم سايتو كروم P450 في بذور الكتان، ويقوم بتحفيز تدرج هيدروبيروكسيدات إلى أكاسيد أليلين غير ثابتة على الإطلاق (1/2) عند صفر مئوي هي 33). يعطي أكسيد أليلين (allene) الآتي من 13-هيدروبيروكسيد لحمض لينولييك عند حلمته α أو γ كيتول الحموض الدهنية اعتماداً على هجوم أيون HO- عند C-13 أو C9 (المعادلة 75.3). ويتفاعل أليلين أو أكسيد مع الكواشف الأخرى المحبة للنوى، مثل RSH-ROH وأنيون حمض لينولييك. يقوم أليلين أو أكسيد سيكلاز (AOC) بالتنافس مع التفاعلات الإنزيمية، مؤدياً إلى حلقة أليلين أو أكسيد إلى حمض 16,15-ثنائي هيدرو-12-أو كسو فايو-دينيوك (المعادلة 75.3). تقوم AOS، AOC بتحويل 13-هيدروبيروكسيد حمض لينولييك إلى حمض 12-أو كسو فايو ديونيوك.



يتحول 9-هيدروبيروكسيد المتشكل من نشاط ليبو أو كسيجيناز في البطاطا إنزيمياً بعد إزالة الماء إلى حمض دهني له بنية

داينيل-اثير.



بالإضافة إلى لييوأوكسيجيناز لوحظ في الشوفان نشاط لإنزيم ليوبيروكسيداز. يُرجع 9-هيدروبيروكسيد المتشكل مبدئياً إلى حمض 9-هيدروكسي-مفروق-10، مقرون-12-أوكتاديكايك داي اينويك. أن طعم هيدروكسي الحموض مرّ وليس طعم هيدروبيروكسي الحموض ولذلك يساهم التفاعل السابق بالطعم المر الذي يتولد خلال تخزين الشوفان (قارن 3.2.2.15).

الجدول 34.3: حدوث وخصائص أنواع هيدروبيروكسيد - ليازات

نواتج التحفيز	الركيزة	الحدوث
hexanal + 12 oxo -9-cis-dodecenoic acid	13(S)-hydroperoxy-9-cis, 11trans-octadecadienoic acid (13-LOOH)	تفاح، بندورة، خيار ورق الشاي (كلوروبلاست) فول الصويا، العنب
(Z)-3-hexanal + 12 oxo -9-cis- dodecenoic acid	13(S)-hydroperoxy-9-cis, 11 trans-15-cis- octadecadienoic acid (13-LnOOH)	تفاح، بندورة، خيار ورق الشاي (كلوروبلاست) فول الصويا، العنب
(Z)-3-nonenal + 9-oxo-nonanoic acid	9(S)-hydroperoxy-10-trans, 12-cis-octadecadienoic acid (9-LOOH)	خيار، كمثرى
(Z,Z)-3,6-nonadienal+ 9-oxononanoic acid	9(S)-hydroperoxy-8-trans, 12-cis-15-cis octadecadienoic acid (9-LnOOH)	خيار، كمثرى
1-octen-3(R)-ol + 10 oxo-8-trans-	10(S)-hydroperoxy-10-trans, 12-cis-octadecadienoic acid (10-LOOH)	الفطر
decnoic acid (Z)-1,5-octadien-3(R)-ol + 10-oxo-8-trans-decenoic acid	10(S)-hydroperoxy-8-trans, 12-cis-15-cis- octadecadienoic acid (10-LnOOH)	الفطر

4.2.7.3 تأثيرات البروتين - هيدروبيروكسيد Hydroperoxide-Protein Interactions

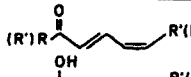

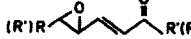
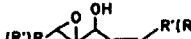


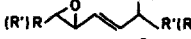



1.4.2.7.3 المنتجات الناتجة من هيدروبيروكسيدات Products Formed from Hydroperoxides

من المتوقع أن تندرک هيدروبيروكسيدات المتشكلة في الغذاء أكثر وهذا التدرک يكون بتفاعلات غير إنزيمية. إن التفاعلات غير النوعية التي تكتنفها أيونات المعادن الثقيلة ومركبات الهيم أو بروتينات، وهيدروكسيدات تتحول إلى أوكسو، وإيبوكسي، أحادي، ثنائي، ثلاثي هيدروكسي حمض كربوكسيليك (الجدول 35.3). بعكس الهيدروبيروكسيدات فإن لبعض المنتجات الأولية للأكسدة التلقائية طعماً مرّاً (الجدول 35.3). وقد تم تحري وجود مثل هذه المركبات في البقول والحبوب، وقد تلعب دوراً في أغذية أخرى غنية بالحموض الدهنية غير المشبعة والبروتينات، مثل السمك ومنتجاته.

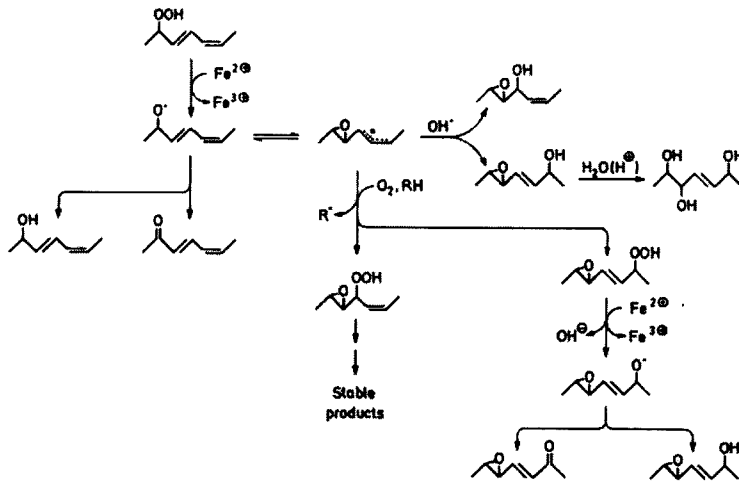
لتوضيح كيفية تشكيل المركبات الموجودة في الجدول 35.3 نفترض حدوث تتابع لتفاعل يوضحه الشكل 32.3. ويبدأ هذا التفاعل من جذر الكوكسي داين المتولد من 9- أو 13-هيدروبيروكسيد بفعل تحفيز الأيونات المعدنية أو مركبات الهيم (7.1.2.7.3). يتحول جذور الكوكسي داين إلى هيدروكسي داين وأوكسو داين حمض دهني. وغالباً ما يكون هذا التفاعل ذا أهمية ثانوية لأن جذر الكوكسي داين يعاد ترتيبه مباشرة إلى جذر ايبوكسي أليليك، الذي يتعرض إلى عدد من التفاعلات الضم الجذرية. فتحت الظروف الهوائية ينضم الجذر بيوكسي أليليك تفضيلاً إلى جزيء الأوكسجين، ويتشكل

ايوكسي هيدروبيروكسيدات التي تتعرض بدورها إلى تحلل ذاتي عبر جذر أوكسي. يحدث تفاعل غير متناسب كميًا يؤدي إلى مركبات ايوكسي أو كسو ومركبات ايوكسي هيدروكسي. أما تحت الظروف اللاهوائية فينضم الجذر ايوكسي أليليك إلى جذور أخرى، مثل جذور هيدروكسي (الشكل 32.3) أو جذور ثيل (Thyl) (الشكل 33.3).

الجدول 35.3: المركبات الناتجة من التدرج الإنزيمي لهيدروبيروكسيدات حمض لينولييك.

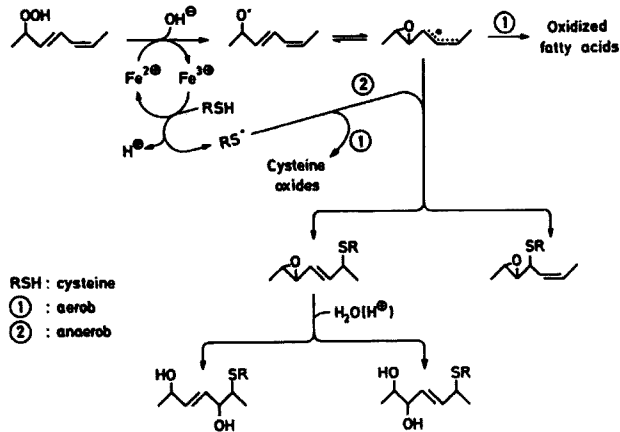
المنتج ^a	تأثر الهيدروكسيد مع			
	Fe ³⁺ سيسنتين	هيموغلوبين	صويا حلامة	بازلاء حلامة
	+	+	+	+
	+	+	+	+
	+	+	+	+
	+	+	+	+
	+	+	+	+
	+	+	+	+
	+	+	+	+
	+	+	+	+
	+	+	+	+
	+	+	+	+

^a كقاعدة يتكون مزيج من مصاوغين فيما R: CH₃(CH₂)₄ و R': (CH₂)₇COOH.



الشكل 32.3: تدرج هيدروبيروكسيدات حمض لينولييك إلى هيدروكسي-، ايوكسي-، أو كسو- الحموض الدهنية. يشرح تتابع التفاعل المفترض المنتجات التي ميزت. وقد عرضت قطع من البنيات (بحسب Gardner، 1985).

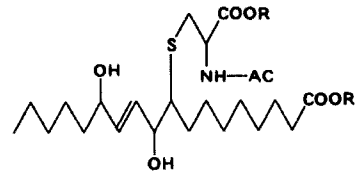
يُعرف من ضمن ايوكسيدات الناتجة أن أليليك ايوكسيد حساس إلى الحلمهة بوجود بروتونات. وينتج من حلمهة مركب أليليك ايوكسي هيدروكسي كما يشاهد في الشكل 32.3 حموض دهنية ثلاثية الهيدروكسيل.



الشكل 33.3: تأثير هيدروبيروكسيدات حمض لينولييك مع السيستين وفق فرضية لشرح منتجات التفاعل. وقد عرضت قطع من البنيات. (بحسب (1985, Gardner).

2.4.2.7.3 معقدات بروتين - شحوم Lipid-Protein Complexes

بينت الدراسات التي جرت على تأثير هيدروبيروكسيدات مع البروتينات بغياب الأوكسجين أن 13-هيدروبيروكسيد لحمض لينولييك يتفاعل مع N-أسيتيل سيستين معطياً معقداً إضافياً، تعطي المعادلة الآتية أحد مصوغاته.



(77.3)

أما وجود الأوكسجين فلا يتشكل معقد إضافي من ارتباط الحمض الأميني مع الحمض الدهني وإنما بدلاً من ذلك تتكون الحموض الدهنية المؤكسدة الموجودة في الجدول 36.3. ويعطي مخطط التفاعل الموجود في الشكل 33.3 البصيرة على مختلف مسارات التفاعل مما يشرح الفروق في نواتج التفاعل. فيقوم جذر ثيل الآتسي من السيستين عبر تجريد ذرة هيدروجين، بالانضمام إلى جذر ايبوكسي أليليك فقط في غياب الاكسجين (المسار 2 في الشكل 33.3). ويحدث في وجود الأوكسجين أكسدة السيستين إلى سيستين أوكسيد وتأكسد الحموض الدهنية إلى أشكالها المؤكسدة المتقدمة (الشكل 32.3) وبمعدل سرعة تفاعل أعلى من التفاعل السابق.

الجدول 36.3: مذاق الحموض الدهنية المؤكسدة

المركب	قيمة العتبة للمذاق المر (ملي مول/ل)
13-Hydroperoxy-cis-9,trans-11-octa-decadienoic acid	غير مرة ^a
9-Hydroperoxy-trans-10,cis-12-octa-decadienoic acid	غير مرة ^a
13-Hydroxy-cis-9,trans-11-octa-decadienoic acid	8.5 – 7.6 ^a
9-Hydroxy-trans-10,cis-12-octa-decadienoic acid	8.0 – 6.5 ^a
9, 12, 13-Trihydroxy-trans-10, octa-decenoic acid	0.9 – 0.6 ^b {
9, 10, 13-Trihydroxy-trans-11, octa-decenoic acid	

^a شعور بمذاق حارق.

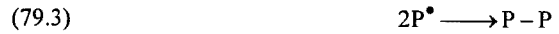
^b تم تقييم خليط من حمضين دهنيين ثلاثي هيدروكسي.

وكتيجة لذلك فإن جزءاً كبيراً من الشحوم المؤكسدة في الأغذية التي تحوي البروتين والمخزونة في الهواء لا تملك روابط تشاركية بين الشحوم - بروتين وبالتالي فهي جاهزة للاستخلاص بمذيبات الشحوم مثل كلوروفورم/ميثانول (1:2).

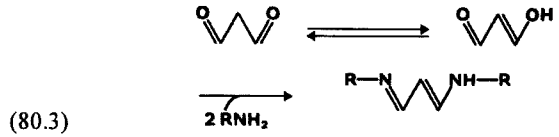
3.4.2.7.3 Protein Changes تغيرات البروتين

تتغير بعض خصائص البروتين عندما يتفاعل مع هيدروبيروكسيدات أو نواتج تفككها. وهذا ما ينعكس بتغيرات في قوام الأغذية، فتتناقص ذوبانية البروتين (تشكل بروتينات بارتباطات اعتراضية) ويزداد لونها سُمرّة وتتغير قيمتها الغذائية لفقدانها الحموض الأمينية الأساسية.

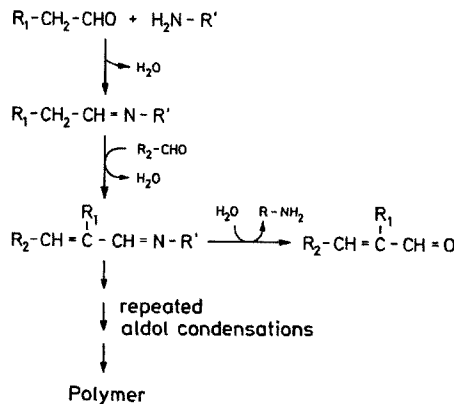
تقوم الجذور المتولدة من هيدروبيروكسيدات (قارن مع الشكل 33.3) بتجريد ذرات هيدروجين من البروتين (PH)، وبشكل تفضيلي من الحموض الأمينية Trp، Lys، Tyr، Arg، His والسيستين، والتي يتفاعل منها HO- الفينولي، S-، أو المجموعات المحتوية على N.



تنضم في المعادلة 79.3 جذور البروتين مع بعضها، معطية شبكة بروتينية. يتولد مالونألدهيد (قارن 9.1.2.7.3) ضمن شروط معينة خلال فوق أكسدة الشحوم. وهذا المركب كاشف ثنائي الوظيفة، حيث يقوم المألونألدهيد بالارتباط عرضياً مع البروتينات من خلال تفاعل أساس Schiff مع مجموعتي ϵ -NH₂ الموجودة في اللايسين.



والمعقد الناتج مع أساس شيف مادة مفلورة مقترنة الروابط ذات خصائص طيفية مميزة (λ_{\max} للإثارة ~350 نانومتر) λ_{\max} للإصدار ~450 نانومتر). وهكذا يمكن كشف فوق أكسدة الشحوم والتفاعلات الناتجة منها بوجود البروتين. وتعطي التفاعلات السابقة شبكة بروتينية تشبه الشبكة المشار إليها سابقاً ولها أيضاً تأثيرات تطبيقية، فهي المسؤولة عن تناقص ذوبانية بروتين السمك خلال التخزين بالتجميد.



الشكل 34.3: تفاعل الالدهيدات الطيارة مع مجموعات الأمين.

وتقوم كذلك مركبات أحادية الكربونيل الناتجة من الأكسدة الذاتية للحموض الدهنية غير المشبعة بالتكاثف مباشرة مع مجموعات NH_2 غير البروتينية مؤدية إلى تشكيل قاعدة *Schiff* التي يمكن أن تقدم بوليميرات سمراء عبر تكرار تكاثفات الألدول (الشكل 34.3). وهذه البوليميرات السمراء غالباً ما تكون خالية من N لأن مركب الأمينو يزال مباشرة بالحلقة. وعند حدوث الحلقة في مرحلة مبكرة من تكاثفات الألدول (بعد التكاثف الأول أو الثاني، قارن الشكل 34.3 يتحرر الألدريد، الذي له رائحة قوية، ولا يدخل التفاعل، مما ينتج عن عملية التكاثف تبدل لوني (اسمرار) مع حدوث تغير في الرائحة.

الجدول 37.3: فقد الحموض الأمينية نتيجة تفاعل البروتين مع الشحوم فوق المؤكسدة

الحموض الأمينية المفقودة	شروط التفاعل		الجملة المتفاعلة	
	الحرارة (°م)	الزمن	الشحم	البروتين
His(59), Ser(55) Pro(53), Val(49) Arg(42), Met(38) Cys(35)a	37	5 سا	حمض لينولييك	سايتوكروم C
Met(83), His(12)a	37	40 د	حمض لينولييك	ترسين
Trp(56), His(42) Lys(17), Met(14) Arg(9)	37	8 يوم	حمض لينولييك	ليزوزيم
Lys(50), Met(47) Ile(30), Phe(30) Arg(29), Asp(29) Gly(29), His(28) Thr(27), Ala(27) Tyr(27)a,b	60	4 يوم	حمض لينولييك الاستر الايتلي	الكارئين
Met(17), Ser(10) Lys(9), Ala(8) Leu(8)a,b	55	24 سا	حمض لينولييك الاستر الايتلي	ألبومين أبيض

^a لم ينجز تحليل التريبتوفان (Trp)

^b تحليل السيستين لم ينجز

4.4.2.7.3 تفكك الحموض الأمينية Decomposition of Amino Acids

دلت الدراسات في الجمل النموذجية أن تفكك البروتين وتدرج السلاسل الجانبية هي التفاعلات المفضلة بدلاً من تشكيل شبكة بروتين عندما يتناقص محتوى الماء في مزائج بروتين/شحوم. في الجدول 37.3 أمثلة عن مدى فقد الحموض الأمينية في البروتين بوجود شحم مؤكسد. ومن الواضح أن الفقد يعتمد بشدة على طبيعة البروتين وظروف التفاعل. يعطى الجدول 38.3 منتجات تدرج في الجمل النموذجية المكونة من حموض أمينية نقية وشحوم مؤكسدة.

الجدول 38.3: منتجات الحموض الأمينية المتشكلة نتيجة لتفاعلها مع الشحوم فوق المؤكسدة

جملة التفاعل		المركبات المتشكلة من الحموض الأمينية
الحمض الأميني	الشحم	
His	Methyl linoleate	Imidazolelactic acid, Imidazoleacetic acid
Cys	Ethyl arachidonate	Cystine, H ₂ S, cysteic acid, alanine, cystine-disulfoxide
Met	Methyl linoleate	Methionine-sulfoxide
Lys	Methyl linoleate	Diaminopentane, aspartic acid, glycine, alanine, α-aminoadipic acid, pipercolinic acid, 1,10-diamino-1,10-dicarboxydecane

3.7.3 تثبيط فوق أكسدة الشحوم Inhibition of Lipid Peroxidation

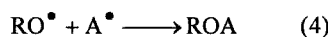
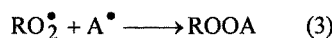
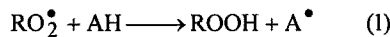
يمكن إعاقة حدوث الأكسدة التلقائية لشحوم الأسيل غير المشبعة بالآتي:

- إبعاد الأكسجين. باستعمال احتمالات هي التعبئة بالتفريغ أو إضافة غلوكوز أو أكسيداز (قارن 1.1.2.7.2).
- التخزين في درجة حرارة منخفضة وفي الظلام، حيث تتناقص سرعة الأكسدة التلقائية بصورة ملموسة مادياً. ولا يبدو أن لهذه الاحتياطات تأثيراً يذكر في الفاكهة والخضار لاحتوائها إنزيم لبيوأوكسيجيناز. ولا يمنع تدهور الأغذية إلا بعد وقف نشاط هذا الإنزيم بعملية السلق (4.6.2).
- إضافة مضادات الأكسدة إلى الغذاء.

1.3.7.3 نشاط مضادات الأكسدة Antioxidant Activity

تقوم مضادات الأكسدة باكتساح الجذور الحرة بيروكسي وأوكسي المتشكلة خلال مرحلتني الانتشار والتشعب من سلسلة تفاعل الأكسدة التلقائية (قارن الشكل 19.3) (AH؛ قارن الشكل 35.3). تلعب مضادات الأكسدة المحتوية بمجموعة فينولية دوراً أساسياً في الأغذية، ففي التفاعل 1 و2 في الشكل 35.3 تشكل جذوراً تثبت بنظام الطين العطري، وهي لذلك لا تستطيع القيام بتجريد ذرة هيدروجين من الحموض الدهنية غير المشبعة، وتقلع الجذور الحرة أسيل بيروكسي وأوكسي الحرة، ولا تقوم بالتالي في المبادرة بإبتداء فوق أكسدة الشحوم. وتكون نواتج التفاعل 3 و4 في الشكل 35.3 ثابتة نسبياً وبالتالي تقصُر سلاسل جذور الأكسدة التلقائية.

يبين مخطط التفاعل (الشكل 35.3) انضمام جزئي مضاد أكسدة مع جزئين من الجذور، ولذلك يتحقق أقصى عامل اتحاد عنصري وهو $n = 2$. وعملياً تقع قيمة n بين 1 و2 اعتماداً على نوعية مضاد الأكسدة المستعمل. تقوم مضادات الأكسدة بالإضافة إلى دورها الرئيسي ككاسحات للجذور بإرجاع جزئي للهيدروبيروكسيدات إلى مركبات هيدروكسي.

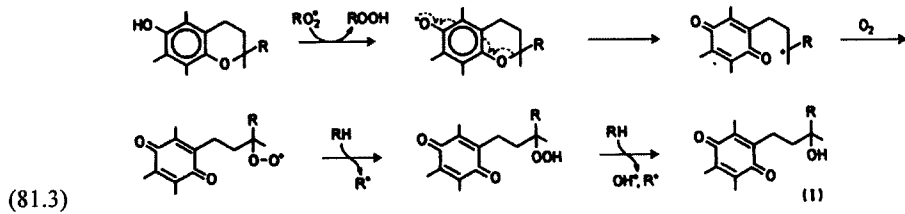


الشكل 35.3: نشاط مضاد الأكسدة ككاسح للجذور. AH = مضاد أكسدة.

2.3.7.3 مضادات الأكسدة في الأغذية في Antioxidants in Food

1.2.3.7.3 مضادات الأكسدة الطبيعية Natural Antioxidants

إن الشحوم غير المشبعة في النسيج الحية ثابتة نسبياً. لأن في النباتات والحيوانات مضادات أكسدة ملائمة مع الإنزيمات القادرة على منع أكسدة الشحوم، منها كمثال، غلوتاثيون بيرأوكسيداز، سوبر أوكسيد ديسموتاز. أثناء عزل الزيت من النباتات (قارن 3.8.3) تعزل أيضاً توكوفيرولات، ويترك منها مستوى كاف في الزيت حتى بعد التنقية، مما يؤدي بالتوكوفيرولات إلى توفير ثبات الناتج النهائي من الزيت. والاستثناء لذلك زيت الصويا لاحتوائه مستوى مرتفعاً من الحموض الدهنية الفورانية وحمض لينولينيك (قارن 5.2.2.3.14). يتأثر محتوى التوكوفيرولات في دهون الحيوان بالعلف الذي يتناوله.



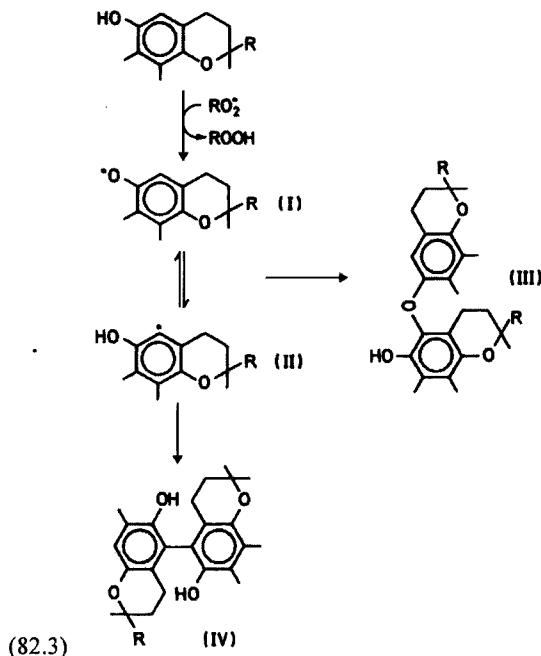
يزداد النشاط المضاد للأكسدة للتوكوفيرولات من $\delta \rightarrow \alpha$ بعكس الفعالية الخاصة لفيتامين E (قارن 3.2.6)، ولمعدل سرعة تفاعل جذور بيروكسي. يوضح الجدول (39.3) أن تفاعل α -توكوفيرولات مع جذور بيروكسي أسرع من تفاعلها مع أنواع التوكوفيرولات الأخرى ومضادات الأكسدة الصناعية مثل BHT، DBHA. ترجع الفعالية العالية لـ γ -توكوفيرول مقارنة مع α -توكوفيرول إلى الثبات الجيد لـ γ -توكوفيرول وإلى النواتج المختلفة للتفاعل التي تتشكل خلال تفاعل مضادات الأكسدة.

الجدول 39.3: نوابت معدل التوكوفيرولات و BHT للتفاعل 2 في الشكل 35.3 بالدرجة 30°م.

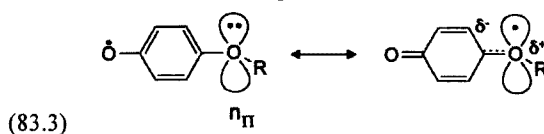
مضاد الأكسدة	$k(1 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}) \cdot 10^{-5}$
α -Tocopherol	23.5
β -Tocopherol	16.6
γ -Tocopherol	15.9
δ -Tocopherol	6.5
2,6-Di- <i>tert</i> -butyl-4-hydroxyanisole (DBHA)	1.1
2,6-Di- <i>tert</i> -butyl-p-cresol (BHT)	0.1

فبعد إحداه فتحة في جملة حلقة كرومان تتحول α -توكوفيرول إلى جذر ألكيل يتأكسد بدوره إلى هيدروكسي-الكيل كوينون (I في المعادلة 81.3). يعد α -توكوفيرول كاسحاً سريعاً لجذور بيروكسي المتشكلة خلال الأكسدة التلقائية، أسرع من γ -توكوفيرول (الجدول 39.3)، إلا أن α -توكوفيرول يولد جذر ألكيل يمكنه أن يبدأ بالأكسدة التلقائية للحموض الدهنية غير المشبعة، وهذا على عكس التفاعل البطيء لجذر كرومانوكسيل. ولذلك تزداد سرعة فوق الأكسدة للحموض الدهنية غير المشبعة مع وجود تراكيز مرتفعة من α -توكوفيرول بعد المرور بالحد الأدنى. هذا الفعل المؤيد للأكسدة يكون صغيراً في حالة γ -توكوفيرول لأنه لا يتم هنا تكوين فتحة في حلقة كرومان، بعكس ما يتم مع α -توكوفيرول، ولكن يتشكل ثنائي فينيل أثير مع مثوي من باي فينيل. وتدعم الشروح الآتية ما ينتج في هذا التفاعل: حيث يقوم جذر بيروكسي لحمض دهني بتجريد ذرة هيدروجين γ -توكوفيرول (المعادلة 82.3)، ويتشكل جذر كرومانوكسيل (I)، يتحول إلى جذر كرومانيل (II)، وتؤدي

إعادة ضم (I) و (II) إلى إعطاء مثنوي ثنائي فينيل أثير (III)، ويعطي ضم جذرين من (II) إلى مثنوي باي فينيل (IV). وتملك نبات مثنوي (III) و (IV) مجموعة أو مجموعتين من OH-الفينولية، ذات فعالية مضادة للاكسدة، وهذا على عكس نشاط بارا-كوبونون المتشكل من تفاعل α -توكوفيرول.



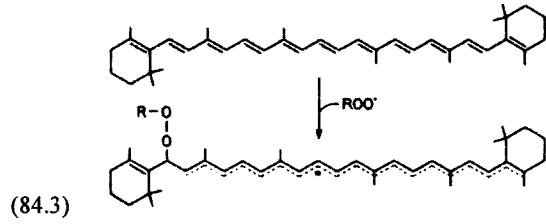
ترجع السرعة العالية التي تتفاعل فيها التوكوفيرولات مع جذر بيروكسي مقارنة مع DBHA (قارن الجدول 39.3) إلى حقيقة أساسية وهي أن جذر كرومانوكسيل المتشكل من تجريد ذرة هيدروجين هو أكثر ثباتاً من جذر فينوأكسيل، رغم أن نوعي الجذور تثبت بالطنين الآتي:



يظهر تأثير الطنين بأعلى مستوى عندما يكون مداره 2p للزوج الإلكتروني لأوكسجين الأثير مع المدار الجزيئي المشغول نصفه فقط لجذر الأوكسجين متوضعان بصورة موازية لبعضهما، أي أنهما عاموديان على مستوى الحلقة العطرية. وأي حيود عن ذلك يؤدي إلى تقليل الثباتية وإبطاء تجريد الهيدروجين. يتثبت أوكسجين الأثير بقوة في جذر كرومانوكسيل ولا يتجاوز انحرافه الزاوية 17°، وهذا راجع إلى اندماجه في حلقة سداسية الذرات توجد في هائو شبيه بنصف بالكروسي. تكون مجموعة الميتوكسي في جذر فينوأكسي العائد إلى DBHA حرة الدوران لذلك يتوجه مدار الزوج الإلكتروني 2p إلى مستوى الحلقة العطرية، وبالتالي فالانحراف بمقدار 90°. كما نرى أن BHA تتفاعل بصورة أبطأ من DBHA (الجدول 39.3) وذلك لعدم وجود أوكسجين أثيري.

إن حمض أسكوربيك (قارن 9.3.6) فعال كمضادة أكسدة في الوسط المائي، ولكن بتركيز عالية (~10⁻³ مول/ل). وقد لوحظت فعالية مؤيدة للأكسدة بتركيز أدنى (~10⁻⁵ مول/ل)، وبخاصة بوجود أيونات المعادن الثقيلة. يتعزز تأثير التوكوفيرولات بإضافة أسكوربيك بالميتات الذوابة في الدهون أو بإضافة حمض أسكوربيك مع عامل استحلاب (مثل

(الليستين) لأن جذر توكوفيرول المشكل بالفاعل 2 في الشكل 35.3 يرجع بسرعة إلى α -توكوفيرول بفيتامين C.



تعمل أشباه الكروتين أيضاً ككاسحات لجذور الألكيل. إن الجذور المثبتة بالطنين المشكل (المعادلة 84.3)، غير قادرة على ابتداء عملية فوق أكسدة الشحوم وتكون β -كاروتين أشد فعالية عند تركيز $5 \cdot 10^{-5}$ مول/ل بينما هي في التراكيز الأعلى يكون التأثير المؤيد للأكسدة سائداً، كما إن الضغط الجزئي للأوكسجين حرجاً ويجب أن لا يقل عن 150 mm Hg. تعمل مركبات الفينول (قارن 5.2.1.18)، وهي واسعة الانتشار في النسخ النباتية، كمضادات أكسدة طبيعية. يعود التأثير الواقعي لعدد من الأعشاب والتوابل (مثل أكليل الجبل، المريمية) وخلصات الشاي للدهن (الزيت) من الأكسدة يعتمد على وجود مضادات الأكسدة الطبيعية (قارن 1.5.2.21) (قارن 4.1.1.22). يعتمد التأثير المضاد للأكسدة للفينولات على pH، فهو منخفض في الوسط الحمضي (pH 4) ومرتفع في الوسط القلوي (pH 8) عندما يحدث الفتنلة Phenolation.

الجدول 40.3: النشاط المضاد للأكسدة النسبي (RAA) للفلافونويدات. كومارينات وحموض هيدروكسي سيناميك^{ba}

المركب	RAA × 100
α -Tocopherol	100
Quercetin (cf. Formula 18.32)	90
Cyanidin	90
Catechin (cf. Formula 18.20)	22
6,7-Dihydroxyflavone	70
7,8-Dihydroxyflavone	63
7,8-Dihydroxycumarin	3.3
Ferulic acid	< 0.1
Caffeic acid	< 0.1

^a جملة الاختبار: تثبت مذيلات حمض لينولييك

بصوديوم دوديسيل سلفات (7.4 pH، 50°C).

^b RAA، بالرجوع إلى نشاط α -توكوفيرول.

يقوم كيرستين بنشاط مضاد للأكسدة معادل تقريباً لـ α -توكوفيرول عند حماية مذيلات حمض لينولييك (الجدول 40.3). وإن فعالية مركبي ثنائي هيدروكسي فلافون المصنَّع عالية وتقارب 70% و63%. ونخلص إلى القول أن الهام ليس وجود عدد من مجموعات OH في الجزئي وإنما وجود مجموعات OH في وضع أرتو هو الهام. إلا أن هذه الملامح ليست كافية لشرح الفعالية العالية لمركب كيرستين مقارنة مع كاتشين، الذي تقل فعاليته بأربع مرات (الجدول 40.3)، رغم أن طراز مجموعات OH متماثل. ومن الواضح أن وجود مجموعة الكرونيول، الغالبة في كاتشين، يزيد من ثبات جذر فينوكسيل نتيجة للجذب الإلكتروني في الرابطة المضاعفة-2,3. وتنشأ جذور الفينوكسيل من تفاعل حبس لجذور بيروكسيل مع كويرستين. العامل الآخر هو الولوج بالشحوم. الكاتشين أكثر كرهاً للماء من حمض كافنيك، الذي يوجد على هيئة أيون في 7.4 pH، وبالتالي لا يستطيع أن يحترق مذيلات حمض لينولييك. ولهذا السبب لا يقوم بعمل مضاد للأكسدة في الشروط الموجودة في الجدول 40.3، رغم أنه يحوي بمجموعته OH بوضع أورثو.

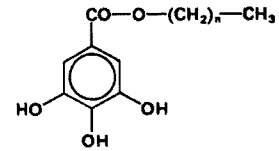
تعرض البولي فينولات في الخشب، مثل اللجنين، إلى تصدع حراري، معطية فينولات طيارة، خلال توليد الدخان بحرق

الخشب، أو نشارة الخشب. وخلال تدخين الأغذية تترسب الفينولات على السطح وتحترق الغذاء مؤدية عمل مضادات أكسدة.

وقد برهن أن الفانيلين، في الأغذية المرغوب بالحصول على النكهة الخاصة بها تقوم بدور هام كمضاد أكسدة. وأخيراً فإن بعض نواتج تفاعل *Maillard*، مثل البرودكتونات (قارن 4.4.2.4) يجب أن ينظر إليها على أنها مضادات أكسدة طبيعية فعالة.

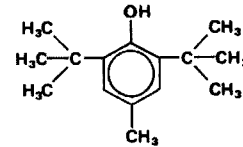
2.2.3.7.3 مضادات الأكسدة الصناعية (التخليقية) Synthetic Antioxidants

يجب على المركب الصناعي لكي يستعمل كمضاد للأكسدة أن يكون جامعاً للصفات التالية: يجب أن تكون غير سام. يجب أن يكون فعالاً جداً في تراكيز قليلة (0.01-0.02%) يجب أن يتركز على سطح الدهن أو الزيت، ولذلك فإن مضادات الأكسدة المحبة للدهون تعد مناسبة بخاصة لمستحلبات زيت في الماء (مع قلة قيمة HLB، مثل BHA، BHT، توكوفيرولات، دوديسيل غالات). ونجد أيضاً أن مضادات الأكسدة الأكثر قطبية، مثل TBHQ وبروبيل غالات، مركبات شديدة الفعالية في الدهون والزيوت لأنها تتركز على سطح الدهون وتغذو بتماس مع الهواء. يجب أن تكون مضادات الأكسدة ثابتة في ظروف تصنيع الأغذية المعتادة، ويشار إلى هذا الثبات "بالتأثير المحمول عبر التصنيع". وفيما يلي بعض من مضادات الأكسدة الصناعية المستخدمة عالمياً.



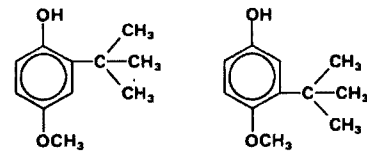
(85.3)

بروبيل (n = 2)، أو كتييل (n = 7)، دوديسيل (n = 11) غالات.



(86.3)

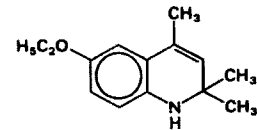
.2,6- Di-tert-butyl-p-hydroxytoluene (BHT)



(87.3)

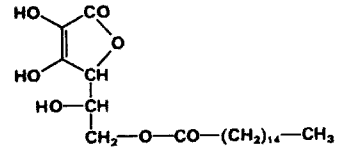
.tert-Butyl-4-hydroxyanisole (BHA)

يوجد المنتج التجاري من BHA كمزيج من متصاوغين و 2- and 3-tert-butyl-4-hydroxyanisole.



(88.3)

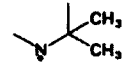
.6-Ethoxy-1,2-dihydro-2,2,4-trimethylquinoline (ethoxyquin)



(89.3)

أسكوربيل بالميتات

وقد بين مطياف ESR أن جزءاً كبيراً من اثنوكسي كوين يوجد في الزيت كجذر حر، يستقر بتكوين مثنوي الجذور. مع أن الجذر.



(90.3)

وليس المثنوي هو الذي يقوم بدور مضاد أكسدة فعال. يستعمل TBHQ (ثالثي - بوتيل هيدروكوينون) لاستقرار زيت الصويا، لأنه مضاد أكسدة شديد القوة. إن خصائص "التأثير المحمول عبر التصنيع" لها أهمية عند استعمال BHA، TBHQ و BHT في تصنيع الأغذية. ويذكر أن مضادات الأكسدة الثلاثة السابقة قابلة للتقطير بالبخار في درجات الحرارة العالية. تنظم الحكومات عبر التضييق استعمالات الإضافات الغذائية. يسمح في أمريكا الشمالية بمزج مضادات الأكسدة ضمن حد أقصى 0.01% لأي مكون في المزيج، وبمستوى أعظمي لا يتجاوز 0.02% لمجموع مضادات الأكسدة في المزيج. تختلف من بلد إلى آخر تعليمات ضبط استعمال مضادات الأكسدة وبخاصة المستويات المسموح إضافتها.

يتم تقويم كفاءة مضاد الأكسدة بإجراء تجارب مقارنة مع استعمال "العامل المضاد للأكسدة" antioxidative factor (AF).

(91.3)

$$AF = I_A/I_0$$

حيث I_A = فترة تخمين الزيت أو الدهون للأكسدة (قارن 1.1.2.7.3) بوجود مضاد للأكسدة. و I_0 = فترة تخمين الزيت أو الدهن للأكسدة بدون مضاد الأكسدة

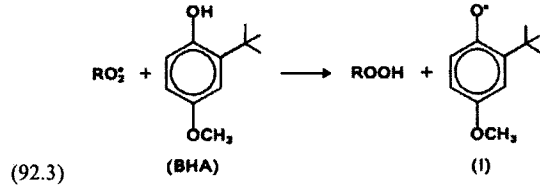
لذلك تزداد كفاءة مضاد الأكسدة مع زيادة قيمة AF. توضح البيانات الموجودة في الجدول 41.3 أن BHA يعطي كفاءة أعلى مقارنة مع BHT في عينات دهن الخنزير. ويمكن فهم هذه النتيجة لأن مجموعتي البوتيل الثالثة في جزيء BHT تعيق فراغياً إلى حد ما التفاعل مع الجذور (التفاعل 1 في الشكل 35.3). يعتمد تأثير مضادات الأكسدة على منشأ الدهن أو الزيت، ويعتمد على خطوات التصنيع المستخدمة في العزل والتنقية. لذلك فإن البيانات الموجودة في الجدول 41.3 تستخدم فقط لتوضيح الفكرة فقط.

إن مزيجاً من BHA و BHT، في تركيز معين، أكثر فعالية في إطالة زمن صلاحية الدهن أو الزيت، من أي واحد من مضادي الأكسدة عند استعماله لوحده بنفس التركيز (الجدول 41.3).

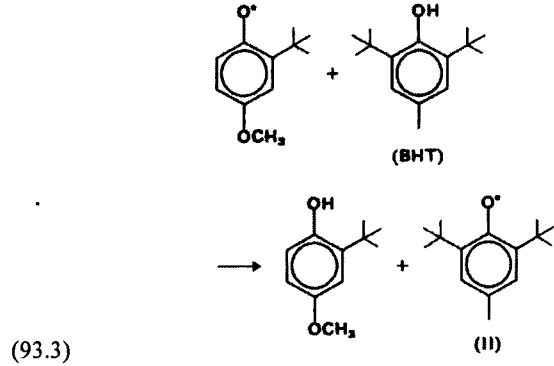
الجدول 41.3: قيم العامل المؤكسد (FA) لبعض مضادات الأكسدة (0.02%) في شحم الخنزير المكرر.

مضاد الأكسدة	AF	مضاد الأكسدة	AF
d-α-Tocopherol	5	Octyl gallate	6
dl-γ-Tocopherol	12	Ascorbyl palmitate	4
BHA	9.5	BHA and	
BHT	6	BHT ^a	12

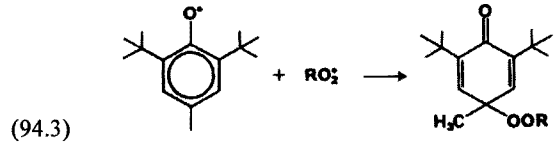
^a أضيف كل مركب بتركيز 0.01%.



يمكن شرح السابق بالقول أن BHA بمشاركتها في التفاعل I (الشكل 35.3) تقوم بتزويد وسط التفاعل بجذور فينو كسي (I)، التي تقوم بدورها بالتأثر السريع مع الجزيء الأصلي من BHT:



ومن جهة أخرى، إن جذور الفينو كسي II الآتية من BHT تتفاعل أكثر مع جذر بيروكسي إضافي.



تزيد بروبييل غالات (PG) من كفاءة BHA وليس BHT. في حين تقوم اسكوربيك بالميتات، وهي مضادة أكسدة ضعيف بدعم النشاط المضاد للأكسدة لـ α -توكوفيرول.

3.2.3.7.3 Synergists المؤازرات

تسمى المواد التي تقوم بتعزيز فعالية مضادات الأكسدة بالمؤازرات والمثال الرئيسي ليستين، والحموض الأمينية، وحموض ستيريك، وفوسفوريك، وفوماريك، وستيراكونيك، أي تلك المركبات القادرة على تشكيل معقدات مع أيونات المعادن الثقيلة (عوامل خالبة تقوم بحجز أو كسح المعادن النادرة)، وهذا يمكن منع بداية الأكسدة الذاتية التي تحفزها المعادن الثقيلة (قارن 6.1.2.7.3). تبرهن النتائج الموجودة في الجدول 42.3 على فعالية المؤازرات لحمضي ستيريك والفوسفور مع لوريل غالات. يقوم حمض ستيريك بتعزيز الفعالية المضادة للأكسدة في وجود الأيونات المعدنية الثلاثة، ويقتصر عمل حمض فوسفوريك على النحاس والنيكل ولا يعمل مع الحديد. يضاف إلى ذلك أن استعمال حمض ستيريك له فائدة لأن حمض الفوسفور يشجع على بلورة الدهن أو الزيت في القلي العميق.

أما التأثير المؤازر للشحوم الفوسفورية فهو مختلف. فإضافة ثنائي الميثويل فوسفاتيديل إيثانول أمين (0.1-0.2% وزناً) إلى شحم الخنزير يعزز من النشاط المضاد للأكسدة لـ α -توكوفيرول، BHA، BHT و بروبييل غالات، ولا يوجد لفوسفاتيديل كولين أي نشاط. أن تفاعل حمض اسكوربيك مع جذور توكوفيرول كما هو موصوف في 2.3.7.3. هو تأثير مؤازر.

4.2.3.7.3 Prooxidative Effect للأوكسدة الداعم

ينعكس النشاط المضاد للأوكسدة في شروط محددة ويغدو داعماً للأوكسدة. وترى المعادلة 81.3 إحدى الطرق التي يغدو فيها α -توكوفيرول فعالاً في إحداث فوق الأوكسدة. والطريقة الأخرى غير تشكيل جذر كرومانوكسيل في تراكيز عالية للتغلب على الخمول المذكور في 1.3.7.3 وتجريد ذرة هيدروجين من شحوم الأسيل غير المشبعة إلى مدى محدود والبدء بفوق أكسدة الشحوم. إن انعكاس هذه الفعالية غير مرغوب من الناحية الفيزيولوجية والتغذوية، ولكن يمكن منعه بمساعدات مضادات الأوكسدة، مثل فيتامين C (قارن 1.2.3.7.3) الذي يقوم بإرجاع جذر كرومانوكسيل إلى α -توكوفيرول. يغدو حمض اسكوربيك في وجود ايونات المعادن الثقيلة مثل Fe^{+3} عاملاً داعماً للأوكسدة، ويقوم بإرجاع Fe^{+2} إلى Fe^{+3} وهذا يعطي بدوره جذور أنيونات مفرطة الأوكسدة أو جذر هيدروكسيل مع الأوكسجين أو H_2O_2 (تفاعل فينتون، قارن 8.1.2.7.3). لوحظ أيضاً التأثير الداعم للأوكسدة في أشباه الكروتين وأشباه الفلافون إذا كانت بتركيز مرتفعة.

الجدول 42.3: الفعّل الموازر لحمض سيتريك (C) وفوسفوريك (P) مع لوريل غالات (LG) على أكسدة الدهون والزيوت.

الإضافات إلى الدهن/ الزيت	قيم AF بعد الإضافة				
	0.01% C	0.01% P	0.01% LG	0.01% LG + 0.01% C	0.01% LG + 0.01% P
0.2 ppm Cu	0.3	0.2	0.9	4.7	4.1
2 ppm Fe	0.6	0.5	0.1	5.7	0.2
2 ppm Ni	0.5	0.6	3.0	7.0	4.4

4.7.3 تسخين الدهن أو الزيت (القلي العميق) (Fat or Oil Heating (Deep Frying))

إن القلي العميق أحد طرق تحضير الأغذية المستعملة في المنزل وفي الصناعة، حيث تغطس اللحمه والسّمك، والكعكة المحلاة (doughnut)، ورقائق البطاطا أو أصابع البطاطا في الدهن (الزيت) وتسخن لنحو 180°م، لمدة بضع دقائق، ليغدو الطعام طرياً جاهزاً للأكل. يطرأ على زيوت ودهون القلي تغيرات واسعة في خصائصها الفيزيائية والكيميائية بعد استعمالها في القلي لفترة طويلة.

تشير البيانات في الجدول 43.3 إلى أن تسخين زيت الصويا المهدرج جزئياً بسبب تفاعلات تدخل فيها الروابط المضاعفة، مما يؤدي إلى تناقص في العدد اليودي وإلى تغيرات في تركيب الحموض الدهنية (الجدول 43.3). في حالة زيت الصويا يمكن القول إن حمض لينوليك وحمض لينولينيك أكثر الحموض تأثراً ويتشكل البيروكسيدات في درجات الحرارة المرتفعة ويطرأ عليها مباشرة تشطّر مع تكوين مركبات هيدروكسي مما ينعكس بزيادة رقم الهيدروكسيل (الجدول 43.3). وعلى هذا فإن تعيين رقم البيروكسيد لتقويم جودة الدهن أو الزيت في القلي العميق غير ملائم.

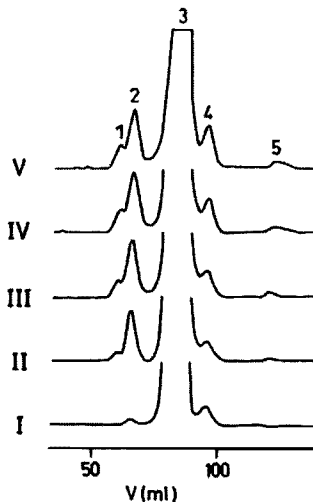
تتبلر ثلاثي أسيل غليسيرول غير المشبعة خلال التسخين مؤدياً ذلك إلى زيادة لزوجة الدهن، ويتشكل مثنويات ومثلثيات، حيث يمكن متابعة زيادة هذه المكونات بكميات متزايدة بالتغلغل الهلامية (GPC) (الشكل 36.3).

الجدول 43.3: مميزات زيت الصويا المهذرج جزئياً قبل وبعد محاكاة القلي العميق^a

المميزات	الزيت الطازج	الزيت المسخن
الرقم اليودي	108.9	101.5
رقم التصبن	191.4	195.9
الحموض الدهنية الحرة	0.03	0.59
رقم الهيدروكسيل	2.25	9.34
DG	1.18	2.73
تركيب الحموض الدهنية (وزن %) ^b		
14:0	0.06	0.06
16:0	9.90	9.82
18:0	4.53	4.45
18:1 (9)	45.3	42.9
18:2 (9 12)	37.0	29.6
18:3 (9,12,15)	2.39	1.67
20:0	0.35	0.35
22:0	0.38	0.38
غيرها	0.50	0.67

^a سخن الزيت لمدة 80 ساعة (8 ساعة/يوم) بالدرجة 195°م. أضيفت دفعات من كرات قطن تحوي 75% من وزنها ماء كل 30 دقيقة (17 عملية قلي في اليوم) حتى يمكن محاكاة القلي العميق.

^b الوزن % حسب على أساس حمض أولييك.



الشكل 36.3: كروماتوغرافيا التغلغل الهلامية لزيت الصويا الساخن (وفقاً لـ Perkins و Rojo، 1987). حلت العينات (لمعرفة التركيب وشروط التسخين (انظر الجدول 41.3) مباشرة (I) وبعد 8 ساعات (II)، 24 ساعة (III)، 48 ساعة (IV)، 80 ساعة (V). 1 مثلونات TG، 2 منويات TG، 3 DG، 4 DG، 5 حموض دهنية.

وتعد هذه التقنية GPC وسيلة قيمة أولية لتحليل العدد الكبير من نواتج التفاعل المتشكلة خلال القلي العميق، سواء أطبقت قبل أو بعد التحليل الميتانولي للعينات. يمكن الاستمرار في إجراء التجزئة لاسترات الميتيل الموحودة من خلال تشكيل معقدات مع البيوريا، وتتجمع الحموض الدهنية الحلقية في السائل الطافي. تفصل استرات الميتيل المثوية بـ RP-HPLC، وتحلل بعدها

بـ GC/MS بعد إجراء مسيله لمجموعات OH. يحصل على عدد كبير من النواتج الطيارة وغير الطيارة خلال القلي العميق للزيت أو الدهن. يوجد في الجدول 44.3 أنواع التفاعلات المسؤولة عن التغيرات في بنية الزيت أو الدهن، وسنشرح بعض التفاعلات المبينة في الجدول.

الجدول 44.3: مراجعة للتفاعلات الحادثة في الزيوت والدهون المعرضة للحرارة

المنتجات	التفاعل	تسخين الزيت والدهن
حموض، ألدهيدات، استرات، كحولات متطايرة ايوكسيدات حموض دهنية متشعبة السلسلة حموض دهنية مثنوية (مثلثيات) مركبات أحادية وثنائية الحلقة مركبات عطرية مركبات بروابط مزدوجة مفروقة هيدروجين، CO ₂	بلمرة تصاوغ أكسدة تلقائية	1. قلي عميق بدون أغذية
كما في 1 بالإضافة إلى الحموض الدهنية الحررة أحادي وثنائي أسيل غليسيرول وغليسيرول.	كما في 1. جميع التفاعلات الواردة تمت بالإضافة إلى الحلمة	2. قلي عميق مع أغذية

1.4.7.3 الأكسدة التلقائية لشحوم الأسيل المشبعة Autoxidation of Saturated Acyl Lipids

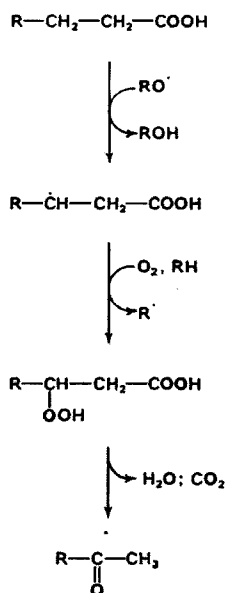
تنقص انتقائية الأكسدة التلقائية فوق الدرجة 60°م لأنه يجري على الهيدروبيروكسيدات المتشكلة تحلل ذاتي معطية جذور هيدروكسي وألكوسي (التفاعل RS-4 في الشكل 19.3) ذات فعالية عالية بما يمكنها من تجريد ذرات هيدروجين من الحموض الدهنية المشبعة.

تعطي التفاعلات السابقة العديد من المركبات ويعطي الجدول 45.3 ضمن القوائم الموجودة فيه أمثلة عنها من ألدهيدات وميتيل كيتونات تشتق من ثلاثي ستيرين. هذا ويؤدي التدرج الحراري للحموض الدهنية الحرة إلى تشكيل صنف المركبات السابقة. تتشكل الحموض الدهنية الحرة أما بملهمة ثلاثي غليسريد أو بأكسدة الألدهيدات.

الجدول 45.3: المركبات الطيارة المتشكلة من تسخين تريستارين^a

صنف المركب	الجزء	عدد ذرات الكربون	المركبات الرئيسية
Alcohols	2.7	4-14	n-Octanol n-Nonanol n-Decanol
γ-Lactones	4.1	4-14	γ-Butyrolactone γ-Pentalactone γ-Heptalactone
Alkanes	8.8	4-17	n-Heptadecane n-Nonane n-Decane
Acids	9.7	2-12	Caproic acid Valeric acid Butyric acid
Aldehydes	36.1	3-17	n-Hexanal n-Heptanal n-Octanal
Methyl ketones	38.4	3-17	2-Nonanone 2-Heptanone 2-Decanone

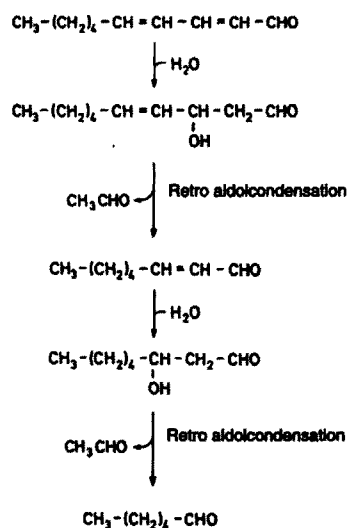
^a سخن تريستارين في الهواء إلى الدرجة 192°م.



الشكل 37.3: الأكسدة التلقائية للحموض الدهنية المشبعة. تتضمن مراحل التفاعل المفترضة تشكيل كيتونات الميتيل.

يُحصل على كيتونات الميتيل بالأكسدة بيتا المحرّضة بالحرارة على أن يتبعها تفاعل نزع الكربوكسيل (الشكل 37.3). ويحصل على الألدهيدات من تشدّف هيدروبيروكسيدات بألية انقسام في الموقع β (الشكل 38.3) التي تحدث بصورة غير انتقائية في درجات الحرارة العالية (قارن الفرق مع 9.1.2.7.3).

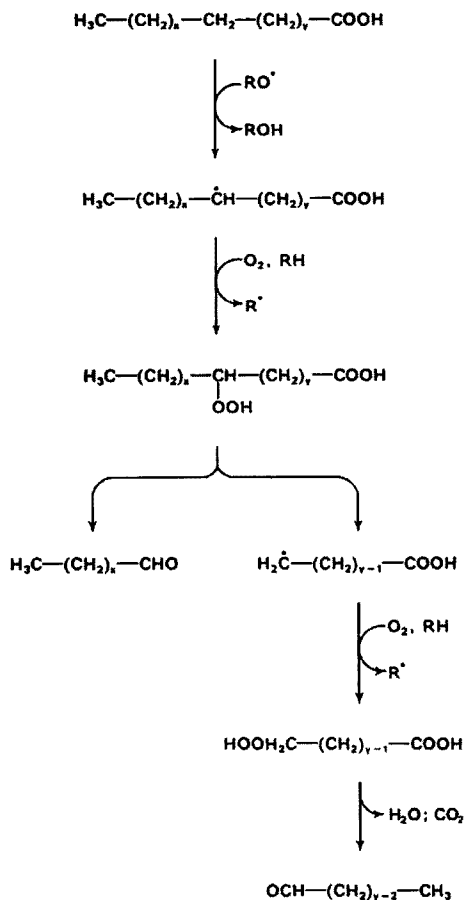
يسهل تدرك الألدهيدات غير المشبعة ذات الرابطة المضاعفة المتقارنة مع مجموعة الكربونيل خلال عملية القلي العميق (المعادلة 95.3). وتؤدي إضافة الماء إلى تشكيل 3-هيدروكسي ألدهيد الذي ينشط بتكاثف الألدول المحفز بالحرارة ومن الأمثلة على هذه الآلية تدرك (Z,E)-6,2-نونادايينال إلى (Z)-4-هبتينال وأسيت ألدهيد وتشطر 4,2-ديكاديين إلى 2-أوكتينال وأسيت ألدهيد.



(95.3)

إن بعض المركبات المتطايرة هي مصادر رائحة هامة، وبالذات (Z,E)- و (E,E)-4,2-ديكادايينال المسؤولين عن النكهة

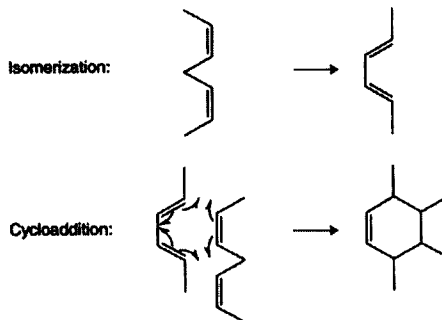
السارة للقلي العميق (قارن 7.2.5). تتكون الألدهيدات السابقة بالتدرك الحراري لحمض لينولييك لذلك تعطي الزيوت والدهون التي تحوى هذا الحمض رائحة أفضل خلال القلي العميق من الدهون المهدرجة. وإذا سخن الدهن لفترة طويلة تعطي المركبات المتطايرة الناتجة رائحة غير مرغوبة.



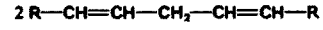
الشكل 38.3: الأكسدة التلقائية للحموض الدهنية المشبعة. تتضمن مراحل التفاعل المفترضة تشكيل كيتونات الميتيل.

2.4.7.3 البلمرة Polymerization

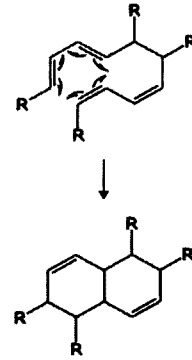
تتصاوغ في شروط القلي العميق الحموض الدهنية المختلفة بالروابط المضاعفة (isolenic) لتعطي حموضاً دهنيةً متقارنة تتأثر بعملية إضافة حلقيية في 4,1- لتعطي ما يسمى معقدات *Diels - Alder* (انظر المعادلة 96.3).



تُقصَّرُ السلسلة الجانبية لمشتقات سيكلوهكسان رباعية الاستبدال بالأكسدة إلى مجموعات أوكسو أو هيدروكسي أو كربوكسي. كما تتعرض حلقة سيكلوهكسين إلى نزع مباشر للهيدروجين وتحول إلى حلقة عطرية، ويتشكل بالتالي مركبات لها علاقة بمض بنزويك. وتطراً تغيرات على جذور الحمض الدهني أو جذور ثلاثي أسيل غليسيرول المتشكلة بتجريد الهيدروجين في غياب الأكسجين وتحول إلى مثنوي يتحول إلى بنية حلقة.

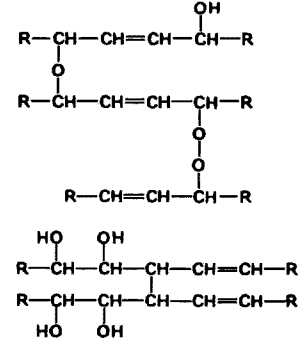


Dimerization:



(97.3)

ونجد أن وجود الأكسجين يؤدي إلى تشكيل بوليميرات فيها روابط أثير وبيروكسيد، ويمكن أن تضم مجموعات هيدروكسي أو كسو أو ايبوكسي وقد ميزت البنيات الآتية من ضمن غيرها.



(98.3)

إن المركبات السابقة غير مرغوبة في الزيت أو الدهن الذي يتعرض إلى القلي العميق لأنها تنقص وبصورة دائمة خصائص نكهة الزيت والدهن كما تسلك مجموعات HO فيها كأنها عوامل خفض سطحي، أي أنها تشكل رغاي.

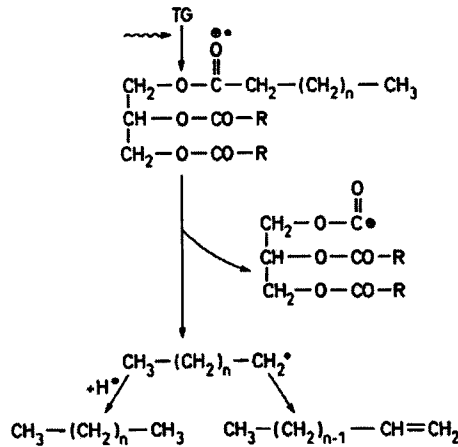
الجدول 46.3: الثبات النسبي لمختلف الدهون والزيوت في القلي العميق (RSDF)

RSDF	الزيت/الدهن	RSDF	الزيت/الدهن
2.4	جوز الهند	1.0	عباد الشمس
2.4	شحم البقر الصالح للأكل	1.0	بذور اللفت
2.3	زيت صويا مهدرج	1.0	صويا
4.4	زيت الفول السوداني	1.2	الفول السوداني
	مهدرج	1.5	التخيل
		2.0	شحم الخنزير
		2.3	دهن الزبدة

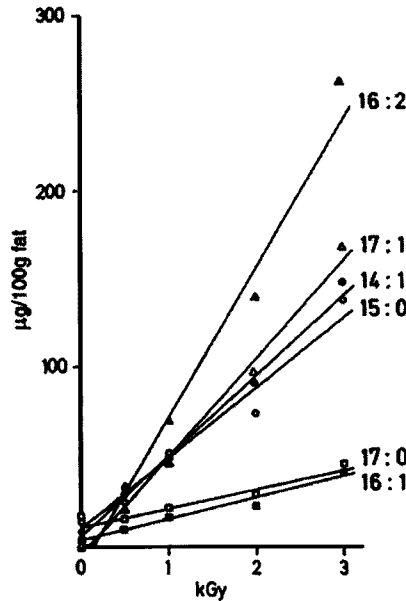
إذا تجاوزنا العيب الحاصل في الرائحة والطعم للزيت والدهن المعرض إلى التسخين لفترة طويلة يعد الزيت فاسداً إذا بلغ فيه مستوى الحموض الدهنية المؤكسدة غير الذوابة في آثير البترول $\leq 1\%$ (أو $0.7 \leq$ في درجة حرارة تدخين $\leq 170^\circ\text{C}$). تختلف الزيوت والدهون في ثباتها تجاه الحرارة، فيزداد ثباتها بمدرجة الروابط المضاعفة.

5.7.3 التحلل بالإشعاع Radiolysis

تشكل جذور الألكيل وأسيلوكسي خلال التحلل الإشعاعي لشحوم الأسيل، ولا تلبث أن تتفاعل بعدها معطية مركبات طيارة. ويعد تشكيل الألكانات والألكينات التي ينقصها ذرة أو ذرتي كربون عن ثمالة الأسيل الأصلي مكان اهتمام لكشف التشعيع (الشكل 39.3).



الشكل 39.3: تشكيل الألكانات و 1-ألكينات خلال التحلل بالإشعاع لثلاثي أسيل غليسيرول المشع.

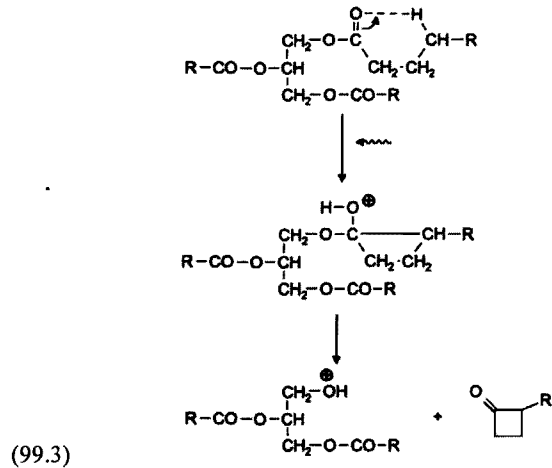


الشكل 40.3: زيادة تركيز الهيدروكربونات وعلاقتها بالجرعة الشعاعية عند تشعيع لحم الفروج (بحسب Nawar وآخرون 1990).

إن الدلائل المقترحة لمعرفة اللحم المشع هي الهيدروكربونات 17:0، 17:0، 16:2، 16:1، 15:0، 14:1، التي تشكل من

التحلل الإشعاعي لحمض بالميتيك، أوليك وستياريك. وقد برهن أن تراكيزها تزداد في الدهن مع زيادة الجرعة الإشعاعية، ومثالها لحم الدواجن في الشكل 40.3.

تستعمل مجموعة أخرى من المركبات كدلائل على التشعيع، وهي ألكيل سيكلوبوتانونات، وتنتج من ثلاثي أسيل جلسيريد (قارن المعادلة 99.3)، ولا تتشكل بتسخين اللحم أو بالأحياء الدقيقة. وفي لحم الفروج الذي تعرض إلى جرعة شعاعية 1 kGy، أمكن كشف 0.72 µg من 2-دوديسيل سيكلوبوتانون في كل غرام من الشحم. وهذا الدليل ثابت لأنه لم يتناقص خلال 18 يوماً إلا بمقدار 15% فقط.



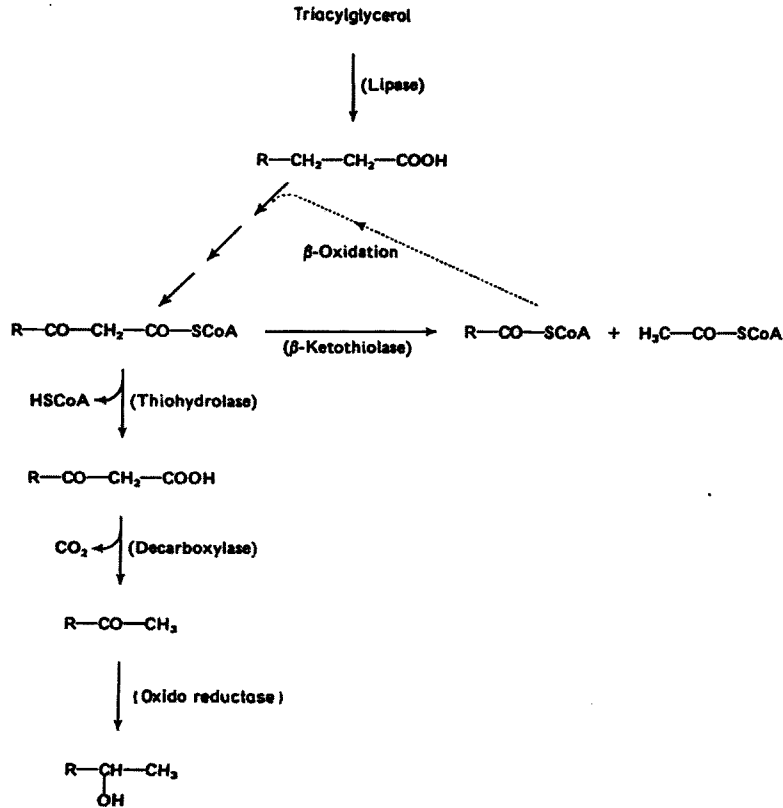
تبلغ قوة الجرعة الإشعاعية المستخدمة لإزالة تلوث اللحوم والبهارات بين 3-30 kGy. ولذلك يتوقع حدوث التفاعلات الكيميائية المذكورة. ويستعمل في معالجة الخضار والفاكهة جرعات أقل كما في الأمثلة الآتية: إزالة تلوث الفاكهة والمكسرات (0.5-0.15 kGy)، تبييض ترعم البطاطا والبصل والثوم (0.2-0.15 kGy)، تأخير نضج الموز والمانغو والبابايا (0.12-0.75 kGy). وهذا ما يجعل الكشف الكيميائي للإشعاعات في هذه الأغذية هامة شديدة الصعوبة.

6.7.3 التدرج الميكروبي لشحوم الأسيل إلى ميتيل كيتونات

Microbial Degradation of Acyl Lipids to Methyl Ketones

يقوم بعض الفطور بتدريك الحموض الدهنية ذات السلسلة القصيرة والمتوسطة الموجودة في دهن الحليب وزيت النخيل وجوز الهند إلى ميتيل كيتونات. ومن الفطور القادرة على القيام بذلك نذكر: عدداً من أنواع المكنسية *Penicillium*، الرشاشية *Aspergillus*، وبعض أنواع الفطريات الزقية *Ascomycetes*، فطور طحلبية *Phycmycetes*، الفطور الناقصة *fungi imperfecti*.

تقوم الأحياء الدقيقة أولاً بالحلقة الأثرية لثلاثي جلسيريد (قارن 1.7.3) وبعدها تُدرَك إلى حموض حرة بمسار الأكسدة بيتا (الشكل 41.3). وتتحوّل الحموض الدهنية الأقل من 14 ذرة كربون إلى ميتيل كيتونات تحتوي هيكلاً كربونياً أقل بذرة كربون واحدة من الحموض الدهنية التي أتت منها. والواضح ظاهرياً أن نشاط ثيوهيدرولاز في الفطور المذكورة أعلى من نشاط β-كيتوثيولاز. وهذا ما يؤدي إلى حدوث حلقة استرية بدلاً من الانقسام الكبريتي (thioclastic) للثيواستر في حمض β-كيتو (راجع كتاب في الكيمياء الحيوية). ويطراً على حموض β-كيتو المحررة نزع كربوكسيلي أنزيمي سريع، ويتجزأ جزء من ميتيل كيتونات إلى ما يقابلها من الكحولات الثانوية.



الشكل 41.3: التدرج بالفطور لمركبات ثلاثي أسيل غليسيرول إلى ميثيل كيتونات (بحسب Hwang و Kinsella، 1976).

ترتفع قيم عتبة الرائحة لمركبات ميثيل كيتونات بصورة ملموسة عن تلك القيم العائدة للألدهيدات (قارن الجدول 32.3، والجدول 47.3). ومع ذلك تستعمل كمكونات رائحة وبخاصة في نكهات الجبن المنضجة بالأعفان (قارن 3.8.2.10). ويذكر إن ميثيل كيتونات في زيت النخيل وجوز الهند أو في دهن الحليب تعطي نكهة غير مرغوبة ولا سارة يشار إليها "بخطر الزئج".

الجدول 47.3: الخصائص الحسية لمركبات ميثيل كيتونات.

المركب	وصف الرائحة	عتبة الرائحة (ppb، في الماء)
2-بنتانول	فاكهة، تشبه الموز	2300
2-هكسانول		930
2-هبتانول	عطري، عشبي	650
2-أوكتانول	زهري، منعش	190
2-نونانول	زهري، دهني	190

8.3 المقومات غير قابلة للتصبن* Unsaponifiable Constituents

بغض النظر عن بعض الاستثناءات تحوي الزيوت والدهون مركبات غير قابلة للتصبن بين 0.2-1.5%، (الجدول 48.3)، وتعزل من محلول الصابون (الأملاح القلوية للحموض الدهنية) بالاستخلاص بالمذيب العضوي. تضم المادة غير القابلة للتصبن هيدروكربون، ستيرويدات، توكوفيرولات، وأشباه الكاروتين. وبالإضافة إلى ما سبق يمكن إن نجد فيها مضافات الزيت مثل الزيت المعدني، مواد ملدنة، أو بقايا مبيدات.

الجدول 48.3: كمية المواد غير القابلة للتصبن في مختلف الزيوت والدهون.

المواد غير قابلة للتصبن (وزن %)	الزيت/الدهن	المواد غير قابلة للتصبن (وزن %)	الزيت/الدهن
1.1-0.7	اللفت	1.2-0.6	صويا
10.0-3.6	Shea	1.2-0.3	عباد الشمس
0.2-0.1	شحم الخنزير	0.3-0.2	كوكا
17-15	سمك القرش (منقى)	0.2-4.4	فول سودانسي
1.0-0.7	سمك الرنكة (منقى)	0.4-1.1	الزيتون
		0.3-0.9	النخيل

ويمثل كل فئة من المركبات في المادة غير قابلة للتصبن عدداً من المكونات وضحت بنيتها وخصائصها خلال العقد أو العقدتين الماضيين، وهذا يعكس التقدم الحاصل في الكيمياء التحليلية للزيوت والدهون. وتهدف الدراسات التي تمت لتوضيح مكونات وبنيات المادة غير قابلة للتصبن إلى الرغبة في إيجاد مركبات يمكن أن تستخدم كدليل معتمد لتمييز هوية الزيت أو الدهن.

1.8.3 هيدروكربونات (الفحوم الهيدروجينية) Hydrocarbons

تحوي جميع زيوت الطعام هيدروكربون ذات عدد فردي أو زوجي من ذرات الكربون ($C_{11} - C_{35}$). ويعد الزيتون والرز وزيت السمك غنية بخاصة في هذه الفئة من المركبات، والمكون الرئيسي للهيدروكربونات في زيت الزيتون (1-7 غ/كغ) وفي زيت الرز (3.3 غ/كغ) هو ثلاثي تربين خطي (C_{30}) يسمى سكوالين:



ويستخدم هذا المركب كدليل تحليلي لزيت الزيتون (قارن الجدول 24.14). يوجد السكوالين بتركيز أعلى في زيت كبد السمك، وكمثال زيت كبد السمك القرش يحوي حتى 30% سكوالين و7% بريستان (2,6,10,14-رباعي ميثيل بنتاديكان) مع بعض من فيتان (3,7,11,15-رباعي ميثيل هكساديكان).

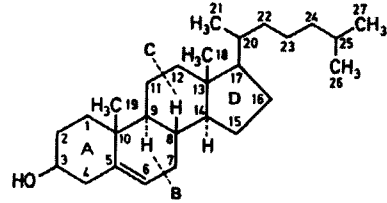
3.8.2 الستيرويدات Steroids

تحوي المادة غير القابلة للتصبن من دهون الطعام سلاسل من ثلاثي تربينات حلقيه تتعلق بنيتها بالستيرويدات. ويأتي في مقدمتها من الناحية الكمية β 3-هيدروكسي ستيرويدات. إلا أن طيف الستيرويدات النباتية واسع ولا يحوي فقط ديسميتيل ولكن أيضاً 4-ميثيل و4,4-ثنائي ميثيل ستيرويدات.

* تنتمي إلى هذه الفقرة الكحوليات الحرة العليا الموصوفة تحت 2.6.3 وكذلك شحوم الالكوكسي منزوعة الأسيل.

1.2.8.3 البنية والتسمية Structure, Nomenclature

يتكون هيكل الستيرويدات من تكاتف أربع حلقات A، B، C، D. توجد الحلقات الثلاث الأولى في هيئة كرسى، بينما توجد عادة الحلقة D بوضع مستوي. وإن الحلقتين B مع C، والحلقتين C مع D، يمكن أن تنصهر بهيئة مفروق، والحلقتين A وB إما يمكن أن تنصهر بهيئة مفروق وإما بهيئة مقرون.



(101.3)

لا يتم التصاوغ في الهيئة الفراغية عند انصهار الحلقتين A وB من مركب cholest-5-ene-3-β-ol (الالكوليستيرول)، قارن (101.3) لأن الموقع C-5 رابطة مضاعفة.

من المتعارف عليه أن الترتيب الموضعي الفراغي للإبدال وذرات الهيدروجين متعلق بزواية مجموعة الميثيل المتصلة بالكربون العاشر. إذا احتوى المستوى الحلقات الأربع فيفترض أن يكون مستوى هذه الصفحة، ويكون البديل في الكربون العاشر وفق التعريف فوق المستوى. ويشار إلى جميع الإبدال تحت المستوى بخطوط متقطعة. ويقال عنها إنها موجة نحو α ولها هيئة مفروق. وتعرف المبادلات فوق المستوى بأنها موجة نحو β وتظهر روابطها بخطوط مصمتة، وتكون مجموعة الميثيل على الكربون العاشر بهيئة مقرون.

وفي الألكوليستيرول (قارن المعادلة 101.3) تجد مجموعة OH، ومجموعة الميثيل على الكربون C-13، المجموعة الجانبية C-17، وذرة الهيدروجين على C-8، كلها موجهة نحو β (الهيئة المفروقة). بينما ذرات الهيدروجين على C-9، C-14، C-17، كلها موجهة نحو α (الهيئة المفروقة). يشار إلى الستيرويدات التي لا تحوي ميثيل في الموضع C-4 باسم ديسميتيل ستيرويدات.

2.2.8.3 ستيرويدات الأغذية الحيوانية Steroids of Animal food

1.2.2.8.3 كوليستيرول Cholesterol

يحصل على الكوليستيرول (قارن المعادلة 101.3) بالاصطناع الحيوي من السكوالين (انظر كتاب في الكيمياء الحيوية)، وهو ستيرويد رئيسي في الثدييات ويوجد في الشحوم في شكل حر أو مؤستر مع حموض دهنية مشبعة أو غير مشبعة. ويضم الجدول 49.3 كمية الكوليستيرول في بعض الأغذية.

الجدول 49.3: محتوى الألكوليستيرول لبعض الأغذية.	
الغذاء	الكمية (ملغ/100 غ)
دماغ العجل	2000
صفار البيض ^a	1010
كلية الخنزير	410
كبد الخنزير	340
الزبدة	330-215
لحم الخنزير الأحمر	70
لحم البقر الأحمر	60
سمك الملبوت (سمك مفلطح)	50

^a بياض البيض خالي الكوليستيرول.

تسارع الأكسدة الذاتية للكوليستيرول بعدة مرات بحدوث بيروكسي الناتجة من الحمضين الدهنيين 18:2 و 18:3، وتستمر خلال مرورها بالمركبات الوسطي β 3-هيدروكسي كوليست-5-en- α 7- و β 7-هيدروبيروكسيدات، ومنها المصاوغ الصنوي- β 7 الأكثر ثباتاً لأنه موجود بما يقارب الهیئة الاستوائية، ويتشكل دائماً. تعطي الأكسدة الحساسة للفوتونات مع الكوليستيرول (التفاعل مع الأكسجين الوحيد)، وبخلاف مع الأكسدة التلقائية، β 3-هيدروكسي كوليست-5-en- α 5-6-هيدروبيروكسيد.

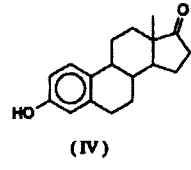
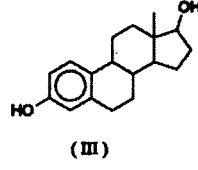
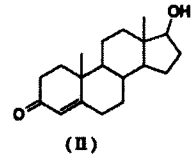
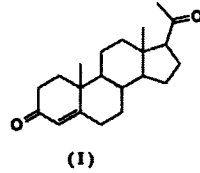
ومن ضمن المشتقات العديدة التي يحصل عليها من استمرار تدرك هيدروبيروكسيدات نحصل على: كوليست-5-en- β 3 و α 7- ديول، كوليست-5-en- β 3- و β 7-ديول، و β 3-هيدروكسي كوليست-5-en-7-one، و β 6,5-ايوكسي- β 5-كوليستان- β 3-ol و α 5-كوليستان- β 3- و β 6,5-تريول، وهي مركبات ميزت على أنها منتجات رئيسية، وتسمى باسم "أوكسي كوليستيرولات"، التي كشفت كمكونات جانبية لبعض الأغذية (مجفف صفار البيض، مسحوق الحليب الكامل، زيت الزبدة، اللحم المعرض للحرارة). والواقع يصعب إجراء التحليل الكمي لمنتجات الأكسدة هذه لحدوث فقد ملموس عند إجراء تنظيف للمستخلص المُحلل، وكمثال حالة كوليستان ثلاثي أول القطبي. يضاف إلى ذلك سهولة حدوث خادعات. ولهذا الأسباب فإن الأرقام الكمية الموجودة في النشرات هي قيم تقريبية.

يكون الكوليستيرول في الأحياء الحيوانية نقطة البداية لاصطناع الستيرويدات الأخرى مثل هرمونات الجنس والحموض الصفراء. وتظهر التحاليل التي تمت باستعمال GC-MS والمقاييس المناعية الإشعاعية إن من ضمن هرمونات الجنس يبرز البروجيستيرون (I في المعادلة 102.3) من أكثرها وفرة في الأغذية الحيوانية، حيث يتركز في الطور الدهني، مؤدياً إلى ارتفاع تركيزه في الزبدة (الجدول 50.3). توجد آثار من هذه الستيرويدات في الأغذية النباتية. وميز المركبات تيستوستيرون (II في المعادلة 102.3) و 17,3-استراديول (III) و 17-استرون (IV) من ضمن هرمونات الجنس التي ميزت كمكونات طبيعية ضئيلة في اللحم والحليب ومنتجاتهما.

الجدول 50.3: البروجستون في الأغذية.

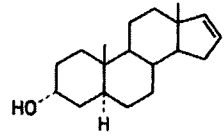
البروجستون (ميكروغرام/كغ)	الغذاء
0.01 - 5	لحم البقر، ذكر (الأجزاء المأكولة) ^a
0.5 - 40	لحم البقر، أنثى (الأجزاء المأكولة) ^a
1.1 - 1.8	خنزير (عضلات)
0.24	دجاج
8.18	ديك حبش
12.5 - 43.6	بيض دجاج
1.3 - 4.6	حليب مقشود (0.1% دهن)
9.5 - 12.5	حليب كامل (3.5% دهن)
42 - 73	قشدة (32% دهن)
133 - 300	زبدة (82% دهن)
44	جين غودا (29% دهن)
5.1	بطاطا
0.6 - 2.9	قمح
0.3	زيت جذين الذرة
0.7	زيت العصفر

^a الأجزاء المأكولة



تعطي منتجات استقلاب الكوليستيرول التي تشمل على C_{19} -ستيرولات رائحة خاصة بلحم الخنزير البري boar. وقد ميز منها خمسة مكونات رائحة (الجدول 51.3): 5α -أندروست- 16-en-3-ol (المعادلة 103.3) والذي وُجد أيضاً في الكمأة.

(103.3)

الجدول 51.3: ستيرويدات C_{19} نشيطة الرائحة.

المركب	عتبة الرائحة (ملغ/كغ زيت)
5α -Androst-16-en-3-one	0.6
5α -Androst-16-en-3 α -ol	0.9
5α -Androst-16-en-3 β -ol	1.2
4,16-Androstadien-3-one	7.8
5,16-Androstadien-3 β -ol	8.9

Vitamin D 2.2.2.8.3 فيتامين D

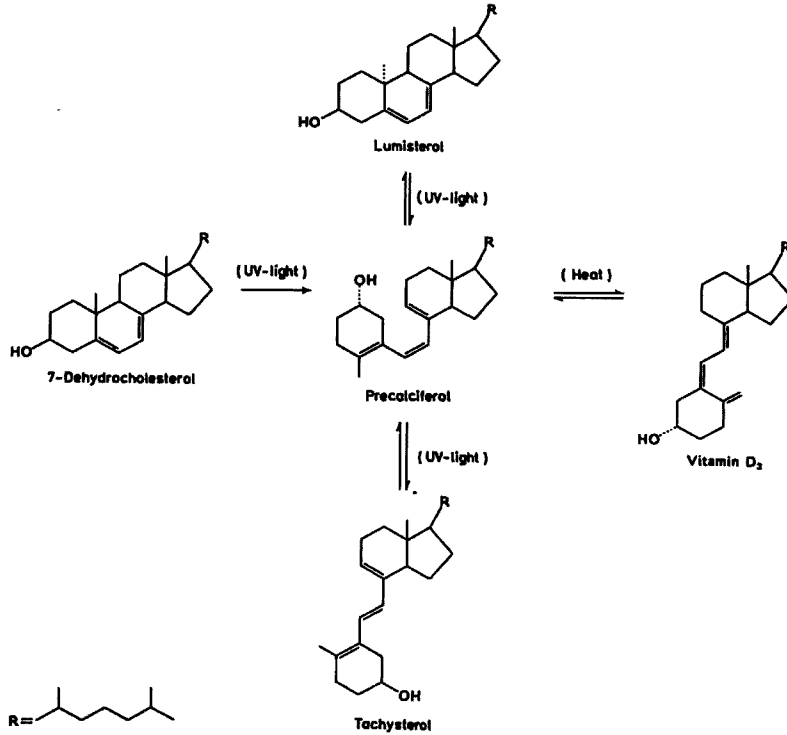
يتشكل كولي كالسيفيرول (فيتامين D_3) بالتحليل الضوئي لـ 7-ديهيدروكوليستيرول، وهو طليعة في الاصطناع الحيوي للكوليستيرول. وكما يشاهد في الشكل 42.3 تقوم إشعاعات UV بفتح الحلقة-B، ويتشكل طليعة كالسيفيرول، الذي يتصاوغ إلى فيتامين D_3 عبر إعادة ترتيب الرابطة المضاعفة التي تتأثر بالحرارة. ينتج من هذا التفاعل منتجات ثانوية، مثل لومي ستيروول وتاشي ستيروول، التي لا تملك فعالية كفيتامين D. يتحول كولي كالسيفيرول إلى الهرمون الفعال 1,25-ثنائي هيدروكسي-كولي كالسيفيرول، بتفاعل إضافة هيدروكسيل في الكبد والكلية.

ويأتي أكبر جزء من 7-دي هيدروكوليستيرول من مدخول الطعام ويتراكم في الجلد، ويتحول بالضوء فوق البنفسجي إلى فيتامين D_3 . وتعرض الفقرة 2.2.6 إلى وجود فيتامينات D وأهميتها الفيزيولوجية.

يوجد أرجوستيروول ($ergosta-5,7,22,28\text{-tetrin-3}\beta\text{-ol}$) في الخميرة والأعفان والأشنيات، وهو طليعة لفيتامين D_2 . ويخدم كدليل على التلوث بالفطور. وقد اقترح حد للتحمل 15 ملغ/كغ للمواد الصلبة من منتجات البندورة.

3.2.8.3 الستيرويدات النباتية (Phytosterols) Plant Steroids

تعرف الستيروولات والسنانولات (المنتجات المهدرجة للستيروولات) التي توجد في النباتات باسم الستيرويدات النباتية وأفضل ما يمثلها ديسميتيل ستيروولات في الفقرة 1.3.2.8.3.



الشكل 42.3: التحولات الكيميائية الضوئية لطليعة فيتامين D₃.

الستيروولات النباتية في موقع اهتمام للتغويين والفيزيولوجيين لأنها تخفض تركيز الكوليستيرول، وLDL في بلاسما الدم (قارن 2.1.5.3). فتقوم بتشبط امتصاص الكوليستيرول، ويصل هذا الفعل إلى تأثير معتد مع تناول 1 غ في اليوم من الستيروولات النباتية. وقد أغنيت أنواع المارغرين بالستيروولات النباتية لأن مدخول الإنسان اليومي في الحالات الطبيعية 200-400 ملغ/يوم. لا تذوب الستيروولات الحرة في الدهون إلا قليلاً لذلك تستعمل استرات الستيروول في إنتاج المارغرين. تحلماً استرات الستيروول في الجهاز الهضمي. والمادة الأولية للاستخلاص الستيروولات النباتية هي الزيوت النباتية وزيت الصنوبر (تال السويد - صنوبر)، الذي تتجمع فيه الستيروولات كمنتج ثانوي في صناعة الورق واللب. زيت الصنوبر غني بالفايتوستانولات وخاصة بيتا سايتو ستانول.

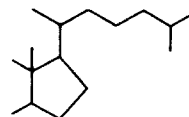
الجدول 52.3: متوسط تركيب الستيروولات في الزيوت النباتية^a

المكون	عباد الشمس	فول السوداني	صويا	بذرة القطن	ذرة	زيتون	نخيل
Cholesterol	0.5	6.2	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Brassicasterol	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Campesterol	242	278	563	276	2655	19	88
Stigmasterol	236	145	564	17	499	0.5	42
β -Sitosterol	1961	1145	1317	3348	9187	732	252
Δ^5 -Avenasterol	163	253	46	85	682	78	0.5
Δ^7 -Stigmasterol	298	0.5	92	0.5	96	0.5	51
Δ^7 -Avenasterol	99	34	63	18	102	30	0.5
24-Methylene-cycloartenol	204	0.5	53	0.5	425	580	0.5

^a القيم mg/kg

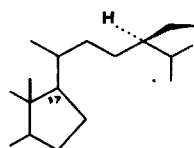
1.3.2.8.3 Desmethylsterols ستيرولات ديسميثيل

يعد الكوليستيرول منذ زمن طويل دليلاً على وجود الدهون الحيوانية، ولكنه يوجد بمقادير بسيطة في النباتات (الجدول 52.3). توجد كامبي-، ستيكما- وسايو سترول بصورة سائدة في الجزء السيترولي لبعض الزيوت النباتية، وبنائها الكيميائي ينتسب إلى الكوليستيرول، ولا يتغير فيها سوى السلسلة الجانبية على الكربون 17. وتوضح القطع البنوية (الحلقة D والسلسلة الجانبية) الفروق الكائنة بينها (المعادلات 104.3 إلى 107.3).

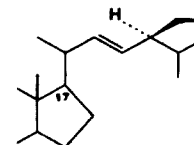


Cholesterol

(104.3)

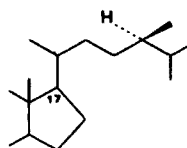
 β -Sitosterol (24- α -ethyl-cholesterol)

(105.3)



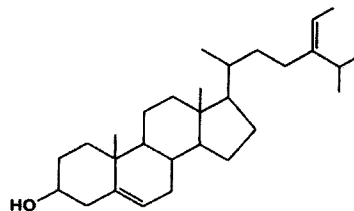
Stigmasterol (double bond at C-22)

(106.3)

Campesterol (24- α -methyl-cholesterol)

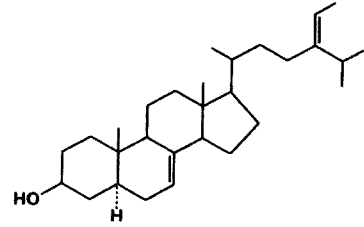
(107.3)

Δ^5 -أفينتا سترول هو مشتق سيتوستيرول:

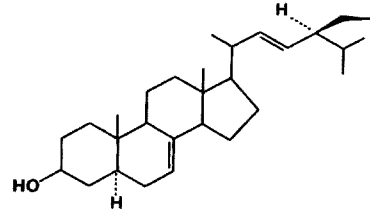
 Δ^5 -Avenasterol

(108.3)

إن ستيريود يشبه أفينا سترول يحتوي مجموعة اثيليدين وله نشاط مضاد للأوكسدة في درجة الحرارة المستعملة في القلي العميق، لأنه في هذه الشروط يستطيع جذر بيروكسيل أن يجرذ ذرة هيدروجين من هذه المجموعة. بالإضافة إلى Δ^5 -ستيرولات، يوجد Δ^7 -ستيرولات في شحوم النبات، وكمثال:



(109.3)

 Δ^7 -Avenasterol

(110.3)

 Δ^7 -Stigmasterol

تحتوي شحوم النبات 0.9-0.15% ستيروولات، ويمثل سايتوستيرول المكون الرئيسي (الجدول 52.3). لكي يمكن استعراف خلائط الدهن (الزيت)، فإن البيانات على الستيرويدات السائدة يعبر عنها كحاصل قسمة (الزيوت). كمثل يتم تعيين نسبة ستيكما ستيروول/كامبي ستيروول حتى يمكن كشف الغش في زبدة الكاكاو. وهذه النسبة، كما يبين الجدول 52.3، أقل بصورة يعتد بها في عدد من بدائل زبدة الكاكاو عنها في زبدة الكاكاو الصافية. يجب تعيين جزء من الستيروولات النباتية مثل سايتو وكامبي ستيروول حتى يمكن كشف وجود الدهون النباتية في الدهون الحيوانية.

الجدول 53.3 نسبة ستيكما ستيروول إلى كامبي ستيروول في مختلف الدهون.

الدهن	الستيروولات (غ/كغ)	% ستيكما ستيروول % كامبي ستيروول
زبدة الكاكاو	1.8	3.5-2.8
تينكاوانج ^a	2.15	0.55-0.42
زيت سال (Sal) ^a	3	0.98
إليكسو 90-30 ^b	1.15	-d
زيت النخيل	0.67	0.43
زيت بذرة النخيل	0.81	1.28
كوكلين ^c		0.38
كوبين ^c		0.56
زيت الفول السوداني المهذرج	0.75	1.47
زيت جوز الهند		0.72
كوبرين ^c		0.60-0.31

^a بديل زبدة الكاكاو (قارن 3.2.2.3.14).

^b الاسم التجاري sheasterol.

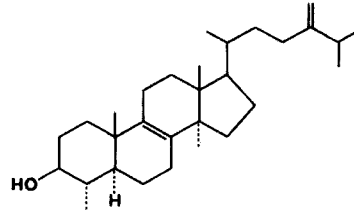
^c الاسم التجاري لبدايل زبدة الكاكاو من الجزء الأوسط لزيت النخيل وزبدة shea.

^d لا تحتوي ستيكما ستيروول.

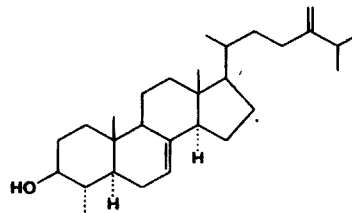
2.3.2.8.3 ميتيل وثنائي ميتيل ستيروولات Methyl- and Dimethylsterols

توجد الستيروولات التي يكون فيها توجيه مجموعات الميتيل في الكربون الرابع في الوضع α في الزيوت نباتية المنشأ،

ومركباتها الرئيسية هي:



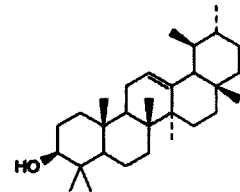
(111.3) **4α, 14α-Dimethyl-24-methylene-5α-cholest-8-en-3β-ol (Obtusifolol)**



(112.3) **4α-Methyl-24-methylene-5α-cholest-7-en-3β-ol (Gramisterol)**

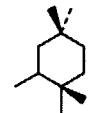
كشفت الدراسات التي استعملت فيها الكروماتوغرافيا الغازية/مطياف الكتلة عن وجود 4,4-ثنائي ميثيل ستيرولات في

الجزء الستيرويدي لكثير من الزيوت النباتية:



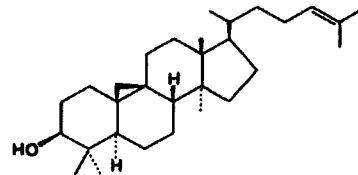
(113a.3)

α-Amyrine



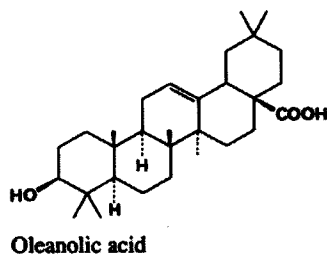
(113b.3)

β-Amyrine

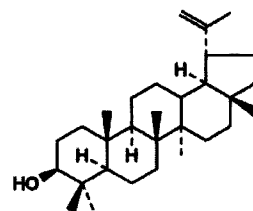


(114.3)

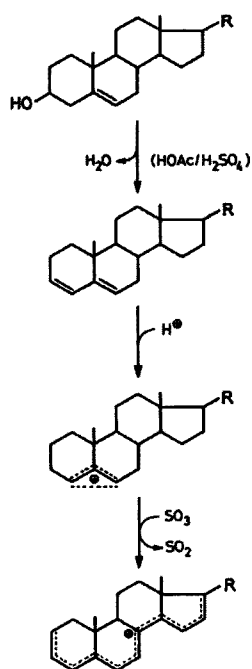
Cycloartenol



(115.3)



(116.3)



Pentaenyl cation · (λM : 620 nm)

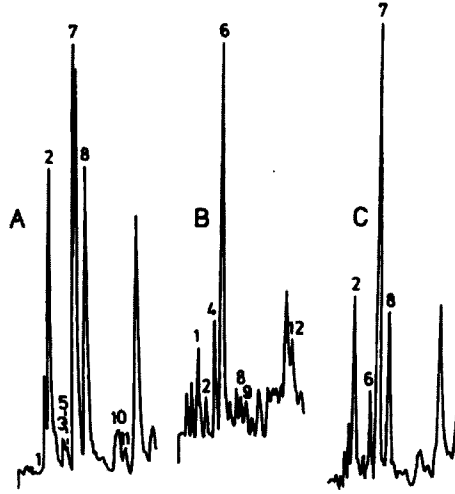
الشكل 43.3: التفاعلات المكتنفة في تطوير اللون لكشف الالكوليستيروول بحسب *Lieberman-Burchard*.

من المعروف من زمن إن حمض أوليناليك (Oleanolic) مكون لزيوت الزيتون. تعد ميتيل وثنائي ميتيل ستيرولات مكونات هامة في تمييز الدهون والزيوت (قارن الشكل 44.3).

4.2.8.3 التحليل Analysis

يتم التعيين الكمي للستيرولات باستخدام تفاعل *Lieberman-Burchard*، وفيه يتفاعل مزيج من حمض الخل الثلجي مع حمض الكبريت المركز مباشرة مع الزيت أو الدهن أو مع الجزء غير القابل للتصبن. وقد طورت عدة تعديلات على الطريقة الأساسية اعتماداً على الستيرويد والعامل المؤكسد المستعمل، وتؤدي جميعها إلى إعطاء لون أخضر أو أحمر. ويزداد التفاعل

حساسية عندما يستبدل العامل المؤكسد SO_3 بأيون Fe^{3+} .



الشكل 44.3: فصل كروماتوغرافي غازي لجزء كحول تريترين من كوبرين (A) وزبدة الكاكاو (B)، زبدة الكوكاو + 5% كوبرين (C) (بحسب *Gegion and Staphylakis*, 1985). 1. لانوستيرول، 2. β -أميرين، 3. بوتروسبيرمول، 4. 24-ميتلين لانوستيرول، 5. باركول، 6. أرتينول الحلقي، 7. α -أميرين، 8. لب-20-en-3 β -(29)-أول، 9. 24-ميتلين أرتينول الحلقي، 10. ψ -تاراكراسترول، 11. تاراكراسترول، 12. برانول الحلقي.

يعتمد تحويل الستيرويدات إلى حامل اللون على تتابع التفاعل في الشكل 43.3. وكما هو واضح فإن هذه الطريقة قابلة للتطبيق فقط على الستيرويدات المحتوية رابطة مضاعفة، مثل الحلقة β في الالكوليستيروول.

تفصل الستيرويدات كمشتقات 5,3-ثنائي تروبنزويك باستخدام كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة، وتعين كميًا بعد تفاعلها مع 3,1-ثنائي أمينو بروبان وبحساسية عالية على هيئة معقدات *Meisenheimer*. وتحلل الستيرويدات وكحولات ثلاثية التريين بالكروماتوغرافيا الغازية بعد مسيلتها (silylated). أحد تطبيقات هذه الطريقة موضحة بالشكل 44.3 وذلك لكشف وجود 5% كوبرين في زبدة الكوكاو، (الشكل 44.3) وفيها يستخدم المركب α -أميرين و $lup-20(29)-en-3\beta-ol$ (المعادلة 113a.3 و 116.3) كمؤشرين، وهما موجودان بتركيز مرتفع في بعض بدائل زبدة الكوكاو أكثر مما هو في الزبدة. إن الكوكاو كوبرين بديل زبدة الكوكاو مصنوع من خلط زيت النخيل وزبدة شي (shea) (والشي هي شجرة أفريقية ذات بذور وتعطي دهناً سميكاً أبيض اللون، يسمى زبدة شي).

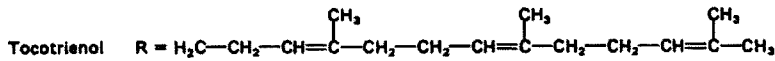
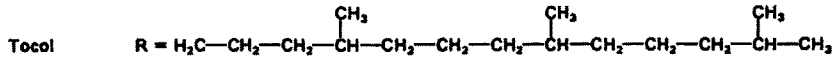
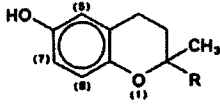
يمكن حساب محتوى البيض، وبصورة أكثر دقة صفار البيض، في منتجات العجين ومنتجات الخبزية الأخرى بعد تعيين محتوى الكوليستيروول باستعمال كروماتوغرافيا غازية أو HPLC. يحتاج تعيين فيتامين D إجراءات خاصة منها اتخاذ الاحتياطات الخاصة نظراً لحساسية المركب للضوء. وتعتمد الطريقة الكيميائية لتعيين فيتامين D على فصل المادة غير القابلة للتصين بالطبقة الرقيقة، ثم شطف فيتامين D من اللوح وقراءة اللون المتكون من تفاعل كلوريد الانتموان (III). والطريقة البديلة توصي باستعمال HPLC.

3.8.3.3 توكوفيرولات وتوكوتريينولات إينولات Tocopherols and Tocotrienols

1.3.8.3 البنية والأهمية Structure, Importance

تسمى مشتقات ميتيل توكول باسم توكوفيرولات. والتوكول هو 2-ميتيل-2-(4',8',12'-ثلاثي ميتيل ثلاثي ديسيل)-كرومان 6-01. بالإضافة فإن مشتق ميتيل توكو ثلاثي إينول يوجد في الغذاء.

توجد الأنواع الأربعة من التوكوفيرولات والتوكوتلاتي اينولات الذي يوضح الشكل 43.3 بنيتها الكيميائية في الحبوب (وخاصة زيت جنين القمح) والمكسرات وزيت اللفت. هذه الشحوم التي هي من طراز رودكس (Redox) هامة من الناحية التغذوية والفيزيولوجية وكذلك من الناحية التحليلية. فهي كمضادات أكسدة (انظر الشكل 1.2.3.7.3) تطيل العمر التخزيني لكثير من الأغذية المحتوية الدهن أو الزيت وقد أشير إلى أهمية التوكوفيرولات كفيتامين E في الفقرة 3.2.6.



Substitution	Tocopherols (T)	Tocotrienols (T-3)
5,7,8-Trimethyl	α -T	α -T-3
5,8-Dimethyl	β -T	β -T-3
7,8-Dimethyl	γ -T	γ -T-3
8-Methyl	δ -T	δ -T-3

الشكل 45.3: توكوفيرولات وتوكوتلاتي اينول في الأغذية.

يحتفظ بحوالي 60-70% من التوكوفيرولات في البذور الزيتية خلال استخلاص الزيت وعملية التنقية (قارن 1.4.14 والجدول 54.3). يمكن تمييز بعض الزيوت التي تتشابه تماماً في تركيبها من الحموض الدهنية من طيفها الواضح والمميز من التوكوفيرولات. ونعرض مثالين لتوضيح هذه الفكرة. إن مقدار β -توكوفيرول في زيت جنين القمح واضح الارتفاع (الجدول 54.3) لذلك يُخدم كمشعر لهذا الزيت. يمكن كشف مزيج من زيت الصويا مع زيت عباد الشمس من زيادة محتوى حمض لينولينيك (قارن 3.2.5.14). ويمكن الوصول إلى قرار نهائي حول وجود كمية زيت الصويا في زيت عباد الشمس بعد تحليل تركيب التوكوفيرولات فقط.

الجدول 54.3: مستويات توكوفيرولات وتوكوتلاتي اينول في الزيوت النباتية^a.

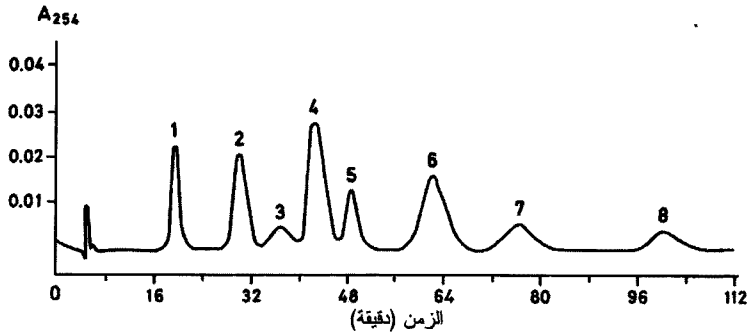
الزيت	α -T	α -T-3	β -T	β -T-3	γ -T	γ -T-3	δ -T	δ -T-3
عباد الشمس	56.4	< 0.02	2.45	0.2	0.4	0.02	0.09	0.09
فول سوداني	14.1	< 0.02	0.4	0.4	13.1	0.03	0.92	0.92
صويا	17.9	< 0.02	2.8	0.4	60.4	0.08	37.1	37.1
بذرة القطن	40.3	< 0.02	0.2	0.9	38.3	0.09	0.5	0.5
ذرة	27.2	5.4	0.2	1.1	56.6	6.2	2.5	2.5
زيتون	9.0	< 0.02	0.2	0.4	0.5	0.03	0.04	0.04
نخيل (خام)	20.6	39.2	< 0.1	2.5	< 0.1	42.6	10.1	10.1
جنين القمح	133.0	< 2.6	71.0	18.1	20.6		27.1	27.1
اللوز	20.7		0.3		0.9			
بذرة المشمش	0.5				22.4		0.3	0.3
بذرة الدراق	6.4		1.3		1.0			
زبدة الكاكاو	0.3		< 0.1		5.3		< 0.1	< 0.1
زيت النخيل، الجزر الأوسط	< 0.1		< 0.1		0.43		< 0.1	< 0.1
ستيارين دهن shea	< 0.1		< 0.1		0.43		< 0.1	< 0.1

^a متوسط التركيب (ملغ/100غ)

يختلف نمط التوكوفيرولات في زيت اللوز وزيت بذرة المشمش (الجدول 54.3) ولكن تركيب الحموض الدهنية فيهما متشابهة تماماً. لذلك فإن غش المارزيبان — بيرسيبان يمكن كشفه بتحليل التوكوفيرولات.

2.3.8.3 التحليل Analysis

يرافق عزل التوكوفيرولات بفقد بعضها نتيجة للأكسدة. ولذلك تتم إذابة زيت الطعام في الأسيتون في الدرجة 20-25م بوجود اسكوربيل بالميتات كمضاد أكسدة. ويفصل الجزء الأكبر من ثلاثي أسيل غليسيرول بالبلورة في الدرجة -80م. وتحلل التوكوفيرولات المتبقية في المحلول بالطبقة الرقيقة أو بالكروماتوغرافيا الغازية بعد إجراء عملية مسيله لمجموعة OH في الفينول أو إن تحلل أيضاً بجهاز HPLC (قارن الشكل 46.3). ويمكن استعمال مطيافية الأشعة فوق البنفسجية. ويذكر أن طريقة فلورة تعتمد على طريقة لونية قديمة قد طورت من قبل أميري وأنجل، وهي أكثر حساسية، وتعتمد على إرجاع التوكوفيرولات للحديد (III) إلى حديد (II) ومن ثم تفاعل الحديد المرجع مع 2,2'-ثنائي بيريديل لتشكيل معقد لوني شديد الحمرة.



الشكل 46.3: تحليل توكوفيرولات وتوكوثلاثي إينول بجهاز HPLC (بحسب 1974 Inglett و Cavins). 1- α -توكوفيرول، 2- α -توكوثلاثي إينول، 3- β -توكوفيرول، 4- γ -توكوفيرول، 5- β -توكوثلاثي إينول، 6- γ -توكوثلاثي إينول، 7- δ -توكوفيرول، 8- δ -توكوثلاثي إينول.

4.8.3 أشباه الكروتين Carotenoids

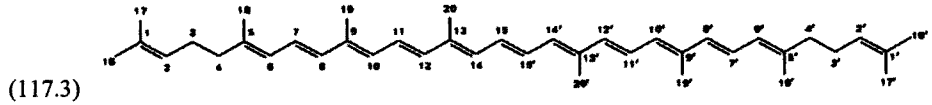
أشباه الكروتين هيدروكربونات متعددة الأين (polyene) تصنع حيويًا من ثمانية وحدات ايزوبرين (رباعي ترين)، وتحوي بالمقابل في هيكلها الكربوني 40 ذرة كربون.

الجدول 55.3: الكروتين في مختلف الأغذية (على أساس الوزن الجاف).

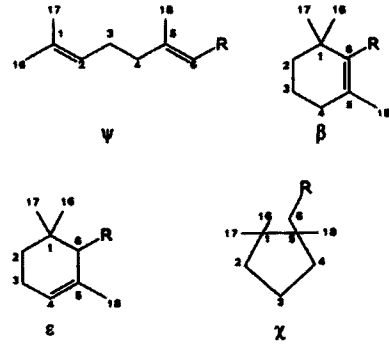
التركيز * (ppm)	الأغذية	التركيز * (ppm)	الأغذية
27	دراق	54	جزر
4.5-0.9	تفاح	76-26	سبانخ
7-3	بازلاء	51	بندورة
3-2	ليمون	35	مشمش

* على أساس الوزن الجاف

تعطي الألوان المركزة من أصفر، برتقالي، أو أحمر لعدد كبير من الأغذية النباتية (الجدول 55.3)، قارن أيضاً 3.2.1.17 و 3.2.1.18). لا تصنعها إلا النباتات (انظر كتاب في الكيمياء الحيوية). لكنها تصل إلى نسج الحيوان عبر العلف (العشب والمرعى) ويمكن إن يطرأ عليها تعديلات تتوضع فيها. المثال الواضح عن ذلك صفار بيض الدجاج، الذي يلون بأشبه الكروتين.



تحتج أشباه الكروتين في النباتات الخضراء بالكلوروفيل. ويظهر لون أشباه الكروتين عند تدرك الكلوروفيل (الفيليفة الخضراء تصبح حمراء بعد النضج).

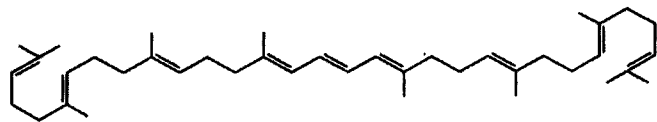


1.4.8.3 البنية الكيميائية، وجودها و Chemical Structure, Occurrence

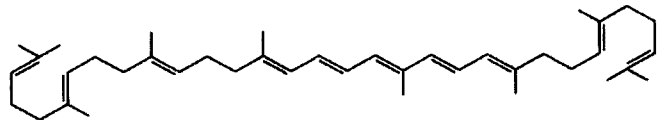
تشتق أشباه كروتين أخرى بعملية هدرجة، أو نزع هيدروجين مع (أو) تكوين حلقة في البنية الأساسية للهيكل الكربوني- C_{40} (قارن المعادلة 117.3). وقد يحدث تفاعل تكوين الحلقة في المجموعات الموجودة في نهاية واحدة أو في النهايتين. ويشار إلى الاختلافات في مجموعتي C و C₉ في النهايتين بأحرف يونانية (قارن المعادلة 118.3).

استعملت تسمية شبه نظامية ادخل فيها حرفان يونانيان كسابقة للاسم العام "كروتين" للإشارة إلى بنية مجموعتي C و C₉ في النهايتين (قارن الصيغ III، IV، VI أو X: قارن الصيغ 120.3، 121.3، 122.3، 128.3 بالترتيب).

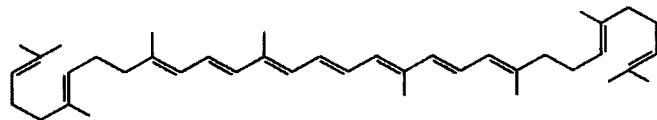
إن الإشارة إلى التسمية بالأحرف α ، β ، أو γ كروتين هي تسمية شائعة. تقسم أشباه الكروتين إلى قسمين رئيسيين: الكروتينات، إكستوفيلات. الكروتينات هي هيدروكربونات غير مشبعة (متعدد اثن) صافية، بينما تحوي إكستوفيلات أكسجين بمئة مجموعات هيدروكسي، ايبوكسي أو أوكسي. نستعرض في الفقرات الآتية بعضاً من أشباه الكروتين الهامة في الأغذية.



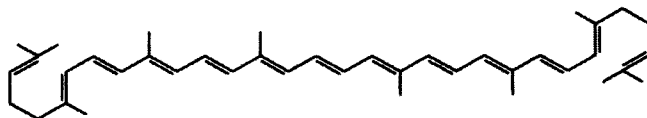
(119.3) Phytoene (I)



(120.3) Phytofluene (II)



(121.3) ξ-Carotene (7, 8, 7', 8'-tetrahydro-ψ, ψ-carotene) (III)

(122.3) Lycopene (ψ, ψ -carotene) (IV)

الجدول 56.3: الكروتينات في بعض طرز البندورة (ppm).

Lycopene (IV)	γ -Carotene (V)	ξ -Carotene (III)	β -Carotene (IIV)	Phytofluene (II)	Phytoene (I)	الطرز
43.8	1.1	0	1.4	2.1	24.4	Campbell
0	0	0	trace	0.2	10.0	Ace Yellow
0	0	0	35.6	1.7	32.5	High Beta
5.1	4.3	12.1	0	9.1	68.6	Jubilee

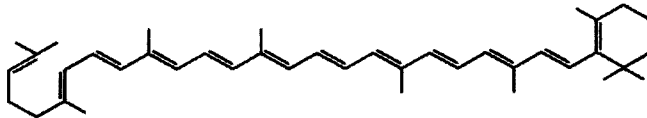
1.1.4.5.3 الكروتينات Carotenes

الكروتينات اللاحقية أو الأليفاتية

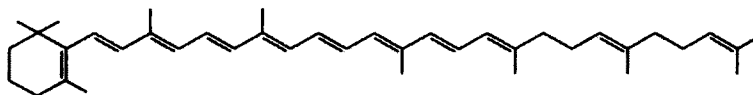
إن مركبات الكروتينات I و II و III (قارن الصيغ 119.3-122.3) هي طلائع أو مركبات وسطية في الاصطناع الحيوي الذي يتم بتكرار الهيدرجة لإعطاء الليكوبين (IV)، انظر في كتاب الكيمياء الحيوية)، والليكوبين مادة حمراء اللون في البندورة (وفي بتلات الورد البري). وتجتمع طلائع الليكوبين مع β -كروتين في أصناف البندورة الصفراء (الجدول 56.3).

Monocyclic Carotenes

كاروتينات أحادية الحلقة



(123.3)

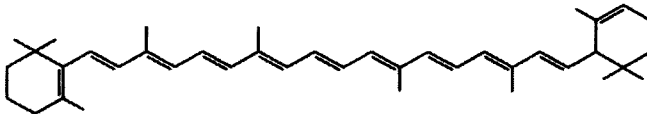
 γ -Carotene (ψ, β -carotene) (V)

(124.3)

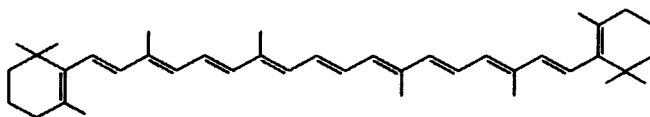
 β -Zeaxarotene (Va)

Bicyclic Carotenes

كاروتينات ثنائية الحلقة



(125.3)

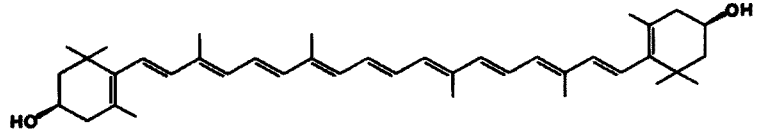
 α -Carotene (β, ϵ -carotene) (VI)

(126.3)

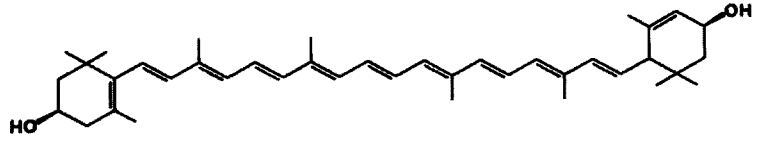
 β -Carotene (β, β -carotene) (VII)إن أهمية β -كاروتين كطلائع لفيتامين A درست تحت بند 1.2.6.

2.1.4.8.3 أكسانتوفيلات Xanthophylls

مركبات الهيدروكسي



(127.3)

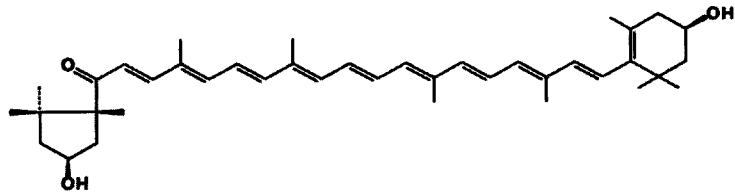
Zeaxanthin (β, β -carotene-3, 3'-diol) (VIII)يوجد هذا الكسانتوفيل في الذرة الصفراء (*Zea mays*).

(128.3)

Lutein (β, ϵ -carotene-3, 3'-diol) (IX)

يوجد هذا الكسانتوفيل في الأوراق الخضراء وفي صفار البيض.

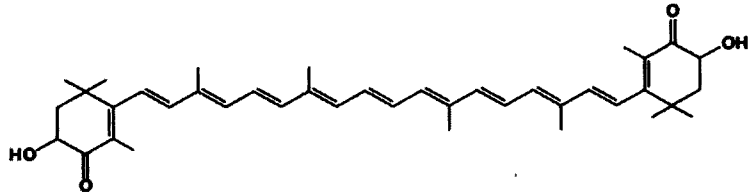
مركبات الكيتو



(129.3)

Capsanthin (3,3-dihydroxy- β, γ -carotene-6'-one) (X)

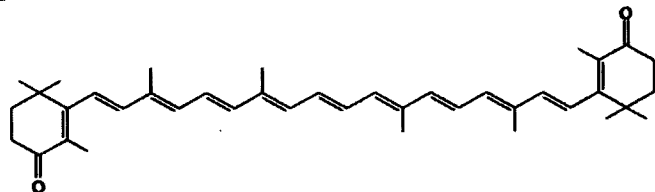
هذا الكسانتوفيل كروتين رئيسي في أنواع الفليفلة.



(130.3)

Astaxanthin (XI)

يوجد أستاكرانتين في قواقع السلطعون وجراد البحر منضماً مع البروتين لإعطاء ثلاثة ألوان زرقاء (α, β, γ -كروستاسيانين) مع صبغة صفراء واحدة، وأثناء طيها يتحرر استاكرانتين أحمر من معقد أخضر مكون من أشباه الكروتين - بروتين. هذا ويوجد استاكرانتين في قواقع جراد البحر على هيئة استر، من ثنائي الميثيل.

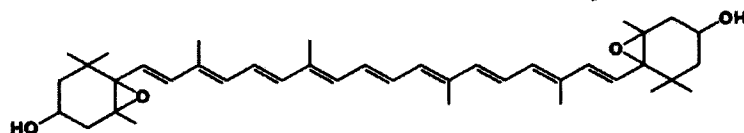


(131.3)

Canthaxanthin (XII)

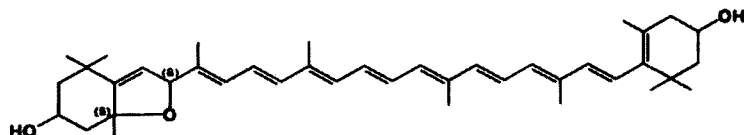
يستعمل هذا الكسانتوفيل كملون غذائي (قارن 5.4.8.3).

مركبات ايوكسي

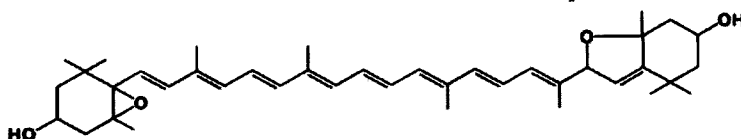


(132.3) Violaxanthin (zeaxanthin-diepoxide) (XIII)

يوجد فيولاكسانثين في عصير البرتقال (قارن الجدول 57.3) ويوجد أيضاً في الأوراق الخضراء.

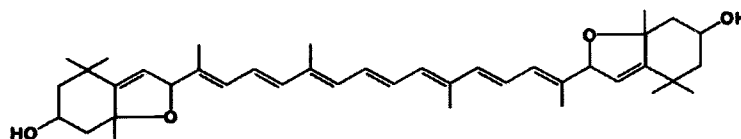
(133.3) Mutatoxanthin (5,8-epoxy-5,8-dihydro- β , β -carotene-3,3'-diol) (XVI)

يوجد هذا الأيوكسي كروتينويد في البرتقال (قارن الجدول 75.3).



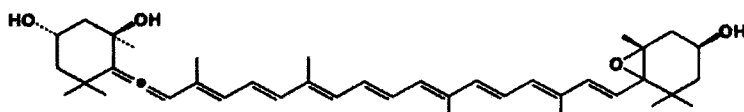
(134.3) Luteoxanthin (XIV)

لوتوكسانثين كروتينويد رئيسي في البرتقال (قارن الجدول 57.3).



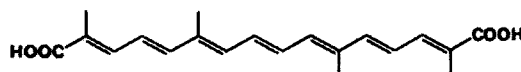
(135.3) Auroxanthin (XV)

هذا الكروتينويد هو من مكونات البرتقال (قارن 75.3).



(136.3) Neoxanthin (XX)

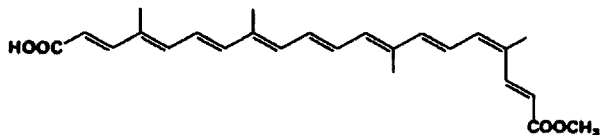
الحموض ثنائية الكربوكسيل والأسترات.



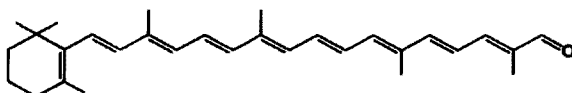
(137.3)

Crocetin (XVII)

هذا الحمض الكربوكسيلي لأشياء الكروتين هو الصبغة الصفراء في العصفرة، ويوجد في النباتات على شكل ثنائي استر، أي غلايكوزيد يحتوي سكر ثنائي من جيتيوبوز. يسمى الشكل الأستر الثنائي باسم كروسين وهو ذواب في الماء.

(138.3) **Bixin (XVIII)**

بكسين هو صباغ رئيسي لمستخلص الاناتو. ويرجع أصل الاناتو إلى الهند الغربية (جزر الانتيل) وقد عزل هذا الصباغ من لب بذور شجيرة استوائية تسمى *Bixa orellana*. البكسين استر أحادي الميثيل للنوربكسين، وهو مشتق لحمض ثنائي الكربوكسيل المركب كروسيين.

(139.3) **β -apo-8'-carotenal* (XIX)**

توجد أشباه الكروتين، كقاعدة عامة، في النباتات على هيئة مزيج معقد. وكمثال وجد في البرتقال أكثر من 50 مركباً مميزاً، واقتصر الجدول 57.3 على المركبات التي تزيد نسبتها على 5% من مجموع أشباه الكروتين.

يغلب على هيدروكسي-كروتينويدات وجودها على شكل استرات للحموض (الدهنية)، مثال يحتوي عصير البرتقال 3-هيدروكسي- β -كروتين (كريتوكسانتين) مؤسراً مع حموض لوريك، ميرستيك وبالميتيك. ويدل التحليل الكمي لهذا الأستر على وجود غش لعصير البرتقال بعصير المندرين.

الجدول 57.3: مركبات أشباه الكروتين الرئيسية في عصير البرتقال.

أشباه الكروتين	كثيية مئوية من أشباه الكروتين الكلية
Phytoene (I)	13
ξ -Carotene (III)	5.4
Cryptoxanthin	5.3
(3-Hydroxy- β -carotene)	
Antheraxanthin	5.8
(5,6-Epoxyzeaxanthin)	
Mutatoxanthin (XVI)	6.2
Violaxanthin (XIII)	7.4
Luteoxanthin (XIV)	17.0
Auroxanthin (XV)	12.0

2.4.8.3 الخصائص الفيزيائية Physical Properties

أشباه الكروتين شديدة الذوبان في المذيبات اللاقطبية، ومنها زيوت ودهون الطعام، ولكنها غير ذوابة في الماء. ومن هنا أعطيت التسمية "ملون الشحم". يسهل استخلاص أشباه الكروتين من مصادرها النباتية باستعمال أثير البترول، الأثير أو البنزين. وإن الإيثانول والأسيتون مذيبات مناسبة.

يعود لون أشباه الكروتين إلى وجود جملة من الروابط المضاعفة المقرونة في جزيئاتها. إن طيف الإثارة الالكترونية لمثل هذه الحمل مهم لتوضيح بنيتها وتحليلها كميّاً وكيفياً. تعطي أشباه الكروتين ثلاث قمم واضحة في الطيف المرئي، يعتمد طولها على عدد الروابط المضاعفة المقرونة (الجدول 58.3).

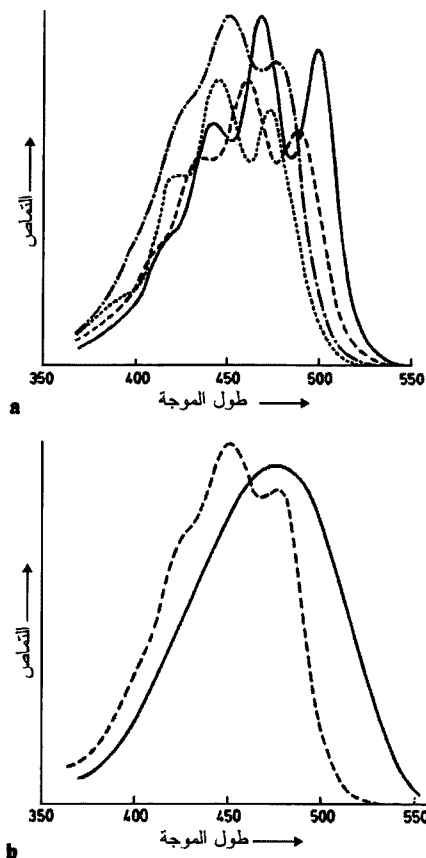
* تدل السابقة apo أن المركب مشتق من أشباه الكروتين بإزالة جزء من البنية.

الجدول 58.3: أطوال أمواج الامتصاص الأعظم لبعض أشباه الكروتين.

المركب	الروابط المزدوجة المقرونة	طول الموجة، nm (أثير البنزول)		
أ. تأثير عدد الروابط المزدوجة المقرونة				
Phytoene (I)	3	275	285	296
Phytofluene (II)	5	331	348	367
ξ -Carotene (III)	7	378	400	425
Neurosporene	9	416	440	470
Lycopene (IV)	11	446	472	505
ب. تأثير البنية الحلقية				
γ -Carotene (V)	11	431	462	495
β -Carotene (VII)	11	425 ^a	451	483

^a طول الموجة الأعظم غير ملتبس (قارن الشكل 47.3)

توضح البنية الدقيقة للطيف في حالة ليكوبين اللاحلقى (IV) بصورة أفضل من حالة β -كروتين ثنائي الحلقة، لأنه ليس بالجزئيء المستوي تماماً. تتداخل مجموعات الميثيل الموجودة في الحلقات مع مثيلاتها في سلسلة متعدد اين. وهذا التأثير الفراغي يمنع حدوث تراكم كامل لمدارات π ، ولذلك يسمى زيغان تحت لوني (أي زيغان نحو الموجة الأقصر) والذي يشاهد في معظم حزم الامتصاص الرئيسية (الشكل 47a.3).



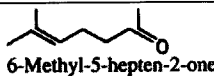
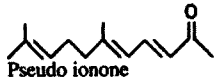
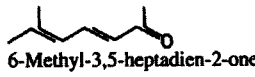
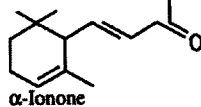
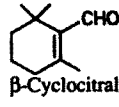
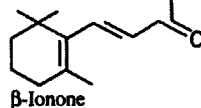
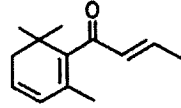
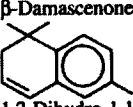

الشكل 47.3: طيف الإثارة الإلكترونية لأشياء الكروتين. (بحسب Isler, 1971). a — ليكوبين (IV)، --- γ -كروتين (V)، α -كروتين (VI)، --- β -كروتين (VII)؛ b كانتاكراتين قبل — وبعد — إرجاع مجموعة الأوكسو بـ NaBH_4 .

إن مجموعات الأوكسو بالاقتران مع جملة بولي اين تزيح حزم الامتصاص الرئيسية نحو أطوال أمواج أكبر (ويسمى بالتأثير

اللوني العميق)، الذي يترافق مع تخميد البنية الدقيقة للطيّف (الشكل 47b.3). لا تؤثر مجموعات الهيدروكسيل في الجزء على الطيّف.

إن تغير المذيب المستخدم يؤدي إلى تغير في مواضع قمم الامتصاص العظمى. وكمثال يحدث استبدال الهكسان بالأتانول إلى زيجان لوني عميق. توجد الروابط المضاعفة لمعظم أشباه الكروتين في الطبيعة وبالتالي في الأغذية بيئة فراغية مفروقة. وعندما توجد مركبات فيها وضعية واحدة مقرونة أو وضعيتان مقرونتان يشار في تسميتها بوضع البادئة "نيو neo". عند تحول رابطة واحدة من جميع الروابط المضاعفة المفروقة إلى وضعية مقرونة، يحصل زيغان طفيف في الامتصاص الأعظمي مع حدوث كتف صغير للرابطة المقرون على جانب طول الموجة الأقصر.

الجدول 59.3: مركبات الرائحة المشكّلة بالترك المؤكسد للكروتينويدات.

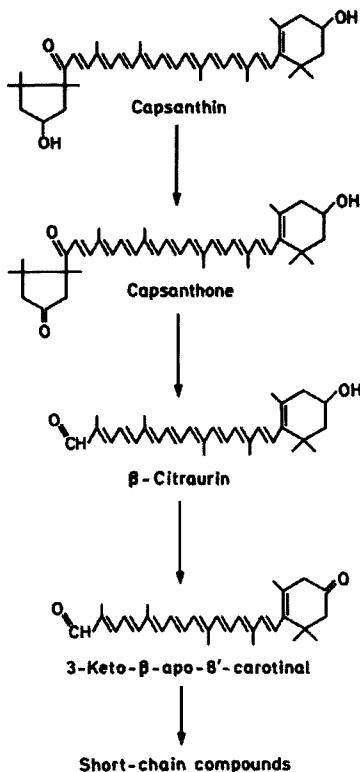
الطليعة ^a	المركب الرائحة	عتبة الرائحة (ميكروغرام/ل ماء)	الوجود
Lycopene (I)	 6-Methyl-5-hepten-2-one	50	بندورة
	 Pseudo ionone	800	بندورة
Dehydrolycopene	 6-Methyl-3,5-heptadien-2-one	380	بندورة
α -Carotene (VI)	 α -Ionone	R(+): 0.5 – 5 S(-): 20 – 40	توت بري، شاي أسود، جزر، فانيليا
β -Carotene (VII)	 β -Cyclocitral	5	بندورة
	 β -Ionone	0.007	بندورة، توت بري، توت أسود، فاكهة الآلام، شاي أسود
Neoxanthin (XX)	 Neoxanthin	0.002	بندورة، قهوة، شاي أسود، نبيذ، بيرة، عسل، تفاح
	 β -Damascenone	2	نبيذ، دراق، فريز
	 1,2-Dihydro-1,1,6-trimethylnaphthalene		

^a تشير الأرقام الرومانية إلى البنيات الكيميائية الموجودة في 1.4.8.3.

4.4.8.33.4.8.3 الخصائص الكيميائية Chemical Properties

أشباه الكروتين شديدة الحساسية للأكسجين والضوء. وفي غياب العاملين السابقين تغدو أشباه الكروتين في الأغذية ثابتة حتى في درجات الحرارة المرتفعة. إلا أن تدرجها يتسارع بوجود الجذور الوسطى الموجودة في الأغذية العائدة إلى فوق أكسدة الشحوم (قارن 2.7.3). وتشاهد هذه الظاهرة من الأكسدة التشاركية بوجود ليو أو أكسيجيناز (قارن 2.2.7.3) ومن أمثلتها ما يحدث من تغيرات في الألوان عند تجفيف الفليفلة ومنتجات البندورة التي ترجع إلى حدوث تدرج مؤكسد في

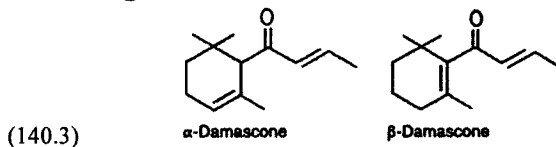
أشبهاء لكروتين وتعد مثل هذه التغيرات اللونية أنها مرغوبة في الدقيق (تبيض الدقيق، قارن 3.4.1.4.15). إن تغيرات اللون في الفليفلة من الأحمر إلى البني، كمثال، يرجع جزئياً إلى حدوث تفاعل *Maillard* ولكن بصورة بطيئة، ولكن الأصل في حدوثه هي أكسدة كابسانتين (الشكل 48.3)، مع حدوث، وإلى حد ما، تفاعلات بلمرة غير واضحة.



الشكل 48.3: التدرج المؤكسد لكابسانتين خلال تخزين الفليفلة (بحسب Francis و Philip، 1971).

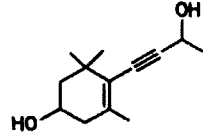
4.4.8.3 طلائع مركبات الرائحة Precursors of Aroma Compounds

تشكّل مركبات الرائحة خلال التدرج المؤكسد لأشبهاء الكروتين. ويضم الجدول 59.3 مثل هذه المركبات وطلائعها في الأغذية. ترجع أيونات و-β-داماسينون الواردة في الجدول إلى فئة تسمى C₁₃-نورايذوبرينويدات. إضافة إلى β-أيونون يوجد α-أيونون وهو مصاوغ عديم التناظر المرآتسي من مركبات الرائحة وله مصاوغ مرآتسي (R-) موجود تقريباً بصورة نقية فراغياً في الأغذية الواردة في الجدول 59.3. ويحتمل أن يشتق المركبان α وβ-داماسكون (المعادلة 140.3) من α وβ-كروتين، ويوجدان في الشاي الأسود. يشير التحليل الفراغي (4.2.5) إلى أن α-داماسكون يوجد بصورة راسمية، ونادراً ما تختلف عتبة الرائحة في الشكلين S- و R- (نحواً من 1 ميكروغرام/كغ).



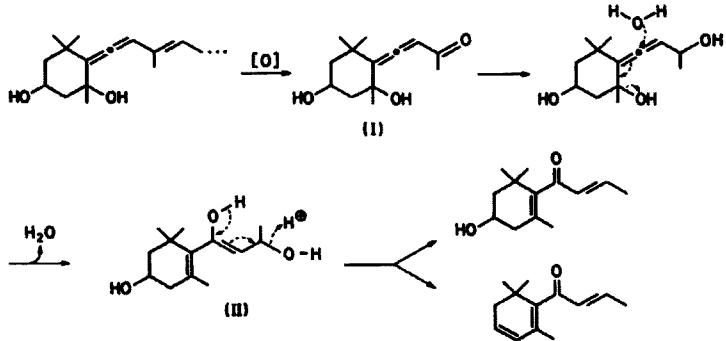
من بين زمرة مركبات C₁₃-نورايذوبرينويدات تعطي β-داماسانون رائحة العسل وβ-ايونون رائحة البنفسج، ولهما أخفض عتبة رائحة (الجدول 59.3). يأتي β-داماسينون من نيو كساتين ويتولد منه كيتون قادوس العشب (المعادلة I في 142.3)

بعملية انشطار مؤكسد، يتم فيها هجرة وظيفة الأكسجين من الموقع C-9 إلى الموقع C-7 بإرجاع المركب I لتشكيل ألين ثلاثي أول، ثم التخلص من اتصال أيونات-HO. وفي الوسط الحمضي يتكون 3-هيدروكسي-β-داماسكون وβ-داماسينون من المركب الوسيطى (II).

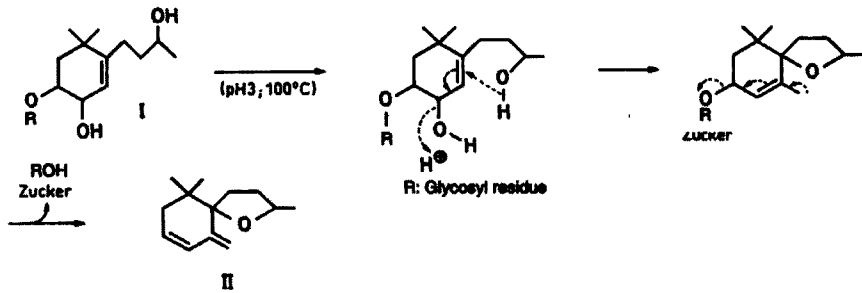


(141.3)

وقد ميز بالإضافة إلى كيتون قادوس العشب مركب آخر يتبع انينديول (المعادلة 141.3) وذلك في عصير العنب، ويعطى هذا المركب عندما يسخن (pH 3) 3-هيدروكسي-β-داماسكون كمركب رئيسي وβ-داماسينون كمركب ثانوي. يوجد في الأغلب مركبا C₁₃ نورايزو برينويد (أي مركبي كيتون قادوس العشب، 3-هيدروكسي-β-داماسكون) في النباتات على هيئة غلايكوزيد، تتحرر منها بالحلمهة الأنزيمية أو الحمضية وبعدها تتحول إلى مركبات رائحة. ولذلك يتغير بروفيال الرائحة عند تسخين الفاكهة خلال إنتاج العصائر أو المربيات. والمثال على ذلك تشكيل فيتيسيريان (II) في المعادلة (143.3) من حلمهة الرابطة الغلايكوزيدية في المركب 3-هيدروكسي-8,7-ديهيدرو-β-اينول (I) في النبيذ. تبلغ عتبة الرائحة لمركب فيتيسيريان نسبياً قيمة عليا (800 ميكروغرام/كغ نبيذ). الواضح أنه يتجاوز ذلك في بعض أصناف النبيذ البرتغالي.



(142.3)



(143.3)

يتشكل خلال تخزين النبيذ 2,1-ديهيدرو-6,1,1-تريميثيل نفتالين (الجدول 59.3) عبر تدرك نيوكسانتين وأشباه الكروتين الأخرى، ويعطى رائحة تشبه الكيروسين (لها عتبة رائحة 20 ميكروغرام/كغ نبيذ). ويعتقد أن هذا المركب العطري يساهم بصورة معتبرة في الرائحة النموذجية للنبيذ الأبيض المخزون لفترة طويلة في الزجاجات. وقد يسبب هذا المركب رائحة غير محبة في عصير فاكهة الآلام المبستر.

5.4.8.3 استعمال أشباه الكاروتين في تصنيع الأغذية Use of Carotenoids in Food Processing

تستعمل أشباه الكاروتين كمكونات غذائية لتلوين المارجرين، والآيس كريم، ومختلف منتجات الجبن، والمشروبات،

والشوربات (الحساء)، واللحمة، والحلوى ومنتجات المخازن. ويستخدم في ذلك مستخلصات نباتية مع/أو مركبات لوحدها.

1.5.4.8.3 Plant Extracts المستخلصات النباتية

الأناناس هو زيت أصفر أو مستخلص قلوي مائي. من لب ثمار شجيرة *Raku* أو *Orleans* أو *Brushwood* واسمها اللاتيني *(Bixa orellana)*. الصباغ الرئيسي في الأناناس هو البكسين (XVIII) ونوربكسين، وكلاهما يعطيان حمضاً ثنائي الكربوكسيل عند الخلطة. الراتنج الزيتي من الفليفلة أحمر اللون، ويحوي المستخلص الزيتي نحواً من 50 صبغة مختلفة. يحتوي المستخلص المائي للزعفران، وبدقة أكثر مدقة زهرة (زَعْفَرَان زراعي) *Crocus sativus*، كروسين (XVIII) كمكون رئيسي، ويستعمل لتلوين المشروبات ومنتجات الخباز. يحوي زيت النخيل الخام غير المنقى 0.05-0.2% أشباه الكروتين، مع α - و β -كروتين بنسبة 3:2، كمكون رئيسي، ولها استعمال خاص في تكوين المارغرين.

2.5.4.8.3 Individual Compounds المركبات الفردية

تُصنع المركبات β -كروتين (VII)، كانتاكراتين (XII)، β -apo-8'-كروتينال (XIX) والأستر الأثيلي لحمض، كربوكسي مشتق من المركب الأخير لتستعمل كمواد ملونة لدهون الطعام وزيوها. وهذه أشباه الكروتين مع عوامل خفض التوتر السطحي موجودة على هيئة مستحلبات ميكروية (قارن 1.15.8) لتلوين الأغذية ذات المحتوى العالي من الرطوبة.

6.4.8.3 التحليل Analysis

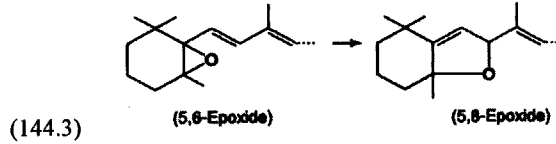
يتم أولاً استخلاص الشحوم الكلية من الغذاء باستخدام أيزوبروبانول/أثير البترول (1:3 v/v) أو بالأسيتون. يتبع ذلك الاستخلاص حلمهة قلووية لإزالة شحوم الأسيل وأشباه الكروتين من الجزء غير قابل للتصبن. وتُتبع هذه الطريقة عند تحليل أشباه الكروتين الثابتة للقلوي. وعادة ما تكون الكروتين ثابتة للقلويات، إلا أنه يوجد استثناءات. فعند وجود أشباه الكروتين غير ثابتة بالقلوي، يتم نزع شحوم الأسيل بالتصبن ثم استعمال العمود الكروماتوغرافي كوسيلة تقنية للفصل. ويتم فصل أولي للشحوم إلى فئات أشباه الكروتين عندما توجد في خليط معقد من أشباه الكروتين وكمثال يستعمل عمود الكروماتوغرافيا من Al_2O_3 كحاصراً كما في (الجدول 60.3). ويمكن إنجاز إجراء فصل إضافي إلى فئات أو مركبات فردية باستخدام HPLC وكروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة. والطبقة الرقيقة المطلية بـ MgO أو $ZnCO_3$ تعد مناسبة للغرض، لأن الطبقة الممتازة تسمح بفصل أشباه الكروتين إلى فئات وفقاً لعدد وموضع والهيئة الفراغية للروابط المزدوجة.

الجدول 60.3: فصل أشباه الكروتين إلى فئات باستعمال عمود كروماتوغرافي محشو بأكسيد الألمنيوم المتعادل (6% رطوبة) كمادة مازة.
P: أثير البترول، D-ثنائي أثير اثير.

أشباه الكروتين في الصبيب	الشطف باستعمال
Carotenes	100% P
Carotene-epoxides	5% D in P
Monohydroxy-carotenoids	20-59% D in P
Dihydroxy-carotenoids	100% D
Dihydroxy-epoxy-carotenoids	5% Ethanol in D

ويعتمد استعراف أشباه الكروتين على البيانات الكروماتوغرافية وعلى طيوف الإثارة الالكترونية (قارن 2.4.5.3)، مع

تدعيم ذلك عند الضرورة بالاختبارات النوعية الخاصة بكل مجموعة. مثال ذلك حدوث تأثير مقصر للموجة الضوئية بعد إضافة NaBH_4 مما يقترح وجود مجموعتي أو كسو أو ألدهيد في حين أن حدوث التأثير نفسه بإضافة HCl يقترح وجود مجموعة 5,6-أيوكسي. وهذا التعديل الأخير يطلق عليه باسم "انزياح اللون الأزرق" يقوم على تفاعل إعادة ترتيب (مراتبه).



ومثل هذه المراتبة تحدث خلال الفصل الكروماتوغرافي لأشباه الكروتين على حمض سيليسيك، وبالتالي فإن هذه المادة الممتازة هي مصدر قوى للخداع.

تحدث مراتبة مجموعة ايوكسي في جزئيه أشباه كروتين أثناء تخزين الأغذية منخفضة pH مثل عصير البرتقال. يحتاج توضيح بنية أشباه الكروتين بالإضافة إلى مطيافية VIS/UV بيانات إضافية من مطيافية الكتلة ومطيافية IR. يمكن تعيين أشباه الكروتين بالمطيافية اللونية وبحساسية عالية اعتماداً على معامل الامتصاصية الجزئية المرتفعة. وغالباً ما يستعمل ذلك للتحليل الكيفي والكمي بتواقت واحد. وقد أثبتت طرق فصل جديدة تعتمد على الكروماتوغرافيا السائلة عالية الأداء أنها ذات فائدة للتحليل الكيفي والكمي لأشباه الكروتين الموجودة بمزيج عالي التعقيد في الغذاء.

3.9 المراجع

- Christie, W.W., Nikolova-Damyanova, B., Laakso, P., Herslof, B.: Stereospecific analysis of triacylglycerols via resolution of diastereomeric diacylglycerol derivatives by high-performance liquid chromatography on silica. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 68, 695 (1991)
- Christopoulou, C.N., Perkins, E.G.: Isolation and characterization of dimers formed in used soybean oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 66, 1360 (1989)
- Dennis, E.A.: Phospholipases. In: *The enzymes* (Ed.: Boyer, P.D.) 3rd edn., Vol. XVI, p. 307, Academic Press: New York, 1983
- Dionisi, F., Golay, P.A., Aeschlimann, J.M., Fay, L.B.: Determination of cholesterol oxidation products in milk powders: methods comparison and validation. *J. Agric. Food Chem.* 46, 2227 (1998)
- Fedeli, E.: Lipids of olives. *Prog. Chem. Fats Other Lipids* 15, 57 (1977)
- Foote, C.S.: Photosensitized oxidation and singlet oxygen: Consequences in biological systems. In: *Free radicals in biology* (Ed.: Pryor, W.A.), Vol. II, p. 85, Academic Press: New York, 1976
- Foti, M., Piattelli, M., Baratta, M.T., Ruberto, G.: Flavonoids, coumarins, and cinnamic acids as antioxidants in a micellar system. Structure-activity relationship. *J. Agric. Food Chem.* 44, 497 (1996)
- Frankel, E.N.: Recent advances in lipid oxidation. *J. Sci. Food Agric.* 54, 495 (1991)
- Fritsche, J., Steinhart, H.: Trans fatty acid content in German margarines. *Fett/Lipid* 99, 214 (1997)
- Fritsche, S., Steinhart, H.: Occurrence of hormonally active compounds in food: a review. *Eur. Food Res. Technol.* 209, 153 (1999)
- Fritz, W., Kerler, J., Weenen, H.: Lipid derived flavours. In: *Current topics in flavours and fragrances* (Ed.: Allen, J.C., Hamilton, R.J.): Rancidity in food. 3rd edition. Blackie Academic & Professional, London, 1996
- Amorati, R., Pedulli, G.F., Cabrini, L., Zamboni, L., Laudi, L.: Solvent and pH effects on the antioxidant activity of caffeic and other phenolic acids. *J. Agric. Food Chem.* 54, 2932 (2006)
- Andersson, R.E., Hedlund, C.B., Jonsson, U.: Thermal inactivation of a heat-resistant lipase produced by the psychotrophic bacterium *Pseudomonas fluorescens*. *J. Dairy Sci.* 62, 361 (1979)
- Badings, H.T.: Cold storage defects in butter and their relation to the autoxidation of unsaturated fatty acids. *Ned. Melk Zuiveltijdschr.* 24, 147 (1970)
- Barnes, P.J.: Lipid composition of wheat germ and wheat germ oil. *Fette Seifen Anstrichm.* 84, 256 (1982)
- Bergelson, L.D.: Diol lipids. New types of naturally occurring lipid substances. *Fette Seifen Anstrichm.* 75, 89 (1973)
- Brannan, R.G., Conolly, B.J., Decker, E.A.: Peroxynitrite: a potential initiator of lipid oxidation in food. *Trends Food Sci. Technol.* 12, 164 (2001)
- Burton, G.W., Ingold, K.U.: Vitamin E: Application of the principles of physical organic chemistry to the exploration of its structure and function. *Acc. Chem. Res.* 19, 194 (1986)
- Chan, H.W.-S. (Ed.): *Autoxidation of unsaturated lipids*. Academic Press: London, 1987
- Choe, E., Min, D.B.: Chemistry and reactions of reactive oxygen species in foods. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 46, 1 (2006)
- Christie, W.W.: *Lipid analysis*. 2. Aufl. Pergamon Press: Oxford, 1982
- Christie, W.W.: *High-performance liquid chromatography and lipids*. Pergamon Press: Oxford, 1987

- Kinsella, J.E.: Food lipids and fatty acids: Importance in food quality, nutrition, and health. *Food Technol.* 42 (10), 124 (1988)
- Kinsella, J.E.: Seafoods and fish oils in human health and disease. Marcel Dekker: New York, 1987
- Kochler, S.P.: Stable and healthful frying oil for the 21st century. *Inform* 11, 642 (2000)
- Korycka-Dahl, M.B., Richardson, T.: Active oxygen species and oxidation of food constituents. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 10, 209 (1978)
- Laakso, P.: Analysis of triacylglycerols – Approaching the molecular composition of natural mixtures. *Food Rev. Int.* 12, 199 (1996)
- Meijboom, P.W., Jongenotter, G.A.: Flavor perceptibility of straight chain, unsaturated aldehydes as a function of double-bond position and geometry. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 680 (1981)
- Min, D.B., Smouse, T.H. (Eds.): Flavor chemistry of lipid foods. American Oil Chemists' Society: Champaign, 1989
- Nawar, W.W.: Volatiles from food irradiation. *Food Rev. Internat.* 2, 45 (1986)
- O'Shea, M., Lawless, F., Stanton, C., Devery, R.: Conjugated linoleic acid in bovine milk fat: a food-based approach to cancer chemoprevention. *Trends Food Sci. Technol.* 9, 192 (1998)
- Pardun, H.: Die Pflanzenlecithine. Verlag für chemische Industrie H. Ziolkowsky KG: Augsburg, 1988
- Perkins, E.G. (Ed.): Analysis of lipids and lipoproteins. American Oil Chemists' Society: Champaign, Ill. 1975
- Philip, T., Francis, F.J.: Oxidation of capsanthin. *J. Food Sci.* 36, 96 (1971)
- Podlaha, O., Töregard, B., Püschl, B.: TG-type composition of 28 cocoa butters and correlation between some of the TG-type components. *Lebensm. Wiss. Technol.* 17, 77 (1984)
- Porter, N.A., Lehman, L.S., Weber, B.A., Smith, K.J.: Unified mechanism for polyunsaturated fatty acid autoxidation. Competition of peroxy radical hydrogen atom abstraction, β -scission, and cyclization. *J. Am. Chem. Soc.* 103, 6447 (1981)
- Porter, N.A., Caldwell, S.E., Mills, K.A.: Mechanisms of free radical oxidation of unsaturated lipids. *Lipids* 30, 277 (1995)
- Pryde, E.H. (Ed.): Fatty acids. American Oil Chemists' Society: Champaign, Ill. 1979
- Rietjens, I.M.C.M. et al.: The pro-oxidant chemistry of the natural antioxidants vitamin C, vitamin E, carotenoids and flavonoids. *Environmental Toxicology and Pharmacology* 11, 321 (2002)
- Rojo, J.A., Perkins, E.G.: Cyclic fatty acid monomer formation in frying fats. I. Determination and structural study. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 64, 414 (1987)
- Schieberle, P., Haslbeck, F., Laskawy, G., Grosch, W.: Comparison of sensitizers in the photooxidation of unsaturated fatty acids and their methyl esters. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 179, 93 (1984)
- Shahidi, F., Wanasundara, P.K.J.P.D.: Phenolic antioxidants. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 32, 67 (1992)
- Sherwin, E.R.: Oxidation and antioxidants in fat and oil processing. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 55, 809 (1978)
- Simic, M.G., Karel, M. (Eds.): Autoxidation in K.A.D. Swift,) Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1999
- Galliard, T., Mercer, E.I. (Eds.): Recent advances in the chemistry and biochemistry of plant lipids. Academic Press: London, 1975
- Gardner, H.W.: Recent investigations in to the lipoxigenase pathway of plants. *Biochim. Biophys. Acta* 7084, 221 (1991)
- Gardner, H.W.: Lipoxigenase as versatile biocatalyst. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 73, 1347 (1996)
- Garti, N., Sato, K.: Crystallization and polymorphism of fats and fatty acids. Marcel Dekker: New York, 1988
- Gertz, C., Herrmann, K.: Zur Analytik der Tocopherole und Tocotrienole in Lebensmitteln. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 174, 390 (1982)
- Gortstein, T., Grosch, W.: Model study of different antioxidant properties of α - and γ -tocopherol in fats. *Fat Sci. Technol.* 92, 139 (1990)
- Grosch, W.: Reaction of hydroperoxides – Products of low molecular weight. In: Autoxidation of unsaturated lipids (Ed.: H.W.-S. Chan), p. 95, Academic Press, London, 1987
- Gunstone, F.D.: Fatty acid and lipid chemistry. Blackie Academic & Professional, London, 1996
- Guth, H., Grosch, W.: Detection of furanoid fatty acids in soya-bean oil. – Cause for the light-induced off-flavour. *Fat Sci. Technol.* 93, 249 (1991)
- Guth, H., Grosch, W.: Deterioration of soya-bean oil: Quantification of primary flavour compounds using a stable isotope dilution assay. *Lebensm. Wiss. u. Technol.* 23, 513 (1990)
- Hamilton, R.J., Bhati, A.: Recent advances in chemistry and technology of fats and oils. Elsevier Applied Science: London, 1987
- Haslbeck, F., Senger, F., Grosch, W.: Nachweis niedriger Lipase-Aktivitäten in Lebensmitteln. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 181, 271 (1985)
- Hicks, B.; Moreau, R.A.: Phytosterols and phytostanols: Functional Food Cholesterol Busters. *Food Technol.* 55, 62 (2001)
- Homberg, E., Bielefeld, B.: Sterine und Methylsterine in Kakaobutter und Kakaobutter-Ersatzfetten. *Dtsch. Lebensm. Rundsch.* 78, 73 (1982)
- Hudson, B.J.F. (Eds.): Food autoxidations. Elsevier Applied Science: London, 1990
- Institute of Food Science & Technology: Information statement on Phytosterol Esters (Plant Sterol and Stanol Esters), www.ifst.org/hotpot29.htm (2002)
- Isler, O. (Ed.): Carotenoids. Birkhäuser Verlag: Basel, 1971
- Jeong, T.M., Itoh, T., Tamura, T., Matsumoto, T.: Analysis of methylsterol fractions from twenty vegetable oils. *Lipids* 10, 634 (1975)
- Johnson, A.R., Davenport, J.B.: Biochemistry and methodology of lipids. John Wiley and Sons: New York, 1971
- Kadakal, C., Artik, N.: A new quality parameter in tomato and tomato products: Ergosterol. *Crit. Rev. Food Sci. & Nutr.* 44, 349 (2004)
- Kinsella, J.E., Hwang, D.H.: Enzyme *penicillium roqueforti* involved in the biosynthesis of cheese flavour. *Crit. Rev. Sci. Nutr.* 8, 191 (1976)

- 1385 (1998)
- Wanasundara, P.K.J.P.D., Shahidi, F., Shukla, V.K.S.: Endogenous antioxidants from oilseeds and edible oils. *Food Rev. Int.* 13, 225 (1997)
- Werkhoff, P., Bretschneider, W., Güntert, M., Hopp, R., Surburg, H.: Chiro-specific analysis in flavor and essential oil chemistry. Part B. Direct enantiomer resolution of trans- α -ionone and trans- α -damascone by inclusion gas chromatography. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 192, 111 (1991)
- Winterhalter, P., Schreier, P.: Natural precursors of thermally induced C₁₃ norisoprenoids in quince. In: Thermal generation of aromas (Eds.: T.H. Parliment, R.J. McGorin, C.-T. Ho) p. 320, ACS Symposium Series 409, American Chemical Society: Washington D.C. 1989
- Wolfram, G.: ω -3- und ω -6-Fettsäuren – Biochemische Besonderheiten und biologische Wirkungen. *Fat Sci. Technol.* 91, 459 (1989)
- Woo, A.H., Lindsay, R.C.: Statistical correlation of quantitative flavour intensity assessments and individual free acid measurements for routine detection and prediction of hydrolytic rancidity off-flavours in butter. *J. Food Sci.* 48, 1761 (1983)
- food and biological systems. Plenum Press: New York. 1980
- Slower, H.L.: Tocopherols in foods and fats. *Lipids* 6, 291 (1971)
- Smith, L.L.: Review of progress in sterol oxidations: 1987–1995. *Lipids* 31, 453 (1996)
- Sotirhos, N., Ho, C.-T., Chang, S.S.: High performance liquid chromatographic analysis of soybean phospholipids. *Fette Seifen Anstrichm.* 88, 6 (1986)
- Szubaj, B.F., List, G.R.: Lecithins. American Oil Chemists' Society: Champaign, 1985
- Thiele, O.W.: Lipide, Isoprenoide mit Steroiden. Georg Thieme Verlag: Stuttgart. 1979
- Van Niekerk, P.J., Burger, A.E.C.: The estimation of the composition of edible oil mixtures. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 62, 531 (1985)
- Veldink, G.A., Vliegthart, J.F.G., Boldingh, J.: Plant lipoxigenases. *Prog. Chem. Fats Other Lipids* 15, 131 (1977)
- Wada, S., Koizumi, C.: Influence of the position of unsaturated fatty acid esterified glycerol on the oxidation rate of triglyceride. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 60, 1105 (1983)
- Wagner, R.K., Grosch, W.: Key odorants of French fries. *J. Am. Oil. Chem. Soc.* 75,

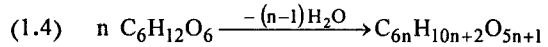
4. الكربوهيدرات/السكريات/Carbohydrate

1.4 المقدمة Foreword

تعد الكربوهيدرات أكثر المركبات العضوية توزعاً وانتشاراً إلى حد كبير على سطح الأرض. تمتلك دوراً رئيسياً في الاستقلاب عند الحيوانات والنباتات. يبدأ الاصطناع الحيوي للكربوهيدرات في النباتات من ثاني أكسيد الكربون والماء وبمساعدة الطاقة الشمسية، أي عملية التركيب الضوئي، وهي أساس وجود جميع الكائنات الحية الأخرى التي تعتمد على مدخول المواد العضوية مع الطعام (الغذاء).

تُمثل الكربوهيدرات أحد المغذيات الأساسية وكمياً هي أكثر مصادر الطاقة أهمية. تبلغ كمية الطاقة الغذائية لها القيمة 17 كيلوجول/غ أو كيلوحريرة/غ. وحتى الكربوهيدرات غير القابلة للهضم، التي تعمل دور المواد المائلة bulk material، هامة في التغذية اليومية المتوازنة balanced daily nutrition. هناك وظائف هامة أخرى في الغذاء تتم عن طريق الكربوهيدرات، على سبيل المثال تقوم الكربوهيدرات بدور المحليات أو كمواد تشكيل الهلام أو المواد اللاصقة وكموامل الثخانة/مثنخة للقوام thickening agents وكمواد مثبته، وأيضاً كمولدات مواد الرائحة واللون خصوصاً عند معالجتها حرارياً.

يعود مصطلح الكربوهيدرات إلى الأيام التي كان يعتقد فيها أن جميع المركبات من هذا الصنف هي مائيات الكربون على أساس صيغتها التجريبية، فالغلوكوز مثلاً $C_6H_{12}O_6 + 6C + 6H_2O$. حُدِثَ لاحقاً مركبات عديدة لا تتفق مع هذه المعادلة العامة، وتحفظ بالتفاعلات الشائعة وبالتالي صنفت مع الكربوهيدرات ومن أمثالها السكريات المنقوصة الأكسجين والسكريات الأمينية amino sugars والحموض الكربوكسيلية السكرية. تقسم الكربوهيدرات عموماً إلى أحاديات السكاريد monosaccharides، وقليلات السكاريد oligosaccharides، وعديدات السكاريد polysaccharides. أحاديات السكاريد هي مركبات متعددة الهيدروكسيل للألدهيدات أو الكيتونات وتكون سلسلة الكربون غير متفرعة عادة. ومن أمثلتها المعروفة الغلوكوز، الفركتوز، الغالاکتوز. قليلات السكاريد هي كربوهيدرات تحتوي على وحدات سكرية أقل من 10. التي تشكل من تبلمر أحادي السكاريدات مع حذف الماء لإعطاء أستيالات كاملة. على سبيل المثال التفاعل التالي:



ومن أمثلتها المعروفة ثنائيات السكاريد السكاروز sucrose أو saccharose، المالتوز واللاكتوز، ثلاثي السكاريد رافينوز ورباعي السكاريد ستاكيوز stachyose.

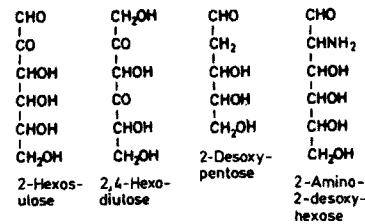
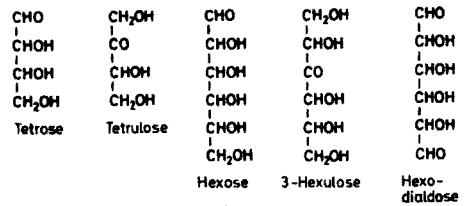
تتألف عديدات السكاريد من n أحادي سكاريد حيث الرقم n < 10 كقاعدة. لذا تختلف خواص هذه البوليميرات عالية الوزن الجزيئي وبشكل كبير عن خواص الكربوهيدرات الأخرى. وهكذا فإن عديدات السكاريد تُعدُّ أقل انحلالاً في الماء من أحاديات السكاريد وقليلات السكاريد، ولا تملك الطعم الحلو وتكون خاملة بصورة أساسية ومن أهمها النشاء، السلولوز، البكتين.

2.4 أحاديات السكريات Monosaccharides

1.2.4 البنية والتسمية Structure and Nomenclature

1.1.2.4 التسمية Nomenclature

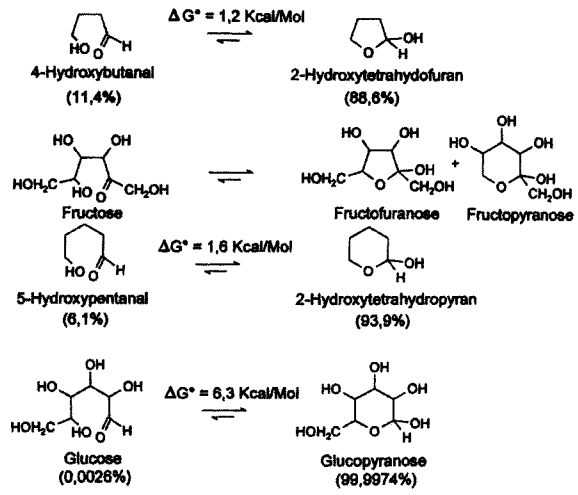
أحاديات السكريات هي ألدهيدات متعددة الهيدروكسيل (ألدوزات)، وتُعدُّ مشتقة من الغليسير ألدهيد، أو من كيتونات متعددة الهيدروكسيل (كيتوزات) مشتقة من ثنائي هيدروكسي الأسيتون بإضافة مجموعة CHOH إلى سلاسل الكربون. وتسمى المركبات الناتجة في سلسلة الألدوزات بعدد ذرات الكربون الكلية مثلاً التريوز triose كالغليسيرألدهيد كبدية والتتروزات الرباعية tetrose، الخماسية pentoses، السداسية أو الهكسوزات hexoses... الخ. وتبدأ سلسلة الكيتوزات من أبسط كيتوز ثنائي هيدروكسي الأسيتون، وهو ثلاثي تريولوز triulose يتبع بالتتروزات tetroluses والبتنولوزات Pentuloses والهيكسولوزات hexuloses... الخ. ويشار إلى موقع زمرة الكيتون بادئة رقمية مثلاً 2-بتنولوز، 3-هكسولوز. عندما يحمل أحادي السكريات زمرة كربونيل أخرى يسمى. بـ ثنائي ألدوز dialdose (أي يحوي مجموعتي ألدهيد)، ويسمى بـ أولوز osulose (عندما يحوي زمرة ألدهيد وكيتون) أو يسمى ثنائي أولوز diulose (عندما يحوي زمرة كيتون). يؤدي استبدال زمرة HO- بذرة H- إلى تشكل سكر منقوص الأكسجين deoxysugar، وباستبدالها بزمرة H₂N- تشكل مركبات أمينو منقوصة الأكسجين (قارن المعادلة 2.4). وبشكل مشابه إلى 4- أو 5-هيدروكسي ميثيل البنتانال تخضع الألدوزات (ابتداءً من التتروزات) والكيتوزات (ابتداءً من 2-بتنولوزات) إلى عملية تخلق داخل الجزيء مع تشكل هيمي أسيتال (نصف أسيتال) لتشكيل Lactols (المعادلة 3.4). باستثناء اريتروز erythrose، تبلور أحاديات السكريات بهذا الشكل الحلقي، وحتى في المحلول، هناك توازن بين سلسلة الكربونيل المفتوحة وحلقات نصف الأسييتال Cyclic hemiacetal مع زيادة نسبة الأخير. إن ميل أحاديات السكريات للتحلق كبير مقارنة بهيدروكسي الألدهيدات، كما هو موضح بدلالة قيم ΔG° والتركيز المتوازنة في محلول الايثانول 75% (قارن المعادلة 3.4).



(2.4)

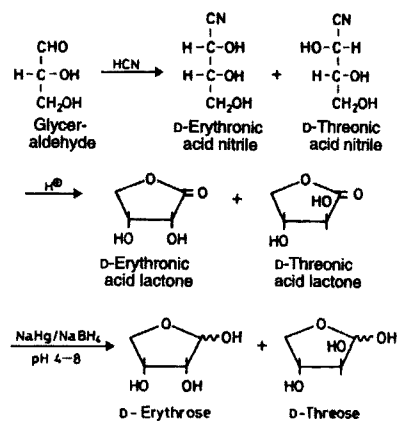
يمكن اعتبار اللاكتولات كما لو كانت مشتقات رباعي هيدروفوران أو رباعي هيدرو بيران، ومن ثم يشار إليها كـ:

فيرانوز أو بيرانوز.

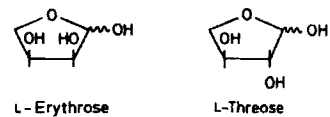


2.1.2.4 التهاؤ (التوضع الفراغي) Configuration

يملك الغليسيرألدهيد، التريوز، مركز عدم تناظر مرآتي واحد، لذا يوجد كزوج متخايل (مصاوغ مرآتي) enantiomer pair أي يوجد في الشكلين الشكل-D والشكل-L. واعتماداً على التعريف، تكون مجموعة الهيدروكسيل الثانوية على اليمين في D-غليسيرألدهيد وعلى اليسار في L-غليسيرألدهيد. وبالرغم من أن هذا التعبير (المصطلح) وضع بشكل اعتباطي إلا أنه برهن على صحته لاحقاً. يمكن من خلال اصطناع السيانهدين الحصول من كل مصاوغ مرآتي enantiomer زوج من المصاوغ الفراسي diastereomeric تتروزر اصطناع *Kiliani-Fischer*:

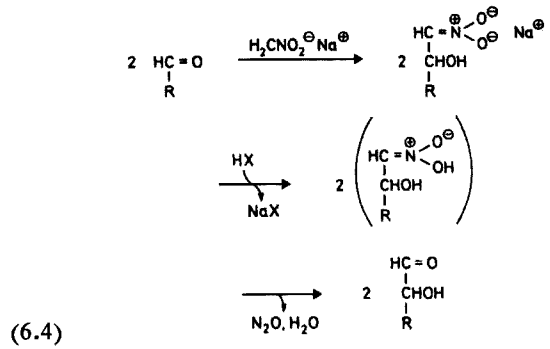


وبشكل مماثل يمكن الحصول على كل من L-أريتروز وL-تريوز من L-غليسيرألدهيد.

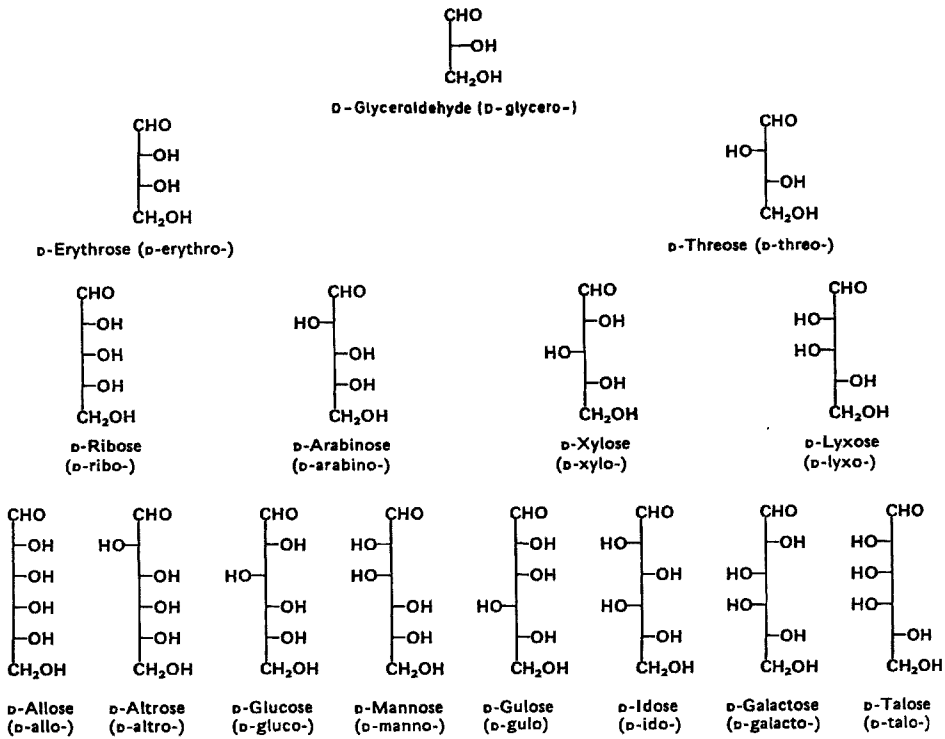


يمكن أيضاً أن ترجع النتريلات إلى ألدوزات مصاوغات فراقية "دياستيرية" بـ PdO/BaSO_4 عن طريق اجتياز مرحلة تشكل اللاكتون الوسيطة (المتوسطة). هناك تفاعل آخر لتشكيل أحاديات السكريد وهو اصطناع نتروألكان nitro alkane. تُفصل مركبات النترو المصاوعة الصنوية/الابيميرية/epimeric nitro compounds، الناتجة من تفاعل الألدوز مع نترو الميثان،

كشوارد سالبة الشحنة (أنيونات) وتتحول إلى الألدوزات الموافقة بانسطار (انقسام) أسينيتروألكان acinitro alkane (تفاعل Nef).

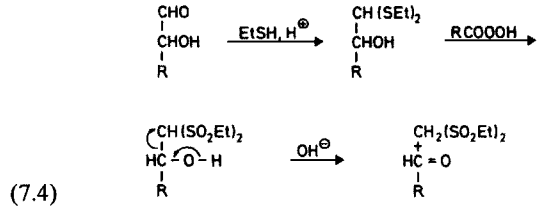


يمكن لأربعة تتروزات بعد تتابع تفاعلات السيانهدرين أن تعطي ثمانية بتروزات بشكل كامل (كل تتروز يعطي زوجاً من الدياستيرات الجديدة وزيادة مركز عدم تناظر مرآتي). التي بإمكانها بالتالي أن تنتج ستة عشر ممكناً من الهسكوزات المتخايلة فراغياً. تسمى المركبات المشتقة من D-غليسيرألدهيد بـ D-ألدوزات. أما المركبات المشتقة من L-غليسيرألدهيد بـ L-ألدوزات.



الشكل 4.1: D-ألدوزات وفق إسقاط Fischer

يحدث تفاعل تدرك هام للألدوزات عن طريق ثنائي السلفون لثنائي تيوالأسيتال:



يظهر (الشكل 1.4) صيغ وأسماء D-ألدوزات باستخدام إسقاطات Fischer المبسطة وجمعت الألدوزات الهامة المتشكلة في الغذاء في (الجدول 1.4). إن المصاوغات الصنوية/الإيميرات/هي أحاديات السكاريد التي تختلف بالتوضع الفراغي على ذرة كربون يدوية (عدم تناظر مرآتي) واحدة فقط. D-غلو كوز وD-مانوز هما مُصاوغان صُنويان/إبيميران/ بالنسبة للكربون-2 (2-مُصاوغ صُنوي). D-غلو كوز وD-غالاكتوز مُصاوغان صُنويان/إبيميران/ بالنسبة للكربون-4 (4-مُصاوغ صُنوي).

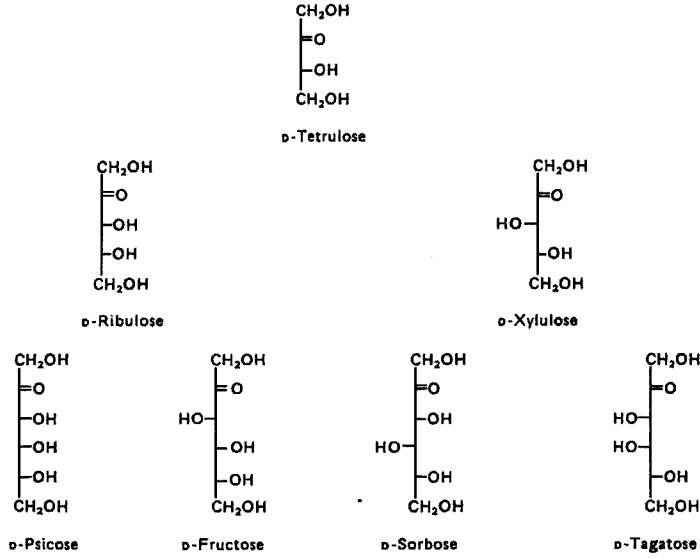
الجدول 1.4: وجود الألدوزات

الاسم والبنية	الوجود
<i>Pentoses</i>	
D-Apiose (3-C-Hydroxy-methyle-D-glycero)	البقدونس، بذور الكرفس
L-Arabinose	نباتات الصمغ، هيمي سيلولوزات، البكتينات، غلوكوزيدات
2-Deoxy-D-ribose	الحمض الريبي منقوص الأكسجين
D-Lyxose	الخميرة، الحمض النووي
2-O-Methyl-D-xylose	هيمي سيلولوزات
D-Ribose	الحمض النووي الريبي
D-Xylose	الزيلان Xylanes، هيمي سيلولوزات، نبات الصمغ، غلوكوزيدات
<i>Hexoses</i>	
L-Fucose (6-deoxy-L-galactose)	حليب الإنسان، الطحالب البحرية (الاشنيات)، نبات الصمغ، صمغ نباتي
D-Galactose	واسع الانتشار في قليات وعديدات السكاريد
D-Glucose	واسع الانتشار في النباتات والحيوانات
D-Mannos	واسع الانتشار، الحجر الأساسي لبناء عديدات السكاريد
L-Rhamnose (6-Deoxy-L-mannose)	نبات الصمغ والمواد الهلامية النباتية، غلوكوزيدات

تُشكّل المتخاليات D- وL-تترولوز tetralose بإضافة (إدراج) مجموعة CHOH إضافية للصيغة بين مجموعة الكيتون ومجموعة CHOH الموجودة، سلسلة من D- وL-2-كيتوزات. يعطي (الشكل 2.4) D-2-كيتوزات وفق إسقاطات Fischer المبسطة. تشمل المعلومات المدونة في (الجدول 2.4) على الكيتوزات الهامة في الغذاء.

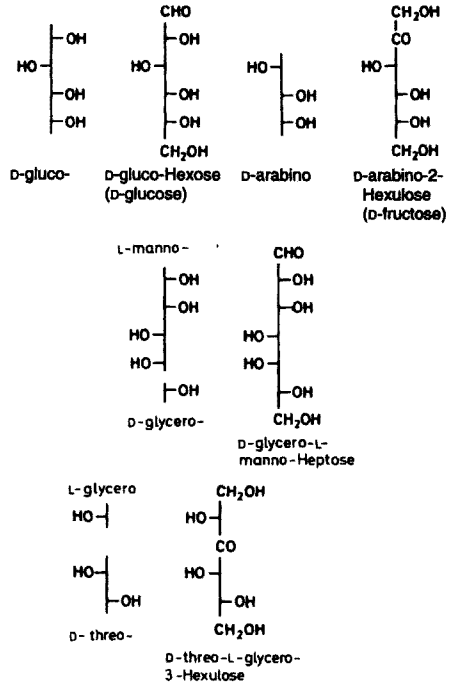
الجدول 2.4: وجود الكيتوزات

الاسم والبنية	الوجود
<i>Hexulose</i>	
D-Fructose	يوجد في النباتات والعسل
D-Psicose	يوجد في بقايا المولاس المخمر
<i>Heptulose</i>	
D-manno-2-Heptulose	في فاكهة الأفوكادو
<i>Octulose</i>	
D-glycero-D-manno-2-Octulose	في فاكهة الأفوكادو
<i>Nonulose</i>	
D-erythro-L-glucu-2-Nonulose	في فاكهة الأفوكادو



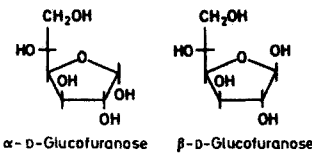
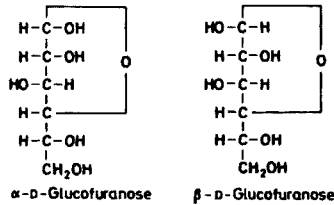
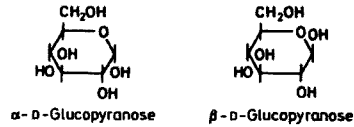
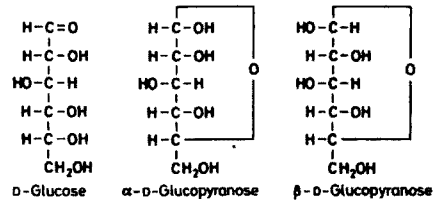
الشكل 2.4: إسقاط Fischer للكتوزات

تستخدم المختصرات لتبسيط عرض الصيغ البنوية للمركبات وتكون عادة مؤلفة من الحروف الأولى من اسم أحادي السكر. يعطي (الشكل 1.4) بادئة التهاؤ والمشتقة من الأسماء العادية والمثلة للتهاؤ المعين المطبق في تصنيف أحاديات السكر. وبالتالي فإن التسمية النظامية لـ D-غلوكوز وD-فركتوز هي D-غلوكو-هكسوز وD-أرابينو-2-هكسولوز. إن مثل هذه التسمية تجعل من الممكن الدلالة المنهجية لكل السكريات الأحادية التي تحتوي أكثر من أربعة مراكز عدم تناظر مرآسي. وفقاً لهذه الطريقة، يعطى الجزء المجاور لزمرة الكربونيل بادئة أكبر في حين الجزء الأبعد من زمرة الكربونيل يشار إليه



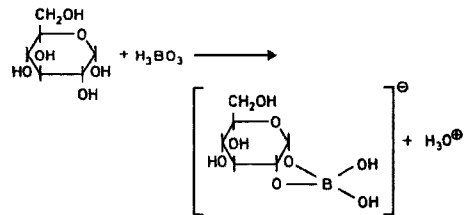
أولاً. أما في حالة الكيتوزات، فيفصل قسماً (جزأى) الجزئيء بمجموعة الكيتون. في التسمية البادئة المرافقة، كما في الألدوزات، القسم الذي يملك ذرة كربون الأبعد من مجموعة الكيتون يشار إليه أولاً، وعلى كل، عندما لا يملك أحادي السكاريد أكثر أربعة مراكز لا متناظرة (عدم تناظر) يمكن أن تحذف الـوحدتين المفصولتين بزمرة الكيتو أثناء تسمية سلسلة الكيتوز. توضح الأمثلة في المعادلة 8.4 القاعدة.

يزود تشكل اللاكتول مركز عدم تناظر جديد، وبالتالي مركبين دياستيرين إضافيين لكل من البيرانوز والفورانوز، يدعى هذان المتماكبان المتخايلان مصاوغان كربونيليان anomers ويشار لهما بالشكل α والشكل β . توضح المعادلة 9.4 متخايلي جزئية D-غلوكوز في صيغة حلقة Tollens وإسقاطات Haworth.



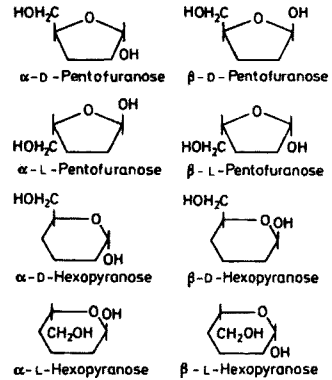
(9.4)

يزيد الترتيب Cis /المقرون/ لزمرتي-OH في الموقع C-1 وC-2 للمركب D- α -غلوكوبيرانوز بخلاف مماكبيها β -المصاوغ الكربونيلي، ناقليية حمض البور، فيشكل معقد البورات الأكثر حمضية من حمض البور بحد ذاته (قارن المعادلة 10.4).



(10.4)

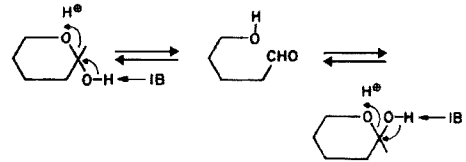
في صيغة حلقة Tollens، السلسلة-D، تكون زمرة الهيدروكسيل لـ α -مُصاوغ كَرُبُونِيَلِيّ في ذرة الكربون الأولى C-1 على اليمين وتكون زمرة-OH لـ β -مُصاوغ كَرُبُونِيَلِيّ على اليسار. توجد زمرة-HO في إسقاط Haworth، للمُصاوغين الكَرُبُونِيَلِيّين β/α في السلسلة-D أسفل/أعلى مستو حلقة البيرانوز أو الفورانوز، ويكون العكس صحيحاً في السلسلة-L. (قارن المعادلة 4.11).



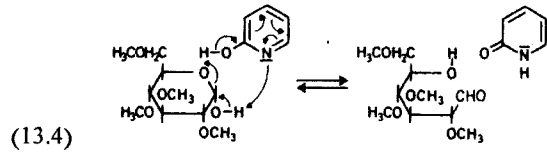
(11.4)

يمكن أن يوجد أحادي السكاريد في المحلول بخمسة أشكال كلية مع الشكل مفتوح السلسلة. تنخفض كمية الشكل مفتوح السلسلة وبشكل كبير وبسبب الميل الشديد اتجاه التحلّق فإن نسبة الشكل مفتوح السلسلة ينخفض جداً. وتعتمد مساهمة وجود الأشكال الحلقية المختلفة إلى حالة التوازن في المحلول على التهايو. وفي المحلول المائي يكون لـ D-الغلوكوز في شكل البيرانوز، مع المصاوغ الكربونيلي- α 36%، والمصاوغ الكربونيلي- β 64%، في حين نسبة حلقة الفورانوز أقل من 1%، وتختلف حالة التوازن وبشكل كبير بين السكريات (قارن الجدول 6.4).

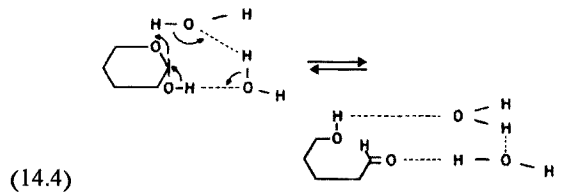
يدعى التحول إلى أشكال هيمي أسياتل مختلفة بالتدوير المتبدّل mutarotation وينتج عبر المركبات الكربونيلية مفتوحة السلسلة. إن فتح الحلقة المحفزة بالحامض - أساس هي المرحلة المحددة لسرعة التفاعل:



يصل 6,4,3,2-رباعي ميثيل-D-غلوكوز حالة التوازن في البنزن بسرعة من خلال الفعل المركز للكريزول والبيريدين كمحفزات حمض - أساس (الجدول 3.4) إن الكواشف ثنائية الوظيفة مثل 2-بيريدون وحمض البنزوثيك هي محفزات حمض - أساس فعالة خاصة في المحلات القطبية واللاقطبية:



كذلك يمكن أن يكون الماء محفزاً ثنائي الوظيفة:



الجدول 3.4: سرعة التذبذب المتبدل لـ 6,4,3,2-رباعي ميثيل-D-غلوكوز (0.09 مول/ل) في البنزن.

المحفز	k_{rel} (min^{-1})	
-	7.8×10^{-5}	1.0
Pyridine (0.1 mol/l)	3.7×10^{-4}	4.7
p-Cresol (0.1 mol/l)	4.2×10^{-4}	5.4
Pyridine + p-cresol (0.1 mol/l)	7.9×10^{-3}	101
2-Pyridone (0.1 mol/l)	1.8×10^{-1}	2307
Benzoic acid (0.1 mol/l)	2.2	28,205

تملك سرعة تفاعل تحول الأشكال α - و β - حداً أدنى في الأوساط المائية في مجال pH 2-7. كما هو موضح في الفقرة 2.2.1.10 مع اللاكتوز، وتزداد سرعة التفاعل بشكل كبير (سريع) خارج هذا المجال.

3.1.2.4 الهئية Conformation

يمكن تفسير سلسلة من الخواص الفيزيائية الكيميائية لأحاديات السكاريد فقط وفقاً لصيغتها الهئية (Reeves formulas). إن الهئية المفضلة للبيرانوز تلك التي تدعى هئية الكرسي وليس هئية القارب - المتوت. حيث تملك الأولى ثباتية ترموديناميكية أعلى. وهيتسي الكرسي-C هما 4C_1 (يرمز الرقم العلوي على رقم ذرة-C في الموقع العلوي للكرسي، في حين يرمز الرقم السفلي إلى رقم ذرة الكربون الواقعة أسفل الكرسي؛ وعادة يشار إليهما بـ C1 أو O-خارج O-outside). والشكل 1C_4 (عادة يشار إليها كـ 1C، الصورة المخالفة لـ C1، وتوضع C-1 في أعلى الكرسي وC-4 في الموقع السفلي، أو ببساطة الشكل O-داخل O-inside ويفضل الشكل (الامتثال) 4C_1 في سلسلة D-بيرانوز مع أغلب المجموعات كبيرة الحجم مثلاً HO وخصوصاً CH_2OH مصحوبة بتوضعات استوائية. إن تفاعل (التزاحم الفراغي) المجموعات الضخمة يكون أقل في أمثال هذه الهئية، وبالتالي تكون أكثر استقراراً، يختلف هذا عن الهئية C_4 ، حيث تتجمع مجموعات الزمر الكبيرة الحجم في الوضع المحوري وبالتالي يؤدي إلى عدم الاستقرار الترموديناميكي للجزء (الجدول 4.4).

الجدول 4.4: الطاقة الحرة للتداخلات غير المرغوب فيها بين الأبدال في حلقة رباعي هيدروبيران

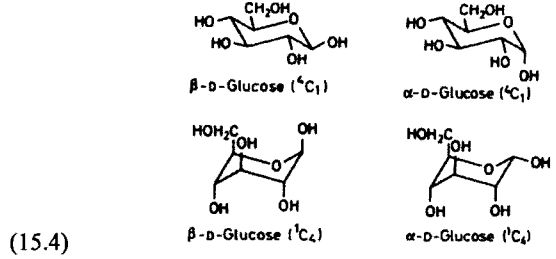
التداخل	الطاقة kJ/mole^a
$\text{H}_{ax} - \text{O}_{ax}$	1.88
$\text{H}_{ax} - \text{C}_{ax}$	3.76
$\text{O}_{ax} - \text{O}_{ax}$	6.27
$\text{O}_{ax} - \text{C}_{ax}$	10.45
$\text{O}_{eq} - \text{O}_{eq}/\text{O}_{ax} - \text{O}_{eq}$	1.46
$\text{O}_{eq} - \text{C}_{eq}/\text{O}_{ax} - \text{C}_{eq}$	1.88
التأثير التصاوعي/التماكي ^b	
for O_{eq}^2	2.30
for O_{ax}^2	4.18

^a محول مائي، درجة حرارة الغرفة

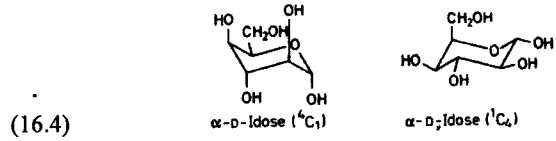
^b لاعتبارها فقط في حالة الوضع الاستوائي لمجموعة HO

المصاوغ الكربونيلي

يعد D- β -غلوكوبيرانوز في الهئية 4C_1 حالة استثنائية، تتوضع فيه المتبادلات استوائياً في حين في الهئية 1C_4 تكون جميعها محورية (المعادلة 15.4). يحوي D- α -غلوكوبيرانوز في الهئية 4C_1 مجموعة محورية واحدة في C-1 وهو أيضاً أقل طاقياً بكثير. (قارن الجدول 5.4).



يختلف ترتيب المتبادلات، على سبيل المثال، في α -D-إيدوبيرانوز حيث تتوضع المتبادلات في الوضع المحوري في الهيئة 4C_1 (تكون زمرة-HO المحورية في الموقع 1, 2, 3, 4) ما عدا في زمرة-CH₂OH تكون استوائية. على كل، تفضل الهيئة 1C_4 ترموديناميكياً أكثر بالرغم من كون زمرة-CH₂OH محورية (قارن الجدول 5.4).

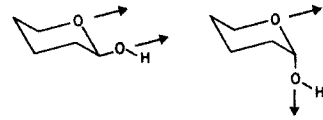


الجدول 5.4: السخانات الحرة النسبية للهيكسوبيرانوزات

Hexopyranose	الهيئة	ΔG° (kJ/mole)
α -D-Glucose	4C_1	10.03
	1C_4	27.38
β -D-Glucose	4C_1	8.57
	1C_4	33.44
α -D-Mannose	4C_1	10.45
β -D-Mannose	4C_1	12.33
α -D-Galactose	4C_1	11.91
β -D-Galactose	4C_1	10.45
α -D-Idose	4C_1	18.18
	1C_4	16.09
β -D-Idose	4C_1	16.93
	1C_4	22.36
α -D-Altrose	4C_1	15.26
	1C_4	16.09

وهناك حالة استثنائية أخرى (أو بالأحرى حالة حدية) هي α -D-ألترويدورانوز. تملك الهيئتان (O-خارج، O-داخل) عملياً الثابتة نفسها في هذا السكر (قارن الجدول 5.4).

يمكن أن تحسب الطاقة الحرة للهيئات في سلسلة البيرانوز من طاقات التداخل (التفاعل الجزئية) (المشتقة من المعطيات التجريبية). وسيؤخذ بعين الاعتبار فقط تأثيرات 1,3-ثنائي المحور (باستثناء التفاعل بين ذرات الهيدروجين)، وتأثير 2,1-يساري أو ترنح 60° لمجموعتي-HO والتأثيرات بين مجموعات HO- وبين مجموعة-CH₂OH. جمعت طاقات التفاعل الجزئية في (الجدول 4.4)، وحسبت السخانات الحرة النسبية ΔG° من هذه المعطيات للهيئات المختلفة وعرضت في (الجدول 5.4). وهناك فعل آخر يؤخذ بعين الاعتبار إضافة إلى طاقات التداخل (التفاعل) يؤدي لفقدان استقرار زمرة-HO للمصاوغ الكربونيلي في الوضع الاستوائي، في حين يؤدي إلى استقرار هذه الزمرة في الوضع المحوري. وهذا يسمى تأثير الفعل التصاوعي *anomeric effect* ويعزى إلى التنافر بين ثنائيات الأقطاب المتوازية. فإذا كانت زمرة 1-OH للمصاوغ الكربونيلي- β في الموقع الاستوائي (قارن المعادلة 17.4) يحدث التنافر بين روابط ذرة الكربون المستقطبة -5 وأكسجين الحلقة وذرة الكربون 1- وأكسجين مجموعة-OH للمصاوغ الكربونيلي. يجبر التنافر مجموعة-HO للمصاوغ الكربونيلي لتأخذ موضعاً أكثر ثباتية وهو الوضع- α .



(17.4)

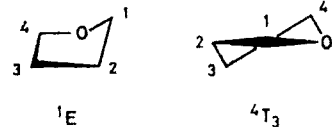
تؤثر أيضاً بدائل أخرى في الفعل الأنوميري وبخاصة مجموعة HO- في الموقع C-2. هنا يعود هذا الفعل إلى تشكل ثنائي قطب عكسي، يعزز التوضع المحوري الثبات بشكل أفضل من التوضع الاستوائي. وبشكل مماثل، في حالة التوازن في الماء، يكون D-مانوز بنسبة 67% في الشكل- α ، في حين D-غلوكوز أو D- α -غالاکتوز يكونان فقط بنسبة 36% و32% على التوالي (جدول 6.4)، ويزداد الفعل التصاوعي (تداخل ثنائي قطب - ثنائي قطب) بتناقص ثابت العزل الكهربائي لحملة المحل. مثلاً، عندما يستبدل الماء بالميثانول.

الجدول 6.4: التركيب التوازني للألدوزات والكتوزات في المحلول المائي^a

المركب	T (°C)	α -Pyranose	β -Pyranose	α -Furanose	β -Furanose
D-Glucose	20	36	64	—	—
D-Mannose	20	67	33	—	—
D-Galactose	20	32	64	1	3
D-Idose	60	31	37	16	16
D-Ribose	40	20	56	6	18
D-Xylose	20	35	65	—	—
D-Fructose	20	—	76	4	20

^a القيم %

تعزز أيضاً ألكلة مجموعة HO- للاكتول الفعل الأنوميري (جدول 7.4) حيث أن إرجاع ثابت العزل الكهربائي للمحل (مثال التحول من الماء إلى الميثانول)، يؤدي إلى زيادة تداخل ثنائي قطب-ثنائي قطب، ويعزز أيضاً تأثير الفعل التصاوعي، وتظهر المصاوغات الهيئية للفورانوز أيضاً كون حلقتها غير مستوية. هناك هيئتان أساسيتان وهما، الطرف (E) والمثلث (T) الأكثر ثباتية. ويوجد في المحلول مزيج من المشكالات المتشابهة بالطاقة (قارن المعادلة 18.4).



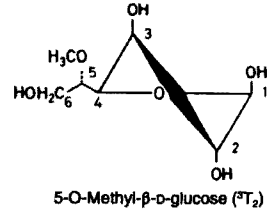
(18.4)

الجدول 7.4: مصاوغات ميثيل غلوكوزيد في الميثانول (1% HCl) في الحالة التوازنية^a

المركب	α -Pyranoside	β -Pyranoside	α -Furanoside	β -Furanoside
Methyl-D-glucoside	66	32.5	0.6	0.9
Methyl-D-mannoside	94	5.3	0.7	0
Methyl-D-galactoside	58	20	6	16
Methyl-D-xyloside	65	30	2	3

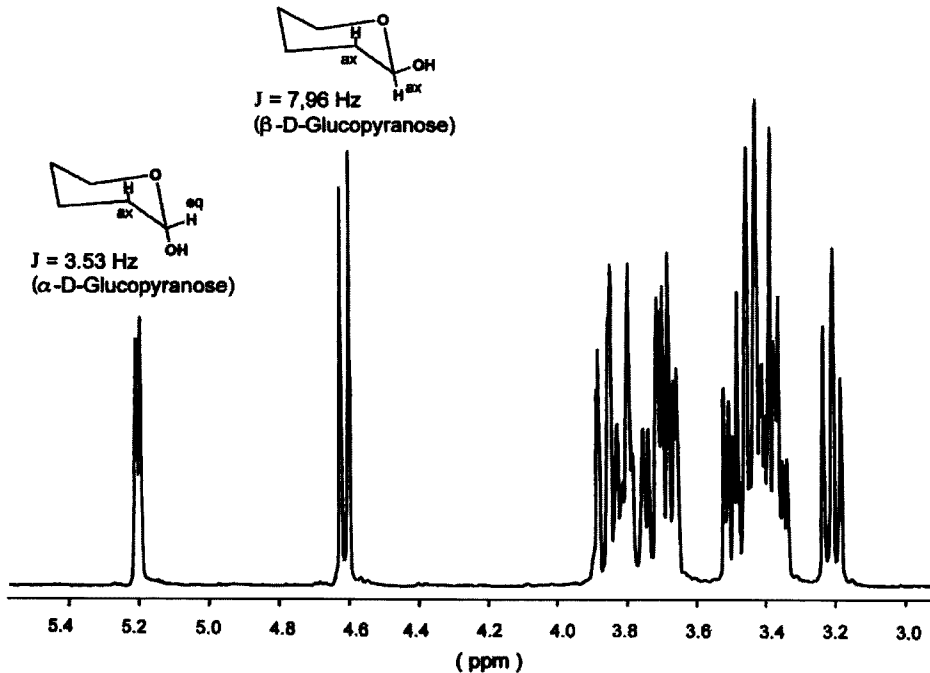
^a القيم %

يجر تأثير الفعل التصاوعي (وبشكل مفضل) مجموعة HO- التصاوعية للتوضع في الوضع المحوري. ويحدث هذا خصوصاً في حالة مجموعة HO- المرتبطة بذرة الكربون C-2 وهي محورية أيضاً. يصبح الهيئية المثلثية T_3 الشكل المسيطر عندما يمنع أو يعاقب تشكل حلقة البيرانوز، كما في O-5-ميثيل-D-غلوكوز.



ويكون البيرانوز عموماً أكثر ثباتاً من الفورانوز كون هيئة الأول وليس الثاني هي السائدة في أغلب أحاديات السكريات (جدول 6.4).

إن تركيب المصاوغات في المحلول المائي بعد حدوث التوازن، قد جُمع من أجل عدد من أحاديات السكريات في الجدول 6.4. وتم التحقق من أمثال هذا التركيب عن طريق قياس الاستقطاب، وبالأكسدة بوساطة البروم، حيث يحدث تفاعل - β بيرانوز بسرعة أكبر بكثير من تفاعل α -بيرانوز، قبل كل شيء، عن طريق مطياف الطين النووي المغناطيسي ($^1\text{H-NMR}$). تستبدل في مطياف الطين المغناطيسي البروتونسي للسكريات، البروتونات المرتبطة بالأكسجين والتي تعقد الطيف بالاشتقاق (بتحويلها إلى مشتقات O-أسيل) أو تستبدل بدوتيريوم عندما يُحلّ السكر بمحلول D_2O . يختلف الانزياح الكيميائي للبروتونات الباقية والمرتبطة تساهمياً بالكربون. وبسبب فعل الحماية الأقل لذرتي الأكسجين في الموقع α ، يظهر البروتون على ذرة كربون المصاوغ الكربونيلي "الأنوميرية" في حقل مغناطيسي أخفض من البروتونات الأخرى، ويزداد الانزياح الكيميائي وفق التسلسل: بيرانوزات > فورانوزات في المجال $\delta = 4.5-5.5$ (لأحاديات السكريات الحرة). ونتيجة للتزاوج مع ذرة H المرتبطة بـ C-2، يظهر البروتون (المصاوغ) الأنوميري بشكل مضاعف. والأكثر من هذا، البروتون المحوري (الشكل- β للسلسلة D) يظهر في حقل أعلى من البروتون الاستوائي (الشكل- α للسلسلة D). توضّح هيئة السكر بثابت التزاوج للبروتونات المجاورة، استوائي- استوائي، استوائي- محوري (ثوابت تزاوج صغيرة) أو محوري - محوري (ثوابت تزاوج أكبر).



يُبين طيف الرنين البروتوني لـ D-غلوكوز (الهيئة C_4^1) في D_2O في (الشكل 3.4). يظهر الشكل أولاً إشارات البروتونات في الموقع C-2 إلى C-6 ضمن المجال 3.2-3.9 ppm. يظهر أكبر ثابت تزاوج للتضاعف عند δ 4.62 (7.96 هرتز) موضع ثنائي المحور لذرات H- في C-1/C-2 وهكذا التوضع الاستوائي لمجموعة الهيدروكسي عند C-1. يدل هذا على هيئة D- β -غلوكوبيرانوز. يظهر البروتون الاستوائي في D- α -غلوكوبيرانوز (5.2 ppm) في حقل أخفض (أعلى ppm). يؤكد ثابت التزاوج الأصغر للتضاعف عند δ 5.2 ($J = 3.53$ Hz) الترتيب المحوري/الاستوائي لذرات H- في C-1/C-2 للمركب D- α -غلوكوبيرانوز.

يحسب محتوى كلا المصاوغين الكربونيلين (الأنوميرين) في المحاليل المائية من مساحة الإشارة. لا توجد α - و β -غلوكوفورانوز في المحاليل المائية (جدول 6.4).

يمكن شرح هيئة السكر أيضاً من مطيافية الرنين المغناطيسي النووي ^{13}C . وبشكل مشابه لـ 1H -NMR يختلف الانزياح الكيميائي لذرات الكربون المختلفة ويتأثر بالترتيب المكاني لمستبدلات الحلقة.

2.2.4 الخواص الفيزيائية Physical Properties

1.2.2.4 الاستطاب والانحلالية Hygroscopicity and Solubility

يختلف امتصاص السكريات للرطوبة في شكلها البلوري ويعتمد، على سبيل المثال، على بنية السكر، وجود المصاوغات الكربونيلية، ونقاوة السكر. تتناقص الانحلالية عندما تتكثف السكريات مع بعضها، كما يحدث هذا عادة في مساحيق أو حبيبات السكريات. ومن جهة أخرى، فإن احتباس رطوبة الأغذية بمحاليل السكر المركزة، مثلاً، شراب الغلوكوز، يستعمل منه في صناعة الخبز (baking industry).

إن الانحلالية كل من أحاديات وقليلات السكاريدات جيدة في الماء، على كل يمكن أن تختلف المصاوغات الكربونيلية (الأنوميرات) بانحلالياتها بشكل كبير، كما هو موضح في حالة α - و β -اللاكتوز (قارن الفقرة 2.2.1.10). تنحل أحاديات السكاريد إلى حد صغير في الايثانول وهي غير منحلّة في المحاليل العضوية مثل الايتير، الكلوروفورم أو البنزن.

2.2.2.4 الدوران الضوئي - التّدوير المُتبدّل Optical rotation, Mutarotation

سُجّلت ثوابت الدوران النوعي التي يُشار إليها بـ $[\alpha]$ عند ضوء الصوديوم-D عند الدرجة 20-25 $^\circ$ م في (الجدول 8.4) لبعض أهم أحاديات وقليلات السكاريد. حُسِبَ ثابت الدوران النوعي $[\alpha]_D^{25}$ عند الأطوال الموجية المختارة ودرجة الحرارة من زاوية الدوران α ، وفق المعادلة:

$$[\alpha]_{\lambda}^t = \frac{\alpha}{l \cdot c} \quad (20.4)$$

حيث l طول أنبوب مقياس الاستقطاب مقدراً بالديسيمتر، و C عدد غرامات السكر الفعال ضوئياً في 100 مل محلول. الدوران الجزئي، $[M]$ ، مناسب للمقارنة بين قيم دورانية المركبات التي تختلف أوزانها الجزيئية.

$$[M]_{\lambda}^t = M [\alpha]_{\lambda}^t \quad (21.4)$$

حيث تمثل M الوزن الجزيئي للمركب. وبما أنه تختلف القيم الدورانية للمصاوغات الكربونيلية (أنوميرات) وتختلف أيضاً بالنسبة لهيئات البيرانوز والفورانوز، لذلك تتغير زاوية الدوران للمحلول المحضر الطازج للمصاوغ إلى أن يستقر التوازن. تعرف هذه الظاهرة بالتّدوير المُتبدّل. عندما يوجد التوازن بين مصاوغين فقط، كما هي الحال مع الغلوكوز (الشكلين α - و β -بيرانوز)، تتبع سرعة التفاعل حركية المرتبة الأولى:

(22.4)

$$-\frac{d c_{\alpha}}{d t} = k \cdot c_{\alpha} - k' \cdot c_{\beta}$$

الجدول 8.4: الدوران النوعي لأحاديات وقليلات السكريات المختلفة

المركب	$[\alpha]_D^a$	المركب	$[\alpha]_D^a$
<i>Monosaccharides</i>		<i>Oligosaccharides</i>	
L-Arabinose	+105	(continued)	
α-	+55.4	Kestose	+28
β-	+190.6	Lactose	+53.6
D-Fructose	-92	β-	+34.2
β-	-133.5	Maltose	+130
D-Galactose	+80.2	α-	+173
α-	+150.7	β-	+112
β-	+52.8	Maltotriose	+160
D-Glucose	+52.7	Maltotetraose	+166
α-	+112	Maltopentaose	+178
β-	+18.7	Maltulose	+64
D-manno-2-Heptulose	+29.4	Manninotriose	+167
D-Mannose	+14.5	Melezitose	+88.2
α-	+29.3	Melibiose	+143
β-	-17	β-	+123
D-Rhamnose	-7.0	Palatinose	+97.2
D-Ribose	-23.7	Panose	+154
D-Xylose	+18.8	Raffinose	+101
α-	+93.6	Saccharose	+66.5
<i>Oligosaccharides</i>		α-Schardinger-	
(including disaccharides)		Dextrin	+151
Cellobiose	+34.6	β-Schardinger-	
β-	+14.2	Dextrin	+162
Gentianose	+33.4	γ-Schardinger-	
Gentiobiose	+10	Dextrin	+180
α-	+31	Stachyose	+146
β-	-3		

^a درجة الحرارة 20-25°م.

يوجد تدوير متبدل بسيط في هذا المثال، بخلاف التدويرات المتبدلة للسكريات الأخرى، مثلاً، إيدوز الذي، إضافة إلى البيرانوز، يوجد أيضاً وعلى نحو كبير وفق شكل الفورانوز، وبالتالي تكون رتبة حرائك تدويره المتبدل أكثر تعقيداً.

3.2.4 الخواص الحسية Sensory Properties

تعد أحاديات وقليلات السكريات والسكريات الكحولية الموافقة، مع بعض الاستثناءات، محليات (ذات طعم حلو). يملك D-β-مانوز طعم حلو-مر، وبعض قليلات السكريات هي مرة الطعم، على سبيل المثال: جينتيوبيوز.

إن أكثر المحليات أهمية هي: السكاروز، شراب النشاء (مزيج من الغلوكوز، مالتوز ومالتو-قليلات السكريات والغلوكوز. وتعد السكريات المنقلبة، كشرابات الغلوكوز الحاوية على الفركتوز (شراب الذرة عال الفركتوز)، الفركتوز، اللاكتوز والكحولات السكرية، مثل السوربيتول، المانيتول وزايليتول (Xylitol) ذات أهمية أيضاً. وتختلف السكريات بجودة حلاوتها وشدة طعمها. حيث يمتاز السكاروز عن السكريات الأخرى بطعمه السائغ (اللطيف) حتى في التراكيز العالية. تتناقص شدة طعم قليلات السكريات بانتظام بازدياد طول السلسلة.

يمكن أن تقاس (شدة كثافة) الطعم بتحديد عتبة التعرف (التحسس) للسكر (أقل تركيزاً يمكن أن تبقى فيه الحلاوة ملاحظة)، أو بالمقارنة مع مواد مرجعية (تراكيز متساوية الحلاوة). تتعلق قيم العتبة بألفة المستقبلات الكيميائية للطعم الحلو للمواد الحلوة وهي ذات أهمية في شرح العلاقة بين البنية الكيميائية للمركب وطعمه. من أجل الأغراض العملية، يكون لاستخدام

المواد المرجعية أهمية أكبر: تعتمد شدة الطعم على التركيز وتختلف بصورة كبيرة بين المركبات الحلوة.

الجدول 9.4: قيم عتبة الطعم للسكاريديات في الماء

السكر	عتبة حد التمييز		عتبة حد الكشف	
	mol/l	%	mol/l	%
Fructose	0.052	0.94	0.02	0.24
Glucose	0.090	1.63	0.065	1.17
Lactose	0.116	4.19	0.072	2.60
Maltose	0.080	2.89	0.038	1.36
Saccharose	0.024	0.81	0.011	0.36

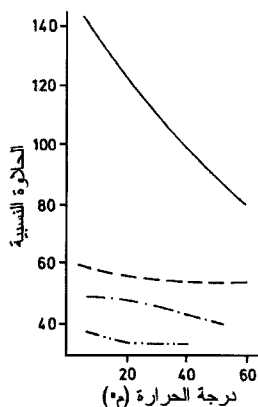
يختار عادة السكاروز كمادة مرجعية، تسجل (الجدول 9.4، 10.4، 11.4) بعض قيم عتبة الحلاوة وتحليلتها النسبية. أعطيت القيم المتوسطة مع حذف الانحرافات. تختلف عتبة التمييز للسكاروز المذكورة في الدراسات المرجعية بين 0.01 إلى 0.037 مول/ل.

الجدول 10.4: الحلاوة النسبية للسكريات والسكريات الكحولية نسبة للسكاروز*

السكر / السكر الكحولي	الحلاوة النسبية	السكر / السكر الكحولي	الحلاوة النسبية
Saccharose	100	D-Mannitol	69
Galactitol	41	D-Mannose	59
D-Fructose	114	Raffinose	22
D-Galactose	63	D-Rhamnose	33
D-Glucose	69	D-Sorbitol	51
Invert sugar	95	Xylitol	102
Lactose	39	D-Xylose	67
Maltose	46		

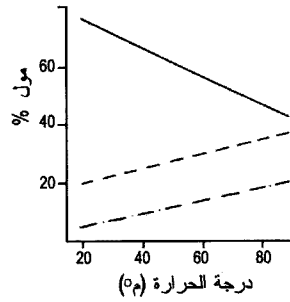
* 10% محلول مائي

لا تعتمد جودة وشدة الطعم على بنية المركبات فقط بل وعلى قائمة من المتنباتات/ الأخرى للطعم مثل: درجة الحرارة، pH، ووجود مركبات محلية أو غير محلية إضافية.



الشكل 4.4: الاعتماد على درجة الحرارة للحلاوة النسبية لبعض السكاريديات (على أساس السكاروز 100 Δ عند كل درجة حرارة، — D-فركتوز، --- D-غلوكوز، ---- D-غالاكتوز، مالتوز) (بحسب Shallen-berger and Birch, 1975).

يظهر اعتماد شدة الطعم على درجة الحرارة بشكل خاص في حالة D-فركتوز (الشكل 4.4) وتعتمد على اختلاف شدة الحلاوة للمصاوغات المختلفة: يعد D- β -فركتوز بيرانونز أحلى مصاوغ، ويتناقص تركيزه بازدياد درجة الحرارة (الشكل 5.4).

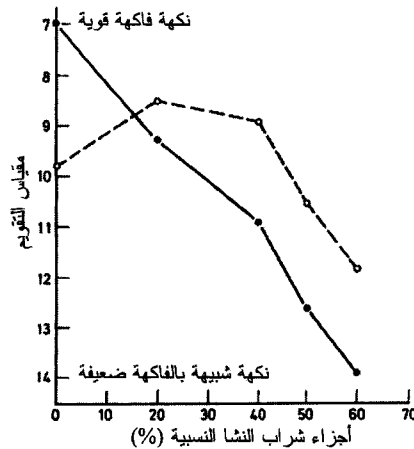


الشكل 5.4: الاعتماد على درجة الحرارة لتوازن التحويل المتبادل لـ D-فركتوز، (- D-β-فركتوبيرانوز، --- D-β-فركتوفورانوز، --- D-α-فركتوفورانوز) (بحسب Brich & Shallen-berger، 1975).

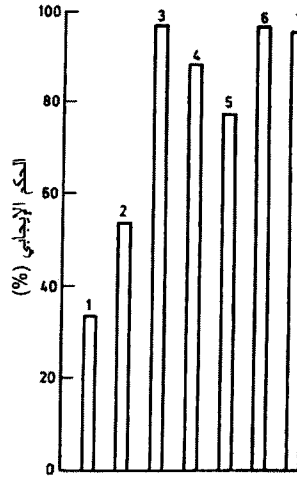
الجدول 11.4: تركيز (%) محاليل مائية متساوية الحلاوة للسكريات والسكريات الكحولية.

D-Fructose	D-Glucose	Lactose	Saccharose	D-Sorbitol	Xylitol
0.8	1.8	3.5	1.0		
1.7	3.6	6.5	2.0		
4.2	8.3	15.7	5.0	9.3	8.5
8.6	13.9	25.9	10.0	17.2	9.8
13.0	20.0	34.6	15.0		
16.1	27.8		20.0	28.2	18.5
	39.0		30.0		25.4
	48.2		40.0	48.8	

والأكثر من هذا، يوجد علاقة بين محتوى المحلول من السكر والخواص الحسية للمركبات العطرية الطيارة الموجودة. وحتى لون المحلول يمكن أن يؤثر في تقييم الطعم. توضح (الأشكال 6.4، 9.4) هذه الظاهرة في عصير الفواكه والفواكه المعلبة كأمثلة عن الأغذية المختارة.

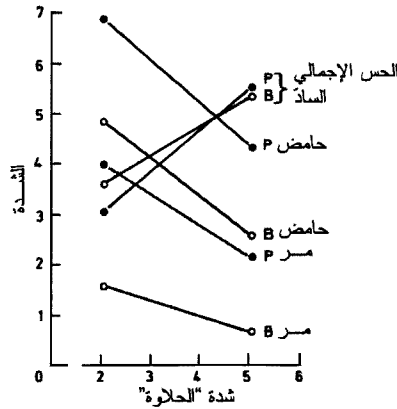


الشكل 6.4: التقويم الحسي لـ "نكهة شبيهة بالفاكهة" للدراق المعب عند نسب مختلفة لـ سكاروز/شراب النشاء (● 60°، ○ 50°) (بحسب Pangborn، 1959) (Brix)

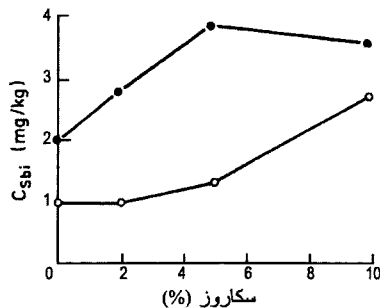


الشكل 7.4: التقويم الحسي للكرز المعب والمخضر بمحليات مختلفة 1,2,3: 40, 50, 60% سكاروز، 4: 0.15% سيكلامات، 5: 0.05% سكارين، 6: 10% سكاروز + 0.10% سيكلامات، 7: 10% سكاروز + 0.02% سكارين (بحسب Salunkhe، 1963)

والاستنتاج العام هو أن محتوى وتركيز العوامل المحلية يجب أن تضبط لكل توليفة طعام لإعطاء الإدراك Perception الحسي الأمثل.

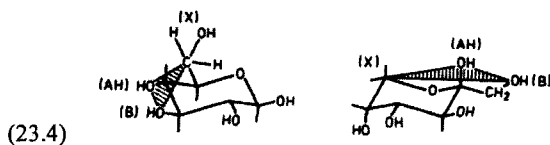


الشكل 8.4: التقويم الحسي للصفات "السارة pleasantness الاجمالية"، "الحامضة" و" المرة" المقابلة لشدة الحلاوة. B عنب الدب (o—o) وP (●—●) عصير التوت البري (بحسب Sydow، 1974).

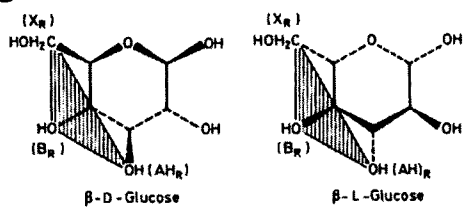


الشكل 9.4: قيم عتبة الطعم المر للليمونين (o—o)، والنارنجين (●—●) في المحلول المائي للسكاروز (بحسب Guadagni، 1973).

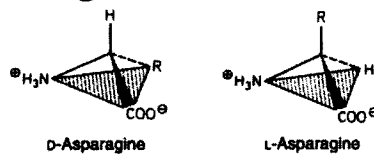
إن المتطلب الأساسي ليكون المركب ذا طعم حلو هو أن يوجد في بنيته جملة مانحة/مستقبلة للبروتون (جملة AH/B-)، التي يمكن أن تزود بموقع (كاره للماء). X تتفاعل جملة-AH/B/X مع الجملة المتممة لمستقبل الطعم المتوضع على الحليمات الذوقية (buds)، بالاعتماد على دراسات جودة الطعم لمشتقات السكريات والسكريات منقوصة الأكسجين، اقترحت الجملة-AH/B/X لمركب β -D-غلوكوبيرانوز و β -D-فركتوبورانوز على التوالي:



إن كلاً من β -D-غلوكوبيرانوز و β -L-غلوكوبيرانوز حلوة الطعم. تظهر النماذج (models) الجزيئية أن جملة-AH/B/X لمكونات كلا السكرين تلائم (Fits) وبصورة متساوية مع الجملة المستقبلة المتممة-AH_R/B_R/X_R (المعادلة 24.4):



أما بالنسبة لمصوغات الأسباراجين المرآتية، فيكون الشكل-D حلوة الطعم في حين الشكل-L ليس له طعم. هنا، بخلاف D-L-غلوكوز يتفاعل الشكل-D مع الجملة المتممة-AH_R/B_R/X_R:

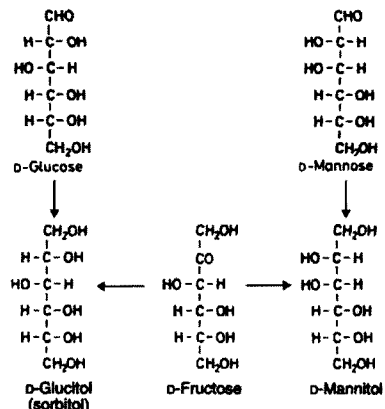


كما وُصِف في الفقرة 1.1.8.8 قد وسَّعت الجملة-AH/B/X لتوضيح الفروقات الكبيرة في البنية وقوة التحلية التي يمكن أن توجد في المركبات لمختلف أصناف المواد.

4.2.4 التفاعلات الكيميائية والمشتقات Chemical Reactions and Derivatives

1.4.2.4 الإرجاع إلى سكريات كحولية Reduction to sugar alcohols

يمكن أن تُرجع أحاديات السكاريد إلى الكحولات الموافقة باستعمال NaBH_4 ، أو كهربيئياً electrolytically أو عن طريق الهدرجة المحفزة. ويحصل على كحولين جديدين من الكيتوزات، مثلاً، الفركتوز حيث يتشكل مركز عدم تناظر جديد:

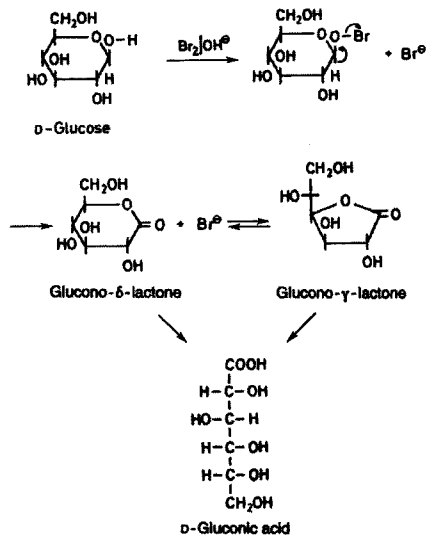


يشق اسم الكحول من اسم السكاريد في كل حالة باستبدال اللاحقة -أوز (-ose) أو -أولوز (-ulose) باللاحقة -إيتول (-itol). الكحولات السكرية الهامة في تصنيع الغذاء هي زايليتول (Xylitol)، الوحيد فقط من البنتيتولات الأربع المستخدم (ميزوربيتول، L,D-أرابيتول، ميزوزايليتول (Mesoxcylitol)، فقط D-غلوسيتول (سوربيتول) D-glucitol و D-مانيتول من عشر أشكال متصاوغة فراغياً للهيكسيتولات hexitols [ميزو-ألليتول، ميزو-غالاكتيتول (dulcitol)، L,D-غلوسيتول (سوربيتول)، L,D-إيديتول، L,D-مانيتول، و L,D-ألتريتول]. تستخدم كبداية للسكر في توليفات أغذية الحمية لإنقاص فعالية الماء "في الأغذية متوسطة الرطوبة" كالمليات، ومثبطات التبلور، ولتحسين خواص التمييه للأطعمة الجافة. يوجد السوربيتول في الطبيعة في العديد من الفواكه، كما في الكمثرى، التفاح، الخوخ. يعد البالاتينيتول (مزيج من غلوكوبيرانوزيل غلوسيتول glucopyronosyl glucitol وغلوكوبيرانوزيل المانيتول) كحولاً سكرياً، وينتج باستخدام طرائق التكنولوجيا الحيوية بإعادة ترتيب السكاروز (1 ← 2 إلى 1 ← 6). متبوعاً بالإرجاع. والمالتيتول ناتج إرجاع السكاريد الثنائي المالتوز، يعد الأكثر استخداماً في توليفات الأطعمة.

2.4.2.4 التأكسد إلى الحموض الألدونية والحموض ثنائية الكربوكسيل والحموض الأورونية

Oxidation to Aldonic, Dicarboxylic and Uronic acids

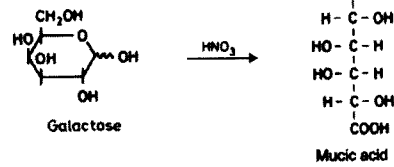
تتأكسد في الشروط المعتدلة، مثلاً باستخدام ماء البروم في محاليل درائة طبيعية (معتدلة) أو الأوساط القلوية، الألدوزات إلى حموض ألدونية. تشمل عملية التأكسد مجموعة اللاكتول على وجه الحصر. يتأكسد β-بيرانوز بسرعة أكبر من الشكل α. بما أن الشكل β أكثر حمضية (قارن 3.1.2.4)، يمكن اعتبار أنيون البيرانوز هو الشكل الفعال، وناتج الأكسدة هو δ-لاكتون الذي يكون على توازن مع γ-لاكتون ومع الشكل الحر للحمض الألدوني. ويسود الأخير عند pH < 3.



يمكن أن يتم انتقال اللاكتونات من الشكل-δ إلى الشكل-γ وبالعكس (vice versa) من خلال الشكل ثنائي الحلقة المتوسط.

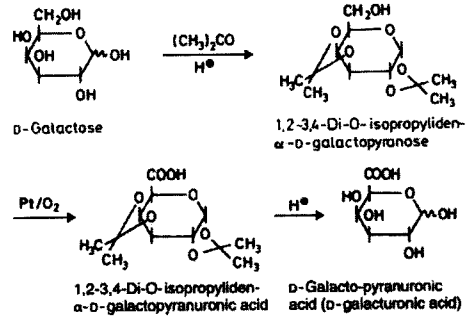
يُحصل على اسم الحمض من إضافة اللاحقة أونيك أسيد (حمض - أونيك) (مثلاً ألدوز ← حمض الألدونيك). يستعمل غلوكونو-δ-لاكتون في الطعام عندما يراد إبطاء تحرير الحمض كما في مساحيق الخبز baking powder، النقانق، النيئة المخمرة أو منتجات الألبان.

تؤدي معالجة الألدوزات بعوامل أكسدة أكثر قوة، مثل حمض الآزوت، إلى أكسدة مجموعة C-1 ألدهيد ومجموعة-CH₂OH، مؤدية إلى تشكل حموض ثنائية الكربوكسيل (التسمية: الاسم العادي للسكر الأصلي + اللاحقة حمض اريك)، وهكذا حمض الغالاكتاريك يحصل على (الاسم الشائع أو الاسم العادي trivial: حمض الصمغ mucic acid) من الغالاكتوز:



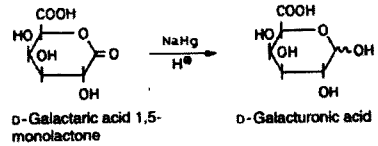
(28.4)

يمكن أن تُشكل الحموض ثنائية الكربوكسيل، بالاعتماد على تهايتها (التوضع الفراغي)، أحاديات أو ثنائيات اللاكتون. إن أكسدة مجموعة-CH₂OH بتثبيت وظيفة الكربونيل في الموقع C-1 بهدف الحصول على الحموض الأورونية (الحموض الكربوكسيلية الألدهيدية aldehydo carboxylic acid) ممكن فقط عند حماية مجموعة الكربونيل أثناء الأكسدة. هناك طريقة مناسبة، وهي إحصار مؤقت لمجموعات HO- المجاورة بتشكيل الكيتال حيث يفك الإحصار (deblocked) عند شروط حمضية لطيفة بعد انتهاء التأكسد في الموقع C-6:



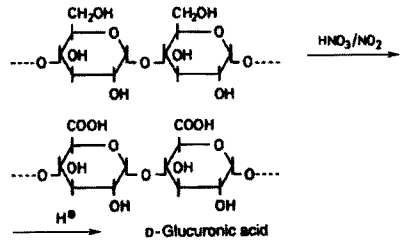
(29.4)

هناك إمكانية إضافية لاصطناع حمض الأورونيك وهي إرجاع أحاديات اللاكتون للحموض الألدارية الموافقة:



(30.4)

يشمل تطبيق صناعي آخر لاصطناع حمض الغلوكونيك أكسدة أولية ومن ثم حلمهة النشاء:



(31.4)

يمكن أن تشكل الحموض الأورونية Uronic حلقات اللاكتون في أشكال البيرانوز أو الفورانوز، اعتماداً على تهايتها. يوجد عدد من الحموض الأورونية بوفرة في الطبيعة. وبعضها مكونات لعديدات السكريات ذات الأهمية في تصنيع الغذاء،

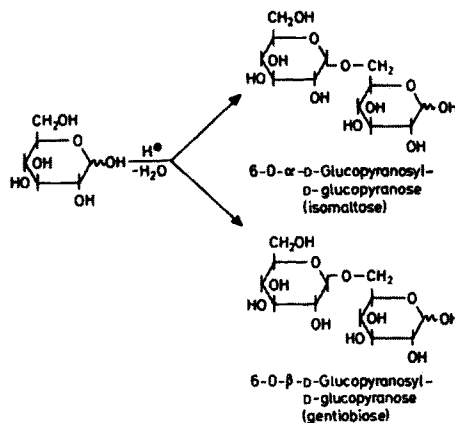
مثل مشكلات الهلام وكعوامل مثخنة القوام، على سبيل المثال، البكتين (حمض-D-غالكتورونيك) ومشتق-الأعشاب البحرية حمض الألبينيك (حمض-D-مانورونيك، حمض-L-غولورونيك).

3.4.2.4 التفاعلات بحضور الحموض والقلويات Reactions in the Presence of Acids and Alkalis

تكون أحاديات السكاريد ثابتة نسبياً في أوساط مجال pH 3-7 بغياب المركبات الأمينية، وخارج حدود مجال الـ pH يحدث تحولات أكثر أو أقل شمولية، بالاعتماد على الشروط. تسود الأنيلة متبوعة بإزالة الماء مع الاحتفاظ بالسلسلة C، في الوسط الحمضي، أما في الأوساط القلوية المعتدلة (المتوسطة) فتسود عملية الأنيلة متبوعة بتشرد (تفاعلات) Fragmentation (تفاعلات) الدولي - رجوعي) (*retro-aldol reactions*) وتفاعلات ثانوية للشرد (fragments) (إضافة ألدولية).

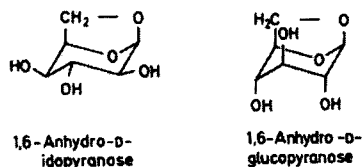
1.3.4.2.4 التفاعلات في أوساط حمضية قوية Reactions in Strongly Acidic Media

يحدث عكس حلمهة الغلوكوزيد (قارن 5.4.2.4)، أي إعادة تشكيل الغلوكوزيدات، في أوساط حموض معدنية ممددة. يحصل على كل من ثنائيات السكاريد وقليلات السكاريد الأعلى الممكنة، ولكن يحصل على نحو مميز على إيزومالتوز وجينتيوبوز من الغلوكوز:



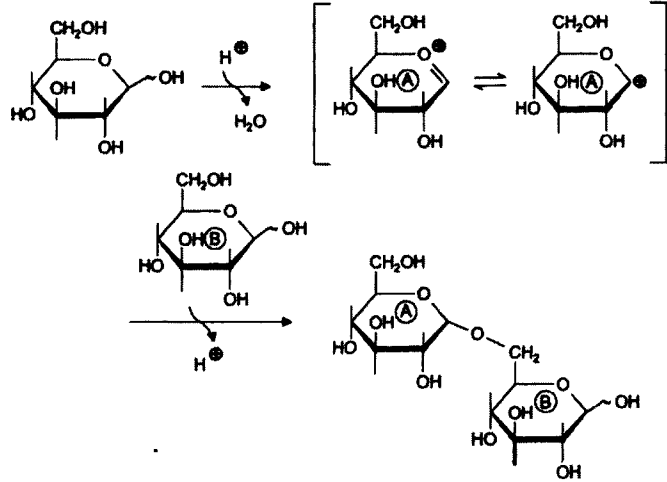
تلاحظ أمثال هذه التفاعلات العكوسة مثلاً في الحلمهة الحمضية للنشا.

إضافة لتشكيل غلوكوزيدات بين الجزئيات، يمكن أن تتشكل روابط غلوكوزيدية داخل الجزئي عندما تكون هيئة السكاريد مناسبة. يتغير β-ايدوبيرانوز، الذي يظهر في الهيئة C_4 بسرعة إلى 6,1-ايدوبيرانوز منقوص الماء، في حين يحصل نفس التفاعل مع β-D-غلوكوبيرانوز (الهيئة C_4) فقط في أوساط ذات شروط أكثر قسوة، مثلاً، أثناء التحلل الحراري للغلوكوزو النشا أو السلولوز. يمكن أن يشكل تسخين شراب الغلوكوز لدرجات حرارة أعلى من 100°م المركب 6,1-غلوكوبيرانوز منقوص الماء، ولكن بكميات زهيدة:



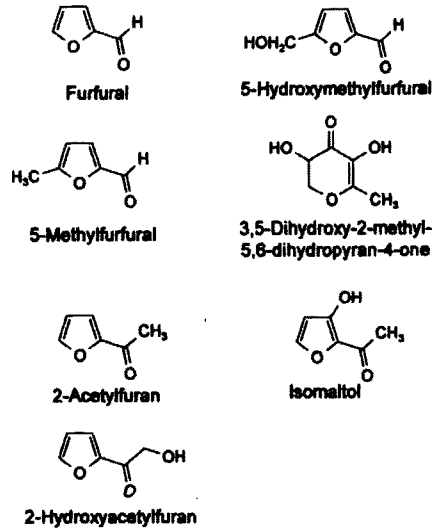
أثناء تشكيل المنتجات العكوسة، يفترض تشكل كاتيون الأوكسونيوم بوجود حموض قوية (التي تعد عاملاً مؤكلاً *alkylating agent*)، تتفاعل مع مجموعات الهيدروكسي النوكليوفيلية /أليفة النواة (nucleophilic) مع انشطار H^+

(المعادلة 34.4).



(34.4)

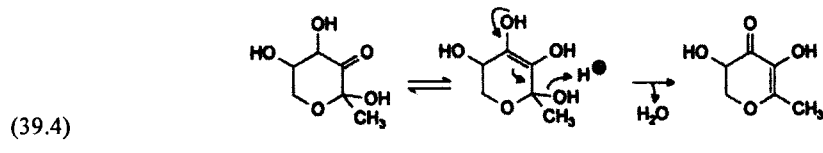
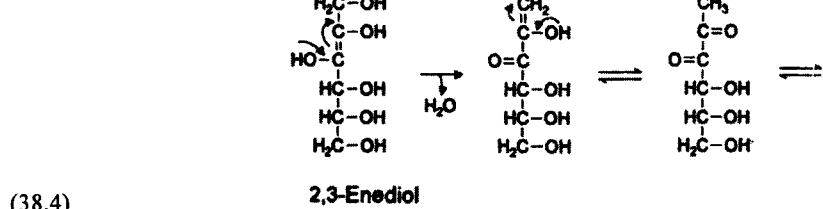
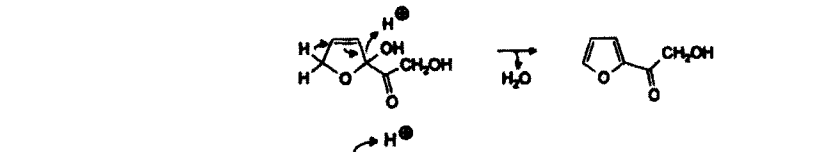
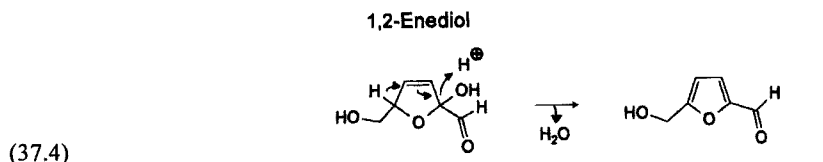
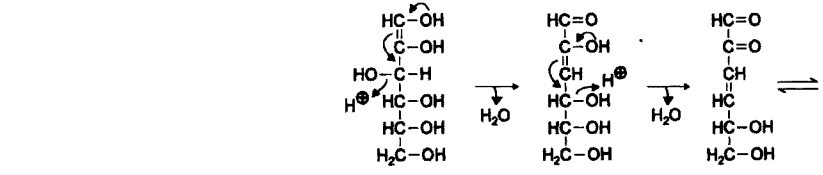
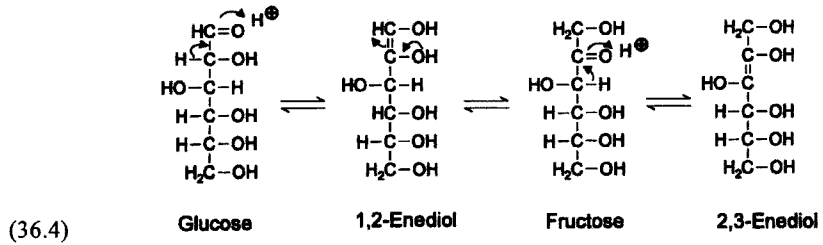
تفاعلات نزع الماء *Dehydrating Reactions*. إن تسخين أحاديّات السكاريد تحت شروط حمضية، مثلاً، أثناء بسترة عصائر الفواكه أو تخبز خبز الجاودار، ينتج زيادة لعدد كبير من مركبات الفوران والبيران (الأمثلة في المعادلة 35.4). يمكن أن يفسر تشكل هذه المركبات بتفاعلات الأينلة ونزع الماء من السكريات. ومما هو جدير بالملاحظة إنه في بعض المركبات أن مجموعة الألدريد للألدوز تبقى أساسية في C-1 (الفورفورال، 5-هيدروكسي ميثيل الفورفورال، 5-ميثيل الفورفورال) وفي مركبات أخرى، تُرجع مجموعة الألدريد إلى مجموعة ميثيل، كما هو موضح لاحقاً، ويشير هذا إلى سير التشكل في كل حالة.



(35.4)

يبدأ سير التفاعل في الحمض ببطء مع الأينلة لمركبات متوسطة هامة تدعى الانديولات enediols، ويعطي الغلوكوز - 2,1 انديول والفركتوز 3,2-انديول أيضاً (المعادلة 36.4). وابتداءً بالانديولات، الطريق التالي للتفاعل موضحاً في الأسفل. تُوضح مراحل تشكل 5-هيدروكسي ميثيل الفورفورال (HMF) من 2,1-انديول في المعادلة (37.4). ويستخدم (HMF) أيضاً كمؤشر لتسخين الأغذية الحاوية على سكريات، مثل العسل. إن (إضافة *retro-Michael*) وهي حذف الماء عند C-3 ومن ثم عند C-4 يؤدي إلى تشكل 2,1-ديولوز (4,3-ثنائي أوكسوزون منقوص الأوكسجين)، والذي بعد تحلقه إلى الهيبي

أستيتال (نصف أستيال)، فإن ثنائي هيدرو فوران dihydrofuran يجزر جزئياً ماء آخر، منتجاً HMF. وبنفس الطريقة، مثلاً، يمكن أن يصنع الفورفورال من البتوزات و5-ميثيل الفورفورال ومن 6-ميثيل بنتوز الرامنوز. يمكن الحصول على 2-هيدروكسي أستيال الفوران، الذي يتشكل من الفركتوز على نحو مفضل، بدءاً من 3,2-انديول الموافق بحذف الماء عند C-4 والمتبوع بحذف الماء عند C-5 (المعادلة 38.4).

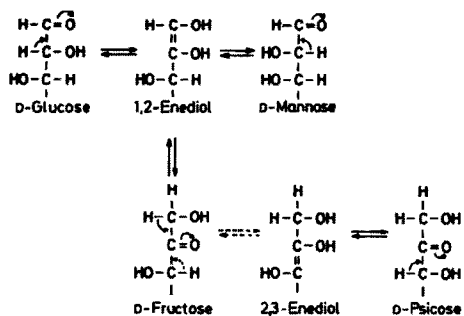


لا يحدث نزع ماء في الموقع C-4 لـ 3,2-انديول فقط بل من الممكن أن تُحذف مجموعة الهيدروكسيل في الموقع C-1 (المعادلة 39.4). يعطي مسار هذا التفاعل، بين المركبات الأخرى، 3,5-ثنائي هيدروكسي-2-ميثيل-6,5-ثنائي هيدروبيران-4-أون، والذي يُستخدم أيضاً كمؤشر لعملية التسخين للأغذية. ويكون تشكل نوعين مختلفين من الانديولات هو سبب طيف واسع من المركبات الكيتوزات، مثل الفركتوز، أكثر من الألدوزات. وبوجود المركبات الأمينية تحدث كل التفاعلات التي أشير إليها هنا وبسهولة جداً أيضاً في مجال pH 3-7. وبما أن الحموض الأمينية الحرة توجد في العديد من الأغذية، فإن

التفاعلات المبينة هنا تحدث بالاتصال مع الطرق (المسارات) المناقشة في الفقرة 4.4.2.4.

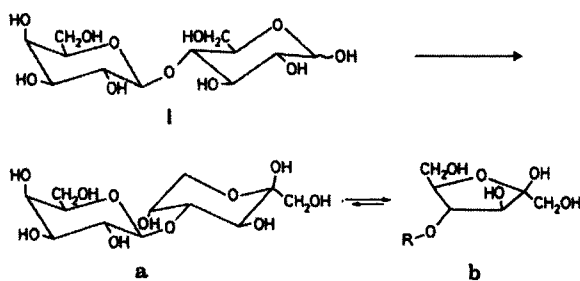
2.3.4.2.4 Reactions in Strongly Alkaline Solution في محاليل قلوية قوية

تحدث شروط التفاعل القلوي في الأغذية، على سبيل المثال، أثناء عزل السكاروز من الشوندر السكري وإنتاج السلع المخبوزة القلوية. وبصرف النظر عن تفاعلات الأينلة، التي يمكن أن تحدث أيضاً في شروط حمضية ولكن تنجز وبصورة أكثر سرعة في الشروط القلوية، فإن تفاعل تدرك هيكل السكريات أهم صفة مميزة لتفاعلات التدرك المحفزة بالقلوي. إن كل من الغلوكوز والمانوز والفركتوز على توازن من خلال 1,2-انديول الشائع. وأيضاً يوجد البسيكوز *psicose* بكمية صغيرة (قليلة) وهو المشتق من الفركتوز نتيجة الأينلة-2,3.



(40.4)

في تفاعل المصاوغَة هذا، والمعروف باسم إعادة ترتيب *Lobry de bruyn-van Ekenstein* فإن نوعاً واحداً من السكر يمكن أن يتحول إلى سكر آخر وبمردود مختلف بشكل كبير. ويلعب هذا التفاعل دوراً أثناء تحول الألدوز إلى كيتوز. على سبيل المثال، بوجود ألومينات الصوديوم كمحفز، يُعاد ترتيب اللاكتوز (D-β-O-4-غالاکتوبيرانوزيدو-D-غلوكوبيرانوز، I) إلى اللاكتولوز lactulose (D-β-O-4-غالاکتو-بيرانوزيدو-D-فركتوز):



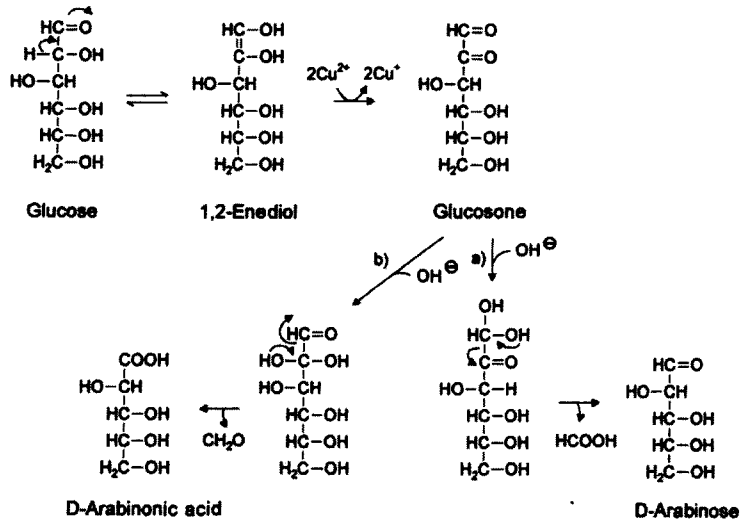
(41.4)

II

في هذا السكريد الثنائي يوجد الفركتوز بصورة أساسية كبيرانوز (IIa)، ولدرجة صغيرة كفورانوز (IIb).

إن الاستفادة من اللاكتولوز في تغذية الأطفال هي تحت الاعتبار حيث يلعب دور عامل *bifidus* ويحمي من الإمساك المعتد.

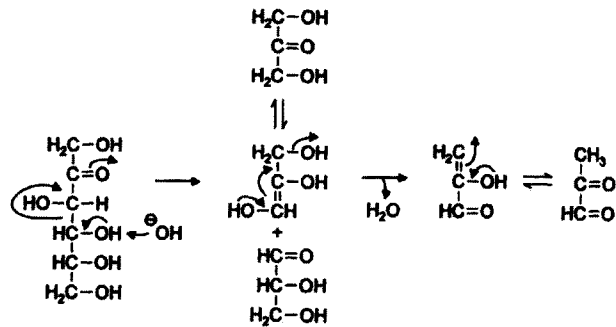
تحدث عملية أكسدة الانديولات بوجود الأكسجين أو عوامل مؤكسدة أخرى، على سبيل المثال، Cu^{2+} ، منتجة الحموض الكربوكسيلية. في مثل هذا التفاعل مع الغلوكوز، تكون المنتجات الرئيسية هي حمضي D-ارابينونيك والنمل بالإضافة إلى الفورم ألدهيد وD-أرابينوز (المعادلة 42.4). وبالاتماد على شروط التفاعل، وبخاصة نمط القلوي الموجود، تتشكل أيضاً حموض هيدروكسية أخرى بسبب عملية الأينلة على طول الجزيء.

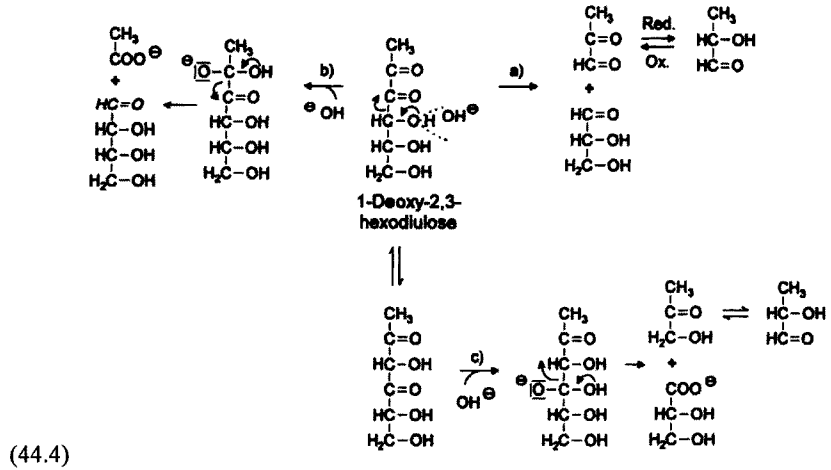


تستخدم عملية أكسدة السكر غير الاستكيومترية nonstoichiometric بوجود القلوي من أجل التحديد الوصفي والكمي للسكريات المرجعة (تفاعل *Fehling* بوجود طرطرات النحاس القلوية؛ تفاعل *Nylander* بوجود طرطرات البزموت الثلاثي؛ أو باستخدام محلول *Benedict's*، الذي تُعقد فيه أيونات النحاس بأيونات الحمضات).

تشكل كل من هيدروكسي الألدهيدات وهيدروكسي الكيتونات بانشاطار السلسلة نتيجة لتفاعل ألدولي رجوعي *retroaldol reaction* تحت شروط غير مؤكسدة وباستخدام محاليل قلوية ممددة عند درجات حرارة مرتفعة أو في محاليل قلوية مركزة على البارد.

على سبيل المثال، يعطي الفركتوز غليسير ألدهيد وثنائي هيدروكسي الأستون (المعادلة 43.4)، يخضع الأخير بسهولة إلى عملية حذف ماء لإعطاء 2-او كسوبروبانال (ميثيل غليوكسال). وابتداءً من 1-منقوص الأكسجين-3,2-هيكسودولوز (*hexadiulose*) يؤدي العديد من مسارات التدرج إلى تشكل مركبات قصيرة السلسلة (المعادلة 44.4). ومن بين المركبات الأخرى المشكلة 2-او كسوبروبانال، أحادي هيدروكسي الأستون، وحمض الخل، وجليسيرألدهيد أو حمض الغليسيريك نتيجة التفاعل الألدولي-الرجوعي (a)، وانشطارات (انقسامات) α -ثنائي الكربونيل (b)، وانشطارات β -ثنائي الكربونيل (c). وبما أن الأنيلة غير محصورة بأي قسم من الجزئ وبما أن عملية حذف الماء وتفاعلات الأكسدة والإرجاع غير مقيدة بالكمية، فإن طيف منتجات الانشطارات الألدولي واسع وكبير. إن هذه المنتجات الأولية ذات قدرة تفاعلية عالية وتعطي عدداً كبيراً من المنتجات الثانوية نتيجة تفاعلات تكائف الألدولي (تفاعلات رجوعية *retro-reactions*) وتفاعلات *Cannizzaro* داخل الجزئ.





إن المركبات المتشكلة في شراب الفركتوز عند pH 8-10 المسخن مدة ثلاث ساعات مبيّنة في (الجدول 12.4). تُعد البنتولونات الحلقية cyclopentenones مركبات نكهة رائحة الكراميل) النموذجية. يُبين تشكّل 2-هيدروكسي-3-ميثيل-2-حلقي البنتن-1-أون كمثال مبين في (المعادلة 46.4). يتشكل المركب 1,3,5-ثلاثي منقوص الأكسجين-2,5-هكسيولوز (أو 1,3,5-trideoxy-2,5-hexulose) كمركب وسطي خلال تفاعل تكاثف ألدولي لجزيئين من أحادي هيدروكسي الأستون (أو المصاوغ 2-هيدروكسي بروبانون). إن ارتباط ذرات الكربون 6 و 2 يؤدي إلى حلقة كربونية carbocycle وهذه تنتج المركبات المرغوبة (المرجوة) بمحذ الماء. وبشكل مشابه يمكن أن يسبب استبدال 1-هيدروكسي-2-بوتانون أو 3-هيدروكسي-2-بوتانون جزئي، واحد من هيدروكسي الأستون تشكّل 2-هيدروكسي-3-اتيل أو 2-هيدروكسي-4,3-ثنائي ميثيل-2-حلقي البنتن-1-أون.

الجدول 12.4: منتجات التفاعل الطيارة الناتجة عن الفركتوز نتيجة التدرج قلوي (pH 8-10)

حمض الخل

Hydroxyacetone

1-Hydroxy-2-butanone

3-Hydroxy-2-butanone

4-Hydroxy-2-butanone

Furfuryl alcohol

5-Methyl-2-furfuryl alcohol

2,5-Dimethyl-4-hydroxy-3-(2H)-furanone

2-Hydroxy-3-methyl-2-cyclopenten-1-one

3,4-Dimethyl-2-hydroxy-2-cyclopenten-1-one

3,5-Dimethyl-2-hydroxy-2-cyclopenten-1-one

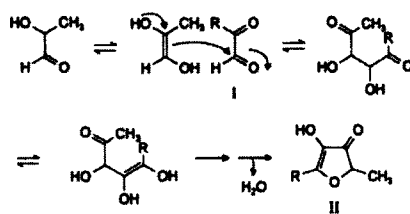
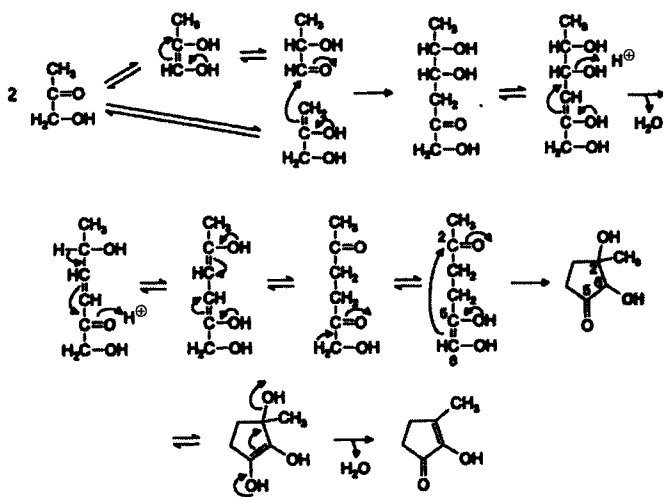
3-Ethyl-2-hydroxy-2-cyclopenten-1-one

γ -Butyrolactone

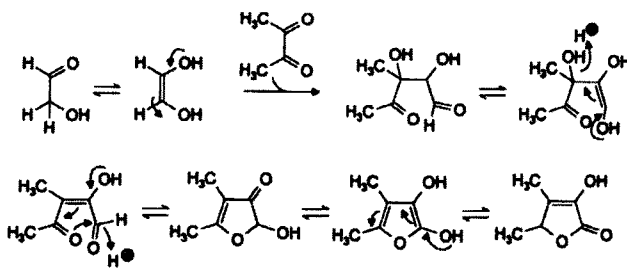
ومن بين المركبات الأخرى، شدف C-3 أيضاً طلائع تشكّل 4-هيدروكسي-2,5-ثنائي ميثيل 3-(H2)-فورانون (II, Furaneol) الذي يمكن أن يتشكل، مثلاً، من 2-هيدروكسي بروبانال ومنتجات أكسدته، 2-أو كسو بروبانال (I) في (المعادلة 47.4). كما يُنتج استبدال 2-أو كسو البوتانال بـ 2-أو كسو بروبانال ميثيل اتيل فورانول. وبطريقة مشابهة، يمكن أن يتشكل 3-هيدروكسي-5,4-ثنائي ميثيل-2-(H5)-فورانون (سوتولون sotolon) من 3,2-بوتان ثنائي أون (2,3-butandione) (ثنائي أستيل) وجليكول ألدهيد (المعادلة 48.4).

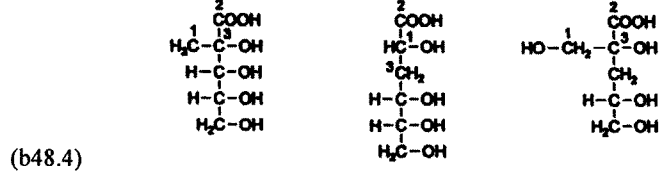
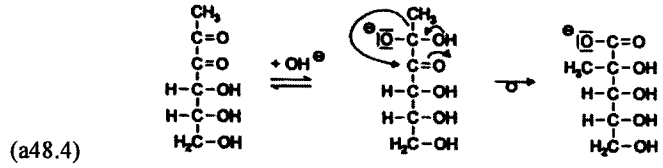
تعد الحموض السكرانية saccharinic acids منتحات تفاعل نوعية لأحاديات السكريد في الأوساط القلوية الشديدة (القوية)، وخصوصاً للمعادن القلوية الترابية. يحصل عليها في كل حالة كمصاوغ فراقي diastereomeric pairs عن طريق إعادة ترتيب حمض البنزيليك من deoxy-hexodiuloses وفقاً (للمعادلة a48.4). وفي الحقيقة، يعطي 1-منقوص الأكسجين 3,2-هيكسو ثنائي يولوز حمض السكرينيك ويعطي 3-منقوص الأكسجين-1,2-هيكسو ثنائي يولوز 3-deoxy-1,2-hexadiulose ميتا حمض السكرينيك ويعطي 4-منقوص الأكسجين-3,2-هيكسو ثنائي يولوز ايزو حمض السكرينيك (المعادلة b48.4).

تحفز الأمونيا نفس التفاعلات كالقلويات والقلويات الترابية. يمكن أن تتبلر منتحات التفاعل المتوسطة (الوسطية) لاحقاً منتجة تصبغات بنية لون السكر (Sucre couleur) أو تشكل عدد من مشتقات الاميدازول والبيرازين والبيريدين.



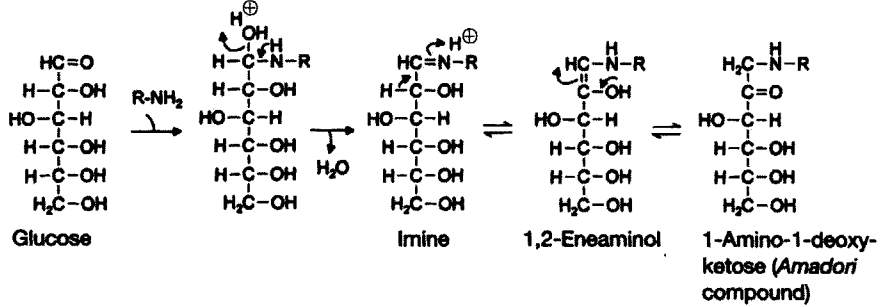
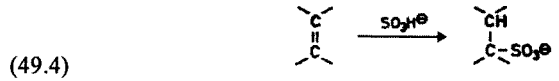
R = Methyl (I : 2-Oxopropanal; II : Furanol)
R = Ethyl (I : 2-Oxobutanal; II : Ethylfuranol)





3.3.4.2.4 الكرملة Caramelization

يُحصل على منتجات بنية اللون ذات رائحة كراميل نموذجية بصهر السكر أو بتسخين شراب السكر بوجود محفزات حمضية و/أو قلووية. غُطيت التفاعلات الحاصلة في الفترتين السابقتين. يمكن أن تُوجه العملية أكثر باتجاه تشكل مركبات النكهة أو بدرجة أكبر نحو تراكم الأصبغة البنية. يعزز تسخين شراب السكاروز في محلول دارئ /موقّي/ من عملية تشدّف الجزيء وبالتالي من تشكل مركبات النكهة. وتشكل في المقام الأول مركبات ثنائي هيدروفوران - أونات، وحلقي بنتنولونات cyclopentenolones وحلقي هيكسنولونات cyclohexenolones والبيرونات pyrones (راجع 2.3.4.2.4). من جهة أخرى يعطي تسخين شراب الغلوكوز بوجود حمض الكبريتيك في وجود الأمونيا بوليمرات ملونة بصورة كثيفة (Sucre couleur). تزداد ثباتية والحلالية هذه البوليمرات بإضافة أنيون بيسلفيت إلى الرابطة المزدوجة.



4.4.2.4 التفاعلات مع مركبات أمينية (تفاعل ميار) Reactions with Amino Compounds (Maillard Reaction)

ستناقش في هذه الفقرة، تشكل N-غلوكوزيدات بالإضافة إلى عدد من التفاعلات المتعاقبة المصنفة تحت اسم تفاعل Maillard أو الاستمرار اللاإنزيمي.

تنتشر N-غلوكوزيدات بشكل واسع في الطبيعة (حموض نووية، NAD، تميم الإنزيم A) وتشكل في الأغذية متى تظهر السكريات المرجعة مع البروتينات، والبيتيدات، والحموض الأمينية أو الأمينات. ويحصل عليها بأكثر سهولة عند درجات حرارة أعلى، وفعالية ماء منخفضة وعند التخزين الطويل.

أما من جهة السكر، فإن التفاعلات بصورة رئيسة هي الغلوكوز، الفركتوز، المالتوز، اللاكتوز وبدرجة أقل البنتوزات المرجعة، على سبيل المثال، الريبوز. من جهة المركبات الأمينية، تعد الحموض الأمينية ذات مجموعة أمين أولية أكثر أهمية من تلك ذات مجموعة أمين ثانوية بسبب كون تركيزها أعلى في الأغذية عادة. وهناك حالات استثنائية وهي، مثلاً، منتجات

الشعير والذرة والتي تملك محتوى عالياً من البرولين. في حالة البروتينات تتفاعل مجموعات ϵ -أمينو لليزين بشكل مسيطر. على كل، إن المنتجات الثانوية من تفاعلات مجموعة الغواندينو *guanidino group* للآرجينين هي معروفة أيضاً. وفي الحقيقة، قد كشفت مركبات إيميدازولين-أونات *imidazolin-ones* والبيريميدينات *pyrimidines*، التي تتشكل من الآرجينين ومركبات α - و β -ثنائي الكربونيل الفعالة والناجحة من تدرك السكريات.

تُشابه التفاعلات المتتالية لـ *N*-غلوكونوزيدات جزئياً لتلك التفاعلات التي بُنيت مسبقاً لتحويلات أحاديات السكريد المحفزة بـ حمض/أساس. على كل، بدءاً من المركبات المتوسطة الحاوية-*N*، التي تعمل هي مع وظيفة التتروجين تكون محفزاً داخل الجزء، هذه التفاعلات تتقدم بمعدل سريع تحت شروط معتدلة فعلياً، وكذلك (الموجودة) في العديد من الأغذية. ينتج من هذه التفاعلات:

- أصباغ بنية، تعرف بالميلانويدينات *melanoidins*، التي تحتوي كميات مختلفة من التتروجين متفاوتة الأوزان الجزئية والانحلال بالماء. عُرف القليل عن بنية هذه المركبات، وقد أجريت دراسات على الشداف التي تم الحصول عليها بعد *Curie point pyrolysis** نقطة التحلل الحراري بالإشعاع أو بعد الأكسدة بالأوزون أو فوق يودات الصوديوم. إن الاستمرار مطلوب في الخبز والتحميص، ولكن ليس في الأطعمة التي لها ألوان ضعيفة أو ألوان أخرى خاصة بها (حليب مكثف، حساء أبيض مكثف، حساء البنندورة).
- مركبات طيارة، التي غالباً ما تكون مواد رائحة فعالة. ويعد تفاعل *Maillard* هاماً لتشكيل الرائحة المرغوبة المرافقة للطبخ، والخبز، والتحميص أو القلي. وهو هام بالقدر نفسه لتشكيل الروائح غير المرغوب بها في الغذاء أثناء التخزين، وخصوصاً أثناء حالة التجفيف، أو أثناء المعالجة الحرارية لأغراض البسترة والتعقيم والتحميص.
- مواد النكهة *flavoring matter*، ولا سيما المواد المرة، التي تعد مطلوبة جزئياً (القهوة، البن) ولكن ممكن أن تسبب مذاقاً غير مرغوب به، على سبيل المثال، في اللحوم أو الأسماك المشوية (مواد التحميص المرة).
- مركبات ذات خواص إرجاعية عالية (*reductones*) التي يمكن أن تساهم في ثبات الأغذية تجاه تدهور الأكسدة.
- خسارة في الحموض الأمينية الأساسية (ليزين، أرجينين، السيسيتين، الميثيونين).
- مركبات ذات خواص مطفرة كامنة *potential mutagenic*.
- مركبات يمكن أن تسبب روابط تقاطعية في البروتينات. تلعب تفاعلات هذا النوع دوراً أيضاً في الأحياء (مرض السكري) *diabetes*.

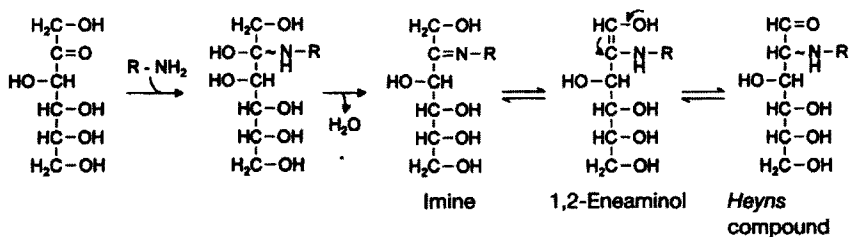
1.4.4.2.4 المرحلة الأولى من تفاعل ميار تفاعل Initial Phase of the Maillard Reaction

سيستخدم *D*-الغلوكونوز كمثال لتوضيح سلسلة التفاعلات التي تحدث في وقت مبكر لتفاعل *Maillard*. وستستخدم البنية مفتوحة للسلسلة للتبسيط بالرغم من سيطرة أشكال الهييمي أستيال (نصف الأستيال) الموجودة في المحلول. تضاف ببساطة مواد أليفة النواة (نيوكليوفيلية *Nucleophilic*) مثل الحموض الأمينية أو الأمينات إلى وظيفة الكربونيل للسكريات المرجعة مع تشكيل الامينات *imines* (قاعدة *Schiff*). ونتيجة لوجود مجموعة الهيدروكسيل في الموقع- α (المعادلة 50.4)، يمكن أن يعاد ترتيب الامينات من خلال 1,2-إين أمينول (1,2-*enaminol*) الموافقة إلى 2,1-اينديول (قارن المعادلة 36.4). تؤدي إعادة الترتيب هذه إلى تشكيل أمينوكيتوز يدعى المركب *Amadori* (1-أمينو-1-منقوص الأكسجين الكيتوز) بعد اكتشافه. إذا تفاعل الفركتوز بصورة مماثلة مع الأمين أو مع حمض أميني (المعادلة 51.4)، يتشكل أمينوالدوز، يدعى

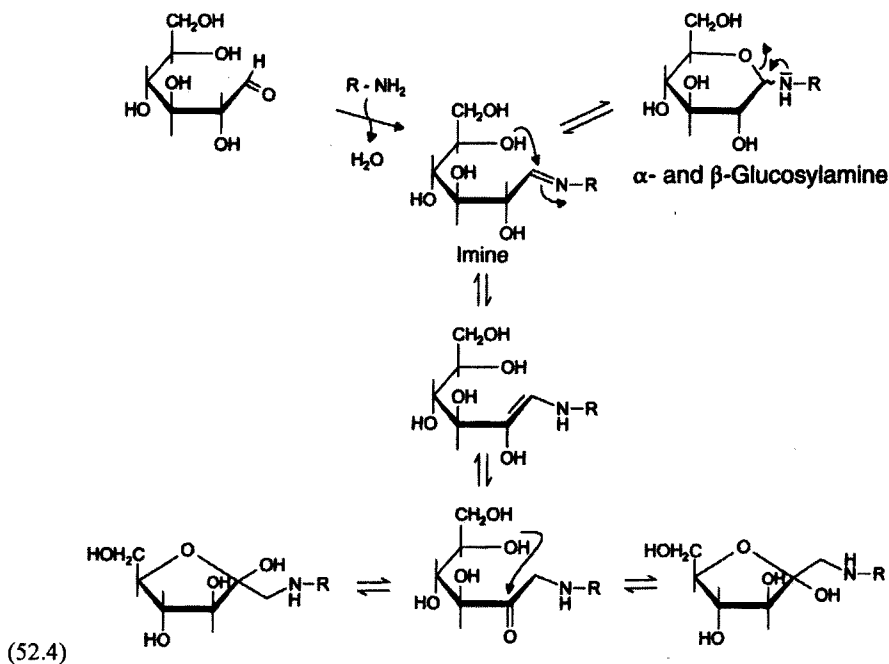
* كوري: وحدة النشاط الإشعاعي (الترجم).

مركب هنس (2-أمينو-2-ألدوز منقوص الأكسجين). يمكن أن تحدث إضافة الأمين إلى الفركتوز أو إضافة ذرة H إلى المركب الوسيط أمينوألونول (الطرفين)، ويحصل في كلتا الحالتين على زوج من المصاوغات المرآتية enantiomeric pair.

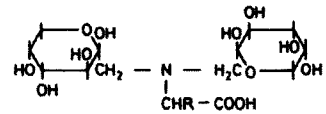
قد تم اكتشاف مركبات *Amadori* مع ثلثات حموض أمينية مختلفة في العديد من الأغذية المسخنة والمخزنة، مثلاً، في الفواكه والخضار المجففة، منتجات الحليب والكاكاو أو صلصة الصويا. كما يمكن أن توجد مركبات *Amadori* أيضاً في مصّل الدم، خصوصاً عند المرضى الذين يعانون من مرض السكري. أما في حالة الحموض الأمينية الثانوية، يمكن أن تكشف المركبات *Amadori* ومركبات هنس تحليلياً وذلك بتحليل الحمض الأميني (قارن قسم البروتين).



يمكن أن تفسر أسباب الاستقرار الجزئي لأمثال المركبات *Amadori* بالمقارنة مع اليمينات بالنسبة الجزئية الحلقية. يتحول اليمين (المعادلة 52.4) المتشكل من تفاعل الغلوكوز مع الأمين بسهولة إلى الهيمي أيمنال الحلقية، α - و β -غلوكوزيل أمين. ومع ذلك تكون N-غلوكوزيدات من هذا النوع غير مستقرة (ثابتة) نسبياً بسبب سهولة دورانها الذاتي الكبير (mutarotate)، أي يمكن أن تتحلّم بسهولة عن طريق اليمين مفتوح - السلسلة أو يتم تحويلها إلى المصاوغين الكربونيليين α - و β - الخاصين. على كل، تؤدي إعادة الترتيب *Amadori* إلى تشكيل الفورانوز، الذي يعد كهيمي أسيتال، ويملك ثباتية للتدوير المتبدل مقارنة مع تلك في الكربوهيدرات.



يمكن أن تتفاعل المركبات *Amadori* لاحقاً مع جزيء سكر ثانٍ، مؤدية إلى تشكيل الغلوكوزيل أمين وتحويل تالٍ إلى ثنائي-D-كيتوزيل الحموض الأمينية "حموض أمينية ثنائية الكيتوز" عن طريق إعادة ترتيب *Amadori*:

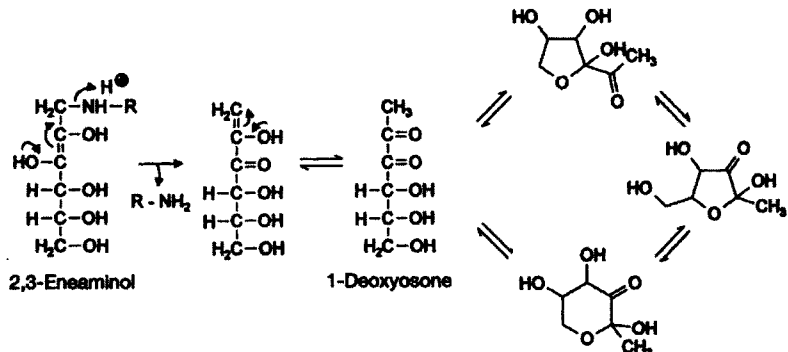
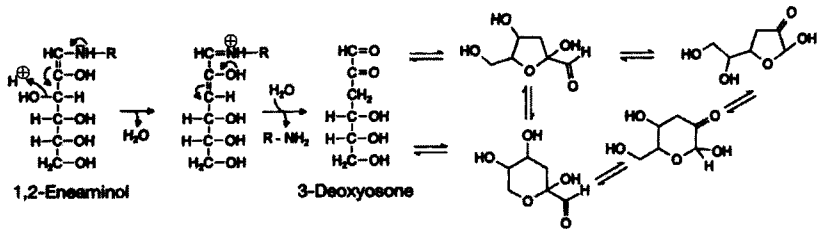
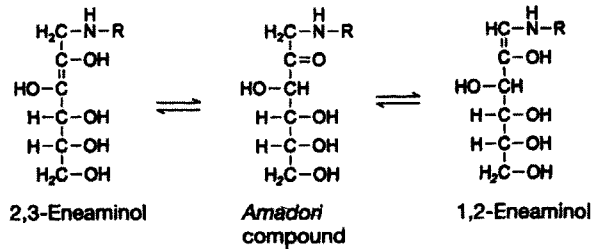


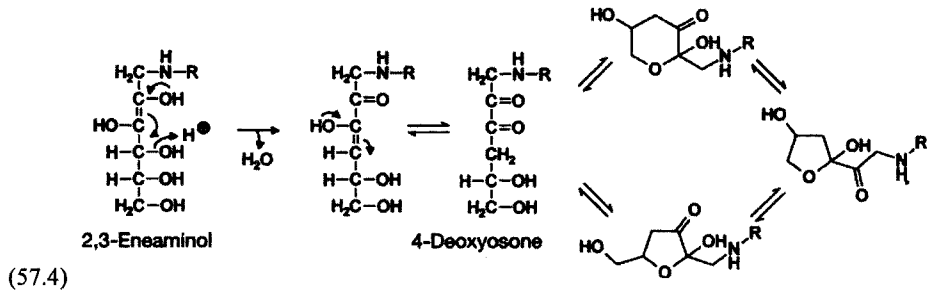
(53.4)

2.4.4.2.4 Formation of Deoxyosones تشكيل الأوزونات منقوصة الأكسجين

إن المركبات *Amadori* ليست سوى مركبات متوسطة تتشكل أثناء تفاعل *Maillard*. يمكن استخدام هذه المنتجات تحت شروط معينة كمؤشر تحليلي لمدى المعالجة الحرارية للأغذية على الرغم من ثباتيتها المحدودة. وبخلاف تفاعلات تدرك السكريات في الشروط الحمضية ($pH < 3$) والشروط القلوية ($pH > 8$)، تدرك المركبات *Amadori* إلى مركبات 1-3،-، و4-ثنائي الكربونيل منقوص الأكسجين deoxy dicarbonyl في مجال pH بين 4-7. ومركبات α -ثنائية الكربونيل (α -dicarbonyl) نشيطة فإنها تعطي عدداً من المنتجات الثانوية وتلخص الصيغ (54.4-57)، تفاعلات التدرك بدءاً بالمركب *Amadori*.

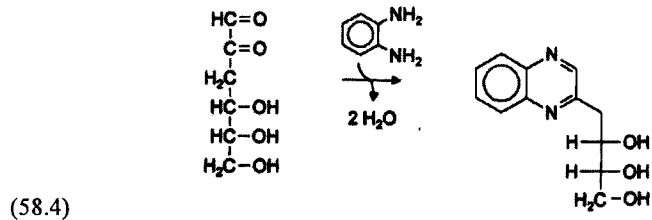
يمكن أن يتحول أمينو-1-منقوص الأكسجين كيتوز وبصورة مشابهة للفركتوز (قارن المعادلة 37.4) إلى 2,3-اين أمينول بالإضافة إلى 2-اين أمينول (المعادلة 54.4) عن طريق الأنيلة. وبصورة مشابهة لـ 1,2-انديول، تعطي عملية حذف الماء وحلمهة كاتيون الامين مركب 3-منقوص الأكسجين-2,1-ثنائي يولوز (3-deoxy-1,2-diulose) الذي يدعى أيضاً 3-أوزون منقوص الأكسجين أو 3-ديوكسي أوزون (المعادلة 55.4).





يملك 3,2-اين أمينول مثل 3,2-انديول الموافق خيارين مختلفين لعملية الحذف-β. تظهر (المعادلة 56.4) حذف الحمض الأمينسي من خلال تفاعل مايكل الرجوعي *retro-Michael* مع تشكيل 1-منقوص الأكسجين-3,2-ثنائي يولوز (1-deoxy-2,3-diulose) الذي يدعى أيضاً 1-أوزون منقوص الأكسجين (1-deoxyosone). بالإضافة إلى ذلك، يمكن أن يتشكل 4-منقوص الأكسجين-3,2-دي يولوز (4-deoxy-2,3-diulose) الذي يدعى أيضاً 4-أوزون منقوص الأكسجين (4-deoxyosone)، بعملية حذف الماء في الموقع C-4 لـ 2,3-enaminol (المعادلة 57.4). وخلافاً للمسارات المذكورة مسبقاً، تبقى ثملات الحموض الأمينية مرتبطة بالسكريات وفق مسلك هذا التفاعل، وكما هو مبين في مخطط التفاعل كل ثلاثة أوزونات منقوصة الأكسجين توجد في أشكال هيمي أستيال حلقي مختلفة.

كما هي الحال بالنسبة لـ أوزونات منقوصة الأكسجين، يختلف تركيز كل من المركبات *Amadori* ومركبات *Heyns* اعتماداً على شروط التفاعل (قيمة pH، درجة الحرارة، الزمن، نوع وتركيز المضافات). نتيجة لذلك، كان هناك تغيير في طيف المنتج، وبالتالي تغير في اللون والطعم والرائحة والخواص الأخرى للمواد الغذائية في كل حالة. مثل جميع مركبات α-ثنائية الكربونيل يمكن أن تستقر مركبات أوزون منقوصة الأكسجين على شكل كينوكساليينات *quinoxalines* عن طريق تفاعل المصيدة *trapping reaction* مع أورثو فينيلين دي أمين *o-phenylenediamine* (المعادلة 58.4) ومن ثم تحدد كيميائياً باستخدام طرائق الكروماتوغرافيا السائلة. وبهذه الطريقة يكشف عن دي أكسي أوزونات لأول مرة كمركبات متوسطة أثناء تدرك السكريات (الكربوهيدرات).

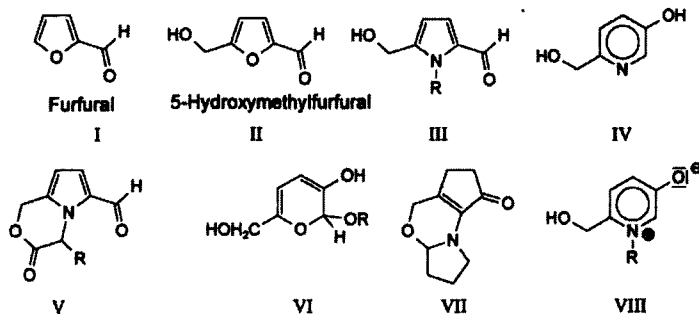


يمكن أن تنسب المنتجات الثانوية الثابتة لتفاعل *Maillard*، والمعزولة من خلاص التفاعل المختلفة التي تملك بنى معروفة، إلى دي أكسي أوزون معين من خلال سلسلة من خطوات (مراحل) التفاعل المعقولة (الأيئلة، حذف الماء، انقسام ألدولي-رجوعي، استبدال الوظيفة الأمينية بوظيفة هيدروكسي... الخ). نظراً للعدد الكبير من المنتجات الثانوية المعروفة اليوم سيتم التعامل مع أمثلة نموذجية لكل أوزون منقوص الأكسجين.

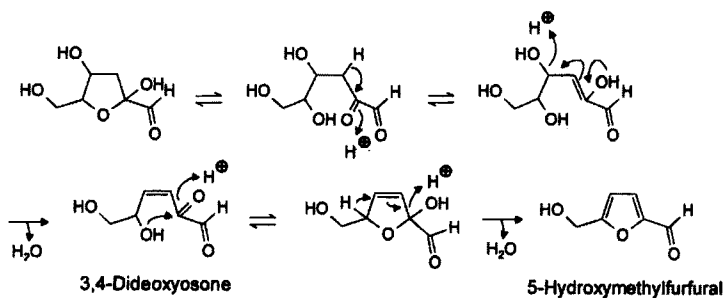
3.4.4.2.4 المنتجات الثانوية من 3-أوزونات منقوصة الأكسجين *Secondary Products of 3-Deoxyosones* تظهر (المعادلة 59.4) أمثلة عن المنتجات الحاصل عليها من تفكك 3-أوزونات منقوصة الأكسجين. أفضل المركبات المعروفة هي 5-هيدروكسي ميثيل الفوفورال من الهكسوزات (HMF، II في المعادلة 59.4) والفوفورال من البنتوزات (I في

المعادلة 59.4). بأخذ بنية الفورانونويد Furanoid لـ 3-أوزون منقوص الأكسجين كأساس (المعادلة 55.4)، يحصل على 4,3-ثنائي أوزون منقوص الأكسجين بعد فتح الحلقة، والأينلة، وحذف الماء (المعادلة 60.4). ينتج HMF مباشرة من حذف الماء من هيمي الأستال لـ 4,3-ثنائي أوزون منقوص الأكسجين. وبأخذ عملية حذف الماء اللازمة لتشكيل 3-أوزون منقوص الأكسجين بعين الاعتبار، يتشكل 5-هيدروكسي ميثيل الفوفورال من الهكسوز بعملية حذف "قياس اتحاد العناصر" oichiometric لـ 3 جزيئات من الماء.

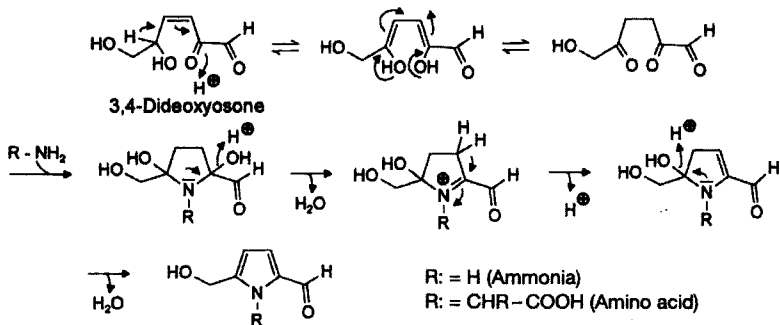
يوجد تراكيز أعلى من الأمونيا، أمينات أولية أو حموض أمينية، فإن 3-أوزون منقوص الأكسجين يسبب على نحو مفضل تشكيل 2-فورميل-5-هيدروكسي ميثيل بيرول (III في المعادلة 59.4) أو مشتقات N-المؤلكلة الموافقة أكثر من HMF. يعد مركب 4,3-ثنائي أوزون منقوص الأكسجين أكثر أهم مركبات التفاعل المتوسطة (قارن المعادلة 60.4)، الذي يمكنه أن يتفاعل مع المركبات الأمينية ومع حذف الماء ليعطي البيرول الموافق (المعادلة 61.4) أو مشتقات البيريدين (المعادلة 62.4). يلعب التفاعل مع الأمونيا دوراً وخصوصاً في إنتاج السكريات الملونة.



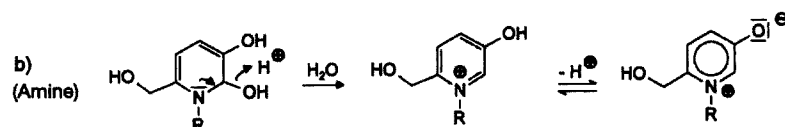
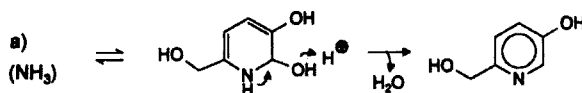
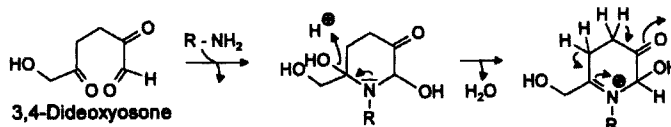
(59.4)



(60.4)

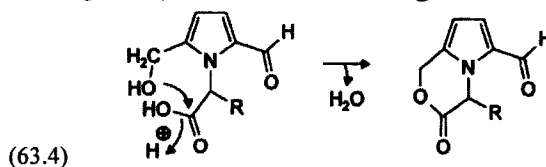


(61.4)

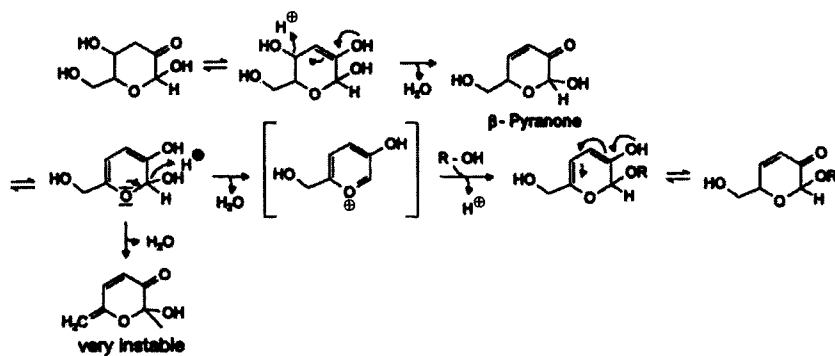


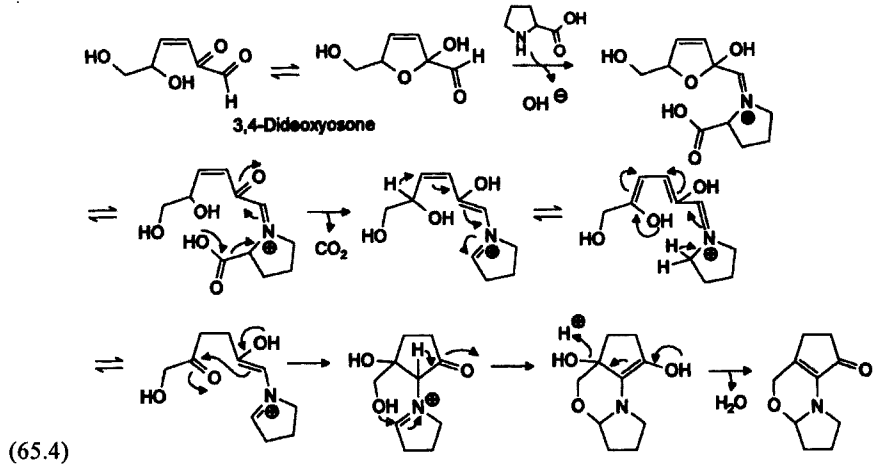
(62.4)

إذا تشكل البيروول (إذا حدثت عملية تشكل البيروول) مع حمض أميني، فإن هذا المنتج يمكن أن يتفاعل لاحقاً (المعادلة 63.4) لإعطاء لآكتون ثنائي الحلقة (V في المعادلة 59.4). والمنتجات الثانوية الأخرى لـ 3-أوزون منقوص الأكسجين هي مركبات لها بنية البيرانون. في الواقع، مازال β -بيرانون (VI في المعادلة 59.4) قيد المناقشة كأهم المركبات المتوسطة. ويمكن أن يتشكل من شكل هيمي أستيال البيرانوز لـ 3-أوزون منقوص الأكسجين (المعادلة 64.4). وقد تم تحديد هذا المركب فقط في شكل الأستيال الكامل [مثال، أثناء تحفيز السكريات (الكربوهيدرات)] وذلك بسبب أن هذه البنية فقط تعطي منتجات هائية محتملة ثابتة نسبياً. تملك المركبات المذكورة مسبقاً ذرات هيدروجين حمضية في الموقع 4، وتسمح بإجراء تفاعلات التكاثف بسهولة مع الألدهيدات وتبلمر أو تقوم بتشكيل أصبغة بنية.

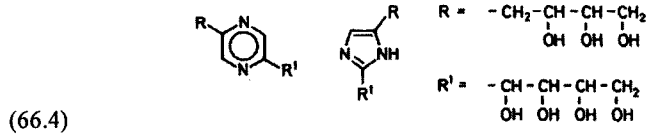


تم الحصول على مركب آخر من 3-أوزون منقوص الأكسجين عن طريق تفاعل معقد نسبياً هو مالتوكسازين (VII في المعادلة 59.4)، الذي قد تم تعيينه في الشعير والبريرة. يمكن أن يتشكل هذا المركب من 3,4-ثنائي أوزون منقوص الأكسجين، حيث يخضع أولاً لتفاعل Strecker مع الحمض الأميني الثانوي بروتين مع عملية نزع الكربوكسيل لإعطاء المشتق 1-أربيرولين (المعادلة 65.4). تعطي عملية الأينلة، وتشكيل مركب كربوكسيلي من خمسة أعضاء وإضافة نيوكليوفيلية لمجموعة هيدروكسي ميثيل إلى كاتيون البيروول مركب مالتوكسازين ثلاثي الحلقة. وعموماً يفضل تشكيل أمثال هذه المركبات الكربونية الحلقية في وجود حموض أمينية ثانوية كالبرولين.





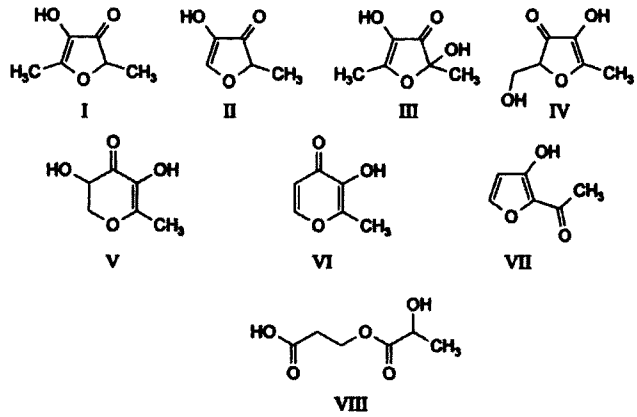
إن الـ 3-أوزونات منقوصة الأكسجين تشكل وبشكل سائد البيرازينات والاميدازولات مع الأمونيا. عزلت المركبات التالية من ملونات سكرية (قارن المعادلة 66.4).



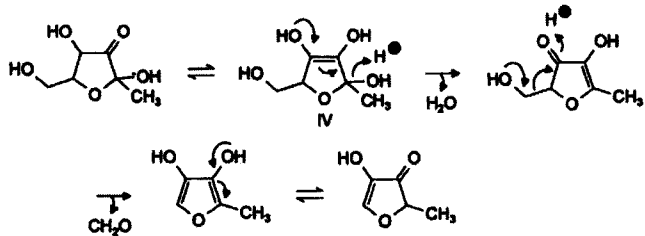
4.4.4.2.4 Secondary Products of 1-Deoxyosones لـ 1-أوزونات منقوصة الأكسجين

لم تكتشف مركبات 1-أوزونات منقوصة الأكسجين إلا قبل بضع سنوات، خلافاً لـ 3-أوزونات منقوصة الأكسجين التي قد درست لفترة طويلة. تبين (المعادلة 67.4) المركبات المعروفة المشتقة من 1-أوزون منقوص الأكسجين. بما أن مركبات 1-أوزونات منقوصة الأكسجين تتشكل بالإرجاع عند C-1 للكربوهيدرات (قارن المعادلة 65.4)، وتحتوي جميع هذه المركبات مجموعة ميثيل أو مجموعة أستيل في الموقع 2 لمشتقات الفوران أو البيران. تبين بُنى المنتج أنه وبغض النظر عن عملية حذف الماء في الموقع C-1 المؤدي إلى تشكيل 1-أوزون منقوص الأكسجين، فإن تفاعلات نزع ماء أخرى تحدث في المواقع C-2، 5، و/أو C-6.

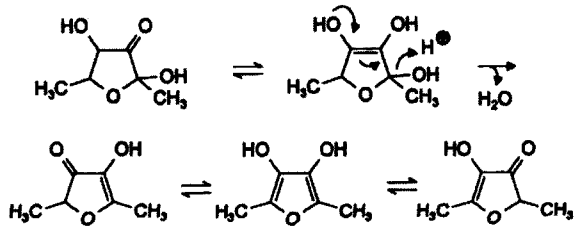
في التفاعل الذي يعطي مركب 3-هيدروكسي-5-هيدروكسي ميثيل-2-ميثيل-(5H)-فوران-4-أون (IV في المعادلة 67.4)، يمكن أن يتشكل هذا المركب مباشرة من حذف الماء من همي أسيتال الفورانويد لـ 1-أوزون منقوص الأكسجين (المعادلة 68.4). وقد وجد أن المصاوغ إلى مركب 4-هيدروكسي-3-أوكسو لا تحدث في إطار الظروف المناسبة للأغذية. ومن جهة أخرى، من المثير للإهتمام أنه يحدث تدرج هام إلى نورفورانول norfuranol (المعادلة 68.4). ويتشكل أيضاً الفورفورانول كمنتج أساسي للتفاعل من تدرج 1-أوزونات منقوصة الأكسجين للبننتوزات.



(67.4)



(68.4)



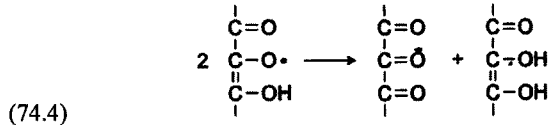
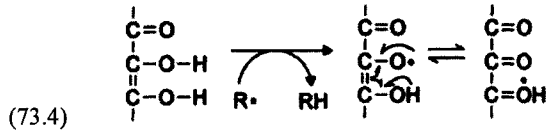
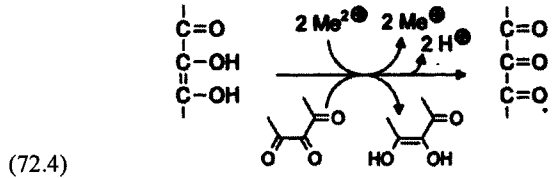
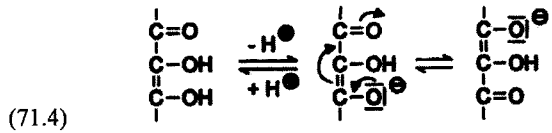
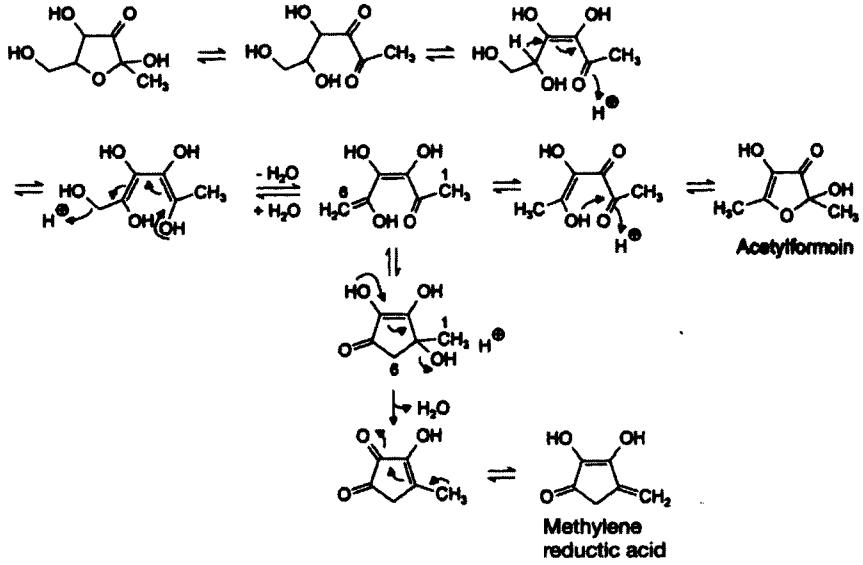
(69.4)

يعد المركب 4-هيدروكسي-5,2-ثنائي ميثيل-(2H)3-الفورانون (فورانيول، I في المعادلة 67.4). منتج التدرج الموافق من - 6منقوص الأكسجين-L-مانوز (رامنوز) (المعادلة 69.4). ويمكن أن يتشكل الفورانيول من فوسفات الهكسوز تحت شروط مرجعة (قارن 6.4.4.2.4) ومن شدف C-3 (قارن المعادلة 47.4). يملك الفورانيول رائحة كثيفة تشبه الكراميل، مع انخفاض نسبي في قيمة عتبة الرائحة. ومن الممتع أنه يصطنع حيويًا في النباتات. مثلاً في الفراولة (راجع 9.6.2.1.18) والأناناس (قارن 18.1.2.6.10).

يتشكل منتج تدرج آخر لـ 1-أوزون منقوص الأكسجين، هو مركب أستيل فورمين (III في المعادلة 67.4) المبين في (المعادلة 70.4). وبالمقارنة مع تشكل الفورانول في اصطناع أستيل فورمين (راجع المعادلة 68.4)، يحدث حذف الماء في الموقع C-6 لهيكل الكربوهيدرات قبل عملية التحلق إلى مشتقات الفوران. وعلى الرغم من صعوبة إجراء عملية حذف ماء أخرى، اقترحت هذه العملية لشرح تشكل حمض الميثيلين المختزل methylene reductic acid (المعادلة 70.4).

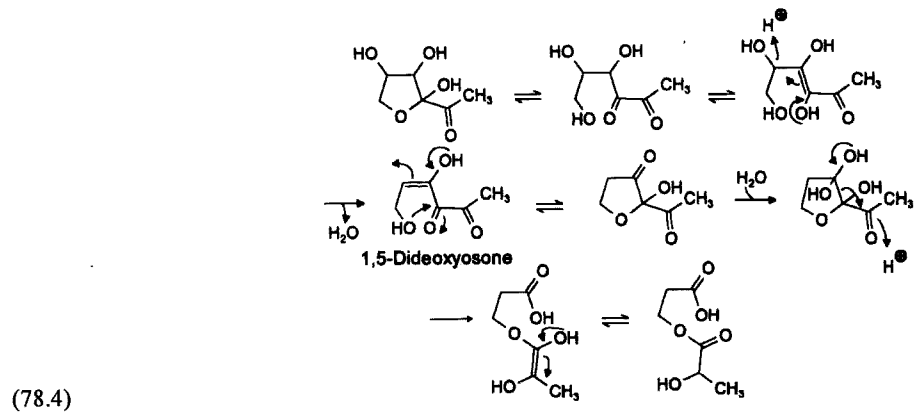
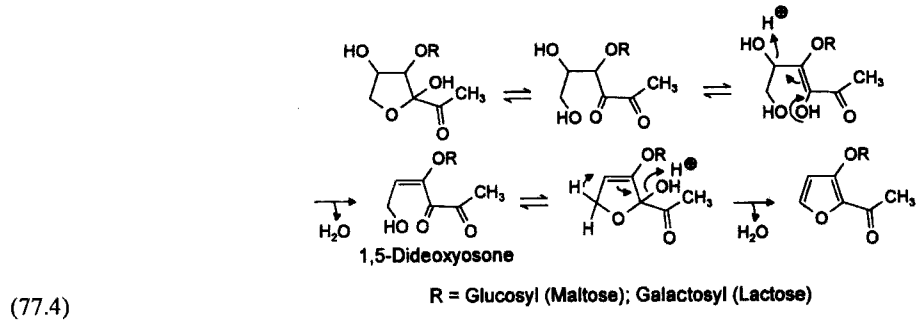
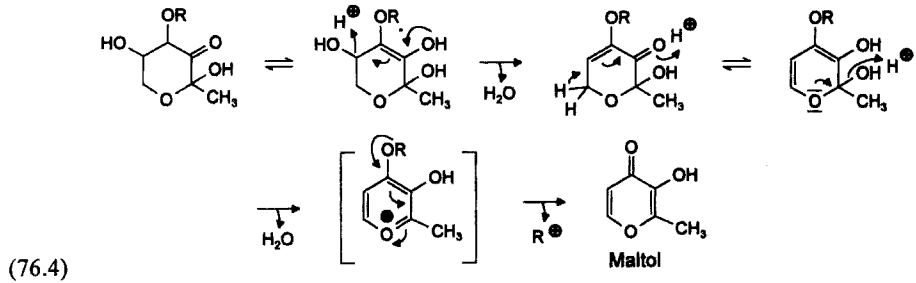
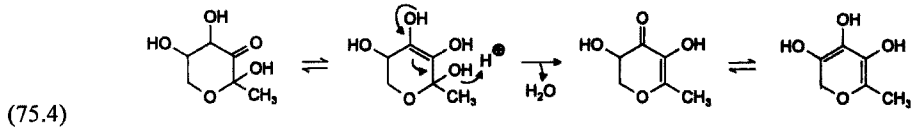
نتيجة لوجود عنصر بنية الانديول enediol في الموقع- α لوظيفة الأوكسو oxo في البنسى مفتوحة السلسلة لـ أستيل فورمين، فإن هذا المركب يعود لمجموعة المواد تدعى ريدوكتونات reductones. والمواد من هذا النوع، على سبيل المثال، فيتامين C (حمض الأسكوربيك) أيضاً، هي مركبات ضعيفة الحمضية (المعادلة 71.4)، مرجعة (المعادلة 72.4) وتبدي خواص مضادة للتأكسد. يعزى الفعل الأخير إلى إمكانية تشكل الجذور الثابتة بالظنين (المعادلة 73.4) وكذلك إلى عدم تناسب

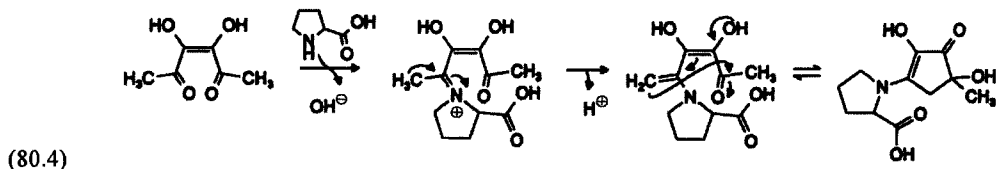
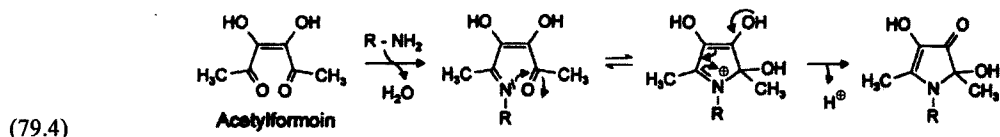
الجذرين مع إعادة تشكيل بنية الريدوكتون (المعادلة 74.4). ترجع الريدوكتونات الشوارد المعدنية Pt^{4+} ، Au^{3+} ، Ag^+ إلى Pt^{4+} ، Au^{3+} ، Cu^{2+} إلى Cu^+ ، Fe^{2+} إلى Fe^{3+} ، Br_2 أو I_2 إلى Br^- أو I^- على التوالي. توجد الريدوكتونات كأيونات أحادية عند $pH > 6$. ومن السهل أن تتأكسد الأيونات الثنائية الناشئة تحت الشروط القلوية بوجود O_2 .



يتشكل أيضاً المركب 3,5-ثنائي هيدروكسي-2-ميثيل-6,5-ثنائي هيدرويران-4-أون (V في المعادلة 67.4) من هيمي أسيتال البيرانويد pyranoid لـ 3,2-هيكسونثائي يولوز-1-منقوص الأوكسجين (1-deoxy-2,3-hexodiulose) (المعادلة 75.4). بالمقارنة، يتشكل المالتول على نحو مميز من ثنائيات السكاريد مثل المالتوز أو اللاكتوز (المعادلة 67.4) وليس من ثنائي هيدرو بيرانون بحذف الماء. وإن تشكل المالتول من أحاديات السكاريد ضئيل جداً. تبين مقارنة تحليل (تفكك) 1-أوزونات منقوصة الأوكسجين من بنية البيرانون الحلقي الموافق بصورة واضحة (قارن المعادلة 75.4، 76.4) إن الكربوهيدرات المرتبطة بالسكريات

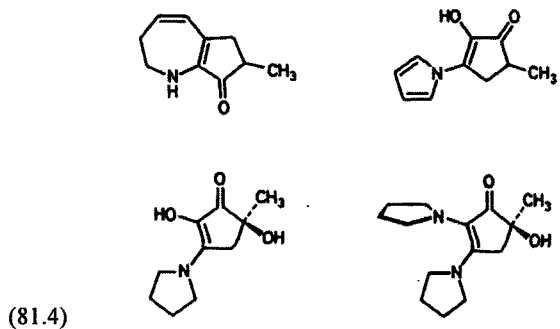
الثنائية برابطة غليكوسيدية توجه مسار إزالة الماء في اتجاه آخر (المعادلة 67.4). إن ثبات المركبات الوسطية لـ المالتول الشبيه (بالعطري) هي التي تسمح بإمكانية انشطار الرابطة الغلوكوزيدية مع تشكل المالتول. إن مشتقات ايزومالتول وبشكل موازٍ لتشكل المالتول، والتي لا تزال تحتوي جزيئاً كربوهيدراتي ثانياً تتشكل من السكريات الثنائية (المعادلة 77.4) أيضاً. وفي الواقع، من الممكن تشكل ايزو المالتول الحر عن طريق حلمهة الرابطة الغلوكوزيدية. تم الكشف عن β -غالاکتوزيل-ايزومالتول كمنتج أساسي في الحليب المسخن. على كلٍ يتشكل غلوكوزيل-ايزومالتول من المالتوز كميات قليلة. يسيطر في هذه الحالة تشكل المالتول، وتفضل ثمالة الغالاکتوزيل وبوضوح تشكل الفورانويد 1-أوزون منقوص الأكسجين من اللاكتوز، في حين بيرانويد 1-أوزون منقوص الأكسجين يفضل تشكيله من المالتوز (قارن الصيغ 76.4 و 77.4).





يمكن للمركب مفتوح السلسلة، استر حمض اللاكتيك من حمض β -هيدروكسي بروينوثيك (VIII في المعادلة 67.4) أيضاً أن يتشكل من 1-أوزون منقوص الأكسجين عبر 5,1-ثنائي أوزون منقوص الأكسجين (1, 5-dideoxyosone)، يعطي ثميه مركب β -ثنائي الكربونيل هذا والمتبوع بانسطار الرابطة ما بين C-2 و C-3 مباشرة استر حمض اللاكتيك (المعادلة 78.4)، من بين المركبات المذكورة أميتيل فورمون وهو أحد المركبات غير المستقرة نسبياً التي تخضع لتفاعلات مع مركبات أمينية أخرى. تتشكل في حضور الأمينات الأولية بصورة رئيسية (حموض أمينية)، أمينوريدكتونات (بيرولينونات pyrolinones، المعادلة 79.4) وتتشكل بحضور الحموض الأمينية الثانوية مركبات كربوكسيلية حلقية ثابتة نسبياً (المعادلة 80.4).

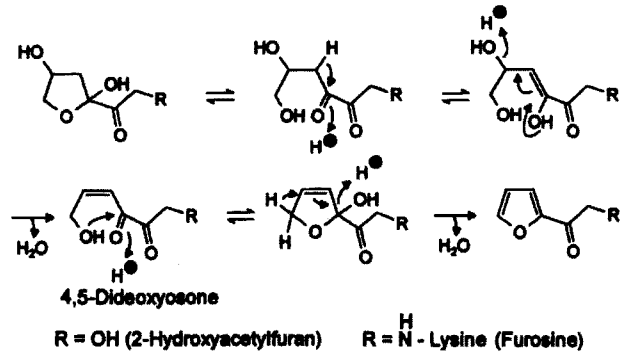
تم الكشف عن المركبات التالية في مزائج تفاعل تحوي البرولين وهيدروكسي البرولين والتي يجب أن يتم تشكيلها عن طريق 1-أوزون منقوص الأكسجين كذلك:



وصفت ريدكتونات البيروليدينو وثنائي بيروليدينو الهكسوزات بأنها مواد مرة الطعم تم الحصول عليها من مزيج برولين/سكاروز المسخن (190°C ، 30 دقيقة، نسبة المولية 1:3، ميلي مول/ل 0.03 و 0.8 C_{Sbi}).

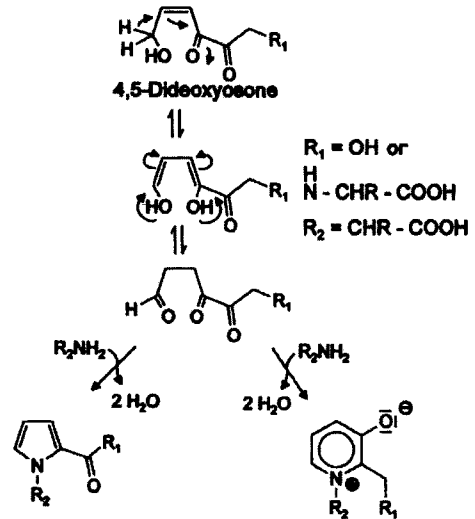
5.2.4.4.5 Secondary Products of 4-Deoxyosones

كما هو مبين في (المعادلة 38.4)، إن 2-هيدروكسي أستيل الفوران هو أحد منتجات تفاعل 4-أوزون منقوص الأكسجين. ومع ذلك يفضل تشكل هذا المركب أثناء تدرك الكربوهيدرات بغياب المركبات الأمينية. وإذا تشكل من المركب *Amadori* وفقاً (للصيغة 57.4)، يبقى الحمض الأميني في منتجات التفاعل منتجاً الفورسين (Furosine) (المعادلة 82.4). عند وجود تراكيز أعلى من الأمينات الأولية يُعاق تشكل 2-هيدروكسي أستيل الفوران (والفورسين أيضاً) وبشكل ملحوظ لصالح البيروول وبيريدينوم بيتاين pyridinium betaine (المعادلة 84.4). يعود سبب هذا إلى تشكل بنى ثلاثية الكيتو triketo من 5,4-ثنائي أوزون منقوص الأكسجين عن طريق الأينلة، التي تتفاعل مع الأمينات الأولية، والحموض الأمينية أو الأمونيا لإعطاء مشتقات البيروول والبيريدين (المعادلة 83.4).

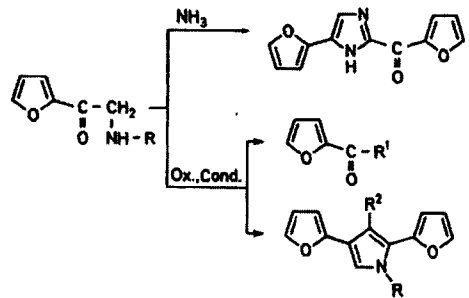


(82.4)

من السهل جداً تحول أمينو أستيل الفوران مع الأمونيا إلى 2-(2-فورويل)-5-(2-فورويل)-1-هيميدازول (2-(2-furoyl)-5-(2-furyl)-1-Himidazole)، والمعروف بـ FFI، والمعزول مسبقاً من الحلمهة الحمضية من مزيج تفاعل بروتين/غلوكون:



(83.4)

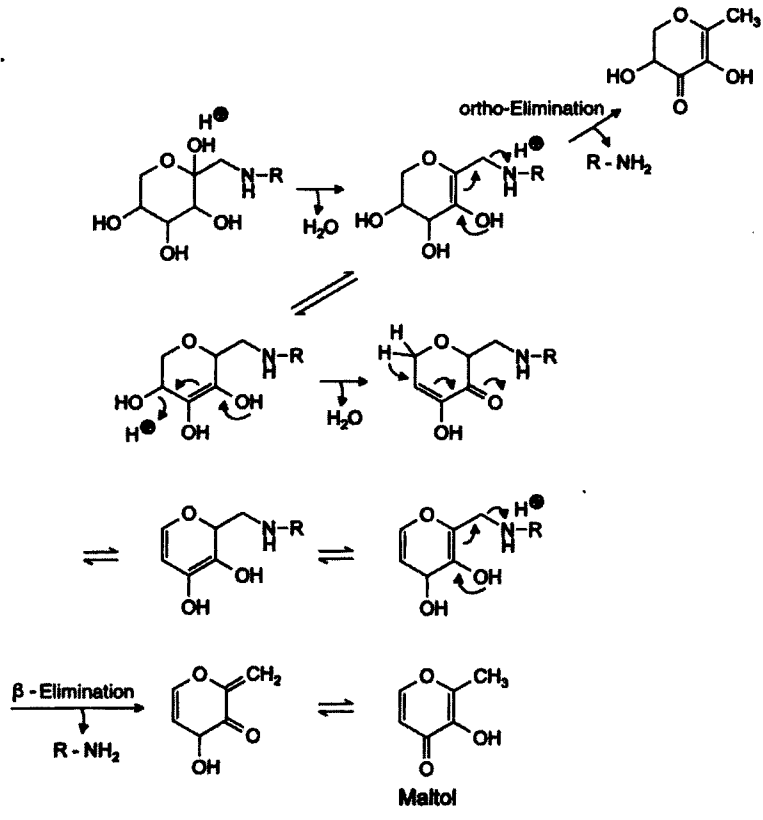


(84.4)

عزلت منتجات أكسدة وتكاثف مختلفة ($R^1 = \text{OH, CONHR}$; $R^2 = \text{OH, NHR}$) من محاليل معتدلة (محايدة) مسخنة. يمكن أن يفترض من البنسى الموضحة أن الروابط المتصالية (العرضية) للبروتين ممكنة إذا، على سبيل المثال، مثلت R_1 و R_2 مجموعة ε-أمينو لليزين (المعادلة 83.4).

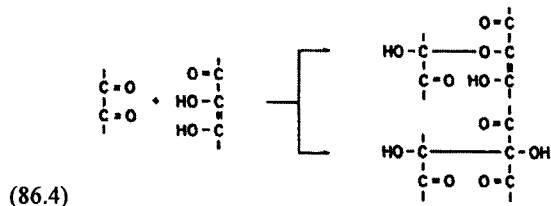
وبالتيجة، يجب أن يشار هنا أنه أغلب الدراسات الحديثة تفترض أيضاً حذف الماء المباشر من هيمي أستيتال الحلقي. هذا

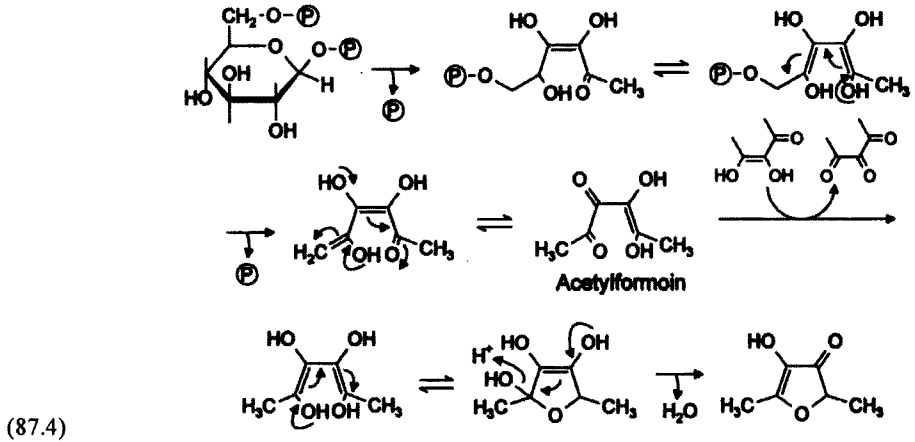
موضح في (المعادلة 85.4) للتشكيل المباشر للماتول من منتج Amadori.



6.4.4.2.4 تفاعلات أكسدة - إرجاع Redox Reactions

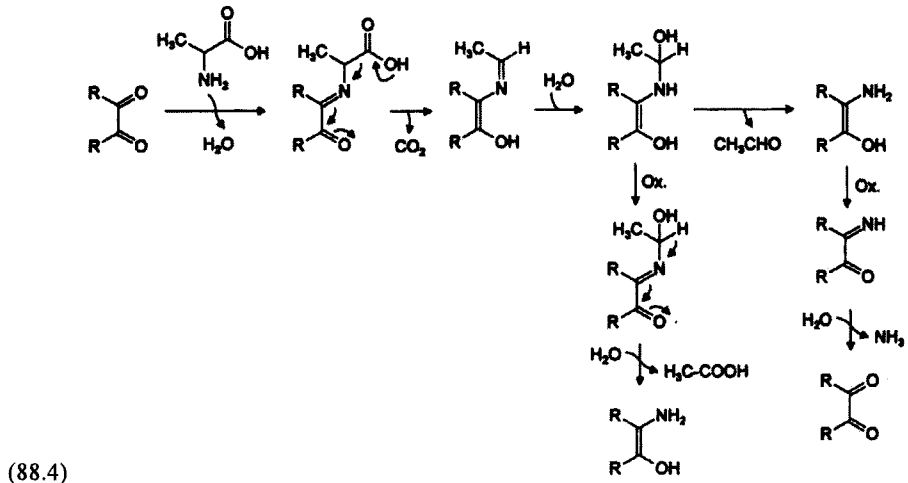
تشكل في سياق تفاعل *Maillard* أوزونات منقوصة الأكسجين وريدكتونات، مثل أستيل فورموين (راجع III في المعادلة 67.4). يمكن أن تتفاعل لإعطاء مركبات إنول *enol* ومركبات *triketo* عن طريق إضافة مع عدم تناسب (المعادلة 86.4). ويمكن أن تفسر تفاعلات الأكسدة - الإرجاع من هذا النوع تشكل منتجات غير ممكنة وفقاً للتفاعلات الموصوفة حتى الآن. في الواقع، قد تم مؤخراً اكتشاف أنه، على سبيل المثال، غلوكوز 6-فوسفات و فركتوز-6,1-ثنائي فوسفات والتي تنتج في خميرة الخباز وفي العضلات، تشكل 4-هيدروكسي-5,2-ثنائي ميثيل-3(2H)-الفورانون وبكميات كبيرة. وبما أن التشكل من الهيكسوزات (فوسفات الهيكسوز) لم يمكن تفسيره، يجب أن تحدث عملية إرجاع للمركب الوسيط أستيل فورموين (المعادلة 87.4). وكما هو مبين، يمكن أن يحدث هذا الإرجاع من خلال أستيل فورموين نفسه أو من خلال ريدكتونات أخرى، مثل حمض الأسكوربيك. يمكن أن تلعب أمثال تفاعلات أكسدة-إرجاع هذه دوراً هاماً في تشكيل مواد الرائحة 2-أستيل-1-بيرولين و2-أستيل رباعي هيدروبيريدين والتي أظهرت قابلية أكسدة طفيفة لـ α -امين أمينولات (α -enaminols) (قارن 6.1.3.5). وعلاوة على ذلك، تلعب مثل هذه العمليات أيضاً دوراً في تشكيل كربوكسي ميثيل ليزين (قارن 9.4.4.2.4).

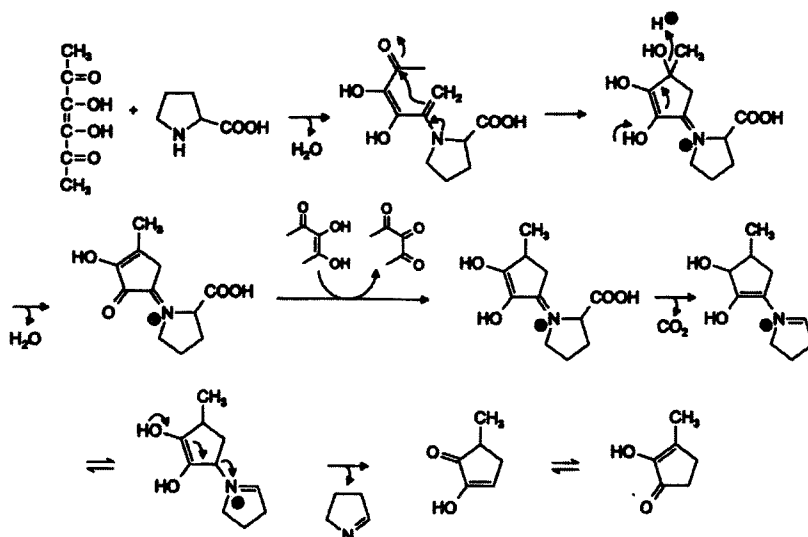




7.4.4.2.4 تفاعل ستريكر *Strecker Reaction*

تصنف التفاعلات بين مركبات α -ثنائي الكربونيل مثل أوزونات منقوصة الأوكسجين الحاصل عليها من تفاعل *Maillard*، والحموض الأمينية تحت مصطلح تفاعل *Strecker*. يؤدي هذا التفاعل إلى تشكيل ألدهيدات (ألدهيدات *Strecker*)، CO_2 ، و α -أمينوكيتونات عند نزع الكربوكسيل التأكسدي oxidative decarboxylation لـ α -الحموض الأمينية (المعادلة 88.4). يحدث هذا في الأغذية عند تراكيز أعلى من الحموض الأمينية الحرة وتحت شروط تفاعل أكثر صعوبة (عنفية)، مثلاً، عند درجات حرارة أعلى أو تحت الضغط.





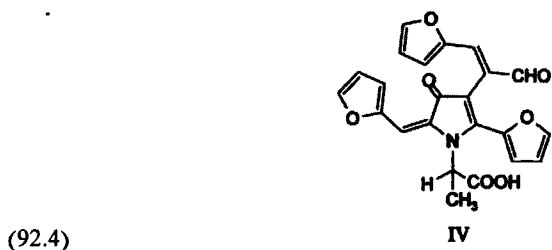
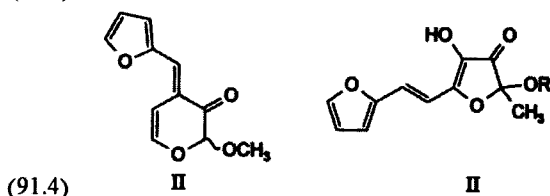
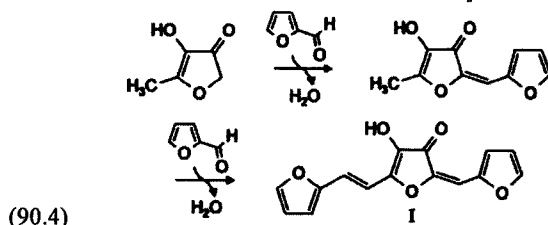
تمتلك الألدهيدات التي تملك ذرة-C واحدة أقل من الحموض الأمينية رائحة معتبرة كامنة اعتماداً على الحمض الأميني المتدرك. ألدهيدات Strecker التي تُعد هامة لرائحتها هي: ميثونال methonal، وفينيل أسيتالدهيد، و3,2-ميثيل بوتانال وميثيل بروبانال (قارن 1.1.3.5). ومن المركبات الأخرى التي تتشكل عبر تدرك Strecker وتؤثر في رائحة الطعام هي H_2S ، NH_3 ، 1-بيروولين (قارن 6.1.3.5) وسيستامين cysteamine (قارن 4.1.3.5). وقد تم العثور في الآونة الأخيرة، على حموض Strecker الموافقة وخصوصاً بوجود الأكسجين، التي يمكن أن تتشكل عن طريق أكسدة اين أمينول المتوسطة (المعادلة 88.4). يمكن أن تخضع كل مركبات α -ثنائي الكربونيل الحاصل عليها من تدرك الكربوهيدرات كذلك الريدوكتونات لتفاعلات Strecker. يعود ازدياد طيف المنتج وبصورة مميزة إلى تفاعلات أكسدة - إرجاع للمركبات المتوسطة الناتجة. وضح الطريق المعقد لتفاعل Strecker في (المعادلة 89.4) مع تشكل 2-هيدروكسي-3-ميثيل - حلقي بنت-3-اين أون. وبصرف النظر عن الطريق الموضح في (المعادلة 46.4)، فإن هذا التفاعل ذو أهمية أيضاً. عندما تتفاعل (أو تشارك) الحموض الأمينية ذات المجموعات الوظيفية على السلسلة الجانبية، تحدث تفاعلات أكثر تعقيداً (قارن 4.1.3.5 - 8.1.3.5).

8.4.4.2.4 Formation of colored compounds تشكّل المركبات الملونة

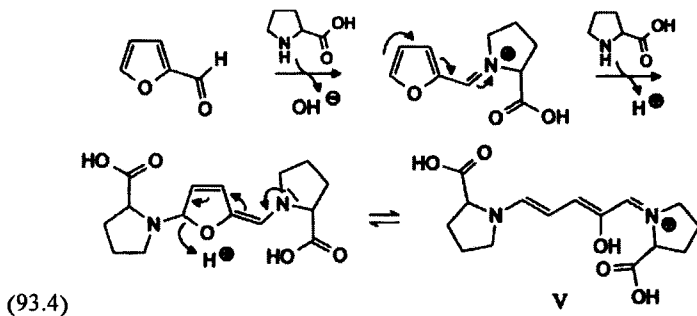
نتيجة للألوان البنية على الأغلب (قشرة الخبز، اللحم) المتشكلة بتسخين الكربوهيدرات المرجعة مع مركبات أمينية، يدعى تفاعل Maillard أيضاً بالاسمرار اللاإنزيمي. بينت دراسات الكيمياء الحيوية السريرية في الآونة الأخيرة أن منتجات الاسمرار هذه تبدي جزئياً خواص مضادة للطفريات وخواص مضادة للسرطان. ونتيجة للمسار المعقد للتفاعل، ومع ذلك، فإنه من النادر إمكان تحديد المركبات الملونة حتى الآن. حُدِدَ أحد المركبات الملونة الأولى في نموذج تفاعل كسيلوز/أمينات وفورفورال/نورفورانيول هو المركب I في (المعادلة 90.4). وما زال قيد المناقشة فيما إذا كان هذا المركب يتشكل عن طريق تفاعلات تكاثف مركبات CH-الحمضية للنورفورانيول مع مجموعة الألدهيد للفورفورال. تؤدي تفاعلات تكاثف مشابهة لـ 3-اوزون منقوص الأكسجين مع الفورفورال وأسيتيل فورميين مع الفورفورال إلى تشكل مركبات صفراء II و III (المعادلة 91.4).

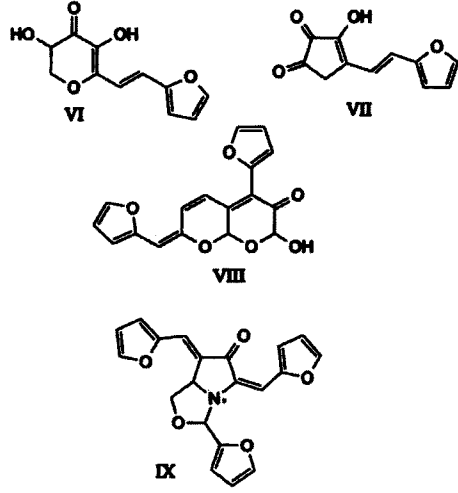
على كل، يمكن لكلا المركبين أن يستقرا فقط كأسيتال كامل، مثلاً، في المحاليل الكحولية. وعموماً، من المفترض اليوم أن ينتج عن تفاعلات التكاثف بين المركبات المتوسطة لتفاعل Maillard الأليفة للنواة/الأليفة للإلكترونات تشكّل مركبات

ملونة، والتي تدعى أيضاً ميلانويدينات *melanoidins*.



يمكن أن تتحد صبغة البيرولين حمراء اللون (IV في المعادلة 92.4) من تفاعل نموذجة للفورفورال الآلاني. تتشكل هذه الصبغة من 4 جزيئات فورفورال وجزيء من الآلاني. أظهرت تجارب التوسيم بـ ^{13}C أنه يتم إدراج جزيء مفتوح السلسلة للفورفورال إلى بنية البيرولينيون. يبين كذلك تفاعل البرولين/فورفورال أن عملية فتح الحلقة ينشأ عن طريق صبغة السيانيين ولها البنية الموضحة V، في (المعادلة 93.4). يمكن الحصول على مركبات ملونة أخرى من تكاثف 5,3-ثنائي هيدروكسي-2-ميثيل-6,5-ثنائي هيدروبيران-4-أون مع الفورفورال (VI، المعادلة 94.4) ومن 3-هيدروكسي-4-ميثيل-3-حلقي بنتن-2,1-ثنائي أون (ميثيلين الحمض المختزل methylene reductic acid) مع الفورفورال (VII، المعادلة 94.4). كما يُحصل على كلا الصباغين بتسخين المنتج Amadori من تفاعل البرولين مع الغلوكوز بوجود الفورفورال. تم تحديد المركب برتقالي اللون VIII والمركب الأحمر IX في جملة تفاعل تحوي كسيلوز/آلاني/فورفورال (المعادلة 94.4).



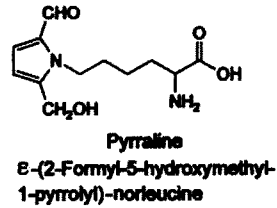
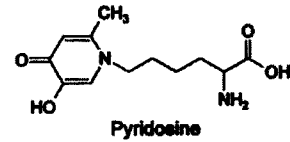
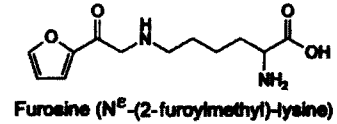
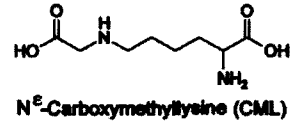
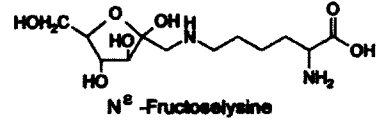


9.4.4.2.4 تعديلات البروتين Protein Modifications

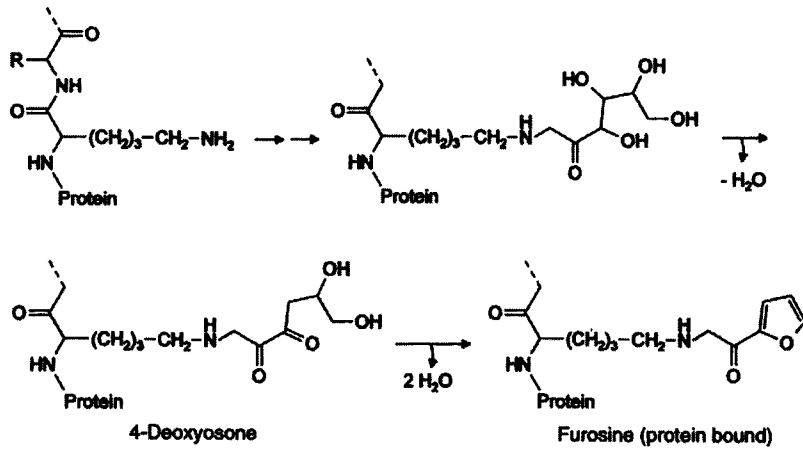
يمكن أن تخضع أطراف السلاسل البروتينية إلى تعديل تحول لاحق post-translational في أثناء المعالجات الحرارية. ويمكن أن يحدث التفاعل أثناء تشكل الروابط العرضية (المتصالبة) في البروتين. وهناك تفاعل معروف يحدث بصورة أساسية بغياب الكربوهيدرات، على سبيل المثال، تشكل الآلانين منقوص الهيدروجين من السيرين، أو السيستئين أو من فسفات السيرين بحذف H_2O ، H_2S أو الفسفات. يمكن أن يؤدي عندئذ الآلانين منقوص الهيدروجين إلى تشكل روابط متصالبة في البروتين مع الطرف (الجانبى) أليف للنواة لسلاسل الليزين أو السيستئين (قارن 11.4.4.1). وبوجود الكربوهيدرات أو منتجات تدرکہا، تخضع للتعديل أطراف سلاسل الليزين والآرجنين على نحو استثنائي، وهذا يترافق مع انخفاض في القيمة الغذائية للبروتينات. لخصت بنى تعديلات الليزين الهامة في (المعادلة 95.4). أهم المركبات المعروفة هي منتجات *Amadori* N^{ϵ} -فركتوزليزين والفوروسين *furosine*، التي يمكن أن تتشكل من المركب السابق من خلال 4-أوزون منقوص الأكسجين الوسطي (المعادلة 96.4). وللكشف عن مدى المعالجة الحرارية، مثلاً، في حالة منتجات الحليب المعالجة بالحرارة، يمكن أن يتحرر الفوروسين بالحملة الحمضية للبروتينات ويحدد كمياً بتحليل الحمض الأميني. في هذه العملية، تتدرك جميع المركبات الوسطية التي تؤدي إلى الفوروسين، ويتم تدمير جزء غير معروف للفوروسين الموجود أصلاً. لذلك، يجب أن تحدث عملية الحملة تحت شروط قياسية أو تتم بشكل مفضل باستخدام الإنزيمات. دونت الأمثلة التي تبين تراكيز الفوروسين في الأغذية في (الجدول 13.4).

الجدول 13.4: تراكيز الفوروسين في منتجات الحليب المسخنة

المنتج	الفوروسين (ملغ/كغ بروتين)
الحليب الخام	55-35
الحليب (المبستر)	75-48
الحليب (معالج بدرجة عالية جداً)	1800-500
الحليب المعقم	12,000-5000
مسحوق الحليب	12,000-1800
أغذية الأطفال (مسحوق)	18,900-9300
العصائبية (نوع من المعكرونة)	8500-400
منتجات الخبز	6000-200



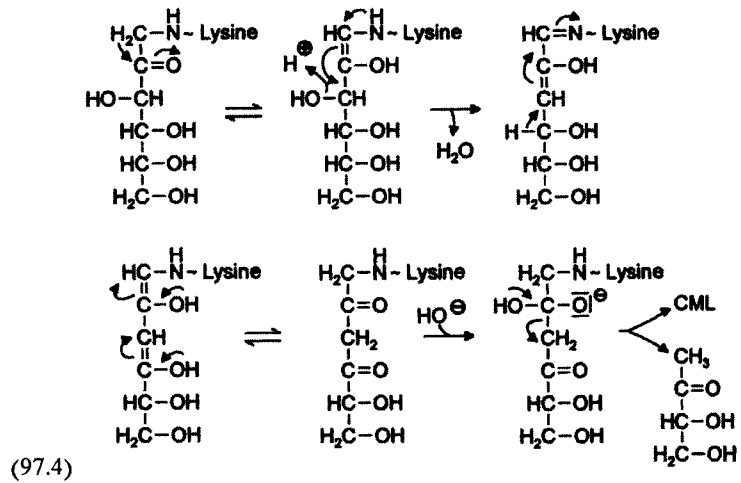
(95.4)



يتشكل البيريدوزين (المعادلة 95.4) أيضاً من تدرّك N^ε-فركتوزليزين، ولكن بكميات أقل من الفورسين (بنسبة تقريبية 3:1)، وافترض أن 1-أوزون منقوص الأكسجين هو الطليعة.

يتشكل أيضاً كربوكسي ميثيل الليزين من N^ε-فركتوزليزين ويستخدم أيضاً كمؤشر لدرجة المعالجة الحرارية للأغذية التي تحتوي البروتين. يمكن أن ينتج هذا المركب بطرق مختلفة بدءاً من N^ε-فركتوزليزين المؤكسد أو تفاعل الغليوكسال مع سلسلة الليزين الجانبية. يأخذ مسار التفاعل الموضح في (المعادلة 97.4) الآليات العامة لتدرّك الكربوهيدرات مع انشطار مركبات β-ثنائي الكربونيل بعين الاعتبار.

يتشكل أيضاً البيرالين (المعادلة 95.4) كتعديل (تحويل) للحمض الأميني ليزين في البروتينات. وإن شريك التفاعل هو، وفقاً (للسيغة 61.4)، 4,3-ثنائي أوزون منقوص الأكسجين والذي يحصل عليه من 4-أوزون منقوص الأكسجين. يوجد البيرالين pyralline بتراكيز عالية وخصوصاً في الأغذية التي قد تعرضت لمعالجة حرارية قوية، على سبيل المثال، البسكويت والحلويات (جدول 14.4). وأن تراكيزه في الحليب هي أقل وبوضوح من تركيز فوروسين (جدول 13.4). والروابط المتصالية في البروتينات ممكنة أيضاً عن طريق ثلالات البيروول لجزئيين من البيرالين. وقد تم بالفعل الكشف عن الديمرات (dimers، المثويات) الموافقة في تفاعلات نموذجية (قارن المعادلة 100.4). يمكن أن يُعدّل أيضاً الحمض الأميني الأرجنين عند مجموعة الغوانيدينو، مثلاً، بالتفاعل مع مركبات α -ثنائية الكربونيل من تدرك الكربوهيدرات. وكانت المركبات مُيزت بين المركبات الأخرى، تلك المتشكلة من تفاعل ميثيل غليوكسال (I، صيغة 98.4)، و3-أوزون منقوص الأكسجين (II، المعادلة 98.4)، وبتان ثنائي أون (III، المعادلة 98.4) والغليوكسال (IV، المعادلة 98.4). عُرض اصطناع GLARG في (المعادلة 99.4). ومن المثير للاهتمام أن يتفاعل الغليوكسال مع ذرة النتروجين 1 و2 لمجموعة الغوانيدينو (المعادلة 99.4)، في حين يقيم ميثيل غليوكسال جسراً N-2 و N-3.



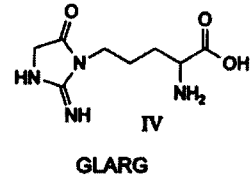
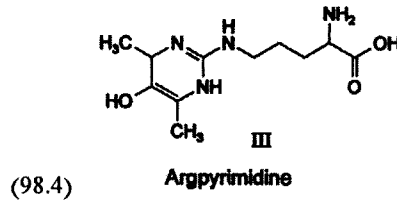
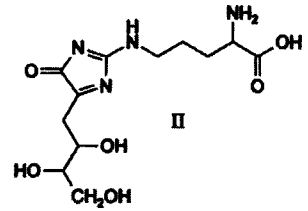
الجدول 14.4: تراكيز البيرالين في الأغذية

بيرالين (ملغ/كغ بروتين)	الغذاء
<5-2	حليب UHT (المعالج فوق التسخين)
80-60	حليب معقم
135-30	حليب مكثف
230-220	بسكويت مملح
3680-540	قشرة الخبز الأبيض
110-25	رقاقة الخبز الأبيض
1320-970	أعواد (قضبان) البسكويت أو البسكويت المش

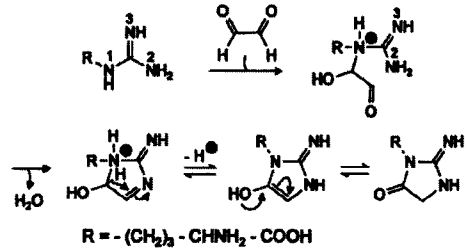
من بين المركبات التي قد تم تحديدها كيميائياً في أغذية مختلفة أورنيثيون إيميدازولينون Ornithion-imidazolinone (I)، في (المعادلة 4.98). تبين المعطيات في (الجدول 15.4) خصوصاً في منتجات المخبوزات القلوية أن حوالي 60-70% من الأرجنين الموجود في الطحين يتفاعل مع إيميدازولينون.

الجدول 15.4: تركيز أورثينون- إيميدازولينون (OIZ) في الأغذية

حساسة الأرجنين (%)	OIZ (ملغ/كغ بروتين)	الغذاء
30-20	13,000-9000	منتجات الخبز القلوية (المخبوزات)
70-60	28,000-25,000	قشرة قطعة بسكويت مملحة
25-20	9000-7000	حبات القهوة (المحمصة)
40-15	20,000-6000	أعواد (قضبان) البسكويت

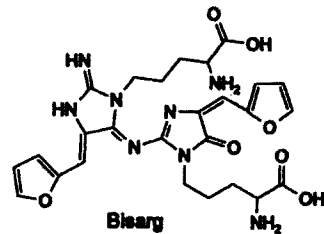
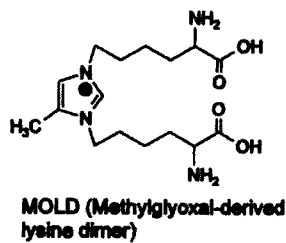
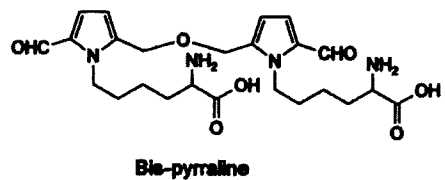
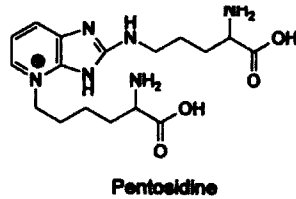


(98.4)

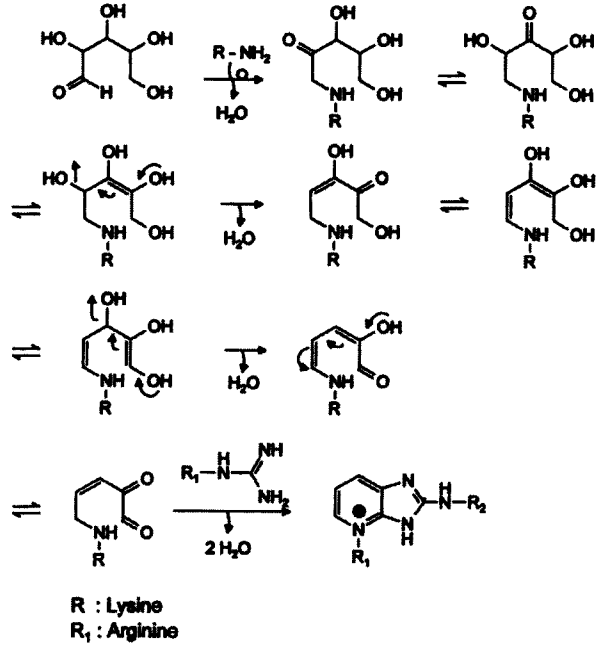


(99.4)

وبصرف النظر عن تعديل السلاسل الجانبية للحمض الأميني لطبقان البروتين المفردة، يمكن أن تحدث روابط متصالية لسلسلتي بروتين أيضاً. تظهر (تُعرض) بعض البنى في (المعادلة 100.4).



(100.4)



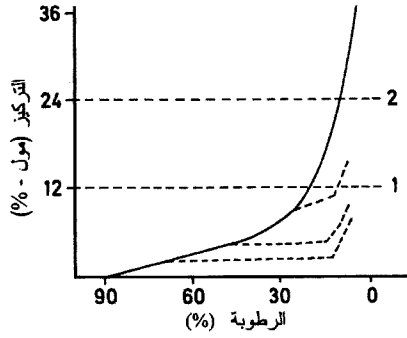
وُجد البنتوزيدين لأول مرة في البروتين (الفيزيولوجي). وهو يتألق بشدة ويتشكل من إقامة جسر بين ثمالة أرجنين مع ثمالة ليزين عبر البنتوز. وتكون تراكيز البنتوزيدين في الغذاء منخفضة نسبياً (جدول 16.4). يفترض أن تشكل البنتوزيدين يتم على النحو الموضح في (المعادلة 101.4). حيث يتبع تشكل المركب *Amadori* مع مجموعة ϵ -أمينو لليزين بعملية حذف ماء في الموقع C-2 و C-3 للبنتوز مع تشكل 5,4-ثنائي يولوز (diulose)، الذي يتكاثف مع مجموعة غوانيدينو من الأرجنين. إن المركب Bisarg (الأرجنين الثنائي أو المضاعف) المستعرف حديثاً (المعادلة 100.4) هو منتج تكاثف لجزئيين من كل من أرجنين، وغلبيوكسال والفورفورال. وبصرف النظر عن خصائص الروابط المتصالبة للبروتين، يجب أن يشار إلى اللون بنسي - برتقالي الشديد لـ الأرجنين الثنائي.

الجدول 16.4: تراكيز البنتوزيدين في الأغذية

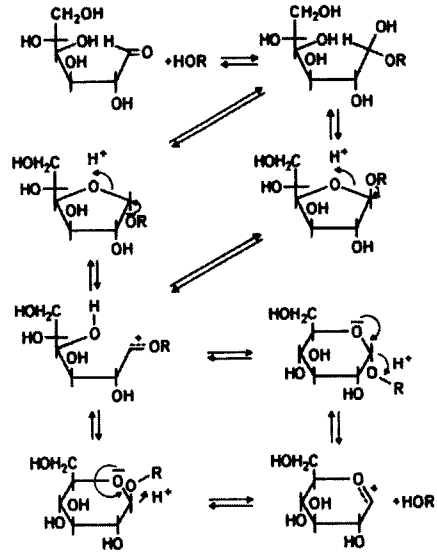
الأغذية	التركيز (ملغ/كغ بروتين)
حليب معقم	0.1-2.6
حليب مكثف	0.3-0.6
قشرة الخبز	0.4-2.6
السكويوت المملح	9.3-22.8
القهوة المحمصة	8.0-39.9

10.4.4.2.4 Inhibition of the Maillard Reaction

تشمل التدابير لتثبيط تفاعل *Maillard* في الحالات غير المرغوب فيها: خفض قيمة pH، والمحافظة على أدنى مستوى لدرجة الحرارة ممكن وتجنب محتويات الماء الحرجة (راجع 2.3.0) أثناء المعالجة والتخزين (أو أثناء التصنيع والتخزين)، وكذلك استعمال السكريات غير مرجعة، وإضافة السلفيت. يُوضح (الشكل 10.4) بمثال تحفيف الجزر فوائد إنحاز عملية ثنائية المرحلة للحد من تفاعل *Maillard*.



الشكل 10.4: تزايد المركبات Amadori في مرحلتين تحفيز الجزر بالهواء كتابع لحتوى رطوبة الجزر — 10, 20, 30 دقيقة عند الدرجة 110م°؛ - - - عند الدرجة 60م°؛ التقدير الحسي (1 عتبة الكشف) (2 حد الجودة (بحسب Eichner and Wolf, in Waller and Feather 1983).



5.4.2.4 تفاعلات مع المركبات الهيدروكسيلية (O-غلوكوزيدات)

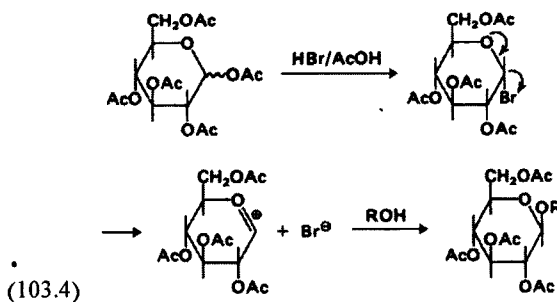
Reactions with Hydroxy Compounds (O-Glycosides)

عندما تستبدل مجموعة اللاكتول في أحاديات السكريات المسخنة في الكحول وبوجود حفاز حمضي بمجموعة ألكوكسي أو أريل أو أكسي، تعرف بالجزء اللاسكري (اصطناع Fischer) لإنتاج ألكيل أو أريل- غلوكوزيدات. وافترض أن التفاعل الأولي يشمل الشكل المفتوح. ومع أغلبية السكريات، حيث تتشكل الفورانوزيدات في المرحلة الأولى من التفاعل، ومن ثم تتوازن الفورانوزيدات مع البيرانوزيدات. ويحدث الانتقال من الفورانوزيد إلى البيرانوزيد على الأرجح من خلال أيون كربوكسونيوم المفتوح، في حين تحدث مصاوغ البيرانوزيد من خلال أيون كربوكسونيوم الحلقي (قارن المعادلة 102.4). كما يمكن الحصول على الفورانوزيدات من خلال إيقاف التفاعل في الوقت المناسب. تعتمد حالة التوازن في الكحول، كما في الماء، على عوامل هيئية. يزيد كل من الكحول كحليل وجزءه R-الفعل التصاوعي وبالتالي يصبح α -بيرانوزيد الشكل الأكثر تفضيلاً مما كان عليه α -بيرانوز في المحاليل المائية الخالية من السكر (الجدول 7.4). يوجد في الحملة D-غلوكوز/ميتانول وبوجود 1% HCl، نسبة 66% من ميثيل غلوكوزيد على شكل α -بيرانوزيد و32.5% على شكل β -بيرانوزيد و فقط 0.6% و0.9% على شكل α - و β -فورانوزيد. في ظل نفس الشروط، يكون D-مانوز وD-غالاکتوز على شكل α -بيرانوزيد بنسبة

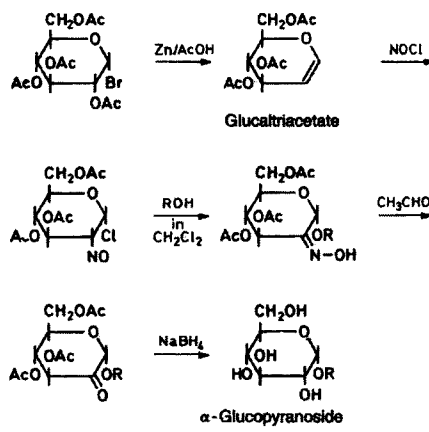
94% و 58% على التوالي.

يُحصل على أعلى نوعية فراغية ممكنة Stereospecific للجليكوزيدات بعملية بَرُوْمَة (إضافة البروم) C-1 للسكريات المؤسّلة.

يتشكل في تفاعل السكر فوق المؤسّلت (Peracetylated) مع HBr، نظراً لتأثيره التصاغي القوي، α -هالوجينيد يتشكل على وجه الحصر تقريباً (قارن المعادلة 103.4). ثم يتفاعل هذا (α -هالوجينيد)، ربما من خلال شكله كاتيونه الغليكوزيلي. وبسبب التأثير الفراغي للمجموعة المؤسّلة على C-2، يتم الحصول على 1,2-مفروق-غلو كوزيد بشكل تفضيلي، على سبيل المثال، ينتج β -غلو كوزيد في حالة D-غلو كوز.

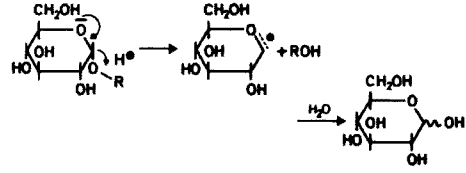


تستخدم أيضاً مركبات أستيل غلو كوزيل المهلجنة Acetylglycosyl halogen لاصطناع انتقائي فراغي عالٍ لـ α -جليكوزيدات. حيث يتم نزع الهالوجين أولاً من المركب فيتحول إلى غليكال. ومن ثم يتبع بإضافة كلور التروزيل، مما يؤدي إلى تشكل 2-منقوص الأكسجين-2-تروزوكلورغليكوزيل. يتم حذف HCl من الأخير بوجود الكحول ويعطي 2-منقوص الأكسجين-2-أوكسيمينو- α -جليكوزيد. يعطي التفاعل مع الإيثانال مركب 2-أوكسو والذي يرجع بعدئذ إلى α -جليكوزيد:



تتوزع O-جليكوزيدات في الطبيعة على نطاق واسع، وتعد من مقومات العديد من الأغذية مثل الشحوم السكرية/غليكوليبيدات/ والبروتينات السكرية وجليكوزيدات الفلافونويد أو الصابونينات. تتحلل O-جليكوزيدات بسهولة بالحموض، وتتحقق الحلمهة بالقلويات فقط تحت شروط قاسية في نفس الوقت الذي تتحلل فيه أحاديات السكريات.

تبدأ الحلمهة الحمضية ببرتنة (protonation) الغليكوزيد. ومن ثم تتبع بعملية حذف الكحول بإضافة الماء:



(105.4)

الجدول 17.4: السرعة النسبية لحلمهة الغليكوزيدات (a: 2 مول/ل HCl، 60°م، b: 0.5 مول/ل HCl، 75°م)

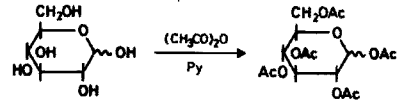
المركب	شروط الحلمهة	K _{rel}
Methyl- α -D-glucopyranoside	a	1.0
Methyl- β -D-glucopyranoside	a	1.8
Phenyl- α -D-glucopyranoside	a	53.7
Phenyl- β -D-glucopyranoside	a	13.2
Methyl- α -D-glucopyranoside	b	1.0
Methyl- β -D-glucopyranoside	b	1.9
Methyl- α -D-mannopyranoside	b	2.4
Methyl- β -D-mannopyranoside	b	5.7
Methyl- α -D-galactopyranoside	b	5.2
Methyl- β -D-galactopyranoside	b	9.2

تعتمد سرعة عملية الحلمهة على الجزء اللاسكري وعلى أحادي السكريات نفسه. والشكل الأكثر تفضيلاً لألكيل الغليكوزيد، α -بيرانونوزيد، عادة هو المصاوغ الأكثر مقاومة للحلمهة. يعد هذا صحيحاً أيضاً بالنسبة لأريل غليكوزيدات، على كل حال، وبسبب التأثيرات الفراغية، يُصطنع مصاوغ β -بيرانونوزيد بشكل تفضيلي وبالتالي تكون مقاومة β -المصاوغ أفضل لعملية الحلمهة.

يُغزى تأثير الجزء السكري على سرعة عملية الحلمهة إلى الثباتية الهيئية. تتحلل الغليكوزيدات ذات الثباتية الهيئية العالية ببطء أكثر (قارن المعطيات المجموعة في الجدول 17.4).

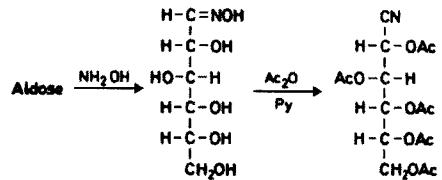
6.4.2.4 الاسترات Esters

تنجز عملية أسترة أحاديات السكريات بتفاعل السكر مع هاليد الأسيل أو مع بلا ماء الحمض. تحدث عملية الأستلة، على سبيل المثال مع بلا ماء حمض الخل، في محلول البيريدين:



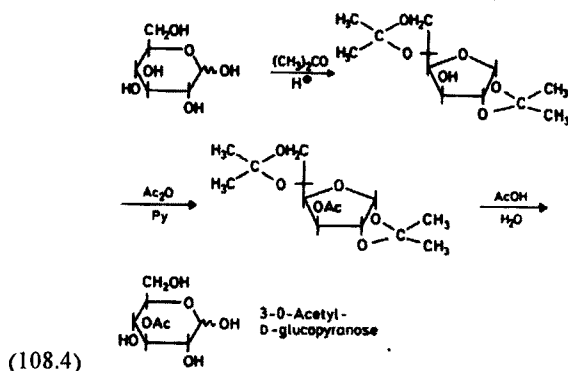
(106.4)

تلعب مجموعة الأسيل دور الحماية في بعض تفاعلات الاصطناع. وتعد أسيتات نتريل حمض الغلوكونيك (أسيتات الدونتريل) مشتقات مناسبة تحليلياً لفصل وتحديد السكريات بالكروماتوغرافيا الغازية. ميزة هذه المركبات هي أنها تبسط المخطط الكروماتوغرافي (الكروماتوغرام) حيث لا توجد لها قمم تصاوغية:

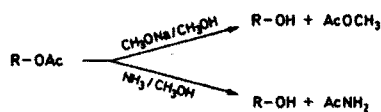


(107.4)

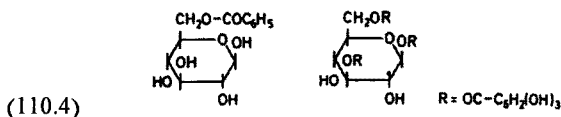
ويمكن حدوث أسترة انتقائية لمجموعة HO- معينة أيضاً. على سبيل المثال، يمكن أن يؤسثل الغلوكوز بصورة انتقائية في الموقع 3 بمفاعلة 1,2,5,6-di-O-isopropylidene- α -glucofuranose مع بلا ماء حمض الخل، ويتبع بعملية حلمهة diketal الكيتال الثنائي:



يمكن أن تتحلله مجموعات الأسيل بالأسترة الداخلية (interesterification) أو بتفاعل الحلمهة بالأمونيا:



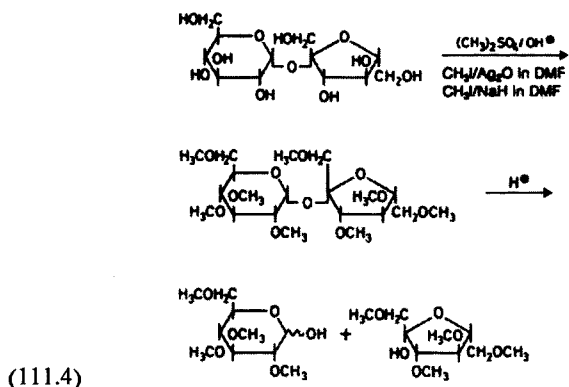
توجد استرات السكر في الطبيعة على نطاق واسع أيضاً. تعد استرات حمض الفسفور منتجات متوسطة هامة في الاستقلاب، في حين استرات حمض السلفوريك/الكبريتيك هي مكونات لبعض عديدات السكريات. ومن أمثلة استرات الحموض العضوية الفاكسينين Vacciniin (6-بنزويل-D-غلوكوز) في العنبة ومركب من نوع التانين، كوريلاجين Corilagin (1,3,6-ثلاثي غالويل-D-غلوكوز):



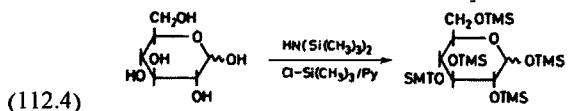
تنتج استرات السكريات واسترات السكريات الكحولية مع الحموض الدسمة طويلة السلسلة (لوريك، بالمثيك، الستياريك والأولييك) صناعياً وهي (ذات أهمية كبيرة) هامة جداً كعوامل فعالة سطحياً (تقلل التوتر السطحي). وتشمل هذه استرات الحموض الدسمة للسوربيتان (قارن 3.3.15.8) واسترات الحموض الدسمة للسكاروز (قارن 2.3.15.8)، والتي تملك استخدامات متنوعة في حالة تصنيع الغذاء.

7.4.2.4 الأثيرات Ethers

إن مُمَيَّلة مجموعات HO- للسكر ممكنة باستخدام ثنائي ميثيل حمض الكبريت أو يود الميثيل كعامل مُمَيَّلة. تعد اثيرات الميثيل هامة في تحليل بنية السكر حيث توفر معلومات عن حجم الحلقة ومواقع الارتباط. يعطي فوق ميثيل السكاروز Permethyated saccharose، على سبيل المثال، بعد الحلمهة الحمضية 6,4,3,2-رباعي-O-ميثيل-D-غلوكوز و1,6,4,3-رباعي-O-ميثيل-D-فركتوز. يوحي هذا وجود ارتباط-1,2' بين السكرين وأن بنى البيرانوز والفورانوز لكل من الغلوكوز والفركتوز، هي على التوالي:



إن اثيرات ثلاثي ميثيل السيليل (اثيرات TMS) هي غير ثابتة تجاه الحلمهة والحلكلة alcoholysis، ولكنها تملك ثباتية حرارية ملحوظة وبالتالي هي مناسبة للتحليل الكروماتوغرافي الغازي للسكر. تعطي معالجة السكر بسداسي ميثيل ثنائي سيلانز وثلاثي ميثيل كلور السيلان، في البيريدين كمذيب، مشتق السكر فيه جميع مجموعات HO- مُسيللة Silylated:



8.4.2.4 انشطار الغليكولات Cleavage of Glycols

يعد الانشطار المؤكسد لمجموعات الهيدروكسيل المتجاورة أو مجموعات هيدروكسي-أمينو السكر بوساطة رباعي أسيتات الرصاص أو فوق يودات الرصاص هاماً للتوضيح البنيوي. يستهلك الفركتوز، في الشكل الخماسي الفورانوزي، 3 مول من فوق يودات (يتطلب انشطار كل مجموعة α -جليكول 1 مول من المؤكسد) في حين، في شكل حلقة البيرانوز، يستهلك 4 مول من فوق يودات.

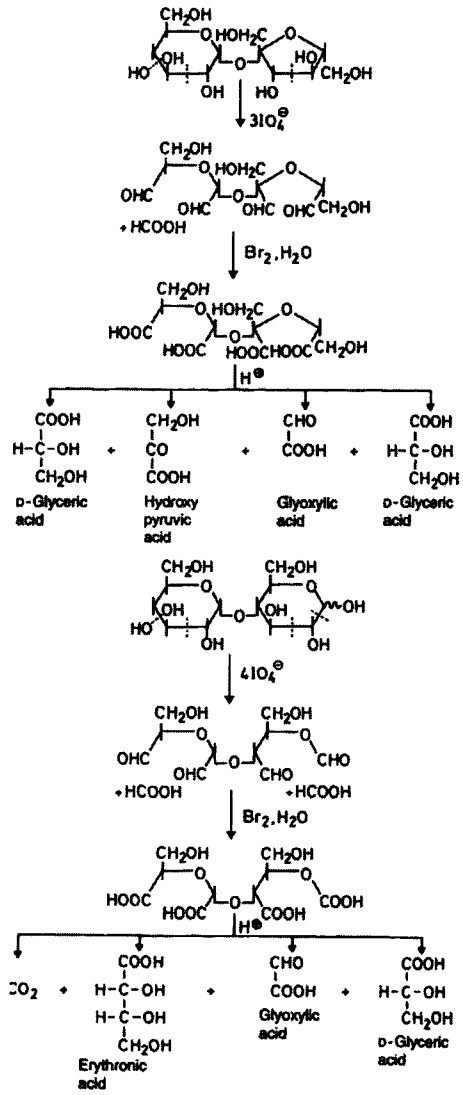
يستهلك السكاروز 3 مول (قارن المعادلة 113.4) والمالتوز 4 مول من فوق يودات. وتُستمدُ النتيجة النهائية لمواقع ارتباط السكر وبنية الحلقة من استهلاك فوق يودات، ومن كمية حمض النمل الناتجة، (في حالة السكاروز، 1 مول؛ المالتوز، 2 مول) ومن شدة الكربونيل الأخرى والتي تأكسدت إضافة بالبروم لتثبيت الحموض الكربوكسيلية الثابتة ومن ثم تحريرها بالحلمهة. ويجب أن يعد تفاعل انشطار الغليكول، طريقة اختيارية أو مكتملة لتفاعل فوق المثيلة المطبق في الشرح البنيوي للكربوهيدرات.

3.4 قليلات السكريات Oligosaccharides

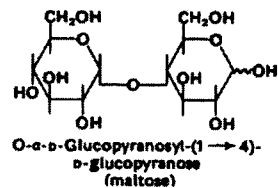
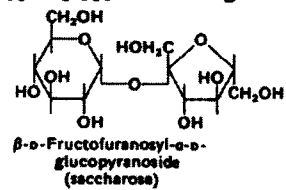
1.3.4 البنية والتسمية Structure and Nomenclature

تشكّل أحاديّات السكريات الغليكوزيدات (قارن 5.4.2.4) عندما يحدث هذا بين مجموعة لاكتول لأحادي سكاريد مع أي مجموعة HO- لأحادي سكاريد ثان، ينتج ثنائي السكاريد.

يطلق على المركبات التي تحوي حتى 10 ثملات من أحادي السكريات اسم قليلات السكريات. عندما تقوم الرابطة الغليكوزيدية فقط بين مجموعات اللاكتول لأحادي السكريات، يتشكل بالتالي ثنائي السكريات غير المرجع، وعندما يكون الربط بين مجموعة لاكتول واحدة مع مجموعة HO- كحولية واحدة، ينتج ثنائي السكريات المرجع. يرمز إلى الأول بـ غليكوزيل غليكوزيد واللاحق بغليكوزيل غليكوز، مع معلومات إضافية لتوجه الرابطة ومواقعها. الأمثلة هي السكاروز والمالتوز:

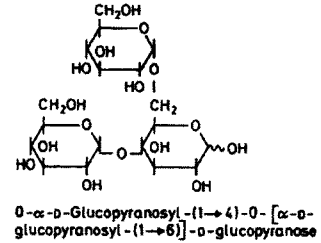


تستخدم طريقة مختصرة للتسمية بدلالة ثلاثة أحرف أو رمز أحادي السكر واللاحقة *f* أو *p* للفورانوز أو البيرانوز. على سبيل المثال، يمكن كتابة السكرانوز والمالتوز على النحو $O-\alpha-D-Glcp(1\rightarrow4)D-Glcp$ و $O-\beta-D-Fruf(2\rightarrow1)\alpha-D-Glc$ على التوالي.



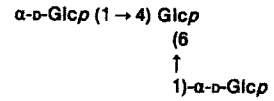
(114.4)

ويحدث التفرع أيضاً في قليات السكريد. ينتج ذلك عندما يرتبط أحادي سكاريد واحد إلى ثمالتسي غليكوذيل. يتم إدراج اسم ثمالة الغليكوذيل الثانية بين قوسين مربعين []. يُعطى ثلاثي السكاريد الذي يمثل الحجر الأساس لسلاسل عديدات السكاريد المتفرعة الأميلوبكتين والغليكوجين كمثال:



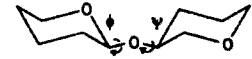
(115.4)

المعادلة المختصرة لثلاثي السكاريد هذا هي كالتالي:



(116.4)

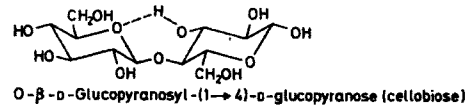
يمكن أن توصف هيئات قليات وعديدات السكاريد مثل الببتيدات بإعطاء الزوايا ψ و ϕ :



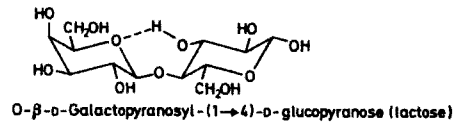
(117.4)

تعطي عملية حساب الطاقة الهيئية Conformational energy لجميع الهيئات مع الأزواج ψ و ϕ المسموح بها توّمن مبيانياً لـ ψ و ϕ مع الخطوط الموافقة لطاقت الهيئات - ايزو Iso-Conformational energies. تتوافق الطاقة المنخفضة للهيئات المحسوبة بهذه الطريقة مع المعطيات التي تم الحصول عليها تجريبياً (انعراج الأشعة-X/السينية/، NMR، ORD) لقليات وعديدات السكاريد.

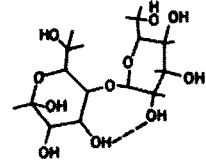
تحقق الروابط H- دوراً هاماً في ثبات الهيئية، إن هيئات السيلوبوز واللاكتوز مستقرة بشكل جيد بالروابط H- المتشكلة بين مجموعة HO- لـ C-3 في ثمالة الغلوكوز وحلقة الأكسجين لثمالة الغليكوذيل. تبدو الهيئات في المحاليل المائية مشاهمة لتلك في الحالة البلورية:



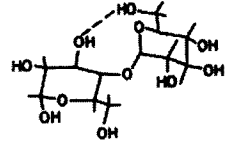
(118.4)



في المائوز البلوري وفي المحاليل اللامائية لهذا السكر، تتكون رابطة هيدروجينية بين مجموعات HO- على C-2 للغلوكوزيل وعلى C-3 ثمالات الغلوكوز (المعادلة 119.4). على كل حال، في المحلول المائي، تثبت الهيئية الموجودة جزئياً بروابط H- بين مجموعة CH₂OH لثمالة الغلوكوزيل ومجموعة HO- لـ C-3 على ثمالة الغلوكوز (المعادلة 120.4). تتوافق كلتا الهيئتين مع الطاقين الدنيا لبياني ψ و ϕ .

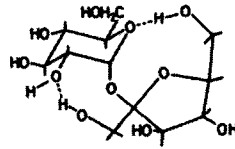


(119.4)



(120.4)

يمكن وجود رابطتي H- في السكاروز، الأولى بين مجموعات HO- على C-1 للفركتوز وC-2 لثلاثات الغلوكوز، والثانية بين مجموعة HO- على C-6 لثلاثة الفركتوز مع حلقة الأوكسجين لثلاثة الغلوكوز:



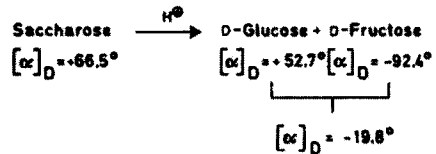
(121.4)

 β -D-Fructofuranosyl - α -D-glucopyranoside (saccharose)

2.3.4 الخصائص والتفاعلات Properties and Reactions

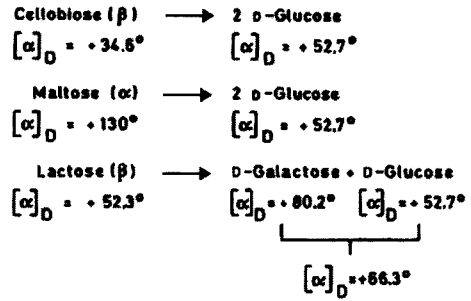
جمعت قليلات السكريد ذات الأهمية في الغذاء (جنباً إلى جنب) مع معلومات عن وجودها في (الجدول 18.4). غطيت الخواص الفيزيائية والحسية مع أحاديات السكر، كما تم تغطية خواص التفاعلات، ومع ذلك يجب أن يشار إلى الاختلاف بين قليلات السكريد المرجعة وغير المرجعة حيث لا تملك الأخيرة مجموعة لاكتول حرة ولذلك تفتقر إلى الخصائص المرجعة، والتدوير المتبدل وقابلية التفاعل مع الكحولات والأمينات.

تحلّمه قليلات السكريد، كما الغليكوزيدات، بسهولة بالحموض، في حين تكون ثابتة نسبياً اتجاه القلويات. يشار إلى حلمة السكر بالانقلاب inversion ويدعى مزيج المنتجات المتساوية المولية من الغلوكوز والفركتوز بالسكر المنقلب. يعتمد المصطلح على تغير الدوران النوعي أثناء الحلمة. يكون الدوران في السكاروز إيجابياً، في حين يكون سلبياً في الخلاصة، حيث أن دوران D-غلوكوز إلى اليمين (لذا اسمه دكستروز Dextrose) وتم تجاوز هذه القيمة بقيمة الفركتوز يساري الدوران (ليفولوز Levulose)



(122.4)

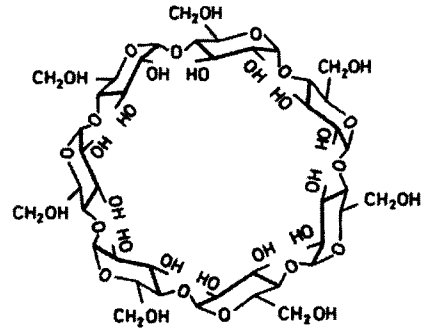
ويمكن استخلاص بعض الاستنتاجات من التدوير المتبدل، الذي يتبع حلمة ثنائيات السكريد المرجعة، عن التهاؤ على ذرة C-التصاوغية. حيث يملك α -المصاوغ الكربونيلي دوراناً نوعياً أعلى في السلاسل-D من β -المصاوغ الكربونيلي، ويزيد انشطار β -غليكوزيدات الدوران النوعي في حين ينقصه انشطار α -غليكوزيدات:



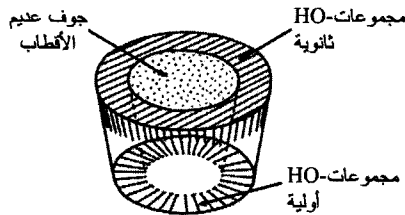
(123.4)

يمكن أن يكون الانشطار الإنزيمي للرابطة الغليكوزيدية معيناً بالتهايؤ على C-1 التصاوغية وأيضاً بكامل جزء الغليكوزيل، في حين يمكن أن تتغير لثمالة الغليكوزيل ضمن الحدود. لُخصت الطرق المستخدمة لتوضيح مواقع الارتباط في قليل السكريات (المثيلة، الانشطار المؤكسد للغليكول) في إطار أحاديات السكريات.

حُضرت الدكستريينات الحلقية المبينة في (الجدول 18.4) بفعل مالتودكسترين الحلقية غلوكانوترانسفيراز (E.C. 19.1.4.2) الذي تم الحصول عليه من العصيات المعطنة *Bacillus macerans* عصيات ماسيرانز، على دكستريينات المالتوز. تصنع دكستريينات المالتوز بدورها من تدرك النشا بـ α -أميلاز. يقسم هذا الغلوكانوترانسفيراز الرابطة-1,4- α ، محولة مجموعات الغلوكوزيل إلى النهايات غير المرجعة لدكستريينات المالتوز ومُشكلة الغلوكوزيدات الحلقية مع 6-12 وحدة من غلوكوبيرانوز. يتألف المنتج الرئيسي، β -دكسترين الحلقية، من سبع وحدات غلوكوز وهو مركب غير مسترطب /غير ماص للرطوبة/، قليل الحلابة:



(124.4)



الشكل 11.4: تمثيل تخطيطي /توضيحي/ للأسطوانة الجوفاء المتشكلة بـ β -حلقية دكسترين

إن جزيء β -حلقية الدكسترين هو أسطوانة (الشكل 11.4) لديها هيدروكسيل أولي (C6) تتوضع على جانب واحد وهيدروكسيل ثانوي (C-2, C-3) تتوضع على الجانب الآخر. والسطوح المصنوعة من حلقات البيرانوز هي كارهة للماء. في الواقع، من السهل جداً إزاحة ماء التميّة من الجوف الكاره للماء هذا بمركبات عديدة الأقطاب مناسبة فراغياً، والتي تكون مقنّعة في هذه الطريقة. لهذا يكون β -حلقية الدكسترين عاملاً مناسباً في التصنيع الغذائي لتثبيت الفيتامينات الأليفة للشحم /المنحلة بالدهن/ ومواد الرائحة ومن أجل تعديل طعم المواد المرة.

الجدول 18.4: بنية ووجود قليلات السكرية

الاسم	البنية	الوجود
ثنائيات السكرية		
السيلوبوز	O-β-D-Glcp-(1→4)-D-Glcp	الحجر الأساس للسلولوز
الجليتوبوز	O-β-D-Glcp-(1→6)-D-Glcp	جليكوزيدات (أميغداين)
ايزومالتوز	O-α-D-Glcp-(1→6)-D-Glcp	يوجد في السائل الأم أثناء تحضير الغلوكوز من النشا
اللاكٹوز	O-β-D-Galp-(1→4)-D-Glcp	الحليب
لاكتيولوز	O-β-D-Galp-(1→4)-D-Frup	منتج انقلاب اللاكتوز
المالتوز	O-α-D-Glcp-(1→4)-D-Glcp	حجر أساس النشا، الشمندر السكري، العسل
مالتولوز	O-α-D-Glcp-(1→4)-D-Fruf	منتج انقلاب المالتوز، العسل، البيرة
مليبيوز	O-α-D-Galp-(1→6)-D-Glcp	حبوب الكاكاو
نيوهيسيردوز	O-α-L-Rhap-(1→2)-D-Glcp	جليكوزيدات (نارنجين، نيوهيسيردين)
نيوترهالوز	O-α-D-Glcp-(1→1)-β-D-Glcp	Koji خلاصة كوجي
نيحروز	O-α-D-Glcp-(1→3)-D-Glcp	العسل، البيرة
بالاتينوز	O-α-D-Glcp-(1→6)-D-Fruf	منتج ميكروبي للسكراروز
روتينوز	O-α-L-Rhap-(1→6)-D-Glcp	جليكوزيدات (هيسيردين)
سكاروز	O-β-D-Fruf-(2→1)-α-D-Glcp	الشمندر السكري، قصب السكر، واسع الانتشار في النباتات
سوفوروز	O-β-D-Glcp-(1→2)-D-Glcp	البقول
ترهالوز	O-α-D-Glcp-(1→1)-α-D-Glcp	الشقران (الدبوسية القرقرية)، الفطور الصغيرة
ثلاثيات السكرية		
فوكوزيدولاكتوز	O-α-D-Fucp-(1→2)-O-β-α-Galp-(1→4)-D-Galp	حليب الانسان
جيتيتانوز	O-β-D-Glcp-(1→6)-O-α-D-Glcp-(1→2)-β-D-Fruf	جذمور الجنطيانا
ايزوكيستوز (1-كيستوز)	O-α-D-Glcp-(1→2)-O-β-D-Fruf-(1→2)-β-D-Fruf	منتج فعل سكاراز على السكراروز كركيزة
كيستوز (6-كيستوز)	O-α-D-Glcp-(1→2)-O-β-D-Fruf-(6→2)-β-D-Fruf	السكراروز المعالج (المعرض) بفعالية خميرة السكراز، العسل
مالتوتريوز	O-α-D-Glcp-(1→4)-O-α-D-Glcp-(1→4)-D-Glcp	منتج تدرک النشا، شراب النشا
مانينوتريوز	O-α-D-Galp-(1→6)-O-α-D-Galp-(1→6)-D-Glcp	المنّ
ميليتوز	O-α-D-Glcp-(1→3)-O-β-D-Fruf-(2→1)-α-D-Glcp	المنّ، الرحيق
نيوكيستوز	O-β-D-Fruf-(2→6)-O-α-D-Glcp-(1→2)-β-D-Fruf	منتج فعل سكاراز على السكراروز كركيزة
بانوز	O-α-D-Glcp-(1→6)-O-α-D-Glcp-(1→4)-D-Glcp	منتج تدرک أميلوبكتين، العسل
رافينوز	O-α-D-Galp-(1→6)-O-α-D-Glcp-(1→2)-β-D-Fruf	الشمندر السكري، قصب السكر، واسع الانتشار في النباتات
أومبيليفروز	O-α-D-Galp-(1→2)-O-α-D-Glcp-(1→2)-β-D-Fruf	جذور الخيميات
رباعيات السكرية		
مالتوتراوز	O-α-D-Glcp-(1→4)-O-α-D-Glcp-(1→4)- O-α-D-Glcp-(1→4)-D-Glcp	شراب النشا
ستاكيوز	O-α-D-Galp-(1→6)-O-α-D-Galp-(1→6)- O-α-D-Glcp-(1→2)-β-D-Fruf	واسع الانتشار في النباتات (الخرشوف وفول الصويا)
قليلات السكرية الأعلى		
مالتوبنتاوز	[O-α-D-Glcp-(1→4)] ₄ -D-Glcp	شراب النشا
	α-Schardinger-Dextrin, Cyclohexaglucan (α, 1→4)	
	β-Schardinger-Dextrin, Cyclohexaglucan (α, 1→4)	نمو العصيات العطنة على شراب النشا
	γ-Schardinger-Dextrin, Cyclohexaglucan (α, 1→4)	

4.4 عديدات السكريات Polysaccharides

1.4.4 التصنيف، البنية Classification, Structure

تتألف عديدات السكريات، مثل قليات السكريات، من أحادي السكريات المرتبطة ببعضها بروابط غليكوزيدية. تعطي حلمتها الحمضية أحادي السكريات. تعد الحلمة الجزئية الكيميائية والإنزيمية بالإضافة إلى الحلمة الكلية ذات أهمية للتوضيح (للشرح) البنوي. تعطي الحلمة الإنزيمية قليل السكريات، التي يؤدي تحليلها لشرح تنالي أحادي السكريات ومواقع وأنواع الارتباطات.

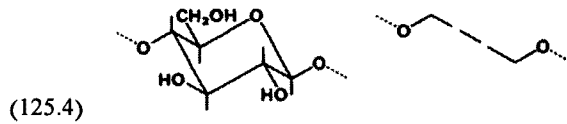
يمكن أن يتألف عديد السكريات (الجليكانات) من نوع واحد من وحدة سكر بنيوية (homoglycans، غليكانات متماثلة) أو من عدة أنواع من وحدات سكرية (heteroglycans، غليكانات متغايرة). يمكن أن ترتبط أحادي السكريات بنمط خطي (كما في السلولوز والأميلوز) أو بنمط متفرع (أميلوبكتين، غليكوجين، غواران). كما يمكن أن يختلف تكرار (تواتر) مواقع التفرع وطول السلاسل الجانبية اختلافاً كبيراً كما في (الجليكوجين، الغواران). قد يكون تسلسل ثملات أحادي السكريات دورياً، بحيث يحتوي الدور الواحد على واحد أو عدة وحدات بنيوية متناوبة (سلولوز، أميلوز، أو حمض الهيالورونيك)، وقد يحتوي التسلسل على قطع أقصر أو أطول لثملات مرتبة دورياً مفصولة بقطع غير دورية (ألجينات، الكاراجينات Carrageenans، بكتين)، أو قد يكون التسلسل غير دوري على طول السلسلة (كما في حالة المكونات السكرية في البروتينات السكرية).

2.4.4 الهئية Conformation

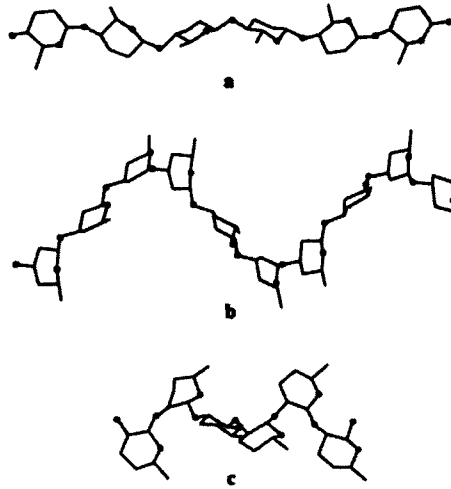
تحدد هئية وحدة أحادي السكريات البنيوية وموقع ونوع الارتباطات في السلسلة هئيةً سلسلة عديد السكريات. بالإضافة إلى الهيات غير المنتظمة، تُعرف هيات منتظمة التي تعكس وجود تسلسل دوري جزئي على الأقل في السلسلة. سْتَشْرَح بعض الهيات النموذجية في المناقشة التالية، مع أمثلة للغلوكانات ونسب عديد السكريات الأخرى.

1.2.4.4 انبساط أو امتداد هيات نوع الشريط Extended or Stretched, Ribbon-type Conformation

تعد هذه الهئية نموذجية للارتباط 4,1-لثملات D-β-غلوكوبيرونوزيل (الشكل 12.4a)، كما يحدث، على سبيل المثال، في ألياف السلولوز:

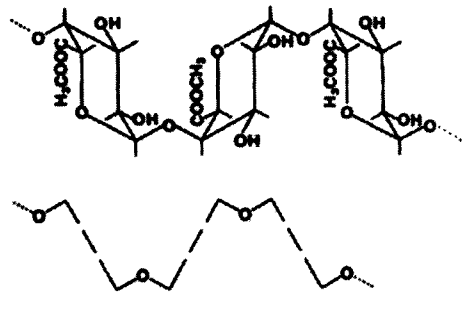


تُظهر هذه المعادلة أن هئية السلسلة الممتدة تُعزى إلى الخط المتعرج الهندسي لارتباطات الموحود [مونومير monomer] وتشمل الجسر الأكسجيني. قد تكون السلسلة نوعاً ما مُقَصَّرة أو مضغوطة لتسمح بتشكيل الروابط H- بين الثملات المتجاورة وبالتالي تساهم في التثبيت الهئي (الاستقرار الهئي). وفي نمط الشريط ribbon-type، أو الهئية الممتدة، المكون من عدد من الموحودات في اللغة يشار إليها بـ n والميل (المتقدم) في الاتجاه المحوري لكل وحدة موحود بـ h ، ويكون مجال n من 2 إلى $4 \pm$ ، في حين h هي طول وحدة الموحود. وهكذا، فإن السلسلة المعطاة في (الشكل 12.4 a) تملك $n = -2.55$ و $h = 5.13 \text{ \AA}$.



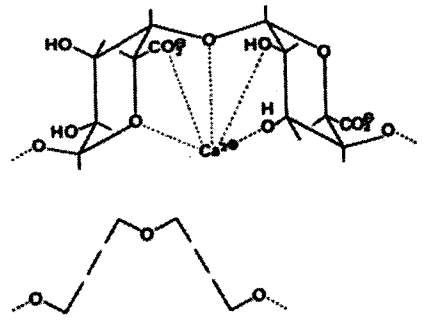
الشكل 12.4: هيئات بعض D-β-غلوكونات، الارتباطات: a 1 → 4، b 1 → 3، c 1 → 2 (بحسب Rees، 1977)

وقد تحدث أيضاً هيئات غمط شريط مطوية بقوة، كما هو مبين من قطعة من سلسلة بكتين (ارتباط-1,4 لوحداث D-α-غالاكتوبيرانوزيل يورونات):



(126.4)

توضح نفس الهيئة المطوية Pleated conformation بسلسلة ألجينات Alginate (ذات الارتباط-1,4 وحدات L-α-غلوكوبيرانوزيل يورونات):



(127.4)

يمكن أن تشارك أيونات Ca²⁺ في تثبيت الهيئة. في هذه الحالة، تُجمع سلسلتنا ألجينات في هيئة تشبه علبة البيض.



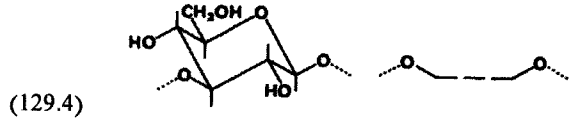
(128.4)

وينبغي التأكيد على أنه في جميع هذه الأمثلة، تملك الهيئة (نمط - الشريط) الخطية خطأ متعرجاً هندسياً كسمة مشتركة.

2.2.4.4 هيئة نمط - الحلزون المجوف Hollow Helix-Type Conformation

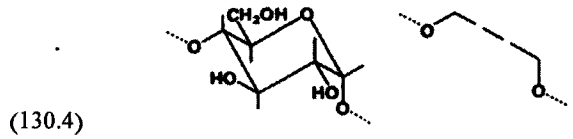
هذه الهيئة هي نموذجية للارتباط-1,3 لوحدة β -D-غلو كوبرانوز (الشكل b12.4)، كما يحدث في عديد السكريد للأشنة

lichenin، الذي وجد في النباتات شبيهة بالأشنة (الحزاز):



تظهر المعادلة أن الهيئة الحلزونية للسلسلة تفرضها هندسة الشكل-U لارتباطات الموحود، وتملك ثمالات الأميلوز

(ارتباط-1,4- α -D-غلو كوبرانوزيل) ولها أيضاً مثل هذه الهندسة وبالتالي الهيئة الحلزونية.



يتغير عدد الموحودات لكل دور (n) وكذلك الميل في الاتجاه المحوري لكل ثمالة (h) بدرجة كبيرة في الهيئة الحلزونية الجوفاء.

تبلغ قيمة n بين 2 ± 10 ، في حين h يمكن أن تكون قرب حدود القيمة 0. وإن الهيئة $\beta(1 \rightarrow 3)$ -غلوكان، التي لها $n = 5.64$

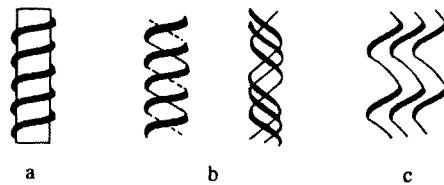
و $h = 3.16 \text{ \AA}$ تظهر في الشكل b12.4. يمكن أن تُثبت الهيئة الحلزون helical بطرق مختلفة. عندما يكون قطر الحلزون كبيراً،

يمكن أن تتكون مركبات مشبكة شاملة (الشكل a13.4؛ قارن 3.14.4.4.4). يمكن أن تشكل السلاسل المنبسطة أو المشدودة

بقوة والتي لها قطر حلزون أصغر، حلزونات مضاعفة أو ثلاثية الطيقان (لولبية) (الشكل b13.4، قارن 2.3.4.4.4

و 3.14.4.4.4)، في حين تملك السلاسل المشدودة بقوة، من أجل تثبيت الهيئة، رابطة متعرجة، ومشاركة مطوية وهي غير مجدولة

(الشكل c13.4).



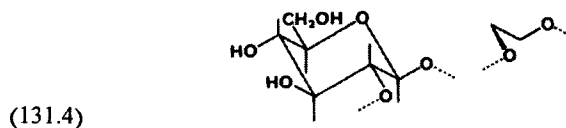
الشكل 13.4: استقرار الهيئات الحلزونية. a مركبات مشبكة، b حلزونات ملفوفة ثنائية أو ثلاثية، c هيئة أعشاش nesting

(بحسب Rees، 1977).

3.2.4.4 هيئة نمط المُجعدة Crumpled-Type Conformation

توجد هذه الهيئة، على سبيل المثال، مع ارتباط-1,2 لثمالات β -D-غلو كوبرانوزيل (الشكل c12.4)، يعود هذا إلى الهندسة

المجعدة لارتباطات الجسر-O للموحود:



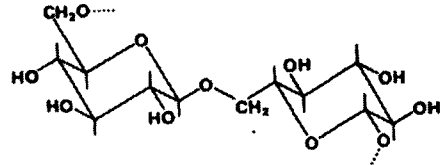
تختلف هنا، قيمة n من 4 وحتى -2 و h هي (2-3) \AA . إن الهيئة المبينة في (الشكل c12.4) تملك قيمة $n = 2.62$

و $h = 2.79 \text{ \AA}$. وإن الاحتمال لمثل هذا الشكل المضطرب المرافق لأكثر الهياكل المنظمة هو منخفض. يلعب عديد السكاريدات من هذا النمط الهيكلي دوراً مهماً فقط في الطبيعة.

4.2.4.4 هيئة ذات مفصل - مُقلقل Loosely-Jointed Conformation

يُعدُّ هذا نموذجياً بالنسبة للغليكانات مع ارتباط-1,6 لوحدة β -D-غلوكوبيرونوزيل لأنها تبدي تبايناً كبيراً على نحو خاص في الهيئة.

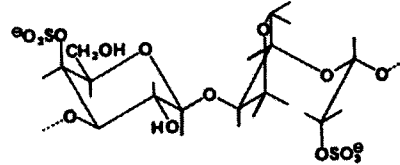
تعتمد المرونة الكبيرة للهيئة نمط - غليكان على طبيعة الجسر الرابط بين الموحودات. يملك الجسر ثلاثة روابط دورانية حرة، علاوة على ذلك، تكون ثملات السكر أبعد بعضها عن البعض:



(132.4)

5.2.4.4 هيئات الغليكانات غير المتجانسة Conformations of Heteroglycans

أظهرت الأمثلة المدروسة حتى الآن أنه بالإمكان التوقع أن هيئة الغليكانات المتجانسة تعتمد على هندسة الروابط لوحدة الموحود التي تحافظ على جسور الأكسجين. وإنه من الأكثر صعوبة توقع هيئة الغليكان غير المتجانس مع تسلسل دوري لعدة موحودات، وهو ما يعني ضمناً أنواع مختلفة من الهياكل. تُوضَّح مثل هذه الحالة بـ α -كاراجينات، الذي تملك فيه وحدات β -D-غالاكتوبيرونوزيل-4. سلفات هندسة الشكل-U، في حين تملك ثملات 6,3-منقوص الماء، α -D-غالاكتوبيرونوزيل-2، سلفات هندسة متعرجة:



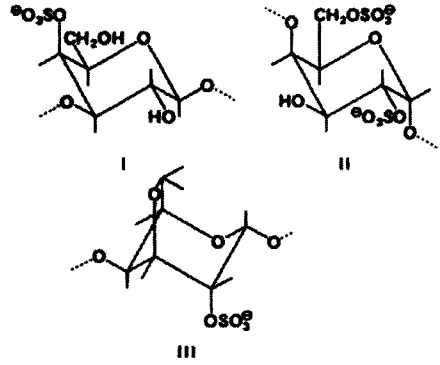
(133.4)

وقد أظهرت الحسابات أنه تختلف الإمكانيات الهيئية من نمط شريط المقعر، المضغوط عن نمط الحلزون المشدود. وأثبت تحليل انعراج الأشعة السينية أنه توجد بنية الحلزون المشدود، لكن كحلزون مشدود مزدوج من أجل تثبيت الهيئة (قارن 2.3.4.4.4 والشكل 19.4).

6.2.4.4 تآثر داخل السلسلة Interchain Interactions

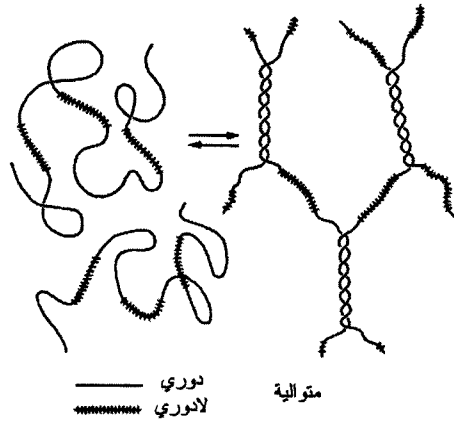
لقد أوضح في الجزء التمهيدي (قارن 1.4.4) أن تنالي أحادي السكاريد المرتب دورياً في عديد السكاريد يمكن أن يُعترض بقطع غير دورية (متكررة). تُنتج أمثال هذه التداخلات الاضطرابات الهيئية. وسيتم شرح هذا وبمزيد من التفاصيل مع 1-كاراجينان، المذكور أعلاه، حيث سيسلط الضوء على آلية تشكل الهلام للحزيمات الكبيرة عموماً.

بداية، تُبنى متوالية دورية لوحدة متتالية من β -D-غالاكتوبيرونوز-4-سلفات (I، الهيئة C_1^4) و α -D-غالاكتوبيرونوز-2,6-ثنائي سلفات (II، الهيئة C_1^4) في أثناء الاصطناع الحيوي للكاراجينات:



(134.4)

عندما يكتمل الاصطناع البيولوجي للسلسلة، يجري تفاعل حذف السلفات المحفز إنزيمياً من أغلب α -D-غالاکتوبيرانوز-6,2-ثنائي سلفات (II)، محولة الوحدة إلى α -D-غالاکتوبيرانوز-2-سلفات-3,6-منقوص الماء (III، الهيئة 1C_4). يترافق هذا التحول مع تغير هندسة الارتباط. تبقى بعض ثمالات II في المتوالية تعمل كمواقع تداخل في حين يمكن لقطع السلسلة الواحدة غير المضطربة والمنظمة أن تترافق مع نفس القطع في سلسلة أخرى، مشكلة حلز مزدوج (حلزون)، ولا يمكن للقطع غير الدورية أو غير المنظمة أن تشارك في مثل هذه المشاركات (التجمعات) (الشكل 14.4).

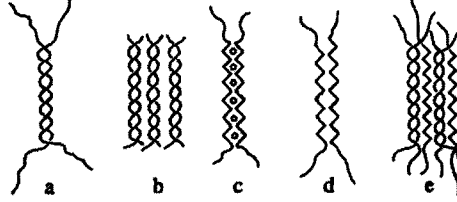


الشكل 14.4 التمثيل التخطيطي لعملية تشكل الهلامة (بحسب Rees، 1977)

بهذه الطريقة، يتم تشكيل هلام، مع شبكة ثلاثية الأبعاد والتي يكون فيها المحل (المذيب) مُثَبِّتاً. تتأثر خواص الهلام، على سبيل المثال، قوته، بعدد وتوزع ثمالات α -D-غالاکتوبيرانوزيل-6,2-ثنائي سلفات، أي بالخواص البنوية المنظمة أثناء الاصطناع البيولوجي لعديد السكاريد.

إن مثال آلية بناء هلام α -كاراجينان، تشمل تداخلات/تأثرات/سلسلة-سلسلة لقطع متوالية من الهيئات المنظمة، تنقطع بقطع ملفوفة عشوائياً متناسبة مع توالي السلسلة غير المنتظم، يمكن أن يطبق عموماً على هلامات لجزيئات كبيرة أخرى. إضافة إلى طول السلسلة الكافي، فإن المتطلبات الأساسية البنوية لقابلية تشكيل الهلامة هي إعاقة/مقاطعة/التوالي الدوري وهيئة المنظمة. تتحقق الإعاقة بالإدخال بأن يُعزّز في سلسلة ثمالة سكر ذات هندسة ارتباط مختلفة (كاراجينات، الجينات، بكتين) توزع مناسب لمجموعات الكربوكسيل الحرة والمؤسترة (جليكوزونانات Glycuronans) أو بإدخال سلاسل جانبية، يمكن أن يحدث عندئذ ترابط داخل السلسلة أثناء التهلم (تشكل الشبكة) والتي تشمل قطعاً من هيئات منظمة، على شكل حلز

مزدوج (الشكل 15.4a)؛ أو حزمة متعددة من الحلزات المزدوجة (الشكل 15.4b)؛ ترابط بين هيئات نمط الشريط المشدود، مثل نموذج (صندوق) البيضة (الشكل 15.4c)؛ وبعض الترابطات المشابهة الأخرى (الشكل 15.4d)؛ أو أخيراً أشكال تتألف من توليفات حلز مزدوج ونمط - الشريط (الشكل 15.4e).



الشكل 15.4: تكديس داخل السلسلة بين هيئات منتظمة. a: حلز مزدوج، b: حزمة حلزات مزدوجة، c: علبه بيضة، d: شريط - شريط، e: تداخلات (تأثر) حلزم مزدوج - شريط

3.4.4 الصفات المميزة/الخصائص Properties

1.3.4.4 ملاحظات عامة General remarks

- تنوزع عديد السكاريد على نطاق واسع وبوفرة في الطبيعة، وتنجز أدوارها على النحو التالي:
- مواد تشكيل البيئة الهيكلية (سلولوز، هيمي سلولوز والبكتين في النباتات، الكيتين، عديد السكاريدات المخاطية في الحيوانات).
- مواد ادخارية تمثيلية Assimilative reserve (النشا، دكستريانات، اينولين في النباتات، الغليكوجين في الحيوانات).
- مواد رابطة - للماء (آغار، بكتين وألجينات في النباتات، عديد السكاريدات المخاطية في الحيوانات).

توجد عديد السكاريد، نتيجة لذلك، في العديد من المنتجات الغذائية، فإنها عادة تحتفظ بدورها الطبيعي كمواد هيكلية (الفواكه والخضراوات)، أو مواد غذائية تمثيلية (الحبوب، البطاطا، البقول). تستخدم عديد السكاريدات المعزولة في التصنيع الغذائي وبدرجة كبيرة، إما في الشكل الأصلي أو المعدل، كما في: عوامل تشكل-الهلام أو الثخانة (النشا، ألجينات، بكتين، صمغ الغواران)، مثبتات المستحلبات والمبعثرات؛ مواد تشكيل - الأغشية والتغطية لحماية الأغذية الحساسة من تغير غير مرغوب به؛ و مواد مائلة خاملة لزيادة نسبة المواد الثقيلة عسيرة الهضم في النظام الغذائي. (قارن 2.4.2.15) يعطي الجدول (19.4) لمحة عن الاستخدامات في تكنولوجيا الأغذية.

تستند المهام المبينة لعديد السكاريدات على خصائصها المتغيرة بشكل كبير. فهي تتغير من الشكل اللاذواب (السلولوز) إلى مواد لها قوة انتفاخ جيدة وانحلالية في الماء الساخن والبارد (النشا، صمغ الغواران). يمكن أن تبدي المحاليل لزوجات منخفضة حتى في التراكيز المرتفعة جداً (الصمغ العربي)، أو يمكن أن تملك لزوجات عالية استثنائية حتى في تراكيز منخفضة (صمغ الغواران). تدخل بعض عديد السكاريد، حتى في التركيز المنخفض، في الهلام القابلة للعكس الحراري (ألجينات، بكتين). في حين تنصهر أغلب الهلامات عند درجات حرارة مرتفعة، بينما تشكل بعض مشتقات السلولوز الهلامية.

وصفت هذه الخواص واستعمالاتها في منتجات الأغذية بمزيد من التفصيل في الفقرة 4.4.4، حيث غطيت عديد السكاريد المستقلة. سيعطى هنا، فقط وصف موجز لربط خصائصها ببنائها بطريقة عامة.

الجدول 19.4: أمثلة عن استخدام عديد السكاريدات في الأغذية

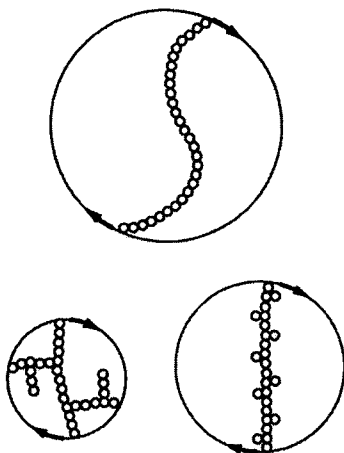
مجالات التطبيق/ الغذاء	عديد السكاريد المناسب
تثبيت المستحلبات/المعلقات في الحليب المكثف أو شوكولا الحليب. تثبيت المستحلبات في مبيضات القهوة، مرغرينات قليلة الدهن. * تثبيت الآيس كريم ضد تشكل بلورة الجليد، الانصهار، انفصال الطور؛ تحسن القوام (نعومة)	الكاراجينان، ألجين، بكتين، كربوكسي ميثيل السلولوز. كاراجينان. ألجين، كاراجينان، آغار، صمغ عربي، صمغ الكثيراء، صمغ الزانثان، صمغ الغواران، دقيق حبة الخرنوب، النشا المعدل، كربوكسي ميثيل السلولوز، ميثيل سلولوز.
ربط الماء، تحسين القوام، ازدياد إنتاج الجين الطري، قشدة الجين، مستحضرات الجين. تكثيف وتلم الحليب في حلوى البودينغ المصنوعة مع أو بدون تسخين، القشدة (كريمات)، تحسين القوام. ربط الماء، تثبيت المستحلبات في منتجات اللحم (لحوم البقر المملحة، التفائق). هلامات منتجات اللحم، السمك والخضراوات. التيابية وتكثيف القوام، الوقاية من التحلل الهوائي Synaeresis، ثباتية الحساء (عند ذوبان ثلج-المجمد) والصلصات، مرق توابل السلطنة، المايونيز، الكتشب، الحصول على الهيئة «القوام أو الكتلة» في المنتجات قليلة الدسم وقليلة النشا.	كاراجينان، آغار، صمغ الكثيراء، صمغ كارايا، صمغ الغواران، دقيق حبة الخرنوب، ألجين، كربوكسي ميثيل السلولوز. بكتين، ألجين، كاراجينان، صمغ الغواران، دقيق حبة الخرنوب، كربوكسي ميثيل السلولوز، النشا المعدل. آغار، صمغ كارايا، دقيق حبة الخرنوب. ألجين، كاراجينان، آغار. صمغ الكثيراء، ألجين، صمغ كارايا، صمغ زانثان، صمغ الغواران، دقيق حبة الخرنوب، كربوكسي ميثيل السلولوز، ألجينات، برويلين، غليكول، النشا المعدلة.
تثبت رغوة البروتين في البيرة، (الكريمة) القشدة المخفوقة، المرغرين، شوكولا الخطمية. الحماية من رجوع النشا retro gradation في الخبز والكعك، ربط الماء في العجينة. تسخين وتلم لب الفواكه (الفاكهة المحفوظة، المربي، الهلامات، لب الفواكه من أجل الآيس كريم واللبن). تجمد هلام السكاكر Jelly candies، الحلوى المغلفة بالسكر Jelly beans، هلامات المصقولة glaze، أغطية من سكر وزبدة والحليب المحمد، الحلوى المائية. تثبيت الثقل في عصائر الفواكه، والحصول على الهيئة (القوام) في مساحيق الشراب. تثبيت مستحلبات الرائحة الذرورية powdery aroma (تثبيت رائحة مساحيق المستحلبات)، تغليف مواد الرائحة.	ألجين، كاراجينان، آغار، صمغ عربي، صمغ كارايا، صمغ زانثان. آغار، صمغ الغواران، دقيقة حبة الخرنوب، كاراجينان، صمغ زانثان. بكتين، ألجين. بكتين، ألجين، كاراجينان، آغار، صمغ عربي، النشا المعدل (النشويات المعدلة). ألجين، بكتين، ألجينات برويلين غليكول، صمغ عربي، صمغ زانثان، صمغ الغواران، ميثيل سلولوز. صمغ عربي، صمغ غاقي، صمغ زانثان.

2.3.4.4 عديد السكاريد الخطية التامة Perfectly Linear Polysaccharides

يشار إلى المركبات الحاوية وحدة بنوية لأحادي سكاريد طبيعي واحد مع نوع واحد من الارتباطات (كما يوجد في السلولوز أو الأميلوز) كمتثال لعديد السكاريد الخطية على نحو كامل. وهي عادة مركبات غير منحلّة في الماء ويمكن أن تُحل فقط في ظل شروط قاسية، مثلاً، عند درجات حرارة مرتفعة، أو بانشاط الروابط H-بالقوى أو غيرها من الكواشف المناسبة. وترسب بسهولة من المحلول (مثال: النشا الرجوعي retro gradation)، وسبب هذه الخصائص هو وجود متطلبات أساسية بنوية تُثلى لتشكيل الهيئة المنتظمة ضمن السلسلة وأيضاً من أجل تأثر/تداخل/سلسلة - سلسلة. وفي كثير من الأحيان، تكون الهيئة منتظمة جداً بحيث تنشأ حالة بلورية جزئية. ويوجد اختلافات كبيرة في الخصائص ضمن هذه المجموعات من عديد السكاريد عندما يكون هناك اختلاف في الوحدة البنوية، ونوع الارتباط أو الوزن الجزيئي. يتضح هذا في خصائص السلولوز، والأميلوز أو الجزيمات الضخمة لـ 3,1-β-غلوكان.

3.3.4.4 عديد السكاريد المتفرعة Branched polysaccharides

يكون عديد السكاريدات المتفرعة (أميلوبكتين، غليكوجين) أكثر انحلالاً في الماء من نظرائه الخطية تماماً حيث تكون تأثيرات سلسلة - سلسلة أقل وضوحاً كما يوجد مدى أكبر لانحلال الجزيئات. وبسهولة يعاد إماهة محاليل عديد السكاريدات المتفرعة، التي جففت قبلاً. ومقارنة بنظيراتها الخطية والمساوية لها في الأوزان الجزيئية والتراكيز المتساوية، تملك محاليل عديد السكاريد المتشعبة لزوجة أخفض. ومن المفترض أن تعكس اللزوجة "الحجم الفعّال" للجزيء الضخم. "الحجم الفعّال" هو حجم الكرة بقطر محدد بأطول امتداد خطي للجزيء. تكون هذه الحجم عموماً أكبر في الجزيئات الخطية منها في الجزيئات المتشعبة (الشكل 16.4). ووجدت استثناءات في السلاسل الخطية المطوية. يكون ميل عديد السكاريدات المتشعبة للترسيب منخفض. وهي تشكل عجينة دبقية في التراكيز الأعلى، ربما تعود إلى تأثيرات سلسلة جانبية - مع سلسلة جانبية (نفاذ بيني أو تشابك داخلي). وبالتالي، تكون عديد السكاريدات المتفرعة مناسبة كمادة تساعد على الربط أو كمادة دبقية (لاصقة).



الشكل 16.4: مخطط تمثيلي لـ "الحجم الفعّال" لأنواع عديد السكاريدات الخطية، المتفرعة والمتفرعة خطياً

4.3.4.4 عديد السكاريد المتفرعة الخطية Linearly Branched Polysaccharides

إن عديد السكاريدات المتشعبة الخطية، أي، البلمرات ذات سلسلة «عمود فقري» طويلة ومع العديد من السلاسل الجانبية القصيرة، مثل الغواران، أو ألكيل سلولوز، لها خصائص المجموعة المؤلفة من تلك الجزيئات الخطية تماماً والجزيئات المتشعبة. ويكون طول السلسلة «العمود الفقري»: مسؤولاً عن لزوجة المحلول العالية. يُضعف وجود السلاسل الجانبية القصيرة إلى حد كبير التأثيرات بين الجزيئات، كما هو موضح بالذوبانية الجيدة وسرعة إعادة الإماهة للجزيئات وبالثنائية حتى في المحاليل عالية التركيز.

5.3.4.4 عديد السكاريد ذات مجموعات الكربوكسيل Polysaccharides with Carboxyl Groups

إن عديد السكاريدات ذات مجموعات الكربوكسيل مثل البكتين وكربوكسي مثيل سليولوز هي ذوابة جداً كالأملح القلوية في مجال pH المعتدل أو القلوية. تكون الجزيئات مشحونة سلباً بسبب أنيونات الكربوكسيلات، وبسبب قوى تدافع الشحنة، تكون الجزيئات مشدودة نسبياً وتقاوم الترابط داخل الجزيء. وتكون لزوجة المحلول عالية وتعتمد على الـ pH. ويحدث تصلب الهلامية أو الترسيب عند $pH \geq 3$ حيث ينقطع التدافع الكهربائي الراكذ عن الوجود. تتبلر بالإضافة إلى ذلك، تُشكل مجموعات الكربوكسيل المتشردة مثنويات عبر جسور-H. ومع ذلك، يُحتاج إلى الكاتيون ثنائية التكافؤ ليحصل تشكل الهلامية في المحلول المعتدل.

6.3.4.4 Polysaccharides with Strongly Acidic Groups حمضية قوية ذات مجموعات السكريات عديدة

يوجد عديد السكريات مع ثملات حمضية قوية كإسترات على طول امتداد سلاسل البلمر /بوليمير/ (حمض السلفوريك، حمض الفسفوريك، كما في فوسيلاران Fucellaran، كاراجينان أو النشا المعدل)، وهي أيضاً ذوابة تماماً في الماء وتشكل محاليل عالية اللزوجة. وبخلاف عديد السكريات ذات مجموعات الكربوكسيل، التي تكون محاليلها في الأوساط الحمضية القوية ثابتة بوضوح.

7.3.4.4 Modified Polysaccharides المعدلة السكريات عديدة

يسبب تعديل عديد السكريات، وحتى بدرجة استبدال منخفضة، تغيرات كبيرة في خصائصها.

1.7.3.4.4 Derivatization with Neutral Substituents الاشتقاق بأبدال معتدلة

تزداد كل من الذوبانية في الماء واللزوجة وثباتية المحاليل بارتباط أبدال معتدلة إلى سلاسل عديد السكريات الخطي. هكذا أظهرت الخصائص لميثيل، إيثيل وهيدروكسي- بروبييل السلولوز أنها توافق تلك الصفات لصمغ الغواران ودقيق حبة الخرنوب. وقد عُلِّلَ التأثير بتداخل مستبدلات الألكيل في تأثيرات السلسلة، التي بعدئذ تُسهل تميه الجزيء. وتزيد الدرجة المتزايدة من الاستبدال كره الجزيئات للماء، وبالتالي، يزيد ذوبانيتها في المذيبات العضوية.

2.7.3.4.4 Derivatization with Acidic Substituents الاشتقاق بأبدال حمضية

ينتج عن ربط مجموعات الحمض إلى عديد سكاريد (كربوكسي ميثيل سلفات أو فسفات) أيضاً ازدياد الذوبانية واللزوجة للأسباب التي سبق ذكرها. منذ أن بعض مشتقات عديد السكريات، تملك عند ترطيبها، قواماً كالعجين.

4.4.4 عديد السكريات الفردية Individual Polysaccharides

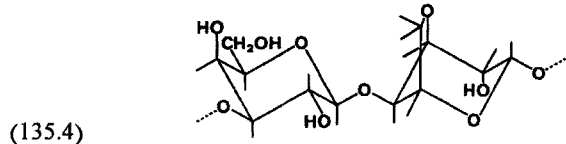
1.4.4.4 الأغار Agar

1.1.4.4.4 Occurrence, Isolation العزل، الحدوث،

الأغار هو منتج (جيلاتيني) هلامي يُعزَل من الأعشاب البحرية (صنف الطحالب الحمراء *Rhodophyceae*) مثل: *Gelidium spp*، *Pterocladia spp*، و *Gracilaria spp* بطريقة الاستخلاص بالماء الساخن. يمكن تنقيتها بتصلب الهلام.

2.1.4.4.4 Structure, Properties البنية، الخصائص

الأغار هو مزيج معقد غير متجانس من عديد السكريات التي تملك هيكل بنية السلسلة /العمود الفقري/ نفسها. إن المكونات الرئيسية للسلسلة هي β -D-غالاکتوبيرانوز و α -L-غالاکتوبيرانوز-3,6-منقوص الماء، التي تتناوب من خلال الروابط $1 \leftarrow 4$ و $3 \leftarrow 1$:



تكون السلاسل مؤسرة إلى أقل حد بجمض السلفوريك. يُفرَّق محتوى السلفات بين جزء الأغاروز (وهو مركب التهلم الرئيس للأغار)، الذي تكون فيه كل وحدة غالاکتوز عاشرة للسلسلة مؤسرة وبين جزء آغاروبكتين، الذي يملك درجة

تأسر بالسلفات أكبر وبالإضافة إلى وجود حمض بيروفيك مرتبط بشكل كيتال [6,4-(1-كربوكسي ايثيلدين)-D-غالاكتوز]. ويمكن أن تختلف نسبة البلمرئين اختلافًا كبيراً. لا تتجاوز نسبة حمض اليورونيك، عند وجوده، القيمة 1%. يكون الآغار غير منحل (ذواب) في الماء البارد، وقليل الذوبانية في الايثانول أمين وهو ذواب في الفورم أميد. ويكون الآغار المرسب بالايتانول من المحاليل المبعثرة الدافئة، في حالته الرطبة، ذواباً في الماء عند 25م°، أما في حالته الجافة يكون ذواباً فقط في الماء الساخن. ويحدث تشكل الهلام خلال التبريد. يعد الآغار أكثر عامل تهلّم فعّال حيث يحدث التهلّم حتى عند التركيز 0.04%. يتأثر كل من تشكل الهلام وثباتيته بتركيز الآغار وبمتوسط وزنه الجزيئي. يتجمد محلول 1.5% إلى هلامة عند 32-39م°، لكن لا ينصهر بدرجات حرارة أقل من 60-97م°. إن الفارق الكبير بين درجات حرارة التهلّم والانصهار، الناشئ عن التباطؤ، هي صفة مميزة وفريدة للآغار.

3.1.4.4.4 Utilization الاستعمال

يستخدم الآغار على نطاق واسع، على سبيل المثال في تحضير أوساط التغذية في الميكروبيولوجيا. يعتمد تطبيقه في صناعة الأغذية على خواصه الأساسية: فهو صعب الهضم بصورة رئيسة، يشكل هلامات مقاومة للحرارة، ويمتلك فعالية استحلاب وتثبيت. يُضاف الآغار إلى المشروبات المثلجة (الحلويات المجمدة من عصير الفواكه، السكر، الماء أو الحليب) والبوظة (بحدود 0.1%). ويدخل كثيراً في توليف مع صمغ الكثيراء أو صمغ حبة الخرنوب (الخرنوب) أو الهلام gelatin. تثبت كمية منه بحدود 0.1-1% اللبن، وبعض الأجبان والحلويات ومنتجات الخبز (حشوات الفطائر). علاوة على ذلك، يؤخر الآغار من تقادم staling الخبز (يؤخر زمن فقدان الخبز لمذاقه لقدمه) ويعطي قوام الهلام المرغوب به في معلبات الطيور الداجنة واللحوم. وأخيراً، يملك الآغار دوراً في الأنظمة الغذائية النباتية /الحمية/ (منتجات بديل اللحم) وفي الحلويات ومنتجات الحبوب مسبقة المعالجة سريعة التحضير.

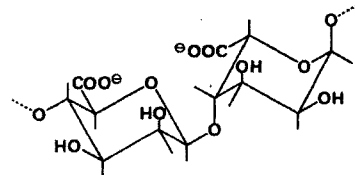
2.4.4.4 الألبينات Alginates

1.2.4.4.4 Occurrence, Isolation العزل، الحدوث، الطحالب

تظهر الألبينات في جميع الطحالب البنية (*Phaeophyceae*) كمكون هيكلي في جدران خلاياها. وإن المصدر الأساسي للإنتاج الصناعي هو الشبا العملاق (أشنة البحر السمرء) *giant kelp*, *Macrocystis pyrifera*، تستخدم أيضاً بعض الأنواع من *Laminaria*, *Ascophyllum* و *Sargassum*. تُستخلص الطحالب بالقلويات. ويرسب عادة عديد السكاريد من الخلاصة بالحموض أو أملاح الكالسيوم.

2.2.4.4.4 Structure, Properties الخصائص، البنية

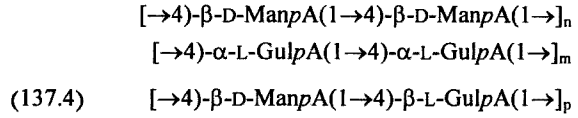
الوحدات البنائية للألبينات هي حمض β -D-المانورونيك وحمض α -L-الغولورونيك، المرتبطة بروابط 1 ← 4:



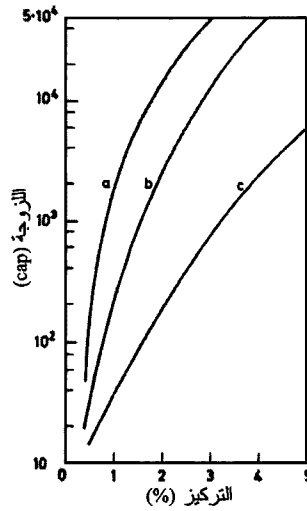
(136.4)

إن نسبة السكرين (حموض مانورونيك/غولورونيك) هي عموماً 1.5، مع بعض الانحرافات المعتمدة على المصدر. تملك

الألجينات المستخلصة من *Laminaria hyperborea* النسبة 0.4-1.0. تعطي الحلمهة الجزئية للألجينات شُدفاً/قطع السلسلة والمؤلفة في الغالب من حمض المانورونيك أو حمض غولورونيك، وشُدفاً أيضاً من ثمالتسي حمض اليورونيك متناوبة بنسبة 1:1. الألجينات هي بلمرات مشتركة خطية تتألف من الوحدات البنيوية التالية:



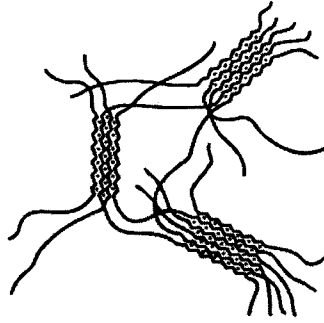
الأوزان الجزئية للألجينات 32-200 كيلودالتون، يتوافق هذا مع درجة البلمرة 180-930. تبلغ قيم pK مجموعة الكربوكسيل ما بين 3.4-4.4. تعد الألجينات مواد ذوابة في الماء بأشكالها القلوي، أملاح المغنسيوم، والأمونيا أو الأمين. تتأثر لزوجة محاليل الألجينات بالوزن الجزيئي والأيون المقابل للملح. تكون اللزوجة منخفضة بغياب الكاتيونات ثنائية وثلاثية التكافؤ أو بوجود عامل مستخلب (Chelating agent). (خاصية "التدفق الطويل"). مع ذلك، مع ارتفاع مستويات الكاتيونات متعددة التكافؤ (على سبيل المثال، الكالسيوم) هناك ارتفاع مواز في اللزوجة ("التدفق القصير" Short flow). وهكذا، يمكن تعديل اللزوجة حسب الطلب. يمكن أن يؤدي التجميد والذوبان لمحلول ألجينات-Na المحتوي على أيونات Ca^{2+} إلى زيادة إضافية في اللزوجة. تظهر المنحنيات في (الشكل 17.4) التأثير على لزوجة التراكيز لمستحضرات الألجينات الثلاث: أنماط منخفضة، معتدلة، عالية اللزوجة. تُظهر هذه المعطيات أنه يمكن لمحلول 1%، اعتماداً على نوع الألجينات، أن يملك مجال لزوجة ما بين 20-2000 سنتسي بواز. لا تتأثر اللزوجة في أوساط مجال pH 4.5-10، وتزداد في أوساط pH أقل من 4.5، وتصل الحدود العظمى عند pH 3-3.5.



الشكل 17.4: لزوجة محاليل مائية للألجينات، ألجينات مع (a) عالية، (b) معتدلة، (c) منخفضة اللزوجة

تشكل الهلامات، والألياف أو الأفلام (الأغشية) بإضافة Ca^{2+} أو الحموض إلى محاليل ألجينات-Na. يُحتاج إلى تفاعل بطيء لتشكيل هلامة منتظمة، يتحقق هذا بمزيج من ألجينات-Na، وفسفات الكالسيوم وغلوكونو-δ-لاكتون أو بمزيج من ألجينات-Na وسلفات الكالسيوم.

وتكون الهلامات اعتماداً على تركيز أيونات الكالسيوم إما قابلة للعكس حرارياً thermoreversible (عند تركيز منخفض) أو لا (عند تركيز عالي). يُظهر (الشكل 18.4) قسماً تحطيطياً لهلامة ألجينات الكالسيوم.



الشكل 18.4: تمثيل تخطيطي لهلام ألجينات الكلسيوم (روابط - متصالبة أو عرضية بشكل علبه البيض، قارن المعادلة 120.4؛ بحسب Franz، 1991)

3.2.4.4.4 المشتقات Derivatives

إن ألجينات برويلين غليكول مشتقاً ذا أهمية اقتصادية. يحصل على هذا الاستر بتفاعل أكسيد البرويلين مع حمض الألجينيك المعدل جزئياً. وهو منحل حتى pH 2 ويوجد أيونات Ca^{2+} . يشكل هلاماً ناعمة، مرنة وأقل هشاشة وخالية من التساحب (انفصال السائل عن الهلام) Syneresis free.

4.2.4.4.4 الاستعمال Utilization

تعد الألجينات عامل متخّن فعّال ومثبت ويُشكل هلاماً. وعند وجودها بمسئوى ما بين 0.25-0.5% فإنها تحسّن وتثبت قوام (اتساق أو درجة كثافة) حشوات كل من منتجات الخبز (المخبوزات الكعك، الفطائر) ومرق توابل السلطات وشوكولا الحليب، وتحول دون تشكل بلورات ثلجية أكبر في البوظة أثناء التخزين. وعلاوة على ذلك، تستخدم الألجينات في منتجات الهلام المتنوعة (الحلويات الباردة سريعة التحضير، هلامات الفاكهة، هلامات الحلوى، حلقات البصل والكافيار المقلد). وكما يتم استعمالها لتثبيت عصائر الفواكه الطازجة ورغوة البيرة.

3.4.4.4 الكاراجينات Carrageenans

1.3.4.4.4 الحدوث، العزل Occurrence, Isolation

تنتج أعشاب البحر الأحمر (*Rhodophyceae*) نوعين من الغالاكتانات: الآغار وديد السكاريد الشبيه بالآغار، والمؤلفة من D-غالاكتوز وثمانات L-galactose 6,3 منقوص الماء وكارجينات وديد السكريات المتعلقة بها المكونة من D-غالاكتوز و6,3-غالاكتوز منقوص الماء المضاف إليها جزئياً السلفات مثل 2، 6,4-سلفات أو 6,2-ثنائي سلفات. ترتبط ثمانات الغالاكتوز بصورة اختيارية بارتباطات 1←3 و1←4. تُعزل الكاراجينات من أنواع أشنة *Chondrus* (*Chondrus crispus*)، أشنة إيرلندية، *Gigartina*، *Eucheuma*، *Iridaea* و *Gloiopeltis* بالاستخلاص بالماء الساخن تحت ظروف قلوية خفيفة، متبوعاً بالتجفيف أو الفصل بالترسيب.

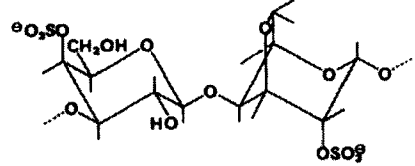
2.3.4.4.4 البنية، الخصائص Structure, Properties

الكاراجينات هي مزيج معقد من عديدات سكاريد مختلفة. ويمكن أن تُفصل بالترسيب التجزيهي بأيونات البوتاسيوم. ويجمع (الجدول 20.4) معطيات عن هذه الأجزاء ومقوماتها من عديد السكاريد. هناك جزءان أساسيان هما α (جزء هلامي

الجدول 20.4: وحدة البناء الرئيسية للكاراجينات.

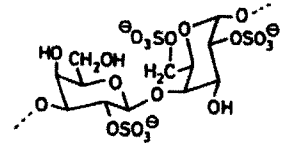
الكاراجينان	وحدة البناء الرئيسية لعديد السكريات
α -Carrageenan	D-Galactose-4-sulfate, 3,6-anhydro-D-galactose-2-sulfate
κ -Carrageenan	D-Galactose-4-sulfate, 3,6-anhydro-D-galactose
λ -Carrageenan	D-Galactose-2-sulfate, D-galactose-2,6-disulfate
μ -Carrageenan	D-Galactose-4-sulfate, D-galactose-6-sulfate, 3,6-anhydro-D-galactose
ν -Carrageenan	D-Galactose-4-sulfate, D-galactose-2,6-disulfate, 3,6-anhydro-D-galactose
Furcellaran	D-Galactose-D-galactose-2-sulfate, D-galactose-4-sulfate, D-galactose-6-sulfate, 3,6-anhydro-D-galactose

يتكون γ -كاراجينان من D-غالاكتوز، و6,3-منقوص الماء-D-غالاكتوز ورابطة استر مع السلفات بالنسب المولية 6:5:7. تكون ثلاثيات الغالاكتوز بصورة رئيسة مكبرثة /أو مسلفثة كلياً في الموقع 4، في حين ثلاثيات الغالاكتوز منقوص الماء يمكن أن تُسلفَّت في الموقع 2 أو تستبدل بـ D- α -غالاكتوز-6-سلفات أو 6,2-ثنائي سلفات. والمتوالية النموذجية لـ γ - (أو ν -) كاراجينان هي:



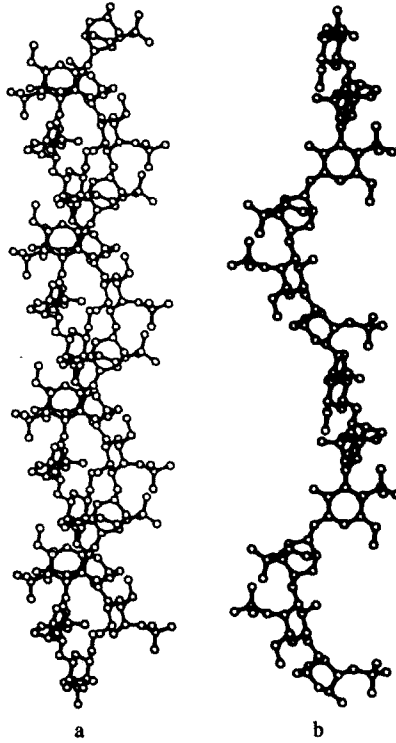
(138.4)

تفضل المتوالية تشكل حلزوني ذي طاقتين (الشكل 19.4). يحتوي λ -كاراجينان كوحدة بناء رئيسة β -D-Gal p-(1 \rightarrow 4)- α -D- (الشكل 139.4)، التي ترتبط عبر رابط 3,1-غليكوزيدي إلى البلمر. يؤسّر الموقع 6 لثمالة الغالاكتوز الثانية بمحض السلفوريك تقريباً بحدود 70% للموقع 2، لكثا الثمالتين. يفضل محتوى السلفات الزائد تشكيل هيئة شكل الشريط المتعرج Zigzag, ribbon-shaped



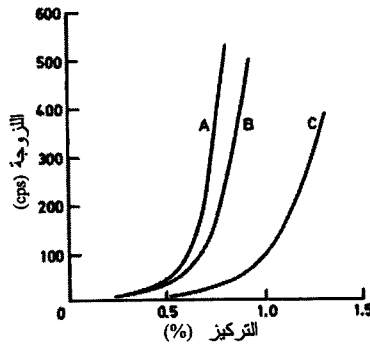
(139.4)

إن الأوزان الجزيئية لـ γ - و λ -كاراجينان هي 200-800 kdal. وتزداد الذوبانية في الماء بازدياد محتوى سلفات الكاراجينات وبتناقص محتوى ثلاثيات السكر منقوص الماء. وتعتمد لزوجة المحلول على نوع الكاراجينان، والوزن الجزيئي، ودرجة الحرارة، والأيونات الموجودة، وتركيز الكاراجينان.



الشكل 19.4: هيئة γ -كاراجينان، a: حلز مزدوج، b: ملف مفرد يُذكر لتوضيح الهيئة (بحسب Rees، 1977)

كما لوحظ في جميع الجزئيات الكبيرة مع الشحنات على طول السلسلة، زيادة اللزوجة بشكل كبير مع التركيز (الشكل 20.4). وتشكل محاليل γ -كاراجينان، بوجود الأمونيا، والبوتاسيوم، والروبيديوم أو السيزيوم هلامات قابلة للعكس حرارياً. ولا يحدث هذا مع أيونات الليثيوم والصدوديوم.



الشكل 20.4: منحنيات اللزوجة لمحاليل الكاراجينات المائية: C: *Chondrus Cripus*, A: *Euचेuma Spinosum* نسبة C: A: B هي 2: 1، 40°م، 20 دورة/دقيقة (بحسب Whistler، 1973)

يوحى هذا بقوة أن قابلية تصلب الهلام تعتمد بشكل كبير على نصف قطر الأيون المقابل المميّة. يكون الأخير محدود 0.23 نانومتر من أجل مجموعة الكاتيونات السابقة، في حين شوارد الليثيوم المميّة (0.34nm) والصدوديوم المميّة (0.28nm) تتجاوز الحد. إن فعل الكاتيونات هو تصور ترتيب منسزلق (Zipper) بين القطع المرصوفة لسلفات البلمر الخطي، مع نصف القطر الأيوني للكاتيونات المنخفض المرتبط بين ثملات السلفات المتناوبة. كما يمكن أن تعود قابلية تشكل الهلام على الأرجح إلى

آلية تعتمد على تشكل بُنى حلز مزدوج جزئي بين السلاسل المختلفة. كلما كَبُرَ امتداد تشكل حلز مزدوج داخل الجزئي، وبالتالي قوة الهلامة، كلما ازداد انتظام تنالي السلسلة. وإن كل استبدال لثمالة 6,3-منقوص الماء-غالاكتوز بثمالة أخرى، على سبيل المثال، غالاكتوز-6-سلفات، يُحد من الالتواء في الحلز، وبالتالي، تناقص في قوة الهلام. تتأثر أيضاً هيئة الحلزون بموقع مجموعات السلفات. يكون التأثير أكثر وضوحاً مع السلفات عند الموقع-6 أكثر من وجوده في الموقع-2 أو -4. لهذا السبب، تعتمد قوة هلام γ -كاراجينان على محتوى مجموعات السلفات المؤسرة في الموقع-6 في المقاوم الأول.

ينتج عن إضافة كاروبين Carubin، الذي هو غير مُهلم بحد ذاته، إلى γ -كاراجينان هلامات أكثر صلابة وأكثر مرونة وتملك ميلاً أقل تجاه انفصال السائل Synaeresis. يحمي كاروبين وبوضوح من تكسحلزات γ -كاراجينان.

يمكن أن تُزال مجموعة السلفات 6- بتسخين الكاراجينات مع القلوي، معطية ثمالات 6,3-منقوص الماء غالاكتوز. ينتج عن عملية الحذف هذه زيادة كبيرة في قوة الهلام. تُخثر الكاراجينات وعديد السكاريدات الحمضية الأخرى البروتينات عندما يكون pH المحلول أخفض من نقاط التعادل الكهربائية للبروتينات. يمكن أن يستفاد من هذه الخاصية لتفريق مزائج البروتين.

Utilization 3.3.4.4.4 الاستعمال

يعتمد استعمال الكاراجينان في تصنيع الأغذية على قابلية البلمر للتهلم، وزيادة لزوجة المحلول وتثبيت المستحلبات والمبعثرات المختلفة. يحمي مقداراً قليلاً مثل 0.03% في شوكولا الحليب من انفصال قطرات الدسم وتثبيت مُستعلق الكاكاو (جسيمات الكاكاو)، وتمنع الكاراجينات من التساحب في الجبنة الطازجة وتحسن من خصائص العجينة، وتسمح بدمج أكبر كمية من مسحوق الحليب في الحيز. تستعمل خاصية التهلم بوجود ملح K^+ في الحلويات ومعلبات اللحم. يتحسن أيضاً تركيب (بنية) ليف البروتين بمنع تفتل (ترسيب) البروتين في الحليب المكثف بالكاراجينان الذي، مثل κ -كازين، يمنع تخثر بروتين الحليب بأيونات الكالسيوم. تستخدم أيضاً الكاراجينات في تثبيت البوظة وترويق الشرابات الصافية.

4.4.4.4 فورسلاران Furcellaran

Occurrence, Isolation 1.4.4.4.4 العزل، الحدوث

يُنتج الفورسلاران (آغار الدمارك) من أعشاب البحر الحمراء (طحالب *Furcellaria fastigiata*). بدأ الإنتاج في عام 1943 عندما تم قطع أوروبا من موردي الآغار. يفصل بعد المعالجة المسبقة بالقلوي للطحالب، عديد السكاريد باستخدام الماء الساخن. تكثف بعدئذ الخلاصة تحت (الفراغ) الخلاء وتوزع بمحلول 1-1.5% KCl. تُكثف خيوط الهلامة المفصولة أيضاً بالتجميد، يُزال الماء الفائض بالتنبيد أو الضغط، وأخيراً، يُجفف عديد السكاريد. المنتج هو ملح K- ويحتوي إضافة إلى ذلك KCl المحتجز بنسبة 8-15%.

Structure, Properties 2.4.4.4.4 البنية، الخصائص

يتألف الفورسلاران من D-غالاكتوز (46-53%)، و6,3-منقوص الماء-D-غالاكتوز (30-33%) وأقسام مسلفنة من كلا السكرين (16-20%).

إن بنية الفورسلاران شبيهة ببنية γ -كاراجينان. والاختلاف الرئيس هو أن γ -كاراجينان يملك استر سلفات واحد لكل ثمالتسي سكر، في حين الفورسلاران يملك استر سلفات واحد لكل ثلاث أو أربع ثمالات سكر. سلفات السكر التسي تم تحديدها هي: D-غالاكتوز-2-سلفات، -4-سلفات، -6-سلفات و6,3-منقوص الماء D-غالاكتوز-2-سلفات. ولا يمكن استبعاد

تفرع سلسلة عديد السكاريد. يشكل الفورسلاران هلامات مائية قابلة للعكس حرارياً بالية تشمل تشكل حلز مزدوج، بصورة مشابهة لـ γ -كاراجينان.

تأثر قابلية التهلم بدرجة بلمرة عديد السكاريد، وكمية 6,3-منقوص الماء-D-غالاكتوروز، وبأنصاف أقطار الكاتيونات الموجودة. تشكل K^+ ، NH_4^+ ، Rb^+ و Cs^+ هلامات قوية وثابتة جداً. تملك Ca^{2+} تأثيراً أقل، في حين تمنع Na^+ تشكل الهلام. تؤثر إضافة السكر في بنية الهلام، التي تتحول من الهشة إلى بنية أكثر مرونة.

Utilization 3.4.4.4.4 الاستعمال

يعطي الفورسلاران مع الحليب، هلامات جيدة ولذلك يستخدم كمضاف غذائي إلى حلويات البودينغ. وهو مناسب أيضاً لحشوات الكعكة ولصنع غطاء من سكر وزبدة وحليب (أو المثلجات). يتهلم بسرعة بوجود السكاروز ويحفظ بنباتية جيدة، ضد الحموض المستعملة في الأغذية. يملك الفورسلاران ميزة أكثر من البكتين في المربيات إذ أنه يؤدي إلى تشكل هلام ثابت عند تركيز سكر حتى أقل من 50-60%. والكمية المطلوبة من عديد السكاريد هي 0.2-0.5%، اعتماداً على محتوى المربي من السكر وقوة الهلام المطلوبة. يمزج محلول مائي مبرد من 2-3% فورسلاران إلى روبة الفواكه والسكر المطبوخة والساخنة، للحفاظ على أخفض درجة من الحلمة.

يستعمل أيضاً الفورسلاران في منتجات اللحوم المصنعة، مثل عجينة اللحم القابل للانتشار وحشوات الفطائر. وهو سهل ترسيب البروتين أثناء تخمير البيرة وبالتالي يحسن الصفاء النهائي للبيرة.

Arabic Gum 5.4.4.4 الصمغ العربي

Occurrence, Isolation 1.5.4.4.4 العزل، الحدوث،

الصمغ العربي هو مفرز (نضحة شجرية tree exudate) لشجرة السنط مختلفة الأنواع، في المقام الأول سنط السنغال *Acacia Senegal*، ويتم الحصول عليه نتيجة إصابة لحاء الشجرة، يُجمع كقطرات مجففة بالهواء ذات أقطار من 2-7 سم. يبلغ معدل العائد السنوي لكل شجرة 0.9-2.0 كغ. ويعد السودان المنتج الرئيس، مع 50-60,000 طن/سنوياً، يليه عدة بلدان أفريقية أخرى. وقد عُرف الصمغ العربي في مصر القديمة بـ «كامي Kami»، مادة دبق (سريعة الالتصاق) للدهانات المصطبغة.

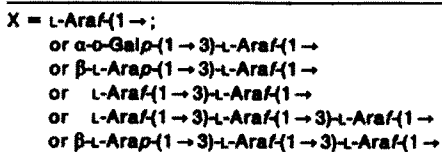
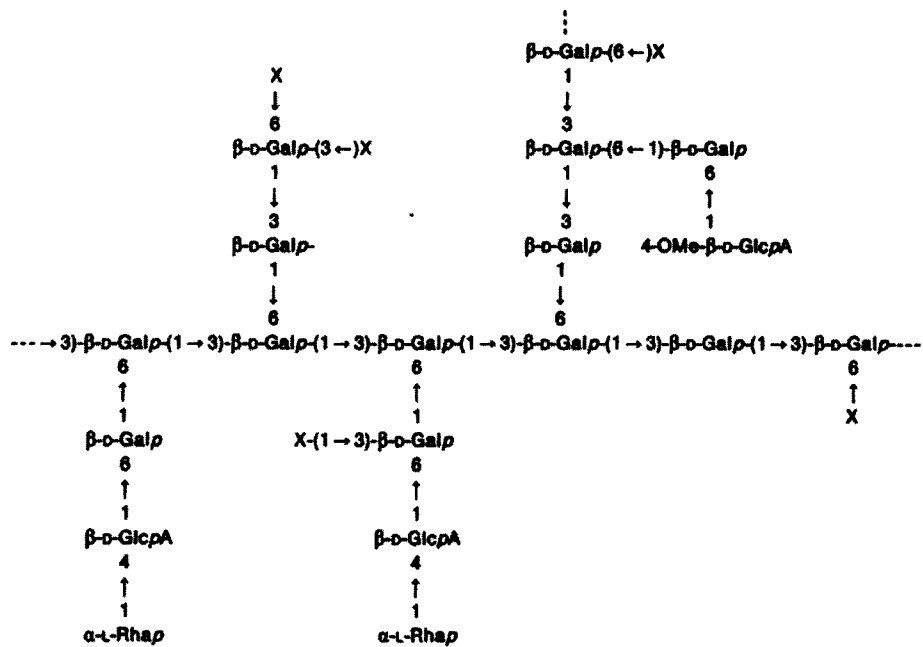
Structure, Properties 2.5.4.4.4 البنية، الخصائص

الصمغ العربي هو مزيج قريب من عديد السكاريدات إلى حد بعيد، ويمتوسط مجال الوزن الجزيئي من 1160-260 كيلودالتون. الوحدات البنوية الرئيسية، مع النسب المولية لنضح سنط السنغال A المعطى في أقواس، هي L-أرابينوز (3.5)، -L-اراموز (1.1)، D-غالاكتوروز (2.9) وحمض D-الغلوكورونيك (1.6). يعتمد تفاوت النسب على أنواع السنط. ويملك الصمغ العربي سلسلة مركزية رئيسة مبنية من ثمالات D- β -غالاكتورونوزيل المرتبطة بروابط 1-3، تحمل جزئياً أطراف سلاسل متصلة في الموقع 6 (قارن المعادلة 140.4).

يوجد الصمغ العربي كملح متعادل أو كملح حمضي ضعيف. والأيونات المقابلة counter ions هي Ca^{2+} ، Mg^{2+} و K^+ . تُنتج الذوبانية في HCl (0.1 مول/ل) والترسيب اللاحق بالايثانول الحمض الحر. يبدي الصمغ العربي خصائص مستحلبة وخصائص تشكل الفلم (العشاء) ملحوظة، التي لا تحدث بسبب بنيته فقط، بل بمزج بسيط (تقريباً 2%) من البروتين أيضاً. يُعتقد أن تكون ثمالات السيرين والتريونين لهذا البروتين مرتبطة تساهمياً إلى الكربوهيدرات.

تكون فعالية التوتر السطحي للصمغ العربي منخفضة مقارنة بتلك للبروتينات، يجب أن تكون نسبة الصمغ العربي إلى الزيت المستخدم في المستحضرات تقريباً 1:1. في المقابل، تستخدم نسبة بروتين زيت حوالي 10:1 في المستحلب المثبت بروتينات الحليب.

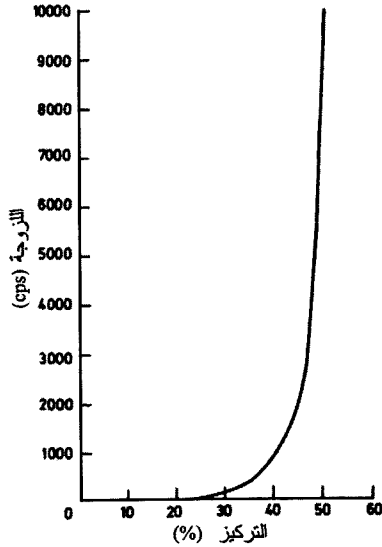
الصمغ العربي ذواب جداً في الماء ويمكن أن تُحضر محاليل حتى 50% صمغاً. وتبدأ لزوجة المحلول بالازدياد بمدة فقط في المحاليل المرتفعة (الشكل 21.4). لا تشبه هذه الخاصية تلك في العديد من عديد السكاريدات الأخرى، التي تعطي محاليل عالية اللزوجة حتى في التراكيز المنخفضة (جدول 21.4).



(140.4)

الجدول 21.4: اللزوجة (mPas) لعديد السكاريدات في محاليل مائية المتأثر بالتركيز 25°م.

التركيز %	الصمغ العربي	الكثيراء	كاراجينان	ألجينات الصوديوم	ميثيل سلولوز	دقيق حبة الخرنوب	صمغ الغواران
1		54	57	214	39	59	3025
2		906	397	3760	512	1114	25,060
3		10,605	4411	29,400	3850	8260	111,150
4		44,275	25,356		12,750	39,660	302,500
5	7	111,000	51,425		67,575	121,000	510,000
6		183,500					
10	17						
20	41						
30	200						
40	936						
50	4163						



الشكل 21.4: منحني اللزوجة لمحلول الصمغ العربي المائي (بحسب Whistler، 1973) (255°م، مقياس لزوجة بروكفيلد).

Utilization الاستعمال 3.5.4.4.4

يستخدم الصمغ العربي كمستحلب أو مثبت، مثلاً، في منتجات الحَبْز. يؤخر تبلور السكر وانفصال الدسم في منتجات الحلويات ويؤخر تشكل بلورات ثلج كبيرة في البوظة أو المثلجات، ويمكن أن يستخدم كمثبت رغوة في الشرابات. يطبق الصمغ العربي أيضاً كمثبت نكهة في إنتاج مراكز الرائحة المَحْفَظَة encapsulated والمسحوقة. وعلى سبيل المثال، تستحلب الزيوت العصرية بمحلول الصمغ العربي ومن ثم تجفف بالرذاذ. في هذه الطريقة، يشكّل عديدُ السكاريد غشاءً يحيطُ قُطيرة الزيت، الذي يحمي بعدئذ الزيت ضد التأكسد والتغيرات الأخرى.

Gum Ghatti صمغ غاتسي 6.4.4.4

Occurrence الحدوث 1.6.4.4.4

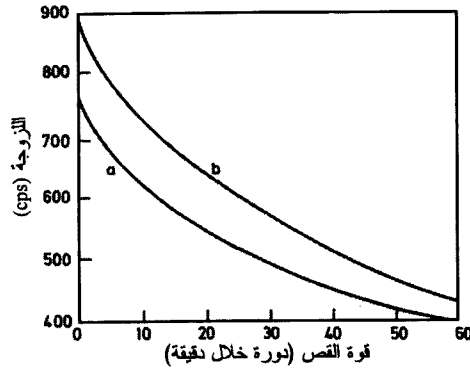
إن صمغ غاتسي هو مفرز من شجرة *Anogeissus Latifolia* الموجودة في الهند وسيلان.

Structure, Properties البنية، الخصائص 2.6.4.4.4

يتكون الحجر الأساس من L-أرابينوز، D-غالاكتوروز، D-مانوز، D-زايلوز وحمض D-غلوكونيك. وقد تم الكشف أيضاً عن L-رامنوز. تُؤسَل السكريات جزئياً (5.5% مجموعات أستيل اعتماداً على الوزن الجاف)، وقد تم الكشف عن ثلاثة عناصر مميزة بنيوية (قارن المعادلة 141.4). يوجد عديد السكاريد الحمضي هذا على شكل ملح Mg/Ca. ويكون صمغ غاتسي ذوباً في الماء حتى الدرجة تقريباً 90%، وقابل للتشتت. وبالرغم من أنه يشكل محاليل أكثر لزوجة من الصمغ العربي، إلا أنه أقل ذوبانية.

Utilization الاستعمال 3.6.4.4.4

يمكن أن يستخدم صمغ غاتسي، مثل الصمغ العربي، كعامل مثبت للمعلقات والمستحلبات.



الشكل 22.4: تأثير معدل القص على محاليل مائية للكثيراء، a: رقاقة من الكثيراء، 1%، b: كثيراء، شكل الشريط، 5% (بحسب Whistler، 1973)

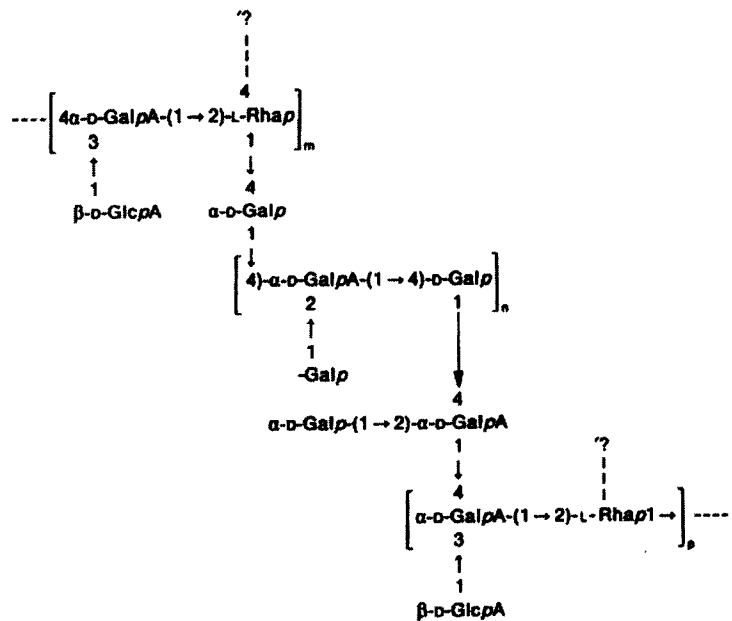
8.4.4.4 صمغ الكارايا Karaya Gum

1.8.4.4.4 الحدوث Occurrence

صمغ الكارايا، ويدعى أيضاً صمغ الكثيراء الهندي، هو مفرز شجرة هندية لنوع *Sterculia ureus* وأنواع *Sterculia* أخرى. [S.U إسطرقولية الفصيلة البرازية].

2.8.4.4.4 البنية، الخصائص Structure, Properties

يعد كل من D-غالاكتوروز، L-رامنوز، حمض D-غالاكتورونيك، وحمض L-الغلوكورونيك الحجر الأساس. تكون السكريات مؤسترة جزئياً (13% مجموعات الأستيل اعتماداً على الوزن الجاف). يتألف الجزيء من ثلاث سلاسل رئيسة هي بلمرات من وحدات ثنائي سكاريد مختلفة (قارن المعادلة 143.4). تحمل السلاسل الرئيسية سلاسل جانبية وتكون أيضاً مرتبطة تكافؤياً عبر السلاسل الجانبية.



يكون عديد السكاريد هذا غير ذواب في الماء ومقاوم للإنزيمات والأحياء الدقيقة نتيجة للروابط العرضية القوية. ومع ذلك، فإنه يتفتخ بشكل كبير حتى في الماء البارد. تملك المُستعلقات درجة تماسك كالعجين في التراكيز الأكثر من 3%.

Utilization الاستعمال 3.8.4.4.4

يستعمل صمغ كارايا كعامل رابط للماء (الجينة الطرية)، عامل رابط (منتجات اللحم مثل اللحم المحفوظ والنقانق) مثبت رغوة البروتين (البيرة، الكريما المخفوقة، الحلويات)، وكعامل مثخن (الحساء، الصلصات، مرق توابل السلطة، المايونيز، الكتشب)، ويزيد من ثباتية تجميد - إزالة الثلج عن المنتجات، يمنع تساحب الهلامات ويعطي القوام.

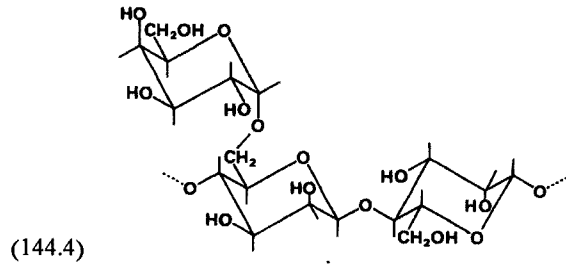
Guaran Gum الصمغ الفواران 9.4.4.4

Occurrence, Isolation الحدوث، العزل 1.9.4.4.4

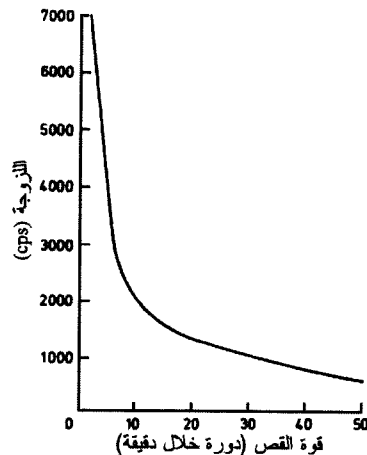
يُحصل على دقيق الغوار من سويداء بذور النباتات البقولية *Cyamopsis tetragonoloba*. حيث يُزال غلاف البذرة ويُستبعد البُرعم (السن). بالإضافة إلى عديد السكاريد الفواران، يحتوي دقيق الغوار 10-15% رطوبة، 5-6% بروتين، 2.5% ليف خام، و0.5-0.8% رماد. يُحصَد النبات من أجل علف الماشية في الهند، الباكستان والولايات المتحدة (تكساس).

Structure, Properties الخصائص 2.9.4.4.4

يتألف صمغ الفواران من سلسلة وحدات β -D-مانوزير انوزيل متصلة بارتباطات 1 \leftarrow 4. تملك كلُّ ثاني ثمالة سلسلة جانبية، هي ثمالة D-غالاکتوبيرانوزيل تلك المرتبطة إلى السلسلة الرئيسية بارتباط (6 \rightarrow 1) α (قارن المعادلة 126.4).



يشكل صمغ الفواران محاليل عالية اللزوجة (الجدول 21.4)، ولزوجة هذه المحاليل معتمدة على معدل سرعة القص (الشكل 23.4).



الشكل 23.4: لزوجة محلول مائي 1% للغوار عند 25°م مقابل سرعة القص (دورة خلال دقيقة) مقياس اللزوجة Haake rotovisco (بحسب Whistler، 1973).

Utilization 3.9.4.4.4 الاستعمال

يستعمل صمغ الغواران كعامل مُثخن ومثبت في مرق توابل السلطات والمثلجات (آيس كريم) (حدود التطبيق 0.3%). يستخدم بالإضافة إلى الصناعة الغذائية، على نطاق واسع في صناعة الورق، ومستحضرات التجميل، وفي الصناعات الدوائية.

Locust Bean Gum صمغ حبة الخرنوب 10.4.4.4

Occurrence, Isolation الحدوث، العزل 1.10.4.4.4

تُعد حبة الخرنوب (حبة الخرنوب؛ حيز القديس جون) من النباتات دائمة الخضرة، تُزرع في منطقة البحر المتوسط منذ العصور القديمة. جراب (غلاف) البذرة طويل، صالح للأكل، يستخدم أيضاً كعلف للحيوانات. كانت تُدعى البذور الجافة: Carat قيراط، من قبَل العرب واستخدمت كوحدة وزن (تقريباً 200 ملغ). حتى اليوم، يستخدم القيراط كوحدة وزن للحجارة الثمينة والماس واللؤلؤ، وكمقياس لنقاوة الذهب (1 قيراط = 24/1 جزء من الذهب النقي). تتألف بذور حبة الخرنوب من 30-33% قشرة الغلاف، 23-25% برعم، و42-46% سويداء. تُطحن البذور وتُفصل السويداء وتستعمل مثل دقيق الغوار الموصوف بالأعلى. يحتوي الدقيق التجاري 88% غالاكتومانوغليكان، و5% عديد سكاريد أخرى، و6% بروتين و1% رماد.

Structure, Properties الخصائص، البنية، 2.10.4.4.4

يشبه عديد السكاريد الرئيسي في حبة الخرنوب ذلك الموجود في صمغ الغواران: سلسلة خطية من وحدات D-β مانوبيرانوزيل المرتبطة 1 ← 4، مع ثلالات D-α-غاللاكتوبيرانوزيل 1 ← 6 المتصلة كسلاسل جانبية. تكون النسبة مانوز/غاللاكتوز هي 3 إلى 6؛ وهذا يشير إلى أنه، بدلاً من كل ثلاثة مانوز الثانية، كما في صمغ الغواران، تُستبدل كل رابع أو خامس في الموقع C-6 فقط بجزء، غاللاكتوز.

الوزن الجزيئي لـ غاللاكتومانان هو قريب من 310 كيلودالتون. توافق خصائصه فيزيائية تلك في صمغ الغوار، عدا أن لزوجة المحلول ليست مرتفعة كما في صمغ الغوار (قارن الجدول 21.4).

Utilization 3.10.4.4.4 الاستعمال

يستعمل دقيق حبة الخرنوب كعامل مثخن، رابط ومثبت في اللحم المعب، ومرق توابل السلطات، والصلصات، والخبز الطرية والآيس كريم. كما أنه يُحسن قدرة ربط الماء للعجينة وخصوصاً عند استعمال دقيق منخفض محتوى الغلوتين.

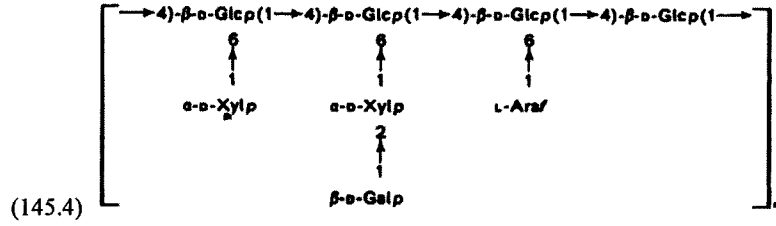
Tamarind Flour دقيق التمر هندي 11.4.4.4

Occurrence, Isolation الحدوث، العزل 1.11.4.4.4

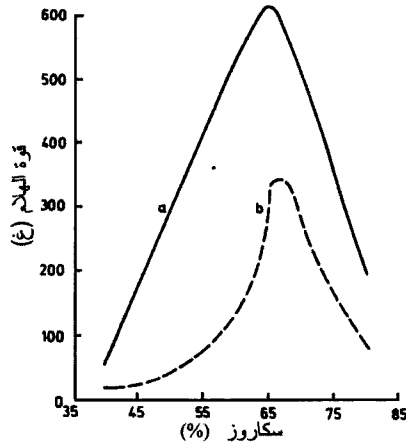
يعد التمر هندي أحد أهم وأكثر الأشجار المزروعة على نطاق واسع في الهند (التمر هندي، تاريخ الهند). تحتوي قرونه البنية على بذور غنية بعديد السكاريد الذي يُستخلص بسرعة بالماء الساخن وبعد التجفيف، يُستعاد بشكله المسحوق.

Structure, Properties الخصائص، البنية، 2.11.4.4.4

يتألف عديد السكاريد من D-غاللاكتوز (1)، D-زايلوز (2)، وD-غلوكوز (3) مع النسب المولية الخاصة المعطاة بين قوسين. يوجد أيضاً L-أرابينوز. تُوضح البنية المقترحة في المعادلة 145.4.



يشكل عديد السكاريد هلامية ثابتة في مجال واسع من الـ pH. ويُحتاج إلى كمية سكر أقل للحصول على قوة الهلامية المرغوبة مما هي عليه في هلامات البكتين (الشكل 24.4). تُبدي الهلامات ظاهرة تساحب منخفضة فقط.



الشكل 24.4: قوة الهلام (a) تمر الهندي و(b) بكتين من ممار الليمون مقابل تركيز السكاروز (بحسب Whistler، 1973).

3.11.4.4.4 Utilization الاستعمال

يعد عديد سكاريد بذرة التمر هندي بديل مناسب للبكتين في تصنيع المربيات والهلامات. يمكن أن يُستعمل كعامل متخثر ومثبت في إنتاج البوظة والمايونيز.

12.4.4.4 Arabinogalactan from Larch الصنوبر

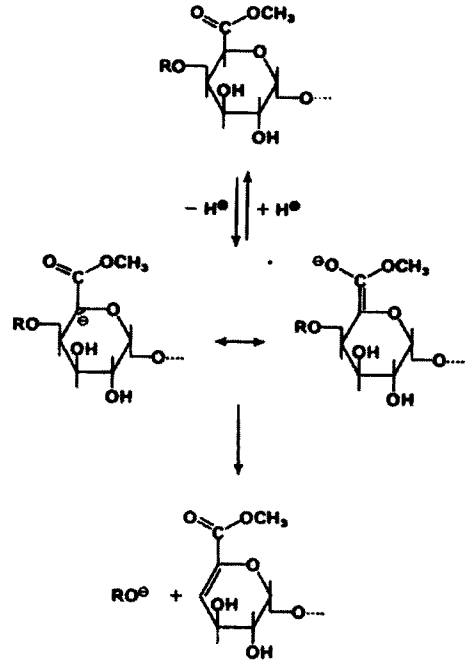
1.12.4.4.4 Occurrence, Isolation الحدوث، العزل

تحتوي الأخشاب ذات الصلة بالصنوبرية (أنواع Larix؛ تشبه الصنوبر، لكن تساقطت أوراقه الشبيهة بالإبر/الإبرية)، على أرابينو غالاكتان الذواب في الماء بنسبة 5-35% من الوزن الجاف للخشب. يمكن أن يُعزل من رقاقت الخشب بطريقة الاستخلاص بالتيار المعاكس، باستخدام الماء أو الحموض الممددة. تُحفف عادة الخلاصة بعدئذٍ بالجفافات الأسطوانية.

2.12.4.4.4 Structure, Properties الخصائص، البنية

يتألف عديد السكاريد من سلسلة مستقيمة من وحدات β -D-غالاكتوبيرانوزيل المتصلة بروابط 1 \leftarrow 3، وجزئياً، تملك سلاسل جانبية لثمالات الغالاكتوز والأرابينوز المرتبطة بالموقع 4 و6. البنية المقترحة مُعطاة في (المعادلة 146.4). عموماً، يكون عديد السكاريد متشعباً بدرجة كبيرة، والوزن الجزيئي 50-70 kdal. والجزء قريب من الشكل الكروي، لذلك تسلك محاليله المائية سلوك مشابه للسوائل النيوتونية. وتكون اللزوجة منخفضة بشكل استثنائي. عند درجة الحرارة

بدرجة منخفضة/معدى منخفض. تبلغ ثباتية البكتين أعلى قيمة عند 3-4 pH. وتحلله الرابطة الغليكوزيدية في الأوساط الحمضية الأعلى. وينقسم كلا الارتباطين الإستيري والغلوكوزيدي في الوسط القلوي وبنفس الدرجة، ينقسم الأخير بتفاعل حذف (قارن المعادلة 148.4).



يحدث تفاعل الحذف بسرعة أكبر مع وحدات حمض غالاكتورونيك التي تملك مجموعة كربوكسيل مؤسترة، حيث تكون ذرة H-5 في الموقع C-5 أكثر حمضية من الثمالات المملوكة بمجموعات كربوكسيل حرة. يشكل البكتين عند pH محدود 3، وبوجود أيونات Ca^{2+} أيضاً في أوساط pH أعلى، هلاماً قابلة للعكس حرارياً. تتناسب قابلية تشكل الهلام، تحت الشروط المماثلة، تناسباً طردياً مع الوزن الجزيئي وتناسباً عكسياً مع درجة الأسترة. من أجل تشكيل الهلام، تتطلب البكتينات منخفضة الإستر قيم pH منخفضة جداً و/أو أيونات الكالسيوم، لكنها تتهلم بوجود محتوى سكر منخفض نسبياً. تتطلب البكتينات مرتفعة الإستر كميات متزايدة من السكر مع ارتفاع درجة الأسترة. يكون زمن تشكل الهلام للبكتينات عالية الإستر أطول من زمن منتجات البكتين ذات درجة الأسترة المنخفضة (جدول 22.4). وبصرف النظر عن درجة الأسترة، يتأثر أيضاً تشكل الهلام بتوزيع مجموعات الاستر في جزيء البكتين.

الجدول 22.4: زمن تهلم البكتينات مع درجات مختلفة من الأسترة

نوع البكتين	درجة الأسترة %	زمن التهلم (ثا) ^a
تهلم سريع	75-72	70-20
عادي	71-68	135-100
تهلم بطيء	66-62	250-180

^a الاختلاف بين الزمن عندما تكتمل جميع المتطلبات الأساسية لتهلم والزمن الفعلي لتشكيل الهلام

Utilization 3.13.4.4.4 الاستعمال

بما أن البكتين يمكن أن يشكل هلاماً، فإنه يستخدم وبشكل واسع في إنتاج المرببات والهلام. الشروط المعيارية لتشكيل

هلام ثابت هي، على سبيل المثال، محتوى بكتين > 1%، سكاروز 58-75% و pH 3.5-2.8. ويستعمل بكتين منخفض الإستر في المنتجات منخفضة السكر بوجود أيونات Ca^{2+} ، ويستعمل أيضاً البكتين في مشروبات الحليب الحامض، اللبن الرائب yoghurt والمثلجات.

14.4.4.4 النشا Starch

1.14.4.4.4 الحدوث، العزل Occurrence, Isolation

يتوزع النشا على نطاق واسع في مختلف أعضاء النبات كمخزن للسكريات. وكمكون للعديد من الأطعمة، ويعد أهم مصدر للسكريات في تغذية الإنسان، إضافة إلى ذلك، للنشا ومشتقاته أهمية صناعية، على سبيل المثال، في صناعة الورق والنسيج.

يعزل النشا بصورة رئيسة من المصادر المدرجة في (الجدول 23.4) وقد شكّل النشا المحصول عليه من الذرة، والبطاطا، والكسّافه والقمح في شكله الطبيعي والمعدل نسبة 99% من المحصول العالمي في عام 1980. تتوفر أيضاً بعض النشويات الأخرى (أنواع النشا الأخرى) تجارياً. في الآونة الأخيرة، أصبحت النشويات التي تم الحصول عليها من البقوليات (البازلاء، العدس) أكثر أهمية بسبب امتلاكها خصائص تجعلها بديلاً مناسباً للنشويات المعدلة كيميائياً في سلسلة من المنتجات. تملك النشويات من الأصول المختلفة خصائص مميزة مستقلة تعود إلى شكل، حجم، التوزع الحجمي، التكوين (التركيب)، بلورية (شفافية) الحبيبات. ولا تزال الروابط الموجودة غير مفهومة تماماً على الأساس الجزيئي.

المجدول 23.4: المواد الخام للنشا

المادة الخام	إنتاج النشا 1980*
المواد الخام ذات أهمية صناعية	
الذرة	77
الذرة الشمعية Waxy corn	
البطاطا	10
الكسّافه	8
القمح	4
الرز	
الرز الشمعي	
مواد خام أخرى	
ساغو النخيل	Kouzu
البطاطا الحلوة	كستناء الماء
عزّعروط	القنا الصالحة للأكل
ذرة نيغرو	فول مونغو
جذر اللوتس	
نبات القلقاس	العدس

* % من الإنتاج العالمي

في بعض الحالات، مثلاً، درنات البطاطا، توجد حبيبات النشا حرة، مترسبة في فراغات الخلية، وبالتالي يكون عزلها بسيطاً نسبياً. تنفتت مادة النبات، وتجرف حبيبات النشا بالماء، تُنقل بعدئذ من «حليب النشا» المعلق وتُجفف. في حالات أخرى، مثل الحبوب، يُطمر النشا في مادة نسج بروتين السويداء، وبالتالي يصبح عزل الحبيبة عملية أكثر صعوبة. لذلك تتطلب طريقة التيار العكسي مع الماء عند الدرجة 50م مدة 36-38 ساعة لتطرية الذرة (مرحلة المعالجة بالنقع). يحتوي ماء النقع 0.2% SO_2

من أجل قلقلة مادة نسج البروتين، وبالتالي تسريع تحرير الحبيبة وازدياد مردود النشا. ثم تتحطم حبة الذرة. يملك الجنين بسبب ارتفاع محتوى الزيت فيه كثافة منخفضة ويفصل بسهولة بالتعويم. إنه مصدر عزل زيت الذرة (قارن 4.2.3.14). يُفصل بعدئذ البروتين والنشا بطريقة الإعصار الحلزوني السائل hydrocyclones. يعتمد الفصل على اختلاف الكثافة (نشا < بروتين). يسوق البروتين المنتج الثانوي كطعام (كغذاء) للحيوان أو يستخدم لإنتاج حُلامة البروتين (للتوابل) يغسل النشا الناتج (المستعاد) ويجفف.

في حالة دقيق القمح، تُصنع أولاً العجينة، يُحرف منها مُستعلق النشا الخام. بعد فصل جسيمات الليف من هذا المستعلق، يُحزأ النشا بالتنبيذ. إضافة للنشا الأولي النقي نسبياً، يتم الحصول على (حبيبات نشا ثانوية أدق) نشا ثانوي مُحَبَّب أدق يحتوي بتنوزانات. ثم يُجفف بعدئذ النشا ويُصنف أيضاً. تعمل البقية، الغلوتين (قارن 5.1.15)، مثلاً، كمادة خام في إنتاج توابل الطعام (قارن 5.3.7.13) وفي عزل حمض الغلوتاميك. إذا جُفِّف بلطف، فإنه يحتفظ بجودة الحَبْزِ ويستخدم كمحسن للدقيق. في حالة الشيلم (نبات الجلودار)، تُعاق عملية عزل النشا بالمحتوى العالي نسبياً من عوامل الانتفاخ. يتوفر في الأسواق النشا المعزول من درنات مختلف النباتات في البلدان الاستوائية تحت أسماء متنوعة (مثلاً، القنا، نشا المرطبة maranta، نشا التاكا tacca). الساغو (نشا النخيل) هو المنتج الذي يحصل عليه من لب نخيل الساغو.

النشا هو مزيج من اثنين من الغلوكان وأميلوز وأميلوبكتين (قارن 3.14.4.4 و 4.14.4.4).

يحتوي أغلب النشويات 20-30% أميلوز (جدول 24.4). قد تم تطوير أصناف (مستنباتات) ذرة جديدة (نشا الذرة) النسي تحوي 50-80% أميلوز. يمكن أن يُعزَل الأميلوز من النشا، مثلاً، ببلورة النشا المبعثر، عادة بوجود أملاح (MgSO₄) أو بالترسيب بمركبات عضوية قطبية (كحولات، مثل n-البوتانول، أو حموض دسمة منخفضة، مثل حمض الكابريليك أو الكابرليك)، التي تشكل معقداً مع الأميلوز مما يعزز عملية ترسيبه.

تحتوي حبيبات النشا الطبيعية (النظامية) 70-80% أميلوبكتين، في حين تحتوي بعض مستنباتات الذرة ونبات الدُّخْن (millet)، يشار إليها بالذرة الشمعي أو الدُّخْن الشمعي، ما يقرب 100% أميلوبكتين.

2.14.4.4.4 Structure and Properties of Starch Granules

تتشكل حبيبات النشا في بانيات النشا amyloplasts، وتكون هذه الحبيبات بسيطة أو مركبة وتتألف من طبقات متراكزة أو مبتعدة عن المركز متباينة الكثافة. وتملك حجوماً متفاوتة (2-150 μm)، كذلك التوزع الحجمي، والشكل (جدول 24.4). تحتوي إضافة إلى الأميلوز وأميلوبكتين كميات صغيرة من البروتينات والشحوم. تُفحص باستخدام طرق فيزيائية مختلفة. تتضمن المجهر الضوئي، ومُشتت الضوء صغير الزاوية Small-angle light scattering، والمجهر الإلكتروني، وانعراج الأشعة السينية، ومُشتت ترون صغير الزاوية ومُشتت الأشعة السينية صغير الزاوية. بناءً على تجارب انعراج الأشعة السينية، يمكن أن يقال إن حبيبات النشا تملك خاصية نصف بلورية Semicrystalline. التي تشير إلى درجة عالية من توجه جزيئات الغلوكان. تُعد تقريباً 70% من كتلة حبيبات النشا غير متبلورة وتقريباً 30% منها بلورية (جدول 24.4). تحتوي المناطق غير المتبلورة الكمية الرئيسة من الأميلوز، لكنها تحتوي أيضاً جزءاً من أميلوبكتين. تتألف المناطق البلورية في المقام الأول من الأميلوبكتين. على الرغم من أن هذه النتيجة كانت مفاجئة في البداية بسبب البنية المتشعبة للأميلوبكتين (قارن 4.14.4.4)، استنتجت من حقيقة أن بإمكان الأميلوز أن يُذاب من الحبيبة بدون تحزب الخاصة البلورية وأن النشويات الخالية من الأميلوز، مثل نشا الذرة الشمعي، هي نصف بلورية. وتعتمد درجة التبلور على محتوى الماء، وتكون 24% في نشا البطاطا المجفف بالهواء (19.8% من الماء)، و29-35% للمنتج المبلل (45-55% من الماء)، و فقط 17% من أجل النشا المجفف بـ P₂O₅ والمعاد تميجه بعدئذ.

الجدول 24.4: شكل، تركيب وخصائص حيبيات نشا مختلفة

المصدر	الشكل ^a	القطر (µm)	البورية (%)	درجة حرارة التجلين (°C)	درجات عند الانتفاخ عند 95°م	Amylose النسبة المئوية المئوية (%) ^c	Amylopectin ثابت ربط اليوده	درجة البلمرة	درجة البلمرة ^e
الخبز	l,p	2-38	36	53-65	21	22-28	0.21	2100	19-20
القمح	l	12-40		57-70		28	0.74		26
الشعير	l	2-5		56-62		22-29		1850	26
الذرة	p	5-25		62-70	24	28	0.91	940	25-26
نشاء الذرة			20-25	67-87		52-80	0.11	1300	23
الذرة الشمعية	p		39	63-72	64	0-1		1300	20-22
الشوفان	p	5-15		56-62	19	27			20
الرز	p	3-8	38	61-78	56	14-32	0.59		
الرز الشمعي	p,s	4-12		55-65		1			
الدخن				69-75 ^g	22 ^g				
السروغوم	p,s	4-24		68-74	49	21-34			
البقوليات	s,o	17-31		64-67		32-34	1.03	1800	23
فاصولياء الحصان	n(si)	5-10				33-35	1.66	1300	26
البازلاء الناعمة				57-70 ^h					
البازلاء المصعدة	n(c)	30-40				63-75	0.91	1100	27
جلود ودرنات البطاطا	e	15-100	25	58-66		23	0.58	3200	24
البطاطا	semi-s,s	5-35	38 ^f	52-64		17	1.06		

^a - I = عدسي، p = عديد السطوح، s = كروي، o = بيضوي، n = شكل الكلية، el = أهليلج، si = بسيط، c = مركب.

^b وزن النشا المنتج، بالاعتماد على وزنه الجاف، مع الأخذ بعين الاعتبار فقدان عديد السكاريدات الذواب.

^c اعتماداً على مجموع الأميلوز وأميلوبكتين.

^d مع بود/100 مع نشا.

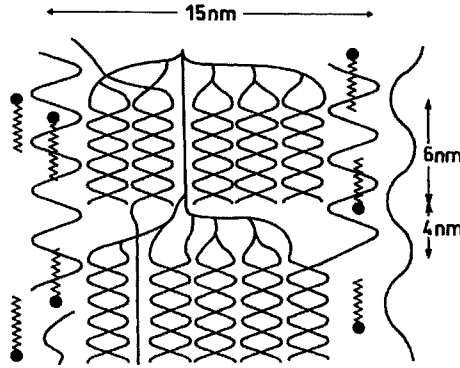
^e درجة الانشطار للبلمرة، حددت بتدرج الفروع — Pullulanase أو أيزوأميلاز.




^f تاثير كره

^g الدخن

^h البازلاء

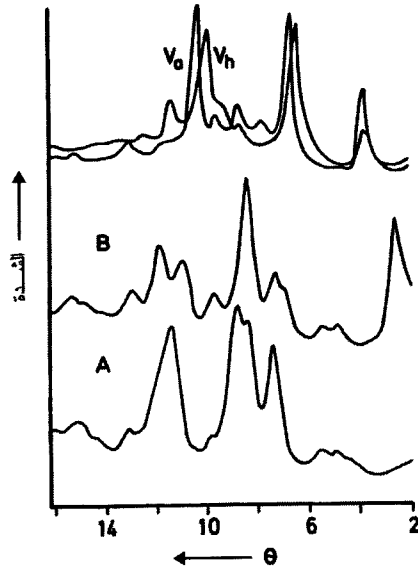
وبناءً على النتائج التي تم الحصول عليها من مختلف الطرق الفيزيائية، فإن النموذج المبين في (الشكل 25.4) هو قيد المناقشة بالنسبة للمناطق البلورية الحبيبية النشا. فهو يحتوي حلزات مزدوجة من الأميلوبكتين (قارن 4.14.4.4)، وحلزات مزدوجة مختلطة أميلوز/أميلوبكتين، حلزات V (خمس حلزات) من الأميلوز مع شحم مطوق enclosed lipid (قارن 3.14.4.4)، وأميلوز حر وشحم حر.



الشكل 25.4: نموذج المنطقة البلورية في حبيبة النشا (بحسب Galliard, 1987). حلز مزدوج أميلوبكتين XXXXX، حلز مزدوج مختلط من أميلوز وأميلوبكتين XXX، حلز V- من الأميلوز وشحم مطوق ، شحم حر ، أميلوز حر 

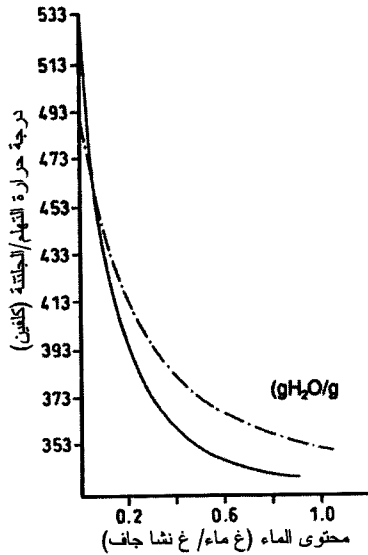
بالاستعانة بالتمثيل البياني لانعراج الأشعة السينية، يمكن أن تُقسم النشويات الطبيعية (الواطنة) إلى الأنماط A، B و C. وشكل إضافي، يدعى النمط V يوجد في الحبيبات المنتفخة (الشكل 26.4)، في حين النمطين A و B هما تعديلات من البلورة الحقيقية والنمط C هو شكل مختلط. يوجد النمط-A بصورة كبيرة في نشويات الحبوب، والنمط-B في البطاطا، ونشا الذرة وفي النشويات الرُّجوعية (النشا المقاوم، قارن 3.16.4.4). لا يُشاهد النمط-C فقط في مزائج نشويات الذرة والبطاطا، بل يوجد أيضاً في نشويات البقول المختلفة.

تنتفخ حبيبات النشا المجففة بالهواء عندما تُعلق في الماء البارد مع ازدياد في قطرها بحدود 30-40%، وإذا سُخن هذا المستعلق، تحدث تغيرات غير قابلة للعكس ابتداءً من درجة حرارة محددة، التي تميز كل نمط من النشا (50-70°م، قارن الجدول 24.4)، وتدعى درجة حرارة الجلتنة. تمتص حبيبات النشا 20-40 غ ماء/غ نشا، وتزداد لزوجة المستعلق بحدّة، وفي الوقت نفسه، ينتشر قسم من الأميلوز خارج الحبيبة ويدخل في المحلول، وأخيراً تنفجر الحبيبة. في المرحلة الأولى للجلتنة، تنصهر بلورات النشا وتشكل شبكة بلمر. تتحطم هذه الشبكة عند درجات حرارة أعلى (تقريباً 100°م)، منتجة الأميلوز وأميلوبكتين في المحلول. ففي الجلتنة، ينتشر أولاً الماء داخل الحبيبة، ومن ثم تنصهر المناطق البلورية بمساعدة التميّه، وأخيراً، بسبب الانتفاخ يتكون المحلول عن طريق انتشار إضافي للماء. في هذه العملية، تتمزق الجسور الهيدروجينية بين سلاسل الغلوكوز في البلورات أولاً، وربما بعض تلك الجسور في المناطق غير المتبلورة كذلك. من المحتمل أن يُسرّ انتفاخ المناطق غير المتبلورة ذوبانية الأميلوز من البلورات، التي تكون بذلك غير مستقرة، كما هي الحال مع التسخين في الماء، يحدث نفس الفعل عندما يُعلق النشا في مذيّات أخرى، مثلاً، الأمونيا السائلة، وثنائي ميثيل سلفوكسيد، أو تنضّر ميكانيكياً، مثلاً، بالطحن الجاف.



الشكل 26.4: التمثيل البياني لانعراج الأشعة السينية للنشويات: نمط- A (الحبوب)، نمط- B (البقول) ونمط- V (النشا المنتفخ)، V_a : حال من الماء، V_h : الميه) (بحسب Galliard، 1987).

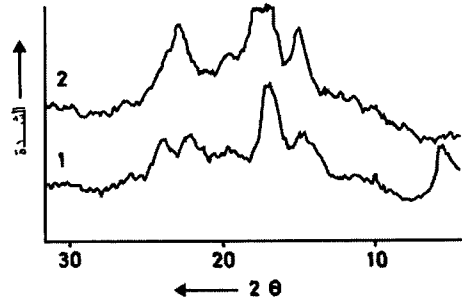
لا يعتمد مساق الجلتنة فقط على المنشأ النباتي للنشا ودرجة الحرارة المستعملة، بل يعتمد أيضاً على محتوى المُستعمل من الماء (الشكل 27.4). وبالتالي، يخضع النشا المجفف مع 1-3% من الماء فقط إلى تغيرات مهمة (طفيفة) حتى تصل درجة الحرارة إلى 180°م، في حين يتجلتن النشا مع 60% من الماء كلياً عند درجات حرارة تصل إلى 70°م.



الشكل 27.4: درجة حرارة الجلتنة للنشويات مختلفة التميّه (— نشا البطاطا، - - - نشا القمح، حُددت بالتحليل الحراري التمايزي (التفريقي)، قياس الكالوري التمايزي والانكسار المزدوج) (بحسب Galliard، 1987)

إذا احتُفظ بمسئلق النشا المائي لبعض الوقت عند درجات حرارة تحت درجة حرارة التجلتن، تحدث عملية تُعرف بالتقسية tempering، تزداد فيها درجة حرارة الجلتنة بصورة واضحة بسبب إعادة تنظيم بنية الحبيبة. ينتج عن معالجة النشا عند محتوى

ماء منخفض ودرجات حرارة أعلى ثباتية البلورات، وبالتالي، انخفاض في سعة الانتفاخ. يظهرُ (الشكل 28.4) التغير الناتج في طيف انعراج الأشعة السينية من النمط B إلى النمط A، باستعمال نشا البطاطا كمثل على ذلك.



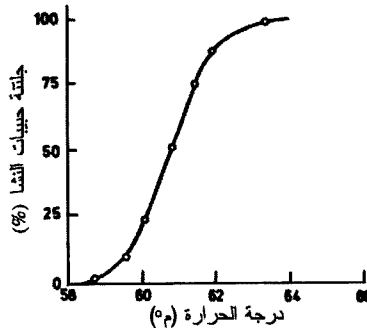
الشكل 28.4: التمثيل البياني لانعراج الأشعة السينية لنشا البطاطا (1) قبل و(2) بعد المعالجة الحرارية (102°م مدة 16 ساعة) ومحتوى الماء 40%، يتوافق نموذج النشا الطبيعي (الواطن) (18% ماء) مع النمط B [يتوافق نموذج النشا المعالج] (24.2% ماء) مع النمط A- (بموجب Galliard, 1987)

يمكن أن تتفاوت التغيرات في الخصائص الفيزيائية نتيجة طرق المعالجة من هذا النمط، إلى حد بعيد، بالاعتماد على المنشأ النباتي لهذه النشويات. يوضح هذا في (الجدول 25.4) من أجل نشا البطاطا والقمح. وفي التسخين الرطب، تتناقص سعة الانتفاخ لكلا النوعين، على الرغم من اختلاف الدرجة. من جهة أخرى، هنالك تناقص في الذوبانية فقط في نشا البطاطا، في حين ازدادت بوضوح ذوبانية نشا القمح. قُدِّم تفسير لشرح هذه النتائج وهو أنه يتحول الأميلوز غير المتبلور في نشا البطاطا إلى حالة منتظمة أقل ذوبانية، في حين يتغير الأميلوز الموجود في نشا الحبوب جزئياً في شكل حلزات مع شحم محصور، إلى حالة قابلة للارتشاح بصورة أكثر سهولة.

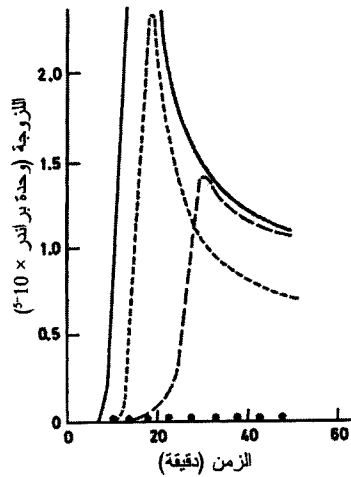
الجدول 25.4: الخصائص الفيزيائية/الكيميائية للنشويات قبل (1)، بعد (2) المعالجة الحرارية في الحالة الرطبة (100°م = T، t = 16 ساعة، H₂O = 27%)

الخاصية	نشا القمح		نشا البطاطا	
	1	2	1	2
درجة حرارة بدء الجلتننة °م	56.5	61	60	60.5
درجة حرارة نهاية الجلتننة °م	62	74	68	79
سعة الانتفاخ عند 80°م (نسبة)	7.15	5.94	62.30	19.05
الذوبانية عند الدرجة 80°م (%)	2.59	5.93	31.00	10.10
سعة ربط الماء (%)	89.1	182.6	102.00	108.7
سرعة التأثير الإنزيمي (% الذوبانية)	0.44	48.55	0.57	40.35

يُعرضُ منحني جلتننة نشا البطاطا في (الشكل 29.4). وقد حُدِّد عدد حبيبات النشا المجلتنة بالفحص المجهرى، وهناك طريقة أخرى لمراقبة الجلتننة كتتابع لدرجة الحرارة هي قياس لزوجة مُستعلق النشا. تظهر منحنيات اللزوجة في (الشكل 30.4) أن - على النحو المذكور أعلاه - تزايد اللزوجة في البدء يعود لانتفاخ حبيبة النشا. ويتراقف التلاشي اللاحق للحبيبة المنتفحة بتناقص في اللزوجة. يتفاوت بشدة شكل المنحني للنشويات المختلفة.



الشكل 29.4: منحني جليتة نشا البطاطا (بحسب Banks و Muir، 1980)

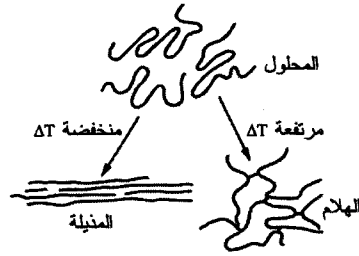


الشكل 30.4: خصائص جليتة نشويات مختلفة (بحسب Banks و Muir، 1980) مخطط لزوجة النشا Brabender. 40 غ نشا/460 مل، برجة درجة الحرارة: يبدأ عند 50°م. يُسخن حتى 95°م بسرعة 1.5°م/دقيقة. يبقى عند 95°م مدة 30 دقيقة — نشا البطاطا، --- نشا الذرة الشمعي، — نشا الذرة الطبيعي (العادي) و ••• نشا الذرة amylo maize.

يُظهرُ نشا البطاطا قيمة عظمى عالية جداً (~ 4000 وحدة Brabender)، تُتبع بتناقص حاد. يبدي نشا الذرة الشمعي سلوكاً مشابهاً، ما عدا القيمة العظمى ليست مرتفعة بنفس الدرجة. وتبقى القيمة العظمى في نشا الذرة الطبيعي (العادي) أخفض، لكن الانخفاض اللاحق يكون ضئيلاً (طفيفاً)، أي أن الحبيبات أكثر ثباتاً. لا ينتفخ نشا الذرة تحت هذه الشروط، على الرغم من أن 35% من الأميلوز يدخل إلى المحلول. تزداد عموماً لزوجة عجينة النشا عند التبريد السريع مع الخلط، في حين تتشكل هلامة النشا عند التبريد السريع بدون خلط.

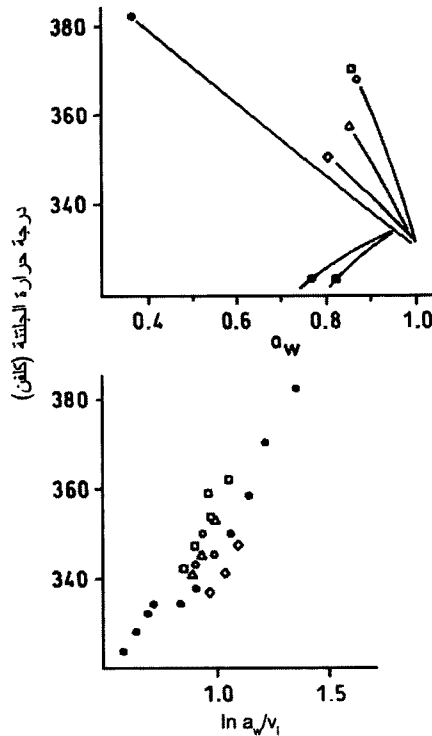
تميل هلامات الأميلوز إلى الرجوع، يدل هذا المصطلح على التحول الكبير للاعكوس من الحالة الذوابة أو الحالة المنتفخة بشكل كبير إلى الحالة غير الذوابة، المنكمشة، ذات بلورية مكروية (دقيقة البلورة) (الشكل 31.4). يمكن الوصول إلى هذه الحالة أيضاً بصورة مباشرة بالتبريد البطيء لعجينة النشا. يتعزز الميل تجاه الحالة الرجوعية عند درجات الحرارة المنخفضة، خصوصاً قرب 0°م، وقيم pH المعتدلة، والتراكيز المرتفعة، وبغياب عوامل السطح الفعال. وتعتمد على الوزن الجزيئي وأيضاً على نوع النشا، مثلاً، تزداد في السلسلة بطاطا > ذرة > قمح. ترتبط التحولات الموصوفة من الحالات البديئة - مُعوزة الماء بشكل كبير عبر الحالات المنتفخة أو المحاليل إلى الحالات الأكثر أو أقل انكماشاً - بتغير التأثيرات بين الغلوكانات والتغيرات الهيئية. في الوقت الحاضر، لا يمكن وصف هذه التغيرات بشكل كامل بسبب اعتمادها الكبير على الشروط في كل حالة، مثلاً،

حتى بحضور مركبات منخفضة الوزن الجزيئي.



الشكل 31.4: سلوك جزيئات الأميلوز أثناء التبريد في المحلول المائي المركز

من المعروف أنه تزداد درجة حرارة الجلتنة بمركبات متعددة الهيدروكسي (غليسرول، سكر) وتُنقص بالأملح (NaCl و CaCl_2)، كما هو مذكور في (الشكل 32.4، الأعلى) كتابع لفعالية الماء، التي تنقص بالمواد المذابة (a_w)، قارن (1.3.0). وبصرف النظر عن فعالية ماء المذيب، إذا كان كسره الحجمي (V_1)، الذي يتغير بالترتيب العكسي للكسر الحجمي للمذاب، يؤخذ بعين الاعتبار وإذا رُسمت درجة حرارة الجلتنة مقابل a_w/V_1 ، بدلاً من a_w ، فإن فعل المواد المذابة المختلفة يتوحد (الشكل 32.4، الأسفل). السبب هو أن مركبات متعددة الهيدروكسي تسبب تغيراً كبيراً في v_e وتغيراً صغيراً في a_w ، في حين يرتبط تغير صغير في V_e بالتغير الكبير في a_w في حالة الأملاح.



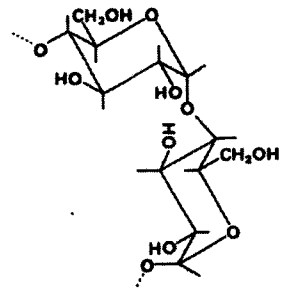
الشكل 32.4: درجة حرارة جلتنة نشا البطاطا كتابع لفعالية الماء a_w (الأعلى) واللوغارتم الطبيعي كأصل قسمة الفعالية a_w إلى الكسر الحجمي V_1 للماء (الأسفل)؛ ● غليسرول، ○ مالتوز، □ سكاروز، Δ غلوكوز، ◊ أرابينوز، ⊗ NaCl، ⊠ CaCl_2 (بحسب Galliard, 1987)

تؤثر الشحوم أيضاً في خصائص النشا، مثل الحموض الأمينية الحرة، أحادي الغليسيريدات أو استرات الحموض الدسمة

لهيدروكسي الحموض، تشكّل الشحوم مركبات مشتملة مع أميلوز (قارن 3.14.4.4.4). مثل ثنائي أو ثلاثي الغليسريدات، فإنها أيضاً تنقص سعة الانتفاخ والذوبانية بتثبيت انتشار الماء. لذلك تملك إزالة الشحم وأيضاً إضافة الشحم من الأهمية كطرق تعديل فيزيائية للنشويات على حد سواء.

3.14.4.4.4 بنية وخصائص الأميلوز Structure and Properties of Amylose

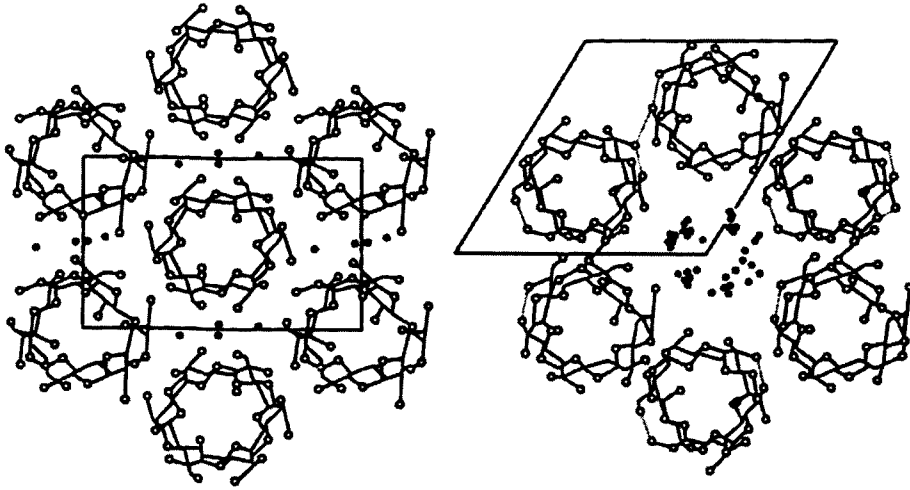
الأميلوز هو سلسلة بلمر لثمالات D-α-غلوكوبيرانوزيل المرتبطة 1 ← 4:



(149.4)

يُحصل على الحلمهة الإنزيمية للسلسلة بـ α-أميلاز، وβ-أميلاز وغلوكوأميلاز. لا يُدرك β-أميلاز الجزئي كلياً إلى مالتوز في أغلب الأحيان، حيث يوجد تفرع منخفض جداً على طول السلسلة مع ارتباطات α (1 ← 6). الحجم الجزئي للأميلوز مُتغيّر. تمتد درجة البلمرة في نشا القمح بين 500 و6000، في حين يمكن أن ترتفع في البطاطا حتى 4500. يتوافق هذا مع الوزن الجزئي من 150-170 kdal. ساعدت تجارب انعراج الأشعة السينية على ألياف الأميلوز الموجهة على إمكانية تعيين أنماط النشا المشار إليها مسبقاً لتحديد العناصر الجزئية النبوية. يحصل على الألياف الموجهة من النمط-A بقطع وشد أغشية رقيقة من أسيتيل أميلوز عند 150°م، وإزالة الأستلة في قلوي كحولي، وتكييفه عند 80% رطوبة هواء نسبية وعند الدرجة 85°م. يُحصل على الألياف من النمط-B بأسلوب موافق بتكييف مواد مُزالة الاستيتل عند درجة حرارة الغرفة مدة ثلاثة أيام عند 80% ولمدة ثلاثة أيام أخرى عند 100% رطوبة هواء نسبية، تتبع بمعالجة تالية بالماء عند 90°م مدة 1 ساعة. إن نماذج الانعراج التي يحصل عليها مع الألياف الموجهة هذه تتوافق مع تلك للنمطين A وB المحددة بمساحيق النشا الواطن، وتسمح بتطور النماذج النبوية.

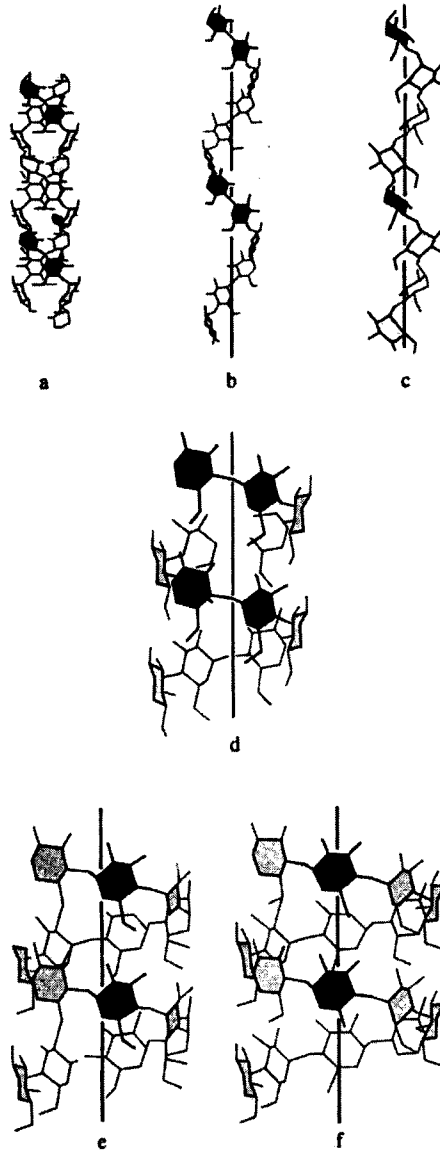
إن العناصر النبوية من النمط-B هي حلزّات مزدوجة يسارية (الشكل a34.4)، التي كدست بترتيب متواز (الشكل 33.4). يبلغ الدور الواحد للحلزّ المزدوج 2.1 nm طولاً، الذي يتوافق مع 6 ثمالات غلوكوز. أي، ثلاث ثمالات من كل سلسلة غلوكان. تثبت الجسور الهيدروجينية بين جزيئات الأميلوز الحلزّ المزدوج. تُملأ القناة المركزية المحاطة بستة حلزّات مزدوجة مملوءة بالماء (36 H₂O/وحدة خلية). إن النمط A شبيه جداً بالنمط B. إلا أن القناة المركزية المشغلة (المُحتلة) بحلزّ مزدوج آخر، تجعل الرزم أكثر قرباً. في هذا النمط، تُدخل ثمان جزيئات فقط من الماء لكل وحدة خلية بين الحلزّات المزدوجة. يُحصل على التحوّل من النمط B إلى النمط A بالتسخين الرطب الذي قد تم وصفه مسبقاً (2.14.4.4.4، الشكل 28.4). من الصعب تقديم الترتيب عكسي التوازي المفروض للحلزّات المزدوجة إلى خط (ترتيب خطي) مع متطلبات الاصطناع (التخليق) البيولوجي، حيث يمكن أن يُتوقع الترتيب الموازي. من الممكن أن لا تستبعد المعطيات التجريبية الراهنة مثل هذا الترتيب.



الشكل 33.4: وحدة الخلايا وترتيب الحلزات المزدوجة (مقطع عرضي) في الأميلوز-A (يسار) وأميلوز-B (يمين) (بحسب Galliard, 1987)

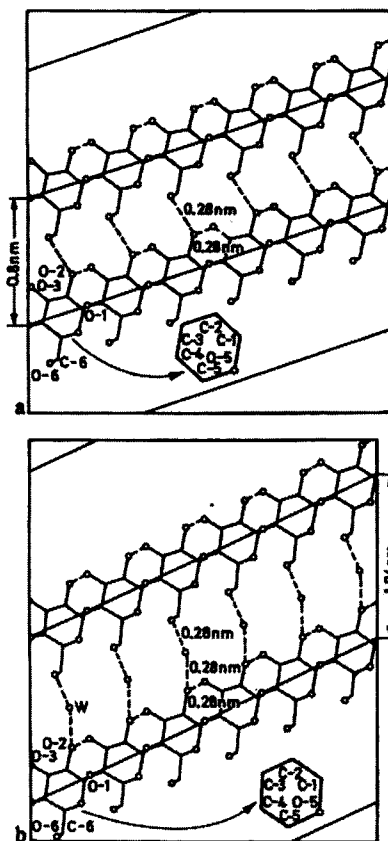
يمكن أن يتغير الحلز المزدوج المشار إليه في الأعلى واليمين في (الشكل 34.4) اعتماداً على الشروط، إلى هياكل حلزوية أخرى.

إن وجود KOH، على سبيل المثال، ينتج حلزاً أكثر انبساطاً مع 6 ثمالات غلوكوز لكل دورة حلزونية (الشكل 34.4، b) في حين بوجود KBr، يكون الحلز أكثر انبساطاً ليحتوي 4 ثمالات لكل دورة (الشكل 34.4، c). تتشكل المركبات المشتمة (المشبكة) بوجود جزيئات صغيرة وتثبت هيئة النشا V (الشكل 34.4، d)، وتمتلك أيضاً 6 ثمالات غلوكوز لكل دورة حلزونية. يمكن أن يُحصل على الثبات بالجسور-H بين O-2 و O-3 من الثمالات المتجاورة في داخل السلسلة وبين O-2 و O-6 للثمالات i و $i+6$ المتجاورة على سطح الحلز. تُكوّن العديد من الجزيئات، مثل اليود، والحموض الدسمة، واسترات الحموض الدسمة لحموض هيدروكسي كربوكسيليك (مثلاً، ستيريللاكتات Stearylactate)، وأحادي الغليسيرات، والفينولات و arylhalogenides، وهلوجينات الأريل، و-n-بوتانول، و-t-بوتانول وحلقي الهكسان كل هذه المركبات قادرة على تشكيل مركبات مشبكة مع جزيئات الأميلوز. يُطابق قطر الحلز، وبدرجة محددة، مع حجم جزيئة المضيف المحصورة؛ ويتفاوت هذا القطر من 13.7 Å إلى 16.2 Å. بينما يملك معقد اليود ومعقد الن-بوتانول 6 ثمالات غلوكوز لكل دورة في الهيئة V. أما في معقد t-بوتانول تُكبر (enlarged) دورة الحلز إلى 7 ثمالات غلوكوز لكل دورة (الشكل 34.4، e). وقد تبين بمشبك α -النفثول أنه يُسمح حتى لـ 8 ثمالات (الشكل 34.4، f) وبما أن الحلز كاره للماء داخلياً، فمن واجب المضيف المحصور أن يكون أليفاً للشحم في طبيعته. ويساهم الجزيء المحصور بقدر كبير في ثباتية هيئة معينة. على سبيل المثال، يلاحظ أن الهيئة V، بعد إزالة المركب (المضيف)، تتغير ببطء في الغلاف المحيط الرطب إلى الهيئة B الأكثر امتداداً. ويحدث أيضاً مثل هذا التحول الهيئي أثناء تقادم الخبز أو منتجات الخبز الأخرى. وييدي الخبز الطازج طيفاً V للنشا المتحلل (المتهم)، ولكن الخبز القديم يملك بشكل نموذجي طيف النشا الرجوعي B. ويوضح (الشكل 35.4) كلتا الهيئتين في شكل إسقاطات أسطوانية. بينما في الأميلوز V، كما ذكر مسبقاً، فتصل O-2 للثمالات i و O-6 للثمالات $i+6$ إلى التلامس القريب من خلال الروابط-H. وفي النموذج B تزيد جزيئات الماء المغروزة مسافة الطاق - المزدوج على طول محور التقدم (h) من 0.8 nm من الحلز V إلى 1 nm من الحلز



الشكل 34.4: هيئة الأميلوز (للتوضيح شاهد النص) (بحسب Rees, 1977)

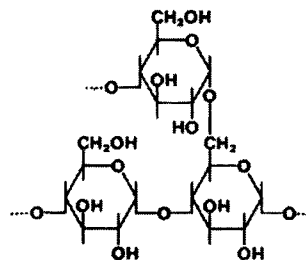
تُثبت نشويات الحبوب بجزيئات الشحوم المحصورة، لذلك فإن قوة انتفاخها منخفضة. ويتحسن الانتفاخ بوجود الكحوليات (ايتانول، الكحول الأميلي، ورباعي - أميل الكحول). من الواضح أن هذه الكحوليات تزيح وتنقل الشحوم (المضيف) من الحلزونات.



الشكل 35.4: الأميلوز: الهيئة-V (a) والهيئة-B (b) في إسقاط أسطوانسي (بحسب Ebert, 1980)

4.14.4.4.4 بنية وخصائص أميلوبكتين Structure and Properties of Amylopectin

إن الأميلوبكتين هو غلوكان متشعب مع سلاسل جانبية متصلة في الموقع-6 لثمالات الغلوكوز للسلسلة الرئيسية.

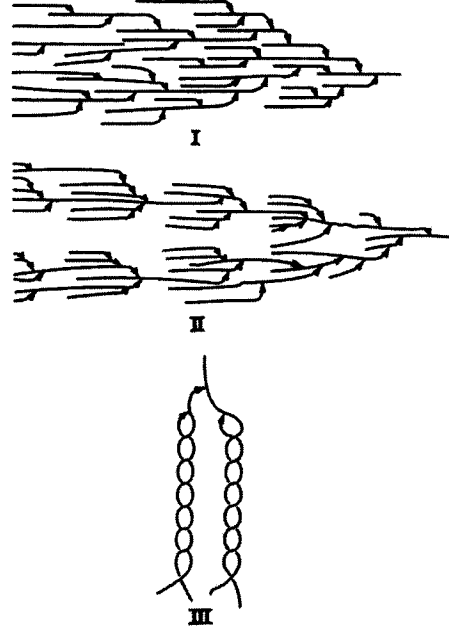


(150.4)

توجد وسطياً 20-60 ثمالات غلوكوز في تفرعات السلسلة القصيرة وتتصل كل من هذه السلاسل المتفرعة بارتباط C-1 إلى C-6 من السلسلة التالية. توحي النماذج البنوية المقترحة (الشكل 36.4) أن الأميلوبكتين أيضاً يملك حلزونات مزدوجة منتظمة على التوالي. كما أشير في الأعلى، على ما يبدو أن الجزء الرئيسي لحبيبة النشا بلورية البنية يأتي من الأميلوبكتين. النموذج I و II في (الشكل 36.4). يظهر بوضوح من اليسار إلى اليمين توالي المقاطع الأكثر اكتنازاً (البلوري) والأقل اكتنازاً (غير البلوري)، في هذا النموذج، هناك تمييز الاختلاف بين السلاسل-A الأقصر والتي تكون خالية من السلاسل الجانبية والسلاسل-B الأطول والتي تحمل سلاسل جانبية. في السلاسل-B تتناوب المقاطع ذات سلاسل جانبية متكثرة متتابعة

(عنقودية) مع المقاطع الخالية من التفرع.

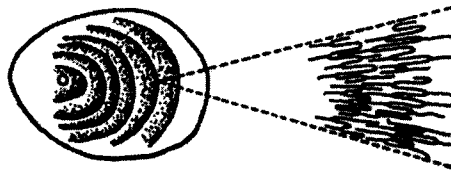
تمتد درجة بلمرة الأميلوبكتين (القمح) في المجال $3 \times 10^5 - 3 \times 10^6$ وحدات غلوكوز، التي تتوافق مع الكتلة الجزيئية $5 \times 10^8 - 10^7$. توجد ثمالة حمض فوسفور بمعدل واحدة لكل 400 ثمالة غلوكوز.



الشكل 36.4: النماذج البنوية (I, II) للأميلوبكتين مع حلزونات مزدوجة متوازية، III قطعة مكبرة من I أو II (بحسب Muir و Banks 1980)

يُبين تنظيم جزيئات الأميلوبكتين في حبيبات النشا في (الشكل 37.4) أنه شعاعي، وتتوجه النهاية المختزلة نحو الخارج. وإن التدرج الإنزيمي للأميلوبكتين يشبه التدرج للأميلوز، يُدرّك إنزيم β -أميلاز الجزئيء حتى نقاط التشعب. ويُسمى اللب المقاوم المتبقي (حد-دكسترين limit-dextrin).

يشكل الأميلوبكتين عند تسخينه بالماء محلولاً شفافاً عال اللزوجة، وحيطياً، ودبقاً ومتراطاً. وبخلاف الأميلوز، لا يوجد أي ميل اتجاه الحالة الرجوعية retrogradation. ليس هنالك ظواهر تقادم Staling أو تعتيق، ولا هلم، إلا في التراكيز العالية جداً. مع ذلك، هناك انخفاض سريع في اللزوجة في الأوساط الحمضية أو أثناء التعقيم بالبخار المضغوط أو تطبيق قوة قص ميكانيكية أقوى.



الشكل 37.4: ترتيب جزيئات الأميلوبكتين في حبيبة النشا

Utilization 5.14.4.4.4 الاستعمال

النشا هو عامل مثخن و رابط هام ويستخدم على نطاق واسع في إنتاج الحلويات، والحساء، والصلصات، ومرق توابل

السلطة، ومستحضرات طعام النظام الغذائي للرضع، وحشوات المعجنات، والمايونيز... الخ. ونشا الذرة هو نشا الطعام الرئيسي وهو أهم مادة خام للحصول على شراب النشا والغلوكوز (قارن 3.4.1.19). يمكن أن تستخدم طبقة من الأميلوز كغلاف حماية للفواكه (البلح أو التين) وللفواكه المجففة والملبسة بالسكر، تمنع من التصاقها ببعضها. تُنقص المعالجة بالأميلوز لرقائق البطاطا المقلية من قابليتها للتأكسد. وإن خاصية التهلم الجيد للأميلوز المتبعثر تجعله مكوناً مناسباً للحلويات سريعة التحضير أو الصلصات. يمكن أن يستعمل غشاء من الأميلوز لتغليف المواد الغذائية، كغلاف صالح للأكل أو وضعها في أنابيب كالمثال المين لتشكيله من منتجات القهوة والشاي سريعة التحضير (الذوبان). إن استعمالات الأميلوبكتين متنوعة فهو يستعمل (إلى حد كبير) كمثخن أو مثبت. وكما مادة لاصقة أو عامل رابط. ويسرد الجدول 26.4 مجال تطبيقاته.

الجدول 26.4: استعمال الأميلوبكتين ومشتقاته

النشا	الاستعمال
النشا الشمعي غير المعدل (أيضاً مزيج مع النشا الطبيعي وأنواع الطحين).	مقبلات السلطة، الأطعمة المعقمة والمعلبة والمجمدة، الحساء، المرق، الحبوب المنفوخة وأطعمة الوجبات الخفيفة
النشا الشمعي مسبق التهلم أو أميلوبكتين المعزول	منتجات الخبز، حشوات العجينة، الخبز المعقم، مقبلات السلطة، مزائج حلوى البودنغ
النشا الشمعي المغلي - الرقيق النشا الشمعي المترابط عرفياً	أغلفة الطعام المحمية حشوات العجينة، الصلصات البيضاء والبنية، المرق، الفواكه المعقمة أو المجمدة المعلبة، الحلويات، مقبلات السلطة، الحساء، منتجات القشدة القابلة للانتشار من أجل الشطائر، أطعمة الرُضّع
النشا الشمعي، ايترو هيدروكسي بروبيلا النشا الشمعي ايتروكوبوكسي ميثيل النشا الشمعي استر حمض الخل للنشا الشمعي استرات حمض السكسينيك وحمض الشحم، النشا الشمعي استر حمض السلفوريك والنشا المعدل	الأطعمة المعلبة المعقمة والمجمدة مثبت المستحلبات الأطعمة المعلبة المعقمة والمجمدة وأطعمة الرُضّع الأطعمة المعلبة المعقمة والمجمدة، مركبات الرائحة المحفوظة في كبسولة عامل مثخن، مثبت مستحلب، معالجة القرحة (مانع البيسين)

6.14.4.4.4 النشا المقاوم Resistant Starch

يدعى النشا ومنتجات تدرجه التي لا تمتص في الأمعاء الدقيقة بالنشا المقاوم (RS)، مع ذلك يمكن أن يُستقلب النشا المقاوم (RS) بجراثيم القولون حيث يتشكل حمض الخل/الأسيتيك، وحمض البروبيونيك وحمض البوتيريك التي تحفز نمو خلايا الظهارة المعوية. وقد وجد أن حمض البوتيريك على وجه الخصوص ذو تأثير إيجابي على الصحة. ويمكن التمييز بين 4 أشكال من النشا المقاوم: النمط I هو النشا المحصور في الخلايا (مثل: القمح المطحون الخشن أو البقوليات)، والنمط II هو حبيبات النشا الأصلية (مثلاً: في الموز، البطاطا)، والنمط III هو أجزاء النشا المنتجة بالرجوعية (مثلاً: البطاطا المسلوقة، و"لب" الخبز)، والنمط IV هو النشا المعدل بتفاعل *Maillard* أو الكرملة أي (تشكل الروابط الغليكوزيدية التي لا تتحلل بـ α -أميلاز).

يكتنف الأميلوز فقط، وليس الأميلوبكتين، في النمط III من النشا المقاوم (RS). يعتمد تشكل RS على درجة الحرارة

وعلى محتوى الماء والشحم. وفي الواقع، يُحصل على 20% من RS من نشا الذرة المعقم بالبخار المضغوط (بالموصدة). يمكن أن يرفع المردود إلى حدود 40% بالتسخين تحت الضغط والتبريد (تقريباً 20 دورة). النسبة المثلى لـ أميلوز/ماء هي 3.5:1 (غ/غ). وتنشط الشحوم التي تشكل معقدًا مع الأميلوز تشكل RS (قارن 1.4.2.15).

يتألف النمط RS III من 60-70% تكديسات حلزون مزدوج α (4-1) عديد غلوكان فقط 25-30% بنسى بلورية. ويفترض أن المحتوى المرتفع من هيئة الحلزون المزدوج، والتي تشبه الأميلوز من النمط B، تحد من فعالية إنزيمات α -أميلاز. وقد اقترحت عدة طرق لتعيين RS، مثلاً، يساوي النشا المقاوم (RS) النشا الإجمالي مطروحاً منه النشا القابل للهضم. تكون النتائج قابلة للمقارنة فقط إذا استعملت شروط الحضان وإنزيمات α -أميلاز المناسبة.

15.4.4.4 أنواع النشا المعدلة Modified Starches

يمكن أن تتحسن خصائص النشا وخصائص الأميلوز وأميلوبكتين بطرق فيزيائية وكيميائية لتناسب أو توافق خصائص تطبيق معين لمنتج غذائي.

1.15.4.4.4 أنواع النشا المتضررة ميكانيكياً Mechanically Damaged Starches

إن حبيبات النشا المتضررة بالطحن أو بتطبيق ضغط عليها عند احتوائها نسب ماء مختلفة، يزيد القسم غير البلوري (اللابلوري) مؤدياً إلى تحسين قابلية التبعثر والانتفاخ في الماء البارد، وتناقص في درجة حرارة التهلم بمقدار 5-10°م، وتزايد في سرعة تأثرها بالإنزيمات. على سبيل المثال، يكون امتصاص الماء أسرع وأكبر وتدرج الأميلوز أعظم في عجينة الخبز المصنوعة من دقيق يحتوي نشا متضرراً.

2.15.4.4.4 أنواع النشا المنبثق Extruded Starches

يتغير مبيان انعراج الأشعة السينية بين النشا حيث يظهر النمط-V أولاً، ثم يُتبع بتحويله إلى النمط-E عند درجات حرارة أعلى (< 185°م)، ثم إعادة تشكيل النمط عند التبريد. يختلف النمط E- ظاهرياً عن النمط-V فقط في المسافة بين حلزونات V للأميلوز.

تكون النشويات المنبثقة أسهل تبعثراً، وأفضل ذوبانية ولها لزوجة أخفض. يظهر التدرج الجزئي للأميلوز المسخن بصورة ملائمة حدوث تغيرات كيميائية أيضاً عند درجات حرارة من 185-200°م. ويظهر إلى جانب المالتوز ايزومالتوز، جينوبايوز، سوفوروز Sophorose، و6,1-غلوكوبيرانوز منقوص الماء.

3.15.4.4.4 الدكستريينات Dextrins

يسبب تسخين النشا (< 15% ماء) إلى 100-200°م مع كميات صغيرة من حفازات حمضية أو قلوية قليلاً أو كثيراً من التدرج. يحصل على مساحيق بيضاء وصفراء تعطي محاليل صافية أو عكرة، بدقة بصورة عالية وذات لزوجة متفاوتة. تستعمل هذه المنتجات كمواد لاصقة في الحلويات وكبدائل الدهن (الدهس).

4.15.4.4.4 النشا المتهلم مسبقاً Pregelatinized Starch

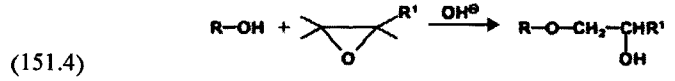
يُعطى تسخين مستعلقات النشا، والمتبوع بالتحفيف، منتجات قابلة للانتفاخ في الماء البارد وتشكل عجائن أو هلامات عند التسخين. تستعمل هذه المنتجات في الأطعمة سريعة التحضير، مثلاً، الحلوى وكمواد مساعدة للخبز (قارن الجدول 26.4).

5.15.4.4.4 النشا المغلي - الرقيق Thin-Boiling Starch

تعطي الحلمهة الجزئية الحمضية منتج نشا لا يذوب تماماً في الماء البارد ولكنه يذوب بسرعة في الماء المغلي. ويملك المحلول لزوجة أخفض من لزوجة محلول النشا غير المعالج، ويبقى سائلاً بعد التبريد. وتكون العملية الرجوعية أو التبلور الارتجاعي منخفضة. وتستعمل أنواع هذا النشا كعوامل مثخنة وأغشية حماية، (قارن الجدول 26.4).

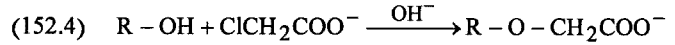
6.15.4.4.4 اتيرات النشا Starch Ethers

يُحصل على هيدروكسي ايثل - أو هيدروكسي بروبييل - المشتقات (R' = H, CH₃) عندما يتفاعل 30-40% مستعلق النشا مع أكسيد الايثيلين أو أكسيد البروبيلين بوجود هيدروكسيدات معادن قلوية و/أو قلوية ترابية (pH 11-13):



يُحصل أيضاً على هذه المشتقات من التفاعل مع فوق كلوروهيدرينات، حيث يمكن أن يتم التحكم بدرجة الاستبدال على مجال واسع بإحكام متشابته العملية Parameters. تحتوي منتجات الاستبدال المنخفض حتى 0.1 مول الكيل/مول غلوكوز بينما تحتوي تلك ذات الاستبدال الأعلى 0.8-1 مول/مول غلوكوز. إن إدخال مجموعات هيدروكسي ألكيل، في كثير من الأحيان في توليفة مع قدر صغير من الروابط العرضية (انظر أدناه) ويُحسن بصورة عظيمة قوة انتفاخ النشا وذوبانيته، ويخفض درجة حرارة التهلُم ويزيد فعلياً ثباتية التجميد - الذوبان وشفاء عجينة المحاليل اللزجة بدرجة عالية، ولذلك تستعمل هذه المنتجات كمثخنات للأطعمة المبردة (حشوات فطيرة التفاح والكرز، الخ)، والأطعمة المعلبة المعقمة بالتسخين (قارن جدول 26.4).

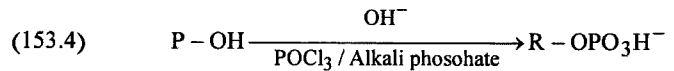
يعطي تفاعل النشا مع أحادي كلور حمض الأسيتيك في محلول قلوي كربوكسي ميثيل النشا:



تنتفخ هذه المنتجات على الفور، حتى في الماء البارد وفي الايتانول، وتملك مبعثرات التي تحتوي 1-3% كربوكسي ميثيل النشا اتساقاً (قواماً) يشبه المرهم بينما تعطي المبعثرات بتركيز 3-4% قواماً يشبه قوام الهلام. هذه المنتجات ذات أهمية كعوامل مثخنة ومشكلة الهلام.

7.15.4.4.4 استرات النشا Starch Esters

يُنتج استر وحيد فسفات النشا بالتسخين الجاف للنشا مع أورثوفسفات القلوي أو ثلاثي عديد فسفات عند 120-175°م:



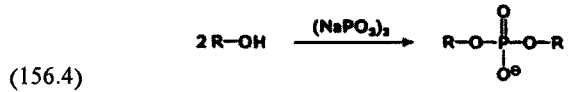
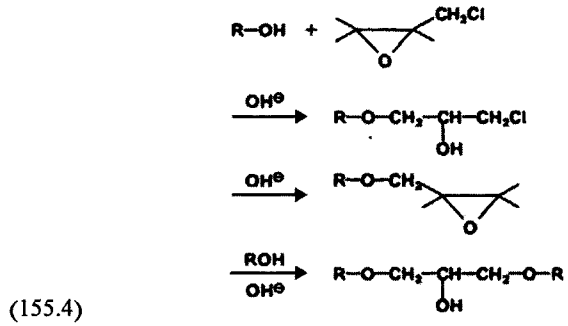
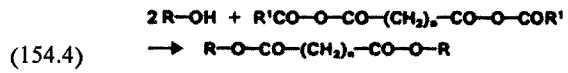
يُحصل على استرات الحموض العضوية للنشا، مثل استرات حمض الأسيتيك، استرات الحموض الدسمة طويلة السلسلة (C₂₆-C₆)، وحمض السكسينيك وحمض الأديبيك أو حمض الليمون من التفاعلات مع المشتقات ذات القدرة على التفاعل (مثلاً، أسيتات الفينيل) أو بتسخين النشا مع الحموض الحرة أو أملاحها. تكون خصائص التخين وشفاء العجينة للنشا المُستَر أفضل من النشا الأصلي الموافق.

بالإضافة إلى ذلك، يملك النشا المُستَر ثباتية تجميد - ذوبان محسنة. وتستعمل أنواع النشا هذه كمثخنات ومثبتات في منتجات الخبز، مساحيق الحساء، الصلصات، الحلويات، الأغذية المبردة، الأغذية المعلبة المعقمة - بالحرارة وفي المرغينات. إن

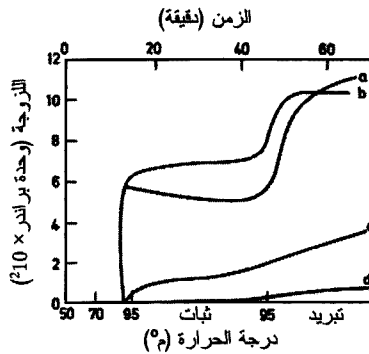
استرات النشا مناسبة أيضاً كأغلفة حماية، مثلاً، الفواكه المجففة أو قانص الرائحة أو مُمحفظتها (قارن جدول 26.4).

8.15.4.4.4 أنواع النشا المرتبطة عرضياً Cross-Linked Starches

يُحصل على أنواع النشا ذي الروابط المتصلبة بتفاعل النشا (R-OH) مع كواشف ثنائية - أو متعددة الوظيفة، مثل ثلاثي ميثا فسفات الصوديوم، وأكسي كلوريد الفسفور، وفوق كلوروهيدرين أو بلا ماعات مختلطة لحمض الأسيتيك وحموض ثنائية الكربوكسيليك (مثلاً، حمض الأديبيك):



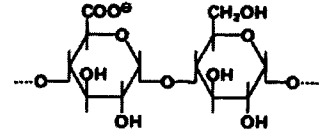
تزداد درجة حرارة تلمح جيبية النشا بشكل متناسب مع وجود الروابط المتصلبة، في حين تتناقص قدرة الانتفاخ (الشكل 38.4)، تبقى ثباتية النشا مرتفعة عند قيم pH القصى (كما هي الحال عند وجود حموض الأغذية) وتحت شروط قوة القص. تستعمل عموماً مشتقات النشا ذات الروابط المتصلبة عندما تتطلب ثباتية نشا مرتفعة.



الشكل 38.4: منحنيات لزوجة نشا الذرة كنابع لدرجة الروابط المتصلبة. الأدوات: Brabender anylograph؛ *a* شاهد، *b* مرتبط تصالبياً بـ 0.10%، 0.15% *d* فوق كلوروهيدرين (بحسب Pigman, 1970)

9.15.4.4.4 أنواع النشا المؤكسدة Oxidized Starches

تحدث حلمهة وأكسدة النشا عند معالجة مستعلقات النشا المائية بهيبوكلوريت الصوديوم عند درجة حرارة أخفض من مجال درجة حرارة تلمح النشا. تملك المنتجات الحاصلة وسطياً مجموعة كربوكسيل واحدة لكل 25-50 مثالة غلوكوز:



(157.4)

يستعمل النشا المؤكسدة كحشوة منخفضة - الزوجة من أجل مقبلات السلطة والميونيز. وخلافاً للنشا المغلي - الرقيق، فإن النشا المؤكسد غير رجوعي ولا يمكن أن يتشكل إلى هلامه مُعتمه.

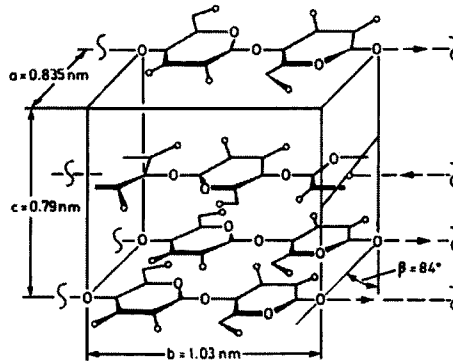
16.4.4.4 السُّلُولُوز Cellulose

1.16.4.4.4 الحدوث، العزل Occurrence, Isolation

يعد السُّلُولُوز المقوم الرئيس لجدران خلايا النبات، حيث يوجد عادة بالإضافة إلى هيميسيلولوزات، والبكتين واللغنين. بما أن إنزيمات السلولاز غائبة في القناة الهضمية للإنسان، يؤلف السلولوز، بالإضافة إلى بعض عديدات السكاريد الحاملة، السكريات عسيرة الهضم للغذاء النباتي (الخضار، الفواكه أو الحبوب)، يُشار إليه بالألياف الغذائية. تغيب أيضاً إنزيمات السلولاز في القناة الهضمية للحيوانات، لكن يمكن أن تستعمل الحيوانات العاشبة السلولوز بسبب النبيت المجهري للكرش (الذي يُحلمه السلولوز). تظهر أهمية الألياف الغذائية في تغذية الإنسان في الغالب بسبب قدرتها على المحافظة على الحركة المعوية (تَمَّج).

2.16.4.4.4 البنية، الخصائص Structure, Properties

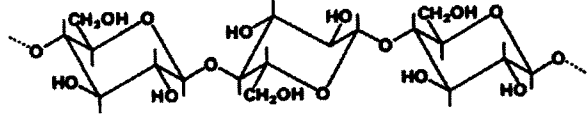
يتألف السلولوز من ثلاثات β -غلوكوبيرانوزيل متصلة بارتباطات 1 \leftarrow 4 (قارن الصيغة 158.4). يتبلور السلولوز كبلورات أحادية الميل، تشبه القضيب. وتوجه السلاسل بشكل مواز لاتجاه الليف وتشكل المحور-b الطويل لوحدة الخلية (الشكل 39.4). تكون السلاسل نوعاً ما مطوية لتسمح بتشكيل الجسور الهيدروجينية داخل السلسلة بين O-4 و O-6، وبين O-3 و O-5 (قارن الصيغة 159.4).



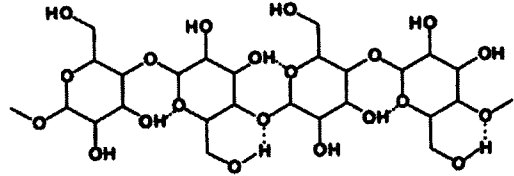
الشكل 39.4: وحدة خلية سلولوز (بحسب *Misch و Meyer*)

توجد الجسور الهيدروجينية داخل الجزيء (المتبنة للسلاسل المتوازية) في اتجاه المحور-a في حين توجد التأثيرات الكارهة للماء في اتجاه المحور-c. تضم المقاطع البلورية ما يعادل 60% سلولوز أصلي. تعترض هذه المقاطع بمناطق هلامية اللابلورية، والتي يمكن أن تصبح بلورية عندما تُزال الرطوبة. تحدث أيضاً الروابط الحمضية - أو القلوية - المقلقلة بشكل واضح في هذه المناطق. يتشكل السلولوز البلوري المكروي عندما تتحلل هذه الروابط. يبقى منتج هذا السلولوز مُزال البلمرة جزئياً والذي

وزنه الجزيئي محدود 30-50 kdal، غير ذواب في الماء، لكنه لا يملك بنية ليفية.



(158.4)



(159.4)

يملك السلولوز درجة بلمرة متغيرة (يرمز إليها بـ DP؛ وهي عدد ثمالات الغلوكوز لكل سلسلة) بالاعتماد على أصلها. يمكن أن يتراوح مجال DP من 1000 وحتى 14,000 (مع الأوزان الجزيئية المرافقة لـ 126 إلى 2268 kdal). ويكون السلولوز غير ذواب في الماء، بسبب وزنه الجزيئي المرتفع وبنيته البلورية، وإن قدرته على الانتفاخ وقابليته لامتصاص الماء، التي تعتمد جزئياً على مصدر السلولوز، هي ضعيفة أو مهملة.

Utilization 3.16.4.4 الاستعمال

يستعمل السلولوز البلوري المكروي في منتجات الأغذية منخفضة السعر الحرارية وفي مقبلات السلطة، الحلويات والمثلجات. وتُعزز قوة سعة تميهه وقابلية التبعثر بإضافته في توليفة مع كميات صغيرة من كربوكسي ميثيل السلولوز.

Cellulose Derivatives 17.4.4.4 مشتقات السلولوز

يمكن أن يُؤكّل السلولوز إلى عدد من المشتقات مع خصائص انتفاخ جيدة وذوبانية مُحسنة. تملك مثل هذه المشتقات مجالاً واسعاً من التطبيق.

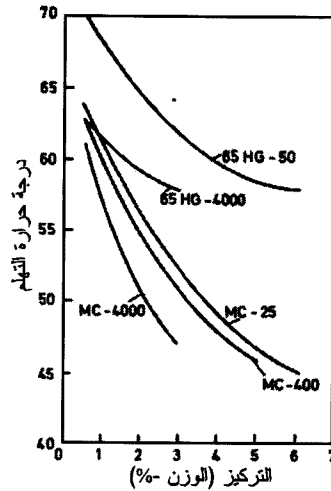
Alkyl Cellulose, Hydroxyalkyl Cellulose 1.17.4.4.4 ألكيل السلولوز، هيدروكسي ألكيل السلولوز

يُذخّل تفاعل السلولوز مع ميثيل كلورايد أو أكسيد البروبيلين بوجود قلوي قوي مجموعات ميثيل أو هيدروكسي بروبييل إلى السلولوز (قارن تفاعل 160.4). وتعتمد درجة الاستبدال (DS) على شروط التفاعل.

تنتج أيضاً منتجات بديلة مختلطة، على سبيل المثال، ميثيل هيدروكسي بروبييل السلولوز أو ميثيل إيثيل سلولوز. تتداخل الإبدال مع الحشوة البلورية الطبيعية لسلاسل السلولوز، وبالتالي يُسهل انحلال السلسلة. واعتماداً على طبيعة البديل (ميثيل، إيثيل، هيدروكسي ميثيل، هيدروكسي إيثيل أو هيدروكسي بروبييل) وعلى درجة الاستبدال، يحصل على منتجات ذات قدرات انتفاخ وذوبانية في الماء متغيرة. هناك خاصية مميزة لميثيل سلولوز والمشتق المزدوج ميثيل هيدروكسي بروبييل السلولوز وهي انخفاض لزوجتها الأولية مع ارتفاع درجة الحرارة، وتصلبها إلى هلامة عند درجة حرارة محددة. ويكون تصلب الهلامة عكوساً. تعتمد درجة حرارة التهلم على نوع الاستبدال ودرجته. يُظهر (الشكل 40.4) اعتماد درجة حرارة التهلم على نوع الاستبدال وتركيز المشتقات في الماء. تُثبت مستبدلات هيدروكسي ألكيل طبقة التميّه حول الجزيء الضخم، وبالتالي، تزيد درجة حرارة التهلم. إن تغيير نسبة مستبدلات الميثيل إلى هيدروكسي بروبييل يمكن أن تُغير درجة حرارة التهلم على مجال واسع.

تُتيح خصائص مشتقات السلولوز (المذكورة أعلاه) الفرصة لتنوع تطبيقاتها (الجدول 27.4). إن وجود ميثيل وميثيل

هيدروكسي بروبيلا سلولوز في المنتجات المخبوزة التي تم الحصول عليها من دقيق فقير الغلوتين أو خالٍ من الغلوتين، مثل دقيق الرز، الذرة أو الشيلم، ينقص من هشاشة وسهولة تفتيت المنتج، مما يُمكن لحجم أكبر من الماء من أن يدخل إلى العجينة، وبالتالي يحسن من مدى انتفاخ النشا أثناء الخبز بالفرن. تقدم أبدال السلولوز المختلفة خياراً واسعاً من درجات حرارة التهلّم، يمكن أن يُلائم كل تطبيق باستعمال المشتق الأنسب. وتنقص إضافتها إلى العجينة ومزيج تغليف اللحم (Panure) امتصاص الزيت في القلي. وتُحسن إضافتها إلى الفواكه المجففة والخضراوات من ميزات التمهيه والقوام عند الاستنشاء (إعادة الإذابة) كما يمكن أن تُحفظ الأغذية الحساسة بتغليفها بغشاء أو غلاف واقٍ من ألكيل السلولوز. يمكن أن تستعمل أيضاً مشتقات السلولوز كعوامل متخنة في أنظمة الأغذية منخفضة السرعات الحرارية، ويعد هيدروكسي بروبيلا سلولوز مثبت مستحلب فعّال، في حين يملك ميثيل ايثيل خاصية القشدة المخفوقة ويمكن أن يُخفّق إلى قوام رغوة ثابت.



الشكل 40.4: سلوك هلامات ألكيل سلولوز (بحسب *Balsler, 1975*) MC: ميثيل سلولوز، HG: هيدروكسي بروبيلا ميثيل سلولوز مع محتوى هيدروكسي بروبيلا محدود 6.5%، اللاحقة العددية هي اللزوجة (cps) لمخلول 2%.

الجدول 27.4: استعمال مشتقات السلولوز (بكميات محدود 0.01 إلى 0.8%)

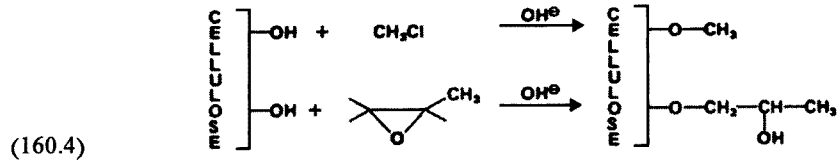
المنتج الغذائي	مشتق السلولوز ^a			الفعل								
	1	2	3	A ^b	B	C	D	E	F	G	H	I
منتجات الخبز	+		+				+		+			
منتجات البطاطا	+	+					+					
اللحم والسّمك	+		+	+								+
المايونيز، المقبلات	+		+	+				+				
هلامات الفواكه	+			+	+							
عصائر الفواكه	+			+								
تخمير البيرة	+	+							+	+		
نبيذ	+	+							+	+		
المثلجات، الكعك المُلحى	+			+	+							
أغذية الحمية الغذائية	+	+	+									

^a 1: كربوكسي ميثيل السلولوز، ملح-Na؛ 2: ميثيل سلولوز؛ 3: هيدروكسي بروبيلا ميثيل سلولوز.

^b A: أثر متخّن؛ B: ربط الماء/وسمكه؛ C: تشكل هلام على البارد؛ D: تشكل الهلام عند درجات حرارة أعلى؛ E: مستحلب، F: أثر مُعلّق؛ G: نشاط سطحي؛ H: امتزاز؛ I: خاصية تشكيل - الأغشية.

2.17.4.4.4 Carboxymethyl Cellulose كربوكسي ميثيل سلولوز

يُحصل على كربوكسي ميثيل سلولوز بمعالجة السلولوز القلوي بحمض كلورو الأستيك.



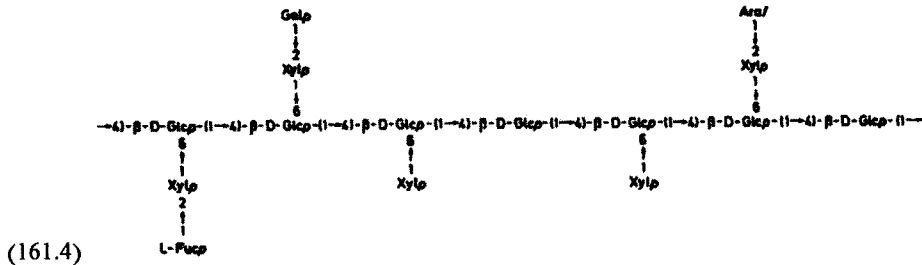
تعتمد خصائص المنتج على درجة الاستبدال (DS؛ 0.3-0.9) وعلى درجة البلمرة (DP؛ 500-2000) تكون أنماط الاستبدال المنخفضة ($DS \geq 0.3$) غير ذوابة في الماء ولكنها ذوابة في القلوي، في حين تكون الأنماط ذات DS أعلى ($DS > 0.4$) ذوابة في الماء. وكما تعتمد الذوبانية واللزوجة على pH.

يعد كربوكسي ميثيل السلولوز عامل ربط وتنخين خامل يستعمل لضبط أو تحسين قوام العديد من المنتجات الغذائية، مثل الهلامات، حشوات العجينة، أنواع الجبن القابلة للدهن Spreadable Process Cheses، ومقبلات السلطة وحشوات الكعك والمثلجات (الجدول 27.4). يؤخر كربوكسي ميثيل السلولوز من تشكل بلورات الثلج في المثلجات (Ice Cream) ويثبت القوام الأملس والطري. ويؤخر بلورة السكروروز غير المرغوب بها أثناء تصنيع الحلوى ويثبط العملية الرجوعية retrogradation للنشا أو التقادم غير المرغوب به في السلع المخبوزة. وأخيراً، يحسن كربوكسي ميثيل السلولوز ميزات ثبات وإعادة تميّه العديد من المنتجات الغذائية المحففة.

18.4.4.4 Hemicelluloses هيميسيلولوزات

يشير هيميسيلولوز إلى المواد التي تشغل المسافات بين ليفيات السلولوز داخل جدران خلايا النباتات. أظهرت دراسات عدة، مثلاً على التفاح، البطاطا، والفاصوليا، أنه يسود زايلوغلوكان في صنف ذات الفلقتين *Dicotyledoneae*. يظهر في (الصيغة 161.4) مقطع من بنية زايلوغلوكان من حبوب الفاصوليا الزاحفة runner beans.

يختلف تكوين هيميسيلولوزات في نسيج السويداء اختلافاً كبيراً، في الصنف وحيدات الفلقة *Monocotyledoneae*، على سبيل المثال، يحتوي القمح والشيلم أرابينوكرايلان بصورة رئيسة (بنتوزانات، قارن 1.2.4.2.15)، في حين يسود β -غلوكانات (قارن 2.2.4.2.15) في الشعير والشوفان.



19.4.4.4 صمغ الزانثان Xanthan Gum

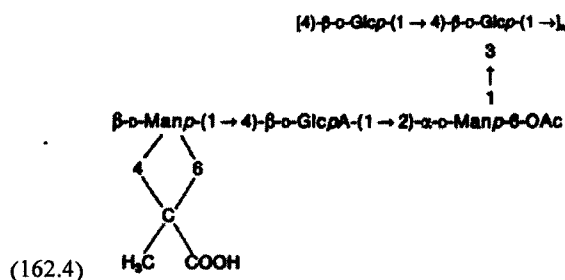
1.19.4.4.4 Occurrence, Isolation العزل، الحدوث

صمغ الزانثان، هو عديد سكاريد خارج الخلية من *Xanthomonas Campestris* (المستظرفة: جنس من الجراثيم) وبعض المكروبات الشبيهة من الكائنات الدقيقة microorganisms، يتم إنتاجه في الأوساط الغذائية التي تحتوي غلوكوز، NH_4Cl ،

ومزيجاً من الحموض الأمينية، ومعادن. يُستعاد عديد السكاريد من الوسط بالترسيب بالايذوبروبانول وبوجود KCl.

2.19.4.4.4 البنية، الخصائص Structure, Properties

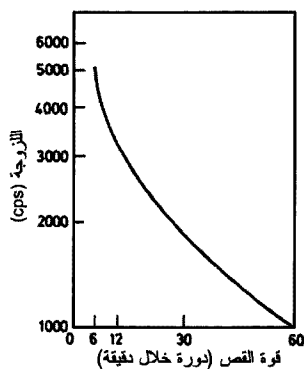
يمكن أن يعد صمغ الزانثان كمشتق سلولوزي. وتتألف السلسلة الرئيسية من ثملات β -غلوكوبيرانوز المرتبطة 1,4. وفي المتوسط، تحمل كل ثمالة غلوكوز ثانية في الموقع-3 ثلاثي سكاريد ذي البنية β -D-Manp-(1 \rightarrow 4)- β -D-GlcpA(1 \rightarrow 2)- α -D- Manp كسلسلة جانبية. يكون المانوز المرتبط بالسلسلة الرئيسية مؤسلاً في الموقع-6، وتحدث تقريباً 50% من ثملات المانوز النهائية مرتبطة بكيتال (مشتق من الكيتون) Ketalized مع البيروفات مثل 6,4-O-(1-كربوكسي إيثل دين)-D-مانوبيرانوز (قارن الصيغة 162.4؛ GlcpA: حمض غلوكورونيك).



إن الوزن الجزيئي لصمغ الزانثان هو $< 10^6$ دالتون. وبالرغم من هذا الوزن، يكون ذواباً تماماً في الماء ويُيدي المحلول عالي اللزوجة سلوك بلاستيك كاذب Pseudoplastic (الشكل 41.4). تكون اللزوجة إلى حد كبير، مستقلة عن درجة الحرارة. وتكتسب المحاليل، والمستحلبات والهلامات بوجود صمغ الزانثان ثباتية تجמיד - ذوبان مرتفعة.

3.19.4.4.4 الاستعمال Utilization

تعتمد الأهمية العملية لصمغ الزانثان على تثبيت المستحلب وعلى قدرتها على حفظ الجسيمات المعلقة (مشاكل العكس، استحلاب زيوت العطرية في المشروبات). ويستفاد منه بسبب ثباتيته الحرارية المرتفعة، كعامل تخخين في تعليب الأغذية. وتُحسَّن إضافة صمغ الزانثان إلى هلامات النشا إلى حد كبير من ثباتيتها تجמיד - ذوبان.



الشكل 41.4: لزوجة محلول مائي لصمغ الزانثان وتأثره بسرعة القص (بحسب Whistler, 1973)، مقياس اللزوجة Brook Field نموذج LVF.

يمكن أيضاً أن تستعمل خصائص صمغ الزانثان في الحلويات سريعة التحضير. تعطي إضافة مزيج من دقيق حبة الخرنوب، وNa-بيروفوسفات ومسحوق الحليب مع صمغ الزانثان هلاماً سريع التحضير بعد استنشائه في الماء (reconstitution). إن

خصائص البلاستيك الكاذب المتميع 'بالهز' Thixotropic، التي تعود إلى الترابط داخل الجزيء لجزيئات صمغ الزانثان ذات الطاق الواحد، ذات أهمية في إنتاج مقبلات السلطة؛ أي لزوجة عالية بغياب قوى القص وانخفاض في اللزوجة إلى الحالة السائلة تحت قوة القص.

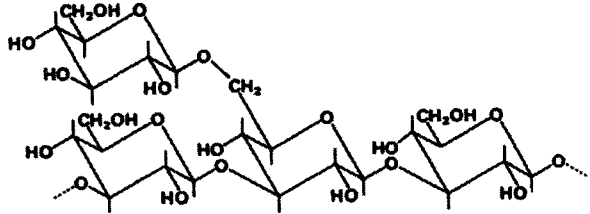
20.4.4.4 سكليروغلوكان (الغلوكان الصلب) Scleroglucan

1.20.4.4.4 الحدوث، العزل Occurrence, Isolation

تنتج الأنواع الصليبية *Sclectium Species* (مَشِيحَة قاسية) مثل *S. gluconicum* سكليروغلوكان في الوسط الغذائي للغلوكوز، وتترات كمصدر-N والمعادن. يُستعاد عديد السكاريد من الوسط الغذائي بالترسيب بالكحول.

2.20.4.4.4 البنية، الخصائص Structure, Properties

إن العمود الفقري backbone لسكليروغلوكان هو سلسلة 3,1-β-غلوكان التي تملك في المتوسط الغلوكوز المرتبط كسلسلة جانبية على كل ثالث ثمالة سكر (قارن الصيغة 163.4).



(163.4)

يملك عديد السكاريد وزناً جزيئياً حوالي 130 kdal وهو ذواب جداً في الماء. وتملك محاليله لزوجة مرتفعة وتبدي خصائص البلاستيك الكاذب المتميع بالهز.

3.20.4.4.4 الاستعمال Utilization

يستعمل سكليروغلوكان مثقناً للطعام، وعلى أساس خصائص قدرته على تشكيل الأغشية الجيدة يستعمل كغلاف واقٍ للأغذية المجففة.

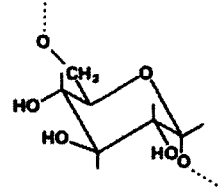
21.4.4.4 الدكستران Dextran

1.21.4.4.4 الحدوث Occurrence

تنتج كل من المنشقة المساريقية *Leucoconostoc mesenteroides*، والمنشقة الدكسترانية *Streptobacterium dextranicum*، والعقدية الطافرة *Streptococcus mutans* وبعض الجراثيم الأخرى دكستران خارج الخلية من السكاروز بمساعدة α-6,1-غلوكان: D-فركتوز-2-غلو كوزيل ترانسفيراز (سكراز دكستران، EC 5.1.4.2).

2.21.4.4.4 البنية، الخصائص Structure, Properties

الدكستران هو α-6,1-غلوكان (الصيغة 164.4، وزنه الجزيئي $M_r = 4 - 5 \times 10^7$ دالتون) مع عدة سلاسل غلوكوز جانبية، التي ترتبط بالسلسلة الرئيسة للجزيء الضخم في المقام الأول عبر ارتباطات-3,1 ولكن جزئياً، أيضاً بارتباطات-4,1 وارتباطات-2,1.



(164.4)

ووسطياً، توجد 95% من ثمالات الغلوكوز في السلسلة الرئيسية، والدكستران ذواب جداً في الماء.

Utilization الاستعمال 3.21.4.4.4

يستعمل الدكستران في أغلب الأحيان في الأدوية بديلاً للدم. ويستعمل في الصناعة الغذائية كعامل مثخن ومثبت، وخير مثال على ذلك استعماله في منتجات الخبز، الحلويات، والمشروبات وإنتاج المثلجات.

Inulin and Oligofructose 22.4.4.4

Occurrence الحدوث 1.22.4.4.4

يوجد الاينولين في كثير من الفصائل النباتية كمدخر غذائي، مثل قشرة سوداء (قعبارون) Scorzonera، قلقاس رومي (حَرْشَف) Topinambur، الهندباء البرية Chicory، الشيلم، البصل وبصلة الداليا (الدهلية أو الأضاليا).

Structure البنية 2.22.4.4.4

يحتوي الاينولين بمحدود 30 وحدة من وحدات فورانويد D-فركتوز ذات ارتباط-1,2-β. يملك عديد السكاريد الخطي هذا ثمالات α-غلوكوز بموقع الارتباط-1,2 عند نهاياته. وقد تم الكشف عن ثمالات α-غلوكوز إفرادية في موقع الارتباط-1,3 أيضاً في المناطق الداخلية لعديد السكاريد. يكون الاينولين (ذو الوزن الجزيئي 5000-6000) ذواباً في الماء الدافئ ومقاوماً للقلوي.

Utilization الاستعمال 3.22.4.4.4

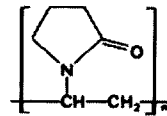
لا يهضم الاينولين في الأمعاء الدقيقة، لكنه يتدرج بالجرائيم في الأمعاء الغليظة. ويمكن أن يستعمل في العديد من الأغذية كبديل للسكر والدهن (قارن 2.1.16.8)، فمثلاً، البسكويت، اللبن الرائب، الحلويات، والأغذية الحلوة. ينتج الاينولين D-فركتوز عند الحلمة الحمضية أو الإنزيمية. كما يملك قليل الفروكتونات طعماً قليل الحلاوة يعود إلى انخفاض درجة بلمرته.

Polyvinyl pyrrolidone (PVP) عديد فينيل بيروليدون 23.4.4.4

Structure, properties الخصائص البنية، 1.23.4.4.4

يستعمل هذا المركب كأنه مضاف من نمط عديد سكاريد لذلك، يوصف هنا. يمكن أن يتراوح الوزن الجزيئي لـ PVP

من 10-360.kdal



(165.4)

إنه ذواب تماماً في الماء وفي المذيبات العضوية. تعود لزوجة محاليله إلى الوزن الجزيئي.

Utilization 2.23.4.4.4 الاستعمال

يشكل PVP معقدات غير ذوابة مع المركبات الفينولية، ولذلك، يستعمل كعامل تصفية في صناعة المشروبات (البيرة، النبيذ، عصير الفواكه). علاوة على ذلك، فإنه يعمل كعامل رابط ومثخن، وكمثبت، على سبيل المثال، مستحضرات الفيتامينات. إن ميله إلى تشكيل أغشية جعلته يستعمل في أغشية حماية الأغذية (تعزيز ذوبانية الجسيمات وتثبيت الرائحة في منتجات الشاي والقهوة سريعة التحضير).

5.4.4 التدرج الإنزيمي لعديدات السكاريد Enzymatic Degradation of Polysaccharides

تعد الإنزيمات التي تشطر عديدات السكاريد ذات أهمية في الأغذية النباتية والأمثلة على ذلك هي العمليات التي تحدث أثناء نضج الفاكهة (قارن 2.3.3.1.18)، وفي تصنيع الدقيق إلى كعكات وفتائر (قارن 1.2.2.15)، وفي تدرج الحبوب أثناء التحضير للتخمير الكحولي (قارن 4.1.20). إضافة إلى ذلك، تستعمل الإنزيمات من هذا النوع في تكنولوجيا الأغذية (قارن 2.2.7.2) وفي تحليل الكربوهيدرات (قارن جدول 16.2 و 6.4.4). وتمثل إنزيمات الهيدرولازات التالية أهمية خاصة.

1.5.4.4 الأميلاز Amylases

تُحلّمه إنزيمات الأميلاز عديدات سكاريد النشا.

1.1.5.4.4 α -Amylase

يُحلّمه α -أميلاز النشا، الغلوكوجين و α -4-غلوكانات أخرى. يعمل هذا الإنزيم داخل الجزيء. أي أنه يماثل أنواع بيتيداز الداخلية endopeptidases. يجرر الأميلوز عدداً من قليلات السكاريد يتراوح بين 6-7 وحدات غلوكوز. يهاجم الإنزيم بصورة واضحة الجزيء عند حلزّ الأميلوز (قارن 3.14.4.4.4) ويُحلّمه الروابط الغليكوزيدية "المجاورة" وذلك بإزالة لفة واحدة. وينشط الأميلوبكتين بصورة عشوائية؛ ويتم القفز عن نقاط التفرع (قارن 4.14.4.4.4) يُنشط α -أميلاز بأيونات Ca^{2+} (قارن 1.3.3.2 و 2.2.2.7.2).

تتناقص بسرعة لزوجة محلول النشا بالحلمهة بـ α -أميلاز (تسييل النشا) ويختفي لون اليود. وتدرج الدكستريانات المتشكلة في البداية عندما يطول الحظن وتظهر سكريات مُرجعة، وأخيراً، يتشكل α -مالتوز. تتناقص بسرعة فعالية الإنزيم بتناقص درجة بلمرة الركيزة. يزداد التحفيز بتعلم النشا (قارن 2.14.4.4.4)، على سبيل المثال، تدرج الركيزة المنتفخة 300 مرة أسرع بالأميلاز الجرثومي، و 10^5 مرة أسرع بالأميلاز الفطري أكثر من أميلاز النشا الأصلي.

2.1.5.4.4 β -Amylase

يُحفز هذا الإنزيم حلمهة الروابط α -1,4-D-غلوكوزيدية في عديدات السكاريد (الآلية، 5.2.4.2)، ويقوم بإزالة متتابعة لوحدات المالتوز من النهاية غير المرجعة. ترتبط الحلمهة بانقلاب Walden عند C-1، معطياً زيادة من β -مالتوز. يمثل هذا الانقلاب، الذي يمكن أن يكشف عنه بمقياس الاستقطاب، ميزةً محددةً للغليكاناز الخارجي exoglycanase / أكروجلوكاناز. على النقيض من الأميلوز، لا يتحلّمه أميلوبكتين بصورة كاملة. يتوقف كل التفاعل حتى قبل الوصول لنقاط التفرع.

3.1.5.4.4 غلوكان α -1,4-D-غلوكوزيداز (غلوكوأميلاز) Glucan-1,4- α -D-glucosidase (Gluco amylase)

يبدأ غلوكوأميلاز هذا عند النهاية غير المرجعة لـ α -1,4-D-غلوكانات وتتحلل وحدات β -D-غلوكوز بالتالي. وفي الأميلوبكتين تشطر التفرعات- α -1,6 تقريباً 30 مرة أبطأ من الروابط- α -1,4.

4.1.5.4.4 α -Dextrin Endo-1,6- α -glucosidase (pullulanase) (بولولاناز)

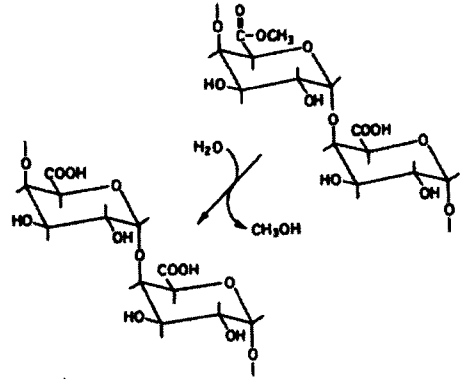
يُحلّمه هذا الإنزيم الروابط α -1,6-D-الغلو كوزيدية في عديدات السكاريد، مثلاً، في الأميلوبكتين، وجليكوجين، وبولولان. وتتشكل شدة الأميلوز الخطية من الأميلوبكتين.

2.5.4.4 الإنزيمات الحاملة للبكتين Pectinolytic Enzymes

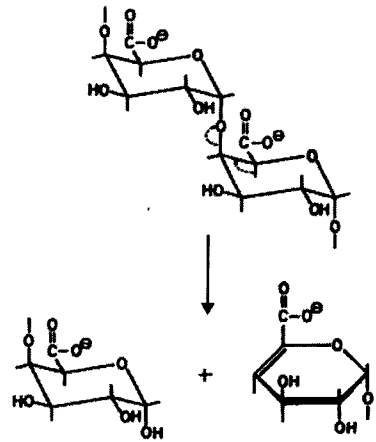
تُهاجمُ البكتينات (قارن 13.4.4.4) في الأغذية النباتية بسلسلة من الإنزيمات. وهناك تمييز بين:

• استراز بكتين الذي يحدث على نطاق واسع في النباتات والأحياء الدقيقة وينزع ميثيل البكتين إلى حمض البكتيك (الصيغة (166.4)).

• الإنزيمات التي مهاجم الرابطة الغليكوزيدية في عديدات غالاكتورونيدات (الجدول 28.4). وتشمل هذه الإنزيمات الهيدرولازات والليازات التي تحفز تفاعل الإزالة المرفوق (انظر الصيغة (167.4)). تؤدي الرابطة المزدوجة المتشكلة في المنتج للتفاعل الأخير المذكور إلى تزايد الامتصاص عند 235 nm.



(166.4)



(167.4)

يمكن أن تقسم المجموعة الثانية أيضاً وفقاً للركيزة (بكتين أو حمض البكتيك) ولقر المحوم (إندو- /أكزو-إنزيم) أو (داخلي- /خارجي-إنزيم)، كما هو مبين في (الجدول 28.4). تزيل الإندو- الإنزيمات البلمرة وتنقصُ بسرعة لزوجة محلول البكتين.

توجد إنزيمات عديد غالاكتوروناز في النباتات والأحياء الدقيقة. تُحفزُ هذه الإنزيمات بـ NaCl وكذلك بعض أيونات

.Ca²⁺

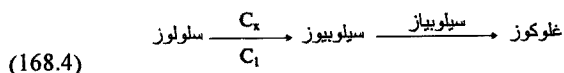
يتم إنتاج بكتين لياز وبكتات لياز فقط من قبل الأحياء الدقيقة. وتُحفز بأيونات Ca^{2+} واختلاف قيم pH المثلى (8.5-9.5) عن القيم المثلى لعديدات غالاكتوروناز (pH 5-6.5).

الجدول 28.4: الإنزيمات التي تشطر البكتين وحمض البكتيك

الإنزيم	رقم EC	الركيزة
Polygalacturonase	3.2.1.15	Pectin
Endo-polymethyl galacturonase		
Endo-polygalacturonase	3.2.1.67	Pectic acid
Exo-polygalacturonase		
Exo-polymethyl galacturonase	4.2.2.10	Pectin
Exo-polygalacturonase		
Pectin lyase	4.2.2.2	Pectic acid
Endo-polymethyl galacturonase		
Pectate lyase	4.2.2.9	Pectic acid
Endo-polygalacturonate lyase		
Exo-polygalacturonate lyase		Pectic acid

3.5.4.4 إنزيمات سلولاز/سلولازات Cellulases

إن الحلمهة الكاملة للسلولوز غير الذواب، البلوري المكروي هي عملية معقدة. لهذا السبب، تنتج أحياء دقيقة معينة جسيمات تُدعى سلوزومات Cellusomes (الوزن الجزيئي تقريباً 10^6). وتفتكك هذه الجسيمات أثناء العزل بسرعة إلى الإنزيمات، التي تُوَازر عملية تدرك السلولوز، وهناك مكونات من بين الأمور الأخرى، تدعم ربط الركيزة. تدخل ثلاثة إنزيمات على الأقل في عملية تدرك السلولوز إلى سيلوبيوز وغلوكوز:



كما هو مبين في (الجدول 29.4) إن العوامل C_1 و C_2 ، التي وجدت على أنها β -4,1-exo-endo-غلوكانازات على التوالي، تُحلل السلولوز إلى سيلوبيوز. ولما كان العامل C_1 يُثبِّط بمنتجاته بشكل متزايد، فإنه يحتاج إلى سيلوبياز حتى لا يصل تحطم السلولوز تلك إلى التوقف التام. ومع ذلك، يتعرض أيضاً سيلوبياز إلى تثبيط المنتج لذلك فإن التدرك السلولوز الكامل ممكن فقط إذا وجد السيلوبياز بكميات كبيرة أو إذا أُزيل بسرعة الغلوكوز المتشكل.

4.5.4.4 إنديو-3,1-(4)- β -غلوكاناز Endo-1,3(4)- β -glucanase

يُدعى الهيدرولاز هذا أيضاً لاميناريناز ويحلّمه β -4,1-(4)-3,1-غلوكانازات. يوجد هذا الإنزيم مع إنزيمات سيلولاز، مثلاً، في الشعير النبات، ويدخل في تدرك β -غلوكانازات (قارن 2.2.4.2.15) في إنتاج البيرة.

5.5.4.4 إنزيمات هيمسيلولاز/هيميسيلولازات Hemicellulases

يحدث تدرك هيمسيلولوزات أيضاً عن طريق هيدرولازات داخلية وخارجية. وتعتمد نوعية الركيزة على وحدات بناء أحادي السكاريد وعلى نمط الارتباط، مثلاً، إنديو-4,1- β -D-غلوكاناز، إنديو-5,1- α -L-أرابيناز. توجد هذه الإنزيمات في النباتات والأحياء الدقيقة، وغالباً جنباً إلى جنب مع السلولازات.

6.4.4 تحليل عديدات السكريات Analysis of Polysaccharides

يلعب الاستعراف والتعيين الكمي لعديدات السكريات دوراً في فحص عوامل النخاعة والمواد اللدنة balast ... الخ.

1.6.4.4 عوامل النخاعة Thickening agents

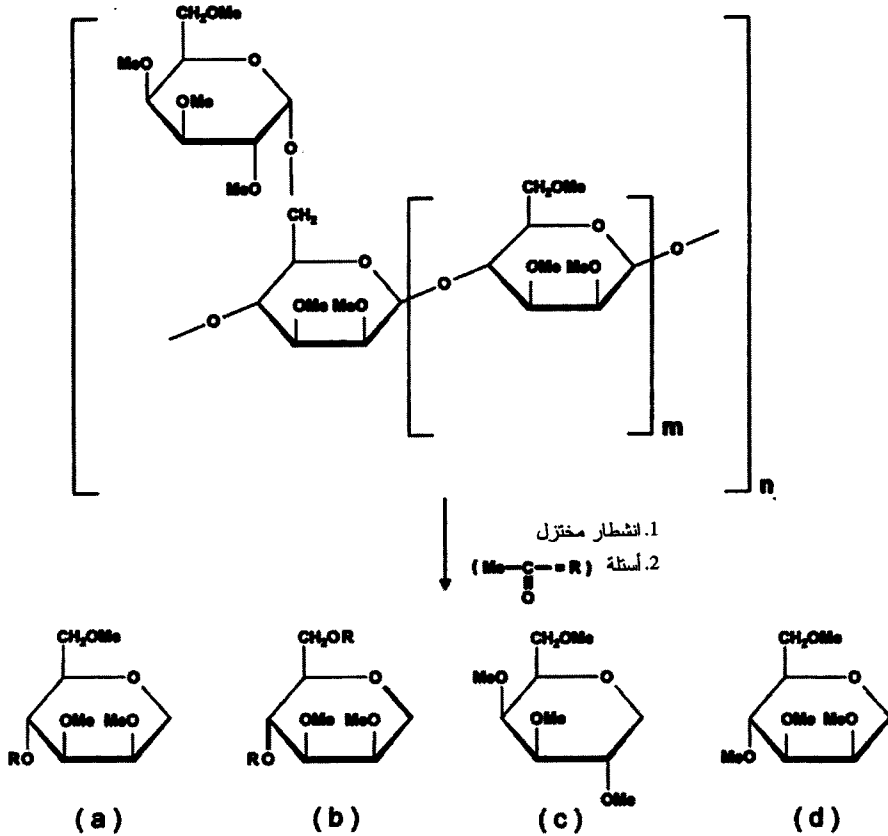
يجب أن تُكثف عوامل النخاعة، أولاً حيث يتم تعديل الطريقة المستخدمة لهذا الغرض اعتماداً على تركيب الغذاء وعموماً، تستخلص عوامل النخاعة من العينة مُزالة الدهن بالماء الساخن. يُهضم النشا المستخلص بالحلقة الإنزيمية (α -أميلاز، غلوكوأميلاز). وتُفصل البروتينات بالترسيب (مثلاً، باستعمال حمض سلفوساليسيليك). تُفصل عديدات السكريات المتبقية في المحلول بالإيثانول. يعطي المخطط الرحلاني لعديدات السكريات المنحلة في دائرة بورات مسحاً أولياً لوجود عوامل النخاعة. فمن الصعب أحياناً استعراف، وبالتالي، التفریق بين عديدات السكريات المضافة وتلك ذات المنشأ الداخلي الموجودة في العديد من الأغذية. في الحالات البسيطة، يكفي إذا دَعِمَ المخطط الرحلاني بالتحليل البنيوي. هنا، تكون عديدات السكريات مُمَثَّلة مسبقاً (قارن 7.4.2.4)، ومن ثم تُخضع لحلقة حمضية، وتُرَجَع بـ بوروهيدريد الصوديوم (قارن 1.4.2.4) وتحول إلى أسيتات ألديتول الممثلة جزئياً وذلك بأستلة بمجموعات HO- (قارن 6.4.2.4).

تُحلل بعدئذ المشتقات للوحدات البنيوية لأحادي السكريات هذه كيميائياً وكمياً بالاستشراب الغازي على أعمدة شعرية. في الحالات الأكثر صعوبة، يُنصح بالفصل التمهيدي لعديدات السكريات الحمضية والمعتدلة على مبادل أيوني. إن معاملة عديدات السكرية بالميثانول أو حلقة عديدات السكريات الحاوية حموض يورونية وسكريات منزوعة الماء هي حدية بسبب حسارة هذه الوحدات البنيوية/البنات المقلقة.

يُنصح بالانشطار المختزل لعديد السكريات الممثل مسبقاً كبديل لطيف للحلقة. في هذه العملية، تتشكل أسيتات ألدويتول منزوعة الماء الممثلة جزئياً على النحو المبين في (الشكل 42.4)، باستعمال غالاكتومانان كمثال. يمكن أن تستخلص استنتاجات حول بنية عديد السكريات من نتيجة التحليل الكيفي والكمي، والتي أُنجزت بالاستشراب الغازي/ قياس طيف الكتلة. وفي المثال المقدم هنا، ينتج المشتق O-4-أسيتيل-1,5-منزوع الماء-3,2-ثلاثي-O-ميثيل-D-مانيتول (a) في الشكل (42.4) من D-مانوز بروابط 1,4-، الوحدة البنيوية للسلسلة الرئيسية. يشير المشتق 6,4-ثنائي-O-أسيتيل-1,5-منزوع الماء-3,2-ثنائي-O-ميثيل-D-مانيتول (b) إلى الوحدة البنيوية التي تشكل الفرع والمشتق 5,1-منزوع الماء-6,4-3,2-رباعي-O-ميثيل-D-غالكتيتول (c) يشير إلى D-غالكتوبيرانوز النهائي للسلسلة الجانبية. يظهر المشتق 5,1-منزوع الماء-6,4,3,2-رباعي-O-ميثيل-D-مانيتول (d) المنتج بكميات صغيرة نهاية السلسلة الرئيسية المتشكلة من D-مانوبيرانوز. يشير ظهور الغلوكوز في التحليل البنيوي إلى الغلوكانات أو الغلوكانات المعدلة، مثلاً، أنواع النشا المعدلة أو السلولوزات. ينجز استعراف عوامل النخاعة من هذا النوع بالكشف النوعي عن مكونات مغايرة، مثلاً، أسيتات أو فسفات.

2.6.4.4 الألياف الغذائية Dietary Fibers

إن الطرق الوزنية هي الأسلوب المفضل لتعيين الألياف الغذائية (قارن 2.4.2.15) وفي العينة منزوعة الدهن، فإن المكونات القابلة للهضم (α -4-غلوكانات، بروتينات) تُحللمه إنزيمياً (α -أميلاز الثابت حرارياً، غلوكوأميلاز، بروتيناز). تبقى بعد التنبيد، الألياف غير الذوابة في الثمالة. تفصل الألياف الذوابة بالماء في الطائي بالترسيب بالإيثانول، والترشيح المستند أو الديال dialysis. ويستخرج كل من البروتين والمواد المعدنية التي لا تزال متبقية مع الألياف الذوابة وغير الذوابة بمساعدة عوامل التصحيح.



الشكل 42.4: إزالة البلمرة المختزلة لغالاكتومانان الميثيل مسبقاً (بحسب *Haschemie-Kiwitt* وآخرون، 1996). 1. انشطار مختزل بثلاثي ايثيل سيلان وثلاثي ميثيل سيليل ميثان سلفونات/ثلاثي فلور البور، 2. أستلة — بلا ماء الأستيتك و-N-ميثيل إيميدازول

الجدول 29.4: الإنزيمات سلولاز

التفاعل	الاسم المرادف	الاسم	رقم EC
حلقة داخلية لروابط D-β-4,1-غلو كوزيدية	عامل C _x	سلولاز	3. 2. 1. 4
حلقة خارجية لروابط D-β-4,1-غلو كوزيدية مع تشكل سيليبوز من السلولوز أو β-4,1-غلو كوكوليات السكريد. يتم الهجوم من النهاية غير المرجعة	إنزيم CMC ^a ، إندو-β-4,1-غلو كاناز	سلولوز β-4,1-سيليبوزيداز	3. 2. 1. 91
حلقة شمالات D-β-غلو كوز الطرفية في β-غلو كلنات	سيلوبياز أميغدالاز	β-غلو كوزيداز	3. 2. 1. 21

^a CMC: كربوكسي ميثيل سلولوز، يمكن أن تقاس فعالية الإنزيم عن طريق تناقص لزوجة محلول CMC.

5.4 المراجع

Technol. 13, 251 (2002)
 Birch, G.G. (Ed.): Developments in food carbohydrate-1 ff, Applied Science Publ.: London. 1977 ff.
 Birch, G.G., Parker, K.J. (Eds.): Nutritive sweeteners. Applied Science Publ.: London. 1982
 Birch, G.G., Parker, K.J. (Eds.): Dietary fibre. Applied Science Publ.: London. 1983
 Birch, G.G. (Ed.): Analysis of food carbohydrate. Elsevier Applied Science Publ.: London. 1985
 Blanshard, J.M.V., Mitchell, J.R. (Eds.): Polysaccharides in food. Butterworths: London. 1979

Angyal, S.J.: Zusammensetzung und Konformation von Zuckern in Lösung. Angew. Chem. 81, 172 (1969)
 Balsler, K.: Celluloseäther. In: Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. edn., Vol. 9, S. 192. Verlag Chemie: Weinheim. 1975
 Banks, W., Muir, D.D.: Structure and chemistry of the starch granule. In: The biochemistry of plants (Eds.: Stumpf, P.K., Conn, E.E.), Vol. 3, p. 321, Academic Press: New York. 1980
 Brouns, F., Kettlitz, B., Arrigoni, E.: Resistanz starch and "the butyrate revolution". Trends Food Sci.

- Ledl, F., Krönig, U., Severin, T., Lotter, H.: Untersuchungen zur *Maillard*-Reaktion. XVIII. Isolierung N-haltiger farbiger Verbindungen. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* **177**, 267 (1983)
- Ledl, F.: Low molecular products, intermediates and reaction mechanisms. In: Amino-carbonyl reactions in food and biological systems (Eds.: Fujimaki, M., Namiki, M., Kato, H.), p. 569, Elsevier: Amsterdam. 1986
- Ledl, F., Fritul G., Hiebl, H., Pachmayr, O., Severin, T.: Degradation of *Maillard* products. In: Aminocarbonyl reactions in food and biological systems (Eds.: Fujimaki, M., Namiki, M., Kato, H.). p. 173, Elsevier: Amsterdam. 1986
- Ledl, F.: Chemical Pathways of the *Maillard* Reaction. In: *The Maillard Reaction in Food Processing, Human Nutrition and Physiology* (Eds.: Finot, P.A. et al.) p. 19, Birkhäuser Verlag: Basel. 1990
- Ledl, F., Schleicher, E.: Die *Maillard*-Reaktion in Lebensmitteln und im menschlichen Körper – neue Ergebnisse zu Chemie, Biochemie und Medizin. *Angewandte Chemie* **102**, 597 (1990)
- Ledl, F., Glomb, M., Lederer, M.: Nachweis reaktiver *Maillard*-Produkte. *Lebensmittelchemie* **45**, 119 (1991)
- Lehmann, J.: Chemie der Kohlenhydrate. Georg Thieme Verlag: Stuttgart. 1976
- Loewus, F.A., Tanner, W. (Eds.): *Plant carbohydrates I, II*. Springer-Verlag: Berlin. 1981/82
- Nedvidek, W., Noll, P., Ledl, F.: Der Einfluß des *Strecker*abbaus auf die *Maillard*-Reaktion. *Lebensmittelchemie* **45**, 119 (1991)
- Pagington, J.S.: β -Cyclodextrin and its uses in the flavour industry. In: *Developments in food flavours* (Eds.: Birch, G.G., Kindley, M.G.), p. 131, Elsevier Applied Science: London. 1986
- Pigman, W., Horton, D. (Eds.): *The Carbohydrates*. 2nd edn., Academic Press: New York. 1970–1980
- Pilnik, W., Voragen, F., Neukom, H., Nittner, E.: Polysaccharide. In: *Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie*, 4. edn., Vol. 19, S. 233, Verlag Chemie: Weinheim. 1980
- Preuß, A., Thier, H.-P.: Isolierung natürlicher Dicksungsmittel aus Lebensmitteln zur capillargaschromatographischen Bestimmung. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* **176**, 5 (1983)
- Radley, J.A. (Ed.): *Starch production technology*. Applied Science Publ.: London. 1976
- Rees, D.A.: *Polysaccharide shapes*. Chapman and Hall: London. 1977
- Reilly, P.J.: Xylanases: structure and function. *Basic Life Sci.* **18**, 111 (1981)
- Rodriguez, R., Jimenez, A., Fernandez-Bolanos, J., Guillen, R., Heredia, A.: Dietary fibre from vegetable products as source of functional ingredients. *Trends Food Sci. Technol.* **17**, 3 (2006)
- Salunkhe, D.K., McLaughlin, R.L., Day, S.L., Merkley, M.B.: Preparation and quality evaluation of processed fruits and fruit products with sucrose and synthetic sweeteners. *Food Technol.* **17**, 203 (1963)
- Scherz, H., Mergenthaler, E.: Analytik der als Lebensmittelzusatzstoffe verwendeten Polysaccharide. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* **170**, 280 (1980)
- Scherz, H.: Verwendung der Polysaccharide in der Lebensmittelverarbeitung. In: *Polysaccharide*. Büser, W., Erbersdobler, H.F.: Carboxymethyllysine, a new compound of heat damage in milk products. *Milchwissenschaft* **41**, 780 (1986)
- Davidson, R.L. (Ed.): *Handbook of water-soluble gums and resins*. McGraw-Hill Book Co.: New York. 1980
- Ebert, G.: *Biopolymere*. Dr. Dietrich Steinkopff Verlag: Darmstadt. 1980
- Erlingen, R.C., Delcour, J.A.: Formation, analysis, structure and properties of type III enzyme resistant starch. *J. Cereal Sci.* **22**, 129 (1995)
- Friedman, M.: Food browning and its prevention: An Overview. *J. Agric. Food Chem.* **44**, 631 (1996)
- Galliard, T. (Ed.): *Starch: Properties and Potential*. John Wiley and Sons: Chichester. 1987
- Gidley, M.J., Cooke, D., Darke, A.H., Hoffmann, R.A., Russell, A.L., Greenwell, P.: Molecular order and structure in enzyme-resistant retrograded starch. *Carbohydrate Polymers* **28**, 23 (1995)
- Glomb, M.A., Monnier, V.M.: Mechanism of protein modification by glyoxal and glycolaldehyde, reactive intermediates of the *Maillard* reaction. *J. Biol. Chem.* **270**, 10017 (1995)
- Guadagni, D.G., Maier, V.P., Turnbaugh, J.G.: Effect of some citrus juice constituents on taste thresholds for limonine and naringin bitterness. *J. Sci. Food Agric.* **24**, 1277 (1973)
- Henle, T., Zehetner, G., Klostermeyer, H.: Fast and sensitive determination of furosine. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* **200**, 235 (1995)
- Henle, T., Schwarzenbolz, U., Klostermeyer, H.: Detection and quantification of pentosidine in foods. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* **204**, 95 (1997)
- Hill, R.D., Munck, L. (Eds.): *New approaches to research on cereal carbohydrates*. Elsevier Science Publ.: Amsterdam. 1985
- Hofmann, T.: Characterization of the chemical structure of novel colored *Maillard* reaction products from furan-2-carboxaldehyde and amino acids. *J. Agric. Food Chem.* **46**, 932 (1998)
- Hofmann, T.: 4-Alkylidene-2-imino-5-[4-alkylidene-5-oxo-1,3-imidazol-2-yl]azamethylidene-1,3-imidazolidine. A novel colored substructure in melanoidins formed by *Maillard* reactions of bound arginine with glyoxal and furan-2-carboxaldehyde. *J. Agric. Food Chem.* **46**, 3896 (1998)
- Hofmann, P., Münch, P., Schieberle, P.: Quantitative model studies on the formation of aroma-active aldehydes and acids by *Strecker* type reactions. *J. Agric. Food Chem.* **48**, 434 (2000)
- Hough, L., Phadnis, S.P.: Enhancement in the sweetness of sucrose. *Nature* **263**, 800 (1976)
- Jenner, M.R.: Sucralose. How to make sugar sweeter. *ACS Symposium Series* **450**, p. 68 (1991)
- Kiwitt-Haschemie, K., Renger, A., Steinhart, H.: A comparison between reductive-cleavage and standard methylation analysis for determining structural features of galactomannans. *Carbohydrate Polymers* **30**, 31 (1996)
- Ledl, F., Severin, T.: Untersuchungen zur *Maillard*-Reaktion. XIII. Bräunungsreaktion von Pentosen mit Aminen. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* **167**, 410 (1978)
- Ledl, F., Severin, T.: Untersuchungen zur *Maillard*-Reaktion. XVI. Bildung farbiger Produkte aus Hexosen. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* **175**, 262 (1982)

- Voragen, A.G.J.: Technological aspects of functional food-related carbohydrates. *Trends Food Sci. Technol.* 9, 328 (1998)
- Waller, G.R., Feather, M.S. (Eds.): *The Maillard reaction in foods and nutrition*. ACS Symposium Series 215, American Chemical Society: Washington, D.C. 1983
- Wells-Knecht, K.J., Brinkmann, E., Baynes, J.W.: Characterization of an imidazolium salt formed from glyoxal and N-hippuryllysine: a model for Maillard reaction crosslinks in proteins. *J. Org. Chem.* 60, 6246 (1995)
- Whistler, R.L. (Ed.): *Industrial gums*. 2nd edn., Academic Press: New York. 1973
- Willats, W.G.T., Knox, J.P., Mikkelsen, J.D.: Pectin: new insights into an old polymer are starting to gel. *Trends Food Sci. Technol.* 17, 97 (2006)
- Yaylayan, V.: In search of alternative mechanisms for the *Maillard* reaction, *Trends Food Sci Technol* 1, 20 (1990)
- Eigenschaften und Nutzung (Hrsg.: Burchard, W.), S. 142, Springer-Verlag: Berlin. 1985
- Scherz, H., Bonn, G.: *Analytical Chemistry of Carbohydrates*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1998
- Schweizer, T.F.: Fortschritte in der Bestimmung von Nahrungsfasern. *Mitt. Geb. Lebensmittelunters. Hyg.* 75, 469 (1984)
- Shallenberger, R.S., Birch, G.G.: *Sugar chemistry*. AVI Publ. Co.: Westport, Conn. 1975
- Shallenberger, R.S.: *Advanced sugar chemistry, principles of sugar stereochemistry*. Ellis Horwood Publ.: Chichester. 1982
- Sutherland, I.W.: *Extracellular polysaccharides*. In: *Biotechnology* (Eds.: Rehm, H.-J., Reed, G.), Vol. 3, p. 531, Verlag Chemie: Weinheim. 1983
- Szente, L., Szejtli, J.: Cyclodextrins as food ingredients. *Trends Food Sci Technol.* 15, 137 (2004)
- Von Sydow, E., Moskowitz, H., Jacobs, H., Meiselman, H.: Odor – Taste interaction in fruit juices. *Lebensm. Wiss. Technol.* 7, 18 (1974)

5. مركبات الرائحة Aroma Compounds

1.5 تمهيد Foreword

1.1.5 وصف المفهوم Concept Delineation

إن تأثير الذوق والرائحة والقوام، عندما يستهلك الغذاء يعطي إحساساً عاماً أفضل ما يُعبر عنه بكلمة flavor الانكليزية. لا يوجد في اللغة الألمانية وبعض اللغات الأخرى تعبير يفي بالغرض لمثل هذا المفهوم الشامل والواسع. تأتي مركبات النكهة من صنفين رئيسين: الصنف الأول مسؤول عن الطعم والآخر المسؤول عن الرائحة، وغالباً ما يدعى هذا الأخير مركبات الرائحة Aroma، ومن الجدير بالذكر وجود مركبات تزود بالأحاسيس معاً. تكون المركبات المسؤولة عن الطعم غالباً غير طيارة عند درجة حرارة الغرفة لذلك تتأثر فقط مع مستقبلات الطعم المتوضعة داخل البراعم الذوقية في اللسان. وإن الإدراك الحسي للطعم الأربعة الأساسية الهامة تقدمه الطعوم الحلو والحامض والمر والمالح من خلال مركبات ذات صلة والتي تم تغطيتها في أقسام منفصلة في الكتاب على سبيل المثال (قارن 10.8، 3.22، 6.2.1، 3.3.1، 3.2.4 و 8.8). (في حين) يثير الغلوتامات النوع الخامس من أنواع الطعم الرئيسية (انظر 1.6.8).

أما المواد المسؤولة عن الرائحة فتكون طيارة حيث يصار إلى التحسس بها من خلال مواقع مستقبلية الرائحة في عضو حاسة الشم متمثلة بأنسجة الأنف الشمية الموجودة في التجويف الأنفي. تصل هذه المركبات إلى المستقبلات لدى الاستنشاق مباشرة عبر الأنف وتدعى الحالة هذه (الكشف الأنفي المباشر orthonasal detection) وبشكل غير مباشر عبر الحلق بعد تحررها أثناء المضغ وهذا ما يعرف بالكشف الأنفي الخلفي والرجوعي (retronasal) غير المباشر. يجب تطبيق مفهوم مواد الرائحة، كما هي الحال لمفهوم مواد الطعم، ببعض من الحرية وذلك لدى الأخذ في الحسبان أن مركب ما قد يسبب رائحة أو طعماً مميزاً لغذاء معين قد يكون هو عينه المسبب لرائحة أو طعم معينين لغذاء آخر، مشكلاً ما يدعى النكهة الرديئة off-flavor.

2.1.5 تأثير مركبات الرائحة الطبيعية Impact Compounds of Natural Aromas

توجد المواد الطيارة في الغذاء بتركيز منخفضة جداً (حوالي 10-15 ملغ/كغ)، ولكنها بالمقابل تتنوع لتشمل عدداً كبيراً من المكونات. إن الأغذية المصنعة بمعالجات حرارية فقط كما هي الحال في القهوة أو مترافقة مع اختمار كما هي الحال في الخبز والبيرة والكاكاو أو الشاي تحوي أكثر من 800 مركب طيار. وتحوي الفواكه والخضار أيضاً تنوعاً كبيراً من هذه المركبات.

صُنفت جميع المركبات الطيارة وفق نوع المركب والوسط الغذائي الذي يحتويها ونُشرت في مجموعة جداول (Nijssen, L. M. et al.، 1999). إن حوالي 7100 مركب في أكثر من 450 غذاء وضعت في قوائم في طبعة عام 1999 ويمكن الحصول عليها كنسخة إلكترونية عبر الشبكة الإلكترونية.

إن عدداً محدوداً من جميع المركبات الطيارة فقط هو هام للرائحة. وإن المركبات التي تعد كمواد رائحة مبدئياً هي تلك التي توجد في الغذاء بتركيز أعلى من عتبة الرائحة أو من عتبة الذوق ("قيمة الرائحة" 4.1.5). أما المركبات الموجودة بتركيز أخفض فهي تسهم والحالة هذه في الرائحة عندما تتجاوز تراكيز مزائجها قيمة العتبة المنشودة (على سبيل المثال: فعل

الإضافات انظر 11.2.3، 8.7.1.20، 4.3.1.21).

من بين مواد الرائحة يجب أن يعطى انتباه خاص لتلك المركبات التي تزود الطعام بصفات الرائحة وهي بالتالي تدعى مركبات الرائحة المفتاحية مركبات الرائحة الغازية للخواص، ويوضح (الجدول 1.5) أمثلة عن ذلك.

الجدول 1.5: أمثلة عن مركبات رائحة مفتاحية

المركب	الرائحة	الوجود
(R)- الليمونين	شبيه الليمون	شراب البرتقال
(R)-1-بارا-المنتن-8-ثيول	شبيه الليمون الهندي	شراب الليمون الهندي
البنزألدهيد	مر- شبيه اللوز	اللوزيات - الكرز - الخوخ
النيرال-الجيرانيال	شبيه الكباد والليمون	الليمون
1-(بارا-هيدروكسيد-فينيل)-3-بوتانون كيتون	شبيه توت العليق	الفراولة
توت العليق		
(R)-1(-)-الاوكتن-3-ول	شبيه الفطر	الفطور وجبنة الكامبيريه
(E,Z)-6,2-النونادينال	شبيه الخيار	الخيار
الجيوسمين	أرضي-ترابي	الشمندر
مفروق-5-ميتيل-2-المهين-4-ون (كيتون البندق)	شبيه المكسرات	ثمرة البندق
2-الفورفيريل تيول	محمص	القهوة
4-هيدروكسيد-5,2-ثنائي متيل-3(2H)-فورانون	شبيه الكراميل	البسكويت - البيرة الغامقة - القهوة
2-استيل-1-البيرولي	محمص	قشرة رغيف الخبز الأبيض

تقدّم مفهوم التفريق بين مركبات الرائحة والمركبات الطيارة الباقية في حالة الأغذية الهامة تقدماً ملحوظاً. عرضت المفاهيم الهامة ذات الصلة في القسم الخاص بالرائحة في الفصول المعنية.

الجدول 2.5: قيم عتبة الرائحة في الماء لبعض مركبات الرائحة عند الدرجة (20°م).

المركب	قيمة العتبة (mg/l)
Ethanol	100
Maltol	9
Furfural	3.0
Hexanol	2.5
Benzaldehyde	0.35
Vanillin	0.02
Raspberry ketone	0.01
Limonene	0.01
Linalool	0.006
Hexanal	0.0045
2-Phenylethanal	0.004
Methylpropanal	0.001
Ethylbutyrate	0.001
(+)-Nootkatone	0.001
(-)-Nootkatone	1.0
Filbertone	0.00005
Methylthiol	0.00002
2-Isobutyl-3-methoxypyrazine	0.000002
1-p-Menthene-8-thiol	0.00000002

3.1.5 قيمة العتبة Threshold Value

تعرف عتبة الرائحة (أو ما يدعى أيضاً عتبة التمييز recognition threshold) بأنها أخفض تركيز لمركب يكفي تماماً لتمييز

رائحته، في حين تعرف عتبة الكشف المنخفضة بأنها التركيز الذي يكون عنده المركب قابلاً للكشف ولكن نوعية رائحته لا يمكن إثباتها بشكل دقيق لا يكتنفه الالتباس. تعين قيمة العتبة غالباً من خلال الشم (القيمة المعينة بالكشف الأنفي المباشر) ومن خلال تذوق العينة (القيمة المعينة بالكشف الأنفي الرجوعي غير المباشر). ولكن مع بعض الاستثناءات تعطى فقط قيم الكشف الأنفي المباشر في هذا الفصل. وفي الحقيقة، يُرى من مثال مركبات الكربونيل كم يكون الفرق كبيراً بين عتبة منطقة مقدم الأنف ومنطقة خلف الأذن (قارن 9.1.2.7.3).

تسمح بيانات قيم تراكيز العتبة بمقارنة شدة أو قدرة مواد الرائحة. وتوضح الأمثلة الموضحة في (الجدول 2.5) إن الفروق الكبيرة الموجودة بين مركبات الرائحة الفردية وبعضها يمكن أن تختلف بمقدار عدة أضعاف.

يعد مركب النوتكاتون وهو أحد مركبات الرائحة الأساسية في زيت قشر الليمون الهندي (قارن 3.6.2.1.18) مثلاً جلياً يوضح مدى التباين الهام والمعتد في شدة الرائحة بين متخاليبي هذا المركب (متصاوغين ضوئيين) (قارن 5.2.5 و 4.2.3.5) وبالتالي أحياناً في نوعية الرائحة أو خواصها.

الجدول 3.5: تأثير مركب 4-هيدروكسي-2،5-ثنائي ميتل-3(2H)-فورانون (HD3F) في عتبة الرائحة لمواد الرائحة في الماء.

المركب	قيمة العتبة (µg/l)		نسبة II إلى I
	I ^a	II ^b	
4-Vinylguaicol	100	90	≈1
2,3-Butanedione	15	105	7
2,3-Pentanedione	30	150	5
2-Furfurylthiol	0.012	0.25	20
β-Damascenone	2 × 10 ⁻³	0.18	90

I^a عتبة الرائحة للمركب في الماء.

II^b عتبة الرائحة للمركب في محلول مائي من HD3F

بتركيز (6.75 ملغ/ل، قيمة رائحة = A = 115) مرتفع كما هو الحال في شراب القهوة.

تعتمد تراكيز العتبة (قيم) لمركبات الرائحة بضغط بخارها الذي يتأثر بدوره بعاملتي درجة الحرارة والوسط، وتؤدي التأثيرات مع مواد منتجة للرائحة أخرى تزايداً كبيراً في عتبات الرائحة. شُرح مقدار هذا التأثير بالاستعانة بنموذج تجريبي يعين فيه عتبات الرائحة لمركبات في الماء بوجود وبغياب مركب 4-هيدروكسي-2،5-ثنائي ميتل-3(H2)-فورانون (HD3F). توضح النتائج (الجدول 3.5) عدم وجود أي تأثير لمركب HD3F في قيمة العتبة لمركب 4-فينيل الغواياكول في حين يؤدي حضور المركب HD3F إلى تزايد في القيم العائدة لمركبات رائحة أخرى. يكون هذا التأثير أعظماً في حالة مركب β-الداماسينون وهذا ما يوضحه ازدياد قيمة العتبة بعامل مقداره 90. يعرض هذا الكتاب أمثلة أخرى يوضح من خلالها تزايد عتبة الرائحة لمركب لدى تأثير مواد أخرى منتجة للرائحة وذلك بمقارنة لقيم العتبة في الماء والبيرة (الجدول 4.5) وأيضاً في الماء وفي محلول مائي للايتانول (قارن 9.6.2.20).

الجدول 4.5: مقارنة لقيم العتبة^a في الماء والبيرة

المركب	العتبة (ملغ/كغ) في	
	الماء	البيرة
n-Butanol	0.5	200
3-Methylbutanol	0.25	70
Dimethylsulfide	0.00033	0.05
(E)-2-Nonenal	0.00008	0.00011

^a رائحة وطعم.

4.1.5 قيمة الرائحة Aroma Value

كما أشير آنفاً يمكن أن تُسهَم مركبات قيمة رائحتها عالية في شذى الغذاء. تُحسب قيمة الرائحة A_x لمركب ما وفق التعريف:

$$A_x = \frac{C_x}{a_x} \quad (1.5)$$

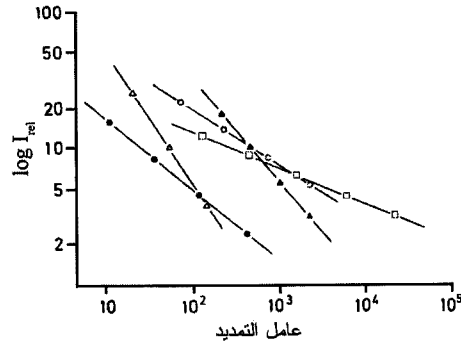
(حيث C_x : تركيز المركب X في الغذاء، a_x : عتبة الرائحة (قارن 3.1.5) للمركب X في الغذاء. وصفت الطرائق المتبعة في استعراف المركبات في القسم 2.2.5.

يزود تقويم المركبات الطيارة على قاعدة قيمة الرائحة في البداية نموذجاً تقريبياً، لأن اعتماد شدة الرائحة على التركيز يجب أن تؤخذ أيضاً في الحسبان. طبقاً للقانون العام والصحيح لـ Stevens والخاص بالتنبيه الفيزيولوجي تم صياغة العلامة:

$$E = k \cdot (S - S_0)^n \quad (2.5)$$

E : شدة التمييز k : ثابت، S : تركيز المنبه S_0 : تركيز العتبة الخاص بالمنبه.

توضح الأمثلة المعروفة في (الشكل 1.5) أن الأس n وكذلك اعتماد شدة الرائحة على التركيز يمكن أن تتغير جوهرياً. لا يكون مجال هذا التغير ضمن الصف الواحد من المركبات كبيراً فمثلاً تبلغ قيمة $n = 0.50 - 0.63$ للإلكانات $C_4 - C_9$.



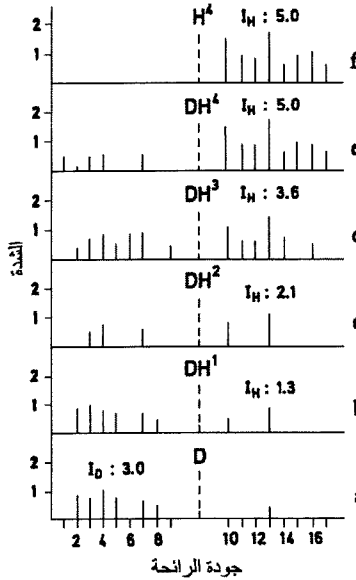
الشكل 1.5: I_{rel} : الشدة النسبية للرائحة (المراجع: n-البوتانول) بدلالة تركيز المنبه (بحسب Dravnieks، 1977)

هواء شبع بمواد الرائحة مُدَد. ●-●-● مركب α -البينين، ○-○-○ مركب الأستر المتبلي لحمض 3-البوتيريك، Δ - Δ - Δ مركب حمض الهكسانويك، ◆-◆-◆ مركب 4,2-هكسادينال، □-□-□ مركب هكسيل أمين.

يجدر بالذكر وجود أفعال إضافية يصعب تقويمها ويجب أخذها في الحسبان. زودت فحوصات المزائج بمعلومات تمهيدية، حيث وضحت أنه بالرغم من تزايد شدة الرائحة لمزائج المركبات المتشابهة في سمة رائحتها ولكن تبقى شدة المزيج غالباً أقل من مجموع شدات المركبات المكونة له (قارن 1.1.2.3). أما بالنسبة للمواد التسي تختلف بميزة شذاهَا اختلافاً واضحاً ومع ذلك يكون سيماء الرائحة odor profile للمزيج حاصل سيماء الرائحة لمكوناته فقط عندما تكون شدات الرائحة لهذه المكونات تقريباً متساوية، وعندما تكون نسبة التركيز بشكل تسيطر فيه شدة الرائحة لمكون واحد، يكون والحالة هذه هو المعين بشكل كبير أو كامل لسيماء الرائحة للمزيج.

وكمثال عن ذلك مركبي (E)-2-الهكسينال و(E)-2-الديكينال والذين يملكان سيماء رائحة مختلفة بشكل واضح (الشكل a2.5 و f2.5). عندما تكون نسبة شدات الرائحة تقريباً واحدة فإن سمات الرائحة لكلا الألكاهدين يمكن تمييزها في سيماء الرائحة للمزيج (الشكل d2.5)، ولكن عندما تكون شدة الرائحة لمركب الديكانال هي المسيطرة (الشكل b2.5) أو

تلك لمركب الهكسانال (الشكل e2.5) فإن مسحة خاصة تسود بروفيل المزيج.



الشكل 2.5: سيماء الرائحة لمركب (E)-2-الديكانال (D)، لمركب (E)-2-الهكسانال (H) ولزيج الألدهيدات (بحسب Laing and Willcox،

1983) درست التراكيز التالية مقدره (ملغ/كغ) منحل في ثنائي-2-إيثيل هكسيل فالات 50 (D) 2 (H¹) 3.7 (H²) 11 (H³) 33 (H⁴).

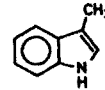
I_D و I_H: شدة الرائحة لكل تركيز من (E)-2-الديكانال و (E)-2-الهكسانال. نوعية الرائحة: 1 دافئ؛ 2 شبيه الغسل النظيف؛ 3 ورق مقوى؛ 4 زيتي دسم؛ 5 تَفهُ المذاق؛ 6 طلائي (دهان)؛ 7 شمعي (شمعة)؛ 8 زنج؛ 9 بقعة نَتْنَة؛ 10 فاكهي؛ 11 تفاح؛ 12 اللوز؛ 13 عشبي، أخضر؛ 14 لاذع، حاد؛ 15 حلو؛ 16 موز؛ 17 زهور. يفصل الخط المتقطع نوعية الرائحة لكل مركب (E)-2-الديكانال (الجهة اليسرى) و (E)-2-الهكسانال.

يعطي المزيج في (الشكل c2.5) سيماء رائحة جديدة لأن الميزات المحددة والواضحة لمركب الديكينال (تفه المذاق الشبيه بالطلاء، الزنج) والمركب الهكسينال (شبيه التفاح، اللوز، حلو) لم يعد بالإمكان تمييزها. تبين الأمثلة بوضوح بأن سيماء رائحة الغذاء الحاوي على نفس مركبات الرائحة يمكن أن تتباين بشكل تام بسبب الفروقات الكمية. مثلاً أي تغييرات في طريقة التحضير أو عملية الانتاج التي تسبب تبديلاً في تراكيز مركبات الرائحة يمكن أن تؤدي إلى تداخل في التوازن بشكل يتم فيه الحصول على سيماء رائحة بخصائص غير مالوفة.

5.1.5 النكهات الرديئة، فساد الغذاء Off-Flavors, Food Taints

تنشأ النكهة الرديئة من خلال مواد رائحة غريبة غير موجودة عادة في الغذاء ومن خسارة مركبات الرائحة المفتاحية أو من تغيرات في نسبة تراكيز مواد الرائحة الفردية. يصف (الشكل 3.5) أسباب عيوب الرائحة في الغذاء فلدَى وجود ملوث كريبه الرائحة الذي يدخل وسط الغذاء عن طريق الهواء أو الماء ويعانسي بعدها عملية إغناء فقد يكون من الصعب جداً والحالة هذه تعيين مصدره لأن حد التركيز التي تسمح بتمييزه وإدراكه لم يُتجاوز إلا بعد مرحلة الإغناء. يوضح (الجدول 5.5) أمثلة لبعض النكهات الرديئة التي يمكن أن تنشأ أثناء معالجة الغذاء وتخزينه. ويتضمن أمثلة عن مستقبلات جرثومية يمكن أن تسبب نكهات رديئة شبيه رائحة زرية الخنازير وترابي موحل نذكر منها. السكاتول Skatole (I): شبيه البراز 10 ميكروغرام/كغ*، 2-ميتل ايزو البورنيول (II: ترابي موحل، 0.03 ميكروغرام/كغ*) والجوسمين (III ترابي (-): 0.01:

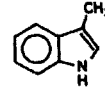
ميكروغرام/كغ* و(+) 0.08 ميكروغرام/كغ*).



I



II



I



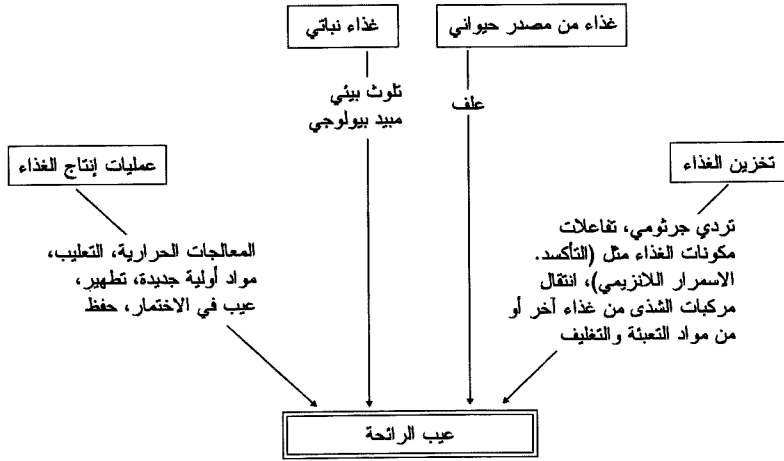
II

(3.5)

الجدول 5.5: "النكهة الكريهة" في المنتجات الغذائية.

السبب	الرائحة الكريهة	النتائج الغذائي
التأكسد الضوئي لمركب الميثيونين إلى الميثيونال (موجود الريبوفلافين بوصف محسس) ارتفاع مستوى O_3 في الهواء: التحلل الأوزوني -15,8 و-15,9 لحمض ايزو اللينولييك إلى 6- مفروق النونينال	نكهة ضوء الشمس شبيه الفاصولياء	الحليب مسحوق الحليب
تدرك الترتوفان إلى اورتو أمينو الأستوفينون تأكسد ذاتي للحموض الدسمة البنتانسي والمكسانسي إلى اوكتا-1- مقرون-5-دين-3-ون اختمار غير صحيح بواسطة عقدية اللاكتيس المكورات العقدية للبنية نوع المالتيجين <i>streptococcus lactis, var maltigenes</i> تشكل فنييل الأسيت أدهيد و2-فنييل الايتانول من الفنييل آلانين.	غرائي معدني شبيه الشعير النبات	مسحوق الحليب دسم الحليب منتجات الحليب
الألدهيدات المشبعة وغير المشبعة، أوكتا-5,3-دين-2-أون، 3-ألكيل-2-متوكسي البيرازين، الهكسانال	شبيه التبن	البازلاء المجمدة
التأكسد المحفز معدنياً أو التأكسد الضوئي لمركب الفالانسين إلى النوتكاتون	مسحة الليمون الهندي	عصير البرتقال
تأكسد ل- الليمونين إلى الكارفون	مسحة الترين	عصير البرتقال
تأكسد مركب (6-مفروق-2'-مفروق)-6-(بوتا-2'-اينيدليدن)-5,1-ثلاثي متيل حلقي الهكسار-1-ين إلى 6,1,1- ثلاثي متيل-2,1-ثنائي هيدروالفتالين:	زوال النكهة أثناء البسترة	عصير لفاكهة ثمرة الالام
التحلل الضوئي لمركب الهومولون تفاعل أحد منتجات التدرك مع سولفيدهيدروجين مشكلاً المركب 3-ميتيل-2-بوتن-1-تيول اختمار غير كامل: نزع كربوكسيل حمض هيدروالسيناميك (هيدرو حمض القرقة) بواسطة	نكهة ضوء الشمس السمة الفينولية	البيرة البيرة

Hafnia protea



الشكل 3.5: أسباب خلل الرائحة في الغذاء

يملك 6,4,2- ثلاثي كلور الأنيسول (IV) عتبة رائحة منخفضة (شبيهة العفن: 5-3.10 ميكروغرام/كغ، ماء) والذي يعد مثالاً عن مادة ذات رائحة كريهة (قارن 7.2.20) تنتج من تدرك فطري ومثيلة المضاد الفطري خماسي كلورالفيينول. يمكن إلى حد ما حجب مواد الرائحة غير المرغوبة بوساطة أخرى نموذجية. وإن العتبة التي تصبح فوقها الرائحة الكريهة واضحة يمكن أن تزيد كثيراً في الغذاء مقارنة بالماء بوصفه حامل مثال: حتى 0.2 ميكروغرام/كغ 6,4,2- ثلاثي كلور الأنيسول في الفاكهة الجافة.

2.5 تحليل الرائحة Aroma Analysis

تتألف مواد الرائحة من أصناف متنوعة جداً من المركبات ويملك بعضها فاعلية عالية وتتوافر في الغذاء بتركيز منخفضة جداً ولذلك غالباً ما يواجه التحليل الكمي والكيفي لها صعوبات حمة. وتوجد صعوبات أخرى تواجه استعراف مركبات الرائحة وتوضيح بنيتها الكيميائية وتمييز خصائصها الحسية. يمكن أن نتخدم نتائج تحليل الرائحة كدليل موضوعي في عمليات إنتاج الغذاء من خلال تقويم الملائمة لخطوات تصنيع فردية ولتقويم نوعية المادة الأولية والمتوسطة والمنتجات النهائية. أدت الاستقصاءات حول مركبات الرائحة إلى فتح إمكانية تنكيه الغذاء بمواد محضرة تركيبياً ولكنها مثيلة للموجودة في الطبيعة أو ما يسمى بالنكهات المطابقة للمواد الطبيعية "nature identical flavors" (قارن 5.5).

إن توضيح مركبات الرائحة لأي غذاء تنفذ بشكل مرحلي ويستعمل لهذا الغرض التحاليل الآلية والحسية التالية:

- عزل المركبات الطيارة.
- تفريق مركبات الرائحة عن المكونات المتبقية من الجزء الطيار بتحليل التخفيف.
- التركيز والاستعراف.
- التحليل الكمي وحساب قيمة الرائحة.
- محاكاة الرائحة اعتماداً على النتائج التحليلية.
- تجارب حذف.

1.2.5 عزل مركبات الرائحة Aroma Isolation

يراعى لدى التحليل الكمي الانتقاء السليم لكمية المادة الأولية التي تسمح بالكشف عن مركبات الرائحة الموجودة

بتركيز منخفضة جداً من (مرتبة ppb) ولكنها تسهم بشكل معتبر في الرائحة حتى عند عتبات رائحة منخفضة يجب أن تُعزل المركبات الطيارة من الغذاء باستعمال طرائق لطيفة بسبب ظهور مشاكل خادعة ناتجة عن تفاعلات ذكرت في (الجدول 6.5) تعاني بعض أنواع الاغذية مشاكل إضافية ناتجة عن احتوائها أنزيمات عالية الفعالية التي يمكن أن تغير الرائحة. يشطر أنزيم الهدرولاز على سبيل المثال لدى مجانسة الفواكه والخضار المكونات الاسترية للرائحة، في حين يُغني أنزيم الليبواكسجيناز سوية مع أنزيم هيدروبيروكسيدلياز الرائحة من خلال تشكيل مركبات طيارة جديدة. ولتجنب حدوث مثل هذه التداخلات لدى تفتيت النسيج يتم اللجوء إلى استعمال مثبطات أنزيمية مثل $CaCl_2$ أو عند الإمكانية تحضير سريع للعينة، ومن المفيد في بعض الحالات تثبيط التفاعلات المحفزة أنزيمياً بإضافة الميتانول أو الإيتانول، يمكن أن يؤدي هذا من ناحية ثانية إلى تغير في الرائحة يعود إلى تشكل الأسترات والآستالات من الحموض والألدهيات على الترتيب.

الجدول 6.5: التغيرات المحتملة في الرائحة أثناء عزل المركبات المتطايرة.

التفاعل
أنزيمياً
1. حلمة الأسترات (قارن 1.7.3)
2. التشطر المؤكسد للحموض غير المشبعة (قارن 3.2.7.3)
3. هدرجة الألدهيدات (قارن 1.2.3.5)
لا أنزيمياً
4. حلمة الغليكوزيدات (قارن 4.2.3.5 و 4.4.8.3)
5. لاكتونات من هيدروكسي الحموض
6. حَلَقَنَة ثنائي وثلاثي ومتعدد الكحول (قارن 4.2.3.5)
7. نزع الماء (تحفاف) وإعادة ترتيب ثلاثي-أليل الكحول
8. تفاعلات الثيولات والأمينات والألدهيدات (قارن 4.1.3.5) في المركبات
9. إرجاع مركبات ثنائي السولفيد بوساطة الرودكتون من تفاعل ميار
10. تشديف الهيدروبيروكسيدات

يحدث في الفاكهة عند قيم pH منخفضة تفاعلات لا أنزيمية وهي التفاعلات 4-7 الموضحة في (الجدول 6.5)، التي يمكن أن تؤدي إلى صعوبات ناجمة عن التداخل أثناء عزل مركبات الرائحة. لا يمكن لدى تركيز الأجزاء المعزولة من الأغذية المسخنة وخاصة اللحم استثناء المواد التفاعلية مثل الثيولات والأمينات والألدهيدات إذ تتركز بدورها إلى حد يسمح لها بالتكاثف وتشكيل مركبات رائحة حلقيّة غير متجانسة (التفاعل 8. جدول 6.5).

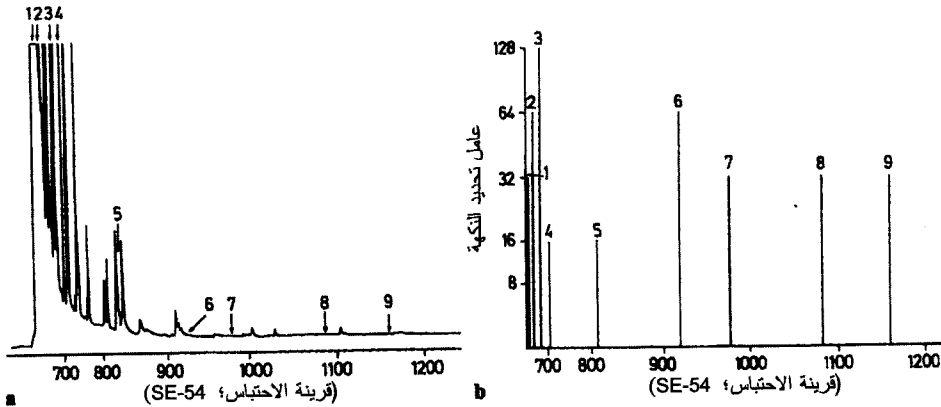
يراعى لدى عزل مركبات الرائحة للأغذية التي تدين برائححتها لتفاعل *Maillard* عدم تعريضها لدرجات حرارة أعلى من 50°م إذ يتشكل عند درجات حرارة مرتفعة روائح إضافية مثل الثيولات الناتجة عن إرجاع مركبات ثنائي السولفيد بوساطة الرودكتون.

تحتوي الدسم والزيوت مركبات هيدروبيروكسيدية منها طيارة وأخرى غير طيارة التي تعاني تفاعلات تشديف حتى عند درجات حرارة حول 40°م.

يضاف إلى ذلك وجود حالات لا يمكن إهمالها أثناء عزل مركبات النكهة وهي قابليتها للارتباط إلى سطح الغذاء الصلب حيث تختلف هذه القابلية لمكونات الرائحة فيما بينها (قارن 4.5).

يمكن الكشف عن مركبات الرائحة الموجودة في الطور الغازي فوق الغذاء بطريقة لطيفة بوساطة تحليل الفراغ الرأسي *headspace analysis* (قارن 3.1.2.5). تكون كميات المادة المعزولة وفق هذه الطريقة صغيرة جداً إلى حد لا تبدي فيه

مركبات رائحة هامة موجودة في الغذاء بتركيزات منخفضة أي إشارات تحسس بعد فصل العينة بطريقة الاستشراب الغازي. تعين هذه المواد فقط من خلال استنشاق تيار الغاز الحامل. إن الفرق في حساسية المكشاف يظهر بوضوح في (الشكل 4.5) آخذين كمثال مركبات الرائحة في قشرة الخبز الأبيض. لا نجد في المخطط الاستشرابي (الكروماتوغرام) الغازي أي إشارة لمركبات مثل 2-استيل-1-بيروولين و2-إيتيل-5,3-ثنائي ميثيل البيرازين التي تُعد على درجة كبيرة من الأهمية للرائحة. ويعزى ذلك إلى ارتفاع عوامل تخفيف النكهة في المخطط الاستشرابي (تعريف في 1.2.2.5). يتم التعرف على هوية مواد الرائحة فقط بعد تركيزها انطلاقاً من كميات كبيرة نسبياً في الغذاء.



الشكل 4.5: تحليل مركبات الرائحة لقشرة الخبز الأبيض بواسطة تقانة الفراغ الرأسي. **a** مخطط استشراب غازي في عمود شعري (الأماكن المشار إليها تمثل موقع مركبات الرائحة. **b** FD (كروماتوغرام)، مركبات الرائحة: 1 ميثيل البروبانال، 2 ثنائي الأستيل، 3-3-ميثيل البيوتانال، 3,2,4-بنثانديون، 5 حمض البوتيريك، 6 2-أستيل-1-بيروولين، 7 1-اوكتن-3-ون، 8 2-إيتيل-5,3-ثنائي ميثيل البيرازين، 9 2-(E)-النونينال (بحسب Schieberle and Grosch، 1992)

1.1.2.5 التقطير، الاستخلاص Distillation, Extraction

تُثقل مركبات الرائحة الطيارة سوية مع بعض الماء بالتقطير تحت الخلاء من معلق مائي للغذاء. تُكثف المركبات عالية التطاير في مصيدة مبردة عالية الكفاءة. تُفصل المركبات العضوية في القطارة عن الماء بالاستخلاص أو بالامتزاز على سطح كاره للماء وبالاستشراب ذي الطور العكوس ومن ثم التجزئة.

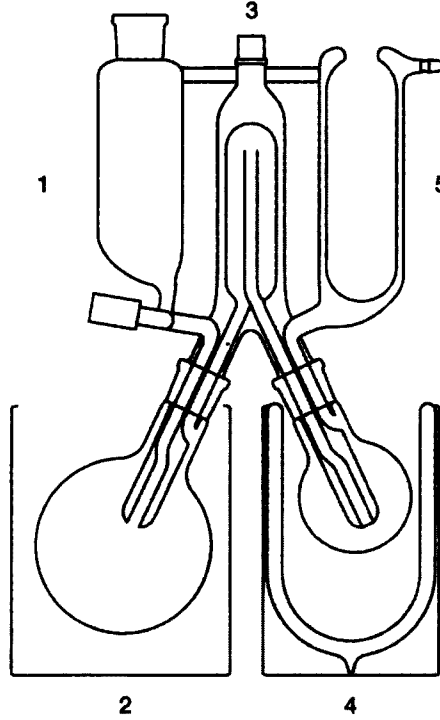
الجدول 7.5: مردود مركبات الرائحة بالتقطير تحت الخلاء.

مركب الرائحة (كمية)	المردود (%)	
	طرز I	طرز II
3-Methylbutyric acid (1.9 µg)	91	31
Phenylacetaldehyde (4.2 µg)	84	21
3-Hydroxy-4,5-dimethyl- 2(SH)-furanone (2.2 µg)	100	3.3
2-Phenylethanol (3.7 µg)	100	10.7
(E,E)-2,4-Decadienal (1.4 µg)	100	3.4
(E)-β-Damascenone (0.9 µg)	100	2.8
Vanillin (3.7 µg)	100	0.4

^a الكمية في محلول نمذجة: I في ثنائي إيتيل الايتر (50 مل) وفي الطراز II في مزيج من ثنائي إيتيل الايتر (50 مل) وثلاثي الغليسريد (50 مل).

^b التقطير في الجهاز الموضح في الشكل 5.5 عند الدرجة 35°C.

يُنصح باستعمال الجهاز الموضح في (الشكل 5.5) لأجل العزل اللطيف لمركبات الرائحة من الأوساط الغذائية المائية بعمليات التقطير. في الواقع يمكن الحصول بسرعة على كثافة بسبب قصر المسافة. يتناقص مردود مركبات الرائحة كما هي الحال في كل عمليات التقطير في حال الأغذية الدسمة (جدول 7.5).

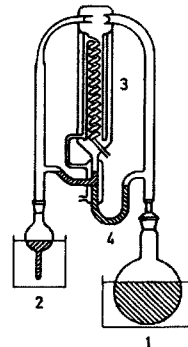


الشكل 5.5: جهاز تقطير مركبات الرائحة في الغذاء (لمزيد من الشرح انظر النص بحسب Engel et al، 1999)

تبدأ عملية التقطير، بعد تطبيق خلاء مرتفع ≈ 5 ميغاباسكال، بتقطير الغذاء السائل أو الخلاصة من القمع (1) في الشكل (5.5) إلى حوجلة التقطير المسخنة إلى الدرجة $35-40^\circ\text{C}$ في حمام مائي (2). تُنقل المواد الطيارة بما فيها بخار المذيب إلى رأس التقطير (3). تُكثف القطارة بوساطة التروجين السائل داخل (مُتلقي) مستقبل (4). وتحمي حوجلة ديوار (5) مضخة التخلية (ضغط مخفف 10^{-3} باسكال).

تستخلص الأغذية الصلبة أولاً، وربما يستلزم إضافة الماء لزيادة مردود مركبات الرائحة.

يمكن دمج عمليتي الاستخلاص والتقطير باستعمال جهاز مصمم Likens-Nickerson (الشكل 6.5).



الشكل 6.5: الجهاز Likens-Nickerson المستعمل في الاستخلاص والتقطير المتزامنين للمركبات الطيارة. 1 قارورة بمجهزة بحمام تسخين يحوي العينة المائية، 2 قارورة بمجهزة بمسخن تحوي المذيب (مثال: البنثان)، 3 مررد، 4 فاصل الكثافة: الخلاصة في الطور العلوي والماء في الطور السفلي.

يُستعمل عادة في هذه العملية مذيب منخفض درجة الغليان لجعل العملية اللاحقة متمثلة بتركيز مركبات الرائحة أكثر سهولة تجري هذه العملية تحت الضغط الطبيعي (النظامي) أو بتطبيق ضغط مخفف. يمكن أن تؤدي المعالجة الحرارية للغذاء إلى تفاعلات (أمثلة في الجدول 6.5) تغير تركيب الرائحة. يوضح المثال في (الجدول 8.5) إلى أي مدى تُحرر فيه مركبات الرائحة من الغليكوزيدات أثناء التقطير/الاستخلاص المتزامنين.

الجدول 8.5: عزل مركبات الرائحة من عصير الكرز مقارنة

بين التقطير تحت الخلاء (I) بالتقطير والاستخلاص المتزامنين (II)

الرائحة	I (µg/l)	II
Benzaldehyde	202	5260
Linalool	1.1	188

2.1.2.5 الاستخلاص بالغاز Gas Extraction

يمكن عزل المركبات الطيارة من عينات الغذاء السائلة أو الصلبة بتعريض العينة إلى تيار من غاز حامل (مثل: He, CO₂, N₂) وامتزاز المركبات الطيارة على بوليمير (مكثور) حبيبي مسامي (Tenax GC, Porapak Q, Chromosorb 105) متبوعة باستعادة هذه المركبات. يهمل لدى استعمال هذا البوليمير التأخير المسبب من الماء (الجدول 9.5). وتتحقق عملية الانتزاز (التفأظ) للمركبات الطيارة عادة بشكل مرحلي من خلال تدرج حراري. تنزع آثار الماء في درجات الحرارة المنخفضة بعملية شطف وأما لدى رفع درجة الحرارة تتحرر المركبات الطيارة وتكسح بغاز حامل إلى مصيدة مبردة عادة ما تكون موصولة بجهاز استشراب غازي.

الجدول 9.5: زمن الاحتباس النسبي (t_{rel}) لبعض المركبات المفصولة بجهاز الاستشراب الغازي باستعمال (Q Porapak): بوصفه طوراً ثابتاً

(Porapak): بوليمير سيتين ثنائي فينيل البنزن، درجة الحرارة 55°C).

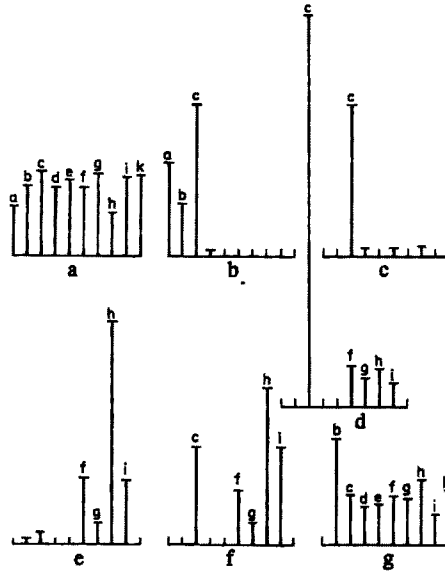
المركب	t_{rel}	المركب	t_{rel}
Water	1.0	Methylthiol	2.6
Methanol	2.3	Ethylthiol	20.2
Ethanol	8.1	Dimethylsulfide	19.8
Acetaldehyde	2.5	Formic acid	
Propanal	15.8	ethyl ester	6.0

3.1.2.5 التحليل بالفراغ الرأسي Headspace Analysis

تعد طريقة التحليل بالفراغ الرأسي بسيطة: يوضع الغذاء في وعاء محكم الإغلاق ويُعرض للحرارة المرغوبة ويترك لفترة كافية للوصول إلى توازن بين المركبات الطيارة المرتبطة بوسط الغذاء التي توجد في الطور البخاري. يُسحب حجم معين من الفراغ الرأسي بواسطة محقنة غاز تحقن بعدها في جهاز الاستشراب الغازي المجهز بعمود مناسب (التحليل بالفراغ الرأسي الساكن). يؤدي محتوى الماء والحجم الكبير للعينة إلى تراجع فعلي في كفاءة الفصل لجهاز الاستشراب الغازي لذلك يُظهر المكشاف فقط المركبات الطيارة الرئيسة. تسهم تقانة التحليل بالفراغ الرأسي الساكن إسهاماً كبيراً عندما تكون مواقع مركبات الرائحة في الكروماتوغرام (المخطط الاستشرابي) قد عينت بواسطة مقياس الشم (قارن 2.2.2.5).

يتم الحصول على مواد أخرى بتقانة التحليل بالفراغ الرأسي الدينامي أو بالاستخلاص الصغري بالطور الصلب (SPME). يتم في تقانة التحليل الدينامي كسح المركبات الطيارة الموجودة في الفراغ الرأسي لتمتد وتتركز على بوليمير كما ذكر آنفاً في 2.1.2.5، ومن ناحية ثانية من الصعب الحصول بطريقة الكسح على عينة نموذجية معيرة يمكن أن تقابل التركيب الأصلي في الفراغ الرأسي. يمكن لتوضيح المشكلة اللجوء إلى الاختبار بواسطة منظومة نموذجية (الشكل 7.5). يتم الحصول على العينة (e) و(f) بالامتزاز على بوليمرات مختلفة وهي مختلفة عن بعضها البعض وتختلف بدورها عن العينة (b) التي تم الحصول عليها

مباشرة من التحليل بالفراغ الرأسي. يمكن أن تتوافق النتائج إلى حد كبير لدى تغير متباينات الكسح بالغاز (سرعة التدفق، الزمن) ولكن مع وجود فروقات. توضح المقارنة بين العينات (a) و (g) في الشكل 7.5 بأن النتائج التي تم الحصول عليها بطريقة تقطير - استخلاص تُعطي تمثيلاً جيداً نسبياً عن تركيب المحلول الأولي باستثناء الايتانول. ومع ذلك يكون ظهور حادعة حرجاً (قارن 1.1.2.5).



الشكل 7.5: مقارنة بعض الطرائق المتبعة في عزل مركبات الرائحة (بحسب Jennings, Filsoof, 1977).

ايتانول، 2-بنتانول، c الهبتان، d البنتانول، e الهكسانول، f فورمات الهكسيل، g 2-الاوكتانول، d-الليمونين، i أسيتات الهبتيل و γ -هبتالكتون. b التحليل بالفراغ الرأسي لمزيج مركبات الرائحة a. c حل 10 ميكروتر من مزيج مركبات الرائحة في 100 مل من الماء وحلت بتقانة الفراغ الرأسي. d كما هو الحال في c ولكن بإشباع الماء بـ 80% من NaCl. e كما هو الحال في c بعد الكسح بالتروجين والحياصة بواسطة Porapak Q. f كما هو الحال في c بعد الكسح بالتروجين والحياصة بواسطة Tenax GC. g كما هو الحال في e ولكن بعد التقطير والاستخلاص (الشكل 6.5).

تعتمد تقانة الاستخلاص الصغري بالطور الصلب SPME على توزع المركبات بين عينة وليف مغطى مغمور فيها، تمتز مركبات الرائحة أولاً على الليف (مثال: بولي ثنائي متيل السيلوكسان اللاقطبي أو بولي الأكريلات القطبي) المغمور في الغذاء السائل أو في مستخلص الغذاء أو في الفراغ الرأسي فوق عينة الغذاء، وذلك لفترة زمنية. تنتز (تلتفّظ) المركبات بعد اتمام الامتزاز حرارياً إلى داخل محقن جهاز الاستشراب الغازي للاختبار اللاحق.

يُفضل خاصة في التطبيقات الغذائية استعمال تقانة الاستخلاص الصغري بالطور الصلب SPME لتجنب احتمال حدوث تلوث منظومة الفراغ الرأسي بمركبات الغذاء غير الطيارة وتعد هذه التقانة بدورها حساسة تجاه الشروط التجريبية. تعد الحرارة وزمن عملية الامتزاز الالتفاظ إضافة إلى الطور الثابت والعينة وحجم تركيز المركبات الرائحة ومنسوج العينة وتمائلها جميعها تؤثر في الناتج. تستبعد هذه التأثيرات في التحليل الكمي باستعمال تقانة الاستخلاص الصغري في الطور الصلب من خلال اللجوء إلى معيار داخلي موسوم (قارن 1.6.2.5).

2.2.5 مواضيع وثيقة الصلة بالنواحي الحسية Sensory Relevance

ذكر العديد من الدراسات السابقة الخاصة بتركيب الرائحة بأن كل مركب طيار يعدُّ بدوره مادة رائحة وبالرغم من

الحصول على قوائم تحوي مئات المركبات لأغذية مختلفة ولكن بقي من غير الواضح آياً من هذه المركبات الطيارة هاماً بوصفه مركب رائحة وإلى أي حد يمكن الكشف عن مركبات رائحة هامة ومتوافرة بتراكيز منخفضة. تركزت الدراسات خلال ذلك على هذه المركبات الآتية الذكر التي تسهم إسهاماً كبيراً في الرائحة. حددت مواقع هذه المركبات في المخطط الاستشرابي الغازي بمساعدة تحاليل التخفيف. تعتمد الطرائق الآتية أساساً على مفهوم قيمة الرائحة (قارن 4.1.5) التي بدأت تشق طريقها في التطبيق.

1.2.2.5 تحليل التخفيف لخالصة الرائحة (AEDA) Aroma Extract Dilution Analysis

في تقنية AEDA، يُفصل مركز مركبات الرائحة التي حصل عليها بالتقطير باستعمال الاستشراب الغازي المزود بعمود شعري، ومن أجل تعيين أزمنا الاحتباس لمركبات الرائحة يخضع تيار الغاز الحامل إلى كشف شمّي بعد خروجه من العمود الشعري وتدعى هذه الطريقة الاستشراب الغازي المدججة مع مقياس الشم (GC/olfactometry). يعد التقويم الحسي الناتج عن تحليل مفرد بإستعمال الاستشراب الغازي الذي يرد كثيراً في الأدبيات غير ذي مغزى كبير لأن إدراك مركبات الرائحة في تيار الغاز الحامل تتعلق أصلاً بكميات محدودة لا تكون ذات علاقة بقيمة الرائحة، مثلاً كمية الغذاء المحللة ومقدار تركيز الجزء الطيار وكمية العينة المفصولة بوساطة الاستشراب الغازي.

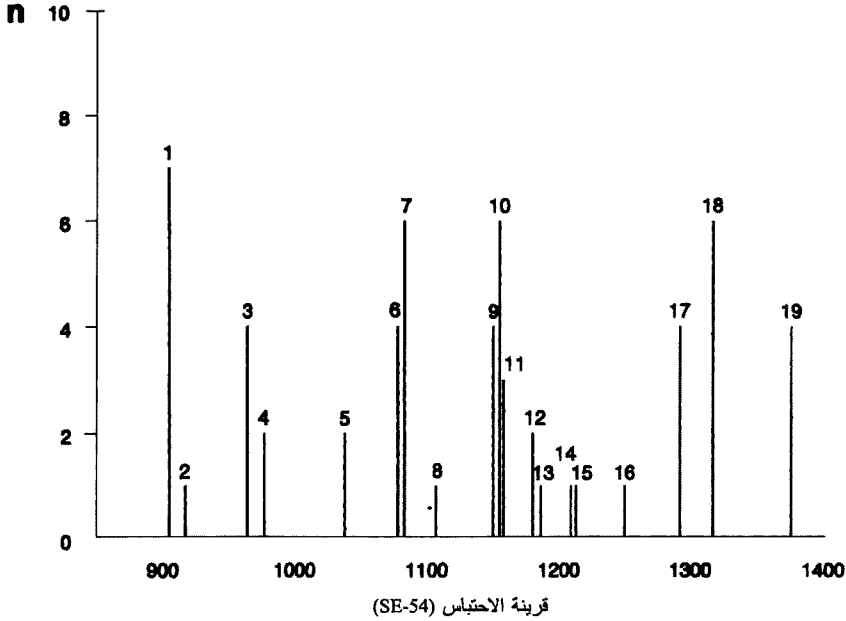
أزيلت هذه القيود جميعها من خلال اللجوء إلى التخفيف المرحلي للجزء الطيار بمذيب متبوعة بتحليل لكل تخفيف بوساطة الاستشراب الغازي/مقياس الشم. تتابع العملية بنفس المراحل السابقة إلى حد يتعذر عنده الكشف عن مركبات الرائحة بالتقانة المستعملة. يعين وفق هذه الطريقة عامل تخفيف من رتبة 2^n (عدد $1 + 1$ مرات التخفيف) لكل مركب رائحة يظهر في المخطط الاستشرابي الغازي. يرمز إلى هذا العامل كعامل تخفيف النكهة (flavor dilution-FD Factor) ويشير إلى عدد أجزاء المذيب اللازمة لتخفيف خالصة الرائحة حتى انخفاض قيمة الرائحة إلى القيمة واحد.

يجدر بالذكر وجود تغير هام آخر وثيق الصلة بتحليل التخفيف هو مدة تأثير الرائحة (تركها انطباعاً مؤثراً) والمسجلة بوساطة حاسوب (كمبيوتر) ويُحسب وفقها قيم CHARM وهي اختصار لـ: قياس الاستجابة للتذوية المجتمعة (combined hedonic response measurement). التي تناسب مع قيم الرائحة. توضح نتيجة التحليل بالتخفيف لخالصة الرائحة بوساطة مخطط يرسم فيه عامل تخفيف النكهة بدلالة زمن الاحتباس ويدعى قرينة الاحتباس (RI) ويدعى المخطط والحالة هذه مخطط تخفيف النكهة.

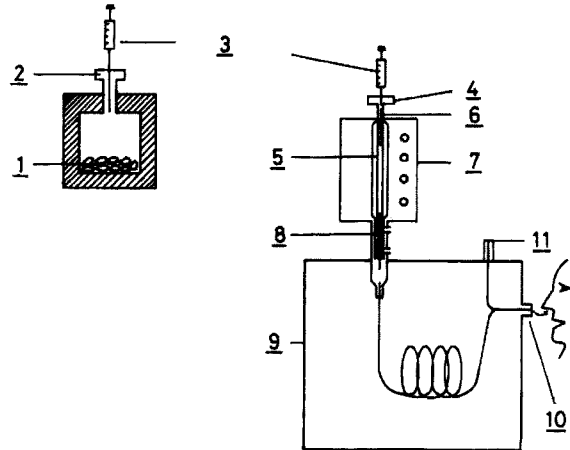
توضح الأشكال 4.5 و 8.5 على الترتيب مخططات تخفيف النكهة لكل من الخبز الأبيض ولشرائح البطاطا المقلية تتركز تجارب تعيين هوية مركبات الرائحة على تلك التي تظهر في مخطط تخفيف النكهة بعوامل تخفيف مرتفعة.

من أجل كشف جميع مواد الرائحة الهامة، فإن عوامل تخفيف النكهة FD يجب ألا تُوضع بصورة ضيقة جداً عند النهاية الدنيا لأن الفروق في الناتج تزيح نسب التركيز. تعاني المركبات عالية التطاير فاقداً لدى استعمال عمليات التقطير حيث يتناقض المردود مع تناقص الوزن الجزيئي لمركبات الرائحة.

في حالة شرائح البطاطا المقلية (الشكل 8.5)، 19 مركب رائحة ظهرت في مجال عامل تخفيف النكهة المعين 2^7 - 2^1 قد استعرفت (التعليق التفسيري الملحق بالشكل 8.5). يشير التقريب الأولي والمستند على عوامل تخفيف النكهة أن المركبات الميثيونال و-2-ايتيل-3,3-ثنائي ميثيل البيرازين و-3,2-ثنائي ميثيل-5-ميتيل-5-ميتيل البيرازين و-4,2-(E,E)-الديكاديينال تسهم بشكل فعلي وجوهري في رائحة شرائح البطاطا المقلية.



الشكل 8.5: المخطط الاستشرابي لتخفيف النكهة الخاص بالجزء الطيار لشرايح البطاطا المقلية: الإحداثي القائم (محور العينات) عدد $n + 1$ مرات التخفيف. الإحداثي الأفقي (محور السينات) قرينة الاحتباس (RI) على العمود الشعري SE-54. عينت مركبات الرائحة التالية: 1 الميتونال، 2 2-استيل-1-بيروولين، 3 ثنائي ميتل ثلاثي السولفيد، 4 1-الأوكتن-3-ون، 5 فينيل الأسيت ألدهيد 6 2-إيتيل-3-ثنائي بيرازين، 7 2-إيتيل-3-ثنائي ميتيل بيرازين، 8 النونانال، 9 2-(Z)-النونينال، 10 2-ثنائي إيتيل-5-ميتيل بيرازين، 11 (E)-2-النونينال، 12 2-إيتينيل-3-إيتيل-5-ميتيل بيرازين، 13 2-إيزوبوتيل-3-متوكسي بيرازين، 14 ثنائي ميتل رباعي السولفيد، 15 (E,E)-4,2-النوناديينال، 16 (Z)-2-الديكينال، 17 4,2- (Z,E) الديقاديينال، 18 (E,E)-4,2-الديقاديينال، 19 مفروق 4-5-أيوكسي-2-الديكينال (بحسب *Wagen and Grosch*, 1997).

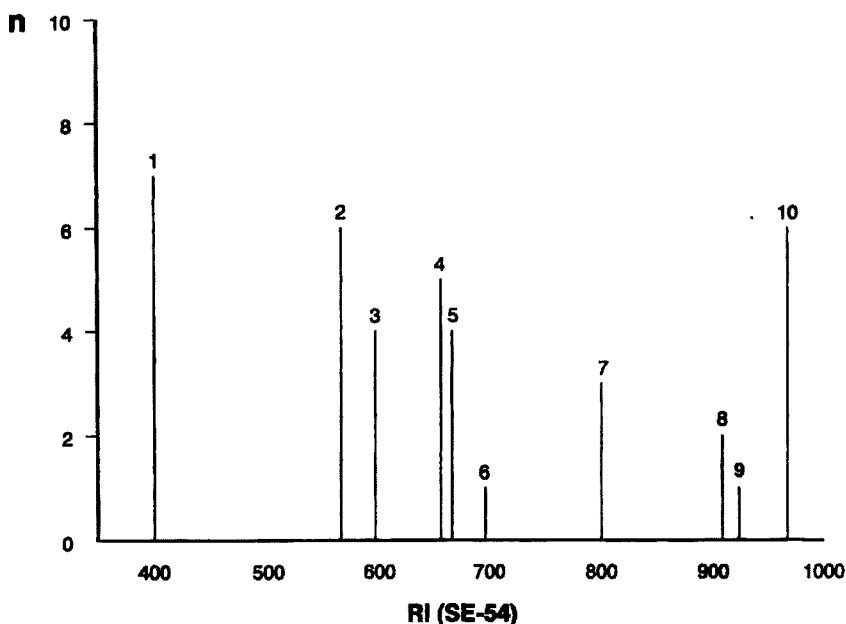


الشكل 9.5: جهاز الاستشراب الغازي المدمج مع مقياس الشم لعينات الفراغ الرأسي الساكن. 1 العينة في وعاء زجاجي مع ناظم للحرارة، 2 حاجز، 3 محقنة غاز، 4 زراقة (الحقن injector)، 5 أنبوب زجاجي مكره الماء، 6 غاز حامل مثل الهيليوم، 7 منظومة الحبس والتنظيف، 8 مصيدة مرردة، 9 جهاز استشراب غازي مع عمود شعري، 10 بؤرة الاستنشاق، 11 مكشاف التأين باللهب (بحسب *Grush and Guth*, 1993).

2.2.2.5 الاستشراب الغازي بتقانة الفراغ الرأسي المدمجة مع مقياس الشم Headspace GC Olfactometry

في حالة استعادات العينات للتحليل لـ AEDA تفقد مركبات الرائحة الطائرة جداً أو تحجب بذرى المذيب في

الاستشراب الغازي، مثال: تيول الميثان والأسيت ألدهيد. تُسحب لهذا الغرض إضافة إلى AEDA عينة من الفراغ الغازي فوق الغذاء وتُحقن في جهاز الاستشراب الغازي وتُنقل بواسطة تيار الغاز الحامل إلى مصيدة مبردة حيث يصر إلى تركيزها كما هو موضح في (الشكل 9.5). تدخل العينة بعد تبخير سريع إلى عمود شعري بواسطة الغاز الحامل حيث يبدأ الفصل الاستشرابي. يستنشق المحرب عند نهاية العمود الشعري تيار الغاز الحامل ويعين المواقع في المخطط الاستشرابي حيث تظهر مركبات الرائحة كما وتُكشف بأن واحد من خلال مكشاف.



الشكل 10.5: المخطط الاستشرابي لتخفيف النكهة بتقانة الفراغ الرأسي لعينات شرائح البطاطا المقلية. المحور القائم: عدد $n + 1$ مرة تخفيف. المحور الأفقي قرينة الاحتماس (RI) داخل العمود الشعري SE-54. عُيّن مركبات الرائحة التالية: 1 ميثان تيول، 2 ميثيل البروبانال، 3، 2-3، 4-3 البوتانديون، 4-3 ميثيل البوتانال، 2-5 ميثيل البوتانال، 6-3، 2-6 البنناديون، 7 الكهسانال، 8 الميثيونال، 9-2 استيل-1-البيرولين، 10 ثنائي ميثيل ثلاثي السولفيد (حسب Wanger and Grosch، 1997).

يُخفف حجم الفراغ الرأسي فوق العينة المدروسة بغرض إجراء التحليل بالتخفيف وذلك بشكل مرحلي حتى مرحلة لا يكشف عن أي مركب رائحة بالاستشراب الغازي/مقياس الشم. يجدر بالذكر في مثالنا الخاص بشرائح البطاطا المقلية (الشكل 10.5) حيث تم الكشف عن روائح تيول الميثان ومثيل البروبانال وثنائي ميثيل ثلاثي السولفيد عند التخفيف السادس في حين ظهر تيول الميثان عند التخفيف السابع أما التخفيف الثامن فكان عديم الرائحة. أظهرت اختبارات أخرى أن تيول الميثان ينتمي في الواقع إلى مركبات الرائحة المفتاحية لشرائح البطاطا المقلية. تعد عتبات الرائحة المعينة وفق هذه الطريقة أخفض وبشكل معتبر عن تلك المعينة في المحلول لأن مركبات الرائحة تخضع فيها إلى تقويم حسي وهي في الحالة الغازية التامة. توضح الأمثلة الواردة في (الجدول 10.5) مقدار الفرق الكبير لدى مقارنتها مع تحاليل مركبات الرائحة في الماء.

الجدول 10.5: عتبات الرائحة لمركبات رائحة في الهواء والماء

المركب	عتبات الرائحة في		
	هواء (a) (ng/l)	ماء (b) (µg/l)	b/a
β-Damascenone	0.003	0.002	6.7×10^2
Methional	0.12	0.2	1.6×10^3
2-Methylisoborneol	0.009	0.03	3.3×10^3
2-Acetyl-1-pyrroline	0.02	0.1	5×10^3
4-Vinylguaiacol	0.6	5	8.3×10^3
Linalool	0.6	6	1.0×10^4
Vanillin	0.9	20	2.2×10^4
4-Hydroxy-2,5-dimethyl-3(2H)-furanone (furanol)	1.0	30	3×10^4

3.2.5 الإغناء Enrichment

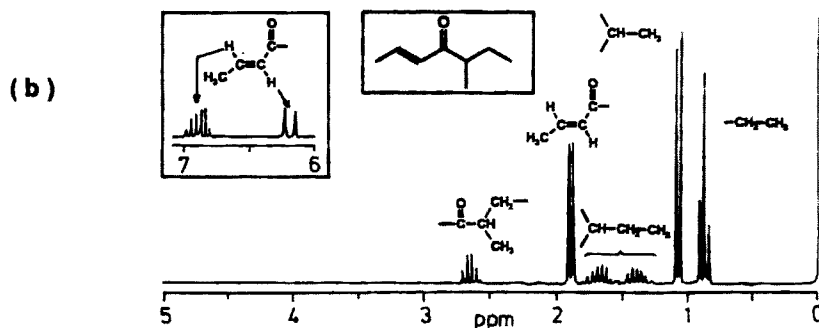
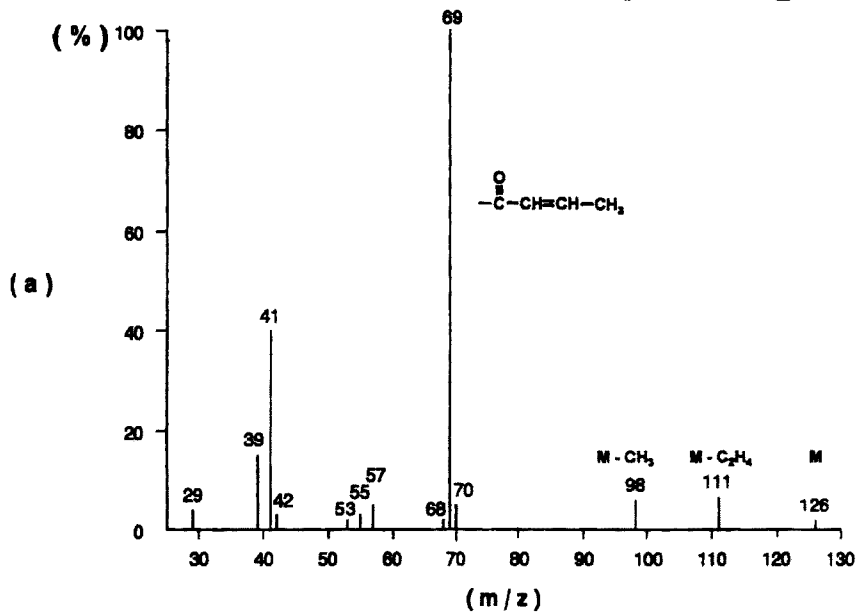
يفضل لدى احتواء بعض مركبات الرائحة على الفينولات والحموض العضوية أو الأسس إجراء استخلاص تمهيدي لهذه المركبات من الجزء المتطاير المعتدل بالاستخلاص بوساطة قلوي أو حموض.

الجدول 11.5: الفصل التمهيدي على العمود الاستشرابي لخلاصة رائحة القهوة المحمص

القطفة*	مركب الرائحة
A	2-Methyl-3-furanthiol, 2-furfurylthiol, bis(2-methyl-3-furyl)disulfide, 3-methyl-2-butenethiol
B	2,3-Butanedione, 3-methylbutanal, 2,3-pentanedione, trimethylthiazole, 3-mercapto-3-methylbutylformiate, 3-isopropyl-2-methoxypyrazine, phenylacetaldehyde, 3-isobutyl-2-methoxypyrazine, 5-methyl-5(H)-cyclopentapyrazine, p-anisaldehyde, (E)-β-damascenone
C	Methional, 2-ethenyl-3,5-dimethylpyrazine, linalool, 2,3-diethyl-5-methylpyrazine, guaiacol, 2-ethenyl-3-ethyl-5-methylpyrazine, 4-ethylguaiacol, 4-vinylguaiacol
D	2-/3-Methylbutyric acid, trimethylpyrazine, 3-mercapto-3-methyl-1-butanol, 5-ethyl-2,4-dimethylthiazole, 2-ethyl-3,5-dimethylpyrazine, 3,4-dimethyl-2-cyclopentenol-1-one, 4-hydroxy-2,5-dimethyl-3(2H)-furanone, 5-ethyl-4-hydroxy-2-methyl-3(2H)-furanone, 3-hydroxy-4,5-dimethyl-2(5H)-furanone, 5-ethyl-3-hydroxy-4-methyl-2(5H)-furanone, vanillin

* الاستشراب عند الدرجة 10-12°م على عمود من هلام السيليكا (1×24 سم، نُشط بوساطة 7% ماء): الشطف (اللفظ) بوساطة مزيج من البنتان ثنائي أثيل الايتر (50 مل، 95 + 5، حجم/حجم، الجزء A؛ 30 مل، 75 × 25 حجم/حجم، الجزء B؛ 30 مل 1 + 1، حجم/حجم، الجزء C وباستعمال ثنائي أثيل الايتر (100 مل، الجزء D).

تحلل كل من الأجزاء الحمضية والقاعدية والمتعدلة بشكل إفرادي. يتألف الجزء المعتدل من عدة مركبات لذلك يصعب في الكثير من الحالات فصلها إلى ذرواتها الإفرادية حتى باستعمال عمود استشراب غازي يملك قدرة تمييز عالية. يستحسن فصل الجزء المعتدل باستعمال الاستشراب السائل وهو الأكثر شيوعاً في التطبيق أو الاستشراب الغازي التحضيري أو الاستشراب السائل ذي الأداء العالي. ينجز فصل تمهيدي لخلصات الرائحة باستعمال الاستشراب على هلام السيليكا كما هو موضح في (الجدول 11.5) لرائحة القهوة. يُستعمل الاستشراب الغازي المدمج بمقياس الشم لمعرفة توضع مركبات الرائحة في كل جزء من الأجزاء الأربعة. تعد بعض المركبات الطيارة فعالة كمركبات رائحة وإن توافرت بتركيز منخفضة بشكل لا يمكن تعيين هويتها حتى بعد الإغناء بوساطة العمود الاستشراب مثل 3-مethyl-2-بوتن تيول (الجزء A في الجدول 11.5) وكذلك مركب متوكسي البيرازين (الجزء B) في القهوة. يجري في الكثير من الحالات عملية إغناء إضافية باستعمال الاستشراب الغازي متعدد الأبعاد. يخضع الجزء الحاوي على مركب رائحة غير معروف إلى فصل تمهيدي على عمود شعري قطبي. تقتطع الشطافة (اللفافة) الحاوية على المركب خارجاً ويعاد تحليلها بالاستشراب الغازي ولكن هذه المرة على عمود شعري لا قطبي وأخيراً. تحلل بمطيفية الكتلة. يستعمل الاستشراب الغازي متعدد الأبعاد للتحليل الكمي لأجل التنقية الأولية للحليلة (المادة المحللة) مع المعيار الداخلي. (قارن 1.6.2.5).

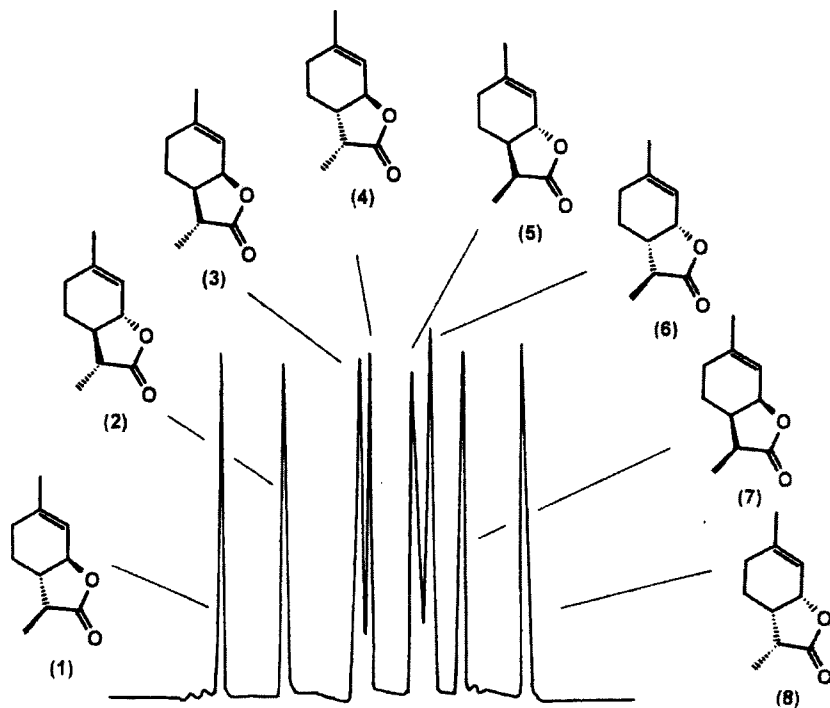


الشكل 11.5: التحليل الآلي لمركب 5-مethyl-2-ethylbut-3-enal (E)-2-المهين-4-ون (حسب Emberger، 1982) (a) طيف الكتلة، (b) طيف الطين النووي المغناطيسي البروتونسي ¹H-NMR (لشرح انظر النص).

4.2.5 البنية الكيميائية Chemical structure

تعد مطيافية الكتلة طريقة أساسية لا غنى عنها في توضيح بنية مركبات الرائحة حيث تكون كمية المركب المجروفة (المشطوبة) في الاستشراب الغازي كافية للحصول على طيف ذي قيمة. إذا كانت مادة المرجع المماثلة متاحة، فإن استعراف مركبات الرائحة يقوم على توافق مطياف الكتلة وقرائن الاحتباس لعمودين شعريين على الأقل مختلفي القطبية وعلى عتبة الرائحة التي تقارن باستعمال GC المدمج مع قياس الشم.

عندما لا يتوافر المركب المرجع تُعد الخطوات التالية ملائمة لاستعراف الرائحة: تركيز الخلية حتى يمكن قياس طيف الطنين النووي المغناطيسي البروتوني $^1\text{H-NMR}$ وعند اللزوم أيضاً طيف الطنين النووي المغناطيسي الكربوني $^{13}\text{C-NMR}$. نذكر كمثال على ذلك تعيين خواص مركب الرائحة في البندق المحمص حيث يشير طيف الكتلة لهذه المادة (الشكل a11.5) على وجود مركب كربونيلي غير مشبع وبكتلة مولية تبلغ 126، ولدى المقارنة مع عناصر البنية الموضحة في طيف الطنين النووي المغناطيسي (الشكل b11.5) تم الاقتراح بأن مركب الرائحة هو 5-ميتيل-(E)-2-الهبتن-4-أون (كتون البندق)، فمن البديهي أن اصطناع مركب الرائحة المقترح جزء من عملية تعيين الهوية وهذا يضمن تطابق خواصه الاستشرابية والحسية مع تلك لمركب الرائحة المجهول.



الشكل 12.5: المخطط الاستشرابي الغازي للمصاوغات الفراقية لـ 7a,5,4,3a-رباعي هيدرو-6,3-ثنائي ميتيل-2(3H)- بنزو الفورانون (لاكون النبيذ) على طور عدم التناظر المرآسي.

5.2.5 التحليل الانتقائي التخالي Enantioselective Analysis

في حالة مواد الرائحة عديمة التناظر المرآسي، فإن توضيح التهاؤ المطلق وتعيين نسبة المصاوغ المرآتي التي تُعطي عادة كزيادة مصاوغ مرآتي (ee) (enantiomeric excess) هو ذو أهمية خاصة لأن التصاوغات المرآتي لمركب يمكن أن تختلف كثيراً

في جودة رائحتها والعتبة. ويعدّ المركب $a_3,4,5,7$ -رباعي هيدرو-3,6-ثنائي متيل-2(3H)-بنزوفورانون (لاكتون النبيذ) مثلاً معبراً يوضح إلى أي مدى يمكن أن تتغير فعالية رائحة المتخايلات. فُصلت الأشفّاع اللامتخايلة الأربعة لهذا المركب بواسطة الاستشراب الغازي على الطور عديم التناظر المرآسي (الشكل 12.5).

يملك المتخايل $3S,3aS,7aR$ (الرقم 6 في الجدول 12.5) أخفض عتبة رائحة من بين المماكبات اللامتخايلة الثمانية. أدى الكشف عن هذه المادة في النبيذ (قارن 9.6.2.20) إلى إعطائها اسم لاكتون النبيذ. يتميز المماكبان اللامتخايلان (رقم 3 و 8) بأهمّهما عديما الرائحة.

الجدول 12.5: قيم عتبة الرائحة للمماكبات اللامتخايلة الثمانية
لمركب $3a,4,5,7a$ -رباعي هيدرو-3,6-ثنائي متيل-2(3H)-بنزوفورانون.

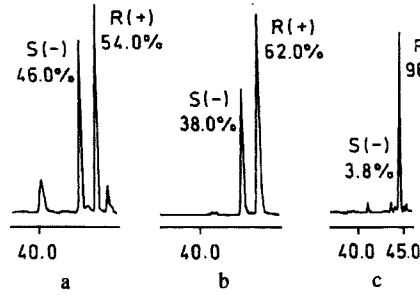
الرقم ^a	هيئة المماكب الفراغي	عتبة الرائحة نانوغرام/ل هواء
1	(3S,3aS,7aS)	0.007-0.014
2	(3R,3aR,7aR)	14-28
3	(3R,3aR,7aS)	<1000
4	(3R,3aS,7aS)	8-16
5	(3S,3aR,7aR)	0.05-0.2
6	(3S,3aS,7aR)	0.00001-0.00004
7	(3S,3aR,7aS)	80-160
8	(3R,3aS,7aR)	<1000

^a الترقيم كما هو وارد في الشكل 12.5.

يمكن استعمال قيم الوفرة التخايلية (ee) للكشف عن الأرمته "تعطر" aromatization مع مادة رائحة عديمة التناظر المرآسي صنعية لأنه في العديد من الحالات يتشكل متخايل واحد بشكل مفضل في الاصطناع الحيوي لمركبات الرائحة عديمة التناظر المرآسي (مثال في الجدول 13.5)، وعلى عكس الاصطناع الحيوي يعطي الاصطناع الكيميائي خليطاً راسيمياً لا يُفضل غالباً لأسباب اقتصادية. يمكن تعيين إضافة مادة رائحة من هذا النموذج باستعمال التحليل الانتقائي التخايلي لدى توافر معطيات موثوقة عن الوفرة التخايلية (ee) لهذا المركب في الوسط الغذائي موضوع الدراسة. يجب الأخذ في الحسبان أن قيمة الوفرة التخايلية يمكن أن تتغير أثناء عمليات تصنيع الغذاء. مثال تناقص كيتون البندق أثناء تحميص البندق (قارن الجدول 13.5).

الجدول 13.5: الوفرة التخايلية (ee) لمواد رائحة عديمة التناظر المرآسي في بعض الأغذية.

مادة رائحة	الغذاء	Ee (%)
γ -ديكالاكتون (+)	دراق، مشمش، مانغو، فريز، الاناناس، moracuya	>80
δ -ديكالاكتون (+)	دسم الحليب	60
α -مفروق-ايونون (+)	توت العليق	92.4
	الجزر	90.0
	حبوب الفانيليا	94.2
$1-3$ أو كتن-3-ول (-)	الفطر، الفطر القمعي	>90
$5-E$ -متيل-2-المهين-4-ون (+)	البندق النيئ	60-68
	البندق المحمص	40-45
$3-R$ -هيدروكسي-5,4-ثنائي متيل-5(5H)-الفورون (سوتولون)	الشري (ثمرة اسبانية)	ca.30



الشكل 13.5: تحليل بالاستشراب الغازي ذات الانتقائية التخيلية لمركب مفروق- α -أيونون في خلاصات الرائحة لمركبات عصير فاكهة توت العليق المختلف الأنواع. (بحسب (werkhoff et al., 1990): a و b عينات بروائح مطابقة للطبيعة، c رائحة طبيعية.

إن الطريقة المطبقة غالباً لتعيين قيمة EE هي التحليل الانتقائي التخيلي باستعمال GC مادة رائحة على طور مصاوغ مرآسي مثل فوق الكيل الدكسترين الحلقي. طبقت هذه الطريقة مثلاً على اختبار مركبات عصير فاكهة توت العليق لاختبار التعطير غير المسموح به مع مفروق- α -أيونون. يوضح (الشكل 13.5) المخططات الاستشرابية الغازية لمركب مفروق- α -أيونون من عيتين مختلفتين. تعزى الوفرة التخيلية المنخفضة للمتخايل R والبالغة ee = 8% (للمركز A) و ee = 24% (للمركز B) على الأرجح إلى إضافة خليط راسيمي من مركب مفروق- α -أيونون إلى مركز عصير الفاكهة لأن في حالة العينة (c) ذات الرائحة الطبيعية تبلغ قيمة الوفرة التخيلية 92.4%.

6.2.5 التحليل الكمي، قيم الرائحة Quantitative Analysis, Aroma Values

1.6.2.5 التحليل بالتخفيف النظائري* Isotopic Diltion Analysis (IDA)

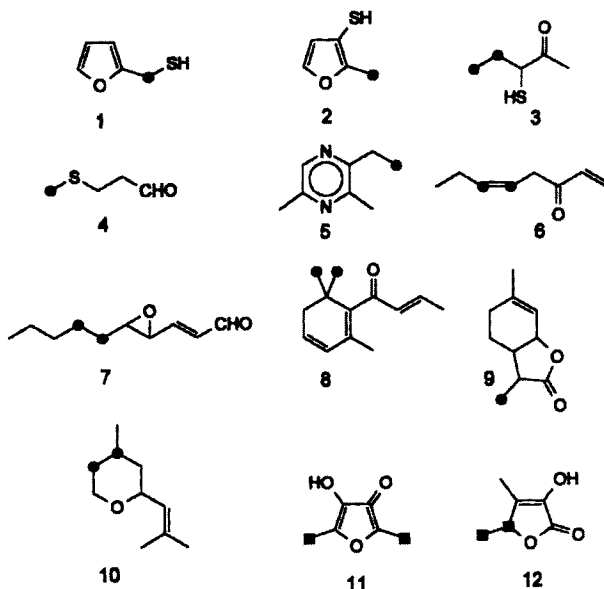
تعطي طرائق التحليل الكمي التقليدية لمواد الرائحة قيمة غير صحيحة. يعزى ذلك إلى مجموعة عوامل مثل ضغط البخار المرتفع وضعف قابلية الاستخلاص وخاصة لمواد الرائحة القطبية من الأغذية المائية وعدم الثباتية لمواد رائحة هامة مثل التيولات تقود جميعها إلى فاقد غير متوقع في تنقية العينات وفي الاستشراب الغازي.

تكون نتائج التحاليل الكمية دقيقة (الانحراف المعياري >10%) ومتناسخة (ذات تكرارية) إذا كانت بنية المعيار الداخلي مشابهة لبنية الحليلة وهذا ما يحققه المركب النظائري (الماكب النظائري isotopomer)، حيث تملك كل من المادتين والحالة هذه خواص فيزيائية وكيميائية متطابقة باستثناء تأثير نظيري صغير، الذي يمكن أن يقود بدوره إلى فصل جزئي في الاستشراب الغازي الشعري.

توضح الأمثلة المبينة في (الشكل 14.5) ولأسباب اقتصادية، أن أغلب المركبات المعيارية الداخلية الموسومة بالديتريوم تُصطنع لغرض التحليل موضوع الدراسة. يمكن استعمال نظير الكربون 13 الأعلى ثمناً (أمثلة المركبات رقم 11 ورقم 12 في الشكل 14.5) فقط لدى احتمال حدوث تبادل ديتريوم/بروتيوم أثناء التحليل يؤدي إلى نتيجة غير صحيحة ومن ميزات هذا النظير هو تأثيره النظيري المهمل تماماً مقارنة بمثيله في الديتريوم.

يسهل إجراء تحليل بالتخفيف النظائري لأن الفاقد في المادة المحللة (قارن 1.1.2.5) لدى استعادتها بالتقطير أو لدى تنقيتها لا تؤثر في النتيجة طالما يعانسي المعيار نفس الفاقد. استثمرت هذه الميزة للتحليل بالتمديد النظائري في كيمياء الغذاء لتحليل مركبات أخرى أيضاً مثل حمض البانتوتينيك pantothenic (قارن 2.5.3.6) أو الذيفان الفطري المتفرش mycotoxin patulin (قارن 3.2.9).

* جميع المعطيات الكمية لمواد الرائحة في هذا الكتاب تم الحصول عليها من التحليل بالتخفيف النظائري.



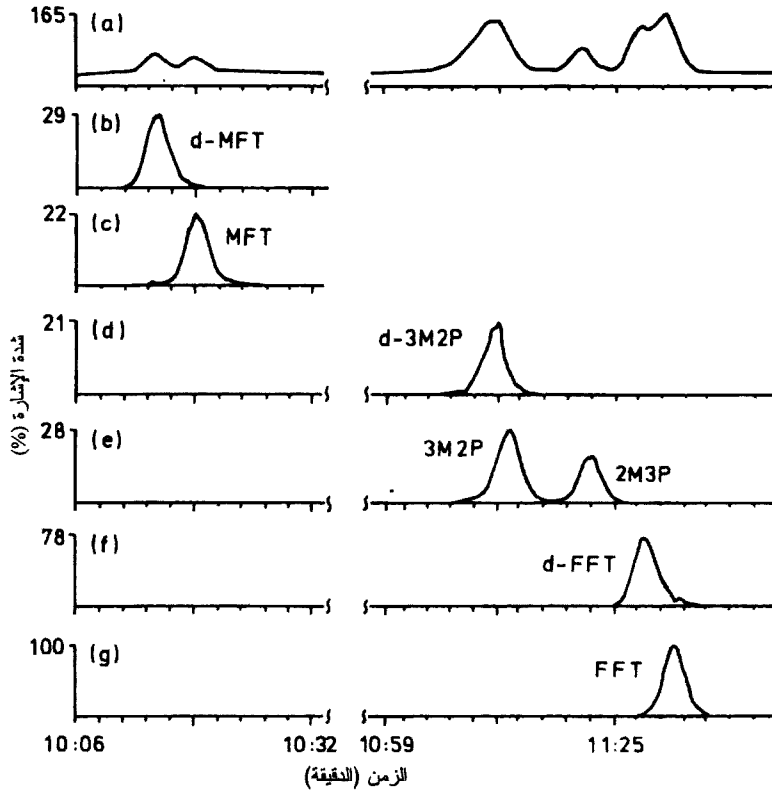
الشكل 14.5: مركبات رائحة موسومة بالديتريوم (●) أو بالكربون-13 (■) بوصفها مواد معيارية داخلية للتحليل بالتخفيف النظائري لمركبات الرائحة غير الموسومة والمطابقة.

1 2- $[^2\text{H}_2-\alpha]$ وفورفوريل التيول، 2 2- $^2\text{H}_3$ -مethyl-3-تيول الفوران، 3 3-مركبتو-2- $[^2\text{H}_2-5,4]$ -البننتان، 4 4- $[^2\text{H}_3-4]$ الميثيونال، 5 2- $[^2\text{H}_3]$ -اتيل-3-5,3-ثنائي ميثيل البيرازين، 6 6-(Z)-5,1- $[^2\text{H}_2-6,5]$ الأوكنادين-3-ون، 7 مفروق-5,4-ايوكسي-2-(E)-7,6 $[^2\text{H}_4]$ الديكينال، 1-1- $[^2\text{H}_6-6,6]$ -بنزوالفورانون 8 ثلاثي ميثيل-3,1-حلقي الهكسادينيل-2-البوتن-1-ون (β -الدامسنون)، 9 7,5,4,a3 رباعي هيدرو-6,3- $[^2\text{H}_3-3]$ ثنائي ميثيل-2-(H3)-بنزوالفورانون (لاكتون النبيذ)، 10 رباعي هيدرو-4-مethyl-2-2-(مethyl البروبيل)-2H- $[^2\text{H}_3-4,3]$ البيران sotolon، 11 4-هيدروكسي-5,2- $[^2\text{C}_{13}]$ ثنائي ميثيل (H2)-3-الفورانون، 12 3-هيدروكسي-5,4- $[^2\text{C}_{13}]$ ثنائي ميثيل-2-(H5)- $[^2\text{C}_{13}-5]$ الفورانون (أكسيد الورد).

بعد التحليل الكمي لمركبات الرائحة 2-فورفوريل التيول (FFT) و2-مethyl-3-تيول الفوران (MFT) و3-مركبتو-2-البننتان (3M2P) في اللحم المسلووق مثلاً، وخاصة أن المركبات MFT و3M2P غير ثابتة إطلاقاً لذلك يستحسن بعد إضافة المعيار الموسوم بالديتريوم d-FFT وd-MFT وd-3M2P (رقم 13 في الشكل 14.5) إلى المستخلص أن يركز بواسطة تفاعل اصطياد للتيولات المتشكلة مع حمض باراهيدروكسي بينزوات الزئبق. تُزاح المواد المحللة ومركباتها المعيارية من مشتقاتها بزيادة من السيستين وتُفصل بالاستشراب الغازي وتُحلل بمطيافية الكتلة. في هذه العملية يراقب مخطط الاستشراب الكتلي للأيونات الذي تختلف فيه المواد المحللة ومماكبها النظائرية (الشكل 15.5) يقوم مخطط الاستشراب الكتلي بعد المعايرة من خلال مقارنة مساحات القمم للمادة المحللة والمعيار. وقد عيّن في من هذا التحليل أيضاً مركب 2-مركبتو-3-البننتان. (2M3P) يعد هذا المركب الأخير عدم الأهمية لرائحة اللحم المسلووق لأنه يملك تركيزاً أخفض وعتبة رائحة أعلى مقارنة بمركب 3M2P.

2.6.2.5 قيم الرائحة (AV) Aroma Values

للاقترب من الوضع في الغذاء تحسب قيم الرائحة (التعريف قارن 4.1.5). يُفترض أن مركبات الرائحة التي تبدي قيم رائحة عالية تسهم بشكل كبير في رائحة الغذاء، لهذا الغرض استعملت عتبات الرائحة للمركبات المنحلة في الماء أو الزيت أو المطبوقة على النشا وذلك اعتماداً على أي من هذه المواد يسود في الغذاء.



الشكل 15.5: التحليل بالتمديد النظائري لمركب 2-فورفوريل الثيول (FFT) و2-ميتيل-3-ثيول الفوران (MFT) و3-مركبتو-2-البننتون (3M2P). (a) مخطط استشراقي غازي، (g-b) مخطط استشراقي كتلوي للمواد المحللة والمعايير الداخلية الموسومة بالديتيريوم (d) وآثار الأيون بين أقواس تمت مراقبتها: (d-MFT (m/z 118)، d-MFT (m/z 83)، FFT، 3M2P and 2M3P (m/z 119)، d-3M2P (m/z 121)، d-3M2P (m/z 121)، d-MFT (m/z 115)، d-MFT (m/z 118) (بحسب Kerscher & Grosch، 1998).

يوضح (الجدول 14.5) مثلاً هاماً على قيم الرائحة للمركبات في شرائح البطاطا المقلية استناداً إلى عتبات رائحتها في الزيت. يبدي الميثان ثيول ميتونال ومثيل البروبانال و2-ميتيل البوتانال أعلى قيم رائحة ولذلك يجب أن تنتمي هذه المركبات إلى أكثر مركبات الرائحة أهمية من البطاطا المقلية.

7.2.5 طراز الرائحة، تجارب الحذف، Aroma Model, Omission Experiments

وأخيراً، فإن الروائح التي تم تعيينها يجب أن تُنتج "تولد" الرائحة المبحوث عنها، ولاختبار هذا تحل التراكيز المعينة من مركبات الرائحة في وسط ملائم وهو ليس صعباً في حالة أوساط الأغذية السائلة. يدعى المذيب المستعمل في توليفة الخليط recombination mixture بنموذج الرائحة الذي يمكن تكيفه مع الغذاء. يعد خليط ايتانول/ماء على سبيل المثال مناسباً للنبيد، أما في حالة الأغذية الصلبة فلا بد من قبول التسويات.

تقارن سيماء الرائحة الخاصة بالنموذج (بالطراز) مع تلك الخاصة بالغذاء. ففي مثال شرائح البطاطا المقلية الذي يناقش هنا بشكل مفصل تتحقق مقارنة جيدة جداً للرائحة الأصلية.

الجدول 14.5: المركبات الطيارة ذات قيم رائحة مرتفعة في شرائح البطاطا المقلية^أ.

المركب	التركيز ^ب (µg/kg)	عتبة الرائحة ^ج (µg/kg)	قيمة الرائحة ^د
Methanethiol	1240	0.06	2×10^4
Methional	783	0.2	3.9×10^3
Methylpropanal	5912	3.4	1.7×10^3
2-Methylbutanal	10599	10	1.1×10^3
trans-4,5-Epoxy-(E)-2-decenal	771	1.3	592
3-Methylbutanal	2716	5.4	503
(E,Z)-2,4-Decadienal	1533	4	383
4-Hydroxy-2,5-dimethyl-3 (2H)-furanone	2778	25	111
2,3-Diethyl-5-methylpyrazine	41	0.5	83
(E,E)-2,4-Decadienal	6340	180	35
2,3-Butanedione	306	10	31
2-Ethyl-3,5-dimethylpyrazine	42	2.2	19
2-Ethenyl-3-ethyl-5-methylpyrazine	5.4	0.5	11
3-Isobutyl-2-methoxypyrazine	8.6	0.8	11
2-Ethyl-3,6-dimethylpyrazine	592	57	10

^أ أصابع البطاطا المجمدة بالقلي العميق في زيت النخيل

^ب نتائج التحليل بالتخفيف النظائري

^ج عتبة الرائحة للمركب المنحل في زيت دوار الشمس

^د حاصل التركيز وعتبة الرائحة

لا تأخذ عملية اختيار مركبات الرائحة بوساطة تحاليل التخفيف (قارن 2.2.5) في الحسبان أي إضافة (قارن 8.7.1.20) أو تأثير مضاد (مثال الشكل 2.5)، لأن مركبات الرائحة وبعد فصلها بالاستشراب الغازي يصار إلى استنشاقها إفرادياً، فالسؤال الذي يطرح نفسه استناداً إلى الأثر الأخير الأنف الذكر هو هل جميع المركبات التي تظهر في نموذج (طراز) الرائحة تسهم فيه؟ تم اللجوء وبغرض الإجابة على السؤال إلى حذف واحد أو عدة مواد رائحة في الطراز (النموذج) واستعمل اختبار مثلث لفحص أي من العينات الثلاث (اثنتان كاملتان والثالثة بنموذج رائحة مختزلة) المقدمة للمختبرين بتسلسل عشوائي تختلف في رائحتها عن الأخرى. إذا لاحظ عدد هام من المختبرين أن ثمة فرقاً في النموذج المختزل يُفترض والحالة هذه أن المركبات الناقصة في النموذج المختزل تسهم في الرائحة وبناء عليه تنتمي إلى مركبات الرائحة المفتاحية من الغذاء.

الجدول 15.5: نموذج الرائحة لشرائح البطاطا المقلية المتأثر بغياب أحد مركبات الرائحة أو أكثر^أ.

العدد ^ب	مركب الرائحة المحذوف في النموذج	رقم التجربة
5	Methanethiol	1
5	(E,Z)-2,4-Decadienal and (E,E)-2,4-decadienal	2
4	Methylpropanal, 2- and 3-methylbutanal	3
4	trans-4,5-Epoxy-(E)-2-decenal	4
4	2-Ethyl-3,5-dimethylpyrazine and 3-ethyl-2,5-dimethylpyrazine	5
1	1-Octen-3-one, (Z)-2- and (E)-2-nonenal	6
0	Methional	7

^أ نماذج مختزلة واحداً أو أكثر من المكونات ومقارنتها مع

النموذج المادي مجموعة كاملة في 19 مركب رائحة.

^ب عدد المختبرين للكشف عن اختلاف الرائحة في الاختبارات

المثلثة، حد أعلى خمسة مختبرين.

يوضح (الجدول 15.5) بعض تجارب الحذف المطبقة على نموذج الرائحة الخاص بشرائح البطاطا المقلية. فعند حذف مركب الميثان تيول والماكين لمركب الديكاديينال في التجارب 2,1 لوحظ عدم تطابق مع رائحة البطاطا المقلية وأجمع على ذلك خمسة مختبرين. كما وتعد الدهيدات *Strecker* ذات رائحة المالت (شعير نابت) (التجربة 3) ومركب 5,4-ايوكسي الديكينال (التجربة 4) ومركبي البيرازين (التجربة 5) أيضاً مركبات هامة للرائحة لأن غيابها قد لاحظته أربعة مختبرين من أصل خمسة، أما مركب 1-اوكتن-3-ون، و-2-(Z) و-2-(E)-النونينال فلا تملك أهمية تذكر للرائحة (التجربة 6) ومن المفاجئ أن هذا ينطبق أيضاً على الميثونال (التجربة 7) بالرغم أنه يملك ثاني أعلى قيمة رائحة (الجدول 14.5) ويعطي رائحة البطاطا المسلوقة. تظهر المعلومات الآتية الذكر بشكل واضح وجلي أن الروائح الأخرى الموجودة في نموذج الرائحة قد حُجبت الميثونال. يحتمل أن علاقة الرائحة الشبيهة بالبطاطا المسلوقة في شرائح البطاطا المقلية قد نتجت عن الميثان تيول بالاشتراك مع مركبات البيرازين.

قدمت طرائق التحليل الآلي والحسي في البطاطا المقلية مثلاً يطبق بنجاح في توضيح روائح أخرى وعرضت النتائج في هذا الكتاب لبعض الأغذية.

3.5 مركبات الرائحة الإفرادية Individual Aroma Compounds

تبين نتائج تحليل التخفيف وتجارب محاكاة الرائحة أن فقط 5% بين 7000 مركب طيار تم تعيينها في الغذاء تسهم في الرائحة. يعز هذا العدد المنخفض من مركبات الرائحة في الجزء الطيار إلى السبب الرئيس ألا وهو النوعية الواضحة ذات الصلة بحاسة الشم (على سبيل المثال، 6.5). جمعت مركبات الرائحة الهامة حسب تفاعلات تشكلها بتفاعلات أنزيمية وأخرى لا أنزيمية وضعت في قوائم طبقاً لفئات المركبات وتجيء في الأقسام التالية. يوجد مركبات الرائحة تتشكل بالتفاعلين الأنزيمي واللا أنزيمي وسوف تُغطى في الأقسام 1.3.5 و2.3.5. يجدر بالذكر أن مسارات تشكل كل مركب رائحة تختلف عن الآخر، غالباً ما يتم التعامل مع المشكلة من خلال استعمال مسارات تفاعل افتراضية تقود من المركب الطليع حتى مركب الرائحة. افترضت أيضاً خطوات التفاعل والمركبات المتوسطة بإستعمال المعرفة العامة بالكيمياء العضوية أو الحيوية. ولأجل عدد متزايد من مركبات الرائحة، يمكن أن تقوم مسارات التشكل المقترحة على تجارب نمذجة. وأكد وجود المركبات المتوسطة المفترضة باستعراضها في عدد من الحالات. على أية حال فإن دراسات تشكل مركبات الرائحة على جانب من الصعوبة لأنها تشمل في معظم الحالات توضيح المسارات الجانبية الحادثة في تفاعلات الكيمياء والكيمياء الحيوية التي تعّد من الناحية الكمية مهمة.

1.3.5 التفاعلات اللاأنزيمية Nonenzymatic Reactions

يتعلق نوع مركبات الرائحة المتشكلة أثناء تسخين الغذاء وكميتها بالمتغيرات المألوفة لتفاعل كيميائي. نذكر منها البنية الكيميائية وتركيز الطلائع (المركبات الطليعة - الأولية) ودرجة الحرارة والوسط المحيط مثال قيمة pH ودخول الأكسجين والمحتوى من الماء. أما فيما إذا كانت الكميات المتشكلة من المواد الطيارة هي حقيقة كافية لتؤكد تأثيرها في الرائحة فذلك يعتمد على عتبات الرائحة والتأثير مع الروائح الأخرى.



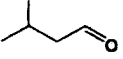
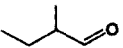
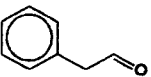
لوحظت تغيرات في الرائحة عند درجة حرارة الغرفة تسببها تفاعلات لا أنزيمية فقط بعد تخزين الغذاء لمدة طويلة. يلعب في هذا السياق كل من فوق أكسدة الشحوم (قارن 1.2.7.3) وتفاعل *Maillard* وتدرج ستريركر للحموض الأمينية (قارن 7.4.4.2.4) دوراً هاماً. تُسرّع هذه العمليات بشكل كبير أثناء المعالجة الحرارية للغذاء. تزداد مركبات الرائحة تنوعاً في درجات الحرارة العالية السائدة في عمليات التحميص والقلّي حيث يجف سطح الغذاء ويحدث تحلل حراري للسكريات والبروتينات والشحوم ومكونات أخرى مثل الحموض الفينولية مؤدياً إلى تشكيل مركبات رائحة بين مركبات أخرى.

تتميز التفاعلات اللازمجية بالعدد الكبير من المركبات الطيارة المتشكلة من تدرك مكون واحد فقط أو مكونين. يعطي تسخين السيستين مع الزيلوز (xylose) في ثلاثي البوتيرين عند الدرجة 200°م على سبيل المثال 41 مركباً حاوياً الكيريت منها 20 من فئة التيازولات و 11 إلى فئة التيوفينات و 2 من فئة ثنائي التيولان ومركباً واحداً من فئة ثنائي متيل ثلاثي التيولان. يجب أن لا يُغفل قط أنه حتى تحت هذه الشروط القاسية تتشكل أغلب المركبات الطيارة فقط بتركيز أقل بكثير مقارنة مع عتبات الرائحة العالية (قارن 6.5)، ولهذا السبب يتشكل فقط جزء صغير من المركبات الطيارة أثناء تسخين الأغذية وهي مركبات الرائحة الفعالة.

1.1.3.5 مركبات الكربونيل Carbonyl Compounds

إن معظم التفاعلات الهامة التي تزود بمركبات الكربونيل الطيارة واردة في الأقسام 9.1.2.7.3 (فوق أكسدة الشحوم) و 3.3.4.2.4 (تفاعل الكرمله) و 7.4.4.2.4 (تفكك الحموض الأمينة وفق آلية تدرك Strecker). يوضح (الجدول 16.5) بعض ألدهيدات Strecker الموجودة في العديد من الأغذية مع معطيات رائحة جوده ذات موافقة. كما ويوضح (الجدول 32.3) معطيات مركبات الكربونيل المشتقة من تدرك الحموض الدسمة والتي يمكن أن تتشكل أيضاً من تدرك الكاروتينات (قارن 4.4.8.3).

الجدول 16.5: بعض الألدهيدات المتشكلة من تدرك Strecker^a

الحمض الأميني الطليح	ألدهيد-Strecker	البنية	وصف الرائحة	قيمة عتبة الرائحة (µg/l: water)
Gly	Formaldehyde	CH ₂ O	Mouse-urine. ester-like	50 × 10 ³
Ala	Ethanal		Sharp. penetrating. fruity	10
Val	Methylpropanal		Malty	1
Leu	3-Methylbutanal		Malty	0.2
Ile	2-Methylbutanal		Malty	4
Phe	2-Phenylethanal		Flowery. honey-like	4

^a الميثيتونال سوف يشرح في 4.1.3.5.

2.1.3.5 البيرانون Pyranones

يتشكل المالتول (3-هيدروكسي-2-متيل-4-البيران-4-ون) من السكريات كما ذكر في 4.4.4.2.4 ويملك رائحة شبيهه بالكراميل. وجد في سلسلة من الأغذية (الجدول 17.5)، ولكن بتركيز غالباً في مجال عتبة الرائحة العالية نسبياً وبالباغة 9 ملغ/كغ (ماء).

يعزز المالتول الطعم الحلو للطعام وخاصة تلك المتأنية من السكر (قارن 3.6.8) وله القدرة على حجب النكهة المرة لحشيشة الدينار hops والكولا.

يعزز ايتيل المالتول (3-هيدروكسي-2-ايتل-4-البيران-4-ون) نفس الرائحة ولكن 4 إلى 6 مرات أقوى من المالتول، ولم يكشف عنه بوصفه مكوناً طبيعياً في الطعام ولكنه استعمل في تنكيه الغذاء.

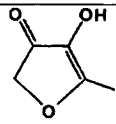
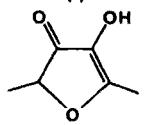
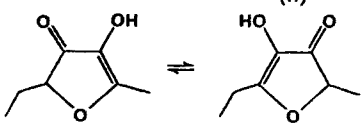
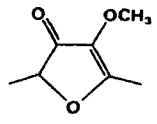
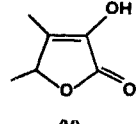
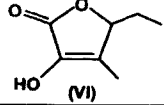
الجدول 17.5: وجود المائلول في الطعام.

المنتج الغذائي ملغ/كغ	المنتج الغذائي ملغ/كغ	المنتج الغذائي ملغ/كغ
3.3	الشوكولا	45-20
3.4-0	البيرة	15-5
	البسكويت	19.7

3.1.3.5 مركبات الفورانونون Furanones

تعد المركبات -3(2H) و 2(5H)-الفورانونون أحد المنتجات الكثيرة المتشكلة من تدرج السكريات التي تنتمي إلى مركبات الرائحة الأخاذة (الجدول 18.5).

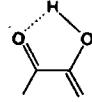
الجدول 18.5: مركبات الفورانونون في الطعام.

مكان الوجود	نوعية الرائحة	مستبدل/الاسم الشائع أو الاسم التجاري (عتبة الرائحة ميكروغرام/كغ، ماء)	البنية
حساء اللحم مرق اللحم	منتجات الشوي شبيهة الهندبة الكراميل	A. 3(2H)-مركبات الفورانونون 4-هيدروكسي-5-متيل (النورفورانيول) (الكشف الأنفي المباشر 23,000).	
الجدول 20.5	منتجات المعالجة حرارياً الفريز شبيهة الأناناس كراميل	4-هيدروكسي-5,2-ثنائي متيل (الفوراننيول) (الكشف الأنفي المباشر 60 وغير المباشر 25)	
صلصة الصويا جينة إمنتال Emmental	حلو رائحة معجنات كراميل	2-(5)-إيتيل-4-هيدروكسي-5(2)-متيل ^a (إيتيل الفورانيول) (الكشف الأنفي المباشر 7.5)	
الفريز نوع آخر من الفريز ^b	شبيه الشري (النيبيذ الإسباني)	4-ميتوكسي-5,2-ثنائي متيل (الميزيفوران) (الكشف الأنفي المباشر 3400)	
القهوة - الشري التوابل - بذور الحلبة	كراميل حلالة البروتين الشكل 5-7	B. 2(H5)- (مركبات الفورانونون) - 3-هيدروكسي-5,4-ثنائي متيل (السوتولون) (الكشف الأنفي المباشر للشكل R 90 وللمزيج الراسيمي كشف غير مباشر: 3)	
قهوة توابل	كراميل 4-متيل البروتين	5-إيتيل-3-هيدروكسي (أهيكسون Abhexon) (الحلالة مباشر: 30 وغير مباشر: 3)	

^a واحد من الشكلين التوتوميرين، فقط الماكب 5-إيتيل-4-هيدروكسي-2-ميتيل فعال بوصفه مركب رائحة.

^b Arctic bramble (Rubus arcticus)

تملك المركبات I-III، V، VI في (الجدول 18.5) وكذلك المائلول وحلقي البنينولون (قارن 2.3.4.2.4) هأيو اينول-أوكسو مستويًا ورائحة شبيهة بالكراميل حيث تؤثر pH الوسط في عتبة الرائحة للمحاليل المائية.



(4.5)

يجري (الجدول 19.5) أمثلة عن الفورانون I و II وبين أن قيمة العتبة تنقص بتناقص pH الوسط، وكذلك مع الحموض الدسمة (قارن 1.1.2.3) فإن ضغط البخار وبالتالي التركيز في الطور الغازي يزداد بتناقص التفارق.

الجدول 19.5: عتبات الرائحة للمركب 4-هيدروكسي-5-ميتيل-(I) والمركب 4-هيدروكسي-5,2-ثنائي ميتيل-(2H)3-الفورانون (II) بدلالة قيمة pH المحلول المائي.

العتبة (ميكروغرام/ليتر)		
II	I	pH
60	23,000	7.0
31	2100	4.5
21	2500	3.0

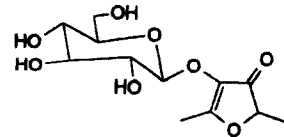
تعزى حقيقة عدم إسهام الفورانون I في رائحة الطعام (الغذاء) إلى عتبة الرائحة المرتفعة له، ولكنه بالمقابل يعد مركباً هاماً بوصفه طليح مركب 2-تيول الفورفوريل (قارن 4.1.3.5). تختفي علاقة الرائحة شبيه الكراميل لدى مَتَيْلَة زمر الهيدروكسي في الفورانون II حيث يتشكل المركب IV.

الجدول 20.5: وجود مركب 4-هيدروكسي-5,2-ثنائي ميتيل-(2H)3-الفورانون.

الطعام	ملغ/كغ
بيرة خفيفة	0.35
بيرة غامقة	1.3
قشرة الخبز الأبيض	1.96
شراب القهوة ^a	1.5-7
جبنة إيمنتال	1.2
لحم عجل مسلووق	9
الفريز	1-30
الأناناس	1.6-35

^a قهوة متوسطة التحميص 54 غ/ل ماء

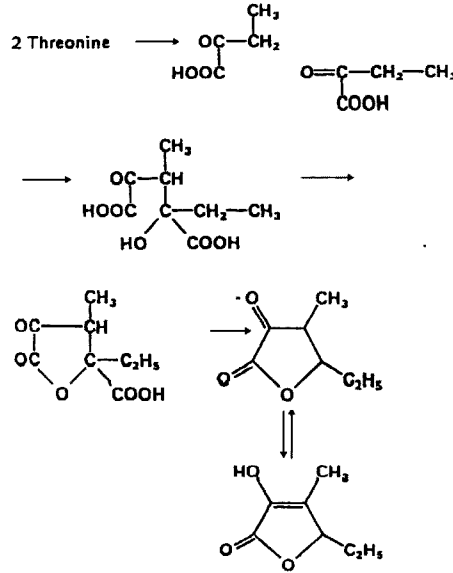
يوضح (الجدول 20.5) مجموعة أطعمة عُيِّن فيها الفورانون II بوصفه مادة رائحة هامة. لما كانت مركبات الفورانون من المنتجات الثانوية لتفاعل Maillard وتم تغطية تشكيلها في 2.3.4.2.4 و 4.4.4.2.4 و 6.4.4.2.4. سواءً كان مركب الفورانون II المكتشف في الفاكهة، والموجود جزئياً على شكل β-غليكوزيد (مثال البندورة، الصيغة 5.5).



(5.5)

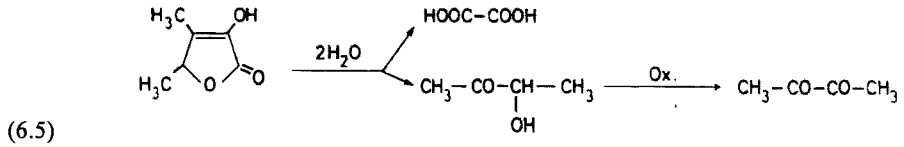
يتشكل حصراً بتفاعلات لا أنزيمية عند قيم pH منخفضة غير واضح. يسهم مركب الفورانون V (السوتولون Sotolon) بشكل هام في رائحة الشيري (النبيد الأسباني) والنبيد الأبيض الفرنسي وشراب القهوة وفوق هذا التوابل المصنعة من حلالة (ناتج حلمهة) البروتين protein Hydrolysate (قارن 5.3.7.12). يعد هذا الأخير مركباً عديم التناظر المرآسي تختلف متخيلاته في عتبة الرائحة العائدة لها (الجدول 18.5) ولكن دون اختلاف في نوعية الرائحة. يتشكل هذا المركب بتفاعل

Maillard (قارن 4.4.2.4) كما وينتج أيضاً من 4-هيدروكسي ايزولوسين (مثال: بنور الحلبة، قارن 4.2.1.1.22). يملك الفورانون VI (ابهيكسون *abhexon*) نوعية رائحة مماثلة (للسولوتون *soloton*) ويتشكل بالتكاثف الألدولي لمركب - 3,2 البنتانديون وجليكول ألدهيد، الذي يمكن الحصول عليه من تفاعل *Maillard* أو من التكاثف الألدولي لجزئين من حمض - α البوتيريك، ويعد هذا الأخير بدوره منتج تدرج للتريونين (الشكل 16.5).



الشكل 16.5: تشكل 5-ايتيل-3-هيدروكسي-4-مethyl-2-(5H)-الفورانون من التريونين بالتسخين.

لا يكون التحليل الكمي لمركبات الفورانون سهلاً نظراً لدوبانها المرتفع في الماء مما يجعل مردود استخلاصها من الأطعمة المائية قليلاً إضافة سهولة تفككها، مثال السوتولون (المعادلة 6.5)، لهذا الغرض استعملت طريقة التحليل بالتخفيف النظائري للحصول على قيم صحيحة.



4.1.3.5 الثيولات، ثيواليرات، ثنائي وثلاثي السولفيدات Thiols, Thioethers, Di-and Trisulfides

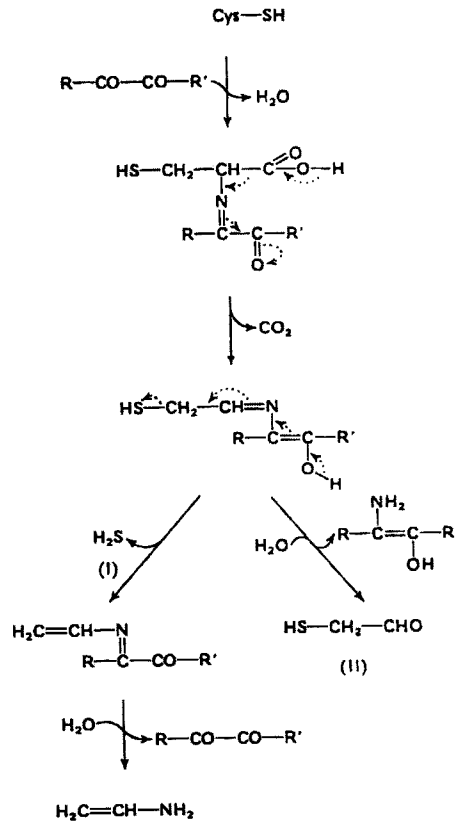
تنتج مركبات الكبريت بوفرة من السيستين والسيستين وأحادي السكريد والتيامين والميتيونين عند تسخين الطعام، البعض منها مركبات رائحة قوية جداً (الجدول 21.5) وتعد مسؤولة عن توليد ميزات رائحة زكية ولكن البعض الآخر منها يكون مسؤولاً عن سمات رائحة غير مستساغة ومهيجة.

إن الثيولات مكونات هامة لرائحة الغذاء بسبب رائحتها المركزة ولوجودها كمنتجات متوسطة قدرة على التفاعل مع المركبات الطيارة الأخرى سواء أكان بتفاعل إضافة إلى زمر الكربونيل أو إلى الروابط الثنائية.

الجدول 21.5: الخواص الحسية لمركبات الكبريت الطيارة.

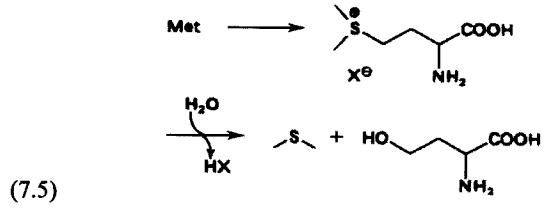
المركب	الرائحة	
	النوعية	العتبة ميكروغرام/ليتر ^a
Hydrogen sulfide	كبريتي، فاسد	10
Methanethiol	كبريتي، فاسد	0.02
Dimethylsulfide	هليون، مطبوخ	1.0
Dimethyldisulfide	شبيه الكرنب والمفوف	7.6
Dimethyltrisulfide	شبيه الكرنب والمفوف	0.01
Methional	البطاطا المسلوقة	0.2
Methionol	كبريتي	5.0
3-Methyl-2-butenethiol	حيواني	0.0003
3-Mercapto-2-butanone	كبريتي	3.0
3-Mercapto-2-pentanone	كبريتي	0.7
2-Mercapto-3-pentanone	كبريتي	2.8
2-Furfurylthiol	محمصة (مشوية) - شبيهة القهوة	0.012
2-Methyl-3-furanthiol	اللحم المسلوقة	0.007
Bis(2-methyl-3-furyl)disulfide	شبيه اللحم	0.00002
3-Mercapto-2-methylpentan-1-ol	شبيه اللحم - شبيه البصل	0.0016

^a في الماء

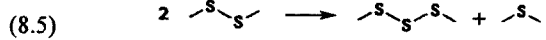


الشكل 17.5: تفكك السيستين وفق آلية تدرك Strecker: تشكل H₂S (I) أو 2-مركبتو الايتانال (II).

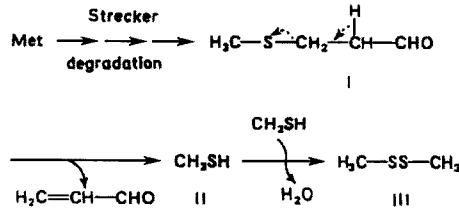
يُحصل على سلفيد الهيدروجين و2-مركبتو الأسيت ألدheid أثناء تدرك Strecker لمركب السيستين (الشكل 17.5). يؤدي الميثيونين وبطريق مماثل إلى تشكل الميثيونال حيث يعاني الأخير حذف من النوع β-محمرراً تيول الميثان (الشكل 18.5). ينتج ثنائي ميثيل السلفيد بتفاعل متيلة أثناء تسخين الميثيونين بوجود البكتين:



يتأكسد تيول الميثان بسهولة إلى مركب ثنائي ميثيل السولفيد الذي يمكن أن يعاني تفاعل عدم تناسب مشكلاً ثنائي ميثيل السلفيد وثنائي ميثيل ثلاثي السلفيد (المعادلة 8.5).

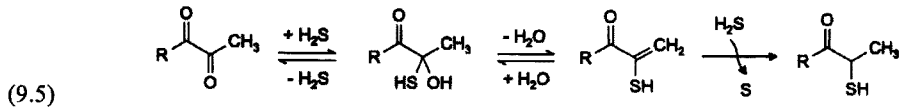


وبسبب عتبة رائحته المنخفضة جداً (الجدول 21.5) فإن ثلاثي السلفيد مركب رائحة فعال وهو غالباً ما يوجد في تحاليل التخفيف كمادة مرافقة لتيول الميثان. لم يعرف لغاية الآن سبب وجوده سواء أكان بمثابة مركب مشتق من الغذاء أو نتيجة تداخل أو التباس أثناء عزل ورفع تركيز المركبات الطيارة. باستثناء 2-مركباتوثانول ذي التفاعلية الرائحة فإن مركبات الكبريت الآتفة الذكر وجدت عملياً في جميع الأطعمة الحاوية البروتين لدى تسخينها أو تخزينها لفترات طويلة.



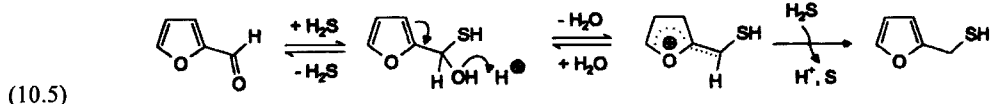
الشكل 18.5: تدرج الميثونين إلى الميثونال و تيول الميثان وثنائي ميثيل السلفيد

نتج مركبات الألكانات (الصيغة 9.5) من إضافة H_2S إلى مركبات α -ثنائي الكيتون المتشكلة من تفاعل *Maillard* (قارن 2.3.4.2 و 4.4.2.4) وبجذف الماء وتفاعل يدعى السلفهدرلة المرجعة *reductive sulfhydrylation* (هدرجة إرجاعية بميدروجين H_2S). يتشكل انطلاقاً من 3,2-البتنادايون مما كان موضعاً هما 2-مركباتو-3-البننتانول (2M3D) و 3-مركباتو-2-البننتانول (3M2P)، ويسهم هذا الأخير اسهاماً هاماً في رائحة اللحم (قارن 2.9.12). بينت مجموعة تجارب نمذجة أجريت باستعمال عدة مركبات أحادية السكاريد (قارن 3.9.12) أن مردود 2M3P و 3M2P في حالة الريبوز أكبر من حالة الغلوكوز عند قيمة pH مثلى تبلغ 5.0. تعزى النتائج المثالية هذه على الأرجح إلى الحقيقة المتمثلة بسهولة تحرر H_2S من السيستين عند قيم pH منخفضة وإلى سهولة تشدّف مركبات أحادي السكاريد وتشكل مركبات ثنائي الكيتون عند قيم pH مرتفعة.

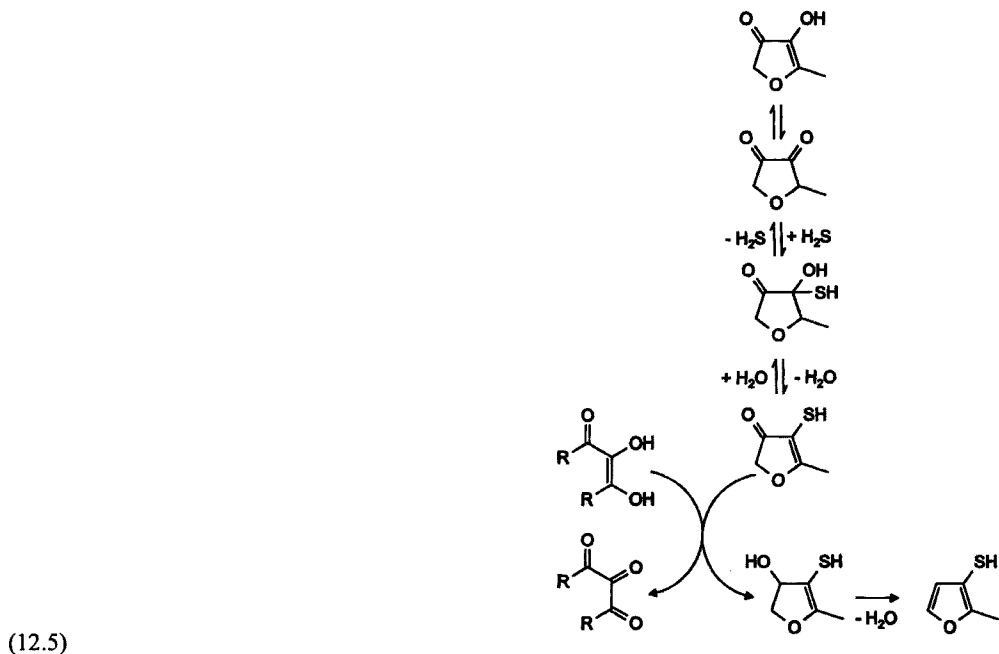
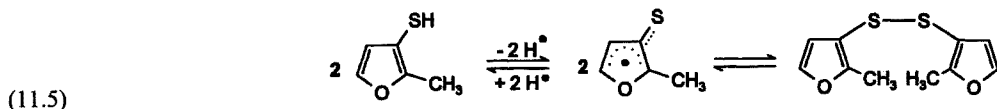


يعد 2-فورفوريل التيول (FFT) مركب رائحة مفتاحي للقهوة المحمص (قارن 7.3.3.1.21) ويلعب دوراً في رائحة اللحم ورائحة قشرة رغيف خبز الشليم (قارن 2.9.12 و 3.3.3.4.15). يظهر هذا المركب لدى تحميص الخبز الأبيض المخبوز مع كمية كبيرة من الخميرة. ينتج FFT من المركب الطليح الفورفورال الذي يضيف H_2S حسب الفرضية لإعطاء إسيثال نصفي تيولي (المعادلة 10.5) متبوعاً بجذف الماء ومن ثم سلفهدرلة مرجعة، تُعطي FFT ومن جهة أخرى يمكن أن يتشكل FFT من الكحول

الفورفورالي بعد حذف الماء وإضافة سلفيد الهيدروجين. يعد الكحول الفورفورالي أحد منتجات تفاعل *Maillard* الأساسية الطيارة. تحتوي القهوة المحمص على FFT و تيولات أخرى طيارة ليست فقط بشكلها الحر ولكن أيضاً بشكلها المرتبط بمسور ثنائي السلفيد إلى السيستين والبيبتات-SH والبروتينات. يمكن أن تتحرر التيولات بالإرجاع، مثال مع ثنائي تيوالايرتيول.

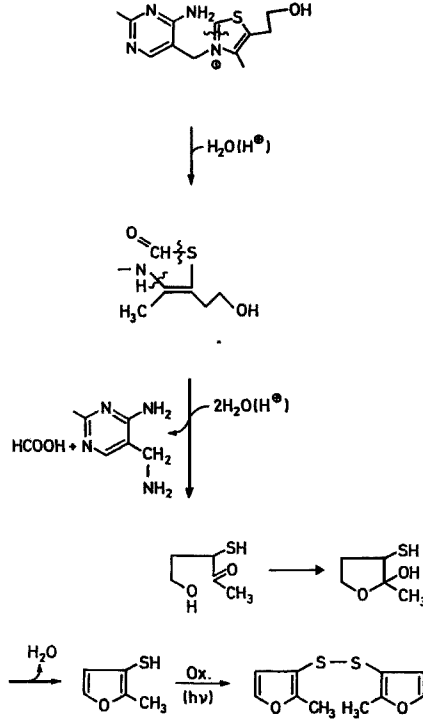


يملك مصاوغ FFT وهو 2-مethyl-3-furanol (MFT) عتبة رائحة منخفضة مائلة (الجدول 21.5) ولكنه يختلف بنوعية الرائحة. يفوح مركب MFT برائحة شبيهة اللحم المسلووق ويعد بدوره أحد مركبات الرائحة المفتاحية (قارن 2.5.12). تتمتع الزمرة -SH في MFT بعدم ثباتية معتبرة تفوق تلك العائدة لـ FFT بسبب حدوث تجريد هيدروجين H-abstraction وتولد جذر التيل الذي يستقر بالتوافق مع طنين الحلقة العطرية (المعادلة 11.5). تشكل جذور التيل مُثنوي للحصول على ثنائي (2-مethyl-3-furyl) ثنائي السلفيد الذي يعانسي لاحقاً عملية تشطر عند درجات حرارة مرتفعة (المعادلة 11.5) أثناء الطهي. يتحدد تكوين MFT لدى احتواء الطعام على مكونات تملك ذرات هيدروجين قابلة للتجريد بواسطة جذور التيل، مثلاً مركبات الريدوتون. يعد هذا التجدد مرغوباً بالرغم أن مركب ثنائي السلفيد المشتق من MFT يملك عتبة رائحة منخفضة (الجدول 21.5) ورائحته الشبيهة باللحم لها مسحة دائية على خلاف MFT، ويكون منحني Stevens له أكثر تسطحاً (قارن 4.1.5) ورائحته ليست بالشديدة حتى عند مجال التراكيز المرتفعة.

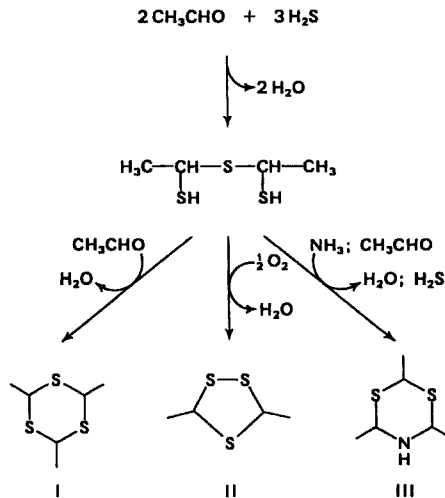


لا يزال قيد الدراسة والمناقشة جعل النورفورانيول (I في جدول 18.5). بمثابة طليع لمركب MFT وكما اقترح في المعادلة 12.5 تقود إضافة سلفيد الهيدروجين إلى تشكل 4-مركبتو-5-مethyl-3-furanol (2H) الذي يعطي MFT بعد الإرجاع مثلاً

بوساطة مركبات مثل الريدوكتون الناتجة عن تفاعل *Maillard* وحذف الماء. يمكن أن يتشكل MFT أيضاً في اللحم من حلمهة التيامين (الشكل 19.5). يتميز المركب المتوسط المقترض وهو 5-هيدروكسي-3-مركبتو البنتان-2-أون بتفاعلية عالية. وصفت في أدبية براءة الاختراع ذات الصلة بإنتاج رائحة اللحم مجموعة في التفاعلات تلحظ التيامين بمثابة مركب طليعي.



الشكل 19.5: تشكل 2-مethyl-3-فوران تيول وثنائي (2-مethyl-3-فوريل) ثنائي السلفيد من التيامين.



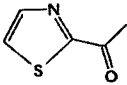
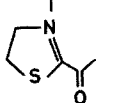
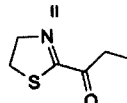
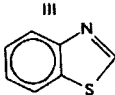
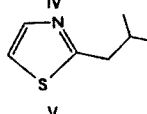
الشكل 20.5: تشكل 6,4,2 ثلاثي ميثيل-s-الترتيان (I) و3,3-ثنائي ميثيل 4,2,1-ثلاثي الثيولان (II) و6,4,2-ثلاثي ميثيل-6,5-ثنائي هيدرو-5,3,1-ثنائي التيازين (III).

يعد مركب 3-مethyl-2-البوتن-1-تيول أحد مركبات رائحة التحميص في القهوة (قارن 7.3.3.1.21) ويمكن أن يسبب النكهة

الرديئة في البيرة (الجدول 5.5). تتشكل عامة فقط كميات صغيرة جداً تبقى فعالة كمركبات رائحة بسبب عتبة الرائحة المنخفضة جداً (الجدول 21.5). يُشرح تشكُّل الثيول في الواقع بأن جذر-3-متيل-2-بوتن يتشكل من التريينات بالتحلل الضوئي (البيرة) أو تحت شروط قاسية أثناء عملية التحميص (القهوة). يلاقي عندئذ هذا الجذر جذراً $-SH^*$ متشكلاً من السيستين تحت الشروط نفسها. طرحت مركبات الهومولون humulons (2.3.2.1.20) للمناقشة بوصفها مصدر جذر الألكيل في حالة البيرة، أما في القهوة فيعد 3-متيل-2-بوتن-1-ول (الكحول البرينيلي prenyl alcohol) طليعاً محتملاً الذي يعطي الثيول بعد حذف الماء وإضافة سلفيد الهيدروجين.

لم يتضح ما إذا السلفيدات III-I في (الشكل 20.5) وثلاثي ثيول أسيتون المضاهي لثلاثي ثيوأسييت ألددهيد (I) قد تشكلت حقاً أثناء طهي اللحم أو أنها مركبات خادعة قد نتجت لدى تركيز الجزء الطيار أثناء التحليل (قارن 1.2.5).

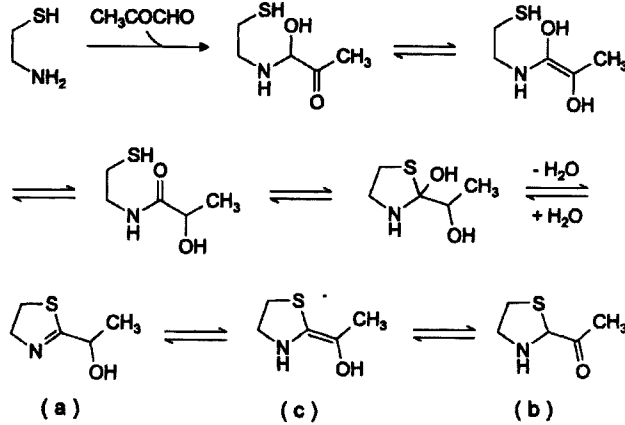
الجدول 22.5: مركبات التيازول والتيازولين في الغذاء.

اسم	البنية	نوعية الرائحة	عتبة الرائحة ميكروغرام/كغ H ₂ O
2-Acetyl-thiazole		حبوب، الفشار	10
2-Acetyl-2-thiazoline		الفشار	1
2-Propionyl-2-thiazoline		الفشار	1
Benzo-thiazole		كينولين، مطاط	
2-Isobutyl-thiazole		أخضر، بندورة، نبيذ	3

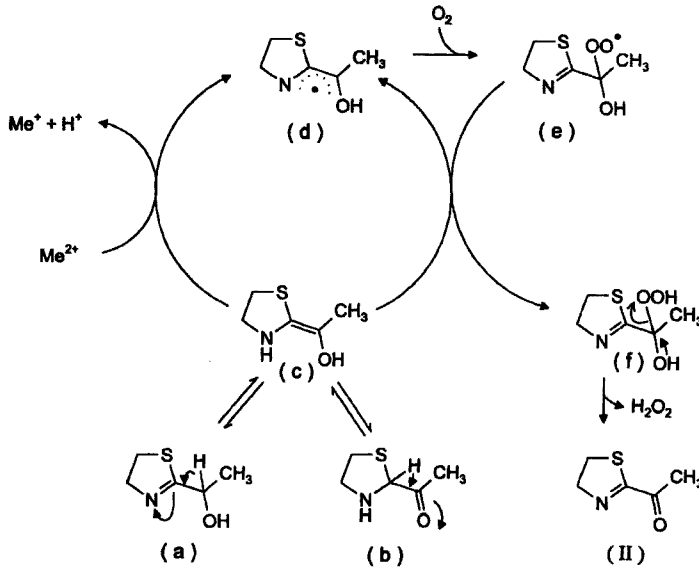
5.1.3.5 مركبات التيازول Thiazoles

كشفت عن وجود التيازول ومشتقاته في أطعمة عدة مثل القهوة واللحم المسلوقة والبطاطا المسلوقة والحليب المسخن والبيرة. بينت تحاليل تخفيف مستخلص الرائحة أنه من بين المركبات III-I في (الجدول 22.5) يعد 2-أستيل-2-تيازولين II الأكثر اسهاماً وبشدة في رائحة لحم البقر المقلبي. بينت تجارب نموذجية أن السيستامين المتشكل بنسز الكروكسيل من السيستين و2-أوكسوالبروبانال طلائع هامة. وحصل على مردود عالٍ من المركب II عند $pH = 7.0$ مقارنة مع $pH = 5.0$. استُعرفت المركبات المتوسطة النسي يمر بها تفاعل تشكُّل التيازولين II (الشكل 21.5) ومن بينها مركب 2-(1-هيدروكسي إيتيل)-5,4-ثنائي هيدرو التيازول (a) عدم الرائحة و2-أستيل التيازوليدين (b) والموجود في توازن توتوميري (صنواني) ومفترض مع 2-(1-هيدروكسي إيتيلين) التيازوليدين (c) بمثابة مركب متوسط (الشكل 21.5). تتأكسد المركبات المتوسطة a و b إلى التيازوليدين II بوساطة أكسجين الهواء وبحضور كميات محفزة من معادن ثقيلة. يفترض أن أيون المعدن مثل Cu^{2+}

يؤكسد الاينيامينول enaminol (c) إلى الجذر المستقر طينياً d وفق تفاعل الألكترولون الواحد (الشكل 22.5). يصطاد هذا الجذر جزئيء الأوكسجين مشكلاً جذر بيروكسي (e). يعانسي الاينيامينول (c) تجريد للهيدروجين حيث يستعمل هذا الأخير في تحويل e إلى 2-أسيتيل-2-هيدروبيروكسيد التيازولين (f) والذي يتفكك إلى التيازولين I و H_2O_2 . يؤكسد H_2O_2 أيون المعدن ويجدده لدورة تحفيز جديدة.

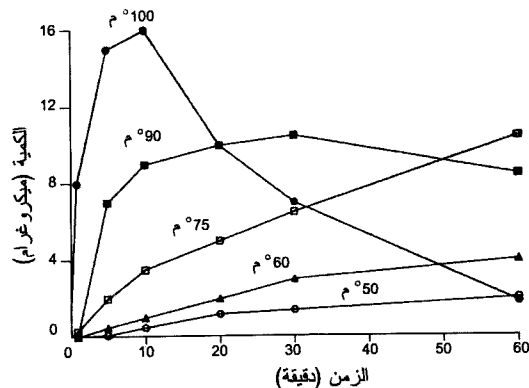


الشكل 21.5: تشكيل طلائع 2-أسيتيل-2-تيازولين (بحسب Hofmann, Schieberle, 1995).



الشكل 22.5: الأوكسدة المحفزة بمعدن لمركب 2-(1-هيدروكسي إيتيل)-4,5-ثنائي هيدروالتيازول و 2-أسيتيل التيازوليدين (بحسب Hofmann, Schieberle, 1995).

يكون تشكيل التيازوليدين II (الشكل 23.5) بأعلى مردود لدى تحويل الطليع b فقط مشروطاً بزمن تفاعل محدد 10 دقائق وبدرجة حرارة 50-100°C، وهذا يتوافق مع تشكيل الرائحة أثناء قلي لحم العجل. ويتناقص تركيز II في اللحم مجدداً لدى الاستمرار بالتسخين.



الشكل 23.5: الاعتماد على زمن ودرجة الحرارة في تشكل 2-أسيتيل-2-التيازولين في 2- (1-هيدروكسي إيثيل)-3,5-ثنائي هيدرو التيازول (بحسب Hofmann and Schieberle, 1996).

يمكن أن يوجد التيازول IV (الجدول 22.5) في الحليب لدى تسخينه ويعد مسؤولاً عن النكهة الرديئة (تفهُ المذاق)، أما التيازول V (الجدول 22.5) هو مكون لرائحة البندورة. تعزز رائحة منتجات البندورة عادة بإضافة 20-50 جزء من بليون من التيازول V (من أجل الاصطناع الحيوي البيولوجي للمركب انظر القسم 5.2.3.5).

6.1.3.5 مركبات البيرول والبيريدين Pyrroles, Pyridines

تتضمن المركبات الطيارة المتشكلة لدى تسخين الطعام عدة مشتقات للبيريدين وللبيروول. حظيت المركبات الحلقية اللامتجانسة ذات الزمرة البنيوية التالية التي تبدو أنها ذات صلة برائحة التخميص:



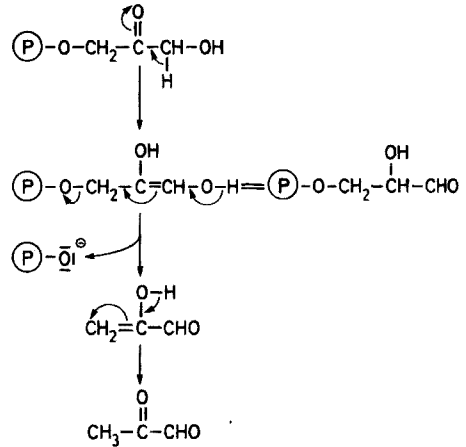
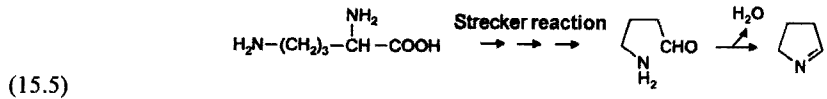
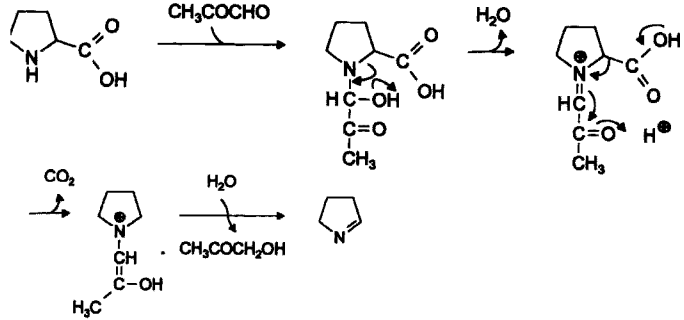
لأنه في الواقع جميع مركبات البيروولن والبيريدين الواردة في (الجدول 23.5) وكذلك 2-أسيتيل التيازول و 2-أسيتيل التيازولين (الجدول 22.5) وأسيتيل البيرازين (الجدول 23.5) تحوي هذه الزمرة وتملك رائحة شبيهة التخميص أو شبيهة البسكويت. تتغير عتبات الرائحة لهذه المركبات بشكل كبير حيث يملك كل من 2-أسيتيل و2-بروبيونيل-1-البيروولن القيم الأقل.

الجدول 23.5: مشتقات البيروول والبيريدين لها رائحة التخميص.

الاسم	البنية	عتبة الرائحة (ميكروغرام/كغ ماء)	التوافر
2-أسيتيل-1-البيروولن (APy)		0.1	قشرة الرغيف الأبيض والرز.
2-بروبيونتريل-البيروولن-1		0.1	اللحم المطبوخ والفشار الفشار - اللحم المسخن
2-أسيتيل رباعي هيدرو البيريدين ATPy		1.6	قشرة الرغيف الأبيض الفشار
2-أسيتيل البيريدين		19	قشرة الرغيف الأبيض

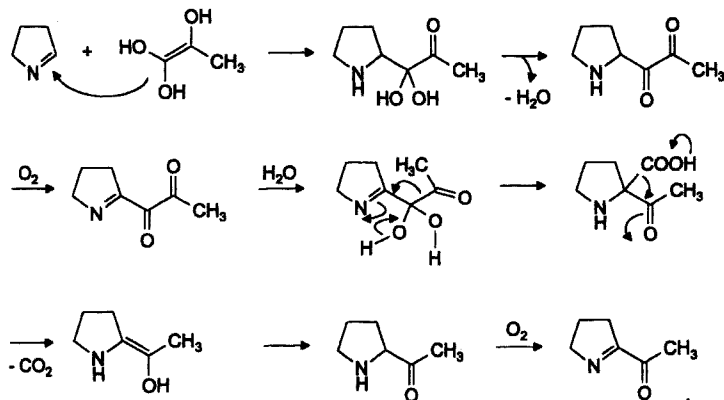
يؤثر طول زمرة الألكانويل في فعالية الرائحة لأنه لدى الانتقال من 2-بروبيونيل-إلى 2-بوتانويل-1-البيروولن فإن مسحة التخميص تختفي فجأة وتزداد عتبة الرائحة بمقدار كبير.

يعد 2-أسيتيل-1-بيرولين (Apy) مسؤولاً عن الرائحة النموذجية الخاصة بقشرة رغيف الخبز الأبيض وتعطي أيضاً رائحة الفشار المستساغة لبعض أنواع الرز المستهلكة في آسيا. يظهر Apy في الاستشراب الغازي غالباً بالشكل الإيميني الموضح في الجدول (23.5). في حين يظهر 2-أسيتيل رابعي هيدرو البيريدن (ATPy). بماكيه الصنوين الإيميني والايناميني-eneamine imine. بيئت تجارب نموذجية أن مركب البيرولين-1 هو طليع لكل من Apy و ATPy والذي يتشكل بتدرك *Strecker* لكل من البيرولين (المعادلة 14.5) والأورنيتين (المعادلة 15.5).



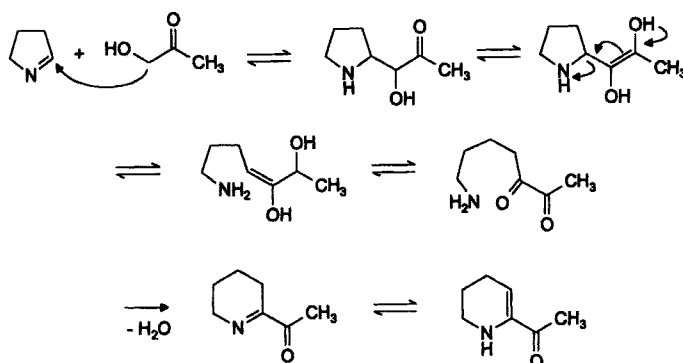
تعد الخميرة مصدراً للأورنيتين لدى عملية خبز الخبز الأبيض حيث وجد بتراكيز تفوق البيرولين الحر بأربع مرات، كما تمَّ استُعرافُ فوسفات التريوز الموجود أيضاً في الخميرة بمثابة طلائع النسي تعطي لدى تسخينها على سبيل المثال 2-أوكسو البروبانال من فوسفات ثنائي هيدروكسي الاسيتون (المعادلة 16.5) والمكتنف بتدرك *Strecker* (المعادلة 14.5). يتشكل 2-أوكسو البروبانال أيضاً من التكاثف الألدولي الرجوعي لمركبات 1،2-ثنائي الكربونيل منقوص الأكسجين-3 أثناء تفاعل *Maillard* (قارن 2.4.4.2.4). وضعت آلية التفاعل التي تشرح تشكل Apy استناداً إلى بحث على النموذج 1-بيرولين-2/أوكسو البروبانال وتجارب الروسم، حيث بينت هذه الأخيرة انه في تفاعل البيرولين مع ^{13}C -غلوكوز تحت شروط التحميص تنغرز ذرتا كربون ^{13}C في جزئي Apy. افترض عند انطلاق سلسلة التفاعل إلى Apy أن 2-أوكسو البروبانال (قارن 2.3.4.2.4) الناتج من تدرك الغلوكوز يوجد على شكل هيدرات ويشارك في الهجوم النوكليوفيلي على 1-بيرولين (الشكل 24.5) والمركب الناتج (2،1-ثنائي أوكسوبرويل) بيروليدين، وهو حساس للأكسجين، يتأكسد بسرعة إلى 2-1-ثنائي

بروبيل) بيرولين. ومن بعد الإماهة يتم نزع كربوكسيل وفق تجربة الوسم. يتبع التفاعلات الآتفة الذكر إعادة ترتيب وبعدها أكسدة لـ Apy.



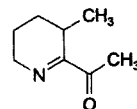
الشكل 24.5: تشكل 2-أسيتيل-1-البيرولين (بحسب Hofmann, Schieberle، 1998).

يعد مركب هيدروكسي-2-البروبانون المتشكل بتدرك *Strecker* للحموض الأمينية مثل البرولين (المعادلة 14.5) يكون بشكله الاينولي شريكاً تفاعلياً مع البرولين-1 في تشكيل ATPy (الشكل 25.5). تعطي الإضافة الألدولية للمركبين (1-2-هيدروكسي-2-أوكسو برويل) البروليدين (HOP) الذي يعاني فتح حلقة منتجاً 6,5-ثنائي أوكسو هبتيل الأمين. يقود تفاعل شيف اللاحق إلى حلقة سداسية منتجة ATPy.



الشكل 25.5: تشكل 2-أسيتيل رباعي هيدرو الريدين (بحسب Hofmann, Schieberle، 1995).

يعتمد مسار التفاعل الموضح في (الشكل 25.5) على تعيين HOP بوصفه مركباً متوسطاً في تشكيل ATPy وعلى تجربة نموذجية استعمل فيها 2-ميتيل-1-البيرولين عوضاً عن 1-البيرولين. نتج مركب 2-أسيتيل-3-ميتيل-4,3,6-رباعي هيدرو البيريدين (الصيغة 17.5) بانزياح زمرة الميثيل من الموقع 2 في الحلقة الخماسية للمركب الأولي إلى الموقع 3 من الحلقة السداسية للمنتج. يمكن توضيح هذه الإزاحة (زيجان) فقط من خلال آلية تكبير الحلقة (الشكل 25.5).


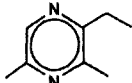
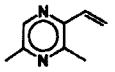
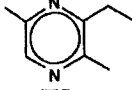
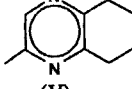
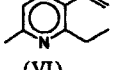
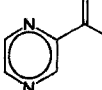
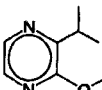
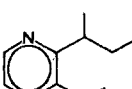
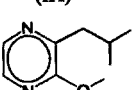


(17.5)

تسمح مقارنة مسارات التفاعل الموضحة في الشكلين 24.5 و 25.5 باستنتاج أن نسبة تركيز 2-أوكسو البروبانال إلى

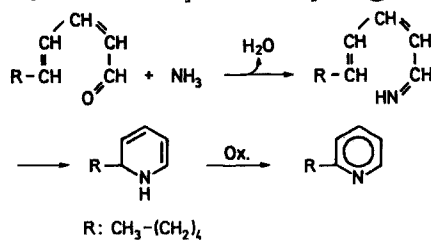
هيدروكسي-2-البروبانول في الطعام هي التي تحدد أياً من المركبين Apy أو ATPy المفضل تشكله من البرولين. يكون تشكّل ATPy هو المفضل والسائد لدى احتواء الطعام حموضاً أمينية حرة حيث يسيطر والحالة هذه تدرّك Strecker. وهذا يمكن أن يوضح أفضلية تشكّل ATPy (430 ميكروغرام/كغ) مقارنةً بـ Apy (24 ميكروغرام/كغ) لدى إنتاج الفشار.

الجدول 24.5: مركبات البيرازين في الطعام.

البنية	المستبدل	نوعية الرائحة	قيمة عتبة الرائحة (مغ/ل؛ ماء)
 (I)	Trimethyl-	ترابي	90
 (II)	2-Ethyl-3,5-dimethyl-	ترابي، مشوي (محمص)	0.04
 (III)	2-Ethenyl-3,5-dimethyl-	ترابي، مشوي (محمص)	0.1
 (IV)	2-Ethyl-3,6-dimethyl-	ترابي، مشوي (محمص)	9
 (V)	2,3-Diethyl-5-methyl-	ترابي، مشوي (محمص)	0.09
 (VI)	2-Ethenyl-3-ethyl-5-methyl-	ترابي، مشوي (محمص)	0.1
 (VII)	Acetyl-	حبوب محمصة	62
 (VIII)	2-Isopropyl-3-methoxy-	البطاطا	0.002
 (IX)	2-sec-Butyl-3-methoxy-	ترابي	0.001
 (X)	2-Isobutyl-3-methoxy-	فليفلة حريفة (الفلفل الأحمر)	0.002

ولو أن عتبة الرائحة تزيد بعامل مقدار (10) فإن مسحة الرائحة الشبيهة بالفشار تبقى معتمدة على أكسدة ATPy إلى

2-أستيل بريدن. ويحصل على تأثير عظيم واضح على الرائحة بأكسدة ATPY إلى 2-استيل بيروول الذي ليس له عتبة رائحة تزيد على قوة 5 من 10 ولا تعطي رائحة التحميص. ويساهم 2-بنثيل بريدن برائحة كرائحة دهن الخروف المشوي (رائحة دهني شمعي عتبة الرائحة: 0.12 ميكروغرام/كغ ماء). وهي تعطي عيباً في الرائحة لمنتجات فول الصويا (قارن 1.1.3.16) وإن الطلائع التي استعرفت هي الأمونيا من تحلل الاسبارجين والغلوتامين و 4,2-ديكا داي اينال:



(18.5)

7.1.3.5 مركبات البيرازين Pyrazines

يتشكل عدد كبير من مركبات البيرازين الطيارة لدى تسخين الطعام، عُرف منها سبعون مركباً فقط من فئة ألكيل البيرازين الحاوية عناصر الكربون والهيدروجين والنتروجين. كشفت تحاليل التخفيف للقهوة وقشر الخبز واللحم المقلي ومشروب الكاكاو الكحولي، فقط عن أول ستة مركبات ذُكرت في (الجدول 24.5) حيث تبلغ قيمة عامل تخفيف النكهة لكل من البيرازين II و V القيم الأعلى.

بينت الدراسات وفق تقانة الاستشراب الغازي المربوطة بمقياس الشم، بأن مركبات البيرازين II و III و V و VI (الجدول 24.5). تملك أخفض قيم عتبات رائحة (0.07 l/pmol هواء) تم قياسها على الإطلاق لهذه الفئة من المركبات (قارن 3.6.5). تُنتج المركبات II و V في الطعام بتركيز أعلى من III و VI (مثال: القهوة 7.3.3.1.21)، وكحصيللة لهذه النسبة المفضلة للتركيز إلى عتبة الرائحة (تركيز/عتبة الرائحة) تتفوق فعالية الرائحة لكل من II و V على تلك العائدة لمركبات ألكيل البيرازين الأخرى.

الجدول 25.5: تشكل مركبات ألكيل البيرازين ذات الرائحة الفعالة بتسخين الألانين مع 2-أو كسو البربانال^a.

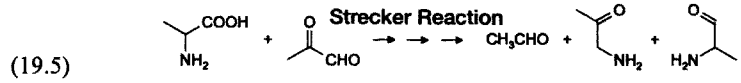
البيرازين ^b	الكمية (ملغ)
2-Ethyl-3,5-dimethyl-(II)	27
2-Ethyl-3,6-dimethyl-(IV)	256
2-Ethyl-5,6-dimethyl-	2.6
2,3-Diethyl-5-methyl-(V)	18

^a مزيج من التفاعلات (2 ميلي مول لكل متفاعل pH 5.6)

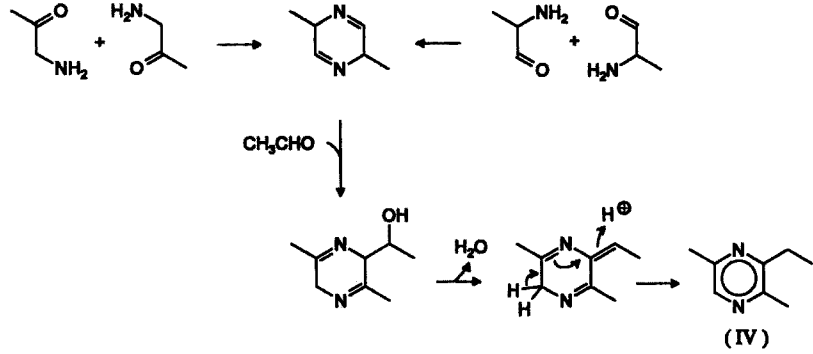
تسخين للدرجة 180°م لمدة 7 دقائق.

^b الأرقام الرومانية وفق ما هو وارد في الجدول 24.5.

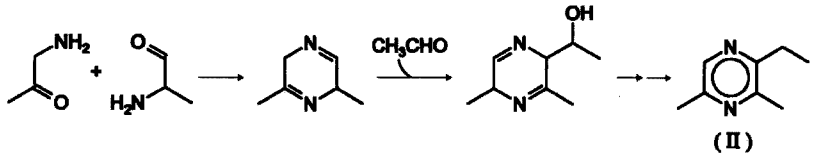
تملك مركبات البيرازين I و IV قيم عتبات رائحة أعلى بكثير من القيم العائدة للمركبات II و III و V و VI (الجدول 24.5)، حيث ما زال يمكن كشف هذه القيم بتحاليل التخفيف بسبب تشكلها بتركيز مرتفعة لدى تسخين الطعام، وبالتالي يمكن أن يعوض جزئياً عن ضعف رائحتها. يعد 2-أو كسو البربانال والألانين طلائع لمركبات البيرازين II و IV و V وكذلك مركب 2-ايتيل-6,5-ثنائي متيل البيرازين الذي يكون عديم الرائحة بتركيزه المتوافرة في الطعام، أما فيما يتعلق بتشكيل فئة البيرازين في الطعام فيتبوأ البرازين IV مركز الصدارة في التجارب النموذجية (الجدول 25.5) متبوعاً بالبيرازين II ومن ثم V. افترض ومن أجل شرح آلية تشكل II و IV حدوث تفاعل Stecker بين الألانين و 2-أمينو البربانال بوصفه يمثل تفاعل البدء منتجاً الأسيت ألدheid وأمينو الأستيتون و 2-أمينو البربانال (قارن المعادلة 19.5).



يتكون طليع بيرازين IV 6,3-متيل ثنائي هيدرو البيرازين، المتشكل من تكاثف جزئيتين من أمينو الأستيون مع جزئيتين من 2-أمينو الروبانال (المعادلة 20.5). يعطي المحموم النوكليوفيلي لثنائي هيدرو البيرازين على زمرة الكربونيل العائدة للأستيت الدهيد المتبوع بإطراح الماء مركب البيرازين IV. تشرح هذه الآلية أيضاً تشكل البيرازين II بإفتراض أن 5,3-ثنائي متيل ثنائي هيدرو البيرازين المنتج بتكاثف أمينو الأستيون مع 2-أمينو الروبانال (المعادلة 21.5) هو المنتج المتوسط. يمكن أن تعزى أفضلية تشكل البيرازين IV بالمقارنة مع II إلى كمية 2-أمينو الروبانال الأقل من كمية أمينو الأستيون والمنتجين وفق تفاعل *strecker* بسبب كون زمرة الألدheid في 2-أوكسو الروبانال أكثر تفاعلية من الزمرة الكيتونية، ومن ناحية ثانية يلزم كلاً مركبي أمينو الكربونيل وبنفس المقدار لاصطناع البيرازين II (المعادلة 21.5). يبدو أن مركبات البيرازين VIII-X (الجدول 24.5) ذات الرائحة القوية هي منتجات ثانوية استقلابية في بعض النباتات المستعملة كطعام وفي الأحياء المجهرية (قارن 6.2.3.5)، وبما أنها ذات نباتية عالية فتبقى صامدة حتى أثناء تحميص القهوة (قارن 7.3.3.1.21).



(20.5)



(21.5)

الجدول 26.5: الطلائع والخواص الحسية للأمينات.

الأمين	الحمض الأميني الطليع	الرائحة النوعية	التركيز ملغ/ليتر	
			ماء ^a	زيت
2-Methylpropyl	Val	رائحة السمك، شبيهة الأمين، رائحة الشعير	8.0	48.3
2-Methylbutyl	Ile	رائحة السمك، شبيهة الأمين، رائحة الشعير	4.9	69.7
3-Methylbutyl	Leu	رائحة السمك، شبيهة الأمين، رائحة الشعير	3.2	13.7
2-Phenylethyl	Phe	رائحة السمك، شبيهة الأمين، رائحة الغسل	55.6	89.7
3-(Methylthio)propyl	Met	رائحة السمك، شبيهة الأمين، بطاطا مسلوقة	0.4	0.3



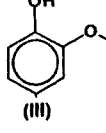

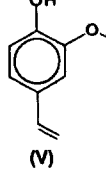
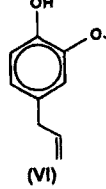
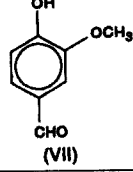
pH 7.5^a

8.1.3.5 أمينات Amines

لا تتشكل الألدهيدات (قارن 1.1.3.5) فقط بتفاعل *Strecker* إنما تتشكل الأمينات أيضاً (قارن 7.4.4.2.4). تعتمد عتبات الرائحة لهذه الأمينات (أمثلة في الجدول 26.5) على pH الوسط. يُنتج تفاعل نزع الكربوكسيل الإنزيمي للحموض الأمينية

أمينات مماثلة لتسي تنتج من تفاعل *Strecker*. يوضح (الجدول 26.5) الطلائع من الحموض الأمينية اللازمة. يحدث كلا التفاعلين على سبيل المثال لدى إنتاج الكاكاو مع أفضلية لتفاعل *Strecker*. يتشكل مركب ثلاثي متيل الأمين ذو الرائحة الخاصة القوية من تفاعل تدرك الكولين (قارن 4.4.4.2.11).

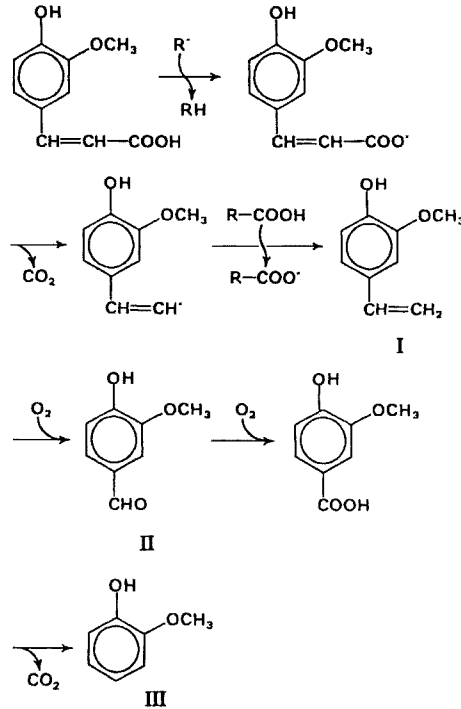
الجدول 27.5: الفينولات في الأطعمة (الطعام).

الاسم	البنية	نوعية الرائحة	عتبة الرائحة (ميكروغرام/كغ، ماء)	الحدوث
p-Cresol		دخانية	55	القهوة، النبيذ الاسباني، الحليب، المكسرات المحمص، الهليون
4-Ethylphenol		خشبية		الحليب، صلصة الصويا، الفول السوداني المحمص، البندورة، القهوة
Guaiacol		دخانية، محروقة، حلو	1	القهوة، الحليب، الخبز المقرمش، اللحم (المقلي)
4-Vinylphenol		خشنة، دخانية	10	البيرة، الحليب، الفول السوداني المحمص
2-Methoxy-4-vinylphenol		شبيهة القرنفل	5	القهوة، البيرة، التفاح (المطبوخ)، الهليون
Eugenol		شبيه البهارات	1	معجون البندورة، البراندي، الخوخ، الكرز
Vanillin		الفانيليا	20	الفانيليا، الروم، القهوة، الهليون (المطبوخ)، الزبدة

9.1.3.5 الفينولات Phenols

تدرك الحموض الفينولية والليغنين حرارياً أو تفككك بوساطة الأحياء المجهرية إلى الفينولات حيث يُكشف عنها في الطعام. يعرض (الجدول 27.5) قائمة بعض هذه المركبات.

يستعمل الدخان المتولد من حرق الخشب (التحلل الحراري لليغنين) في عملية التدخين البارد أو الساخن لمنتجات اللحوم والأسماك. تعد هذه العملية بدورها عملية إغناء بالفينول حيث تحترق أجرة الفينول النسيج العضلي للحم والسمك. تحتوي بعض المشروبات الكحولية مثل الويسكي الاسكتلندي والزبدة أيضاً كميات قليلة من بعض الفينولات التي يعد وجودها مكملاً لرائحتها النموذجية المميزة. كشفت تجارب نموذجية عن وجود حمض الفيروليك بوصفه طليعاً هاماً. يتشكل 4-فينيل الغواياكول بمثابة منتج رئيسي أثناء عملية التحلل الحراري والفانيلين و4-ايتيل الغواياكول والغواياكول بوصفها منتجات ثانوية. افترض من أجل تفسير مثل هذا التفاعل الذي يرافق على سبيل المثال عملية تخميص القهوة أو التحفيف الحراري للمولت يجب افتراض التشكل الحراري لجذور حرة تنظم تفكك نماذج مختلفة للحموض الفينولية (مثال: التفكك الحراري لحمض الفيروليك (الشكل 26.5)). يمكن أن يتشكل مركب بارا فينيل الغواياكول من حمض الفيروليك أثناء عملية بسترة عصير البرتقال منتجاً طعماً نفهاً عند تراكيز لا تتجاوز 1ملغ/كغ.



الشكل 26.5: التدرك الحراري لحمض الفيروليك. 4-فينيل الغواياكول (I) والفانيلين (II) والغواياكول (III) (بحسب Tressl et al., 1976).

2.3.5 التفاعلات الإنزيمية Enzymatic Reactions

تشكل مركبات الرائحة بتفاعلات عدة كجزء من عمليات الاستقلاب الطبيعية لدى الحيوانات والنباتات والأحياء المجهرية. تعد التفاعلات الأنزيمية المنطلقة لدى تمزق الأنسجة أثناء تشريح وتقطيع الفواكه والخضار على درجة كبيرة من الأهمية. يمكن أن تكتنف الأنزيمات بشكل غير مباشر في تشكل الرائحة من خلال التزويد بمستلزمات المرحلة التمهيديّة

للعلمية، كأن تقوم مثلاً بتحرير الحموض الأمينية من البروتينات المتاحة والسكر من عديد السكاريد أو مركبات أورتو الكينون من الفينولات والتي تتحول لاحقاً بتفاعلات لا إنزيمية. تعزز الأنزيمات بهذه الطريقة رائحة الخبز واللحم والبيرة والشاي والكافور.

الجدول 28.5: منتجات التحلل الحراري لبعض الحموض الفينولية (T: 200م°؛ هواء).

الحمض الفينولي	المنتج	التوزع %
Ferulic acid	4-Vinylguaiacol	79.9
	Vanillin	6.4
	4-Ethylguaiacol	5.5
	Guaiacol	3.1
	3-Methoxy-4-hydroxy-acetophenone (Acetovanillone)	2.6
	Isoeugenol	2.5
Sinapic acid	2,6-Dimethoxy-4-vinylphenol	78.5
	Syringaldehyde	13.4
	2,6-Dimethoxyphenol	4.5
	2,6-Dimethoxy-4-ethylphenol	1.8
	3,5-Dimethoxy-4-hydroxy-acetophenone (Acetosyringone)	1.1

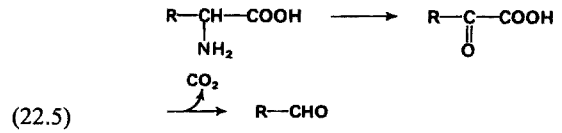
1.2.3.5 المركبات الكربونيلية، الكحولات Carbonyl Compounds, Alcohols

تعد الحموض الدسمة والحموض الأمينية طلائع لعدد كبير من الألهيدات الطيارة في حين يعد تدرك السكريات مصدراً لإيتانال فقط حيث يحتل الايتانال درجة بالغة الأهمية بوصفه علامة تدل مثلاً على كون عصير البرتقال والليمون الهندي طازجاً وذلك بسبب فعالية رائحته عند التراكيز المرتفعة.

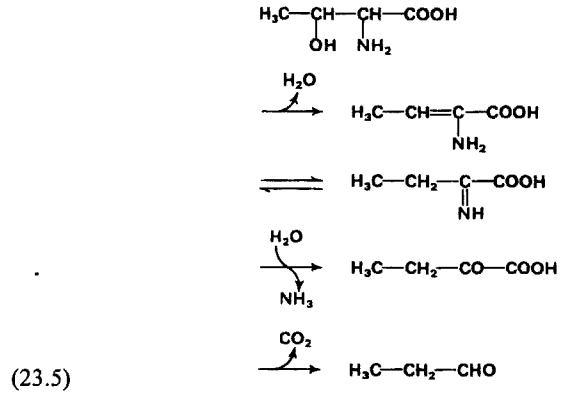
يتعرض حمض اللينولييك وحمض اللينولينيك في الفواكه والخضار إلى تدرك مؤكسد بواسطة أنزيم الليبو كسيجيناز منفرداً أو مشتركاً مع أنزيم الهيدروبيروكسيدلياز كما هو موضح في الأقسام 2.2.7.3 و 3.2.7.3. يعطي التشطر المؤكسد أو كسو الحموض والألهيدات والكحولات الأليلة. ومن بين الألهيدات المتشكلة الهكسينال و(E)-2-الهكسينال و(Z)-3-الهكسينال و/أو (E)-2-النونينال و(Z)-3-النونينال و(E,Z)-6,2-النونادينيال و(Z,Z)-6,3-النونادينيال هي مركبات رائحة مهمة.

تظهر هذه الألهيدات غالباً مباشرة بعد تفتت النسج بوجود الأوكسجين. يُرجع جزء من الألهيدات أنزيمياً إلى الكحولات الموافقة. بالمقارنة يبدي الليبو كسيجيناز والهيدرو بيروكسيدلياز من الفطور نوعية تفاعل مختلفة. يعاني حمض اللينولييك المتوافر بنسب عالية في شحميات الفطور تشطراً مؤكسداً متحولاً إلى R(-)-1-أوكتين-3-ول و10-أو كسو-8-(E) حمض الديكينويك (قارن 3.2.7.3). يتأكسد الكحول الأليلي بشكل قليل بواسطة أكسجين الهواء إلى الكيتون الموافق، وبسبب عتبة الرائحة البالغة مئة مرة أقل (جدول 32.3) يعتبر هذا الكيتون مع الكحول مسؤولاً عن رائحة الفطر الطازج وجبنة الكامبير.

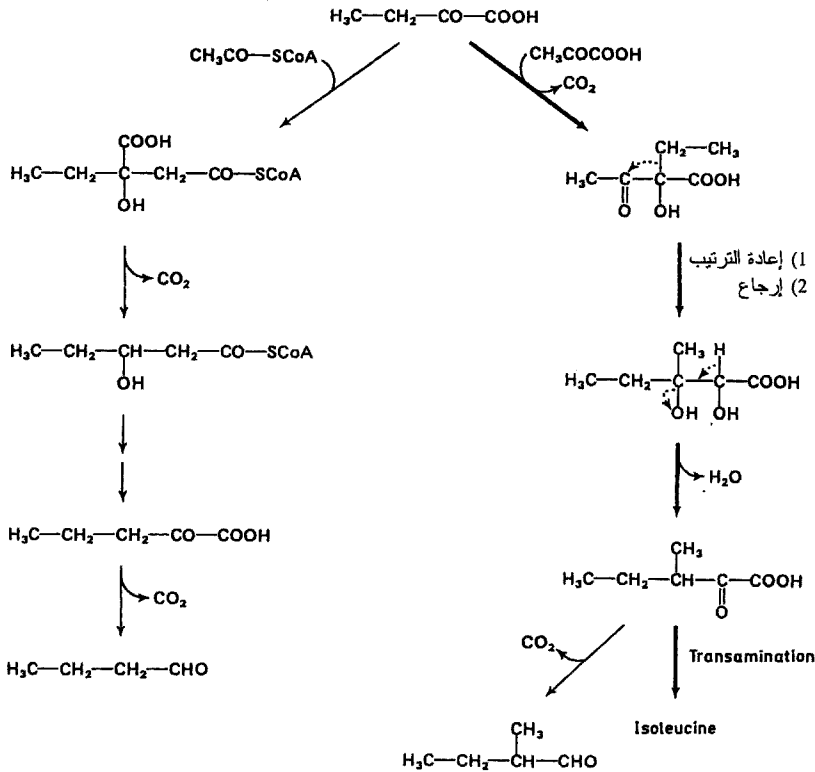
إن هذه الألهيدات المتشكلة بتدرك Strecker (قارن 1.1.3.5، الجدول 16.5) يمكن الحصول عليها كمنتجات استقلابية ثانوية لتفاعل انتقال الأمين الأنزيمي أو نزع الأمين المؤكسد للحموض الأمينية. تتحول الحموض الأمينية أولاً أنزيمياً إلى الحموض α-الكيتون ومن ثم إلى الألهيدات بتفاعل نزع كربوكسيل جانبي:



يقدر التربونين بخلاف الحموض الأمينية الأخرى على استبعاد جزئي ماء متبوعاً بنزع كربوكسيل لاحق معطياً البروبانال:

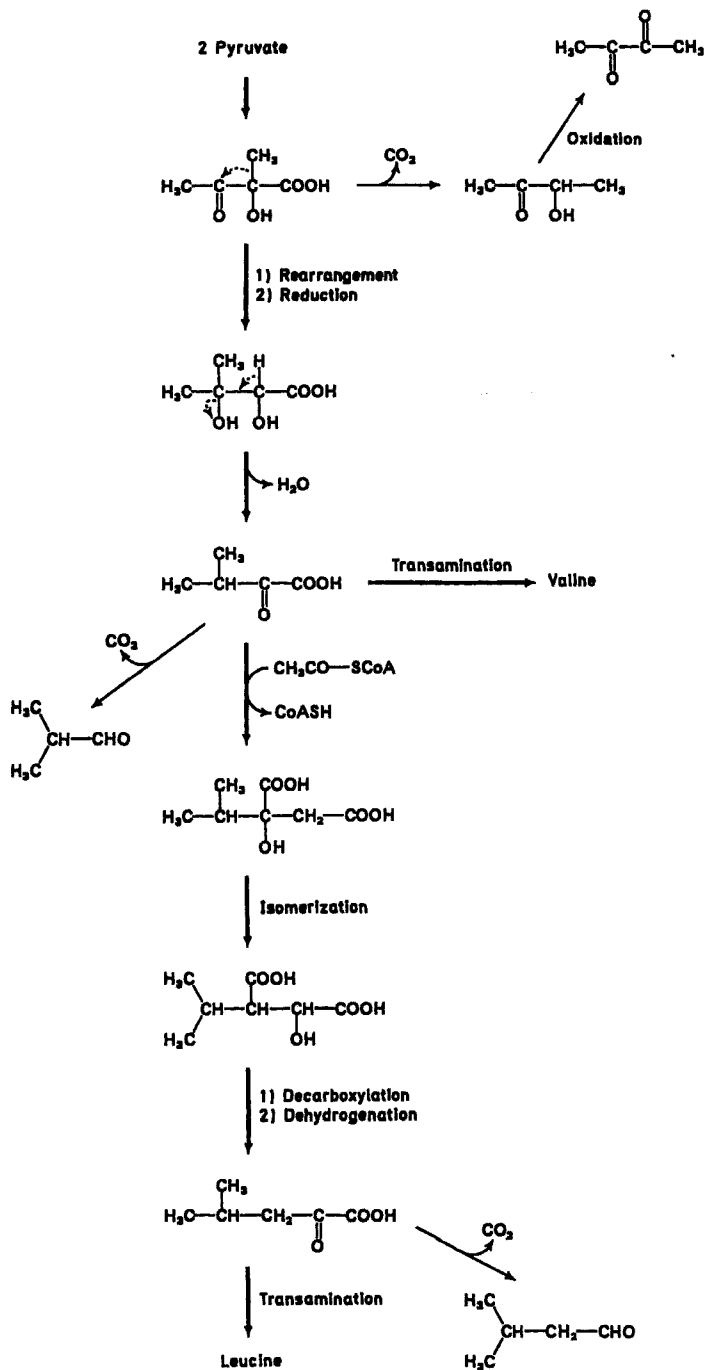


تحتوي النباتات والطعام المختمر على العديد من الألدهيدات المشتقة من الحموض الأمينية.



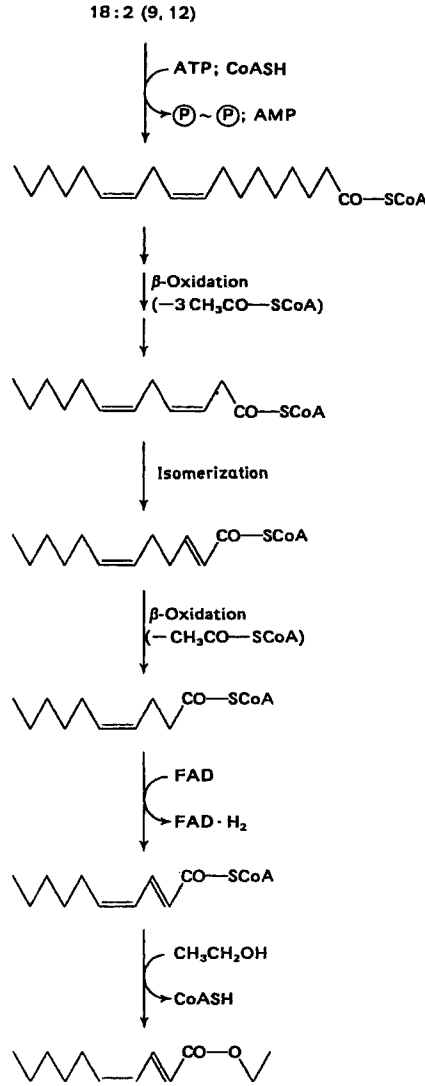
الشكل 27.5: تشكل الألدهيدات أثناء الاصطناع الحيوي للإيزولوسين (بحسب Piendl، 1969) المسار الرئيس غامق المسار الجانبي فاتح لعملية الاستقلاب

وضحت دراسة تضمنت استعمال الخميرة الفطرية السكرية الجعوية *Saccharomyces cerevisiae* منشأ متيل البروبانال و-2متيل البوتانال و-3متيل البوتانال، حيث تشكلت بكميات مهمة من التفكك ولكن غالباً من منتجات ثانوية أثناء الاصطناع الحيوي للفالين واللوسين وايزو اللوسين.



الشكل 28.5: تشكل مركبات الكربونيل أثناء الاصطناع الحيوي للفالين واللوسين (بحسب Piendl, 1969). ← المسار الرئيس ← المسار الجانبي لعملية الاستقلاب

يبين (الشكل 27.5) أن حمض α -كيتو البوتيريك والمشتق من التريونين يمكن أن يتحول إلى الايزولوسين في حين يتشكل البوتانال و2-ميتيل البوتانال بتفاعلات جانبية.



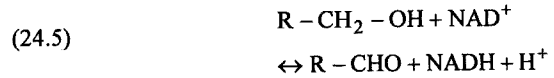
الشكل 29.5: الاصطناع الحيوي للإستر الايتيلي لحمض-(Z,E)-4,2-الديكادينيويك في الإحاص (بحسب *Jenning and Tresse*, 1974).

يعد 2-أسيتو حمض اللبن الناتج من تكاثف جزئيتين من البيروفات (pyruvate) منتجاً متوسطاً في تفاعل الاصطناع الحيوي لكل من الفالين واللوسين (الشكل 28.5)، ومع ذلك يمكن أن يعانسي 2-أسيتو حمض اللبن ويتفاعل جانبي نزع للكربوكسيل مشكلاً الأسيتوين acetoin طليع مركب نثائي الأسيثيل. يتفرع المسار الاستقلابي عند α -كيتو-3-ميتيل حمض البوتيريك مشكلاً ميتيل البروبانال ويتفرع ثانية عند α -كيتو-4-ميتيل حمض الفاليريك مشكلاً 3-ميتيل البوتانال (الشكل 28.5). تم الكشف عن الأنزيم النازع للكربوكسيل decarboxylase من حموض α -كيتو الكربوكسيلية مشكلاً الألدهيدات في البرتقال. يوضح (الجدول 29.5) ركائز نوعية لهذا الأنزيم.

الجدول 29.5: ركائز نوعية للإنزيم النازع للكربوكسيل من حموض 2-أوكسو الكربوكسيلية في عصير البرتقال.

الركيزة	% V _{rel}
Pyruvate	100
2-Oxobutyric acid	34
2-Oxovaleric acid	18
2-Oxo-3-methylbutyric acid	18
2-Oxo-3-methylvaleric acid	18
2-Oxo-4-methylvaleric acid	15

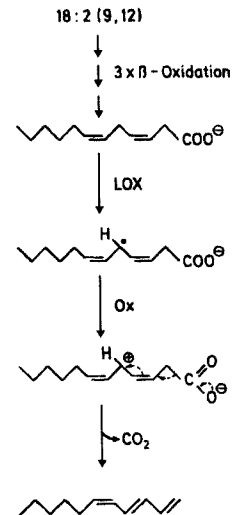
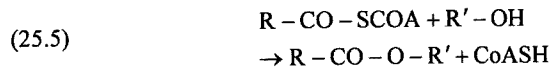
يمكن لإنزيم كحول هيدروجيناز (نازع هيدروجين الكحول) (قارن 1.1.3.2) إرجاع الألدهيدات المشتقة من الحموض الدسمة والحموض الأمينية المستقلة إلى الكحولات الموافقة.



إن تشكل الكحول في النباتات والأحياء المجهرية يجذب بشدة بتوازن التفاعل وبسيطرة NADH على NAD⁺ مع ذلك فإن نوعية الأنزيم تتغير بشكل كبير. تُرجع الكحولات الحاوية أكثر من خمس ذرات كربون في العديد من الحالات ببطء وأما مع الألدهيدات المتشكلة بسرعة من خلال التشطر المؤكسد للحموض الدسمة غير المشبعة ينتج مزيج من الكحولات والألدهيدات تسود فيه الأخيرة.

2.2.3.5 الهيدروكربونات، الاسترات Hydrocarbons, Esters

تحوي الفواكه والخضار (مثل: الاناناس، والتفاح، والإجاص، والدراق، وفاكهة الآلام، والكيوي، والكرفس، والبقدونس) على هيدروكربونات C₁₁ غير المشبعة التي تلعب دوراً هاماً بوصفها مواد رائحة. تحظى المركبات (Z,E)-5,3,1-إنديكاترين و (Z,E)-8,5,3,1-انديكاترين باهتمام كبير، إذ تملك رائحة توابل لاذعة وبلسمية شبيهة الصنوبر عند تراكيز قليلة. تتشكل الهيدروكربونات وفق آلية مفترضة انطلاقاً من الحموض الدسمة غير المشبعة مروراً بمراحل عدة تبدأ بأكسدة من النوع β وتحفيز بوجود الليبوكسيناز وتأكسد الجذر إلى أيون الكربونيوم وأخيراً نزع الكربوكسيل. توضح (المعادلة 26.5) المسار الافتراضي لتشكل (Z,E)-5,3,1-إنديكاترين انطلاقاً من حمض اللينولييك.



(26.5)

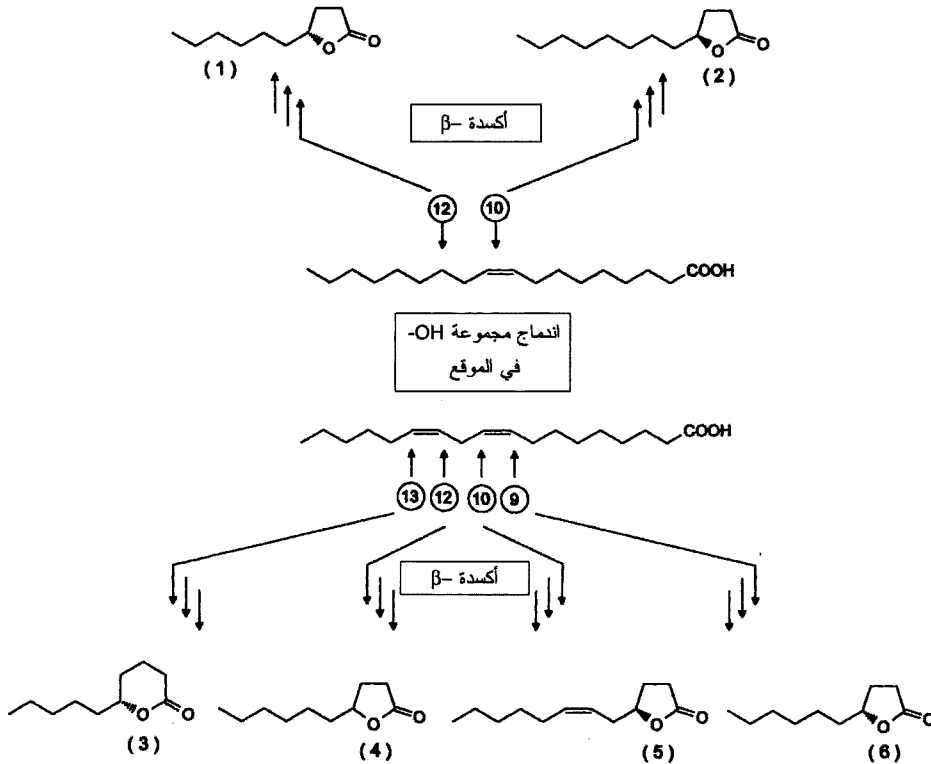
تعد الاسترات مكونات رائحة نوعية للعديد من الفواكه التي تصطنع فقط بواسطة الخلايا السليمة. ينشأ Acyl-CoA من تأكسد β للحموض الدسمة وأيضاً أحياناً من استقلاب الحمض الأمينسي. يوضح (الشكل 30.5) مثلاً كيف يُصنع مركب ايتيل 4,2-(Z,E)-ديكاديونات الهام بوصفه مركب رائحة في الإحاص انطلاقاً من حمض اللينولييك.

يقدم (الجدول 30.5) معلومات حول عتبة الرائحة لبعض الاسترات. وجد أن الاسترات ذات التفرع الميتيلي والناجمة عن استقلاب اللوسين وايزو اللوسين تملك قيمة منخفضة جداً. تتميز الأسترات بقيم عتبات رائحة أعلى من تلك العائدة للإسترات الايتيلية الموافقة.

تتحلمه الاسترات بسرعة بواسطة أنزيم الهدرولاز لدى مجانسة الفواكه بهدف تضييع العصير مؤدياً إلى إضعاف الرائحة.

3.2.3.5 اللاكتونات Lactones

وجد العديد من اللاكتونات في الطعام بعض منها نموذجية تنتمي إلى مركبات الرائحة الخاصة بالزبدة وزيت جوز الهند وأنواع مختلفة من الفواكه وموضحة في (الجدول 31.5).



الشكل 30.5: الاصطناع الحيوي لمركبات γ - و δ - اللاكتونات من حمض الأولييك وحمض اللينولييك (بحسب Tressel, 1996).
 (1) γ -ديكالاكتون، (2) δ -دوديكاللاكتون، (3) δ -R-ديكاللاكتون، (4) γ -ديكاللاكتون، (5) γ -6-(Z)-R-دوديكين اللاكتون، (6) γ -R-نوناللاكتون.

الجدول 30.5: عتبات الرائحة للإسترات.

المركب	عتبة الرائحة (ميكروغرام/كغ، ماء)
Methylpropionic acid methyl ester	7
2-Methylbutyric acid methyl ester	0.25
Methylpropionic acid ethyl ester	0.1
(S)-2-Methylbutyric acid ethyl ester	0.06
Butyric acid ethyl ester	0.1
Isobutyric acid ethyl ester	0.02
3-Methylbutyric acid ethyl ester	0.03
Caproic acid ethyl ester	5
Cyclohexanoic acid ethyl ester	0.001
(R)-3-Hydroxyhexanoic acid ethyl ester	270
Caprylic acid ethyl ester	0.1
(E,Z)-2,4-Decadienoic acid ethyl ester	100
trans-Cinnamic acid ethyl ester	0.06
Benzoic acid ethyl ester	60
Salicylic acid methyl ester	40
Butyl acetate	58
2-Methylbutyl acetate	5
3-Methylbutyl acetate	3
Pentyl acetate	38
Hexyl acetate	101
(Z)-3-Hexenyl acetate	7.8
Octyl acetate	12
2-Phenylethyl acetate	20

الجدول 31.5: اللاكتونات في الغذاء.

الاسم	البنية	نوعية الرائحة	الحدوث
4-Nonanolide (γ -nonalactone)		يُشبهه بزيت جوز الهند، دسمة	الطعام الحاوي على الدسم، الخبز المحمص، الدراق
4-Decanolide (γ -decalactone)		فاكهية، دراق	الطعام الحاوي على الدسم قارن الجدول 13.5
5-Decanolide (δ -decalactone)		زيتي، دراق	الطعام الحاوي على الدسم قارن الجدول 13.5
(Z)-6-Dodecen- γ -lactone		حلو	دسم الحليب، الدراق
3-Methyl-4-octanolide (whisky-or quercus lactone)		شبيهة جوز الهند	المشروبات الكحولية

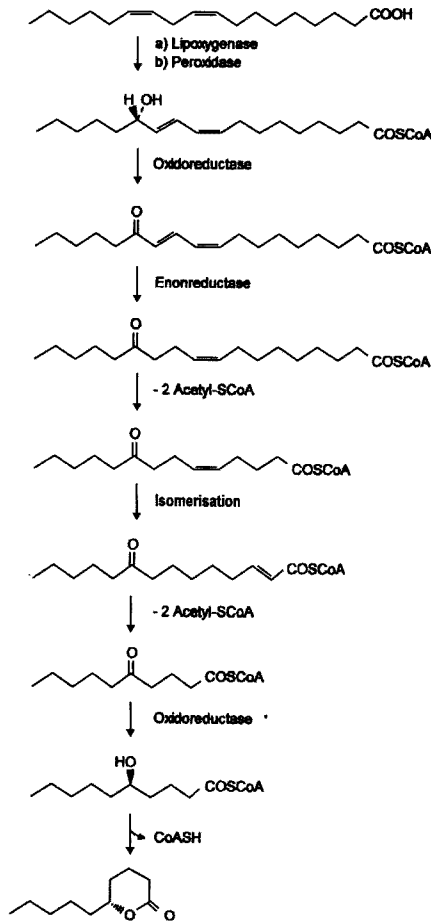
تعد رائحة اللاكتونات إلى حد ما محببة ومستساغة لذلك تلقى اهتماماً تجارياً نظراً لاستعمالها في تنكيه الطعام. تتناقص عتبات الرائحة ضمن السلاسل المتماثلة لمركبات γ - و δ - اللاكتون بازدياد الوزن الجزيئي (الجدول 32.5).
دُرِس الاصطناع الحيوي اللاكتونات باستعمال خميرة *Sporobolomyces odorus* وبنيت النتائج نجاحتها للأطعمة النباتية والحيوانية. تشير عملية الوسم بالديتيريوم أن حموض الأوليك واللينولييك الطبيعية تتأكسد بنوعية فراغية وموضعية إلى هيدركسي الحموض (الشكل 30.5) حيث تقصر بفعل أكسدة β مع تحلق لاحق إلى اللاكتونات. يوضح (الشكل 31.5)

الخطوات المتلاحقة للإصطناع الحيوي لمركب δ -ديكالاكتون بوصفه مركب رائحة مفتاحي في الزبدة (قارن 4.3.10).

الجدول 32.5: عتبات الرائحة للاكتونات.

المركب	عتبة الرائحة (ميكروغرام/كغ، ماء)
γ -Lactones	
γ -Hexalactone	1600
γ -Heptalactone	400
γ -Octalactone	7
γ -Nonalactone	30-65
γ -Decalactone	11
γ -Dodecalactone	7
δ -Lactones	
δ -Octalactone	400
δ -Decalactone	100
6-Pentyl- α -pyrone	150

يُستقلب حمض اللينولييك لدى الأبقار ويتشكل δ -6-دوديكين- γ -الاكتون بوصفه منتجاً ثانوياً (الشكل 30.5) والذي يعزز برائحته المميزة نكهة الزبدة في حين يكون غير مرغوب في اللحم.



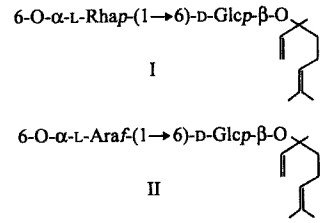
الشكل 31.5: تشكل δ -ديكالاكتون في حمض اللينولييك. (بحسب Tressel et al., 1996).

يتشكل لاكتون السنديان المميز لمشروب الويسكي لدى حفظ المشروبات الكحولية في براميل مصنوعة من خشب السنديان يستخلص مركب 3-ميتيل-4-(3,4-ثنائي هيدروكسي-5-ميتوكسي بنزو) - حمض الأوكتانويك من الخشب. وبعد استبعاد ثمانية حمض البنزويك يتحلل مشكلاً اللاكتون. يملك الماكبان المقرونان لمركب لاكتون السنديان (4R, 3R) و (4S, 3S) عتبات رائحة أقل بعشرة مرات من تلك العائدة للمصاوغين الفراقين المقروين (4R, 3S) و (4S, 3R).

4.2.3.5 التربينات Terpenes

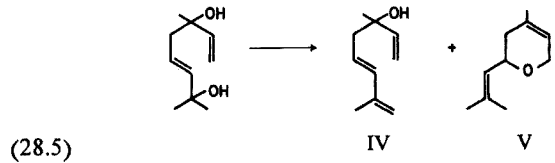
يوضح (الجدول 33.5) التربينات الأحادية والتربينات أحادي ونصف المتوافرة في الفواكه (قارن 6.2.1.18) والخضار (قارن 6.2.1.17) والتوابل (قارن 1.1.1.22) والنبذ (قارن 9.6.2.20). تغطي هذه المركبات طيفاً واسعاً من مركبات الرائحة وغالباً ما يكون موقعها مرغوباً، (أمثلة في الجدول 34.5). تتغير عتبات الرائحة للتربينات بشكل كبير (الجدول 34.5). توجد بعض التربينات في النباتات المتكئة بمثل هذه الكميات الكبيرة على الرغم من امتلاكها عتبات رائحة مرتفعة نسبياً يجعلها قادرة على العمل بوصفها مركبات مؤثرة في الخواص ومميزة، مثل (+)- α -الفيلاندرين في الشبث Dill.

توجد التربينات الأحادية ذات زمر هيدروكسي مثل اللينالول والجيرانبول والنيروول في عصير الفواكه جزئياً كجزء من الغليكوزيدات. وجد اللينالول- β -الروتينوزيد (I) واللينالول-6-O- α -L-أرابينوفورانوزيل-D- β -الغلوكوبيرانوزيد (II) في نبيذ العنب خاصة والنبيذ عامة (قارن 9.6.2.20).

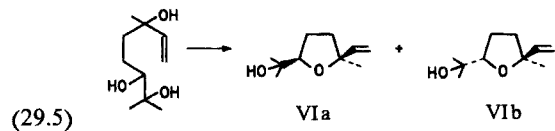


(27.5)

تتحلله غليكوزيدات التربين في إنتاج المربيات (قارن 11.6.2.1.18) إما أنزيمياً (β -الغلوكوزيداز) أو بسبب قيم pH المنخفضة للعصائر. تسرع المعالجة الحرارية هذه العملية بشكل كبير. تعانسي التربينات الحاوية زمريتين أو ثلاث زمر هيدروكسيل تحترت تفاعلات أخرى مشكلة الهوترينول (IV) والنيروولوكسيد (V) من 7,3-ثنائي ميتيل الأوكتا-1,3-ديين-7,3-ديول (المعادلة 28.5) من عصير العنب أو مركبات مقرون ومفروق - أكسيد الفوران لينالول (VIa و VIb) من 7,3-ثنائي ميتيل الأوكتا-1,3-ديين-7,6,3-تريول من عصير العنب ونسغ الدراق. (المعادلة 29.5).



(28.5)

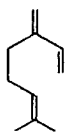


(29.5)

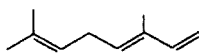
الجدول 33.5: التربينات في الغذاء

Monoterpenes

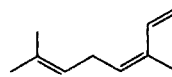
Acyclic (including cyclic derivatives)



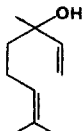
Myrcene (I)



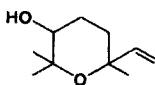
trans-Ocimene (II)



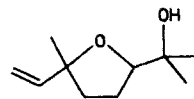
cis-Ocimene (III)



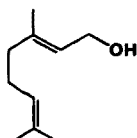
Linalool (IV)



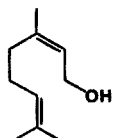
2,6,6-Trimethyl-2-vinyl-5-hydroxytetrahydropyran^a (IVa)



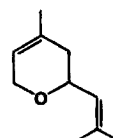
2-Methyl-2-vinyl-5-hydroxyisopropyltetrahydrofuran^a (IVb)



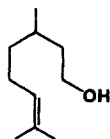
Geraniol^b (V)



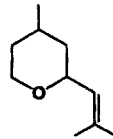
Nerol^b (VI)



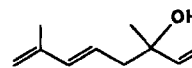
Neroloxide (VIa)



Citronellol^b (VII)

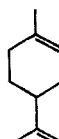


Rose oxide (VIIa)

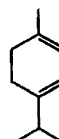


Hotrienol^c (VIII)

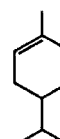
Monocyclic



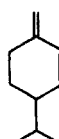
Limonene (IX)



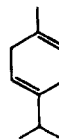
α -Terpinene (X)



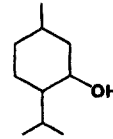
α -Phellandrene (XI)



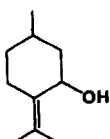
β -Phellandrene (XII)



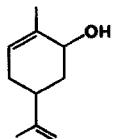
γ -Terpinene (XIII)



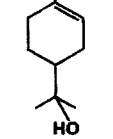
Menthol (XIV)



Pulegol (XV)

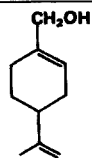


Carveol (XVI)

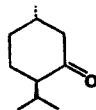


α -Terpineol (XVII)

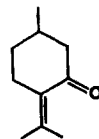
تمة الجدول 33.5



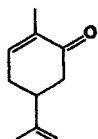
Perilla alcohol (XVIII)



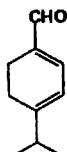
Menthone (XIX)



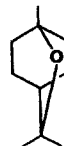
Pulegone (XX)



Carvone (XXI)



1,3-p-Menthadien-7-al (XXII)

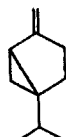


1,8-Cineole (XXIII)

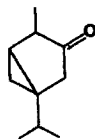


1,4-Cineole (XXIV)

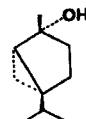
Bicyclic



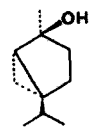
Sabinene (XXV)



Thujone (XXVI)



(+)-cis-Sabinene hydrate (XXVII)



(+)-trans-Sabinene hydrate (XXVIII)



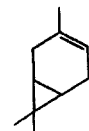
α -Pinene (XXIX)



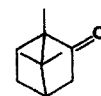
β -Pinene (XXX)



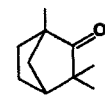
Camphene (XXXI)



Δ^3 -Carene (XXXII)

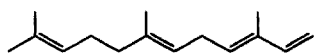
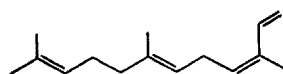
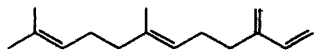
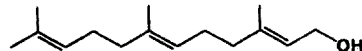
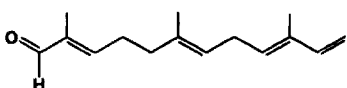
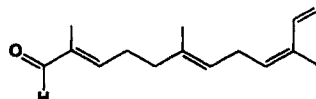
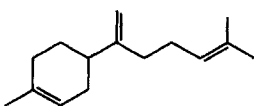
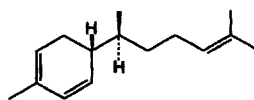
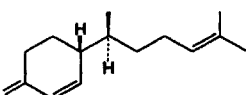
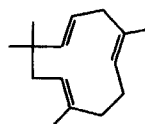
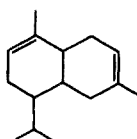
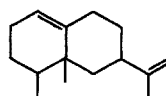
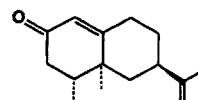
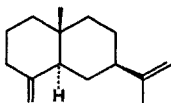
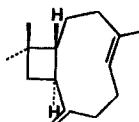
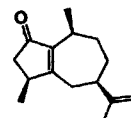


Camphor (XXXIII)



Fenchone (XXXIV)

تمة الجدول 33.5

Sesquiterpenes**Acyclic****trans-α-Farnesene (XXXV)****cis-α-Farnesene (XXXVI)****β-Farnesene (XXXVII)****Farnesol (XXXVIII)****(all-trans)-α-Sinensal (XXXIX)****(trans,trans,cis)-α-Sinensal (XL)****Monocyclic****β-Bisabolene (XLI)****(-)-Zingiberene (XLII)****(-)-Sesquiphellandrene (XLIII)****Humulene (XLIV)****Bicyclic****β-Cadinene (XLV)****Valencene (XLVI)****(+)-Nootkatone (XLVII)****β-Selinene (XLVIII)****β-Caryophyllene (XLIX)****L (-) - Rotundone (L)**

^a المركبات IVa و IVb أُشير إليه أيضاً بمثابة pyranlinalool oxide و furanlinalool oxide على الترتيب.
^b الألدهيدات المرافقة (Va) و geranial و neral و citronella (VIIa) توجد في الطعام. السيترال Citral هو مزيج من geranial و neral.

^c (-)-7,3-ثنائي متيل-1,5,7-الأوكتراتين-3-ول (hotrienol) الموجود في العنب والنبيد والشاي.

تحتوي معظم التربينات على مركز عدم التناظر المرآتي واحد أو أكثر. توجد بعض التربينات بالشكل غير الفعال ضوئياً والشكل L والشكل d في نباتات مختلفة. يختلف المصاوغ المرآسي والمصاوغ الفراقي بخصائص رائحتها، على سبيل المثال يملك المنتول (في الجدول 33.5) بالشكل 1 (1R, 3R, 4S) المتوافر في زيت النعنع رائحة حلوة صافية مبردة ومنعشة، وعلى

العكس من ذلك يملك الشكل d (4R, 3S, 1S) رائحة ذات مسحة غير محببة واضحة مثل المسحة الفينولية والمترجة بمادة طبية كافورية وعفنة - يتميز الكارفون (XXI في الجدول 33.5) برائحة تشبه النعنع عندما يكون بالشكل R(-) في حين تتحول إلى رائحة تشبه الكراوية عندما يكون بالشكل S(+). توجد أمثلة أخرى توضح تأثير الكيمياء الفراغية في عتبات الرائحة العائدة للترينينات a7,5,4,a3-رباعي هيدرو-6,3-ثنائي ميتيل-2 (H3)-بنزوالفورانون (قارن 5.2.5) و1-بارا-المتين-8-تيول (قارن 5.2.3.5).

الجدول 34.5: الخواص الحسية لبعض الترينينات.

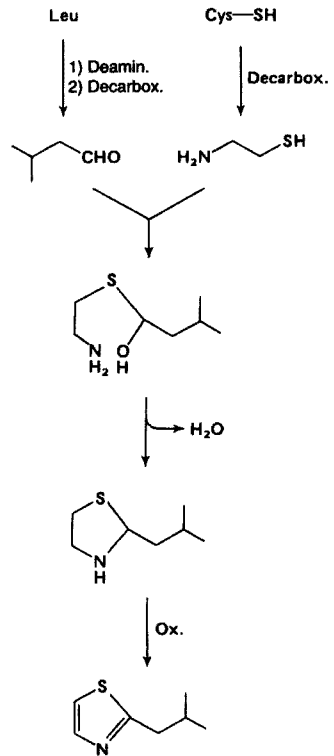
المركب ^ه	نوعية الرائحة	عتبة الرائحة (ميكروغرام/كغ، ماء)
Myrcene (I)	عشبية معدنية	14
Linalool (IV)	زهري	6
cis-Furanlinalool oxide (IVb)	حلوة، خشبية	6000
Geraniol (V)	شبيهة الورد	7.5
Geranial (Va)	شبيهة الليمون	32
Nerol (VI)	شبيهة الليمون	300
Citronellol (VII)	شبيهة الورد	10
cis-Rose oxide (VIIa)	شبيهة رائحة أبرة الراعي	0.1
R(+)-Limonene (IX)	شبيهة الليمون	200
R(-)- α -Phellandrene (XI)	شبيهة الترينين-طبية	500
S(-)- α -Phellandrene (XI)	شبيهة الشبث-عشبية	200
α -Terpineol (XVII)	شبيهة الليمون	330
(R)-Carvone (XXI)	شبيهة الدراق	50
1,8-Cineol (XXIII)	شبيه الكافور	12
(all-E)- α -Sinensal (XXXIX)	شبيهة البرتقال	0.05
(-)- β -Caryophyllene (XLIX)	تابلي لاذع، جاف فلفلي	64
(-)-Rotundone (L)		0.008

^ه ترقيم المركبات كما هو وارد في الجدول 33.5.

تتأكسد بعض الترينينات بسهولة أثناء تخزين الطعام مؤدية إلى حدوث خلل وتدهور في النكهة كما هو وارد في الجدول 5.5 والقسم 1.1.1.22.

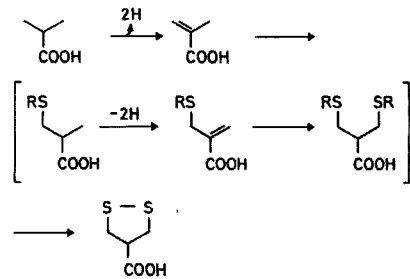
5.2.3.5 مركبات الكبريت الطيارة Volatile Sulfur Compounds

تعزا رائحة العديد من الخضار إلى مركبات الكبريت الطيارة المتشكلة بوساطة تفاعلات أنزيمية مختلفة. تعد الخضار المنتمية إلى الفصيلة الزنبقية والصليبية Brassicaceae و Liliaceae أمثلة هامة حيث تتشكل رائحتها من تفكك الغلوكوزينولات أو مركبات S-ألكيل-سيستين-سلفوكسيد (قارن 7.6.2.1.17). يُسهم ايزوبوتيل التيازول (المركب V، الجدول 22.5) في رائحة البندورة (قارن 13.6.2.1.17) والذي يرجح تشكله بوصفه منتجاً للاستقلاب الثانوي للوسين والسيستين (التفاعل المقترح 30.5).



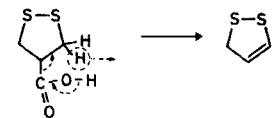
(30.5)

يعد حمض ايزو البوتيريك الطليح لحمض الأسباراجوس (حمض 1,2-ثنائي الثيولان-4-كربوكسيل) الموجود في الهليون. ينزع من حمض ايزو البوتيريك هيدروجين ليعطي حمض ميثيل الأكرليك والذي يُضاف لاحقاً إلى نوكليوفايل حاوي الكبريت (المعادلة 31.5).



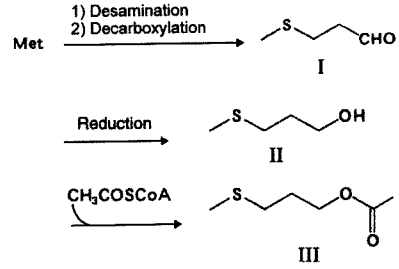
(31.5)

يخضع حمض الاسباراجوس أثناء الطهي إلى نزع كربوكسيل مؤكسد متحولاً إلى 1,2-ثنائي ميثول حلقي البنتين (المعادلة 32.5) والذي يسهم في رائحة الهليون.



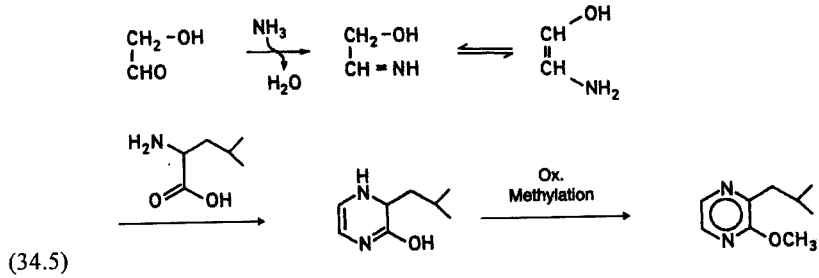
(32.5)

تنشأ مركبات الكبريت الطيارة المتشكلة في النبيذ والبيرة من الميثيونين ومن منتجات جانبية من عملية استقلاب الأحياء المجهرية، وتكون المركبات المتشكلة متمثلة بالميتيونال (I) والميتيونول (II) والأستر البروبيلي لحمض 3- (ميثيل تيو) - الأسيتيك (III، المعادلة 33.5).

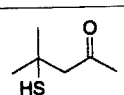
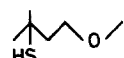
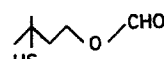
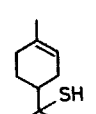


(33.5)

تعد الثيولات الثالثة (الجدول 35.5) من بعض أكثر مواد الرائحة شدة، إذ تملك رائحة فاكهية عند تراكيز منخفضة جداً كذلك المتوفرة في الأطعمة. يؤدي ارتفاع تراكيزها إلى رائحة تشبه بول القبط وتدعى بمواد الرائحة ذات الصلة بالقطط. كُشف عن الثيولات الثالثة في بعض الفواكه وزيت الزيتون والنبيد (*scheurebe*) والقهوة المحمص (الجدول 35.5) وهي تسهم بشكل هام في الرائحة وربما تتشكل من إضافة سلفيد الهيدروجين إلى المستقلبات الناتجة عن استقلاب الأيزوبرين. يعد مركب 3-مركبتو-3-مethyl بوتيل فورمات غير مرغوب به في البيرة لأنه يسبب خللاً في النكهة حتى عند تراكيز أقل من 5 نانوغرام/ليتر. إن 1-بارا-متين-8-تيول والذي يسهم في رائحة الليمون الهندي هو مركب عديم التناظر المرآتي. يبدي المتخايل (R) عتبة رائحة منخفضة جداً والموضحة في الجدول 35.5 في حين يملك المتخايل (S) رائحة ضعيفة وغير نوعية.



الجدول 35.5: الثيولات الثالثة في الغذاء.

الاسم	البنية	عتبة الرائحة (ماء، µg/kg)	الحدوث
4-Mercapto-4-methyl-2-pentanone		0.0001	الريحان، النبيد، الليمون الهندي
4-Methoxy-2-methyl-2-butanethiol		0.00002	زيت الزيتون (قارن 1.1.2.3.41) الكشمش الأسود
3-Mercapto-3-methylbutylformate		0.003	القهوة المحمص
1-p-Menthen-8-thiol		0.00002	الليمون الهندي

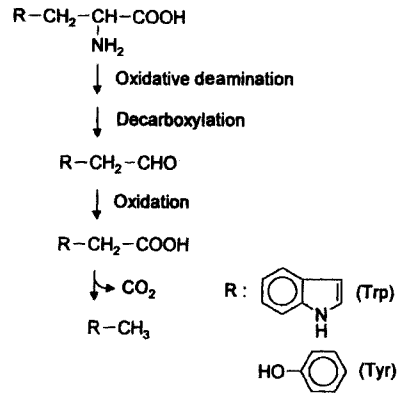
6.2.3.5 البيرازين Pyrazines

تحتوي الفليفلة الشائعة (*Capsicum annum*) (الفليفلة الدَّعَلِيَّة) وذات الطعم الحار (*Capsicum frutescens*) تراكيز مرتفعة جداً من مركب 2-إيزوبوتيل-3-ميتوكسي البيرازين في (X الجدول 24.5 للبنية)، إذا يفترض أن اصطناعه حيويًا من اللوسين ويجري وفق المسار الموضح في المعادلة 34.5.

يعد المركب 2-ثانوي بوتيل-3-ميتوكسي البيرازين واحداً في مركبات الرائحة المميزة للحزر. تنتج مركبات البيرازين أيضاً بواسطة الأحياء المجهرية، فمثلاً عُينت هوية 2-ايذوبروبيل-3-ميتوكسي البيرازين بوصفه منتجاً ثانوياً مستقبلياً لـ *Pseudomonas taetrolens* و *Pseudomonas perolans*. وهو يعد بدوره مسؤولاً عن الرائحة الترابية العفنة للبيض ومنتجات الألبان والسّمك.

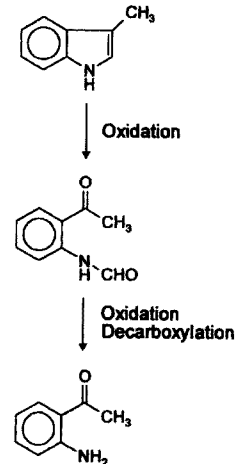
7.2.3.5 السكاتول وبارا الكريزول Skatole, p-Cresol

تتدرجُ الحموضُ الأمينية الترتوفان والتيروزين بواسطة الأحياء المجهرية إلى السكاتول وبارا الكريزول على الترتيب (قارن المعادلة 35.5).



(35.5)

عُينت عتبة رائحة للسكاتول في زيت بذور الشمس (15.6 ميكروغرام/كغ) وفي النشاء (0.23 ميكروغرام/كغ). يلعب هذا المركب دوراً في رائحة ونكهة جبنة إيمانتال (قارن 5.3.10) ويسبب عيباً في رائحة الفلفل الأبيض (قارن 1.2.1.1.22)، ويرجح تشكله أيضاً لا أنزيمياً من الترتوفان بتدرج *Strecker* متبوعاً بالتأكسد إلى اندوليل حمض الخل ومن ثم نزع للكربوكسيل. يعطي التشرط المؤكسد للسكاتول مركب أورتو أمينو الأستيفينون (المعادلة 36.5)، الذي يتميز برائحة حيوانية ويعد مركباً أساسياً لنكهة كعكة tortillas التورتية وقشرة خبز التاكو taco (ضرب من السندويش) المصنعة من طحين الذرة المعالج بالكلس - بدون حامض (ذرة الماسا *Masa corn*). وعلى العكس من ذلك يؤدي وجوده في منتجات الحليب الجافة إلى عيب في النكهة (قارن 2.3.10). تبلغ قيمة عتبة الرائحة لمركب أوتو أمينو الأستيفينون 0.2 ميكروغرام/كغ (ماء) وهي قيمة منخفضة جداً في حين يملك بارا أمينو الأستيفينون قيمة مرتفعة جداً لعتبة الرائحة وتبلغ 100 ميلليغرام/كغ (ماء).

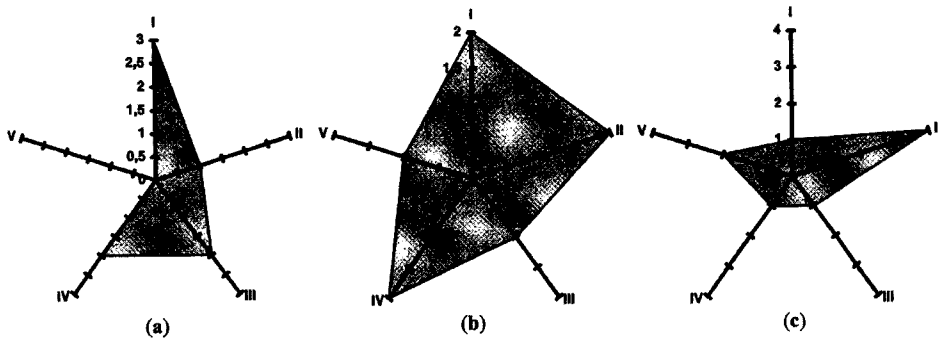


(36.5)

كُشِفَ بارا الكريزول (عتبة الرائحة في النشا 130 ميكروغرام/كغ) كمادة مرافقة للسكاتول في عينات من الفلفل الأبيض تعاني عيباً في الرائحة، كما يتشكل أيضاً في زيت الليمون والعصير من تدرج السيترال (قارن 4.5.5).

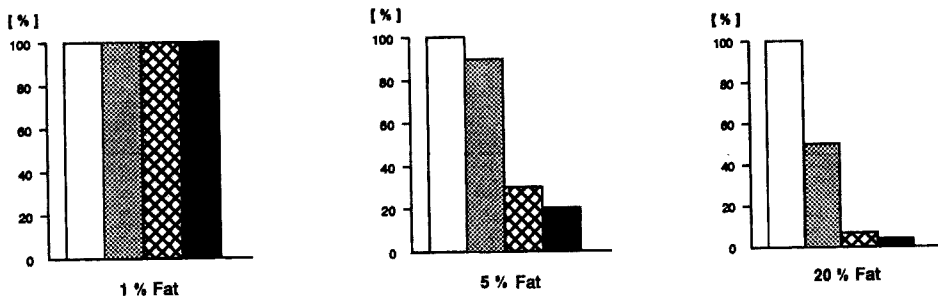
4.5 التآثرات مع مكونات الطعام الأخرى Interactions with Other Food Constituents

تؤدي تآثرات مركبات النكهة مع الشحميات والبروتينات والسكريات إلى الاحتفاظ بالمركبات الطيارة في الطعام، وبالتالي على مستويات هذه المركبات في الطور الغازي، ونتيجة لذلك تؤثر في شدة ونوعية رائحة الطعام. لما كان من الصعب تتبع مثل هذه التآثرات بوضوح في منظومة طعام حقيقية، لذلك نقلت وأسقطت الدراسة على منظومات نموذجية تمثل وبموتوقية المنظومات الحقيقية. حُضِرَ لهذا الغرض منظومات نموذجية من مستحلبات بمحتوى مختلف من الدسم 1% و5% و20% ونكهت بخليط من مركبات الرائحة للمايونيز مؤلف من ثنائي الأستيل و (Z)-3-الهكسينول و (E,Z)-6,2-النوناديينول و ايزوتبوسانات الاليل وتبوسانات الأليل. تميزت العينة الحاوية على 20% دسماً بالرائحة النموذجية والمتوازنة للمايونيز (الشكل 32.5a). تتغير الرائحة بشكل كبير لدى انخفاض محتوى الدسم في العينات حيث سجلت رائحة قشدية لاذعة غير نموذجية في المستحلب الحاوي على 5% دسماً طالما يوجد تناقص في شدات سمات الزبدة والدسم في سيماء الرائحة (الشكل 32.5b) في حين سيطرت في المستحلب الحاوي 1% دسم سمة رائحة لاذعة شبيهة بالخردل (الشكل 32.5c).



الشكل 32.5: تأثير المحتوى من الدسم في سيماء رائحة المستحلبات: (a) 20% دسم (b) 5% دسم (c) 1% دسم. شدات نوعيات الرائحة زبدي (I) ولاذع، حريف (II) ودسم (III) وحلو (IV) ويانع (V) والقيمة وفق سلم من 1 (ضعيف) حتى 4 (قوي). (بحسب Fisher و Widder، 1966)

بينت التحاليل بتقانة الفراغ الرأسي أن هذا التغيير الكبير في رائحة المستحلبات يعزى إلى تزايد تراكيز مركبات الرائحة الذوابة في الدسم (Z)-3-الهكسينول و ايزوتبوسانات الأليل و تبوسانات الأليل في الطور الغازي مع تناقص محتوى الدسم (الشكل 33.5) وبالتالي يبقى فقط مركب ثنائي الأستيل الذوابة في الماء دون أي تغيير (الشكل 33.5).



الشكل 33.5: تأثير محتوى مستحلب من الدسم في تركيز مركبات الرائحة في الطور الغازي (بحسب Widder and Fischer، 1996). □ ثنائي الأستيل، ■ (Z)-3-الهكسينول، ▨ ايزوتبوسانات الأليل، □ تبوسانات الأليل.

يقع تركيز مركب الرائحة عالي الفعالية (Z,E)-6,2-النوناديينول (قارن 6.3.10) في الفراغ الرأسي تحت حدود الكشف، لذلك يُكشف عنه بتقانة الاستشراب الغازي المزودة بتقانة الفراغ الرأسي والمربطة بمقياس الشم (قارن 2.2.2.5). تبين النتائج في (الجدول 36.5) أن هذا الكحول وكذلك (Z)-3-الهكسينول لا تسهم في رائحة المستحلب الحاوي 20% دسماً، أما في المستحلب الحاوي 1% دسماً فتسيطر فيه مركبات (Z,E)-6,2-النوناديينول وايزوتويسينات الأليل وتويسينات الأليل وتنتج الرائحة الياضعة شبيهة الخردل (الجدول 36.5).

تحتل المعرفة ذات الصلة بربط النكهة إلى وسط طعام صلب من وجهة نظر تنكيه الطعام بأن سلوك النكهة وتصنيع الطعام وتخزينه له درجة بالغة الأهمية

الجدول 36.5: نموذج المايونيز الاستشراب الغازي، مقياس الشم لعينات تقانة الفراغ الرأسي.

شدة الرائحة ^b			نوعية الرائحة	مركب الرائحة ^a
20% دسم	5% دسم	1% دسم		
<4	4	3	زبدي	ثنائي الأستيل
0	1	2	يانع	(Z)-3-الهكسينول
0	>1	4	يانع، دسم	(Z,E)-6,2-النوناديينول
>1	3	4	لاذع وشبيهة الخردل	ايزوتويسينات الأليل
>1	3	4	لاذع، شبيهة الخردل	تويسينات الأليل

^a خليط مركبات الرائحة المضافة إليها مستحلب الزيت.

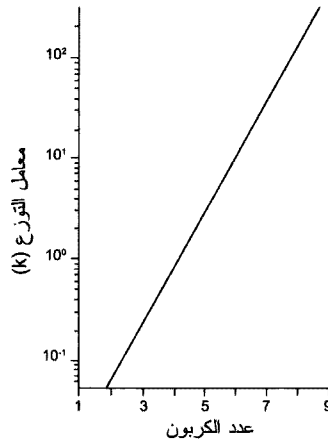
^b الشدة المعينة لدى استنشاق تيار الغاز الحامل وفق السلم 1 (الضعيف) -4 (قوي).

1.4.5 الشحميات Lipids

يتعلق معامل التوزع K لمركبات الرائحة في مستحلب زيت/ماء (قارن 1.15.8) بفعاليتها:

$$K = \frac{C_o}{C_w} \quad (37.5)$$

حيث C_o تركيز مركب الرائحة في الطور الزيتي، C_w تركيز مركب الرائحة في الطور المائي. في السلاسل المتماثلة مثل كحولات n-الالكانات تزداد قيمة K بازدياد السلسلة (الشكل 34.5).

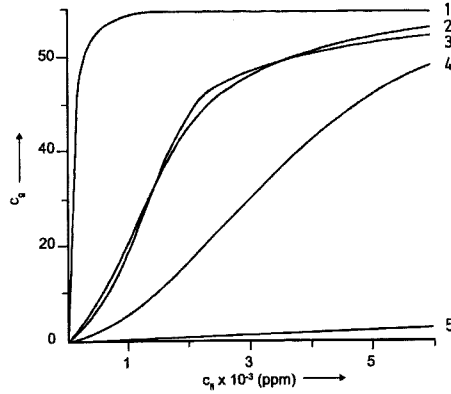


الشكل 34.5: توزع الكحولات النظامية في منظومة زيت/ماء (بحسب McNulty and Karel، 1973).

يتناسب ارتفاع ذوبانية المادة الدسمة أو الطور الزيتي مع ازدياد الخواص الكارهة للماء التي يسببها ازدياد طول

السلسلة. يسلك ضغط البخار سلوكاً معاكساً تماماً حيث يتناقص بازدياد الخواص الكارهة للماء الخاصة بمركبات الرائحة. يتناقص ضغط البخار أيضاً بازدياد حجم الطور الزيتي وتزداد في الوقت نفسه عتبة الرائحة وهذا موضح بشكل جيد في (الشكل 35.5). تكون ذوبانية 2-المهبتانول في الحليب كامل الدسم أعلى من حالة الحليب المقشود إذ يسلك الأخير والحالة هذه سلوك طور مائي، في حين يكون تركيز 2-المهبتانول في الطور الغازي هو الأقل وذلك لدى استبدال الطور المائي بطور زيتي (الشكل 35.5).

أثبتت تجارب باستعمال الكحولات النظامية أن سرعة هجرة الجزيئات من الزيت إلى الطور المائي يزداد بازدياد طول سلسلة المركبات الطيارة. يؤخر ازدياد لزوجة الزيت مثل هذا النوع من الهجرة.



الشكل 35.5: تأثير الوسط في تركيز 2-المهبتانول في الطور الغازي (بحسب Nawar, 1966). 2-المهبتانول فقط (1)، في الماء (2)، في الحليب المقشود (3)، في الحليب، كامل (4)، في الزيت (5). c_H : التركيز في السائل. c_g : التركيز في الطور الغازي (تزداد إشارة الكشف في تقانة التحليل بالفراغ الرأسي).

2.4.5 البروتينات، عديد السكاريد Proteins, Polysaccharides

يوضح (الشكل 36.5) الخصائص الاشتراكية (العَبّ) التي تتميز بها بروتينات مختلفة لبعض المركبات الطيارة. يرتبط الايتانول إلى حد كبير بهذه البروتينات ربما بمساعدة الروابط الهيدروجينية. يحدث ارتباط مركبات الرائحة اللاقطبية على الأرجح إلى المناطق الكارهة للماء من سطح البروتين. يتركز مقترح تقويم بيانات اشتراك مركبات رائحة طيارة على بوليميرات حيوية (بروتينات، عديد سكاريد) على قانون فعل الكتلة. عندما يحوي البوليمير الحيوي B، زمرة تجذب وترتبط جزيء مركب الرائحة A، عندها تصبح المعادلة التالية مصدوقة:

$$K = \frac{(BA)}{c_f(B)} \quad (38.5)$$

حيث K = ثابت الارتباط الفردي. c_f = تركيز جزيئات مركب الرائحة الحر.

$$[BA] = K \cdot c_f \cdot (B) \quad (39.5)$$

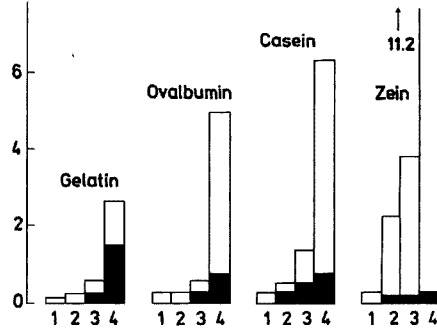
يجب من أجل حساب العدد الوسطي لجزيئات مركب الرائحة المرتبطة إلى البوليمير الحيوي إدخال تعريف سعة الارتباط r :

$$r = \frac{(BA)}{(B) + (BA)} \quad (40.5)$$

ولدى تعويض تركيز المعقد (BA) من المعادلة (39.5) في المعادلة 40.5 تصبح:

(41.5)

$$r = \frac{K \cdot c_f(B)}{(B) + K(B)c_f} = \frac{Kc_f}{1 + Kc_f}$$



الشكل 36.5: امتزاز (عب) مركبات متطايرة على بروتينات عند الدرجة 23°م (بحسب Mair, 1974).

الهكسان (1)، إيتيل أسيتات (2)، أسيتون (3)، إيتانول (4). □ + ■: اشتراك أعظمي، ■: بعد الانتزاز (الانفاظ).

عندما يرتبط بوليمير حيوي ليس فقط بأنواع جزيئية واحدة (كما هو في الحالة الآتية الذكر (A) إنما يتعداها لتشمل عدد (n) من الزمر الرابطة (أو المواقع) المتساوية في قابلية الارتباط ومستقلة عن بعضها، عندها لا يجب أن يُضرب n. عندها تأخذ المعادلة 41.5 الشكل:

(42.5)

$$r = \frac{n \cdot Kc_f}{1 + Kc_f}$$

(43.5)

$$\frac{r}{c_f} = K \cdot n - K \cdot r = K' - K \cdot r$$

حيث $K' =$ ثابت الارتباط الكلي.

وبالتالي تتبع، والحالة هذه، عملية تقويم البيانات المعادلة 43.5 الممثلة بيانياً بمخطط التابع $r/c_f = f(r)$. ويجب ملاحظة ثلاث حالات خاصة:

أ. خط مستقيم (الشكل a37.5) يشير إلى وجود منطقة ربط واحدة على بوليمير حاي عدداً n من مواقع الربط (جميعها متكافئة ومستقلة عن بعضها) هي المكتنفة. وتُحسب قيم n و K' من تقاطع المستقيم مع محور الإحداثي الأفقي (السينات) ومع محور الإحداثي القائم (العينات) على التوالي.

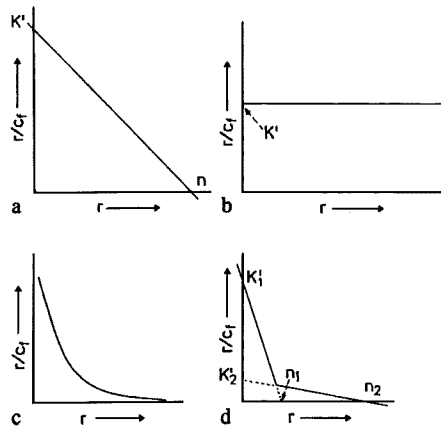
ب. خط مستقيم مواز لمحور السينات (الشكل b37.5)، نحصل عليه عندما تكون قيمة ثابت الارتباط الفردي K منخفضة وقيمة n مرتفعة جداً، في هذه الحالة الخاصة تأخذ المعادلة 43.5 الشكل:

(44.5)

$$r = K' \cdot c_f$$

ج. منحنى (الشكل c37.5) وهو تقريباً حاصل دمج الخطين المستقيمين الموضحين بشكل منفصل في (الشكل d37.5). يشير إلى وجود ثابتي ربط K'_1 و K'_2 ومجموعات الربط النوعية الموافقة لكل منهما n_1 و n_2 المتكافئة والمستقلة عن بعضها.

نحصل على قيم K' بحساب الميل من المنحني المرسوم لـ r بدلالة c_f . وإن مثلاً لجملة نموذج بمنطقتي ارتباط (الحالة C) يمثله ارتباط الراتحة بالنشا وبوصفه مادة رابطة للمركبات الطيارة و فقط بعد التهلم حيث يحجز المركبات الطيارة داخل بنيته اللولبية إضافة إلى كونه مؤلف من مكونين الأميلوز والأميلوبكتين، يوضح (الجدول 37.5) لائحة تضم مجموعة من المتشابكات ذات الصلة بعملية الربط لبعض مركبات الراتحة. تشير ملاحظات عدة إلى أن K'_1 ومنطقة الربط n_1 ذات صلة بالفراغ الداخلي للولب في حين يكون كل من K'_2 والمنطقة n_2 ذات صلة بالسطح الخارجي له. تدل قيم K'_1 الأكبر من قيم K'_2



الشكل 37.5: ربط مركبات الرائحة بواسطة البوليمير الحيوي. التعيين البياني لتغيرات الارتباط (بحسب Solms، 1975).

إلى أن مركبات الرائحة ترتبط بشكل أكثر فعالية إلى ثمالات الغلوكوز العائدة للولب. يعد الكسر $1/n$ مقياساً لحجم منطقة الربط حيث ينخفض كما هو متوقع بازدياد الوزن الجزيئي للكحولات الالكيلية، ولكنه لا يزال أكبر داخل اللولب منه على سطحه الخارجي. تدعو هذه المعلومات إلى نتيجة هامة مفادها عدم قدرة المركب المحتجز داخل اللولب لعب دور فعال بوصفه مكون رائحة.

الجدول 37.5: ربط مركبات الرائحة إلى نشاء البطاطا.

المركبات	ثابت الارتباط			
	K'_1	n_1	K'_2	n_2
1-Hexanol	$5.45 \cdot 10^1$	0.10	-	-
1-Octanol	$2.19 \cdot 10^2$	0.05	$2.15 \cdot 10^1$	0.11
1-Decanol	$1.25 \cdot 10^2$	0.04	$1.29 \cdot 10^1$	0.11
Capric acid	$3.30 \cdot 10^2$	0.07	$4.35 \cdot 10^1$	0.19
Menthone	$1.84 \cdot 10^2$	0.012	8.97	0.045
Menthol	$1.43 \cdot 10^2$	0.007	-	-
β -Pinene	$1.30 \cdot 10^1$	0.027	1.81	0.089

هناك عدد غير محدد من مواقع الربط في البروتينات المذابة أوالمعثرة في الماء (الحالة b). يوضح (الجدول 83.5) قيم K' لعدة مركبات رائحة. تنخفض قيمة الثابت وفق الترتيب ألدهيدات، كيتونات، أغوال لأن مركبات مثل ثنائي متيل البيرازين وحمض البوتيريك تكون عملياً غير قادرة على الربط. يفترض في حالة ألدهيدات حدوث التفاعل مع زمر الأمين الحرة وزمر SH. ويمكن أن تعكس قيم K' العالية قوى أخرى أكثر من ثانوية.

الجدول 38.5: ربط مركبات الرائحة إلى البروتينات (محايل 0.4% عند pH = 4.5).

مركب الرائحة	ثابت الارتباط الكلي $K' \cdot 10^3 \text{ (Imol}^{-1}\text{)}$			
	مصل الألبومين البقري		بروتين الصويا	
	20 °C	60 °C	20 °C	60 °C
Butanal	9.765	11.362	10.916	9.432
Benzaldehyde	6.458	6.134	5.807	6.840
2-Butanone	4.619	5.529	4.975	5.800
1-Butanol	2.435	2.786	2.100	2.950
Phenol	3.279	3.364	3.159	3.074
Vanillin	2.070	2.490	2.040	2.335
2,5-Dimethyl pyrazine	0.494			
Butyric acid	0.			

يتمائل عملياً كل من مصّل الألبومين البقري وبروتينات الصويا في ما يتعلق بربط مركبات الرائحة (الجدول 38.5) طالما أن كليهما يمتلكان خواص كارهة للماء متماثلة مما يُظهر بشكل واضح وجلي أن التأثيرات الكارهة للماء وليس التأثيرات المحبة للماء هي المسؤولة عن ربط مركبات الرائحة في البروتينات.

5.5 المنكهات الطبيعية والتركيبية Natural and Synthetic Flavorings

صُنِعَ الطعام المنكّه واستُهلِكَ على مدى قرون ممتلأً بالحلويات ومنتجات الخبز والشاي والمشروبات الكحولية وقد تنامي عدد الأطعمة المنكّهة في العقود الأخيرة بشكل كبير، ففي ألمانيا تشكل هذه الأطعمة 15-20% من مجمل استهلاك الأطعمة. يعزى هذا التطور إلى سبب هام جداً هو تزايد الأطعمة المنتجة صناعياً والتي تتطلب التنكيه جزئياً لمحدودية المواد الخام الصالحة لهذه الغاية وبالتالي ارتفاع ثمنها أو بسبب فقدان الرائحة أثناء عمليات الإنتاج والتخزين، وإن طرح مواد خام جديدة مثل البروتينات المعزولة بهدف تنويع وتوسيع مصادر الطعام التقليديّة أو إنتاج طعام بديل لا يمكن أن يكون واعداً ما لم تتوفر الطرائق المناسبة للتنكيه. يطبق هذا أيضاً على إنتاج المغذيات (قارن 3.1.19).

الجدول 39.5: استخدام المنكهات في إنتاج الأطعمة.

المنتجات	النسبة المئوية % ^a
المشروبات غير الكحولية	38
الحلويات	14
منتجات المذاق ^b ، الوجبات الخفيفة	14
الkekك والخبز	7
منتجات الألبان	6
المحليات	5
الثلجات	4
المشروبات الكحولية	4
منتجات أخرى	8

^a قيم تقريبية.

^b المواد مثل الخضار، التوابل، اللحم.

يُستعمل للتنكيه مركّزات وأرواح النكهة والخلاصات ومركبات خاصة تعطي الرائحة تُمرّجُ هذه المركبات عادة وفق نسب معينة يحددها خبير النكهة للحصول على مزيج مركب. يعتمد تطوير تركيب النكهة أولاً على خبرة ومعرفة خبير النكهة وعلى التقويم الحسي الشخصي ويدعم كل ذلك نتائج التحليل الفيزيائي والكيميائي. تختلف المقاييس التشريعية التي تنظم تنكيه الطعام في العديد من الدول. تحتل المشروبات غير الكحولية حالياً المركز الأول من بين الأطعمة المنكّهة (الجدول 39.5). وتعد منكهات الليمون والنعنع والفاكهة الحمراء هي الأكثر شيوعاً (الجدول 40.5).

1.5.5 المواد الأولية للرُوح (إسانس) Raw materials for Essences

يستعمل ما يزيد عن 60% من المنكهات في تنكيه الطعام في ألمانيا هي من أصل نباتي وبالتالي فهي يشار إليها على أنها مواد منكهة طبيعية أما باقي المركبات فهي تركيبية إلا أن 99% منها تطابق كيميائياً نظيراتها الطبيعية و1% منها فقط هي منكهات تركيبية غير موجودة في الطبيعة.

الجدول 40.5: أنواع المنكهات المستخدمة.

النكهة	النسبة المئوية ^a
الليمون	20
التنعع	15
الفواكه الحمراء	11
الفانيليا	10.5
اللحم	10.5
التوابل	8.5
الشوكولا	8.5
الجبين	5.5
البندق	5.5
أخرى	8

^a قيم تقريبية.

1.1.5.5 الزيوت العطرية Essential Oils

تُنتج الزيوت العطرية الطيارة بشكل رئيس من التقطير البخاري للنباتات (كل أجزاء النبات أو بعضها) مثل كبش القرنفل وجوز الطيب والليمون والكرابوية والشمرة وثمار الهال (قارن 1.1.1.22). يُفصل الزيت بعد التقطير البخاري عن الطور المائي حيث يُنقى ويخزن. يراعى ويحذر اختيار درجة الحرارة والضغط المناسبين لهذه العملية بحيث لا تُسبب فاقداً يُذكر بمركبات الرائحة من خلال التفكك الحراري والتأكسد أو الحلمهة.

تحوي الكثير من الزيوت العطرية كالمستخلصة من ثمار الليمون على الهدروكربونات التيربينية التي تسهم قليلاً في الرائحة إلا أنها تتأكسد ذاتياً وتبلمر (تشكيل الراتين). يمكن نزع مكونات الزيت غير المرغوبة (مثلاً الليمونين في زيت البرتقال) بالتقطير التحزيمي المستعمل أيضاً في إثراء أو عزل مركب رائحة مفرد عادة ما يكون المركب السائد في هذا الزيت. يجدر بالذكر أن أهم الأمثلة على مركبات الرائحة المفردة 8,1-السينيول في اليوكالبتوس و(-)-المنتول من التنعع الايتول من بذور اليانسون (الأوجينول) من القرنفل أو السيترال (خليط الجيرانيال النيرال، مركبات الرائحة الفواحة المرغوبة للليمون وزيت الليمون) من الليتسياكوبا Litsea cuba.

2.1.5.5 الخلاصات والمُطَلَّقات Extracts, Absolues

عندما يكون محتوى الزيت العطري في المادة الأولية منخفضاً أو أن مكونات الرائحة تتخرب بالتقطير البخاري أو تعانسي فقاداً نتيجة ذوبانها بالماء يجب والحالة هذه اللجوء إلى عمليات الاستخلاص، ومن الأمثلة على ذلك بعض الأعشاب أو التوابل (قارن 1.1.1.22) وبعض مساحيق الفاكهة. يستعمل الهكسان وثلاثي الأسيتين والأسيتون والايثانول والماء و/أو الزيوت والدهن الغذائية بوصفها مذيبات، وسجل مردود جيد لدى استعمال CO₂ السائل، ويزال المذيب الطيار كلية بالتقطير. تحوي خلاصات الزيت (المُطَلَّقة والراتين) غالباً ما يزيد على 10% من مركبات الرائحة الطيارة إضافة إلى الشحميات والشموع وأصبغة النبات وغيرها من المواد القابلة للاستخلاص بالمذيب المستعمل. يتبع عملية الاستخلاص أحياناً فصل استشرابي أو فصل بالتيار المعاكس بهدف عزل بعض أجزاء النكهة المرغوبة. إذا لم يزل المذيب المستعمل بالتقطير فيسمى الناتج خلاصة تكون شدة رائحة الخلاصة مقارنة بزيت العطري النقي لإغراض التنكيه أضعف بكثير ومن مرتبة 10² إلى 10³.

3.1.5.5 القَطارات Distillates

تميز مكونات النكهة في عصر الفاكهة بقابلية تطايرها أثناء عملية التركيز بالتقطير أكثر من الماء كبير الحجم. لهذا السبب

تُكتشف مركبات الرائحة الطيارة وتُجمع (قارن 10.2.18). تعطي مثل هذه القطارات أجزاء منكهة عالية التركيز وذلك بعد مراحل تنقيتها.

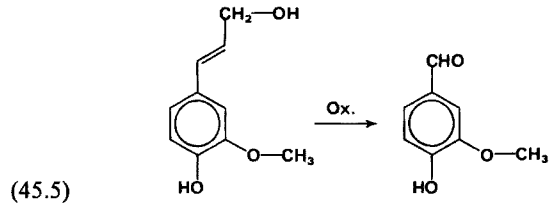
4.1.5.5 مركبات (الرائحة) الجرثومية Microbial Aromas

تملك مركبات نكهة الجين المعروضة في الأسواق شدة رائحة تفوق 20 مرة ما يملكه الجين العادي. تنتج هذه الرائحة باتحاد فعل أنزيم الليياز وبنسيليوم روكفورتي *penicilium roqueforti* عند استعمال مصبل اللبن والدسم/والزيوت نباتية المنشأ بوصفها كركائز، تنتج بالإضافة للحموض الدسمة C_4-C_{10} الرائحة عن وجود الهبتانول-2 والنونانول-2.

5.1.5.5 مركبات الرائحة الطبيعية الصناعية Synthetic Natural Armora Compounds

بالرغم من استعراف عدد كبير جداً من مركبات الرائحة هناك عوامل اقتصادية أدت إلى إنتاج عدد محدود منها على المستوى التجاري. يبدأ تفاعل الاصطناع من مركب طبيعي متوافر بكميات كبيرة وبتكلفة معقولة أو من مادة كيميائية أولية أساسية، وسيعرض عدد من الأمثلة.

يُحضّر الفانيلين الذي يعد أحد أهم مركبات الرائحة وأكثرها انتشاراً أولاً من الخلطة القلوية لليغنين (النفائيات السلفيتية الناتجة عن معالجة الخشب لدى إنتاج عجينة الورق) حيث يعطي الغول الصنوبري الذي يحول إلى الفانيلين بتشطّر مؤكسد.



الجدول 41.5: التحليل النظائري بالكربون ^{13}C لمواقع نوعية من الفانيلين من مصادره المختلفة.

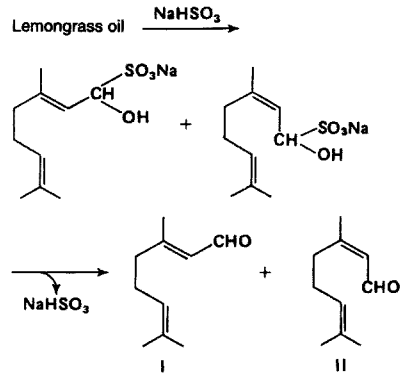
المصدر	R (%) ^a		الكلبي ^a R (%)	
	CHO	حلقة البنزن	OCH ₃	
Vanilla	1.074	1.113	1.061	1.101
Lignin	1.062	1.102	1.066	1.093
Guaiacol	1.067	1.102	1.026	1.089

^a عينت $R(^{13}C/^{12}C)$ بوساطة الطنين النووي المغناطيسي

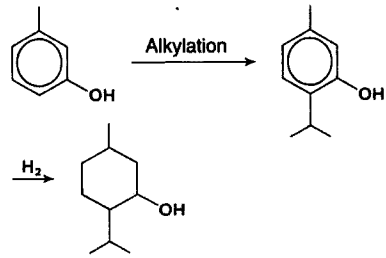
التحزيمي بالنظائر الطبيعية لمواقع معينة. -SNF) NMR

(NMR). انحراف معياري: 0.003-0.007.

يمكن التفريق بين الفانيلين الطبيعي والصنعي من خلال التحليل الكمي بـ ^{13}C (قارن 3.4.18). توضح القيم في (الجدول 41.5) أن توزيع ^{13}C في الجزئية له معنى أكثر من محتوى ^{13}C على كامل الجزئية. يعد الزيت الناتج بالتقطير البخاري من حشيشة الليمون (Cymbopogon flexuosus) أهم مصدر لمركب السيترال المستعمل بكميات كبيرة في تصنيع الطعام. يوجد السيترال على شكل مصاوغين هندسين هما الجيرانيال (I) والنيرال (II)، ويعزلان من الزيت على شكل معقد ثنائي السلفيت.



يصطنع مركب الرائحة المنتول من m-الكريزول الذي يحصل عليه بتروكيميائياً ويحصل على التيمول بالألكة. ثم يهدرج التيمول الناتج للحصول على مزيج راسيمي للمنتول.



يستعاد L(-)-المنتول من المزيج الراسيمي بعملية فصل تعد الأكثر تكلفة من المراحل السابقة. ينقص وجود المصاوغ الضوئي d - فعلياً من نوعية الرائحة (قارن 4.2.3.5).

تُفرض على مواد الرائحة الصناعية متطلبات نقاوة عالية جداً. لا يقتصر هدف مراحل التنقية المستعملة عادة لتتلاءم مع المتطلبات القانونية الصارمة (مثال: إزالة أي شك بشأن السلامة الصحية) إنما تعداها ليشمل إزالة أي تلوث غير مرغوب في مركبات الرائحة، فعلى سبيل المثال يعاني المنتول من مسحة فينولية تسبب عيباً في النكهة حتى لدى احتوائه 0.01% فقط من التيمول بوصفه شائبة، وهذا ليس بالمستغرب نظراً إلى قيمة عتبة الرائحة للتيمول الأخفض بعامل من مرتبة 450 مرة من L(-)-المنتول.

6.1.5.5 مركبات الرائحة الصناعية Synthetic Aroma Compounds

يوضح (الجدول 42.5) بعض مركبات النكهة الصناعية غير الموجودة في الطعام، وباستثناء ايتيل الفانيلين منها تملك جميع المركبات الأخرى أهمية قليلة في تنكيه الأطعمة.

2.5.5 الروائح "الايسانسات" Essences

يركب خبراء النكهة الروح من المواد الأولية، فبالإضافة إلى بذل الجهد للوصول إلى الرائحة الأمثل لا بد لتركيبة الروح أن يتوافق ومتطلبات تصنيع الطعام مثال: تعويض الضياع المحتمل أثناء التسخين. تُعد تركيبة الرائحة عملية تجريبية، تطورت كنتيجة الخبرة الطويلة في التعامل مع عدة مشاكل متمثلة بخبيبة الأمل والفشل، وتم الحفاظ عليها بشكل صارم بعد اكتسابها.

3.5.5 مركبات الرائحة من الطلائع Aromas from Precursors

يمكن تحسين رائحة الطعام الواجب معالجته حرارياً الذي تتولد فيه مركبات الرائحة المؤثرة نتيجة تفاعل ميار، وذلك من

خلال زيادة تراكيز المركبات الطليعية (الأولية) الداخلة في التفاعل. يعد هذا الاتجاه شائعاً في تنكيه الطعام. تضاف بعض الطلائع مباشرة بينما البعض الآخر يتولد في وسط الطعام من خلال التحرير الأولي للمكونات اللازمة لتفاعل ميار (قارن 4.4.2.4). يتحقق ذلك من خلال إضافة البروتين وعديد السكريد هدرولاز إلى الطعام.

الجدول 42.5: مركبات نكهة صناعية (غير موجودة طبيعياً في الطعام).

الاسم	البنية	توصيف الرائحة
Ethyl vanillin		حلو، شبيه الفانيليا (أقوى بـ 2 إلى 4 مرات من الفانيليا)
Ethyl maltol	cf. 5.3.1.2	شبيه الكارميل
Musk ambrette		شبيه المسك
Allyl phenoxyacetate		فاكهى شبيه الأناناس
α -Amyl cinnamic-aldehyde		زهوري، ياسمين وزنبق
Hydroxycitronellal		حلو وزهري وزنبقيات
6-Methyl coumarin		جاف، عشبي
Propenylguaethol (vanatropé)		فينولي، شبيه اليانسون
Piperonyl isobutyrate		حلو، فاكهى، شبيه ثمار توت العليق

4.5.5 ثبات مركبات الرائحة Stability of Aromas

يمكن أن تعاني مركبات الرائحة تغيرات أثناء تخزين الطعام. تعد الألدهيدات والتبولات مركبات ذات حساسية خاصة بسبب سهولة تأكسدها إلى الحموض وثنائيات السلفيد على الترتيب. علاوة على ذلك تتدرك الألدهيدات غير المشبعة من خلال تفاعلات سوف تناقش لاحقاً باستعمال (E)-2-المهكسينال والسيترال. يُعد هذان المركبان عوامل تعطير هامة تعطي

رائحة النبات اليناع ورائحة الليمون، أما (Z)-3-الهكسينال فهو مساهم هام لرائحة العصائر الطازجة مثل البرتقال والليمون الهندي (الكريغون) (قارن 3.6.2.1.18). ولكنه أقل ثباتاً من (E)-2-الهكسينال (الجدول 43.5) لذلك من الصعب تطبيقه في التنكيه.

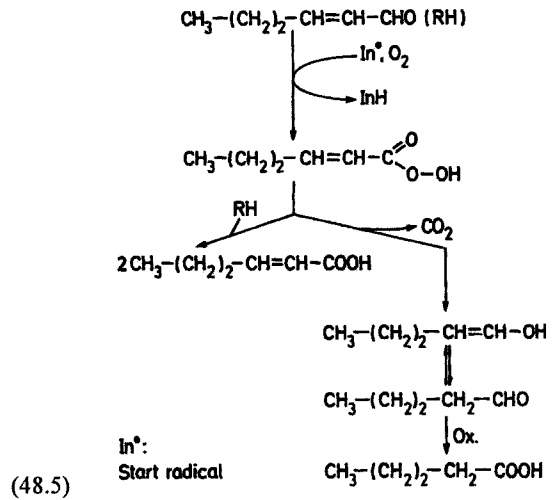
الجدول 43.5: نصف العمر لتدرك الألدهيدات C₆ و C₇ في مذيبات مختلفة عند الدرجة 38°م^a.

الألدهيد	ماء/إيتانول (2+8 حجم/حجم)	دارنة ^b /إيتانول (2+8 حجم/حجم)	ثلاثي الأسيتين
n-Hexanal	100	91	86
(E)-2-Hexenal	256	183	71
(Z)-3-Hexenal	42	36	26
n-Heptanal	79	76	73
(E)-2-Heptenal	175	137	57
(Z)-4-Heptenal	200	174	64

^a يعطي نصف العمر بالساعات.

^b دارنة سيترات الصوديوم pH 3.5 (0.2 مول/لتر).

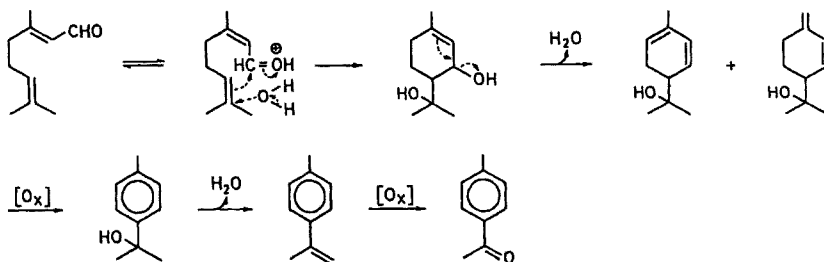
تتناقص ثباتية مركب (E)-2-الهكسينال في مذيب لا قطبي مثل ثلاثي أسيل الغليسيرول بسرعة أكبر من حالة الوسط القطبي حيث تفوق فيه ثباتية هذا الألدهيد تلك العائدة للهكسانال (جدول 43.5). يتأكسد (E)-2-الهكسينال بشكل رئيسي إلى (E)-2-حمض الهكسينويك وكما يتشكل أيضاً حمض البوتيريك وحمض الفاليريك و-2-البتين-1-ول. توضح المعادلات 48.5 مسار التفاعل الذي يقود إلى تشكل الحموض C₆ و C₅.



تتناقص سرعة تفاعلات الأكسدة الذاتية عند قيم pH الحمضية كتلك السائدة في الفاكهة، ويضم (E)-2-هكسانال تفضيلاً الماء ليشكل 3-هيدروكسي - هكسانال. وإضافة، تتصاوغ تماكب الرابطة الثنائية وتشكل تراكيز قليلة من (Z)-3-الهكسينال. ونتيجة لعتبه المنخفضة فإن (Z)-3-هكسانال يكون تأثيره في الرائحة أكبر من 3-هيدروكسي الهكسانال ذي عتبة الرائحة المرتفعة جداً (قارن 3.6.2.1.18).

يتميز السيترال أيضاً بعدم ثباتية في الوسط الحمضي كما هي الحال في عصير الليمون. عند الوضع التوازني للسيترال، يملك السيترال مصاوغين فراغين هما الجيرانيال والنيرال حيث يتوافر هذان الماكبان وفق النسبة 65:35 ويتفاعل النيرال كما هو موضح في المعادلة 49.5. يتحلل النيرال مشكلاً المركب غير المستقر والعطوب بارا المنت-1-ين-8,3-ديول والذي يعاني

بسهولة حذفاً للماء مشكلاً كحولات بارا-المتنادين-8-ول مختلفة. تخضع هذه المركبات الكحولية لاحقاً لعملية تعطير (تشكل حلقة عطرية) حيث يتشكل بارا السيمين وبارا السيمين-8-ول و- α -بارا ثنائي ميثيل الستيرين. يعاني المركب الأخير تشظراً مؤكسداً للرابطة الثنائية Δ^8 يقود إلى تشكل بارا ميثيل الأستوفينون الذي يسهم سوية مع بارا الكريزول وبشكل واضح في تدهور وخلل النكهة عند تخزين عصير الليمون. يعد الستيرال أيضاً طليعاً للمركب الكريزول.



يُهاجم الليمونين و- γ -الترينين في الزيوت المستخلصة من الحمضيات أيضاً بوجود الضوء والأكسجين مؤدياً إلى تشكل الكارفون وسلسلة من مركبات هيدروبيروكسيد الليمونين بوصفها مركبات رائحة أساسية.

5.5.5 تَمَحَفُظُ مركبات الرائحة Encapsulation of Aromas

يمكن حماية مركبات الرائحة من التغيرات الكيميائية التي تعانها والموصوفة في 4.5.5 من خلال تمحفظها. ومن مواد الاشتمال الملائمة لهذا الغرض، نذكر منها عديد السكريد والصمغ العربي ومالتو الدكسترين والنشاء المحور والسيكلوالدكسترين تُجرى عملية التمحفظ بتقانة التجفيف الرذاذي والبتق أو تشكيل معقدات الاشتمال. ومن أجل التجفيف الرذاذي تُستحلب مركبات الرائحة في محلول أو معلق من عديد السكريد الحاوي مادة مساعدة على الذوبان إضافة لعامل الاستحلاب.

أما التحضير لعملية البثق يتضمن إنتاج مصهور مؤلف من جدار المادة ومركبات الرائحة والمواد المساعدة على الاستحلاب حيث يصار إلى بثقه في حمام مبرد، على سبيل المثال من ايزوالروبانونول.

يمكن استعمال β -دكسترين الحلقي من بين المركبات الأخرى في تشكيل معقدات الاشتمال (قارن 2.3.4) حيث يُنوّب بالتسخين سوية مع مركبات الرائحة في خليط من ماء/ايتانول. تترسب المعقدات من المحلول المبرد وتستعاد بترشيحها وتُجففها. تُقوّم مركبات الرائحة المحفوظة وفق عدة معايير نذكر منها ثباتية الرائحة وتركيز مركب الرائحة والقطر الوسطي للمحفظة وكمية مركب الرائحة الملتصقة بسطح المحفظة.

6.5 العلاقة بين البنية والرائحة Relationships Between Structure and Odor

1.6.5 المظاهر العامة General Aspects

يتحلى تأثير المنبهات في المستقبلات المحيطية لدى كائن حي في توليد استجابات تميز في نوعيتها وشدتها. تعد الشدة مقداراً قابلاً للتعين الكمي كما هي الحال في تعيين قيم عتبات الرائحة (قارن 3.1.5)، أما النوعية فيمكن توصيفها فقط بالمقارنة. يمكن تصنيف منبهات الرائحة وفق مجموعات ذات نوعيات متماثلة أو متشابهة، على سبيل المثال مركبات ذات رائحة شبيهة بالكراويل (قارن 2.1.3.5 و3.1.3.5) أو مركبات التروجين الحلقية اللامتجانسة ذات الرائحة المميزة للتحميص (قارن 6.1.3.5). إن اعتماد عتبة الرائحة على البنية على درجة كبيرة من الاهتمام طالما أن نوعية كشف الرائحة هو السبب

لماذا مواد الرائحة هي فقط جزء من مركبات طيارة موجودة في الأطعمة (قارن 3.5). ستوضح لاحقاً نوعية حاسة الشم باستعمال صنفين من المركبات بوصفها أمثلة عن ذلك. أظهرت دراسات كيف تتغير عتبات الرائحة ضمن هذه الأصناف تبعاً للتغيرات المنهجية في البنى الكيميائية. استعمل لهذا الغرض عتبات الرائحة في الهواء فقط ولم يؤخذ في الحسبان التأثير لمذيب ما أو حامل صلب.

الجدول 44.5: عتبات رائحة (T) في الهواء للألكانات و(E)-2-الألكينالات.

الألكينال	T (منبه/poml)	الألكينال -2-(E)	T (منبه/poml)
5:0	125	5:1	1600
6:0	80	6:1	900
7:0	66	7:1	1250
8:0	4	8:1	100
9:0	7	9:1	0.4
10:0	30	10:1	25

2.6.5 المركبات الكربونيلية Carbonyl Compounds

تبلغ عتبة الرائحة ضمن سلسلة الألدهيدات المشبعة $C_{10}-C_5$ قيمة صغرى موافقة للأوكتانال (الجدول 44.5). يرفع التهايو-E للرابطة الثنائية في الموقع 2 عتبة الرائحة في حالة الألكينالات من 1:5 وحتى 1:8 مقارنة بالألكانات الموافقة باستثناء (E)-2-النونينال الذي يملك قيمة عتبة رائحة أقل بـ 17.5 مرة من مثيلتها لدى النونانال في حين يملك كل من الديكانال و(E)-2-الديكينال شدات رائحة متشابهة. في المركبات عديمة التناظر المرآتي (قارن 5.2.5 و 4.2.3.5) وكذلك المصاوغات المفروقة والمقرونة كما هي الحال في في الألدهيدات C_6 و C_9 مع رابطة ثنائية، تؤثر هندسة الجزئي في شدة الرائحة ونوعيتها (الجدول 45.5).

الجدول 45.5: علامة عتبات الرائحة (T) للألدهيدات C_6-C_9 في الموقع وهندسة الرابطة الثنائية.

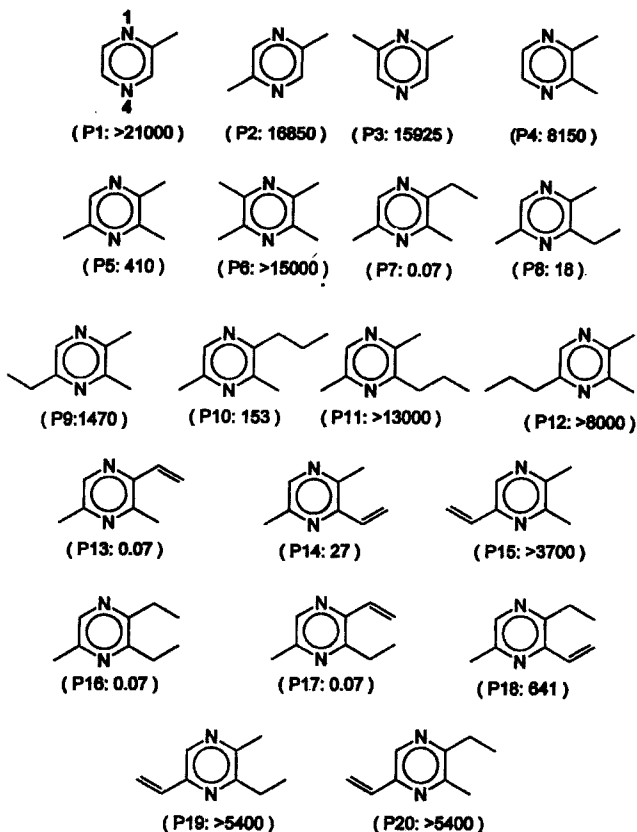
ألدهد C_6	T (منبه/pmol)	ألدهد C_9	T (منبه/pmol)
(E)-2-6:1	900	(E)-2-9:1	0.4
(Z)-2-6:1	600	(Z)-2-9:1	0.014
(E)-3-6:1	>400	(E)-3-9:1	0.5
(Z)-3-6:1	1.4	(Z)-3-9:1	0.2
(E)-4-6:1	77	(E)-4-9:1	9
		(Z)-4-9:1	1.6
		(E)-5-9:1	70
		(E)-6-9:1	0.05
		(Z)-6-9:1	1.3

تفوق قيم عتبات الرائحة للمصاوغ E مثيلاتها للمصاوغ Z باستثناء الشفع (Z/E)-6-النونينال وبخاصة، فإن القيم لـ E و(Z)-3-هكسينال تختلف كثيراً. تشكل بعض الألدهيدات الموضحة في الجدولين 44.5 و 45.5 بتفاعل فوق أكسدة للحموض الدسمة غير المشبعة (قارن 9.1.2.7.3). تلعب هذه المركبات من ناحية ثانية دوراً في الرائحة فقط لدى تشكيلها في الأطعمة بتركيز أعلى من تركيز عتبة الرائحة. تتضمن الألدهيدات الفعالة بوصفها مركبات رائحة عادة الهكسانال الذي يظهر بمثابة منتج رئيسي في الجزء الطيار العائد لحمض اللينوليك الخاضع لتفاعل فوق أكسدة وبالتالي يمكنه تجاوز عتبة الرائحة المرتفعة نسبياً (الجدول 44.5). ينتمي (E)-2-النونينال إلى هذه المجموعة بالرغم من تشكله بتركيز أخفض من الهكسانال ولكن رائحته تسود بسبب عتبتها المنخفضة جداً وهذا ينطبق أيضاً على (Z)-3-هكسينال المتشكل أنزيمياً من حمض اللينوليك (قارن 3.2.7.3) ويملك عتبة رائحة منخفضة جداً وبالتالي يلعب دوراً أكبر في رائحة الفاكهة والخضار وزيت الزيتون والسّمك على

سبيل المثال من مرافقه (E)-2-المهكسينال الأكثر سيطرة ووفرة كمية.

3.6.5 ألكيل البيرازين Alkyl Pyrazines

يوضح المثال التالي كيف يمكن أن تظهر نوعية دقة حاسة الشم واضحة في المركبات الحلقية. اختبرت العلاقة بين البنية وفعالية الرائحة على 80 مركباً في فئة ألكيل البيرازين وعُرض جزء من النتائج في (الشكل 38.5).



الشكل 38.5: عتبات الرائحة لمركبات ألكيل البيرازين (حسب Wagner et al., 1999) تعطي عتبه الرائحة بوحدة pmol/لتر هواء بين قوسين.

يملك ثلاثي ميثيل البيرازين (P5) أعلى فاعلية بوصفه مركب رائحة ضمن سلسلة أحادي وثنائي وثلثي ورباعي ميثيل البيرازين P6-P1. تتغير نوعية الرائحة من رائحة المكسرات إلى ترابية/شوائية لدى الانتقال من مركبات ثنائي ميثيل البيرازين إلى ثلاثي ميثيل البيرازين. بل تتغير نوعية الرائحة لدى استبدال زمرة الميثيل في الموقع 2 من الحلقة للمركب P5 وإحلال زمرة إيثيل حيث يتشكل P7 الذي يملك عتبة رائحة أقل بـ 6000 مرة تقريباً ووحدة رائحة لا تتغير إذا انتقلت مجموعة الإيثيل إلى الموقع 3-(P8) أو موقع 5-(P9) تزداد عتبة الرائحة بشدة، وتزداد أكثر إذا استبدلت مجموعة الإيثيل بمجموعة بروبيل (P10-P12). إن وجود مجموعة إيثيل في الموقع 2 بدلاً من مجموعة أثيل تعطي P13 ولكن عتبة الرائحة تبقى منخفضة كما هي في P7. أما إذا نُقلت مجموعة الإيثيل حول الحلقة (P14، P15) تزداد عتبة الرائحة أيضاً بشدة. وإن غرز مجموعة إيثيل ثانية في الموقع 3 لـ P7 و P13 لا يُغيّر لاقيمة العتبة ولا جودة الرائحة في P16 و P17 على التوالي. وعلى أية حال إذا استبدلت مجموعة الميثيل في الموقع 2 لـ P14 أو في الموقع 3 لـ P15 بمجموعة إيثيل فإن البرازينات الناتجة P18 و P19 لها عتبة رائحة عالية. ومقارنة بين P17

وP18 تبين إنه إذا كانت مجموعة ايثيل في الموقع 2 أو 3 لمركب ايثيل-ايثيل-5-مethyl برازينات لهو هام جداً لتماس الكيل البرازينات مع مستقبل الرائحة. وإذا مجموعة المثلث ومجموعة الايثيل في P19 تبادلنا الموقع يتشكل مركب P20 وتبقى عتبة الرائحة عالية جداً.

استعرف سبعون مركب الكيل برازين في الغذاء؛ وعليه ففي تحاليل التخفيف، فإن المركبات التي تظهر لها شدة رائحة هي فقط P7 وP16 بالإضافة إلى P5، P13 و P17 (قارن 7.1.3.5) وهذا يمكن شرحه بنوعية كشف الرائحة لالكيل برازينات المناقشة هنا.

7.5 المراجع

- Technol. 209, 237 (1999)
- Engel, K.-H., Flath, R. A., Buttery, R. G., Mon, T.R., Ramming, D.W., Teranishi, R.: Investigation of volatile constituents in nectarines. 1. Analytical and sensory characterization of aroma components in some nectarine cultivars. *J. Agric. Food Chem.* 36, 549 (1988)
- Etiévant, P.X.: Artifacts and contaminants in the analysis of food flavor. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 36, 733 (1996)
- Frijters, J.E.R.: A critical analysis of the odour unit number and its use. *Chem. Senses Flavour* 3, 227 (1978)
- Grosch, W.: Analyse von Aromastoffen. *Chem. unserer Zeit* 24, 82 (1990)
- Grosch, W.: Review – Determination of potent odorants in foods by aroma extract dilution analysis (AEDA) and calculation of odour activity values. *Flavour Fragrance J.* 9, 147 (1994)
- Grosch, W.: Evaluation of the key odorants of foods by dilution experiments, aroma models and omission. *Chem. Senses*, 26, 533 (2001)
- Guichard, E., Fournier, N.: Enantiomeric ratios of sotolon in different media and sensory differentiation of the pure enantiomers. Poster at the EURO FOOD, CHEM VI, Hamburg, 1991
- Guth, H.: Determination of the configuration of wine lactone. *Helv. Chim. Acta* 79, 1559 (1997)
- Hofmann, T., Schieberle, P.: 2-Oxopropanal, hydroxy-2-propanone, and 1-pyrroline – important intermediates in the generation of the roast-smelling food flavor compounds 2-acetyl-1-pyrroline and 2-acetyl-tetrahydropyridine. *J. Agric. Food Chem.* 46, 2270 (1998)
- Jennings, W.G., Filsoof, M.: Comparison of sample preparation techniques for gas chromatographic analyses. *J. Agric. Food Chem.* 25, 440 (1977)
- Kim, Y.-S., Hartman, T.G., Ho, C.-T.: Formation of 2-pentylpyridine from the thermal interaction of amino acids and 2,4-decadienal. *J. Agric. Food Chem.* 44, 3906 (1996)
- Laing, D.G., Wilcox, M.E.: Perception of components in binary odour mixtures. *Chem. Senses* 7, 249 (1983)
- Land, D.G., Nursten, H. E. (Eds.): *Progress in flavour research*. Applied Science Publ.: London, 1979
- Larsen, M., Poll, L.: Odour thresholds of some important aroma compounds in raspberries. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 191, 129 (1990)
- Leffingwell, J.C., Leffingwell, D.: GRAS flavor
- Acree, T. E., Barnard, J., Cunningham, D.G.: A procedure for the sensory analysis of gas chromatographic effluents. *Food Chem.* 14, 273 (1984)
- Acree, T. E., Teranishi, R. (Eds.): *Flavor science – Sensible principles and techniques*. Am. Chem. Soc., Washington DC, 1993
- Beets, M.G.J.: Structure-activity relationships in human chemoreception. Applied Science Publ.: London, 1978
- Berger, R.G.: Microbial flavors. In: *Flavor chemistry. Thirty years of progress*. (Eds.: R. Teranishi, E.L. Wick, I. Hornstein) p. 229, Kluwer Academic/Plenum Publ., 1999
- Beyeler, M., Solms, J.: Interaction of flavour model compounds with soy protein and bovine serum albumin. *Lebens. Wiss. Technol.* 7, 217 (1974)
- Blank, I.; Sen, A., Grosch, W.: Potent odorants of the roasted powder and brew of Arabica coffee. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 195, 239 (1992)
- Blank, I., Milo, C., Lin, J., Fay, L.B.: Quantification of aroma-impact components by isotope dilution assay – Recent developments. In: *Flavor chemistry. Thirty years of progress*. (Eds.: R. Teranishi, E.L. Wick, I. Hornstein) p. 63, Kluwer Academic/Plenum Publ., 1999
- Buttery, R.G., Haddon, W.F., Seifert, R.M., Turnbaugh, J.G.: Thiamin odor and bis(2-methyl-3-furyl)disulfide. *J. Agric. Food Chem.* 32, 674 (1984)
- Buttery, R.G.: Flavor chemistry and odor thresholds. In: *Flavor chemistry. Thirty years of progress* (Ed.: R. Teranishi, E.L. Wick, I. Hornstein) p. 353, Kluwer Academic/Plenum Publ., New York, 1999
- Buttery, R.G., Ling, L.C.: 2-Ethyl-3,5-dimethylpyrazine and 2-ethyl-3,6-dimethylpyrazine: odor thresholds in water solution. *Lebensm. Wiss. Technol.* 30, 109 (1997)
- Buttery, R.G., Ling, L.C.: Importance of 2-aminoacetophenone to the flavor of masa corn flour products. *J. Agric. Food Chem.* 42, 1 (1994)
- Cerny, C., Grosch, W.: Precursors of ethyldimethylpyrazine isomers and 2,3-diethyl-5-methylpyrazine formed in roasted beef. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 198, 210 (1994)
- Eisenreich, W., Rohdich, F., Bacher, A.: The deoxyxylulose phosphate pathways to terpenoids. *Trends in Plant Science* 2001, 78
- Engel, W., Bahr, W., Schieberle, P.: Solvent assisted flavour evaporation – a new and versatile technique for the careful and direct isolation of aroma compounds from complex food matrices. *Eur. Food Res.*

- Tressl, R., Haffner, T., Lange, H., Nordsiek, A.: Formation of γ - and δ -lactones by different biochemical pathways. In: *Flavour Science – recent developments* (Eds.: A.J. Taylor, D.S. Mottram) p. 141, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1996
- Tressl, R., Helak, B., Martin, N., Kersten, E.: Formation of amino acid specific *Maillard* products and their contribution to thermally generated aromas. *ACS Symp. Ser.* 409, 156 (1989)
- Tressl, R., Kersten, E., Nittka, C., Rewicki, D.: Formation of sulfur-containing flavor compounds from [¹³C]-labeled sugars, cysteine and methionine. In: *Sulfur compounds in foods* (Eds.: C.J. Mussinan, M.E. Keelan) p. 224, ACS Symp. Ser. 564, American Chemical Society, Washington, 1994
- Tressl, R., Rewicki, D.: Heated generated flavors and precursors. In: *Flavor chemistry. Thirty years of progress.* (Eds.: R. Teranishi, E.L. Wick, I. Hornstein, I.) p. 305, Kluwer Academic/Plenum Publ., 1999
- von Ranson, C., Belitz, H.-D.: Untersuchungen zur Struktur-Aktivitätsbeziehung bei Geruchsstoffen. 2. Mitteilung: Wahrnehmungsschwelle und Erkennungsschwellenwerte sowie Geruchsqualitäten gesättigter und ungesättigter aliphatischer Aldehyde. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 195, 515 (1992)
- von Ranson, C., Schnabel, K.-O., Belitz, H.-D.: Untersuchungen zur Struktur-Aktivitätsbeziehung bei Geruchsstoffen. 4. Mitteilung: Struktur und Geruchsqualität bei aliphatischen, alicyclischen und aromatischen Aldehyden. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 195, 527 (1992)
- Vermeulen, C., Gijs, L., Collin, S.: Sensorial contribution and formation pathways of thiols in food. *Food Rev. Internat.* 21, 69 (2005)
- Wagner, R., Grosch, W.: Evaluation of potent odorants of French fries. *Lebensm. Wiss. Technol.* 30, 164 (1997)
- Wagner, R., Czerny, M., Bieloradsky, J., Grosch, W.: Structure-odour-activity relationships of alkylpyrazines. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* A208, 308 (1999)
- Wagner, R., Grosch, W.: Key odorants of French fries. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 75, 1385 (1998)
- Werkhoff, P., Bretschneider, W., Herrmann, H.-J., Schreiber, K.: Fortschritte in der Aromastoff-Analytik (1–9). *Labor Praxis* (1989) S. 306, 426, 514, 616, 766, 874, 1002, 1121 and (1990) S. 51
- Winterhalter, P., Knapp, H., Straubinger, M.: Watersoluble aroma precursors: Analysis, structure, and reactivity. In: *Flavor chemistry. Thirty years of progress.* (Eds.: R. Teranishi, E.L. Wick, I. Hornstein) p. 255, Kluwer Academic/Plenum Publ., 1999
- Williams, P.J., Strauss, C.R., Wilson, B., Massy-Westropp, R. A.: Novel monoterpene disaccharide glycosides of *Vitis vinifera* grapes and wines. *Phytochemistry* 21, 2013 (1982)
- Wüst, M., Mosandl, A.: Important chiral monoterpene esters in flavours and essential oils – enantioselective analysis and biogenesis. *Bur. Food Res. Technol.* 209, 3 (1999)
- Ziegler, E., Ziegler, H.: *Flavourings.* Wiley-VCH, Weinheim, 1998
- chemicals-detection thresholds. *Perfumer & Flavorist* 16 (1), 1 (1991)
- Maarse, H., Belz, R. (Eds.): *Isolation, separation and identification of volatile compounds in aroma research.* Akademie-Verlag: Berlin, 1981
- Maier, H.G.: Zur Bindung flüchtiger Aromastoffe an Proteine. *Dtsch. Lebensm. Rundsch.* 70, 349 (1974)
- McNulty, P.B., Karel, M.: Factors affecting flavour release and uptake in O/W-emulsions. *J. Food Technol.* 8, 319 (1973)
- Mosandl, A.: Capillary gas chromatography in quality assessment of flavours and fragrances. *J. Chromatogr.* 624, 267 (1992)
- Mosandl, A.: Analytical authentication of genuine flavor compounds – Review and preview. In: *Flavor chemistry. Thirty years of progress.* (Eds.: R. Teranishi, E.L. Wick, I. Hornstein) p. 31, Kluwer Academic/Plenum Publ., 1999
- Naim, M., Striem, B.J., Kanner, J., Peleg, H.: Potential of ferulic acid as a precursor to off-flavors in stored orange juice. *J. Food Sci.* 53, 500 (1988)
- Nijssen, L.M., Visscher, C. A., Maarse, H., Willemssens, L.C., Boelens, M.H.: *Volatile compounds in food. Qualitative and quantitative data.* 7th Edition and supplements 1 and 2. TNO Nutrition and Food Research Institute, Zeist, The Netherlands, 1999
- Ohloff, G.: *Riechstoffe und Geruchssinn.* Springer-Verlag, Berlin, 1990
- Piendl, A.: Brauereitechnologie und Molekularbiologie. *Brauwissenschaft* 22, 175 (1969)
- Reineccius, G.A.: Off-flavors in foods. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 29, 381 (1991)
- Risch, S.J., Reineccius, G.A. (Eds.): *Flavor encapsulation.* ACS Symp. Ser. 370 (1988)
- Rizzi, P.: The biogenesis of food-related pyrazines. *Food Rev. Internat.* 4, 375 (1988)
- Saxby, M.J. (Ed.): *Food taints and off-flavours,* 2nd edition. Blackie Academic & Professional, London, 1996
- Schieberle, P.: Primary odorants in popcorn. *J. Agric. Food Chem.* 39, 1141 (1991)
- Schieberle, P.: The role of free amino acids present in yeast as precursors of the odorants 2-acetyl-1-pyrroline and 2-acetyltetrahydropyridine in wheat bread crust. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 191, 206 (1990)
- Schieberle, P.: New developments on methods for the analysis of volatile flavor compounds and their precursors. In: *Characterization of food-emerging methods.* Ed. A.G. Goankar, Elsevier, Amsterdam, p. 403–443, 1995
- Schreier, P.: *Chromatographic studies of biogenesis of plant volatiles.* Dr. Alfred Hüthig Verlag: Heidelberg, 1984
- Silberzahn, W.: *Aromen,* in: *Taschenbuch für Lebensmittelchemiker und -technologien* (Frede, W., Ed.), Band 1, Springer-Verlag, Berlin, 1991
- Solms, J.: *Aromastoffe als Liganden.* In: *Geruch und Geschmackstoffe* (Ed.: Drawert, F.), S. 201, Verlag Hans Carl: Nürnberg, 1975
- Teranishi, R., Buttery, R.G., Shahidi, F. (Eds.): *Flavor chemistry – Trends and Developments.* ACS Symp. Ser. 388 (1989)

6. الفيتامينات Vitamins

1.6 مقدمة Foreword

الفيتامينات مكونات صغرى في الأغذية ولكنها أساسية، لاحتياجها للنمو الطبيعي، والصيانة، وقيام جسم الإنسان بوظائفه. ولذلك يشكل حفظها خلال التخزين وتصنيع الأغذية موضع اهتمام كبير لتحقيقه. تعطى البيانات الموجودة في (الجدولين 1.6، و2.6). توضيحاً عن فقد الفيتامينات في بعض طرق حفظ الفاكهة والخضار. هذا ويحدث فقد الفيتامينات خلال التفاعلات الكيميائية التي تعطي نواتج غير فعالة أو بالاستخلاص أو الرشح كما في حالة الفيتامينات الذوابة في الماء خلال السلق والطبخ.

الجدول 1.6: فقد الفيتامين (%) خلال تصنيع/تعليب الخضار

المنتج المصنع/المعلب	عدد عينات الخضار المحللة	فقد الفيتامين كنسبة مئوية من المنتج الطازج المسلوق والمصفى				
		A	B ₁	B ₂	نياسين	C
المنتجات المجمدة (مطبوخة ومصفاة)	10 ^a	12 ^c	20	24	24	26
		50 - 0 ^d	61 - 0	45 - 0	56 - 0	78 - 0
المنتجات المعقمة (مصفاة)	7 ^b	10	67	42	49	51
		32 - 0	83 - 56	50 - 14	65 - 31	67 - 28

^a هليون، فاصولياء، فول أخضر، بروكلي (قنبيط)، قرنبيط، بازلاء خضراء، بطاطا، سبانخ، قرنبيط لارؤيسي، عرنوس ذرة صغير.
^b كما جاء في a ما عدا قرنبيط، ملفوف بروكسل.
^c قيم متوسطة.
^d مجال الاختلافات.

الجدول 2.6: فقد الفيتامين خلال تصنيع/تعليب الفواكه

المنتج المصنع/المعلب	عدد عينات الفواكه المحللة	فقد الفيتامين كنسبة مئوية من المنتج الطازج				
		A	B ₁	B ₂	نياسين	C
المنتجات المجمدة (غير مزالة الجليد)	8 ^a	37 ^c	29	17	16	18
		78 - 0 ^d	66 - 0	67 - 0	33 - 0	50 - 0
المنتجات المعقمة (ضمنها ماء الطبخ)	8 ^b	39	47	57	42	56
		68 - 0	67 - 22	83 - 33	60 - 25	86 - 11

^a التفاح، الشمش، توت بيل، كرز حامض، مركز عصير البرتقال (محسوب على أساس عصير ممدد)، دراق، توت، فريز.
^b كما جاء في a ما عدا عصير البرتقال الذي لم يحلل مركزه.
^c قيم متوسطة.
^d مجال الاختلافات.

توفر الحمية المتوازنة مقداراً كافياً لتلبية احتياجات الجسم من الفيتامينات. أما الحمية المعوزة فتؤدي إلى عوز الفيتامين، وإذا

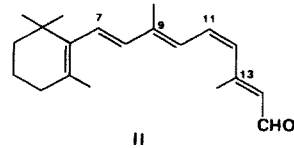
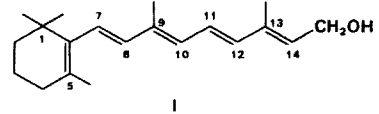
كانت عوزها وخيم تؤدي إلى عوز فيتاميني شديد. وكلا العوزين يحدثان ليس كنتيجة عدم كفاية مدخول الفيتامين عبر الغذاء، ولكن يمكن أن يتسبب العوز من اضطراب الامتصاص والإجهاد والأمراض. ويمكن إجراء تقييم لمدى كفاية إمداد الفيتامين بتعيين محتواه في بلاسما الدم، أو بقياس نشاط بيولوجي يعتمد على وجود الفيتامين، مثل نشاط كثير من الأنزيمات. تقسم الفيتامينات عادة إلى قسمين عامين، الفيتامينات الذوابة في الدهون مثل A، D، E، K₁، والفيتامينات الذوابة في الماء، B₁، B₂، B₆، نيكوتيناميد، حمض بانتوثينيك، بيوتين، حمض فوليك، B₁₂ و C. يحوي (الجدول 3.6) بيانات عن المدخول اليومي المرغوب للإنسان لبعض الفيتامينات وفق المجموعة العمرية.

2.6 الفيتامينات الذوابة في الدهون Fat-Soluble Vitamins

1.2.6 ريتينول (فيتامين A) Retinol (Vitamin A)

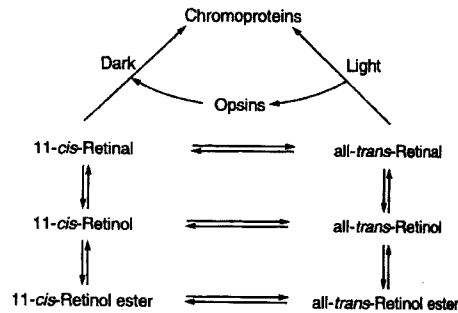
1.1.2.6 الدور البيولوجي Biological Role

الريتنول (I في المعادلة 1.6) هام في استقلاب البروتين في خلايا تطورت من طبقة الأدم الظاهر (مثل الجلد أو الطبقة المخاطية التي تغلف الجهاز التنفسي أو الهضمي). فتقص الريتينول بطريقة ما يؤثر سلباً في نسج الظهارية (نخانة الجلد، فرط القرن) ويسبب أيضاً العمى الليلي.



(1.6)

بالإضافة إلى ما سبق، فإن الريتينول في الشكل 11-مقرون-ريتينال (II)، هو مكونٌ حامل للون في دورة الرؤية للبروتينات الملونة في الأنواع الثلاثة للخلايا المخروطية، الأزرق، الأخضر، الأحمر (λ_{max} 435, 540 nm بالترتيب) وفي عصب الشبكية.



الشكل 1.6: مخطط تمثيل دورة الرؤية

الجدول 3.6: الخصاص اليومي الموصى به للفيتامينات

B ₁₂ (µg)	بيوتين (µg)	حمض بانثوثيك (mg)	حمض فوليك ^أ (mg)	B ₆ (µg)	نياسين ^ب (mg)	B ₂ (mg)	B ₁ (mg)	C (mg)	K (µg) ^د	E (mg) ^{هـ}	D (µg) ^و	A ملغ (رتنول) ^ز	الجموعه العمرية (سنة)
0.4-0.8	5-10	2-3	60-80	0.1-0.3	2-5	0.3-0.4	0.2-0.4	50-55	4-10	3-4	10	0.5-0.6	< 1
1.0	10-15	4	200	0.4	7	0.7	0.6	60	15	6	5	0.6	1-4
1.5-1.8	15-20	4-5	300	0.5-0.7	10-12	0.9-1.1	0.8-1.0	70-80	20-30	8-10	5	0.7-0.8	4-10
2.0-3.0	20-35	5-6	400	1.0-1.4	13-18	1.2-1.6	1.0-1.3	90-100	40-50	10-14	5	0.9-1.1	10-15
3.0	30-60	6	400	1.2-1.6	13-17	1.2-1.5	1.0-1.3	100	60-70	15	5	0.9-1.1	15-25
3.0	30-60	6	400	1.2-1.5	13-16	1.2-1.4	1.0-1.2	100	60-70	14	5	0.8-1.0	25-51
3.0	30-60	6	400	1.2-1.5	13-15	1.2-1.3	1.0-1.1	100	80	13	5	0.8-1.0	52-65
3.0	30-60	6	400	1.2-1.4	13	1.2	1.0	100	80	12	10	0.8-1.0	< 65
3.0	30-60	6	600	1.9	15	1.5	1.2	100	60	13	5	1.1	المرأة الحامل
4.0	30-60	6	600	1.9	17	1.6	1.4	150	60	17	5	1.5	المرأة المرضعة

^أ 1 ملغ ريتينول = 1 ملغ مكافئ ريتينول = 6 ملغ β-كروتين جميع روابط ترانس = 12 ملغ كروتينويدات أخرى من أسلاف فيتامين A = 1.5 ملغ ريتينيل أستينات جميع روابط ترانس = 1.83 ملغ ريتينول بالمينات
جميع روابط ترانس (IU = 0.34 ميكروغرام ريتينول).

^ب أركوكالسيفيترول (D2) أو كوكي كالسيفيترول (D3) (IU 1 = 0.25 ميكروغرام).

^ج مكافئ توكوفيرول. (قارن 1.3.2.6).

^د فيللو كوينون (قارن 4.2.6).

^{هـ} 1 ملغ مكافئ نياسين = 60 مغ تريوفان.

^و 1 ميكروغرام مكافئ فولات = 1 ميكروغرام فولات غذاء = 0.5 ميكروغرام حمض فوليك (PGA)، قارن 1.7.3.6.

تشكل البروتينات الملونة (ردود بسنيات) في الظلام من بروتينات (أوبسينات) مع 11-مقرون-ريتال، وفي الضوء تتفارق البروتينات الملونة إلى مكونات أكثر ثباتاً من ريتال مفروق جميع روابطه وبروتين. هذه التغيرات في الهيئة الفراغية تُفدح نبضة عصبية في الخلية العصبية المجاورة، ويتحول بعدها الريتال المفروق بجميع روابطه إلى ريتانول مفروق بكامله، وعبر مركب وسطي يتحول 11-مقرون-ريتانول مرة ثانية إلى 11-مقرون-ريتال (انظر الشكل 1.6 لمعرفة تفاعلات حلقة الرؤية).

2.1.2.6 الاحتياجات، الحدوث Requirement, Occurrence

يقدم الاحتياجات اليومية لفيتامين A (الجدول 3.6) مدخول الريتنول بمعدل 75% (على هيئة استرات الحموض الدهنية أساساً بشكل ريتينيل بالميتات)، ويأتي المتبقي 25% عبر β -كروتين وأشباه الكروتين الأخرى من طلائع الفيتامين الفعالة. يتحول 6 غ من β -كروتين لإعطاء 1 غ ريتنول بسبب محدودية تشطر أشباه الكروتين. يُمتص فيتامين A ويخزن في الكبد بصورة رئيسية وهو على شكل استرات الحموض الدهنية. ويبلغ مستواه في الكبد 250 ميكروغرام/غ نسيج حي، أي يخزن في الكبد ما مقداره نحو 240 – 540 ملغ. يزود الكبد الدم بالريتنول الحر، الذي ينضم إلى بروتينات الدم. يبلغ تركيز ريتنول في البلازما $1.78 \mu\text{mol/l}$ في المرأة و $2.04 \mu\text{mol/l}$ في الرجل.

فرط فيتامين A معروف ولكن المظاهر تختفي عند تناقص مدخول الريتنول.

يوجد فيتامين A فقط في نسيج الحيوان، وعلى رأسها زيت كبد السمك، وكبد الثدييات، ودهن الحليب، وصفار البيض. تخلو النباتات من فيتامين A ولكنها تحتوي أشباه الكاروتين التي تعطي فيتامين A بتشطر رابطة مزدوجة تقع في المركز (طليعة فيتامين A). توجد أشباه الكروتين في جميع الخضار الخضراء والصفراء والورقية تقريباً (الجزر، السبانخ، الفليفلة، والفلفل الحلو، البنندورة، رشاد، كرنب) وفي الفاكهة وبخاصة المصادر الجيدة اليقطين، المشمش، البرتقال، ثمار الورد البري، زيت النخيل وغالباً ما يستعمل للتلوين بالأصفر. أما أشباه الكروتين الحيوانية فهي دائماً من منشأ نباتي تأتي عبر العلف. يعطي الجدول 7.6 محتوى فيتامين A لبعض الأغذية المنتشرة. إلا أن هذه القيم تختلف بشدة مع تنوع الطرز، مرحلة النضج... الخ. يتطلب التقدير الدقيق لمحتوى فيتامين A في الأغذية تحليلاً تفصيلياً لمعرفة مكونات أشباه الكروتين بها.

3.1.2.6 الثبات، التدرك Stability, Degradation

يمكن أن يؤدي التخزين وتصنيع الأغذية إلى هدم فيتامين A وأشباه الكروتين بمعدل 5-40%. ففي غياب الأكسجين وفي درجة الحرارة العالية، كما في ممارسة الطبخ وتعقيم الأغذية، يطرأ عليها تفاعلات أساسية هي مصاوغه وتشطر. أما في وجود الأكسجين فيحدث تدرك مؤكسد يؤدي إلى سلسلة من المنتجات، بعضها مركبات طيارة (قارن 4.4.8.3). وهذه الأكسدة غالباً ما توازي أكسدة الشحوم (عملية تدعيم الأكسدة). تتأثر سرعة الأكسدة بالضغط الجزئي للأكسجين والنشاط المائي ودرجة الحرارة... الخ. يشار هنا أن الأغذية المحففة حساسة بخاصة للتدرك المؤكسد.

2.2.6 كالسيفيرول (فيتامين D) Calciferol (Vitamin D)

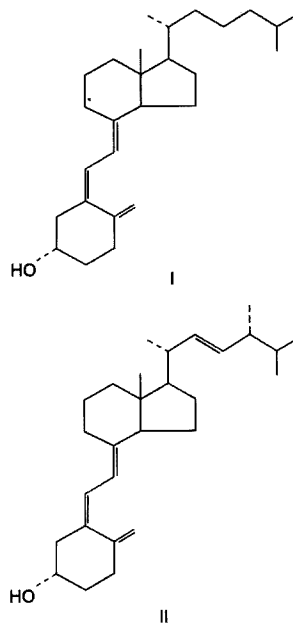
1.2.2.6 الدور البيولوجي Biological Role

يتشكل كولي كالسيفيرول (فيتامين D_3 ، I) من الكولستيرول في الجلد عبر التحليل الضوئي لـ 7-ديهيدروكولستيرول (طليعة فيتامين D_3) بتأثير الضوء فوق البنفسجي (فيتامين أشعة الشمس، قارن 2.2.2.8.3). وعلى هذا النمط يتشكل فيتامين D_2 (اركو كالسيفيرول II، قارن المعادلة 2.6) من اركوستيرول.

يضاف إلى نوعي الفيتامين D_3 و D_2 أول مجموعة هيدروكسيل في الكبد لإعطاء طليعة الهرمون 25-هيدروكسي كولي

كالسيفيرول (كالسيدول) والمجموعة الثانية تضاف في الكلية لإعطاء هرمون فيتامين D واسمه $25, \alpha 1$ -ديهيدروكسي كولي كالسيفيرول (كالسيتريول). يعمل كالسيتريول في مختلف الأعضاء كمحرض للبروتينات، ويقوم بتعزيز امتصاص الكالسيوم في الأمعاء وتعزيز الوصول إلى تركيز أمثل للكالسيوم في الكلية والعظام، ويحرض على اصطناع البروتينات التي تدخل في بنية مَطْرَس العظام وفي تكليسها.

يمكن أن يؤدي عوز فيتامين D إلى زيادة طرح الكالسيوم والفوسفات، مما يعيق تشكيل العظام لعدم حدوث التكلس في الغضاريف والعظام (رحد طفولي). ويقود عوز فيتامين D في الكهول إلى تلين العظام، وهو حدوث لين وضعف في العظام. ينتج المدخول المفرط لفيتامين D ($>50 \mu\text{g/day}$) إلى اضطراب في ترسيب كربونات الكالسيوم وفوسفات الكالسيوم في مختلف الأعضاء.



(2.6)

2.2.2.6 الاحتياجات، الحدوث Requirement, Occurrence

الاحتياجات اليومية موجودة في الجدول 3.6. ويستدل على العوز من تركيز أحد المستقبلات في البلازما وهو 25-هيدروكسي كولي كالسيفيرول، ومن نشاط أنزيم الفوسفاتاز القلوي في المصل، الذي يزداد بعوز الفيتامين. تحوي معظم الأغذية الطبيعية على محتوى منخفضاً من فيتامين D_3 . يعد زيت كبد السمك مصدراً استثنائياً لفيتامين D_2 . ينتشر توزيع طبيعتي فيتامين D، أرجو ستيرول، 7-ديهيدروكولسترول في المملكتين النباتية والحيوانية. ويذكر أن الخميرة، وبعض الفطور، والملفوف، والسبانخ، زيت جنين القمح، هي مصادر وفيرة بطليعة فيتامين D_2 . يوجد فيتامين D_3 وطلائعه في صفار البيض، الزبدة، حليب البقر، كبد البقر والخنزير، والرخويات، ودهن الحيوان وجلد الخنزير. ويبقى أهم مصدر لفيتامين D هو زيت السمك وبالذات زيت كبد السمك. أن أفضل إمداد لاحتياجات الإنسان من فيتامين D هو 7ديهيدروكولي كولسترول. يعطي الجدول 7.6 بيانات عن حدوث فيتامين D في بعض الأغذية، وهي قد تختلف كثيراً، كما يتبين من التغيرات في حليب الأبقار بين الصيف والشتاء، التي يسببها العلف أو فترة رعي العشب والتعرض إلى الأشعة فوق البنفسجية من أشعة الشمس.

3.2.2.6 Stability, Degradation والنبات، والتدرك

فيتامين D حساس للأكسجين والضوء. لا يشكل ثباته في الأغذية مشكلة لأن البالغين عادة يحصلون على إمداد كاف من هذا الفيتامين.

3.2.6 α -توكوفيرول (فيتامين E) (E)-Tocopherol

1.3.2.6 الدور البيولوجي Biological Role

تختلف التوكوفيرولات عن بعضها بعدد مجموعات الميتيل على الحلقة وموضعها. وأعلىها في النشاط البيولوجي α -توكوفيرول (المعادلة 3.6: الهيئة الفراغية في المراكز الثلاثة غير المتناظرة 2، 4، 8' هو R) وله أعلى فعالية بيولوجية (الجدول 4.6). ويعتمد نشاط هذا المركب في الأساس على خواصه المضادة للأوكسدة التي تعيق أو تمنع أكسدة الشحوم (قارن 1.3.7.3)، وبالتالي لا تساهم هذه الخاصة في ثبات بنيات الأغشية ولكن تثبت العوامل الفعالة الأخرى مثل فيتامين A، أوبيكوبونون، هرمونات، أنزيمات) تجاه الأوكسدة. يتداخل فيتامين E في تحويل حمض أراشيدونيك إلى بروستاغلاندينات ويخفض من تكس الصفائح الدموية. يترافق عوز فيتامين E مع الاضطرابات المزمنة (العقم في الحيوانات الأهلية والتجريبية، القرود (التسناس)، ابيضاض العضلات في لحم الدجاج). ولم توضح كاملاً آلية عمل هذا الفيتامين.

الجدول 4.6: النشاط البيولوجي لبعض توكوفيرولات

توكوفيرول (T)	نشاط فيتامين E	
	عامل التحويل ^b	ملغ/IU ^a
2R,4'R,8'R- α -T	1.00	1.49
2S,4'R,8'R- α -T	0.31	0.46
2R,4'R,8'S- α -T	0.90	1.34
2S,4'R,8'S- α -T	0.37	0.55
2R,4'S,8'S- α -T	0.73	1.09
2S,4'S,8'R- α -T	0.21	0.31
2R,4'S,8'R- α -T	0.57	0.85
2S,4'S,8'S- α -T	0.60	1.10
2R,4'R,8'R- α -		
أسيتات توكوفيريل	0.91	1.36
All-rac- α -T	0.74	1.10
All-rac- α -		
أسيتات توكوفيريل	0.67	1.00
all-rac- β -T	0.20	0.30
all-rac- γ -T	0.10	0.15
all-rac- δ -T		0.01

^a وحدة دولية (IU) في ملغ مادة.

^b عامل التحويل من ملغ مادة إلى مكافئات مع α -توكوفيرول.

2.3.2.6 Requirement, Occurrence الحدوث، الاحتياجات

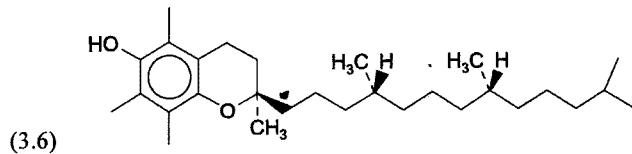
يعطي الجدول 3.6 الاحتياجات اليومية، ويلاحظ أن الاحتياجات تزداد عندما تحوي الوجبة نسبة عالية من الحموض الدهنية غير المشبعة (قارن الجدول 5.6). يعطي الإمداد الطبيعي تركيزاً من التوكوفيرول بين 12-46 ميكرومول/ل في البلاسما الدموية.

ويعد مستوى أقل من 0.4 ملغ/100 مل دليلاً على العوز.

الجدول 5.6: الاحتياجات من مكافئات توكوفيرول (TE) وفق الإمدادات من الحموض الدهنية غير المشبعة

الحموض الدهنية	TE (الحمض الدهنية ملغ/غ)
Monoene acids	0.06
Diene acids	0.4
Triene acids	0.8
Tetraene acids	1.0
Pentaene acids	1.2
Hexaene acids	1.45

يعطي البند 1.3.8.3 والجدول 7.6 بيانات عن محتوى بعض الأغذية من التوكوفيرول. والواضح أن المصدر الرئيسي هو الزيوت النباتية وبخاصة زيوت أجنة الحبوب.



3.3.2.6 الثبات، التدرك Stability, Degradation

يحدث فقد في الزيوت النباتية عندما تُصنَّع إلى مارجرين وسمنة نباتية، كما يحدث الفقد في الأكسدة التلقائية الشديدة للشحوم، وبخاصة في القلي العميق للأغذية. (الجدول 6.6).

الجدول 6.6: ثبات التوكوفيرول في القلي العميق

مجموعة التوكوفيرول (ملغ/100 غ)	الفقد (%)	
82	—	الزيت قبل القلي العميق
73	11	بعد القلي العميق
75	—	زيت مستخلص من شرائح البطاطا مباشرة بعد الإنتاج
39	48	بعد أسبوعين خزن في درجة حرارة الغرفة
22	71	بعد شهر خزن في درجة حرارة الغرفة
17	77	بعد شهرين خزن في درجة حرارة الغرفة
28	63	بعد شهر في الدرجة -12°م
24	68	بعد شهرين في الدرجة -12°م
78	—	زيت مستخلص من شرائح البطاطا المقلية مباشرة بعد الإنتاج
68	25	بعد شهر في الدرجة -12°م
20	74	بعد شهرين في الدرجة -12°م

4.2.6 فيتوميناديون (فيتامين K₁ فيللوكوينون) Phytomenadione (Vitamin K₁ Phylloquinone)

1.4.2.6 الدور البيولوجي Biological Role

إن مجموعة فيتامينات K هي مشتقات نافثوكوينون تختلف عن بعضها بسلسلتها الجانبية. تعطي المعادلة 4.6 بنية فيتامين K₁، ويعود التوضع الفراغي لذرات الكربون 7' و11' وR ويقابل الفيتول الطبيعي. ويملك فيتامين K₁ الراسيمي المصنوع من

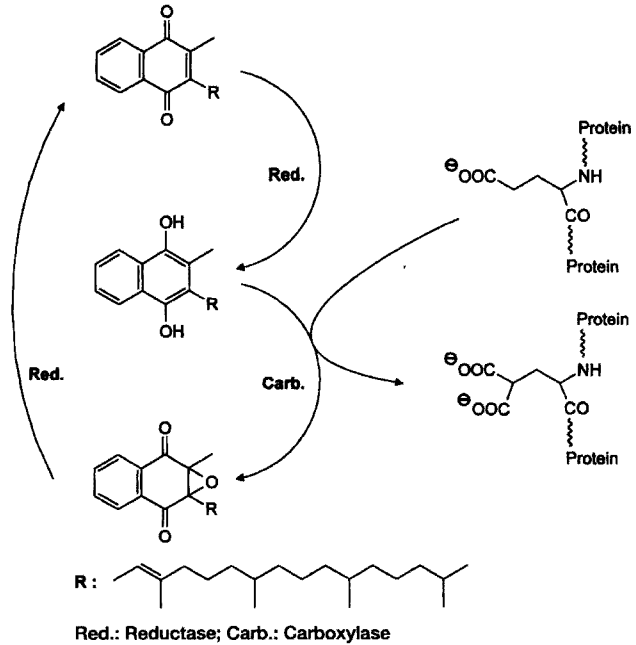
أيزوفيتول غير الفعال ضوئياً النشاط البيولوجي نفسه للمنتج الطبيعي. يكتنف فيتامين K في الاصطناع اللاحق لحمض - γ كركبوكسي غلوتاميك (G1a) في البروتينات التي تعتمد على فيتامين K، حيث يرجع أولاً إلى هيدروكوينون (المعادلة 4.6) ثم يقوم كعامل مساعد في كربلة (إضافة CO_2) لحمض غلوتاميك. وفي هذه العملية يتحول إلى شكل أيوكسيد، الذي يتولد منه ثمانية فيتامين K. تنتمي عوامل تخثر الدم (بروترومبين، بروكونفيرتين، كريسماز وعامل ستوارت) مع البروتينات التي تقوم بوظائف أخرى إلى مجموعة من البروتينات التي تعتمد على فيتامين K وتقوم بضم Ca^{2+} في G1a. يسبب عوز هذا الفيتامين خفض نشاط بروترومبين، ونقص الترومبين الدم ونزيف دموي.

2.4.2.6 Requirement, Occurrence، الحدوث، الاحتياجات،

يعبر عن النشاط بمكافئ الفيتامين (VE): $1 \text{ VE} = 1 \mu\text{g}$ فيللوكوينون. يعطي الجدول 3.6. الاحتياجات اليومية لفيتامين K_1 ، وتغطيتها الأغذية (قارن الجدول 7.6). تشكل البكتريا الموجودة في المعى الغليظ كمية كبيرة نسبياً من K_2 . ولكن من غير المؤكد فيما إذا كانت تساهم بتغطية الاحتياجات. يوجد فيتامين K_1 بصورة أولية في الخضار الورقية الخضراء (سبانخ، ملفوف، القرنبيط)، ويعد أيضاً الكبد (البقر والخنزير) من المصادر الممتازة (الجدول 7.6).

3.4.2.6 Stability, Degradation، التدرج، الثبات،

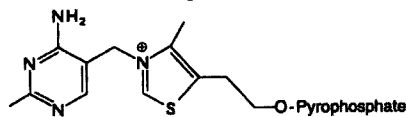
لا يعرف إلا القليل عن تفاعلات فيتامين K_1 في الأغذية. مركبات فيتامين K تتحرب بالضوء والقلوي، ولكنها ثابتة نسبياً للأكسجين الجوي والتعرض إلى الحرارة. تُهاجم الرابطة المزدوجة في الثمالة R (قارن المعادلة 4.6) في هدرجة الزيوت، ولو أن فيتامين K المهدرج (3',2'-ديهيدرو فلووكوينون) يمتص ولكنه لا يقوم كما يبدو بالنشاط الذي يقوم به الشكل الطبيعي.



3.6 الفيتامينات الذوابة في الماء Water-Soluble Vitamins

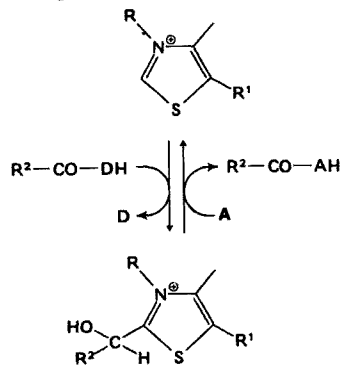
1.3.6 ثيامين (فيتامين B₁) (Thiamine (Vitamin B₁))

1.1.3.6 الدور البيولوجي Biological Role



(5.6)

يدخل الثيامين، في شكله البيروفوسفاتي، مع أنزيمات بيروفات ديهيدروجيناز، وترانس كيتولاز، وفوسفوكيتولاز، و-α كيتوجلوتارات ديهيدروجيناز التي تقوم بتفاعلات ينقل فيها مجموعة ألدهيد نشيطة (D: عاطي، A: متقبل).



(6.6)

ينعكس عوز فيتامين B₁ بتناقص في نشاط الأنزيمات التي ذكرت سابقاً، وبمرض يعرف باسم بري - بري، له مظاهر عصبية وقلبية وذلك في حالة العوز الوخيم للثيامين الآتي عن طريق الغذاء.

2.1.3.6 الاحتياجات، الحدوث Requirement, Occurrence

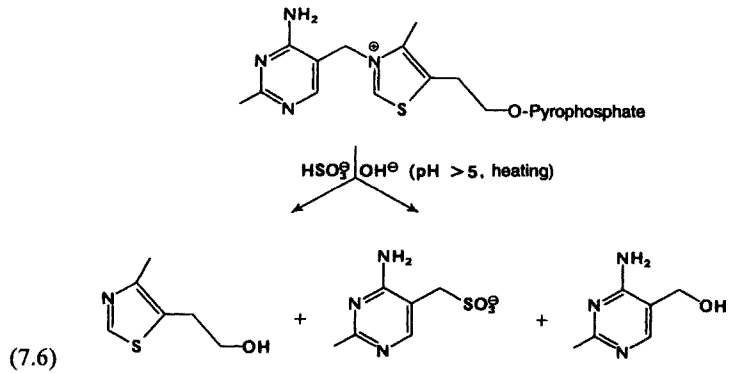
يعطي الجدول 3.6 الاحتياجات اليومية، والثيامين مادة رئيسية في استقلاب الكربوهيدرات لذا ترتفع احتياجاته مع الوجبات الغنية بالكربوهيدرات. وتستخدم مقياسه نشاط ترانس كيتولاز في خلايا الدم الحمراء أو مدى إعادة تنشيط ترانس كيتولاز عند إضافة ثيامين بيروفوسفات كدليلين على كفاية مدخول الثيامين في الوجبة.

يوجد فيتامين B₁ في العديد من النباتات، في غلاف حبات الحبوب وأجنتها، وفي الخميرة، والخضار (البطاطا) والثمار القشرية. وهذا الفيتامين يوجد بوفرة في لحم البقر والخنزير والسّمك والبيض وفي الأعضاء الحيوانية كالكبد والكلبي، الدماغ والقلب. يحتوي حليب الإنسان والبقر فيتامين B₁. ويعد خبز الحبوب الكاملة والبطاطا مصدرين غذائيين هامين لهذا الفيتامين. يتوضع فيتامين B₁ في الجزء الخارجي لقشرة حبات الحبوب) ويؤدي الطحن للحصول على دقيق بدرجة استخلاص منخفضة أو تلميع الرز إلى نزع معظم الفيتامين إلى النخالة (قارن 3.1.3.15 و 1.2.2.3.15). يعرض الجدول 7.6 بيانات عن وجود الثيامين.

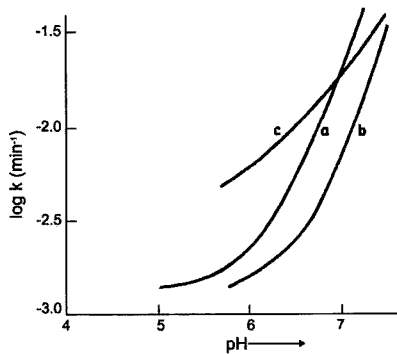
3.1.3.6 الثبات، التدرّك Stability, Degradation

ثبات الثيامين في الوسط المائي منخفض نسبياً، لأنه يتأثر بـ pH (الشكل 2.6) ودرجة الحرارة (الجدول 8.6) والقوة الأيونية وأيونات المعادن، وعندما يكون الثيامين حراً فهو أكثر ثباتاً من الحالة التي يكون فيها منضمماً إلى أنزيم (الشكل

(2.6). تتسبب الكواشف المحبة للنوى مثل HSO_3^- أو OH^- بتدرك سريع ويتشكل 5-(2-هيدروكسي إثيل)-4-ميتيل ثيازول و-2ميتيل-4-أmino 5- (ميتيل حمض سلفونيك)-بيريميدين، أو 2-ميتيل-4-أmino-5-هيدروكسي ميتيل بيريميدين (انظر المعادلة 7.6).



ينتج عن التدرك الحراري للثيامين، الذي يعطي في البداية مشتقات ثيازول و بيريميدين المذكورة سابقاً، رائحة تشبه اللحمية في الأغذية المطبوخة (قارن 4.1.3.5).

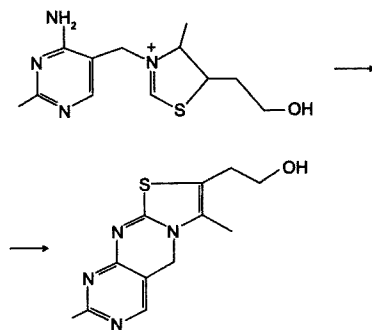


الشكل 2.6: تأثير pH على معدل سرعة تعطيل الثيامين. a: الثيامين في محلول منظم فوسفاتسي. b: الثيامين في دقيق القمح أو الشوفان. c: ثيامين بيروفوسفات في دقيق.

الجدول 8.6: فقد الثيامين في الأغذية خلال التخزين لمدة 12 شهر

الغذاء	الثيامين المفقود (%)	
	1.5°م	38°م
المشمش	28	68
عصير البرتقال	0	22
البازلاء	0	32
الفول الأخضر	24	92
عصير البندورة	0	40

يتشبط الثيامين بالتريت، ويحتمل أن يكون ذلك من خلال تفاعلها مع مجموعة الأمينو المتصلة بحلقة البيريدين. تعطي المؤكسدات القوية، مثل H_2O_2 أو فيروسيانيد البوتاسيوم، مركب ثيوكروم متألماً. وهذا التفاعل يستخدم للتعين الكيميائي لحتوى الثيامين في الأغذية (انظر المعادلة 8.6).



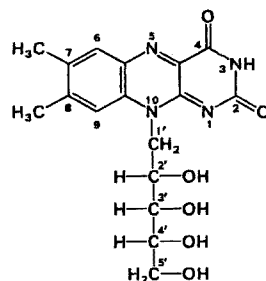
(8.6)

يتوقع أن يفقد الثيامين وفق الآتسي: 15-25% في الفاكهة المعلبة أو في الخضار المخزنة لمدة تزيد على سنة، 0-60% في اللحم المطبوخ في ظروف المنزل، اعتماداً على درجة الحرارة وطريقة التحضير، 20% في السائل الملحي المستخدم لإنضاج اللحوم وفي الخبز الأبيض؛ 15% في سلق الملفوف بدون سلفيت و40% بوجود السلفيت. يعتمد الفقد بوجود السلفيت على pH. وعملياً لا يتدرك الثيامين في الوسط الحمضي الشديد (مثل عصير الليمون).

2.3.6 رايبوفلافين (فيتامين B₂) (Riboflavin (Vitamin B₂))

1.2.3.6 الدور البيولوجي Biological Role

الرايبوفلافين (المعادلة 9.6) مجموعة ضميمية لأنزيمات الفلافين، ذات الأهمية الكبيرة في الاستقلاب عامة وبخاصة في استقلاب البروتين.



(9.6)

ولذلك يؤدي عوز الرايبوفلافين إلى تجمع الحموض الأمينية. وإن من الأعراض النوعية لعوزه تناقص نشاط غلوتاثيون رودكتاز في خلايا الدم الحمراء.

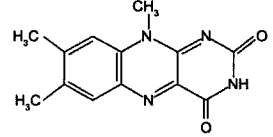
2.2.3.6 Requirement, Occurrence، والحذوث

يعطي الجدول 3.6 الاحتياجات اليومية. نادراً ما يلاحظ أعراض عوز مع النظام الغذائي الطبيعي، ذلك لأن بركة الرايبوفلافين في الجسم ثابتة تماماً، حتى بوجود حمية فيها عوز للرايبوفلافين لا يستنفذ بكمية أعلى من 30-50%. يعطي محتوى الرايبوفلافين في البول دليلاً على مستويات الإمداد. وتدل القيم فوق 80 ميكروغرام رايبوفلافين/غ كريتئين على مستوى طبيعي؛ 27-79 µg/g منخفضة، وأقل من 27 µg/g يقترح بقوة وجود حمية فيها عوز. يعطي قياس نشاط غلوتاثيون رودكتاز معلومات مماثلة.

أهم مصدر للرايبوفلافين الحليب ومنتجاته، والبيض، ومختلف الخضار، والخميرة، ومنتجات اللحوم، وبخاصة أنواع لحوم مثل القلب والكبد والكلى وكبد السمك وأنثى الطيبي. ويعطي الجدول 7.6 بيانات على وجود الرايبوفلافين في بعض الأغذية العامة.

3.2.3.6 الثبات، التدرج Stability, Degradation

الريبوفلافين ثابت نسبياً في عمليات تداول الأغذية العادية. ويحدث الفقد من 10-15%. وعند التعرض للضوء، وبخاصة في الطيف المرئي من 420-560 nm، حيث ينفصل ريبيتول من الفيتامين ويتحول إلى لوميفلافين بالتحلل الضوئي.

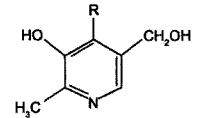


(10.6)

3.3.6 بيرودوكسين (بيرووكسال، فيتامين B₆) Pyridoxine (Pyridoxal, Vitamin B₆)

1.3.3.6 الدور البيولوجي Biological Role

تظهرُ فعالية فيتامين B₆ بالبيروودوكسين (المعادلة 11.6) أو بيروودوكسول (R = CH₂OH) أو بيروودوكسال (R = CHO) أو بيروودوكسامين (R = CH₂NH₂). أما الشكل الفعّال في الاستقلاب فهو فوسفات بيروودوكسال، الذي يقوم بوظيفة تميم أنزيمي (قارن 2.3.2.3) لأمينو أسيد ديكربوكسيلازات، وأمينو أسيد راسيمازات، وأمينو أسيد ديهيدرازات، وأمينو أسيد ترانس فيراز، وسرين بالميتول ترانسفيريز، وليزيل اوكسيدير، وδ-أمينو ليفولينيك أسيد سينثاز، وأنزيمات استقلاب التربوفان. وزيادة على ذلك يقوم بتثبيت الهيئة لأنزيمات فوسفوريلازات.



(11.6)

إن المدخول من هذا الفيتامين عادة هو بشكل بيروودوكسال أو بيروودوكسامين.

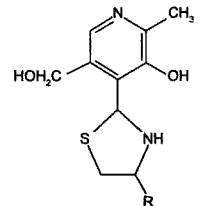
يسبب عوز البيروودوكسين في الوجبة اضطرابات في استقلاب البروتين، أي في اصطناع الهيموغلوبين. ويتجمع هيدروكسي كينورين وحمض كسانتورينيك لأن تحول التربوفان إلى حمض نيكوتينيك ينقطع، وهي خطوة ينظمها أنزيم كينورينيناز.

2.3.3.6 Requirement, Occurrence، الحدوث، الاحتياجات

يعطي الجدول 3.6 الاحتياجات اليومية. ويدل نشاط أنزيم غلوتامات أوكسالوأسيتات ترانس أميناز على مدى كفاية الإمداد، ويوجد هذا الأنزيم في خلايا الدم الحمراء، ويتناقص نشاط هذا الأنزيم في وجود عوز هذا فيتامين. يعطي الجدول 8.6 توضيحاً لوجود بيروودوكسين في الأغذية.

3.3.3.6 الثبات، التدرج Stability, Degradation

إن أكثر أشكال هذا الفيتامين ثباتاً هو بيروودوكسال، وهو الشكل المستعمل في تدعيم الأغذية. يُفقد من فيتامين B₆ 45% في طبخ اللحوم و20-30% في طبخ الخضار. يحدث خلال تعقيم الحليب تفاعل مع السيستين ينقل الفيتامين إلى شكل غير فعّال من مشتقات ثيازوليدين (المعادلة 12.6). وهذا التفاعل مسؤول عن فقد هذا الفيتامين في الأغذية الأخرى المعالجة حرارياً.

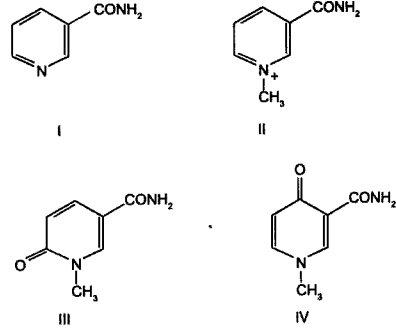


(12.6)

4.3.6 نيكوتيناميد (نياسين) Nicotinamide (Niacin)

1.4.3.6 الدور البيولوجي Biological Role

إن أميد حمض نيكوتينيك (I) في شكل نيكوتيناميد أدنين دينيوكليوتيد (قارن 11.3.2، NAD^+) أو بشكله الفوسفاتي ($NADP^+$) هما تيمان أنزيمان لأنزيمات ديهيدروجيناز. يطرح في البول بأشكال رئيسية N^1 -ميتيل نيكوتيناميد (ثلاثي غونيلين أميد، II)، و N^1 -ميتيل-6-بيريدون-3-كربوكساميد (III)، و N^1 -ميتيل-4-بيريدون-3-كربوكساميد (IV).



(13.6)

أول ما يلاحظ عوز هذا الفيتامين من نقص تركيز NAD^+ و $NADP^+$ في الكبد والعضلات، في حين يبقى مستواها طبيعياً في الدم والقلب والكلية. إن المرض التقليدي الذي يسببه عوز هذا الفيتامين هو البلاغرا، التي تؤثر في الجلد والهضم والنظام العصبي (التهاب جلد، إسهال، خرف). على أية حال فإن أعراض العوز الأولية هي عامة غير نوعية.

2.4.3.6 Requirement, Occurrence الاحتياجات، الحدوث

يعطي الجدول 3.6 الاحتياجات اليومية، ويغطي مدخول التربتوفان 60-70% منها. لذلك يعد الحليب والبيض ولو أنها تحتوي قليلاً من النياسين أغذية جيدة لمنع حدوث البلاغرا لاحتوائها على التربتوفان. يقوم L-التربتوفان كبديل للنياسين في البدن عندما يتحول 60 ملغ منه إلى 1 ملغ نيكوتيناميد. يستدل على الإمداد الكافي للنياسين في الوجبة من مستويات المستقلبات II (قارن المعادلة 13.6) في البول أو III و IV في بلاسما الدم.

يوجد هذا الفيتامين في الأغذية كحمض نيكوتينيك، على هيئة أميد أو تميم أنزيمي. وإن الأعضاء الحيوانية كاللحم والأحمر والحبوب والخميرة والفطر مصادر وفيرة بالنياسين. يعطي الجدول 7.6 بيانات عن وجوده في الأغذية.

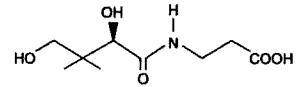
3.4.3.6 الثبات، التدرك Stability, Degradation

حمض نيكوتينيك ثابت تماماً. ولو حظ فقد وصل إلى 15% (قارن الجدولين 1.6 و 2.6) في سلق الخضار، وفي الأيام الأولى لإنضاج اللحم وصل الفقد إلى 25 - 30%.

5.3.6 حمض بانتوثينيك Pantothenic Acid

1.5.3.6 الدور البيولوجي Biological Role

حمض بانتوثينيك هو وحدة بناء (المعادلة 14.6) التميم الأنزيمي A (CoA) الحامل الرئيسي للأستيل ومجموعات الأسيل الأخرى في استقلاب الخلية. وتتصل مجموعات الأسيل إلى CoA عبر رابطة ثيو استرية. يوجد حمض بانتوثينيك حراً في بلاسما الدم، بينما يوجد في الأعضاء على هيئة CoA. وجد أعلى تركيز منه في الكبد وغدد الكظر والقلب والكلية.



(14.6)

يوجد في الطبيعة المصاوغ المرآسي R وهو الفعّال بيولوجياً. تزود الوجبة العادية إمداداً كافياً من هذا الفيتامين.

2.5.3.6 Requirement, Occurrence، الحدوث، الاحتياجات

تبلغ الاحتياجات اليومية 6-8 ملغ. يصل تركيزه في الدم 10-40 ميكروغرام/100 مل ويطرح في البول يومياً 2-7 ملغ. يتم تعيين حمض بانتوثينيك في الأغذية بالطرق الميكروبيولوجية أو تقنية ELISA (قارن 3.6.2). توجد طريقة تعتمد على الكروماتوغرافيا الغازية ويستعمل فيها نظير مشع من بانتوثينيك، هو ^{13}C -isotopomer، كمعيار داخلي، وهي دقيقة جداً وشديدة الحساسية. في الجدول 7.6 بيانات على وجود حمض بانتوثينيك في الأغذية.

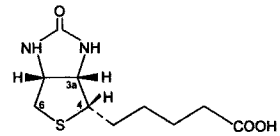
3.5.3.6 Stability, Degradation، الثبات، التدرّك

حمض بانتوثينيك ثابت تماماً، وقد وجد فقد 10% في تصنيع الحليب. ويفتقد منه 10-30%، يرجع معظمه إلى الرشح، خلال طبخ الخضار.

6.3.6 البيوتين Biotin

1.6.3.6 الدور البيولوجي Biological Role

البيوتين مجموعة ضميمية لأنزيمات الكربلة مثل أستيل-CoA-كربوكسيلاز، وبروفات كربوكسيلاز، وبروبيونيل-CoA-كربوكسيلاز، وبالتالي يلعب دوراً هاماً في الاصطناع الحيوي لحموض الدهنية واستحداث السكر. تشكل مجموعة الكربوكسيل في البيوتين رابطة أميد مع مجموعة ϵ -أمينو في مثالة اللايسين لبروتين الأنزيم. المركب الفعّال بيولوجياً (6aR, 4S, 3aS) هو D-(+)-بيوتين فقط.



(15.6)

نادراً ما يحدث عوز البيوتين. ويحتمل أن يؤدي استهلاك كميات كبيرة من بياض البيض الخام إلى تعطيل البيوتين لانضمامه النوعي إلى الأفيدين (قارن 9.1.3.2.11).

2.6.3.6 Requirement, Occurrence، الحدوث، الاحتياجات

يعطي الجدول 3.6 الاحتياجات اليومية. والدليل على الإمداد الكافي للبيوتين هو مستوى الإطراح في البول، الذي يبلغ عادة 30-50 ميكروغرام/يوم. وفي حالة العوز ينخفض إلى 5 ميكروغرام/يوم. لا يوجد البيوتين في الأغذية حراً دائماً وإنما مرتبط إلى البروتينات. يزود الجدول 7.6 بيانات على وجوده في الأغذية.

3.6.3.6 Stability, Degradation، الثبات، والتدرّك

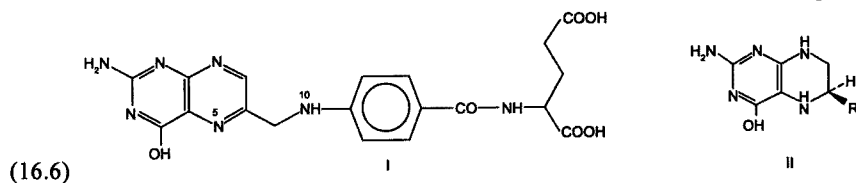
البيوتين ثابت تماماً. ويبلغ الفقد خلال تصنيع وحرز الأغذية 10 - 15%.

7.3.6 حمض فوليك Folic Acid

1.7.3.6 الدور البيولوجي Biological Role

يقوم مشتق حمض فوليك، تتراهيدروفولات (المعادلة 16.6، II) (I حمض بترويل مونو غلوتاميك PGA) بدور تميم

للأنزيمات التي تنقل وحدات كربون أحادية في مختلف حالات الأكسدة، أي ثملات الفورميل، أو هيدرووكسي ميثيل. وفي تفاعلات النقل تتصل وحدة الكربون الأحادية إلى الذرة- N^5 أو N^{10} من حمض تتراهيدروفوليك. يسبب عوز حمض فوليك عدم كفاية الإمداد في الوجبة أو نتيجة سوء امتصاص ويكشف عن تناقص تركيز حمض فوليك في خلايا الدم الحمراء والبلازما، وتغيرات في طراز خلايا الدم. توجد دلائل واضحة أن العيب الخلقي (عيب الأنبوب العصبي) وعدد من الأمراض الأخرى تستند على عوز الفولات.



2.7.3.6 الاحتياجات، الحدوث Requirement, Occurrence

إن الاحتياجات المبينة في الجدول 3.6 لا يمكن الوصول إليها في الغالب. ولذلك تدعم في بعض البلدان منتجات في الحبوب بـحمض فوليك لتجنب العوز، مثل 1.4 ملغ/كغ في الولايات المتحدة. وبالمقابل لوحظت تأثيرات إيجابية في صحة المستهلك. يتعاون حمض فوليك مع فيتامين B_{12} على متيلة هوموسيسيتين إلى ميثيونين. لذلك يعد الهوموسيسيتين علامة مناسبة للإمداد بالفولات. ففي حالة العوز يرتفع بوضوح تركيز هذه الواصمة في مصل الدم مقارنة مع القيم الطبيعية 8-10 ميكرومول/مل، مما يؤدي إلى تأثيرات سلبية على الصحة لأن التراكيز العالية من هوموسيسيتين سامة. يوجد حمض فوليك في الأغذية في صورته الرئيسية منضماً إلى أوليفو- γ -I-غلوتامات مكوناً من 2-6 ثملات حمض غلوتاميك. إن امتصاص الشكل المترافق محدود، بعكس حمض فوليك الحر، ويحدث فقط بعد انشطار حمض فوليك بأنزيم كوجنيكاز، وهو γ -غلوتاميل هيدراز، لإعطاء أحادي غلوتامات. وتقوم بعض المكونات بالحد من امتصاص الفولات، ولذا يقدر متوسط التوافر البيولوجي بـ 50%. يختلف محتوى الأغذية من حمض الفوليك وإن البيانات على وجود حمض الفوليك في الأغذية بمجموعة في الجدول 7.6

3.7.3.6 الثبات، التدرك Stability, Degradation

حمض فوليك ثابت تماماً. فلا يوجد تحرب خلال سلق الخضار، ولا يؤثر طبخ اللحمة إلا قليلاً. ويبدو أن الفقد في الحليب ناتج عن عملية أكسدة موازية لما يتم مع حمض اسكوربيك. إضافة حمض اسكوربيك إلى الأغذية تحفظ حمض فوليك.

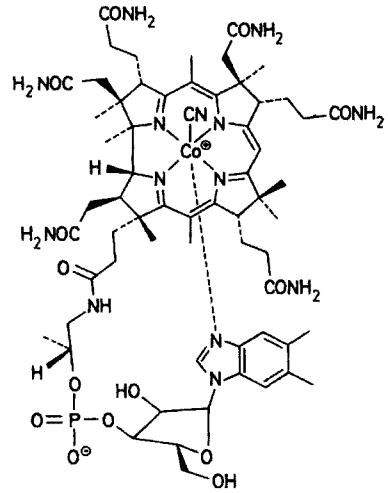
8.3.6 سيانوكوبالامين (فيتامين B_{12}) (Cyanocobalamin (Vitamin B_{12}))

1.8.3.6 الدور البيولوجي Biological Role

عزل سيانوكوبالامين (المعادلة 17.6) في عام 1948 من المئنة *Lactobacillus lactis* وهو الشكل المستعمل كفيتامين، لأنه ثابت ومتاح توافره. وفي الواقع يتشكل سيانوكوبالامين كخادع في تصنيع المواد البيولوجية. يوجد كوبالامين طبيعياً على شكل أدنينوزيل كوبالامين وميثيل كوبالامين، التي تم فيها استبدال مجموعة سيانو بشمالة-5-ديوكسي أدنينوزيل و بمجموعة ميثيل بالترتيب.

يشترك أدنينوزيل كوبالامين (التميم الأنزيمي B_{12}) في تفاعلات ترتيب يتم فيها تبادل المواضع بين ذرة هيدروجين وشمالة الكليل ومجموعة أسيل أو مجموعة سالبة الكترولنياً في ذرتي كربون متجاورتين. وتلعب تفاعلات من هذا النمط دوراً في استقلال سلسلة من البكتريا. وتفاعل إعادة الترتيب في الثدييات والبكتريا التي تعتمد على فيتامين B_{12} هو تحويل ميثيل

مالونيك CoA إلى سكسينيل CoA (قارن 3.8.2.10). ينتج من عوز فيتامين B₁₂ طرح حمض ميتيل مالونيل في البول. يوجد تفاعل آخر هام يعتمد على أدينوزيل كوبالامين هو إرجاع ثلاثي فوسفات ريبونكلبيوزيد إلى مركبات 2-ديوكسي، وهي كتل البناء في حمض ديوكسي ريبونكلبيك. يتشكل ميتيل كوبالامين في متيلة هوموسيستين إلى ميثونين مع تشكل حمض N⁵-ميتيل تراهيدروفوليك في مرحلة متوسطة، والأنزيم المسؤول هو ميتيل ترانسفيراز المعتمد على الكوبالامين.



(17.6)

يتم إنجاز امتصاص سيانوكوبالامين بمساعدة غلايكوبروتين، وهو "عامل داخلي المنشأ" الذي تشكله طبقة البشرة في المعدة. ويسبب عوز فيتامين B₁₂ عادة اختلال الامتصاص العائد إلى عدم كفاية تكوين "العامل داخلي المنشأ" والذي يؤدي إلى أنيميا خبيثة.

2.8.3.6 Requirement, Occurrence الحدوث، الاحتياجات

الاحتياج اليومي من فيتامين B₁₂ موجود في الجدول 3.6. يبلغ تركيزه الطبيعي في البلازما 450 pg/ml. تعد مقدرة فيتامين B₁₂ على تشجيع النمو لوحده أو مع المضادات الحيوية في الفروج، الخنزير الرضيع، والخنزير الصغير، ذات الاهتمام خاص. ويبدو أن هذا التأثير عائد إلى تأثير هذا الفيتامين على استقلاب البروتين، وهو يستعمل في إطعام الحيوانات، إن الزيادة في استعمال العلف هي حالة استثنائية مع الحيوانات الصغيرة غير النامية. وتحلى أهمية هذا الفيتامين في عمليات تربية الدواجن (تعزير وضع البيض وفقس الصيصان). وعلى هذا يبدو أن تدعيم علف الحيوانات بفيتامين B₁₂ واضح ومسوّغ.

من المصادر الوفيرة بفيتامين B₁₂ الكبد، الكلى، الطحال، الغدة السعترية، نسج العضلات (الجدول 7.6). ومما يعد من أحد الطرق لتخفيف نقص فيتامين B₁₂ في الإنسان تناوله الأعضاء الداخلية (اللحومات المتنوعة) للحيوانات.

3.8.3.6 الثبات، التدرك Stability, Degradation

يعتمد الثبات الفعلي لفيتامين B₁₂ على عدد من الشروط، فهو ثابت بوضوح في pH 4-6 حتى بوجود حرارة عالية، ولكنه يتخرب بدرجة كبيرة بوجود عوامل إرجاع، مثل حمض اسكوربيك وSO₂.

9.3.6-L حمض الأسكوربيك (فيتامين C) (L-Ascorbic Acid)

1.9.3.6 الدور البيولوجي Biological Role

يدخل حمض الأسكوربيك (L-3-كيتو-ثريو-هكسيورونيك أسيد- γ -لاكتون، المعادلة I، 18.6) في تفاعلات الهدرلة (إضافة OH)، كما في الاصطناع الحيوي كاتيكولامين، هيدروكسي بروتين والستيروئيدات القشرية (إضافة مجموعة OH إلى الموقع -11- β هيدروكسي لـ كورتيكوسترون منقوص الأوكسجين وإضافة مجموعة OH إلى الموقع 17- β -كورتيكوسترون). يمتص فيتامين C كلياً ويتوزع في الجسم، ويصل أقصى تركيزه في الغدد الكظرية والنخامية. يطرح نحو 3% من بركة فيتامين C خارج الجسم، والتي تقدر بـ 20-50 ملغ/كغ وزن الجسم، في البول كفيتامين C، وحمض ديهيدرواسكوربيك (مجموعهما 25%) ومستقلباتهما، 3,2-ديكيتو-L-حمض غولونيك (20%) وحمض أوكساليك (55%). ولا يحدث زيادة في إطراح حمض أوكساليك إلا في تناول مدخول عالي من حمض اسكوربيك. داء البثع ويسبب عوز فيتامين C.

2.9.3.6 الاحتياجات، الحدوث Requirement, Occurrence

الاحتياجات اليومية مبيّنة في الجدول 3.6. إن الدليل على عدم كفاية إمدادات الفيتامين في الوجبة هو انخفاض مستواه في مصل الدم، فإذا وصل إلى 0.65 ملغ/100 مل كان دليلاً على عدم كفاية الإمداد الغذائي. يوجد فيتامين C في جميع خلايا الحيوان والنبات، ومعظمه بصورة حرة، وربما ينضم إلى بروتين أيضاً. ويتوفر فيتامين C بخاصة في الورد البري والكشمش الأسود والأحمر، والفريز، والبقدونس، والبرتقال، والليمون (في القشرة أكثر من اللب)، وكرفون، وأنواع من الملفوف والبطاطا. يصل الفقد في فيتامين C خلال تخزين الخضار من الشتاء وإلى أحر الربيع إلى 70%. يعطي الجدول 7.6 بيانات عن حدوث فيتامين C في مختلف الأغذية. يصنع فيتامين C كيميائياً، إلا أن تصنيعه بالأحياء الدقيقة المعدلة جينياً (GMO فيتامين C) هو ذو تكلفة فعلية أقل، لذلك يصنع الجزء الأكبر منه في هذه الوسائل.

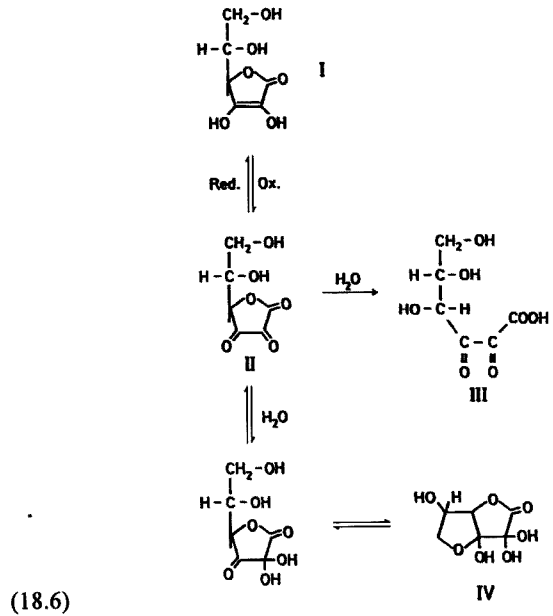
الجدول 9.6: تأثير pH على الامتصاص الأعظمي

في المجال فوق البنفسجي لحمض اسكوربيك

λ max (nm)	pH
244	2
266	6 - 10
294	> 10

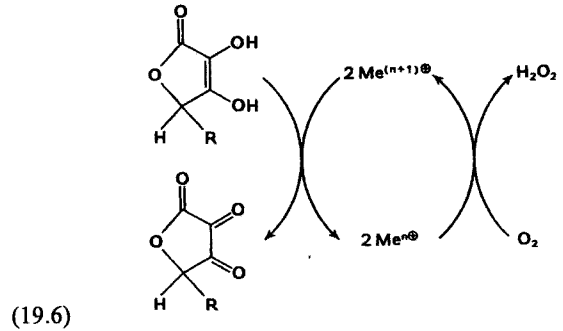
3.9.3.6 الثبات، التدرك Stability, Degradation

يملك حمض اسكوربيك (I) مجموعة هيدرة كسيل حمضية ($Pk_1 = 4.04$, $Pk_2 = 11.4$ بالدرجة 25 $^{\circ}$ م). ويعتمد طيف امتصاصه في الأشعة فوق البنفسجية على قيم pH (الجدول 9.6). يتأكسد حمض اسكوربيك مباشرة وبصورة عكوسة إلى حمض ديهيدرواسكوربيك (II)، الذي يوجد في الوسط المائي على هيئة هيمي كيتال مائي (IV). إن النشاط البيولوجي للمركب (II) أضعف من (I)، لأن تركيز II في البلازما والنسج أقل بوضوح بعد إعطاء كميات متساوية من I وII. ويفقد النشاط كاملاً عندما تفتح حلقة اللاكتون لحمض ديهيدرواسكوربيك بصورة غير عكوسة، حيث يتحول II إلى 3,2-حمض ديكيتو غولونيك (III) (قارن المعادلة 18.6).

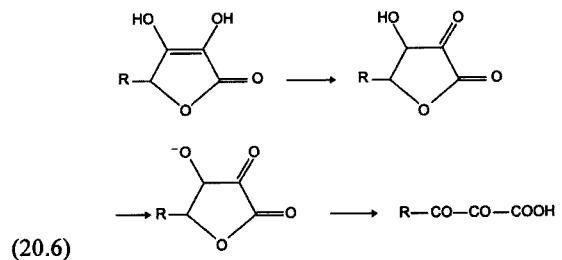


يعتمد أكسدة حمض اسكوربيك إلى حمض ديهيدرواسكوربيك ومنتجات التدرج الأخرى على عدد من المتغيرات، مثل ضغط الأكسجين الجزئي، pH، درجة الحرارة، وجود أيونات المعادن الثقيلة، وكلها ذات أهمية كبيرة. وتستمر التدرجات التي تخفزها المعادن بسرعة أكبر من الأكسدة التلقائية الأنية، حيث تُحدث أثار من أيونات المعادن الثقيلة وبخاصة Cu^{+2} و Fe^{+3} فقداً كبيراً.

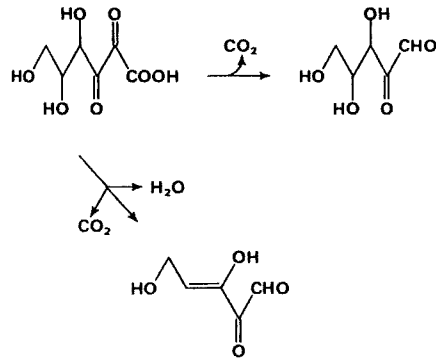
يوضح التفاعل 19.6 ترسيماً مبادئ التحفيز بالمعادن (Me = أيون معدني)



إن سرعة تدرج فيتامين C في ظروف لا هوائية، تصل أقصاها في pH 4 وأدناها في pH 2. وهي أقل في الأساس من تلك الأكسدة غير المحفزة، ويحتمل أن تستمر عبر الشكل الكيتونسي للأسكوربات، بعدها عبر كيتو أنيون إلى حمض دايكيتو غولونيك:

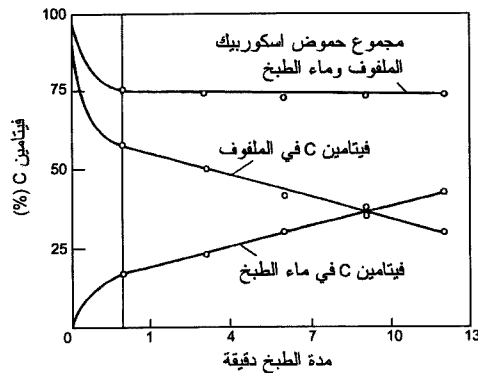


يتفكك حمض دايكيتوغولونيك إلى منتجات، كزيلوزون و4-ديوكسي بنتوزون (المعادلة 21.6)، تتحول إلى أثيل غلايوكسال وريدوكتونات مختلفة (قارن 1.3.4.2.4)، وفورفورال، وحمض فوران كربوكسيليك.

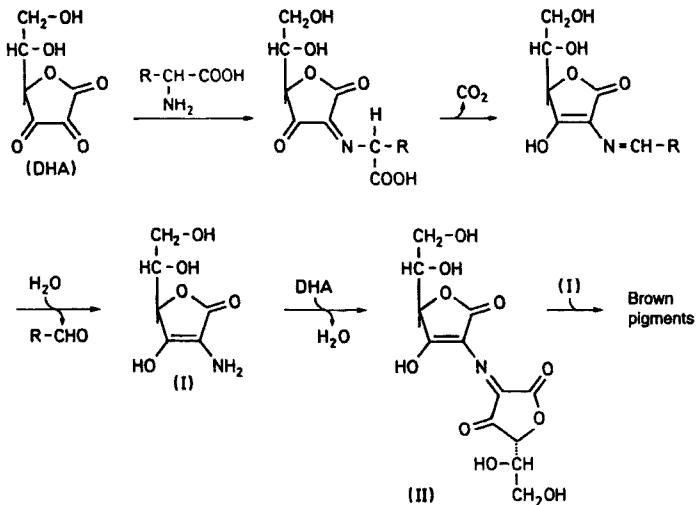


(21.6)

وبوجود الحموض الأمينية يطرأ على حمض اسكوربيك وحمض ديهيدرواسكوربيك ومنتجات تدرجها تغيرات عبر دخولها في تفاعلات استمرار من نمط تفاعل Maillard (قارن 4.4.2.4).



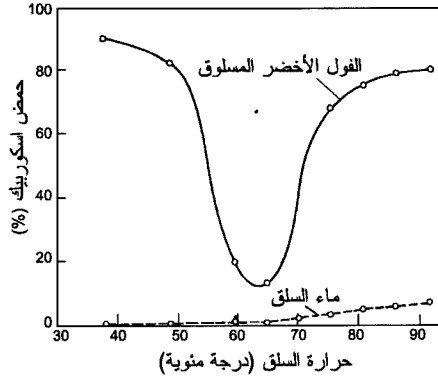
الشكل 3.6: فقد حمض اسكوربيك نتيجة لطبخ الملفوف (بحسب Plank، 1966)



(22.6)

ومثال ذلك تفاعل حمض ديهيدرواسكوربيك مع مركبات الأمينو لإعطاء صبغات، التي تسبب استمراراً غير مرغوب في

عصائر الحمضيات والفواكة المجففة. ومن المركبات الوسطى التي ميزت حمض سكورباميك (I في المعادلة 22.6) الذي ينتج بتدريك *Strecker* مع الحمض الأميني، ومع الصبغة الحمراء (II). يوجد ثروة من البيانات عن فقد حمض اسكوربيك خلال حفظ وتخزين وتصنيع الأغذية، يعطي الجدول 1.6 مع 2.6، والشكل 3.6 مع 4.6 بعض الأمثلة. يغلب استعمال تدريك فيتامين C كدليل عام على التغيرات الحادثة في الغذاء.



الشكل 4.6: فقد حمض اسكوربيك في الفاصوليا الخضراء مقابل درجة حرارة السلق. (بحسب Plank، 1966)

4.6 المراجع

- foods. *Food Technol.* 36 (10), 66 (1982)
- Liao, M.-L., Seib, P.A.: Chemistry of L-ascorbic acid related to foods. *Food Chem.* 30, 289 (1988)
- Lund, D.B.: Effect of commercial processing on nutrients. *Food Technol.* 33 (2), 28 (1979)
- Machlin, L.J. (Ed.): *Handbook of Vitamins*. Marcel Dekker: New York, 1984
- Ogiri, Y., Sun, F., Hayami, S., Fujimura, A., Yamamoto, K.; Yaita, M., Kojo, S.: The low vitamin C activity of orally administered L-dehydroascorbic acid. *J. Agric. Food Chem.* 50, 227 (2002)
- Plank, R.: *Handbuch der Kältetechnik*. Bd. XIV, p. 475, Springer-Verlag: Berlin, 1966
- Rehner, G., Daniel, H.: *Biochemie der Ernährung*. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, 1999
- Reiff, F., Paust, J., Meier, W., Fürst, A., Ernst, H.G., Kuhn, W., Härtner, H., Florent, J., Suter, C., Pollak, P.: *Vitamine*. Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4th edn. Vol. 23, p. 621, Verlag Chemie: Weinheim, 1983
- Rychlik, M.: Quantification of free and bound pantothenic acid in foods and blood plasma by stable isotope dilution assay. *J. Agric. Food Chem.* 48, 1175 (2000)
- Seib, P.A., Tolbert, B.M. (Eds.): *Ascorbic acid: Chemistry, metabolism, and uses*. *Advances in Chemistry Series 200*, American Chemical Society: Washington, D.C. 1982
- Bässler, K.H.: On the problematic nature of vitamin E requirements: net vitamin E. *Z. Ernährungswiss.* 30, 174 (1991)
- Bässler, K.H., Lang, K.: *Vitamine*. Dr. Dietrich Steinkopff Verlag: Darmstadt, 1975
- Booth, S.L., Mayer, J.: A hydrogenated form of vitamin K in food supply. *Inform* 11, 258 (2000)
- Counsell, J.N., Hornig, D.H. (Eds.): *Vitamin C (Ascorbic Acid)*. Applied Science Publ.: London 1981
- Deutsche Gesellschaft für Ernährung: Referenzwerte für die Nährstoffzufuhr. 1. Aufl. Umschau Braus Verlagsgesellschaft, Frankfurt a.M., 2000
- Farrer, K.T.H.: The thermal destruction of vitamin B₁ in foods. *Adv. Food Res.* 6, 257 (1955)
- Gregory, J.F., Quinlivan, E.P., Davis, S.R.: Integrating the issues of folate bioavailability, intake and metabolism in the era of fortification. *Trends Food Sci. Technol.* 16, 229 (2005)
- Isler, O., Brubacher, G.: *Vitamine I. Fettlösliche Vitamine*. Georg Thieme Verlag: Stuttgart, 1982
- Isler, O., Brubacher, G., Ghisla, S., Kräutler, B.: *Vitamine II. Wasserlösliche Vitamine*. Georg Thieme Verlag: Stuttgart, 1988
- Körner, W.F., Völm, J.: *Vitamine*. In: *Klinische Pharmakologie und Pharmakotherapie*. 3. Aufl. (Eds.: Kuemmerle, H.P., Garrett, E.R., Spitz, K.H.), p. 361, Urban u. Schwarzenberg: München, 1976
- Labuza, T.P., Riboh, D.: Theory and application of Arrhenius kinetics to the prediction of nutrient losses in

7. المعادن Minerals

1.7 مقدمة Foreword

المعادن هي المكونات الموجودة في الرماد المتبقي بعد حرق النسخ الحيوانية والنباتية. تقسم المعادن إلى:

- العناصر الرئيسية.
- العناصر النادرة.
- العناصر فائقة الندرة.

العناصر الرئيسية (Na، K، Ca، Mg، Cl، P) ضرورية للإنسان بكميات أعلى من 50 ملغ/يوم. ويدخل الكبريت في هذه الفئة، ولن يناقش هنا لأن احتياجاته تستوفى من مدخول الحموض الأمينية التي تحوي كبريت. العناصر النادرة (Fe، I، F، Zn، Cu، Mn، Cr، Mo، Co، Ni) ضرورية للإنسان بكميات أقل من 50 ملغ/يوم، وقد وضحت وظائفها البيوكيميائية. أما العناصر فائقة الندرة (Al، As، Ba، Bi، B، Br، Cd، Cs، Ge، Hg، Li، Pb، Rb، Sb، Si، Sn، Sr، Ti، Tl، W) فهي عناصر اخترت ضرورتها في حيوانات التجربة لعدة أجيال وقد وجدت علائم على حدوث عوز تحت ظروف قصوى. فإذا كان من الممكن تحري وظيفة بيوكيميائية في نسيج أو عضو حي، لعنصر من العناصر السابقة، يوضع هذا العنصر ضمن العناصر النادرة.

الجدول 1.7: العناصر الرئيسية في جسم الإنسان

العنصر	المحتوى (غ/كغ)
كالسيوم	10-20
فوسفور	6-12
بوتاسيوم	2-2.5
صوديوم	2-1.5
كلور	1-1.2
مغنيزيوم	0.4-0.5

تملك العناصر الرئيسية والعناصر النادرة وظائف شديدة الاختلاف، فهي كهربليات ومكونات إنزيمات (قارن 3.3.2) وكتل بناء في العظام والأسنان. يلخص (الجدول 1.7) محتوى جسم الإنسان من العناصر الرئيسية. وفي (الجدول 2.7) محتوى الصوديوم، وبوتاسيوم، وحديد، وفوسفور في بعض الأغذية. إلا أن محتوى مادة غذائية خام من العناصر يتموج بشدة ويعتمد على العوامل الوراثية والمناخية، الممارسات الزراعية، وتركيب التربة، ودرجة ونضج المحصول، مع عوامل أخرى. وهذا ينطبق على العناصر الرئيسية والنادرة. كما يطرأ أيضاً تغيرات على محتوى المعادن عند تصنيع المواد الخام، أي في المعالجة الحرارية وعمليات الفصل، لذلك يوضح (الجدول 3.7). بيانات عن فقد المعادن في تصنيع الأغذية. لا يعتمد الإمداد بالمعادن فقط على ما يدخل الجسم عن طريق الغذاء ولكن يعتمد أولاً على التوافر البيولوجي الذي يتعلق بدوره بتركيب الأغذية. وهكذا تحدد الرودكس وقيم pH حالة التكافؤ والنوبانية وبالتالي الامتصاص. تقوم سلاسل من مكونات الأغذية كالبروتينات والبيبتيدات والحموض الأمينية وعديدات السكر والسكر وليكتين، فاييتين والحموض العضوية، بربط المعادن وتعزيز أو تثبيط امتصاصها.

إن أهمية المعادن كأحد مكونات الأغذية لا يعتمد فقط على أدوارها الغذائية أو الفيزيولوجية، وإنما يمتد ليساهم في نكهة الغذاء وتنشيط أو تثبيط تفاعلات المحفزة بالإنزيمات، ويؤثر في قوام الأغذية.

الجدول 2.7: محتوى المعادن (P, Fe, Ca, K, Na) لبعض الأغذية

P	Fe	Ca	K	Na	المنتج الغذائي
منتجات الحليب والألبان					
					حليب البقر
92	0.046	120	157	48	خام، عالي الجودة
15	0.06	31	53	16	حليب الإنسان
21	0.02-0.2	13	16	5	الزبدة
					الجبن
636	0.35	1020	95	275	اميتال (45% دهن)
310	0.13	90	95	709	كاميمرت (60% دهن)
385	0.17	600	120	669	كاميمرت (30% دهن)
البيض					
590	7.2	140	138	51	صفار بيض الدجاج
21	0.2	11	154	170	بياض بيض الدجاج
اللحم ومنتجاته					
190	2.6	5.7	342	66	بقر، أحمر، كامل الذبيحة
192	1.0	5	397	69	خنزير، أحمر، كامل الذبيحة
306	7.9	8.7	316	87	كبد عجل
407	18	7.6	363	77	كبد خنزير
240	7.4	18	218	68	كبد فروج
260	7.3	7	242	173	كلية خنزير
22	6.4	6.5	38	680	نقانق دم
السماك ومنتجاته					
250	1.1	34	360	117	الرنكة
334	0.9	17	259	65	الانقليس
الحبوب ومنتجاتها					
341	3.3	33	381	7.8	قمح، كامل الحبة
108	1.0	15	146	2.0	دقيق القمح، نوع 550
208	2.2	24	203	3.0	دقيق القمح، نوع 1050
1100	8.5	49	993	5	جنين القمح
337	2.8	37	530	3.8	شليم، كامل الحبة
189	1.9	25	285	1	دقيق شليم، نوع 997
213	1.5	8	294	6	الذرة، كامل الحبة
حبوب الإفطار					
59	2.0	13	120	915	رقائق حبوب الذرة
415	5.4	48	374	6.8	رقائق شوفان
282	3.2	16	238	10	رز، غير مقشور
114	0.8	6	103	3.9	رز، مقشور
الخضار					
64	3.1	180	276	12	قرعة العين
123	1.26	11	390	8	فطر زراعي
26	0.74	26	192	4.4	هندباء برية
54	1.4	54	346	43	هندباء

الجدول 2.7: تنمة

P	Fe	Ca	K	Na	المنتج الغذائي
113	1.7	24	274	2	بازلاء خضراء
49	2.0	35	421	4	خس
87	1.9	212	451	35	سلق
50	0.43	6.4	418	3.2	بطاطا
50	0.48	68	322	20	كرنب أبو ساق
23	0.34	22	179	7.5	خس رأس
412	8.0	65	837	6.6	عدس، جاف
35	0.39	37	321	60	جزر
84	1.1	31	451	7	ملفوف بروكسل
46	3.8	117	554	65	سبانخ
85	1.0	4.2	341	6	فطر مأكول
					الخضار
22	0.3	9.4	242	3.3	البندورة
36	0.4	46	255	13	الملفوف الأبيض
					الفواكه
12	0.25	5.8	122	1.2	تفاح
23	0.19	42	165	1.4	برتقال
21	0.65	16	278	2	مشمش
29	0.64	21	161	1.4	فريز
17	0.17	24	148	1.1	كريب فروت
258	0.52	257	291	24	ورد بري
27	0.91	29	257	1.4	الكشمش الأحمر
40	1.29	46	310	1.5	الكشمش الأسود
19	0.6	8	114	2	كرز حامض
18	0.26	8.3	177	1.7	خوخ
9	0.44	42	133	3.5	نبق بحري
					خميرة
473	3.5	28	649	34	خميرة خباز، قوالب
1900	17.6	50	1410	77	خميرة خباز، مجففة

a. الأرقام هي متوسطات ملغ/100 غ مادة مأكولة

الجدول 3.7: فقد المعادن في تصنيع الأغذية

الفقد (%)							المنتج	المادة الأولية
Se	Zn	Cu	Co	Fe	Mn	Cr		
	40		71		87		معلب	السبانخ
	60						معلب	الفول
	83						معلب	البندورة
			70				معلب	الجزر
			67				معلب	شوندر أحمر
			89				معلب	فاصولياء خضراء
16	78	68	68	76	89	-	دقيق	قمح
	75	45			26	75	مقشور	رز

2.7 العناصر الرئيسية Main Elements

1.2.7 الصوديوم Sodium

يبلغ محتوى الجسم من الصوديوم 1.4 غ/كغ. والصوديوم موجود كمكون خارج الخلايا ويحافظ على الضغط الأسموزي للسائل خارج الخلايا. ومن وظائفه أيضاً تنشيطه بعض الإنزيمات، مثل الأميلاز. يمتص الصوديوم بسرعة، فيبدأ بعد 3-6 دقائق من تناوله ويكتمل في خلال 3 ساعات. متوسط المدخول اليومي للإنانث 2.5 غرام وللرجل 3.3 غرام، ومتوسط احتياجات البالغ تتراوح بين 1.3-1.6 غ/يوم (ويعادل 3.3-4.0 غ/يوم NaCl). يؤدي المدخول القليل جداً أو الكثير جداً إلى اضطرابات خطيرة. ومن وجهة نظر غذائية فإن المدخول المفرط للصوديوم هو الذي يعطي له أهمية لأنه يؤدي إلى فرط الضغط. يمكن تحصيل المدخول المنخفض من الصوديوم بتناول غذاء لم يضاف إليه الملح أو استعمال ملح غذائي (بدائل ملح الطعام، قارن 5.2.22). يُعطى الجدول 2.7 قيم لمحتوى الصوديوم في بعض الأغذية.

2.2.7 البوتاسيوم Potassium

يبلغ تركيز البوتاسيوم في الجسم 2 غ/كغ. وهو أكثر الكاتيونات وجوداً في سائل داخل الخلايا، عندما يكون بتركيز 140 ملي مول/ل. يتوضع معظم البوتاسيوم داخل الخلايا، ويقوم بتنظيم الضغط الأسموزي داخل الخلية، ويدخل بالنقل عبر غشاء الخلية ويقوم في تنشيط عدد من إنزيمات مسار التحلل السكريات وإنزيمات التنفس. يبلغ مدخول البوتاسيوم من النظام الغذائي العادي 2-5.9 غ/يوم. وتقدر الاحتياجات اليومية الدنيا 782 ملغ. يترافق عوز البوتاسيوم مع عدد من الأعراض وقد يكون نتيجة سوء تغذية أو استمرار استهلاك أغذية فيها نقص بوتاسيوم، مثل الخبز الأبيض والدهن والزيت. يلخص الجدول 2.7 محتوى البوتاسيوم في بعض الأغذية. من مصادره الوفيرة والهامة البطاطا والمولاس.

3.2.7 المغنيزيوم Magnesium

يبلغ تركيز المغنيزيوم في الجسم 250 ملغ/كغ، والاحتياجات اليومية 300-400 ملغ. في النظام الغذائي الطبيعي يبلغ المدخول اليومي 300-500 ملغ. المغنيزيوم عنصر داعم للحياة لأنه مكون ومنتشط لعدد من الإنزيمات، وبخاصة تلك التي تترافق مع تحويل مركبات الفوسفات الغنية بالطاقة، ومثبت أعشية البلاسما، والأعشية ما بين الخلايا، والحموض النووية. ولذلك يسبب عوز المغنيزيوم اضطرابات خطيرة لدوره الذي لا غنى عنه في استقلاب الجسم.

4.2.7 الكالسيوم Calcium

تبلغ كمية الكالسيوم الكلية في الجسم نحو 1500 غ، ونظراً لكميته الكبيرة المنتشرة في جميع أرجاء الجسم يعد من أكثر المعادن أهمية، فهو وفير في الهيكل العظمي وبعض نسج الجسم الأخرى، والكالسيوم عنصر مغذي أساسي لأنه يدخل في تركيب النظام العضلي وينظم عمليات أساسية مثل تقلص العضلات (النظام التحركي وضربات القلب). وتختثر الدم، ونشاط خلايا الدماغ ونمو الخلية. يُسبب عوز الكالسيوم اضطرابات خطيرة. يوضح مدخول الكالسيوم المرغوب (غ/يوم) كالتالي: من الولادة حتى 6 أشهر (0.4)، من 6 إلى 12 شهراً (0.6)، من 1 إلى 5 سنوات (0.8)، من 6 إلى 10 سنوات (0.8-1.2)، من 11 إلى 24 سنة والمرأة الحامل (1.2-1.5)، من 25 إلى 65 سنة (1.0) وفوق 65 سنة (1.5). المصدر الرئيسي للكالسيوم هو الحليب ومنتجاته، ويأتي بعد ذلك بمسافة الخضار والفاكهة ومنتجات الحبوب واللحم والسّمك والبيض. يعطي الجدول 2.7 بيانات على محتوى الكالسيوم لبعض الأغذية. نحتاج إلى أمداد كاف من فيتامين D لامتصاص الكالسيوم.

5.2.7 الكلوريد Chloride

يبلغ محتوى الكلوريد في نسيج الإنسان 1.1 غ/كغ من وزن الجسم ويصل في البلازما إلى 98-106 ملي مول/ل. الكلوريد أيون معاكس للصوديوم في السائل خارج الخلية وأيون ينضم مع أيونات الهيدروجين في العصير المعدي. يمتص الكلوريد بسرعة كما يطرح في البول. تماثل الحدود الدنيا للدخول الكلوريد المبني على أساس مولي مع احتياجات الصوديوم.

6.2.7 الفوسفور Phosphorus

تبلغ كمية الفوسفور الكلية في الجسم نحو من 700 غ، والاحتياجات اليومية حوالي 0.8-1.2 غ. يجب أن تكون نسبة Ca/P في الأغذية قريبة من 1. يلعب الفوسفور دوراً هاماً في الاستقلاب لأنه كعنصر غذائي أساسي يوجد على شكل فوسفات أما حرة أو مؤسرة أو بلا ماء. تنشطر الأشكال العضوية للفوسفور في الأغذية بإنزيم الفوسفاتاز المعوي، لذلك يمتص الفوسفور وهو بشكل فوسفات لا عضوية. يمتص بولي فوسفات المستعملة كأحد الإضافات الغذائية بعد حلمها إلى أورثو فوسفات، ومدى حدوث هذه الحلمة يتأثر بدرجة تكاثف بولي فوسفات. يعطي الجدول 2.7 كمية الفوسفات في بعض الأغذية.

3.7 العناصر النادرة Trace Elements**1.3.7 ملاحظات عامة General Remarks**

هناك 11 عنصراً نادراً في الهرمونات والفيتامينات والإنزيمات والبروتينات الأخرى التي لها دور بيولوجي واضح. لذا فإن عوزاً في العناصر النادر يؤدي إلى اضطرابات استقلابية تترافق مبدئياً مع غياب أو تناقص في النشاط الاستقلابي للإنزيمات.

الجدول 4.7: العناصر النادرة في جسم الإنسان ومدخولها اليومي^a

العنصر	المحتوى (ملغ/كغ وزن الجسم)	المدخول الكافي ^b (ملغ/كغ)
Fe	60	15
F	37	3.8-2.9
Zn	33	15-10
Cu	1.0	1.5-1.0
Se	0.2	0.07-0.03
Mn	0.2	5-2
I	0.2	0.26-0.2
Ni	0.1	0.03-0.025
Mo	0.1	0.1-0.05
Cr	0.1	0.1-0.003
Co	0.02	0.1-0.002

^a قيم متوسطة^b مقدرة للبالغ**2.3.7 العناصر النادرة الفردية Individual Trace Elements****1.2.3.7 الحديد Iron**

يبلغ محتوى الجسم من الحديد 5-4 غ، معظمه موجود في صبغات الهيموغلوبين (الدم) والميوجلوبين (نسيج العضلات)، ويوجد أيضاً في عدد من الإنزيمات (بيروكسيداز، كالاتاز، هيدروكسيلاز، إنزيمات الفلافين)، وهذا ما يجعله مكوناً أساسياً للنظام الغذائي اليومي. تعتمد احتياجات الحديد على العمر والجنس، ولكنها تقع بين 1.5-2.2 ملغ/يوم. إلا أن إمدادات الغذاء

من الحديد يجب أن تكون في مجال 15 ملغ/يوم حتى تغطي الاحتياجات اليومية. هذا الاختلاف في المدخول يمكن أن يُفسر على أساس وجود اختلاف واسع في امتصاص مختلف أشكال الحديد الموجودة في الغذاء (مركبات الحديد العضوية مقارنة مع الأملاح البسيطة). إن أكثر المصادر فائدة هو حديد اللحم، حيث يصل امتصاصه إلى 20-30%، بينما الحديد في الكبد أقل امتصاصاً (6.3%) والسّمك (5.9%)، أما حديد الحبوب والخضار والحليب فيمتص بمعدل قليل (1.0-1.5%). يُنقص البيض امتصاص الحديد وحمض اسكوربيك يزيده، والنخالة تعيق امتصاص الحديد محتواها العالي من الفايئات. والواضح أن امتصاص الحديد من الأغذية، في الأحياء السليمة، تنظمه احتياجات هذه الأحياء. وحتى يمكن توفير إمداد كاف من الحديد إلى الأفراد الذين يحتاجون كميات عالية (الأطفال، المرأة قبل اليأس، والحوامل والمرضعات) ينصح بتدعيم الحبوب (الدقيق، الخبز، الرز، منتجات الباستا) بالحديد حتى 55-130 ملغ/كغ. ودلت اختبارات تغذية واسعة تمت على الفروج والجرذان أن $FeSO_4$ هو أكثر أشكال الحديد ملاءمة، ويمتص بكفاية كافية الحديد الموجود في غلوكونات الحديد وفوسفات غلوسرول الحديد. ينشأ من تدعيم الأغذية بالحديد مشكلتين، الأولى زيادة احتمالية حدوث الأكسدة، وفي حالة دقيق القمح تراجع جودة خبز دقيق القمح. ويمكن القول عامة إن الحديد عنصر غير مرغوب فيه في تصنيع الأغذية، لأنه يحفز أكسدة الدهون والزيوت، ويزيد من عكارة النبيذ، ويؤدي وجوده كمكون في ماء الشرب إلى دعم نمو البكتريا التي تحتاج إلى الحديد. يعطي الجدول 2.7 محتوى مختلف الأغذية من الحديد.

2.2.3.7 النحاس Copper

يبلغ مقدار النحاس في الجسم 80-100 ملغ. وهو مكون لعدد من إنزيمات الأكسدة والأرجاع (سايتوكروم أوكسيداز، سوبر أوكسيد ديسموتاز، تايرونياز، يوريكاز، أمينو أوكسيداز). ينضم النحاس في البلاسما إلى سيرولوبلاسمين الذي يقوم بأكسدة Fe^{+2} إلى Fe^{+3} . وهذا التفاعل على جانب كبير من الأهمية لأن Fe^{+3} في الدم هو الذي ينقل بروتين ترانس فيرين إلى بروتين الحديد في الكبد. تبلغ احتياجات النحاس اليومية 1-1.5 ملغ ويوفره النظام الغذائي الطبيعي. النحاس كالحديد أقل رغبة في وجوده خلال تصنيع الأغذية والتخزين أيضاً لأنه يقوم بتحفيز تفاعلات عديدة غير مرغوبة. تحمل أيونات Cu^{+2} طعماً، وعتبتها تبلغ 2.4-3.8 ملغ/ل، وقد تم تعيينها باستعمال محلول مائي من $CuSO_4$ أو $CuCl_2$.

3.2.3.7 الزنك Zinc

تحتوي نسيج جسم الإنسان البالغ 2-4 غ من الزنك. وتبلغ الاحتياجات اليومية منه 5-10 ملغ، ويوفرها النظام الغذائي الطبيعي (6-22 ملغ زنك/يوم). ويدخل الزنك مكوناً في عدد من الإنزيمات (كحول ديهيدروجيناز، لاكتات ديهيدروجيناز، مالات ديهيدروجيناز، غلوتامات ديهيدروجيناز، كربوكسي بيتيداز A، B، كربونيك أنهيدريز). وهناك إنزيمات أخرى ينشطها الزنك وبعض أيونات المعادن ثنائية التكافؤ يُذكر منها: دايبيتيداز، فوسفاتاز القلوية، ليسيتيناز، أيلولاز. يسبب عوز الزنك في الحيوانات اضطرابات خطيرة، وفي الإنسان المدخول العالي من الزنك سام. وقد ورد حدوث تسمم بالزنك نتيجة لاستهلاك غذاء حامضي حفظ في أوعية معدنية مطلية بالزنك (مثل سلطة البطاطا من مطبخ جماعي).

4.2.3.7 المنغنيز Manganese

يحتوي الجسم على ما مجموعه 10-40 ملغ من المنغنيز الكلي. تبلغ الاحتياجات اليومية 2-5 ملغ، وتغطي بالمدخول اليومي الطبيعي من الغذاء (2-48 ملغ منغنيز/يوم). المنغنيز هو المفعّل المعدني لإنزيم بيروفات كربوكسيلاز، ويقوم أسوة مع بعض أيونات المعادن ثنائية التكافؤ بتنشيط إنزيمات متعددة، مثل أرجيناز، أمينو بيتيداز، فوسفاتاز قلووية، ليسيتيناز، أيلولاز. المنغنيز حتى لو وجد بكمية عالية نسبياً غير سام.

5.2.3.7 الكوبالت Cobalt

يبلغ مجموع الكوبالت في الجسم 1-2 ملغ. ومع اكتشاف أن فيتامين B₁₂ يحوي كوبالت كذرة مركزية أوكد على الأهمية الغذائية للكوبالت، وأعطى وضع عنصر أساسي. تغطي احتياجاته بالتغذية الطبيعية.

6.2.3.7 الكروم Chromium

يختلف تماماً محتوى جسم الإنسان من عنصر الكروم ويعتمد على المنطقة، وبجمله 6-12 ملغ. كما يختلف مدخوله اليومي بشدة من 5 إلى 200 ميكروغرام. ويعد إمداد الجسم به دون المفضل. الكروم هام في استعمال الجلوكوز. لأنه ينشط إنزيم فوسفو جلوكوميوتاز ويزيد من نشاط الأنسولين، لذلك يسبب عوز الكروم نقصاً في تحمل الجلوكوز، وزيادة مخاطر أمراض القلب الوعائية. برهن على أن الكروم وهو بشكل أيون كرومات أنه غير سام عند استعماله بمعدل 25 جزء بالمليون في تجربة تغذية طويلة المدى مع الجرذان.

7.2.3.7 السيلينيوم Selenium

يبلغ محتوى السيلينيوم في جسم الإنسان 10-15 ملغ، ومدخوله اليومي 0.05-0.1 ملغ. يعتمد وجود السيلينيوم على المنطقة، ويختلف بصورة عظيمة، بسبب اختلاف محتوى التربة منه. السيلينيوم مضاد أكسدة يمكنه تعزيز نشاط التوكوفيرولات. يحتوي إنزيم غلوتاتيون بيروأكسيداز السيلينيوم، وحامياً الأغشية من التخراب بالأكسدة، ويحفز التفاعل التالي:



من المعروف تماماً من دراسات عديدة على تغذية الحيوانات ومن أمراض المواشي التي ترعى في مراعي ترب غنية بالسيلينيوم إن للسيلينيوم نشاطاً مسرطناً قوياً. يقدر المدخول الكافي للبالغ 30-70 ميكروغرام/يوم.

8.2.3.7 الموليبدنيوم Molybdenum

يحوي البدن على 8-10 ملغ موليبدنيوم، ويقارب المدخول اليومي من الغذاء 0.3 ملغ. وهو مكون لإنزيمي ألدهيد أو أكسيداز وكسائتين أو أكسيداز. ويحتوي إنزيم نترات رودكتاز البكتيري، الذي يدخل في إنضاج اللحوم وعمليات التحليل، على الموليبدنيوم. إن المستوى المرتفع من المعدن سام، كما شوهد على المواشي التي ترعى ترب غنية بالسيلينيوم، يحتوي العشب من هذه الترب 20-100 ميكروغرام موليبدنيوم/غ مادة جافة.

9.2.3.7 النيكل Nickel

النيكل منشط لعدد من الإنزيمات، مثل فوسفاتاز القلوية، أو كسالوأسيتات ديكربوكسيلاز، ويمكن تنشيطها أيضاً بأيونات معادن ثنائية التكافؤ أخرى. يعزز النيكل نشاط الأنسولين. وقد تم معرفة الدور الأساسي للنيكل بإحداث مظاهر عوز في حيوانات التغذية من الدواجن والجرذان. وتتضمن هذه المظاهر تغيرات في ميتوكوندريا الكبد. المدخول اليومي من الغذاء 150-700 ميكروغرام. وقدرت الاحتياجات من النيكل 35-500 ميكروغرام/يوم.

10.2.3.7 الفلور Fluorine

يحتوي الجسم 2.6 غ فلور، ويلعب دوراً أساسياً كما بينت تجارب تغذية استخدم فيها الجرذان والقران أن النظام الغذائي الذي يحتوي أقل من 2.5 ppm و 0.1-0.3 ppm، هو نظام فيه عوز، ويؤدي إلى اضطرابات في النمو والتكاثر. التأثير الإيجابي للفلور على تسوس الأسنان معروف تماماً. وإضافة الفلور إلى ماء الشرب بمعدل 0.5-1.5 ppm، على شكل NaF أو (NH₄)₂ SiF₆ يؤدي إلى تثبيط نخر الأسنان. ويبدو أن فعله المفيد يعود إلى إعاقه ذوبانية طبقة ميناء الأسنان وتثبيط الإنزيمات المساهمة في

تطوير التسوس. يبدأ التأثير السمي للفلور في مستوى 2 ppm. ولذلك فإن التأثيرات المفيدة لفلورة ماء الشرب هي موضع نزاع من قبل البعض، وهو موضوع تغذية معدنية مفتوح للنقاش.

11.2.3.7 اليود Iodine

يحتوي الجسم 10 ملغ يود ويرتبط الجزء الأكبر منه (70-80%) برابطة تشاركية مع الغدة الدرقية. يمتص يود الغذاء بصورة شاملة وسريعة على هيئة يوديد ويستعمل في الغدة الدرقية للاصطناع الحيوي لهرمون ثيرونين (ترا أودوترونين) وشكله الذي يحتوي يوداً أقل وهو ترائي أودو ترونين. ويتم أولاً في هذا الاصطناع أكسدة أيون اليوديد، بعدها يُوَدِّدُ ثَمَّالة التايروزين في ثيرونين، وبعدها يتم تكاثف ديايدروترونين مع نفسه أو مع أحادي أيدو ترونين لتشكيل ثيرونين - يرتبط بالثيرونين أو ثلاثي أيدوترونين. يتحرر كلا الهرمونين الفعالين من ثيرونين بتأثير بروتيناز. ويتحرر أيضاً عدد من الببتيدات ليس لها نشاط. تبلغ احتياجات الإنسان من اليود 100-200 ميكروغرام/يوم، وتحتاج المرأة الحامل والمرضع 230 و260 ميكروغرام/يوم بالترتيب. يؤدي عوز اليود إلى تضخم الغدة الدرقية (عوز اليود المُحدَثُ للدُّراق). يوجد القليل من اليود في معظم الأغذية. ومن المصادر الجيدة الحليب، البيض، ويفوقها الأغذية البحرية. ولا يساهم ماء الشرب إلا بالقليل من إمداد اليود إلى الجسم. وفي المناطق النسي وجد فيها الدُّراق، يحتوي الماء 0.1-2.0 ميكروغرام يود/ل، بينما يصل تركيزه في المناطق الخالية من الدراق 2-15 ميكروغرام يود/ل في ماء شرب. ولتجنب الأمراض المتسببة من انخفاض إمدادات اليود لجأت بعض البلدان في مناطق عوز اليود إلى إجراءات وقائية للتغلب على مظاهر العوز، تتضمن إضافة يودات البوتاسيوم إلى ملح الطعام، بمعدل 100 ميكروغرام يود إلى 1-10 غ NaCl. الكميات المرتفعة من اليود سامة، وتؤدي مع الجرذان إلى اضطراب في التكاثر الطبيعي للحيوان والإرضاع، وفي الإنسان يمكن أن تتطور أمراض الغدة الدرقية.

3.3.7 العناصر فائقة الندرة Ultra-trace Elements

1.3.3.7 القصدير Tin

يوجد القصدير في جميع أعضاء جسم الإنسان. كشف أن للقصدير تأثيراً داعماً للنمو في الجرذان، لكنه محل نقاش. إن المستوى الطبيعي للقصدير في الأغذية منخفض جداً، لكنه يزداد عند تعليب الأغذية في علب مطلية بالقصدير. تذيب الأغذية شديدة الحموضة كميات سخية من القصدير. وهكذا نجد أن تركيز القصدير في عصير الأناناس أو الغريفون المنقول في علب مطلية بالقصدير من النوعية البرديثة بلغ 2 غ/ل. يبلغ محتوى القصدير في الأغذية المعلبة بعلب مطلية بالقصدير لا يتجاوز 250 ملغ/كغ. لا يمتص القصدير في المركبات اللاعضوية إلا بنسب قليلة، ولهذا فسميته خفيفة. وبالمقارنة يمكن أن تكون مركبات القصدير العضوية شديدة السمية.

2.3.3.7 الألمنيوم Aluminum

يحتوي جسم الإنسان 50-150 ملغ ألمنيوم وقد وجدت مستويات أعلى في الأحياء المعمرة. يقدر متوسط المدخول اليومي للألمنيوم 2-10 ملغ. و يمتص بكمية مهملة من قبل الجهاز الهضمي المعوي. ويُزال الجزء الأكبر مع البراز. ويصل إخراج الألمنيوم في البول إلى أقل من 0.1 ملغ/يوم. ولا يفرز بالحليب. وبينت اختبارات تغذية الحيوانات بمستويات عالية من الألمنيوم ولعدة أجيال أنه غير سام. ويبدو أن هذا صحيح بالنسبة للإنسان. لذا فإن الرغبة في عدم استعمال الألمنيوم في أدوات الطبخ في تصنيع الأغذية ليس لها أساس. ورغم ذلك فإن بعض الدراسات الحديثة أظهرت أن تراكم الألمنيوم المرضي يمكن أن يسبب ضرراً مؤكداً لخلايا النظام العصبي المركزي.

3.3.3.7 البورون Boron

يوجد البورون في الإنسان والحيوان في الأعضاء والنسج، بتركيز مختلفة عن بعضها تماماً. ففي الإنسان وجد أعلى تركيز في القلب (28 ملغ/كغ)، يليه الأضلاع (2.3 ملغ/كغ)، الطحال (2.6 ملغ/كغ) الكبد (2.3 ملغ/كغ). ولا تحتوي العضلات إلا 0.1 ملغ/كغ. ويبدو أن البورون عنصر أساسي، فهو يدعم تشكيل العظام عبر تأثيره مع الكالسيوم والمغنيزيوم وفيتامين D. توجد دلالات أن البورون يتدخل في هدرلة الستيرويدات، أي في اصطناع β -17-استراديول والتستوستيرون. قدرت الاحتياجات اليومية 1-2 ملغ. الأغذية الآتية غنية بالبورون التفاح (40). دقيق الصويا (28)، العنب (27)، البندورة (27)، كرفس (25) بروكلي (22). ومن مصادره الهامة أيضاً الماء والنبيد (8).

4.3.3.7 السيليكون Silicon

يتمص السيليكون بسرعة عندما يكون بشكل حمض سيليسيك ذواب. يبلغ محتوى الجسم من السيليكون تقريباً 1 غ. ومصدره الرئيسي منتجات الحبوب. يمرض السيليكون على النمو ولذلك له دور بيولوجي. تظهر سمية حمض سيليسيك عندما يصل تركيزه إلى ≥ 100 ملغ/كغ. مقدار المدخول اليومي من الغذاء 21-26 ملغ/يوم.

5.3.3.7 الزرنيخ Arsenic

تبين أن الزرنيخ عنصر نادر أساسي لنمو الفروج والجرذان والماعز. دوره في الاستقلاب غير مفهوم بعد. ولكن يبدو أنه يدخل ضمن استقلاب الميثيونين، ويمكن استبدال الكولين بأرسينو كولين في بعض وظائفه. ويحتمل أن تصل احتياجات الإنسان منه إلى 12-25 ميكروغرام/يوم. يبلغ المدخول عن طريق الغذاء 20-30 ميكروغرام/يوم. ومصدره الرئيسي السمك.

4.7 المعادن وتصنيع الأغذية Minerals in Food Processing

إن مساهمة المعادن في القيمة الغذائية والفيزيولوجية وفي الحالة الفيزيائية للأغذية قد تمت تغطيتها في مقدمة هذا الفصل وفي كل عنصر وحده. ولكن توجد أيونات معدنية، تأتي من الغذاء نفسه أو تكتسب خلال تصنيع الأغذية وتخزينها وتعرقل جودة الأغذية والمظهر المرئي لها. فقد تسبب تلونات معيبة لمنتجات الفاكهة والخضار (قارن 8.5.2.1.18) وتوجد تفاعلات تحفزها المعادن مسؤولة عن فقد مغذيات أساسية، مثل أكسدة حمض اسكوربيك (قارن 3.9.3.6) وتعد مسؤولة عن عيوب الطعم أو النكهة غير المرغوبة، كنتيجة لأكسدة الدهون (6.1.2.7.3). ولذلك فإن إزالة كثير من أيونات المعادن بإضافة عوامل خالبة (قارن 14.8) أو وسائل أخرى هو هدف هام في تصنيع الأغذية.

5.7 المراجع

Lang, K.: Biochemie der Ernährung, 4. Aufl., Dr. Dietrich Steinkopff Verlag: Darmstadt, 1979
Pfannhauser, W.: Essentielle Spurenelemente in der Nahrung. Springer Verlag: Berlin, 1988
Smith, K.T.: Trace Minerals in Foods. Marcel Dekker: New York, 1988
Wolfram, G., Kirchgessner, M. (Eds.): Spurenelemente und Ernährung. Wissenschaftl. Verlagsgesellschaft: Stuttgart, 1990

Bohl, C.H., Volpe, S.L.: Magnesium and exercise. Crit. Rev. Food Sci. Nutr. 42, 533 (2002)
Deutsche Gesellschaft für Ernährung (DGE): Referenzwerte für die Nährstoffzufuhr. 1. Auflage. Umschau Braus Verlagsgesellschaft, Frankfurt a.M., 2000
Devirian, T.A., Volpe, S.L.: The physiological effects of dietary boron. Crit. Rev. Food Sci. Nutr. 43, 219 (2003)

8. المضافات الغذائية Food Additives

1.8 مقدمة Foreword

المضاف الغذائي مادة، أو مزيج من مواد، تضاف إلى الغذاء، إما في إنتاجه أو تصنيعه أو تعبئته أو تخزينه، ولكنها ليست مادة أولية رئيسية. يبقى المضاف الغذائي عامة ومنتجات تدركه في الأغذية، أو في بعض الحالات قد تزال خلال التصنيع. والأمثلة الآتية تلخص وتدعم استعمال المضافات لتحسين:

• القيمة التغذوية للأغذية *Nutritive Value of Food*

تستعمل مضافات مثل الفيتامينات والأملاح والحموض الأمينية ومشتقاتها لرفع القيمة التغذوية للأغذية. وقد يحتاج نظام غذائي استعمال عوامل تثخين، عوامل استحلاب، محليات... الخ.

• القيمة الحسية للأغذية *Sensory Value of Food*

قد تتناقص القيم الحسية للأغذية كاللون والرائحة والطعم والقوام أو البنية خلال عمليات تصنيع الأغذية والتخزين، ويصلح هذا الحلل ويعدّل بإضافة ملونات ومركبات نكهة أو معززات نكهة. فمثلاً يتم كبت النكهة المنفرة الآتية من أكسدة الدهون أو الزيوت بإضافة مضادات الأكسدة. ويمكن تثبيت قوام الغذاء بإضافة أملاح معدنية أو عديد سكريد أو بوسائل أخرى غير ذلك كثيرة.

• مدة تخزين الغذاء *Shelf Life of Food*

أدت الأنماط الحديثة لإنتاج الغذاء وتوزيعها إلى زيادة الطلب لإطالة العمر التخزيني، ويحتاج وضع إمداد الغذاء في العالم إلى حفظ الأغذية وتجنب فسادها، قدر ما نستطيع. وزيادة العمر التخزيني تتطلب الحماية من الفساد المتسبب من الأحياء الدقيقة باستعمال مضافات من مضادات الميكروبات واستعمال عوامل فعالة تكبت وتؤخر التغيرات الكيميائية والفيزيائية غير المرغوبة في الأغذية، ويتم ذلك بتثبيت pH بإضافة مضافات واقية للحموضة أو تثبيت القوام بإضافة عوامل تثخين أو عوامل تهلّم وهي من عديد السكريد.

• القيمة العملية *Practical Value*

يفرض الاتجاه السائد الآن نحو استعمال الأغذية سهلة وسريعة التحضير (الأغذية المريحة) ضرورة زيادة استعمال مضافات الغذاء.

ويجب أن يفهم بوضوح أن مضافات الأغذية ونواتج تدركها يجب أن تكون غير سامة في المستويات الموصى باستعمالها. ويجب أن يطبق هذا بالتساوي على نوعي السمية الحادة والمزمنة، وبخاصة احتمالية كونها ذات تأثيرات مسرطنة، ماسخة (تسبب جنباً مشوهاً) ومطفرة. ومن المعروف عامة أن المضافات لا تضاف إلى الأغذية إلا لتحقيق هدف تغذوي أو حسي للأغذية، أو لاستعمالها في تسهيل التصنيع أو التداول. ينظم استعمال مضافات الأغذية في معظم الدول هيئات الغذاء والدواء أو الصحة والرفاه. والتعليمات التي تحكم استعمال المضافات تختلف جزئياً من دولة إلى أخرى، ويُسعى إلى التنسيق بينها اعتماداً على أساس المعلومات السمية الحالية وعلى الاحتياجات الحديثة لتكنولوجيا الأغذية. وتُستعرضُ في الفقرات الآتية

أهم مجموعات المضافات، بدون الإشارة إلى المراجع القانونية أو التعريف بها. يحتوي (الجدول 1.8) تجميعاً للأهمية النسبية لمختلف مجموعات المضافات.

الجدول 1.8: استخدام مضافات الأغذية في الولايات المتحدة (1965)، كنسبة مئوية من مجموع المضافات المستعملة^أ.

صنف المضاف	% من المجموع	صنف المضاف	% من المجموع
مركبات الرائحة	42.5	عوامل مخلبية	2.6
مواد رائحة طبيعية	21	ملونات	2.1
المدعمات الغذائية	6.9	كيماويات حافظة	1.8
عوامل النشاط السطحي	5	مثبتات	1.8
مواد دارته		مضادات أكسدة	1.7
حموض، قلوويات	3.5	عوامل إنضاج وتبيض	1.4
		محلّيات	0.5
		مضافات أخرى	9.4

^أ استخدم في عام 1965 ما مجموعه 1696 مادة (≈ 100%).

2.8 الفيتامينات Vitamins

تُدعم كثير من منتجات الأغذية بالفيتامينات لتعديل ما يفقد خلال عمليات التصنيع أو لزيادة القيمة التغذوية. وهذا الإغناء هام بخاصة في عصائر الفاكهة، والخضار المعلبة، والدقيق والخبز، والحليب، والمارجرين، وفي تركيبة أغذية الأطفال. ويعطي (الجدول 2.8) نظرة مجملية على الإغناء بالفيتامينات للأغذية. لبعض الفيتامينات فوائد أخرى عند إضافتها إلى الأغذية، منها حمض أسكوربيك، وهو محسن للعجين، ويلعب دوراً مشابهاً للتوكوفيرول كمضاد أكسدة، أشباه الكروتين والرايبوفلافين المستعملة كملونات، بينما يحسن النياسين من ثبات اللحم الطازج والمملح.

الجدول 2.8: أمثلة من تدعيم الأغذية بالفيتامينات

الفيتامينات	النواتج الغذائية
B ₁	مسحوق الكاكاو ومنتجاته، المشروبات والمركزات، الحلوى ومنتجات المخايز
B ₂	منتجات المخايز، المشروبات
B ₆	منتجات المخايز والباستا
B ₁₂	المشروبات... الخ
حمض بانتوثينيك	منتجات المخايز
حمض فوليك	الحبوب (قارن 2.7.3.6)
C	مشروبات الفاكهة، الحلوى، منتجات الألبان، الدقيق
A	مسحوق الحليب المقشود، حبوب الإفطار، مركزات المشروبات، مارجرين، منتجات المخايز... الخ
D	الحليب، منتجات الحليب... الخ
E	منتجات غذائية مختلفة، مثل المارجرين

3.8 الحموض الأمينية Amino Acids

لقد تم التداول مع إضافة الحموض الأمينية الأساسية ومشتقاتها وفائدتها في زيادة القيمة التغذوية للأغذية في الفقرات 5.2.1

4.8 المعادن Minerals

الأغذية عادة من المصادر الوفيرة بالمعادن. ويجري عادة تدعيم الأغذية بالحديد، لأنه غير متاح كاملاً، وبالكالسيوم، والمغنيزيوم، والنحاس والزنك. ومن الهام في المناطق التي تعاني من عوز في اليود تدعيم الملح باليود (قارن 4.2.22).

5.8 مواد الرائحة Aroma Substances

إن استعمال مواد الرائحة ذات المنشأ الطبيعي أو الصناعي له أهمية كبرى (قارن 1.8). وقد أُشير بالتفصيل إلى مركبات الرائحة في الفصل الخامس وفي فقرات خاصة لبعض مجموعات الأغذية.

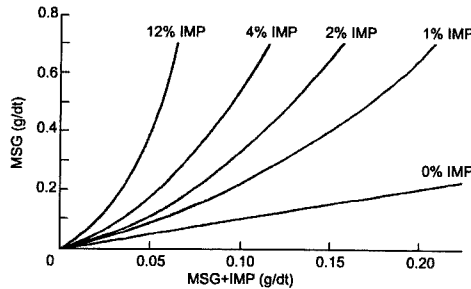
6.8 معززات النكهة Flavor Enhancers

هذه المعززات مركبات تزيد رائحة السلعة الغذائية، رغم أنها ليس لها بحد ذاتها طعم أو رائحة خاصة بها ضمن التركيز المستعمل منها. ويبدو أن تأثير هذه المعززات يظهر من خلال "الشعور" "بالحجم"، أو "القوام" أو "اللزوجة للرائحة"، وبخاصة في الأغذية المعاملة حرارياً. ويظهر التعزيز كذلك من خلال زيادة سرعة استقبال الرائحة (معزز عامل الزمن).

1.6.8 غلوتامات أحادية الصوديوم (MSG)

عزل حمض غلوتاميك من قبل *Ritthausen* (2.2.2.1) وفي عام 1908 وجد *Ikeda* أن MSG هي المكون الفعّال النافع في أشنة *Laminaria japonica* المستعملة من زمن طويل في اليابان كمحسن لنكهة الحساء والأغذية المشابهة. بلغ استهلاك العالم في عام 1978 من MSG 200,000 طن.

لا يمكن وصف طعم MSG من ضمن الطعوم المعروفة من حلو، ومالح، حامض، ومر. وإنما طعم خامس، أولي وطبيعي. وقد وضعت هذه الفرضية في أوائل عام 1908 من قبل البحّارة اليابانيين لشرح الطعم الخاص المسمي أومامي (*umami*)، والذي أؤكد فيما بعد عندما ميز مستقبل للطعم لمادة MSG. أن الطعم السادس هو "دهني" (قارن 1.3). وفي الواقع ومنذ فترة طويلة وجد أن MSG أحد أهم المواد الحاملة للطعم في اللحوم (قارن 9.12) والجبن المنضج (قارن 5.3.10)، لم تؤكد بعد التقارير التي أوردها الباحثون اليابانيون بأن بيتيدات الغلوتاميل، أي غلوتاميك - غلوتاميك، لها طعم يشبه MSG.



الشكل 1.8: النشاطات التآزيرية لغلوتامات الصوديوم (MSG) وثنائي صوديوم أيونوسين أحادي فوسفات (IMP). تعطي المنحنيات تركيز MSG وتركيز MSG + IMP في الماء الذي برهن على أنهما متكافئان حسياً وفق اختبارات التذوق.

يتضخم طعم MSG بوجود بعض النيوكليوتيدات (الشكل 1.8). تزيد الغلوتامات من الاستقبال الحسي، وبخاصة في الرائحة التي تشبه اللحم، ولذلك يغلب إضافتها إلى منتجات اللحوم والأسماك المجمدة والمعلبة والمخففة. وعادة ما تضاف بتركيز بين 0.2-0.8%. ينعكس المدخول العالي من MSG في الأشخاص الذين يتصفون بأنهم مفرطو الحساسية باضطرابات

مؤقتة تسمى "تناذر المطاعم الصينية" مثل النعاس، وجع الرأس، وجع المعدة، تصلب المفاصل. تزول هذه الأعراض بعد فترة قصيرة.

2.6.8 5'-نيوكليوتيدات 5'-Nucleotides

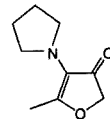
يملك ملح ثنائي الصوديوم لـ IMP (5'-اينوسين أحادي الفوسفات) مع ملح ثنائي الصوديوم لـ GMP (5'-غوانوسين أحادي فوسفات) خواصّ مشابهة لـ MSG، وبمعدل أعلى 10-20 مرة. ولذلك فإن قوتها على تعزيز النكهة تظهر واضحة في جميع الأغذية (الحساء، والمرق، واللحم المعلق، وعصير البندورة) وبتركيز 50-500 ppm. بالإضافة إلى التأثير السابق المشابه لـ MSG. وصِفَ للنيوكليوتيدات تأثيرات أخرى، منها تعطى انطباع حسي باللزوجة المرتفعة في الأغذية السائلة ويعبر عن هذا الشعور الحسي بتعابير "طبيعي"، "طازج"، "جسيم"، "حس الفم"، وهي تعابير أكثر ما تنطبق على الحساء. يتصف وجود MSG مع IMP أو GMP (الشكل 1.8) بتأثير معزز داعم للنكهة، فمزيج من MSG (59 ملي مول) و GMP (2.75 ملي مول) يمكن استعماله كبديل 1230 ملي مول MSG.

3.6.8 مالتول Maltol

المالتول (3-هيدروكسي-3-ميتيل-3-بيرون، قارن 2.1.3.5) له رائحة شديدة تشبه الكراميل، ودرجة انصهار 162-164°م. ويقوم بتعزيز استقبال الطعم الحلو للأغذية الغنية بالكربوهيدرات، مثل عصائر الفواكه، مرببات، هلام الفواكه، إضافة 75 ppm مالتول يؤدي إلى تناقص في نسبة السكر تعادل 15%، مع المحافظة على شدة الحلاوة نفسها.

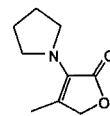
4.6.8 المركبات ذات التأثير البارد Compounds with a Cooling Effect

يحدث الشعور البارد في الفم بتأثير نوعين من المركبات، الدهون (قارن 2.2.2.3.14) التي تنصهر عند تناولها، ومركبات صغيرة الوزن الجزيئي قادرة على إثارة مستقبلات قادرة على استقبال الشعور البارد، ومنها الملتول المعروف جيداً (قارن 4.2.3.5)، وتبلغ عتبة تأثيره البارد 9 ميكرومول/كغ ماء، الذي يتناقص بمعدل 9.5 مرة إذا قارناه مع عتبة تمييز رائحة الميثانول في جزء الأنف الخلفي، وهذا إحدى المساوئ في التطبيقات الواسعة للميثانول. لقد ميز في المولت المحمص الداكن مركبات α -كيتو اينأمين لها تأثير بارد، وهي من منتجات تفاعل *Maillard*. ويعد المركب 5-ميتيل-4-(1-بيروليدينيل)-3(3H)-فورانون (الصيغة 1.8) فعال بشكل خاص في هذا التأثير، وتبلغ عتبة تأثيره البارد 13.5 ميكرومول/ل، وهذا يقارب تأثير الميثانول.



(1.8)

وبينت الدراسات التي جرت لربط العلاقة بين البنية والتأثير البارد أن استبدال مجموعة الميثيلين بأكسجين من الحلقة الخماسية أدى إلى رفع العتبة إلى 218 ميكرومول/ل، زيادة بمعدل 16 مرة، وعلى العكس أدى انزياح حلقة الأكسجين من الموقع 4 إلى 5 إلى مركب عديم الطعم شديد التأثير البارد من مركبات α -كيتو اينأمين (المعادلة 2.8) وله عتبة 0.24 ميكرومول/ل، وهي أقل 38 مرة من تلك العائدة إلى الميثانول.



(2.8)

7.8 بدائل السكر Sugar Substitutes

بدائل السكر هي تلك المركبات التي تستعمل كالكسكريات (سكروز، غلوكوز) لإعطاء الطعم الحلو، ولا تحتاج لاستقلالها إلى الأنسولين. ومن بدائل السكر الهامة الكحولية، سوربيتول، كزليتول، مانيتول ولحد ما فركتوز (قارن 7.4.1.19- 5.4.1.19).

8.8 المحليات Sweeteners

المحليات هي مركبات طبيعية أو صناعية تعطي شعوراً حلوياً ولا تملك قيمة تغذوية أو مهمة (المحليات غير التغذوية) قياساً على الحلاوة الشديدة التي تعطيها.

هناك اهتمام واسع بالمحليات الجديدة، سببه ارتفاع السمعة في البلدان الصناعية مما أوجد اتجاهات في التغذية لتخفيف السرعات، بالإضافة إلى تزايد النقاش حول سلامة السكرين والسيكلامات، وهما المحليات اللذان سيطرا على سوق المحليات لزمين طويل. إن البحث عن محلٍ جديد معقدٌ لأن العلاقة بين البنية الكيميائية وإدراك الحلاوة لم تميز بشكل مرضٍ حتى الآن، بالإضافة إلى التأكد من سلامة المركب المناسب، مع توفر بعض المعايير منها كمثال الذوبانية الكافية والثبات في مجال واسع من pH ودرجة الحرارة، ولها طعم حلو نظيف بدون تأثيرات نكهة جانبية أو تالية ويعطي تأثيراً حلوياً بكلفة تعادل سعر السكروز. هناك في الوقت الراهن بعض من المحليات الجديدة مطروحة في الأسواق منها ايسلفام وأسبارتام. وسوف تُناقش تطبيقات عدد من المركبات الأخرى.

تصف الفقرات الآتية عدداً من المحليات، بغض النظر عن كونها معتمدة، أو محظورة، أو أنها في موضع يمكن أن تدخل فيه إلى الأسواق في المستقبل.

1.8.8 الطعم الحلو: المتطلبات البنوية Sweet Taste: Structural Requirements

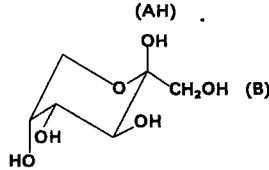
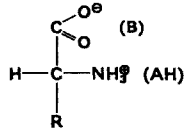
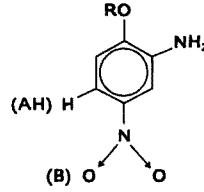
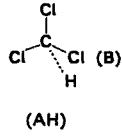
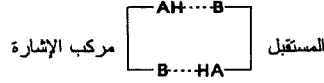
1.1.8.8 العلاقات البنوية - الفعالية في المركبات الحلوة Structure-Activity Relationships in Sweet Compounds

يظهر الطعم الحلو في مركبات مختلفة في بنائها الكيميائية. وقد عدّ كل من *Shallenberger* و *Acree*، أن على كل مركب حلو أن يضم نظام معطى/آخذ للبروتون نظام (AH_7/B_8) ، ويوافق بعض المتطلبات الفراغية ويستطيع أن يتفاعل مع نظام مستقبل متمم (نظام (AH_7/B_7) ، باكتناف جسرين هيدروجين (الشكل 2.8). ويضم النموذج الموسع لـ *Kier* تفاعلاً إضافياً كارهاً للماء، يتميز بوجود المجموعة X في موقع واضح من الجزيء (الشكل 3.8). أن الأمثلة الواردة في الشكلين 2.8 و 3.8 تبين أن هذه النماذج قابلة للتطبيق على الكثير من المركبات الحلوة من فئات مختلفة تماماً من بعضها. وفي نموذج آخر مطور يستبدل النظام AH_7/B_8 بنظام محب للنوى/محب للإلكترون (نظام n_7/e_8) مع وجود تماس كاره للماء واسع لأجل تموضع التماس مع مجموعة X.

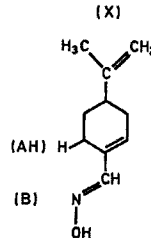
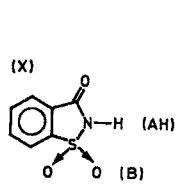
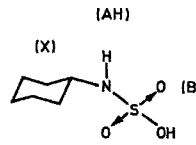
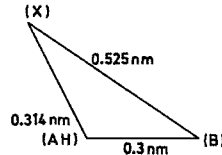
وهكذا يمكن رسم المستقبل للمركبات الحلوة على هيئة جيب يحوي المُتمم n_7/e_8 .

وقد تبين مع العديد من المركبات أن زيادة الصفة الكاره للماء وخصائص ملء الفراغ للمجموعات الكارهة للماء، تؤدي إلى زيادة قوة الحلاوة، مارةً بقيمة أعظمية لتصل في النهاية إلى حد إما أن يختفي بعده الطعم الحلو أو يتغير إلى طعم مر.

لا يُقدّم حتى نظام $AH/B/X$ وفق *Nofre* و *Tinti*، شرحاً كافياً لتوضيح تأثير المحليات شديدة القطبية *hyperpotent*، مثل غوانيدين (قارن 2.12.8.8). واقترحا مستقبل حلاوة يستوعب الاختلافات الواسعة في البناء الكيميائي وقوة الحلاوة ويجعلها مفهومة.

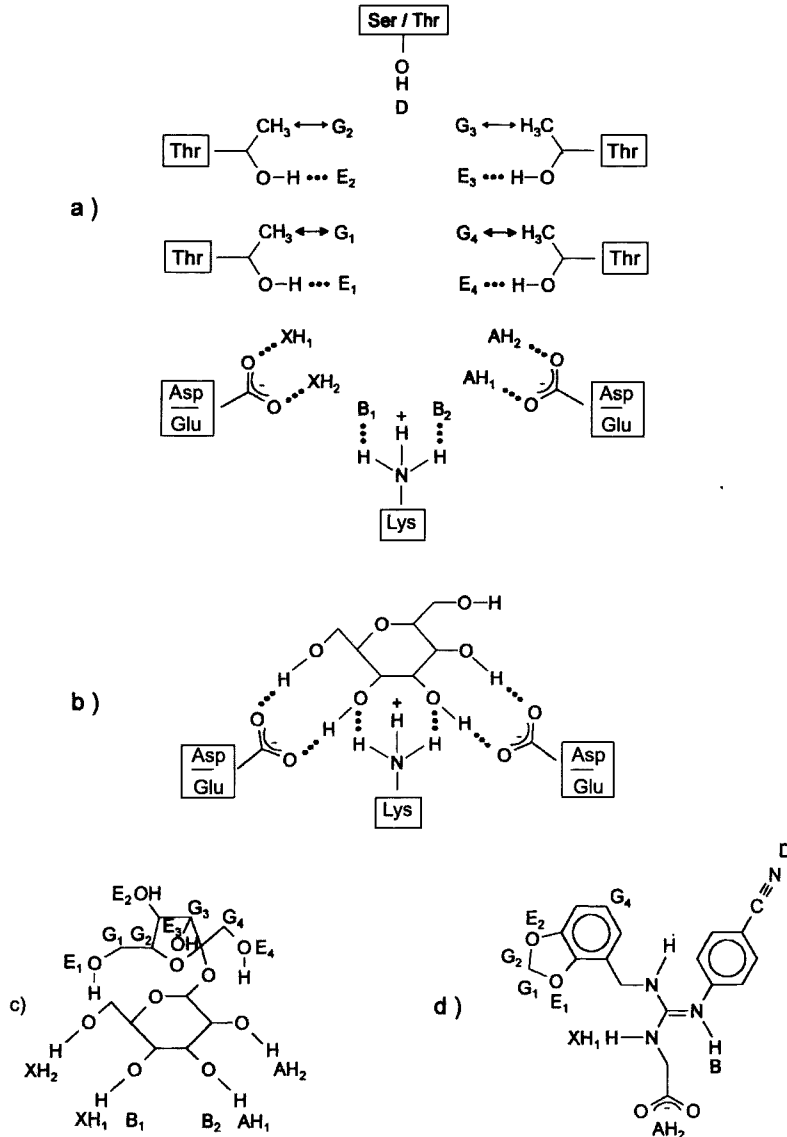


الشكل 2.8: نظم AH/B لمختلف المركبات الحلوة



الشكل 3.8: نظم AH/B/X لمختلف المركبات الحلوة

وقد افترضنا وجود ثمانية حموض أمينية على الأقل تشكل مواقع التعرف B، AH، XH، G1، G2، G3، G4 و D في مستقبل الحلوة (الشكل a.4.8). باستثناء الموقع D، تتفاعل مجموعتان وظيفيتان من ثمالة حمض أميني مع المادة الحلوة عبر جسري H والعلاقات الأيونية وقوى *van der Waals*، التي يتداخل فيها G4-G1 (الشكل a.4.8). وتعود مجموعة OH للسيرين أو الثريونين المجاورة لحلقة الفينيل في الفينيل ألانين إلى الموقع D. وحسب هذه النظرية، إن المواد ضعيفة قوة الحلوة مثل الغلوكوز (الشكل b.4.8) تتلامس مع ثمالتين أو ثلاثة من الحموض الأمينية. بينما نجد أن السكروز يتصل بسبعة مواقع D و ليس بينها (الشكل c.4.8). تقبل مجموعة وظيفية مثل CN جسر H في الموقع D وتوجه نفسها فراغياً نحو المجموعات G1، G2، G4 من المستقبل وهي خصائص الحلويات المفرطة القطبية، مثل لوكدونام (الشكل d.4.8) وهو أكثر حلوة 230,000 من السكروز.



الشكل 4.8: نموذج من مستقبل الحلاوة بحسب *Tinti و Nofre* (1996). (a) احتمال تفاعل المادة الحلوة مع المستقبل. تفاعل المستقبل مع (b) غلوكوز، (c) سكروز، (d) لوكدونام.

تقاس قوة الحلاوة لمركب رقمياً ويعبر عنها كما يلي:

- قيمة عتبة الكشف، c_{1sv} ، وهي أخفض تركيز لمحلول مائي لا يزال يستقبل على أنه حلو.
- إن قوة الحلاوة النسبية للمادة X منسوبة للمادة المعيارية S تساوي حاصل قسمة التركيز c (وزن/وزن %، أو مول/ل) لمحاليل متساوية الحلاوة من S و X .

$$(3.8) \quad f(c_s) = \frac{C_s}{C_x} \quad \text{for } \rightarrow c_s \text{ isosweet } c_x$$

يستخدم عادة السكروز بتركيز 2.5 أو 10% كمادة معيارية ($f_{sac,g}$). إن قوة الحلاوة تعتمد على التركيز (قارن الشكل

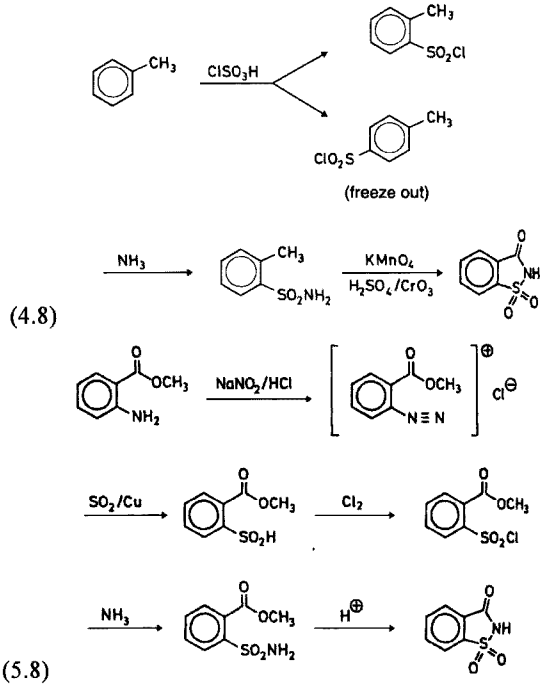
(5.8) مما يجب دائماً استعمال محلول معياري معروف التركيز ($f(c_s)$). عندما يعبر عن قوة الحلاوة لمادة ما كتابع من الشكل $f_{sac.g}(10) = 100$ فهذا يدل على المادة أكثر حلاوة بـ 100 مرة من محلول 10% من السكروز، أو أن محلول 0.1% من هذه المادة متساوي الحلاوة مع محلول سكروز 10%.

2.1.8.8 Synergism التآزر

يحدث عند مزج مواد لاختبار الحلاوة حدوث تآزر يضخم الطعم الحلو، أي أن شدة الحلاوة أعلى من القيمة المحسوبة. ويعطي الشكل 6.8 مثلاً عن تضخيم الحلاوة في مزائج أيس سولفام - أسبارتام.

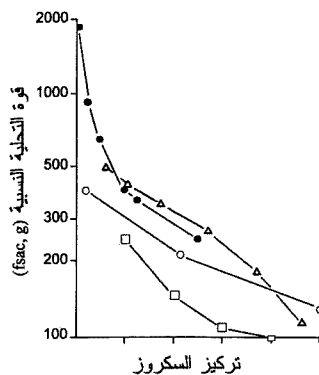
2.8.8 سكرين Saccharin

السكرين محلي هام ($f_{sac.g}(10) = 550$)، ويغلب استعماله على شكل ملح صوديوم ذواب في الماء، لا حلاوة كبيرة له ($f_{sac.g}(10) = 450$). عند استعماله في تركيز عالٍ يترك طعماً معدنياً خفيفاً إلى طعم مر بعد التذوق. وقيمة ADI، الجرعة اليومية المقبولة الحالية، هي 2.5-0 ملغ/كغ وزن الجسم. ويبدأ اصطناع السكرين بالتولوين (طريقة *Remsen/Fahlberg* المعادلة (4.8) أو يبدأ في بعض الأحيان بالأستر الميتيلي لحمض أنثرانيليك (طريقة *Maumee*، المعادلة (5.8)).

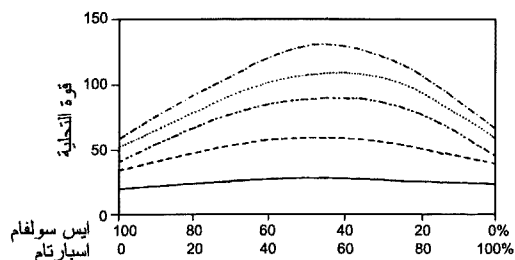


3.8.8 السيكلامات Cyclamate

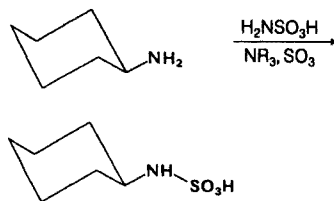
السيكلامات مُحلٍ واسع الانتشار ويسوق على هيئة الملح الصودي أو الملح الكلسي لحمض سيكلوهكسان سلفاميك. وقوة حلاوته أقل من السكرين، وهي $f_{sac.g}(10) = 35$. ولا يعطي طعماً مرّاً بعد التذوق. وعموماً فإن الطعم الحلو للسيكلامات ليس طيباً كما هو الحال مع السكرين. وتبلغ الجرعة اليومية المقبولة للحمض حالياً 0-11 ملغ/كغ وزن الجسم. يعتمد اصطناع المركب على سلفنة سيكلوهكسيل أمين.



الشكل 5.8: قوة الحلاوة النسبية لبعض المحليات كتابع لتركيز السكر
 (•) نيوهيسبريدين ديهايدروشالكون، Δ سكرين، ○ اسبارتام، □ أسيسولفام (k).



الشكل 6.8: شدة التأزر حلاوة مزائج أسيسولفام - أسبارتام (بحسب Rymon Lipinski, 1994). الأحداث العمودي.
 قوة الحلاوة مقارنة مع محلول السكر (غ/ل). مزيج المحلي: (—) 100 ملغ/ل، (---) 200 ملغ/ل، (---) 300 ملغ/ل،
 (...) 400 ملغ/ل، (-.-) 500 ملغ/ل.



(6.8)

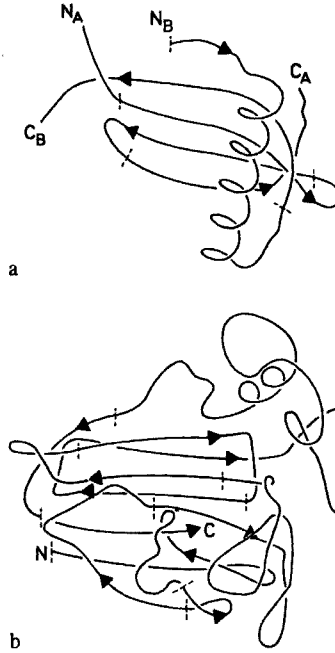
يرى الجدول 3.8 عدداً من المركبات المتماثلة، التي توضح أن شدة الحلاوة تعتمد على حجم حلقة سيكلو ألكيل، فكلما
 كبر حجم الحلقة زادت الحلاوة، أي انخفضت قيمة عتبة الحلاوة.

الجدول 3.8: قيم عتبة التذوق لبعض حموض سلفاميك الحلقية (أملاح الصوديوم).

R	c_{tsw} (mmol/l)	R	c_{tsw} (mmol/l)
Cyclobutyl	100	Cycloheptyl	0.5-0.7
Cyclopentyl	2-4	Cyclooctyl	0.5-0.8
Cyclohexyl	1-3		

4.8.8 مونيلين Monellin

يحتوي لب ثمرة *Dioscoreophyllum cumminsii* مونيلين، وهو بروتين حلو الطعم، وزنه جزيئي 11.5 kdal، ويتكون من
 سلسلتين من الببتيد، A و B، غير متصلين برابطة تشاركية، ويعطى الجدول 4.8 تتابع الحموض الأمينية فيهما.



الشكل 7.8: تمثيل ثنائي البعد للهيئة الفراغية لسلسلة بيتيد مونيلين، (a) وتوماتين (b). (β-البنية: ←، α-لولبية: ∂، β-دورة: C, N أو NA, NB, CA, CB: النهايات N, C للسلاسل). (بحسب Kim وزملائه، 1991)

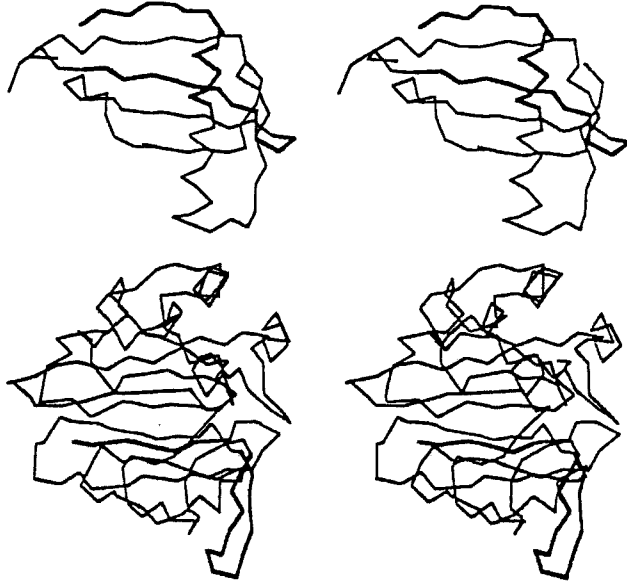
إن الهيئة الفراغية للمونيلين معروفة كما في (الشكل 7.8 والشكل 8.8). أعطت نتيجة التفاعلات مع مصبل ضدي للتوماتين (قارن 5.8.8) أن التابع Y(13)ASD في لفة β يعد موقع التماس مع مستقبل الحلاوة. وهذا يقابل التابع Y(57)FD للتوماتين. لا تعطي السلسلتان المنفصلتان عن بعضها أي حلاوة، ولكن عندما تنضم مع بعضهما، يعود الطعم الحلو تدريجياً، ولكنه لا يصل إلى شدة الحلاوة للبروتين الأصلي الخام. وهذا يقترح بقوة أن انفصال سلسلة البيتيد أدى إلى تغيرات غير عكوسة في الهيئة الفراغية. ورغم ذلك فإن ضم السلسلة المصنعة A والسلسلة β يعطي ناتجاً له نفس قوة الحلاوة التي يعطيها المونيلين الطبيعي. ازدادت الثباتية الحرارية لهذا البروتين عندما ارتبطت سلسلتا البيتيد برابطة تشاركية عبر ثمالتسي الحمضين الأمينين A2 و B50 (قارن الشكل 9.8). ولتحقيق هذا الهدف استنسخ جين اصطناعي في *E. coli* والخميرة، وحصل على بروتين (I) حلو الطعم كما في المونيلين الطبيعي (II) وزيادة على ذلك فإن الطعم الحلو للبروتين (II) تلاشى تماماً بالتسخين في الدرجة 50°م في pH2. بينما حافظ البروتين (I) على كامل حلاوته، بدرجة حرارة الغرفة، وبعد تسخين إلى درجة 100°م.

الجدول 4.8: تتابع الحموض الأمينية في السلسلة A و B للمونيلين. أن التابع YASD الذي يرى بالحرف الأسود، يتوضع في الانعطاف β، والذي يعد جزءاً من البنية المسؤولة عن التفاعل العرضي للمونيلين مع الضد تجاه توماتين، كما أنه يقوم بالاتصال مع مستقبل الحلاوة (قارن الجدول 5.8 والجدولين 8.8.7.8).

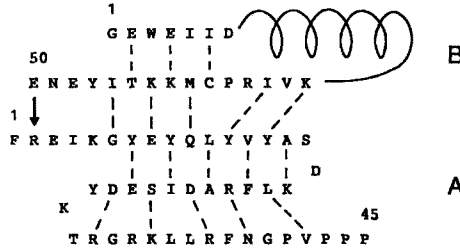
		5	10	15	20
A-chain:	F ^a	R E I K G Y E Y Q L Y V Y A S D K L F R			
		A D I S E D Y K T R G R K L L R F N G P			
		V P P P			
		5	10	15	20
B-chain:	T ^b	G E W E I I D I G P F T Q N L G K F A V			
		D E E N K I G Q Y G R L T F N K V I R P			
		C M K K T I Y E N E			

^a تحوي أيضاً السلسلة A نحو 10% فينيل ألانين في النهاية N (Ph2-A-chain).

^b تحوي أيضاً السلسلة B نحو 19% ثريونين في النهاية-N مع غياب الغليسين في النهاية N في نحو 24% من السلسلة B.



الشكل 8.8: تمثيل مجسم للهيئة الفراغية لسلاسل الببتيد الخاصة بالمونيلين (الأعلى) والتوماتين (الأسفل) (تشير الخطوط الغليظة إلى موقع الببتيدات التي تتفاعل اعتراضياً مع الأضداد غير المتجانسة) (بحسب Kim وزملائه، 1991).



الشكل 9.8: مونيلين: رسم تمثيلي للسلسلة A والسلسلة B، موضحاً فيها الروابط الهيدروجينية ما بين وداخل الجزئي (—). تبين اتصال السلسلتين عبر رابطة ببتيدية (→) بين ثلثات الحمض الأميني E (B50) و R (A2) باستعمال تقنيات هندسة الوراثة. (بحسب Kim وزملائه، 1991).

تبلغ قيمة عتبة هذا المحلي $f_{\text{sac.g}} = 3000$ ، ولكنه نظراً لانخفاض ثباته، وبطء بعثه للطعم، وبطء تلاشي إدراك الطعم، لا يتوقع للمونيلين النجاح كمحلٍ تجاري.

5.8.8 ثوماتينات *Thaumatin*

تحتوي ثمرة *Thaumatococcus daniellii* بروتينين طعمهما حلو، توماتين I و II، بحلاوة تبلغ $f_{\text{sac.g}} \sim 2000$. ويوجد في الثمرة كمية قليلة من ثلاثة بروتينات حلوة الطعم (توماتين a، b، c). وقد تم توضيح تتابع كل الحموض الأمينية والهيئة الفراغية (الشكل 7.8 و 8.8) للتوماتين I، وهو ببتييد يحتوي 207 ثلثات حمض أميني (الجدول 5.8). أعطت نتائج التفاعل مع مصلي ضدي للمونيلين (قارن 4.8.8) أن التتابع Y(57)FD في اللفة β يعد موقع التماس مع مستقبل الحلاوة، وهو مماثل للتتابع Y(A13)ASD للمونيلين.

يضعف الطعم الحلو مع زيادة الأسيلة لمجموعات ϵ -أمينو في البروتين، وتلاشى الحلاوة مع إدخال أربع مجموعات أسيل. وبعكس تأثير الأسيلة على الحلاوة يمكن تعديل 7 مجموعات ϵ -أمينو بالمتيلة المرجعة باستعمال $\text{HCHO}/\text{NaBH}_4$ بدون حدوث انخفاض في شدة الحلاوة. ويبدو واضحاً أن نقطة التعادل الكهربائي للبروتين هامة لنشاطه. يستعمل التوماتين، الذي يعد سليماً

سُمياً، في العلكة ومنتجات الألبان. ولقد لوحظت تأثيرات مؤازرة للتوماتين عند استعماله مع السكارين والأسيسولفام.

الجدول 5.8: تتابع الحموض الأمينية للتوماتين I (الروابط ثنائية الكبريت: 9-204، 55-66، 71-77، 121-193، 126-177، 134-145)، 149-158، 159-164. أن تتابع YED بالخط الأسود الداكن، الموجود باللفة β ، هو جزء من تتابع المسؤول عن التفاعل العرضي للتوماتين مع الضد تجاه مونيئين وعن الاتصال مع مستقبل الحلاوة (قارن الجدول 4.8 والشكل 7.8 والشكل 8.8).

	5	10	15	20	25	30	35	40																																
	A	T	F	E	I	V	N	R	C	S	Y	T	V	W	A	A	A	S	K	G	D	A	A	L	D	A	G	G	R	Q	L	N	S	G	E	S	W	T	I	N
41	V	E	P	G	T	N	G	G	K	I	W	A	R	T	D	C	Y	F	D	D	S	G	S	G	I	C	K	T	G	D	C	G	L	L	R	C	K	R	F	
81	G	R	P	P	T	T	L	A	E	F	S	L	N	Q	Y	G	K	D	Y	I	D	I	S	N	I	K	G	F	N	V	P	M	N	F	S	P	T	T	R	G
121	C	R	G	V	R	C	A	A	D	I	V	G	Q	C	P	A	K	L	K	A	P	G	G	G	C	N	D	A	C	T	V	F	Q	T	S	E	Y	C	C	T
161	T	G	K	C	G	P	T	E	Y	S	R	F	F	K	R	L	C	P	D	A	F	S	Y	V	L	D	K	P	T	T	V	T	C	P	G	S	S	N	Y	R
201	V	T	F	C	P	T	A																																	

6.8.8 كوركولين وميراكولين Curculin and Miraculin

إن كوركولين وبروتين حلو الطعم، حلاوته ($f_{\text{sac,g}}(6.8) = 550$)، وتتابع حموضه الأمينية معروف (الجدول 6.8)، ويوجد في ثمرة *Curculigo latifolia*. يغيب الطعم الحلو الذي يُحرضه هذا البروتين بعد دقائق، ويظهر ثمانية بالشدة ذاتها بالمضمضة بالماء. ومن المفروض أن أيونات Ca^{+2} مع أو بدون Mg^{+2} في اللعاب تكبت الطعم الحلو. وإن المضمضة بمحض سيتريك (0.02 مول/ل) تعزز بوضوح الطعم الحلو ($f_{\text{sac,g}}(12) = 970$). وهكذا يشبه كوركولين الميراكولين في عمله كمحور للطعم.

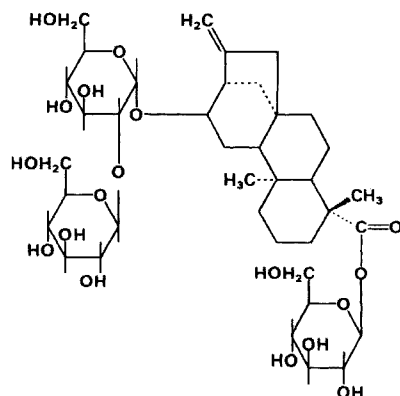
الجدول 6.8: تتابع الحموض الأمينية كوركولين (curculin)

	5	10	15	20	25	30	35	40																																
	D	N	V	L	L	S	G	Q	T	L	H	A	D	H	S	L	Q	A	G	A	Y	T	L	T	I	Q	N	N	C	N	L	V	K	Y	Q	N	G	R	Q	I
41	W	A	S	N	T	D	R	R	G	S	G	C	R	L	T	L	L	S	D	G	N	L	V	I	Y	D	H	N	N	D	V	N	G	S	A	C	C	G	D	
81	A	G	K	Y	A	L	V	L	Q	K	D	G	R	F	V	I	Y	G	P	V	L	W	S	L	G	P	N	G	C	R	R	V	N	G						

يوجد ميراكولين وهو بروتين سكري في ثمرة استوائية *Synsepalum dulcificum*، تعرف باسم توت المعجزة، وهو عديم المذاق، وله صفة إعطاء المذاق الحلو للمحاليل الحامضية، ولذلك يسمى محوّر المذاق، فمحلول عصير الليمون يبدو حلواً عند مضمضة الفم أولاً بمحلول ميراكولين. يبلغ وزنه الجزيئي 44-42 kdal.

7.8.8 مستخلص جيمينيا سيلفيستر *Gynema Silvestre*

يشبه مستخلص جيمينيا سيلفيستر محوّر المذاق ميراكولين، وله خاصية حجب القدرة على استقبال المذاق الحلو لبضع ساعات وبدون التأثير استقبال في المذاقات الأخرى. ولا يعرف حتى الآن المادة الفعالة.



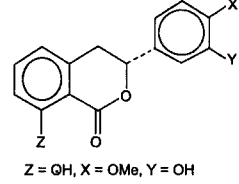
(7.8)

8.8.8 ستيوفوسيد Stevioside

تحتوي أوراق *Stevia rebaudiana* حوالي 6% ستيوفوسيد (360 ~ $f_{sac,g}(4)$). وتعطى المعادلة 7.8 بنيته الكيميائية، وهو مركب هام كمحلي، ولكن خواصه السمية غير واضحة.

9.8.8 فيلودولسين Phylodulcin

تحتوي أوراق *Hydrangea macrophylla* مشتقا لمركب 4,3-ثنائي هايدرو أيزو كومارين، يسمى فيلودولسين (المعادلة 8.8). وتقابل حلاوته حلاوة ثنائي هايدرو كالكون وجذور السوس.



يتراكم استقبال المذاق الحلو لهذا المركب ببطء ويتلاشى أيضاً ببطء، وتبلغ شدة حلاوته $f_{sac,g}(5) = 250$. وبينت دراسة عدد من مشتقات ايزو كومارين أن جودة المذاق وقوته تعتمد إلى حد بعيد على نمط الاستبدالات في الجزء (قارن الجدول 7.8).
الجدول 7.8: الخواص الحسية لبعض مركبات 3,2-دايهايدرو أيزو كومارين

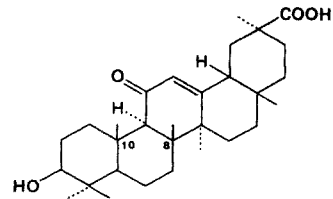
المذاق	المركب ^a		
	Z	Y	X
حلو شديد	OH	OH	OMe
مر	OH	OMe	OMe
عدم الطعم	OMe	OMe	OMe
حلو خفيف	OAc	OAc	OMe
عدم الطعم	OH	OH	OH
عدم الطعم	OH	H	OH
عدم الطعم	H	OH	OH
حلو شديد	H	OH	OMe
عدم الطعم	H	OMe	OH

^a المعادلة 8.8

10.8.8 غليسيريدين Glycyrrhizin

إن المادة الفعالة من جذر السوس (*Glycyrrhiza glabra*)، هي β, β' -غلو كورينيدو غلو كورينيد لحمض غلاسيريتيك، وله

المعادلة:

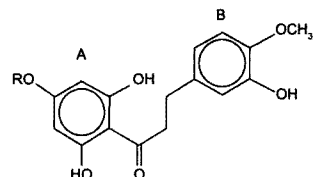


تبلغ قوة حلاوته $f_{sac,g}(4) = 50$. ويستخدم المركب في إنتاج السوس، ويحد من انتشاره تأثيره الجانبى الذي يشبه تأثير الكورتيزون.

11.8.8 ثنائي هيدروكالكونات Dihydrochalcones

يشتق بعضُ مركبات ثنائي هيدروكالكونات من الفلافونونات (قارن 4.5.2.1.18) ولها طعم حلو صاف نسبياً، يدرك ببطء، ويستمر لبعض الوقت.

تبلغ شدة الحلاوة لمركب β -نيوهيسبيريدين ثنائي هيدروكالكون $f_{\text{sac,g}} = 1100$ ، وقيمة عتبه $f_{\text{sac,g}}(10) = 667$ للمركب الموجود في المعادلة 10.8، حيث β -نيوهيسبيريدوسيل.



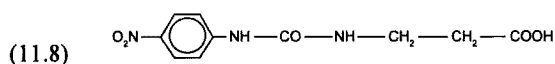
(10.8)

يستعمل هذا المركب في بلدان مختلفة في العلكة، وغسول الفم، والمشروبات ومختلف أنواع السكاكر. تتعلق جودة وقوة الطعم الحلو لثنائي هيدروكالكون بصورة خاصة بنمط الاستبدال في الحلقة β . يتطلب المذاق الحلو وجود مجموعة هيدروكسي واحدة على الأقل في الحلقة β ، ولا يتطلب وجود ثلاث مجموعات هيدروكسيل متجاورة مع بدائل الكوكسي.

12.8.8 اليوريا والغوانيديين Ureas and Guanidines

1.12.8.8 سوسان Suosan

إن سوسان، N -[p -تتروفينيل (كرباميل- β -ألانين)]- β -ألانين (المعادلة 11.8)، شديد الحلاوة $f_{\text{sac,g}}(2) = 700$ ، ومن الواضح أنه أكثر حلاوة من السكارين. أن نظام e/n قد يكون نظام NH/COO^- في β -ألانين، والذي يقابل بدوره نظام e/n في الاسبارتام (قارن 1.3.3 و 15.8.8). أن مركبات بارا سيانوفينيل ($f_{\text{sac,g}}(2) = 450$)، ومركب مماثل N -غلايسين ومركب ثيوكاربامول هما أيضاً طعمها حلو.

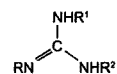


(11.8)

2.12.8.8 غوانيديينات Guanidines

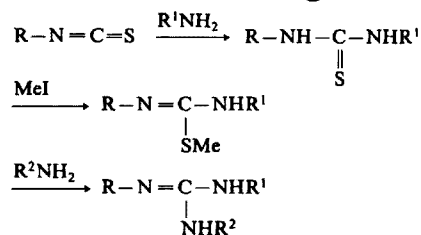
أن مشتقات حمض غوانيدينيو أستيك (المعادلة 12.8) هي ضمن أكثر المركبات المعروفة حلاوة حتى الآن (الجدول 8.8).

(12.8)



يؤدي استبدال مجموعة الكربوكسيل بشمالة تترازول إلى فقد في قوة الحلاوة (الجدول 8.8).

يمكن اصطناع الغوانيديينات عبر أيزوثيوسيانات.



(13.8)

الجدول 8.8: مذاق بعض مركبات غوانيديين (المعادلة 12.8).

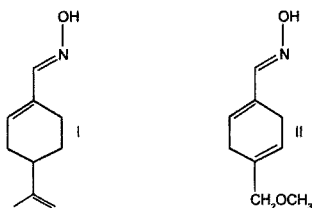
R	R ¹	R ²	$f_{\text{sac},g}(2)$
p-Cyanophenyl	H	Carboxy-methyl	2700
	Benzyl		30,000
	Phenylsulfonyl		45,000
	1-Naphthyl		60,000
	Cyclohexyl		12,000
	Cyclooctyl		170,000
	Cyclononyl		200,000
3,5-Dichloro-phenyl	Benzyl		80,000
	Cyclooctyl		60,000
p-Cyanophenyl	Cyclohexyl	Tetrazolyl-methyl	400 ^a
	Cyclooctyl		5000 ^b

$f_{\text{sac},g}(4)^a$

$f_{\text{sac},g}(5)^b$

13.8.8 الأوكسيمات Oximes

من المعروف منذ زمن أن مركباً مضاداً لالدوكسيم بيريلألدهيد، (الذي أكتشف في الزيت العطري لنبات *Perilla nankinensis*) له طعم حلو شديد ($f_{\text{sac},g} \sim 2000$)، وصيغته موجودة في (I) 14.8.



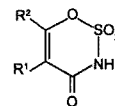
(14.8)

وفي نفس الوقت وُجد مركبٌ قريب (II) من المركب السابق، وأكثر ذوباناً منه، ذو حلاوة معتدلة ($f_{\text{sac},g} \sim 450$).

14.8.8 مركبات ثنائي أوكساثيازينون Oxathiazinone Dioxides

تنتمي هذه المركبات (المعادلة 15.8) إلى فئة من المحليات لها نظام AH/B يتوافق مع النظام الموجود في السكرين. وهي مركبات مناسبة للاستعمال اعتماداً على خصائصها وعلى البيانات السمية الحالية. تعتمد قوة حلاوتها على المبادلات R^1 و R^2 وتساوي إلى 200 ($f_{\text{asc},g}(10) = 200$) عند مضاهاها مع أسيسلفام K (الجدول 9.8).

تبلغ الجرعة اليومية المقبولة للملح البوتاسي لأسيسلفام 9-0 ملغ/كغ وزن الجسم.



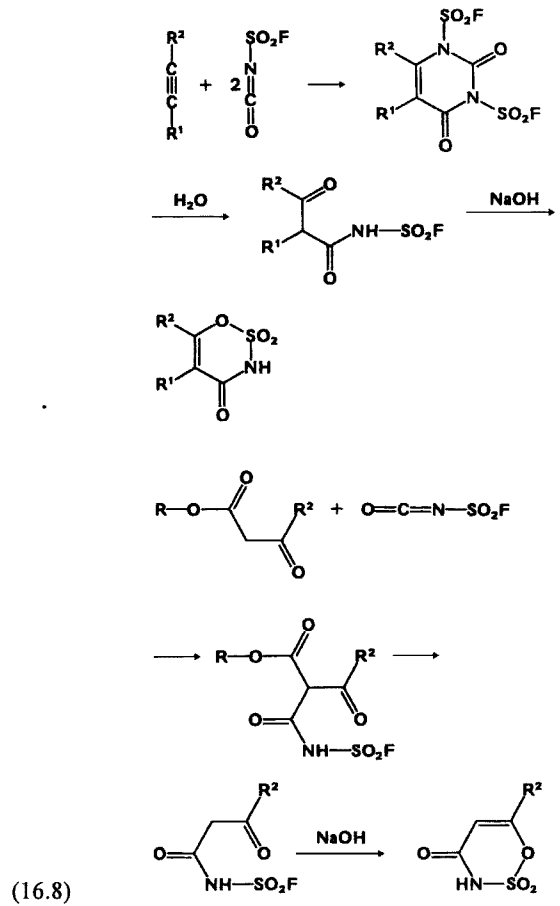
(15.8)

الجدول 9.8: حلاوة بعض مركبات أوكساثيازينون دايا أوكسيد (الملح الصودي) (المعادلة 15.8)

$f_{\text{asc},g}$	R ²	R ¹	$f_{\text{asc},g}$	R ²	R ¹
20	H	Et	10	H	H
250	Me	Et	130 ^a	Me	H
30	Me	Pr	20	H	Me
50	Me	i-Pr	130	Me	Me
			150	Et	H

^a أسيسلفام

يُحصل على مركبات ثنائي أوكسيد أو أكسيد أوكستيازينون من فلوروسلفونيل أيزوسيانات والألكينات أو من مركبات فيها مجموعات ميثيلين فعّالة، ومثالها، 1,3-ثنائي كيتونات، 3-حموض أوكسو كربوكسيليك واسترات حمض 3-أوكسو كربوكسيليك.



يتم إدراك المذاق الحلو للأسيسلفام بسرعة، وهذه المادة عملياً ثابتة في الأغذية تحت ظروف التصنيع العامة وكذلك التخزين، وتضاف إلى عدد كبير من مختلف أنواع المنتجات

15.8.8 استرات ثنائيات البيبتيد والأميدات Dipeptide Esters and Amides

1.15.8.8 اسبارتام Aspartame

هو بيتيد ثنائي، الأستر الميثيلي L-أسبارتيل-L-فينيل ألا لاين (L-Asp-L-phe-OMe)، أجاز استعماله حديثاً في أمريكا الشمالية (أسبارتام، "نتراسويت").

الجدول 10.8: مقارنة بين قوة حلاوة الأسبارتام والسكروز، معبر عنها بالتركيز المئوي للمحاليل متساوية الحلاوة.

$f_{asc,g}$	الأسبارم	السكروز
340	0.001 ^a	0.34 ^a
215	0.02	4.3
133	0.075	10.0
100	0.15	15.0

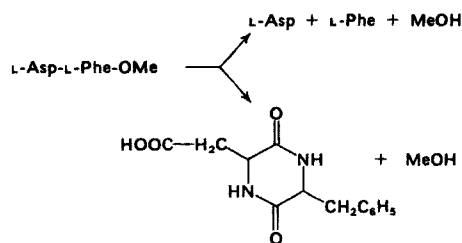
^a قيمة العتبة

وله من الحلاوة ما إلى عدد من الاسترات ثنائية الببتيدات الأخرى العائدة لحمض L-اسبارتيك وحمض L,D-أمينو مالونيك. وقد ورد في الفقرة 3.3.1. العلاقة بين البنية الكيميائية والمذاق لهذه المركبات. تعتمد شدة الحلاوة منسوبة إلى السكاروز على التركيز (الجدول 10.8). يستعمل الأسبارتام في أنحاء العالم، رغم أن ثباته غير مرضٍ بصورة دائمة. يستعمل في تحلية المشروبات (القهوة والشاي) التي تشرب مباشرة، ولكن المشاكل تنشأ عند استعمال الأسبارتام في الأغذية التي يجب أن تسخن وفي المشروبات المحلاة التي تخزن لفترة طويلة. ومن تفاعلات تدرك الأسبارتام المحتملة إعادة ترتيب β/α . وحلمته إلى مكونات من الحموض الأمينية والحلقة إلى مشتق 5,2-ثنائي أوكسو بيرازين.

الجدول 11.8: مذاق بعض أميدات الببتيدات الثنائية من النمط L-Asp-D-Ala-NHR

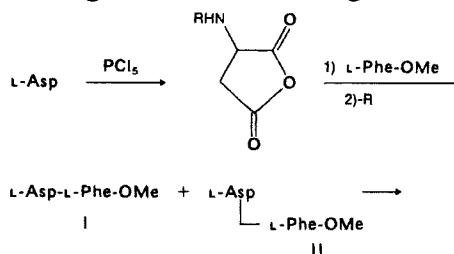
R	$f_{sac,g}(10)$
Cyclopentyl	50
Cyclohexyl	90
(2,2,5,5-tetramethyl)-cyclopentyl	800
(2,2,6,6-tetramethyl)-cyclohexyl	300
(Diethyl)-methyl	100
(Diisopropyl)-methyl	250
(Di-tert-butyl)-methyl	450
(Di-cyclopropyl)-methyl	1200
(Cyclopropyl)-(tert-butyl)-methyl	1200
(Cyclopropyl)-(methyl)-methyl	100
(2,2,4,4-Tetramethyl)-cyclobutyl	300
(2,2,4,4-Tetramethyl)-cyclobutan-3-onyl	240
(3-Hydroxy-2-2,2,4,4-tetramethyl)-cyclobutyl	125
3-(2,2,4,4-Tetramethyl)-thietanyl	2000 ^a
3-(1-cis-Oxo-2,2,4,4-tetramethyl)-thietanyl	300
3-(1-trans-Oxo-2,2,4,4-tetramethyl)-thietanyl	350
3-(1,1-Dioxo-2,2,4,4-tetramethyl)-thietanyl	805

^a أليتام

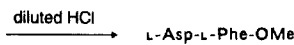


(17.8)

تبلغ الجرعة اليومية المقبولة للأسبارتام وثنائي كيتو بيرازين 40-0 ملغ/كغ و 7.5-0 ملغ/كغ وزن الجسم. ينجز اصطناع الأسبارتام على نطاق واسع بالتفاعلات الآتية:



(18.8)

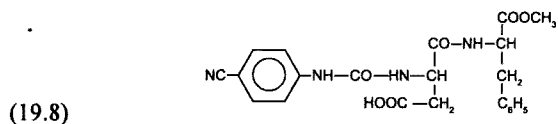


يمكن فصل المصاوغين (II, I) لوجود اختلاف في الذوبانية بينهما نتيجة لاختلاف نقطتي التعادل الكهربائي فيهما ($IP_1 > IP_{II}$).

هناك طرق أخرى لاصطناع الأسبارتام تعتمد على تفاعل بلاستين (قارن 2.3.6.4.1) باستعمال مشتق N- لحمض اسبارتيك مع الأستر الميثيلي للفينيل ألالانين، أو الاعتماد على الاصطناع في البكتريا لبوليمير Phe - Asp، باستخدام تقنيات الهندسة الوراثية، التي تتضمن الفصل الأنزيمي للبوليمير إلى Phe - Asp، يتبعه استرة محفزة بالميتانول، إما حمضية أو أنزيمية للبيتيد الثنائي.

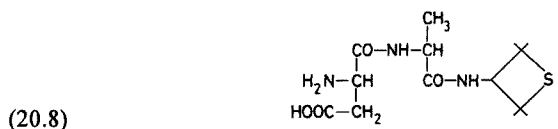
2.15.8.8 فوق الأسبارتام Superaspartame

يعطي استبدال مجموعة الأمينو الحرة في الأسبارتام بشمالة p-سيانوفينيل كربامول مركباً يسمى فوق الأسبارتام (المعادلة 19.8)، له حلاوة $f_{sac,g}(2) = 14000$ ، وهو أعلى حلاوة من الأسبارتام بمعدل مئة مرة، ويضم جزيئه العناصر البنوية للأسبارتام ومركب سيانوسوسان.



3.15.8.8 أليتام Alitame

إن أميدات البيبتيدات الثنائية المكونة من حمض L-اسبارتيك وD-ألالانين هي مركبات حلوة المذاق (الجدول 11.8). إن المركب أليتام هو 3-N-(4,4,2,2-رباعي ميثيل) تايتانيل أميد للبيتيد L-Asp -D-Ala (المعادلة 20.8)، وله حلاوة فوئما $f_{sac,g}(10) = 2000$ ، ويعد محلياً ذا قدرة كامنة.



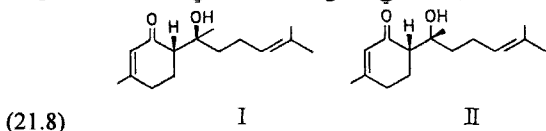
بما أن الحمض الأميني الثاني له تمايو D، لذلك فإن السلسلة الجانبية يجب أن تكون صغيرة وتتوافق مع علاقة فعالية البنية التي نُوقِشت للاسترات ثنائية البيتيد من نموذج الأسبارتام (قارن 3.3.1). وبالمقابل نجد أن مجموعة الكربونيل يجب أن تحمل أكبر ثمالة كارهة للماء.

إن ثبات أميدات البيبتيدات الثنائية من نموذج الأليتام أكبر بكثير من استرات البيبتيدات الثنائية العائدة لنموذج اسبارتام. ولذلك يمكن استعمال أليتام أيضاً في الخبز والحلوى.

يطراً على أليتام، كما في الأسبارتام، تغيرات β/α ، ويتحللمه المصاوغان ببطء ليعطيا حمض L-اسبارتيك وD-أميد ألالانين، الذي يطرح أما مباشرة أو على شكل غلوكورونيد، ويتأكسد جزء صغير إلى سلفوكسيد وسلفون. ولا يحدث هنا إغلاق الحلقة إلى ثنائي كيتو بيرازين، وهو التفاعل النموذجي للبيبتيدات الثنائية المؤسّرة بالميتيل.

16.8.8 هيرناندولسين Hernandulcin

إن (+)-هيرناندولسين هو تربين مضاعف مرة ونصف موجود في *Lippia dulcis* Trev. (Verbenaceae) وله البنية الكيميائية، 6-(5,1-ثنائي ميثيل-1-هيدروكسي - هكس-4-اينيل)-3-ميتيل - سيكلوهكس-2-اينون.



الجدول 12.8: أمثلة عن الملونات الطبيعية والصناعية

الرقم	الاسم	FD&C (USA)	رقم اللون EU	طول الموجة الأعظمي (النديت) (nm)	الصيغة	أمثلة عن الاستعمال في تصنيع الأغذية
1	Tartrazine	الأصفر رقم 5	أصفر ليموني (W)	426 (W)	I	مسحوق البودنغ، سكاكر وحلوى، بوظة، مشروبات غازية
2	Riboflavin	E 101	أصفر (W)	445 (W)	II	مايونيز، حساء، بودنغ، حلوى، سكاكر ومنتجاتها
3	Curcumin	E 100	أصفر-أحمر (E)	426 (E)		حردل
4	Zeaxanthin		أصفر (زيت)	455-460 (CH)	III	الدهون، مشروبات باردة وساخنة، بودنغ، ماء المشروبات، الفاكهة المحفوظة، الحلوى ومنتجات السكاكر، منتجات شبيهة بالعسل، سلمون بحري، قواقع
5	Sunset Yellow	E 110	برتقالي (W)	485 (W)		الدهون، المشروبات، الحساء، الماء، الحلوى والسكاكر ومنتجاتها، اللبن
6	β -Carotene	E 160a	برتقالي (زيت)	453-456 (CH)		الدهون، المشروبات، الحساء، بودنغ، الماء، الحلوى والسكاكر ومنتجاتها، اللبن
7	Bixin	E 160b	برتقالي (زيت)	471/503 (CHCl3)		الدهون، المايونيز
8	Lycopene	E 160d	برتقالي (زيت)	478 (H)		مايونيز، كتشاب، حساء
9	Canthaxanthin	E 161g	برتقالي الغداء رقم 8	485 (CHCl3)		سلمون بحري، المشروبات، منتجات البندورة
10	Astaxanthin		برتقالي (زيت)	488 (CHCl3)		المشروبات، منتجات البندورة، الحلوى والسكاكر ومنتجاتها
11	β -Apo-8'-carotenal	E160e	برتقالي (زيت)	460-462 (CH)		حساء، مشروبات، حلوى وسكاكر ومنتجاتها
12	Carmoisine	E 122	أحمر مع تلون أزرق (W)	516 (W)	IV	مشروبات، حلوى وسكاكر ومنتجاتها، بوظة، بودنغ، فاكهة محفوظة
13	Amaranth	E 123	أحمر مع تلون أزرق (W)	520 (W)	V	مشروبات، فاكهة محفوظة، حلوى وسكاكر ومنتجاتها، مرسى
14	Ponceau 4R	E 124	أحمر قزمي (W)	505 (W)	VI	مشروبات، حلوى وسكاكر ومنتجاتها، سلمون بحري، تغليف الجبنة
15	Carmine	E 120	أحمر لامع	518	VII	مشروبات كحولية
16	Anthocyanidin (from red grape pomace)	E 163a-f	أحمر-بنفسجي (W) (M+0.01% HCl)	520-546		المربيات، مشروبات غازية
17	Erythrosine	E 127	أحمر-كرزوي (W)	527 (W)	VIII	فاكهة، مربيات، حلوى وسكاكر ومنتجاتها

الجدول 12.8: بيع

الرقم	الاسم	FD&C (USA)	EU رقم اللون	طول الموجة الأعظمي (النانومتر)	الصبغة	أمثلة عن الاستعمال في تصنيع الأغذية
18	Red 2G		أحمر مع تلون أزرق	532 (W)	IX	منتجات السكر والحلوى
19	Indigo Carmine (Indigotine)	الأزرق رقم 2	أزرق بنفسجي (W)	610 (W)	X	أيضاً توييفة مع ملون أزرق للحلويات والسكر والمشروبات
20	Patent Blue V	E 131	أزرق مع تلون أخضر (W)	638 (W)	XI	يستعمل في توييفة من ملونات أصفر لتلون الحلوى والسكر والسوائل الكحولية
21	Brilliant blue FCF	الأزرق رقم 1	أزرق مع تلون أخضر (W)	630 (W)	XII	يستعمل مع ملون أصفر لتلون الحلوى والسكر والمشروبات
22	Chlorophyll	E 140	أخضر	412 (CHClB)		زيوت الطعام
23	Chlorophyllin copper complex	E 141	أخضر (W)	405 (W)		حلوى وسكاكر ومنتجاتها، سوائل كحولية، علامات، منتجات أغذية مقشدة
24	Green S (Brilliant Green BS)	E 142	أخضر (W)	632 (W)	XIII	
25	Black BN	E 151	بنفسجي مع تلون أزرق (W)	570 (W)	XIV	تلوين السمك، الحلوى ومنتجاتها

^a الصيغة في المحلول 13.8.

^b المذبات: W: بالماء، CH = سيكلوهكسان، M = ميثانول، H = هكسان، E = إيثانول.

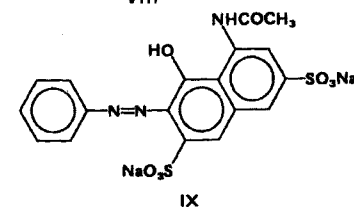
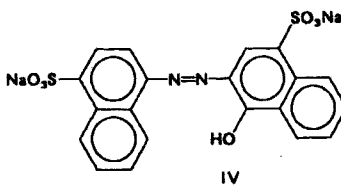
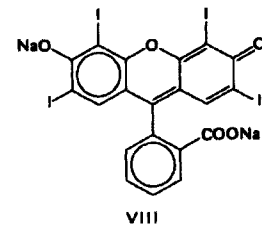
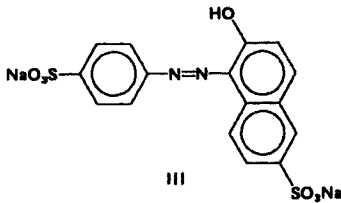
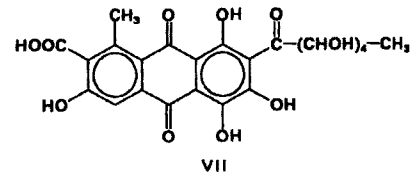
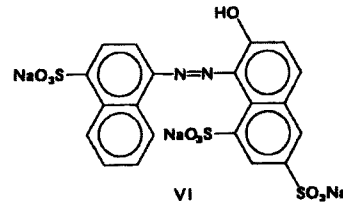
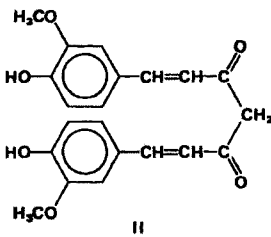
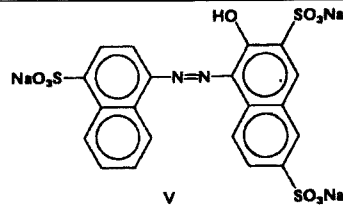
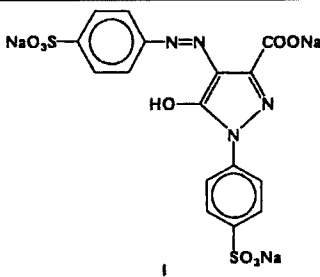
^c يعتمد اللون على pH.

وتبلغ قوة حلاوته مقارنة مع السكروز $f_{\text{Sac,mol}}(0.25) = 1250$. ويشوب حلاوة هيراندولسين بعضاً من المرارة لذلك فإن مذاقه ليس ساراً كما في السكروز.

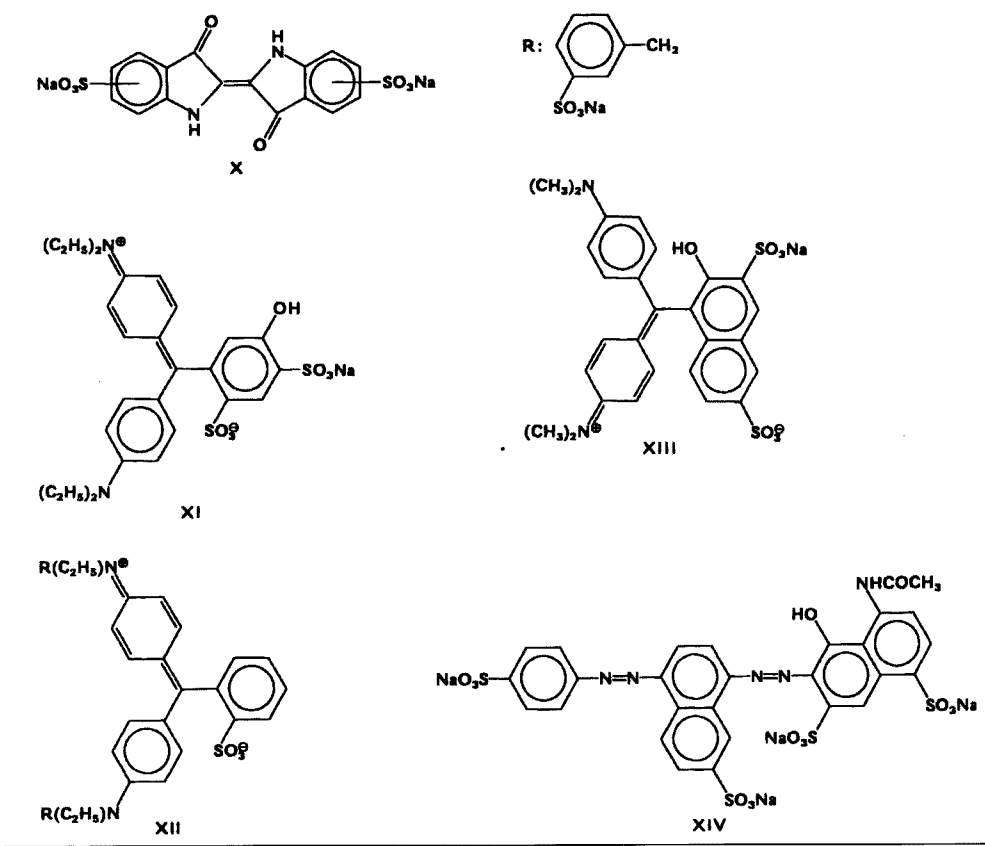
يصنع المركب الراسمي مباشرة بتفاعل تكثيف ألدولي بإضافة 6-ميتيل-5-هيتين-2-أون إلى خليط من 3-ميتيل-2-سيكلوهكسين-1-أون مع ليثيوم ثاني ايزوبروبيل أميد في وسط من تترأ هيدروفوران، ويتبع هذا التفاعل بفصل كروماتوغرافي لـ (±)-هيراندولسين (I، 95%) عن المصاوغ الفراقي المقابل (±) أبي هيراندولسين (II، 5%). المركب I حلو المذاق، والمركب II غير حلو الطعم.

تعد مجموعات الكربونيل والهيدروكسيل، التي تتوضع متباعدة عن بعضها بنحو 0.26nm في الهيئة الفراغية المفضلة، وجملة AH/B. يُفقد المذاق الحلو عندما تحور هذه المجموعات، (إما بإرجاع مجموعة الكربونيل إلى كحول أو بأستلة مجموعة الهيدروكسيل).

الجدول 13.8: البنات الكيميائية للملونات الصناعية الواردة في الجدول 12.6.



الجدول 13.5: تمة



9.8 ملونات الأغذية Food Colors

هناك عدد من الملونات الطبيعية متاحة للاستعمال لتعديل أو تصحيح غياب اللون أو تغيراته خلال تصنيع الأغذية أو تخزينها، وأكثرها استخداماً أشباه الكروتين (قارن 5.4.8.3)، يليها الصبغة الحمراء في الشوندر واللون البنسي للكراميل. وعدد الأصبغة المسموح باستعمالها قليل. وهناك في الجدول 12.8 قوائم الملونات الهامة في تلوين الأغذية. وأكثرها استعمالاً اللونان الأصفر والأحمر، اللذان يضافان إلى منتجات غذائية أهمها الحلويات، المشروبات، مساحيق الحلوى، حبوب الإفطار، البوظة ومنتجات الألبان.

10.8 الحموض Acids

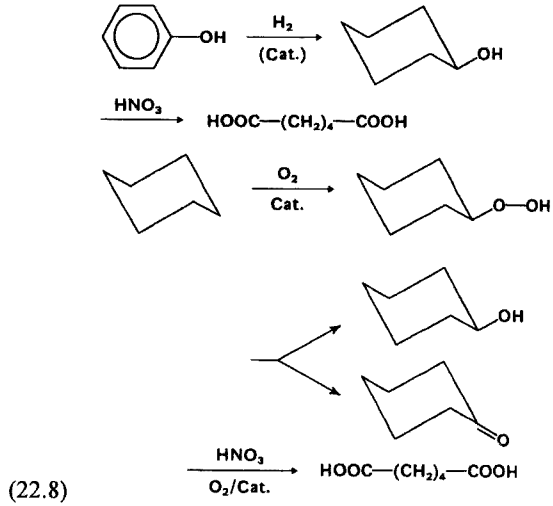
يسبب الطعم الحمضي فقط أيونات H^+ وتعتمد شدة الحموضة على مدى إتاحة أيونات الهيدروجين وليس على التركيز الفعلي لأيونات H^+ ، وهذا ما يدل عليه رقم pH. وينتج من ذلك أن محلول الحمض الضعيف، الذي لا يتشرد كاملاً، يعطي مذاقاً حامضياً كالذي يعطيه محلول الحمض القوي ذي التركيز نفسه. ولذلك فإن الخطوة الأولى في كشف الحمض هي المقارنة بالمعايرة الحمضية - القلوية، لأن المستقبل للطعم الحمضي يعمل وكأنه أساس. بعيداً عن تأثير الذوق والنشاط المضاد للميكروبات، يوجد للحموض عدد من الوظائف في الغذاء. وفيما يلي الحموض الهامة المستعملة في تصنيع الأغذية وتخزينها.

1.10.8 حمض الخل والحموض الدهنية الأخرى Acetic Acid and Other Fatty Acids

ورد شرح لحموض الخل، بربيونيك وسوربيك ضمن العوامل المضادة للميكروبات (10.8) وتستعمل الحموض الدهنية قصيرة السلسلة مثل حمض بيوتريك وقرائنه الأعلى بذرات الكربون في تركيبة الرائحة.

2.10.8 حمض سكسينيك Succinic Acid

يستعمل هذا الحمض ($pK_1 = 4.19$ ، $pK_2 = 5.63$) كمادة ملدنة في العجينة. في حين يستعمل الإستر الأحادي لحمض سكسينيك مع الغليسرول كعامل استحلاب في صناعة الخبز. ويصنع هذا الحمض بالهدرجة التحفيزية لحمض فوماريك أو حمض ماليك.



3.10.8 بلا ماء حمض سكسينيك Succinic Acid Anhydride

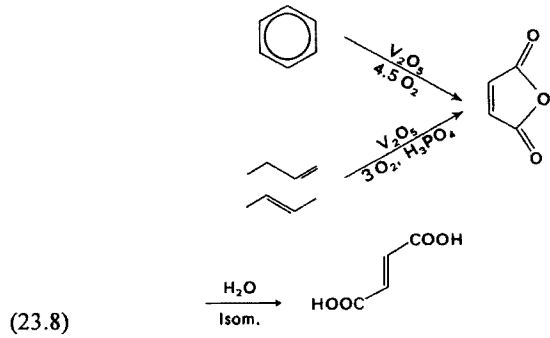
لا يستعمل سوى هذا المركب من بلا ماء الحمض كمضاف في الأغذية. تتم حلمهة هذا المركب ببطء، وبالتالي فهو مناسب كعامل حمضي في مسحوق الخبز ولربط الماء في بعض منتجات الأغذية المجففة.

4.10.8 حمض أدبيك Adipic Acid

يستعمل حمض أدبيك ($pK_1 = 4.43$ ، $pK_2 = 5.62$) في مسحوق شراب الفاكهة، ولتحسين خواص التهلم لمربيات الفاكهة والمارملاد، وتحسين قوام الجبن. ويصنع من الفينول أو سيكلوهكسان (قارن الصيغة 22.8).

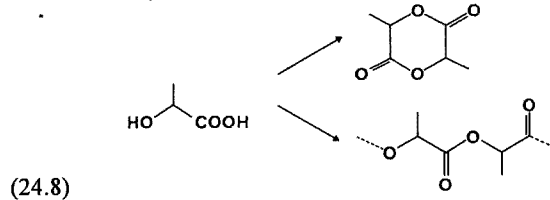
5.10.8 حمض فوماريك Fumaric Acid

تؤدي إضافة حمض فوماريك ($pK_1 = 3.0$ ، $pK_2 = 4.52$) إلى زيادة العمر التخزيني لبعض منتجات الأغذية المجففة، مثل مساحيق الهلام والبودنج، ويستعمل لخفض pH مع مواد حافظة مثل حمض بنزويك، ومادة مضافة لتعزيز حدوث الهلام. يصنع فوماريك عبر بلا ماء حمض ماليك، الذي يحصل عليه بالأكسدة المحفزة للبتوتان أو البنزين (قارن الصيغة 23.8)، وينتج من المولاس بالاختمار بوجود أنواع من الراذبة *Rhizopus*.

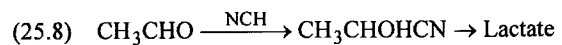


6.10.8 حمض لاكتيك (حمض اللبن) Lactic Acid

يُستعمل L,D- أو L-حمض لاكتيك (pK = 3.86) كمحلول تركيزه 80% ومن الخواص النوعية لهذا الحمض تشكيله استرات داخل الجزيء، معطياً قليل المواحيد أو قَسِيم لاكتيدي:



يُوجد هذا النوع من الاسترات داخل الجزيء في جميع محاليل حمض لاكتيك التي يزيد تركيزها على 18%. وفي المحاليل الأكثر تمديداً تتحلماً كاملاً إلى حمض لاكتيك. ولذلك يمكن استخدام اللاكتيدات لتوليد الحموض. من استخدامات حمض لاكتيك تحسين قوة الخفق لبيض البيض (تعديل pH إلى 4.8-5.1)، وتحسين النكهة للمشروبات ومخللات الخضار بالخل، منع تبدل اللون للفاكهة والخضار، ويُستعمل على هيئة لكتات الكالسيوم يُستعمل كمضاف في مساحيق الحليب. يقوم إنتاج حمض لاكتيك على بدء اصطناعه من اثنال الذي يؤدي في النهاية إلى حمض رسمي L,D-لاكتيك (الصيغة 25.8)، أو من التخمر المتجانس (الليشمانيه *Lactobacillus Leichmannii*، البلغارية *L. bulgaricus*، الملبنة *L. delbruckii*) لمواد أولية تحوي الكربوهيدرات التي تعطي في ظروف الاختمار حمض-L مع حمض L,D-لاكتيك.



7.10.8 حمض ماليك Malic Acid

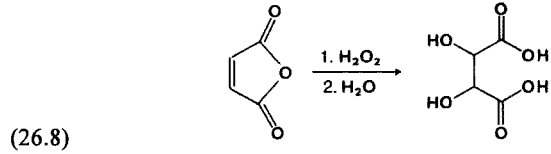
يُعد حمض ماليك (pK₁ = 3.40، pK₂ = 5.05) واسع الاستخدام في صناعة المرملاذ والهام والمشروبات وتعليب الفواكه والخضار (البندورة). واستره الأحادي مع الكحولات الدهنية عامل فعال مضاد للترشيش (الرششة) في القلي والطبخ بالدهون والزيوت.

يصنع حمض ماليك بإضافة الماء إلى حمض ماليك/فوماريك، والنتاج مزيج رسمي D وL. ينتج حمض L-ماليك إنزيمياً من حمض فوماريك بتأثير الفوماراز (نظير القولونية *paracolobactrum spp.*، الملبنة *Lactobacillus brevis*)، وينتج من مصادر كربونية أخرى (برافين) بالاختمار بأنواع (المبيضة *Candida spp.*).

8.10.8 حمض طرطريك Tartaric Acid

يتميز حمض طرطريك (pK₁ = 2.98، pK₂ = 4.34). بمذاق حمضي خشن وقاس، ويستعمل لتحبيض النبيذ، ومشروبات

عصائر الفواكه، والحلوى الحامضية، والبوظة (المجمدات القشدية)، وكموازر لمضادات الأكسدة لأنه يشكل معقدات مع المعادن. يتم إنتاج حمض طرطريك (2R,3R) من خمائر النبيذ والتفل وسوائل ترثار الريميل التي تحوي مزيجاً طرطرت البوتاسيوم الهيدروجينية وطرطرات الكالسيوم. يحول هذا المزيج بكامله إلى طرطرات الكالسيوم باستعمال حمض الكبريت. ويحصل على حمض طرطر راسيمي فوق أكسدة مقرونة لحمض ماليك أكسدة مقرونة لحمض ماليك *cis-epoxidation* على أن يتبعه حلمهة الناتج.



9.10.8 حمض سيتريك (الليمون) Citric Acid

يستخدم حمض سيتريك ($pK_1 = 3.09$, $pK_2 = 4.74$, $pK_3 = 5.41$) في إنتاج الحلوى، عصائر الفواكه، المجمدات القشدية، والمارملاد، والهلامات، وفي تعليب الخضار، وفي منتجات الألبان مثل الأجبان المصنعة ومخيض اللبن (محسن للعبير). ويستعمل أيضاً في كبت الإسمار في الفواكه والخضار وكموازر لمركبات مضادات الأكسدة. وأساس إنتاجه يعتمد على الاختمار الميكروبي للمولاس بوجود الرشاشية السوداء *Aspergillus niger*. والمردود من حمض سيتريك يبلغ 50-70% من كمية السكر القابل للتخمر.

10.10.8 حمض الفوسفور Phosphoric Acid

تبلغ كمية حمض الفوسفور ($pK_1 = 2.15$, $pK_2 = 7.1$, $pK_3 \sim 12.4$) وأملاحه المستعملة في صناعة الأغذية 25% من كمية جميع الحموض الأخرى. ويحتل حمض سيتريك وأملاحه المستعملة في الصناعة كتلة كبيرة تقرب من 60% من الكمية الكلية للحموض، ويبقى 15% تحتلها جميع الحموض الأخرى. إن الاستعمال الرئيسي لحمض الفوسفور هو في صناعة المشروبات الخفيفة (مشروبات الكولا)، ويستعمل في هلامات الفواكه، الأجبان المطبوخة، ومسحوق الخبيز، كعامل واقٍ ومكون منظم للـ pH في عمليات الاختمار. وتستخدم أملاحه في مسحوق الخبيز، مثل $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ (سريع الفعالية)، NaH_2PO_4 ($Al_3(PO_4)_8 \cdot 4 H_2O$ بطيء الفعالية)، والملح $Na_2H_2P_2O_7$ بطيء الفعالية أيضاً، وتدخل كمكونات لإبطاء التفاعل أو لإسراع تحرير CO_2 من $NaHCO_3$.

11.10.8 حمض كلور الماء وحمض الكبريت Hydrochloric and Sulfuric Acid

يستعمل كلا الحمضين في حلمهة النشاء والسكروروز، ويستعمل حمض كلور الماء في حلمهة البروتين عند الإنتاج الصناعي للتوابل.

12.10.8 حمض غلوكونيك وغلوكونو-δ-لاكتون Gluconic Acid and Glucono-δ-lactone

يُحصل على حمض غلوكونيك بأكسدة الغلوكوز، التي تبدأ بالتحفيز المعدني أو الإنزيمي (*Aspergillus niger*, *Guconobacter suboxidans*)

يستعمل حمض غلوكونيك في إنتاج السكر المنقلب، الأشربة، الحلوى. ويتج δ -لاكتون بتبخير محلول حمض غلوكونيك عند 35-60°م ثم يجمعه غلوكوز- δ -لاكتون محمراً بروتونات ومن ثم يستعمل كمضاف عند الحاجة إلى تحميض بطيء كما في مسحوق الخبيز وإنضاج النقائق وفي عدد من منتجات الحليب الحامضة.

11.8 القلويات Bases

تُستعمل NaOH وعدد من أملاح القلويات، مثل NaHCO_3 ، Na_2CO_3 ، MgCO_3 ، MgO ، Ca(OH)_2 ، Na_2HPO_4 ، وسيترات الصوديوم، في تصنيع الأغذية لأغراض متعددة، مثل إزالة الطعم المر من الزيتون الناضج. بمعالجته بمحلول 0.25-2% NaOH، لاستبعاد الطعم المر وتطوير لون أسود مرغوب.

تُغمس السلع المخبوزة بالقلوي (خبز وكيك) وقطع العجينة المقولبة في محلول 1.25% NaOH على درجة 85-88°م، أما في حالة المخبوزة بالقلوي الطازجة وكبيرة الحجم تغمس في محلول 3.5% NaOH على درجة الغرفة في عملية الخبز لتشكل سطحاً ناعماً ذا سمرة قليلة أو داكنة. تعزز NaHCO_3 في صناعة الشوكولا تفاعل *Maillard*، مؤدية إلى منتج غامق ومر. وفي إنتاج الجبنة المطبوخة المصهورة يرفع رقم pH لتحسين انتفاخ هلامات الكيزين بإضافة أملاح قلوية.

12.8 العوامل المضادة للميكروبات Antimicrobial Agents

لا يمكن دائماً إزالة الميكروفلورا (النبيت المجهرى) بالطرائق الفيزيائية، ولذلك تستخدم العوامل المضادة للميكروبات. لم يتغير طيف المركبات المستعملة لتحقيق هذا الغرض إلا بصعوبة منذ زمن طويل، لأنه من غير السهل إيجاد مركبات جديدة ذات نشاط بيولوجي واسع، وسميتها مهملة للتدييات، وكلفتها مقبولة.

من الهام جداً عند تطبيق استعمال الحموض الضعيفة كمواد حافظة معرفة قيم pK الخاصة بها مع قيم pH للغذاء لأن الجزيء غير المتفكك وحده ينفذ إلى داخل الخلية الميكروبية، وعلى ذلك يفضل استعمال الحموض الضعيفة المناسبة مع الأغذية الحمضية.

1.12.8 حمض بنزويك Benzoic Acid

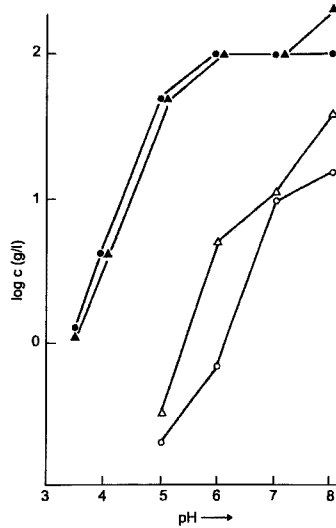
يشمل نشاط حمض بنزويك جدار الخلية ويقوم بتثبيت إنزيمات دورة السيترات (α -كيتوغلوتارات ديهيدروجيناز، سكسينات ديهيدروجيناز) والإنزيمات التي تدخل في الفسفرة التأكسدية.

يستعمل من الحمض ملح القلوي كمادة مضافة، لأن ذوبانيته الحمض الحر ضعيفه وغير مجدية. ويتصف الحمض غير المتفكك ($\text{pK}_a = 4.19$) بأنه فعال دائماً. أما في حالة حمض سوربيك وبروبيونيك فيُعزى بعض النشاط إلى الأنيون.

يوجد حمض بنزويك في الطبيعة على هيئة غلايكوزيد (التوتيات البرية، الخوخ القرفة، والقرنفل) وفعالته أشد ضد الخمائر والعفن، وأقل تجاه البكتريا. توضح الأشكال 10.8-12.8 النشاط المعتمد على pH لهذا الحمض ضد الاشريكيات القولونية *Escherichia coli*، العنقودية الذهبية *Staphylococcus aureus*، والرشاشية السوداء *Aspergillus niger*.

يلعب LD_{50} (الجرذان، فموي) 1.7-3.7 غ/كغ وزن الجسم، و يبلغ LD_{100} (خنزير غينيا، القطط، الكلاب، الأرانب، فموي) 1.4-2 غ/كغ. ولذلك فإن مدخول يومي أقل من 0.5 غ في اليوم من بنزوات الصوديوم يمكن تحمله في الإنسان. ولا يحدث تراكم خطير للحموض في الجسم حتى لو وصلت الجرعة إلى 4 غ/يوم. يزال الحمض بالإطراح في البول كحمض هيپوريك، وفي المدخول الأعلى تطرح أيضاً مشتقات حمض غلوكويورونيك.

يستعمل حمض بنزويك (0.05-0.1%) غالباً في توليفة مع مواد حافظة أخرى، ويستعمل اعتماداً على فعالته العالية في pH الحمضي لحفظ الأغذية الحامضية (4-4.5 pH أو أقل)، ومنها المشروبات مع غاز ثنائي أكسيد الكربون، سلطة الفاكهة، مارملاد، الهلامات، حفظ السمك، المارجرين، (باتيه) والعجينة المائلة، والخضار المخللة الحامضة. يحدث تغير في العبير، وبخاصة في منتجات الفواكه، قد تنتج عن استرة حمض بنزويك.

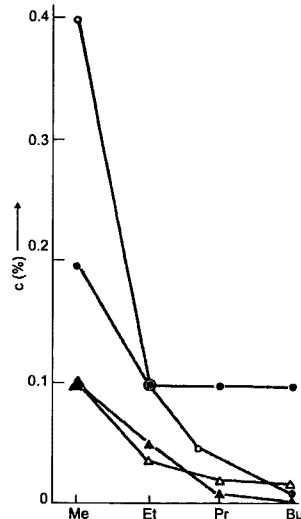


الشكل 10.8: تأثير حمض بنزويك على الأشريكية القولونية (○ كايح للجراثيم، ● نشاط مبيد للجراثيم) وعلى العنقودية الذهبية (Δ كايح للجراثيم، ▲ نشاط مبيد للجراثيم).

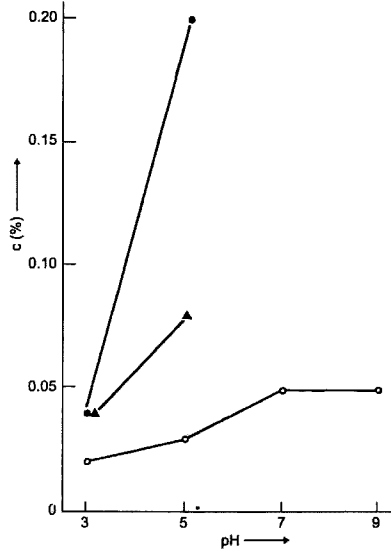
2.12.8 استرات حمض باراهيدروكسي بنزويك PHB-Esters PHB

تتصف استرات الألكيل لحمض باراهيدروكسي بنزويك (PHB، بارابين) بأنها ثابتة تماماً. يتناقص ذوبانها في الماء مع زيادة طول سلسل الألكيل (الميثيل ← بوتيل). ولكن هذه الأسترات أكثر ما تكون ذوابة في 5% NaOH. وهذه الاسترات في الأساس عوامل مضادة للفطور، ولكنها فعالة ضد الخمائر وأقل من ذلك ضد البكتريا، وبخاصة السالبة للغرام. وتزداد فعاليتها مع زيادة طول سلسلة الألكيل (الشكل 11.8). ورغم ذلك تفضل الاسترات قصيرة السلسلة لأنها أفضل ذوبانية.

تبلغ قيمة LD₅₀ (الفئران، فموي) أعلى من 8 غ/كغ وزن الجسم. ولم يلاحظ انخفاض في الوزن في تجربة تغذية دامت لمدة أكثر من 96 أسبوعاً واستعمل فيها 2% استر PHB، وعندما رفع المستوى إلى 8% وجد تناقص قليل في الوزن. وفي الإنسان تطرح هذه المركبات في البول كحمض باراهيدروكسي بنزويك أو تقترن مع الغليسرين أو حمض غلوكورونيك.



الشكل 11.8: تثبيط السلمونية التيفية (●)، الرشاشية السودا (Δ)، العنقودية الذهبية (○)، والسكرياء الجعوية (▲) من قبل استرات PHB.



الشكل 12.8: تثبيت غموش الرشاشية السوداء بحمض بنزويك (●)، الاستر البروبيلي لحمض باراهيدروكسي بنزويك (○)، وحمض اسكوربيك (▲).

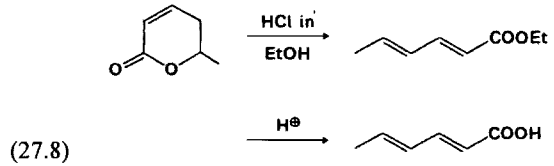
بخلاف حمض بنزويك تستعمل هذه الاسترات ضمن مجال واسع من pH لأن نشاطها مستقل تقريباً عن pH (قارن الشكل 12.8). وهي كمادة مضافة تطبق بتراكيز 0.06-0.3% في محلول قلوي مائي أو في الإيثانول أو بروبيلين غلايكول في حشوات سلع الخبز، وعصائر الفواكه، والمارملاد، والحساء، والكونسروة، والزيتون والخضار المخفلة الحامضة.

3.12.8 حمض سوربيك Sorbic Acid

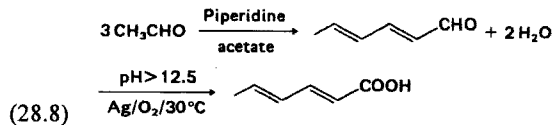
عُرف منذ زمن تأثير الحموض الكربوكسيلية مستقيمة السلسلة وفعالها المضاد للفطور، وبخاصة الحموض غير المشبعة، وكمثال، حمض كروتينيك وقرانته، فهي فعالة جداً. ويتصف حمض سوربيك ($pK = 4.76$ ، 2-ترانس، 4-ترانس-هكساداي انيونك) بأنه عديم الرائحة وعديم الطعم في مستويات استخدامه (0.3% وأقل). يحصل على الحمض بعدة طرق اصطناع.

• من حمض باراسوربيك [(S)-2-هكسين-5-أوليد]، قارن التفاعل [27.8] ويوجد الحمض في ثوتيات شجرة تسمى رماد الجبل

(*Sorbus aucuparia*)



• من ايثانال



• من كروتون ألدهيد المستحصل عليه من ايثانال (قارن التفاعل 29.8)

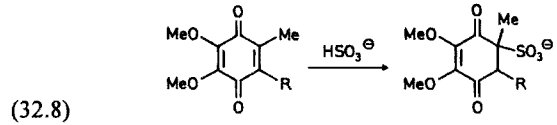
5.12.8 حمض الخل (أسيتيك) Acetic Acid

من المعروف من قديم الأزمان أن للخل فعالية في الحفظ (قارن 3.22). لحمض الخل أهمية مضاعفة، كمادة حافظة وكعامل تثبيط. ويتصف بأنه أكثر فعالية ضد الخمائر والجراثيم منه ضد الفطور. ويستعمل كحمض حر أو أملاح Na، Ca، Na - داي أسيتات ($\text{CH}_3\text{COOH} \cdot \text{CH}_3\text{COONa} \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$) في كتشب، مايونيز والخضار المخللة الحامضة. والخبز ومنتجات المخابز الأخرى.

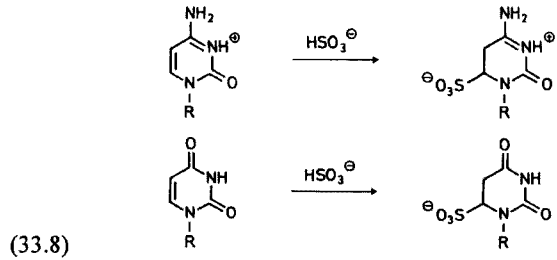
6.12.8 الكبريتيت والسلفيت SO_2 and Sulfite

يشمل نشاط هذه المواد الحافظة الخمائر والأعفان والبكتريا. ويزداد نشاطها مع تناقص pH، وتستمد كامل نشاطها من حمض الكبريتي غير المتفكك، وهو الشكل السائد عند pH أقل من 3. تُعد سميتها مهمة في المستويات المستعملة، واحتمال قيامها بنشاط مطفر لا يزال تحت التحري، وتطرح في البول على هيئة كبريتات.

تتفاعل الكبريتيت مع سلسلة من مكونات الأغذية، مثل البروتين حيث تفصم الروابط ثنائية الكبريت (قارن 4.4.4.1)، ومع عوامل مساعدة مختلفة مثل NAD^+ ، وحمض فوليك، وبيرودوكسال، وثيامين (قارن 3.1.3.6) ومع أبي كوينون:



تتفاعل أيضاً مع البيريميدينات في الحموض النووية، أي يتفاعل سايتوزين واليوراسيل (قارن الصيغة 33.8). وتزيل لون الانتوسيانين (3.5.2.1.18).



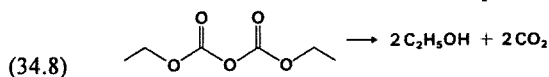
يستعمل SO_2 في إنتاج الفاكهة والخضار الجففة، وعصائر الفاكهة، والشربات، والحساء، والمركزات والمعجون Purée. تستعمل المركبات الآتية في التطبيقات SO_2 ، $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ، $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ، NaHSO_3 ، K_2SO_3 ، Na_2SO_3 ، في مستويات 200 ppm أو أقل.

يضاف SO_2 في مساق صناعة النبيذ قبل عملية التخمير لإزالة الأحياء الدقيقة المعرقلة. وخلال اختبار النبيذ بخمائر نقية مختارة، يستعمل SO_2 في مستوى 50-100 ppm، وفي تخزين النبيذ يستعمل بمسوى 50-75 ppm. لا يقتصر نشاط SO_2 على فعاليته المضادة للميكروبات، ولكنه يشبط عملية تبدل اللون عبر حصر المركبات التي تحوي مجموعة كربونيل فعالة (تفاعل Maillard، الاسمرار اللانزيمي) أو عبر قيامه بتنشيط أكسدة الفينولات بإنزيمات فينول أو أكسيداز (الأسمرار الإنزيمي).

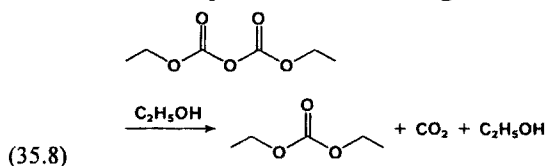
7.12.8 داي أثيل (داي ميثيل) بيروكربونات Diethyl (Dimethyl) Pyrocarbonate

إن مركب ثنائي اثيل بيروكربونات (DEPC أو ثنائي اثيل ثنائي كربونات) سائل عديم اللون له عيب يُشبه الفاكهة أو

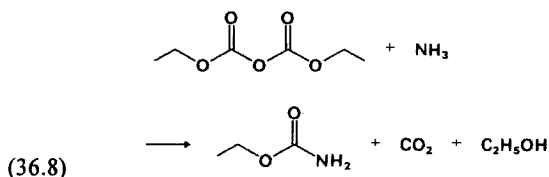
الأستر. نشاطه المضاد للميكروبات يشمل الخمائر (100-10 ppm)، البكتريا (*Lactobacilli*: 170-100) والأعفان (300-800 ppm). توضح الأرقام ضمن قوسين المستويات اللازمة لإحداث تثبيط واضح. يتحلل ثنائي اثيل بيروكربونات مباشرة ويعطى ثنائي أكسيد الكربون والإيثانول.



أو يتفاعل مع مكونات الأغذية. ويعطى في المشروبات الكحولية كميات صغيرة من ثنائي اثيل كربونات.



ويعطى المركب DEPC بوجود أملاح الأمونيوم أثيل يورثان، وهو تفاعل يعتمد على pH.



يجب مناقشة استعمال ثنائي اثيل كربونات تحت إطار ملاحظه السمية لأنه مركب ماسخ والنتاج اثيل يوروثان مسرطن. ويجب استبدال هذا المركب بمركب ثنائي ميتيل بيروكربونات لأن ميتيل يوروثان، على خلاف مع اثيل يوروثان، مركب غير مسرطن.

تستعمل المركبات في البسترة الباردة لعصائر الفاكهة والخمر والبيرة في تركيز بين 120-300 ppm.

8.12.8 أكسيد الأثيلين، أكسيد بروبيلين Ehtylene Oxide, Propylene Oxide

هذان المركبان فعالان ضد جميع الأحياء الدقيقة وبخاصة الخلايا الخضرية والأبواغ وحتى ضد الفيروسات، إلا أن أكسيد البروبيلين أقل فعالية لحد ما من أكسيد الأثيلين.

وبعدُ المركبان عاملين مؤلكنين فعالين، لذا فالمادة النقية منهما شديدة السمية. وبعد التطبيق يجب إزالة المتبقي منهما تماماً. ينتج من حلمتها غلايكولات أقل سمية منهما (إثيلين غلايكول: LD₅₀ للجرذان 8.3 غ/كغ وزن الجسم). وتحدث تفاعلات تعطى نواتج سامة، مثل تشكيل كلوروهيدرين بوجود الكلوريد.



يضاف إلى ماسبق تفاعلها مع بعض المكونات الأساسية في الأغذية وتشكيل مشتقات غير فعالة بيولوجياً، ومثال ذلك، رايوفلافين، وبيرودوكسين، ونياسين، وحمض فوليك، وهستيدين، والميثيونين، ويذكر أن هذه التفاعلات ليس لها أهمية ضمن الشروط العادية لاستعمال أكسيد الاثيلين وأكسيد البروبيلين في التطبيقات العملية.

يستعمل المركبان كمعقمين غازيين (أكسيد الاثيلين يغلي بالدرجة 10.7°م، أكسيد البروبيلين بالدرجة 35°م) ضد الحشرات، وللتعقيم بالغاز لبعض الأغذية المجففة التي لا يفيد فيها استعمال طرق التعقيم الأخرى، مثل كون التعقيم الحراري غير ملائم، ومن الأمثلة التعقيم الغازي للحوز، والنشاء، والأغذية المجففة (فاكهة وخضراوات) ويأتي في أولها البهارات

التي يشكل ارتفاع الأبواغ فيها (والعد الكلي عموماً) مشكلة صحية. يتم إجراء التعقيم في حجرة ضغط وفي مزيج مع غاز حامل (مثل 80-90% CO₂)، مع التأكيد على إزالة الغاز المتبقي غير المتفاعل (الغسيل بالغاز والتفريغ). توجد طرق بديلة لتعقيم الأغذية المذكورة سابقاً تعتمد على استعمال إشعاعات ذات طاقة عالية (الضوء فوق البنفسجي، أشعة أكس، أشعة جاما).

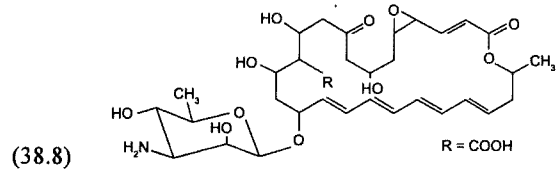
9.12.8 النتريت والنترات Nitrite, Nitrate

تستعمل هذه المضافات في الأصل لحفظ اللون الأحمر في اللحوم (قارن 12.3.2.2)، إلا أن لها أيضاً فعالية ضد الميكروبات، وبخاصة إذا مزجت مع ملح الطعام، وأهم فعلها المثبط في منتجات اللحوم غير المعقمة، وضد العدوى ببكتريا *Clostridium botulinum*، وبالتالي ضد تجمع ما تفرزه من ذيفان. تعتمد فعاليتها على pH وتتناسب مع مستوى HNO₂ الحر. ويكفي في الواقع 5-20 ملغ نترت في كغ للمحافظة على اللون الأحمر، و50 ملغ/كغ لإعطاء النكهة المميزة، و100 ملغ/كغ لإعطاء التأثير المضاد للميكروبات المرغوب. ولم تلاحظ السمية الشديدة إلا في المستويات العالية (تشكيل ميثيموغلوبين). ومشكلتها احتمال تشكيل نتروزوأمينات، وهي مركبات لها نشاط مسرطن قوي، حيث دلت اختبارات متعددة على حدوث أورام في الحيوانات التي وضعت على غذاء يحوي أمينات (حساسة للاستبدال بالنتروزو) مع النتريت. وهذا ما دفع إلى الاتجاه نحو الابتعاد عنها أو تخفيف مستويات النتريت والنترات في الأغذية، ولكن لا يوجد بديل مناسب للنتريت في تصنيع اللحوم.

10.12.8 المضادات الحيوية Antibiotics

يُبرَز استعمال المضادات الحيوية في حفظ الأغذية مشكلة احتمال بدء تطوير أحياء دقيقة أكثر مقاومة مما يخلق مشاكل في المعالجة والتداوي.

يظهر النيسين، الذي يكتسب بعض الأهمية، لأنه ببتيد متعدد، ينتج من قبل بعض السلالات من *Lactococcus Lactis*، وهو فعال ضد الأحياء الدقيقة الموجبة الغرام، وجميع الأبواغ، ولكنه غير مستعمل في الطب البشري، ولأنه ببتيد مقاوم للحرارة يستعمل كمادة مضافة في تعقيم منتجات الألبان، كالأجبان أو الحليب المكثف أو المبخر (قارن 3.4.3.1). النتاميسين (بيماريسين، الصيغة 38.8)، ينتج من قبل *Streptomyes natalensis and S. chattanogensis*. وفعال في تركيز 5-100 ppm ضد الخمائر والأعفان، ويستعمل كمادة مضافة على سطح الأجبان. وقد وجد له تطبيق لكبت نمو الأعفان عند إنضاج النقانق النيئة.



لا يزال احتمال إدخال المضاد الحيوي الواسع الطيف كلورتتراسكلين وأوكسي تتراسكلين في اللحم الطازج والسماك ولحم الدجاج، لتأخير فسادها، موضع بحث وتحري.

11.12.8 ثنائي فينيل Diphenyl

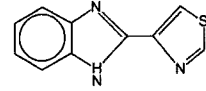
يستعمل ثنائي فينيل نظراً لقابليته على تثبيط نمو الأعفان في منع نموها على قشور الحمضيات (الليمون، والبرتقال، والليمون الحامض، وغريفون). ويتم تطبيقه بإشباع ورق التغليف أو الورق المقوى المستعمل في التعبئة (1-5 غ ثنائي فينيل في المتر المربع).

12.12.8 أورثو - فينيل فينول o-Phenylphenol

يقدر هذا المركب على تثبيط نمو الأعفان إذا كان بتركيز 10-50 ppm وفي pH في حدود 5-8. ويزداد فعله المثبط مع زيادة pH، ويستعمل في حفظ ثمار الحمضيات. ويطبق بغمس الثمار في محلول 0.5-2.0% في pH 11.7.

13.12.8 ثيابندازول 2-(4-ثيازوليل) بنزيميدازول Thiabendazole

إن هذا المركب (الصيغة 39.8) فعال بصورة خاصة ضد الأعفان التي تسبب ما يسمى بالعفن الأزرق مثل *Penicilium italicum* (الأبواغ الزرقاء - الخضراء، عفن التماس) و *Penicilium digitatum* (عفن الأبواغ الخضراء) ويستعمل لحفظ قشور ثمار الحمضيات والموز. ويتم تطبيقه بغمس الثمار أو بمعلق شمعي يحوي 0.1 - 0.45% ثيابندازول.



(39.8)

13.8 مضادات الأكسدة Antioxidants

إن الشحوم واسعة الانتشار في الأغذية وتُعطي أكسدتها نواتج تترك في العبير، مما يؤدي إلى أن يكون تدرجها مصدرًا لشذا غير مرغوب وتوقف أكسدة الشحوم بإزالة الأكسجين أو بإضافة مضادات الأكسدة، ومعظمها مركبات فينولية، تعطي أفضل النتائج عندما تكون مزوجة مع عامل مخلبي، وأهمها إما طبيعية أو صناعية، وهي التوكوفيرولات واسترات حمض اسكوربيك واسترات حمض غاليك، ورباعي - بوتيل هيدروكسي أنيسول (BHA) وثنائي، رباعي - بوتيل هيدروكسي تولوين (BHT)، وقد ورد شرحها في الفقرة (2.2.3.7.3).

الجدول 14.8: العوامل المخيلية المستعملة كمضافات في تصنيع الأغذية

(المركبات ضمن قوسين يستعمل منها فقط أملاحها أو مشتقاتها)

(Acetic acid)	Na-, K-, Ca-salts
Citric acid	Na-, K-, Ca-salts, monoisopropyl ester, monoglyceride ester, triethyl ester, monostearyl ester,
EDTA	Na-, Ca-salts
(Gluconic acid)	Na-, Ca-salts
Oxystearin	
Orthophosphoric acid	Na-, K-, Ca-salts
(Pyrophosphoric acid)	Na-salt
(Triphosphoric acid)	Na-salt
(Hexametaphosphoric acid, 10-15 residues)	Na-, Ca-salts
(Phytic acid)	Ca-salt
Sorbitol	
Tartaric acid	Na-, K-salts
(Thiosulfuric acid)	Na-salt

14.8 العوامل الخالبة (Sequestrants) Chelating Agents

اكتسبت العوامل الخالبة أهمية قصوى في تصنيع الأغذية، لقابليتها على ضم أيونات المعادن، وقدرتها على المساهمة بوضوح في ثبات لون وعبير الأغذية وقوامها. وكثير من مكونات الأغذية تعمل كعوامل مخلبية، مثل الحموض الكربوكسيلية (أو كساليك، سكسينيك)، الحموض الهيدروكسيلية (لاكتيك، ماليك، طرطريك، ستيريك) حموض بولي فوسفوريك (ATP)،

بيروفوسفات) الحموض الأمينية، البيبتيدات، البروتينات، البورفيرينات. يحوي (الجدول 14.8) قائمة بالعوامل المخيلية المستخدمة في صناعة الأغذية، بينما يعطي (الجدول 15.8) ثوابت عن استقرار بعض معقدات المعادن. تعمل آثار من أيونات المعادن الثقيلة كعوامل حافزة لأكسدة الزيوت والدهون، ويؤدي ربطها بعوامل خالبة إلى زيادة الفعالية المضادة للأكسدة وإلى تثبيط أكسدة حمض اسكوربيك والفيتامينات الذوابة في الدهون. يؤدي إلى تحسين ملموس في ثبات عبير الخضار المعلبة ولوفاها. يؤدي وضع مزيج من مضادات الأكسدة والعوامل المخيلية إلى تحسين جودة مستخلصات الأعشاب والبهارات. وتستعمل أيضاً العوامل المخيلية في منتجات الألبان، ويستفاد من فعاليتها في منع التكتل في معقدات الكيزين وفي عمليات استرجاع الدم عبر منعها التجلط، وفي صناعة السكر لتسهيل بلورة السكروز، وهي عملية يعيقها وجود معقدات سكروز - معادن.

الجدول 15.8: ثوابت الاستقرار (قيم pK) لبعض معقدات المعادن

Zn ²⁺	Mg ²⁺	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Cu ²⁺	Co ²⁺	Ca ²⁺	العامل الخالب
1.0	0.5				2.2	0.5	الأسيتات
5.2	3.5	10.0	4.3	8.2	5.2	1.4	غلايسين
4.5	2.8	11.9	3.2	6.1	4.4	3.5	سترات
2.7	1.4	7.5		3.2		1.8	طرطرات
1.7	0.7			18.3		1.2	غلوكونات
8.7	5.7	22.2		6.7		5.0	بيروفوسفات
4.3	4.0			6.1	4.6	3.6	ATP
16.5	8.7	25.7	14.3	18.8	16.2	10.7	EDTA

15.8 عوامل النشاط - السطحي Surface-Active Agents

تُستعمل عوامل النشاط السطحي الموجودة في الطبيعة (Tensides) التي يضم (الجدول 16.8) بعضاً منها في تصنيع الأغذية عندما يراد خفض التوتر السطحي، كما في إنتاج واستقرار جميع أنماط التبعثرات الغروية الموجودة في (الجدول 17.8).

الجدول 16.8: عوامل خفض التوتر السطحي في الأغذية

I. العوامل الطبيعية
A. الأيونات: البروتينات (قارن 6.3.4.1)، الغرويات المائية (الشمع العربي (قارن 2.5.4.4)، فوسفوليبيدات (ليستين، قارن 1.1.4.3)، حموض الصفراء.
B. المواد المتعادلة: غلايكوليبيد (قارن 2.1.4.3)، سابونينات.
II. العوامل الصناعية
A. الأيونات: ستياريل-2-لاكتالات، Citrem، Datem (قارن الجدول 24.8).
B. المواد المتعادلة: أحادي وثنائي أسيل غليسريد واستراتها مع حمض الخل وحمض لاكتيك. استرات السكروز مع الحموض الدهنية، استرات السوربيتان مع الحموض الدهنية، استرات بولي أوكسي أتيلين سوربيتان مع الحموض الدهنية. بولي غليسيرول - بولي ريسينولات (PGPR).

يدخل ضمن أنماط التبعثر الغروية المستحلبات والرغاوى والأيروسول والمعلقات (الجدول 18.8). وفي جميع الحالات هناك نظام التبعثر طور خارجي مستمر وطور داخلي غير مستمر متبعثر. والمستحلبات ذات أهمية خاصة وسوف تشرح بالتفصيل.

الجدول 17.8: أمثلة من استخدامات عوامل الاستحلاب في صناعة الأغذية

التأثير	الاستخدام في إنتاج
ثبات مستحلب ماء في الزيت	مارجرين
ثبات مستحلب زيت في الماء	مايونيز
ثبات مستحلب زيت في الماء، إعطاء قوام حاف	بوطة
منع فصل الدهون	التفاح
تحسين قوام اللب، وحجم الناتج المخبوز، تثبيت	الخبز ومنتجات الخباز
تراجع النشا (بيات الخبز)	
تحسين الخواص الريولوجية، تثبيت ازهرار الدهن،	الشوكولا
الذوبانية	المساحيق الذوابة
الذوبانية	مستخلصات البهارات

الجدول 18.8: نظم التبعثر

النوع	الطور الداخلي	الطور الخارجي
مستحلب	سائل	سائل
رغاوي	غازي	سائل
ضَبُوب	سائل أو صلب	غازي
معلقات	صلب	سائل

1.15.8 المستحلبات Emulsions

المستحلبات نظم تبعثر، مكونة عادة من سائلين لا يمتزجان في بعضهما. وعندما يكون الماء الطور الخارجي والزيت الطور الداخلي يعد المستحلب بأنه مستحلب "زيت في الماء" (o/w). وعندما يحدث العكس، أي يتبعثر الماء في الزيت يتكون مستحلب "ماء في الزيت"، ومن أمثلتها في الأغذية الحليب (o/w)، الزبدة (w/o)، مايونيز (o/w). يختلف المظهر المرئي للمستحلب على قطر القطيرة، فإذا كان قطرها بين $0.15-100 \mu\text{m}$ يظهر المستحلب عكراً - حليبياً، وهذا يقارن مع المستحلبات الميكروية (قطر قطيراتها $0.15-0.0015 \mu\text{m}$) التي تظهر شفافة وتعد أكثر ثباتاً لأن سرعة الترسيب تعتمد على قطر القطيرة (الجدول 19.8).

يقوم كل مستحلب على بعثرة كمية محدودة من الطور الداخلي، أي له سعة محدودة وعندما نصل إلى الحد الأقصى فإن إضافة المزيد تؤدي إلى تخرب المستحلب. تختلف المستحلبات في سعاتها وفي المتناثرات الأخرى ويمكن قياسها بدقة ضمن شروط دقيقة معيارية.

الجدول 19.8: معدل سرعة الترسيب (V) كتابع لقطر القطيرة (d)

d (ميكرومتر)	v (سم/24سا)
0.02	3.75×10^{-4}
0.2	3.76×10^{-2}
2	3.76
20	3.76×10^2
200	3.76×10^4

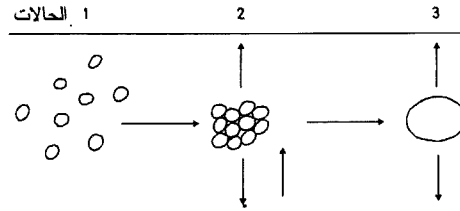
2.15.8 عمل المستحلبات Emulsifier Action

1.2.15.8 البنية والنشاط Structure and Activity

يمكن تكوين المستحلبات والعمل على استقرارها بمساعدة عامل استحلاب ملائم، الذي يعتمد نشاطه على بنيته الجزيئية،

وفيهما نجد جزءاً محبباً للدهون أو كارهاً للماء ويتصف بذوبانية جيدة في الطور اللامائي مثل الزيت أو الدهن، وجزءاً قطبياً أو محب للماء وهو ذواب في الماء. ويتكون الجزء الكاره للماء عادة من سلسلة طويلة من ثمالة الألكيل، بينما يتكون الجزء المحب للماء من مجموعة قابلة للتأين أو من عدد من مجموعات الهيدروكسيل أو بولي غلايكول أثير.

يقوم عامل الاستحلاب بتخفيف التوتر السطحي، في النظم التي لا تذوب في بعضها، مثل نظام زيت/ماء، ويتوضع في السطح البيني. وهو يسهل إذا كان التركيز خفيفاً جداً التوزيع الدقيق لأحد الطورين في الآخر. وتقوم عوامل الاستحلاب بمنع القطرات، فور تشكلها، من التجمع والالتحام، أي تجمعها في قطرة وحيدة كبيرة (الشكل 13.8).

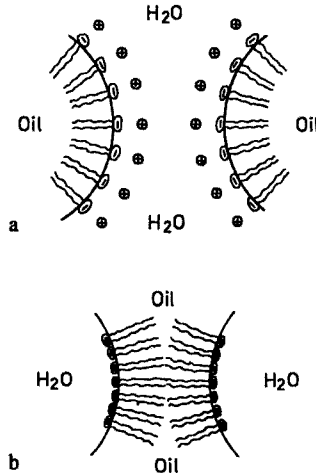


الشكل 13.8: التغيرات الحادثة في المستحلب. 1 تبثر القطرات في الطور المستمر. 2 تشكل القطرات تجمعاً. تؤدي زيادة قطر الجسيمات في تسريع ترسيبها أو تعويمها. 3 الالتحام. تتجمع القطرات إلى قطرات أكبر، وأخيراً يتشكل طوران مستمران، ويهدم المستحلب.

تقوم عوامل الاستحلاب الأيونية بتثبيت مستحلبات o/w بالشكل الآتي (الشكل a14.8). ويذوب في السطح الفاصل بين الطورين الجزء الألكيلي في قطرة الزيت، بينما تبرز المجموعات النهائية القطبية إلى الوسط المائي، وتتدخل أيونات معاكسة مؤدية إلى تشكيل طبقة مزدوجة من الكهربائية الساكنة، تمنع القطرات من التجمع.

تقوم عوامل الاستحلاب الأيونية والمتعادلة بتوجيه نفسها على سطح قطرة الزيت بشكل يكون فيه النهاية القطبية بارزة في اتجاه الطور المائي. يتم في مستحلبات o/w منع القطرات من الالتحام عبر بناء "قشرة مائية" حول المجموعات القطبية.

يتطلب التحام قطرات الماء في مستحلب w/o أولاً قيام جزيئات الماء باختراق الطبقة المزدوجة الكارهة للماء التي كوتتها جزيئات العامل المستحلب. (الشكل b14.8)، ويمكن إنجاز هذا الفعل عندما تتوفر الطاقة اللازمة لتمزيق تأثيرات عامل المستحلب الكارهة للماء.



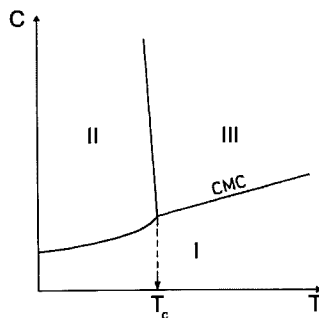
الشكل 14.8: ثبات المستحلب، a نشاط عامل الاستحلاب الأيوني في مستحلب زيت في ماء. b نشاط عامل الاستحلاب غير الأيوني في مستحلب ماء في زيت. o المجموعات القطبية و~ الزيت اللاقطبي في عامل الاستحلاب.

يزداد ثبات المستحلب عندما تقوم المادة المضافة بتقليص تحرك القطيرات. وهذا هو أساس التأثير المثبت الذي تقوم به الغرويات المائية (قارن 3.4.4) في مستحلبات o/w، لأنها تزيد لزوجة الطور الخارجي المائي. يؤثر ارتفاع درجة الحرارة سلباً على ثبات المستحلبات، ويمكن تطبيق الحرارة حيثما يراد تحريب أي مستحلب، حيث تستخدم درجات حرارة مرتفعة مع التحريك أو الخفق أو الضغط (يطبق الهدم الميكانيكي للطبقة الرقيقة للسطح البيني كما في صناعة الزبدة، قارن 3.3.2.10). من الطرق الأخرى لخفض ثبات المستحلبات إضافة أيونات تؤدي إلى انهيار الطبقة المزوجة الكهرساكنة، أو الحلمهة لهدم عامل الاستحلاب.

2.2.15.8 تركيز المذيلة الحرج (CMC)، اعتدال البنية الأليف للمذيب

Critical Micelle Concentration (CMC), Lyotropic Mesomorphism

يتناقص التوتر السطحي للمحلول المائي لعامل استحلاب من النوع زيت/ماء إلى مستوى تركيز المذيلة الحرج (CMC) لأنه تابع لتركيز عامل الاستحلاب. وفوق هذه القيمة المحدودة يتجمع عامل الاستحلاب بصورة عكوسة ليعطي مذيلات كروية، ولا يتغير التوتر السطحي إلا قليلاً. لذلك كانت قيمة CMC من خصائص عامل الاستحلاب، والتي تتناقص مع زيادة الجزء الكاره للماء في الجزيء، وتتأثر بالحرارة، قيمة pH، وتركيز الإلكتروليتات.



الشكل 15.8: ذوبانية عامل استحلاب في الماء. الأحداث العمودي: التركيز، الأحداث الأفقي: درجة الحرارة. I: محلول، II: بلورات، III: مذيلات، T_c : درجة الحرارة الحرجة للمذيلة.

تسمى درجة الحرارة التي تصل فيها ذوبانية عامل الاستحلاب تركيز المذيلة الحرج (CMC) بدرجة حرارة المذيلة الحرج (T_c ، نقطة Krafft)، حيث توجد البلورات والمذيلات وعامل الاستحلاب في حالة توازن (الشكل 15.8). لا يستطيع عامل الاستحلاب أن يشكل مذيلات إذا كان في درجة حرارة أقل من T_c ، أي أنه يعتمد على بنية ثملات الحمض الدهني في الليستين (الجدول 20.8).

الجدول 20.8: تأثير ثملات الحمض الدهني على درجة الحرارة الحرجة T_c لمزيلة الليستينات

T_c (C°)	الحمض الدهني
0	12:0
23	14:0
41	16:0
58	18:0
-20	18:1

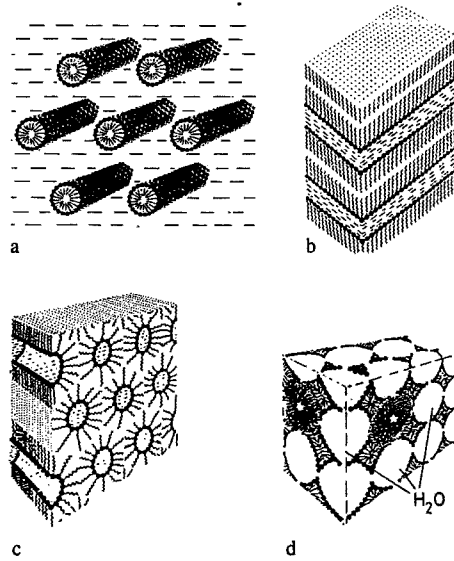
عوامل الاستحلاب ذات بنيات معتدلة أليفه للمذيب، أي أنها تشكل أحد أشكال البلورات السائلة للأطوار المتوسطة، اعتماداً على محتوى الماء ودرجة الحرارة (يشاهد ذلك في الرسم في الشكل 16.8):

سداسي الوجوه *Hexagonal I*: هو ناتج من التجمعات الاسطوانية من جزيئات عامل الاستحلاب، حيث توجه المجموعات القطبية نحو الطور المائي الخارجي.

الصفائحي *Lamellar*: طبقة صفائحية مزدوجة من عامل الاستحلاب مفصولة عن بعضها بطبقة مائية رقيقة.

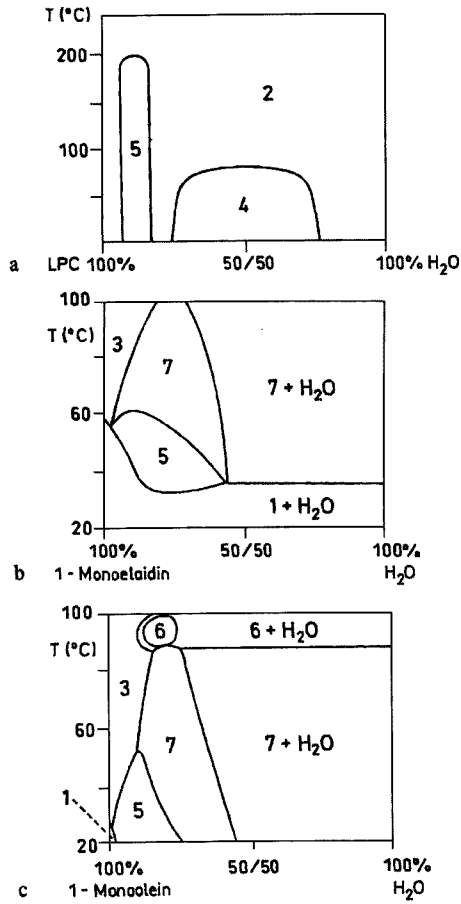
سداسي الوجوه *Hexagonal II* (سداسي وجوه منقلب) تجمع اسطواناني من جزيئات عامل الاستحلاب، حيث توجه فيه المجموعات القطبية نحو الطور المائي الداخلي.

الشكل المكعب: شكل هيئة مكعب يتوسط وجوهه تجمع مائي ضمن مطرس من جزيئات عامل الاستحلاب، وتوجه المجموعات القطبية نحو الماء.



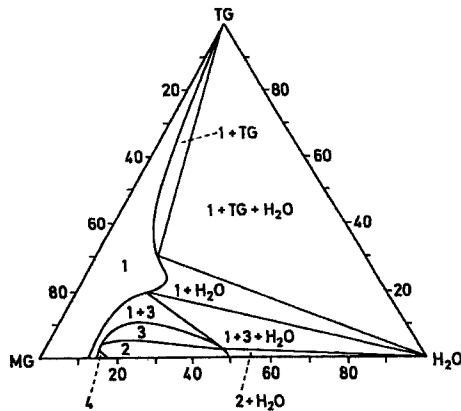
الشكل 16.8: ألفة عوامل الاستحلاب للمذيب في الأطوار المعتدلة (a) سداسي وجوه I، (b) طبقات، (c) سداسي وجوه II، (d) مكعب. عامل استحلاب ماء.

تُرى رسومات الأطوار أن وجود الطور الوسطي خاضع عملياً لدرجة الحرارة ومحتوى الماء. يَظهرُ في مخطط الطور لمستحلب زيت في الماء o/w، ليزوليسيتين (الشكل 17.8a) والمذيلات والصفائح وطور سداسي الوجوه. يتبلور عامل استحلاب ماء في زيت w/o، 1-مونو اليادين (الشكل 17.8b) بدرجة حرارة تحت 30°م، وتشكل أولاً تعديلات للشكل β، وتحول إلى شكل β أكثر ثباتاً، والذي لا يمتلك أي صفات للاستحلاب، وهذا على خلاف مع الشكل α. أما 1-مونو اليادين المنصهر فيشكل مستحلب ميكروثي بوجود ماء قليل، وعند وفرة الماء تتشكل أطوار وسطية مكعبية و صفائحية. أي عند انصهار 1-مونو اليادين (الشكل 17.8c) يظهر طور وسطي سداسي وجوه منقلب.



الشكل 17.8: رسومات ثنائية الطور لنظام عامل استحلاب/ماء. (a) ليزوليستين، (b) 1-مونوايليدان، (c) 1-مونوأولين. 1 بلورات، 2 مذيلات، 3 مستحلب ميكروثي، 4 سداسي وجوه I، 5 صفحائي، 6 سداسي وجوه II، 7 مكعب.

تُبين الأطوار لمستحلبات الغذاء بسيطة التكوين، التي توجد في درجة حرارة معينة اعتماداً على التركيب، مخططاً لطور ثلاثي (الشكل 18.8).



الشكل 18.8: رسم ثلاثي الطور لنظام أحادي جلسريد (زيت عباد الشمس/ماء/ زيت الصويا) في الدرجة 40°م (بحسب Larsson and Dejmel، 1990). 1 مستحلب ميكروثي، 2 مكعب، 3 سداسي وجوه II، 4 طبقات.

3.2.15.8 قيمة HLB

عندما يملك عامل استحلاب مجموعة محبة للدهون قوية ومجموعة محبة للماء ضعيفة فهو ذواب في الزيت ويقوم بصورة مفضلة بتثبيت مستحلب ماء في الزيت، والعكس صحيح. هذه الحقيقة أدت إلى تطوير معيار يمكن بموجبه تقويم قوة أو نشاط المجموعات المحبة للماء والمحبة للدهون في عوامل الاستحلاب، وتسمى بقيمة *HLB* (أي ميزان المحب للماء - المحب للدهون)، ويمكن تحديدها من ثوابت العزل الكهربائي للمادة الخافضة للتوتر السطحي. ويمكن حسابها لاسترات الحموض الدهنية لكحولات متعددة الهيدروكسيل كما يلي:

$$HLB = 20 \left(1 - \frac{Sv}{AV} \right) \quad (40.8)$$

حيث Sv = قرينة التصبن للمستحلب AV = قرينة حموضة الحمض المفصول.

ويمكن حساب HLB اعتماداً على أعداد المجموعات التجريبية (الجدول 21.8) باستعمال المعادلة:
 $HLB =$ مجموع (عدد مجموعات المحبة للماء) - مجموع (عدد مجموعات الكاره للماء) + 7 (41.8)

الجدول 21.8: أعداد المجموعة N_H و N_L لحساب رقم HLB .

	N_H	مجموعة محبة للدهن	N_L
$-\text{OSO}_3^-, \text{Na}^+$	38.7	$-\text{CH}-$	0.475
$-\text{SO}_3^-, \text{Na}^+$	37.4	$-\text{CH}_2-$	0.475
$-\text{COO}^-, \text{Na}^+$	21.1	$-\text{CH}_3$	0.475
$-\text{COO}^-, \text{K}^+$	19.1	$=\text{CH}-$	0.475
حلقة سوربيتان	6.8	$-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-$	0.15
استر	2.4	CH_3	
$-\text{COOH}$	2.1		
$-\text{OH}$ (free)	1.9	حلقة بنزين	1.662
$-\text{O}-$	1.3		
$-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})-$	0.33		

يوجد في (الجدول 22.8) بعض الأمثلة التي تبين التوافق الجيد بين قيم HLB المحسوبة والمعينة تجريبياً.
الجدول 22.8: قيم ميزان المحب للماء والمحب للدهون (HLB) لبعض عوامل خفض التوتر السطحي

Compound	HLB-value	
	Found	Calculated
Oleic acid	1.0	
Sorbitol tristearate	2.1	2.1
Stearyl monoglyceride	3.4	3.8
Sorbitol monostearate	4.7	4.7
Sorbitol monolaurate	8.6	
Gelatin	9.8	
Polyoxyethylene sorbitol tristearate	10.5	10
Methylcellulose	10.5	
Polyoxyethylene sorbitol monostearate	14.9	
Polyoxyethylene sorbitol monooleate	15.0	15
Sodium oleate	18.0	
Potassium oleate	20.0	

تعطينا قيم HLB دلالة أولية على الاستعمال الصناعي (الجدول 23.8). ويلزم للحصول على تفاصيل للخصائص توفر معرفة شاملة عن احتمال تأثيرات عامل الاستحلاب مع المكونات الكثيرة للمستحلب الغذائي، وهذا غير متوفر. مما يستدعي استعمال عوامل الاستحلاب وفقاً للمعطيات التجريبية.

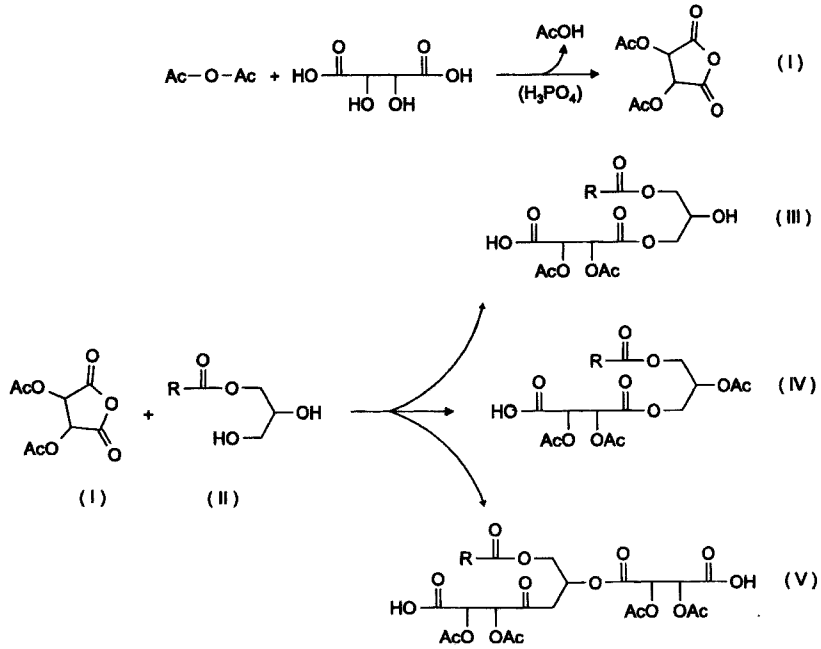
لقد لوحظ في عوامل الاستحلاب المتعادلة أن درجة تميم المجموعات القطبية يتناقص مع ارتفاع درجة الحرارة ويزداد معها تأثير مجموعات المحبة للدهون. ولذلك يحدث انقلاب في الطور $w/o \rightarrow o/w$. وتسمى درجة الحرارة التي يحدث فيها هذا الانقلاب بدرجة حرارة الانقلاب.

الجدول 23.8: قيم HLB وعلاقتها بتطبيقاتها الصناعية

التطبيقات	مجال HLB
عوامل استحلاب لنظم الماء في الزيت	6-3
مرطبات	9-7
عوامل استحلاب لنظم زيت في الماء	18-8
استقرار العكر	18-15

3.15.8 عوامل الاستحلاب الصناعية Synthetic Emulsifiers

يُنتج في العالم اليوم ما بين 150,000-200,000 طن من عوامل الاستحلاب، وتشكل أحادي وثنائي أسيل غليسريد ومشتقاتها الجزء الأكبر، أي نحو 75% منها. يوجد ضمن عوامل الاستحلاب الصناعية سلاسل من المركبات غير الأيونية، بخلاف المركبات الأيونية، فإن عوامل الاستحلاب غير الأيونية لا تعرض للخطورة تخفيض فعالية الوجيية (سطح فاصل) من خلال تشكل أملاح مع مكونات الأغذية. يخضع استعمال عوامل الاستحلاب إلى تشريعات قانونية، وهذه تختلف من بلد إلى آخر، ولكن عوامل الاستحلاب الصناعية في الفقرات الآتية مستعملة في أنحاء العالم.



1.3.15.8 أحادي، ثنائي أسيل غليسريد ومشتقاتها Mono-, Diacylglycerides and Derivatives

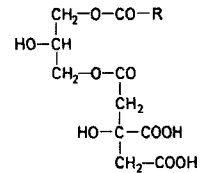
يستعمل أحادي وثنائي أسيل غليسريد مع بعضهما كخليط في أغلب الأحوال، ويُنتجان كما وصف بالفقرة 2.2.3. وينتج منهما بالاشتقاق عوامل استحلاب ذات نشاطات خاصة (قارن الجدول 24.8)، وكنتيجه لاحتمالات التفاعل المختلفة لمركبات البداية يحصل على مركبات معقدة من هذه العملية، وكمثال على ذلك استر ثنائي أسيل حمض طرطريك لأحادي غليسريدات المسمى DATEM، الذي يعطي زيادة في حجم بسكويت القمح إذا وضع بتركيز 0.3% من وزن الدقيق. لإنتاج

عامل الاستحلاب هذا يسخن بلا ماء حمض الخل مع حمض الطرطر، ويتشكل بلا ماء ثنائي أستيل حمض الطرطر (I في الصيغة 8.43) عند إزالة حمض الخل بالتقطير. يتحول المركب I إلى DATEM عندما يتفاعل مع أحادي أسيل غليسريد (II). وفي وجود سلسلة من الحموض الدهنية من 6:0 إلى 22:0 مثل (9) 18:1، (12) 9، 18:2، ويصل نشاط DATEM الخبزي إلى أقصاه بوجود حمض ستياريك كثنائية أسيلية. أما DATEM المنتج من ثنائي أسيل غليسريد ويحتوي ثلثات أسيل من 10:0 إلى 18:0 فيعطي جزءاً بسيطاً من النشاط. يظهر عند تحضير DATEM عشرة مكونات، الناتج الرئيسي فيها (الصيغة III في 43.8) يعطي أكبر زيادة في حجم الرغيف الأبيض، يليه المركبات IV و V.

الجدول 24.8: عوامل الاستحلاب المشتقة من مزائج أحادي وثنائي أسيل غليسريد.

تفاعل مزائج من أحادي وثنائي أسيل غليسريد مع	رقم EU	الاسم	تأستر أحادي وثنائي غليسريد مع
بلا ماء حمض الخل	E477a	Acetem	حمض الخل (أحادي وثنائي غليسريد مع الأستينات)
حمض لاكتيك	E472b	Láctem	حمض لاكتيك
حمض سيتريك	E472c	Citrem	حمض سيتريك
حمض الطرطر مع بلا ماء حمض الخل	E472e	Datem	أحادي أسيتيل مع ثنائي أسيتيل حمض الطرطر

وهذا على خلاف *acetem* و *lactem*، فإن *citrem* هو حمض (الصيغة 43.8).



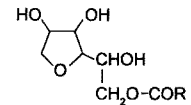
(43.8)

2.3.15.8 استرات السكر Sugar Esters

ويحصل على أسترات السكر من ضمن طرق أخرى، منها نقل استرة لأسترات الميتيل للحموض الدهنية (14:0، 16:0، 18:0 و/أو حمض 18:1، مضاعف الرابطة في الموقع 9) مع سكروز ولاكتوز. وإن الناتج من أحادي وثنائي الاسترات عديمة الطعم والرائحة. وهي تعطي مجالاً من HLB بين 7-13، اعتماداً على بنيتها، وتستعمل في تثبيت مستحلبات زيت في الماء، أو في تثبيت بعض المساحيق الغذائية سريعة الذوبان.

3.3.15.8 استرات السوربيتان مع الحموض الدهنية Sorbitan Fatty Acid Esters

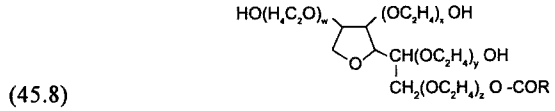
تستخدم استرات السوربيتان (قارن 6.4.1.19) مع الحموض الدهنية (Span's) لتثبيت مستحلبات الماء في الزيت. يستعمل ثلاثي ستيرات السوربيتان في إنتاج الشوكولاته لتأخير تشكل الأزهار.



(44.8)

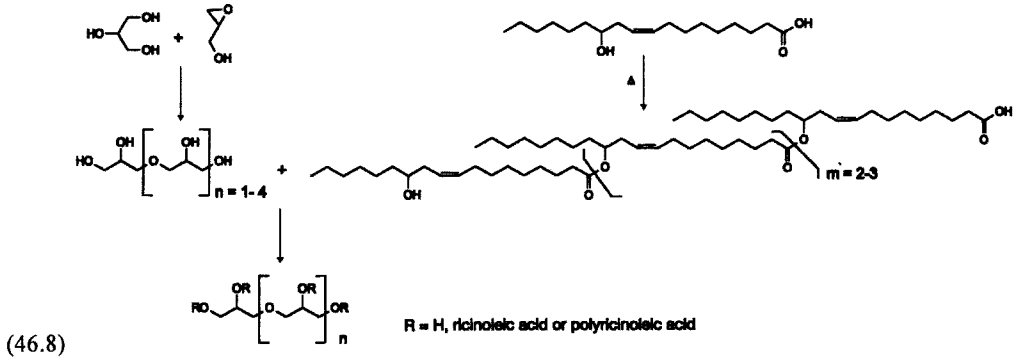
4.3.15.8 استرات السوربيتان متعدد أوكسي اثيلين Polyoxyethylene Sorbitan Esters

تدخل مجموعة متعدد أوكسي اثيلين إلى الجزيء لزيادة الخاصية المحبة للماء لاسترات السوربيتان. ويُستخدم متعدد اثيلين سوربتان أحادي الاسترات في تثبيت مستحلبات زيت في ماء.



5.3.15.8 بولي غليسيرول - بولي ريسينولات (PGPR)

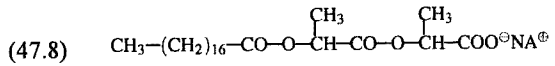
يتم في إنتاج عامل الاستحلاب PGPR (قارن الصيغة 46.8) أولاً تخليق غليسيرول أوليغومير عبر اتصال 2,3-أبو كسي-1-بروبانول (glycid) إلى غليسيرول، مع تزامن ذلك مع استرة جزيئات حمض ريسينولييك مع بعضها في ظروف من الحرارة متحكم بها. وفي المرحلة الثالثة يتأستر غليسيرول أوليغومير مع الأستر المتعدد من حمض ريسينولييك.



يتميز عامل الاستحلاب هذا بتركيب كيميائي شديد التعقيد: بعيداً عن وجود أنواع الاسترات المختلفة، يوجد غليسيرول أوليغومير وحمض ريسينولييك الحر. يستعمل PGPR مع الليسيثين في إنتاج الشوكولا، لأنه يزيل تماماً نقطة الجريان لكتلة الشوكولا المصهورة، ولكنه لا يخفف اللزوجة إلا بصعوبة.

6.3.15.8 ستياريل-2-لاكتيلات Stearyl-2-Lactylate

تعطي استرة حمض ستياريك مع حمض لاكتيك، بوجود هيدروكسي الكالسيوم أو الصوديوم، مزيجاً من أملاح الصوديوم أو الكالسيوم ستياريل لاكتيلات، والمركب الرئيسي هو ستياريل-2-لاكتيلات.



يعمل الحمض الحر كعامل استحلاب لـ ماء في زيت، بينما يعمل الملح عامل استحلاب لنظام زيت في ماء. وتبلغ قيمة HLB للملح الصوديوم 8-9 والملح الكالسيوم 6-7. يستخدم الملح الصوديوم لتثبيت مستحلب زيت في ماء، الذي عُرض لدورات متكررة من التجميد وإزالته.

16.8 بدائل الدهون Substitutes for Fat

يبلغ مدخول الطاقة الآتية من الأغذية، في البلدان الصناعية المتطورة، حداً أعلى من الاحتياجات الفيزيولوجية للجسم، ولتجنب تبعات ذلك، ومنها الوزن الزائد والسمنة، جرت محاولات لاستبدال الدهون في الأغذية، المصدر الرئيسي للطاقة. وفي الحقيقة للدهون في الأغذية وظائف عديدة لا يمكن أن تعطيها حقها البدائل، ولهذا السبب عرضت مواد مختلفة كحل جزئي، وتقسّم هذه البدائل إلى مجموعتين اعتماداً على منشأها:

- بدائل طبيعية (الدهن المحاكي)
- بدائل صناعية (بدايل الدهن، استعاضة الدهن).

1.16.8 الدهن المحاكي Fat Mimetics

1.1.16.8 البروتينات مجهرية الجسيمات Microparticulated Proteins

يعتمد الشعور الفموي للمواد على تركيبها الكيميائي وعلى حجم الجسيمات، فنشعر بجسيمات البروتين، إذا كان قطرها أكثر من $8 \mu\text{m}$ كأثا رمل، وتلك التي قطرها بين $3-8 \mu\text{m}$ كأثا مسحوق، والتي قطرها $0.1-3 \mu\text{m}$ كأثا قشدي، ونشعر كأثا ماء إذا قطرها أقل من $0.1 \mu\text{m}$ ، ولذلك فمن الممكن الحصول على شعور الذوبان في الفم من قبل كريات البروتين عند إجراء تجزئة ميكروية لمركز البروتين للحصول على جسيمات أبعادها $0.1-0.3 \mu\text{m}$. ولتحقيق ذلك نقوم عملياً بتعريض مركز ألبومين البيض، والكيزين، وبروتين المصل إلى ضغط ودرجات حرارة مختلفة، بعدها يطحن البروتين بقوى قص عالية. ويعطي التبريد السريع إلى $4-1^\circ\text{C}$ قشدة كثيفة.

وتعد هذه البدائل مناسبة لمنتجات الحليب (البوظة، والحلوى... الخ) التي لا تتعرض لحرارة عالية. وفي الواقع يستبدل 3 غ دهن بـ 3 غ من البديل المنتفخ (1 غ بروتين + 2 غ ماء)، أي استبدال 27 kcal بـ 4 kcal.

2.1.16.8 الكربوهيدرات Carbohydrates

تستعمل بوليمرات الكربوهيدرات بدائل للدهون، فهي لا تهضم في الأمعاء الدقيقة وتصنف أليافاً، ولكن عدداً منها يتدرك بالبكتريا الموجودة في الأمعاء الغليظة مع تشكل حموض دهنية قصيرة السلسلة (2:0، 3:0، 4:0) تمتص وتعطي طاقة بمعدل 2 kcal/g، وهذا يضيف إلى ما تعطيه الكربوهيدرات المهضومة. وتحسب الطاقة التي تعطيها المواد الليفية التي تحل مكان الدهون، مقدرة كيلو كالوري/غ، كالتالي: نخالة القمح (1.5)، نخالة الشعير (0.9)، نخالة الشوفان (0.1)، ألياف التفاح (1.6)، نخالة الصويا (0.7)، ألياف البازلاء (0.2). ويجب الانتباه إلى طعم التحضيرات الغذائية الناتجة عند القيام بإنتاج الأغذية. وتشمل الكربوهيدرات المستعملة كبدايل للدهن، أنواع النشا المقاوم (قارن 6.14.4.4) التي يمكن أن يتشكّل خلال تراجع النشا (Retrogradation)، ويوجد أيضاً في بعض الفاكهة مثل الموز. وتلعب دوراً في هذا السياق بوليمرات الفركتوز (قارن 4.4.4.4.1) والبكتين (قارن 13.4.4.4) والنشا المعدّل والسلولوز مثل كربوكسي ميثيل سلولوز (2.17.4.4.4).
نحصل من نشا الذرة على أليغوسكاريد غير حلو الطعم، يسمى مالتودكسترين، DES، الذي يذوب تماماً في الماء الساخن، ويعطي عند تبريده هلامه لها قوام زيت الطعام، وبالتالي يمكنها أن تقوم باستبدال جزء من الدهن، كما في المارجرين حيث تخفض 35% من كمية الطاقة.

2.16.8 بدائل الدهون الصناعية Synthetic Fat Substitutes

يمكن القيام بتصنيع بدائل الدهون غير ذات كفاءة حرارية اعتماداً على الأسس الآتية:

- استعاضة الغليسيرول بالكحولات الأخرى.
- استعاضة الحموض الدهنية المألوفة بحموض متشعبة السلسلة، متعددة الأساس، أو بحموض خاصة طويلة السلسلة.
- إدخال روابط استرية معكوسة (دهون خلفية).
- استعمال الرابطة الأثرية بدلاً عن الرابطة الاسترية.

1.2.16.8 بولي استرات الكربوهيدرات Carbohydrate Polyester

يعطي تفاعل السكريات الأحادية وقليل وعديدات السكر مع الحموض الدهنية مركبات تشبه الدهون. وعامةً فإن مواد البداية هي سكروز على شكل استينات والذي يُصهر مع الكيل استرات بوجود معادن قلوية. يجب أن تكون درجة الاسترة

للسكروز عالية وإلا تعرضت الروابط الاسترية إلى الحلمهة في القناة الهضمية. أفضل منتج معروف هو *Olestra*®، وبه 6-8 مجموعات OH مؤسرة بالحموض الدهنية 12:0-8:0، وهو مركب عديم الطعم، وثابت حرارياً، لذلك يمكن تعريضه للحرارة الشديدة كما تعرض دهون الغذاء خلال الخبز والقلبي.

2.2.16.8 الدهون الخلفية Retrofats

يتكون هذا النوع من الدهون من استرات حموض أساسية متعددة مع كحولات طويلة السلسلة. ومن الحموض: مالونيك، بيتريك، بروبان، 1،2،3-ثلاثي كربوكسيليك، بوتان، 1،2،3،4-رباعي كربوكسيليك.

17.8 عوامل التخانة، بانيات الهلام، مثبتات Thickening Agent, Gel Builders, Stabilizers

هناك عدد من عديدات السكريد وأشكالها المعدلة قادرة على زيادة لزوجة النظام، حتى لو كانت بتركيز منخفض، وتشكل هلامات، وتثبت مستحلبات أو معلقات أورغاوى، ولها نشاط كمثبطات للبلورة (كما في الحلوى والآيس كريم)، وتعد أيضاً ملائمة كمحافظة للعبير، ويحتاج إليها على الغالب في الأغذية المخففة. تجعل جميع الخصائص السابقة من عديدات السكريد مضافات غذائية هامة في تصنيع الأغذية وخرزها. وقد جاء ذكر المركبات الهامة منها مع خصائصها واستخداماتها بالتفصيل في فصل الكربوهيدرات. ويذكر هنا أن الجلوتين من ضمن البروتينات المستعملة بكثرة في المنتجات الغذائية (قارن 1.3.2.3.12).

18.8 المرطبات Humectants

تتصف بعض عديدات الأول (1،2-بروبان ديول، غليسيرول، مانيتول، سوربيتول) بأنها ماصة للماء متميزة وتقوم بدور مرطبات، أي أنها مضافات تستبقي الرطوبة في الأغذية والطرارة وتنشط البلورة. ويحتاج إليها في الغالب في منتجات الحلوى. ويقوم غليسيرول أو السوربيتول عندما يضاف إلى الخضار المهروسة أو الفاكهة أو في إنتاج مساحيق غذائية أخرى وقبل المرحلة النهائية للتجفيف، بتحسين خصائص الأمعاء للمنتجات المخففة.

19.8 عوامل مضادة للتكتل Anticaking Agents

تميل بعض منتجات الأغذية، مثل ملح الطعام، والتوابل مع الملح (مثل مزيج من مسحوق البصل والثوم مع ملح الطعام)، الخضار المخففة، ومسحوق الفاكهة، ومساحيق الشوربات والمرق، ومسحوق الخبيز، إلى التكتل لتعطي كتلاً صلبة. ويمكن تجنب التكتل باستعمال أي نوع من المركبات التي تقوم إما بامتصاص الماء وإما بتوفير طبقة رقيقة كارهة للماء واقية. ومن العوامل المضادة للتكتل هكساسيانوفيرات الصوديوم، البوتاسيوم، الكالسيوم، (II) سيليكات الكالسيوم والمغنزيوم، فوسفات ثلاثية الكالسيوم، كربونات المغنزيوم.

20.8 عوامل التبييض Bleaching Agents

يستعمل التبييض أساساً في إنتاج الدقيق. ويزال اللون الأصفر الذي تعطيه أشباه الكروتين بالأكسدة التي يقوم بها عدد من المركبات التي تضاف على الدقيق إضافة إلى التبييض تحسن في الجودة الخبزية. ومن الأمثلة على بعض عوامل التبييض المنتشرة والمعتمدة Cl_2 ، ClO_2 ، $NOCl$ ، NO_2 و N_2O_4 . يمتلك إنزيم ليمبواوكسيجيناز نشاطاً قوياً في التبييض.

21.8 عوامل الترويق Clarifying Agents

يتشكل في بعض المشروبات كعصائر الفاكهة والبيرة أو النبيذ عكر وراسب يُسببها اكتشاف مركبات الفينول، البكتينات والبروتينات. وتعد عيوباً يجب إصلاحها بإتباع (a) تدمد إنزيمي جزئي للبكتينات والبروتينات، (b) إزالة مركبات الفينول بمساعدة الجيلاتين، ومساحيق متعدد الأميد، ومتعدد الفينيل والبيروليدين (c) إزالة البروتين بالبتونايث أو التين. يتكون البتونايث من سيليكات الألومنيوم المائية $Al_2SiO_5(OH)_x$ مع كميات متغيرة من أملاح الحديد والكالسيوم والمغنسيوم.

22.8 الغازات الطاردة والمحصنة Propellants, Protective Gases

الأغذية حساسة للأكسدة والفساد الميكروبي، ويمكن أن تخزن في جو من غاز محصن أو مزيج غازي (CO_2 , N_2), CO ، الخ، التخزين في الجو المعدل أو جو التحكم). وتعد هذه الطريقة مناسبة لإطالة عمر صلاح الأغذية للاستهلاك. توضع الأغذية السائلة ضمن عبوة مضغوطة باستعمال غازات طاردة، حيث يخرج الغذاء السائل من العبوة عندما نحتاجه على هيئة كريم أو هيئة معجون (كتشب، الجبنة القشدية) أو زرغوة (القشدة المخفوقة)، أو رذاذ ناعم (مستخلص الأعشاب أو البهارات في الزيت، سائل دخان الشواء). والغازات الطاردة المستعملة هي CO_2 , N_2O , N_2 . يفضل استعمال غاز N_2 ، نظراً لانخفاض ذوبانيته في الماء، كغاز طارد وعندما لا نرغب بالحصول على رغاوى، كما في حالة الكتشب. ويفضل استعمال غازات أخرى مثل CO_2 و N_2O للحصول على رغاوى (القشدة المخفوقة، لذوبانيته الجيدة في الماء.

23.8 المراجع

- Compadre, C.M., Pezzuto, J.M., Kinghorn, A.D.: Hermandulcin: an intensely sweet compound discovered by review of ancient literature. *Science* 227, 417 (1985)
- Deutsche Forschungsgemeinschaft: Bewertung von Lebensmittelzusatz- und -inhaltsstoffen. VCH Verlagsgesellschaft: Weinheim. 1985
- Furia, T.E. (Ed.): Handbook of food additives. 2nd edn., CRC Press: Cleveland, Ohio. 1972
- Gardner, D.R., Sanders, R.A.: Isolation and characterization of polymers in heated olestra and olestra/triglyceride blend. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 67, 788 (1990)
- Glandorf, K.K., Kuhnert, P., Lück, E.: Handbuch Lebensmittelzusatzstoffe. Behr's Verlag, Hamburg, 1999
- Glowaky, R.C., Hendrick, M.E., Smiles, R.E., Torres, A.: Development and uses of Alitame: A novel dipeptide amide sweetener. *ACS Symposium Series* 450, p. 57 (1991)
- Gould, G.W. (Ed.): Mechanisms of action of food preservation procedures. Elsevier Applied Science: London (1989)
- Griffin, W.C., Lynch, M.J.: Surface active agents. In: Handbook of food additives, 2nd edn. (Ed.: Furia, T.E.), p. 397, CRC Press: Cleveland, Ohio. 1972
- Haberstroh, H.-J., Hustede, H.: Weinsäure. *Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie*, 4. edn., vol. 24, p. 431. Verlag Chemie: Weinheim. 1983
- Herbert, R.A.: Microbial growth at low temperatures. In: Gould, G.W. (Ed.) Mechanism of action of food preservation procedures, p. 71. Elsevier Applied Science: London (1989)
- Anonymus: Fat substitute update. *Food Technol.* 44 (3), 92 (1990)
- Ariyoshi, Y., Kohmura, M., Hasegawa, Y., Ota, M., Nio, N.: Sweet peptides and proteins: Synthetic studies. *ACS Symposium Series* 450, p. 41 (1991)
- Bär, A., Borrego, F., Castillo, J., del Rio, J. A.: Neohesperidin dihydrochalcone: Properties and applications. *Lebensm. Wiss. Technol.* 23, 371 (1990)
- Beets, M.G.J.: Structure-activity relationships in human chemoreception. *Applied Science Publ.: London.* 1978
- Belitz, H.-D., Chen, W., Jugel, H., Treleano, R., Wieser, H., Gasteiger, J., Marsili, M.: Sweet and bitter compounds: Structure and taste relationship. In: Food taste chemistry (Ed.: Boudreau, J.C.), *ACS Symposium Series* 115, p. 93, American Chemical Society: Washington, D.C. 1979
- Belitz, H.-D., Chen, W., Jugel, H., Stempf, W., Treleano, R., Wieser, H.: Structural requirements for sweet and bitter taste. In: *Flavour '81* (Ed.: Schreier, P.), p. 741, Walter de Gruyter: Berlin. 1981
- Belitz, H.-D., Chen, W., Jugel, H., Stempf, W., Treleano, R., Wieser, H.: QSAR of bitter tasting compounds. *Chem. Ind.* 1983, 23
- Birch, G.G., Brennan, J.G., Parker, K.J. (Eds.): Sensory properties of foods. *Applied Science Publ.: London.* 1977
- Branen, A.L., Davidson, P.M., Salminen, S. (Eds.): *Food Additives.* Marcel Dekker: New York. 1990
- Buchta, K.: Lactic acid. In: *Biotechnology* (Eds.: Rehm, H.-J., Reed, G.), Vol. 3, p. 409, Verlag Chemic: Weinheim. 1983

- boxylic acid surrogates: High-potency sweeteners. ACS Symposium Series 450, p. 100 (1991)
- Powrie, W.D., Tung, M.A.: Food dispersions. In: Principles of food science, part I (Ed.: Fennema, O.R.), p. 539, Marcel Dekker, Inc.: New York, 1976
- Röhr, M., Kubicek, C.P., Kominek, J.: Citric acid. In: Biotechnology (Eds.: Rehm, H.-J., Reed, G.), Vol. 3, p. 419, Verlag Chemie: Weinheim, 1983
- Röhr, M., Kubicek, C.P., Kominek, J.: Gluconic acid. In: Biotechnology (Eds.: Rehm, H.-J., Reed, G.), Vol. 3, p. 455, Verlag Chemie: Weinheim, 1983
- Rohse, H., Belitz, H.-D.: Shape of sweet receptors studied by computer modeling. ACS Symposium Series 450, p. 176 (1991)
- Rosival, L., Engst, R., Szokolay, A.: Fremd- und Zusatzstoffe in Lebensmitteln. VEB Fachbuchverlag: Leipzig, 1978
- Rymon Lipinski, G.-W. v.: Süßstoffe und Zuckeraustauschstoffe. Lebensmittelchemie 48, 34 (1994)
- Schuster, G. (Ed.): Emulgatoren für Lebensmittel. Springer-Verlag: Berlin, 1985
- Schwall, H.: Milchsäure. In: Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. ed., vol. 17, p. 1, Verlag Chemie: Weinheim, 1979
- Shallenberger, R. S., Acree, T.E.: Chemical structure of compounds and their sweet and bitter taste. In: Handbook of sensory physiology, Vol. IV, Part 2 (Ed.: Beidler, L.M.), p. 221, Springer-Verlag: Berlin, 1971
- Shallenberger, R. S.: The AH, B glycoepore and general taste chemistry. Food Chem. 56, 209 (1996)
- Souci, S.W., Mergenthaler, E.: Fremdstoffe in Lebensmitteln. J.F. Bergmann Verlag: München, 1958
- Tinti, J.-M., Nofre, C.: Design of sweeteners: A rational approach. ACS Symposium Series 450, p. 88 (1991)
- Walters, D.E., Orthoefer, F.T., DuBois, G.E. (Eds.): Sweeteners - Discovery, Molecular Design and Chemoreception. ACS Symposium Series 450, American Chemical Society: Washington, D.C. 1991
- Van der Wel, H., Bel, W. J.: Effect of acetylation and methylation on the sweetness intensity of Thaumatin I. Chem. Senses Flavor 2, 211 (1976)
- Yamashita, H., Theerasilp, S., Aiuchi T., Nakaya, K., Nakamura, Y., Kurihara, Y.: Purification and complete amino acid sequence of a new type of sweet protein with taste-modifying activity; curulin. J. Biol. Chem. 265, 15770 (1990)
- Zunft, H.-J.F., Ragotzky, K.: Strategien zur Fettsubstitution in Lebensmitteln. Fett/Lipid 99, 204 (1997)
- Heusch, R.: Emulsionen. In: Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. ed., vol. 10, p. 449, Verlag Chemie: Weinheim, 1975
- Iyengar, R. B., Smits, P., Van der Ouderan, F., Van der Wel, H., Van Brouwershaven, J., Ravestein, P., Richters, G., von Wassenaar, P.D.: The complete amino-acid sequence of the sweet protein Thaumatin I. Eur. J. Biochem. 96, 193 (1979)
- Jenner, M.R.: Sucralose: How to make sugar sweeter. ACS Symposium Series 450, p. 68 (1991)
- Kaneko, R., Kitabatake, N.: Structure-sweetness relationship in thaumatin: importance of lysine residues. Chem. Senses 26, 167 (2001)
- Ottinger, H., Soldo, T., Hofmann, T.: Systematic studies on structure and physiological activity of cyclic α -keto enamines, a novel class of "cooling" compounds. J. Agric. Food Chem. 49, 5383 (2001)
- Kim, S.-H., Kang, C.-H., Cho, J.-M.: Sweet proteins: Biochemical studies and genetic engineering. ACS Symposium Series 450, p. 28 (1991)
- Köhler, P.: Synthetische Emulgatoren für Backwaren. Untersuchungen zur Wirksamkeit von DATEM und seinen Komponenten. Habilitationsschrift, TU München, 1999
- Köhler, P., Grosch, W.: Study of the effect of DATEM. 1. Influence of fatty acid chain length on rheology and baking. J. Agric. Food Chem. 47, 1863 (1999)
- Kommission der Europäischen Gemeinschaften: Berichte des Wissenschaftlichen Lebensmittelausschusses (Sechzehnte Folge) - Süßstoffe: Brüssel, 1985
- Lancet, D., Ben-Arie, N.: Sweet taste transduction. A molecular-biological analysis. ACS Symposium Series 450, p. 226 (1991)
- Lange, H., Kurzendorfer, C.-P.: Zum Mechanismus der Stabilisierung von Emulsionen. Fette Seifen Anstrichm. 76, 120 (1974)
- Larsson, K., Friberg, S.E.: Food emulsions. 2. ed., Marcel Dekker, Inc.: New York, 1990
- Lucca, P.A., Tepper, B.J.: Fat replacers and the functionality of fat in foods. Trends Food Sci. Technol. 5, 12 (1994)
- Lück, E.: Chemische Lebensmittelkonservierung. Springer Verlag: Berlin, 1977
- Maga, J.A.: Flavor potentiators. Crit. Rev. Food Sci. Nutr. 18, 231 (1982/83)
- Nofre, C., Tinti, J.-M.: Sweetness reception in man: the multipoint attachment theory. Food Chem. 56, 263 (1996)
- Owens, W.H., Kellogg, M.S., Klade, C.A., Madigan, D.L., Mazur, R.H., Muller, G.W.: Tetrazoles as car-

9. تلوث الأغذية Food Contamination

1.9 ملاحظات عامة General Remarks

يجب الانتباه بخاصة إلى إمكانية تلوث الأغذية بالمركبات السامة. فقد توجد في الأغذية عرضياً وقد تأتي إليها بطرق مختلفة. والأمثلة عن الملوثات هي:

- ملوثات آتية من حرق الوقود الأحفوري، النيوكليدات المشعة من الهَيَال* الساقطة أو الناتجة من العمليات الصناعية (أثار العناصر السامة، نيوكليدات المشعة، هيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات، دايوكسينات).
- مكونات مواد التعبئة أو من المنتجات شديدة الاستعمال (مواحيد، مثبتات، البوليمر، ملدنات، ثنائي فينيل عديدات الكلور، عوامل التنظيف والغسيل، والمطهرات).
- المستقلبات السامة للأحياء الدقيقة (ذيفانات معوية، ذيفانات فطرية).
- المتبقيات من عوامل وقاية النبات (PPA).
- المتبقيات من رعاية حيوانات المزرعة والدواجن (الأدوية البيطرية ومضافات الأعلاف).

ويمكن أن تشكل ملوثات الأغذية السامة ضمن الغذاء نفسه أو ضمن الجهاز الهضمي للإنسان عبر تفاعلات لبعض المواد الأولية في الأغذية والمضافات (مثل تروزو أمينات). ومن الوسائل التي نحتاجها للوقاية من تلوث الأغذية هي:

- ضبط الغذاء بتطبيق التحليل الشامل.
- تعيين مصادر التلوث.
- وضع تشريعات (وهي معايير قانونية تسمح أو تحظر، أو تمنع، أو تضبط استعمال ملوثات الغذاء القوية والعمليات المترافقة معها) وتؤسس مستويات الملوثات المسموح بها في الأغذية.

إن تقويم سمية ملوث هدف صعب لأسباب مختلفة. أولاً، لعدم وجود بيانات كافية لجميع المركبات، وعدم نفي وجود احتمالات لتأثيرات تآزرية لمختلف المركبات، متضمنة على الأغلب نواتج تدرجها. يضاف إلى ذلك مخاطر يفرضها العمر والجنس والحالة الصحية والاستهلاك المعتاد للغذاء. واستناداً إلى ما سبق فإن أي نص حول "تركيز التحمل" يجب أن يأخذ بالاعتبار عوامل كافية من السلامة.

يؤخذ في المقايسة السمية بالتعيينات الآتية:

- السمية الحادة، ويشار إليها LD₅₀ (هي الجرعة التي تقتل 50% من الحيوانات في سلسلة الاختبارات).
 - السمية تحت الحادة، ويتم تعيينها باختبارات تغذية الحيوانات لمدة أربعة أسابيع.
 - السمية المزمنة، ويتم مقايستها بتغذية الحيوانات في اختبارات تدوم لمدة 6 أشهر إلى سنتين.
- ويجب الانتباه في اختبارات السمية المزمنة إلى مدى وجود أعراض مسرطنة، مطفرة، ممسخة. وتجري هذه الاختبارات على

* الهَيَال: الغبار الذري المتساقط (المدقق العلمي).

نوعين من الحيوانات على الأقل، أحدهما من غير القوارض.

يسمى أعلى مستوى جرعة من المادة المعطاة للحيوانات خلال حياتها وملاحظتها لعدة أجيال، التي لم تحدث أي تأثير باسم "المستوى الذي لم يلاحظ فيه تأثير ضار (No Observed Adverse Effect Level) (NOAEL)، ملغ/كغ جسم الحيوان المختبر في اليوم أو ملغ/كغ علف في اليوم). ويستعمل هذا المستوى كأساس لتقدير الخطر على الإنسان في جميع الحالات التي لوحظ فيها وجود ترابط بين الجرعة والتأثير الملاحظ. يُضربُ مستوى NOAEL بعامل سلامة (SF): 10^{-1} إلى $10^{-4} \times 5$ ، وغالباً ما يكون 10^{-2} الذي يأخذ في الاعتبار الأفراد الحساسين، والأفراد الذين يتعدون تماماً عن معدلات الاستهلاك، وعوامل أخرى غير معروفة، كلها تؤخذ بالاعتبار لحساب الجرعة المقبولة سميًا. ويعبر عنها RfD (الجرعة المرجعية بالملغ/كغ وزن الجسم (BW)/(اليوم) أو يعبر عنها بالمدخول اليومي المقبول (ADI).

RfD: أن RfD الحاد هو تقدير لكمية المادة الكيميائية الموجودة في الغذاء وتعلق بوزن الجسم وبالخصائص الأخرى المدونة عند إجراء التقدير ويمكن تناولها خلال فترة زمنية قصيرة (عادة خلال وجبه أو يوم) بدون التسبب باختطار مميز على صحة الإنسان.

ADI: تشير قيمة ADI إلى مقدار المادة التي يمكن للمستهلك أن يتناولها كل يوم طيلة حياته مع الغذاء بدون التسبب بإصابة مميزة في صحته.

وإذا أخذنا بالاعتبار عادات الاستهلاك يمكن استعمال RfD لحساب التركيز القابل للتحمّل (TC) للمواد في كل غذاء:

$$TC = \frac{NOAEL \times FV}{SF} \times \frac{BW}{CA \times ASF}$$

وفي المعادلة السابقة: TC: التركيز القابل للتحمّل سميًا بغذاء معين، يعبر عنه (ملغ/كغ غذاء). NOAEL: المستوى الذي لم يلاحظ فيه تأثير ضار، يعبر عنه (ملغ/كغ علف). FV: المدخول اليومي من العلف لحيوانات التجربة (كغ علف/كغ وزن الجسم). SF: عامل سلامة (10 - 2000، ولكنه عادة 100). BW: وزن جسم البالغ (50 - 80 كغ). CA: الكمية المستهلكة يوميًا من الغذاء (كغ) التي حسبت لها قيمة TC. ASF: عامل سلامة إضافي (حتى 10) للأفراد الحساسين بخاصة مثل الأطفال أو المرضى. لا يزال الحد الأقصى لتركيز الملوثات (MRL)، الحد المتبقي الأقصى في ملغ/كغ غذاء) المسموح به بموجب التشريعات أقل بكثير من التراكيز المتحملة سميًا لأن المتشابكات الأخرى مثل الممارسة الزراعية الجيدة تؤخذ بالاعتبار.

تقارن قيمة ADI مع NEDI أو IEDI (التقدير الوطني أو الدولي للمدخول اليومي) لفحص الاختطار الآتسي من الملوثات، مثل المبيدات. فإذا كانت قيمة IEDI أعلى من ADI يتم إجراء اختبارات المعرفة فيما إذا كان هناك في الحقيقة اختطار، والذي يمكن أن يقود إلى إجراءات أخرى إذا كانت ضرورية. وفي الكثير من البلدان، تجري مراقبة للكشف المبكر عن احتمال وجود خطر راجع لمواد غير مرغوبة مثل عوامل وقاية النبات (PPA)، والمعادن الثقيلة والملوثات الأخرى. يعاد اختبار الأغذية التي تعود إلى أهم مجموعات الأغذية للتأكد من وجود ملوثات معينة. وتنتشر النتائج على الانترنت (الشابكة) قارن www.bvl.bund.de.

2.9 العناصر الزهيدة السامة Toxic Trace Elements

1.2.9 الزرنيخ Arsenic

أتسى الزرنيخ على رأس قائمة المواد الخطيرة التي نشرت في عام 1999 في الولايات المتحدة الأمريكية وذلك لتواتر وجوده في البيئة ونشاطه السام، ولاحتمال تعرض الإنسان إلى هذا العنصر. ويلي الزرنيخ الرصاص ثم الزئبق، وفينيل كلوريد،

وبنزين، وPCBs، والكادميوم، وبنزو (α) بيرين (المصدر وكالة المواد السامة وتسجيل الأمراض ATSDR). ويحتمل أن يبلغ مقدار الزرنيخ غير الخطر عندما يُتناول بالفم 0.3 ميكروغرام/كغ وزن الجسم/اليوم.

2.2.9 الزئبق Mercury

يأتي التسمم بالزئبق عن طريق تناول الطعام من مركبات الزئبق العضوية مثل ثنائي ميثيل الزئبق ($\text{CH}_3 - \text{Hg} - \text{CH}_3$)، وأملاح ميثيل الزئبق ($\text{CH}_3 - \text{Hg} - \text{X}$ = كلوريد أو فوسفات)، وأملاح بنتيل الزئبق ($\text{C}_6\text{H}_5 - \text{Hg} - \text{X}$ ؛ X = كلوريد أو خلات). إن المواد السابقة سامة جداً وذوابة في الشحوم، وتمتص مباشرة وتجمع في كريات الدم الحمراء والجهاز العصبي المركزي. يستعمل بعضها مبيدات فطور ومعالجة البذور (رش البذور). تصنع مركبات ميثيل الزئبق من رواسب أملاح الزئبق اللاعضوية الموجودة في قعر البحيرات والأنهار بواسطة النبيت. وبالتالي يحتمل أن ترتفع كمية هذه المركبات في الأسماك والأحياء الأخرى التي تعيش في الماء.

يبدو أن مستوى الزئبق الطبيعي في البيئة قد استقر خلال 50 سنة الماضية. وتشير سجلات التسمم بالزئبق في اليابان أن سببه استهلاك سمك تم اصطياده من مياه ملوثة بشدة بمياه نفايات صناعية تحتوي على الزئبق، وإن سبب التسمم في العراق راجع إلى استهلاك طحين بذور حبوب رُشت بالزئبق لاستعمالها في الزراعة. تصل الجرعة التي يمكن أن يحملها الكهل 70 كغ ما مقداره 0.35 ملغ Hg في الأسبوع، ومنها 0.2 ملغ كحد أعلى أت من ميثيل الزئبق عالي السمية. ويعطي الجدول 1.9 متوسط المدخول من الطعام، ومعظمه من استهلاك السمك.

3.2.9 الرصاص Lead

يزداد تلوث البيئة بالرصاص مع التوسع في التصنيع وبالإصدارات الآتية من السيارات التي تجري على وقود مضاف إليه الرصاص. يضاف رباعي اتيل الرصاص $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Pb}]$ إلى الوقود لتحسين الحَبْطُ، ولزيادة رقم الأوكتان، ويتحول مع احتراق الوقود إلى PbO ، PbCl_2 ومركبات أخرى لا عضوية للرصاص. وقد وجد أن الجزء الأكبر من هذه المركبات في شريط عرضه تقريباً 30م على طول الطرق السريعة، ويتناقص مستوى الرصاص بشدة بعد هذه المسافة. أما على مسافة 100م من طريق كثيف السير يتناقص مستوى الرصاص في الجو بمعدل 10 مرات وفي التربة والنباتات بمعدل 20 مرة من المستوى الموجود في الطريق. أدى تناقص مستوى الرصاص في الوقود وزيادة استعمال الوقود غير مضاف إليه الرصاص إلى انخفاض مدى التلوث. ويذكر أن تلوث البيئة بالرصاص لم يؤد بصورة معتدة إلى رفع مستوى الرصاص في الأغذية. لأن الرصاص في التربة مستوقف (لا يتحرك)، وبالتالي فإن زيادة مستوى الرصاص في النبات لا يتناسب مع مدى تلوث التربة. أما الخضار ذات السطح الواسع (سبانخ، الملفوف) فقد تحوي مستويات أعلى من الرصاص عندما تزرع قرب مصدر انبعاث للرصاص. لا ينتقل الرصاص إلى الحيوانات التي أطمعت نباتات ملوثة لأن الجسم لا يمتص الكثير من الرصاص ومعظمه يطرح في البراز. من المصادر الأخرى للتلوث بالرصاص القصدير الذي يحتوي الرصاص في أدوات الطبخ والعلب المعدنية الملحومة وطلاءها المحتوي على الرصاص، وبخاصة إذا كان الغذاء حامضياً. المصادر السابقة للتلوث أقل أهمية. يعد 1.75 ملغ رصاص في الأسبوع على أنه الجرعة القابلة للتحمل للبالغين من وزن 70 كغ. يعطي الجدول 1.9 محتوى الأغذية من الرصاص.

دل تحليل الشعر والعظام أن تلوث الإنسان بالرصاص في عصر ما قبل التصنيع كان أعلى مما هو عليه اليوم. ويمكن أن

* مانعة الحَبْطُ: مادة تمنع الحَبْطُ في محرك الاحتراق الداخلي (المدقق العلمي).

يرجع ذلك إلى وجود أنابيب الرصاص المستعملة في جلب ماء الشرب والأدوات المطلية بقصدير يحتوي رصاص وإلى كثرة استعمال أملاح الرصاص في وضع طبقة سميكة لامعة على الفخار المستعمل كأدوات في المطبخ.

4.2.9 الكاديوم Cadmium

لا يشبه أيون الكاديوم أيون Pb^{+2} و Hg^{+2} ، لأنه يمتص مباشرة من النباتات ويتوزع بالتساوي في جميع نسجها، ولذلك فإن نزع التلوث بإزالة القشرة، وإزالة الأوراق الخارجية، كما هي الحال مع الرصاص، غير ممكن هنا. تحوي بعض الفطور البرية (فطور الحصان، والفطور العملاقة... الخ) والفسق السوداني وبذور الكتان كميات أعلى من الكاديوم. عند الاستهلاك يزداد مدخول الكاديوم كلما طحنت بذور الكتان بصورة أنعم. ومصادر التلوث هي المياه العادمة الصناعية والحماة من محطات التصفية التي غالباً ما تستعمل كأسمدة. كمية الكاديوم في الأغذية موجودة في الجدول 1.9.

الجدول 1.9: مدخول الرصاص والرئيق والكاديوم من الطعام المستهلك^a

البلد	السنة ^b	ميكروغرام/ فرد x أسبوع
	رصاص	544-85
ألمانيا	1992-88	460
فنلندا	1978-75	85
بريطانيا	≈ 190	170
هولندا	1989-88	175-168
سويد	1987	119
الولايات المتحدة الأمريكية	1991-90	29
	الرئيق	
ألمانيا	1986	117
	1988	<70
	1988	
	1988	61, 8 ^c
بريطانيا	1994	28
هولندا	1986-84	5
سويد	1987	13
الولايات المتحدة الأمريكية	1991-186	19,5
	الكاديوم	
ألمانيا	1986	192
	1991-88	99-49
بريطانيا	1997	96
اليابان	1992	245-189
هولندا	1989-88	112-84
السويد	1987	84
الولايات المتحدة الأمريكية	1991-86	90

^a المصدر: J.F. Diehl (cf. Literature, Chap. 9)

^b عام الدراسة

^c الاستهلاك اليومي من السمك

يؤدي مدخول الكاديوم لفترة طويلة إلى تجمعه في أعضاء الإنسان، وبخاصة في الكبد والكلى، حيث يسبب مستوى 0.3-0.2 ملغ Cd/غ قشرة الكلية إلى تلف النُبيبات*. تقدر الجرعة التي يمكن أن يتحملها الإنسان البالغ (70 كغ) في الأسبوع 0.49 ملغ كاديوم. وعلى العموم توضح الدراسات الحديثة أن تركيز العناصر الزهيدة السامة، الرصاص، الزئبق، الكاديوم تميل نحو التناقص. وهذا راجع جزئياً إلى تحسن تحليل العناصر الزهيدة وإلى التناقص الفعلي في الأغذية.

5.2.9 النيوكليدات المشعة Radionuclides

يقدر أن متوسط التعرض للإشعاعات في ألمانيا الاتحادية في عام 1975 كان 172 ملي راد، منها 21 ملي راد تعود إلى الإشعاعات الداخلية من قبل النيوكليدات الطبيعية الداخلة في جسم الإنسان (حوالي 90% من ^{40}K والباقي من ^{14}C وأقل من 1 ملي راد آتية من نيوكليدات الهيال من الجو نتيجة لاحتبارات الانفجارات النووية (50% من ^{137}Cs ، نيوكليد مشع نصف حياته 30 سنة، ولكنه يطرح بسرعة من الجسم، 50% من ^{90}Sr ، أكثر النيوكليدات المشعة خطورة، لأنه قادر على إحداث لوكيميا وسرطان العظام؛ مع أثار من ^{14}C وتريتيوم). يترافق ^{137}Cs و ^{90}Sr مع عنصري البوتاسيوم والكالسيوم بالتتابع. بلغ تلوث الأغذية بالنيوكليدات المشعة في ألمانيا الاتحادية قمته في 1964/65، عندما بلغ مدخولها في الأغذية للشخص في اليوم 240 pCi من ^{137}Cs و 30 pCi من ^{90}Sr . وقد بلغ المدخول أقل من 10% من الأرقام السابقة وذلك نتيجة الحظر على إجراء اختبارات في الجو على الأسلحة الذرية حتى حادثة مفاعل تشيرنوبل في نيسان 1986. ولذلك لم تشكل النيوكليدات المشعة الموجودة في الأغذية خطراً صحياً.

تسبب حادث تشيرنوبل في عام 1986 بمدخول إضافي من النيوكليدات المشعة الآتية مع الغذاء والمقدرة (في الأطفال حتى عمر سنة واحدة/البالغين) 4598/1779 بيكريل/عام من ^{131}I ، 1758/986 بيكريل/عام من ^{134}Cs و 1849/339 Bq/سنة من ^{137}Cs . وهذا يعطي جرعة إضافية مكافئة قدرت في ألمانيا الاتحادية بنحو 0.06-0.22 mSv. وللمقارنة يبلغ التعرض الطبيعي للإشعاعات نحو 2 mSv في السنة، منها 0.38 mSv/عام من النيوكليدات المشعة في الأغذية. وكإجراء تحذيري وضعت قيم للنشاط الأعظمي 500 بيكريل/ل في الحليب و 250 بيكريل/كغ في الخضار. وللمقارنة يبلغ نشاط النيوكليدات المشعة الطبيعية (رئيسياً ^{40}K) في الأغذية كالاتي. الحليب 40-50 بيكريل/كغ، مسحوق الحليب 400-500 بيكريل/كغ، مركبات عصير الفاكهة 600-800 بيكريل/كغ والقهوة الذوابة (مسحوق) أعلى من 1000 بيكريل/كغ.

يتوقع أن يرتفع مستوى ارتشاح تريتيوم الداخل من الجو الحيوي نتيجة لزيادة تشغيل المعامل النووية في العالم.

3.9 المركبات السامة من أصل جرثومي Toxic Compounds of Microbial Origin

1.3.9 التسمم الغذائي بالذيفانات البكتيرية Food Poisoning by Bacterial Toxins

تعود معظم حالات (60 – 90%) التسممات الغذائية إلى البكتيريا. وتتميز مسبباتها حسب مدخول الأغذية إلى:

- انسمام (تسمم مثل *Staphylococcus aureus*، *Clostridium botulinum*)
- أمراض يسببها تلوث واسع بأنواع ممرضة اختيارية، مثل *Bacillus cereus* و *Clostridium perfringens*.
- أمراض معدية تسببها أنواع *Salmonella* أو *Shigella* و *Escherichia coli*.
- أمراض من أسباب غير واضحة، مثل تلك الآتية من *Proteus spp*، *Pseudomonas spp*.

* النُبيبات: ج نُبَيْب، وهي الأنابيب الدقيقة (المدقق العلمي).

الجدول 2.9: التسمم الغذائي بالزيفان البكتيرية

<i>E. coli</i> 0157:H7	<i>Clostridium</i>	<i>Bacillus cereus</i> <i>perfringens</i>	<i>Clostridium botulinum</i>	<i>Staphylococcus aureus</i>	الأحياء الدقيقة:
°م 45-8	°م 52-12	°م 45-10	°م 45-4	°م 45-10	شروط النمو
7.5-4.0	8.5-5		5	4.5	مجال الحرارة
بروتين	بروتين	شعوم (9)	بروتين	بروتين	مجال pH
	10 ⁶ أبواغ/غرام	10 ⁸ أبواغ/غرام	1-0.1 ميكروغرام	1-0.5 ميكروغرام	الذيفان
			يتفكك بالحرارة يتعطل في °م 80/30 أو °م 100/5	نسبياً ثابت للحرارة	الطراز
1 يوم	ساعة 24-8	ساعة 12-1	3-1 يوم	ساعة 6-2	الكمية المؤثر
3-1 أيام الأعراض الأول	1-0.5 يوم	يوم 1-0.5	الموت بعد 8-1 يوم مع ناجين مرضى لمدة 6-8 أشهر	3-1 يوم	النبات
يومان مرض					زمن الحضان
إسهال شديد تخرب الكريات الحمراء	فقدان شهية، إسهال، آلام بطن، إقياء، اختلاج	آلام بطن إسهال دوران إقياء	شلل المراكز العصبية في البصلة	إقياء إسهال آلام بطن	مدة المرض
تسخين غير كاف للحم، والحليب الحام، عصير التفاح غير البستر، الفاكهة والخضار غير المفسولة	التزود بالطعام عبر المؤسسات والمخيمات: الأطباق الحارة والساخنة، حسوات القشدة في المتجات مخازن	أطباق تحوي حبوب (ذرة، رز)	لحم معلب مخضر في المنزل لحم الفخذ الخلفي للحنزير نقائق شرحات، فليه سمك التروت معلبات فاصولياء خضراء	لحمة باردة وشرايح جبن، سلطات حموضها ضعيفة (اللحم، الدجاج، نقائق، جبن، بطاطا)، مايونيز، منتجات مخبوزة محشوة بالكريمة	الأغذية المسببة عادة للتسمم

يعود أسباب النشاط الضار لهذه البكتيريا في الجهاز الهضمي إلى ذيفانات معوية تقسم إلى مجموعتين، الذيفانات الخارجية (ذيفانات تفرز من الأحياء الدقيقة إلى البيئة المحيطة) والذيفانات الداخلية (التي تبقى داخل خلايا الأحياء الدقيقة وتحرر عندما تتعرب الخلايا).

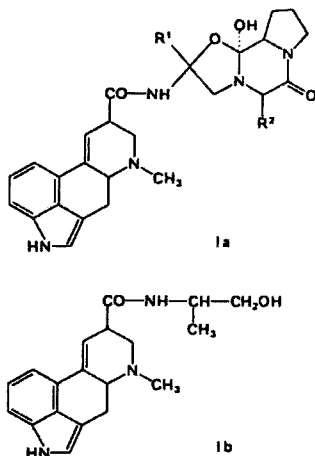
تتحرر الذيفانات الخارجية أساساً من قبل البكتيريا الموجبة للغرام خلال نموها. وهي مكونة بمعظمها من بروتينات سامة جداً وذات فعل مستضدي وتصبح فعالة بعد مرورها بفترة سكون. وتضم هذه المجموعة ذيفانات تتحرر بواسطة *Clostridium botulinum* (ذيفان بوتلين، بروتين كروي سام عصبياً) و *Cl. Perfringens* و *Staphylococcus aureus*. يعطي الجدول 2.9 بيانات هامة عن هذه الأحياء الدقيقة ومنها تأثيراتها المؤذية. إن التسمم بـ *St. aureus* هو أكثر تسممات الغذاء حدوثاً، ومن أعراضه الإقياء، الإسهال، ألم في المعدة، ومسببه الرئيسي الأغذية حيوانية المنشأ (اللحم ومنتجاته، الدواجن، الجبن، سلطة البطاطا، المعجنات).

تنتج أساساً الذيفانات الداخلية من البكتيريا السالبة للغرام، وهي تعمل كمستضدات وترتبط بشدة إلى جدار خلية البكتيريا وهي معقدة بطبيعتها، فهي مكونة من بروتين، وعديد سكريد، وليبيدات. الذيفانات الداخلية نسبياً ثابتة حرارياً، وهي على العموم نشيطة بدون حاجتها إلى فترة حضانة. إن الذيفانات التي تسبب حمى تيفية وباراتيفية، وداء السلمونيلات والزحار البكتيري هي من هذه المجموعة. وداء السلمونيلات شديد الخطورة وهو عدوى بذيفانات يبلغ عددها نحو 300 نوع مختلف ولكنها أحياء قريبة من بعضها. تتميز العدوى بحمى داخلية والتهاب المعدة والأمعاء وانتان دموي سالمونيلي: ومصادر العدوى منتجات البيض، الدواجن المجددة، لحم البقر المفروم، منتجات الحلوى والكوكا.

يدل وجود بكتيريا *E. coli* أولاً على وجود تلوث برازي، وهذا يعطي انتباهاً خاصاً. وهذه البكتيريا يدخل معها سلالة ذات ذيفان داخلي، وهي السلالة ذات الخطورة الخاصة H7:0157 التي اكتشفت في عام 1983 (الجدول 2.9).

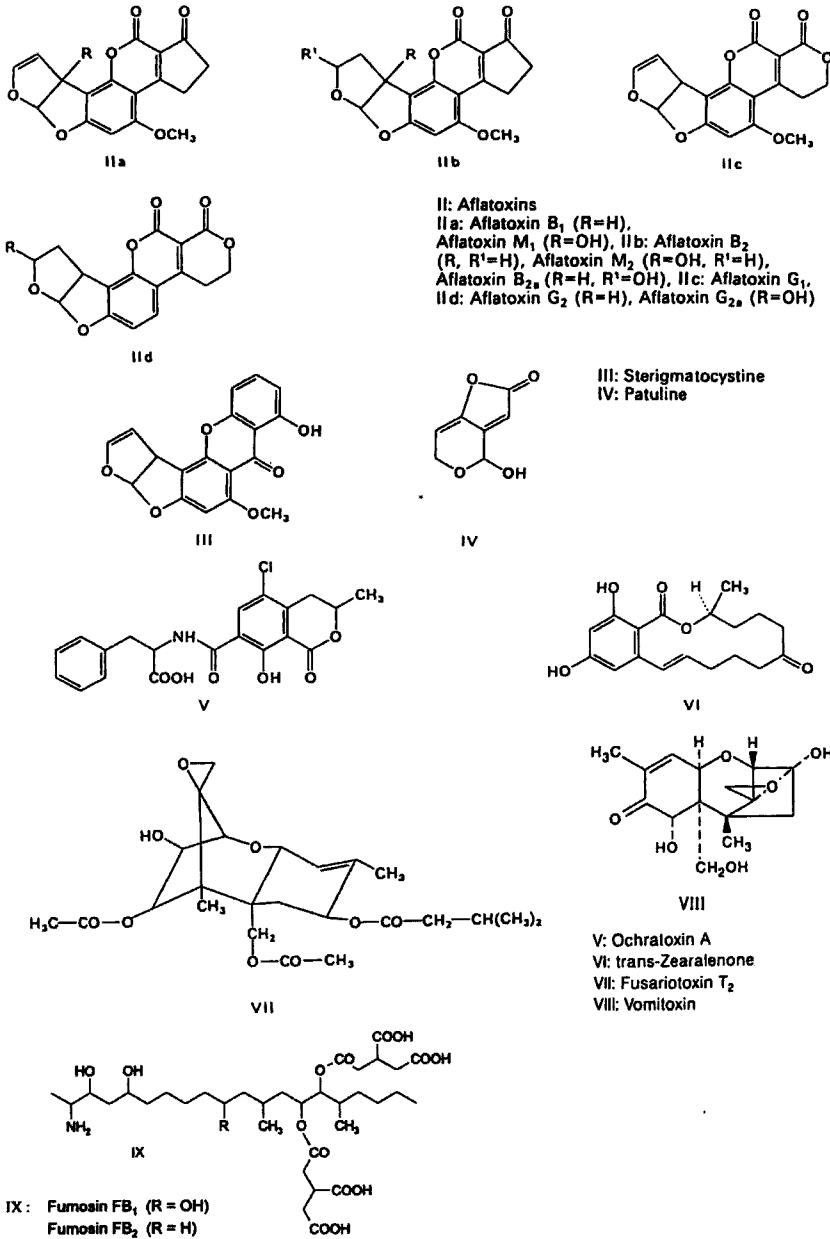
2.3.9 الذيفانات الفطرية Mycotoxins

هناك أكثر من 200 ذيفان فطري تنتج في شروط معينة من قبل 120 نوعاً من الفطور أو الأعفان. يعطي الجدول 3.9 بيانات عن الذيفانات الفطرية ذات الاهتمام الخاص في حفظ الأغذية وتخزينها. ويعطي الشكل 1.9 البناء الكيميائي لهذه الذيفانات.



I: Alkaloids of Ergot
 1a: Ergocristine (R¹ = CH(CH₃)₂,
 R² = H₂C-C₆H₅), Ergostine (R¹ = C₂H₅,
 R² = H₂C-C₆H₅), Ergotamine (R¹ = CH₃,
 R² = H₂C-C₆H₅), Ergocryptine (R¹ = CH(CH₃)₂,
 R² = H₂C-CH(CH₃)₂), Ergocominine (R¹ = CH(CH₃)₂,
 R² = CH(CH₃)₂), Ergosine (R¹ = CH₃,
 R² = CH₂-CH(CH₃)₂) 1b: Ergometrine

الشكل 1.9: بنيت بعض الذيفانات الفطرية (قارن الجدول 3.9).



الشكل 1.9: تابع

إن عدوى الشيلم وحد أقل الحبوب الأخرى بفطر *Claviceps purpurea* (أرغوت، أو مهماز الديك roostr's spur) مسؤول عن مرض يسمى التسمم بالأرغوت (أعراضه غينغرينية واختلاجات). أعطيت أهمية في الماضي لهذا المرض نتيجة تناول حبوب شيلم مصابة. وقد توقف عملياً هذا المرض نتيجة لمعاملة البذور بميدات لنمو الفطور والقيام بتنظيف الحبوب قبل الطحن.

الجدول 3.9: الديدانات الفطرية

حذرتها	التأثير	السمية ^ط	الذيفان ^ا	الفطر/العفن
أساساً الشيلم وعلف القمح	التسمم بالارغوت احتلاج غنغرينسي	7.2 ملغ/كغ (فموي، جرذان)	Ergot alkaloids (I)	<i>Claviceps purpurea</i>
القول السوداني والمكسرات الأخرى (اللوز والفسق البرازيلي)	سرطان كبد	120 ملغ/كغ (فموي، جرذان)	Aflatoxins (II)	<i>Aspergillus flavus</i> <i>A. parasiticus</i>
الذرة، القمح، علف الجيران/ الحليب	سرطان كبد	35 ملغ/كغ (فأر، فموي)	Sterigmatocystin (III)	<i>Aspergillus versicolor</i>
الفاكهة المغفنة وعصير الفاكهة	تسمم خلوي	35 ملغ/كغ (فأر، فموي)	Patulin (IV)	<i>A. nidulans</i> <i>Penicillium expansum</i>
الشيلم، الذرة	كبد دهنية	20 ملغ/كغ (جرذان، فموي)	Ochratoxin A (V)	<i>P. urticae</i> <i>Byssochlamis nivea</i> <i>B. fulva</i>
ذرة أخرى وحبوب، علف حيوان	تلف كليوي	0.1 ملغ/كغ (فموي)	Zearalenone (VI)	<i>Aspergillus ochroceus</i>
	عقم	فوق 5 أيام (للخسزير فمويًا) ^د	(Fusariotoxin F ₂)	<i>A. melleus</i> <i>Fusarium</i> <i>Graminearum</i>
علف حيوان، حبوب	ندرة الكريات البيض السامة	3.8 ملغ/كغ (جرذان، فموي)	Fusariotoxin T ₂ (VII)	<i>Fusarium oxysporum</i> <i>F. tritinctum</i>
علف حيوان، حبوب	نزيف دموي	70 ملغ/كغ (فأر)	Deoxynivalenol (VIII)	<i>Fusarium roseum</i>
	أعراض		(Vomitoxin)	<i>F. graminearum</i>
ذرة	سرطان كبد		Fumosin FB ₁ and FB ₂ (IX)	<i>Fusarium moniliforme</i>

^ا تدل الأرقام الرومانية إلى الصيغ البنيوية في الشكل 1.9.

^ب السمية الحادة (LD₅₀)

^د نشاط استروجيني.

معظم بيانات الذيفانات الفطرية هي على الجنس *Aspergillus spp* والأملاتوكسينات التي تنتجها خلال نموها. وهي الذيفانات الأكثر شيوعاً وأعتى الذيفانات الفطرية سمية، مثل أفلاتوكسين B₁، وهو أقوى مسرطن معروف، ففي تجارب على الجرذان تبين أن تأثيره المسرطن يظهر في جرعة يومية 10 ميكروغرام/كغ وزن. وفي دراسة مقارنة تبين أن الخاصية المسرطنة لمركب شديد السمية هو ثنائي ميثيل نتروزو أمين تظهر عند جرعة يومية 750 ميكروغرام/كغ وزن الجسم. والأغذية التي تعد أول ما يتلوث بالأفلاتوكسينات المواد النباتية (وبخاصة المكسرات والفاكهة). ثمر الأفلاتوكسينات من الأعلاف العفنة إلى منتجات الحيوان وأولها الحليب. يحول الاستقلاب في الأبقار الحلوب مجموعة B، من الأفلاتوكسينات إلى المجموعة M (M تشير إلى المستقبلات)، وهي أيضاً مسرطنة. كما يمر نفروتوكسك أو كراتوكسين A، من حبوب العلف إلى الدم ثم نسيج كلية الخنزير، ولكنه وجد في العضلات والكبد والنسيج الشحمي.

وفي برنامج مراقبة الأغذية الذي جرى بين 1995 و2002 اختبر أكثر من 40 غذاءً لمعرفة مدى وجود الأفلاتوكسينات، ديوكسي نيفالينول، فوموزين، باتولين، أو كراتوكسين A، زيرالينون. وجدت أفراد من الذيفانات الفطرية في 21% من العينات، وكان الفستق الحلبي أكثرها إصابة.

يغدو تقييم المخاطر الصحية الناشئة من الذيفانات الفطرية عديم الفائدة عند تطبيقه على الأفلاتوكسينات لأن هذه المواد تحرب DNA ومسرطنة ولم يلاحظ لها عتبة دونها لا يوجد لها تأثير ضار. ولكن التقويم ممكن في حالة ديوكسي نيفالينول وأكراتوكسين A، مع التحفظ على افتراض وجود قيم مرجعية محددة لو مؤقتة. وسبب التحفظ يعود إلى الحقيقة أن البيانات المقدمة للتقويم الصحيح لتأثيراتها في صحة الإنسان لا تزال محدودة تماماً.

يجب معرفة مدخول الطعام حتى نحسب كيفية استعمال القيم المرجعية. ولتحقيق هذا الغرض أجريت دراسة وطنية كبيرة لمعرفة الاستهلاك في ألمانيا الاتحادية بين عام 1985 و1988، وبالنظر إلى الأغذية المفضلة عُرف مقدار الاستهلاك ومتوسط وزن الجسم للأفراد الذين خضعوا للاختبار. وقسم فيها الأفراد الخاضعين للاختبار، للفرقة في عرض النتائج، قُسم الأفراد إلى 10 فئات مختلفة في الأعمار والجنس ومجموعات الاستهلاك، أي إلى أطفال، رجال، نساء. وميز في الرجال والنساء بين متناولي اللحم والسّمك ومتناولي الفاكهة (قارن 2.4.4.9).

يبين الجدول 4.9 أنه في حالة ديوكسي نيفالينول فإن استعمال القيم المرجعية نسبياً عال ومن مستوى 34.1-82.5%. وقد حسبت القيمة العليا لأطفال 4-6 سنوات والقيمة الدنيا للمرأة (متناولة للسّمك). منتجات الحبوب ملوثة رئيسياً بأوكسي نيفالينول. وأكثر ما يتناول أو كراتوكسين الأطفال وبالإضافة إلى منتجات الحبوب تعد عصائر الفاكهة مصدراً لهذه المواد.

عند إجراء مقارنة بين طريقة UV/HPLC لتحليل الباتولين من الذيفانات الفطرية (الشكل 1.9 IV) تناقص حد الكشف بعامل 100 إذا استعملت طريقة مقايسة تمديد النظائر (قارن 6.2.5) مع ¹³C₂ باتولين كمعيار داخلي. وقد وجد في عصير التفاح 5.7 - 26.0 ميكروغرام/ل باتولين بعد إجراء سيّللّه (Silylation) وقياسات طيفية في كروماتوغرافيا الغازية/مطياف الكتلة.

الجدول 4.9: القيم المرجعية واستعمالها لذيفانين فطرين (مراقبة الأغذية 1995-2002).

المادة	المرجع ^ه	القيمة المرجعية (µg/kg kg/d)	الاستعمال (%)
Deoxy-nivalenol	PMTDI	1	34.1-82.5
Ochratoxin A	PTDI	0.005	7.4-16.1

^ه المدخول اليومي الأقصى المحتمل المؤقت

4.9 عوامل وقاية النبات (PPA) (PPA) Plan-Protective Agents

1.4.9 ملاحظات عامة General Remarks

يشمل المصطلح PPA جميع المركبات المستعملة في إنتاج الأغذية الزراعية لوقاية النباتات المزروعة من الأمراض والحشرات والطفيليات أو الأعشاب الضارة أو من الأحياء الدقيقة المضرّة. أهم مجموعات عوامل وقاية النبات هي: (1) مبيدات الأعشاب لحماية النبات من الأعشاب الضارة. (2) مبيدات الفطور لإيقاف نمو الفطور والأعفان غير المرغوبة، (3) مبيدات الحشرات لحماية النباتات من التلف المتسبب من الحشرات. يضاف إلى المجموعات الرئيسية السابقة مبيدات الاكاروس للوقاية من الحلم، ومبيدات النيماطودا للوقاية من الديدان أو النيماطودا، ومبيدات الرخويات لحماية النبات من الحلزون والرخويات، ومبيدات القوارض للوقاية من القوارض (جرذان، فئران)، ومنظمات نمو النبات (قارن 4.1.18). أخذت مبيدات الأعشاب أكبر حصة في السوق بمعدل 43%، في ألمانيا في عام 2003، تلاها المبيدات الفطرية (28%)، مبيدات الحشرات (18%) ومنظمات النمو (9%)، وباقي العوامل 2%.

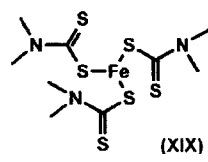
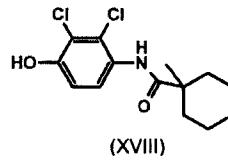
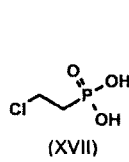
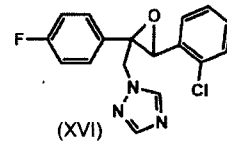
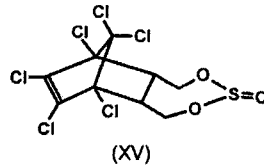
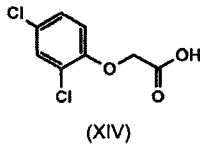
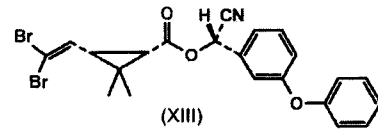
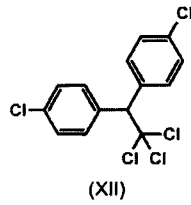
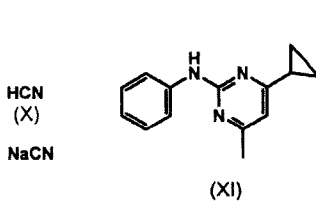
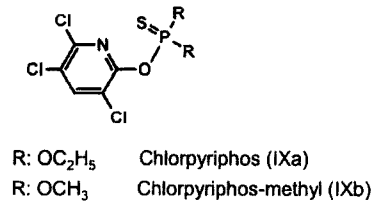
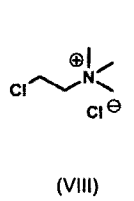
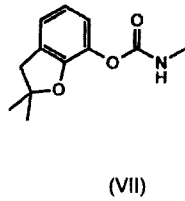
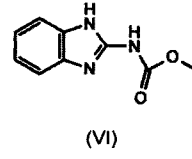
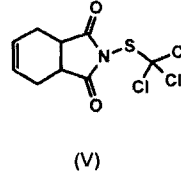
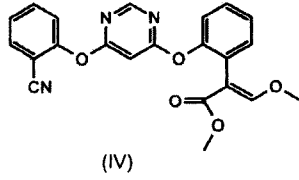
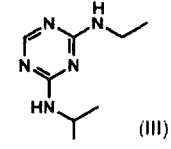
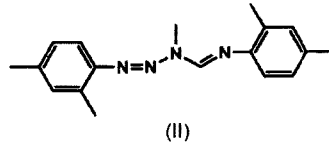
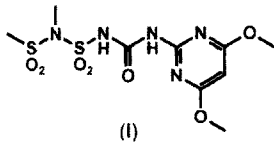
إن استعمال عوامل وقاية النبات مفيد لأنها تخفف الخسائر في مردود المحاصيل وحيوانات المزرعة. وقد ساهمت في الوقاية أو إزالة أمراض تسببها الحشرات مثل الملاريا. فبدون الوقاية من الآفات يبلغ الفقد في محصول الرز 24%. وأدى استعمال عوامل وقاية النبات إلى خفض الفقد إلى 14% وفي الذرة والقمح والصويا إلى 7-10%. وإذا وضعنا الفقد والخسارة خلال الزراعة جانباً يفقد نحو 15% من المحاصيل المحصودة في العالم خلال التخزين بسبب الآفات الموجودة في مخازن الحبوب والصوامع. وعلى المواد المستعملة أن تكون فعالة ضد الآفات وسليمة للمستخدم والمستهلك والبيئة. وقياساً على ذلك يتم إجراء تقويم للمواد من حيث خواصها السمية والبيئية عند إجراءات التسجيل. وتُحدد تأثيراتها في الأحياء النافعة والأحياء المائية، الطيور، والثدييات، وتدرّكها في التربة أو في النبات. ويحتاج تسجيل المبيدات إلى إعادة تجديده ضمن فترة زمنية محددة، ويتحمل التكاليف الرئيسية لإعادة التقويم المصنّع، ولذلك لا تدخل هذه المرحلة إلا تلك المواد التي تثبت نجاحها في السوق.

تطبق عوامل وقاية النبات وهي بأشكال مختلفة وبأسباب متنوعة: مسحوق تعفير، ضباب، رذاذ كسائل، أو بالري بالأثلام والوسائد. ويُحتاج للمحافظة على مستويات مبيدات آفات في حدها الأدنى إلى مراقبة صارمة على طريقة الاستعمال وفترة الانتظار الموصى بها بين آخر تطبيق والحصاد، والالتزام بتطبيق الكمية اللازمة. وتؤكد على ما سبق التعليمات القانونية بالإضافة إلى الحظر على الاستعمال واشتراطات الكميات العظمى المسموح بها (MRL) ... وغيرها.

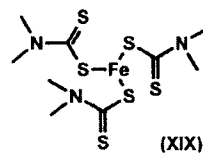
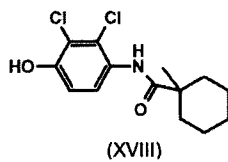
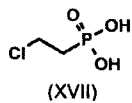
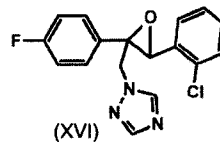
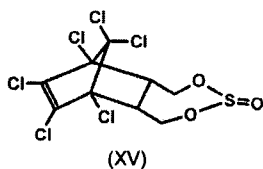
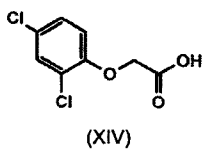
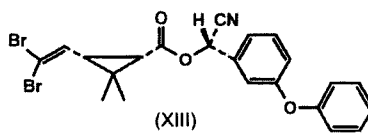
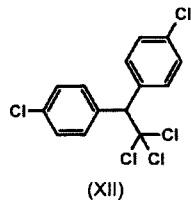
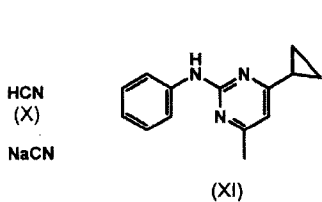
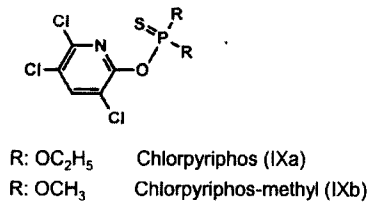
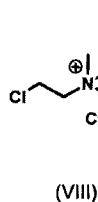
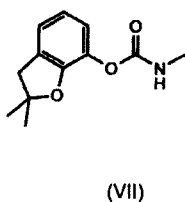
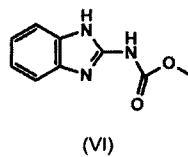
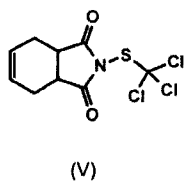
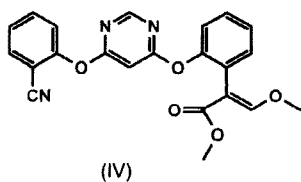
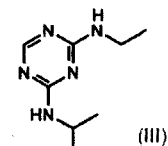
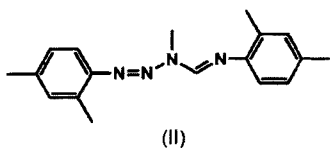
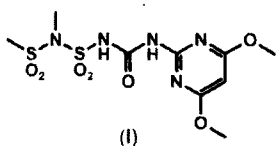
يحدث تلوث مباشر للأغذية ذات المنشأ النباتي عند معالجة المحصول قبل التخزين والتوزيع (معالجة الفاكهة والخضار بمبيدات الفطور ومعالجة الحبوب بمبيدات الحشرات). ويحدث التلوث بصورة غير مباشرة من المحصول التالي بأخذ المتبقي في التربة، ومن الجو، أو بالانجراف من الحقول المجاورة أو من أمكنة التخزين التي سبق معاملتها بعوامل الوقاية.

يحدث تلوث الأغذية ذات المنشأ الحيواني بتناول الأعلاف التي تحوي (مبيدات الفطور، مبيدات الحشرات)، وبالتماس مع القوائم الخشبية والألواح المحفوظة بعوامل مضادة للفطور ومن الأدوية البيطرية، وأحياناً من استعمال الذرة المعقمة كعلف. يعطي الجدول 5.9 والشكل 2.9 البنات الكيميائية لعوامل وقاية النبات المذكورة في الفقرات التالية. وتوجد تفاصيل شاملة

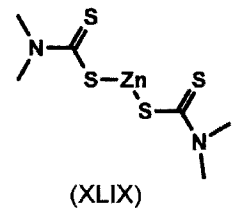
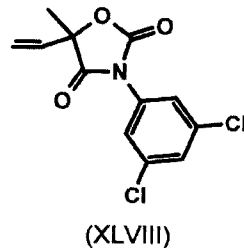
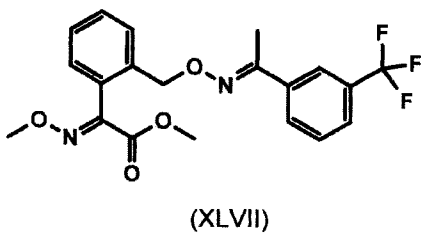
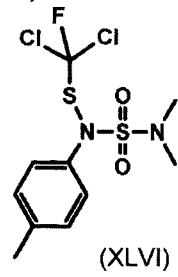
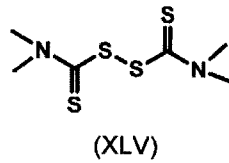
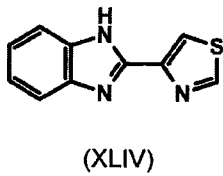
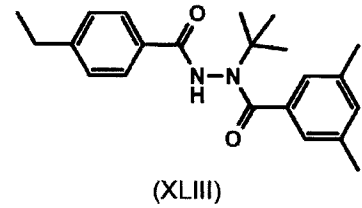
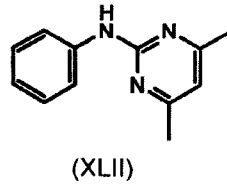
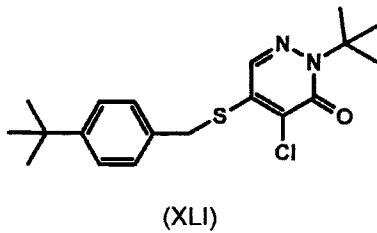
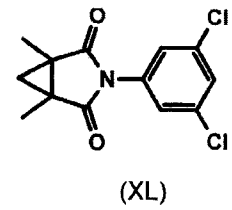
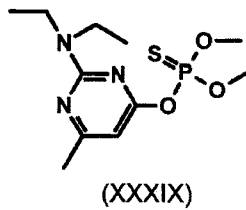
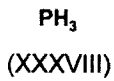
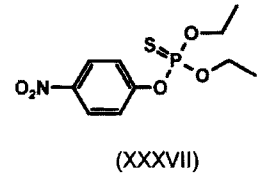
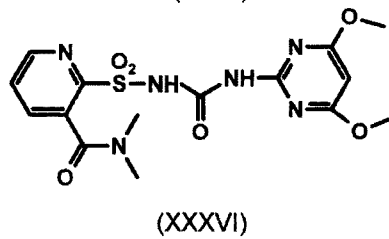
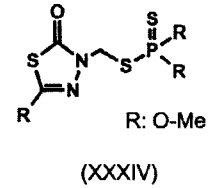
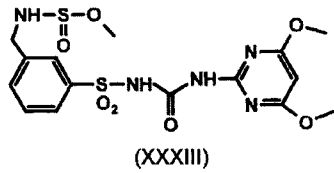
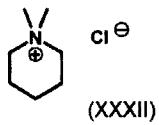
عن PPA في الإنترنت على الموقع www.hclrss.demon.co.uk/index.html وعلى الموقع <http://extoxnet.orst.edu/pips/> ghindex.html ونجدها في المرجع Tomlin (انظر قائمة المراجع) الذي يضم قائمة تحوي أكثر من 800 مركب.



الشكل 2.9: بنيت بعض عوامل وقاية النبات (PPA) المختارة. تشير الأرقام الرومانية إلى الجدول 5.9 - الصفحة 1.



الشكل 2.9: تابع



الشكل 2.9: تابع

الجدول 5.9: عوامل وقاية النبات المختارة

الرقم	الاسم	التطبيقات	النشاط البيوكيميائي	LD ₅₀ (mg/kg) ^b
I	Amidosulfuron	H	يثبط اصطناع الحموض الأمينية المتشعبة عبر تثبيط أسيتوللاكتات ستناز	≥5000 (R, M)
II	Amitraz	I, A	سم عصبي	650 (R)
III	Atrazine	H	يثبط نقل الالكترن في نظام الضوئي II	1869–3090 (R)
IV	Azoxystrobin	F	يثبط التنفس	>5000 (R, M)
V	Captan	F	يثبط السلسلة التنفسية	9000 (R)
VI	Carbendazine	F	يثبط الاصطناع الحيوي للنيبات	6400 (R), >2500 (H)
VII	Carbofuran	I, N	يثبط كولين استيراز	8 (R), 15 (H)
VIII	Chloromequat	Pgr	يثبط الاصطناع الحيوي جبيريلين	807–966 (R)
IXa	Chlorpyrifos	I	يثبط كولين استيراز	135–163 (R), 1000–2000 (K)
IXb	Chlorpyrifos methyl	I, A	يثبط كولين استيراز	>3000 (R), 1100–2250 (M)
X	Cyanide	I, R	يمنع نقل O ₂ بالهيموغلوبين إلى الخلية	6–15 (R)
XI	Cyprodinil	F	يحتمل أن يثبط اصطناع الميثيونين	>2000 (R)
XII	DDT	See text	سم عصبي	113–118 (R), 500–570 (H)
XIII	Deltamethrin	I	سم عصبي: يثبط وظيفة قنوات أيون Na ⁺	>2000 (R), >300 (H)
XIV	2,4-Dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D)	H	يثبط النمو	639–764 (R)
XV	Endosulfan	I, A	مضاد مستقبل GABA ^c	70–240 (R)
XVI	Epoxiconazole	F	يثبط الاصطناع الحيوي للستيروول	>5000 (R)
XVII	Ethephon	Pgr	يتفكك للإثيلين	3030 (R)
XVIII	Fenhexamide	F	يثبط الاصطناع الحيوي للستيروول	>5000 (R)
XIX	Ferbam	F		>4000 (R)
XX	Fludioxonil	F	مثبط MAP كيناز ^d	>5000 (R)
XXI	Flurtamone	H	يحصص الاصطناع الحيوي للكروتين	500 (R)
XXII	Folpet	F	يثبط التنفس	>9000 (R)
XXIII	Glyphosates	H	يثبط الاصطناع الحيوي للمركبات العطرية	5600 (R), 3530 (goat)
XXIV	Imazalil	F	يثبط الاصطناع الحيوي اركوستيروول	227–343 (R), >640 (H)
XXV	Indoxacarb	I	يحصص قنوات Na في الخلايا العصبية	1732 (male R), 268 (female R)
XXVI	Iprodion	F	يثبط انتاس الأبواغ ونمو ميسيليوم	>2000 (R, M)
XXVII	Iprovalicarb	F	يثبط نمو الفطور البيضية	>5000 (R)

الجدول 5.9: يتبع

الرقم	الاسم	التطبيق ^a	النشاط البيوكيميائي	LD ₅₀ (mg/kg) ^b
XXVIII	Lindane (γ-HCH)	انظر النص	مضاد لمستقبل GABA	88–270 (R)
XXIX	Linuron	H	مثبطات نقل الالكترن في النظام الغذائي الضوئي II	1500–4000 (R)
XXX	Malathion	I, A	مثبط كولين استراز	1375–5500 (R)
XXXI	Maneb group	F	تخميد مجموعات SH، تثبيط التنفس	
	a. Mancozeb			>5000 (R)
	b. Maneb			>5000 (R)
	c. Metiram			>5000 (R)
	d. Propineb			>5000 (R)
	e. Zineb			>5200 (R)
XXXII	Mepiquat	Pgr	تثبيط الاصطناع الحيوي لحمض جيبيريليك	464
XXXIII	Mesosulfuron methyl	H	تثبيط الاصطناع الحيوي لـ AA المتشعب مثل I	>5000
XXXIV	Methidathion	I, A	تثبيط كولين استراز	25–54 (R), 25–70 (M)
XXXV	Methylbromide	I, A, R	انظر الشرح ^c	
XXXVI	Nicosulfuron	H	تثبيط الاصطناع الحيوي لـ AA المتشعب مثل I	>5000 (R)
XXXVII	Parathion	I, A	تثبيط كولين استراز	≈2 (R), 12 (M)
XXXVIII	Phosphide/PH3	I, R	تثبيط التنفس	8,7 (R) ^f
XXXIX	Pirimiphos methyl	I, A	تثبيط كولين استراز	1414 (R), 1180 (M)
XL	Procymidone	F	تثبيط اصطناع ثلاثي غل سيريد في الفطور	6800 (R)
XLI	Pyridaben	I, A	تثبيط نقل الالكترن في الميتوكوندريا	1350 (R)
XLII	Pyrimethanil	F	تثبيط الاصطناع الحيوي للميثيونين (افتراض)	4150–5971 (R)
XLIII	Tebufenozid	I	مضاد للترمون الحشري اسديسون	>5000 (R)
XLIV	Thiabendazol	F	تثبيط الانقسام النصفى عبر الارتباط إلى توبولين	3100 (R)
XLV	Thiram	F		2600 (R), 210 (K)
XLVI	Tolyfluanid	F	تثبيط التنفس	>5000 (R)
XLVII	Trifloxystrobin	F	تثبيط السلسلة التنفسية	>5000 (R)
XLVIII	Vinclozolin	F	منع إنبات الأبواغ	>15000 (R,M)
XLIX	Ziram	F	تعطيل مجموعة SH	>2000 (R), 100–300 (K)

^a A مبيد آكاروس، H مبيد عشبي، I مبيد حشري، R مبيد قوارض، Pgr منظم نمو نبات.

^b متوسط الجرعة القاتلة (LD₅₀): حيوان التجربة، H كلب، M فأر، R جرد، K أرنب.

^c حمض أمينو بيوتريك γ.

^d بروتين كيناز منشط للنتروجين: بروتين كيناز منشط للنتروجين.

^e سام وتبلغ قيمة قيمة العتبة الاستنشاق 0.019 ملغ/ل هواء.

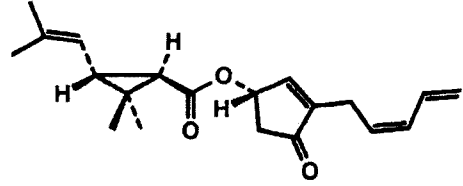
^f LD₅₀: من أجل فوسفيد الألمنيوم.

2.4.9 العوامل النشيطة Active Agents

1.2.4.9 مبيدات الحشرات Insecticides

استعملت مركبات الفوسفور العضوية (مثال IX، XXX، XXXVII، XXXIX، في الجدول 5.9)، والكريباتات (مثال

(VII) وبايرثرويد (مثال XIII) كمبيدات حشرية لسنوات عديدة. والبايرثرويدات مشتقات صناعية لمركب بايرثيرين I (المعادلة 1.9) وهو مشتق رئيسي فعّال من البايرثروم. وقد عزل بايرثروم من رؤيس مختلف أصناف الأحقوان واستعمال كمبيد حشري طبيعي.



(1.9)

وتشمل مبيدات الحشرات مركبات الهيدروكرونيات الكلورة مثل ثنائي كلورو ثنائي فينيل - ثلاثي كلورو ايتان (DDT، XII) وليندان (XXVIII)، التي حظر استعمالها في الاتحاد الأوروبي والولايات المتحدة الأمريكية. والاستثناء لهذا الحظر مسموح في جميع أنحاء العالم للوقاية من الملاريا إذا لم يتوفر البديل. والسبب في رفض استعمال هيدروكرونيات الكلورة هو مقاومتها للتفكك. فهي ثابتة وتجمع في الإنسان والحيوانات (في الطور الدهني) وفي البيئة. ويبلغ زمن نصف حياة DT₅₀ (الزمن اللازم لتشتت 50% من التركيز الأولي) لـ DDT 4-30 سنة. وبالمقارنة فإن قيم DT₅₀ للفوسفات العضوية والكرامات وبايرثرويدات هي ضمن مجال أيام إلى بضعة شهور، مثال كلوروبايروفوس (IXa، b) 10-120 يوم، كاربوفوران (VII) 60-30 يوماً، دلتا ميثرين (XIII) أقل من 23 يوماً. وفي ألمانيا أدى الحظر على استعمال DDT إلى تناقص تركيزه وتركيز ناتج تدرجه DDE (قارن 3.4.9) في حليب الإنسان (ملغ/كغ دهن الحليب) من 1.83 (1979-81) إلى 0.132 (2002).

تطورت مجتمعات الآفات التي قاومت العوامل النشيطة في المبيدات مع طول تطبيق هذه العوامل، ولذلك يجب الاستمرار في اصطناع عوامل نشيطة جديدة للتغلب على هذه المقاومة. ومثال ذلك اندوكساكارب (XXV) ومركب تيبوفينوزيد (XLIII).

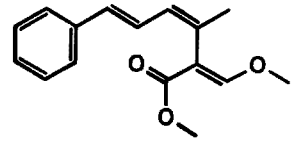
إن مبيدات الحشرات في الأساس سُموم عصبية، وبخاصة العوامل النشيطة القديمة مثل باراثيون (XXXVII) الذي ظهر في عام 1946، كلوروبايروفوس (IXa، 1965)، ميثيداثيون (XXXIV، 1965)، وكلها شديدة السمية للثدييات (قارن السمية الحادة LD₅₀ في الجدول 5.9). وتنخفض السمية عند استبدال مجموعات الأثيل في IXa بمجموعات الميثيل (قارن LD₅₀ المركب IXa و b في الجدول 5.9). تنبث السموم العصبية أستيل كولين استراز، وترتبط إلى المستقبلات التي يسيطر عليها الناقل العصبي أستيل أو تعيق النقل العصبي في الجهاز العصبي عبر تعديل قنوات الأيونات (أمثلة في الجدول 5.9). ويوجد مبيدات حشرية تقوم بتخريب السلسلة التنفسية، وذلك بمنع تشكيل التدرج البروتوني في الميتوكوندريا (الجدول 5.9). ويوجد آلية أخرى لنشاطها موجه نحو تطور الآفات الذي يمكن أن يمنع بتثبيط الاصطناع الحيوي للكيتين.

2.2.4.9 مبيدات الفطور Fungicides

تستطيع الفطور الحقيقية (الفطريات الرقية Ascomycetes، الفطور الدعامية Basidiomycetes، الفطريات الناقصة Deuteromycetes) والفطور الدنيا (الفطور البيضية Oomycetes) أن تقضي على كامل الموسم. وتتم مكافحة هذه الفطور وأبوغها باستعمال مبيدات فطرية، وهكذا يمنع حدوث أمراض مثل البياض الدقيقي والصدأ، لفحة الورقة، تعفن الجذور، والمُعْتَقَدَة وأمراض أخرى، اعتماداً على طرز عملها فقد ميز بين مبيدات الفطور التماسية التي تعمل على سطح النبات مانعة الأنبات و/أو تخترق الفطر إلى النبات والمبيدات الفطرية الجهازية التي تخترق داخل النبات وتزيل المقر الخفي للمرض. تقسم العوامل النشيطة إلى مركبات لا عضوية، ومركبات عضوية معدنية، ومركبات عضوية ومن مبيدات الفطر

اللاعضوية مزيج بوردو، كلوريد وأكسيد النحاس، وكبريت الكلس، والكبريت الغروي. ومن الأمثلة على المركبات العضوية المعدنية ثنائي ثيوكرامات الزنك والمنغنيز (مجموعة مانيب، XXXIa-e في الجدول 5.9)، التي غالباً ما تصادف كمتبقيات في الأغذية (قارن 4.4.9). ورغم ذلك فإن معظم مبيدات الفطور هي مواد عضوية خالية من المعادن (الأمثلة موجودة في الجدول 5.9).

وفي حالة المبيدات الحشرية يفرض تطور المقاومة الاستمرار في تطوير عوامل نشيطة جديدة من المبيدات الفطرية. ومن المبتكرات الجديدة الخاصة التي قدمت أحداث تعديل اصطناعي للمكون الفطري ستروبورين A (الصيغة 2.9)، الذي له نشاط مضاد فطري ومضاد حيوي، ومن الأمثلة ازوكسي ستروبين (IV) وايوكسي كوناؤول (XVI). إن مركبات فاليناميدات وهي فئة أخرى من المواد الجديدة التي أعطت عاملاً نشيطةً هو ابروفاليكارب (XXVI). يعطي الجدول 5.9 معلومات عن النشاط السمي لهذه المبيدات الفطرية.



(2.9)

أدت التطورات لإنتاج عوامل نشيطة ذات نشاط مبيد للفطور قوي مع سمية منخفضة نسبياً وثابتة تجاه الثدييات إلى خفض الكمية اللازمة لإحداث التأثير المبيد. ويوجد في الجدول 6.9 أمثلة تبين أن هذا الاتجاه قد تم لحظه أيضاً في المبيدات الحشرية ومبيدات الأعشاب.

الجدول 6.9: الكمية المستعملة من بعض عوامل وقاية النبات.

العامل الفعال	استعمل في عام	الجرعة (g/ha)
A. مبيدات الحشرات		
Chlorpyrifos methyl (IXb)	1966	250-1000
Deltamethrin (XIII)	1984	5-20
Indoxacarb (XXV)	1996	12.5-125
B. مبيدات الفطور		
Mancozeb (XXXIa)	1961	1500-3000
Azoxystrobin (IV)	1992	100-375
Epoxyconazole (XVI)	1993	125
C. مبيدات الأعشاب		
2,4-D (XIV)	1942	300-2300
Atrazine (III)	1957	≤1500
Nicosulfuron (XXXVI)	1990	35-70

توجد متبقيات عوامل وقاية النبات في الأغذية على الأغلب في الفاكهة والخضار (الجدول 7.9). وتحتل مبيدات الفطور الجزء الأكبر من ضمن العوامل النشيطة التي ميزت (الجدول 8.9). ولذلك علينا الانتباه بخاصة إلى هذه المبيدات في الجدول 5.9.

3.2.4.9 مبيدات الأعشاب Herbicides

يتميز هنا بين مبيدات الأعشاب لا نوعية ومبيدات الأعشاب النوعية. تقوم الأولى بمنع نمو النباتات المزروعة والأعشاب البرية. ولذلك تستعمل فقط قبل بذر البذار. إلا أن إدخال الجينات المقاومة في فول الصويا والذرة وبذور اللفت، من ضمن نباتات أخرى، وقد سمح للأعشاب البرية في هذه المحاصيل أن تكافح باستعمال مبيدات الأعشاب لا نوعية حتى أثناء فترة النمو.

الجدول 7.9: الأغذية التي وجد فيها ثملالات من مبيدات الآفات أعلى من الحد الأقصى المسموح به.

(%)	N _H	N _H	N _R	N _O	N	الغذاء
A. الحبوب						
	4.3	1	11	11	23	الشيلم
	1.3	2	31	126	159	الرز
	0.7	2	113	186	301	الطحين
B. الأغذية من منشأ حيواني						
	0.3	2	259	322	583	لحم دجاج
	0.4	1	172	100	273	جينة وخثرة
	8.3	2	11	11	24	لحم خاروف
	0.6	2	197	125	324	بيض طيور
C. الفاكهة والخضار						
	20.3	13	28	23	64	أناناس
	3.9	18	277	161	456	تفاح
	10.7	17	88	54	159	مشمش
	6.5	12	51	122	185	بادنجان
	10.3	44	243	139	426	أجاص
	2.4	3	58	62	123	قرنبيط
	6.4	7	40	62	109	فول بقشره
	7.1	1	1	12	14	بروكلي
	25.0	2	6	0	8	توت أسود
	18.8	6	8	18	32	ملفوف صيني
	9.0	11	66	45	122	بازلاء حب
	6.5	58	663	173	894	فريز
	16.7	1	2	3	6	تين مجفف
	20.0	2	1	7	10	شمر
	2.0	1	28	22	51	جريب فروت
	27.3	3	2	6	11	كرنب
(11.4)	7.1	27	140	214	381	خيار
	2.6	1	2	36	39	بندق
	1.9	1	12	41	54	التوت الأزرق
	8.5	5	27	27	59	توت عليق
(17.2)	14.0	15	67	25	107	عنب بدري
	1.7	3	69	101	173	كرز
	1.0	1	54	47	102	كيوي
	6.3	4	14	46	64	لفت
	8.6	20	187	26	233	مندرين
	6.7	3	17	25	45	مانجو
	3.1	1	18	13	32	بطيخ أصفر
	5.3	11	164	34	209	برتقال
	29.2	7	4	13	24	بابايا
(21.5)	16.5	152	403	367	922	فليفلة حרصية
	16.7	5	12	13	30	بقونس
	13.3	36	125	110	271	دراق
	1.9	3	62	93	158	خوخ
	7.7	1	0	12	13	كرات
(30.1)	25.0	20	52	8	80	جرحير

الجدول 7.9: يتبع

الغذاء	N	N _O	N _R	N _H	(%)
سلطة	451	153	255	43	9.5
هليون	135	104	29	2	1.5
سبانخ	87	72	11	4	4.6
بندورة	691	333	311	47	6.8
عنب	933	157	645	131	14.0 (12.9)
ليمون	300	124	149	27	9.0
كوسا	89	52	34	3	3.4

^a N: عدد العينات، N_O: عدد العينات التي لم يوجد فيها ثملات.

N_R: عدد العينات فيها ثملات ومنها الكمية العظمى المسموح بها.

N_H: عدد العينات التي فيها ثملات أعلى من الكمية العظمى المسموح بها.

N_H: بالمتة (مع اعتبار العدد الكلي)

^b ضمن قوسين قيم تعود إلى عام 2004.

تقوم مبيدات الأعشاب النوعية بتثبيط نمو الأعشاب البرية بينما تحافظ على النباتات المزروعة. ويتحقق هذا الفعل الانتقائي لأن النبات المزروع يفكك بسرعة المبيد العشبي، وهو بذلك لا يشبه العشب. أول المبيدات العشبية ذات الانتقائية النوعية هو 4,2-ثنائي كلورو فينوكسي حمض الخل (XIV)، الذي يقوم بإزالة الأعشاب ثنائية الفلقة وليس نباتات الحبوب أحادية الفلقة

ومن مبيدات الأعشاب الانتقائية النوعية الجديدة مركبات أميدو سلفورون (I)، ميزوسلفورون ميتيل (XXX III) ونيوكوسلفورون (XXX VI)، التي تنتمي إلى فئة سلفونيل يوريا. وهي مواد نشيطة جداً، لذلك يستعمل منها كمية صغيرة جداً (مقارنة مع أترالين (III) ونيوكوسلفورون (XXX VI) في الجدول 6.9). كما هي الحال مع PPA الأخرى، فإن الآلية البيوكيميائية لنشاط معظم مبيدات الأعشاب معروفة (الأمثلة في الجدول 5.9). وغالباً ما تهدف المبيدات موقع تفاعل في صناعات اليخضور.

3.4.9 التحليل Analysis

يهدف التحليل إلى تحري عوامل وقائية النبات التي لم تسجل وعرض الحالات التي تجاوزت الحدود العظمى المسموح بها. ويضاف أنه من الضروري الاستمرار في قياس تلوث الأغذية بعوامل وقاية النبات (المراقبة، قارن 4.4.9). إن تحليل المتبقي من PPA صعب لأن عدد العوامل النشيطة التي يجب أن تؤخذ بالاعتبار كبير جداً. وكمثال يوجد في ألمانيا 255 مركباً مسجلاً في عام 2003، وإن الكميات العظمى المسموح بها التي اشترطها القانون هي 600 مركب. ولكن علينا الاعتبار أن العالم يستعمل نحو 1000 مركب من العوامل النشيطة، ويزداد التحليل صعوبة بوجود الفروق الكبيرة في البناء الكيميائي وبالاحتياجات للحساب الكمي الدقيق، ولكون الكمية العظمى المسموح بها تقع في مجال زهيد، أي بين 0.001 و10 ملغ/كغ. وتعد الأمثلة الآتية توضيحاً عن أهم الخطوات بطريقة التحليل (عدة طرق) التي يمكن بها تحليل مجموعة من مبيدات الآفات وتمييزها.

تؤخذ عينة من الفاكهة والخضار (نحو 10 غ) وتوضع في مجانس مع المذيب (أسيتونتريل) الذي يحوي المعيار الداخلي (ثلاثي فينيل فوسفات). يضاف بلا ماء MgSO₄ وNaCl لضخم الماء. وبعد التنبيد يحرك مستخلص الطور الصلب مع مادة ماصة في قسامة من الطبقة العليا الطافية من العينة لربط الحموض العضوية والصبغات والسكر. وبعد إجراء التنبيد الثاني تُميز عوامل وقاية النبات مع المعيار الداخلي وتحسب كميّاً بجهاز كروماتوغرافيا غازي مع مطياف كتلة (MS). وكبدليل يمكن استعمال

كروماتوغرافيا سائلة LC مع MS لكشف المواد المحللة، وفي حالة عوامل النشاط التسي تتفكك بالحرارة تعد طريقة LC-MC هي الطريقة الملائمة. ويمكن لبعض مبيدات الآفات أن تحدد بدقة باستخدام MS-MS فقط.

إن وجود سلسلة من PPA التي لا يمكن تمييزها بالطريقة المتعددة بسبب قطبيتها واختلاف بنيتها هو كبير جداً. ولتحليل مثل هذه العوامل النشيطة توجد إجراءات واضحة تعتمد على التحليل بالنظائر المنخفضة (المبدأ في 1.6.2.5)، وهذه تلعب دوراً في التحليل.

إذا كانت المستقبلات الخاصة بـ PPA سامة فيجري تمييزها أيضاً أثناء التحليل، مثال ناتج تدرج 4,2-ثنائي ميثيل أنيلين مع العامل النشط أميتراز (II) وثنائي كلورو أنيلين (DDD) وثنائي كلورو ثنائي فينيل ثنائي كلورو أنيلين (DDE) مع (XII) DDT.

تتعرض PPA وهي على النبات إلى الضوء ويمكن أن يطرأ عليها تفكك ضوئي ومثالها باراثيون (XXXVII). يتشكك تروزو باراثيون، من ضمن مركبات أخرى، ويتفاعل مع مكونات الجليدة. والناتج غير ذواب ولا يكشف عنه بالتحليل التقليدي لـ PPA. ويمكن تمييزها مباشرة على الجليدة بمساعدة تقنية ELISA (المبدأ 3.6.2).

4.4.9 متبقيات PPA وتقويم الاختطار PPA Residues, Risk Assessment

1.4.4.9 تجاوز الكمية العظمى المسموحة Exceeding the Maximum Permissible Quantity

تم في عام 2003 في ألمانيا اختبار 12874 عينة لمعرفة مدى وجود عوامل وقاية النبات النشيطة، وأتت 2515 عينة من برنامج المراقبة (قارن 2.4.4.9) و10359 عينة من البرنامج الرسمي لمراقبة الأغذية. في 42.9% من العينات السابقة لم يعثر على أي من PPA. ووجد في 50.1% من العينات بقايا مساوية أو أقل من الكمية العظمى المسموحة، في حين تجاوزت المتبقيات في 890 عينة 6.9% الكمية القصوى المسموحة.

يُوضح الجدول 7.9 المواد الغذائية، التي كانت أكثر تأثراً لأنه تم تجاوز الحد الأعلى المسموح في أكثر من 10% من عينات الأناناس، والشمش، والأجاص والتوت الأسود، والملفوف الصيني، والتين الحفيف، والشمز، وكرنب، وكشمش، والبابايا، والفليفلة الجرسية، والبقدونس، والدراق، والجرجير، والعنب. وتشير الأرقام العائدة لعام 2004 إلى وجود بعض الأغذية أكثر تلوثاً. يُوضح الجدول 8.9 مدى تواتر وجود العوامل النشيطة الفردية، فقد تم تحري وجود سيانيد الهيدروجين والبروميد وكلوروميكوات في كل عينة من الحبوب. ووجد آخر عاملين نشيطين بتواتر أكبر في الفاكهة والخضار. ووجدت مجموعة مانيب وامتراز وكلوربيريفوس، وكاريندازين، وسيبرودينيل، وبروسيميدون في نسبة 10% وأكثر من العينات في الأغذية السابقة. ويعود تواتر وجود البروميد إلى الحقيقة أنه مادة طبيعية وواسعة الانتشار، إلا أن وجود تراكيز أعلى منها يدل على استعمال مستدخات تحوي بروميد، مثل ميثيل بروميد (XXXV) في معاملة التربة أو في التخزين.

نظم الاتحاد الأوروبي برنامج مراقبة لمبيدات الآفات ساهم فيه النرويج، أيسلاند، ليشتينشتاين في عام 2002. وقامت في تحري وجود ما مجموعه 41 من مبيدات الآفات في الأجاص والموز، البرتقال/مندرلين، الدراق/خوخ، الفاصولياء، البطاطا، الجزر والسبانخ.

وجدت بقايا تركيزها أعلى من الحد الأقصى المسموح في السبانخ (13% من العينات المختبرة)، بعدها الفاصولياء (7%)، ثم البرتقال/مندرلين (4%)، والدراق/خوخ (3%). ومن ضمن العوامل النشيطة وجدت بقايا مجموعة مانيب تزيد عن الحد الأقصى المسموح بمعدل 1.19% من المجموع الكلي للعينات المختبرة.

الجدول 8.9: عدد عينات الغذاء وفق كل عامل فعال لوحدة التسي حلت في ألمانيا في عام 2003^a

العامل الفعال	N ₁	N ₂	N ₂ (%)	التركيز (ملغ/كغ)
A. الحبوب				
Hydrogen cyanide (V)	40	40	100	0.1
Bromide	80	62	77.5	0.25
Chlormequat (VIII)	46	20	43.5	0.01
Ethephon (XVII)	37	12	32.4	0.2
Primiphos methyl (XXXIX)	195	19	9.7	0.02
Flutramone (XXI)	20	1	5.0	0.005
Phosphide/PH3 (XXXVIII)	28	1	3.6	0.01
DDT (XII) ^b	99	3	3.0	0.2
B. الخضار والفواكه				
Bromide	562	254	45.2	0.01
Chlormequat (VIII)	1416	338	23.9	0.01
Maneb group (XXXI) ^c	1890	367	19.4	0.01
Amitraz (II)	315	49	15.6	0.01
Chlorpyriphos (IXa)	5412	617	11.4	0.01
Carbendazine (VI)	2608	273	10.5	0.005
Cyprodinil (XI)	3894	396	10.2	0.05
Procymidone (XL)	5264	524	10.0	0.01
Thiabendazole (XLIV)	2621	250	9.5	0.005
Fenhexamide (XVIII)	1460	129	8.8	0.03
Endosulfan (XV)	5363	417	7.8	0.005
Imazalil (XXIV)	4387	314	7.2	0.05
Mepiquat (XXVII)	1127	71	6.3	0.01
Fludioxonil (XX)	3715	216	5.8	0.005
Tolyfluanid (XLVI)	5052	287	5.7	0.001
Captan (V)/Folpet (XXII)	5041	261	5.2	0.01
Pyridaben (XLI)	1692	72	4.3	0.005
Pyrimethanil (XLII)	3399	146	4.3	0.005
Vinclozolin (XLVIII)	5196	199	3.8	0.01
Methidation (XXXIV)	5389	184	3.4	0.02
Trifloxystrobin (XLVII)	1079	36	3.3	0.005

^a حلل 373 عينة (حبوب) أو 399 (فاكهة وخضار) لمعرفة ما فيها من العوامل الفعالة وذكرت العينات التسي فيها $N_2 \leq 3\%$.

N_1 : عدد العينات؛ N_2 : عدد العينات التسي فيها تركيز العامل الفعال يساوي أو أعلى من التركيز المذكور في العمود على اليمين.

N_2 (%): نسبة N_2 قياساً على N_1 .

^b متضمنة نواتج التدرج.

^c محسوبة على أساس CS_2 .

وبين برنامج مراقبة لمبيدات الحشرات في الولايات المتحدة في عام 2002 أن DDT (0.0001 - 0.025 ملغ/كغ) كان أكثر العوامل النشطة وجوداً، فقد عثر عليه في 21% من العينات. ووجدت المركبات النشطة الآتية في أكثر من 10% من العينات المختبرة، ميتيل كلوربيريفوس (17%)، 0.0002 - 0.59 ملغ/كغ) والاثيون (15%)، 0.0007 - 0.071 ملغ/كغ)، اندوسلفان (14%)، 0.0001 - 0.166 ملغ/كغ)، دايلالدرين (11%)، 0.0001 - 0.01 ملغ/كغ).

2.4.4.9 تقييم الاختطار Risk Assessment

استعملت نتائج برنامج مراقبة الأغذية في 1995-2002 لإجراء تقييم لاحتمال الخطر. وفي تلك الفترة حلت 30682 عينة تمثل 180 نوعاً مختلفاً من الأغذية لمعرفة مدى وجود 160 من عوامل وقاية النبات. لم يعثر على مواد نشيطة أو عثر فقط على آثار زهيدة في 45.7% من العينات. وقد حددت العينات التسي تجاوزت فيها المتبقيات الكميات القصوى المسموحة بـ

2.6% من العينات.

إن PPA التي تم اختيارها لتقويم الاختطار هي تلك العوامل النشطة التي قدرت كميًا في 5% على الأقل من العينات العائدة لثلاثة أنواع أو أكثر من المواد الغذائية. يوضح الجدول 9.9 هذا الانتقاء. حسب مدخول الطعام استناداً إلى نتائج الدراسة الوطنية للاستهلاك، التي جرت في ألمانيا الاتحادية بين عام 1985-1988 (قارن 2.3.9).

تبين النظرة السريعة للنتائج الموجودة في الجدول 9.9 أن القيم المرجعية لعوامل وقاية النبات التي تم اختيارها تستعمل بمعظمها بنسبة أقل من 1% والاستثناء الوحيد هو داي ثيوكرامات الذي يستعمل بمعدل 7.7-18.3% وقد وجدت القيمة الدنيا في مجموعة من الرجال (النساء 9.6%) والحد الأعلى في الأطفال (4-6 سنة). والسبب في ذلك الاختلاف ربما يعود إلى أن الرجال يستهلكون فاكهة أقل مما يستهلك الأطفال. فالفاكهة قد تحوي متبقيات من داي ثيوكرامات التي تستعمل في الوقاية من الأمراض الفطرية.

وقد خلص المكتب الاتحادي الألماني لحماية المستهلك وسلامة الأغذية إلى الاستنتاجات الآتية من نتائج المراقبة: إن استعمال القيم المرجعية السمية (المدخول اليومي المسموح أو المحتمل) بدون استثناء صغير جداً، فهو نحو 1% لعوامل وقاية النبات ومركبات الكلور العضوية المستدامة والتي تم تحليلها. لوحظ تعرض حقيقي واحد فقط مع داي ثيوكرامات. ويجب الأخذ بالاعتبار أن النتائج يمكن أن تتراكم جزئياً مع المتبقيات الطبيعية العائدة للمواد التي تحوي الكبريت. والنتائج التي تم الحصول عليها حتى الآن لا تمثل التلوث المحتمل للمستهلكين من متبقيات عوامل وقاية النبات، لأن مجال التحليل لم يشمل جميع المواد النشطة من عوامل وقاية النبات ومستقبلاتها، وإنما شمل فقط نحو 160 مادة لها علاقة مع الأغذية.

توجد النتائج الأخيرة لبرنامج مراقبة الغذاء في التقرير المطبوع سنوياً على سلامة الأغذية على الشبكية.

الجدول 9.9: استعمال القيمة المرجعية^a (مراقبة الغذاء 1995-2002).

الاستعمال (%)	المرجعية ^b ADI (ميكروغرام/كغ/يوم)	العامل الفعال
0.7 – 1.3	1000	Bromide
0.2 – 0.5	30	Carbenedazine (VI)
0.03 – 0.10	100	Captan (V)/Folpet (XXII)
0.1 – 0.3	10	Chlorpyrifos (IXa)
7.7 – 18.3	3	Dithiocarbamates ^c
0.2 – 0.4	60	Iprodion (XXVI)
0.1 – 0.3	30	Pirimiphos methyl (XXXIX)
0.03 – 0.09	100	Procymidon (XL)
0.1 – 0.4	100	Thiabendazole (XLIV)
0.8 – 3.5	10	Vinclozolin (XLVIII)

^a يعرف الاستعمال (%) بأنه نسبة المدخول اليومي المقدّر (ميكروغرام/يوم) للعامل الفعال منسوباً إلى القيمة المرجعية الملائمة.

^b ADI، لتعريفها انظر 1.9.

^c ثنائي ثيوكرامات: مانكوزيب (XXXIa)، مانيب (XXXIb)، ميترام (XXXIc)، زينيب (XXXIe)، ثيرام (XLV)، فيرام (XIX)، زيرام (XLIX)، بروينيب (XXXIb).

^d أن قيمة ADI لثنائي ثيوكرامات تقع بين 3-30 ميكروغرام/كغ/يوم. أخذت القيمة الدنيا كأساس للحساب.

3.4.4.9 مبيدات الآفات الطبيعية Natural Pesticides

يجب عدم إهمال مبيدات الآفات الطبيعية عند تقويم الاختطار. وقد بين Ames و Gold (2000) أن المقارنة مع مبيدات الآفات الاصطناعية توضح أن مبيدات الآفات الموجودة طبيعياً في الأغذية لها أهمية كبيرة. ومن هذه المواد التي تنتجها النباتات لحماية نفسها من الأحياء الدقيقة والحشرات، مثل أليل أيزوثيو سيانات، بنسزألدهيد، حمض كفتيك، كابساسين، كاتيشين، استراغول، d-ليمونين، 4-ميتيل كاتيشين.

وفي هذه المواد نسبة مئوية عالية من المواد المسرطنة كما في مبيدات الآفات الاصطناعية. وقد قدر في الولايات المتحدة (يجب أن تتشابه الظروف مع أوروبا) أن استهلاك الناس للأغذية يبلغ في المتوسط 1500 ملغ للفرد في اليوم من مبيدات الآفات الطبيعية، ولا يصل من المبيدات الاصطناعية إلا 0.09 ملغ. وكخلاصة نقول إنه يمكن الاستنتاج أن الاختطار الذي يضر بصحة المستهلك غير مميز في حالة الاستعمال المنظم والصحيح للـ PPA المسجلة.

5.9 الأدوية البيطرية ومضافات العلف Veterinary Medicines and Feed Additives

1.5.9 مقدمة Foreword

تعتمد الممارسة العملية الحديثة لرعاية الحيوان على الاستعمال الواسع للأدوية البيطرية، التي لا تستخدم فقط للمعالجة ولكن وإلى حد كبير في الوقاية ولأهداف اقتصادية (لاختزال زمن نمو الحيوان أو مدة التغذية، لتخفيف احتمال خطر الخسائر). يدخل إلى الإنسان متبقيات من التحضيرات البيطرية من خلال الأغذية التي يأكلها بكميات قليلة ولكن بصورة مستمرة، وبالتالي يمكن أن تشكل خطراً على الصحة. ولم تفحص هذه الاحتمالية على المدى الطويل. ولذلك، وكما في حقل مبيدات الآفات يجب العمل على دعم الإجراءات الملائمة (فرض تعليمات قانونية ملزمة، ضبط طرق التحليل أو الإشراف، توضيح المشاكل السمية). التي تهدف في الأخير إلى حماية صحة الإنسان.

وفي الفقرات الآتية شرح مختصر لبعض المجموعات الهامة من الأدوية البيطرية، كما يعطي الجدول 10.9 والشكل 3.9 مراجعة لاستعمالها وبنيتها الكيميائية.

الجدول 10.9: الأدوية البيطرية (صيغ بنيات بعضها موجودة في الشكل 3.9).

العدد	أنصاف المركبات	أمثلة
مضادات حيوية		
I	Sulfonamides	Sulfapyridine (Ia), Sulfathiazole (Ib)
II	β -Lactams	Amipicillin (IIa), Amoxycillin (IIb)
III	Tetracyclines	Tetracycline (IIIa), Oxytetracycline (IIIb)
IV	Aminoglycosides	Streptomycin (IVa), Dihydrostreptomycin (IVb)
V	Macrolides	Tiamulin (Vt)
VI	Crinolines & Fluorochinolones	Ciprofloxacin (VIa), Marbofloxacin (VIb)
طارادات الديدان		
VII	Benzimidazoles	Fenbendazole (VIIa), Mebendazole (VIIb)
VIII	Tetrahydroimidathiazoles	Levamisol (VIIIa), Morantel (VIIIb)
IX	Avermectins	Ivermectin (IX)
كابتحات الأكرينات		
X	Different classes	Dicoquinat (Xa), Clopidol (Xb), Lasalocid (Xc)

2.5.9 المضادات الحيوية Antibiotics

تستعمل المضادات الحيوية لوقف العدوى، كما في التربية المكثفة لأعداد كبيرة من الحيوانات وفي معالجة الأمراض المعدية. وتؤدي أيضاً إلى تحسين استعمال الأعلاف بما أنها تثبط نمو الميكروفلورا (النبيت المجهرى) الموجودة في الجهاز الهضمي لحيوانات

المرزعة، مما يجعل الحيوان يكتسب وزناً سريعاً. وقد انتقد هذا التطبيق للمضادات الحيوية كمعززات للنمو في الاتحاد الأوروبي. وقد أدى إلى منعه. يشكل المدخول الثابت من المضادات الحيوية، حتى لو كان منخفضاً، احتمال خطر على صحة الإنسان لاحتمال تكوّن مقاومة في الأحياء الدقيقة وحدوث تفاعلات تحسس.

3.5.9 طاردات الديدان Anthelmintics

تغزو الحيوانات وهي في المرحل والحظائر في تماس مع مخرجاتها وبالتالي مع الديدان في جميع مراحل تطورها. ولذلك تستعمل طاردات الديدان ضد الأمراض المتسببة من الديدان.

4.5.9 كاجح الأكريات Coccidiostats

تضاف المركبات التي تتبع هذه الفئة من الأدوية البيطرية إلى علف الحيوان للتغلب على أمراض داء الأكريات (مثل التهاب الأمعاء أو الدنف) الذي تسببه البروتوزوا التي تعيش في الأمعاء كطفيليات. وأكثر الحيوانات إصابة الدواجن والأرانب. وقد توجد بقاياها في البيض.

5.5.9 التحليل Analysis

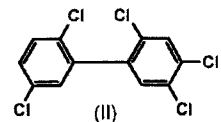
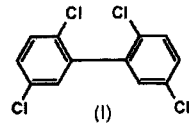
يهدف التحليل هنا إلى الآتي:

- كشف الأدوية المحظورة وتلك التي لم يوافق عليها، مثل كلورام فينيكول (XIt)، نتروفوران (مشتقات 2-نتروفوران، مثل نتروفورانتيون (XIIIt). عوامل التسمين التي لها نشاط استروجيني مثل 17-استراديول (XIIIIt)، ثنائي أثيل ستيل بيسترو (XIVt)، زيرانول (XVt).
- للكشف عن متبقي عامل معالجة موافق عليه والذي مازال ضمن الحد الأقصى المسموح (MRL) (1.9).

يبدأ التحليل بإجراء مسح. ويكشف عن المضادات الحيوية بمساعدة البكتريا التي يتشط نموها. ويتم التفريق بينها بالفصل بالرحلان الكهربائي الأولى. من حيث المبدأ تتبع نفس طرق العزل والفصل والتقنيات المطيافية للتمييز الواضح للأدوية البيطرية كما في مبيدات الآفات (قارن 3.4.9). كما تستعمل المقياسات المناعية الإنزيمية أيضاً (قارن 3.6.2).

6.9 عديدات الكلور ثنائيات الفينيل (PCBs) Polychlorinated Biphenyls (PCBs)

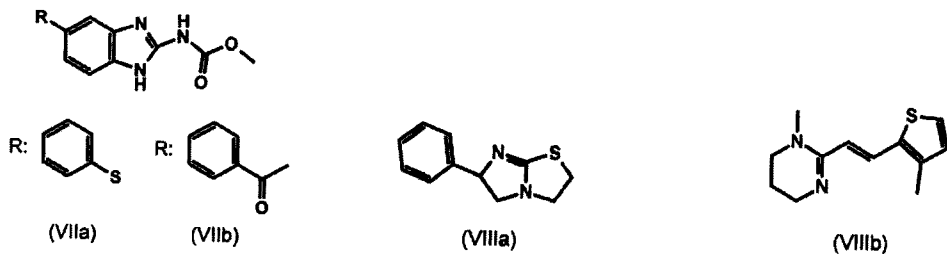
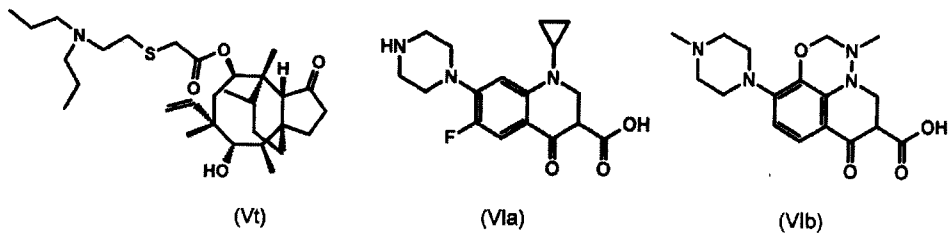
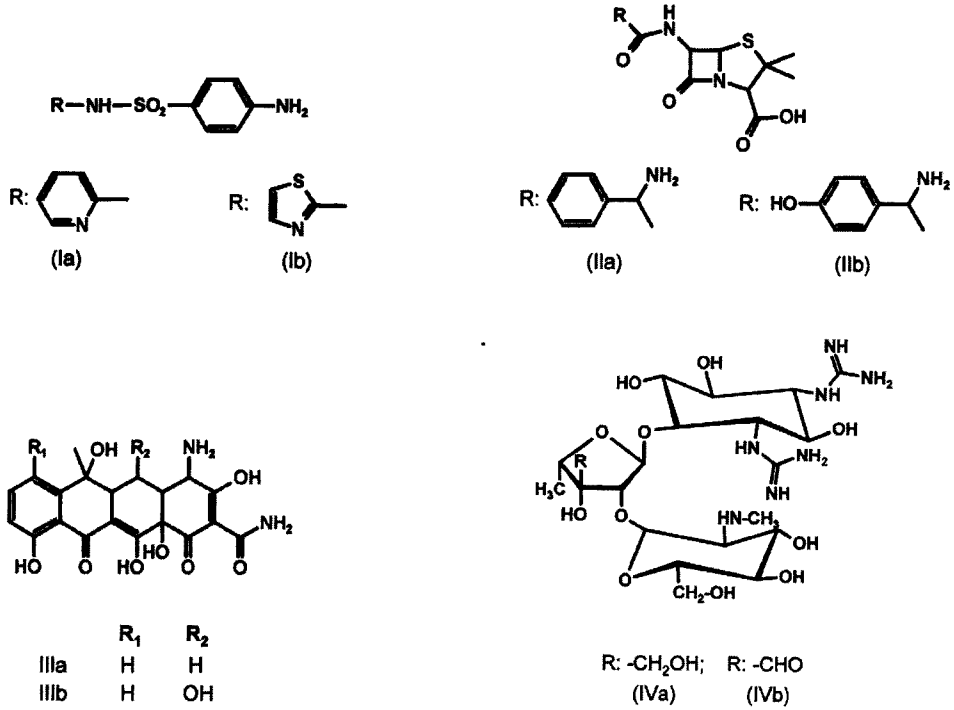
إن PCBs خلأئط معقدة من المواد التي طرحت في الأسواق منذ عام 1950. وهي واسعة الاستعمال، فمثلاً في زيت المحولات، والسوائل الهيدروليكية، أو ساط تبادل الحرارة، السائل ثنائي الكهربائية في المكثفات، المواد الملدنة، والمضافات في حبر الطباعة. تعطي الصيغة 3,9، مركب (I) وهو 5',5,2',2-رباعي كلورو ثنائي فينيل، والثانسي (II) 5',5,4,2',2-خماسي كلورو ثنائي فينيل.



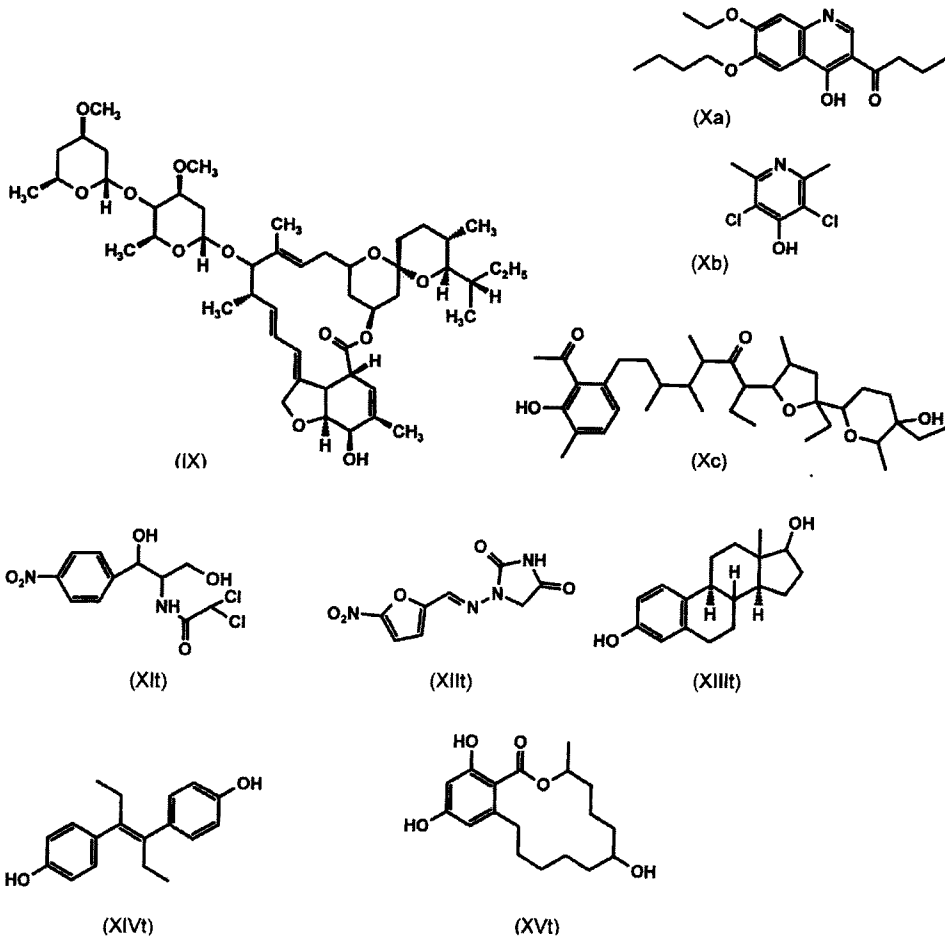
(3.9)

ونتيجة لانتشار استعمالها فقد أصبحت PCBs بتماس مع الأغذية. وبسبب استمراريتها وذوبانها في الدهون، فهي تشبه

بذلك DDT (قارن 1.2.4.9). ولهذا نجد أنه يزداد تميزها في الأغذية الدهنية منذ اكتشافها. وهذا أدى مع ما عرف من أنها تعطي ديوكسينات شديدة السمية (قارن 10.9) في احتراقها قد أدى حظر إنتاجها وتطبيقها في عام 1989. وفي ألمانيا تناقص التلوث من PCBs في دهن الحليب (ملغ/كغ) من متوسط 0.012 (1986)، 0.007 (1992)، 0.003 (2001).



الشكل 3.9: نباتات أدوية بيظرية مختارة. الأرقام الرومانية ترجع إلى الجدول 10.9 والمثنى (قارن 5.5.9)



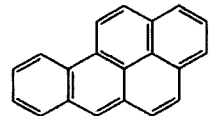
الشكل 3.9: تابع

7.9 المواد المؤذية من العمليات الحرارية Harmful Substances from Thermal Processes

1.7.9 الهيدروكربونات العطرية عديدة الحلقات (PAHs)

Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs)

يعطي حرق المواد العضوية مثل الخشب (دخان الخشب وناتجه من التقطير شبه الجاف، وطور البخار لدخان الخشب) والفحم أو زيت الوقود تفاعلات تفكك حرارية تنتج عدداً كبيراً من هيدروكربونات العطرية عديدة الحلقات (ميز نحو 250 منها) مع أكثر من ثلاثة حلقات بنزينية مصهورة بصورة مستقيمة أو مائلة، وهي كلها مسرطنة بدرجات مختلفة. أن كمية وتنوع هذه المركبات المتولدة يتأثر عامة بالظروف التي يتم فيها الحرق. يستخدم بنزو (a) بيرين (BaP) (المعادلة 4.9) كمركب دليل.



(4.9)

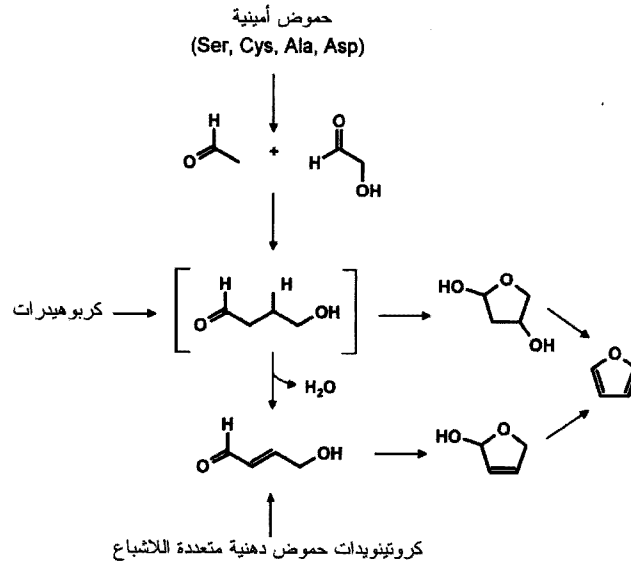
يتسبب في تلوث الأغذية بمركبات عديدة الحلقات الهيال من الجو (كما يحدث عادة مع الفاكهة والخضار الورقية في المناطق الصناعية) أو بالتخفيف المباشر للحبوب باستعمال غازات الاحتراق، أو بالتدخين أو بالشوي (شوي المباشر على الفحم، تدخين النقاق، الخنزير أو السمك، تحميص القهوة). تتراكم PAHs في النسيج عالية الدهن. ويجب أن لا يتجاوز كميتها في اللحم ومنتجات اللحوم المصنعة 1 ميكروغرام/كغ في الناتج النهائي مقاسة على أساس BaP. وقد تم خفض التلوث بـ BaP إلى هذا الحد باستعمال تقنيات التدخين الحديثة. ويمكن تحمل كحد أقصى 5 ميكروغرام/كغ من BaP في السمك المدخن. وقد وجدت قيم أقل من 1.6% ميكروغرام/كغ في 95% من العينات المختبرة في مراقبة الأغذية في عام 2005.

2.7.9 فوران Furan

يحتمل أن يكون الفوران مادة مسرطنة. وتحدث في الأغذية المعرضة للحرارة. خاصة في القهوة المحمص. وقد أعطي التحليل باستخدام التخفيف والنظائر باستعمال $[^2\text{H}_4]$ -فوران كمييار داخلي 2.4-4.3 ملغ/كغ في مختلف المنتجات من مساحيق القهوة. كما تحوي أغذية الأطفال مثل هريس الجزر وهريس البطاطا والسبانخ على 74 و 75 ميكروغرام/كغ بالتالي. يتشكل الفوران من الحموض الأمينية التي تعطي أسيت ألدهيد وغلاليكول ألدهيد بتأثير التدرج الحراري (الشكل 4.9). يتبعها خطوات تفاعل يدخل فيها تكاثف الألدول، وتحليق وإزالة الماء. ومن طلائع الفوران أيضاً الكربوهيدرات والحموض الدهنية اللامشعبة وأشباه الكروتين (الشكل 4.9). ويتشكل الفوران من التحلل الحراري لحمض اسكوربيك.

3.7.9 أكريلاميد Acrylamide

استعمل البولي أكريلاميد، الذي ينتج من مونومير أكريلاميد (2-بروبين أميد) لعقود في مختلف العمليات الصناعية، مثال، كمادة مُتَنَدِّفة في معالجة ماء الشرب. تم إنجاز العديد من الدراسات السمية على الأكريلاميد لأسباب تتعلق بالصحة المهنية وسلامتها. وقد وضحت هذه الدراسات أنه عند التعرض الكبير (i) ينضم الأكريلاميد إلى الهيموغلوبين في الدم. (ii) يستقلب إلى مادة نشيطة ابوكسيد غلاسيداميد و (iii) مسرطن عند التعرض المزمن في الحيوانات المختبرة. ولهذه الأسباب وضع الأكريلاميد منذ 20 سنة في الفئة III 2A من المواد المسرطنة. وحسب أدلة الاتحاد الأوروبي لماء الشرب يجب أن لا يزيد تركيز الأكريلاميد عن 0.1 ميكروغرام/ل.

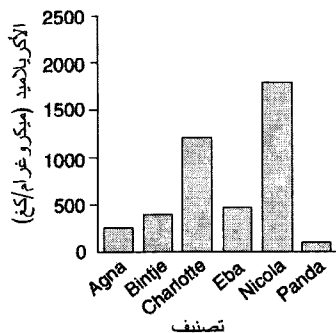


الشكل 4.9: تشكيل الفوران بتسخين الأغذية (بحسب Yaylayan, 2006).

من المعروف منذ زمن وجود تراكيز عالية نسبياً من الأكريلاميد في دخان التبغ، ولكن في عام 2002 وصف هذا المركب لأول مرة كمكون في مختلف أنواع الأغذية المعاملة حرارياً، وبخاصة في منتجات البطاطا المصنعة مثل الرقائق كما يحوي الخبز والكيك الجيدين تراكيز عالية نسبياً (الجدول 11.9). ويستعمل اليوم للتعين الكمي، وبصورة رئيسية، المقايسة بالنظائر المستقرة مع GC-MS أو LC-MS مع استعمال الاكريلاميد الموسوم بديتيريوم أو الكربون-13. يدل اختلاف تركيز الأكريلاميد في الأغذية ضمن مجال واسع على أن المواد الأولية وشروط الإجراءات التصنيعية لها دور مؤثر معتد على تشكيل الأكريلاميد. وهكذا يمكن القول إن تشكيل الأكريلاميد في منتجات البطاطا تتغير بوضوح اعتماداً على طرز البطاطا (الشكل 5.9)، وأن تركيز الأكريلاميد ينخفض بوضوح عند خفض درجة حرارة التسخين كما في القلي العميق. وكما ورد في الفقرة 1.4.4.2.1 يتشكل الأكريلاميد بصورة مفصلة بتفاعل الحمض الأميني اسبارجين مع الكربوهيدرات المرجعة (أو نواتج تدرکها). وفي الحقيقة دلت الدراسات مع الاسبارجين الموسوم بالنظائر أن الهيكل الكربوني للحمض الأميني قد احتُفظ به في الأكريلاميد. وهكذا فإن تشكيل الأكريلاميد، كما في حالة البطاطا، يحدث بعد التسخين لفترة، ويرتبط أفضل مع تركيز الغلوكوز والفرکتوز في البطاطا الطازجة أكثر من ارتباطه مع تركيز الاسبارجين الحر، رغم أن البطاطا فيها تركيز عالٍ جداً من الاسبارجين الحر ومعدل 2-4 غ/كغ وزن جاف. وفي حالة خبز الزنجبيل، بالإضافة إلى تركيز الأسبارجين الحر فيه فإن NH_4HCO_3 ، الذي يستعمل كمسحوق خبير مُيز على أنه معزاز لتشكيل الأكريلاميد.

الجدول 11.9: التراكيز القصوى ومجال اختلاف الأكريلاميد في أغذية مختارة.

الغذاء	التركيز ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	التركيز
خبز زنجبيل	7800	(7800 – 80)
رقائق البطاطا	3700	(3700 – 100)
خبز هش	2800	(2800 – 25)
مكسرات محمصة	2000	(2000 – 10)
قهوة مطحونة	500	
لحم مشوي	50	
خبز	40	



الشكل 5.9: تشكل الأكريلاميد خلال قلي شرائح بطاطا من مختلف الطراز (بحسب Amerein, 2003).

ومن الطرق التي يمكن بها خفض تركيز الأكريلاميد في الأغذية، بالإضافة طبعاً إلى الحلمهة الإنزيمية للأسبارجين بالأسبارجيناز، استعمال مضافات مختلفة، خفض رقم pH، وخفض درجة الحرارة. واستناداً إلى حسابات حديثة يبلغ المدخول اليومي للأكريلاميد من الأغذية في ألمانيا نحو 0.57 ميكروغرام/كغ وزن الجسم.

8.9 النترات، النتريت، نيتروزوأمين Nitrate, Nitrite, Nitrosamines

1.8.9 النترات، النتريت Nitrate, Nitrite

تستطيع النباتات التي تعود إلى المجموعة A في الجدول 12.9 أن تخزن نترات أكبر بكثير من تلك الموجودة في المجموعة B وC، حيث تعتمد كمية النترات فيها، من ضمن أمور أخرى، على كمية السماد الآزوتي المستعمل في نموها. حتى الضوء يلعب دوراً لأن بعض النباتات تخزن نترات أكثر عندما تفقد الضوء، بالإضافة طبعاً إلى خصائص التربة. ويعد من مصادر النترات للإنسان الأغذية الحيوانية المنشأ الواردة في الجدول 13.9 وماء الشرب (قارن 3.1.23). وقد حسب من الدراسة الوطنية للاستهلاك (قارن 2.3.9) أن مدخول النترات كان عالياً في الأطفال من عمر 4-6 سنوات (الجدول 14.9). يتبعه النساء والرجال الذين يفضلون الفواكه والخضار في وجباتهم بدلاً من اللحم والسمك. ووجد أن الجرعة المقبولة يومياً من النترات تستعمل من قبل 23-40% من السكان.

الجدول 12.9: تركيز النترات في الخضار.

A. تركيز عالي (1000 - 4000 ملغ/كغ وزن طازج).
ملفوف صيني، سلطة الذرة، الخس، شوندر أحمر، فجل، جرجير، سبانخ، شمر
B. تركيز وسطي (500 - 1000 ملغ/كغ وزن طازج)
باذنجان، ملفوف أبيض، قرنبيط، ملفوف أحمر، جزر، كوسا، كرات، ملفوف لذيذ، كرنب، كرفس.
C. تركيز قليل (< 500 ملغ/كغ وزن طازج)
بازلاء، حبوب، فول أخضر، خيار، بطاطا، ثوم، الفاكهة، الفليفلة الجرسية، ملفوف بروكسل، بندورة، بصل.

تأتي النترات أساساً من اللحم المعالج ومنتجات اللحوم (الجدول 12.9) ويبلغ الإمداد اليومي منها بنحو 0.25 ملغ NO_2^- .

ومن الجدير بالملاحظة أن كمية النترات المتشكلة كل يوم في عضوية الإنسان تبلغ نحو 1 ملغ/كغ وزن الجسم، وهي تعادل تماماً مدخولها من الأغذية. وطليلة النترات في الإنسان الأرجينين الذي ينشطر ليعطي NO وستيرولين (قارن 8.1.2.7.3). يتأكسد NO إلى N_2O_3 ، الذي يتفاعل مع الماء ويعطي نترات. يؤكسد الهيموغلوبين النتريت إلى نترات، مؤدياً إلى إعطاء ميتيموغلوبين الذي لا يستطيع نقل الأكسجين. ولذلك فإن النترات سامه وبخاصة للأطفال (زراق) لأن ميتيموغلوبين رودكتاز لديهم لا تزال ضعيفة النشاط. ويقوم هذا الإنزيم بإرجاع ميتيموغلوبين إلى هيموغلوبين.

تبدأ سمية النترات من إرجاعها إلى نتريت بوساطة البكتريا. ففي الإنسان حوالي 25% من النترات الممتصة من الأغذية تزال باللعاب وحتى 7% منها يرجع إلى نتريت في التجويف الفموي خلال 24 ساعة عبر نشاط نترات رودكتاز البكتيري وينقل إلى المعدة. ونحو 90% من كمية النتريت التي تصل الجهاز الهضمي تأتي من إرجاع النترات.

قاد إرجاع النتريت بوساطة البكتريا إلى الفرض أن نيتروزوأمينات السامة يمكن أن تتشكل داخلياً من نترزة الأمينات (قارن 2.8.9)، وهذا الخطر قد تم تضخيمه. فالتنترزة الداخلية المنشأ وصفت بأنها عملياً لا يعتد بها في تقرير التغذية منذ عام 1996.

2.8.9 نيتروزوأمينات، نيتروزوأמידات Nitrosamines, Nitrosamides

النيتروزوأمينات والنيتروزوأמידات كلاهما مسرطنات قوية. ويحصل عليها من تفاعل الأمينات الثانوية والأميدات مستبدلة الـ N وحمض نتروز. إن أيون نتروزونيم NO^+ أو نتروزيل هالوجينين XNO هي المادة المتوسطة الفعالة.

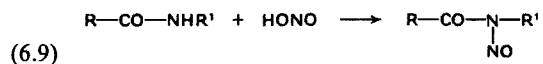
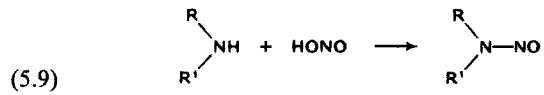
الجدول 13.9: النترات والنتريت في الحليب، الجبنة ومنتجات اللحوم (ملغ/كغ مادة طازجة).

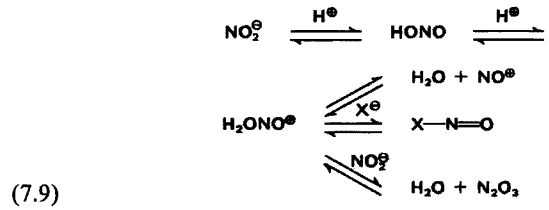
النتريت			النترات			الغذاء
الاختلافات	المتوسط	^a n	الاختلافات	المتوسط	^a n	
			4.1-1.0	1.4	16	الحليب
1.3-0.2	0.3	39				الجبنة
			49.5-1.0	7.6	110	اللحم
94.1-0.2	27.9	47	425.5-5.0	68.6	73	أضلاع خنزير مدخن غير مطبوخ
80.2-1.2	12.3	20	1384.3-21.6	351.0	23	خنزير الغابة السوداء مدخن غير مطبوخ
44.2-0.9	10.7	23				خنزير مدخن غير مطبوخ
			1042.0-7.0	208.4	20	نقانق غير مطبوخة قاسية
91.0-0.8	15.7	44				لحم كتف خنزير مدخن مطبوخ
48.7-0.3	5.1	76				سلامي
45.6-0.2	6.9	35				نقانق طرية طازجة
41.5-0.2	3.5	108				نقانق مقلية
18.6-0.2	7.8	32				نقانق خنزير ناعمة
12.3-1.9	5.4	19				نقانق كبد العجل، ناعمة
			405.0-1.0	27.4	154	فلية رنكة مالحة
			276.0-19.0	74.7	103	سمك رنكة

^a عدد العينات

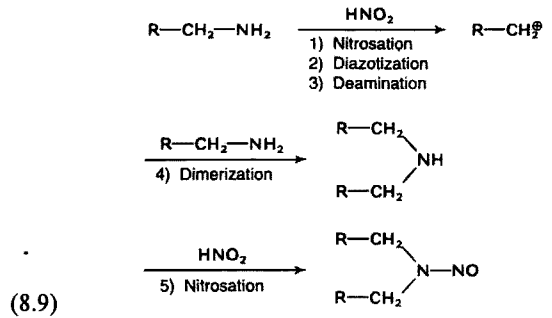
الجدول 14.9: مدخول النترات واستعمال القيمة المرجعية (مراقبة الغذاء 1995 - 2002).

الاستعمال %-ADI ^a	المدخول		مجموعة الأفراد
	(ملغ/كغ/يوم)	(ملغ/يوم)	
40.1	1.465	30.6	الأطفال 4-6 سنوات
33.4	1.220	37.7	الأطفال 7-10 سنوات
22.7	0.830	64.6	الرجل
23.6	0.862	69.0	الرجل الذي يأكل السمك
25.2	0.921	73.3	الرجل الذي يأكل اللحم
31.6	1.155	90.8	الرجل الذي يأكل الخضار والفواكه
26.0	0.950	61.0	المرأة
28.3	1.034	67.8	المرأة التي تأكل السمك
29.2	1.064	70.0	المرأة التي تأكل اللحم
36.4	1.328	86.2	المرأة التي تأكل الخضار والفواكه

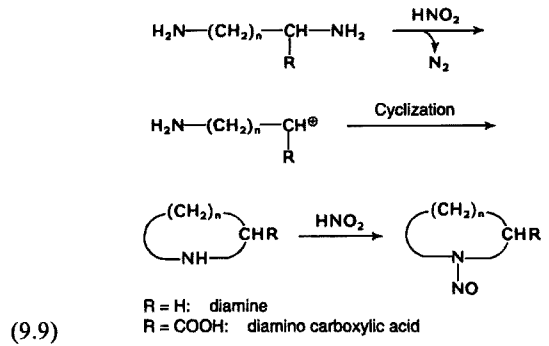
^a إن قيمة ADI للنترات هي 3.65 ملغ/كغ/يوم.



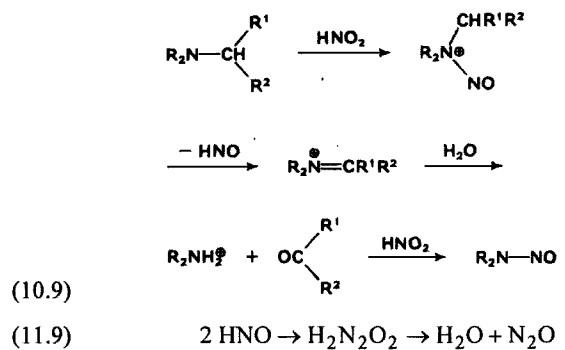
كما تتشكل أيضاً النتروزو أمينات من الأمينات الأولية.



ومن ثنائيات الأمين:



أو من الأمينات الثالثية:



تم تحري وجود نتروزوأمينات بكميات مختلفة في كثير من الأغذية (الجدول 15.9). وأكثر مركباتها شيوعاً ثنائي ميثيل نتروزو أمين، وهو أيضاً أكثرها قوة على السرطنة. وأرجعت بعض الفعالية إلى نتروزوبيبيردين و نتروزو بيروليدين. ففي منتجات اللحوم المنضجة والمعالجة بملح التخليل وجد أن 30% من العينات تحوي نتروزو ثنائي ميثيل أمين (NDMA، kg/μg)

15-0.5) و13% منها فيها نتروزو بيروليدين (NPYR < 0.5 kg/μg). ووجد أن 25% من عينات الجينة التي تم تحليلها تحوي (0.5-4.9 kg/μg).

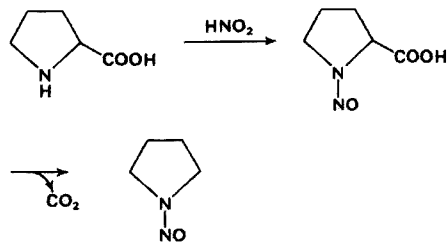
الجدول 15.9: النتروزو أمينات في الأغذية.

المحتوى μg/kg	المركب	المنتج الغذائي
0 - 84	NDMA	فرانكفوريت (السحق)
0 - 4	NDMA	سمك نيء
4 - 26	NDMA	سمك، مدخن، ومخلل بالنتريت والنترات
1 - 9	NDMA	سمك مقلي
1 - 4	NDMA	حب (دائماركي، أزرق، غودا، تل سبتر، جينة ماعز)
10 - 80	NDMA	سلامي
1 - 60	NDMA	شرائح خنزير مدخنة
4 - 67	NPIP	خنزير ملغلف بالفليفلة، نيء ومشوي
1 - 78	NPYR	

^a NDMA: N-Nitrosodimethylamine, NPIP: N-nitrosopiperidine, NPYR: N-nitrosopyrrolidine

يتشكل نتروزوبيروليدين من الحمض الأميني بوليدين بعملية نترزة يتبعها إزالة CO₂ في درجات حرارة عالية مثل

التحميص أو القلي.



الجدول 16.9: الأمينات في الأغذية.

اسم المركب	ملفوف						رنكة				جين			
	سبانخ	أحمر	أخضر	جزر	شوندر	كرفس	خمس	راوند	مملح	في مدخن	الزيت	Tilsiter	Camembert	Limburger
Ammonia	18.280	11.060	15.260	3.970	8.800	19.600	10.260	6.340	2.928	270	-	164.400	-	-
Methylamine	12	22.7	16.6	3.8	30	64	37.5	-	3.4	-	7	-	12	3
Ethylamine	8.4	1.3	-	1	-	-	3.3	0.1	0.4	0.4	-	-	4	1
Dimethylamine	-	2.8	5.5	-	-	51	7.2	-	7.8	6.3	45	-	-	-
Methylethylamine	-	0.9	-	7	-	-	7.5	-	-	-	1	-	-	-
n-Propylamine	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	8.7	2	2
Diethylamine	15	-	-	-	-	-	-	1.9	5.2	-	-	-	-	-
n-Butylamine	-	-	7	-	-	-	-	-	-	-	-	3.7	-	-
i-Butylamine	-	-	-	-	-	-	-	-	0.3	-	-	-	0.2	0.2
Pyrroline	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
n-Pentylamine	0.3	0.6	0.4	-	-	0.8	3	-	-	-	17	1.2	-	-
i-Pentylamine	3.8	-	0.5	-	-	-	-	3.9	-	-	-	-	0.2	tr ^a
Pyrrolidine	2.5	-	-	-	-	0.4	-	-	-	-	-	19.9	1	0.1
Di-n-propylamine	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	8.4	-	-
Piperidine	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.7	0.2	-	-	tr
Aniline	-	1.0	0.7	30.9	0.6	0.7	0.6	5	-	-	-	-	-	-
N-Methylaniline	3.4	0.3	-	0.8	-	0.5	-	-	-	-	-	37.9	-	-
N-Methylbenzylamine	-	-	-	16.5	-	-	10	-	-	-	2	-	-	-
Toluidine	-	-	1.1	7.2	-	1.1	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzylamine	6.1	3.3	3.8	2.8	0.1	3.4	11.5	2.9	-	-	-	-	-	-
Phenylethylamine	1.1	8.6	3	2	0.5	-	-	3.2	-	-	-	-	-	-
N-Methylphenylethylamine	2.4	3.7	2	2	0.4	0.5	0.4	2.6	-	-	0.1	2.6	-	-

يزداد تركيز نترزوبيروليدين ($1.5 \text{ kg}/\mu\text{g}$) في منتجات اللحوم بمعدل حوالي 10 أضعاف (إلى $15.4 \text{ kg}/\mu\text{g}$) خلال التحميص أو القلي ويقدر أن متوسط المدخول اليومي من نترزوأمينات يتراوح بين $0.1 \mu\text{g}$ نترزو ثنائي ميثيل أمين و $0.1 \mu\text{g}$ نترزوبيروليدين ويصل بالمجموع العام إلى $1 \mu\text{g}$.

يوجد في الجدول 16.9 تراكيز الأمونيا والأمينات في الأغذية التي يمكن أن يجري عليها نترزة. إن تثبيط تفاعل النترزة ممكن، ويقوم به حمض اسكوربيك الذي يؤكسد بالنترت إلى شكله ديهيدرو في حين ترجع النترت إلى NO. وبشكل مشابه تقوم توكوفيرولات وبعض مكونات الأغذية بتثبيط تفاعلات الاستبدال. ومن الإجراءات المناسبة لخفض خطورة النترزوأمينات الداخلية أو الخارجية نذكر:

- خفض النترات والنترت المضافة إلى اللحوم المصنعة. إن التخلي الكامل عن استعمال النترت هو خطر صحي كبير لوجود مخاطر من التسمم البكتيري وبخاصة التسمم من المطثية الوشيكية.
- إضافة مثبطات (حمض اسكوربيك، توكوفيرولات).
- خفض محتوى الخضار من النترات.

9.9 عوامل التنظيف والمطهرات (Cleansing Agents and Disinfectants)

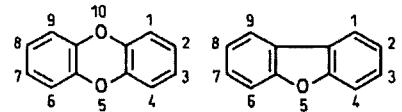
يزداد الاهتمام بالمتبقيات التي تخلفها تربية الحيوان على مقاييس كبيرة مع استعمال مكائن الحلب. تنشأ المتبقيات في اللحوم ومنتجاتها من سطوح معدات التصنيع بينما تأتي المتبقيات في الحليب من الإجراءات التي تدخل في تطهير الضرع، حيث تستعمل المطهرات التي تحوي اليود سواء في غمس الضرع أو النقع، ويكون بذلك اليود مصدراً إضافياً لتلوث الحليب.

يجب اتخاذ إجراءات في الفاكهة والخضار لقتل الأحياء الميكروبية الممرضة. وعادة ما يستعمل الكلور ولكنه لا يقتل جميع البكتريا ضمن حدود التراكيز المسموحة. يضاف إلى ذلك أن الكلور يحول متبقيات مبيدات الآفات إلى مواد لا يُعرف نشاطها البيولوجي. ويوصى باستعمال الأوزون كبديل، وهو في عملية التطهير أقوى فعالية من الكلور بـ 1.5 مرة، فهو يقتل الأحياء الدقيقة التي لم يهاجمها الكلور ويحطم بقايا مبيدات الآفات، ويتفكك إلى جزيء الأكسجين بزمّن نصف حياة 20 دقيقة في درجة حرارة الغرفة. ولتطهير ماء التصنيع يستعمل 0.5-5.0 ملغ/كغ من الأوزون لمدة أقل من 5 دقائق. ويذكر أن الأوزون يؤخر نضوج الفاكهة أيضاً (قارن 1.4.1.18).

10.9 ثنائي بنزوديوكسين متعدد الكلور (PCDD) وثنائي بنزوفوران (PCDF)

Polychlorinated Dibenzodioxins (PCDD) and Dibenzofurans (PCDF)

يطلق على مركبات ثنائي بنزوديوكسين متعدد الكلور (PCDD) مع مركبات ثنائي بنزوفوران (PCDF) اسم غير نظامي هو ديوكسينات، وتوجد كمركبات مرافقة أو كشوائب في عدد كبير من الكيماويات التي تحوي البروم والكلور.



(13.9)

وتتشكل هذه المركبات في كثير من العمليات الحرارية ($200\text{C} \leq T < 600\text{C}$) بوجود الكلور أو هالوجين أحر بشكل عضوي أو لا عضوي، وبالتالي فإنها مركبات واسعة الانتشار في البيئة. وإن عدد المصاوغات كبير. ففي القوارض برهن أن المركب 8,7,3,2-رباعي كلور وثنائي بنزوديوكسين ($\text{TCDD}-8,7,3,2$) "Seveso dioxin" شديد السمية بخاصة ($\text{LD}_{50} = 0.6$

ميكروغرام/كغ خنزير غينيا) ومسرطن. باستثناء PnCDD فإن سمية المتصاوغات الأخرى أقل ويعبر عنها عامة بعامل المكافئ السمية (TEFs) اعتماداً على المركب TCDD-8,7,3,2 (TEF = 1) (الجدول 17.9). بالاستعانة بهذه القيم، قيم TCDD-8,7,3,2 المكافئة (TCDD المكافئات، TEQ) يمكن حسابها، وهي قياس لكامل التعرض للمركبات المماثلة (قارن الجدول 17.9 والجدول 18.9).

الجدول 17.9: تقوم الاخطار لمركب ثنائي بنزو-p-ديوكسين ومركب ثنائي بنزوفوران.

المصاوغ	^a TEF
ثنائي بنزو -P- ديوكسين	
2,3,7,8-TCDD	1
1,2,3,7,8-PnCDD	1
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.1
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.01
OCDD	0.0001
ثنائي بنزوفوران	
2,3,7,8-TCDF	0.1
1,2,3,7,8-PnCDF	0.05
2,3,4,7,8-PnCDF	0.5
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.1
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.1
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.1
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.01
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.01
OCDF	0.0001

^a عوامل المكافئة السامة (1 = 2,3,7,8-TCDD)

الجدول 18.9 متوسط المدخول اليومي من 8,7,3,2-رباعي كلوريد ثنائي بنزو-p-ديوكسين (TCDD-8,7,3,2) والمركبات ذات العلاقة في الأغذية (بيكوغرام/يوم)^{هـ}

المركبات ذات العلاقة في الأغذية (بيكوغرام/يوم) ^{هـ}	2,3,7,8-TCDD	^b ΣTEQ
منتجات اللحوم (متضمنة الدواجن)	7	23.5
حليب	6.2	23.5
بيض	0.8	4.2
سمك	8.6	33.3
زيت نباتي	< 0.2 ^c	< 0.6
خضار	< 2.4 ^c	< 2.4 ^c
فاكهة	< 1.4 ^c	< 2.6 ^c
المجموع:	24.6	93.5 ^d

^a استناداً على متوسط سلة الغذاء.

^b مجموع المركبات المأخوذة معبراً عنها كمكافئات سامة TEQ (قارن النص).

^c هذه الأرقام متضمنة في المجموع بنسبة 50%.

^d في الوقت الراهن تبلغ قيمة TDI (قارن النص) 1-4 بيكوغرام/كغ وزن الجسم في اليوم. في الهواء الطلق غير الملوث مباشرة يمكن الافتراض أن المدخول عبر التنفس هو 0.03 بيكوغرام TEQ/كغ وزن الجسم في اليوم.

يبلغ مدخول الديوكسين اليومي في البلدان الصناعية 1-3 بيكوغرام/كغ وزن الجسم. ويفترض أن يكون زمن نصف الحياة ومعدل الامتصاص هو 7.5 سنة و50% على الترتيب. في عام 1977 وضعت WHO 1-4 بيكوغرام TEQ لكل كغ من وزن الجسم باليوم كقيمة يمكن تحملها خلال الحياة (المدخول اليومي المُتحمل TDI). يعطي الجدول 18.9 تقديراً لمدخول الديوكسين من الطعام.

يتركز الديوكسينات في الطور الدهني، ولذلك يوجد في حليب الأم في البلدان الصناعية وفي المتوسط 10-35 بيكوغرام TEQ في غ دهن وفي البلدان النامية 10 بيكوغرام TEQ في غ دهن.

10.9 المراجع

- Eisenbrand, G.: N-Nitrosoverbindungen in Nahrung und Umwelt. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart, 1981
- Hathway, D.E.: Molecular aspects of toxicology. The Royal Society of Chemistry, Burlington House, London, 1984
- Henningsen, M.: Moderne Fungizide. Chemie in unserer Zeit 37, 98 (2003)
- Macholz, R., Lewerenz, H.: Lebensmitteltoxikologie. Springer-Verlag, Berlin, 1989
- National Research Council (U.S.A.): Regulating Pesticides in Food. National Academy Press, Washington, D.C., 1987
- Petz, M.: Tandem-MS; Biosensoren und weitere analytische Trends sowie jüngste Erkenntnisse bei Tierarzneimittelrückständen. Lebensmittelchemie 55, 1 (2001)
- Petz, M.: Toxikologische Aspekte der Ernährung. In: Ernährungsbericht 2004. Deutsche Gesellschaft für Ernährung (ed.), p. 119
- Rychlik, M., Schieberle, P.: Quantification of the mycotoxin Patulin by a stable isotope dilution assay. J. Agric. Food Chem. 47, 3749 (1999)
- Schrenk, D., Fürst, P.: WHO setzt Werte für die tolerierbare tägliche Aufnahme an Dioxinen neu fest. Nachr. Chem. Techn. Lab. 47, 313 (1999)
- Schwack, W., Anastassiades, M., Scherbaum, E.: Rückstandsanalytik von Pflanzenschutzmitteln. Chemie in unserer Zeit 37, 324 (2003)
- Seitz, T., Hoffmann, M.G., Krähmer, H.: Herbizide für die Landwirtschaft. Chemie in unserer Zeit 37, 112 (2003)
- U.S. Food and Drug Administration: Pesticide Program. Residue Monitoring 2002. www.cfsan.fda.gov/dms/pres02rep.html
- Von Hoof, N., de Wasch, K., Hoppe, H., Poelmans, S., de Brabander, H.F.: In: Rapid and on-line instrumentation for food quality assurance (Ed.: I.E. Tothill). Woodhead Publishing, Cambridge, 2002, p. 91
- Wettach, J.W., Rung, B., Schwack, W.: Detection of photochemically induced cuticle-bound residues of parathion by immunoassay. Food Agric. Immunol. 14, 5 (2002)
- Xu, L.: Use of ozone to improve the safety of fresh fruits and vegetables. Food Technol. 53 (10), 58 (1999)
- Ames, B.N., Gold, L.S.: Paracelsus to parascience: the environmental cancer distraction. Mutation Research 447, 3 (2000)
- Amrein, T., Bachman, S., Noti, A., Biedermann, M., Barbarosa M.M., Biedermann-Brem, S., Grob, K., Keiser, A., Realini P., Scher, E., Amado, R.: Potential of acrylamide formation, sugars, and free asparagine in potatoes: a comparison of cultivars and farming systems. J. Agric. Food Chem. 51, 5556 (2004)
- Anastassiades, M., Lehota, S.J., Stajnbaher, D., Schenk, F.J.: Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and "dispersive solid-phase extraction" for the determination of pesticide residues in produce. JAOAC internat 86, 412 (2003)
- Atreya, N.: Does the mere presence of a pesticide residue in food indicate a risk? J. Envir. Monit. 2, 53N (2000)
- Ballschmiter, K.: Chemie und Vorkommen der halogenierten Dioxine und Furane. Nachr. Chem. Tech. Lab. 39, 988 (1991)
- Beckmann, M., Haack, K.-J.: Insektizide für die Landwirtschaft. Chemie in unserer Zeit 37, 88 (2003)
- Buchanan, R.L., Doyle, M.P.: Food borne disease significance of Escherichia coli 0157:H7 and other enterohemorrhagic E. coli. Food Technol. 51 (no. 10), 69 (1997)
- Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit: Ergebnisse des bundesweiten Lebensmittel-Monitorings der Jahre 1995–2002. www.bvl.bund.de/dl/monitoring/monitoring-1995-2002.pdf
- Bundesforschungsanstalt für Ernährung: Radioaktivität in Lebensmitteln – Tschernobyl und die Folgen. Bericht BFE-R-86-04, Karlsruhe, Dezember 1986
- Cikryt, P.: Die Gefährdung der Menschen durch Dioxine und verwandte Verbindungen. Nachr. Chem. Tech. Lab. 39, 648 (1991)
- Diehl, J.F.: Chemie in Lebensmitteln – Rückstände, Verunreinigungen, Inhalts- und Zusatzstoffe. Wiley-VCH-Verlag, Weinheim, 2000
- Dixon, S.N.: Veterinary drug residues. In: Food chemical safety. Vol. 1: Contaminants (Ed. D.H. Watson). Woodhead Publishing, Cambridge, England, 2001, p. 109

10. الحليب ومشتقات الألبان Milk and Dairy Products

1.10 الحليب Milk

الحليب هو السائل الذي تفرزه غدد الثدي في إناث الثدييات، ويتصف بأنه يحتوي تقريباً على كل المواد الغذائية اللازمة للحياة. وقد استخدم الإنسان منذ القدم غذاءً له حليب الماعز والأغنام والأبقار. وتشير لفظة الحليب، في الوقت الحالي، إلى حليب البقر، أما أنواع حليب الحيوانات الأخرى فيشار إليها صراحة، فيقال مثلاً حليب ماعز أو حليب غنم، على العبوات الموزعة تجارياً.

تنامي إنتاج الحليب للبقرة الواحدة في ألمانيا مقدراً بالكغ/سنة نتيجة لاصطفاء النسل وللتحسينات التي طرأت على التغذية. ففي 1812 كان المردود 1260 كغ لكل بقرة ليرتفع إلى 2163 كغ في 1926، ثم إلى 3800 كغ في ألمانيا الاتحادية في 1970. ثم ارتفع المعدل إلى 4181 كغ في 1977 ثم إلى 6537 كغ في عام 2003. وقد أعطت الأبقار السويدية عام 2003 أفضل منتجات الحليب في الاتحاد الأوروبي إذ أعطت البقرة الواحدة 8073 كغ، تلتها الأبقار الدانمركية والهولندية بمعدل 7889 كغ للأولى و7494 كغ للثانية على التوالي.

ويسمح في بعض الأقطار بزيادة إنتاج الحليب باللجوء إلى الحقن بهرمونات النمو: السوماتروبين البقري (BST). بمائل الهرمون المشوب (rBST) المستخدم في فعاليته لـ BST الطبيعي، ويتحقق ذلك بأن يؤخذ من DNA البقر، تسلسل المورثة النوعي التي تحمل تعليمات تحضير BST، ثم تحقن في العصية القولونية *E.Coli*، التي يمكن عندئذ أن تنتج مقادير كبيرة من rBST. يتكون BST الطبيعي من 190 أو 191 حمضاً أمينياً. وقد يختلف rBST بعض الشيء إذ يمكن لبعض الحموض الأمينية الإضافية أن ترتبط بنهايات N-الطرفية لجزئية BST. يمكن التمييز بين rBST و BST الطبيعي بالاعتماد على الفارق في الكتلة الجزيئية لكل منهما. توجز (الجدول 1.10-3.10) إنتاج الحليب وتحويله إلى مشتقات الألبان واستهلاكه في مختلف الأقطار.

1.1.10 الخواص الفيزيائية والفيزيائية - الكيميائية Physical and Physico-Chemical Properties

يتصف الحليب بأنه سائل عاتم أبيض أو أبيض مصفر. ويتأثر لون الحليب بانتثار الضوء وامتصاصه من قبل حبيبات الدسم ومذيلات البروتين. لذلك يحتفظ الحليب المقشود بلونه الأبيض. ويشقق لون الحليب الضارب إلى الصفرة، أي الأصفر - الأخضر من الكاروتين (الذي يستهلك بشكل رئيسي أثناء الرعي الطبيعي) الموجود في الطور الدهني ومن الريوفلافين الموجود في الطور المائي. ويتصف الحليب بمذاق مائل قليلاً إلى الحلاوة، وله عادة رائحة وطعم ضعيفان. يوجد دسم الحليب على شكل قطرات أو حبيبات يحيط بها غشاء وهي مستحلبة في مصّل الحليب (يدعى أيضاً المصالة). وتنفصل حبيبات الدسم "القشدة" بعد التخزين المطول أو بعد تعريض الحليب للتبنيذ، حيث تطفو حبيبات الدسم على سطح الحليب. وتؤدي عملية تجنيس الحليب إلى قسمة حبيبات الحليب إلى درجة كبيرة من النعومة واستحلابها مما يمنع تشكل القشدة (الكريمة) حتى بعد ترك الحليب فترة طويلة.

تعتبر البروتينات بأحجام مختلفة في مصّل الحليب، وهي تدعى المذيلات، وتتكون في أغلبها من أملاح الكالسيوم لجزئيات الكازين، ويحتوي الحليب، فضلاً عن ذلك، جسيمات لبيوبروتين (بروتين شحمي)، وتدعى أيضاً ميكروزومات الحليب، التي تتألف من ثملات أغشية الخلايا والزرغيبات... إلخ. إلى جانب الخلايا الجسدية، التي هي في أغلبها من الكريات البيضاء (10^8 ل/من الحليب) يعرض (الجدول 4.10) بعضاً من خواص العناصر البنوية الرئيسة في الحليب.

الجدول 1.10: إنتاج الحليب في 2006 (1000 طن)

حليب الماعز	حليب الغنم	حليب الجاموس	حليب البقر	القارة
13,801	8723	80,094	549,693	العالم
3129	1719	2300	24,674	افريقيا
—	—	—	14,179	أمريكا الوسطى
—	—	—	90,564	أمريكا الشمالية
164	36	—	66,030	أمريكا الجنوبية والكاريبي
7821	4006	77,571	134,170	آسيا
2479	2963	222	209,441	أوروبا
—	—	—	24,814	استراليا

حليب الغنم	البلد	حليب الجاموس	البلد	حليب البقر	البلد
1091	الصين	52,100	الهند	82,463	أمريكا
790	تركيا	21,136	باكستان	39,775	الهند
752	اليونان	2850	الصين	32,249	الصين
604	سوريا	2300	مصر	31,074	روسيا الاتحادية
554	إيطاليا	927	نيبال	28,453	ألمانيا
545	رومانيا	232	إيران	25,333	برازيل
534	إيران	215	إيطاليا	24,195	فرنسا
487	السودان	171	مينمار	14,577	المملكة المتحدة
403	إسبانيا	38	تركيا	14,988	نيوزيلندا
263	فرنسا	31	فيتنام	12,988	أوكرانيا
210	الجزائر	100	Σ(%) ^أ	11,982	بولندا
128	مالي			11,013	إيطاليا
108	بلغاريا			10,532	هولندا
100	البرتغال			10,250	استراليا
75	Σ(%) ^أ			10,029	مكسيكو
				10,026	تركيا
				9404	باكستان
				8134	اليابان
				8100	أرجنتين
				8100	كندا
				6770	كولومبيا
				75	Σ(%) ^أ

حليب الماعز

حليب الماعز	البلد
3700	الهند
1519	سودان
1416	بنغلاديش
676	باكستان
583	فرنسا
511	يونان
423	اسبانيا
365	إيران
262	الصين
258	أوكرانيا
256	روسيا الاتحادية
254	تركيا
75	Σ(%) ^أ

^أ الإنتاج العالمي = 100%

الجدول 2.10: إنتاج مشتقات الحليب 2004 (1000 طن)

العقار	الأجبان	الزبدة ^أ	الحليب المكثف	مسحوق الحليب الكامل	مسحوق الحليب المقشود ^ب	مسحوق المصالح
العالم	17,824	7968	3892	2702	3455	2038
افريقيا	915	226	64	21	11	2
أمريكا الشمالية والوسطى	4944	646	1112	140	796	542
أمريكا الجنوبية	668	191	377	768	64	-
آسيا	1090	3678	559	83	239	4
أوروبا	9558	2622	1760	946	1699	1386
استراليا	649	605	21	744	647	105

البلد	الأجبان	البلد	الزبدة	البلد	الحليب المكثف
الولايات المتحدة الأمريكية	4357	الهند	2500	الولايات المتحدة الأمريكية	797
ألمانيا	1852	باكستان	557	ألمانيا	505
فرنسا	1840	الولايات المتحدة الأمريكية	525	هولندا	291
إيطاليا	1320	نيوزيلندا	473	البيرو	274
هولندا	670	ألمانيا	440	روسيا الاتحادية	193
مصر	661	فرنسا	420	تاييلند	179
بولندا	520	روسيا الاتحادية	262	ماليزيا	164
روسيا الاتحادية	483	بولندا	180	المكسيك	158
المملكة المتحدة	370	المملكة المتحدة	160	المملكة المتحدة	139
استراليا	364	إيران	150	الصين	114
الأرجنتين	360	إيرلندا	142	أوكرانيا	80
كندا	360	استراليا	130	كندا	78
الدانمارك	335	إيطاليا	125	Σ(%) ^ج	76
Σ(%) ^ج	76	Σ(%) ^ج	76	Σ(%) ^ج	76

البلد	مسحوق الحليب الكامل	البلد	مسحوق الحليب المقشود ^ب	البلد	مسحوق المصالح
نيوزلندا	557	الولايات المتحدة الأمريكية	674	فرنسا	610
البرازيل	420	نيوزلندا	425	الولايات المتحدة الأمريكية	493
فرنسا	220	فرنسا	271	ألمانيا	262
استراليا	187	ألمانيا	250	هولندا	219
أرجنتين	165	روسيا الاتحادية	243	استراليا	82
هولندا	112	استراليا	222	المملكة المتحدة	56
المكسيك	105	اليابان	180	كندا	49
المملكة المتحدة	90	بولندا	140	دانمارك	39
روسيا الاتحادية	85	أوكرانيا	117	فنلندا	32
الدانمارك	80	كندا	102	إيرلندا	30
Σ(%) ^ج	75	Σ(%) ^ج	76	Σ(%) ^ج	92

^أ بما فيها الدسم من حليب الجاموس (سمن)

^ب بما فيها مسحوق حليب-الزبدة

^ج الانتاج العالمي

يذوب في مصّل الحليب إلى جانب أنواع البروتينات كل من الكربوهيدرات (السكريات) والمعادن والمكونات الأخرى. تتناقص كثافة الحليب النوعية بازدياد محتواه من الدسم وتزداد مع ازدياد مقادير البروتينات وسكر الحليب والأملاح. تتراوح كثافة حليب البقر النوعية بين 1.029-1.039 (م°15). ويمتلك الحليب المقشود كثافة نوعية أعلى منها في الحليب الكامل. يمكن من العلاقة المعطاة من قبل *Fleischmann*:

$$(1.10) \quad m = 1.2f + \frac{266.5(s-1)}{s}$$

والعلاقة *Richmond*:

$$(2.10) \quad m = 0.25s + 1.21f + 0.66$$

تعيين النسبة المئوية للمادة الجافة في الحليب m ، من النسبة المئوية لما يحتويه من الدسم (f) بعد معرفة الكثافة النوعية (s). يتجمد الحليب في -0.53 إلى -0.55م°، وتعد هذه الدرجة الثابتة اختباراً ملائماً للكشف عن إضافة الماء إلى الحليب (شوب الحليب بالماء).

تبلغ pH الحليب الطازج 6.5-6.75، بينما تساوي درجة الحموضة (°SH) 6.5-7.5 (حسب *Soxhlet-Henkel*). أما قرينة انكساره (n_D^{20}) فتساوي 1.3410-1.3480 وناقليته النوعية في 25م° تساوي $4-5.5 \times 10^{-3} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

الجدول 3.10: استهلاك ألمانيا الاتحادية من الحليب ومشتقاته (كغ/الشخص في العام)

	2005	2003	1996	
حليب المستهلك	67	66	66.7	
منتجات الحليب الطازج (عدا اللبن)	12	12.2	9.9	
اللبن	16.8	15.3	13.1	
القسدة ومنتجاتها	7.4	7.4	7.6	
الزبدة	6.5	6.6	7.3	

ولا يخلو قياس كمونات الأكسدة/الإرجاع للحليب ومشتقاته من الأهمية، ويساوي كمون الأكسدة/الإرجاع $+0.30 \text{ V}$ للحليب النسيء و $+0.10 \text{ V}$ للحليب المبستر، و $+0.05 \text{ V}$ للجنة المصنوعة و -0.15 V لبّين و -0.30 للجنة من صنف الأمتال.

الجدول 4.10: عناصر بنية الحليب الرئيسية

الاسم	نمط التبعثر	النسبة المئوية	العدد (l^{-1})	القطر (ملم)	السطح ($\text{م}^2/\text{ل حليب}$)	الكثافة النوعية ^a (غ/مل)
كريات الدسم	مستحلب	3.8	10^{13}	10,000-100	70	0.92
مذيلات الكازئين	معلق	2.8	10^{17}	300-10	4000	1.11
البروتينات الحبيبية (بروتينات المصالة)	غروي محلول	0.6	10^{20}	6-3	5000	1.34
جسيمات البروتين الشحمي	غروي معلق	0.01	10^{17}	10	10	1.10

^a م°20

2.1.10 التركيب Composition

يتباين تركيب حليب الماشية الآهلة إلى حد لا يستهان به، ويوضح (الجدول 5.10) بعض المعطيات التي تظهر أن الماء هو المكون الرئيسي للحليب بنسبة 63-87%. وستقتصر الدراسة المفصلة في الفقرات التالية على حليب البقر لأنه المصدر الرئيسي للأغذية المشتقة من الحليب.

الجدول 5.10: تركيب حليب الإنسان وحليب مختلف الثدييات (%)

نوع الحليب	بروتين	كازئين	بروتين المصالة	سكر	دسم	الرماد
الإنسان	0.9 ^a	0.4	0.5	7.1	4.5	0.2
الأبقار	3.2	2.6	0.6	4.6	3.9	0.7
الأتان	2.0	1.0	1.0	7.4	1.4	0.5
الحنظل	2.5	1.3	1.2	6.2	1.9	0.5
النوق	3.6	2.7	0.9	5.0	4.0	0.8
الدرياني ¹	3.2	2.6	0.6	4.7	4.7	0.7
اليك ²	5.8			4.6	6.5	0.9
الجاموس	3.8	3.2	0.6	4.8	7.4	0.8
الماعز	3.2	2.6	0.6	4.3	4.5	0.8
الغنم	4.6	3.9	0.7	4.8	7.2	0.9
الغزال	10.1	8.6	1.5	2.8	18.0	1.5
الهر	7.0	3.8	3.2	4.8	4.8	0.6
الكلب	7.4	4.8	2.6			
الأرنب	10.4					

^a بعد مرور 15 يوماً على الإرضاع الطبيعي يزداد المحتوى من البروتين إلى 1.6%.

الجدول 6.10: تركيب كل من البروتين الكلي والكازئين وبروتين المصالة في الحليب البقري من الحموض الأمينية (غ حمض أميني/100 غ من البروتين)

الحمض الأميني	البروتين الكلي	الكازئين	بروتين المصالة
Alanine	3.7	3.1	5.5
Arginine	3.6	4.1	3.3
Aspartic acid	8.2	7.0	11.0
Cystine	0.8	0.3	3.0
Glutamic acid	22.8	23.4	15.5
Glycine	2.2	2.1	3.5
Histidine	2.8	3.0	2.4
Isoleucine	6.2	5.7	7.0
Leucine	10.4	10.5	11.8
Lysine	8.3	8.2	9.6
Methionine	2.9	3.0	2.4
Phenylalanine	5.3	5.1	4.2
Proline	10.2	12.0	4.4
Serine	5.8	5.5	5.5
Threonine	4.8	4.4	8.5
Tryptophan	1.5	1.5	2.1
Tyrosine	5.4	6.1	4.2
Valine	6.8	7.0	7.5

1.2.1.10 البروتينات Proteins

تمكّن *O. Hammarsten* في 1877 من تمييز ثلاثة من البروتينات في الحليب: الكازئين واللاكتوبومين واللاكتوغلوبولين، وقدم ملخصاً لطريقة فصل هذه البروتينات: يخفف الحليب المقشود بالماء ثم يحمض بإضافة حمض الخل فينصل الكازئين على السطح بشكل ندف بينما تبقى بروتينات المصالة في المحلول، مما وطّد خاصية نوعية للكازئين متمثلة في عدم ذوبانه في

¹ الدرياني: حيوان ثديي من الفصيلة البقرية على غاربه سنام. (المدقق العلمي)

² اليك: القوتاش، ثورالتيب الضخم الطويل الصوف. (المدقق العلمي)

الأوساط الحمضية الضعيفة. ثم ما لبث أن تبين فيما بعد، أن منظومة بروتين الحليب هي أكثر تعقيداً من ذلك بكثير. فقد أوضح Pedersen في 1936 عدم تجانس الكازئين باستخدام النبد الفائق بينما استخدم Mellander 1939 الرحلان الكهربائي لإثبات أن الكازئين يتكون من أجزاء ثلاثة هي: α و β و γ -كازئين. يضم (الجدول 7.10) البروتينات الأهم في الحليب، حيث يكون جزء الكازئين الحصة الرئيسية. والمكونات الرئيسية لبروتينات المصالة؛ وهي β -لاكتوغلوبولين A و B و α -لاكتالبومين يمكن تمييزها وراثياً. أما البروتينات الأخرى كالإنزيمات مثلاً، فهي توجد بكميات أدنى كثيراً، لذا فقد أغفلت من الجدول 7.10.

يضم (الجدول 6.10) الحموض الأمينية المكونة لكل من البروتين الكلي والكازئين وبروتين المصالة في الحليب البقري.

الجدول 7.10: بروتينات حليب البقر

الأجزاء	المتباينات الوراثية	بروتين ^a	نقطة التساوي الأيوني	الوزن الجزيئي (kdal)	محتوى الفسفور (%)
كازئينات		80	—	—	0.9
α_{s1} -Casein	A, B, C, D, E	34	4.92-5.35	23.6 ^f	1.1
α_{s2} -Casein	A, B, C, D	8	—	25.2 ^g	1.4
κ -Casein	A, B, C, E	9	5.77-6.07	19 ^h	0.2
β -Casein	A ¹ , A ² , A ³ , B, C, D, E	25	5.20-5.85	24	0.6
γ -Casein		4	5.8-6.0	12-21	0.1
γ_1 -Casein	A ¹ , A ² , A ³ , B			20.5	
γ_2 -Casein	A ¹ /A ² , A ³ , B			11.8	
γ_3 -Casein	A ¹ /A ² /A ³ , B			11.6	
بروتينات المصالة		20	—	—	—
β -Lactoglobulin	A, B, C, D, E, F, G	9	5.35-5.41	18.3	
α -Lactalbumin	A, B, C	4	4.2-4.5 ^e	14.2	
ألبومين المصل	A	1	5.13	66.3	
غلوبولين مناعي		2			
IgG1			5.5-6.8	162	
IgG2			7.5-8.3	152	
IgA			—	400 ^c	
IgM			—	950 ^d	
FSC(s) ⁱ				80	
Proteose-Peptide		4	3.3-3.7	4-41	

^a كنسبة مئوية من البروتين الكلي في الحليب المقشود، ^b الموحودات، ^c المتنوينات، ^d المحموسات، ^e نقطة التساوي الكهربائي، ^f المتباين B، ^g المتباين A، ^h المتباين A²، ⁱ مكون الإفراز الحر.

1.1.2.1.10 Casein Fractions أجزاء الكازئين

إن المكونات الرئيسية لهذا الجزء من بروتين الحليب مدروسة جيداً.

يلخص (الجدول 8.10) تسلسل الحموض الأمينية، والمعطيات التي تظهر التنوعات الوراثية معروضة في (الجدول 9.10).

يتصف الكازئين بأنه غير قابل للتسخن نظراً لافتقاره للبنية الثالثية.

كازيئينات α_s : يتكون الشكل B المغاير من α_{s1} -كازيئينات من سلسلة بيتيد فيها 199 من ثمالات الحمض الأميني يبلغ وزنها الجزيئي 23 kdal ويتضمن التسلسل 8 ثمالات فسفوسيرين تتوضع في المواضع 43-80 وتحوي هذه المواضع 12 مجموعة كربوكسيل إضافية لذلك تتصف هذه المواضع بأنها قطع شديدة القطبية حمضية على طول سلسلة الببتيد. يتوزع البرولين بانتظام على طول السلسلة والظاهر أنه يعيق إلى حد بعيد تشكيل بنية منتظمة. ويفترض أن جزءاً من السلسلة، نحو 30%، يمتلك بنى منتظمة. وتمتاز ثمالات الحمض الأميني 100-199 بأنها عديمة الأقطاب لذلك فهي مسؤولة عن الميل إلى الترابط القوي، الذي يجد منه قوى تنافر مجموعات الفسفات. يكون α_{s1} -الكازئين بوجود أيونات Ca^{+2} بالسويات التي يوجد فيها

الجدول 8.10: يتبع

α -Lactalbumin B ^a																			
E	Q	L	T	K	C	E	V	F	R	E	L	K	D	L	K	G	Y	G	G
V	S	L	P	E	W	V	C	T	T	F	H	T	S	G	Y	D	T	E	A
I	V	E	N	N	Q	S	T	D	Y	G	L	F	Q	I	N	N	K	I	W
C	K	N	D	Q	D	P	H	S	S	N	I	C	N	I	S	C	D	K	F
L	N	N	D	L	T	N	N	I	M	C	V	K	K	I	L	D	K	V	G
I	N	Y	W	L	A	H	K	A	L	C	S	E	K	L	D	Q	W	L	C
E	K	L																	
β -Lactoglobulin B ^a																			
L	I	V	T	Q	T	M	K	G	L	D	I	Q	K	V	A	G	T	W	Y
S	L	A	M	A	A	S	D	I	S	L	L	D	A	Q	S	A	P	L	R
V	Y	V	E	E	L	K	P	T	P	E	G	D	L	E	I	L	L	Q	K
W	E	N	G	E	C	A	Q	K	K	I	I	A	E	K	T	K	I	P	A
V	F	K	I	D	A	L	N	E	N	K	V	L	V	L	D	T	D	Y	K
K	Y	L	L	F	C	M	E	N	S	A	E	P	E	Q	S	L	A	C	Q
C	L	V	R	T	P	E	V	D	D	E	A	L	E	K	F	D	K	A	L
K	A	L	P	M	H	I	R	L	S	F	N	P	T	Q	L	E	E	Q	C
H	I																		

^a ثمالة السيرين مفسفرة.

^b يمكن لثمالات التربونين هذه أن تكون بشكل غليكوزيل.

^c روابط ثنائية السلفيد: 6-120، 28-111، 61-77، 73-91.

^d حمض كاربوكسيل البيروليدون.

^e روابط ثنائية السلفيد 66-160 وقد تكون 106-119 أو 106-121، وبالتالي فإن مجموعة الثيول الحرة هي إما Cys-119

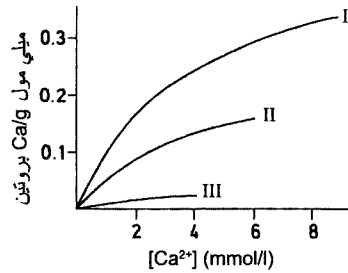
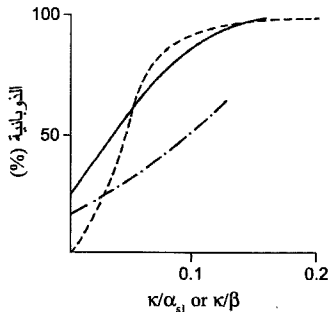
أو Cys-121.

كازئين- β . إن المتباين A² هو سلسلة ببتيدية مكونة من 209 ثمالة لها وزن جزيئي 24.0 kdal. وتتوضع خمس ثمالات فسفوسيرين في المواضع 1-40، تحتوي هذه المواضع عملياً جميع مراكز التأين في الجزئي. أما المواضع 136-209 فأكثر ما تحويه هي ثمالات ذات سلاسل لاقطبية جانبية. وإجمالاً يعدّ β -كازئين الأكثر كرهًا للماء بين جميع الكازئينات. تمتلك جزيئته بنية ذات «رأس قطبي» و«ذيل لاقطبي»، تشبه بذلك جزيئة «شبيه الصابون». وقد دلت قياسات CD بالفعل على أن β -كازئين يمتلك نحو 9% من بنية حلزون- α ونحو 25% من بنية- β . يؤدي ازدياد درجة الحرارة إلى ازدياد البنية- β على حساب الجزء اللادوري. تتصف عملية الترابط الذاتي للكازئين- β بأنها ماصة للحرارة، ويفتقر β -كازئين إلى السيستئين مثله في ذلك مثل α_1 -، ويترسب البروتين بوجود أيونات Ca^{2+} في المستوى الموجود عليه في الحليب، إلا أن ملح الكالسيوم يصبح ذواباً في درجات حرارة 1^oم أو أدنى.

كازئين- κ . يتكون المتباين B من سلسلة ببتيد ذات 169 ثمالة ويساوي وزنه الجزيئي 18 kdal. لا يمكن الوصول إلى الموحد، الذي يحتوي ثمالة من 1 فسفوسيرين و2 ثمالة من السيستئين إلا في شروط احتزالية. يوجد κ -كازئين طبيعياً على شكل مثلوث أو قليل الموحدات العالية والتي يحتتمل شمولها على روابط ثنائية السلفيد. ويحتوي البروتين كميات متباينة من السكريات (القيمة المتوسطة 1% غالاكتوز و12% كالاكتوزامين و2.4% N-أسيل حمض نوراميك المرتبطة بسلسلة الببتيد عبر Thr-131، 133، 135 أو (في المتباين A) 136. يفصل κ -كازئين بالرحلان الكهربائي إلى مكوناته المختلفة التي تمتلك التركيب نفسه من الحموض الأمينية ولكنها تختلف في شطرها السكري، مثلاً: تحتوي في كل جزئي بروتين منها 0-3 مول من N-أسيتيل حمض النيوراميك، و0-4 مول من الغالاتوز، و0-3 مول من الغالاكتوز أمين. يمكن فصل ثلاثة أنواع مختلفة من ثمالات الغليكوزيل، وتعرض الصيغة 3.10 بنية إحداها.

الجدول 9.10: تسلسل الحموض الأمينية^a في المتباينات (المتنوعات) الوراثية لبروتينات حليب البقر

البروتين	المتباين	التواتر ^b	مواضع الاستبدال							
α_{s1} -Casein (199 AS)	A	s	14-26 مفقودة							
	B	w	Ala			Glu		Glu		
	C	i	Gly							
α_{s2} -Casein (207 AS)	D	s	ThrP							
	E	s	Lys		Gly					
	A		33	47	50-58	130				
	B		Glu	Ala	Thr					
	C		Gly	Thr	Ile					
β -Casein (209 AS)	A ¹		18	35	36	37	67	106	122	
	A ²	w, i	SerP	SerP	Glu	Glu	Pro	His	Ser	
	A ³								His	Ser
	B	s							Gln	Arg
	C	s							His	Arg
	D	s	Lys							His
κ -Casein (169 AS)	E	s							Lys	
	A	x	97	136	148	155				
	B	w, i	Arg		Thr	Asp	Ser			
	C				Ile	Ala				
	E				His	Gly				
α -Lactalbumin (123 AS)	A	i	10							
	B	w	Arg							
β -Lactoglobulin (162 AS)	A	x	45	50	59	64	78	118	130	158
	B	w, i	Glu	Pro	Gln	Asp	Val			
	C				His	Gly	Ile	Ala	Asp	Gln
	D		Gln							
	E									Gly
	F		Ser							Tyr
	G									Met

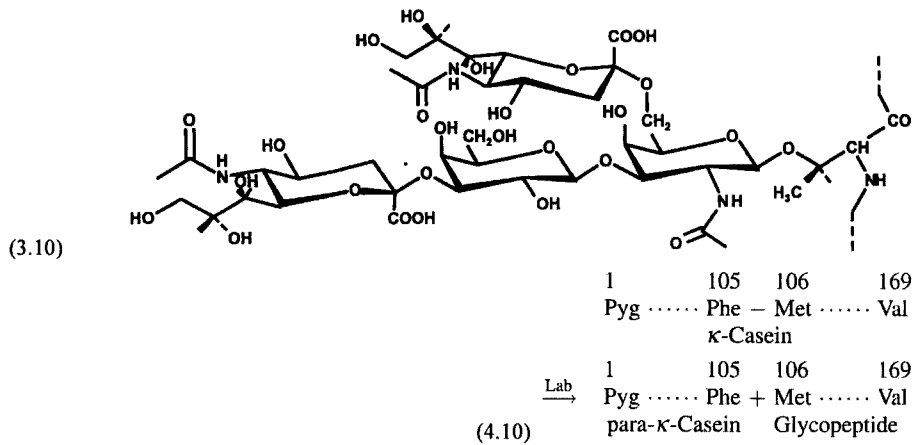
^a يرجع إلى الجدول 8.10.^b w: سائد في العالم الغربي (*Bos Taurus*), i: سائد في الهند (*Bos Indicus*, *Bos grunniens*), s: نادر، α : ليس سائداً لكنه غير نادر.

الشكل 1.10: ارتباط الكالسيوم بـ: I: α_{s1} -كازئين (0.38)، و II: -
 β كازئين (0.21)، و III: κ -كازئين (0.05) ثملات الفسفات المرتبطة،
 بالميلي مول/غ من الكازئين معطاة ضمن قوسين (بحسب Walstra and
 Jenness، 1984).

الشكل 2.10: تأثير κ -كازئين في ذوبانية κ s1-كازئين (-2.5 ملغ/مل)،
 و β -كازئين (-1.5 ملغ/مل، -6 ملغ/مل) في pH 7.0 و 30°C، 100
 ميلي مول/ل CaCl_2 (بحسب Walstra and Jenness، 1984).

وفي وحدتي قليل السكاريد الآخرين، تكون إحدى ثملات حمض N-أستيل حمض النورامينيك مفقودة في كل من الحالتين.

يعدّ κ -كازئين الكازئين الوحيد الذي يبقى ذواباً بوجود أيونات Ca^{2+} بالتركيز الذي يوجد عليه في الحليب (الشكل 1.10). تمنع كداسة α_{s1} ، و β -كازئين مع κ -كازئين تحترها بوجود أيونات Ca^{2+} (الشكل 2.10). ولخاصية κ -كازئين هذه أهمية بالغة في تشكيل معقدات الكازئين ومذيلاته الثابتة واستمرارها، كما يحدث ذلك في الحليب. يقوم الكيموزين (المنفحة، المنفحين قارن 2.5.4.1) وبشكل انتقائي بشطر سلسلة الببتيد لـ κ -كازئين عند $Met^{106} - Phe^{105}$: إلى قطعتين هما بارا- κ كازئين وجليكوپبتيد (Pyg = حمض بيروغلوتاميك، أي حمض بيروليدون الكابروكسيل):



الجدول 10.10: نوعية الكيموزين: السرعة النسبية لخمسة الببتيدات من تسلسل الحموض الأمينية في κ -كازئين

المادة	V_{rel}^a
105 106 Phe-Met	0.00
104 108 Ser-Phe-Met-Ala-Ile	0.04
109 Ser-Phe-Met-Ala-Ile-Pro	0.11
103 Leu-Ser-Phe-Met-Ala-Ile	21.6
102 His-Leu-Ser-Phe-Met-Ala-Ile	31
110 Leu-Ser-Phe-Met-Ala-Ile-Pro-Pro	100
101 Pro-His-Leu-Ser-Phe-Met-Ala-Ile	100
98 His-Pro-His-Pro-His-Leu-Ser-Phe-Met-Ala-Ile-Pro-Pro-Lys-Lys	2500

Q: السرعة النسبية k_{cat}/k_m

ويكون الببتيد السكري المتحرر ذواباً بينما يترسب البارا- κ -كازئين بوجود أيونات Ca^{2+} . ويفقد κ -كازئين بهذه الطريقة تأثيره الواقى، فيعقد الكازئين وتتكدس مذيلات الكازئين (تشكل الخثارة) منفصلة من الحليب. إن منوعة المنفحين عالية، كما هو مبين في (الجدول 10.10). فإذا استبدل بـ Met^{106} في κ -كازئين بـ phe^{106} بتقنية الهندسة الوراثية، تزداد سرعة الحفز نحو 80%. ولا يعد جزء السكر في κ -كازئين أساسياً من أجل فعل المنفحين، أو من أجل خاصية التثبيت العائدة لشطر البروتين فيه. إلا أن جزء السكر يؤخر انشطار البروتين بالمنفحين. كذلك يبدو أن محتوى κ -كازئين من السكريات يؤثر في

ثبات كل من α_s ومزائج κ -الكازئين بوجود Ca^{2+} .

يستبدل Arg^{97} في المتباين C للكازئين- κ بالـ His^{97} (الجدول 9.10) ذي الشحنة الموجبة الأضعف، مما يجعل الكيموزين أضعف ارتباطاً منه في المتباين B: تتناقص سرعة الحفز، لذلك فإن حليب المتباين C أقل ملائمة لإنتاج جبن الحليب الحلو من حليب المتباين B.

γ -كازئين. هذه البروتينات منتجات تدرج β -كازئين، تتشكل بفعل بروتيازات الحليب، فمثلاً ينتج γ_1 -كازئين بشرط الثمالات 1-28. ويتشابه الببتيد المتحرر مع البروتيز-بيتون PP8F الذي تبين وجوده في الحليب. وبالمقابل يتكون γ_2 و- γ_3 كازئين بمجموعة ثمالات الحمض الأميني 1-105 و 1-107 على الترتيب، وبحسب التوصيات الحديثة في التسمية، ينبغي أن يشار إلى قطع الـ β -كازئين بحسب أرقام الموضع، وهكذا فإن γ_1 -كازئين من أي من متباينات β -كازئين X، يدعى β -كازئين X (209-f29) وبروتيز بيتون الموافق يدعى PF8F β -كازئين X (f1-28).

λ -الكازئين: تتكون أجزاء λ -الكازئين أساساً من قطع α_{s1} -كازئين. تتشكل α -الكازئينات في الزجاج (المختبر) بحضن - α_{s1} كازئين مع البلزيم البقري.

يساوي متوسط النسبة المولية للمكونات الرئيسية $\alpha_{s2} / \kappa + \gamma / \alpha_{s1} / \beta + 1$ مقدار 8/8/3/2. تحتوي كل أشكال الكازئين حمض الفسفور الحاضر دائماً بنمط تسلسل ثلاثي الببتيد (PSe = فسفسيرين):

Pse-X-Pse أو Pse-X-Glu (5.10)

حيث X هنا هو حمض أميني، بما فيه الفسفورين وحمض الغلوتاميك. وأمثلة ذلك:

α_{s1} -Casein : Pse-Glu-Pse
Pse-Ile-Pse-Pse-Pse-Glu
Pse-Val-Glu
Pse-Ala-Glu
 β -Casein : Pse-Leu-Pse-Pse-Pse-Glu
Pse-Glu-Glu
 κ -Casein : Pse-Pro-Glu

(6.10)

والأرجح أن هذا النمط المنتظم يرجع إلى فعل كيناز بروتين نوعي، ويلخص (الجدول 11.10) مختلف توزيعات المجموعات القطبية واللاقطبية في البروتينات الفردية المشار إليها أعلاه. وقيم «كره الماء» المذكورة في الجدول هي متوسط قيم كره الماء \bar{H} العائدة للسلاسل الجانبية للحمض الأميني الموجودة في تسلسل القطع المعنية، وهي تحسب على النحو:

الجدول 11.10: توزيع ثمالات الحمض الأميني ذات السلاسل الجانبية المؤينة (محصلة الشحنة)

وتلك ذات السلاسل اللاقطبية (كره الماء) في α_{s1} -الكازئين و β -الكازئين

β -Casein		التمالة	α_{s1} -Casein		التمالة
2	1		2	1	
783	-16	1-43	1340	+3	1-40
1429	-3.5	44-92	641	-22.5	41-80
1173	+2	93-135	1310	0	81-120
1467	+3	136-177	1264	-1	121-160
1738	+2	178-209	1164	-2.5	161-199

1 محصلة الشحنة.

2 كره الماء \bar{H} (حريرة/مول).

يُقاس مقدار كره الماء لمركب ما بالطاقة الحرة، F_i ، اللازمة لنقل المركب من الماء إلى مذيب عضوي، وتعطى على شكل النسبة بين ذوبانية المركب في الماء (N_w بشكل كسر مولي) وذوبانيته في المذيب العضوي (N_{org} بشكل كسر مولي)، وبإدخال معاملات الفعالية (γ_{org}, γ_w):

$$\Delta F_i = RT \ln \frac{N_w \cdot \gamma_w}{N_{org} \cdot \gamma_{org}} \quad (7.10)$$

تحسب الطاقة الحرة المقابلة لنقل السلسلة الجانبية لحمض أميني، $H\phi_i$ من العلاقة التالية:

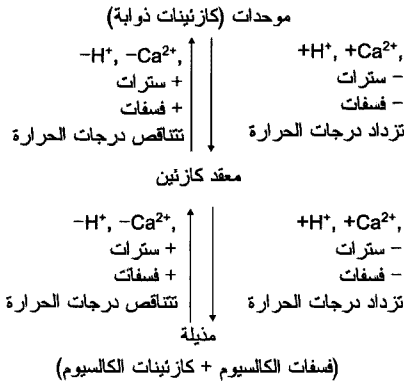
$$H\phi_i = \Delta F_i \quad (\text{حمض أميني } i) - \Delta F_i \quad (\text{غلايسين})$$

فتكون القيمة المتوسطة لكره الماء لقطعة تسلسل في سلسلة عديد بيتيد ذات n مثالة حمض أميني هي:

$$\bar{H} = \frac{\sum H\phi_i}{n} \quad (8.10)$$

وكلما كانت $H\phi_i$ أعلى، أي كلما كانت \bar{H} أعلى، ازداد كره الماء للسلاسل الجانبية الفردية، أي: قطعة التسلسل. يضم

الجدول 11.10 المعطيات المتعلقة بجملة (منظومة) كحول/ماء.



الشكل 3.10: تشكّل معقد الكازئين ومذيّلات الكازئين.

2.1.2.1.10 تشكّل المذيّلة Micelle Formation

لا يزيد ما يوجد من جزء الكازئين الكلي بشكل موحّدات على 10%، يشار إليها عادة بأنها كازئينات المصل وتبقى نسبة التراكيز $c_{\beta} > c_{\kappa} > c_{\alpha 1}$ محققة. إلا أنّ الجزء الأكبر يتكدس معطياً معقدات الكازئين ومذيّلاته. ينظم هذا التكدس مجموعة من المتثابتات/العوامل، كما هو موضح في (الشكل 3.10) وقد يزيح ديال معقدات الكازئين ضد عميل مخلبي التوازن كلياً إلى الموحّدات، بينما تكون الإزاحة ضد تراكيز عالية من أيون Ca^{2+} إلى المذيّلات الكبيرة.

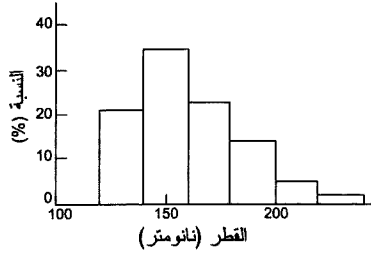
الجدول 12.10: تركيب مذيّلات الكازئين (%)

كازئين	93.2	فسفات (عضوية)	2.3
Ca	2.9	فسفات (لاعضوية)	2.9
Mg	0.1	سترات	0.4
Na	0.1		
K	0.3		

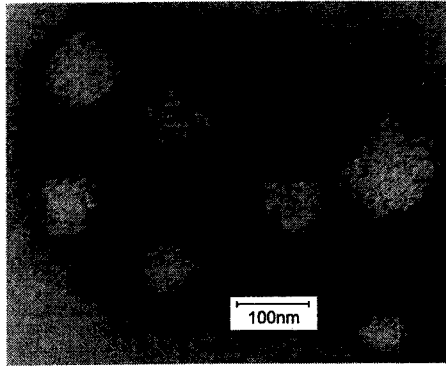
يشير (الشكل 4.10) إلى أن قطر المذيّلات في الحليب المقشود يتباين من 50-300 nm وتقع قمة توزع الجسيمات عند 150

nm. وبفرض أن متوسط قطر المذيّلة 140 nm فيكون حجمها $1.4 \times 10^6 \text{ nm}^3$ ووزنها 10^9-10^7 dal . ويقابل هذا 25,000

موحوداً في المذيلة الواحدة. تتصف مذيلات الكازئين على الأغلب بأنها أصغر من كريات الدسم، حيث يتراوح قطرها بين $0.1-10 \mu\text{m}$. يظهر (الشكل 5.10) صورة بالمجهر الإلكتروني للمذيلات، مرفوقة بمعطيات البنية في (الجدول 12.10).



الشكل 4.10: توزيع حجم جسيمات مذيلات الكازئين في الحليب المقشود (تثبيت باستخدام الذهب الغلوتار)



الشكل 5.10: صورة بالمجهر الإلكتروني للمذيلات الكازئين في الحليب المقشود (بحسب Webb، 1974).

تثبت المذيلات بالذهب الغلوتار ثم تلون بمحضر الفسفوموليبيدك

تتباين نسبة الموحودات في المذيلات إلى حد بعيد (الجدول 13.10)، وذلك بحسب سلالة القطيع والفصل في السنة والعلف المستخدم، ويؤثر فيها أيضاً حجم المذيلة (الجدول 14.10) وتتباين كثافة المذيلات بسبب ارتصاصها المتخلخل، إلا أنها مستحللة (محللة) بقوة (1.9 غ ماء/ غ بروتين) وبالتالي فهي مسامية.

الجدول 13.10: توزيع نمطي للمكونات في مذيلات الكازئين

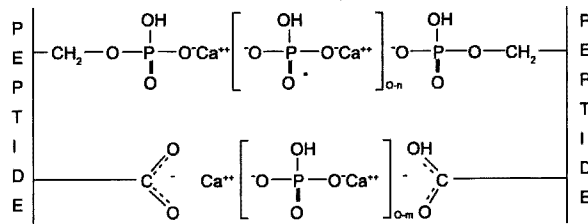
أعداد النسبة				المكون
12	9	6	3	α_{s1}
4	4	1	1	β
1	1	1		γ
3	3	3	1	κ

تتجمع الموحودات سوية بسبب:

- تآثرات كره الماء التي تكون أصغر في درجة حرارة أدنى من 5°C .
- التآثرات الكهراكدية، التي تبدو على الأغلب بشكل جسور كالسيوم أو فسفات الكالسيوم بين ثملات الفسفوسرين وحمض الغلوتاميك (الشكل 6.10).
- الروابط الهيدروجينية.

الجدول 14.10: بنية مذيلات الكازئين المعزولة بالتنبيذ وحجمها

زمن التنبيذ (د) ^a	تركيب الثفالة (%)		
	α_{s1}	β	κ
^b 0	50	32	15
7.5-0	47	34	16
15-7.5	46	32	18
30-15	45	31	20
60-39	42	29	26
كازئين المصل	39	23	33

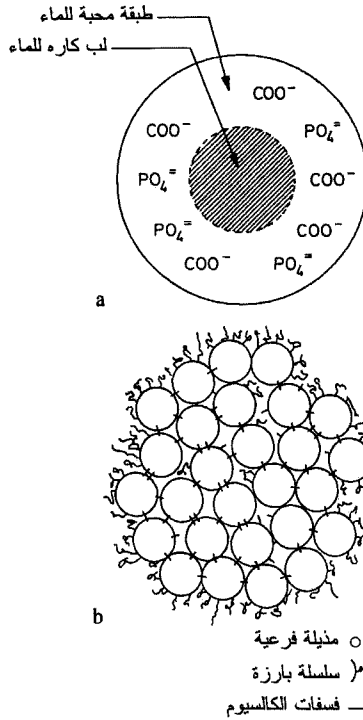
^a سرعة التنبيذ $\times 10^5$ الجاذبية^b كازئين متساوي الكهربائية

الشكل 6.10: جسور أيونات الكالسيوم بين سلاسل الببتيد

اقترحت، على المستوى الجزيئي، عدة نماذج مختلفة للمذيلات، أمكنها إلى حد ما تفسير النتائج التجريبية. يعرض (الشكل 7.10) أكثر هذه النماذج احتمالاً، ويتكون من وحدات فرعية (مذيلات فرعية، $M_r \sim 760,000$). ويتألف من نحو 30 نوعاً مختلفاً من موحودات الكازئين ويتكسد عبر جسور فسفات الكالسيوم معطياً مذيلات كبيرة. ويبدو أن ثمة نوعين من الوحدات الفرعية: يحتوي النوع الأول κ -كازئين والنوع الآخر يفتقر إليها. وترتب جزيئات κ -كازئين على سطح المذيلات الفرعية المقابلة. وتبرز في مواضع مختلفة من السطح هياكلها C- المحبة للماء كأها الأشعار، لتحول بذلك بينها وبين التكسد. وبالفعل يمضي تكسد الوحدات الفرعية إلى أن يتغطي سطح المذيلة المكون كاملاً بـ κ -كازئين، أي أنه يتغطي "بالشعر"، ليدي بذلك تنافراً فراغياً. تبلغ الكثافة الفعلية لطبقة الأشعار هذه 5 nm على الأقل، ويحتوي المذيلة في داخلها على قدر ضئيل من κ -كازئين.

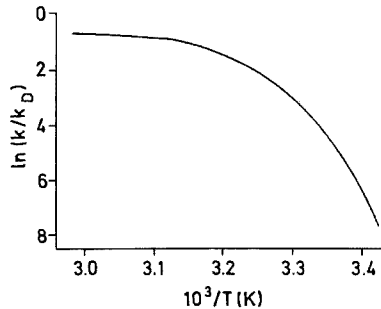
3.1.2.1.10 الهلامية Gel Formation

يمكن نزع ثبات جملة المذيلة إما بفعل المنفحين أو بالتحميض. يهاجم الرنين κ -كازئين مستبعداً النهايات-C على شكل ببتيدات سكرية ذوابة 106-169، إلى جانب إزالة سبب التنافر. تشكل مذيلات الباراكازئين الثمالة بادئ ذي بدء كداسات صغيرة ذات شكل غير منتظم، عادة ما يكون طويلاً، ثم ما تلبث أن تتجمع مشكلة هلامية شبكية ثلاثية الأبعاد قطر المسام فيها يضع ميكرومترات. وتشتمل هذه الشبكة على كريات الدسم الموجودة مؤدية إلى توسيع المسام. يفترض وجود توازن ديناميكي بين موحودات الكازئين والمذيلات الفرعية وبين فسفات الكالسيوم المنحلة والمرتبطة وبين المذيلات الفرعية والمذيلات.



الشكل 7.10: نموذج ترسيبي للمذيلة كازئين: (a) وحدة فرعية مكونة من α_{S1} و β - و γ - و κ - كازئين، (b) مذيلة مؤلفة من وحدات فرعية تربط بينها جسور من فسفات الكالسيوم (بحسب Webb، 1974)

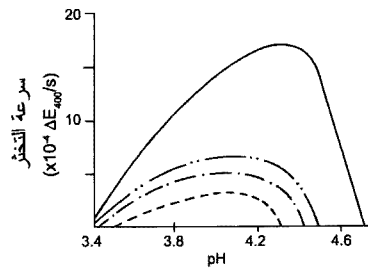
ترداد سرعة تشكل الهلامية بازدياد درجة الحرارة (الشكل 8.10). وهي تميل للتناقص عند $T > 25^\circ\text{C}$ وتتقدم محكومة بالانتشار إلى حد بعيد عند $T \sim 60^\circ\text{C}$. وهكذا يمكن القول إن منشأ القوة التي تدفع إلى تشكيل الهلامية هي تأثيرات كره الماء، لاسيما تلك العائدة للبارا-كازئين الكاره الشديد للماء الذي يبقى على السطح بعد فعل المنفحين. وإن للتفاعلات الأخرى المعتمدة على درجة الحرارة دورها، مثلاً ارتباط أيونات الكالسيوم و β -الكازئين بالمذيلات، وتغير ذوبانية فسفات الكالسيوم الغروية.



الشكل 8.10: اعتماد سرعة تكلس مذيلات بارا-كازئين على درجة الحرارة (ثابت السرعة k بكسور من الانتشار منضبط السرعة k_D ؛ بحسب Dalgleish، 1983).

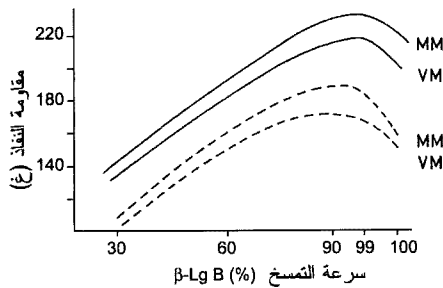
وليس ثمة مجال للشك في أن التحتر الحمضي للكازئين سببه تأثيرات كره الماء، كما هو مبين في اعتماد سرعة التحتر على درجة الحرارة وقيمة pH (الشكل 9.10). تتغير بنية المذيلة لدى التحميض نتيجة هجرة فسفات الكالسيوم وموحد الكازئين.

ونظراً لأن حجم المذيلة يبقى عملياً دون تغيير، فلا بد أن تكون هجرة المكونات هذه ذات صلة بالانتفاخ. يعيد الكازئين المنحل الارتباط بالمذيلات أثناء التخثر مشكلاً شبكة هلامية.



الشكل 9.10: سرعة تخثر مذيلات الكازئين كتابع لدرجة الحرارة وقيمة pH (مبني على Bringe, Kinsella، 1986) --- 5°م، -.- 10°م، .-. 15°م، — 25°م

يمكن التحكم في بنية الهلامية عن طريق تغيير خاصية كره الماء لسطح المذيلة، إذ يمكن مثلاً، بتسخين الحليب (90°م/10 دقائق) إنقاص كره الماء. ويحدث الارتباط التشاركي في β -لاكتوغلوبولين المتمسخ إلى κ -الكازئين (قارن 5.3.1.10) مؤدياً إلى إخفاء المجموعات الكارهة للماء. وبسبب التأثيرات الأضعف، تتشكل عند التحميض، هلامات ثابتة صلدة ذات بنية شبه سلسلية. لا تبدي هذه الهلامات أي تساحب وهي مرغوب بها، مثلاً في اللبن الرائب (قارن 2.1.2.10). يبين (الشكل 10.10) أن اللبن الجامد أعلى ما يكون ثباتاً عندما يبلغ تمسخ الـ β -لاكتوغلوبولين نسبة 90-99%. وعندما يتحقق معدل التمسخ هذا في درجات حرارة أدنى (مثلاً 85°م) تتشكل الهلامات التي تتصف بأنها أكثر صلابة وخشونة من تلك التي تتشكل بالتسخين إلى درجات حرارة أعلى (مثلاً 130°م)، حيث تعطي كتلة هلامية ناعمة طرية. تتصف الهلامية في اللبن الرائب بأنها أقل ثباتاً في اللبن المصنوع من الحليب الكامل الدسم منها في لبن الحليب المقشود، بسبب تقطيع شبكة البروتين بكريات الدسم المحتواة.

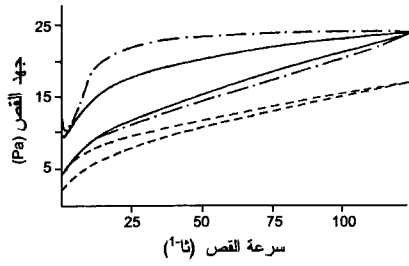


الشكل 10.10: ثبات قوام اللبن كتابع لسرعة تمسخ β -لاكتوغلوبولين B. (القيمة النهائية لمقاومة النفاذ في اختبار قطعة مخروط في اللبن الصلب، درجة حرارة التسخين --- 85°م، -.- 130°م، .-. 85°م، — 130°م): حليب كامل نسبة الدسم فيه 3.5%، SM: حليب مقشود، بحسب Kessler، 1988)

يعرض (الشكل 11.10) منحنيات جريان اللبن الرائب من الحليب المقشود كتابع لسرعة تمسخ β -لاكتوغلوبولين، تقيس نقطة الانحناء (yield point) خواص المرونة للهلامية، وتقيس المساحة المحصورة بحلقة (التلاك) الطاقة الكلية اللازمة لتخريب الهلامية. ويزداد كلا المتنابتين بازدياد سرعة التمسخ، وفي ذلك مؤشر على ازدياد ثبات الهلامية. وعلى العكس من إنتاج اللبن، يستحسن تساحب¹ الهلامية في إنتاج [الجبنة الطرية الناعمة] للحصول على القوام النموذجي، لذلك يعرض الحليب للتسخين

¹ تساحب: انفصال السائل في الهلام.

اللطف ويزاد كره الماء السطحي بإضافة الكيموسين قبل التحميص.

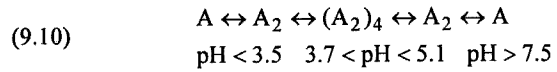


الشكل 11.10: منحنيات الجريان للبن المشود الصلب بعد إخضاعه لتحريك محدد مسبق، كتابع لسرعة تمسخ β -لاكتوغلوبولين B (درجة الحرارة/ الزمن/ سرعة التمسح $90^\circ\text{C}/\text{م}^2/2.2$ ثا / 10%: ---، $90^\circ\text{C}/\text{م}^2/21$ ثا / 60%: —، $90^\circ\text{C}/\text{م}^2/360$ ثا / 99%: - - -؛ بحسب Kessler، 1988)

4.1.2.1.10 Whey Proteins بروتينات المصالة

يوجد β -لاكتوغلوبولين في المتباينات الوراثية A و B و C في سلالة أبقار الحليب (جرسي)، وفي المتباين D في سلالة أبقار اللبن المونتيليارد. وثمة متباينان استراليان من أبقار "سيد الجفاف" A_{Dr} و B_{Dr} بمائتان المتباينين A و B باستثناء المحتوى من السكريات.

يظهر الجدول 9.10 التغيرات المقابلة في تركيب β -لاكتوغلوبولين من الحمض الأميني. يبلغ الوزن الجزيئي لموحد β -لاكتوغلوبولين 18 kdal ويتكون من 162 حمضاً أمينياً ميبناً تسلسلها في الجدول 8.10 وهو يبدي بلمرة عكوسة بين قليلاته تعتمد على pH يمكن تمثيلها بالصيغة:



وهكذا فإن الموحد ليس ثابتاً إلا عند pH أدنى من 3.5 أو أعلى من 7.5 ويحصل المثمون مع المتباين A وليس مع B و C. يحدث التمسح اللاعكوس عند pH أعلى من 8.6 وأيضاً بالتسخين أو عند مستويات أعلى من أيونات Ca^{2+} . يمتلك β -لاكتوغلوبولين 5 ثمالات سيستين، إحداها (Cys^{121})، الجدول 8.10) حرة. إلا أن هذا السيستين يكون منظماً، في البروتين الأصلي، ضمن البنية. يؤدي التمسح الجزئي إلى تكشف مجموعة SH هذه ليتمكنها أن تسهم إما في ديمرة (ثنائي) البروتين عن طريق تشكيل جسر ثنائي السلفيد أو في التفاعلات مع بروتينات الحليب الأخرى، لاسيما مع κ -كازئين و α -لاكتالبومين التي تحدث لدى تسخين الحليب.

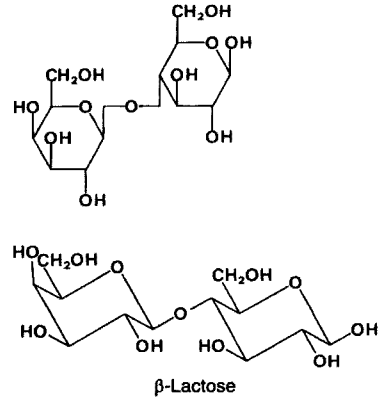
α -لاكتالبومين ($M_r 14,200$): يوجد هذا البروتين على شكلين وراثيين A و B ($\text{Gln} \rightarrow \text{Arg}$)، وهو يمتلك 8 ثمالات سيستين. وقد تم التعرف إلى تسلسل الحمض الأميني فيه (الجدول 8.10)، وهو يماثل في ذلك الليوزيم. ويسهم كل من روابط ثنائي الكبريت وأيونات Ca^{2+} في ثبات بنيته الرباعية. ويمتلك α -لاكتالبومين وظيفة حيوية نظراً لأنه الوحدة الفرعية B الفرعية في إنزيم سينتاز اللاكتوز. أما وحدة الإنزيم الفرعية A فهي ناقلة UDP-غالوكتوزيل لا نوعية؛ تضمن الوحدة الفرعية B أن انتقال ثمالة الغالاكتوز يمكن أن يحدث عند التركيز المنخفض للغلوكتوز الموجود في الثدييات. إن إلفة الترانسفيراز لوحده للغلوكتوز جد متدنية ($K_m = 2$ مول/ل) لكنها تزداد 1000 ضعف بالتعاون مع α -لاكتالبومين.

2.2.1.10 السكريات Carbohydrates

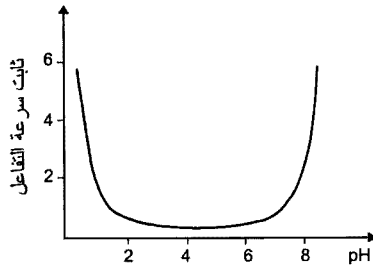
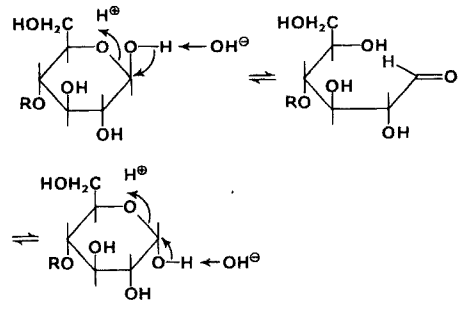
يعد اللاكتوز السكر الرئيسي في الحليب، وهو $\text{D-}\beta\text{-O-غالوكتوبيزانوزيل (1} \leftarrow \text{4)-D-غلوكوبيرانوزيل}$ الذي يوجد بنسبة

4-6% في الحليب.

وأكثر أشكال اللاكتوز ثباتاً هو α -لاكتوز الأحادي التمي، $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot H_2O$. يتبلور اللاكتوز بهذه الصيغة عندما يبرد محلول المائي فوق المشبع إلى $T > 39.5^\circ\text{C}$ معطياً بلورات موثورية الشكل أو شبه هرمية وذلك على حسب الشروط. ويعطي التحفيف بالفراغ في $T < 100^\circ\text{C}$ α -أنهدريد (بلا ماء) مسترطب. ويعطي التبلور من المحاليل المائية فوق 93.5°C مركب β -لاكتوز الخالي من الماء (بلا ماء- β)، يرجع إلى صيغته في (10.10). ويعطي التحفيف السريع لمحلول اللاكتوز، كما في إنتاج مسحوق الحليب، مزيجاً مسترطباً عدم الشكل متوازناً من α - و β -لاكتوز.



يلخص (الجدول 15.10) بعضاً من المعطيات الفيزيائية للاكتوز. تعتمد نسبة المصاوغات الكربونولية على درجة الحرارة، إذ يتناقص الشكل β - مع ارتفاع درجة الحرارة، كذلك فإن سرعة التدوير المتبادل ($Q_{10} = 2.8$) تعتمد على كل من درجة الحرارة والـ pH (الشكل 12.10). يعزى ارتفاع سرعة التدوير المتبادل عند $\text{pH} < 2$ و $\text{pH} < 7$ إلى الخطوة المحددة للسرعة في فتح الحلقة التي تخفّزها كل من أيونات H^+ و OH^- .



الشكل 12.10: سرعة التدوير المتبادل للاكتوز بدلالة pH

الجدول 15.10: بعض خواص اللاكتوز الفيزيائية

الميزج المتوازن	α -لاكتوز	β -لاكتوز	الميزج المتوازن
	223 ^a	252.2 ^a	نقطة الانصهار (م°)
	89.4	35.0	التدوير النوعي $[\alpha]_D^{20}$
	1.00	1.80	التوازن في المحلول المائي ^b
	1.00	1.68	م°0
	1.00	1.63	م°20
	1.00	1.63	م°50
	5.0	45.1	الذوبانية في الماء ^c
	8.6	21.6	م°0
	12.6	31.5	م°25
	70	157.6	م°39
	70	157.6	م°100

^a لامائي. ^b التركيز النسبي
^c غ لكتوز/100 غ ماء

لعل الفارق البارز في ذوبانية النوعين من المصاوغات الكربونيلية يستحق التنويه. ويشار إلى أن حلاوة اللاكتوز هي أدنى منها للفركتوز أو الغلوكوز أو السكروز (الجدول 16.10). تنتج مشتقات الحليب لتلائم الحمية التي يتبعها الأشخاص غير المتحملين للاكتوز وذلك بالمعالجة بـ β -1-4-غالالاكتوزيداز (انظر 7.2.2.7.2). يوجد الغلوكوز وبعض سكريات الحموض الأمينية الأخرى وقليلات السكريات بمقادير ضئيلة في الحليب.

الجدول 16.10: الخلاوة النسبية لكل من السكروز والغلوكوز والفركتوز واللاكتوز^a

السكروز	الغلوكوز	الفركتوز	اللاكتوز
0.5	0.9	0.4	1.9
5.0	8.3	4.2	15.7
10.0	12.7	8.7	20.7
20.0	21.8	16.7	33.3

^a النتائج معطاة على شكل تركيز % من أجل محاليل السكر المتساوية الخلاوة.

يصادف اللاكتولوز في منتجات الحليب المسخن، وهو أكثر حلاوة بعض الشيء وبلا شك أكثر ذوباناً من اللاكتوز. فمثلاً يحتوي الحليب المكثف نسبة تبلغ 1% من اللاكتولوز، يعادل ذلك تصاوغ نحو 10% من اللاكتوز الموجود. ويجري التشكيل عن طريق إعادة ترتيب Lobry de Bruyn-van Ekenstein (قارن 2.3.4.2.4) أو عن طريق أساس شيف، وتشكل كذلك آثار من الايبلاكتوز (D- β -O-4-غلاكتوبيرانوزيل-D-مانوز) عند تسخين الحليب.

الجدول 17.10: شحوم الحليب

جزء الشحم	النسبة المتوية من الشحم الكلي
Triacylglycerols	95-96
Diacylglycerols	1.3-1.6
Monoacylglycerols	0.02-0.04
Keto acid glycerides	0.9-1.3
Hydroxy acid glycerides	0.6-0.8
Free fatty acids	0.1-0.4
Phospholipids	0.8-1.0
Sphingolipids	0.06
Sterols	0.2-0.4

الجدول 18.10: تركيب دهن الحليب من الحموض الدسمة*

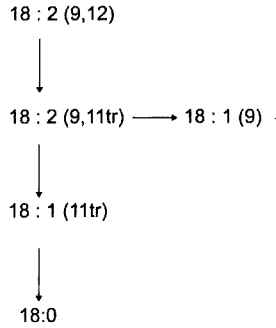
الحمض الدسم	الوزن (%)
المشبع المستقيم السلسلة	
Butyric acid (الزبدة)	2.79
Caproic acid	2.34
Caprylic acid	1.06
Capric acid	3.04
Lauric acid	2.87
Myristic acid	8.94
Pentadecanoic acid	0.79
Palmitic acid (النخيل)	23.8
Heptadecanoic acid	0.70
Stearic acid (الشمع)	13.2
Nonadecanoic acid	0.27
Arachidic acid	0.28
Behenic acid	0.11
المشبع المتفرع السلسلة	
12-Methyltetradecanoic acid	0.23
13-Methyltetradecanoic acid	0.14
14-Methylpentadecanoic acid	0.20
14-Methylhexadecanoic acid	0.23
15-Methylhexadecanoic acid	0.36
3,7,11,15-Tetramethylhexadecanoic acid	0.12-0.18
غير المشبع	
9-Decenoic acid	0.27
9-cis-Tetradecenoic acid	0.72
9-cis-Hexadecenoic acid	1.46
9-cis-Heptadecenoic acid	0.19
8-cis-Octadecenoic acid	0.45
Oleic acid	25.5
11-cis-Octadecenoic acid	0.67
9-trans-Octadecenoic acid	0.31
10-trans-Octadecenoic acid	0.32
11-trans-Octadecenoic acid	1.08
12-trans-Octadecenoic acid	0.12
13-trans-Octadecenoic acid	0.32
14-trans-Octadecenoic acid	0.27
15-trans-Octadecenoic acid	0.21
16-trans-Octadecenoic acid	0.23
Linoleic acid	2.11
Linolenic acid	0.38

* الحموض المدرجة هي فقط تلك التي تحتويها أعلى من 0.1%

3.2.1.10 Lipids الشحوم

يعطي (الجدول 17.10) تركيب الدسم في الحليب، يحوي دهن الحليب نحو 95%-96% من ثلاثي الغليسريدات، وقد أعطى تركيبها من الحموض الدسمة في (الجدول 18.10)، ويعد المحتوى العالي نسبياً من الحموض الدسمة المنخفضة الوزن الجزئي، وفي طبيعتها حمض البوتاريك خاصة مميزة للحليب. وبالرغم من سيطرة حمض اللينوليك في الشحوم الموجودة في العلف، إلا أن محتوى هذا الحمض الدسم في دهن الحليب يكاد لا يذكر الجدول 17.10. وقد تبين أن السبب في ذلك هو نوع من الأحياء الدقيقة التي تعيش في الكرش تقوم بدرجة حمض اللينوليك وتحوله إلى حمضي الأوليك والستيريك مع تشكيل حمض اللينوليك المترافق (CLA)، قارن (2.1.2.3) وحمض الفاكسينيك كمركونات متوسطة، كما هو مبين في (الشكل 13.10).

ويمكن زيادة تركيز حمض اللينوليك في دسم الحليب، مثلاً بإضافة الدسم النباتية ذات التركيب المناسب على شكل كبسولات إلى العلف. ولا تخلو هذه الطريقة التغذوية/الفيزيولوجية المثيرة من السيئات التي تتمثل في تغير خواص منتجات الحليب الفيزيائية - الكيميائية، إذ يرداد مثلاً، استعدادها للتأكسد وتشكيل اللاكتونات غير المشبعة (γ -دوديك-مقرون-6-إينولاكتون من حمض اللينوليك) الذي يؤثر في طعم كل من الحليب واللحم، مع وجود قدر ضئيل من سلسلة متفرعة فردية العدد من C- و-أوكسو حموض شحمية، وذلك إلى جانب الحموض الأمينية الرئيسية المستقيمة السلسلة.



الشكل 13.10: المדרجة البيولوجية لحمض اللينوليك في كرش المحترات

تشكل الشحوم الفسفورية 0.8-1.0% من دسم الحليب، وتوجد الستيروولات وأكثرها على شكل كولسترول، بنسبة 0.4-0.2%. يعرض (الجدول 19.10) خواص انصهار دسم الزبدة التي تتأثر بالفصل من السنة وبالعليقة. يتوزع دسم الحليب في المصورة بشكل كريات دقيقة تتراوح أقطارها بين $0.1-10 \mu m$ لكن الجزء الأكبر منها يقع في المجال $5-1 \mu m$. وفي عملية التحنيس، يرغم الحليب وهو في الدرجة $50-75^\circ m$ على الدخول إلى ممرات تحت ضغط يصل حتى $35 MPa$ مما يعطي كريات بأقطار $> 1 \mu m$ ، وذلك على حسب الضغط. يحيط بقطرات الدسم غشاء مكون من الشحومات الفسفورية وطبقة مضاعفة من البروتينات تعادل نحو 2% من كتلة القطيرة الكلية. يبلغ متوسط ثخانة الطبقة نحو $8-9 nm$ لكنها غير متجانسة. يبين (الجدول 20.10) بنية الغشاء.

الجدول 19.10: خواص انصهار دسم الزبدة

المحتوى الصلب	درجة الحرارة	المحتوى الصلب	درجة الحرارة
(%)	($^\circ m$)	(%)	($^\circ m$)
8-6	30	47-43	5
2-1	35	43-40	10
0	40	22-21	20

الجدول 20.10: تركيب غشاء كريات دسم الحليب

النسبة (%)	المكون
41	بروتين
30	شحومات فسفورية وشحومات سكرية
2	كولسترول
14	غليسيريدات معتدلة
13	ماء

يسهم نحو 40 من البروتينات ذات M_r 15-240 kdal (بروتينات غشاء كرية دسم الحليب، بروتين MFGM) في تكوين الغشاء، وبالرغم من انخفاض قيمتها التغذوية بالمقارنة مع الكازئينات وبروتينات المصالة إلا أنها تحظى بمزيد من الاهتمام نظراً لما لها من تأثير بالغ في صحة الأشخاص المحسسين. تدخل بروتينات الكازئين لتسهم في تكوين الغشاء لدى توسيع مساحة سطح كرية الدسم نحو 4 إلى 6 أضعاف أثناء عملية تجنيس الحليب. وتتألف ستة من البروتينات الثمانية الرئيسية في MFGM من البروتينات السكرية مثلاً، أو أكسيدوردكتاز الكزانئين. ويضم الغشاء إنزيمات أخرى من استراز الأستيل كولين والفسفاتاز القلوي والحمضي (قارن الجدول 24.10). يحتوي كازئين المذيلات لبياز بروتين شحمي شديد الفعالية هو عبارة عن بروتين سكري (مكون من السكريات بنسبة 8.3% وبوزن جزيئي 48.3 kdal). على أية حال، عندما تكون طرائق الحلب والتخزين ملائمة يمكن الحفاظ على الحليب النسيء لعدة أيام دون ظهور أي نكهة زنخ فيه. والأرجح أن تمنع أغشية كريات الدسم عملية التحلل باللياز، ويسهل تخريب البنية المنتظمة للغشاء، مثلاً أثناء التجنيس، ارتباط اللياز بكريات الدسم وحلمهة ثلاثي أسيل الغليسول بسرعة عالية (1 ميكرومول من الحمض الدسم في الدقيقة في كل 1 مل من الحليب، pH 7، 37°م) يصبح الحليب عندئذٍ منفراً الطعم خلال بضع دقائق، مما يستدعي تعطيل لبياز البروتين الشحمي بالبسترة قبيل تجنيس الحليب. يحتوي الحليب مقادير زهيدة من الغانغليوزيدات (5.6 ميكرومول/ل، محسوبة على أساس حمض الزيلالك (السيالك) المرتبط بالغانغليوزيد)، لها أهميتها في التمييز التحليلي بين الحليب المقشود ومسحوق المخيض. تزداد القشدة، كأحد عناصر البنية في غشاء كرية الدسم، غنى بالغانغليوزيدات أثناء عملية قشد الحليب، ولا يبقى سوى 8% منها في الحليب المقشود. وأثناء تحضير الزبدة، يتخرب غشاء كرية الدسم ميكانيكياً لتمر الغانغليوزيدات العالية القطبية بالكامل إلى المخيض، لذلك فالفارق بين مسحوق النوعين من الحليب المقشود والمخيض هو غنى الأخير بالغانغليوزيدات (480 ميكرومول/كغ) محسوبة على أساس أنها حمض سياليك.

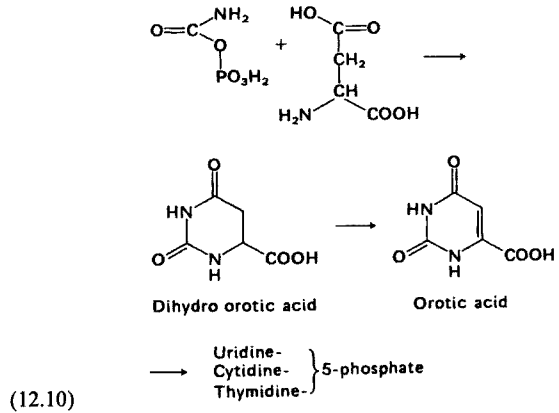
4.2.1.10 الحموض العضوية Organic Acids

يأتي حمض الليمون (السيترك) في طليعة الحموض العضوية الموجودة في الحليب (1.8 غ/ل). ويختفي هذا الحمض سريعاً إبان التخزين بفعل الجراثيم. أما الحموض الأخرى (حمض اللبن وحمض الخل) فهي منتحات تدرج اللاكتوز. ويعد وجود حمض الأوروتيك (73 ملغ/ل)، كمركب متوسط في التخليق البيولوجي لنكليتيديات البيريميدين، نوعياً للحليب. يعد كل من حمض الأوروتيك والكريتينين الكلي وحمض اليوريك (البولييك) مشعرات مناسبة لتعيين نسب الحليب في الأطعمة. يعرض (الجدول 21.10) وسطي القيم لكل من النوعين من الحليب: الكامل والمقشود، وتؤخذ كقيم مرجعية.

الجدول 21.10: مشعرات نسب الحليب في الأطعمة

المركب	مسحوق الحليب الكامل	مسحوق الحليب المقشود
حمض الأوروتيك		
قياس ضوئي	50.6	66.4
قياس بولاروغرافي	46.6	58.1
الكريتينين الكلي	66.3	84.4
حمض اليوريك (البولييك)	12.4	15.3

معطاة بالملغ/100 غ من المادة الصلبة.



5.2.1.10 المعادن Minerals

يبين (الجدول 22.10) المعادن بما فيها العناصر الزهيدة الموجودة في الحليب.

الجدول 22.10: تركيب الحليب من المعادن

المكوّن	ملغ/ل	المكوّن	ميكروغرام/ل
البوتاسيوم	1500	الزنك	4000
الكالسيوم	1200	الألمنيوم	500
الصوديوم	500	الحديد	400
المغنيزيوم	120	النحاس	120
الفسفات	3000	المولبديم	60
الكلوريد	1000	المغنيز	30
السلفات	100	النيكل	25
		السيليكون	1500
		البروم	1000
		البورون	200
		الفلور	150
		اليود	60

الجدول 23.10: محتوى الحليب من الفيتامينات

الفيتامين	ملغ/ل	الفيتامين	ملغ/ل
A (ريتينول)	0.4	نيكوتيناميد	0.001
D (كالسيفيرول)	0.001	حمض البانتوثينيك	3.5
E (توكوفيرول)	1.0	C (حمض الأسكوربيك)	20
B ₁ (ثيامين)	0.4	البيوتين	0.03
B ₂ (ريبوفلافين)	1.7	حمض الفوليك	0.05
B ₆ (بيريدوكس)	0.6		
B ₁₂ (سيانوكوبولامين)	0.005		

6.2.1.10 الفيتامينات Vitamins

يحتوي الحليب الفيتامينات كافة بمقادير متفاوتة (الجدول 23.10) وتحتفظ القشدة أثناء المعالجة بالفيتامينات الذوابة في

الدهن بينما تبقى الفيتامينات الذوابة في الماء في المصالة أو في الحليب المقشود.

الجدول 24.10: الإنزيمات في حليب البقر

رقم EC	الاسم	الموضع ^a
1.1.1.27	L-Lactate dehydrogenase	P
1.1.1.37	Malate dehydrogenase	
1.1.3.22	Xanthine oxidase	F
1.4.3.6	Amine oxidase (copper-containing)	
1.6.99.3	NADH dehydrogenase	F
1.8	Sulfhydryl oxidase ^b	S
1.8.1.4	Dihydrolipoamide dehydrogenase	F
1.11.1.6	Catalase	L
1.11.1.7	Lactoperoxidase	S
1.15.1.1	Superoxide dismutase	
2.3.2.2	γ -Glutamyltransferase	F
2.4.1.22	Lactose synthase	S
2.4.99.1	β -Galactoside- α -2,6- sialyltransferase	
2.6.1.1	Aspartate aminotransferase	P
2.6.1.2	Alanine aminotransferase	
2.7.1.26	Riboflavin kinase	
2.7.1.30	Glycerol kinase	
2.7.7.2	FMN adenyl transferase	
2.8.1.1	Thiosulfate sulfurtransferase	
3.1.1.1	Carboxylesterase	S
3.1.1.2	Arylesterase	
3.1.1.7	Acetylcholine esterase	F
3.1.1.8	Choline esterase	S
3.1.1.34	Lipoproteinlipase	C
3.1.3.1	Alkaline phosphatase	F
3.1.3.2	Acid phosphatase	F
3.1.3.5	5'-Nucleotidase	F
3.1.3.9	Glucose-6-phosphatase	F
3.1.3.16	Phosphoprotein phosphatase	P
3.1.4.1	Phosphodiesterase I	F
3.1.27.5	Pancreatic ribonuclease	S
3.2.1.1	α -Amylase	S
3.2.1.2	β -Amylase	
3.2.1.17	Lysozyme	S
3.2.1.24	α -Mannosidase	
3.2.1.31	β -Glucuronidase	
3.2.1.52	β -N-Acetylglucosaminidase	
3.4	Acid peptidases	
3.4.21.7	Plasmin	C
3.6.1.3	Adenosinetriphosphatase	F
3.6.1.9	Nucleotide pyrophosphatase	
4.1.2.13	Fructosebiphosphate aldolase	
5.3.1.9	Glucose-6-phosphate isomerase	

^a C: مذيلة الكازين، F: غشاء كرية الدم، L: الكريات البيض،
P: البلازما، S: المصل.

^b ليس أوكسيداز الثيول EC 1.8.3.2.

7.2.1.10 Enzymes الإنزيمات

تنوع الإنزيمات في الحليب وتعدد، ولا تقتصر أهميتها على التحليل بهدف تحمري الحليب المعالج حرارياً، بل تتعداها إلى التأثير في خصائص عمليات المعالجة. وتعد سرعة تعطيل فعالية الإنزيم حرارياً مؤشراً على نمط التسخين ومداه (راجع 2.5.4). تشمل إنزيمات الهدرولازات المستعرة كلاً من: الأميلازات والليبازات والاسترازات والبروتينازات والفسفاتازات، كذلك

وجدت مشطبات الروتيناز. تشمل الأكسيددكتاز الهامة في الحليب الألدهيد نازع الهيدروجين (أوكسيداز الكزانين) واللاكتوبروكسيداز والكاتالاز. يعرض (الجدول 24.10) وجود الإنزيمات في حليب البقر وأجزاء الحليب التي تتوضع فيها.

1.7.2.1.10 البلازمين Plasmin

يعد البلازمين اندوبتيداز السيرين ذا أهمية خاصة في تقانة الحليب.

يوجد البلازمين وطييعته البلازومينوجن ومنشط البلازمينوجين (PA) في الحليب مرتبطة بمعدلات الكازين وبأغشية كريات الدم. يحضّر انزياح قيمة pH إلى المجال الحمضي (pH 4.7) على تحرير البلازمين من الكازين. ويبلغ تركيز البلازمين في الحليب نحو 0.3-2.5 ميكروغرام/مل، لكنه يزداد مع عمر البقرة وأثناء دورة الإرضاع.

يوجد البلازمين في مجال pH 7.5-8.0 وهو أكثر ما يكون فعالية عند 37°C وهو يقوم بحلمهة β-الكازين وأيضاً، وبسرعة أقل، α-الكازين. أما κ-الكازين فهو مقاوم مثله في ذلك مثل بروتينات المصالة α-اكتوالبومين وβ-لاكتوالبومين. وهو يهاجم عند الحلمهة الجانب الكربوكسيلي ل-L-الليزين فضلاً عن L-الأرجينين، مثله في ذلك مثل التريسين. ويتحكم في فعالية البلازمين المثبط PA ومثبط البلازمين.

لا تنخفض فعالية البلازمين بأكثر من 10-17% في شروط عملية البسترة مثلاً عند 72°C مدة 15 ثانية. ويُحسن تخزين الحليب المبستر بشكل غير مباشر فعالية البلازمين بسبب تعطيل مشطبات PA. ويتحقق التعطيل الحراري الكامل للبلازمين بالتسخين في 120°C مدة 15 دقيقة وفي 142°C خلال 18 ثانية.

يؤثر البلازمين في عملية الإنضاج، مثلاً (في الكاممرت)، حيث تتسارع العملية ويتحسن تشكل الرائحة العطرية، لكن من جهة ثانية، لا بد قبل استعادة الكازينات، من فصل البلازمين.

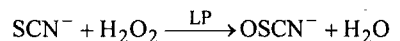
2.7.2.1.10 اللاكتوبراكسيداز Lactoperoxidase

يعد وجود جملة اللاكتوبروكسيداز (LP) المضادة للجراثيم في الحليب ذا شأن في حفظ الحليب النسيء، إذ هي بديل جيد لا سيما في البلدان التي لا يسهل فيها تبريد الحليب لوقايته من التلف.

تتكون الجملة من LP (EC 1.11.1.7) وركيزة من الثيوسيانات وH₂O₂. يتكون الإنزيم، وهو بروتين سكري (محتوى السكريات 10%) من 612 ثمانية حمض أميني (M_r 78,000, IP 9.6) وFe-بروتوبورفيرين IX، الذي يقوم بالتحفيز، مثله في ذلك مثل المجموعة الضميمة، كما هو مبين في الفقرة 2.3.2.2. تسهم الثيوسيانات في هذا التفاعل إذ تقوم بدور مانح الإلكترون AH. ويعد اللاكتوبروكسيداز أحد الإنزيمات الثابتة حرارياً في الحليب لاسيما عندما تكون البنية مثبتة بأيونات Ca²⁺. ويبقى على نشاطه بعد 30 دقيقة في 63°C (pH معتدلة) وبعد 15 ثانية في 72°C، لكنه يتعطل في وقت قصير لا يزيد على 2.5 ثانية في 80°C، يؤدي التحميص (pH 5.3) إلى تسريع التعطيل وذلك بتحرير أيونات Ca²⁺. ويعد إنزيم LP الأكثر شيوعاً في الحليب، بعد الكزانين أكسيداز، إذ يبلغ مقداره نحو 30 ملغ/ل.

يعتمد تركيز الثيوسيانات في الحليب على نوع العلف، مثلاً على وجود الغلوكوزينولات (قارن 3.9.2.1.17). لا يعد H₂O₂ من مكونات الحليب بل تولده الجراثيم، مثلاً جراثيم حمض اللبن.

تعد الهيبوثيوسيانات المنتج الرئيسي المتكون من الثيوسيانات مانحة الهيدروجين في تفاعل تحفيز LP:

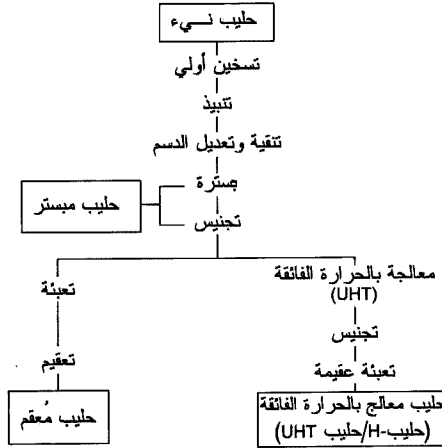


ويتصف هذا المركب بأنه عامل مبيد للجراثيم، وذلك لأنه قادر على أكسدة مجموعات SH في البروتينات المكونة للبنية

والإنزيمات في الجراثيم. تستعمل جملة LP لإطالة عمر حفظ الحليب النسيء والحليب المبستر. ويتحرر H_2O_2 هنا بإضافة الغلوكوز/ أكسيداز الغلوكوز (قارن 1.1.2.7.2) فيزداد تركيز الثيوسانات بهذه الإضافة. ويمكن بجملة LP، في إنتاج مواد الحليب المخمّرة، أن تثبت تطور مزارع البادئ.

3.1.10 تصنيع الحليب Processing of Milk

لا يتعدى ما يباع من الحليب نياً، بدون معالجة، جزءاً يسيراً منه، (حليب نسيء موثق)، ويخضع الجزء الأكبر من الحليب إلى عملية معالجة موضحة ترسيماً بالشكل 14.10.



الشكل 14.10: معالجة الحليب

1.3.1.10 التنقية Purification

ينقل الحليب بجرارات خاصة عادة من مصادره في خزانات مبردة -8°م. ويلقم الحليب، كي ينقى، إلى مرقدة (فراز قرصي ذاتي التنظيف) مروراً بوعاء نازع للهواء. ويمكن لهذه الفرازات معالجة الحليب بارداً كان أم ساخناً (40°م) وبسرعة -8400 4500 دورة/د وبسعة تصل إلى 50,000 ل/الساعة.

2.3.1.10 فصل القشدة Creaming

ينفصل الحليب بعد تسخينه إلى نحو 40°م (مما يزيد في كفاءة الحصول على القشدة بخفض اللزوجة) إلى قشدة وحليب مقشود وذلك في فراز القشدة. وتصل سعة فراز القشدة إلى 25,000 ل/سا بسرعة تبلغ 4200-6500 دورة/دقيقة، ويمكن تعديل محتوى الحليب من الدسم بالمزج - الرجعي الدقيق.

3.3.1.10 المعالجة الحرارية Heat Treatment

يسخن الحليب السائل لتحسين قابلية تحمله وللقضاء على الجراثيم المسببة للمرض. وفيما يلي سلسلة المعالجات الحرارية المستخدمة (الشكل 15.10).

• معالجة حرارية (استحراق) Thermization

تتضمن هذه العملية التسخين في شروط أكثر اعتدالاً منها في البسترة، مثلاً 57-68°م، ينخفض عدد الجراثيم، مثلاً في إنتاج الجبن. ويبقى كل من طعم الحليب وزمن التكدس أثناء المعالجة بالمنفحة على حالهما دون تغيير.

- البسترة Pasteurization

يعالج الحليب في درجة حرارة عالية (85°م مدة 2-3 ثانية) خلال زمن قصير في عملية ومضية (72-75°م/15-30 ثانية) في سخانات صفائحية، أو في درجة حرارة منخفضة، في عملية التسخين "المسك"، يجري فيها التسخين عند 63-66°م مدة 30-32 دقيقة على الأقل مع التحريك ثم يبرد بعدئذ.

- المعالجة في درجات الحرارة الفائقة (UHT) Treatment (UHT) Ultrahigh Temperature

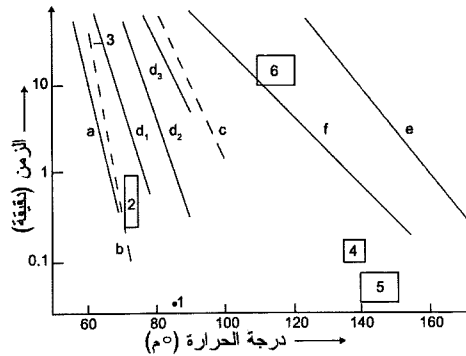
تتضمن العملية التسخين غير المباشر بالوشائع أو الصفائح في 136-138°م مدة 5-8 ثانية، أو التسخين المباشر بالحقن بالبخار الحي في 140-145°م مدة 2-4 ثانية تتبعه التعبئة المعقمة. ولمنع تخفيف الحليب أو ازدياد تركيزه ينبغي التحكم في مقدار البخار المحقون كي يعادل تماماً مقدار الماء المفصول أثناء التمدد تحت الفراغ.

- المعالجة الحرارية لتدمير الجراثيم Bacteriostatic Process

هي توليف بين التعقيم بالتبديد في 65-70°م والتسخين UHT للثفالة المنفصلة (2-3% من الحليب) يتبعها إعادة المزج. وبما أن كمية الحليب الكلية لا تسخن في هذه العملية، يتحسن طعم الحليب، وتبلغ قابلية التخزين نحو 8-10 أيام.

- التعقيم Sterilization

يسخن الحليب في العبوات المعدة للبيع في الموصدات في 107-115°م مدة 20-40 دقيقة، أو 120-130°م/8-12 دقيقة.



الشكل 15.10: تسخين الحليب: 1-3 بسترة؛ 1 معالجة حرارية عالية، 2 معالجة حرارية لفترة قصيرة و3 لفترة طويلة، 4 و5 معالجة UHT؛ 4 غير مباشرة و5 مباشرة، 6 تعقيم. *a*: قتل الجراثيم المرضية (المنفطرة السلية كعضوية واسمة). *b/c*: تعطيل الفسنتاز الحمضية/القلوية، *d1, d2, d3* تسخ مباشرة و5 مباشرة، 6 تعقيم. *e*: تكس الكازئين حرارياً، *f*: بدء اسمرار الحليب.

4.3.1.10 التجنيس Homogenization

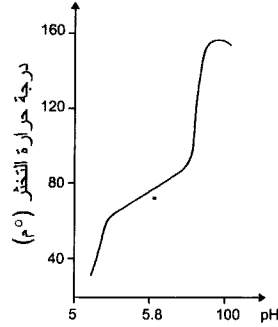
تجرى عملية التجنيس هذه لتثبيت الحليب المستحلب بخفض حجم كريات الدسم. يتحقق ذلك بالتجنيس في الضغط العالي (حتى 35 ميغاباسكال، 50-75°م). يتكون المجانس تحت الضغط، من حيث المبدأ، من مطحنة ضغط عال تضغط المنتج عبر صمام التجنيس، فينخفض حجم كريات الدسم إلى قطر > 1 ميكرومتر بقوى التدويم والتكثف والقص، مما ينتج عنه زيادة نحو 10 أضعاف في مساحة السطح. تتكون أغشية كريات الدسم المصغرة بقبط بروتينات المصالة والكازئينات.

5.3.1.10 التفاعلات أثناء التسخين Reactions During Heating

تؤثر المعالجة الحرارية في العديد من مكونات الحليب، ويشار هنا على وجه الخصوص إلى أن الكازئين لا يعد من البروتينات التي تتخثر حرارياً، فهو لا يتخثر إلا بالتسخين إلى درجات شديدة الارتفاع (راجع الشكل 15.10). يؤدي التسخين في

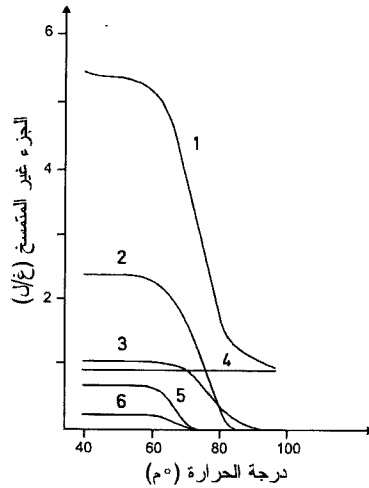
120°م طيلة 5 ساعات إلى نزع الفسفات من كازئينات الصوديوم أو الكالسيوم في المحلول بنسبة (100% و85% بالترتيب) ويجرح نحو 15% من النتروجين على شكل قطع منخفضة الوزن الجزيئي.

لكن درجة الحرارة والـ pH يؤثران بشدة في ترابط الكازئين ويغيران في بنيته المذيبية، راجع الفقرتين (2.1.2.1.10 و3.1.2.1.10). ويعد اعتماد التخثر الحراري للحليب المقشود الذي يعتمد على pH مثلاً على هذا التغير؛ إذ تنخفض درجة حرارة التخثر مع تناقص pH (الشكل 16.10)، ولتركيز الملح تأثيره في هذا الشأن، فمثلاً يتناقص الثبات الحراري للحليب مع ازدياد محتوى الحليب من الكالسيوم الحر.



الشكل 16.10: التخثر الحراري للحليب المقشود

من المفترض أن تؤدي جميع عمليات البسترة إلى قتل الجراثيم المرضية في الحليب. ويستخدم تعطيل الفسفات القلوية في تعيين فعالية البسترة. وتبدأ بروتينات المصالة بالتمسخ في درجات الحرارة العالية أو مع التسخين الطويل الأمد، ويتفق هذا مع التعطيل الكامل للفسفات الحمضية. تتوقف بروتينات المصالة المتمسخة، ضمن مجال pH نقاط كهربائيتها المتساوية، عن أن تصبح ذوابة وتتخثر سوية مع الكازئين نتيجة الاحمضاض أو بتأثير الكيموسين في الحليب. ولهذا الترسيب المشترك لبروتينات الحليب أهميته في بعض عمليات معالجة الحليب (كما في إنتاج جبنة البيض الطرية: الجبنة الناعمة). يوضح (الشكل 17.10) الثبات الحراري لبروتينات المصالة.



الشكل 17.10: تمسخ بروتينات المصالة بالتسخين في درجات حرارة مختلفة لمدة 30 دقيقة. 1 بروتين المصالة الكلي، 2 β -لاكتوغلوبولين، - α 3 لاكتالبومين، 4 بيتون البروتوز، 5 غلوبولين مناعي، 6 ألبومين المصل.

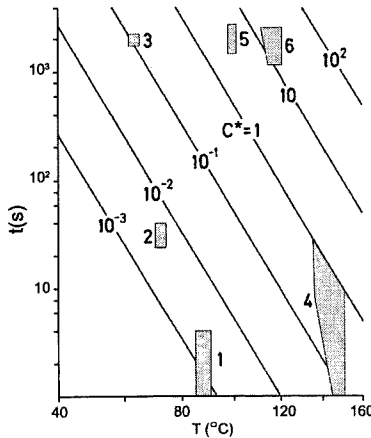
تؤدي المعالجة الحرارية للحليب إلى تفعيل مجموعات الثيول، مثلاً يحدث تفاعل تبادل ثيول - ثنائي سلفيد بين κ -كازئين و β -لاكتوغلوبولين، مما يؤدي إلى خفض حساسية الـ κ -كازئين إلى الكيموسين، الأمر الذي ينشأ عنه إعاقة قوية في تخثر الحليب المسخن بالمنفحة.

ومن التغيرات الأخرى التي تطرأ عند تسخين الحليب:

- ترسب فسفات الكالسيوم على مذيلات الكازئين.
- حدوث تفاعلات *Maillard* بين اللاكتوز ومجموعة الأمينو (مثلاً الليزين) التي تتسبب في عملية بسترة تقليدية اسمرار الحليب وتشكل هيدروكسي متيل فورفال (HMF).
- تشكل كل من δ -لاكتون وبتيل كيتون من الغليسريدات المؤسرة بهيدروكسي أو كيتو الحموض الدسمة.
- تدرك كل من الفيتامينات، B_1 ، B_6 و B_{12} وحمض الفوليك وفيتامين C إلى جانب احتمال فقد نحو 10-30% من إنتاج الحليب بطريقة UHT. وتؤدي البسترة إلى تدمير نحو 50% من الفيتامينات B_1 و B_6 وحمض الفوليك ونحو 100% من فيتامين C و B_{12} .

• تغيرات تطرأ على أغشية كريات الدسم في الحليب، الأمر الذي يؤثر في خاصية الكريات لفصل القشدة.

أظهرت الدراسات المفصلة أنه يمكن حساب سرعات العديد من التفاعلات التي تحدث إبان تسخين الحليب، مثلاً تدرك الليسين والثيامين وتشكل HMF والاسمرار اللاإنزيمي، خلال مجال مدى من درجة الحرارة - زمن (بما فيه التخزين المديد)، وذلك بتطبيق قانون السرعة من المرتبة الثانية. ويفرض أن طاقة التنشيط تساوي وسطيًا $E_a = 102 \text{ kJ/mole}$ ، فقد عرف «تأثير كيميائي» $C^* = 1$ يعطي للبياني المرسوم بين $\log t$ و T^{-1} شكل خط مستقيم، والذي يمكن منه التوصل إلى أن الفقد في الثيامين يساوي نحو 0.8 ملغ/ل (الشكل 18.10). تمثل الخطوط الأخرى في الشكل 18.10 المذكور المعالجة الحرارية والتفاعلات الكيميائية مرفوعة إلى قوة تساوي العشرة ($\dots 10^{-2}, 10^{-1}, C^* = 10^1, 10^2, \dots$). لا تصبح الأصبغة المتشكلة في تفاعل الاسمرار ظاهرة للعيان إلا في المجال $C^* = 10$.



الشكل 18.10: التفاعلات الكيميائية في الحليب المعالج بالحرارة (المفعول الكيميائي $C^* = 1$ ، فقد نحو 3% من الثيامين ونحو 0.7% من الليسين وتشكل نحو 0.8 ملغ/ل من HMF)، المعالجة الحرارية التي تستخدم عادة: 1 حرارة عالية، 2 تسخين قصير الأمد، 3 تسخين طويل الأمد، 4 معالجة UHT، 5 غليان، 6 تعقيم (بحسب Kessler، 1983). MHF: هيدروكسي متيل فورفال.

وقد أمكن أيضاً تعيين تردّي جودة أصناف أخرى من الأطعمة ممثلة بتدركها تغذوياً، وتغيرات اللون وظهور النكهة غير المرغوبة بتطبيق نموذج رياضي ملائم.

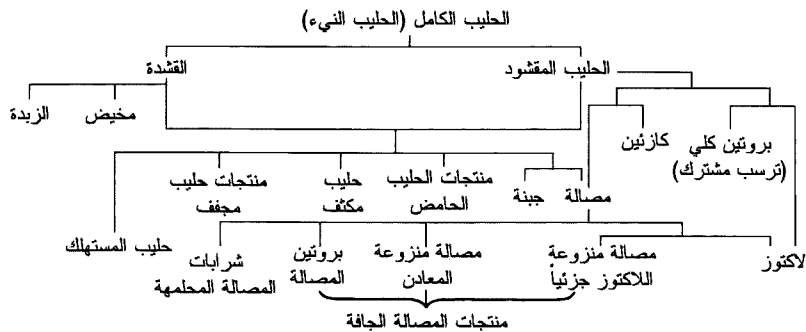
يتبع في أكثر الحالات فقد الجودة قانون سرعة من المرتبة صفر أو المرتبة الأولى. وتسمح معرفة ثابت السرعة بالتنبؤ بمدى التفاعل لأي أمد كان.

يتبع تأثير درجة الحرارة في سرعة التفاعل معادلة Arrhenius الشهيرة (قارن 4.5.2). وهكذا يمكن بدراسة التفاعل وقياس ثوابت السرعة في اثنتين من درجات الحرارة العالية أو ثلاث، استقراء البياني المستقيم الناتج إلى درجات حرارة أدنى وتعيين سرعة التفاعل في درجة الحرارة الأدنى المطلوبة. وتسمح هذه المعطيات بالتنبؤ بمدّة التخزين، وذلك عندما لا تؤدي درجة الحرارة إلى تغير في الخواص الفيزيائية والكيميائية لمكونات الغذاء. فمثلاً مع ارتفاع درجة الحرارة ينتقل الدهن الجامد إلى الحالة السائلة، وربما كانت التفاعلات قابلة للحركة في السائل الدهني ولكن ليس في الطور الصلب. وهكذا يعطي التقدير مدة تخزين، أقصر مما هو في الواقع، في درجة الحرارة الأدنى.

4.1.10 أنواع الحليب Types of Milk

يستهلك الحليب بالأشكال التالية:

- حليب سائل نسيء (حليب عالي الجودة) وعليه أن يلبي المتطلبات الصحية الصارمة.
- حليب كامل: معالج حرارياً ويحتوي 3% على الأقل من الدسم (الدهن). يمكن أن يكون حليباً كاملاً معيارياً عدل محتواه من الدسم إلى حد مقرر مسبقاً، يجب أن تكون فيه نسبة الدسم 3.5% على الأقل.
- حليب منخفض الدسم: يعالج حرارياً وتفصل عنه القشدة، يبلغ محتواه من الدسم نحو 1.5-2%.
- حليب مقشود: معالج حرارياً محتواه من الدسم دون 0.3%.
- حليب معاد التكوين: يشيع هذا النوع من الحليب في المناطق التي لا تنتج الحليب (أكثر المدن اليابانية). ويقوم إنتاج هذا النوع من الحليب على استحلاب دسم الزبدة السائلة في معلق من مسحوق الحليب المقشود في 45°م. تخضع «القشدة» ذات المحتوى من الدسم 30%-20% إلى عملية تجنيس من مرحلتين (20 و 5 ميغاباسكال و55-60°م)، ثم تخفف بمعلق الحليب المقشود.
- الحليب المعبأ هو أرخص ثمناً نظراً لأن دسم الزبدة يستبدل بدسم نباتي.
- الحليب المقوي هو خليط من الحليب الطازج الغني بالدسم والحليب المقشود المعاد التكوين، المضاف إليه مواد صلبة غير دسمة، وتؤدي إضافة الماء إلى خفض تركيز المواد الدسمة وكذلك المواد الصلبة غير الدسمة.



الشكل 19.10: عرض ترسمي لمنتجات الحليب

2.10 منتجات الحليب ومشتقاته Dairy Products

يوضح الشكل 19.10 ترسيماً معالجة الحليب.

1.2.10 منتجات الحليب المخمر Fermented Milk Products

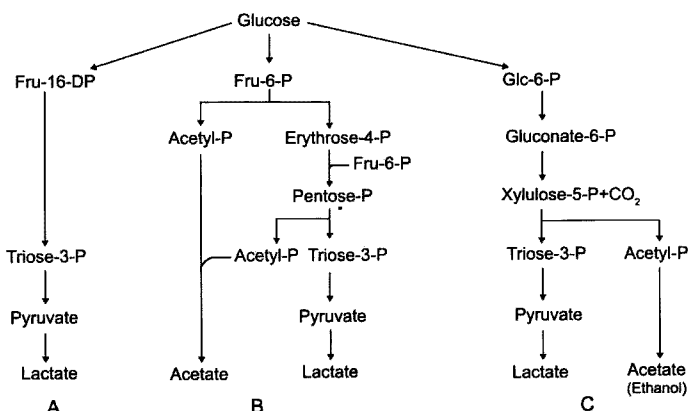
تتصف منتجات الحليب الحامض جميعاً بأنها أخضعت للتخمير الذي يتضمن إلى جانب جراثيم حمض اللبن مكروبات أخرى، مثلاً الخمائر. ويعد إلى جانب جراثيم حمض اللبن كل من الملبينات والمكورة اللبينية والنستقية والملمسة. وقد عرضت أهم الأنواع في (الجدول 25.10).

الجدول 25.10: جراثيم حمض اللبن

ملاحظات	L-حمض اللبن ^a (%)	الجراثيم
أليف للحرارة	4-0.6	<i>Lactobacillus bulgaricus</i>
مُخمر متماثل homofermentative	0	<i>L. lactis</i>
D-, L- أو		<i>L. leichmanii</i>
L-,D-حمض اللبن		<i>L. delbrueckii</i>
	70	<i>L. helveticus</i>
		<i>L. jugurti</i>
	60	<i>L. acidophilus</i>
أليف الحرارة المعتدلة، مُخمر متماثل، D-, L- أو L-,D-حمض اللبن		<i>L. casei subsp. casei</i>
		<i>L. casei subsp. alactosus</i>
		<i>L. casei subsp. pseudo plantarum</i>
		<i>L. casei subsp. rhamnosus</i>
		<i>L. casei subsp. fusiformis</i>
		<i>L. casei subsp. tolerans</i>
		<i>L. plantarum</i>
		<i>L. curvatus</i>
مُخمر متغاير، L-,D-حمض اللبن		<i>L. fermentum</i>
		<i>L. cellobiosus</i>
		<i>L. brevii</i>
		<i>L. hilgardii</i>
		<i>L. vermiformis</i>
		<i>L. reuteri</i>
أليف للحرارة، مُخمر متماثل	99	<i>Streptococcus thermophilus</i>
مُخمر متماثل		<i>S. faecium</i>
أليف الحرارة المعتدلة، مُخمر متماثل	92-99	<i>Lactococcus lactis subsp. lactis</i>
	99	<i>Lactococcus lactis subsp. cremoris</i>
مُخمر متغاير، D-حمض اللبن		<i>Leuconostoc cremoris</i>
		<i>L. mesenteroides</i>
		<i>L. dextranicum</i>
		<i>L. lactis</i>
أليف للحرارة، مُخمر متغاير، L-,D-حمض اللبن		<i>Pediococcus acidilactici</i>

^a قيم التوجه، تعتمد نسبة L-حمض اللبن على السلالة الجرثومية وعلى شروط الزرع.

تتقدم عملية التخمر، على حسب الكربوهيدرات المعنية، عبر مسار التحلل السُّكَّري المقتصر تقريباً على تشكيل حمض اللبن (التخمير المتماثل) عبر مسار فسفات البنتوز بتشكيل حمض اللبن وحمض الخل (الايثانول) وربما CO₂ (التخمير المتباين) أو عبر المسارين معاً. يبين (الشكل 20.10) مسارات الاستقلاب هذه. تمتلك الكائنات الحية التي تكون إجبارية التخمر المتماثل الألدولاز ثنائي فسفات - فركتوز لكن ليس نازعة الهدروجين 6-فسفات الغلوكوز ونازعة الهدروجين 6-فسفو غلوكونات، إلا أن العضويات الإجبارية التخمر المتباين تمتلك كلا النوعين من نازعات الهدروجين، لكن ليس الألدولاز. وتمتلك الكائنات الحية الاختيارية التخمر المثلي الأنواع الثلاثة من الإنزيمات، ويمكنها سلوك مساري الاستقلاب كليهما.



الشكل 20.10: استقلاب الغلوكوز بواسطة جراثيم حمض اللبن. A: تخمير متماثل، B: مسار مشقوق، C: تخمير متباين (مسار 6-فسفوغلوكونات)

وبغض النظر عن نمط التخمر، يعتمد تهاؤ حمض اللبن المتشكل أيضاً على الميكروبات المتضمنة. وكما هو مبين في الجدول 25.10 يتشكل النوعان من المتخايلات بكميات متفاوتة. يضم (الجدول 26.10) قائمة بمحتوى حمض اللبن الكلي و-L-حمض اللبن في مختلف المنتجات المشتقة من الحليب.

الجدول 26.10: حمض اللبن الكلي و-L-حمض اللبن في بعض منتجات الحليب

المنتج	حمض اللبن الكلي (%)	L-حمض اللبن ^b (%)
الحليب الحامض	0.97	88
المخيض	0.86	87
القشدة الحامضة	0.86	96
اللبن	1.08	54
الروبة	0.59	94
جبنة الطرية	0.34	92
الاميتال	0.27	76
السيرنز	1.53	58
جبنة التلست	1.27	52

^a القيمة المتوسطة

^b على أساس حمض اللبن الكلي

يتشكل L-حمض اللبن في الاستقلاب البشري حصراً ولا يتوفر سوى نازعة هيدروجين L-لاكتات واحدة. لذلك يؤدي مدخول كميات زائدة من D-حمض اللبن إلى فائض منه في الدم وإلى زيادة الحموضة في البول. تشير توصيات WHO لهذا

السبب إلى أن الحد المسموح به من المدخول اليومي من D-حمض اللبن هو 100 ملغ لكل كغ من وزن الجسم. وتشكل أثناء التخمر، إلى جانب المنتجات الرئيسية الآنفة الذكر، مواد عطرية متنوعة (قارن 3.3.10) ويحدث تحلل البروتينات وتحلل الشحومات إلى حد ما، وتشكل أثناء تحلل البروتينات الببتيدات التي تمتلك فعالية أفيونية¹ وخافضة للضغط وتأثيرات تحريضية مناعية أو مضادة للجراثيم (قارن الأدبيات).

تصنف المنتجات، على حسب القوام، إلى المنتجات القاسية ذات القوام الهلامي والمنتجات ذات القوام الشبيه بالقشدة والمنتجات التي تؤخذ شرباً قابلاً للسكب. تؤثر المعالجة الحرارية المسبقة للحليب في الخواص الريولوجية للمنتجات كما هو موصوف في الفقرة 3.1.2.1.10. يمكن زيادة زمن حفظ منتجات الحليب الحامض إذا جرى إنتاجها وتعبئتها في شروط عقيمة، أو أن تنتج في الشروط الاعتيادية وتتبع بمعالجة حرارية.

1.1.2.10 الحليب الحامض Sour Milk

الحليب الحامض هو المنتج الحاصل من تخمير الحليب الذي يحدث إما بالتخمير الأنسي الذي تسببه أنواع الجراثيم المختلفة المولدة لحمض اللبن أو بإضافة الأحياء المجهرية الأليفة الاعتدال (*Lactococcus lactis*, *L. cremoris*, *L. diacetylactis*) (*Leuconostoc cremoris*) إلى الحليب المسخن في 20°م. ومع تقدم التخمر يتحول اللاكتوز إلى حمض اللبن الذي يختر الكازئين عند pH 4-5. يصنع الحليب الرائب الغليظ القوام الحامض المذاق من الحليب الكامل (3.5% على الأقل من دسم الحليب) أو من الحليب المنخفض الدسم (1.5 - 1.8% دسم) أو من الحليب المقشود (على الأكثر 0.3% دسم) وذلك بالمزج عادة مع مسحوق الحليب المقشود لزيادة المحتوى من المادة الصلبة ولتحسين بنية هلام البروتين الناتجة. يحتوي الحليب الحامض 0.5 - 0.9% من حمض اللبن. تصنع بعض البلدان أيضاً كل من حليب الأغنام والجاموس والغزال والخيول. وتنتج القشدة الحامض بطريقة مماثلة لتلك المستخدمة في صناعة الحليب الحامض باستثناء أن المادة الأولية هي القشدة المعدة للقهوة.

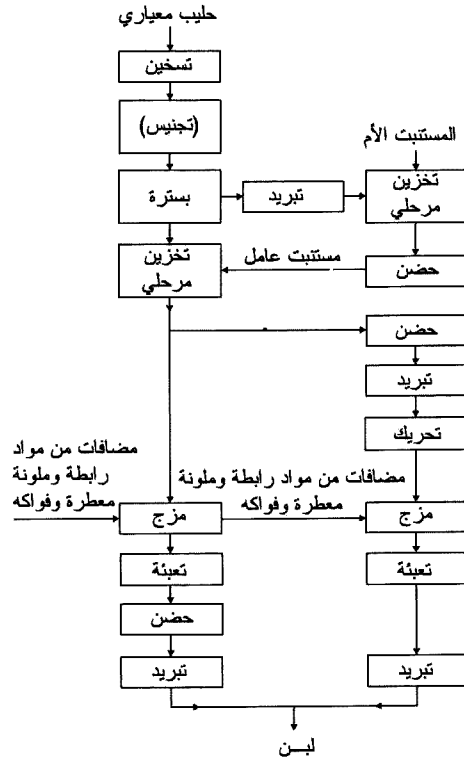
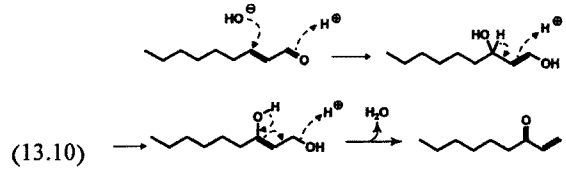
2.1.2.10 اللبن الرائب Yoghurt

يعرض (الشكل 21.10) ترسيماً طريقة إنتاج اللبن. وتتكون مزارع اللبن من جراثيم حمض اللبن الأليفة للحرارة المتعايشة سوية (العقديات السخنة والمليئة البلغارية). يجري الحضان بعد إضافة المستنبت العامل بنسبة 1.5-3% في 42-45°م مدة ثلاث ساعات تكون pH المنتج النهائي نحو 4-4.2 ويحتوي نحو 0.7-1.1% من حمض اللبن. تعد الأطعمة الوظيفية، بما فيها اللبن، تلك التي جرى حضانها بعد إضافة طليعة حيوية. تعرف الطلائع الحيوية بأنها سلالات مستنبتة من جراثيم حمض اللبن التي عزلت من نبيت الأمعاء الدقيقة للإنسان، مثلاً أنواع معينة من الملبنات والجراثيم المشقوقة. ويفترض لدى الاستهلاك أن تصل هذه الجراثيم إلى الأمعاء الغليظة وأن تسهم في تكوين نبيت معوي أمثل.

يزداد تنوع المنتجات من اللبن بإضافة الفواكه ومعاجينها إليه. وتعطي إضافة الفاكهة أو معجون الفاكهة والسكر منتجات خاصة (لبن الفواكه).

والجزء الأساسي من رائحة اللبن الخاصة مصدره المركبات الكربونيلية، وفي طليعتها الأسيت الدهيد وثنائي الأستيل. وقد اكتشف وجود المركب 1-أوكتن-3-أون إلى جانب 1-نونين-3-أون كمادتين حاملتين للرائحة، تتصفان بامتلاكهما عتبة رائحة شديدة الانخفاض (قارن 9.1.2.7.3). ويعتقد أن طليعتها هو منتج التأكسد التلقائي لحمض اللينوليك، (E)-2-نونينال (صيفته في الشكل 13.10).

¹ أفيوني: يحتوي على أفيون أو مزوج به، مخدر (المدقق العلمي).



الشكل 21.10: إنتاج أصناف اللبن المختلفة

3.1.2.10 الكفير والكوميس Kefir and Kumiss

الكفير والكوميس هما نوعان من المشروبات الفوارة المكونة الكحولية. ويشتمل النبيت المجهري للكفير خميرة (المستحفيات) (وهي مسؤولة عن التخمر الكحولي) والعصيات اللبنة والنستقة المساريقية والعقديات والكيسيات وجراثيم البيرة والخلاطات. تسبب عصيات الكفير تنامي «حبيبات الكفير» التي تشبه رؤوس القنبيط عندما تكون مبللة وحبوب مائلة للسمرّة عندما تكون جافة، وهي جسيمات من الحليب المتحلط مع كائنات الكفير، وتؤدي إضافتها للحليب السائل إعطاء الكفير، أما الكوميس فيحضر من حليب الأفراس أو الماعز المخمر بمستتبت الكوميس الإجماري النقي.

يعد كلا النوعين من المنتجات مشروباً وطنياً في القوقاز وسهوب تركستان. يحتوي الكفير حمض اللبن بنسبة (0.5-1.0%) وكميات محسوسة من الكحول (0.5-2.0%) وثنائي أكسيد الكربون وبعض منتجات تدرّك الكازئين الناتج عن فعل الخمائر الحالة للبروتين. يحتوي الكوميس العادي الكحول بنسبة 1.0-3.0% وهو ينتج بطريقة مشابهة للبن.

4.1.2.10 حليب التايت: حليب الحظن Taette Milk

التايت* (Lapp's milk) نوع من منتج الحليب الخاص التخمر من حليب البقر الحامض الذي يستهلك في السويد والنرويج

* اللابسي: شعب يعيش في شمال اسكندنافيا وفنلندا يعيش على صيد الأسماك والتدييات البحرية (المدقق العلمي).

وفلنדה. وتعزى بنيتة الخيطية اللزجة إلى تشكل مواد رقيقة القوام في درجات حرارة التخمر المتدنية. تشمل هذه العملية على المكروبات الأليفة للحرارة المتوسطة Mesophilic (المكورات اللبنية والنستقة اللبينة).

2.2.10 القشدة Cream

ينزع عملياً كامل الدسم من الحليب (يُقى نحو 0.03-0.06% من الدسم) في تجهيزات الفرازات المحكمة أو التلقائية التنقية أو في أجهزة يقترن فيها النوعان ثم ينظم تركيبها بعد ذلك بالمزج الراجع. تحتوي القشدة المخفوقة دسم حليب بنسبة 30% على الأقل، وتحتوي قشدة القهوة 10% وقشدة الزبدة 25-82%. تستخدم القشدة بطرائق عديدة، فإما أن تستهلك مباشرة وإما أن تستخدم لإنتاج الزبدة والمثلجات. وتعد قابلية الخفق وثبات منتجات الرغوة المخفوقة من خواص القشدة المخفوقة الضرورية. وللحصول على قشدة بأفضل المواصفات يفضل أن تكون زيادة الحجم نحو 80% على الأقل وأن يكون عمق اختراق مخروط معياري بحمل 100 غ مساوياً 3 سم خلال 3 ثانية، وينبغي أن لا يحصل أي انفصال للمصل بعد 1 ساعة في 18°م.

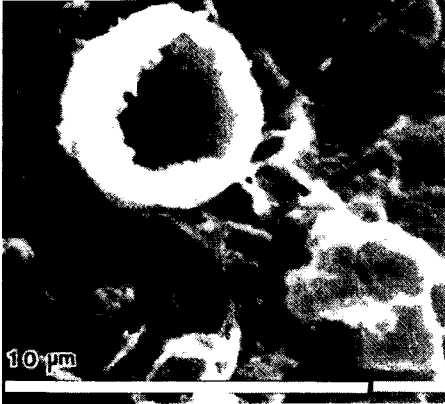
تتراكم قطرات الدسم أثناء الخفق على سطح فقاعات الهواء الواسعة مشكلة بذلك الزبد. ويؤدي تنامي المزيد من الفقاعات الأصغر إلى تمزيق غشاء القطرات وتوسيع مساحة الطور الداخلي للدسم، مؤدياً بالتالي إلى توضع هلامي للصفاحات الفاصلة بين فقاعات الهواء الفردية. والقشدة الحامضة هي منتج تخمر حمض اللاكتيك المتدرج للقشدة.

3.2.10 الزبدة Butter

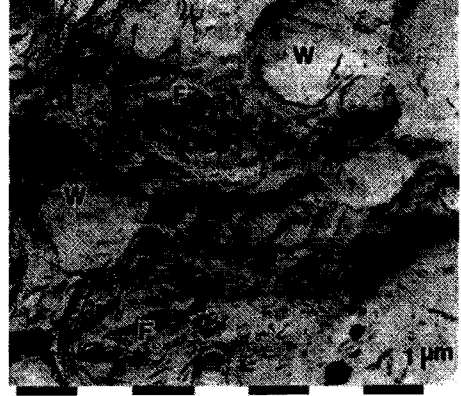
الزبدة هي مستحلب ماء في زيت (مستحلب w/o) محضر من القشدة بانقلاب الطور الذي يحدث في صناعة الزبدة. وتصنف الزبدة إلى أنواع ثلاثة بحسب طريقة تصنيعها:

- زبدة من القشدة الحامضة (زبدة القشدة المستتبنة).
- زبدة من القشدة الحلوة غير الحامضة (زبدة القشدة الحلوة).
- زبدة من القشدة الحلوة التي تخضع للتحميض في خطوة لاحقة (زبدة حامضة).

تحتوي الزبدة 81-85% من الدسم 14-16% من الماء، 0.5-4.0% من مادة صلبة خالية من الدسم 1.2% من كلوريد الصوديوم في حالة الزبدة المملحة. ويشترط أن يتفق التركيب مع المعايير القانونية. تعد الزبدة مستحلباً ذا طور مستمر من دسم الحليب السائل الذي حبست فيه حبات من الدسم المتبلور وقطرات من الماء وفقاعات هواء. يعرض (الشكل 22.10) صورة مجهرية لزبدة مجمدة متكسرة، تظهر الطور الدسم المستمر متضمناً كريات الدسم وقطرات الماء. يعين اتساق (قوام) الزبدة من نسبة السائل الحر إلى الدسم المتصلب. وتتراوح نسبة الدسم الصلب/السائل في الدرجة 24°م بين 1.0 صيفاً إلى 1.5 شتاءً، وذلك بسبب تغير محتوى دسم الحليب من الحموض الدسمة غير المشبعة بتغير فصول السنة. ويتحقق تساوي هذه النسب بإجراء خطوة أولية لتقسية القشدة في عملية إنضاج القشدة ثم عجن القشدة وخضها، مما يؤثر في مدى احتوائها الدسم داخل «حبات الدسم» المتصلبة. يظهر (الشكل 23.10) القشرة البلورية في مقطع من حبة دسم نزع منها الدسم السائل أثناء التحضير.

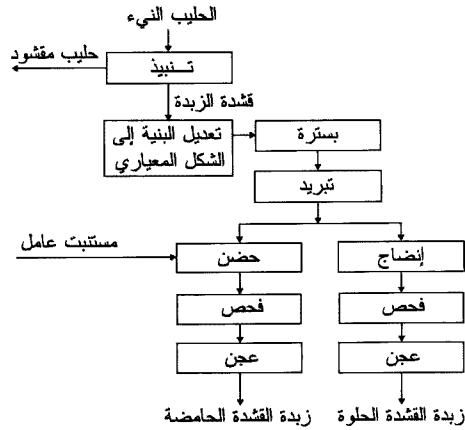


الشكل 23.10: قشرة بلورية لحبة من الدسم كما وجدت في الزبدة الحاصلة بنزع محتواها من الزيت (بحسب Heertje و Juriaanse 1988)



الشكل 22.10: صورة مجهرية للزبدة المجمدة المتكسرة. (F: كرية دسم، W: قطرة ماء، بحسب Heertje و Juriaanse 1988)

يبين (الشكل 24.10) الخطوات الرئيسية المتضمنة في تحضير الزبدة.



الشكل 24.10: إنتاج الزبدة

1.3.2.10 فصل القشدة ومعالجتها Cream Separation and Treatment

تفصل القشدة عن الحليب الكامل بأجهزة فرز عالية الكفاءة (فاران 2.1.3.10 و 2.2.10) ويتراوح محتوى القشدة بين 82-25% من دسم الحليب وذلك بحسب عملية العجن اللاحقة. تبستر القشدة بعدئذ في 90-110°م. وتعد خطوات إنضاج القشدة وتحميضها الأهم في إنتاج زبدة القشدة الحامضة. تنجز العملية في «منضج قشدة» أو في دنّ كبير (جرّة) مع مزج مناسب وتحكم في درجة الحرارة. وحالما يمتلئ الدن بالقشدة تُضاف «مزرعة بادئ» يتبعه حضن في الدرجة 8-19°م مدة 12-24 ساعة حيث تهبط الـ pH إلى 4.6-5.0 وتتكون مزرعة البادئ من مختلف سلالات جراثيم حمض اللبن (بشكل رئيسي: *Lactococcus lactis subsp. lactis*، *Lactococcus lactis subsp. cremoris*، *Lactococcus lactis subsp. Lactococcus lactis subsp. diacetylactis* و *Lactococcus lactis subsp. cremoris* bv. *citrovorum*). تستمر عملية الإنضاج اللاحق في 8-19°م مدة 24-12 ساعة.

ويتأثر تشكيل بلورات الدسم بالتحكم المناسب بدرجات الحرارة أثناء عملية الإنضاج، وبالتالي يمكن التأثير في اتساق الزبدة وإصلاحه. تحذف خطوة التحميض في إنتاج زبدة القشدة الحلوة. تبرد القشدة المسترة مدة 3 ساعات تقريباً إلى 4-6°م

لتحريض تبلور الدسم في كريات الدسم. تخزن عندئذ مدة 5 ساعات في درجة حرارة تزيد 1-2°م على مجال درجات حرارة انصهار (17-19°م) الجزء المنخفض الانصهار في دسم الحليب، ويتشكل نتيجة لذلك، مزيج من TG العالي الانصهار المتبلور وTG المنخفض الانصهار السائل، الذي يتصف بسهولة الفرد والانتشار. تنضج القشدة بعدئذ مدة 10 ساعة في درجة حرارة 10-14°م.

2.3.2.10 Churning المخض

تقوم هذه العملية على القص الميكانيكي للقشدة التي تمزق أغشية كريات الدسم مسهلة بذلك تلازق الكريات، إذ تتحطم القشدة مكونة حبيبات دقيقة من الزبدة. ويؤدي المخض المديد إلى نشوء طور مستمر من الدسم ويستحب كذلك تنامي الرغوة لأن فقاعات الهواء الدقيقة تجذب، بمساحة سطحها الواسعة، بعض مواد الغشاء. تنتقل بعض الشحميات الفسفورية من الغشاء إلى الطور المائي، فينفصل مخيض اللبن، وهو سائل عكر حليبي، في البدء (ما يلبث أن ينزح بعدئذ)، تتبعه كريات الزبدة بقطر يساوي نحو 2 ملم. ما تزال هذه الكريات تحتوي ما نسبته 30% من الطور المائي، تنخفض بالمخض إلى 15-19%، مع الاحتفاظ بقطيرات الماء في توزيعها الدقيق (بقطر 10 µm أو أقل) في الطور الدسم.

يجري المخض عادة في أوعية من الفولاذ غير القابل للصدأ لصدأ الأشكال تدور بشكل غير متناسق، وثمة مخاضات مستمرة التشغيل تستخدم أيضاً مع القشدة ذات المحتوى من الدسم 32-38% (زبدة القشدة الحامضة) أو 40-50% (زبدة القشدة الحلوة). تنقسم الآلة إلى حجيرات المخض والفصل والعجن. ففي حجيرة المخض تتسبب موجة صدم دوارة في تشكيل كريات الزبدة، وتقسّم حجيرة الفصل إلى جزأين، تعرض الزبدة في إحداها إلى مزيد من المخض في البدء ينتج عنه تشكيل حبيبات من الزبدة أكبر قطراً، يعقب ذلك فصل المخيض ثم تغسل الزبدة عند اللزوم. تتكون حجيرة العجن المبردة من لواب ناقلة وعناصر عجن من أجل معالجة الزبدة. تُشغل كلتا الحجيرتين في العجان تحت الفراغ لخفض محتوى الزبدة من الهواء دون 1%. يعدل المحتوى النهائي من الملح والماء في الزبدة بطريقة التحصيص.

يتحقق تحويل الطور في طريقة *Alfa* المستمرة في مبرد من النمط اللولبي باستخدام القشدة 82% المسبقة البسترة (90%) بالتبريد المتكرر إلى 8-13°م مع بقاء الطور المائي بدون فصل.

أما في طريقة *Booser* وطريقة *Nizo* فيمكن لاحقاً تخمير الزبدة المشتقة من الزبدة الحلوة. ولكلتا الطريقتين أهمية اقتصادية لأنهما تُنتجان مزيداً من الزبدة الحامضة العطرية والمخيض الحلو الذي يعد منتجاً جانبيّاً أكثر فائدة من المخيض الحامض.

يضمّن في طريقة *Booser* نحو 3-4% من مزرعة الباديء إلى حبيبات الزبدة (المحتوى من الماء 13.5-14.5%) التي يحصل عليها من الزبدة الحلوة.

يُحصل على حمض اللبن ومركبات النكهات بعمليات تخمير منفصلة أثناء الخطوة الأولى في طريقة *Nizo*. ثم تخرج في خطوة ثانية وتضمّن في حبيبات الزبدة من القشدة الحلوة.

تُنتج الجراثيم اللبنية *Lactobacillus helveticus* المستنبته على المصالة، حمض اللبن، الذي يُفصل بعد ذلك بالترشيح الفائق ويركز تحت الفراغ حتى 18%. أما المنكهات فيحصل عليها بتنمية مزارع الباديء والجراثيم اللبنية على الحليب المقشود الذي يحتوي نحو 16% من المادة الجافة.

3.3.2.10 التغليف Packaging

بعد تحضير الزبدة تقطع آلياً إلى قوالب متوازية المستطيلات وتلف بورق مشمع أو كتيّم للدهن أو بصحائف معدنية رقيقة

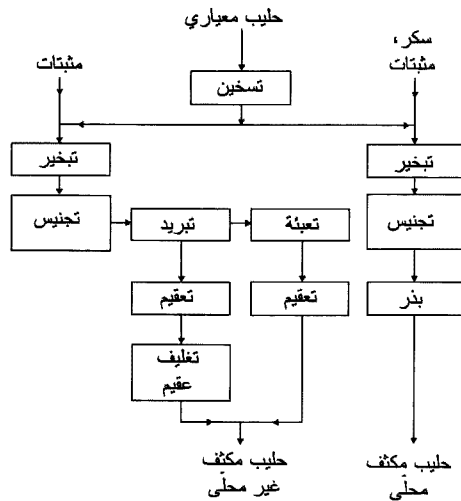
من الألمنيوم (مبطن من الداخل بالبولي اتيلين).

4.3.2.10 المنتجات المشتقة من الزبدة Products Derived from Butter

- تتكون الزبدة المميعة من نحو 99.3% من دسم الحليب، وقد نزع الطور المائي إما بإبانة الزبدة المميعة أو بالتبخير.
- دسم الزبدة المجزأة تفصل الزبدة بالتبلور التجزيئي إلى أجزاء عالية التميع وأخرى منخفضة التميع، وتستخدم في أغراض مختلفة (مثلاً في تحسين الاتساق في كل من القشدة المخفوقة والزبدة).
- الأنواع القابلة للمد مع الزيوت النباتية «الزبدن».

4.2.10 الحليب المكثف Condensed Milk

يحضر الحليب المكثف من الحلب بنزع الماء جزئياً وإضافة سكر القصب عند اللزوم (الحليب المكثف المحلى). يستخدم هذا النوع من الحليب مخففاً بالماء أو بدون تخفيف. يتوفر الحليب المكثف غير المحلى بمحتوى دسم 7.5% أو 10%، وقد تصل هذه النسبة في بعض البلدان إلى 15%، أما المحتوى من المادة الصلبة فيصل حتى 25-33%.



الشكل 25.10: إنتاج الحليب المكثف

تبدأ عملية الإنتاج (الشكل 25.10) بحليب يحتوي دسماً حسب الرغبة، فيسخن الحليب في البدء إلى 120°م مدة 3 دقائق لفصل ألبومين (albumin) عنه وتدمير الجراثيم وخفض خطورة الثخانة المتأخرة. يعقب ذلك تبخير المنتج في مبخرات مستمرة تحت الفراغ في 40 إلى 60°م، وبالمقارنة بالتدوير المستعمل سابقاً تُستخدم الآن المبخرات ذات الصفائح المسطحة أو مبخرات الأغشية (فلم)، وتتكون من عدة وحدات (تصل حتى سبع مراحل) متصلة على التسلسل، تسخن كل وحدة منها بالبخار الآتية من المرحلة السابقة. تتناقص كل من درجة الحرارة والضغط من مرحلة إلى أخرى، ويتحقق استخدام أمثل للطاقة بالانضغاط الحراري أو الميكانيكي للبخار. يمنع انفصال الدسم بالتجنيس في 40-60°م (12.5-25 ميغاباسكال) يجانس الحليب المبخر الناتج ذي المحتوى 24-31% من المادة الصلبة، ثم يسكب في علب من صفائح ذات بطانة معدنية بيضاء ويعقم في موصدة في درجة حرارة 115-120°م مدة 20 دقيقة. ويستخدم التعقيم بالجران المستمر المتبوع بالتغليف العقيم. يضمّن الحليب المكثف كلاً من كربونات الصوديوم الحامضية والفسفات ثنائية الصوديوم والسترات الثلاثية الصوديوم لمنع التخثر أثناء المعالجة. وتمتلك هذه الإضافات تأثيراً ذا وجهين: تصحيح pH وتعديل تركيز أيون الكالسيوم الحر Ca^{+2} ، وكلاهما يهدف إلى منع تكس

الكازئين (قارن الشكل 3.10). يحكم القانون مقدار هذه الإضافات لتكون في المجال 0.2-0.8 غ/ل. أما في إنتاج الحليب المكثف المحلى، فيضاف سكر القصب بتركيز 40-50% من وزن المنتج النهائي وذلك بعد خطوة تسخين مسبق (تسخين وجيز في 110-130°م)، وتحدف خطوتنا التحنيس والتعقيم. ويرد الحليب المكثف بسرعة، لتفادي التحبب الذي يسببه تبلور اللاكتوز - يحدث تجاوز حدود ذوبانية اللاكتوز بعد إضافة سكر القصب - يبرد الحليب المكثف بسرعة ثم ييندر بمسحوق هدرات α -لاكتوز، وتهدف هذه العملية إلى ضمان أن يكون حجم بلورة اللاكتوز $10 \mu\text{m}$ أو أقل. تشمل المميزات الحرجة لجودة الحليب المكثف كلاً من درجة التأذي بالحرارة (تدرك الليزين)، ومنع الانفصال أثناء فترة التخزين وغياب الحبيبات الخشنة من اللاكتوز المتبلور وكذلك اللون والمذاق. وهذه المعايير إلى جانب تأثرها بالتدابير العملية (المعالجة الحرارية أثناء التبخير والتعقيم والاختيار المناسب لدرجة الحرارة والضغط عند التحنيس) تتأثر بمصدر الحليب (حسب العليقة) ومقدرة المنتج على الحفاظ على الشروط الصحية.

5.2.10 منتجات الحليب الجفيفة (المنزوعة الماء) Dehydrated Milk Products

يستخدم مسحوق الحليب المقشود ومسحوق الحليب الكلي إما في إعادة تركيب الحليب في البلدان التي تفتقر بسبب الشروط المناخية إلى مزارع تربية ماشية الحليب، أو في إنتاج مركبات متوسطة من أجل مزيد من المعالجة لإنتاج حليب الأطفال الرضع وشوكولا الحليب وغيرها. تعتمد جودة هذه المنتجات الآتية على قابلية التحمل وقدرتها على إعادة الانحلال (باردة وساخنة)، والمذاق، وخواصها الميكروبيولوجية والحفاظة على المكونات الأساسية (البروتينات والفيتامينات) أثناء الإنتاج.

ويعد التحفيف بالرذاذ العملية الرئيسية المستعملة، إلى جانب التحفيف بالمخففات الأسطوانية (تحت الفراغ أو بدونه) والتحفيف بالوسادة المائعة (إرغاء بغاز حامل مثل N_2 أو CO_2) اللذين يستخدمان لأغراض خاصة. أما التحفيف بالتحميد (التحفيد) فليس له ما يميزه عن التحفيف بالرذاذ الأقل تكلفة، ولا يستخدم إلا مع منتجات خاصة. أما باستخدام منظومات المبخرات الفلمية، فيركز الحليب بادئ ذي بدء إلى محتوى من المواد الصلبة 30-55%.

وفي التحفيف بالمخففات الأسطوانية يطبق السائل (يحتوي 30-40% من المادة الصلبة) شكل طبقة رقيقة على أسطوانة تجفيف ساخنة (100-130°م) وبعد زمن إقامة محدد (دوران 2-3 ثانية) يزال بسكين كاشطة. وتتعدد طرائق تطبيق الفيلم السائل ويكون المنتج في التحفيف بالأسطوانة بشكل جسيمات كبيرة نسبياً. ويكون التعرض الحراري (درجة الحرارة، الزمن) أعلى منه في التحفيف بالرذاذ، لذلك فهو المفضل، وتكون الذوبانية محدودة بسبب تمسخ بروتينات المصالة، ويتصف المنتج بالاسمرار الواضح بسبب تفاعل *Maillard*.

أما في التحفيف بالرذاذ، فيبعثر ركازة الحليب (محتواها من المواد الصلبة 30-55%) بشكل ناعم في برج الرذاذ بالتذير النابذ أو بالتذير من فوهات دقيقة بتيار من الهواء باتجاه سير المنتج أو بالتيار المعاكس وتجنف بتيار من الهواء الساخن باتجاه سير المنتج أو بالتيار المعاكس (150-220°م). ينخفض محتوى الماء إلى 6-7% خلال 0.5-1 ثانية، ويتحقق مزيد من الانخفاض إلى 3-4% بعد التحفيف اللاحق في وسادة - مائع مهتزة بالهواء الساخن (130-140°م).

تتكون الجسيمات التي قطرها ضمن المجال 5-100 ميكرومتر من كتلة مستمرة من اللاكتوز العديم الشكل ومكونات منخفضة الوزن الجزيئي أخرى تشمل على كريات الدسم، ومذيلات الكازئين وبروتينات المصالة وعادة الفجوات. وعندما يمتص المسحوق الماء، يتبلور اللاكتوز عند $a_w > 0.4$ ، مسبباً التكوّم. لا ترتفع عادة درجة الحرارة أثناء التحفيف فوق 70°م، لذلك لا يتمسخ بروتين المصالة ويبقى ذواباً. ويبقى العديد من الأنزيمات فعالاً. وتنشأ مشاكل التخزين من تفاعل *Maillard*

ومن أكسدة الدسم، وذلك مع المساحيق الحاوية دسماً. ويمكن لمنتجات التحفيف الرغوي أن تكون بمواصفات ممتازة (من حيث الرائحة والذوبانية).

تصنع منتجات أخرى من الحليب إلى جانب الحليب الكامل ومسحوق الحليب المقشود، بطرائق مماثلة. وتشمل هذه المنتجات مسحوق الحليب الجفيف المضاف إليه الملت (الشعير النابت) وأنواع القشدة المجففة بالرذاذ أو بالمجففات الدوارة، التي تحتوي نسبة من الدسم تبلغ 42% على الأقل من مادتها الصلبة وعلى رطوبة تبلغ في أقصاها نسبة 4% ومسحوق القشدة والزبدة ذات المحتوى من الدسم بنسبة 70-80 من دسم الحليب. يستخدم المخيض الجفيف والحليب المحمض بمحض اللبن غذاءً للأطفال.

إن مواءمة التركيبة بين منتج حليب الأطفال الرضع وحليب الأم ليس أمراً مستحيلاً، إذ يمكن تحقيق ذلك مثلاً بإضافة بروتينات المصالة والسكر، والمصالة أو اللاكتوز، والزيت النباتي والفيتامينات والعناصر النزرة، وبخفض المعادن، مثلاً بإزاحة النسبة Na/K.

يبين (الجدول 27.20) تركيب بعض منتجات الحليب الجفيفة.

	4	3	2	1
ماء	3.3	4.6	3	2.7
بروتين	91.4	13	38.2	26.5
دسم	0.9	1.1	0.9	27.4
لاكتوز	0.2	73	49.6	37.7
معادن	4.1	8.2	8.2	5.7

1: مسحوق حليب كامل، 2: مسحوق حليب مقشود،

3: مسحوق مصالة، 4: كازينات

6.2.10 مبيضات القهوة Coffee Whitener

تتوفر مبيضات القهوة إما على شكل منتجات سائلة، أو على الأغلب على شكل مجفف للاستعمال الفوري. وهي تشبه في استخدامها قشدة القهوة أو الحليب المكثف. يبين (الجدول 28.10) صيغة نموذجية لهذا النوع. وعلى عكس منتجات الحليب، يستخدم الدسم النباتي في إنتاج مبيضات القهوة. ويكون عادة مكوّن البروتين فيها من الكازئين. ولعل الخطوات الأهم في عملية الإنتاج هي الاستحلاب المسبق للمكونات في درجة حرارة تصل إلى 90°م والتجنيس بالضغط العالي (قارن 4.3.1.10) والتحفيف بالرذاذ والآلية" (قارن 5.2.10).

المكون	المقدار (%)
قطر غلوكوز	52.6
دسم	30.0
كازينات الصوديوم	12.0
ماء	3.15
مواد استحلاب	1.6
فوسفات البوتاسيوم الحامضية	0.6
كاراجينان	0.05
مواد ملونة وعطرة	

7.2.10 الثلجات (الآيس كريم) Ice Cream

الثلجات هي كتلة مجمدة يمكن أن تحتوي الحليب الكامل أو منتجات الحليب المقشود أو القشدة أو الزبدة والسكر والزيت النباتي ومنتجات البيض والفواكه ومكوناتها والقهوة والكاكاو والمركبات العطرية وملونات الطعام المسموح بها. ونقدم فيما يلي تركيبة لمتلج نمطي: 10% دسم الحليب، و11% جوامد حليب خالية من الدسم، و14% سكر القصب، و2% جوامد قطر الغلوكوز، و0.3% مواد استحلاب، و0.3% مادة مغلظة و62% ماء. وتستخدم المغلطات المكونة أساساً من عديدات السكريد (قارن الجدول 15.4) لزيادة اللزوجة، والمواد المستحلبة لإزالة ثبات كريات الدسم وجعلها تميل إلى تفضيل التكلس أثناء عملية التجميد.

تقوم عملية إنتاج الثلجات على إخضاع مزيج المكونات إلى بسترة وجيزة في درجة حرارة عالية (80-85°م، لمدة 20-30 ثا) ثم إلى تجنيس في ضغط عال (150-200 بار) والتبريد إلى نحو 5°م. يخلط المزيج عندئذٍ بالهواء (60-100%) بينما يجمد في درجات حرارة تنخفض إلى -10°م ثم يتصلب، والمجمدات المستخدمة من النوع المستمر التشغيل مزود بمواد تبريد تبخر في -30°م إلى -40°م، والعملية محكمة بحيث تكون درجة حرارة لب المنتج المتلج نحو -18°م.

تتألف عناصر بنية الثلجات من بلورات الجليد (50-5 μm) وفقاعات الهواء (60-150 ميكرومتر) وكريات الدهن (أصغر من 2/ ميكرومتر) وكداسات من كريات الدهن (5-10 ميكرومتر). ويكون أغلب الدسم مرتبطاً بفقاعات الهواء التسي تتصف بأن لها مهمة من ثلاثة أوجه: إنقاص القيمة التغذوية، وتطرية المنتج، ومنع الإحساس بالبرودة القوية أثناء التناول.

8.2.10 الجبن Cheese

يخضر الجبن من الحليب المروب بإزالة المصالة وإنضاج الروب بوجود نبيت مجهري خاص (الجدول 29.10). يمكن تصنيف الكم الهائل من أنواع الجبن المنتشر في أرجاء المعمورة (نحو 2000 نوع) وذلك على حسب العديد من المعايير، مثلاً:

- الحليب المستعمل في صناعته (بقر أو ماعز أو غنم).
- تشكيل الروب (باستخدام الحموض، أو مستخلص المنفحة، أو مزيج من الاثنين).
- المنسوج أو (القوام) أو المحتوى من الماء (%) في الجبن الخال من الدسم. وطبقاً للمعيار الأخير، تكون أكثر مجموعات الجبن أهمية (محتوى الماء %) هي:

زائدة القساوة: > 51%

قاسية: 49-56%

متوسطة القساوة: 54-63%

متوسطة الصلابة: 61-69%

طرية: < 67%

- محتوى الدهن (%) مادة جافة وعلى حسب هذا المعيار لدينا الأصناف المهمة التالية:

جين مضاعف القشدة (دسم 60-85%).

جين قشدة (≤ 50%).

جين كامل الدسم (≤ 45%).

جين دسم (≤ 40%).

جين متوسط الدسم (≤ 20%).

جبين مقشود (القيمة الأعظيمة 10).

وتتميز ضمن كل مجموعة أنواع فردية من الجبن على حسب الرائحة، ويبين (الجدول 30.10) بعض الأصناف المنتقاة من أنواع الجبن الأكثر شهرة. يقوم تصنيع الجبن في أساسه على تشكيل الروب والنضج (الشكل 26.10).

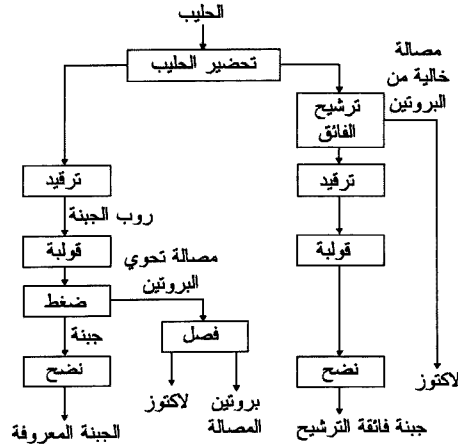
الجدول 29.10: خواص البنيت المجهري لبعض أنواع الجبن.

نوع الجبن	المزرعة المبدئية	الأنواع الأخرى
Parmigiano-Reggiano	<i>Streptococcus thermophilus</i>	
Emmental	<i>Lactobacillus helveticus</i> <i>L. bulgaricus</i> <i>Lactococcus lactis</i> subsp. <i>lactis</i> <i>Lactococcus lactis</i> subsp. <i>cremoris</i> <i>S. thermophilus</i> <i>Lactobacillus helveticus</i> <i>L. bulgaricus</i>	<i>Propionibacterium</i> <i>freudenreichii</i> <i>P. freudenreichii</i> subsp. <i>shermanii</i>
Cheddar	<i>Lactococcus lactis</i> subsp. <i>cremoris</i> (<i>Lactococcus lactis</i> subsp. <i>lactis</i>)	لا يوجد
Roquefort	<i>Lactococcus lactis</i> subsp. <i>lactis</i> <i>Lactococcus lactis</i> subsp. <i>cremoris</i> <i>Lactococcus lactis</i> subsp. <i>diacetyllactis</i> <i>Leuconostoc cremoris</i>	<i>Penicillium roqueforti</i>
Limburger	<i>Lactococcus lactis</i> subsp. <i>lactis</i> <i>Lactococcus lactis</i> subsp. <i>cremoris</i>	<i>Brevibacterium linens</i> <i>Micrococcus</i> spp. Yeasts
Edamer, Gouda	<i>Lactococcus lactis</i> subsp. <i>lactis</i> <i>Lactococcus lactis</i> subsp. <i>cremoris</i> <i>Lactococcus lactis</i> subsp. <i>diacetyllactis</i> <i>Leuconostoc cremoris</i>	<i>Brevibacterium linens</i> <i>Micrococcus</i> spp. Yeasts
Camembert, Brie	<i>Lactococcus lactis</i> <i>Lactococcus lactis</i> subsp. <i>cremoris</i> <i>Lactococcus lactis</i> subsp. <i>diacetyllactis</i>	<i>Penicillium camemberti</i> <i>P. caseicolum</i> <i>Brevibacterium linens</i> <i>Micrococcus</i> spp. Yeasts

1.8.2.10 تشكيل الروب Curd Formation

يعدل محتوى الحليب من الدسم إلى مستوى مرغوب، ويعدل كذلك، عند الحاجة، المحتوى من البروتين. تشتمل الإضافات على أملاح الكالسيوم بهدف تحسين كل من تخثر البروتين ومنسوج الجبن، وعلى النترات لتثبيط البنيت المجهري اللاهوائي المكون للأبواغ والأصبغة الملونة. يمزج الحليب المحضّر النسيء أو المبستر في دنّ مع مزرعة الباديء في 18-50°م (قارن الجدول 29.10)، مثل جراثيم حمض اللبن أو الريبونيك والفطور *Penicillium camemberti*، *P. candidum*، *P. roqueforti*، والمزارع ذات اللطاخات الحمراء أو الصفراء مثل *Bacterium linens* مع مكورات والخمائر. يتخثر الحليب معطياً كتلة شبه صلبة طرية، هي الروب، وذلك بعد تخمر حمض اللبن (جبنة الحليب الحامض، 4.6-4.9 pH)، أو بإضافة المنفحة (جبنة الحليب الحلو pH 6.3-6.6)، أو بتوليفة أخرى، أكثرها شيوعاً استعمال مزيج من المنفحة والحمض. يقطع الهلام البروتيني الناتج إلى مكعبات

أثناء تسخينه ثم يحرك بلطف. تصفى المصالة ويخضع الروب الحاوي البروتين إلى عملية اكتناز (تساحب). ويزداد الاكتناز شدة بازدياد التأثير الميكانيكي ودرجة الحرارة المطبقة. تتعين خواص الروب بـ pH ومزرعة البادئ والعملية المستخدمة. وعندما يتحقق قوام الروب المطلوب تفصل المصالة عن الروب إما بتصفيته عن المصالة أو بفصل الروب بالضغط بالتزامن مع قولبته. تهدف طرائق تحضير الجبن الحديثة إلى اشتغال الروب على بروتينات المصالة بدلاً من إزالتها مع المصالة، مما ينتج عنه توفير في تكلفة مياه النفايات فضلاً عن زيادة في المردود (12-18%) كذلك تحسين طرائق معالجة المصالة (قارن 10.2.10).



الشكل 26.10: تصنيع الجبنة (التقليدية أو بالترشيح الفائق)

يقارن الشكل 26.10 بين خطوات الترشيح الفائق مع صناعة الجبن بالطريقة التقليدية. يمكن، بطريقة بديلة، تركيز المصالة المنتجة تقليدياً بالترشيح الفائق ثم إضافتها إلى الروب أو يمكن تجميع الحليب بمزرعة البادئ مع/أو بإضافة المنفحة ثم التركيز بالترشيح الفائق. ثمة طرائق قيد الاختبار تقوم على استخدام الإنزيمات المرتبطة بجامل، وذلك بهدف خفض تكلفة الإنزيمات في خطوة ترسيب الكازئين باستخدام الكيموسين (المنفحة، أو عادة بدائل منفحة جرثومية).

يمضي هنا تفاعل الإنزيم في البارد ويحدث الترسيب عقب ذلك لدى تسخين الحليب، وبذلك يتحاشى انسداد وسادة الإنزيم. تزداد خطوات صناعة الجبنة آلية وأتمة. وتتضمن التجهيزات المستخدمة وحدات تصنيع الجبنة على دفعات (أدنان وحلل مع أدوات للتحرريك والتقطيع) والمخثرات من أجل التشكيل المستمر للروب يعقب ذلك فصل المصالة وقولبتها بطرائق كاملة الآلية.

2.8.2.10 الجبنة غير الناضجة Unripened Cheese

تتصف الجبنة غير الناضجة بقوام طري (كوارك) أو هلامي (الجبنة المرققة) أو حبيبي (الجبنة الطرية). ففي إنتاج الكوارك تفصل المصالة عادة بعد التخمير، أما الجبنة البيضاء (أو جبنة الطرية) فنتج عادة في مخثرات تعمل بشكل مستمر مع تنظيم خاص لدرجة الحرارة. فبعد فصل المصالة عبر مرشح شريطي، تغسل حبيبات الروب في دنّ ذي لولب، ثم تبرّد وتجفف باستخدام شريط آخر للتجفيف.

3.8.2.10 النضج Ripening

توضع كتلة الجبنة المقولبة في حمام من الملح لبعض الوقت، ثم تترك لتنضج في غرف مكيفة، يعتمد النضج على بنية كتلة الجبن، لا سيما محتواها من الماء، والنبيت المجهري والشروط الخارجية، كدرجة الحرارة والرطوبة في غرف الإنضاج.

الجدول 30.10: أنواع الأجبان

الأجبان غير الناضجة (70-10 < F، 39-44 T، R: غير ناضجة)
Cottage Cheese ،Demi Sel ،Petit Suisse ،Neuchâtel ،Quark Schichtkäse (طبقات محتوي متباين من الدسم) Cream Cheese جينة القشدة ،Carré-frais ،Gervais ،Demi Suisse ،Doppelrahmfrischkäse ،Rahm- Mozzarella (روب بلاستيك بالتسخين إلى <60°م ضمن المصالة)، Scamorze.
الجبن الناضج
الأجبان القاسية (50-30 F، 58-63 T، 2-8M R)
Cantal ،Cheshire ،Cheddar ،Chester Samsøe ،Herrgordskäse ،Gruyère ،Bergkäse ،Alpkäse ،Emmental Gruyère de Comte ،Beaufort ،l'Emmental française ،Gruyère (Greyerzer) Parmigiano-Reggiano (بنية حبيبية، شديدة القساوة، نوع محرز)، Sbrinz ،Bagozzo ،Grana ، Provolone (روب بلاستيكي بالتسخين إلى <60°م في المصالة: باستا فيلاتا)، Cacciocavallo.
أجبان الشرائح (30-60 F، 44-57 T، 3-5W R)
Naribo ،Fynbo ،Thybo Gouda ،Molbo ،Brotkäse ،Geheimratskäse ،Edam Pecorino (من حليب الضأن)، Aunis Brinsenkäse Deutscher Trappistenkäse كاسة ترابستن كاسة ،Jerome ،Esrom ،St. Paulin ،Port Salut Svecia-Ost ،Steppenkäse ،Danbo ،Appenzeller ،Tilsiter.
أجبان الشرائح نصف الصلبة (30-40 F، 44-55 T، 4-5W R)
جبن الزبدة (من حليب الضأن)، Klosterkäse ،Bel Paese ،Italico ،Butterkäse Roquefort (من حليب الضأن)، Bleu d'Auvergne ،Bresse Bleu ،Bleu du Haut-Jura ،Bresse Bleu ، Danablue ،Blue Cheese ،Dorset Steinbuscher Bierkäse ،Weißlacker.
الأجبان الطرية (20-60 F، 35-52 T، 2W R)
Chevre (من حليب الماعز)، Chevretin ،Chevret ،Nicolin ،Cacciotta ،Rebbiola ،Pinsgauer Käse Le Coulommiers ،Brie Petit Camembert ،veritable Camembert ،Camembert Allgäuer Stangenkäse ،Backsteinkäse ،Limburger Gérôme ،Le Munster ،Mondseer ،Mainauer ،Münsterkäse Marolles ،Angelot ،Pont l'Eveque Limburger ،Weinkäse ،Kümmelkäse ،Romadour.
الأجبان المنخفضة الدسم (10 > F، 35 T، 1-2W R)
Mainzer Käse ،Harzer Käse (منضجة بالجراثيم وأنواع المكورات والخمائر) Spitzkäse ،Stangenkäse ،Korbkäse ،Handkäse (منضجة بالجراثيم والمكورات والخمائر أو الكنسية...)، Gamelost.
جينة الطبخ (من جينة الطرية بالتسخين مع عملاء استحلاب، 60-10 > F) * الأنماط ذات الصلة صنفت سوية. أعطيت من أجل كل نوع القيم المتوسطة لـ: - محتوى الدسم في المادة الجافة: (% F). - المادة الجافة: (% T). - مدة الانضاج: R، بالشهور (M) أو بالأسابيع (W).

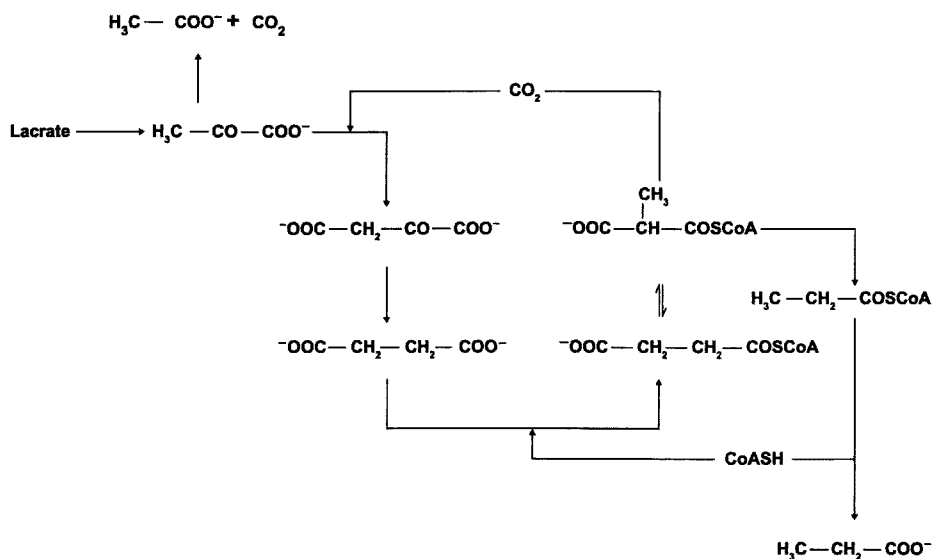
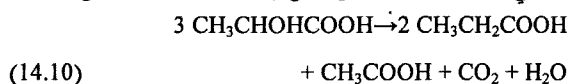
يتقدم نضج الأجبان الطرية باتجاه الداخل، بحيث يكون في المراحل الأولى ثمة قشرة ناضجة ولب داخلي غير ناضج. يعزى هذا النضج غير المتجانس إلى المحتوى العالي من المصالة التي تسبب تشكلاً زائداً لحمض اللبن وهبوطاً في pH في بدء عملية

النضج. أما القشرة، فتمتص أنواع خاصة من العفن التي تفضل النمو في قيم pH أعلى في زيادة الـ pH بنزع الكربوكسيل من الحموض الأمينية.

أما النضج في الأجبان القاسية فيحدث بشكل متجانس خلال كامل كتلة الجبن، ويعزى تشكل القشرة إلى تجفاف السطح، الأمر الذي يمكن تحاشيه بتغليف كتلة الجبن برقاقات بلاستيك مناسبة قبيل البدء في النضج. وتباين مدة النضج من بضعة أيام مع الجبنة الطرية لتصل إلى عدة أشهر وأحياناً سنوات، مع الجبنة القاسية. يتراوح المردود بين 8 كغ للأجبان القاسية و12 كغ للأجبان الطرية من لكل 100 كغ من الحليب السائل.

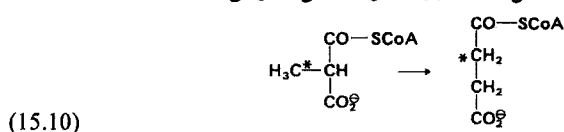
يجدر القول إن جميع مكونات الجبن تندر كيميائياً إلى حدود متباينة أثناء النضج.

اللاكتوز: يتدرج إلى حمض اللبن بالتخمر المثلثي. وفي جبنة الشيدر مثلاً، تنخفض الـ pH من 6.52 إلى 5.15 بدءاً من إضافة مزرعة الباديء إلى نهاية عملية القولية. ويتحول حمض اللبن بوجود جرثيم حمض البروبيونيك، (كما في حالة جبن الإمينتال)، إلى حمضي البروبيونيك وحمض الخل وCO₂، بحسب التفاعل:



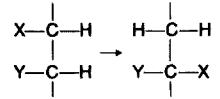
الشكل 27.10: مخطط تخمر حمض البروبيونيك

ويتحكم في النسبة بين حمض البروبيونيك وحمض الخل كمون الأكسدة/الإرجاع للجبن، وتكون هذه النسبة أدنى مثلاً بوجود التترات. يبين (الشكل 27.10) تخمر حمض البروبيونيك وتكون الخطوة الحاسمة إعادة الترتيب العكوس لمجموعة السكسينيل-CoA إلى مجموعة متيل مالونيل-CoA:

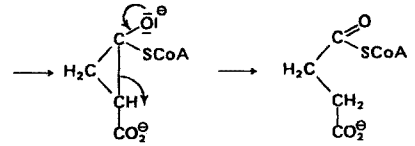
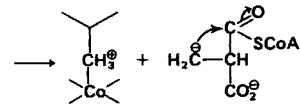
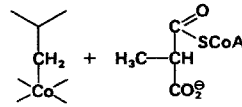
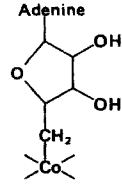


يحفز التفاعل بالأدينوسيل-B₁₂، وهو إنزيم تشاركي يحفز التحولات من النمط العام التالي:

(16.10)

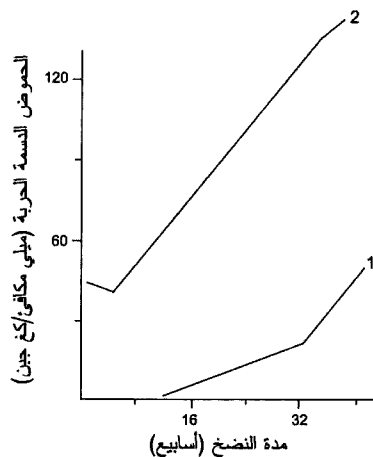


وبالاعتماد على دراسة نظير تميم الإنزيم B_{12} يتضح أن التفاعل يتضمن آلية كربانيون غير تقليدية:



(17.10)

يعتمد نمط تدرك دسم الحليب ومداه على البنية الجهرية المتضمن في نضج الجبن. وفي أغلب أصناف الجبن يعد تحليل الشحم بأدنى قدر ممكن من الشروط المسبقة من أجل الرائحة الجيدة، باستثناء الجبن من الأنواع روكفورت، والغورفونزولا والستيلتون التي تتميز بتدرك ملحوظ للدسم.



الشكل 28.10: تحليل الشحم أثناء نضج الجبن الزرقاء: 1 حليب بدون علاج، 2 حليب مجانس

يزداد تحليل الشحم بتجنيس الحليب (الشكل 28.10)، يعتمد تحرر الحموض الدسمة، لاسيما تلك التي تؤثر في رائحة

الجبن، على نوعية الليباز (الخميرة الحالة للشحم) (الجدول 31.10). تتشكل إلى جانب الحموض الحرة، 2-الكانونات و2-الكانونات، كمنتجات جانبية في الأكسدة-β للحموض الدسمة (قارن 5.7.3).

الجدول 31.10: نوعية الركازة لليباز من المكسبات روكفورتي.

المادة	الحملة (V سي)
Tributyryn	100
Tripropionin	25
Tricaprylin	75
Tricaprin	50
Triolein	15

تستخدم أنواع العفن وخصوصاً المكسبات نازع الأسيل β-كيتوأسيل-CoA (ثيوهدرولاز) ونازع الكربوكسيل -β كيتوأسيد، لإعطاء المركبات النمطية لرائحة الأجبان نصف الطرية، مثلاً الجبن ذات العروق الزرقاء (الروكفور والستيلون والغورفونزولا، قارن الجدول 32.10).

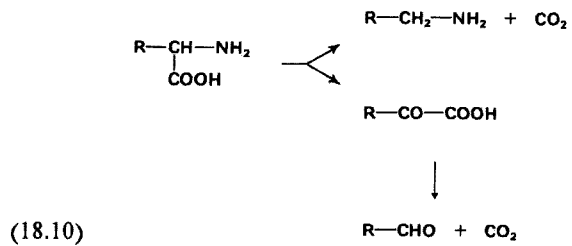
الجدول 32.10: 2-الكانونات في الجبن الأزرق

2-الكانون n ^a	ملغ/100 غ من الجبن (الجاف)
3	0.8-0.5
5	4.1-1.4
7	8.0-3.8
9	17.6-4.4
11	5.9-1.2

^a عدد ذرات الكربون.

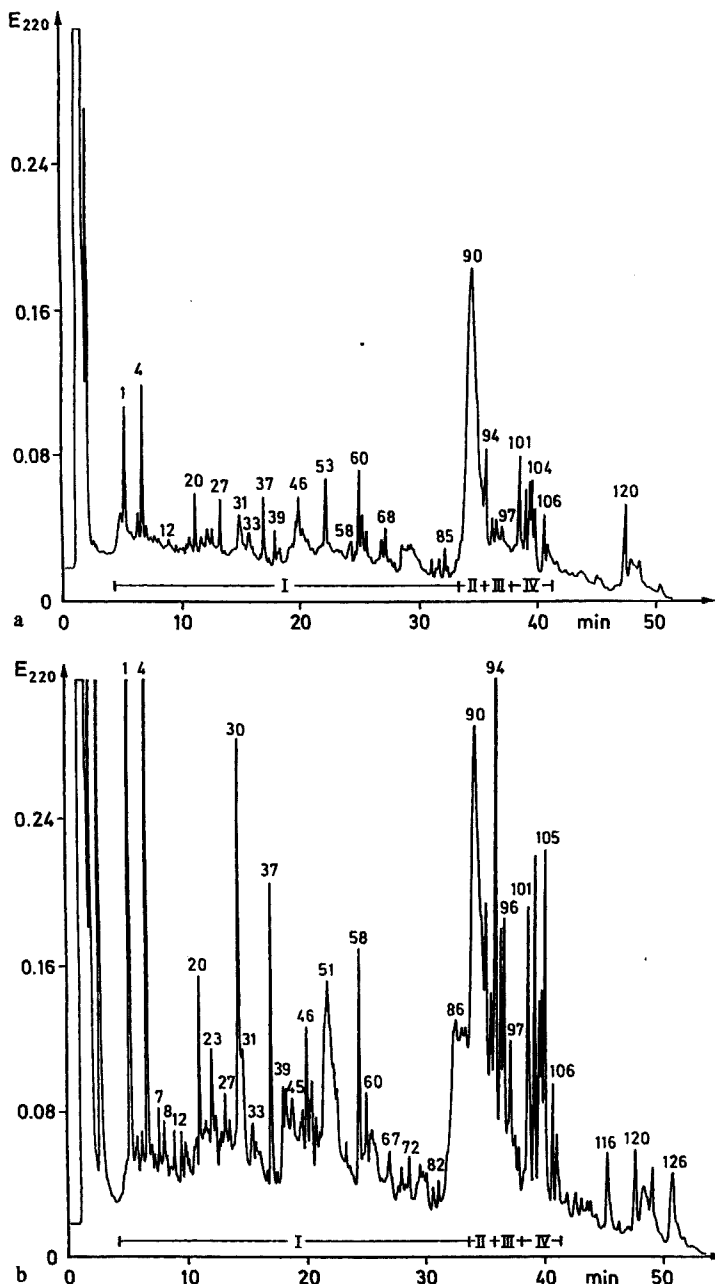
أما تدرك البروتين لإعطاء الحموض الأمينية فيحدث عبر الببتيدات كمنتجات متوسطة. وبحسب نوع الجبن، يتحول نحو 20-40% من الكازئين إلى مشتقات بروتين ذوابة نسبة الحموض الأمينية فيها 5-15%. ويعد مجال pH 3-6 أمثل لفعالية الببتيدازات من المكسبات. يتأثر تحلل البروتين بقوة بمحتوى الجبن من الماء والملح. ويبلغ محتوى الجبن الصلب من الحمض الأميني 2.8-9%. ومن بين الحموض المتحررة يعد حمض الغلوتاميك ذا أهمية خاصة بشأن مذاق الجبن (قارن 5.3.10). ويمكن لعيوب النضج أن تؤدي إلى إنتاج ببتيدات مرة المذاق.

تخضع الحموض الأمينية إلى مزيد من التحول، إذ تتحول إلى أمينات بتفاعل نزع الكربوكسيل وذلك في المراحل المبكرة من مراحل نضج الجبن حيث pH أدنى. أما في المراحل اللاحقة، في pH أعلى، فتسود تفاعلات الأكسدة:



لا يقتصر إسهام تحلل البروتين في تشكل رائحة الجبن بل يتعداه إلى التأثير في قوام الجبن. ويمكن في النضج الجائر للجبن الطري أن يؤدي الأمر بتحلل البروتين إلى حد إعاقة كامل كتلة الجبن.

يمكن تتبع تحلل البروتين بطرائق الرحلان الكهربائي والكروماتوغرافيا، مثلاً بتحري طراز البيتيد الحاصل باستخدام تقنية RP-HPLC (الشكل 29.10) وأيضاً من خلال تغير تركيز البيبتيدات الفردية التي تقابل تسلسلات معينة في بعض الكازينات (الجدول 33.10) التي يمكن استخدامها مؤشراً على درجة نضج اللبن.



الشكل 29.10: طيف RP-HPLC للجزء الذواب عند pH 4.6 المستخلص بالسترات من جبن الشدر بعد (a) 3 أسابيع و (b) بعد 24 أسبوعاً. النضج في 10°م (بحسب Kaiser et al., 1992).

الجدول 33.10: تسلسل الحمض الأميني في بعض البيبتيدات الصغيرة من جبن الشدر

البيبتيدات ^a	التسلسل	التسلسل في الكازئين المقابل
30	APFPE	$\alpha_{s1}B$ 26-30 ^b
37	DKI(H)PF	βA^2 47-52
39	LPQE(VL)	$\alpha_{s1}B$ 11-16
46	LQDKI(H)P(F)	βA^2 45-52
58	YFPFGPIP N	βA^2 60-68
60	APFPE(VF)	$\alpha_{s1}B$ 26-32 ^b

^a الترقيم حسب الشكل 29.10.

^b تمثل Q الموضع 30 لـ α_{s1} -كازئين B وE تمثل الموضع

المقابل للبروتين الطليح. () أضيفت على أساس

تركيب الحمض الأميني

يؤدي نزع الكربوكسيل من الحموض الأمينية (الاسم بين قوسين) إلى الأمينات الحيوية فيل اتييل أمين (فيل آلانين) والتيرامين (التيروزين) والترينامين (ترتوفان) والمستامين (المهستيدين) والبوترسين (الأورثينين) والكدافيرين (الليزين). يعرض (الجدول 34.10) محتويات بعض أنواع الجبن من هذه المركبات، وتباين مقادير هذه المواد بحسب درجة النضج ويكون استهلاك الفرد اليومي الوسطي منها نحو 350-500 ميكرومول. ويعد كل من الفواكه واللحوم (قارن 1.2.4.1.18 و 5.3.12) إلى جانب الجبن من المصادر الرئيسية لهذه المواد.

الجدول 34.10: الأمينات بيولوجية المنشأ في الجبن (ملغ/100 غ)

الجبن	فيل اتييل أمين	تيرامين	ترينامين	هستامين	بترسين ^a	كدافيرين ^b
شدر	30-0	112-6	0.2-0	140-2.4	100-0	88-0
إمينتال	23.4-0	40-3.3	1.3-0	250-0.4	15-0	8-0
غروير		9.9-6.4		20-0	0.5	2.5
برمازان		2.9-0.4		58-0		
بروفولون					20-1	20-2
إدامر	1.3-0		0.4-0	6.5-1.4		9.4-0.5
غودا		110-0		18-3.5	20-2	2.5
تلستر	14.8-0	78-0	7.1-0	95.3-0	31.3-0	31.8-0
غورغونزولا					75-0	430-0
روك فورت		110-2.7	160-0	16.8-1	3.3-1.5	9.3-7.1
كاميرت		200-2	2	48-0	3.3-0.7	3.7-1.2

^a بوتان-4,1-ثنائي أمين

^b بنتان-5,1-ثنائي أمين

4.8.2.10 الجبن المطبوخ (المعالج) Processed Cheese

يحضر الجبن المعالج (أو المصهور) من الجبن الطبيعي الزائد القساوة أو من الجبن القاسي بتحويل الجبن إلى شرائد ثم تسخينها إلى 75-95°م بوجود نحو 2-3% من الملح المساعد على الصهر (لاكتات السترات فسفات) ويمكن عند الحاجة استخدام عناصر أخرى، كمسحوق الحليب والقشدة والمعطرات والتوابل و/أو منتجات الخضار واللحوم. يمكن أن يكون الجبن قابلاً للطهي أو المدّ أو أن يُقسّى ويُقطع على حسب الرغبة. ويطول عمر تخزين الجبنة المعالجة نظراً لأن المعالجة الحرارية تسبب قتل البنية المجهرية.

تجري عملية التسخين بطريقة الدفعات بالحقن بالبخار في وعاء ضغط مضاعف الجدار مجهز بخلاط. تجري العملية عادة

تحت فراغ محدود. أما المعالجات المستمرة فتجري في أسطوانات مضاعفة الجدار مجهزة بقضبان للتحرك.

5.8.2.10 الجبنة المقلدة Imitation Cheese

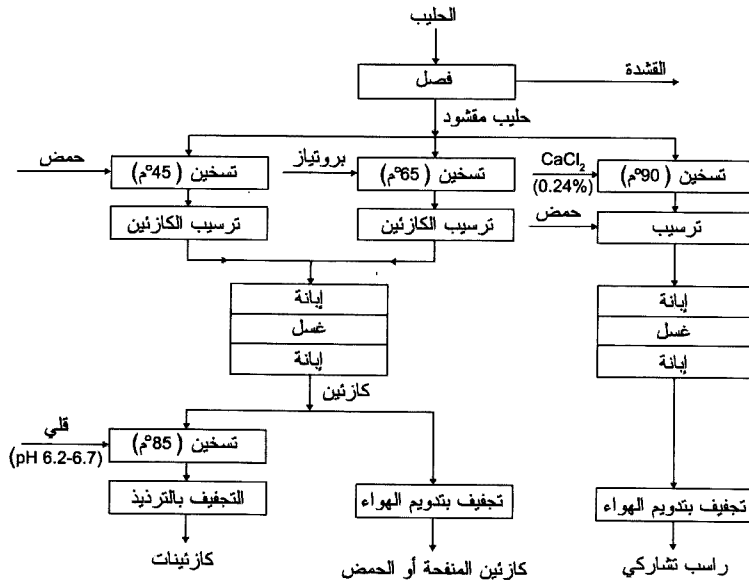
يصادف هذا النوع من الجبن المقلد (الجبن القرين) بشكل رئيسي في أمريكا الشمالية، وهو يصنع من البروتين (أغلب ما يكون من بروتين الحليب) والدهن (أكثره دسم نباتي مقسّى) والماء والمواد المثبتة، وذلك باستخدام تقانة تصنيع الجبن المعالج. يضم (الجدول 35.10) صيغة نمطية لنوع من الجبن.

الجدول 35.10: تركيبة نموذجية للجبنة المقلدة (صنف الموزريلا)

المكون	المقدار %
ماء	51.1
كازينات Na/Ca	26.0
زيت نباتي (مهدرج جزئياً)	8.8
غلوكونو-δ-لاكتون	2.8
ملح	2.0
مواد ملونة ومعطرة	

9.2.10 الكازئين والكازينات والراسب التشاركي Casein, Caseinates, Coprecipitate

يبين (الشكل 30.10) ترسيماً لإنتاج الكازئين والكازينات والراسب التشاركي. يمكن تخثير الكازئين وفصله من الحليب بتحميض الحليب بتخمير حمض اللبن (حمض اللاكتيك) أو بإضافة الحموض مثل HCl أو H_2SO_4 أو حمض اللبن أو حمض الفوسفور. وثمة طريقة أخرى لتحقيق التخثر تقوم على إضافة الإنزيمات نازعة البروتين، مثلاً الكيموزين والبسين. يتحقق التخثير بالحمض في 35-55°م و pH 4.2-4.6 (نقطة التساوي الكهربائي للكازئين تساوي 4.6-4.7 pH). يترسب الكازئين منفصلاً على شكل حبيبات خشنة ويفصل عادة بالترسيب بالمنبذة، ثم يغسل ويجفف (بجفف بتدويم الهواء). وتتضمن طريقة الإنزيم التسخين حتى 65°م بعد الترسيب في المصالة.



الشكل 30.10: إنتاج الكازئين والكازينات والراسب التشاركي

تسبب الزيادة في تركيز أيونات Ca^{2+} (بإضافة $CaCl_2$ بنسبة 0.24% إلى الحليب) في تخثر كل من الكازئين وبروتينات المصالة عندما تبلغ درجة الحرارة 90°م. ويمكن تحقيق التخثر المشترك للبروتينات أيضاً أولاً بالتمسخ الحراري لبروتينات المصالة ثم تحميض الحليب. يعطي غسل الروب بعدئذٍ ثم تجفيفه راسباً تشاركياً يحتوي نحو 96% من البروتينات الكلية في الحليب. عندما يعامل الكازئين المبعثر بنسبة 20-25%، بالقلويات (NaOH أو $Ca(OH)_2$ أو كربونات المعادن القلوية أو القلوية الترابية أو بالسيترات) في 80-90°م في pH 6.2-6.7 ثم يجفف المنتج الذوباني بالترذيد، يعطي ذلك كازئين ذواباً أو منتجاً سهل التبعثر (كازئينات، بروتين الحليب المتلاشي "المفت").

يمكن أيضاً تركيز الكازئينات وبروتينات المصالة بالترشيح الفائق والتناضح العكسي. وتتراوح الكتل المولية لبروتينات المصالة ومذيلات الكازئين في المجال 10^3 - 10^4 للأولى و 10^7 - 10^9 للثانية، لذلك تستخدم في فصلها مرشحات ذات مسامات أقطارها ضمن المجال 5-50nm.

يستخدم الكازئين والكازئينات طعاماً إلى جانب استخدامات أخرى. فهي في صناعة الأغذية تلعب دور الإغناء بالبروتين و/أو لتثبيت بعض الخواص الفيزيائية للحوم المعالجة، والمنتجات الخبيز والحلويات ومنتجات الحبوب والملحجات والقشدة المخفوقة ومبيضات القهوة وبعض أنواع أغذية الحمية والأدوية.

وتشمل الاستخدامات اللاغذائية تطبيقات واسعة للكازئين/الكازئينات كمواد لظلي سطح ورق الكتابة لتحسين نوعيته والحصول على نوعية ملائمة للطباعة الفنية (للكتب والمجلات)، وفي صناعة مواد الغراء، والغراء الصامد مع الماء (كازئينات قلوية مع مكونات الكالسيوم كمواد رابطة)، وفي صناعة النسيج (تثبيت الصباغ والتشريب بالمواد المنفرة للماء) وفي دهانات الكازئين وإنتاج بعض أنواع البلاستيك (الأزرار ولوحة مفاتيح البيانو، وغيرها).

10.2.10 منتجات المصالة Whey Products

تتراكم المصالة بكميات معتبرة في إنتاج الأجبان والكازئين. وقد سلف ذكر تركيب المصالة ومنتجاتها في الجدول 36.10. تستخدم المصالة ومنتجاتها في أعلاف الحيوانات وأغذية الحمية (أغذية الأطفال الرضع)، والخبز والحلويات والملبس والمشروبات.

الجدول 36.10: محتوى منتجات المصالة من البروتين واللاكتوز والمعادن^a

المنتج	DM ^b (%)	بروتين (%)	لاكتوز (%)	المعادن (%)
الحليب المقشود	9.0	36	53	7
المصالة (من التخثر بالمنفحة)	6.4-6.0	13	75	8
المصالة (من التخثر بالحمض)	6.2-5.8	12	67	14
مسحوق المصالة المنزوع المعادن	13-12	85	2-1	
مسحوق بروتين المصالة ^c				
I	47	44	9	
II	74	20	6	

^a القيم المتوسطة معطاة بشكل % من المادة الجافة

^b مادة جافة

^c بعد الترشيح الفائق (I) مرة واحدة و(II) مرتان

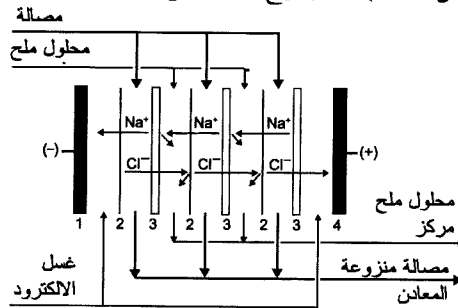
1.10.2.10 مسحوق المصالة Whey Powder

تمة في صناعة مشتقات الحليب نوعان من طرائق تجفيف المصالة:

- تركيز ابتدائي للمصالة حتى 50-55% من المادة الجافة باستخدام جمل التبخير بطريقة الفيلم النازل (انضغاط البخار حرارياً أو ميكانيكياً)، يتبعها التحفيف بالترذيد (خطوة أو خطوتان يليها اهتزاز وسادة السائل).
 - تركيز ابتدائي للمصالة إلى 21-25% من المادة الجافة بالتناضح العكسي (الترشيح المفرط) يتبعه تركيز حتى 50-55% من المادة الجافة باستخدام طريقة التحفيف بالفيلم النازل والتحفيف بالترذيد.
- عرضنا في الجدولين 27.10 و 36.10 تركيب منتجات المصالة.

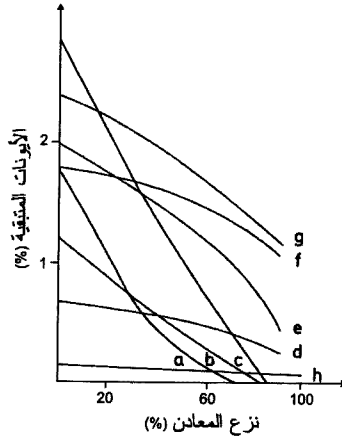
2.10.2.10 مسحوق المصالة المنزوع المعادن Demineralized Whey Powder

يمكن للمعادن عند استخدام مسحوق المصالة التدخل في المذاق. ويرتكز تحضير مسحوق المصالة المنزوع المعادن على التبادل الأيوني أو الأفضل على الديال الكهربائي (1.5-4.5 فولط/خلية، كثافة التيار 20-50 ميلي أمبير/سم² من سطح الغشاء، الشكل 31.10). يعرض (الشكل 32.10) مسار نزع المعادن من المصالة.



الشكل 31.10: مبدأ الديال الكهربائي للمصالة،

1 الكاثود (القطب السالب)، 2 غشاء الكاتيونات، 3 غشاء الأنيونات، 4 الأنود (القطب الموجب)



الشكل 32.10: نزع المعادن من المصالة، أيونات الكلوريد a، الصوديوم b، البوتاسيوم c، الكالسيوم d، الفسفات e، اللاكتات f، السترات g، المغنيزيوم h

3.10.2.10 مكثفات بروتين المصالة المنزوع السكر جزئياً Partially Desugared Whey Protein Concentrates

تحضر مكثفات البروتين المنزوعة اللاكتوز بدرجات متفاوتة أثناء الترشيح الفائق للمصالة، وذلك على حسب عدد المراحل وكمية الماء المستخدمة في الغسل. وتتضمن طريقة أخرى أقرب إلى القسوة، تسخين المصالة (3-4 دقائق، 95°م) بالحقن المباشر بالبخار يليها ترسيب البروتينات المتمسخة عند pH 4.5 ثم الفصل بالمنبذة المثقلة (2000-4000 بالدقيقة) والتحفيف.

4.10.2.10 Hydrolyzed Whey Syrups المصالة المحلّمة

يزداد إنتاج شرابات المصالة الحلوة أهمية بسبب استخدام اللاكتاز المرتبط بالحامل (β -غاللاكتوزيداز، 3.2.1.23). EC، يتحلّمه اللاكتوز في هذه الشرابات إلى الغلوكوز والغاللاكتوز. يصل تركيز المواد الصلبة بالتبخير إلى 60-75%.

11.2.10 Lactose اللاكتوز

تبخّر المصالة في تحضير اللاكتوز حتى يبلغ المحتوى من المواد الصلبة نحو 55-65%، ثم تبذر الركازة وتبرد ببطء لتحريض تبلور السكر. تعاد بلورة اللاكتوز الخام (من الدرجة الغذائية) لإعطاء اللاكتوز المصفى (لاكتوز من الدرجة الدوائية). يستخدم اللاكتوز في صناعة العقاقير (ماليّ أقراص الدواء) ومنتجات أطعمة الحمية، والمنتجات الخبيز، والأطعمة الجفيفة ومنتجات الكاكاو والشرابات والمثلجات.

12.2.10 الحليب مختزل الكولسترول ومنتجات الحليب Cholesterol-Reduced Milk and Milk Products

يزال الكولسترول بنسبة تزيد على 90% في منتجات الحليب المختزلة الكولسترول، وذلك من الحليب الخالي من الماء بالاستخلاص بشائبي أكسيد الكربون فوق الحرج أو بالتقطير بالبخار. ويعاد توحيد الدسم بعدئذٍ بالحليب المقشود. فيحصل الحليب المنخفض الكولسترول الذي يستخدم في تحضير منتجات الحليب المعهودة. يعرض (الجدول 37.10) مدى خفض الكولسترول في سلسلة من المنتجات.

الجدول 37.10: تأثير خفض الكولسترول بنسبة 90% في زيت الزبدة على محتوى الكولسترول في الحليب الموحد مع منتجاته

الطعام	الدسم (%)	الكولسترول (ملغ/كغ) ^a	الكولسترول (ملغ/كغ) ^a
	(%)	I	II
الحليب الكامل	3.3	135	26
الزبدة	81	2400	300
اللبن	3.5	124	26
المثلجات	10.8	450	41
جبنة الطرية	4.6	150	12
موزاريللا	21.6	786	68
بري	20.8	1000	75
كاميرت	24.6	714	57
روكفورت	30.6	929	107
شدر	33.1	1071	114

^a المنتج قبل خفض الكولسترول (I) وبعده (II).

لا يمثّل الحليب الموحد في خواصه الحليب الأصل، وذلك بسبب تغير تركيب غشاء حبيبة الدسم أثناء العملية. يمكن للجن المصنوع من هذا النوع من الحليب أن يبدي بعض العيوب في القوام. وبما أن الحليب ذا نسبة الدسم 0.2% لا يزال يحتوي الكولسترول بمقدار 18 ملغ/ل، فلا بد من تخليص الحليب المقشود من الكولسترول قبل استعماله في تحضير المنتجات الخالية من الكولسترول.

3.10 رائحة الحليب ومشتقاته Aroma of Milk and Dairy Products

1.3.10 الحليب والقشدة Milk, Cream

يتصف الحليب النسيء أو المستر باعتدال، بنكهة لطيفة لكنها مميزة.

وبحسب الـ AEDA للحليب الـ UHT (الجدول 38.10) يعد 8-ديكالاكتون، الذي يسهم في رائحة كلٍ من الزبدة (الجدول 40.10) والحليب النسيء والجن الناضج وغير الناضج (قارن 5.3.10)، مادة الرائحة الرئيسية. وقد ميز من مواد الرائحة، بين اللاكتونات الأخرى، كل من 2-أستيل-1-بيرولين والميتونال و2-أستيل-2-ثيوزولين و4-ايوكسي-2-ديسينال. يؤدي تعرض الحليب للحرارة العالية مثلاً في التعقيم، إلى تراكم منتجات *Maillard*، مثلاً متيل بروبانال، و3،2-متيل بوتانال و4-هدروكسي-2،5-ثنائي متيل-3(2H)-فيورانون.

الجدول 38.10: مواد الرائحة المسيطرة في حليب UHT^a نتيجة AEDA

المركب	نوعية الرائحة	عامل FD
2-أستيل-1-بيرولين	صدئية	8
(2)-4-نونينال	دهنية	1
ميتونال	بطاطا مسلوقة	8
3،2-ثنائي إيثيل-5-متيل بيرازين	ترابية	1
مجهول	دهنية، كرتونية	1
حمض البوتيري	حلوة	4
مجهول	ناعم	2
2-أستيل-2-ثيوزولين	صدئية	8
حمض الكابريك	حلوة	2
d-أوكتالاكتون	حوز الهند	16
مفروق-5،4-ايوكسي(E)-2-ديسينال	معدنية	16
حمض الكابريك	حلوة	1
8-نونالاكتون	حوز الهند	1
مجهول	عفنية	2
8-ديكالاكتون	حوز الهند	128
مجهول	عندبر	8
حمض الكابريك	حلوة	2
مجهول	حوز الهند	1
γ-دوديكالاكتون	حوز الهند	16
γ (2)-6-دوديسنول أستون	حوز الهند	16
مجهول	خشبية	8
فانيلين	فانيليا	16

^a في قوارير

2.3.10 الحليب المكثف ومنتجات الحليب المجفف Condensed Milk, Dried Milk Products

تحدث أثناء تركيز الحليب وتجفيفه تفاعلات تماثل تلك التي تحدث مع الحليب المعالج حرارياً (قارن 5.3.1.10 و1.3.10)، ولكن بقدر أكبر. وهكذا فإن رائحة الحليب المكثف تتسبب بها أيضاً منتجات تفاعلات *Maillard*، مثلها في ذلك مثل رائحة حليب UHT (الفقرة 1.3.10 والجدول 38.10). ويعزى المذاق المنفر الذي يديه الحليب المكثف المخزون فترة طويلة من الزمن، بوجه الخصوص إلى وجود منتج تدرك الترتوفان من الـ 5-أمينواستيوفينون، الذي يبدأ تأثيره في الرائحة بالظهور بدءاً من التراكيز $1 \leq$ ميكروغرام/كغ، أما ظهور الرائحة المطاطية المنفرة فمنشؤه تراكيز أعلى من البنزوثيازول.

ويزداد محتوى الحليب المجفف من كل من حمض البوتاريك الحر وحمض الكابريك فضلاً عن (Z)-3-الهكسانال عندما تُخفق القشدة (الجدول 39.10). وتؤدي البسترة إلى تشكيل 2-أستيل-2-ثيازولين في القشدة المخفوقة ويزداد بشكل ملحوظ

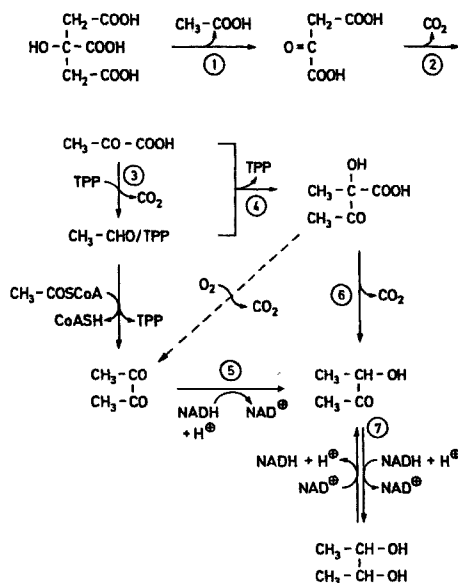
المحتوى من 6,2-(Z,E)-نونادينال. يقارب نموذج الموافق للجدول (39.10) (عددا الأرقام 12، 14، 17، 20) رائحة الكريمة المبستر المخفوق ويدي على وجه الخصوص سمة «القشدة».

تميز كذلك منتجات تفاعل *Maillard* رائحة مسحوق الحليب. أما عيوب الرائحة التي تتبدى أثناء تخزين مسحوق الحليب الكامل فتعزى إلى منتجات فوق الأكسدة التي تخضع لها الشحومات، مثلاً (Z)- و (E)-2-نونينال.

الجدول 39.10: مواد الرائحة في القشدة النبية (I) وفي القشدة النبية المحفوقة (II) والقشدة المحفوقة النبية المبسترة (III)

مادة الرائحة الرقم	التركيز (ملغ/كغ)		
	I	II	III
1 Butyric acid	4400	8000	2000
2 Caprylic acid	4200	7500	1800
3 δ -Dedecalactone	1100	1400	1200
4 δ -Decalactone	300	300	250
5 γ -Dodecalactone	63	99	63
6 δ -Octalactone	28	37	26
7 3-Methylbutyric acid	18	18	17
8 (Z)-6-Dodecen- g-lactone	7.5	10	9.2
9 3-Methylindol	3.4	3.1	3.4
10 (Z)-3-Hexenal	1.6	3.3	7.7
11 (E)-2-Nonenal	1.3	1.7	0.8
12 trans-4,5-Epoxy-(E)- 2-decenal	1	0.97	0.29
13 2-Phenylethanol	0.57	0.58	0.51
14 (E)-2-Ddodecenal	0.37	0.37	0.4
15 1-Octen-3-one	0.33	0.19	0.11
16 (E,Z)-2,6-Nonadienal	0.11	0.2	1.4
17 2-Aminoacetophenone	0.13	0.15	0.13
18 1-Hexen-3-one	0.1	0.1	0.21
19 Methional	0.07	0.06	0.07
20 2-Acetyl-1-pyrroline	0.03	0.05	0.07
21 2-Acetyl-2-thiazoline	n.d.	n.d.	0.06
22 Methanthiol	n.d.	n.a.	27
23 Dimethylsulfide	10	n.a.	13

a قشدة (المحتوى من الدسم 30%)، n.d.: غير معين، n.a.: غير محلول



الشكل 33.10: تشكل ثنائي الأستيل والبولتان ديول من السيترات بفعل جراثيم العقديات. 1 ستراتاز، 2 نازعة الكربوكسيل أو كسالواسينات، 3 نازعة الكربوكسيل بيروفات، 4 سينتاز α -أسييتولاكتات، 5 مختزلة ثنائي أستيل (مرجعة ثنائي الأستيل)، 6 نازعة الكربوكسيل α -أسييتولاكتات، 7 3,2-نازعة هيدروجين البولتان ديول

3.3.10 منتجات الحليب الحامضة، اللبن الرائب Sour Milk Products, Yoghurt

تسهم منتجات استقلاب جراثيم حمض اللبن، مثلاً ثنائي أسيتال والإيتانال وثنائي متيل سلفيد وحمض الخل وحمض اللبن، في رائحة هذه المنتجات. كذلك يبدو أن لثنائي أكسيد الكربون أهميته هنا. ينبغي في منتجات الحليب الحامضة الجيدة، أن تكون نسبة تركيز دي أسيتيل إلى الإيتانال في حدود 4. وعند قيم $3 \leq$ ، يبدأ مذاق نسيء بالظهور، ويعد هذا من عيوب الرائحة في المنتج. يتشكل ثنائي أسيتيل من السترات (الشكل 33.10)، وانقلاب أسيتول لاكتات إلى ثنائي أسيتيل هو موضع جدل، إذ ينبغي أن يحدث تلقائياً أو أن يحفز إنزيم α -اسيتولاكتات أكسيداز.

يعد الإيتانال المساهم الأقوى في رائحة اللبن، ويتراوح تركيزه في المنتج الجيد في المجال 13-16 ميكروغرام/كغ.

الجدول 40.10: تراكيز مواد الرائحة الرئيسية في خمس من عينات الزبدة^a

مادة الرائحة	التركيز (ملغ/كغ) مع رقم العينة				
	1	2	3	4	5
ثنائي أسيتيل	0.62	0.34	0.11	0.32	<0.01
8-ديكالاكتون (R)	5.0	4.91	3.06	2.15	3.8
حمض البوتاريك	4.48	3.63	2.66	94.5	2.48

^a بروفييل رائحة العينات مبين في الجدول 41.10

4.3.10 الزبدة Butter

يقتصر الإسهام الملموس في رائحة الزبدة على مواد ثلاث بين المواد المبينة في الجدول (40.10). وتظهر المقارنة بين بروفييل الرائحة لخمس عينات من الزبدة (الجدول 41.10) وبين نتائج تحليل كمي (الجدول 40.10) أن تراكيز هذه المواد حاملة الرائحة الثلاث التي توجد في العينتين 1 و2، تسبب رائحة زبدة شديدة. أما في العينتين 3 و4 فتركيز ثنائي أسيتيل على وجه خاص شديد الانخفاض، وفي العينة 4 يؤدي التركيز العالي لحمض البوتاريك إلى تحريض عيب يتمثل برائحة ترنخ واضحة. ويعد حمض اللبن المسؤول الرئيسي عن طعم زبدة القشدة الحامضة.

وإذا احتوت الزبدة على الليبازات تحررت الحموض الدسمة فيها عند التخزين. وتسبب هذه الحموض الدسمة عندما يتجاوز تركيزها حداً معيناً، بمذاق زنخ منفر (الفقرة 3.2.1.1).

يمكن أن تعزى عيوب الرائحة، متمثلة بالزنخ والرائحة الصابونية، التي تحدث في عينات الزبدة ذات المحتوى الشديد الانخفاض من الحموض الدسمة الحرة، إلى التلوث بالمنظفات الأنيونية (سلفات دودي سيل الصوديوم، وبنزوسلفونات دودي سيل الصوديوم). يستخدم هذا النوع من المنظفات لتعقيم الضرع وأجهزة الحلب الآلية.

الجدول 41.10: بروفييل الرائحة في عينات الزبدة

الرقم	العينة	نوعية الرائحة	الشدة ^a
1	قشدة حامضة	رائحة زبدة، قشدة، حلوة	3
2	قشدة حامضة	زبدة، قشدة	3-2
3	قشدة حامضة	رائحة زبدة خفيفة، حامضة	2-1
4	قشدة حامضة	زنخ، يشبه حمض البوتاريك	3
5	قشدة حلوة	لطيفة، حامضة بعض الشيء	1

^a التقييم، 1: ضعيفة، 2: متوسطة، 3: قوية

5.3.10 الجبن Cheese

يتكون بروفييل رائحة الجبن غير الناضجة، مثلاً الموزاريلا، من مسحات تجمع بين الرائحة الشبيهة بالزبدة، وأخرى حلوة

بعض الشيء مع مسحة مالحة وأخرى حمضية، يتسبب بها كل من δ -ديكالاكتون و ملح الطعام (NaCl) وحمض اللبن. تتشكل الرائحة المميزة لمنظ الجبنة ومذاقها أثناء النضج، حيث يكون لتركيب النبيت المجهري وشروط التخزين (درجة الحرارة ورطوبة الهواء والزمن) التأثير الأهم. أما من أجل النوع الطري من الجبن (كامميرت) والنوع القاسي (امنتال) فنعرض أدناه نقاشاً للمواد المسؤولة الرئيسية عن المذاق والرائحة في المنتج الناضج.

ما يزال بالإمكان تعرف مسحة شبه الزبدة للجبن غير الناضج في جبن الكامميرت والامينتال لكن شدتها أدنى بسبب تشكل مواد أخرى أثناء النضج تبدأ بالظهور والإسهام في الرائحة. وهكذا فإن جبن الكامميرت يمتلك أيضاً مسحات شبيهة بالفطر كبريتية وزهرية، بينما يمتلك الجبن من النوع الامينتال مسحات حلوة أقرب إلى رائحة الفواكه والجوز. ويتسع بروفيل المذاق بالمقارنة مع الجبن غير الناضج، ليشمل مسحة الغلوتامات، ويضاف إلى ذلك انطباع مميز لاذع حامضي في حالة جبن الإمنتال.

الجدول 42.10: مواد الرائحة ومواد المذاق في جبن الكامميرت^أ

المركب/أيون	التركيز ^ب ملغ/كغ
مواد الرائحة	
Diacetyl	0.074-0.110
3-Methylbutanal	0.094-0.142
Methional	0.027-0.125
1-Octen-3-ol	0.075-0.130
1-Octen-3-one	0.0021
Phenethylacetate	0.250-0.320
2-Undecanone	0.180-0.700
δ -Decalactone	0.910-1.08
Methanthiol	0.260-0.275
Dimethylsulfide	0.250-0.410
Acetaldehyde	0.015-0.025
Hexanal	0.124-0.144
Dimethyltrisulfide	0.008-0.010
Methylen-bis(methylsulfide)	0.250-0.360
2-Acetyl-1-pyrroline	0.001-0.003
2-Phenylethanol	0.130-0.137
مركبات المذاق	
Acetic acid	59-92
Butyric acid	122-130
3-Methylbutyric acid	3.4-4.5
Caprylic acid	62-70
Glutamic acid ^ج	2690-4381
Lactic acid	88-174
Succinic acid ^ج	535-892
Ammonia ^ج	448-632
Sodium ^ج	12,190-13,570
Potassium ^ج	665-743
Calcium ^ج	761-802
Magnesium ^ج	61-97
Chloride ^ج	12,053-14,180
Phosphate ^ج	1330-1425

^أ الدهن: 45% مواد صلبة، ماء: 52%

^ب المرجع: الوزن الرطب

^ج التركيز في المستخلص المائي من 1 كغ جبن

وبين مواد الرائحة في جبن الكامبرت (الجدول 42.10) يعد المركب 1-اوكتين-3-أول مسؤولاً عن المسحة الشبيهة بالفطر، التي يمكن أن تزداد شدة بالمادة 1-أكتين-3-أون. وبالرغم من أن تركيزها لا يتعدى 2.1 ميكروغرام/كغ فإنها فعالة في الرائحة في الكامبرت نظراً لأن عتبة الرائحة أدنى 100 مرة منها للكحول. يعطى كل من الميثان ثايول والميثيونال وثنائي متيل سلفيد ومثيلين ثنائي (متيل سلفيد) الرائحة الكبريتية، بينما يعطي فينل إيثيل استات المسحة الزهرية. وتظهر الغلوتومات بتركيزها العالي نسبياً في المذاق (الجدول 42.10). تسهم متيل كيتونات في الرائحة المميزة للجبين الأزرق (روكفرت) وليس من المعروف أي المواد الإضافية له أهمية في هذا المجال.

الجدول 43.10: المواد الرائحة ومواد المذاق في جبن الامنتال^أ

المركب/أيون	التركيز ^ب
مواد الرائحة (ميكروغرام/كغ)	
Diacetyl	431
2-Methylbutanal	181
3-Methylbutanal	145
Butyric acid ethyl ester	27
3-Methylbutyric acid ethyl ester	0.40
2-Heptanone	522
Dimethyltrisulfide	0.11
Methional	67
Caproic acid ethyl ester	51
1-Octen-3-one	0.06
4-Hydroxy-2,5-dimethyl-3(2H)-furanone (HD3F)	1186
5-Ethyl-4-hydroxy-2-methyl-3(2H)-furanone (EHM3F)	253
2-sec-Butyl-3-methoxypyrazine	0.07
Skatole	47
δ-Decalactone	3751
مركبات المذاق (ملغ/كغ)	
Acetic acid	3830
Propionic acid	6750
Butyric acid	70
3-Methylbutyric acid	20
Glutamic acid ^ج	5380
Lactic acid ^ج	9150
Succinic acid ^ج	1320
Ammonia ^ج	560
Sodium ^ج	5150
Potassium ^ج	1280
Calcium ^ج	6650
Magnesium ^ج	680
Chloride ^ج	3730
Phosphate ^ج	10570

^أ زمن النضج 3 أشهر

^ب المرجع : المادة الجافة (محتوى الماء: 36%، الدهن: 50%)

مواد صلبة)

^ج التركيز في المستخلص المائي من 1 كغ جبن

يبين (الجدول 43.10) مواد الرائحة ومواد المذاق في جبن الامنتال، ويتسبب حمض البروبيونيك بتركيزه العالي الذي يتجاوز 6 غ/كغ في المذاق الحمضي/اللاذع لهذا النوع من الجبن الذي تزداد شدته بوجود حمض اللاكتيك. ومن المحتمل أن يسهم كل

من الفيورانون HD3F و EHM3F في مسحة الرائحة الشبيهة برائحة الجوز. أظهرت التجارب النمذجة أن جراثيم حمض اللبن (أنواع الملبينات *Lactobacillus helveticus*, *Lactobacillus delbrueckii*) لها دورها في تشكيل HD3F.

عند pH 5.6 في جبن الامتالتر، يكون لكل من بروبيونات المغنسيوم (قيمة العتبة: 3.5 ميلي مول/كغ) وبروبيونات الكالسيوم (قيمة العتبة: 7.1 ميلي مول/كغ) مذاق حلو. لذلك فقد افترض أن هذه البروبيونات تسهم في المسحة الحلوة. ومن جهة أخرى يعد حمض الغلوتاميك مادة مذاق هامة، بالإضافة إلى دورها في تعديل الطعم المر للحموض الأمينية والبيتيدات. ويلاحظ أنه فقط عندما يتزايد تركيز هذه المكونات إلى قيم جد عالية أثناء النضج المديد للامتالتر يصبح تأثير حمض الغلوتاميك غير كاف ويظهر عندئذ المذاق المر. ويمكن إفساد المذاق أيضاً عندما يكون ثمة ازدياد كبير في الحموض الدسمة 4:0-12:0. يتنامى تدرك الكازئينات أثناء النضج المديد. تشكل البيتيدات الذوابة في الماء والحموض الأمينية التي تربط جزءاً من الأيونات. وهكذا عندما تمضغ قطعة من الجبن المديد النضج، يزداد جزء الأيونات الذوابة في الماء، الأمر الذي يحتمل أن يزيد في المذاق المالح.

ومن المحتمل أن لا يقتصر المذاق المر للجبين على البيتيدات، بل يمكن للأמידات الأخرى أن تكون مسؤولة أيضاً عن ذلك. مثلاً اكتشف وجود N-أيزوبوتيل أسيت أميد ذي الطعم المر في جبن الكامميرت.

6.3.10 عيوب الرائحة Aroma Defects

كما بين سلفاً، يمكن لعيوب الرائحة في الحليب ومنتجاته أن يكون منشؤها إما امتصاص مواد الرائحة من المحيط أو أن تتشكل هذه المواد بتفاعلات حرارية وإنزيمية.

تدخل مواد الرائحة الخارجية المنشأ من العلف أو من هواء سقيفة تجمع الأبقار إلى الحليب عبر القناة التنفسية أو الهضمية بشكل رئيسي، ويبدو أن الامتصاص المباشر محدود هنا. ويمكن أن يكون لخلل الاستقلاب لدى البقرة دور في التسبب بعيوب الرائحة، مثلاً يزداد محتوى الحليب من الاستيتون في حالة الخلال.

ويتضمن التشكل الداخلي المنشأ لعيوب الرائحة أكسدة الليبيدات. فبينما يبدو أن وجود بعض المركبات الكربونيلية، مثل (Z)-4-هبتانال (1 µm/kg) و1-أكتين-3-أون والهكسانال، يسهم في المذاق القشدي التام، يؤدي ازدياد تراكيز هذه المركبات إلى ظهور مذاق معدنسي شبيه بالكروتون ومسحة رائحة فحة. ففي الزبدة، مثلاً، تتصف الشحميات الفسفورية في غشاء كريات الدسم بشكل خاص بأنها طيبة للأكسدة، وتوزع منتجاتها في كامل جزء الدسم مسببة عيوب المذاق التي تتراوح بين الطعم المعدنسي والدهنسي والطعم السمكي إلى الشحمي. يمكن أن يتسبب الضوء بتدرك الميثيونين إلى 3-ميتيل ثيوبروبانال مروراً بالريوفلافين كمحسس. يتسبب هذا المركب الكبريتي مع السلفيدات الأخرى والميثانثيول بعيوب الرائحة في الحليب ومشتقاته الذي يدعى «المذاق الخفيف».

وثة سلسلة من العيوب التي تسببها التفاعلات الإنزيمية، من بينها:

- مذاق غير نظيف تسببه زيادة تركيز ثنائي ميتيل سلفيد الذي تنتجه المكروبات المحبة للبرودة.
- مذاق الفاكهة يسببه تشكل الاسترات الايتلية التي تنتجها المكروبات المحبة للبرودة مثلاً - الزائفة.
- مذاق الشعير المنقوع (المولت) ناجم عن زيادة تشكل 3-ميتيل بوتانال و2-ميتيل بوتانال وميتيل بروبانول التي تنتجها العقديّة

الملبنة

- مذاق معدنسي في المخيض يتسبب به (Z,E)-2,6-نونال دينول بتركيز < 1.3 ميكروغرام/ل. ويكون الطبيعي هو ثلاثي الغليسريد - المرتبط - α-حمض اللينوليك الذي يتأكسد معطياً 9-هدروكسي حمض براوكسي-10، 12، 15- أوكتا

- ديكاترينويك بالاكسجينازات من مزرعة البادية. يحفز تحرير البروتون (Z,E)-6,2-نوناديينال الذي يختزل إلى الكحول المقابل بجراثيم حمض اللبن.
- مذاق فينولي سببه أبواغ العصية الدائرية.
 - مذاق زنخ يتسبب به تحرر الحموض الدسمة الأدنى (C₁₂-C₄) بليبازات الحليب أو بالليبازات الجرثومية.
 - مذاق مر يمكن أن يحدث بسبب النشاط الحال للبروتين، مثلاً، عند تخزين الحليب UHT. يفقد بروتيناز الحليب، البلزمين، فعاليته مع التسخين الشديد (142°م، < 16 ثانية)، ومع ذلك فإن بعض البروتينازات الجرثومية يمكن أن تظل محتفظة بفعاليتها حتى بعد التعرض المديد للحرارة (142°م، 6 دقيقة).

4.10 المراجع

- Großklaus, R.: Pro- und Präbiotika. In: Workshop "Moderne Ernährung-Lifestyle". Werkstattbericht 5 der Stockmeyer Stiftung für Lebensmittelforschung, Eigenverlag Kuratorium der Stockmeyer Stiftung, Sassenberg-Füchtorf, 1999, p. 21
- Henle, T., Walter, H., Krause, I., Klostermeyer, H.: Efficient determination of individual Maillard compounds in heat-treated milk products by amino acid analysis. *Int. Dairy Journal* 1, 125 (1991)
- Juriaanse, A.C., Hertzje, J.: Microstructure of shortenings, margarine and butter – a review. *Food Microstructure* 7, 181 (1988)
- Kaiser, K.-P., Belitz, H.-D., Fritsch, R.J.: Monitoring Cheddar cheese ripening by chemical indices of proteolysis. 2. Peptide mapping of casein fragments by reverse-phase high-performance liquid chromatography. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 195, 8 (1992)
- Kessler, H.G.: Lebensmittel- und Bioverfahrenstechnik. *Molkereitechnologie*. 3. Auflage. Verlag A. Kessler: Freising. 1988
- Kinsella, J.E., Hwang, D.H.: Enzymes of *Penicillium roqueforti* involved in the biosynthesis of cheese flavor. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 8, 191 (1977)
- Kosikowski, F.V.: "Cholesterol-free" milks and milk products: Limitations in production and labeling. *Food Technol.* 44 (11), 130 (1990)
- Kubickova, J., Grosch, W.: Quantification of potent odorants in Camembert cheese and calculation of their odour activity values. *Int. Dairy J.* 8, 17 (1998)
- Moran, N., Schieberle, P.: On the role of aroma compounds for the creaminess of dairy products. *Deutsche Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie, Report* 2006, p. 186
- Nielsen, S.S.: Plasmin system and microbial proteases in milk: characteristics, roles and relationship. *J. Agric. Food Chem.* 50, 6628 (2002)
- Nursten, H.: The flavour of milk and dairy products: I. Milk of different kinds, milk powder, butter and cream. *Int. J. Dairy Technol.* 50, 48 (1997)
- Oh, S., Richardson, T.: Genetic engineering of bovine χ -casein to enhance proteolysis by chymosin. In: *Interactions of Food Proteins* (Eds.: N. Parris, R. Barford) ACS Symp. Ser. 454, 195 (1991)
- Olivecrona, T., Bengtsson, G.: Lipase in milk. In: *Lipases* (Eds.: Borgström, B., Brockman, H.L.), p. 205, Elsevier Science Publ., Amsterdam. 1984
- Ott, A., Fay, L.B., Chaintreau, A.: Determination and Aimutis, W.R., Eigel, W.N.: Identification of λ -casein as plasmin-derived fragments of bovine α -casein. *J. Dairy Sci.* 65, 175 (1982)
- Badings, H.T., De Jong, C., Dooper, R.P.M., De Nijs, R.C.M.: Rapid analysis of volatile compounds in food products by purge- and cold-trapping/capillary gas chromatography. In: *Progress in flavor research 1984* (Ed.: Adda, J.), p. 523, Elsevier Science Publ., Amsterdam. 1985
- Bottazzi, V.: Other fermented dairy products. In: *Biotechnology* (Eds.: Rehm, H.-J., Reed, G.), Vol. 5, p. 315, Verlag Chemie: Weinheim. 1983
- Bringe, N.A., Kinsella, J.E.: The effects of pH, calcium chloride and temperature on the rate of acid coagulation of casein micelles. *Am. Dairy Sci., Annual Meeting*, 23–26 June, Davis, CA. (1986)
- Burghalter, G., Steffen, C., Puhani, Z.: Cheese, processed cheese, and whey. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5th Edition, Volume A6 (Eds.: F.T. Campbell, R. Pfefferkorn, J.F. Rounsaville) Verlag Chemie, Heidelberg, 1986, pp. 163
- Creamer, L.K., Richardson, T., Parry, D.A.D.: Secondary structure of bovine α _{s1}- and β -casein in solution. *Arch. Biochem. Biophys.* 211, 689 (1981)
- Czerny, M., Schieberle, P.: Influence of the polyethylene packaging on the adsorption of odour-active compounds from UHT-milk. *Eur. Food Res. Technol.* 2007, in press
- Dalgleish, D.G.: Coagulation of renneted bovine casein micelles: dependence on temperature, calcium ion concentration and ionic strength. *J. Dairy Res.* 50, 331 (1983)
- Davies, F.L., Law, B.A.: *Advances in the microbiology and biochemistry of cheese and fermented milk*. Elsevier Appl. Science Publ., London. 1984
- Dirks, U., Reimerdes, E.H.: Analytik von Gangliosiden unter besonderer Berücksichtigung der Milch. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 186, 99 (1988)
- Eigel, W.N., Butler, J.E., Ernstrom, C.A., Farrell Jr., H.M., Harwalkar, V.R., Jenness, R., Whitney, R.McL.: *Nomenclature of Proteins of Cow's Milk: Fifth Revision*, *J. Dairy Sci.* 67, 1599 (1984)
- Gobbetti, M., Stepaniak, L., De Angelis, M., Corsetti, A., Di Cagno, R.: Latent bioactive peptides in milk proteins: Proteolytic activation and significance in dairy processing. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 42, 223 (2002)

- Seifu, E., Buys, E.M., Donkin, E.F.: Significance of the lactoperoxidase system in the dairy industry and its potential applications: a review. *Trends Food Sci. Technol.* 16, 137 (2005)
- Stein, J.L., Imhof, K.: Milk and dairy products. In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, Volume A16 (Eds.: B. Elvers, S. Hawkins, G. Schulz) Verlag Chemie, Heidelberg, 1990, pp. 589
- Swaisgood, H.E.: The Caseins. *Crit. Rev. Food Technol.* 3, 375 (1972/73)
- Thomas, M.E.C., Scher, J., Desobry-Banon, S., Desobry, S.: Milch powders ageing: Effect on physical and functional properties. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 44, 297 (2005)
- Timm, F.: Speiseeis. Verlag Paul Parey: Berlin. 1985
- Vedamuthu, E.R., Washam, C.: Cheese. In: *Biotechnology* (Eds.: Rehm, H.-J., Reed, G.), Vol. 5, p. 231. Verlag Chemie: Weinheim. 1983
- Walstra, P., Jenness, R.: Dairy chemistry and physics. John Wiley & Sons. New York. 1984
- origin of the aroma impact compounds of yoghurt flavor. In: *Flavour perception. Aroma evaluation* (Eds.: H.P. Kruse, M. Rothe) Universität Potsdam, 1997, p. 203
- Payens, T.A.J.: Casein micelles: the colloid-chemical approach. *J. Dairy Res.* 46, 291 (1979)
- Preininger, M., Warmke, R., Grosch, W.: Identification of the character impact flavour compounds of Swiss cheese by sensory studies of models. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 202, 30 (1996)
- Riccio, P.: The proteins of the milk fat globule membrane. *Trends Food Sci. Technol.* 15, 458 (2004)
- Schieberle, P., Gassenmeier, K., Guth, H., Sen, A., Grosch, W.: Character impact odour compounds of different kinds of butter. *Lebensm. Wiss. Technol.* 26, 347 (1993).
- Schieberle, P., Heiler, C.: Influence of processing and storage on the formation of the metallic smelling (E,Z)-2,6-nonadienol in buttermilk. In: *Flavour perception – Aroma evaluation* (Eds.: H.P. Kruse, M. Rothe), Universität Potsdam, 1997, pp. 213

11. البيض Eggs

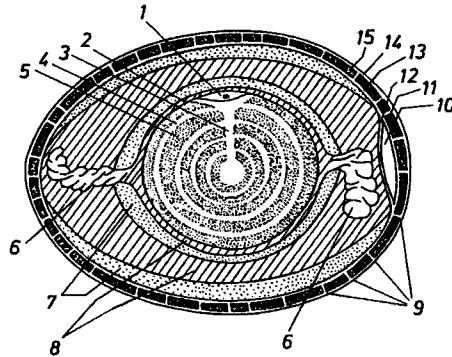
1.11 تمهيد Foreword

استعمل الإنسان البيض غذاءً له منذ القدم، ويعد البيض أحد الأطعمة القليلة التي تجود بها الطبيعة التي تتصف بأنها طعام كامل البروتين تقريباً إلى جانب المغذيات الأخرى. والبيض طعام سهل الهضم، يقدم جزءاً لا يستهان به من المغذيات الضرورية يوماً لِنمو الجسم والحفاظ على نسجه. يستخدم البيض بطرائق عدة في كل من صناعة الأغذية وفي المنزل. ويعد بيض الدجاج الأكثر أهمية، أما بيوض الطيور الأخرى (الأوز والبط والنورس البحري والسَّمَان والرُقراق) فتأتي بالأهمية في المرتبة الثانية. وهكذا فإن كلمة (بيض) بدون لاحقة تشير إلى بيض الدجاج، حيثما يرد في هذا الفصل، يبين (الجدول 1.11) بعض المعطيات بشأن الإنتاج العالمي للبيض.

2.11 البنية والخواص الفيزيائية والتركيب Structure, Physical Properties and Composition

1.2.11 ملخص عام General Outline

يحيط بالبيضة (الشكل 1.11) قشرة كلسية مسامية ثخانتها بحدود 0.2-0.4 ملم وتتصف قشرة بيض الدجاج بأنها ذات لون أبيض مصفر ضارب إلى السمرة، وبيض البط مخضر إلى أبيض، أما ألوان أغلب بيوض الطيور البرية فتتميز بأنها منقطعة. تُبطن القشرة من الداخل بغشاءين اثنين ملتصقين (داخلي وخارجي). ينفصل الغشاءان عند الطرف العريض للبيضة مشكلين بذلك حيزاً للهواء يسمى خلية الهواء. يبلغ قطر خلية الهواء 5 ملم تقريباً في البيض الطازج، لكنه يزداد حجماً مع التخزين وبالتالي يمكن استخدامه لتعيين عمر البيضة. يتصف بياض البيض (الألبومين) بأنه سائل مائي بلون أقرب إلى لون القش ويقوام هلامي، مكون من أجزاء ثلاثة تختلف في لزوجتها الواحد عن الآخر. ويحيط الألبومين بالجزء الداخلي من البيضة أي المح، ويحيط بالمح عن قرب طبقة رقيقة لكنها مكتزة من الألبومين (طبقة الكلازة، الدعامة) وهي تتفرع على الجوانب المعاكسة للمح إلى دعامتين تمتدان إلى داخل الألبومين الثخين.



الشكل 1.11: مقطع عرضاني لبيضة دجاج - تمثيل ترسمي. 1: مح البيضة؛ 2: قرص الإنتاش (الغشاء المنتشر)، 3: غشاء المح، 4: المحبأ، 5: طبقة من الملح الفاتح اللون، 6: البردة، 7: هلام بياض البيضة (الألبومين) الرقيق، 8: هلام الألبومين الثخين، 9: المسامات، 10: خلية الهواء، 11: غشاء القشرة، 12: غشاء البيضة الداخلي، 13: سطح القشرة ملتصقاً بالطبقة الحَلَمِيَّة، 14: الجليدة، 15: الطبقة الكلسية الاسفنجية.

الجدول 1.11: إنتاج البيض، 2006 (1000t)^a

أنواع البيض الأخرى	بيض الدجاج	القارة
5421	61,111	العالم
7	2224	أفريقيا
-	2302	أمريكا، الوسط
-	5760	أمريكا، الشمالية
76	5715	أمريكا، الجنوبية والكاريبسي
5256	37,162	آسيا
79	10,021	أوروبا
3	230	استراليا

أنواع البيض الأخرى	البلد	بيض الدجاج	البلد
4529	الصين	25,326	الصين
310	تايلاند	5360	الولايات المتحدة الأمريكية
202	أندونيسيا	2604	الهند
75	البرازيل	2497	اليابان
72	الفلبين	2100	روسيا الاتحادية
48	أوزبكستان	2014	مكسيكو
31	روسيا الاتحادية	1675	البرازيل
28	جمهورية كوريا	932	أندونيسيا
26	بنغلادش	850	فرنسا
16	المملكة المتحدة	850	إسبانيا
98	Σ(%) ^b	819	أوكرانيا
		753	تركيا
		75	Σ(%) ^b

^a بما فيها البيض المستخدم للتفقيس^b الإنتاج العالمي = 100%

الجدول 2.11: متوسط تركيب بيض الدجاج

المعادن (%)	السكريات (%)	الدهن (%)	البروتين (%)	المادة الجافة (%)	النسبة المئوية من الوزن الكلي	الجزء
95.1			3.3 ^a	98.4	10.3	القشرة
0.6	0.9	0.03	10.6	12.1	56.9	بيض البيض
1.1	1.0	32.6	16.6	51.3	32.8	صفار البيض (المح)

^a معقد عديد السكاريد المخاطي

وتبدو الدعامتان كأهمما عقدتا حبل مفتول مع عقارب الساعة عند الطرف الكبير الواسع للبيضة وعكس عقارب الساعة عند الطرف الضيق الصغير. وهما يقومان بدور المرسة التي تبقى المح في موضعه في المركز وتبقى الكلازتان في البيضة المفتوحة مع المح. يتوضع قرص الإنتاش (الغشاء المنتش) أعلى المختبأ بشكل مضرب (هراوة) على أحد جانبي المح. يتألف المح من طبقات متناوبة من مادة غامقة اللون وأخرى فاتحة مرتبة تمركزياً.

يبلغ متوسط وزن بيضة الدجاجة 58 غ، ومكوناتها الرئيسية هي الماء بنسبة (~74%) والبروتين (~12%) والشحومات (~11%). يضم (الجدول 2.11) نسب أجزاء البيضة الرئيسية الثلاثة، المح والبيض والقشرة والمكونات الأهم الأخرى. يعطي (الجدول 3.11) تركيب البيضة كاملة، بياضها والمح فيها، من الحموض الأمينية.

الجدول 3.11: تركيب كل من البيضة الكاملة وبياض البيض وصفاره من الحموض الأمينية (غ/100 من الجزء المأكول)

الحمض الأميني	البيضة كاملة	البياض	الصفار
Ala	0.71	0.65	0.82
Arg	0.84	0.63	1.13
Asx	1.20	0.85	1.37
Cys	0.30	0.26	0.27
Glx	1.58	1.52	1.95
Gly	0.45	0.40	0.57
His	0.31	0.23	0.37
Ile	0.85	0.70	1.00
Leu	1.13	0.95	1.37
Lys	0.68	0.65	1.07
Met	0.40	0.42	0.42
Phe	0.74	0.69	0.72
Pro	0.54	0.41	0.72
Ser	0.92	0.75	1.31
Thr	0.51	0.48	0.83
Trp	0.21	0.16	0.24
Tyr	0.55	0.45	0.76
Val	0.95	0.84	1.12

2.2.11 القشرة Shell

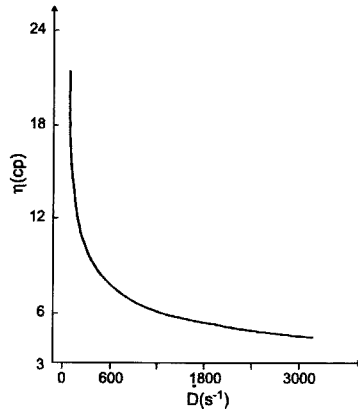
تتألف قشرة البيضة من بلورات الكالسيوم متوضعة في منسج عضوي أو شبكة داخلية الحبك من ألياف من البروتين مع كتل كروية (معقد بروتين وعديد السكريد المخاطي) بنسبة تساوي 1:50، بالإضافة إلى مقادير ضئيلة من كربونات المغنيزيوم والفسفات.

تنقسم بنية القشرة إلى أجزاء أربعة: الجليدة والطبقة الاسفنجية والطبقة الحلمية والمسامات. يتصف غلاف القشرة الخارجي بأنه طبقة من البروتين لزجة شفافة رقيقة جداً (10 μm) تدعى الجليدة، أما الطبقة الاسفنجية الكلسية فهي منسوج يولف ثلثي ثخانة القشرة، يقع أسفل الجليدة الرقيقة. وتتكون الطبقة الحلمية من طبقة رقيقة مضغوطة من جسيمات تشبه الأزرار يلتصق بها ويحصرها من أحد الجانبين الطبقة الاسفنجية ويلاصق الجانب الآخر بشكل وثيق السطح الخارجي لغشاء القشرة. يتألف غشاء القشرة من طبقتين (ثخانتها 48 و22 μm على التوالي)، تعد كل منهما شبكة محبوكة من ألياف عديدة السكريد والبروتين. تلتصق الطبقة الخارجية بالطبقة الحلمية وتبدو قنوات المسامات الدقيقة التي تمتد عبر القشرة على شكل فتحات مدورة دقيقة (7000-17,000 فتحة في البيضة الواحدة). يختم بروتين الجليدة جزئياً هذه المسامات لكن تبقى نفاذة للغازات غير أنها تمنع دخول المكروبات.

3.2.11 الألبومين (بياض البيض) (Albumen (Egg White)

الألبومين هو محلول مائي من مختلف البروتينات بنسبة 10%، مع مكونات أخرى لكن بمقادير جد زهيدة. لا يختلف الألبومين الثخين الشبيه بالجلاتين عن الألبومين الرقيق (قارن الشكل 1.11) سوى بمحتواه الزائد بأربعة أضعاف من الأوفوموسين. يعد الألبومين مانعاً من البلاستيك الكاذب وتعتمد لزوجه على قوة القص (الشكل 2.11)، ويبلغ توتره السطحي (محلول 12.5%، pH 7.8، 24 $^{\circ}\text{C}$) مقدار $49.9 \text{ dynes cm}^{-1}$. تساوي pH ألبومين البيضة الطازجة 7.6-7.9 ثم تزداد

حتى 9.7 أثناء التخزين، وسبب ذلك انتشار CO_2 المستحلل عبر القشرة. وتعتمد الزيادة على كل من الزمن ودرجة الحرارة، مثلاً بلغت pH مقدار 9.4 بعد تخزين دام 21 يوماً في 3-35°C.



الشكل 2.11: لزوجة بياض البيض، n كما يؤثر فيها معدل القص D ، في 10°C (بحسب Stadelman، 1977)

1.3.2.11 البروتينات Proteins

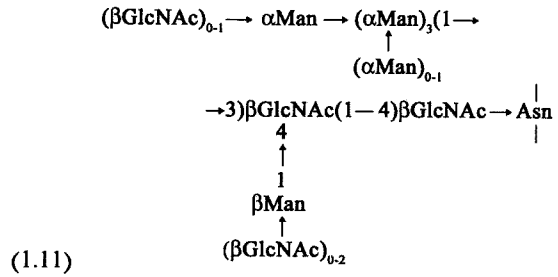
يحتوي (الجدول 4.11) على قائمة بروتينات الألبومين الأهم مرتبة حسب وفرتها في بياض البيض. ويعرض (الجدول 5.11) مكونات البروتينات السكرية من الكربوهيدرات. تمتلك عدة بروتينات ألبومين فعالية حيوية (الجدول 4.11) أي كإنزيمات (مثال ليزوزيم) ومثبطات الإنزيم (مثلاً مخاطانسي البيض ومثبط البيض) وعوامل تكوين المعقدات لبعض متممات الإنزيم (مثلاً فلافوبروتين، أفيدين). يمكن أن تكون الفعاليات البيولوجية ذات صلة بوقاية البيضة من الفساد الجرثومي. يمكن فصل بروتين بياض البيض بسهولة: يعامل الألبومين بما يساويه حجماً من محلول سلفات الأمونيوم المشبع، فيترسب جزء الغلوبولين سوية مع الليوزيم ومخاطانسي البيض والغلوبولينات الأخرى، بينما يبقى الجزء الأكبر من بياض البيض في المحلول. يتكون جزء من الألبومين هذا من ألبومين البيض والكونالوبومين ومخاطانسي البيض. يمكن المضي قدماً في فصل هذه الأجزاء بتقنية كروماتوغرافيا التبادل الأيوني.

1.1.3.2.11 ألبومين البيض (الآح) Ovalbumin

يعد هذا بروتين الألبومين الرئيسي، وكان Hofmeister أول من تمكن من بلورته في 1890. وهو بروتين سكري فسفوري مع 3.2% من السكريات (الجدول 5.11) و(2-0) مول من حمض الفسفور المرتبط بالسيرين لكل مول من البروتين (مكونات ألبومين البيض هي A_1 و A_2 و A_3 بنسب تقريبية 3 و 12 و 85% على التوالي).

يتكون ألبومين البيض (الآح) من سلسلة بيتيد ذات 385 ثمانية حمض أميني، وله وزن جزيئي $M_r = 42,699$ ويحتوي أربع مجموعات تيول وعلى مجموعة ثنائي سلفيد واحدة. تقع مجموعات حمض الفسفور لدى Ser-68 و Ser-344. يتشكل أثناء تخزين البيض، S-ألبومين البيض الأكثر ثباتاً حرارياً (درجة حرارة تخثره 92.5°C) من البروتين الأصل (درجة حرارة التخثر 84.5°C)، ويحتمل أن يكون ذلك بتبادل الثيول - ثنائي السلفيد. ويزداد المحتوى من S-ألبومين البيض من 5% في البيض الطازج إلى 81% في البيض المخزون بارداً مدة ستة شهور. يرتبط جزء السكريات بـ Asn-292 حسب التسلسل:

- Ser-Thr-Leu-Asn-Thr-Lys-Glu- مع بنية محتملة كما يلي:



الجدول 4.11: بروتينات بياض البيض (الآح)

ملاحظات	نقطة التساوي الكهربائي (pH)	الوزن الجزيئي (kdal)	درجة حرارة التمسخ °م	النسبة المئوية من البروتين الكلي ^a	البروتين
	4.5	44.5	84.5	54	ألبومين البيض (الآح)
يمكنه ربط أيونات المعادن	6.1	76	61.5	12	كونالبيومين (أوفوترانسفيرين)
مثبط البروتيناز	4.1	28	70.0	11	مخاطي البيض
يثبط التراص الدموي الحموي	5.0-4.5	10 ⁶ × 8.3-5.5		3.5	أوفوموسين
N-أسستيل ميوراميداز	10.7	14.3	75.0	3.4	ليزوزيم (غلوبولين البيض G ₁)
عميل إرغاء جيد	5.5	45-30	92.5	4	غلوبولين البيض G ₂
	5.8			4	غلوبولين البيض G ₃
يربط الريوفلافين	4.0	32		0.8	فلافو بروتين
	3.9	24		1.0	غليكوبروتين البيض
يثبط السيرين والسيستين	4.5	900-760		0.5	ماكروغلوبولين البيض
مثبط البروتيناز	5.1	49		1.5	مثبط البيض
يربط البيوتين	9.5	68.3 ^b		0.05	أفيدين
يثبط السيستين	5.1	12.7		0.05	سيستاتين
بيتيداز					(مثبط الفيسين)

^a أعطيت القيم المتوسطة
^b أربعة أضعاف 15.6 kdal + بالتقريب 10% من السكريات

الجدول 5.11: تركيب السكريات لبعض البروتينات السكرية في بياض البيض الدجاج من

المكونات مول/مول بروتين	المكونات مول/مول بروتين	المكونات مول/مول بروتين	المكونات مول/مول بروتين	المكونات مول/مول بروتين	البروتين	
حمض الزيلالك	Gal-N	Gle-N	Man	Gal	السكريات (%)	
		3	5		3.2	ألبومين البيض (الآح)
1		23	7	2	23	مخاطي البيض
7	6	63	46	21	13	مخاطين البيض ^a
2		19	12	6	31	غليكوبروتين البيض
0.2		14	10 ^b		9.2	مثبط البيض (A)
		3	(5)4		10	أفيدين ^c

^a تحتوي إلى جانب السكريات، 15 مولاً من حمض الكبريت المؤستر لكل مول من البروتين

^b مجموع Man + Gal

^c المعطيات لكل وحدة تحتية (16 kdal)

يتمسخ ألبومين البيض بسهولة نسبية، مثلاً بحض محلوله المائي أو بخفقه، وهو يتمسخ طور بينسي يحدث بنشر طيات

جزئيات البروتين ثم تكدها.

2.1.3.2.11 كوناالبومين (ترنسفيرين البيض) (Conalbumin (Ovotransferrin)

تتمثل ثمالات الكوناالبومين وترانسفيرين المصل في الدجاج. وخلافاً لألبومين البيض، لا يتمسخ هذا البروتين لدى الطور البيضي لكنه يتخثر في درجات الحرارة الأدنى. يتكون كوناالبومين من سلسلة بيتيد واحدة ويحتوي وحدة قليل سكريد مكونة من أربع ثمالات مانوز وثمانية من ثمالات N-أستيل غلوكوزامين. ويعد ربط أيونات المعادن (2 مول من Mn^{3+} ، Fe^{3+} ، Cu^{2+} أو Zn^{2+} لكل مول من البروتين) لدى pH 6 أو يزيد هو خاصية مميزة للكوناالبومين. يبين (الجدول 6.11) قيم الامتصاص لبعض من المعقدات، ويعزى تلون الاحمرار في لون منتجات البيض في بعض الأحيان أثناء التصنيع إلى معقد الحديد - الكوناالبومين. يكون تفكك هذا المعقد كاملاً عند pH 4، ويتضمن الربط بالمعدن ثمالات التيروزين والهستيدين. وتؤدي ألكلة 10 إلى 14 ثمالة هستيدين بيروموسيتات أو نترنة ثمالات التيروزين برباعي نتروميثان إلى إزالة قدرته على ربط الحديد. يمتلك الكوناالبومين المقدرة على إعاقه نمو المكروبات.

الجدول 6.11: معقدات الكوناالبومين مع المعادن

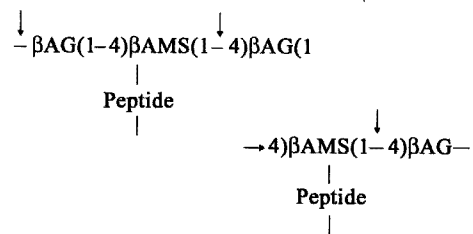
لون المعقد	ϵ ($l \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	أعظيمة λ (nm)	أيون المعدن
ضارب إلى الزهري	3280	470	Fe^{3+}
أصفر	2500	440	Cu^{2+}
	350	670	
أصفر	4000	429	Mn^{2+}

3.1.3.2.11 مخاطنسي البيض Ovomuroid

يظهر التحليل بكمياتوغرافيا التبادل الأيوني أو الرحلان الكهربائي شكلين أو ثلاثة أشكال لهذا البروتين التي تختلف في الظاهر، في محتواها من حمض الزيليك. ويتكون جزء السكريات (الجدول 5.11) من ثلاث وحدات من قليلة السكريد مرتبطة بالبروتين عبر ثمالات الاسبراجين. يمتلك البروتين 9 روابط ثنائية السلفيد (الذي سلفيد) وبالتالي فهو ثابت ضد التخثر الحراري، وبالتالي يمكن عزله من الطافي على محلول الألبومين المتخثر بالحرارة، ثم يرسب بعدئذ بإضافة الكحول أو الأستون. يشبث مخاطنسي البيض فعالية الترسين البقري ولكنه لا يؤثر في فعالية الترسين البشري ونسب عناصر بنيته النظامية عالية (26% من حلزون- α و46% من البنية- β و10% من لفة- β).

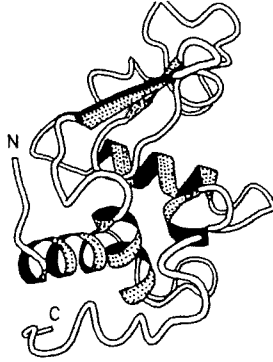
4.1.3.2.11 الليوزيم (غلوبولين البيض G1) (Lysozyme (Ovoglobulin G1)

يتوزع الليوزيم بشكل واسع، وإلى جانب بياض البيض يوجد في كثير من نسج الحيوان ومفرزاته، وفي نضحات حليب (لاتيكس) بعض النباتات وفي بعض الفطور. ويعد هذا البروتين بمكوناته الثلاثة المعروفة، إنزيم N-أستيل موراميداز الذي يحلمه جدران الخلية في الجراثيم الإيجابية - الغرام (ميورين؛ AG = N-أستيل غلوكوزامين، AMA = N-أستيل حمض الميوراميك؛ ← = هجمة ليزوزيم):



(2.11)

يتألف الليزوزيم من سلسلة بيتيد ذات 129 ثمالة حمض أميني وأربع روابط ثنائي سلفيد وقد عينت بنيته الرئيسية (الجدول 7.11) وبنيته الثالثة (الشكل 3.11).



الشكل 3.11: البنية الثالثة لليزوزيم مأخوذاً من بياض بيضة الدجاج (بحسب White و McKenzie، 1991)

5.1.3.2.11 غلوبولين البيض G2 و G3 Ovoglobulins

هذان النوعان من البروتينات عاملا رغووة جيدان.

6.1.3.2.11 أوفوموسين Ovomucin

يمكن لهذا البروتين، الذي يعرف له ثلاثة مكونات، أن يشكل بنى ليفية وبالتالي يمكنه الإسهام في ازدياد لزوجة الألبومين، لاسيما لزوجة بياض البيض الشبيه بالهلام (انظر بنية البيضة في الشكل 1.11)، حيث يوجد بتركيز يزيد بأربعة أضعاف مما هو عليه في أقسام الألبومين الرقيق.

فصل الأوفوموسين إلى قسمين: القسم α -منخفض السكريات (محتواه من السكريات نحو 15%)، والقسم β -عالي السكريات (محتواه من السكريات نحو 50%)، ويبدو أنه مترابط بعدديد السكريات. أعطى تركيب أجزاء السكريات فيه في الجدول 5.11 ويتصف الأوفوموسين بثباته تجاه الحرارة، وهو يشكل معقداً مع الليزوزيم غير ذواب في الماء. ويعتمد تفكك المعقد على قيمة الـ pH، ويفترض أنه ذو أهمية في ترقق بياض البيض إبان التخزين.

7.1.3.2.11 فلافوبروتين (بروتين فلافيني) Flavoprotein

يرتبط هذا البروتين بشكل وثيق بالريبوفلافين ومن المحتمل أنه يسهل انتقال تميم الإنزيم هذا من مصال الدم إلى البيضة.

8.1.3.2.11 مثبط البيض Ovoinhibitor

مثبط البيض هو مثبط بروتيناز مثله في ذلك مثل مخاطنسي البيض، وهو يثبط فعاليات التربسين والكيومتربسين وبعض البروتينازات ذات المنشأ الجرثومي. أعطى تركيبه من السكريات في الجدول 5.11.

9.1.3.2.11 الأفيدين Avidin

الأفيدين هو بروتين سكري أساسي (الجدول 5.11). عين تسلسل الحمض الأميني فيه. وتجدر الإشارة إلى اكتشاف أن 15 موقعاً (12% من التسلسل الكلي، الجدول 7.11) هي مماثلة لتلك في الليزوزيم. والأفيدين هو مربع مكون من أربع وحدات تحتية، ترتبط كل منها بمول واحد من البيوتين، ويبلغ قيمة ثابت تفارق معقد الأفيدين - البيوتين عند 5.0 pH،

$\Delta G = -$ وقيمة كل من الطاقة الحرة والانتالبية الحرة في تشكل المعقد هي: $k_{-1}/k_1=1.3 \times 10^{-15}$ mol/l، أي أنه شديد الانخفاض. $\Delta H = -90$ kJ/mol و 85 kJ/mol على التوالي. يكون الأفيدين، بشكله في بياض البيض، خلواً من البيوتين ويفترض أن له دوراً مثيراً للبكتريا. وما يجدر ذكره وجود بروتين ذي صلة بربط البيوتين (ستربتافيدين) في ذرية المتسلسلة *Streptomyces spp.* له خصائص مضاد حيوي.

الجدول 7.11: تسلسل الحمض الأميني في الأفيدين (1) والليوزيم (2)^a

1)		Ala	Arg	Lys	Cys	Ser	Leu	Thr	Gly	Lys	Trp
2)	Lys Val	Phe	Gly	Arg	Cys	Glu	Leu	Ala	Ala	Ala	Met
1)		Thr	Asn	Asp	Leu	Gly	Ser	Asn ^b	Met	Thr	Ile
2)		Lys	Arg	His	Gly	Leu	Asp	Asn ^b	Tyr	Arg	Gly
1)		Gly	Ala	Val	Asn	Ser	Arg	Gly	Glu	Phe	Thr
2)		Tyr	Ser	Leu	Gly	Asn	Trp	Val	Cys	Ala	Ala
1)		Gly	Thr	Tyr	Ile	Thr	Ala	Val	Thr	Ala	Thr
2)		Lys	Phe	Glu	Ser	Asn	Phe	Asn	Thr	Glu	Ala
1)		Ser	Asn	Glu	Ile	Lys	Glu	Ser	Pro	Leu	His
2)		Thr	Asn	Arg	Asn	Thr	Asp	Gly	Ser	Thr	Asp
1)		Gly	Thr	Glu	Asn	Thr	Ile	Asn	Lys	Arg	Thr
2)		Tyr	Gly	Ile	Leu	Glu	Ile	Asn	Ser	Arg	Trp
1)		Gln	Pro	Thr	Phe	Gly	Phe	Thr	Val	Asn	Trp
2)		Trp	Cys	Asn	Asp	Gly	Arg	Thr	Pro	Gly	Ser
1)		Lys	Phe	Ser	Glu	Ser	Thr	Thr	Val	Phe	Thr
2)		Arg	Asn	Leu	Cys	Asp	Ile	Pro	Cys	Ser	Ala
1)		Gly	Gln	Cys	Phe	Ile	Asp	Arg	Asn	Gly	Lys
2)		Leu	Leu	Ser	Ser	Asp	Ile	Thr	Ala	Ser	Val
1)		Glu	Val	Leu	Lys	Thr	Met	Trp	Leu	Leu	Arg
2)		Asn	Cys	Ala	Lys	Lys	Ile	Val	Ser	Asp	Gly
1)		Ser	Ser	Val	Asn	Asp	Ile	Gly	Asp	Asp	Trp
2)		Asp	Glu	Met	Asn	Ala	Trp		Val	Ala	Trp
1)		Lys	Ala	Thr	Arg	Val	Gly	Ile	Asn	Ile	Phe
2)		Arg	Asn	Arg	Cys	Lys	Gly	Thr	Asp	Val	Gln
1)		Thr	Arg	Leu	Arg	Thr	Gln	Lys	Glu		
2)		Ala	Trp	Ile	Arg	Gly	Cys	Arg	Leu		

^a الخط المائل، الحمض الأميني ذاته في 1 و 2

^b مركز ربط السكريات

10.1.3.2.11 السيستاتين (مثبط الفيسين) Cystatin (Ficin Inhibitor)

يتكون السيستاتين C في بيضة الدجاج من سلسلة بيتيد واحدة ذات 120 ثمالة حمض أميني تقريباً (M_r 12,700). ويختلف الزميران (المتصاوغان) المعروفان في نقطة التساوي الكهربائي (pI 5.6 و pI 6.5) وخواصهما المناعية. يثبط هذا المركب بيتيدازات السيستتين الداخلية كالفيسين والباين، فضلاً عن تثبيط كل من الكاثسين B و H و L وثنائي بيتيداز I.

2.3.2.11 المكونات الأخرى Other Constituents

1.2.3.2.11 الشحميات Lipids

يعد محتوى الألبومين من الشحميات هاملاً (0.03%).

2.2.3.2.11 السكريات Carbohydrates

تكون السكريات (1% تقريباً) مرتبطة جزئياً بالبروتين (0.5% تقريباً)، وجزئياً حرة (0.4-0.5%). تشمل السكريات الحرة

الغلوكوز (98%) والمانوز والغالاكتوز وأربينوز والكريلوز والريبوز والديوكسي ريبوز، وتبلغ حصيلتها 0.2-2.0 ملغ/100 غ من بياض البيض. وليس من وجود لقليل السكريد أو عديد السكريات. وقد سلف ذكر السكريات المرتبطة مع البروتينات (قارن 1.3.2.11، الجدول 5.11)، ويسود كل من المانوز والغالاكتوز والغلوكوز أمين، ويوجد أيضاً حمض الزيلالك والغالاكتوز أمين.

3.2.3.2.11 المعادن Minerals

يبلغ محتوى البيض من المعادن نحو 0.6%، ويبين (الجدول 8.11) تركيبها.

الجدول 8.11: تركيب البيضة من المعادن		
بياض البيض (%)	مح البيض (%)	
0.195	0.016	الكبريت
0.03-0.015	0.980-0.543	الفسفور
0.169-0.161	0.086-0.026	الصدويوم
0.167-0.145	0.360-0.112	البوتاسيوم
0.009	0.016	المغنزيوم
0.02-0.008	0.262-0.121	الكالسيوم
0.0002-0.0001	0.011-0.0053	الحديد

4.2.3.2.11 الفيتامينات Vitamins

يلخص الجدول 13.11 محتوى البيضة من مختلف الفيتامينات.

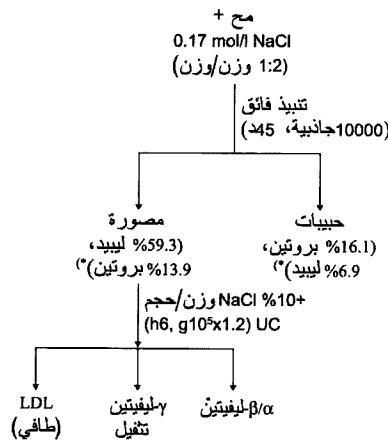
4.2.11 مح البيض Egg Yolk

مح البيض هو مستحلب دسم - في - الماء، وزنه جافاً يبلغ نحو 50%، ويتكون من 65% من الشحومات و31% من البروتينات و4% من السكريات بالإضافة إلى الفيتامينات والمعادن. والمكونات الرئيسية لمح البيض هي LDL (68%)، قارن 2.1.5.3)، و HDL (16%)، وليفيتينات (10%)، وفسفيتين (4%). يؤدي انتقال الماء من بياض البيض إلى خفض محتوى المح من المادة الصلبة بنسبة 2-4% أثناء التخزين لمدة 1-2 أسبوعاً. ويعد مح البيض مائعاً بلاستيكيّاً كاذباً غير نيوتوني، تعتمد لزوجته على قوى القص المطبقة. أما توتره السطحي فيساوي 0.044 Nm^{-1} (25°C) و pH له تساوي 6.0، وخلافاً لبياض البيض فهو لا يزيد إلا بقدر زهيد (6.4-6.9) حتى بعد مضي زمن تخزين طويل. يحتوي المح على جسيمات متباينة في الحجم تصنف إلى مجموعتين:

- قطيرات المح ولها حجم شديد التغير، يتراوح قطرها بين 20-40 μm ، وهي تشبه قطيرات الدسم، وتغلب الشحومات على تكوينها وإن بعضاً منها له غشاء من البروتين. وهي مزيج من البروتينات الشحمية ذات الكثافة الخفيفة (LDL)، قارن 2.1.5.3).
- حبيبات ذات قطر 1.0-1.3 μm أي أنها أصغر كثيراً من قطيرات المح، وهي أكثر تجانساً في قدها لكنها أقل اتساقاً في الشكل. وتتصف بأن لها بنية تحتية وتتكون من البروتينات إلى جانب الشحومات والمعادن.

لعل الخطوات الأولى في تحليل البروتينات التي يحتويها مح البيض تقوم على الطريقة التي تستخدم لتصنيف البروتينات الشحمية (الفقرة 2.1.5.3)، ففي البدء تفصل الحبيبات بتبيد المح المخفف (الشكل 4.11). وهي تتكون من 70% من HDL و12% LDL الذي يماثل LDL المصورة، و16% فسفتين. وتفصل المصورة، بعد إضافة الملح لزيادة الكثافة، كما هو مبين في

الشكل 4.11، بالتنبيذ الفائت إلى LDL الطافي (85% من المصورة) وإلى γ -ليفيتين المتثفل والـ α و β -ليفيتين التي تبقى في المحلول، فترسب بعدئذ بالألجينات.



الشكل 4.11: تمثيل ترسمي لتجزئة ملح البيض. UC: تنبيذ فائق، * الأعداد: نسب وزن الملح الجاف

الجدول 9.11: البروتينات وصميم البروتينات في ملح البيض والمصورة (P)

والحبيبات (Q) بعد الفصل بالرحلان الكهربائي (SDS-PAGE)

MW (kdal)	P/G	RV	S	بروتين/صميم بروتين
221	P	2.9	2	Apovitellenin VIa
203	P	8.7	1	γ -Livetin + Apovitellenin VI
122	P	7.7	2	Apovitellenin Va
110	G	21.4	1	Apovitellin 3 + 4
93	P	0.6	2	Apovitellenin Vb
85	P	1.6	2	Apovitellenin V
78	G	4.5	1	Apovitellin 5 + 6
73	P	1.5	2	α -Livetin
68	P	3.6	1	Apovitellenin IV
62	P	0.4	1	Apovitellenin IIIa
59	G	1.3		Phosvitin
55	P	10.7	1	α -Livetin/Apovitellenin III
47	G	4.8	2	Apovitellin 7
36	P	2.9	0	β -Livetin
33	P	4.8	0	β -Livetin
31	G	7.6	1	Apovitellin 8
21	P	0.3	2	Apovitellenin IIa
20	P	1.2	2	Apovitellenin II
17	P	9.6	1	Apovitellenin I
5	P	3.3	1	Apolipoprotein CII

^a جرى نزع الدسم من العينات قبل SDS-PAGE

MW: الوزن الجزيئي، RV: الحجم النسبي لمنطقة البروتين، S:

الثبات تجاه التسخين (ملح البيض مخفف بنسبة 5:1 (وزناً/وزناً))

وإضافة 1% (حجماً/حجماً) من محلول NaCl والتسخين إلى

74م مدة 15 دقيقة، O: ثابت حرارياً، 1: تخرب جزئي، 2:

يتأثر بالحرارة

تسمح التحاليل بالرحلان الكهربائي لعينات خالية من الشحم بالتعرف على البروتينات وصميم البروتينات (بروتينات

شحمية بعد إزالة الشحميات، مثلاً بالاستخلاص بالاسيتون) الموجودة في مح البيض وفي أجزائه. تظهر إحدى التجارب ذات الصلة، التي يعرض (الجدول 9.11) نتائجها، أن ثمة 20 منقطة بروتين في مجال الوزن الجزيئي 5 إلى 221 kdal. وتأتي خمس عشرة منطقة التي تعزى بشكل رئيسي إلى صميم المح، من الصورة (الجدول 9.11)، تفصل الحبيبات إلى فسفتين وأربعة من صميم المح، التي تظهر لدى الأوزان الجزيئية 31 و47 و78 و110 kdal. إلا أنه ينبغي أن يؤخذ بالحسبان أن أوزان البروتينات الجزيئية المعينة بالطرائق الفيزيائية (مثلاً بالرحلان الكهربائي أو بالاستشراب (الكروماتوغرافيا) لا تمثل إلا القيم التقريبية. ولا يمكن حساب القيم الصحيحة إلا بعد تعيين تسلسل الحمض الأميني. ويبدو صميم المح 3 و4 واضحين كيميائياً. إلا أن القيم الواردة في الجدول 9.11 ليست سوى تقديرات تقريبية، إذ إنه عندما يلون المخطط الرحلاني لا تتفاعل البروتينات معطية مردود اللون ذاته، فمثلاً يعطي الجدول 9.11 قيمة للفسفتين أدنى كثيراً من الحقيقة. كذلك يظهر الجدول 9.11 الفروق في الثبات الحراري بين البروتينات. يصبح أغلب صميم المح و- α -ليفيتين غير ذواب بالتسخين، وبالتالي لا يرى في المخطط الرحلاني الكهربائي. وعندئذ يمكن لبعض البروتينات الشحمية والبروتينات أن تميز بمزيد من الدقة.

1.4.2.11 بروتينات الحبيبات Proteins of Granules

1.1.4.2.11 Lipovitellins الحيات الشحمية

يمثل جزء المح الشحمي البروتينات الشحمية العالية الكثافة (HDL)، ويؤلف الشطر الشحمي فيه 22% من المادة الجافة ويتكون من 35% من ثلاثي الغليسريدات ونحو 60% من الشحميات الفسفورية ونحو 5% من الكولسترول واستراته (قارن 1.5.3). يمكن فصل الحيات الشحمية بطرائق الرحلان الكهربائي والاستشراب (الكروماتوغرافيا) إلى مكوناتها α - و β - التي تختلف في محتواها من الفسفور المرتبط بالبروتين (0.39 و 0.19% من الفسفور، على الترتيب). يتكون α -المح الشحمي من سلسلتي عديد الببتيد (M_r 85,000 و 111,000)، أما β -المح الشحمي فلا يمتلك سوى سلسلة واحدة (M_r 110,000). وترتبط الحيات برابطة تشاركية بقليلات السكريد المكونة من المانوز والغالاكتوز والغلوكوز أمين وحمض الزبالك. وتعزى خاصية α -المح الشحمي الحمضية الأقوى ليس إلى محتواه الأعلى من حمض الفسفور فحسب، بل أيضاً إلى المحتوى الأعلى من حمض الزبالك، ويشكل الاثنان، α -المح الشحمي و β -المح الشحمي، بنية رباعية (M_r 420,000)، تتفكك إلى وحدات تحتية عند pH أعلى من 9. يظهر (الجدول 10.11) تركيب هذه المواد من الحمض الأميني. توجد الحيات الشحمية في المح على شكل معقد مع الفسفيتين مؤلف من جزيتين تقريباً من الفسفيتين (M_r 32,000) من أجل كل جزيء من المح الشحمي (M_r 420,000). تتصف الحيات الشحمية بأنها صامدة تجاه الحرارة، لكنها ما تلبث أن تفقد هذه الخاصية بعد نزع الشحميات.

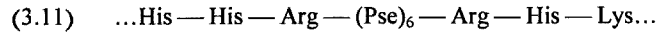
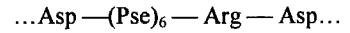
2.1.4.2.11 الفسفيتين Phosvitin

الفسفيتين هو بروتين فسفوري سكري ذو محتوى عال جداً من حمض الفسفور المرتبط ثمالات السرين. لذلك فهو يماثل في سلوكه متعدد الكهارل (عديد الأنيون) في المحاليل المائية. يعطى الفسفيتين بالرحلان الكهربائي α - و β -فسفيتين (فسفيتين) وهي كداسة بروتين وزنها الجزيئي 160,000 و 190,000 على التوالي. يتفارق (α -فسفيتين) بوجود سلفات دودسيل الصوديوم إلى ثلاث وحدات تحتية مختلفة (M_r 37,500 و 42,500 و 45,000) ويتفارق β -فسفيتين إلى وحدة تحتية واحدة فحسب (M_r 45,000). يبين الجدول 10.11 بنيته من الحمض الأميني. يعزى حجمه الجزيئي النوعي المتدني 0.545 ml/g إلى الشحن التنافرية العالية على الجزيء. وتوحي نسبة الاحتكاك بوجود الجزيئة على شكل طويل ممتط.

الجدول 10.11: تركيب الفسفيتين α - و β -المخيمات الشحمية من الحمض الأميني (%مول)

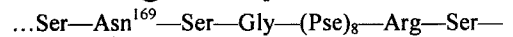
الحمض الأميني	الفسفيتين α -	المخ الشحمي β -	المخ الشحمي
Gly	2.7	5.0	4.6
Ala	3.6	8.0	7.5
Val	1.3	6.2	6.6
Leu	1.3	9.2	9.0
Ile	0.9	5.6	6.2
Pro	1.3	5.5	5.5
Phe	0.9	3.2	3.3
Tyr	0.5	3.3	3.0
Trp	0.5	0.8	0.8
Ser	54.5	9.0	9.0
Thr	2.2	5.2	5.6
Cys	0.0	2.1	1.9
Met	0.5	2.6	2.6
Asx	6.2	9.6	9.3
Glx	5.8	11.4	11.6
His	4.9	2.2	2.0
Lys	7.6	5.7	5.9
Arg	5.3	5.4	5.6

تظهر مراجعة تسلسل الحمض الأميني فيه تسلسل 6-8 ثملات فسفوسرين، يتخللها ثملات حمض أميني أساسية وغيرها، هي النموذج لهذا البروتين:



أما جزء السكريات فهو قليل سكريد متفرع مؤلف من المانوز (3 ثملات) والغالكتوز (3 ثملات أيضاً)، و-N-أستيل غلوكوزامين (5) و-N-أستيل حمض النيورامينيك (2). يرتبط قليل السكريد بالأسبارجين برابطة N-غليكوزيدية. تظهر المعادلة

4.11 تسلسل الحمض الأميني بجوار موضع الارتباط:



كربوهيدرات



يتصف الفسفيتين بأنه صامد جزئياً تجاه الحرارة، ولا يمكن اكتشاف أي تغير، بطريقة الرحلان الكهربائي، بعد 10 دقائق في 110°م. تنزع الفسفات في 140°م. يخبس مع البيض المتخثر، بين الحين والآخر، في خثارات البروتينات الأخرى. يرتبط الفوسفيتين بقوة بالكاتيونات (المهابطات) المتعددة التكافؤ، ويعتمد ذلك على pH وعلى نوع المعدن. يرتبط الحديد في البيض، الموجود بشكل Fe^{3+} ، بنسبة 95% بالفسفيتين، وبقوة زائدة تجعل توفره ليكون عنصراً مغذياً محدوداً إلى درجة كبيرة. يكون معقد Fe^{3+} موحوداً والفسفاتين مشبعاً بالحديد بنسبة مولية $\text{Fe}/\text{P} = 0.5$ ، مما يوحى بشدة بتشكيل معقد حלב يتضمن مجموعتي فسفات من سلسلة الببتيد نفسه لكل ذرة حديد. وبما أن الفسفاتين يأسر الحديد وأيونات المعادن الثقيلة الأخرى، لذلك يمكنه أن يؤازر في تدعيم مضادات التأكسد.

2.4.2.11 بروتينات المصل Plasma Proteins

1.2.4.2.11 الليوفيتيلين Lipovitellenin

يستحصل على الليوفيتيلين بشكل بروتين شحمي طافي خفيف الكثافة (LDL) بالتبديد الفائت للمخفف. ويمكن

بوساطة التبيد الجزأ فصل عدة مكونات متباينة في كثافتها. ويمثل جزء الشحميات 84-90% من المادة الجافة ويتكون من 74% من ثلاثي الغليسريدات و26% من الشحميات الفسفورية ويغلب على محتوى الأخيرة الفسفاتيدل كولين (نحو 75%) والفسفاتيدل إيتانول أمين (نحو 18%)، إلى جانب السفنغومايلين وشحميات الليزوالفسفورية (نحو 8%)، تظهر إحدى عشرة عصابة في الرحلان الكهربائي لتصميم البروتينات (الجدول 9.11).

2.2.4.2.11 ليفيتين Livetin

يمكن فصل جزء البروتين الحبيبي الذواب في الماء هذا بالرحلان الكهربائي إلى α - و β - و γ -ليفيتين (الجدول 9.11). وقد برهن أن هذه تقابل بروتينات مصل الدم في الدجاج، أي ألبومين المصل α_2 -البروتين السكري (جليكوبروتين) و γ -غلوبولين.

الجدول 11.11: شحميات مح البيض

جزء الشحميات	a	b
Triacylglycerols	66	
Phospholipids	28	
Phosphatidyl choline		73
Phosphatidyl ethanolamine		15.5
Lysophosphatidyl choline		5.8
Sphingomyelin		2.5
Lysophosphatidyl ethanolamine		2.1
Plasmalogen		0.9
Phosphatidyl inositol		0.6
Cholesterol, cholesterol esters and other compounds	6	

^a كنسبة مئوية من الشحميات الكلية

^b كنسبة مئوية من جزء الشحميات الفسفورية

3.4.2.11 الشحميات Lipids

يحتوي مح البيض 32.6% من الشحميات مابين تركيبها في (الجدول 11.11) توجد هذه الشحميات على شكل بروتينات شحمية سلف ذكرها، لذلك فهي وثيقة الارتباط بالبروتينات في المح.

الجدول 12.11: تركيب الشحميات من الحموض الدسمة في مح البيض - تأثير العلف^a

الحمض الدمسم	زيت السمك (%3) ^b		زيت الصويا (%12)		زيت جوز الهند (%10)	
	I	II	I	II	I	II
10:0	-	-	-	-	7.9	-
12:0	-	-	-	-	40.0	1.0
14:0	-	-	0.1	0.2	18.5	7.5
16:0	23.0	26.8	11.4	24.0	12.5	25.5
16:1	7.9	4.9	-	1.6	-	4.6
18:0	7.0	18.2	5.0	8.6	3.6	8.1
18:1	15.8	31.7	24.5	38.1	10.9	39.3
18:2	4.9	11.3	50.3	33.1	4.9	9.0
18:3	4.4	0.4	7.5	1.4	0.3	0.2
20:4	4.9	1.3	-	1.2	-	-
20:5	9.5	0.4	-	-	-	-
20:1	-	-	0.6	0.2	-	-
22:4	6.2	0.2	-	-	-	-
22:5	7.5	0.5	-	-	-	-
22:6	8.0	4.1	-	0.5	-	-

^a توزع الحموض الدسمة (% وزناً) في شحميات العلف (I) وفي المح (II)

^b محتوى العلف من الدمسم

يعتمد تركيب الشحميات من الحموض الدسمة على نوع العلف المستخدم (الجدول 12.11) إلا أن مقادير الحموض الدسمة الفردية المدجة يتباين بدرجات متفاوتة. تؤدي إضافة الدسم الغنية بجمض اللينوليك إلى العلف، مثلاً زيت الصويا، إلى زيادة هامة في هذا الحمض الدسم، وبالمقارنة تسترد آثار زهيدة من الحمض الدسم الرئيسي 10:0 من زيت جوز الهند (الجدول 12.11). كما تظهر في شحميات البيض الحموض الدسمة غير المشبعة كثيراً من النوع ω-3-حموض دسمة (22:6، 20:5) التي مصدرها زيت السمك ولكن بنسبة لا توافق محتواها في العلف. وينطبق هذا بشدة على 22:5 (الجدول 12.11). والأبعد من ذلك لوحظ أن نموذج الحمض الدسم في العلف ينعكس بوضوح في جزء الغليسيريدات الثلاثية من شحميات البيض أكثر منه في الشحميات القطبية.

يتألف نحو 4% من شحميات البيض من الستيروولات. والمكون الرئيسي هو الكولسترول (96%) الذي يكون مؤسراً بنسبة 15% بالحموض الدسمة. يبلغ محتوى المح من الكولسترول 2.5% على أساس المواد الصلبة فيه. وباستثناء الدماغ في الثدييات، يتجاوز الكولسترول في نسبه في مح البيض، وبما لا يقاس، جميع الأطعمة الأخرى (قارن 1.2.2.8.3)، وبالتالي يستخدم مؤسراً على إضافة البيض. ويتكون جزء الستيروول بالإضافة إلى الكولسترول، من 7-كولسترول والكاميسترول و-βستيوسترول و24-مثيلين كولسترول واللانوسترول. إن جودة المنتجات الغذائية التي يدخل البيض في تركيبها محكومة بالتأكسد التلقائي للكولسترول (قارن 1.2.2.8.3).

4.4.2.11 المكونات (المقومات) الأخرى Other Constituents

1.4.4.2.11 السكريات Carbohydrates

لا تتجاوز نسبة السكريات في مادة مح البيض الجافة 1%، يرتبط منها نحو 0.2% بالبروتينات. ولا تختلف السكريات الحرة الموجودة بالإضافة إلى الغلوكوز عن أحادية السكريات الموجودة في بياض البيض (قارن 2.2.3.2.11).

2.4.4.2.11 المعادن Minerals

يبين الجدول 8.11 المعادن الموجودة في مح البيض.

3.4.4.2.11 الفيتامينات Vitamins

يبين الجدول 13.11 الفيتامينات الموجودة في مح البيض.

الجدول 13.11: محتوى الفيتامينات الموجودة في كل من البيض الكامل وبياضه وصفاره (ملغ/100ملغ من الجزء الصالح للأكل)

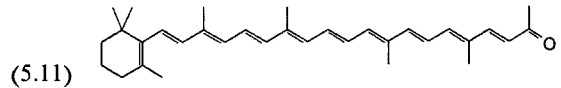
	البيض الكامل	بياض البيض	صفار البيض
Retinol (A)	0.22	0	1.12
Thiamine	0.11	0.022	0.29
Riboflavin	0.30	0.27	0.44
Niacin	0.1	0.1	0.065
Pyridoxine (B ₆)	0.08	0.012	0.3
Pantothenic acid	1.59	0.14	3.72
Biotin	0.025	0.007	0.053
Folic acid	0.051	0.009	0.15
Tocopherols	2.3	0	6.5
α-Tocopherol	1.9		5.4
Vitamin D	0.003		0.0056
Vitamin K	0.009		

4.4.4.2.11 Aroma Substances المواد الرائحة

ما تزال مواد الرائحة النموذجية في كل من بياض البيض ومحه مجهولة. ويتسبب بالرائحة السمكية التي يطلقها البيض الفاسد ثلاثي ميثيل أمين TMA الذي تعتمد عتبة رائحته على pH (25 µ/kg، 7.9 PH) لأن الشكل غير المتفارق فقط هو الفعال في الرائحة. يتكون TMA بالتدرك الجرثومي للكولين، مثلاً بالتغذية بوجبة من مسحوق السمك أو طحين الصويا. ولا يتدخل TMA عادة لأنه يتأكسد أنزيمياً إلى أكسيد TMA العديم الرائحة. وقد تصادف في العليقة، مثلاً في طحين الصويا، مواد تثبط هذا التفاعل.

5.4.4.2.11 Colorants الملونات

يعزى لون المح إلى وجود أشباه الكاروتينات في العلف ويعد خاصية مميزة للجودة. وتمتص عادة الكرانثوفيلات (قارن 2.1.4.8.3) من العلف، يفضل في ذلك الليوتين، يتبعه ليوتين أحادي وثنائي استر 3'-أوكسولوتين وزيكسانتين، ويمكن تقوية لون المح بالتغيير المناسب للعلف، إذ تدوب المواد المتوفرة في الزيت، مثلاً β-صميم-8'-الكاروتين اتيل أستر، وستيراناكرانثين (-'5,6'ثنائي هيدرو-5'-صميم-β-الكاروتين-6'-أون، صيغته 5.11) والكانثا كرانثين:



3.11 تخزين البيض Storage of Eggs

يتعرض البيض أثناء تخزينه إلى سلسلة من التغيرات، منها انتشار CO₂ عبر مسامات القشرة الذي يبدأ حالما توضع البيضة، مسبباً ارتفاعاً حاداً في pH لاسيما في بياض البيض. ويسبب التبخر التدريجي للماء عبر القشرة تناقص الكثافة (تساوي في البدء 1.086 غ/سم³، ويبلغ معامل النقص اليومي نحو 0.0017 غ/سم³) وبالتالي تتوسع خلية الهواء. تتناقص كثافة بياض البيض، أما المح فهو مكنن وبشكل قائم في البيضة الطازجة، إلا أنه يميل للتسطح أثناء التخزين. وبعد كسر البيضة وتحرير محتوياتها على سطح مستو، يؤخذ التسطح قرينة للمح، بقياس نسبة ارتفاع المح إلى القطر. زد على ذلك يتصلب غشاء الفيتيلين للمح ويتمزق بسهولة حالما تفتح البيضة. وثمة عدة حقائق هامة في معالجة البيض. مثلاً سلوك بياض البيض عند الخفق وثبات الرغوة. بالإضافة إلى ذلك ينشأ طعم (كريه).

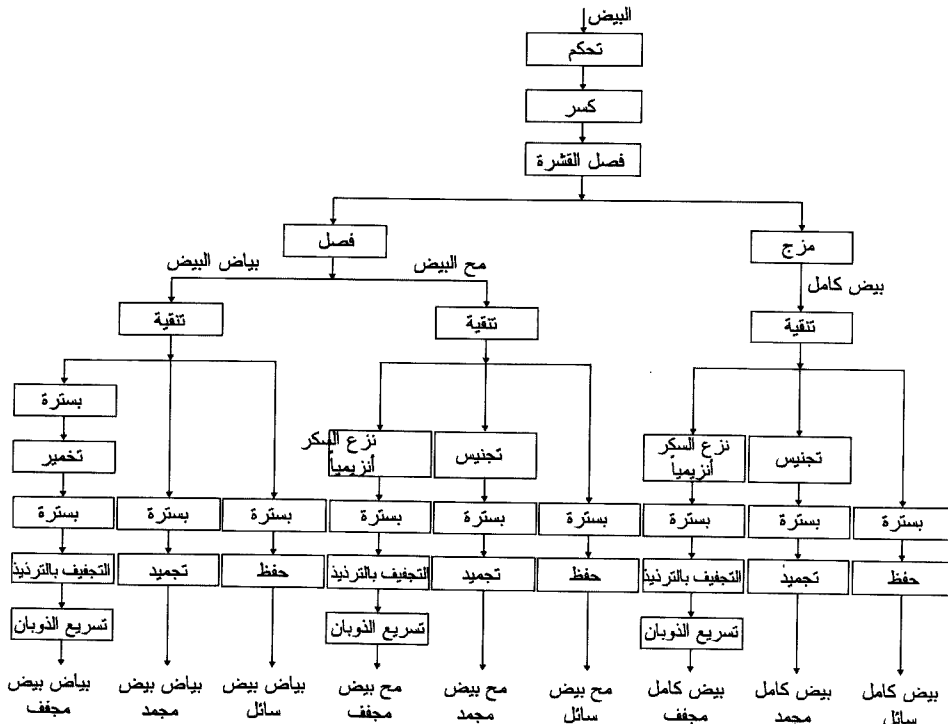
تستخدم هذه التغيرات في تعيين عمر البيضة، مثلاً في اختبار الطفو (تغير كثافة البيضة)، والاختبار الضوئي (قوام المح وموضعه)، واختبار لزوجة بياض البيض وقياس حجم خلية الهواء، وقرينة الانكسار، وتحليل حسّي للطعم (الكريه) (الذي يجري في الغالب على البيض المغلي باعتدال). وكلما كانت درجة حرارة تخزين البيض أدنى وخسارة CO₂ والماء أقل، كان فقد الجودة أثناء التخزين أدنى. لذلك فالتخزين البارد هو جزء هام في حفظ البيض، وتستخدم عادة درجة حرارة 0°م إلى 1.5°م (التخزين البارد الشائع أو التبريد الفائق عند 1.5°م) مع رطوبة نسبية 85-90%. ويؤدي طلاء سطح القشرة (تزيينها) بزيت معدني أساسه من اليرافين إلى إعاقة تحرر كل من CO₂ والبخار بدرجة لا يستهان بها، لكن الفائدة المرجوة لا تتحقق إلا إذا طبق الزيت مباشرة (بعد 1 ساعة على الأكثر) من وضع البيض، نظراً لأن خسارة CO₂ خلال هذه الفترة تكون أعظمية. وقد أظهر تخزين البيضة في الجو المحكوم (هواء أو تروحين فيه نسبة من CO₂ تصل حتى 45%). أن العملية شكل من الأشكال المفيدة في حفظ البيض. يمكن للتخزين البارد أن يحفظ البيض مدة 6-9 أشهر، مع زيادة ملحوظة في عمر التخزين

مع التبريد الفائق عند -1.5°C ، تتراوح نسبة خسارة وزن البياضة أثناء التخزين بين 3.0-5.5%.
ويعد ازدياد كل من قيمتي حمض اللبن وحمض السكسينيك أعلى من 1 غ/كغ و25 ملغ/كغ، من المادة الحافظة، على الترتيب، مؤشراً على فساد البيض الناجم عن الجراثيم. ويستخدم حمض 3-هدروكسي بوتاريك مؤشراً على البيض المنخصب (< 10 ملغ/كغ من كتلة البياضة).

4.11 منتجات البيض Egg Products

1.4.11 ملخص عام General Outline

تصنع منتجات البيض بشكلها السائل أو المجد أو المجفف من البيض الكامل أو بياض البيض أو صفاره، وتستخدم هذه المنتجات بعدئذ كمنتجات نصف نهائية في صناعة الأنواع المخبوزة والعجة الحلوة والحلويات والفطائر والمايونيز ومساحيق الحساء والزبدة الصناعية (المرجرين) ومنتجات اللحوم والمثلجات والمشروبات المضاف إليها البيض. يعرض الشكل 5.11 الخطى الرئيسية المتضمنة في صناعة منتجات البيض.



الشكل 5.11: عرض ترسمي لتحضير منتجات البيض

2.4.11 الخواص التقنية الهامة Technically-Important Properties

ترتكز الاستعمالات العديدة لمنتجات البيض في أساسها، على خواص ثلاث للبيض: التخثر عند التسخين والمقدرة على تشكيل الرغوة (القابلية للتحفق) والخواص الاستحلابية، ويشار أيضاً إلى مقدرة التلوين والرائحة التي يمتلكها البيض.

1.2.4.11 التخثر الحراري Thermal Coagulation

يبدأ بياض البيض بالتخثر عند درجة حرارة 62°C ومح البيض عند درجة حرارة 65°C ، تتأثر درجة حرارة التخثر بـ pH،

إذ يتهلم البياض ويتوضع حتى في درجة حرارة الغرفة في pH أعلى من 11.9، لكن الهلامة ما تلبث أن تتميع بعد حين. وتتصف جميع بروتينات البيض بأنها تتخثر باستثناء مخاطاني البيض والفسفتين (الفسفايتين). والكونالومين حساس بشكل خاص، لكن يمكن تثبيته بتعقيده مع الأيونات المعدنية. ونظراً لمقدرة التخثر لدى منتجات البيض فهي تعد عوامل إمساك هامة في الأطعمة.

2.2.4.11 مقدرة الإرغاء (تشكيل الرغوة) Foaming Ability

1.2.2.4.11 بياض البيض Egg White

تتكون الرغوة عند خفق بياض البيض الذي يحتبس الهواء، لذا يستخدم كعوامل نافخة في كثير من المنتجات الغذائية (الأطعمة المخبوزة والكعك والبسكويت والنفخة* وغيرها).

ونظراً للنسبة الكبيرة التي يزداد بها السطح في الطور البيني سائل/هواء، فإن البروتينات تتمسح أثناء الخفق وتتخثر. وعلى وجه الخصوص يشكل مخاطاني البيض فيلماً من مادة غير ذوابة بين صفائح السائل وفقاعات الهواء، وبالتالي يثبت الرغوة، كذلك يسهم غلوبولين البيض في إثراء الإرغاء بزيادته لزوجة السائل وإنقاصه التوتر السطحي، وكلا الأثرين له أهمية في المرحلة الأولى في عملية الخفق. ففي صناعة الكعك مثلاً (في نوع خاص منه يدعى كعك الملاك) يؤدي بياض البيض وحده مجرداً من مخاطاني البيض والغلوبولينات إلى زمن خفق طويل وكعك بحجوم صغيرة. وإن المحتوى الزائد من مخاطاني البيض ينقص مرونة فيلم مخاطاني البيض وبالتالي ينقص الثبات الحراري (تمدد فقاعات الهواء) في الرغوة. تزداد الرغوة ثباتاً ببوليمرات الكونالومين وألبومين البيض اللذان يتصفان بثباتهما تجاه سلفات دوديسيل الصوديوم و2-مركبتو إيتانول.

يمكن تحسين خواص الخفق لبياض البيض المحفف بإضافة بروتينات المصالة والكارئين وألبومين المصل البقري. كذلك تزداد المقدرة على تشكيل الرغوة بالتحلل الضعيف للبروتين والحلمهة الجزئية لقليلات السكريدات في البروتينات السكرية بالمعاملة بالأميلاز.

يمكن مقايسة مقدرة بياض البيض على الخفق بقياس حجم الرغوة وثباتها (مقدار السائل المتحرر من الرغوة في زمن معين). تؤدي مقادير ضئيلة من مح البيض (0.1%) إلى إنقاص تشكل الرغوة بشكل ملحوظ.

2.2.2.4.11 مح البيض Egg Yolk

لا يمكن خفق مح البيض وإعطاء رغوة ثابتة إلا في درجات حرارة أعلى (درجة الحرارة الأمثل 72°م) إذ يزداد الحجم في هذه العملية نحو ستة أضعاف. ويتدنس الحجم فوق درجة الحرارة الحرجة، وتتخثر البروتينات، ويمكن منع تخثر البروتينات بإنقاص pH، مثلاً بإضافة حمض الخل. يلجأ لاستخدام هذا الأثر في إنتاج أنواع المرق العالي الثبات.

3.2.4.11 أثر الاستحلاب Emulsifying Effect

يستخدم أثر (مفعول) الاستحلاب للبيض الكامل أو ملح البيض وحده، مثلاً في إنتاج المايونيز وتبيل الصلصات بالقشدة (قارن 6.4.14)، وتعد الشحميات الفسفورية وLDL والبروتينات مسؤولة عن فعل الاستحلاب عند البيض.

3.4.11 المنتجات المجففة Dried Products

يخزن البيض في درجة حرارة 15°م لمدة لا تزيد على يومين لأن محتوى البيضة يمكن أن ينفصل بسهولة عن القشرة في هذه

* كل طعام يخبز على شكل منفوخ (المدقق العلمي)

الدرجة من الحرارة، وفي بعض البلدان يعقم البيض بماء الكلور (200 ملغ/ل) قبل كسر البيضة وفتحها. يمزج محتوى البيضة السائل أو يخض، إما مباشرة أو بعد فصل بياض البيض عن المح. تُتبع عملية التحنيس هذه بخطوة تنقية بواسطة التنبيد (بالفراغات) ثم يليها خطوة البسترة (الشكل 5.11).

ونظراً لأن بياض البيض يتخثر في 55°م والمخ والبيضة الكاملة يتخثران بين 62°م و65°م، فإن البسترة هنا تحتاج درجات حرارة أدنى من تلك المستخدمة في بسترة الحليب (قارن 3.3.1.10)، مثلاً 52°م/7 دقائق من أجل بياض البيض، و62°م/6 دقائق من أجل المخ، و64.5°م/6 من أجل البيضة الكاملة.

تُنزع السكريات قبيل تجفيف البيض للحيلولة دون التفاعل بين المكونات الأمينية (البروتينات والفسفاتيديل إيتانول أمينات) السكريات المرجعة (الغلوكوز)، وبالتالي تحاشي استمرار اللون غير المرغوب به والرائحة المعيبة.

ينزع الغلوكوز من بياض البيض بعد البسترة (قارن 5.4.11)، ويجري ذلك عادة بتخمير السكر ميكروبيولوجياً. تنزاح pH سائل البيضة المبستر من 9.0-9.3 إلى 7.0-7.5 باستعمال حمض الليمون (ستريك أسيد) ثم يخضن في 30-33°م، مع أحياء مجهرية مناسبة (العقدية/الرياحية). يزال السكر في جناسة البيضة الكاملة أو المخ، جزئياً، بالخمائر (مثلاً السكرياء الجعوية) أو بإنزيمات أكسيداز الغلوكوز/كاتالاز بشكل رئيسي (قارن 1.1.2.7.2 و2.1.2.7.2) التي تؤكسد الغلوكوز إلى حمض الغلوكونيك. وتحرر إضافة فوق أكسيد الهيدروجين الأكسجين وتسرع العملية.

يعد التحفيف بالترذيد الطريقة الأهم في تجفيف البيض. يجف مح البيض مباشرة بسبب محتواه العالي من المواد الصلبة. أما بياض البيض والبيضة الكاملة فيتركزان من 11% إلى 18% ومن محتوى مادة صلبة 24 إلى 32% وذلك باستخدام الترشيح بالغشاء الذي يوفر الطاقة في عملية التحفيف. يمكن أيضاً تركيز البيض الكامل بالغليان على شكل فيلم في الفراغ. وبعد التسخين إلى 45-50°م يجف بياض البيض عادة بالتشتت في الضغط العالي في تيار من الهواء الساخن في 165°م. ترتفع درجة حرارة بياض البيض في هذه العملية إلى 50-60°م، ويخزن المنتج بعدها في غرف مثبتة الحرارة (عقب البسترة) لمدة 7 أيام على الأقل في 55°م لقتل الجراثيم المرضية.

يسخن البيض الكامل ومح البيض إلى درجة حرارة 64.5°م و63°م بالترتيب لإنقاص الجراثيم. ثم يتبع ذلك التحفيف بالترذيد في ضغط عال أو بالمرذذ الناخذ. تصل درجات حرارة الهواء المنفوث إلى 185°م (البيض الكامل) أو إلى 165°م (المخ). تنخفض درجة حرارة الهواء إلى 50-60°م أثناء عملية التحفيف مما يؤدي إلى محتوى من الماء 4-5%. تبرد المنتجات بسرعة في تيار من الهواء البارد حتى 25-30°م لمنع الشحم من تكوين البيروكسيدات. ليس ثمة خطوة عقب البسترة. أما عمليات تجفيف البيض الأخرى، مثلاً التحفيد، فهي نادرة الاستعمال تجارياً.

يمكن تحضير المسحوق المجفف الفوري بالطريقة المعهودة بإعادة التبليل وبالتحفيف الإضافي للجسيمات المكونة. تسهل إضافة السكر (سكر القصب أو اللاكتوز) عملية التكموم.

الجدول 14.11: تركيب منتجات البيض الجافة (القيم بـ %)

المقوم	البيض الكامل	بياض البيض	مح البيض
رطوبة ^a	5.0	8.0	5.0
دهن (دسم) ^b	40.0	0.12	57.0
بروتين ^b	45.0	80.0	30.0
رماد	3.7	5.7	3.4

^a القيم العظمى

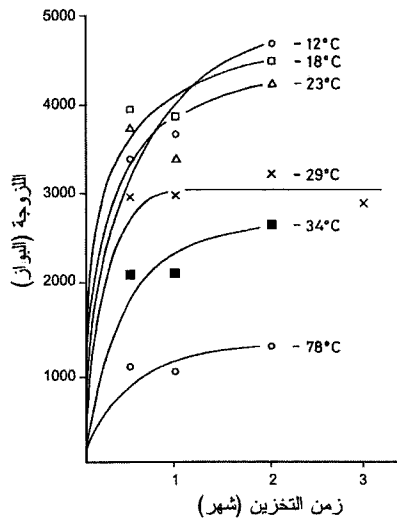
^b القيم الدنيا

تُعد مدة تخزين بياض البيض المجفف غير محدودة، إذ يصل عمر مسحوق البيض الكامل الخالي من السكر نحو عام كامل في درجة حرارة الغرفة، بينما يدوم مح البيض المنزوع السكر نحو ثمانية أشهر في 20-24°م وما يزيد على العام في التخزين البارد. أما أعمار تخزين المساحيق الحاوية مع البيض فمحدودة بعيوب الرائحة التي تنشأ تدريجياً بسبب تأكسد دسم المح. يعرض (الجدول 14.11) تركيب منتجات البيض المجفف.

4.4.11 منتجات البيض المجمد Frozen Egg Products

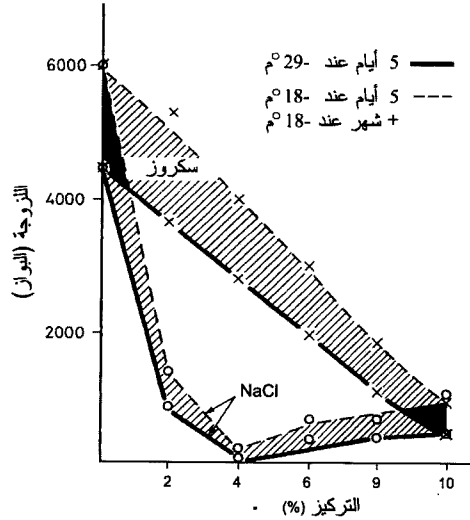
يخضع البيض لمعالجة مسبقة، كما هو مبين سابقاً (قارن 3.4.11 والشكل 5.11) ثم تبستر الجئناسة في 63°م مدة 1 دقيقة (قارن 5.4.11) لتحقيق تعداد جرثومي أدنى ثم تجمد بسرعة عند -40°م. يصل عمر تخزين البيض المجمد حتى 12 شهراً في درجة حرارة تخزين تتراوح بين -15°م و -18°م.

يتخن بياض البيض المجمد بمقدار هامل بعد الصهر، بينما ترتفع لزوجة المح بشكل غير عكوس عندما يجمد في درجات تخزين دون -6°م (الشكل 6.11). يمتلك مح البيض قواماً شبه هلامي بعد الصهر مما يعرقل الاستعمال التالي مثل قياس الجرعة أو المزج. ويمكن هلام البيض الكامل المصهور أن يتسبب بمشاكل مماثلة لكن إلى حد أدنى منه في المح. تمنع معالجة المح بأنزيمات تحلل البروتين، مثلاً البابين، وبالفسفوليبيز A تشكل الهلام. يمكن أن تؤدي المعالجة الميكانيكية بعد صهر المح إلى انخفاض اللزوجة. ويمكن أيضاً منع تشكل الهلام بإضافة 2-10% من ملح الطعام أو 8-10% من السكر إلى مح البيض (الشكل 7.11)، وإن مزيجاً من محلول الغلوكوز والفركتوز بنسبة 55:45 أعطى نتائج جيدة. يمدد مح البيض بمقدار 70.3%، والبيض الكامل بمقدار 45.2% من هذا المحلول. وبالرغم من أنه ليس ثمة طلب يذكر للمح المملح والمحلى بالسكر عند بعض المصنعين، إلا أن لهذه الطريقة أهميتها البارزة.



الشكل 6.11: لزوجة مح البيض بعد التخزين بالتجميد (بحسب Palmer et al., 1970)

يتأثر قوام منتجات البيض المجفف بتدرجات درجة الحرارة أثناء التبريد والصهر، وكذلك بفترة التخزين ودرجة حرارته. ويفضل التبريد والصهر السريعان. لا تزال الأحداث الجزئية المؤدية إلى تشكيل الهلام عند التبريد غير مفهومة، ويبدو أن تشكيل بلورات الثلج يسبب تحفلاً جزئياً للبروتين مصحوباً بإعادة ترتيب البروتين الشحمي. مما يحتمل معه تحريض تشكل طيفان (ألياف) بروتين متشابكة.



الشكل 7.11: لزوجة مع البيض بعد إضافة NaCl أو السكر وبعد التخزين بالتجميد (بحسب Palmer et al., 1970)

يمكن تعزيز قابلية بياض البيض للخفق بمضافات متنوعة، مثلاً الغليسرول وقطر النشاء وسترات ثلاثي الإيثيل. يعرض الجدول 15.11 تركيباً نموذجياً لمنتجات البيض المحفف.

5.4.11 منتجات البيض السائل Liquid Egg Products

يخضع البيض للمعالجة المسبقة كما سلف ذكره (قارن 3.4.11 والشكل 5.11)، وبالرغم من الشروط الصحية في المصنع، لا يمكن تماماً تحاشي التلوث بالجراثيم. وتصب البسترة هنا نظراً للحساسية العالية التي يتمتع بها بروتين البيض نحو الحرارة وكذلك الحاجة إلى القضاء على الممرضات في شروط نوعية. ومن الأهمية بمكان إزالة كل السلמוنيات *Salmonella spp.* التي تتباين مقاومتها للحرارة ولعل أكثر سلالاتها مقاومة هي *S. senftenberg* و *S. Oranienburg* و *S. paratyphi B.* ويتعطل α -أميلاز مع الاقتراب من درجة الحرارة المميتة لـ *S. senftenberg*، لذلك يمكن استخدام هذا الإنزيم مؤشراً لمراقبة مدى ملاءمة المعالجة الحرارية. وتختلف شروط التسخين باختلاف منتجات البيض السائلة (قارن 3.4.11).

الجدول 15.11: تركيب منتجات البيض السائلة والمجمدة (القيم بـ %)

المقوم	البيض الكامل	بياض البيض	مع البيض
رطوبة	75.3	88.0	57.0
دهن	11	<0.03a	27.2
بروتين	12	10.5	13.5
سكاكر مرجعة	0.7	0.8	0.7

^a نسبة مع البيض (الوزن -%)

تصنف أغلب بروتينات بياض البيض بالثبات نسبياً عند pH 7، لذلك لا تتأثر سلباً خواص التصنيع، قابلية الخفق مثلاً، بشروط البسترة العادية. باستثناء الكونالومين، إلا أن إضافة الأيونات المعدنية (مثلاً Al-لاكتات) يمكن أن تثبت هذا البروتين. كذلك تؤدي إضافة سداسي ميثا فسفات الصوديوم إلى تحسين ثبات الكونالومين.

ومنتجات البيض السائلة المبسترة تُحفظ بالطرائق الكيميائية، مثلاً، بإضافة حمض السوربيك أو حمض البنزويك. يعرض الجدول 15.11 تركيب منتجات البيض السائلة.

المراجع 5.11

- Maga, J.A.: Egg and egg product flavour. *J. Agric. Food Chem.* 30, 9 (1982)
- McKenzie, H.A., White jr., F.H.: Lysozyme and α -lactalbumin: Structure, function, and interrelationships. *Adv. Protein Chem.* 41, 174 (1991)
- Palmer, H.H., Ijichi, K., Roff, H.: Partial thermal reversal of gelation in thawed egg yolk products. *J. Food Sci.* 35, 403 (1970)
- Spiro, R.G.: Glycoproteins. *Adv. Protein Chem.* 27, 349 (1973)
- Stadelmann, W.J., Cotterill, O.J. (Eds.): *Egg science and technology*. 2nd edn., AVI Publ. Cp.: Westport, Conn, 1977
- Taborsky, G.: Phosphoproteins. *Adv. Protein Chem.* 28, 1 (1974)
- Ternes, W., Acker, L., Scholtyssek, S.: *Ei und Eiprodukte*, Verlag Paul Parey, Berlin, 1994
- Tunmann, P., Silberzahn, H.: Über die Kohlenhydrate im Hühnerei. I. Freie Kohlenhydrate. *Z. Lebensm. Forsch.* 115, 121 (1961)
- Chang, P.K., Powrie, W.D., Fennema, O.: Effect of heat treatment on viscosity of yolk. *J. Food Sci.* 35, 864 (1970)
- Green, N.M.: Avidin. *Adv. Protein Chem.* 29, 85 (1975)
- Guilmineau, F., Krause, I., Kulozik, U.: Efficient analysis of egg yolk proteins and their thermal sensitivity using sodium dodecyl sulfate polyacrylamide gel electrophoresis under reducing and nonreducing conditions. *J. Agric. Food Chem.* 53, 9329 (2005)
- Janssen, H.J.L.: Neuere Entwicklungen bei der Fabrikation von Eiprodukten. *Alimenta* 10, 121 (1971)
- Kovacs-Nolan, J., Phillips, M., Mine, Y.: Advances in the value of eggs and egg components for human health. *Review. J. Agric. Food Chem.* 53, 8421 (2005)
- Li-Chan, E.C.Y., Powrie, W.D., Nakai, S.: The chemistry of eggs and egg products. In *Egg Science and Technology* (eds.: W.J. Stadelman, O.J. Cotterill), 4th edition, Food Products Press, New York, 1995, pp. 105

12. اللحم Meat

1.12 مقدمة Foreword

تؤكد كثير من البيانات من الحضارات المختلفة أن اللحم لعب دوراً هاماً في غذاء الانسان سواء أكان لحم الحيوانات البرية أم المدجّنة منذ الأزمنة القديمة. وإضافة إلى العضلة الهيكلية للحيوانات ذات الدم الحارّ، والتي عرفت بالمعنى الدقيق كلحم فقد استعملت أيضاً أجزاء أخرى مثل: النسيج الدهني، وبعض الأعضاء الداخلية والدم. ويمكن أن يختلف تعريف الاصطلاح "لحم" كثيراً حسب الهدف المقصود. فمن وجهة نظر التشريعات الغذائية على سبيل المثال، يطلق التعبير لحم على كلّ أجزاء الحيوانات ذات الدم الحارّ، سواء أكانت طازجة أم مصنعة التي تناسب الاستهلاك البشري. وفي اللغة العامية، كلمة اللحم تعني نسيج عضلة هيكلية تحتوي كثيراً أو قليلاً من الدهن الملتصق، وتتضمن الجدوال 1.12 و 3.12 بعض المعلومات المتعلقة بإنتاج واستهلاك اللحم.

الجدول 1.12: إنتاج اللحوم في العالم 2006 (1000 طن)*

القارة	(لحم البقر/العجول) لحوم الماشية	الجاموس	(الخزوف) لحم الاغنام	الماعز
العالم	61,033	3183	8633	4945
افريقيا	4565	270	1167	932
أمريكا الوسطى	1992	-	49	43
أمريكا الشمالية	13,301	-	101	21
أمريكا الجنوبية والكاريبسي	15,672	-	293	138
آسيا	13,664	2911	4653	3706
أوروبا	11,033	1	1294	128
أوقيانوسيا	2797	-	1126	20

القارة	لحم الخنزير	الحصان	لحوم الدجاج	لحوم البط
العالم	105,604	772	73,057	3846
افريقيا	838	11	3472	47
أمريكا الوسطى	1225	84	3103	20
أمريكا الشمالية	11,448	44	16,941	93
أمريكا الجنوبية والكاريبسي	6011	191	16,567	37
آسيا	62,013	333	24,908	3226
أوروبا	24,767	169	10,908	423
أوقيانوسيا	526	22	944	10

القارة	اللحوم، المجموع العام
العالم	272,884
افريقيا	12,528
أمريكا الوسطى	6542
أمريكا الشمالية	45,574
أمريكا الجنوبية والكاريبسي	39,628
آسيا	118,103
أوروبا	51,204
أوقيانوسيا	5846

تابع للجدول 1.12

الدولة	لحم البقر/العجول	الدولة	الجاموس	الدولة	(الخروف) لحم الأغنام
الولايات المتحدة	11,910	الهند	1488	الصين	2540
البرازيل	7774	باكستان	571	استراليا	626
الصين	7173	الصين	351	نيوزيلاندا	500
الارجنتين	2980	مصر	270	إيران	389
استراليا	2077	نيبال	142	المملكة المتحدة	331
روسيا	1755	الفلبين	70	تركيا	272
المكسيك	1602	تايلاند	63	الهند	239
فرنسا	1473	اندونيسيا	40	اسبانيا	227
كندا	1391	ميانمار	24	سوريا	200
الهند	1334	ايران	14	الجزائر	185
ألمانيا	1167	المجموع (%) ^b	95	باكستان	172
إيطاليا	1109			سودان	148
جنوب أفريقيا	804			روسيا	136
كولومبيا	792			جنوب أفريقيا	117
المملكة المتحدة	762			مغرب	112
نيوزيلاندا	700			كازاخستان	106
إسبانيا	671			نيجيريا	103
أوكرانيا	592			فرنسا	99
المجموع (%) ^b	75			المجموع (%) ^b	75

الدولة	الماعز	الدولة	لحم الخنزير	الدولة	الحصان
الصين	2161	الصين	52,927	الصين	200
الهند	475	الولايات المتحدة	9550	المكسيك	79
باكستان	392	ألمانيا	4500	روسيا	56
سودان	186	إسبانيا	3230	كازاخستان	56
نيجيريا	147	برازيل	3140	أرجنتين	56
بنغلاديش	137	فيتنام	2446	إيطاليا	41
إيران	105	بولندا	2092	منغوليا	41
يونان	57	فرنسا	2011	الولايات المتحدة	26
أندونيسيا	53	كندا	1898	استراليا	21
مالي	51	دغمارك	1749	برازيل	21
المجموع (%) ^b	75	المجموع (%) ^b	75	المجموع (%) ^b	75

^a الذبح في كل منطقة مستقل عن منشأ الحيوانات.

^b الإنتاج العالمي = 100%.

2.12 بنية الأنسجة العضلية Structure of Muscle Tissue

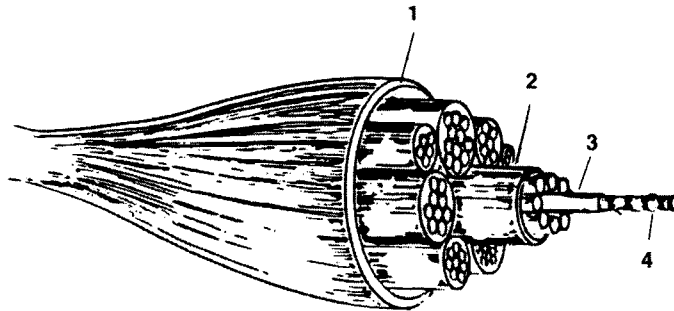
1.2.12 العضلة الهيكلية Skeletal Muscle

تتكون العضلة الهيكلية (الشكل 1.12) من خلايا طويلة متوازية ورقيقة منتظمة في حزم ليفية. توجد كل من هذه الألياف العضلية ككيان منفصل محاط بنسيج ضام (غمد الليف العضلي endomysium)، وتتجمع أعداد من هذه الألياف العضلية الأساسية سوياً في حزمة محاطة بغلاف أكبر من نسيج ضام رقيق (ظاهرة الحزمة العضلية perimysium). ويتجمع الكثير من هذه الحزم معاً ثم تُلف سوياً بطبقة سميكة كبيرة خارجية من النسيج الضام تدعى غمد العضلة epimysium. ويظهر (الشكل 2.12) مقطعاً عرضياً في العضلة القطنية الكبرى في الارنب التي يلاحظ فيها غمد الليف العضلي وظاهرة الحزمة العضلية بسهولة.

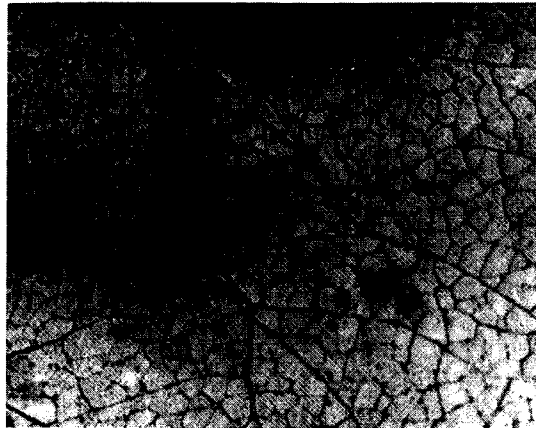
تابع للجدول 1.12

الدولة	لحم الدجاج	الدولة	لحم البط	الدولة	اللحوم، المجموع الكلي
الولايات المتحدة	15,945	الصين	2673	الصين	81,733
الصين	10,701	فرنسا	233	الولايات المتحدة	41,081
برازيل	8507	ماليزيا	105	برازيل	19,783
مكسيك	2411	فيتنام	86	ألمانيا	6868
هند	2000	الولايات المتحدة	86	هند	6103
روسيا	1534	تايلاند	85	مكسيك	5331
يابان	1337	كوريا	67	إسبانيا	5293
أندونيسيا	1333	هند	65	فرنسا	5206
المملكة المتحدة	1331	ميانمار	60	روسيا	5153
أرجنتين	1156	المملكة المتحدة	42	أرجنتين	4537
إيران	1153	المجموع (%) ^b	91	كندا	4493
تايلاند	1100			استراليا	3941
إسبانيا	1048			إيطاليا	3915
كندا	997			بولندا	3490
جنوب أفريقيا	971			المملكة المتحدة	3389
بولندا	960			فيتنام	3151
تركيا	937			المجموع (%) ^b	75
ماليزيا	914				
فرنسا	819				
المجموع (%) ^b	75				

^a المعلومات تشير إلى حيوانات مذبوحة بغض النظر عن احتمال كونها مستوردة كحيوانات حية.
^b الإنتاج العالمي = 100%.



الشكل 1.12: العنصر البنوي لعضلات الهيكل العظمي (بحسب Gault، 1992)
 1. غمد العضلة، 2. ظاهرة الحزمة العضلية، 3. غمد الليف العضلي، 4. ليف عضلي.



الشكل 2.12: مقطع شريحة عرضي للعضلة القطنية لعضلات الأرنب. (من Schultz, Anglemier، 1964)

الجدول 2.12: استهلاك اللحوم السنوي في ألمانيا (كغ/شخص)

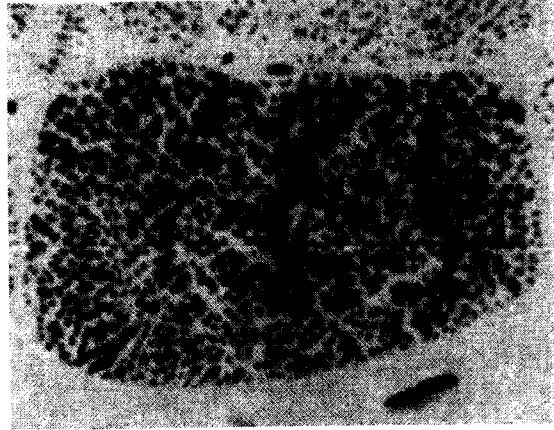
السنة	بقر/عجل	الخنزير	الدواجن	المجموع
1960	18.7	29.3	4.2	59.0
1964/65	19.2	33.9	6.0	66.5
1970	22.9	36.1	7.4	72.0
1972/73	20.5	42.0	9.0	79.0
1974/75	21.0	44.6	8.8	82.5
1976/77	21.6	45.5	9.1	84.9
1993	19.7	56.1	12.4	95.2
1995	16.6	54.9	13.4	92.0
1997	14.5	53.8	14.7	89.9
2003	12.8	55.1	18.2	90.7

الجدول 3.12: استهلاك اللحوم في بلدان مختارة (كغ/فرد/سنة)

الدولة/ الإقليم	بقر/ عجل	الخنزير	دواجن	المجموع
المجتمع الأوروبي الاقتصادي				
1960	19.9	19.2	5.2	52.2
1970	25.2	23.7	8.9	65.7
الاتحاد الأوروبي				
1995	20.1	41.0	20.0	93.2
1997	19.0	40.8	20.7	92.3
2003	20.0	43.4	23.4	96.6
فرنسا				
1960	29.2	19.8	8.6	74.9
1970	35.9	24.8	11.3	89.3
1995	28.1	35.9	22.6	107.9
1997	26.7	35.4	23.9	106.5
2003	27.1	36.4	24.5	109.6
إيطاليا				
1960	12.9	7.2	3.6	30.0
1970	18.9	9.1	9.2	43.5
1995	25.9	33.1	18.4	88.7
1997	24.2	34.4	18.6	88.2
2003	25.1	39.4	18.0	91.5
المملكة المتحدة				
1995	17.5	23.1	25.8	133.2
1997	16.6	23.3	26.6	128.1
2003	20.0	22.1	28.5	83.0
الولايات المتحدة				
2004	30.0	22.3	15.3	100.4

يدعى الغشاء الذي يحيط كل ليفة عضلية مفردة غمد الليف sarcolemma (ثخانة 75 nm). ويتكون من ثلاث

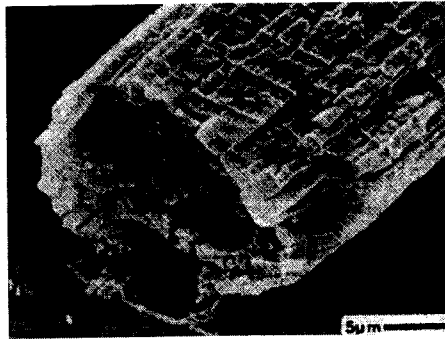
طبقات: غمد الليف العضلي endomysium، وطبقة لابلورية متوسطة وغشاء بلازما داخلي. وألياف العضلية تتكون من خلايا متعددة النوى polynuclear. إنَّ النوى محاطة بالهيولى العضلية sarcoplasm وبالعناصر الخلوية الأخرى (المتقدرات mitochondria، وشبكة الهيولى العضلية sarcoplasmic reticulum، واليحلولات¹ lysosomes). تنتج معظم الطاقة الخلوية في الظروف الهوائية على شكل ATP في المتقدرات. وتعدّ اليحلولات المصدر للبيبتيديزات الداخلية endopeptidases التي تشارك في تعتيق اللحم (قارن 3.4.12). وتبلغ أقطار الألياف العضلية أو الخلايا العضلية من 0.01 إلى 0.1 ملم ويصل طولها إلى 150 ملم وأكثر.



الشكل 3.12: شريحة عرضية من الألياف العضلية. (بحسب Schultz, Anglemier, 1964).

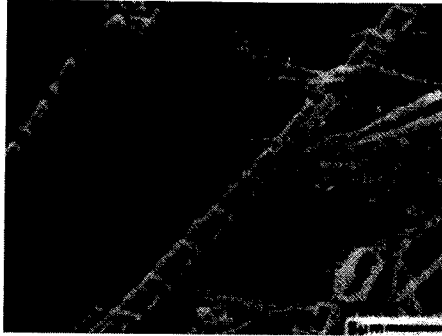
إنَّ المكونات الرئيسية لخلايا العضلة هي اللييفات العضلية، وكلَّ منها له قطر من 1-2 μm . وينتظم أكثر من 1000 لييفة عضلية موازية كلَّ منها للأخرى وتمتد خلال خلية العضلة في اتجاه اللييفة.

تحتوي العضلة البيضاء (طيور، دواجن)، على مستوى عالي من نسبة اللييفة العضلية إلى الهيولى العضلية، لكنها تنقبض بسرعة وتجهد بسرعة، ويمكن تمييزها من العضلة الحمراء الفقيرة باللييفات العضلية والغنية في الهيولى العضلية. تستعمل العضلات الحمراء للتقلص البطيء المستدام ولكنها لا تجهد سريعاً. ويعرض (الشكل 3.12) مقطعاً عرضياً في ليف عضلة مع العديد من اللييفات العضلية. ويوضح (الشكلان 4.12 و 5.12) منظرًا مكبراً جداً ومائلاً للييفة من هذا النوع، وتظهر اللييفات العضلية منفصلة.

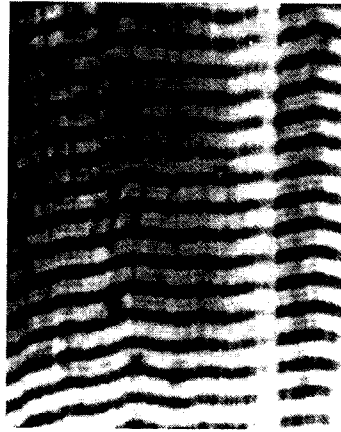


الشكل 4.12: منظر مائل للييف عضلي مكسور بالمجهر الإلكتروني الماسح عند درجة -180°C (بحسب Sargent, 1988).

¹ اليحلول: مقر عدد من الهيدولازات: الإنزيمات التي تساعد على تفاعلات التدرج (المدقق العلمي).

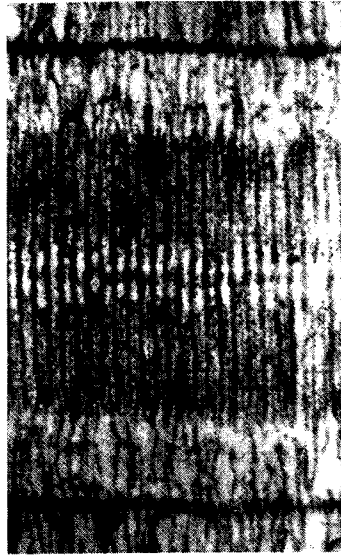


الشكل 5.12: ليفة العضلية منفصلة؛ مسح بالمجهر الالكتروني الماسح في -180°C (بحسب Sargent، 1988)

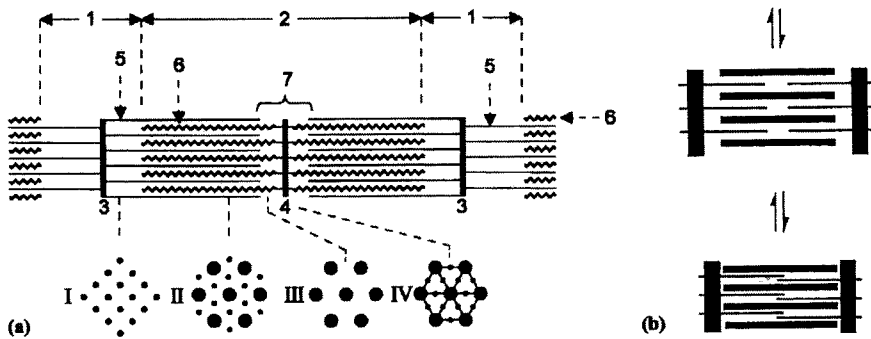


الشكل 6.12: مقطع طولي في ليفين متجاورين. (بحسب Schultz, Anglemier، 1964)

يُظهرُ تنظيم جهاز تقلص العضلة في مقطع طولي للليف العضلي. وترجع الروابط المتصالبة crossbondings المميزة ("تخطط striations" الشكل 6.12) للعضلة الهيكلية إلى التراكم متباين الأوضاع لأشرطة A، التي تضاعف انكسار الضوء المستقطب، وأشربة I متسقة الاتجاهات isotopic I. توجد الأشربة الداكنة، خطوط Z، في منتصف شريط I الفاتح وهي تكون عمودية على محور الليف. وتكون الأشربة الداكنة A متصالبة في المنتصف مع شريط H الفاتح بينما خط M الداكن واقع في منتصف الشريط H (الشكل 7.12). وتدعى وحدة التقلص المفردة للييفة العضلية قسيماً عضلياً sarcomere، وهي تمتد من أحد خطوط Z إلى الخط التالي، وتتألف من خيوط سميكة ورقيقة. ويظهر (الشكل 8.12a) تمثيلاً ترسيمياً لبنية القسيم العضلي مشتقاً من الشكل 6.12 و 7.12. وتتكون الخيوط السميكة من البروتين ميوزين. وتمتد هذه الخيوط خلال الشريط A بكامله وتثبت في ترتيب سداسي بوساطة النتوء في المركز (الخط M) (الشكل 8.12، IV a). تتكون الخيوط الرقيقة بشكل رئيسي من الأكتين. وتنشأ هذه الخيوط أساساً من خطوط Z مجتازةً أشربة I وبين الخيوط السميكة، ومخترفةً الشريط A (الأشكال 7.12، و 8.12). أثناء انقباض العضلة، التي سيتم شرح آليتها في القسم 5.1.2.3.12، تنفدُ الخيوط السميكة إلى منطقة H وخطوط Z تتحرك مقتربةً من بعضها البعض. هكذا، يتناقص عرض الشريط I بشكل تدريجي وأخيراً يختفي. ويوضح (الشكل 8.12b) بطريقة تخطيطية هذه التغيرات التي تحدث خلال تقلص العضلة.



الشكل 7.12: مقطع طولي لقسيم عضلي. (بحسب Schultz, Anglemier، 1964)



الشكل 8.12: تمثيل تخطيطي لقسيم عضلي في حالة استرخاء (a) وتقلص (b) (بحسب Gault، 1992). I I شريط، A 2 شريط، 3 خط Z، 4 خط M، 5 خيط رفيع، 6 خيط غليظ، 7 منطقة H. المقطع العرضي: I خيط رفيع قرب خط Z، II تراكب خيوط رقيقة وغليظة، III خيوط غليظة، IV خط M

2.2.12 عضلة القلب Heart Muscle

إن تركيب عضلة القلب مشابه للعضلة الهيكلية المخططة لكن تحتوي الكثير من المتقدرات والهيولى العضلية.

3.2.12 العضلة الملساء Smooth Muscle

تميّز خلايا العضلة الملساء بنوى خلاياها المتوضعة مركزياً ولييفاتها العضلية المتجانسة بصرياً التي تخلو من التخطيط المتصالب. وتوجد العضلات الناعمة في البطنان المخاطية، والطحال، والغدد اللعابية، والبشرة والقناة الهضمية. وألياف العضلة الملساء مفيدة في فحص متحات اللحم؛ وبشكل تفضيلي لكشف المرئ، والمعدة أو الأحشاء العجل (قلب وكبد ورتين).

3.12 نسيج العضلة: التركيب والوظيفة Muscle Tissue: Composition and Function

1.3.12 نظرة عامة Overview

تحتوي العضلات الخالية من الدهون بالمتوسط 76% رطوبة، 21.5% مواد آزوتية، 1.5% شحوم و1% معادن، بالإضافة إلى

وجود كميات مختلفة من الكربوهيدرات (0.05-0.2%). يظهر (الجدول 4.12) البيانات لمتوسط تركيب بعض قطع لحم البقر، ولحم الخنزير والدجاج.

الجدول 4.12: متوسط تركيب اللحوم (%)

رمد	دهن	بروتين	رطوبة	قطع	لحم
1.1	4.7	19.5	74.9	عقب بوسطن (تحت الكتف)	الخنزير
1.2	2.4	21.1	75.3	الخاصرة (القطنية الكبرى)	
0.8	29.4	15.2	54.5	شريحة لحم مع الضلع ^a	
1.1	3.6	20.2	75	لحم الخنزير	
0.85	21.1	17.8	60.3	القطع الجانبية	
1.2	0.7	21.8	67.4	الساق "لحم من الجزء الأعلى من قائمة الذبيحة"	البقر
1.2	2.2	22.0	74.6	قطعة لحم من خاصرة البقرة	
1.2	5.5	20.0	73.3	الفخذ الخلفية	الدواجن ^b
1.1	1.2	23.3	74.4	الصدر	

^a بأنسجة دهنية ملتصقة

^b بدون جلد

2.3.12 البروتينات Proteins

يمكن تقسيم بروتينات العضلات إلى ثلاث مجموعات كبيرة (الجدول 5.12)

- بروتينات الجهاز القلوص وهي قابلة للاستخلاص بمحلول ملحي مركز (أكتوميوزين، مع تروبوميوزين وتروبونين).
- بروتينات ذوابة في الماء أو محلول ملحي مخفف مثل (ميوغلوبين والإنزيمات).
- بروتينات غير ذوابة مثل (الأنسجة الضامة والأغشية البروتينية).

1.2.3.12 بروتينات الجهاز القلوص ووظائفها Proteins of the Contractile Apparatus and Their Functions

يوجد حوالي عشرون بروتيناً مختلفاً معروفة تسود كميات: الميوزين، والاكيتين، والتيتين. وتكوّن 65-70% من مجموع البروتينات. أما البروتينات الباقية فتتكون من تروبوميوزين ذات الأهمية في عمليات التقلص وبروتينات هيكل الخلية المختلفة والمكتنفة في ثبات القسم العضلي.

1.1.2.3.12 Myosin الميوزين

تكون جزئيات الميوزين الخيوط السميكة وتشكّل حوالي 50% من البروتين الكلي الموجود في الجهاز القلوص ويمكن أن يعزل الميوزين من نسيج العضلة باستعمال محلول داريء ذي قوة أيونية عالية على سبيل المثال 0.15 mol/l KCl 0.3 mol/l محلول الفوسفات الداريء، pH 6.5. إن الوزن الجزيئي للميوزين تقريباً 500 kdal. ويتكون الميوزين من وحدتين كبيرتين (200,000) وأربع وحدات صغيرة (20,000) وجزء طويلاً جداً (قياس $140 \times 2 \text{ nm}$). وتكون تحت الوحدتين الكبيرتين قضيبي "عُود" α -حلزون ثنائي الطاق مع رأس مضاعف من البروتين الكروي وينضم الرأسان إلى النهاية نفسها من اللفة (أبعاد الرأس $5 \times 20 \text{ nm}$). يتموضع نشاط ايتباز ATPase ميوزين في الرؤوس وهو مطلوب لتأثر الرؤوس مع بروتين اكينين المكوّن البروتيني للخيوط. يشتر أنزيم تربسين بروتين ميوزين إلى شدفتين: (خفيفة LMM، M_r 150,000)، واخلرى ثقيلة ميروميوزين HMM 340,00. ويحتوي الجزء HMM منطقة كروية الرأس وله نشاط ATPase والقدرة على التفاعل مع اكينين، وإن تحلل البروتين HMM أكثر يعطي تحت شدفتين S1 و S2 التي تتماثل (توافق) مع الرأس والرقبة الحقيقيين. وتوجد تحت

الوحدات الأربع المذكورة سابقاً في منطقة الرأس.

الجدول 5.12: بروتينات العضلات

بروتينات	النسبة المئوية*
Myofibrillar proteins	60.5
Myosin (H-, L-meromyosin, various associated components)	29
Actin	13
Titin	3.7
Tropomyosins	3.2
Troponins C, I, T	3.2
α , β -, γ -Actinins	2.6
Myomesin, N-line proteins etc.	3.7
Desmin etc.	2.1
Sarcoplasma proteins	29
Glyceraldehydephosphate dehydrogenase	6.5
Aldolase	3.3
Creatine kinase	2.7
Other glycolytic enzymes	12.0
Myoglobin	1.1
Hemoglobin, other extracellular proteins	3.3
Connective tissue proteins	
Proteins from organelles	10.5
Collagen	5.2
Elastin	0.3
Mitochondrial proteins (including cytochrome c and insoluble enzymes)	5.0

* متوسط النسبة المئوية للبروتين الكلي لعضله ثدييه نموذجية بعد التيبس الموتى وقبل حدوث تغيرات بعد الموت

يترتب 400 جزئ من الميوزين في الخيوط السميكة ($l \sim 1500 \text{ nm}$, $d \sim 12 \text{ nm}$). ويتجمع الذبول معاً يتكون حبل رئيسي تتموضع على سطحه الرؤوس بشكل حلزوني. إن المسافة بين رأسين مجاورين على مثل هذه الحلزون هي 14.3 nm ، والمسافة بين الرأسين المتكررين في نفس الصف أو الخط 42.9 nm . إن ترابطها عكوس تحت بعض الشروط المعينة. ويتثبت الميوزين بواسطة تيتين أثناء انقباض العضلة (الشكل b.9.12).

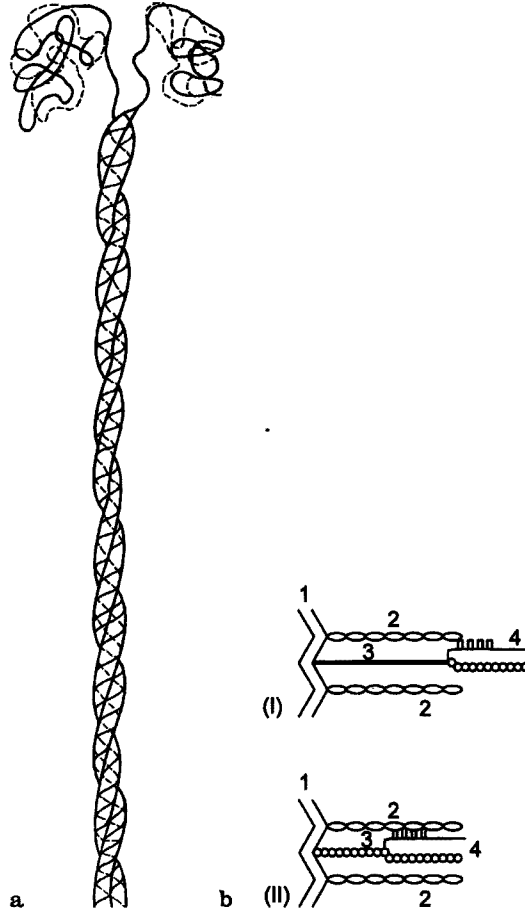
2.1.2.3.12 تيتين Titin

يكون تيتين الخيط الثالث في القسيم العضلي بعيداً عن أكتين وميوزين (الشكل b.9.12)، حيث إنه يوصل خيوط ميوزين مع خط Z ويكون منطقة مرنة مع اكتين. لذا فإن تيتين هو العمود الفقري للقسيم العضلي. يتحرك نتيجة لحجمه $M_r = 3 \times 10^6$ ، ببطء شديد في مجال كهربائي، ولذلك لم يتم التعرف عليه لوقت طويل بطرق فصل رحلان الكهربائي لبروتين العضلة. والتيتين هو أكبر البروتينات المعروفة حتى الآن. وسلسلته تتضمن 26,926 ثمانية حامض أميني. وفي الحقيقة 90% من الجزئ تتكون من حقول (أجزاء) كروية، يرتبط الجزء الكبير منها إلى بروتينات آخري، خصوصاً إلى ميوزين.

3.1.2.3.12 الأكتين Actin

إن الأكتين هو المكون الرئيسي للخيوط الرقيقة. ويمثل 22% من البروتين الكلي للجهاز القلوص. وهو أقل قابلية للذوبان من ميوزين بكتير، لاحتتمال تثبته إلى مواد في خط Z. ويمكن عزل اكتين على سبيل المثال، باستخلاص مسحوق، نسيج

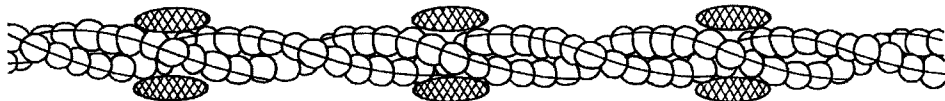
العضلة المجدف بالأسيتون بمحلول مائي لـ ATP.



الشكل 9.12: تمثيل تخطيطي من (a) جزئيء ميوزين (بحسب Lehninger، 1975)،

(b) ترتيب خط Z (1)، الأكتين (2)، تيتين (3) وميوزين (4) في قسيم العضلي: (I) عضلة مسترخية (II) عضلة متقلصة

يتكون الموحود G-أكتين (أكتين كروي) من 375 حمضاً أمينياً، وله وزن جزئى 42,000 وقادر على ربط ATP وربط أيون ثنائي الشحنة. ويوجد G-أكتين فقط في المحلول منخفض القوى الأيونية. إن إضافة كاتيون مفرد أو ثنائي الشحنة تدفع G-أكتين باللمرة إلى F-أكتين (أكتين ليفي) مع شطر ATP إلى ADP الذي يبقى في الحالة المرتبطة.



○ G - Actin — Tropomyosin fibrils ◉ Troponin

الشكل 10.12: تمثيل تخطيطي لخيط رقيقة. (بحسب Karlsson، 1977)

إن F-أكتين في الخيط الدقيق (قارن 3.1.2.3.12) كما يظهر في الشكل 10.12 وهو بكليته خيط مكون من أربعة طيقتان وأن باثنتين من ليفيات تروبوميوزين (قارن 3.1.2.3.12) كما يظهر في الشكل 10.12 وهو بكليته خيط مكون من أربعة طيقتان وأن

سنة طيقان من F-اكتين تحيط بحيط غليظ؛ وبالتالي كل طاق من F-اكتين يلتصق برؤوس ثلاثة خيوط سميكة (الشكل II,a8.12).

4.1.2.3.12 Troponin and Tropomyosin

إن التروبوميوزين (5% من البروتين القلوص) هو جزيء شديد الاستطالة (2 × 45 nm) بوزن جزيئي حوالي 68,000 ويفترض أنه حلزون ثنائي الطاق. بالرغم من أن كل سلسلة تحتوي نفس العدد من الحموض الأمينية إلا أن تتابعها يختلف في 39 موضعاً. ولا يحتوي التروبوميوزين جسور ثنائية الكبريت ولا بروتين. وبالحقيقة أن التروبوميوزين يتكون بنسبه 100% من حلزون- α ويكون الموحود لبيفاً بلمرياً يرتبط إلى بروتين F-اكتين على الحيط الرفيع.

يجلس التروبونين (5% من البروتين القلوص) على حيط الأكتين (الشكل 10.12) ويتحكم في الاتصال بين حيط الميوزين والأكتين أثناء تقلص العضلة بواسطة التغير في الهيئة المعتمد على تركيز Ca^{2+} (قارن 5.1.2.3.12). وهو عبارة عن معقد يتكون من ثلاثة مكونات T، I و C. حيث يتكون التروبونين T من سلسلة بيتيدية تتكون من 259 مثالة حمض أميني وترتبط بالتروبوميوزين. أما التروبونين I (179 مثالة حمض أميني) فيرتبط بالأكتين ويمنع الأنشطة الأنزيمية المختلفة مثل ATPase. كما يرتبط تروبونين C (158 مثالة حمض أميني) أيونات Ca^{2+} بطريقة عكوسة من خلال تغير في الهيئة.

5.1.2.3.12 Other Myofibrillar Proteins

توجد بعيداً عن المكونات الرئيسية للقسيم العضلي، الموسين والأكتين، سلسلة من بروتينات هيكل الخلايا المسؤولة عن تثبيت بنية ليفيات القسيم العضلي. وأهم مكوناتها هو الكونكتين (10% من البروتين القلوص) وهو بروتين عديم الذوبان (وزنه الجزيئي 2,000,000) وله القدرة على تكوين خيوط دقيقة (قطر = 2 nm وخيوط-g) التي تبدأ عند خطوط Z وتمتد بين الخيوط السميكة المجاورة لليفيات القسيم العضلي وتشارك خيوط-g بدور رئيسي في مرونة واكتناز اللحم لقابليتها للشد من $1.1 \mu m$ إلى طول $3.0 \mu m$ وهناك بروتين آخر لهيكل الخلية العضلية يسمى ميوميسين (تحت الوحدة لها الوزن الجزيئي 165,000) وهو كميكون رئيسي لخط M، يشارك الميوميسين في تثبيت الخيوط السميكة لشريط A وفي وصل الليفيات العضلية المجاورة وحيث أن الميوميسين يرتبط بقوة إلى الميوزين من الممكن أن يشارك في حشو وتماسك جزيئات الميوزين في الخيوط السميكة أيضاً.

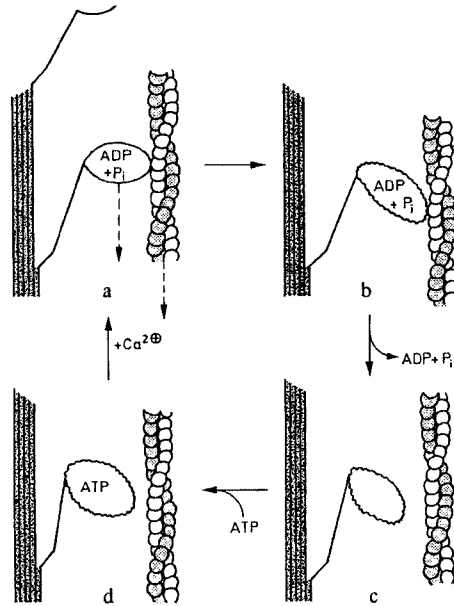
ومن البروتينات الأخرى α -كتينين (وزنه الجزيئي 200,000) وديرمين (وزنه الجزيئي 55,000) والفيمنتين (وزنه الجزيئي 58,000) والسنمين (وزنه الجزيئي 23,000) وكلها متوضعة في خطوط Z ويبدو أن الدزمين يصل الليفيات العضلية المتجاورة. وخطوط بروتين-N (وزنه الجزيئي 60,000) تم عزلها من الخطوط N التي تسير موازية إلى خطوط Z على كل من الجانبين ومن خلال شريط I.

6.1.2.3.12 Contraction and Relaxation

إن إثارة العضلة عن طريق النبضة العصبية يسبب زوال استقطاب الغشاء الخارجي لخلية العضلة وبالتالي تحرير أيونات Ca^{2+} من الشبكة الهيولية العضلية. ويزيد تركيز أيونات Ca^{2+} في الهيولى العضلية للعضلة في دور الراحة بسرعة من 10^{-7} إلى 10^{-5} جزيء لكل لتر. إن ارتباط أيونات Ca^{2+} مع معقد التروبونين يسبب تغيرات في الهيئة في هذا البروتين ونتيجة لذلك تحدث إزاحة ليفات التروبوميوزين على طول حيط F-اكتين. وهكذا فإن المواقع المعاقة فراغياً على وحدات الاكتين تصبح معرضة للتأثر (التفاعل) مع رؤوس الميوزين. ويتم الحصول على الطاقة اللازمة لإزاحة رؤوس الميوزين غير المرتبطة من حلمة

ثلاثي فوسفات الاديوزين ATP. تبقى نواتج هذه الحلمهة منتجات ATP وADP وفوسفات غير عضوية (P_i) على رؤوس الميوزين، التي ترتبط الآن إلى موحود الاكتين (الشكل a11.12) وبالتالي فإن رؤوس الميوزين المرتبطة الآن إلى الاكتين، تُحير على التعرض لتغير في الهيئة الذي يجبر الخيوط الدقيقة على التحرك نسبياً نحو الخيوط السميكة (الشكل b11.12). إن الخيوط الدقيقة ورؤوس الخيوط السميكة تنعكس قليلاً بين خطوط Z، وعليه فإن الخيطين الرفيعين اللذين يتفاعلان مع خيط سميك واحد يسحبان نحو بعضهما ليؤدي ذلك إلى تقصير المسافة بين خطوط Z.

وعندما تحرر رؤوس الميوزين ADP و P_i وتصبح منفصلة من الخيوط الرفيعة (الشكل c11.12) تصبح الرؤوس مستعدة لالتقاط شحنات طازجة من ATP (الشكل d11.12) وإذا ظل تركيز أيونات Ca^{2+} في الهيولى العضلية عالياً يتحلّمه ATP ثانياً ويتكرر تأثير رؤوس الميوزين مع الخيوط الرفيعة (الشكل a11.12). ومع ذلك إذا قل تركيز أيونات Ca^{2+} في عضون ذلك، ولم يحدث حلمهة لـ ATP، يمنع التربو ميوزين ثانية وصول رؤوس الميوزين إلى مقرات الارتباط مع الأكتين وترجع العضلة إلى حالة الراحة. إن النقص في تركيز أيونات Ca^{2+} عند انتهاء استثارة العضلة، وإن الزيادة في Ca^{2+} أثناء الاستثارة بمعنى تدفق أيونات الكالسيوم، يتم التحكم فيه بواسطة شبكية الهيولى العضلية. و يكون تركيز أيونات Ca^{2+} منخفضاً في الهيولى العضلية في حالة الراحة بينما يكون عالياً في داخل شبكية الهيولى العضلية. وعندما ينخفض مستوى ATP لا ينفصل الميوزين عن خيوط الأكتين. وتظل العضلة في حالة قاسية ومتقلصة تسمى حالة التصلب الجيفي (الشكل 4.12) وبالتالي فإن ارتخاء العضلة يعتمد على إعادة توليد ATP.



الشكل 11.12: العمليات الجزئية المكثفة في تقلص العضلات (بحسب Karlsson، 1977)

7.1.2.3.12 Actomyosin

تشكل محاليل F-اكتين وميوزين ذات القوة الأيونية العالية ($\mu = 0.6$) في المختبر *in vitro* معقداً يُسمى اکتوميوزين، وينعكس تشكيل المعقد بزيادة اللزوجة التي تحدث عند نسبة مولية محددة: 1 جزيء من ميوزين لكل 2 جزيء من G-اكتين وهي الوحدة الأساسية لخيوط F-اكتين ثنائي الحلزون. ويبدو أن بنية حسكية الشكل تشكلت وهي التي تتكون من جزيء

من ميوزين مطمور في عمود فقري مصنوع من F-اكتين ثنائي الحلزون. وإن إضافة ATP للاكتوميوزين تسبب انخفاضاً مباشراً في اللزوجة ناتجاً عن تحلل المعقد. وعند إضافة ATP متبوعاً بإضافة أيونات Ca^{2+} يتم تنشيط الاتيياز الخاص بالميوزين، ويتحلّمه ATP ويستعاد معقد الأكتوميوزين ثانيةً بعد تناقص تركيز ATP

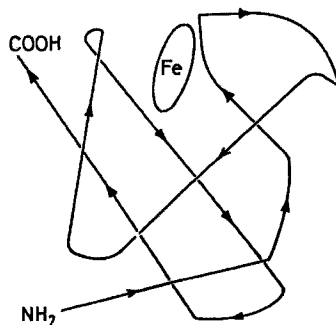
ويُحصَل عند تدوير (دوران سريع) محلول الأكتوميوزين في ماء على ألياف تماثل الألياف العضلية التي تنقبض في وجود ATP وإن استخلاص الألياف العضلية بالجليسرين يزيل كل المكونات الذائبة ويقضي على شبه نفاذية الغشاء. وتظهر نمذجة النظام العضلي كل التفاعلات الداخلية التي تصاحب تقلص العضلة بعد إعادة إضافة ATP و Ca^{2+} . وهذا النموذج ونماذج أخرى مشابهة توضح أن آلية تقلص العضلة مفهوم من حيث المبدأ بالرغم من عدم وضوح بعض التفاصيل الجزئية.

2.2.3.12 البروتينات الذائبة Soluble Proteins

تشكل البروتينات الذائبة حوالي 25-30% من إجمالي بروتين الأنسجة العضلية. وهي تتكون من حوالي 50 مكوناً معظمها إنزيمات وميوجلوبيين (قارن الجدول 5.12). و تعزى لزوجة الهيولى العضلية العالية إلى التركيز العالي للبروتينات الذائبة التي تُكون حوالي 20-30%. و ترتبط الإنزيمات الحالة للسكر مع اللييفات العضلية للبروتينات داخل الجسم الحي.

1.2.2.3.12 الإنزيمات Enzymes

تحتوي الهيولى العضلية معظم الإنزيمات المطلوبة لتدعيم مسارات تحلل الغلوكوز ودورة السكريات الخماسية المفسفرة. ويكون إنزيم 3-فوسفات الديهيدروجينيز أكثر من 20% البروتينات الكلية الذائبة. وتوجد أيضاً سلسلة من الإنزيمات المكتنفة في استقلاب ATP مثل الكرياتين الفوسفوكيناز وADP نازع الأمين (قارن 6.3.12 و 8.3.12).

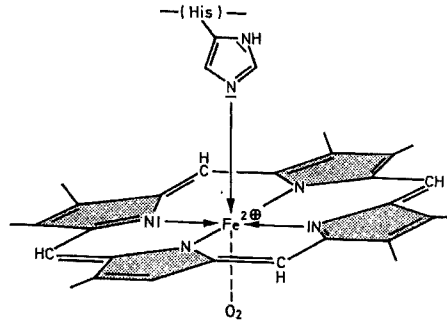
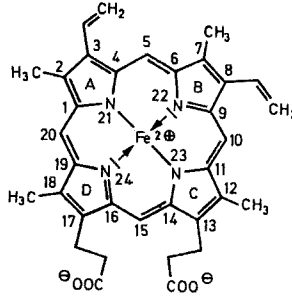


الشكل 12.12: (a) نموذج جزيئي للميوجلوبيين، (b) تمثيل تخطيطي لمساق سلسلة الببتيد (بموجب Schormueller, 1965)

2.2.2.3.12 الميوجلوبين Myoglobin

وتحتوي المادة المجففة للأنسجة العضلية 1% في المتوسط من صباغ الميوجلوبين البنفسجي الأحمر ومع ذلك تختلف الكمية بين اللحوم الحمراء والبيضاء اختلافاً كبيراً.

يتكون الميوجلوبين من سلسلة بيتيدات (غلوبين) ذات وزن جزئي 16.8 kdal، وله بنية أولية وثالثية معروفة (الشكل 12.12). ويوجد مكون الصباغ بالجيب الكاره للماء من الغلوبين ويرتبط مع ثمانية الهستيدين (His 93) للبروتين. وإن الصباغ، هيم، هو نفسه الموجود في الهيموغلوبين (صباغ الدم) أي الحديد Fe^{2+} مع البروتوبورفيرين (الشكل 13.12).

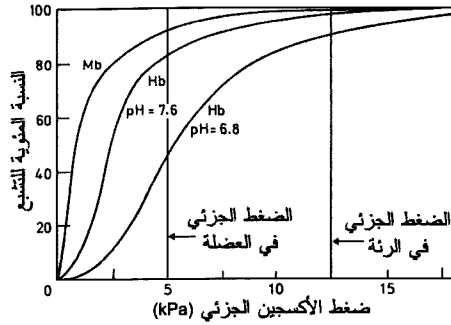


الشكل 13.12: بيئة ثمانية الوجوه لـ بروتوبورفيرين Fe^{2+} -protoporphyrin Fe^{2+} مع حلقة الاميدازول لثمانية هستيدين غلوبين والأكسجين (بحسب Karlsson، 1965)

يزوّد الميوجلوبين بالأكسجين لقدرته على الاتحاد مع الأكسجين بطريقة عكوسة. وإن مقارنة منحني ارتباط الأكسجين مع الهيموغلوبين ومع الميوجلوبين (الشكل 14.12) توضح بأنه عند مستوى ضغط منخفض للأكسجين P_{O_2} مثل الموجود في العضلة، يطلق الهيموغلوبين الأوكسجين إلى الميوجلوبين. والشكل السيني لمنحني ارتباط O_2 مع الهيموغلوبين يعزى إلى البنية الرباعية. وهي تتكون من أربع سلاسل من متعدد الببتيد مع جزيء صباغ واحد يرتبط بكل منها. وإن ارتباط O_2 لأربعة جزيئات من الصباغ يحدث بطريقة تعاونية بسبب التأثير التفاعري ولهذا فإن درجة التشبع S يعبر عنها بالمعادلة الآتية: (حيث أن p_{O_2} = ضغط الأوكسجين الجزئي؛ k = ثابت التحلل لمعقد O_2 مع البروتين).

(1.12)

$$S = \frac{k \cdot p_{O_2}^n}{1 + k \cdot p_{O_2}^n}$$



الشكل 14.12: منحنيات ارتباط الأكسجين مع الميوغلوبين، الهيموغلوبين

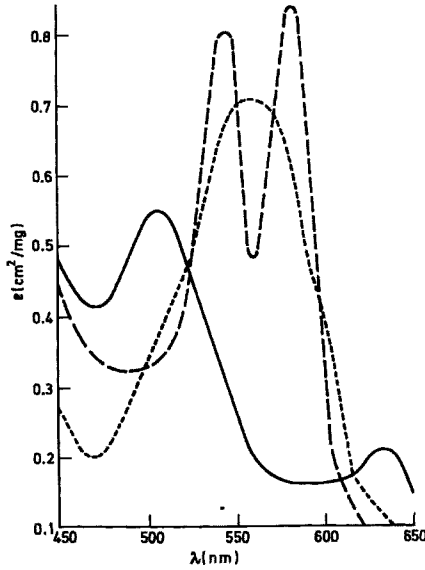
وتكون بالنسبة للهيموغلوبين $n \sim 2.8$ (منحني التشبع السيئي) وللميوغلوبين تكون $n = 1$ (منحني قطع زائد مشبع) وإن كفاءة انتقال O_2 من الهيموغلوبين إلى الميوغلوبين تتحسن بعد ذلك بانخفاض pH حيث أن ارتباط الأوكسجين يعتمد على pH (تأثير Bohr).

يرتبط حوالي 10% من الحديد بالميوغلوبين في الحيوانات الحية. ويكون 95% من كل الحديد في عضلة بقرية مدمة جيداً من الدم مرتبطاً بالميوغلوبين، وعلى خلاف الميوغلوبين يساهم الهيموغلوبين بنسبة قليلة في لون اللحم. وإن مساهمة الأصباغ الملونة الأخرى مثل السيتركرومات تكون شبة معدومة ومع ذلك يجب أن يعطى اهتماماً لحقيقة أن الشكل المرئي لقطعة من اللحم يتأثر ليس فقط بامتصاص الضوء للأصباغ الملونة مثل الميوغلوبين الأولي ولكن أيضاً بتشتت الضوء بواسطة سطح الليفة العضلية. ويمكن الحصول على لون أحمر لامع عندما يكون عامل الامتصاص عالياً وعامل التشتت منخفضاً. والميوغلوبين (Mb) يكون أرجوانياً (طول موجة الامتصاص القصوي 555 nm) والميوغلوبين المؤكسج (MbO_2) وهو مركب تشاركي من الميوغلوبين والأوكسجين لونه يكون أحمر ولامعاً (طول موجة امتصاص قصوي 542 و 580 nm) ونتاج تأكسد الميوغلوبين في حالة الحديد الثلاثي ويسمى الميتيميوغلوبين (MMb^+) لونه بني (طول موجة امتصاص قصوي 505 و 635 nm) وبعض اللجان¹ الأخرى مثل مانحات الزوج الالكتروني مثل CO، NO، N_3^- ، CN^- هي مثل O_2 ترتبط تشاركياً وتسبب معقدات قليلة الغزل² وطيف امتصاص مشابه، وبالتالي تعطي لوناً مشابهاً لـ MbO_2 ويظهر (الشكل 15.12) أطياف امتصاص متعددة للميوغلوبين.

إن الهيم الخالي من الغلوبين (الهيم الحر، Fe^{2+} -بروتوبورفيرين) لا يكون معقداً مع الأكسجين بل أنه يتأكسد بسرعة إلى هيمين (Fe^{3+} -بروتوبورفيرين). إن أهم متطلبات ارتباط عكوس لـ O_2 هو جود لجين مانح مؤثر في مقر محور الحديد، الذي يرتبط بتشكيل معقد هرمي رباعي. وإن سلسلة الايميدازول الجانبية لـ His^{93} للميوغلوبين تقوم بهذه الوظيفة، وبعد التأثر مع اللجين الخامس، يرتفع الحديد فوق مستوى الهيم بمقدار 0.05 nm. وارتباط اللجين السادس يرجع الحديد إلى موقعه الأصلي في مستوى الهيم؛ وبما أن مسافة الرابطة Fe-N (His^{93}) تبقى ثابتة يحدث انزياح للجين الخامس His^{93} ، His الدانسي (أي) يقترب His^{93} من هيستدين آخر) ويتبع ذلك حدوث تغيير في هيئة الغلوبين

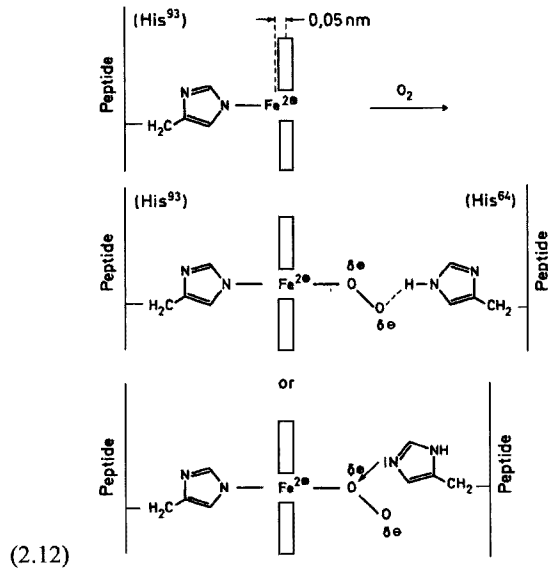
¹ اللجين: جزئي يلتحم بجزء آخر. (المدقق العلمي)

² الغزل: الدوران بسرعة. (المدقق العلمي)



الشكل 15.12: أطياص امتصاص الميوغلوبين ---، الميوغلوبين المؤكسج --- و الميثيميوغلوبين — (بحسب Fennema، 1976)

تؤثر قاعدية اللجين الخامس في الارتباط مع اللجين السادس. حيث تكون حلقة الأميدازول His⁹³ مانح π جيد وبالتالي تثبت معقد الأوكسجين. وإن قاعدة ضعيفة يمكن أن تحسن أكسدة الحديد أكثر من تكون معقد بينما قاعدة أقوى يمكن أن تزيد من ثبات المعقد وتقلل احتمال أكسدة الحديد. ومن وجهة النظر الكيميائية الحيوية يمكن أن يُعدّ المؤثر الأخير سلبياً (مزود O₂) بينما من وجهة النظر الغذائية يكون مرغوباً فيه وبالتالي إيجابي (لحم لونه أحمر لامع وثابت).



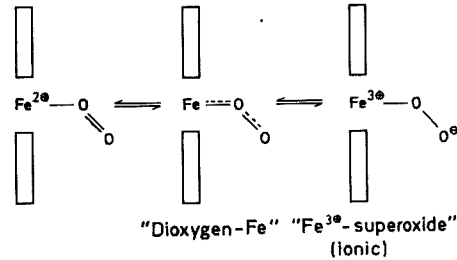
وكما ذكر سابقاً يقع His⁹³ في الجيب الكارة للماء الخاص بجزئ الميوغلوبين وإن كثافة الالكترونات وبالتالي حالة التأكسد للحديد يتم تنظيمها عن طريق اعطاء ونزع البروتونات من حلقة الأميدازول. ومع زيادة الـ pH توجد زيادة في القاعدية وبالتالي زيادة في الارتباط بالـ O₂ (تأثير Bohr؛ الشكل 14.12) وتشارك وحدة هستيدين ثانية (His⁶⁴) (His البعيد) للميوغلوبين في تثبيت معقد هيم-O₂ عن طريق تكوين جسر هيدروجيني أو رابطة أيونية بين N و O (قارن المعادلة 2.12)

3.2.2.3.12 Color of Meat لون اللحم

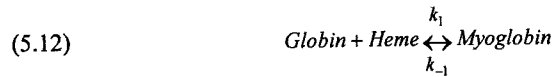
يتحدد لون اللحم الطازج بنسبة الميوغلوبين (Mb) والميوغلوبين المؤكسج (MbO_2) والميثيميوغلوبين (MMb^+):



يتكون مركب MbO_2 الثابت عند ضغط جزئي مرتفع من الأوكسجين. وتكتسب قطع اللحم الطازج لوناً أحمر كرزياً بعمق اسم والذي يعد دلالة على الجودة. ويحدث التأكسد البطيء والمستمر لمركبات MMb^+ عند ضغط جزئي منخفض للـ O_2 . إن تغير $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ ينعكس بتغير اللون من الأحمر إلى اللون البني. لا يكون MMb^+ معقد أوكسجين. بما أن Fe^{3+} يبدو أقل كفاءة كمانح- π من Fe^{2+} . أما مع لجين مانح أفضل من O_2 (CN, NO, N_3^-) يتشكل معقد منخفض الغزل طيفه مشابه لطيف MbO_2 . وإن التغير في Fe^{2+} إلى Fe^{3+} يصنف على أنه أكسدة ذاتية.



يتفارق جزئي الأوكسجين عن الهيم آخذاً معه كهروباً من الحديد، وبعد برتنة (ضم بروتون) ذرة الأوكسجين الخارجية الأكثر سلبية، ليشكل جذر هيدروكسي، وهو الحمض المقترن للأنيون المفرط الأكسدة (قارن 4.1.2.7.3) وقد ينشأ البرتون من ثمالة الهيستيدين البعيدة أو ثمالات غلوبين أخرى، أو من الوسط المحيط وتتسارع الأكسدة الذاتية بانخفاض pH وإن السبب هو زيادة تفارق معقد الصباغ والبروتين.

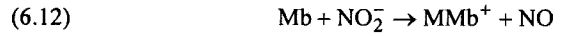


يكون pH اللحم بعد الذبح مباشرة مساوياً أو قريباً من 7 وعندها يكون ثابت الاتزان مساوياً: $K = k_1/k_{-1} = 10^{12} - 10^6$ mole⁻¹. يخفض تحلل السكريات، أثناء التصلب، pH اللحم إلى 5-6 ويصبح الميوغلوبين شديد الحساسية للأكسدة الذاتية. يعتمد ثبات مركب MbO_2 بدرجة كبيرة على درجة الحرارة. وإن نصف عمره τ عند pH 5 يكون 2.8 ساعة عند درجة 25°م ولدة 5 أيام عند 0°م. ويمتلك اللحم الطازج نظاماً "آلية" لإرجاع مركب MMb^+ ثانية إلى Mb. وبالرغم من أنه توجد تفاعلات إنزيمية ولا إنزيمية مختلفة تشارك في هذا النظام يكون دورها في الحفاظ على لون اللحم الطازج غير واضح. ويقترح أحد الافتراضات مشاركة NADH-ستوكروم- b_5 رديكتيز. وهذا الإنزيم الذي تم اكتشافه في اللحم يختزل مركب MMb^+ و MbH^+ . وبالإضافة هناك سلسلة من رديكتيزات غير نوعية وتعرف أيضاً بالديافورايزات ومن المفترض أنها تلعب دوراً في هذا النظام. وإن التكون البطيء لمركب MMb^+ يمكن أن يكون معكوساً عند ضغط O_2 جزئي منخفض مثل الذي يوجد داخل قطعة اللحم أو في اللحم المغلف والمعلب. ولهذا السبب لضمان ثبات اللون فإن تغليف اللحم بمواد منفذة للأوكسجين غير مناسب لأن قدرته الاختزالية تستنفذ بعد فترة. لذا تصلح المواد غير المنفذة للأوكسجين لتغليف اللحوم. وكل الأصباغ الملونة التي توجد على شكل Mb تتحول فقط إلى MbO_2 الأحمر اللامع عند فتح العبوة. ويمكن الحفاظ على لون اللحم أيضاً

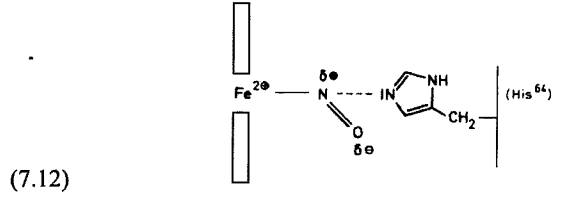
تحت ظروف جوية متحكم بها. وإن خليطاً غازياً من CO والهواء يكون مناسباً في هذا الصدد. وتعزز أيونات النحاس إلى حد كبير التأكسد التلقائي للهميم بينما تكون أيونات المعادن الأخرى مثل Fe^{3+} و Zn^{2+} أو Al^{3+} أقل فعالية.

4.2.2.3.12 Curing, Reddening¹ والمعالجة بالملح، والاحمرار

يلعب تثبيت اللون عن طريق إضافة أملاح النترات أو النيتريت (معالجة اللحم) دوراً هاماً في تصنيع اللحم حيث تؤكسد النيتريت مبدئياً الميوجلوبين إلى ميتميوجلوبين



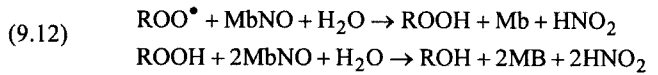
ويكون أكسيد النيتريت الناتج معقدات لامعة الاحمرار شديدة الثبات مع مركبات Mb ، MMb^{+} ، $MbNO$ ، $MMb^{+}NO$.



والمواد المختزلة مثل الاسكوربات والثيولات أو NADH تسرع الاحمرار باختزال أملاح النيتريت إلى NO و MMb^{+} إلى Mb . ويتكون النيتروزيل ميوجلوبين $MbNO$ وهو شديد الثبات عند غياب O_2 . ومع ذلك في وجود O_2 يتأكسد NO المتحرر من تفارق $MbNO$ إلى NO_2 .

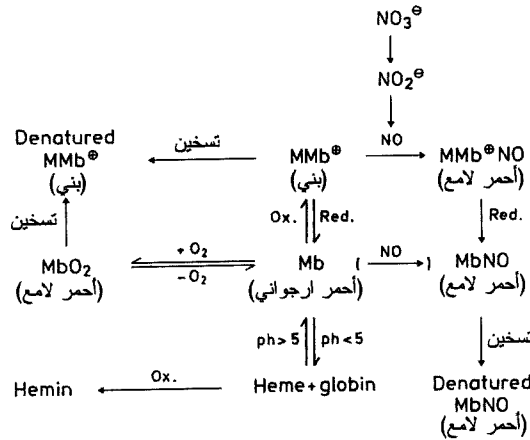


إن لون اللحم المعالج يكون ثابتاً للحرارة. ويوجد $MbNO$ المُسَخَّخ في اللحم المسخن أو بسبب تحلل معقد الصبغات البروتينية ويوجد الهيم مع لجين NO موجود في مقرات ارتباط محورية: أما $MbNO$ فيعمل كمضاد للأوكسدة يحمي اللحم من فوق أكسدة الشحوم. وكما يظهر في معادلة 9.12 فإن مركب $MbNO$ يحبس جذر بيروكسيل ROO^{\bullet} مع تكوين الميوجلوبين والنيتريت. ويعاد تكوين مركب $MbNO$ في وجود المواد المختزلة المذكورة سابقاً.



يلاحظ تغير اللون إلى البنى عند تسخين اللحم غير المعالج. ويوجد معقد Fe^{3+} ، الذى تنشغل مقرات تناسقه الخامسة والسادسة بشماله هستيديين بروتين اللحم المُسَخَّخ. تبين تفاعلات الميوجلوبين المتعلقة بلون اللحم تخطيطياً في (الشكل 16.12).

¹ الاحمرار: اشتد احمراره على التدرج. (المدقق العلمي)



الشكل 16.12: تفاعلات الميوجلوبين (Mb): الميوجلوبين، metmyoglobin: MMB⁺، الأوكسي ميوجلوبين، MbNO: نتروزيل ميوجلوبين (نتروزيل ميتميوجلوبين) (nitrosylmetmyoglobin: MMB⁺NO، nitrosylmyoglobin)

3.2.3.12 البروتينات عديمة الذوبان Insoluble proteins

إن الجزء الأساسي للبروتينات غير الذوابة في الماء أو في المحاليل الملحية هي بروتينات الأنسجة الضامة. وإن الأغشية والأجزاء غير الذائبة من جهاز التقلص مشمولة في هذه المجموعة (قارن 4.1.2.3.12).

تحتوي الأنسجة الضامة أنواعاً مختلفة من الخلايا. وهذه الخلايا تُخَلِّق مواد غير متبلورة بين الخلايا (السكريات - والشحوم - والبروتينات) التي تنظم بها ألياف الكولاجين.

توجد البروتينات الشحمية غالباً في الأغشية. وتكون الشحوم حوالي 3-4% من أنسجة العضلات وتوجد في الأغشية وهي تتكون من شحوم مفسفرة وغلسيريدات ثلاثية وكوليسترول. ويتباين جزء الشحوم المفسفرة بدرجة كبيرة حيث تكون 50% من غشاء البلازما و50% من غشاء المتقدرات.

الجدول 6.12: تركيب الأحماض الأمينية لبروتينات العضلات (القيم بالغم/الغرام/16 غ نتروجين)

حمض أميني	عضله البقر إجمالي	عضله الطيور إجمالي ^a	ميوزين	اكتين (جلد العجل)	كولاجين	ايلاتين
Aspartic acid	9.7-9.9	9.7-11.0	10.9	10.4	5.4	1.0
Threonine	4.8	3.5-4.5	4.7	6.7	2.1	1.1
Serine	4.1-4.5	-	4.1	5.6	2.9	0.9
Glutamic acid	15.8-16.2	16-18	21.9	14.2	9.7	2.4
Proline	3.0-4.1	-	2.4	4.9	13.0	11.6
Hydroxyproline	-	-	-	-	10.5	1.5
Glycine	4.6-6.1	4.6-6.7	2.8	4.8	22.5	25.5
Alanine	6.1-6.3	-	6.7	6.1	8.2	21.1
Cystine	1.3-1.5	-	1.0	1.3	0	0.3
Valine	4.8-5.5	4.7-4.9	4.7	4.7	2.9	16.5
Methionine	4.1-4.5	-	3.1	4.3	0.7	Trace
Isoleucine	5.2	4.6-5.2	5.3	7.2	4.8 ^b	3.7
Leucine	8.1-8.7	7.3-7.8	9.9	7.9	-	8.6
Tyrosine	3.8-4.0	-	3.1	5.6	1.2	1.3
Phenylalanine	3.8-4.5	3.7-3.9	4.5	4.6	2.2	5.9
Lysine	9.2-9.4	8.3-8.8	11.9	7.3	3.9	0.5
Hydroxylysine	-	-	-	-	1.1	-
Histidine	3.7-3.9	2.2-2.3	2.2	2.8	0.7	0.1
Arginine	5.3-5.5	5.7-6.1	6.8	6.3	7.6	1.2
Tryptophan	-	-	0.8	2.0	0	-

^a دجاج - بط - ديك رومي متوسط قيمة

^b مجموع ايزليوسين وليسين

Collagen 1.3.2.3.12 الكولاجين

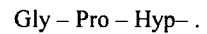
يكون الكولاجين حوالي 20-25% من إجمالي البروتين في الثدييات. (الجدول 6.12) يظهر المعلومات حول تركيب الأحماض الأمينية. ومن أهم مميزات المحتوي العالي من الغليسين والبرولين ووجود مركب 4-هيدروكسي برولين و5-هيدروكسي ليزين. وحيث أن وجود الهيدروكسي برولين مقيد بالأنسجة الضامة فإن تقدير كميته تعطي معلومات كمية على مدى تضمين الأنسجة الضامة في منتجات اللحوم. ويحتوي الكولاجين أيضاً السكريات (غلوكوز وغالاكتوز) وهي تكون متصلة بشمالة هيدروكسي ليزين لسلسلة الببتيدات بواسطة رابطة غليكوسيدية. وإن جود مركب 2-O- α -D-glucosyl-O- β -D-galactosyl-hydroxylysine ومركب O- β -D-galactosyl-hydroxylysine أصبح مؤكداً.

الجدول 7.12: أنواع الكولاجين

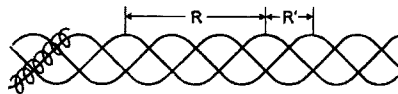
النموذج	سلسله ببتيدات ^a	التركيب الجزئي	الوجود
I	α^1, α^2	$[\alpha^1(I)]_2 \alpha^2(I)$	الجلد، الأوتار العضلات، العظام، غمد العضلة
II	α^1	$[\alpha^1(II)]_3$	الغضروف
III	α^1	$[\alpha^1(III)]_3$	جلد الجنين، الجهاز القلبي، الغشاء الزلالي، الاعضاء الداخلية، العضلة (ظهارة الحزمة العضلية)
IV	α^1, α^2	$[\alpha^1(IV)]_3 (?)^b$	الغشاء القاعدي، كبسولة العدسات الكبيبات الغشاء المشيمي، الرئة - العضلة (غمد الليف العضلي)
V	$\alpha A, \alpha B, \alpha C (?)$	$[AB]_2 \alpha A$ أو $(\alpha B)_3 + (\alpha A)_3$ $(\alpha C)_3 (?)$	الحبل السري، الجهاز القلبي، الرئة، العضلة (غمد الليف العضلي) مكون ثانوي لعدة أنسجة

^a حيث أن سلاسل α من أنواع مختلفة من الكولاجين تختلف يطلق عليها $\alpha^1(I)$, $\alpha^1(II)$, $\alpha^1(III)$ إلخ
^b (?) لم يعرف تماماً

وتُعرف أنواع مختلفة للكولاجين وهي مميزة للأعضاء المختلفة وكذلك لطبقات الأنسجة الضامة المختلفة للأنسجة العضلية (قارن 1.2.12). ويظهر (الجدول 7.12) مراجعة شاملة. وتتابع الأحماض الأمينية في سلسلة α^1 للكولاجين نوع I خلية الجلد في الثدييات يظهر في (الجدول 8.12). إنه نموذجي في أن يكون كل ثالث مثالة في هذا التتابع هي غليسين. وقد لوحظ الانحراف عن هذا التسلسل النمطي فقط عند نهاية السلسلة. والتالي المتكرر يكون:



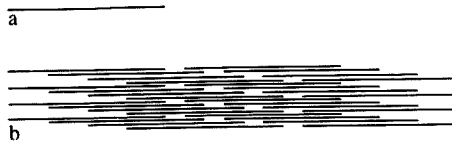
إن الإنزيمات المضعفة لمجموعة الهيدروكسيل في الفقاريات، نتيجة لنوعيتها، توضع حمض الهيدروكسي برولين بصفة دائمة قبل الغليسين في تتابع الأحماض الأمينية (الجدول 8.12).



الشكل 17.12: تمثيل تخطيطي لهيئة تروبوكولاجين tropocollagen (الدور $R = 8.7 \text{ nm}$, $R' = 2.9 \text{ nm}$ pseudoperiod الدور الكاذب)

يتكون الكولاجين من ثلاثة سلاسل ببتيدية تكون مختلفة أو متماثلة اعتماداً على النمط (قارن الجدول 7.12). وإن السلاسل الببتيدية الثلاث، التي لكل منها بنية حلزونية، تكون معاً سلسلة حلزونية ثلاثية الطبقات لها بنية تماثل بنية عديد غليسين II. وتظهر الحلزونة الثلاثية من هذا النوع في (الشكل 17.12). والوحدة الأساسية لبنية ليف الكولاجين تسمى التروبوكولاجين. وهي ذات وزن جزيئي يعادل 30 kdal تقريباً وبطول 280 nm تقريباً وقطر 1.4-1.5 nm، والكولاجين واحد من أطول البروتينات. وترتبط ألياف التروبوكولاجين بطريقة محددة لتكون ألياف الكولاجين كما هو موضح في (الشكل

(18.12). إن ترابط الصفوف المتجاورة ليس تماماً بل ينزاح بمقدار ربع طول التروبوكولاجين (مصفوفة ربعية الترنج). وهذا هو المسؤول عن التخطيط العرضي لألياف الكولاجين.

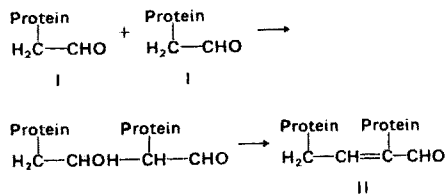


الشكل 18.12: بناء ألياف الكولاجين (b) من جزئيات tropocollagen (a)

الجدول 8.12: تتابع كولاجين جلد الثدييات، سلسلة α^1

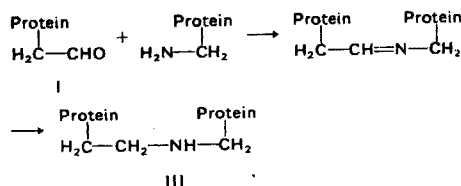
P	P*	P	R	R	P*	V	Q	P*	S	K	S	A	K	A	R	A	P*	E	P*	A	A	P*	A	P*	P*	A	A	V	S	E	P*	A	R	R	T	L
V	E	K	H	A	V	P	N	P	A	S	P	P	A	P	E	P	K	V	A	D	A	P	P	P	P	V	A	A	P	H	P	R	F	F		
S	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	S	
V	P*	A	K*	N	D	A	A	R	T	P*	K	P*	P*	A	A	R	P*	A	P	R	A	P*	A	A	P*	P*	R	S	P*	V	K*	A	R	L		
G	P	E	M	E	D	E	P	A	D	E	P	L	R	K	P	E	E	A	D	P	P	D	S	P	P	Q	P	A	P	I	P	P	D			
A	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	Y	
S	Q	D	P*	P*	R	K	A	A	P	K	R	A	A	B	P*	P*	P*	A	K	P*	P*	K	R	P*	A	Q	E	P*	I	R	S	P*	G			
K	F	D	L	S	A	A	F	N	A	V	E	Z	E	P	P	F	D	P	P	E	A	A	P	P	I	K	R	P	P	B	A	P*	G			
E	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	S	
D	Q	N	A	P*	A	A	A	P*	A	R	D	P*	A	A	Q	A	R	K	P*	I	R	A	K*	A	V	Q	P*	S	A	Z	S	I	P			
Y	P	K	T	E	S	A	A	P	A	K	A	R	P	A	A	P	E	A	L	P	D	D	P	N	E	P	E	E	P	P	Z	P	P	P		
G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	
Y	P*	P*	P*	K	P*	P*	P*	A	P*	E	E	P*	A	P*	K	A	R	R	A	D	A	T	P*	P*	S	P*	P	S	P*	T	T	Q	P*	P*		
S	A	P	L	P	P	F	P	I	E	E	F	E	P	P	E	L	A	N	A	L	P*	A	E	P	R	T	P	P	S	P	E	E	Z	E	L	P
M	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	Y
Z*	P*	P*	R	A	P*	P*	P*	S	A	R	P*	T	P*	D	Q	S	P*	R	R	P	K	V	P*	A	P*	A	P*	A	R	R	K*	N	P*	Y		
P	P	A	P	R	P	E	A	N	S	S	K	F	K	F	P	A	E	V	T	A	N	P	P*	A	P*	L	L	D	D	B	S	L	P	R		
G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	
P*	R	Q	T	R	T	R	N	K	P*	P*	K	D	M	A	P*	N	P*	D	A	P	I	V	T	A	P*	K	S	R	P	D	P*	G				
L	P	P	N	E	P	V	A	P	P	G	P	V	P	S	A	A	M	K	P	Q	P	R	E	P	F	P	A	K	P	P	D	P	D			
G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	H	
R	M	P*	K	P	T	Q	K	P*	Q	R	A	P	A	V	A	L	R	Q	P	S	D	P	A	R	D	R	M	P*	A	Q	P*	P*	A			
P	P	P	A	L	P	A	V	E	P	S	Q	A	P	D	P	L	A	P	A	P	A	P	A	R	E	P	P	S	P	P	P	P	K			
G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	Z	
S	S	R	D	R	P*	E	P*	S	A	P*	P*	R	P*	Q	P*	A	P	D	A	P	A	P*	K	P*	P*	D	V	A	Q	A	Q					
P	A	Q	L	P	P	S	Q	P	P	S	A	P	E	V	P	A	A	E	P	A	P	F	S	A	Q	P	R	P	L	S	A	P	Q			
G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	P	
M	P*	P*	S	M	A	R	D	D	P*	P*	R	T	P*	P*	R	Q	K	K	A	T	E	K	P*	R	P*	P*	A	R	S	P*	A	P				
P	E	R	F	Q	A	A	P	E	L	E	L	P	V	E	E	P	S	P	D	F	A	K	E	L	S	A	A	F	P	D	Q					
G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	P	

^a Z حمض كربوكسليك بيرولين، P*: 4-هيدروكسي بيرولين، K*: 5-هيدروكسي ليزين، P*: هيدروكسي بيرولين
^b يشق التتابع من تتابع شبيه لكولاجين الجلد للثدييات المختلفة



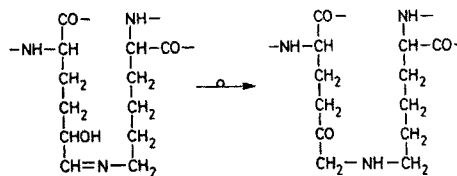
(11.12)

وتقدر أن تتفاعل سلسلة عديدة الببتيد لها ثمالة ألدهيد (I) مع ثمالة ليسين من السلسلة المجاورة لتكوين الديمين الذي يُختزل علاوة على ذلك إلى ببتيد مرتبط ليزينونورليوسين (III).



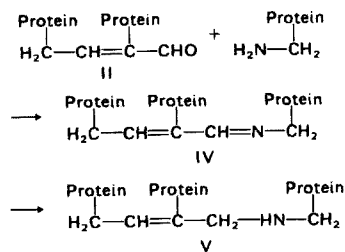
(12.12)

وإذا تضمن التفاعل السابق هيدروكسي ليسين يمكن أن يتحول الألديمين المتكون سابقاً إلى البيتا امينوكيتون أكثر ثباتاً عن طريق ترتيب Amadori (قارن 1.4.4.2.4).



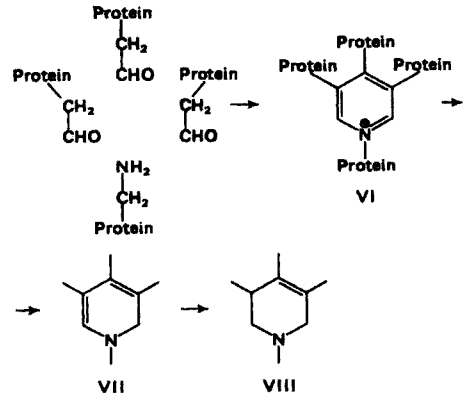
(13.12)

وبالمثل فإن الدهيد II يمكن ان يتفاعل مع ثمالة الليسين من خلال دهيدروميروديزموزين المتوسط (IV) إلى ميرودموزين (V) وبالتالي يزود بأصرة متصالبة بين ثلاث سلاسل متجاورة من عديد الببتيد المجاور.

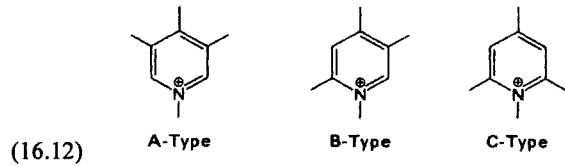


(14.12)

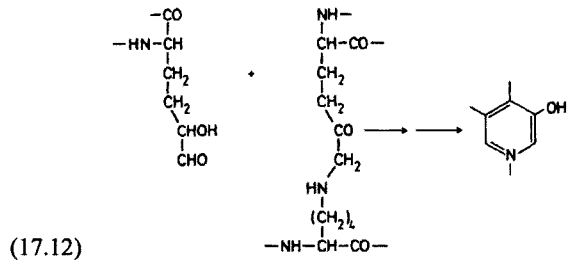
وأثناء تفاعل ثلاثة جزيئات من الألدheid من نمط I مع ثمالة ليسين (في الواقع إجمالي أربع سلاسل جانبية من الليسين تشارك في العملية). يتكون مشتق من البيريدن الذي يعتمد على مدى الاختزال ليعطي الديزموزين (VI) وثنائي هيدرو (VII) هيدروديزموزين (VIII).



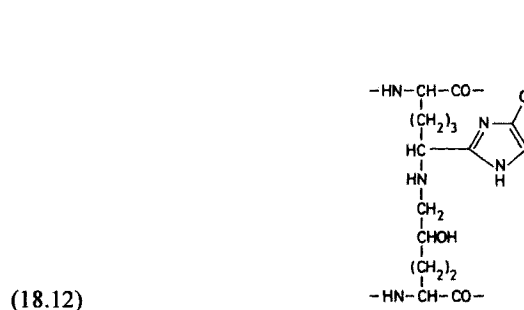
واعتماداً على نوع التكاثف، وإضافة إلى ديزموزين VI الذي يشار إليه كمنتج تكاثف نمط A، تلاحظ حلقات بطرز استبدال أخرى مثل منتجات تكاثف نمط B و C.



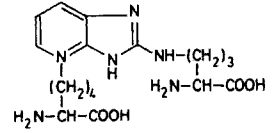
قد أمكن تحمري البيريدنولين أيضاً. ويحتمل أنها تكونت من β -أمينوكتون و ω -الدهيد ثمالة هيدروكسي ليسين.



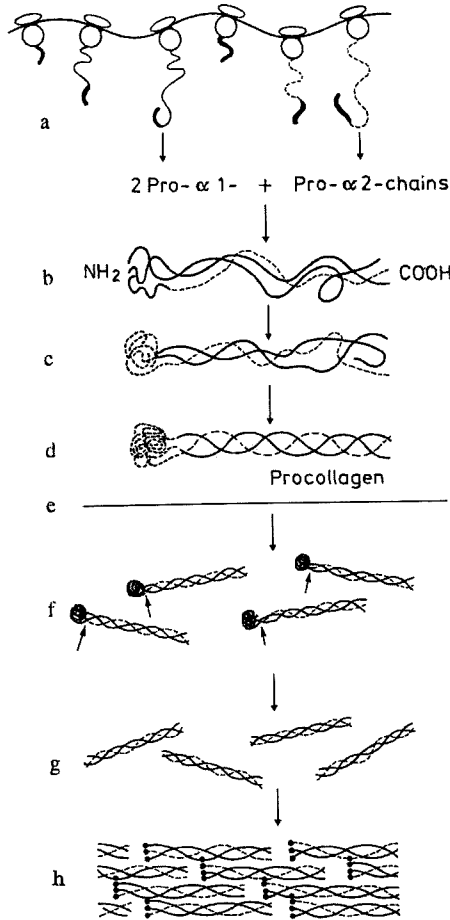
وقد أظهرت دراسة كولاجين عضلات لحم البقر زيادة محتوى البيريدنولين مع زيادة عمر الحيوان وهو مثل محتوى الكولاجين يرتبط سلبياً مع طراوة اللحم. وتحتوى الأبقار شديدة السمنة محتوى بيريدنولين أكثر من الأبقار كثيرة السمنة. ويمكن للهستيدين أن يشارك في تفاعلات روابط تصالبيه كما يظهر من كشف مركب هستيدينو هيدروكسيل ليسينور نورليوسين.



وإن الحمض الأميني بيتنوسيدين أمكن الحصول عليه من الكولاجين حيث يشير إلى ارتباط الليسين والارجينين مع مشاركة البنتوز.



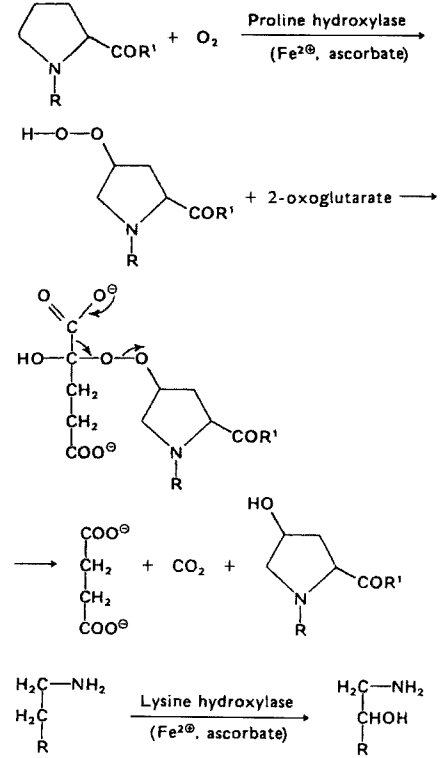
يمكن أن تحدث التفاعلات المذكورة سابقاً مع ثمالات الهيدروكسي ليسين الموجودة في الياف الكولاجين. وأمکن من جميع المركبات المذكورة عزل الهيدروكسي ليزونورليوسين وثنائي هيدروكسي ليزينونورليوسين من الكولاجين بكميات واضحة.



الشكل 20.12: تخليق الكولاجين (بحسب Bornstein، 1974). (a) عديد الريباسات Polysome، (b) إضافة الهيدروكسيل، (c) استقامة سلسلة، (d) تشكيل روابط ثنائي سلفيد، (e) غشاء الخلية، (f) عبور الغشاء، (g) حلمة محدودة للك tropocollagen (h) تشكيل ألياف الكولاجين آصرة متصالية.

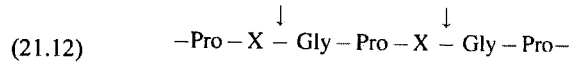
وفي حالة النمط I يكون التخليق الحيوي (الشكل h-a 20.12) للكولاجين متضمناً أولاً تخليق سلاسل البرو- α^1 والبرو- α^2 . أما النهاية النيتروجينية لهذه الطلائع فتحتوي حوالي 25% من سلاسل α^1 و α^2 الممتدة (a). وتحدث إضافة هيدروكسيل لثمالات البرولين والليسين (قارن الصيغة 20.12) حالماً يتم تحرير هذه السلاسل من عديد الريباسات. ويتبع إعادة ترصيف السلاسل: ارتباط طاقين من pro- α^1 وسلسلة من pro- α^2 لتكوين حلزون ثلاثي الطيقان (b-d). والبيبتيدات الممتدة عند النهاية النيتروجينية تلعب دوراً واضحاً في هذه التفاعلات. ويحدث جسر ثنائي سلفيد بين الطيقان في هذا الطور لكي يثبت البنية. وبالتالي يجتاز البروكولاجين المتكون بهذه الطريقة غشاء الخلية التي تخلق بها (e). وتزال

البيتيدات ذات النهاية النيتروجينية بوساطة تحلل محدود للبروتين (f)، ويتحول البروكولاجين إلى تروبوكولاجين (g). وأخيراً يرصف التروبوكولاجين ليكون ليفة كولاجين (h). وعند هذه المرحلة يبدأ نضوج الكولاجين الذي يتوأكب مع تقوية ألياف الكولاجين بروابط متصالبة تشاركية على طول بيتيدات الطيقان. و يبدأ النضوج بأكسدة الليسين الذي يُتبع بالتفاعلات الموصوفة سابقاً.



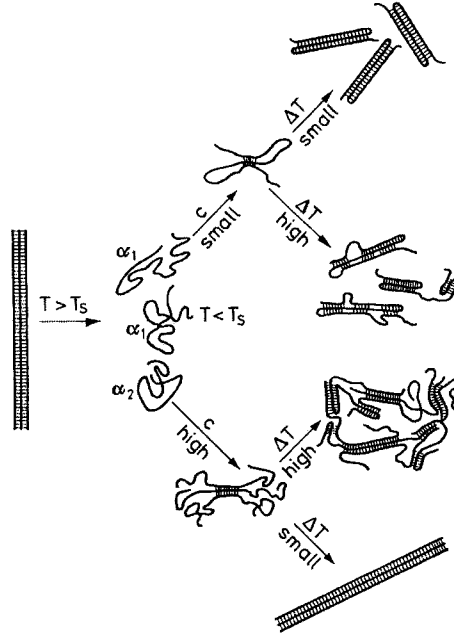
(20.12)

يتفخ الكولاجين ولكنه لا يدوب. ويمكن أن يتحلّمه الكولاجين إنزيمياً بدرجات مختلفة بوساطة سلاسل من الكولاجينيز من مصادر مختلفة ونوعيات مختلفة والكولاجينيز في الفقاريات هو كولاجينيز معدني يفلق رابطة معينة في الكولاجين الأصلي بينما الكولاجينيز من *Clostridium histolyticum* وهو معدني أيضاً يشطر الكولاجين بصفة تفاضلية عند ثمانية الغليسين مكوناً بيتيد ثلاثي.



إن إنزيمات كولاجينيز وهي بروتينيزات سرين معروفة أيضاً. يمكن أن ينشطر الكولاجين المُمسَّخ الذي يتكون بعد الموت بتأثير حمض اللبن، أيضاً بوساطة إنزيمات اليحلول مثل محلول كولاجينيز وسيستئين بروتينيز كاثيسين B₁. ويهاجم البيسين والتربسين الكولاجين المُمسَّخ حرارياً. من خصائص ليف الكولاجين السليم انكماشه عندما يسخن (أي يطبخ أو يشوى). تختلف درجة حرارة الانكماش (T_s) باختلاف الأنواع فمثلاً في ليف السمك T_s هي 45° م، وفي الثدييات هي 60°-65° م، أما عندما يسخن الكولاجين الواطن إلى T_s < T فيتحطم الحزون ثلاثي الطيقان إلى حد كبير اعتماداً على الروابط المتصالبة. وتوجد، في هذه الحالة (الآن) البنية المحطمة على شكل وشائج عشوائية ذوابة في الماء تسمى الجيلاتين. واعتماداً على تركيز محلول الجيلاتين وعلى مدرج الحرارة

تحدث بنيات انتقالية منظمة أثناء التبريد. ويلخص الشكل 21.12 ترسيماً هذه التحولات وعند التركيز المنخفض يحدث طبي رجوعي بين الجزئيات لطيفان مفردة أما في التركيز العالي والتبريد البطيء فيعاد بناء بنية تشابه البنية الأصلية الواطنة وحتى عند التركيز الأعلى والتبريد السريع يحصل على بنيات تتبادل فيها الشداف الحلزونية مع أجزاء ملفوفة عشوائياً من الطاق. وإن جميع هذه البنيات تقدر أن تستوقف كمية كبيرة من الماء وتشكل هلاماً جيلاتينياً.



الشكل 21.12: تحويل الكولاجين إلى الجيلاتين. (بحسب Traub and Piez, 1971).
 T_s : انكماش في درجة الحرارة، T : درجة الحرارة، c : التركيز؛ (انظر النص)

وتحول الكولاجين إلى جيلاتين المذكور سابقاً يحدث أثناء طبخ وشوى اللحم. ومدى التحول إلى جيلاتين يتأثر بروابط الكولاجين التصالبية كما يتحدد بعمر الحيوان وكمية الحرارة المستخدمة (درجة الحرارة والوقت والضغط). ويلعب الجيلاتين دوراً كمادة هلم، وهو ينتج بكميات كبيرة من عظام الحيوانات أو الجلود بوساطة الأحماض أو القلويات ثم الاستخلاص بالماء. واعتماداً على العملية يمكن الحصول على منتجات تختلف في وزنها الجزيئي وبالتالي خواصها الغروية وبعض الأنواع تستخدم كجيلاتين غذائي والآخر يلعب دوراً هاماً في الصناعة (مستحلبات الأفلام وصناعة الصمغ).

2.3.2.3.12 ايلاستين Elastin

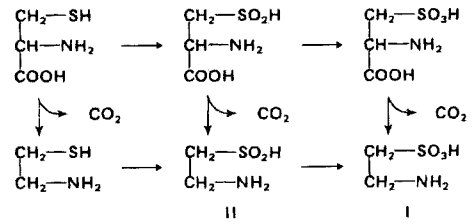
يوجد الايلاستين بكميات قليلة في الأنسجة الضامة بالتوازي مع الكولاجين. وهو بروتين غير قابل للانتفاخ وشديد الثبات ($M_r 70,000$) ويكون أليافاً مرنة. والبروتين يمتلك صفات تماثل المطاط ويمكن أن يشدّ ويعود إلى طوله وشكله الأصليين. وتوجد كميات كبيرة من الايلاستين في الأربطة وجدران الأوعية الدموية. والأربطة الموجودة في عنق الحيوانات العنقية بصفة غير عادية بهذا البروتين. ويظهر الجدول 6.12 ان تركيبه من الأحماض الأمينية يختلف عن الكولاجين. وكميات الأحماض الأمينية الحامضية والقاعدية تكون منخفضة ومثال على ذلك غياب الهيدروكسي ليزين بينما محتوى الأحماض الأمينية ذات السلسلة الجانبية عديمة القطبية تزيد بطريقة كبيرة (Ala, Val) وهذا الفرق يوضح، أنه على خلاف الكولاجين، ينقص الايلاستين القدرة على الانتفاخ بالتسخين في الماء. وخواص الايلاستين تعتمد على الأواصر المتصالبة القوية التي تشمل على

الدموزينات الموصوفة في جزء الكولاجين (قارن المعادلة 15.12).

يتحلّمه الايلاستين بواسطة إنزيم السيرين بروتيناز ايلاستاز الذى يفرز من البنكرياس. وهذا الإنزيم يشطر بصفة تفاضلية رابطة الببتيد عند المواضع الموجودة بها ثمالة الكاربونيل التي ليس لها سلسلة جانبية غير اروماتية وغير قطبية.

3.3.12 الأحماض الأمينية الحرة Free Amino Acids

يحتوي لحم عضلات البقر الطازج 0.1-0.3% أحماض أمينية حرة (على أساس الوزن الطازج) ويمكن تحري كل الأحماض الأمينية بكميات قليلة (>0.005) مع وجود الألانين (0.01-0.05%) وحمض الغلوتاميك (0.01-0.05%) بنسبة كبيرة. ويحتوي جزء الأحماض الأمينية الحرة أيضاً 0.02-0.1% تورين (I). فإن التورين يجب أن يكون مكوناً أساسياً لهذا الجزء ويمكن الحصول عليه بواسطة التخليق الحيوي من السيستئين من خلال حمض السيستيك أو عن طريق جانبى يشتمل على السيستامين والهيبتورين.



(22.12)

إن الدور الكيميائى الحيوي للتورين يشتمل على اشتقاق الأحماض الصفراء (حمض التوروكوليك وحمض النوروكوليك منقوص الاكسجين) وينسب لهذا المركب وظيفة ناقل عصبي.

4.3.12 الببتيدات Peptides

إن خواص ببتيدات الـ β -الانيل هستيدين والكارنوسين والانسرين والبلانين في العضلات موصوفة في مقطع 2.4.3.1 وتأثيرها في الطعام تمت مناقشته في مقطع 1.9.12.

5.3.12 الأمينيات Amines

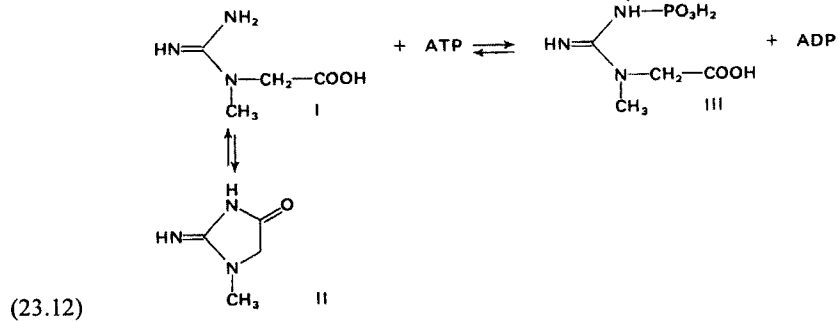
يوجد الميثيل امين في لحم عضلات البقر الطازجة بنسبة 2 kg/mg بينما الأمينات الطيارة الأخرى فقد كشفت بكميات قليلة جداً أو نادرة مثل (ثنائي ميثيل وثلاثى ميثيل وايثيل وثنائي ايثيل والايرو بروبييل امين). ينتج من الأمينات بيولوجية المنشأ بعد إزالة مجموعة الكاربوكسيل من الأحماض الأمينية (قارن 3.8.2.10) الهيستامين والتيرامين والبيترسين والكدافيرين التي أمكن التعرف عليها في لحم البقر والخنازير. وحيث إن هذه المواد هي نواتج استقلاب ميكروبي فقد كانت الدليل المقترح للحدوة الميكروبية ووضعت في قرينة الأمينات بيولوجية المنشأ. (BAI = تركيز الأمينات الأربعة ملغ/كغ). وقيمة BAI أقل من 5 تدل على لحم نظيف، 5-20 مقبول (مرحلة مبكرة من التلوث الميكروبي)، 20-50 جودة رديئة وأكبر من 50 تمثل لحماً فاسداً. وإن قيمة BAI لمنتجات اللحوم المخمرة تكون أكبر بصفة طبيعية واقترح حد 500 ملغ/كغ للسلامى.

ومن الأمينات بيولوجية المنشأ الأخرى السبيرميدين [N-(3-امينو بروبيل)-4,1-بيتان ثنائي امين]، والسرمين [N⁺-ثنائي-(3-امينوبروبيل)-4,1-بيتان ثنائي امين] والذي يتكون بواسطة النشوء الحيوي من البوتريسين والذي ينتمى إلى مكونات اللحم. وإن المركب الرئيسى هو السرمين بتركيز يتراوح من 25-65 ملغ/كغ.

6.3.12 مركبات الجواندين Guanidine Compounds

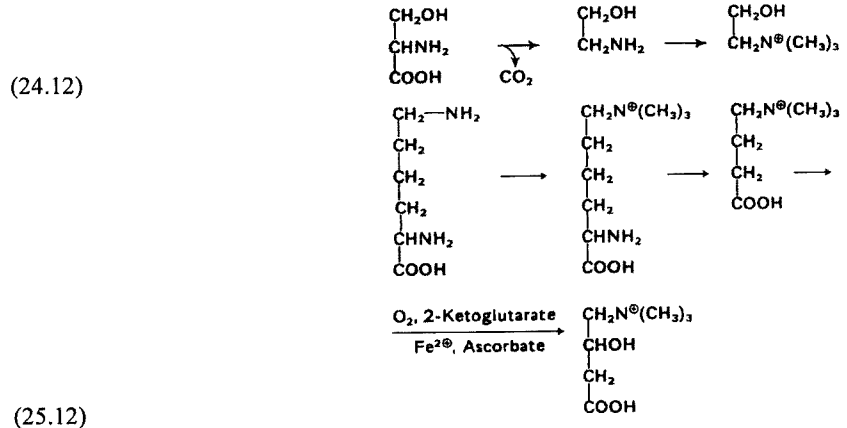
يمثل الكريتين والكريتينين (I، II على التوالي) (قارن المعادلة 23.12) مكونات متميزة لأنسجة العضلات ويستخدم تقدير كميتها في تحديد وجود مستخلصات اللحم في المنتجات الغذائية. ويوجد الكريتين في لحم البقر الطازج بنسبة 0.3-0.6% والكريتينين بنسبة 0.02-0.04%.

يوجد في العضلة الحية حوالي 50-80% من الكريتين الموجود على شكل متعدد الفوسفات، فوسفات الكريتين (III)، قارن الصيغة (23.12)، وهو يكون في حالة اتزان مع ATP ومعدل التفاعل يتأثر بشدة بإنزيم الكريتين فوسفوكيناز. ويستخدم فوسفات الكريتين كمستودع للطاقة (والطاقة الحرة للحلمهة) $(\Delta G^0 = -42.7 \text{ kJ/mole})$ ؛ من ATP: $(\Delta G^0 = -29.7 \text{ kJ/mole})$. ويمتلك الكريتين فوسفات قدرة على نقل مجموعة الفوسفوريل أكبر من ATP وبالتالي عند استثارة العضلة لمدة طويلة في غياب تحلل الغلوكوز أو التنفس ينتهي إمداد الكريتين فوسفات في خلال ساعتين بالحفاظ على تركيز ATP. وتكون هذه هي الحالة في العضلة بعد الموت عندما يتناقص ATP بوضوح من خلال التنفس التأكسدي.



7.3.12 مركبات الأمونيا الرباعية Quaternary Ammonium Compounds

يوجد الكولين والكارنيتين في الأنسجة العضلية بنسبة 0.02-0.06% و 0.05-0.2% على التوالي (على أساس وزن طازج). ويتم تخليق الكولين من السيرين بواسطة الكولامين كنتاج وسيط (قارن التفاعل 24.12) بينما يتم الحصول على الكارنتين من الليسين من خلال مركبات N-ε-ثلاثي ميثيل الليسين والبيروبيتين (تفاعل 25.12).

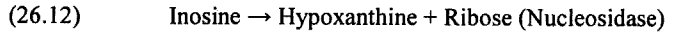
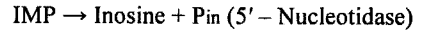
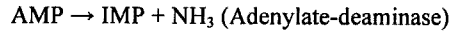
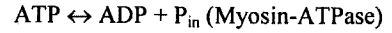


إن استرات الكارنيتين مع الأحماض الدهنية التي تكون في حالة اتزان مع جزيئات اسيل-CoA طويلة السلسلة في أنسجة العضلات الحية تمثل أهمية حيوية كبرى. والكارنتين استرات الأحماض الدهنية وليس استرات الاسيل-CoA يمكن أن تعبر غشاء المتقدرات الداخلي وبعد تأكسد الأحماض الأمينية داخل المتقدرات يمثل الكارنتين عاملاً أساسياً في نقل حمض الخل المتولد

خارج المتقدرات.

8.3.12 البيورينز والبيريميدينز Purines and Pyrimidines

يتراوح محتوى البيورينز في أنسجة البقر الطازج بين 0.1-0.25% (على أساس وزن طازج). وإن ATP الموجود بصفة دائمة في الأنسجة الحية ينهار إلى اينوزين-5'-احادى الفوسفات (IMP) في مرحلة بعد الموت. ومعدل الانهيار يتأثر بحالة الحيوان ودرجة الحرارة. وبعد ذلك يبدأ IMP في التحلل ببطء من خلال خطوات متتابعة إلى الهيبوزانثين مع الاينوزين كمنتج وسيط.



الجدول 9.12: البيورينات والبيريميدينات في عضلات لحوم البقر الطازجة

المركب	المحتوى (%)
Inosine-5'-phosphate	0.02-0.2 ^a
Inosine	آثار
Hypoxanthine	0.01-0.03
Adenosine-5'-phosphate	0.001-0.01
Adenosine-5'-diphosphate	<0.3 ^b
Adenosine-5'-triphosphate	
Nicotinamide-adenine-dinucleotide	0.1
Guanosine-5'-phosphate	0.002
Cytidine-5'-phosphate	0.001
Uridine-5'-phosphate	0.002

^a حتى حوالي 1 ساعة بعد الموت لا يوجد AMP في العضلات

^b يوجد تناقص بمعدل سريع نوعاً ما في تركيز ما بعد الموت يتأثر بالتبريد وظروف التعامل الأخرى

إن معلومات ما بعد الموت عن العضلة القطنية الكبرى للأرانب موضحة في (الجدول 10.12) وهي تنسب إلى انهيار النيوكلوئيد وإلى مكونات أنسجة العضلات الأخرى.

الجدول 10.12: التغيرات التي تحدث بعد الموت في تركيز بعض مكونات عضلات الأرنب (*M. psoas*)

المركب	μmol/g أغشية طازجة	
	عضلة حية	عضلة بعد الموت
Total acid-soluble phosphorus	68	68
Inorganic phosphorus	<12	>48
Adenosine triphosphate (ATP)	9	<1
Adenosine diphosphate (ADP)	1	<1
Inosine monophosphate	<1	9
Creatine phosphate	20	<1
Creatine	23	42
NAD/NADP	2	1
Glycogen	50	<10
Glucose-1-phosphate	<1	<1
Glucose-6-phosphate	5	6
Fructose-1,6-bisphosphate	<1	<1
Lactic acid	10	100

إن التغير في قدرة الاحتفاظ بالماء في اللحم ينتج عن تحول ATP إلى AMP ويتم تناولها في مقطع 5.12. وعلى خلاف

البيورينز يكون محتوى نوكلوتيد البيرميدين في العضلات ضئيلاً جداً (الجدول 9.12).

9.3.12 الأحماض العضوية Organic Acids

إن حمض اللاكتيك هو الحمض الأساسي في أنسجة العضلات وهو يتكون عن طريق تحلل السكريات (0.2-0.8% على أساس وزن لحم طازج) ويلى حمض اللاكتيك أحماض غليكوليك (0.1%) والسكسينيك (0.05%) والأحماض الأخرى الناتجة عن دورة كربس توجد بكميات مهملة.

10.3.12 السكريات Carbohydrates

يختلف المحتوى العضلي من الغليكوجين بنسبة كبيرة (0.02-1.0% على مستوى وزن نسيج طازج) ويتأثر بالعمر وبحالة الحيوان قبل الذبح. ويختلف معدل تناقص الغليكوجين بعد الوفاة بدرجة كبيرة أيضاً. وتكون السكريات حوالي 0.1-0.15% من الوزن الكلي للعضلة الطازجة ويتشارك 0.1% من هذه الكمية مع الغلوكوز-6-فوسفات والسكريات المفسفرة الأخرى. والسكريات الحرة الموجودة هي الغلوكوز (0.009-0.09%) والفركتوز والريبوز.

11.3.12 الفيتامينات Vitamins

يظهر (الجدول 11.12) المعلومات عن الفيتامينات الذوابة في الماء في عضلات البقر.

الجدول 11.12: الفيتامينات في عضلات لحوم البقر

المركب	نسيج طازج ملغ/كغ
Thiamine	0.6-1.6
Riboflavin	1-34
Nicotinamide	40-120
Pyridoxine, pyridoxal, pyridoxamine	1-4
Pantothenic acid	4-10
Folic acid	0.03
Biotin	0.05
Cyanocobalamine (B ₁₂)	0.01-0.02
α-Tocopherol	4.8
Retinol	0.2
Vitamin K	0.13

12.3.12 المعادن Minerals

يظهر (الجدول 12.12) المعلومات عن محتوى المعادن في اللحم بينما يظهر (الجدول 13.12) معلومات عن وجود الحديد الذائب وغير الذائب في لحم مختلف الحيوانات. وإن المعادن الأخرى النادرة التي تمثل 1 ملغ لكل كيلوغرام من أنسجة اللحم غير مدرجة بصفة فردية.

الجدول 12.12: المعادن في عضلات لحوم البقر

العنصر	نسيج طازج %	العنصر	نسيج طازج %
بوتاسيوم	0.4-0.25	زنك	0.008-0.001
صوديوم	0.2-0.07	فسفور P ₂ O ₅	0.55-0.30
مغنيزيوم	0.035-0.015	كلور	0.1-0.04
كالمسيوم	0.025-0.005		
حديد	0.005-0.001		

الجدول 13.12: وجود الحديد في لحوم أنواع مختلفة من الحيوانات

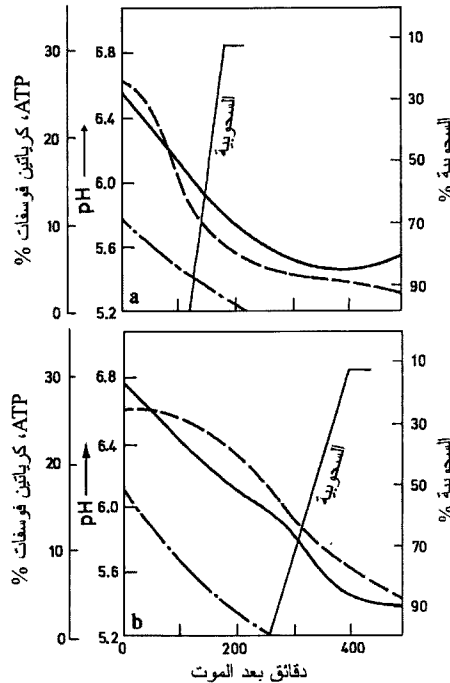
نوع الحيوان	التركيز (µg/g) ^a				توزيع الحديد الذائب (%) ^a		
	حديد ذائب	حديد غير ذائب	فريتين	هيموغلوبين	ميوغلوبين	حديد حر	
بقر (ستيك كفل)	20.0	5.9	1.6	6.0	89.0	3.4	
خنزير (أفخاذ)	3.6	3.0	8.4	22.2	64.0	5.4	
غنم (أفخاذ)	12.3	5.9	7.3	13.0	74.0	5.7	
دجاج (أفخاذ)	3.4	4.7	26.4	55.7	12.1	5.8	

^a متوسط قيمة ثلاث عينات من اللحم.

4.12 تغيرات ما بعد الموت في العضلات Post Mortem Changes in Muscle

تكون العضلة بعد الموت مباشرة لينة مترهلة وجافة ويمكن أن تستطيل بطريقة عكوسة باستخدام حمل خفيف (5-15 kPa) ويحدث التصلب الجيفي (التيبس الرمي) بعد ساعات قليلة. ويمكن للعضلة عندئذ ان تستطيل فقط بوساطة استخدام حمل ثقيل (أكبر من 200 kPa) وتصبح ندية ورطبة. ويمكن أن يحدث التصلب في مراحل مختلفة من التقلص أو الانبساط. والعضلة تضعف بعد بعض الوقت ويمكن عندئذ ان تستطيل ولكن بطريقة غير عكوسة. ويتكون اللحم ذو القوام الطري أو الأقل طراوة من العضلات. وهذه العملية تسبب عن طريق تفاعلات تحلل للبروتين المعقدة جداً كما سيتم مناقشته في مقطع

3.4.12.



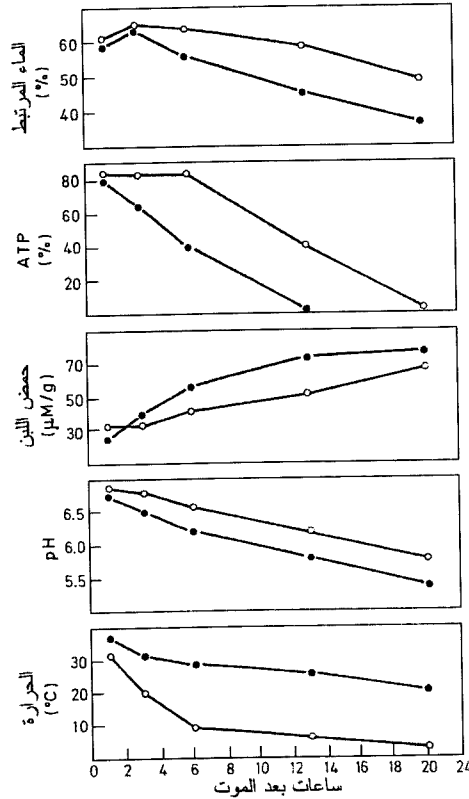
الشكل 22.12: التغيرات بعد الموت في العضلات لحوم البقر. a. العضلة الطولية الظهرية؛ b. العضلة القطنية الكبرى للأرانب؛
—: قيمة pH؛ ---: ATP % من مجموع الفوسفات الحامضية الذوابة؛ - - - -: فوسفات الكرياتين % من مجموع الفوسفات الذوابة

(بحسب Hamm، 1972)

1.4.12 التيبس الرمي (التصلب الجيفي) Rigor Mortis

يُنهي توقفُ الدورة الدموية إمدادات الأكسجين إلى العضلة وتبدأ حالة لا هوائية. وتندرك الفوسفات الغنية بالطاقة مثل فوسفات الكريتين و ATP و ADP. تصبح عملية تحلل الغلوكوز التي تعتمد على pH ودرجة الحرارة التي تتأثر بوجود الغليكوجين هي مصدر الطاقة الوحيد المتبقى. ويبقى حمض اللبن المتكون في العضلة وبالتالي يسبب انخفاضاً في pH من 6.5 إلى أقل من 5.8.

ويعطي (الجدول 10.12) أمثلة لتغيرات ما بعد الموت في عضلة الأرنب القطنية الكبرى التي تعزى إلى تركيز بعض مكونات نسيج العضلة الأكثر أهمية. يوضح (الشكل 22.12) الانخفاض - بعد الموت - في الـ pH و فوسفات الكريتين و ATP في العضلات الطولية الظهرية للبقر والقطنية الكبرى للأرانب التي تظهر إن التغيرات تعتمد على نوع العضلة. وعلى الرغم من أن أنسجة العضلة لينة ومرنة وجافة على السطح مباشرة بعد الموت، فإنها تفقد مرونتها وسحوبيتها سريعاً ويتفكك الـ ATP (الشكل 22.12) وتصبح الأنسجة قاسية وملتصبة (تصلب الموت أو التصلب الجيفي) قارن 5.1.2.3.12 و 6.1.2.3.12) ويستمر التصلب ويصبح سطح العضلة أكثر رطوبة. يسبب نفادُ مخزون الطاقة إعادة توزيع أيونات الكالسيوم المخزنة في المتقدرات وفي شبكة الهيولى العضلية وعبر كامل مطرس داخل الخلايا.



الشكل 23.12: تأثير درجة الحرارة على تغيرات ما بعد الموت في عضلات البقر. M. شبه غشائية ●-●: تبريد عادي، ذبيحة حيوان حفظت الساعة الأولى بعد الذبح على درجة حرارة 4-2°م ثم حفظت الأرباع الخلفية من قطع اللحم على درجة حرارة 14°م لمدة عشر ساعات متبوعة بحفظ على درجة 2°م؛ ○-○ تبريد بالتلج، الأرباع الخلفية 11 ساعة في مجروش الثلج ثم على درجة 2°م. قياسات درجة الحرارة على عمق 4 سم في اللحم؛ الماء المرتبط كنسبة % من مجموع الماء؛ نتاج حمض اللكتيك مأخوذة على أساس الوزن الطازج وعُبر عن ATP كنسبة مئوية من مجموع

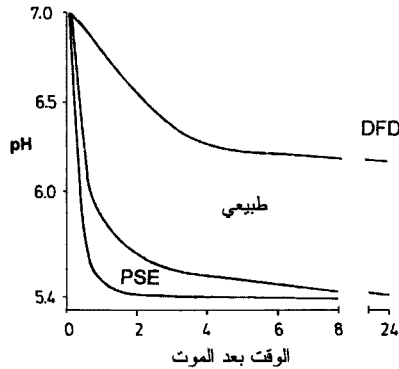
النيوكليدات (بحسب (Disney et al., 1967)

ويحدث التيبس الرمي في عضلات البقر خلال 10 إلى 24 ساعة وفي الخنزير خلال 4 إلى 18 ساعة وفي الدجاج خلال 2 إلى 4 ساعات.

إن معدل تناقص الـ pH والقيمة النهائية للـ pH للحم تلعب دوراً مؤثراً في القدرة في احتفاظ العضلات بالماء وبالتالي في جودة اللحم. ويبين الشكل 23.12 أن التبريد الشديد والسريع لعضلات اللحم بعد الموت يؤدي إلى لحم له سعة احتفاظ بالماء كبيرة أكثر من اللحم المرير ببطء.

2.4.12 العيوب (Defects (PSE and DFD Meat)

يجعل الانخفاض السريع في ATP و pH (الشكل 24.12) عضلات الخنزير شاحبة ولينة وتخضع لفقد عصارة حاد بسبب تناقص القدرة على الاحتفاظ بالماء PSE¹ (شاحبة - لينة - نَضْحَةٌ²). وهذا النوع من اللحوم له قوة شد ضعيفة ويفقد جزءاً كبيراً من وزنه عند التعليق ويحدث التستيل (يقطر ماء) عند إزالة التجميد. وهذه العيوب نمطية تماماً للخنزير ذات الحساسية الموروثة تجاه الضغط مثل الخوف السابق للذبح أو القلق أثناء النقل أو التعرض للتغيرات الحرارية. ويحدث فوراً قبل أو أثناء الذبح انهيار سريع وغير طبيعي في ATP وبالتالي يزداد معدل تحلل الغلوكوز. وتنخفض pH بسرعة ودرجة حرارة الجسم التي تنخفض طبيعياً من 38°م إلى 36°م في مدة 45 دقيقة بعد الموت ترتفع إلى 40-41°م كنتيجة للاستقلاب الشديد. ويسبب الانخفاض في pH والارتفاع في درجة الحرارة بسبب تمسخ البروتين. وإن البروتينات الذائبة ترسب وتشتت الضوء وبالتالي يظهر اللحم أكثر شحوباً بالرغم من عدم تغير محتوى الميتوغلويين. وفي الوقت نفسه يتلاشى غشاء الخلايا ويزداد فقدان الماء. وفي الواقع PSE لحم الخنزير يسبب تسيلاً بنسبة 15% خلال 3 أيام أما في اللحم العادي فنسبته 4%.



الشكل 24.12: انخفاض في درجة الحموضة في اللحم العادي بعد الموت، ولحم PSE ولحم DFD في حالة لحم الخنزير (بحسب Moss، 1992)

أما وجود لحم خنزير داكن ومتماسك DFD (داكن Dark ومتماسك Firm وجاف Dry) يميز تأثير الإجهاد في الخنزير. يُستهلك الغليكوجين بكثرة نتيجة الإجهاد، فتتكون كمية قليلة فقط من حمض اللبن بعد الذبح وتنخفض الـ pH بصعوبة (الشكل 24.12). وتربط الألياف العضلية التي تكون أكثر انتفاخاً عند درجات الـ pH العالية كمية أكبر من الماء. وكنتيجة لهذا التأثير والثبات العالي للميوغلويين المؤكسج عند pH عالية (قارن 3.2.2.3.12) يظهر اللون داكناً أكثر من اللحم العادي. إن قيم الـ pH العالية نسبياً تجعل لحم DFD معرضاً للإصابة الميكروبية وغير ملائم لمنتجات اللحم النيئة.

¹ لحم PSE = exudative, soft, pale

² نَضْحَةٌ: نضجاً رَشْحاً والنَضْحَةُ: الشيء اليسير المتفرق من المطر. (المدقق العلمي)

الجدول 14.12: بعض الاختلافات بين اللحم الطبيعي والمعب^أ

Quality	pH (1 h)	pH (24 h)	ATP	Gly-cogen	Lac-tate	
Normal meat	6.5	5.8	2.2	6.2	4.7	
PSE-Meat	Pale, exudative, loose soft texture	5.6	5.6	0.3	1.9	9.0
DFD-Meat	Dark, sticky, firm texture	6.5	6.3	1.1	1.5	4.0

^أ لحم خنزير؛ العضلة الظهرية الطول، القيم هي عبارة عن متوسطات ملغ/غ عضله ساعة بعد الموت، pH 1 ساعة بداية و24 ساعة نهائياً بعد الموت

إن المعلومات المتعلقة بقطع اللحم الطبيعي والفاسدة ملخصة في (الجدول 14.12). وكل العيوب المذكورة يمكن حدوثها في العضلات المختلفة لنفس الحيوان. وتأثير PSE يكون غير واضح في أنسجة عضلات البقر لتوفر الطاقة من تأكسد الدهون وبالتالي يحدث انهيار الغليكوجين ببطء. ويمكن تجنب عيوب اللحم المذكورة في عضلات الخنزير عن طريق العناية بالتعامل مع الحيوانات الحساسة لعوامل الاجهاد المختلفة والتبريد السريع للذبيحة.

3.4.12 تعتيق اللحم Aging of Meat

ينتهي التيسر الرمي أو التصلب الجيفي في أنسجة عضلات لحم البقر عادة في خلال 2-3 يوم بعد الذبح. وفي هذا الوقت يصبح اللحم ليناً وطرياً (تعتيق) وإن تعتيق اللحم إلى مدى أبعد لتحسين الليونة وتكوين رائحة يحتاج المزيد من الوقت اعتماداً على الحرارة. ويحتاج تعتيق الدجاج عند درجة حرارة حوالي 3°C (-1°C إلى +7°C) على الأقل 36 ساعة والخنزير إلى 60 ساعة وعجول البقر 7 أيام والبقر 14 يوماً. وبعيداً عن نوع الحيوان فإن عمر الحيوان (درجة روابط الكولاجين المتصلبة) والإنزيمات المتحررة تؤثر في مدة التعتيق. ويلاحظ ارتفاع طفيف في pH مع التعتيق وتزيد القدرة على الاحتفاظ بالماء إلى حد ما وأيضاً فقد السوائل من اللحوم المعاملة بالحرارة يقل إلى حد ما. ويرافق التعتيق أو النضج تغيرات مورفولوجية في هيكل الخلية. ويظهر الفحص الدقيق أن خطوط Z، التي هي كبنية متصالبة (قارن 1.2.12) تفصل القسم العضلي الفردي في ليفيات العضلات، إنما تنكسر خلال التعتيق. وبالإضافة لتدرك بروتينات الليفيات تيتين والدمزين. وبالمقارنة تجاهم بروتينات التقص الميوزين والاكتين فقط عند درجة حرارة فوق 25°C كذلك والأنسجة الضامة الموجودة خارج الخلايا العضلية تبقى سليمة.

الجدول 15.12: إنزيمات الببتيداز الداخلية المكتنفة في تعتيق اللحوم

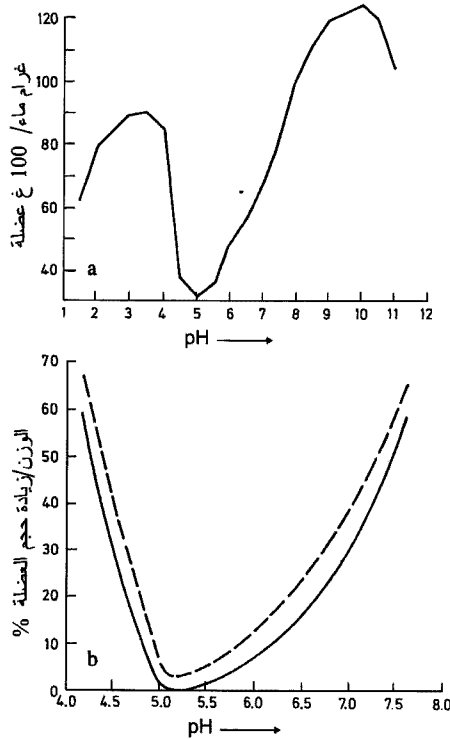
Origin	Enzyme	M _r	pH range	Hydrolysis
الهيولى العضلية	μ-Calpain ^أ	110,000	6.5-7.5	Z line proteins
	m-Calpain ^أ	110,000	6.5-7.5	Z line proteins
يحلول	Cathepsin B ^أ	25,000	3.5-6.0	Myosin, actin, troponin, collagen
	Cathepsin L ^أ	28,000	3.0-6.0	
	Cathepsin D ^أ	42,000	3.0-6.0	

^أ ببتيداز السيستين الداخلي

^ب حمض اسبارتيك ببتيداز الداخلي

يُحفز تدرك بروتينات الليفيات العضلية بواسطة ببتيدازات الداخلية، وإن مساهمة الإنزيمات المذكورة في الجدول 15.12 تحت المناقشة. ويجب أن يوجه اهتمام خاص إلى μ-كالبن الذي يماثل M كالبن بأنه يحفز بأيونات Ca²⁺ المتحررة أثناء طور التصلب. إن كلاً من بروتينات كالبن هي سيستين ببتيداز داخلي وهو يتكون من وحدات كبيرة (80 kdal) وأخرى صغيرة

(28 kdal) وتحتوي الوحدات الكبيرة المركز الفعال. يمكن تمييز بروتيني كالين من تركيز الكالسيوم المطلوب لتنشيطها. ويحتاج μ -كالين إلى حوالي $30 \mu\text{mol/l}$ بينما يحتاج m-كالين إلى $250-270 \mu\text{mol/l}$. ويتم تنظيم فعالية كالين، من بين عوامل أخرى، بواسطة مثبّطات داخلية هي الكالباستاتن. وقد افترض أن كالين يتعاون مؤازراً مع كاتابسين في تعتيق اللحم كما يبدو في جدول 15.12 كذلك فإن جميع الكاتابسين هي سيستين بيتيداز داخلية ومماثلة للباين. إن المثبّطات الداخلية الموجودة هي سيستاتن. إن العمليات المكتنفة في تعتيق اللحم، على العموم، غير واضحة حيث أصبح من غير الممكن تحديد مُعلّمات التسي تستطيع أن تنبأ بطراوة اللحم.



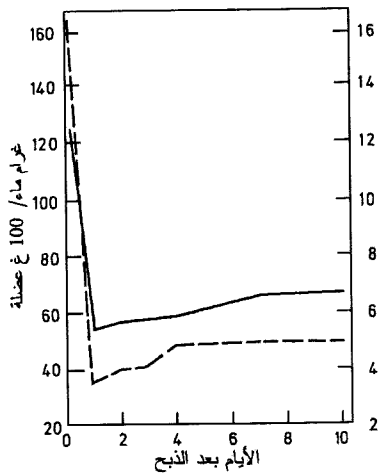
الشكل 25.12: انتفاخ اللحم كما تتأثر بـ pH. a. جناسة عضلات لحوم البقر، 5 أيام بعد الذبح، b. قطع العضلات لحوم البقر في مكعبات 3 ملم طول الحافة، --- زيادة الوزن، — زيادة الحجم (بحسب Hamm، 1972).

5.12 قدرة اللحم على الاحتفاظ بالماء Water Holding Capacity of Meat

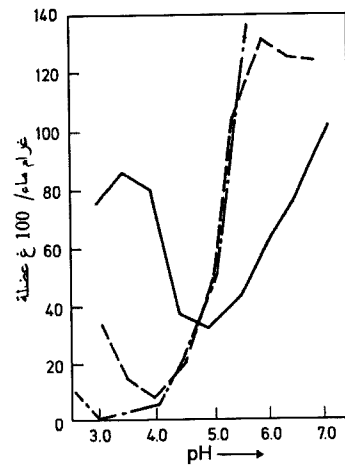
تحتوي أنسجة العضلات على 20-25% بروتين و74-76% ماءً تقريباً. بمعنى أن 350-360 غ من الماء لكل 100 غ من البروتين. ويكون من إجمالي الماء حوالي 5% مرتبطاً إلى المجموعات المحبة للماء في البروتين، أما بقية الماء في الأنسجة العضلية أي 95% يظل ممسوكاً بواسطة الخاصة الشعرية بين الألياف السميكة والرقيقة. وعندما تكون كمية كبيرة من الماء مرتبطة بالشبكة، تكون العضلة منتفخة أكثر ويكون اللحم ليناً وعصرياً، وبالتالي فإن قدرة الاحتفاظ بالماء، وانتفاخ البروتين وتماسك اللحم يكون متداخلة بصفة قاطعة. وتعتمد قدرة شبكة هلام البروتين على الاحتفاظ بالماء على توافر الروابط المتصالبة بين سلاسل الببتيدات. هذه الروابط ربما تكون روابط كارهة للماء وروابط هيدروجينية وأيونية ربما تشتمل على أيونات معادن ثنائية التكافؤ. وإن تناقص عدد الارتباطات المتصالبة ينتج عنه الانتفاخ بينما الزيادة في عدد هذه الروابط يتسبب في انكماش هلام (تساحب) البروتين. وإن هذا الانتفاخ المستعرض للليفات العضلية الناتج عن كلوريد الصوديوم تمت رؤيته بواسطة المجهر

المتباين الصفحات. ويتم استخلاص مراكز بوليمر الميوزين لشريط A (الخيوط السميكة) أولاً بالغسيل بمحلول NaCl تركيز 1.0-0.6 مول/ل، ومع زيادة التركيز (قارن 1.3.12 و 1.1.2.3.12) يتم استخلاص الشريط بكامله. وهناك تكون زيادة في قطر اللييفات العضلية بمقدار 2.5 مرة وتواكب 6 أضعاف الزيادة في الحجم. والسبب في هذه التغيرات يعزى إلى زوال بلمرة الخيوط السميكة لتعطي جزيات ميوزين ذائبة وإضعاف ربط رؤوس الميوزين إلى الأكتين. وبالإضافة إلى ذلك قد يحدث ضعف في العناصر البنوية المستعرضة (الخط M، الخط Z، قارن 4.1.2.3.12) والذي يسهل استطالة اللييفات العضلية. إن قدرة الاحتفاظ بالماء تمثل أهمية كبرى في عمليات تصنيع اللحوم وهي تتأثر بدرجة pH والبيئة الأيونية للبروتين (قارن 1.3.4.1 و 3.3.4.1).

إن مجموع الشحنات على البروتينات وتأثيراتها الكهربائية الراكدة تكون في درجتها العظمى عند نقاط التعادل الكهربائي. ولذلك يكون انتفاخ اللحم أقل ما يمكن عند pH تتراوح من 5.0-5.5 (الشكل 25.12). إن إضافة الملح إلى اللحم تزيد نقطة التعادل الكهربائي، ومن ثم النهاية الصغرى للانتفاخ الموافقة إلى قيمة pH منخفضة بسبب تفضيل الارتباط بالأيون. وهذا يعنى انه في وجود الملح تزيد قدرة اللحم على الاحتفاظ بالماء عند كل قيم pH أعلى من نقطة التعادل الكهربائي للحوم غير المملح (الشكل 26.12).



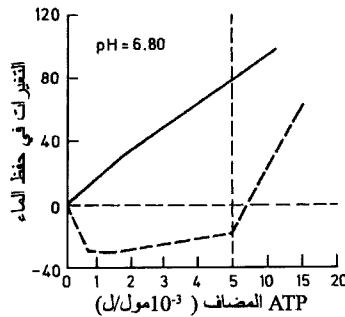
الشكل 27.12: القدرة على الاحتفاظ بالماء وصلابة عضلات لحوم البقر. — القدرة على الاحتفاظ بالماء، --- قساوة (صلابة) معبرا عن مساحة السطح التي اكتسبتها بعد ان ضغطت بين أوراق الترشيح، في إطار شروط موحدة (بحسب Hamm، 1972)



الشكل 26.12: انتفاخ اللحوم حسب تأثرها بالأملاح. جناسة عضلة لحوم البقر؛ القوة الأيونية للملح المضاف للجناسة هو $\mu = 0.20$ ؛ — الشاهد، --- كلوريد الصوديوم، - - - - NaSCN. (بحسب Hamm، 1972)

إن القدرة على الاحتفاظ بالماء لأنسجة العضلات تكون عالية بعد الذبح مباشرة لأن العضلة لا تزال ساخنة لوجود تراكيز عالية من ATP وبعد بدء التيبس الرمي مباشرة ينهار ATP وتزداد صلابة الأنسجة وتبدأ القدرة على الحفاظ بالماء في الانخفاض (الشكل 27.12). وإضافة ATP إلى جناسة الأنسجة العضلية قبل حدوث التيبس الرمي مباشرة ينتج عنه زيادة انتفاخ الأنسجة (الشكل 28.12). وإضافة مستوى قليل من ATP (حوالي 1×10^{-3} مول) أثناء التيبس يسبب قلووية الأنسجة وانكماشها بينما تراكيز عالية من ATP تسبب انتفاخ الأنسجة (الشكل 28.12). وهذا التأثير في الانتفاخ قصيرة المدة حيث ان ATP ينهار وتحث القلووية والانكماش. ومع ذلك توضح هذه الدراسات التأثير المثلن للـ ATP، وكما ذكر من قبل، وقدرة ATP على تفارق معقدات الاكتينميوزين (قارن 5.1.2.3.12 و 6.1.2.3.12). وهكذا، فإن العضلة المذبوحة، محتواها العالي من

ATP ومحتواها المنخفض من pH التسي لا تزال ساخنة، فإنها تمتلك قدرة احتفاظ ماء عالية؛ بينما يكون اللحم بعد الموت الذي له ATP منخفضاً و pH منخفضاً له قدرة احتفاظ بالماء أقل.



الشكل 28.12: انتفاخ اللحم كما تتأثر بإضافة ATP. لحوم البقر العضلات جناسة؛ pH 6.8؛ — 2 ساعة بعد الذبح، --- 4 أيام بعد الذبح (بحسب Hamm، 1972)

6.12 أنواع اللحم، التخزين والتصنيع Kinds of Meat, Storage, Processing

تعمل مسالخ ذبح الحيوانات بصورة آلية متقدمة. ويتم صعب الحيوانات بعد تسلمها إما باستعمال الكهرباء وإما بجهاز إطلاق الرصاص أو بغاز CO_2 . ثم يذبح الحيوان ويترك حتى ينزف، ويجول الدم الذي يكون من 3-4% من الوزن الحى إلى بلازما (60-70%) ومركز الدم (30-40% هيموغلوبين). تنقل الحيوانات بعد ذلك إلى آلة إزالة الجلد عبر مرورها في حوض سلق وآلة إزالة الشعر. يشق بط الحيوان بعد ذلك لاستخراج الأعضاء الحمراء، وتفصل المعدة والأمعاء الدقيقة لإجراء عمليات التصنيع عليها. ثم تمرر جوارب الحيوان عبر نفق تكديس (حرارة الهواء $4-10^{\circ}C$ لمدة 1-2 ساعة)، وتظل مخزنة في درجة الحرارة الباردة حتى يتم تقطيعها وهي ما زالت على الحزام الناقل، وفي أثناء عمليات التصنيع تزال قطع الدهن المتراكم وتلقم إلى مرجل إذابة الدهن. تصنع جميع المواد المستبعدة والعظام إلى لحم ومسحوق العظام في مصنع تصنيع الذبائح، أما ماء النفايات فيعالج بمعاملات خاصة.

1.6.12 الأنواع المختلفة للحوم والمنتجات الثانوية Kinds of Meat, by-Products

1.1.6.12 لحم البقر Beef

وأهم أقسام لحم البقر هي:

- لحم صغار ثيران البقر (العجل) من حيوانات كاملة النمو (18-22 شهر عمر بوزن < 300 كلغ) وتتميز بالنعومة وجيدة الترصيع (توزع الدهن في اللحم).
- لحم البقر من حيوانات عمرها أكثر من عامين التسي سبق ولدت ويتميز لحمها بلونه الأحمر الضارب إلى البنسى المحمر وهي تتميز بألياف متوسطة النعومة إلى الخشونة وشحوم صفراء مرحة.
- لحم العجلة وهي إناث البقرة الصغيرة كاملة النمو ذات عمر 15-24 شهر التسي لم تلد من قبل وتتميز بلون أحمر وألياف دقيقة وشحوم بيضاء.
- ولحم ثيران البقر (أكبر من 5 سنوات) وعجول البقر من 2-3 سنوات ذات أهمية اقتصادية قليلة. إن متوسط كميات النفايات المستخرجة من ثيران البقر في المسالخ تكون حوالي 40-55% ومن إناث البقر 42-66%. تُعلق ذبيحة الحيوانات لمدة 8-4 أيام قبل تقطيعها لأغراض عمل حساء اللحم، ومن 10-14 يوم لقطع لغرض الشوى أو السلق.

2.1.6.12 لحم العجول (صغار البقر) Veal

لحم العجول هو لحم صغار الماشية (عمر 4 شهور) بوزن حوالي 150 كيلوغرام عند الذبح. يكون لونها أحمر شاحباً ورائحة لحمها أقل من لحم البقر ويلتصق اللحم لمدة 8 أيام قبل الاستعمال.

3.1.6.12 لحم الضأن والحمل Mutton and Lamb

يكون لون اللحم اعتماداً على عمر الحيوان أحمر طوي فاتح أو داكن ويكون مطعماً بصفة عامة بالشحم وأهم أنواعه هي:

- لحم حملان من حيوانات ليست أكبر من 6 شهور وتسمى الحملان اللبينة أو أكبر من 12 شهر وتسمى الحملان المسمنة.
- لحم الضأن من ذكور الغنم المخصية أو الإناث الأصغر من عامين واللحم من حيوانات أكبر من ذلك يسمى لحم الغنم.
- لحم الغنم.

إن رائحة وطعم لحم الغنم مميزة.

4.1.6.12 لحم الماعز Goat Meat

يحصل على لحم الماعز بصفة عامة من ماعز صغير أصغر من 2-4 شهور.

5.1.6.12 لحم الخنزير Pork

يحصل على اللحم من الخنازير الصغيرة جداً طور الرضاعة أو ذات عمر من 5-7 شهور ويظهر هذا اللحم قواماً ناعماً معتدلاً وأليافاً دقيقة ذات لون بنفسجي شاحب أو بنفسجي مع أبيض رمادي. ويجب ان تعلق اللحم لمدة 3-4 أيام قبل الاستخدام وتصبح اللحم بيضاء رمادية عند الطبخ مما يجعلها مختلفة عن كل أنواع اللحوم الأخرى ولحم الخنزير يختلف ويترصع مع الشحوم.

6.1.6.12 لحم الخيل Horse Meat

يكون لحم صغار الخيل (المُهر) أحمر لامعاً بينما لحم الخيل الأكبر يكون داكناً أو بنياً محمراً وعندما يتعرض للهواء يزداد دكانة إلى ان يتحول إلى أسود مُحمر. ويكون قوام اللحم صلباً ومتماسكاً وأنسجة العضلات لا تكون مرصعة بالشحوم. وأثناء الطهي تظهر الشحوم البيضاء كقط صفراء على سطح الحساء. إن النكهة الحلوة المميزة والطعم الحلو للحم الخيل ناتج عن المحتوى العالي من الغليكوجين. بالإضافة إلى تعيين قيمة الغليكوجين هناك طريقة تعيين مناعية وطريقة تحليل الأحماض الدهنية يمكن استخدامها للتحقق من لحم الخيل. وتتميز شحوم الخيل بمحتوى عالٍ من حمض اللينوليك أكثر من لحم البقر وشحوم الخنزير.

7.1.6.12 لحم الدواجن Poultry

يختلف لون لحم الدواجن حسب العمر والنوع والأجزاء المختلفة من جسم الحيوانات (لحم الصدر فاتح بينما يكون لحم الفخذ داكناً). يمكن تمييز أنواع لحم الدواجن ذات اللون الداكن (البط والحمام والأوز) من الأنواع ذات اللحم الفاتح (الدجاج والديوك الرومي والطاووس). ويؤثر العمر والنوع ونوع الغذاء في جودة لحم الطيور. ويميل دهن الدجاج إلى ان يصبح زنجياً بسبب محتوياته الكبيرة من الأحماض الدهنية غير المشبعة.

8.1.6.12 طيور الصيد "الطرائد" Game

يمكن تقسيم الطرائد البرية إلى الحيوانات ذات الفراء (الظبي، الرنة الايل، والآلكة "ظبي كبير" والغزال أبيض الذنب)،

والخنزير البري وطيور الصيد أخرى (الأرنب الوحشية والأرنب العادي والغريز والقندس "السمور" والدب) والطيور أو الدجاج (الطيهوج¹ الأسود والحجل والتدزج²، والشنق³) يتكون لحم حيوانات الصيد من ألياف هشة وقوام متماسك ويبقى اللحم أحمر اللون إلى أحمر بنسي ويحتوي قليلاً من الألياف الضامة والأنسجة الشحمية. وإن طعم ونكهة كل نغط من لحوم الطرائد البرية له نكهة مميزة. وتعتيق لحموم هذه الحيوانات يحتاج وقتاً أطول من لحوم الحيوانات الداجنة بسبب سماكة واكتناز بنية الأنسجة وعليه يصير اللحم بنياً غامقاً إلى أحمر مسود.

9.1.6.12 أنواع لحوم مختلفة Variety Meats

إن اللحوم من أعضاء الحيوانات المختلفة تسمى اللحوم المختلفة. وهي تشمل اللسان، والقلب، والكبد، والكلى، والطحال، والمخ، والشبكية، والأمعاء، والكروش (المعدة الأولى والثانية للمحترات)، والمثانة، وجلد الخنزير، وضرع البقر... إلخ. وإن أجزاء كثيرة من هذه اللحوم المختلفة مثل الكبد والكلى أو القلب تمثل غذاء ذا قيمة عالية لاحتوائها الفيتامينات والمعادن النادرة وعلى بروتين ذي جودة عالية. ويشارك الكبد في الرائحة المميزة لسحق الكبد وكبد الأوز، كما يمكن تناول الكبد كما هو. ويضمّن القلب والكلى والرئتين ومعدة البقر والخنزير وضرع البقر وكبد العجول في صنع السحق والطحال أيضاً. ويُطهى اللسان أو يملح ويُدخن ويستخدم في إنتاج سحق جيدة أو يعلب ويباع كلدحم طازج، كما يوصف المخ والغدة الصعترية دائماً غذاءً للمرضى. ويظهر تركيب اللحوم المختلفة في الجدول 16.12.

الجدول 16.12: متوسط تركيب بعض الاعضاء الداخلية والدم (غ/100 غ جزء صالح للأكل)

العضو	قيمة السعرات				
	الدهون	البروتين	الرطوبة	السكريات	(kJ)
القلب					
بقر	75.5	16.8	6.0	0.56	517
خنزير	76.8	16.9	2.6	0.4	390
الكلى					
بقر	76.1	16.6	5.1	-	471
خنزير	76.3	16.5	3.8	0.80	435
الكبد					
بقر	69.9	19.7	3.1	5.90	550
خنزير	71.8	20.1	4.9	1.14	542
الطحال					
بقر	76.7	18.5	2.9	-	422
خنزير	77.4	17.2	3.6	-	426
لسان بقر	66.8	16.0	15.9	0.4	867
رئة خنزير	79.1	13.5	6.7	-	477
مخ العجل	80.4	9.8	7.6	0.8	461
توته العجل	77.7	17.2	3.4	-	418
الدم					
بقر	80.5	17.8	0.13	0.065	309
خنزير	79.2	18.5	0.11	0.06	319

تكون الأمعاء ذات المحتوى العالي من الايلاستين غلاف سحق ذا قيمة عالية وهو لحم معدة البقر تمثلان أطباق مميزة. ويعدّ جلد الخنزير مكوناً هلام وسحق الدم وهو يستهلك مباشرة ويعدّ مصدراً لفيتامين D. تحتوي الغضاريف والعظام الأوتار والأربطة وهي عبارة عن بروتين من نوع كولاجين وايلاستين. وتشابه الغضاريف والعظام في التركيب مع الاختلاف

¹ الطيهوج: طائر أسود اللون. (المدقق العلمي)

² التدزج: طائر حسن الصورة أرقش طويل الذنب. (المدقق العلمي)

³ الشنق: الجهول الشنق: طائر طويل المنقار. (المدقق العلمي)

في محتوى المعادن فالغضاريف تحتوي 1% معادن بينما العظام متوسط محتواها المعدني 22% ويتراوح من 20-70%. ويمكن أن يكون محتوى الشحوم في العظام عالياً بحيث يصل إلى 30% وعادة يتراوح بين 10-25%. وعندما يُغلى الخيل النخاعي والضلوع في الماء تطلق مادة تشابه الجيلاتين والشحوم لذلك يستخدم كلاهما في تحضير الحساء أو مرق صافية أو مكعبات مرق أو قطع مركزة.

10.1.6.12 الدم Blood

يكون الدم الناتج من ذبح الحيوانات في المتوسط 3-4% من وزن الحيوان الحي (ثيران، بقر، عجول) ولكنه يكون أكبر من ذلك في الخيل حيث يصل إلى حوالي (9.98%). ومنخفضاً في الخنازير بنسبة (3.3%). واستخدم الدم منذ العصور القديمة لعمل السجق الأحمر وسجق الدم ومنتجات الغذاء الأخرى.

ويتكون الدم من بلازما غنية بالبروتين التي تكون الخلايا أو الكريات فيها معلقة وهي كريات الدم الحمراء أو البيضاء على التوالي وعلى الصفائح الدموية. وكريات الدم الحمراء لا تحتوي أنوية وهي دائرية ومطاطة أو على شكل قرص اهليجي بمركز مفرّض (مقرّ). ويتراوح قطر كريات الدم الحمراء (بالميكرومتر بين 4 في الماعز، 6 في الحمام، 10 في الخوت وحتى 50 أو أكثر في الطيور والبرمائيات والأفاعي والسمك). وتحتوي كريات الدم الحمراء الهيموغلوبين صباغ الدم الأحمر، وتحتوي كريات الدم البيضاء أنوية ولكن لا تحتوي صبغاً وهي محاطة بأغشية وذات أقطار تتراوح بين 4-14 μm وعددها أقل من عدد الكريات الحمراء. وتوجد بالإضافة إلى الأملاح (فوسفات البوتاسيوم وكلوريد الصوديوم وإلى حد أقل أملاح Ca- و Mg- و Fe-)، توجد بروتينات مختلفة مثل الالبومين وغلوبيولين والفيبرينوجين في الدم.

تشمل المواد التروجينية ذات الوزن الجزيئي المنخفض (بقايا التروجين) في الدم على البولة وإلى حد أقل الأحماض الأمينية وحمض اليوريك والكريتين والكريتينين. وأثناء التخثر يتحول الفيبرينوجين الذائب في البلازما إلى ألياف الفيبرين عديمة الذوبان التي تنفصل كجلطة. والتخثر عملية معقدة تحفز بواسطة إنزيم الثرومبين الذي يتولد من البروثرومبين. ويتفاعل الثرومبين مع الفيبرينوجين ليكون الفيبرين عديم الذوبان. تحبس عيون شبكة ألياف الفيبرين الطويلة وتمسك خلايا الدم (الصفائح والكريات الحمراء والكريات البيضاء). وبالتالي فإن الجلطة تكون حمراء اللون والسائل المتبقى المحتوي الالبومين والغلوبيولين يسمى المصل. وتحتوي بلازما الدم على 0.3-0.4% فيبرينوجين و6.5-8.5% البيومين بالإضافة إلى غلوبيولين بنسبة تصل إلى 2.0:2.9.

يوضح (الجدول 16.12) تركيب الدم وتتطلب جلطة الدم وجود Ca^{2+} . وبالتالي فإن المواد الرابطة للـ Ca^{2+} مثل السترات والفوسفات والأوكسالات والفلوريدات تمنع تخثر الدم. وفي تصنيع الدم إلى غذاء، تتم إعاقه تخثر الدم عادة بواسطة تحريك الدم بقضيب من المعدن يترسب عليه الفيبرين. ويمنع تجلط الدم حالياً باستخدام أملاح معقدات Ca^{2+} . ويتبع بعد تطبيق الطرد المركزي على الدم المثبت بهذه الطريقة حوالي 70% بلازما محتوية 7-8% بروتين. ويمكن تحويل البروتينات بعد ذلك بواسطة التحفيف بالرداذ إلى مسحوق البلازما. ويسمح باستعادة البلازما السائلة فقط من دم الماشية والخنازير (يستثنى العجول) وإن إضافة البلازما الجافة والسائلة إلى اللحم المصنع هي قانونية وتستخدم أملاح السترات والفوسفات كمواد رابطة للكاسيوم.

11.1.6.12 منتجات الغدد Glandular Products

تقدم غدد الحيوانات مثل الغدة الكظرية والبنكرياسية والصنوبرية والثديية والمبيض والنخامية والدرقية نواتج جانبية مفيدة للاستخدام الصيدلي. بعض هذه المنتجات هي الادرنالين والكورتيزون والابنفرين والأنسولين والبروجيسترون والترسين

ومستخلص الغدة الدرقية.

2.6.12 التخزين وعمليات الحفظ Storage and Preservation Processes

يجب أن يعامل اللحم بطريقة مناسبة ليتمكن تخزينه.

1.2.6.12 التبريد Cooling

إن التبريد (تبريد وتجميد اللحم) عملية هامة لحفظ اللحم الطازج طويلاً. ويتم تبريد الذبيحة على شكل أجناب أو أرباع. ويفضل ان يكون التبريد بطيئاً (بوساطة تيار من الهواء عند معدل 0.5 م/ثا وعند 4°م) أو سريعاً (على خطوات لمدة 3 ساعات بتيار من الهواء بمعدل 3.5 م/ثا عند 10°م، ولمدة 19 ساعة بتيار مدفوع من الهواء بمعدل 1.2 م/ثا عند 2°م، وعلى مدار 18 يوماً بهواء عند 4°م). إن مدة حفظ لحم عند 0°م تكون 3 إلى 6 أسابيع. وإن نقص الوزن نتيجة تبخر الماء يكون منخفضاً مع ارتفاع نسبة الرطوبة ويقل مع زيادة القدرة على الاحتفاظ بالماء.

وإذا تم تبريد اللحم إلى درجة حرارة التبريد (>10°م) قبل حدوث التصلب فإن اللحم ينكمش ويصبح قاسياً. ويرجع ذلك إلى حقيقة أنه عند درجات حرارة منخفضة يقل ارتباط Ca^{2+} بشبكة الهيولى العضلية والمقدرات ويزداد تركيز أيونات الكالسيوم بين الخلايا محدثاً انقباضاً (قارن 5.1.2.3.12). لذا يجب حفظ اللحم لمنع حدوث هذه الظاهرة عند 15-16°م لمدة 16-24 ساعة ثم يبرد بعد حدوث التصلب. وإن الإثارة الكهربائية ممكنة أيضاً ولكن هذه العملية تسبب التصلب عن طريق تعجيل تحلل الغلوكوز وانخفاض pH. و يتحقق نفس التأثير بخنق الحيوان عن طريق استنشاق CO_2 .

وبقدر ما يتم تخزين اللحم على درجة حرارة باردة بقطعة الكبيرة تكون أكسدة الشحوم بطيئة جداً. يسبب تقطيع أو فرم أو تسخين أنسجة العضلات معدلاً مرتفعاً من فوق الأكسدة. وينتج عن تفتيت العضلات تحرير كميات صغيرة /ولكنها معتدة/ لفوسفاتيدات الأغشية غير المشبعة وأيونات (Fe^{+2}) الحديد من الميوغلوبين وهذا الحديد غير الهيمي هو محفز مؤثر في فوق أكسدة الشحوم ويزداد تركيزه أثناء الطبخ كما يظهر في الجدول 18.12، وحتى بعد تخزين بارد قصير اللحم المسخن ثم تدفئته قليلاً يمكن أن يؤدي إلى ظهور نكهة سيئة (الطعم بعد التسخين) WOF¹ (قارن 6.2.6.12 و 4.9.12).

الجدول 17.12: فقدان جودة الدجاج المحمد من المنتج إلى المستهلك^a

سلسلة طعام بمحمد	متوسط درجة حرارة التخزين (°C)	فطرة الصلاحية باليوم	نسبة فقدان الجودة % باليوم	متوسط وقت التخزين باليوم	نسبة نقص الجودة %
المنتج	23-	540	0.186	40	7.5
النقل	20-	420	0.239	2	0.5
تاجر الجملة	22-	520	0.196	190	37.1
النقل	16-	370	0.370	1	0.4
بائع المفرق	20-	420	0.239	30	7.2
	^b 14-	210	0.476	3	1.4
النقل	7-	60	1.67	0.17	0.3
المستهلك	12-	150	0.666	14	9.3
المجموع				280	63.7

^a طبقاً لتعريف الشكل 29.12

^b تقدير درجة الحرارة لتخزين الغذاء على سطح براد مفتوح

¹ WOF تعني Warmed Over Flavor وهي النكهة التي تظهر بعد تسخين اللحم كما في النص. (المدقق العلمي)

إن المعالجة الملحية curing تمنع WOF. يتم تثبيت الميوغلوبين بأملاح النتريت ولذلك لا يتكون حديد غير هيمي إضافي أثناء الطهي (الجدول 18.12). وبالإضافة إلى ذلك فإن مركب MbNO المتكون يمتلك تأثيراً مضاداً للأكسدة (قارن 4.2.2.3.12) ولا تحدث فوق أكسدة الشحوم وتتكون مواد جديدة تميز اللحم المعالج.

الجدول 18.12: تدهور الدهون الناتج عن الأكسدة في لحوم البقر المطهية

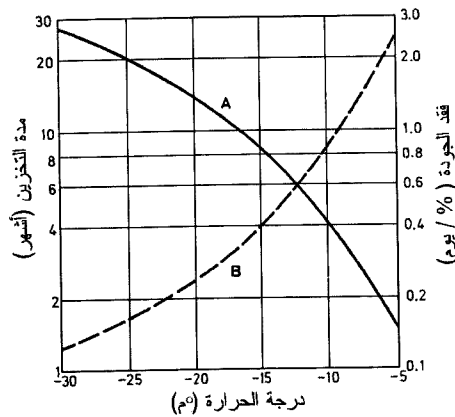
بقر				
معالج مطبوخ ^أ	مملح ^أ	مطبوخ	خام	حديد غير الهيم (µg/g)
6.80	6.65	10.8	6.62	
		ألدهيد المألونيك (ملغ/كغ) ^ب	ألدهيد المألونيك	تخزين عند 4°م
		0.56	0.58	صفر يوم
		0.48	1.55	5 يوم
		0.47	2.78	12 يوم
		0.54	2.83	21 يوم

^أ معالج بـ 156 ملغ/كغ نترت

^ب عُيِّنَتْ باختبار حمض تيوباربيتوريك

2.2.6.12 التجميد Freezing

يمكن إطالة مدة حفظ اللحم بشكل محسوس بالتجميد. ويمكن إجراء التجميد في خطوة واحدة (التجميد المباشر) أو عن طريق عملية ذات خطوتين (التبريد المبدئي ثم التجميد) بواسطة مجمد الهواء العاصف عند -40°م وسرعة تيار هواء من 3-10 م/ثا. إن مدة التخزين عند -18°م إلى -20°م مع رطوبة نسبية 90% هي 9 إلى 15 شهراً. وإن مدة الصلاحية للدجاج المجمد حسب تأثيره بدرجة حرارة التخزين مبيّنة في (الشكل 29.12) بينما يوضح (الجدول 17.12) تدهور لحم الدجاج المجمد كما في حالة إرساله من المنتج إلى المستهلك. وإن مدة الحفظ تُحدد بدرجة كبيرة بواسطة تغيرات الأكسدة التي تؤثر في الشحوم التي تتم بسرعة في الدواجن (بط، إوز، دجاج) والخنزير أكثر من لحم البقر.



الشكل 29.12: فترة صلاحية الدجاج المجمد وتأثرها بدرجة الحرارة التخزين. — فترة صلاحية A،

--- فقدان الجودة B = 100/A (بحسب Gutschmidt، 1974)

تزيد قدرة اللحم المجمد على الاحتفاظ بالماء كلما انخفضت درجة حرارة التجميد. وتبقى هذه القدرة عالية إذا تم التجميد سريعاً. وفي ظل هذه الشروط يكبت تكوين بلورات ثلج كبيرة وضرر الأغشية وحدوث تغيرات غير عكوسة في بروتين اللييفة

العضلية التي تنتج عن تركيز عال مؤقت من الأملاح يمكن تجنبه.

يسبب تجميد اللحم مباشرة بعد الذبح بدون تبريد سابق (عملية الخطوة الواحدة) تقصيراً معتداً وفقدان كمية كبيرة من السوائل عند إزالة التجميد وذلك إذا تم تجميد اللحم بكامله قبل حدوث التصلب. ومع ذلك قد يكون ذلك ممكناً فقط إذا كانت القطع أصغر. وإن سبب حدوث هذه الظاهرة هو الأهميار السريع لـ ATP مع نقص مماثل في قدرة الاحتفاظ بالماء. وإن معدل أهميار ATP السريع والعالي يبدىء تحرير أيونات Ca^{2+} من شبيكة الهيولى العضلية التي تسبب النشاط الزائد للميوزين اتيياز (إزالة تيبس). إن إزالة التيبس هذه التي تشارك في زيادة القساوة يمكن تجنبها إذا جُمّد اللحم الدافئ ثم فرم بجمداً بعد إضافة NaCl، ويمكن أيضاً اجتناب التيبس بتفتيت اللحم الدافئ في وجود NaCl ثم تجميده.

يؤدي تجميد اللحم الناضج إلى قلة فقدان السوائل عنه في حالة تجميد اللحم قبل مرحلة التيبس أو أثناءها، ومع ذلك فإن هذه العملية لا تستخدم لأسباب اقتصادية. ويمكن إحداث التيبس قبل التجميد بواسطة استثارة كهربائية. ويؤدي التخزين الطويل للحم المحمد إلى انخفاض القدرة على الاحتفاظ بالماء. ويلاحظ تغير في الذوانبية وانزياح في نقطة التعادل الكهربائية لبروتين الهيولى العضلية وجهاز التقلص.

تعدّ إزالة حالة التجميد البطيء للحم المحمد بصفة عامة أكثر تفضيلاً من إزالة التجميد السريعة بالرغم من توافر معلومات تناقض ذلك. ومن الواضح إن التجميد والتخزين وإزالة التجميد يجب عدّها خطوات عملية متصلة ويجب تنسيقها.

3.2.6.12 التجفيف Drying

إن التجفيف طريقة قديمة لحفظ اللحم وعادة يستخدم التجفيف مصحوباً بإضافة الملح والتمليح curing والتدخين. وتشمل بعض العمليات: التجفيف في تيار من الهواء الساخن (40-60°م) أو التجفيف تحت تفرغ في ظروف مختلفة مثل وجود الدهن الساخن hot fat والتجفيد وهو أكثر الطرق نعومة. ويكون محتوى الرطوبة للمنتج النهائي عادة حوالي 3-10%. وإن معيار الجودة الهام لمثل هذه المنتجات من اللحم المجفف هو سعة الإمهاء التي يمكن تقديرها بقبط الماء تحت ظروف قياسية. وتقدير الماء المرتبط بقوة. وإن عملية التجفيف هذه يجب ألا تؤثر في إمساك الماء في اللحم وكذلك الرائحة المميزة للحم. تكون فترة الصلاحية لمنتجات اللحم المجفف محدودة وتنتهي بظهور الرائحة الكريهة الناتجة عن تأكسد الدهون وتغير اللون كنتيجة لتفاعل Maillard. وإن لحم البقر والدجاج المجففين مكونات أساسية في مساحيق حساء كثيرة. بالإضافة إلى ان قطع اللحم واللحم المفروم في وجود أو عدم وجود مواد رابطة واللحم المعالج مثل كرات اللحم تجفف أيضاً لهذا الغرض.

4.2.6.12 الملح والتخليل بالتمليح Salt and Pickle Curing

يمنع الملح في تراكيزه العالية نمو الجراثيم ونشاط الخمائر المحللة للحم، فهو بذلك مادة حافظة للحوم. وإن تمليح اللحم حتى مستوى 5% NaCl يسبب الانتفاخ (قارن الشكل 26.12) أما في تراكيزه الأعلى من ذلك (10-20%) فيسبب انكماش اللحم ومنتجاته محدثاً نقصاً في الرطوبة حتى مستوى أقل من اللحم غير المعالج. يحتفظ اللحم بلونه الطبيعي الأحمر الداكن حيث إن تركيز الميوغلوبين يزداد لفقد الرطوبة. ويتغير لون هذا النوع من اللحم مع الطهي إلى البنسى الرمادى.

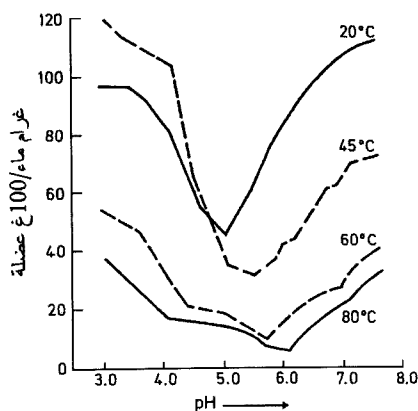
يعطي التمليح بإضافة نيتريت الصوديوم و/أو نترات الصوديوم (تمليح أو تخليل) منتجات على درجة عالية من ثبات اللون (قارن 4.2.2.3.12). وذلك لسرعة تفاعل النيتريت ولزوم كمية أقل منها لتثبيت اللون فهو يستخدم بكثرة بدلاً من أملاح النترات. و يتم التمليح إما بدعك سطح اللحم بالملح (التخليل أو التمليح الجاف) أو بنقع اللحم في محلول 15-20% (التخليل أو التمليح الرطب) أو بمقن المحلول بمحقن آلي.

إن الإضافات مثل السكر أو التوابل التي تؤثر بصورة تفضيلية في اللون الأحمر وفي تكوين رائحة اللحم، غالباً تضاف إلى

أملاح التخليل. وإن رائحة اللحم المعالج تكون مميزة وتختلف عن رائحة اللحم غير المعالج. وتتحسن الرائحة بوساطة الأحياء الدقيقة (*Micrococcus spp. And Achromobacter*) لمحلل التخليل التي تشارك تلقائياً باختزال النترات (NO_3^-) إلى نيتريت (NO_2^-) وبالتالي تشارك في تثبيت اللون البنفسجي أو الأحمر للحم المعالج.

5.2.6.12 التدخين Smoking

يرتبط تدخين اللحم عادة بالتعليق. واعتماداً على خطوات التدخين تقل نسبة الرطوبة إلى 10-40%. وإن المركبات الموجودة في الدخان بتأثيرها القاتل للجراثيم وخواصها المضادة للتأكسد ترسب على أو تتخلل اللحم. وإن مكونات الدخان الهامة تتضمن الفينولات والأحماض ومركبات الكاربونيل. ويعتمد تركيز الهيدروكربونات متعددة الحلقات في الدخان على نوع الدخان المولّد ويمكن خفضها إلى درجة كبيرة بوساطة التحكم المناسب في العملية ومثال على ذلك: توليد خارجي للدخان مع تنظيفه بوساطة مصائد أو بخاخات ماء أو مرشحات. ويجب التمييز بين التدخين الساخن (50-85°م) على مدى فترة زمنية تتراوح بين أقل من ساعة إلى عدة ساعات (ويستخدم لتدخين السحق المطبوخة أو المغلية) والتدخين الدافئ (-50°م) والتدخين البارد (12-25°م) على مدى فترة زمنية تتراوح بين يومين وعدة أسابيع (وتستخدم للحم الخنزير والسحق النيئة). وهناك عمليات تدخين خاصة تشمل على التدخين الرطب وعمليات الكهربية الساكنة واستخدام مركبات الدخان.



الشكل 30.12: القدرة على حفظ الماء في عضلات لحوم البقر مقابل المعالجة الحرارية و pH. (بحسب Hamm, 1972)

6.2.6.12 التسخين Heating

إن المعاملة الحرارية ذات أهمية كبرى في عمليات التجهيز النهائي كما وأنها تستخدم أيضاً في إنتاج اللحم المعلب. والتغيرات النمطية الناتجة عن المعاملة الحرارية تشمل على: ظهور لون بنسى رمادي، وتفتت البروتين، وتحرير العصائر لنقص القدرة على الاحتفاظ بالماء (الشكل 30.12)، وزيادة درجة الاس الهيدروجيني، وظهور الرائحة التقليدية للحم المطهي أو المشوي، وأخيراً الطراوة الحادثة عن طريق الانكماش والتحول الجزئي للكولاجين إلى جيلاتين (قارن 1.3.2.3.12).

وإن التخزين في المبرد للحم المسخن وإعادة التسخين قد يؤدي إلى WOF (قارن 1.2.6.12 و 4.9.12)

7.2.6.12 التفرغ Tenderizing¹

تستخدم بعض مستحضرات الخمائر النباتية (فيسين وباين وبرومولين) لتفريغ اللحم، وهذه المستحضرات قد تنثر على

¹ التفريغ: الطري من اللحم. (المدقق العلمي)

قطع اللحم أو توزع في الأوعية الدموية للحيوان قبل الذبح بوقت قصير أو بعد الذبح مباشرة.

7.12 منتجات اللحم Meat Products

يستعمل اللحم في إنتاج كثير من المنتجات مثل اللحوم المعلبة ولحم الخنزير Ham والسحق Sausages وخلصات اللحم.

1.7.12 اللحم المعلب Canned Meat

أمثلة اللحم المعلب لحوم البقر والخنزير المعلبة مع عصائرها ولحم البقر المملح Corned واللانشون (لحم الغداء) والسحق المطبوخ واللحم المهلم Jellied meat ولحم الخنزير المملح والمخلل Cured and Pickled hams، وللحصول على معلبات معقمة من اللحم فإن الزمن ودرجة الحرارة المطلوبة يعتمد على حجم ومكونات العلبه لاختلاف نفوذ الحرارة (الجدول 19.12). ولهذا يتم تطبيق نموذج رياضي يسمح بالتحكم في درجة الحرارة المطلوبة بطريقة تضمن تسخين أبرد نقطة في العلبه بدرجة كافية ولمدة كافية لقتل أى جراثيم مرضية تكون مسببة للفساد. وبالتالي فإن العمليات المتحكم بها تستخدم أيضاً في إنتاج السحق المطهي والمعلب.

الجدول 19.12: تأثير حجم العلبه والمنتج على الوقت اللازم لتسخين اللحوم المعلبة (الوقت بالدقيقة لتصل إلى 121°م في منتصف العلبه)

لحم محفوظ	400 غ	850 غ	2500 غ
لحم البقر	47	57	80
لحم الخنزير	58	98	120
سحق الكبد	90	130	
سحق الدم	106	113	130

2.7.12 لحم فخذ الخنزير، السجق، المعجون Ham, Sausages, Pastes

1.2.7.12 لحم فخذ الخنزير، لحم خنزير مقعد Ham, Bacon

1.1.2.7.12 لحم خنزير نبيء مدخن Raw Smoked Hams

بعد تقطيع لحم فخذ الخنزير (طولياً أو دائرياً)، "لحم فخذ الخنزير بعظمه" يجفف، ويملح رطباً لمدة 4-7 أسابيع ثم يُنضج أي يُحمر لونه لمدة 2-3 أسابيع بالتخزين في مكان جاف متبوعاً بالغسيل والتجفيف والتعريض للتدخين البارد لمدة 4-7 أسابيع. أما في لحم فخذ الخنزير الملفوف تستأصل العظام ثم يُصنع كما في لحم فخذ الخنزير بعظمه باستثناء أن فترة التمليح أقصر. تصنع هبرة لحم الخنزير خفيفة التمليح من قطع اللحم أو اللحم المفروم بعملية تمليح خفيفة وتملاً في الأغلفة ثم تدخن ساخنة..

2.1.2.7.12 لحم فخذ الخنزير المطبوخ Cooked Ham

يُحفظ لحم فخذ الخنزير المنزوع العظام في محلول التمليح لمدة 2-3 أسابيع ثم يجزن جافاً حتى يصل إلى النضج ويغسل ثم يُدخن دافئاً ثم يُطهى لاحقاً على درجة حرارة هادئة. يغلف اللحم أثناء عملية الطهي برفائق المنيوم مقاومة للغليان ثم يُطهى ويُدخن. ولحم فخذ الخنزير Praha نوع خاص من لحم فخذ الخنزير المطبوخ وغالباً ما يغلف بعجينة الخبز.

3.1.2.7.12 لحم الخنزير المقدد Bacon

يملح دهن ظهر الخنزير ويغسل ويجفف ويدخن على البارد.

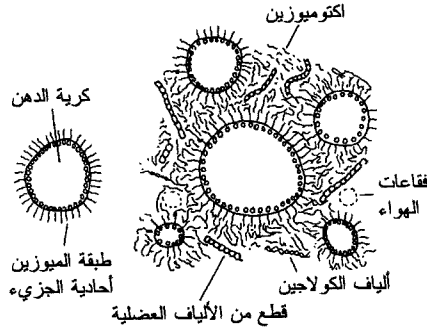
2.2.7.12 السجق Sausages

تتكون صناعة السجق من طحن وفرم أو تقطيع أنسجة العضلات والأعضاء الأخرى ثم خلطها مع الشحم والأملاح والتوابل (أعشاب وتابل) seasonings وعند اللزوم تتم إضافة مواد رابطة أو فاسحة extenders. ويُحشى خليط السجق في غلاف أنبوبي صناعي أو سليلوزي له شكل السجق المعتاد أو في غلاف طبيعي من أمعاء الخنزير أو الغنم مع إضافة مسحوق الكعك في حالة (سجق الكبد). وتُباع إما نيئة أو مطبوخة قليلاً أو كاملة الطبخ أو سجق مدخن. ويبين الجدول 20.12 تركيب لحم فخذ الخنزير ومنتجات السجق. إن الأنواع المختلفة من السجق لها منسوج (مطرس) مشترك محب للملح/ والبروتين/ والماء يجعل على استقرار طور مبعثر (خليط لحم خشن/ حبيبات وكريات دهن، وبروتين غير ذواب وألياف ضامة وحبيبات من التوابل). إن ثبات نظام من هذا النوع يتأثر بقيمة الـ pH، والقوة الأيونية ومدى انصهار الشحوم وبمحتوى البروتين. إن درجة حرارة الطحن لها أهمية في ثبات الأنظمة المطحونة ناعماً ولها خصائص المستحلب وتعد درجة الحرارة 14م مثالية وتنتج منتجات غير ثابتة عند درجة الحرارة $T < 20^{\circ}\text{C}$.

الجدول 20.12: محتوى البروتين والدهون في منتجات لحم الخنزير والسجق

المنتج	الرطوبة %	البروتين %	الدهن %	قيمة الكالوري
				(kJ) (kJ/100g)
Salami				
(German style)	40	21	33	1578
Cervelat sausage	41	20	34	1598
Knackwurst	60	12	26	1166
Bratwurst (pork)	57	12	29	1277
Hunter's sausage	64	16	16	864
Gelbwurst	58	11	27	1186
Munich Weisswurst (white sausage)				
Munich style)	62	11	25	1112
Bockwurst	59	12	25	1129
Liver sausage	52	12	29	1351
Rotwurst	56	12	29	1277
Ham, raw	43	18	33	1527
Ham, cooked	70	23	4	539
Bacon, marbled	20	9	65	2558

تتكون في المستحلبات المذكورة أعلاه طبقة أحادية الجزئيات من غشاء البروتين حول كريات الدهن (الشكل 31.12). وإن أهمية مكونات البروتين المختلفة كمكونات أغشية تتناقص بالترتيب الآتي: ميوزين < أكتوميوزين < بروتين غمد الليف العضلي < اكتين. ينغمس الرأس الكاره للماء لجزئيات الميوزين دائماً في كريات الدهن بينما يتفاعل الذيل مع الأكتوميوزين في الطور المستمر وإن طبقة الميوزين وحيدة الجزئيات المتكونة بهذه الطريقة يجب أن يكون سمكها حوالي 130 nm. ويمكن أن توجد في الخارج طبقة من الأكتوميوزين متعدد الجزئيات التي تربط الماء وتشارك في تثبيت المستحلب بسبب خواصها من اللزوجة المرنة والتماسك. إن درجات الحرارة المرتفعة التي تؤدي إلى عدم الثبات من المحتمل أن تسبب زيادة تفاعلات البروتين - بروتين في طبقة الأكتوميوزين التي بدورها تؤدي إلى نقص في ربط الماء وفقدان المرنة واضطراب في غشاء الميوزين.

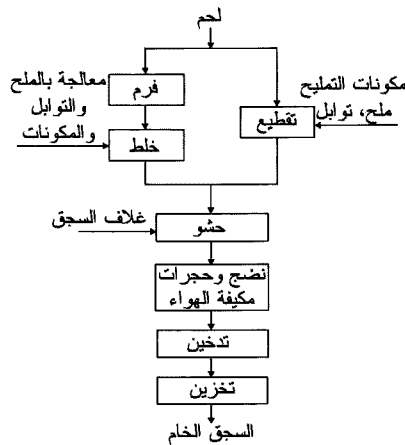


الشكل 31.12: تخطيط ترسمي لمستحلب السحق (بحسب Morrissey et al., 1987)

بينما تكوين غشاء الميوزين على كريات الدهن هو المسؤول عن ثبات السحق النيئة التي لها خواص المستحلب. فإن تأثيرات البروتين بروتين وتشكيل الهلام ذات أهمية في ثبات الدهن والماء في النظام في حالة السحق المطبوخة والمغلبة.

1.2.2.7.12 السحق النيئة Raw Sausages

توجد السحق في ثلاثة منتجات أساسية: سحق Cervelat، والسلامي والألماني Mettwurst. وهي تصنع من العضلات الهيكلية النيئة المطحونة ($pH < 5.8$)، مع دهن وتوابل. وهي تملح بإضافة 2.8-3.2% من ملح النيتريت المعالج (قارن 4.2.22) أو ملح العادي ونوات الصوديوم (أقصاه 300 ملغ/كغم)، وكمية من السكر أقصاها 2% (سكروز، غلوكوز، مالتوز، لاکتوز) ووسائل معالجة أخرى مثل (D-gluconic acid-5-lactone)، وحامض أسكوربيك... إلخ). وتضاف مزرعة باديء لجعل النضح مثالياً. ويبين الشكل 32.12 إنتاج السحق الخام.



الشكل 32.12: إنتاج السحق النيئة

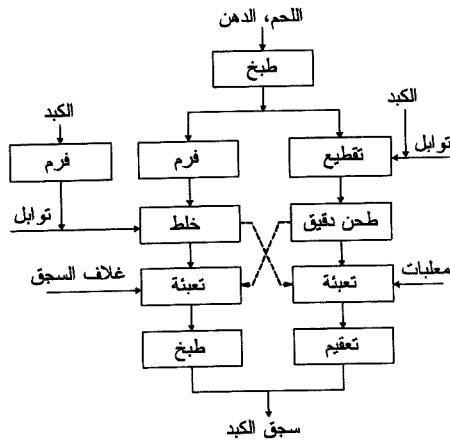
يُفضل تنفيذ الطحن بآلة تقطيع في عدد من الخطوات: التقطيع، والتوزيع، والخلط، وطحن ناعم جداً، والاستحلاب. وتتكون آلة التقطيع أساسياً من قرص يدور حول رأس القاطع الذي يدور بسرعة كبيرة. ويمكن الحصول على منتجات مختلفة القوام بتغيير شكل وسرعة القاطع، وغرفة التقطيع ربما بغرز (عدد متداخل من الحلقات)، وسرعة القرص، ومدة القطع. وإذا تمت هذه العملية تحت ظروف مفرغة الهواء يكون لها العديد من الفوائد. بالإضافة إلى التقطيع بالدفعه باستعمال أوعية يصل حجمها إلى 750ل وأيضاً تتوفر آلات التقطيع ذات التشغيل المستمر.

وفي حالة الأنواع المكتثرة من السجق النيئة يتم استعمال المادة المجمدة لطحنها (عند درجة حرارة -20°م) وتبقى درجة الحرارة تحت 4°م أثناء الطحن بوساطة عملية التبريد. وبعد حشوها، يتم نضجها في حجرات مكيفة الهواء. في بادئ الأمر، تكون درجة الحرارة بين 20-26°م (رطوبة الهواء بين 90-95%) لزيادة عدد البكتيريا اللبنية lactobacilli؛ ثم تخفض درجة الحرارة إلى 10-15°م (رطوبة الهواء 75%).

إن الرائحة المميزة تتشكل أثناء النضج بوساطة الكائنات الحية المجهرية الموجودة (المكثبات micrococci والمليينات lactobacilli، التي تضاف في أغلب الأحيان على شكل مزرعة البادئ). ويلعب تكثيف اللون الأحمر (قارن 4.2.2.3.12) أيضاً دوراً كبيراً. إن الهبوط في pH بسبب تكون حامض اللاكتيك (5.2-4.8) يؤدي إلى إنكماش البروتين الهلامي. وتصبح السجق ثابتة ومكتثرة ومناسبة للتقطيع إلى شرائح بعد تبخير الماء المتحرر. (فقد الوزن 20-40%). ويقدر الوقت اللازم للنضج من 2-3 إسبوع (عمليات سريعة) أو 7-8 أسبوع (عمليات بطيئة). يتم تدخين السجق النيئة بعد ذلك، على سبيل المثال، تدخيناً بارداً عند درجة حرارة 16-28°م. ترجع الطبقة البيضاء على الأنواع المختلفة من السلامي إلى غُصينات العفن، أما في المنتجات الأرخص، فترجع إلى تغطيسها في محلول الكلس.

2.2.2.7.12 السجق المطبوخة Cooked Sausages

تصنع السجق المطبوخة من مواد أولية مطبوخة. وتعدّ المنتجات الرئيسية: سجق كبد، وسجق دم، وسجق هلام. وتوضح طريقة إنتاج سجق الكبد في (الشكل 33.12). إن المصانع الحديثة عموماً تستعمل آلات التقطيع الطابخة التي تتم فيها الخطوات التالية في آلة واحدة: الطحن التمهيدي، والطبخ، والخلط، والتقطيع. بالمقارنة بالسجق المغلية، فإن السجق المطبوخة يمكن أن تقطع فقط عندما تكون باردة.



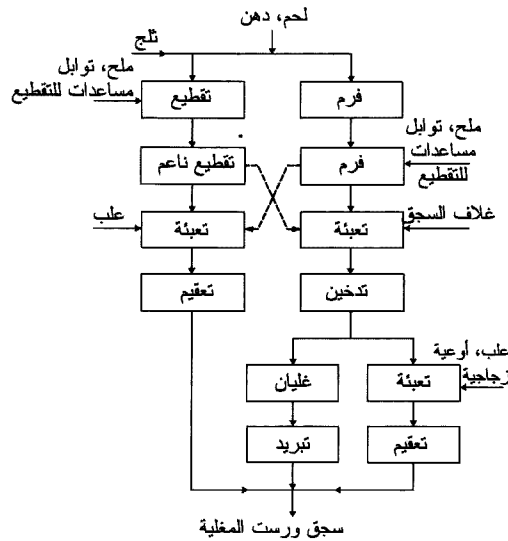
الشكل 33.12: إنتاج السجق المطبوخة (سجق الكبد)

3.2.2.7.12 السجق المغلية Boiling Sausages

تصنع السجق المغلية من اللحم النيء (لحم بقر، ولحم الخنزير، ولحم عجل) بوساطة الغلي أو الخبز أو القلي. وأثناء المعالجة في آلة التقطيع تزداد قدرة حفظ الماء بإضافة الملح العادي ومساعدات القطع (الفوسفات المكثفة، واللاكتات، والأسيتات، والطرطرات، والسترات). أما الزيادة في الحجم من إضافة الأملاح فيكون سببها زيادة pH روبة اللحم وتكوين معقدات مع الأيونات الموجبة ثنائية التكافؤ التي في شكلها الحر، تقمع الزيادة في حجم السجق.

يجب أن تحفظ درجة الحرارة منخفضة أثناء عمليتي الطحن والتقطيع (بوساطة إضافة الثلج أو الماء المبرد بالثلج) وذلك لأن درجات الحرارة المرتفعة تقلل قدره على الاحتفاظ بالماء. وتزيد القدرة على حفظ الماء بزيادة المكوّن الدهني لروبة اللحم slurry ما دامت نسبة الدهن إلى نسبة البروتين لا تتجاوز 2.8 إلى 1. ونتيجة لذلك يزداد تركيز الملح. وبعد التقطيع والحشو، فإن السجق تدخّن على الساخن وتسلق عند درجة حرارة 72-78°م. وفي درجة الحرارة هذه، فإن نخب هلام البروتين، الذي يمسك الماء، يشكل القوام المكسور المميز لهذه السجق.

والمنتجات النمطية لهذا النوع هي bockwurst، wieners، hunter والسجق الأبيض وmortadella. ويوضح (الشكل 34.12) إنتاج السجق المغلي.



الشكل 34.12: إنتاج السجق المغلي "Brühwurst"

3.2.7.12 معجون اللحم Meat Paste (Pâté)

1.3.2.7.12 المعجون Pastes

إن معاجين اللحم عبارة عن منتجات لحم تطبخ بشكل مرهف وتصنع أولاً من اللحم ودهن العجول والخنازير، وفي أغلب الأحيان، من الدواجن (على سبيل المثال معجون كبدة الأوز) أو لحم الحيوانات البرية (مثل الأرنب البري أو الأيل أو الخنزير البري). على خلاف السجق، تحتوي المعاجين لحمًا ممتازاً وخالياً من نفايات الذبح أو أي ناتج قليل القيمة من النواتج العرضية. وإن جزءاً من اللحم أو كل اللحم المستعمل يكون موجوداً على شكل لحم مفروم ناعم قابل للفرد.

2.3.2.7.12 البين Pains

يتكون البين من القطع الأكبر عادة من اللحم (خصوصاً لحوم طيور الصيد والدواجن)، التي تصنع إلى قطع تشبه السجق المطبوخ بالدهن، والكما، والتوابل المختلفة.

3.7.12 مستخلصات اللحم والمنتجات المشابهة Meat Extracts and Related Products

1.3.7.12 مستخلص لحم بقر Beef Extract

يعد مستخلص اللحم مركزاً من مكونات لحم البقر الذائبة في الماء الخالية من الدهن والبروتين. ويرجع تحضيره إلى عمل

Liebig في ميونخ في عام 1847. ويستخلص لحم البقر المفروم بتيار الماء المعاكس عند درجة حرارة 90°م. وبعد إزالة الدهن بأقماع الفصل ثم الترشيع، فإن مستخلص اللحم الذي يحتوي 1.5-5% مواد صلبة يركّز بعد ذلك إلى 45-65% مواد صلبة في مبخّر مفرغ الهواء متعدد المراحل والذي يعمل في مدروج درجة حرارة متناقص (في مدى 92°م إلى 46°م). ويتم تنفيذ التبخير النهائي إلى 80-83% مواد صلبة تحت الضغط الجوي عند درجة حرارة 65°م أو عند درجة حرارة أعلى من ذلك باستعمال حزام أو مجفف تحت تفريغ.

وبالطريقة نفسها، فإن ماء الطبخ المستعاد أثناء إنتاج لحم البقر المعلب المملح يمكن أن يصنع إلى مستخلص اللحم. ويكون فقط هذا المصدر الأخير من مستخلصات اللحم هاماً من الناحية الاقتصادية. ويكون المحصول 4% من وزن اللحم الطازج. ويوضح التركيب الكيميائي للمستخلص في (الجدول 21.12). وبالإضافة إلى مسحوق الشورية ومسحوق الصلصة، يتم مزج مستخلص اللحم السميك مع مادة حاملة ثم يجفّف في مجفف رذاذي.

الجدول 21.12: التركيب الكيميائي لمستخلص لحم البقر

النسبة المئوية	
64-56	ماده عضوية
20-15	احماض امينية، بيتيدات
15-10	مركبات ازوتية اخرى
8.2-5.4	كريتاين كلى
0.4-0.2	امونيا
0.3-0.1	يوربا
15-10	مركبات غير ازوتية
1.5<	شحوم كلية
20-10	أصباغ
24-18	معادن
5-2.5	كلوريد صوديوم
23-15	رطوبة
حوالي 5.5	قيمه pH لـ 10% محلول مائي

2.3.7.12 مستخلص لحم الحوت Whale Meat Extract

يُحصل على هذا المنتج من لحم الحيتان المختلفة (الحوت الأزرق، sei، والحوت المزعنف والحوت الأحدب والحوت الكبير ذي الأسنان) ويعالج بعملية مشابهة لتلك التي استعملت لمستخلص لحم البقر.

3.3.7.12 مستخلص لحم الدجاج Poultry Meat Extract

يُحصل على مستخلص الدجاج بتبخير مرق الدجاج أو باستخلاص أنصاف الدجاج بالماء عند 80°م، تليها خطوة التركيز تحت التفريغ إلى ناتج نهائي يحتوي 70-80% من المواد الصلبة.

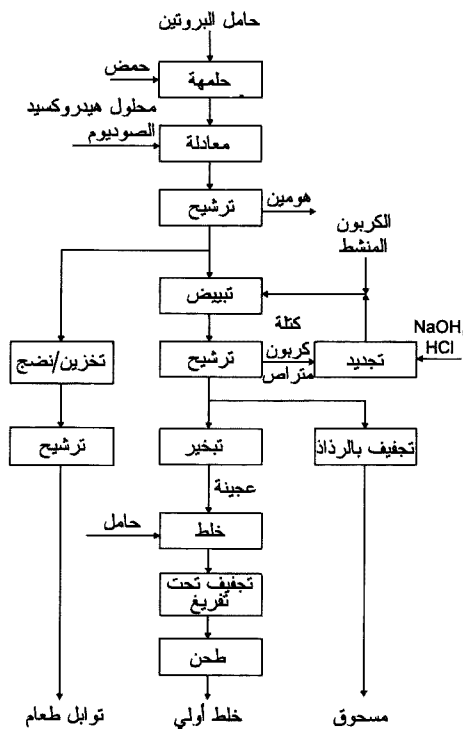
4.3.7.12 مستخلص الخميرة Yeast Extract

تُجبر خلايا خميرة (السكيراء *Saccharomyces* والمستخفيات *Torula spp.*) للتعرض إلى انكماش البروتوبلازم بإضافة الملح، والذي يسبب فقد ماء الخلية والمواد المذابة (البلمزة *plasmolysis*)، أو تبخر الخلايا أو تعرض للتحلل الذاتي *autolysis*. ويتم استخلاص الخلايا التي عولجت بهذه الطريقة بالماء ثم يركّز المستخلص لإنتاج معجون بنسي اللون. ويكون مستخلص الخميرة غنياً بفيتامينات B. ويكون تركيز الثيامين، والثيامين ثنائي الفسفات عالياً بما يتجاوز قيم عتبها الذوقية وقد

يؤدي ذلك إلى نكهة غير سارة للمنتج. من الناحية الأخرى فإن النكهة التابلية للمعجون ترجع إلى 5'-نكليوتيدات التي تحررت أثناء الحلمة وإلى الأحماض الأمينية، خصوصاً حامض الغلوتاميك.

5.3.7.12 البروتين النباتي الحلمة Hydrolyzed Vegetable Proteins

إن إنتاج حلالة هذا البروتين يقدم ترسيمه توضيحياً في الشكل 35.12 وتبعاً للتركيبية المعطاة، فإن المواد الأولية التي تحتوي بروتينات النباتات المختلفة مثل الحنطة وغلوتين الرز وحب الصويا حشن الطحن وحب النخيل والفسق السوداني ترسل هذه المواد من مخزن المواد الأولية ألياً حيث يتم وزنها وتلقيمها إلى غلاية الحلمة (وهي وعاء مزدوج الجدار مزود بمحرك يعمل تحت ضغط ثابت). وتتم عملية الحلمة في درجة حرارة أعلى من 100°م وتحت ضغط مناسب وبمساعدة حمض الهيدروكلوريك والسلفوريك (توابل خالية من الملح).



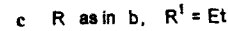
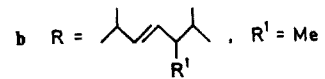
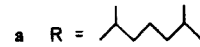
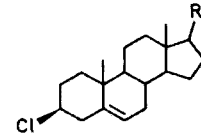
الشكل 35.12: إنتاج البروتين النباتي الحلمة

وتعادل الحلامة بالتالي إلى pH 5.8 بمحاليل كاربونات الصوديوم أو الكالسيوم أو هيدروكسيد الصوديوم. ويجب احتياز مدى pH 2.5-4 في هذه العملية بسرعة كلما أمكن لمنع تكوين حامض بيروليدون كربوكسيليك من حامض غلوتاميك. ويتم ترشيح الحلامة وتُخزن الرشاخة المتبلة. ويعاد غسل بقية الرشاخة بالماء ويعاد ترشيحها، إذا كان ذلك ضرورياً، وتبخر الرشاخة المخففة وتضاف إليها التوابل التي حصل عليها في الخطوة السابقة.

تخزن التوابل بعد ذلك؛ وترشّح عدّة مرات قبل الحشو. بخلاف توابل الغذاء السائلة، فإنه يتم إنتاج التوابل في شكل المعجون والمسحوق والخلطات للإستعمال في الشوربات الحارقة والصلصات. وتبييض هذه المنتجات جزئياً بالكربون المنشط ويتم معادلة الطعم بعد ذلك.

إن المركب 3-هيدروكسي-5,4-ثنائي مثيل-2(2H)-فورانون (HD2F)، قارن (3.1.3.5) هو المسؤول عن رائحة التوابل النمطية المركزة. وهذه المنتجات لها رائحة وطعم يشبهان اللحم أو المرق. وقد وجد في عام 1978 تكوّن مركبات سامة للحجّينات في حلاّات المواد الأولية الحلمهة بمحض كلور الماء والمحتوية البروتين. وهكذا فإن 3-كلوروبروبان-1,2-ثنائي أول، 2-كلوروبروبان-1,3-ثنائي أول، 1,3-ثنائي كلوروبروبان-2-أول، 1,2-ثنائي كلوروبروبان-3-أول و3-كلوروبروبان-1-أول تم اكتشافها كمنتجات ثانوية في الشحوم بمقدار 0.1 إلى < 100 ppm في حلاّات البروتين التجارية ومنتجات مشتقة منها. وجد في التجارب المحرّاة على الجرذان أن المركبات الثنائية الكلور مسببة للسرطان. وإن الاختبارات على المركبات أحادية الكلور ما زالت مستمرة. إن الغليسيرولات المكلورة التي هي موجودة جزئياً كاسترات أحماض دهنية لها نصف عمر عدة مئات من الأيام في الحلاّات. وكذلك وجدت مشتقات N(3,2-ثنائي هيدروكسي برويل) للأحماض الأمينية السيرين والتريونين بالإضافة إلى 3-امينوبروبان-1,2-ثنائي أول كمنتجات لتحلل الأمينيات.

وقد وجد العديد من المركبات الاستروئيدية المكلورة مثل 3-كلورو-5-كوليستين (المعادلة a27.12) و3-كلورو-24-ميثيل-22,5-كوليستاديين (المعادلة b27.12) و3-كلورو-24-ايثل-22,5-كوليستاديين (المعادلة c27.12) في البقايا العديمة الذوبان للمنتجات المماثلة.



(27.12)

علاوة على ذلك، كانت هناك دلائل على وجود مركبات Maillard المكلورة في حلاّات حمض كلور الماء مثل -5(كلوروميثيل) فوفورال.

إن طريقة الإنتاج قد عدلت بشكل معالجة قلوية إضافية لحلاّات حمض كلور الماء، لأجل تفادي أو تقليل المركبات غير المرغوبة المذكورة سابقاً، ومع ذلك فقد وجدت تراكيز بمقدار > 1 جزء بالمليون من 3-كلورو-1، 2بروبان ثنائي أول في أغلبية العينات التي تم اختبارها في عام 1990، التي كانت أقل بشكل واضح أقل مما كانت عليه في السنوات السابقة.

8.12 الشوربة الجافة والصلصات الجافة Dry Soups and Dry Sauces

يستعمل مستخلص اللحم، وحلاّات البروتينات النباتية، ونواتج التحلل الذاتي للخميرة autolysate لدرجة كبيرة في إنتاج الشوربات والصلصات الجافة. لهذا السبب سوف توصف هذه المواد في هذا الجزء. لقد أصبح الإنتاج الصناعي لهذه المنتجات للاستعمال في مطابخ المطاعم والبيت هاما جداً في السنوات الـ 20 الماضية. وبخاصة، فإن معاملة أولية خاصة للمواد الأولية جعلت من الممكن تطوير منتج يمكن بعد إعادة إمهائه السريعة أن يعطي وجبات طعام كاملة جاهزة للاستخدام (مطبوخات جافة)، أو على شكل وجبات خفيفة بين وجبات الطعام (شوربات جافة، شوربات فورية)، أو صلصات.

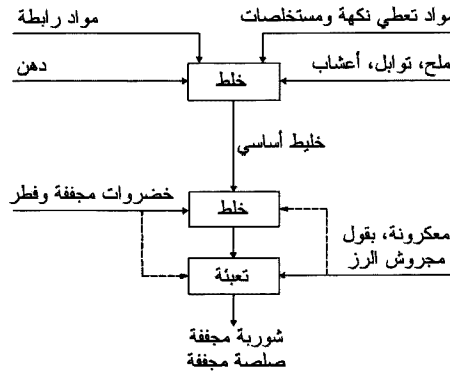
1.8.12 المكونات الرئيسية Main Components

لا تستعمل فقط مستخلصات اللحم وحلاّات البروتين ونواتج التحلل الذاتي للخميرة كمواد حاملة للطعم ولكن تستعمل

أيضاً (اينوسيت غوانيليت) وغلوتامات ريبونوكليوتيدات. وتستعمل تفاعلات الروائح كمواد حاملة للطعم (قارن 3.9.12). تجفف هذه المواد مع أو بدون استخدام حامل (حزام التجفيف تحت تفريغ، ومجفف الرذاذ). ويستعمل الطحين (حنطة، رز، ذرة) وطحين بقوليات (بازلاء، عدس، فاصوليا) والنشا (بطاطا، رز، ذرة) كمواد رابطة، وباستثناء الطحين أو النشا المحلي يستعمل الطحين المنتفخ أو النشا فوري الذوبان الذي تم تلممه بالتجفيف بالمجففات الاسطوانية أو ببقته بعد غليه. وبالحيقة يمكن الحصول على انتفاخ جيد وخواص بعثرة بتكوم هذه المواد. ويتم طبخ القرنيات في أوانسي تحت الضغط لعدة الساعات قبل التجفيف. وإن وقت إعادة الترطيب (الإمهاء) يمكن أن يخفض إلى 4-5 دقائق باستعمال التجفيد. وتجفف المنتجات الأساسية عادة في مجففات الأحزمة في الهواء. وتخضع المعكرونة pasta إلى عمليات الطبخ المسبق بوساطة البخار و/أو الماء أو تستعمل في شكل دهن مجفف، مثل التسي تستعمل في الشرق الأقصى.

ثم يضاف الرزّ في شكل مطبوخ مسبقاً أو مجفف بالتجميد أو بشكل طحين أرز مجفف ميثوق (dried rice flour extrudate). وبعد المعالجة الملائمة (على سبيل المثال: السلوق)، يتم تجفيف الخضار والفطر mushrooms (ويتم التجفيف بوساطة المجففات الاسطوانية والتجفيد). ويتم الحصول على المنتجات ذات الذوبان الفوري بالتجفيف السريع للموائع تحت تأثير طرد مركزي. في هذه العملية، التي تستعمل على نطاق واسع للجزر والرزّ، يتم تجفيف المنتجات في اسطوانة دوارة مثقبة لها شكل السلة بالهواء الحار مع النفخ المستمر عند درجة حرارة 130°م. إن الدهون المستعملة عادة تكون شحم البقر، ودهون النبات المقسّاة، ودهن الدجاج، ودهن الحليب. وهي تستعمل في أغلب الأحيان في شكل المسحوق (قارن 7.4.14). ويعدّ لحم البقر والدجاج من أهم إضافات اللحم التي تحضر بالتجفيف بالهواء أو التجفيد. وكما يضاف الملح والتوابل على شكل توابل طبيعية مطحونة أو على شكل مستخلصات توابل لإكمال الطعم.

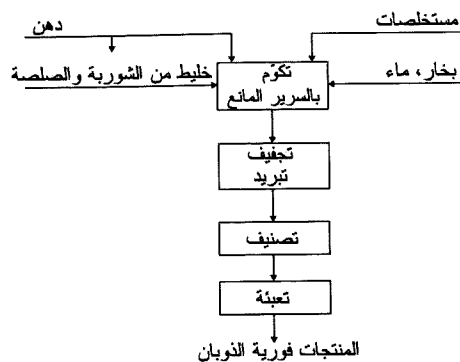
ولتحسين الخواص التقنية، تحتوي الشوربات والصلصات على العديد من المكونات مثل منتجات الحليب، ومنتجات البيض، والسكر، ومولت الدكسترين، والحموض، وبروتين فول صويا، وملونات سكرية، ومانعات التأكسد.



الشكل 36.12: إنتاج الحساء والصلصات الجافة

2.8.12 الإنتاج Production

إن إنتاج الشوربات والصلصات الجافة يتضمّن جوهرياً خلط المواد الأولية التي أنتجت مسبقاً. وإن خطوات هذه العملية يتم توضيحها في (الشكل 36.12). يتم وزن المكونات الفردية من مستودعات المواد الخام وإرسال جرعات آلياً إلى الخلاط يتم بصورة آلية. في خلطات الشوربة التي تحتوي مكونات قابلة للكسر، مثل المعكرونة والخضار الجافة، يتم خلط المكونات المسحوقة أولاً (مواد رابطة، ومسحوق الدهن ومستخلص مسحوق... إلخ) في الخلاطات السريعة. ثم يتم خلط



الشكل 37.12: إنتاج المنتجات فورية الذوبان من خلال التكل

المكوّنات القابلة للكسر بلطف في خطوة خلط بطيئة ثانية. ثم تكوّم هذه الخلطات للاستعمالات الخاصّة (شوربات وصلصات فورية الذوبان)؛ وعموماً فهي لا تحتوي مكوّنات خشنة. وهذا يجري بطريقة الدفعة أو آلياً بواسطة فراش سائل رذاذي محبب fluid bed spray granulator. وفي مصانع التكوّم المستمر (الشكل 37.12) يتم تلقيح كميات المواد المستخلصة والدهن في أنظمة منفصلة. بدلاً عن ذلك، فإن الشورية/ خلطات صلصة النهائية يتم تكوّمها بالترطيب الراجع البخار أو الماء. ثم تجفّف عبر سرير مائع منفصل وتستعمل مواد التغليف لحماية الخليط الجاف من الضوء، والهواء، والرطوبة.

الجدول 22.12: مركبات الطعم في حساء لحم البقر ومرق اللحم المشوي

مركب/أيون	التركيز (mmol/l)	
	المرق ^a	المرق القلي ^b
Aspartic acid	0.05	0.18
Alanine	- ^c	9.41
Glutamic acid	0.3	1.71
Cysteine	- ^c	0.48
5'-AMP	0.14	0.64
5'-IMP	0.4	7.82
Hypoxanthine	- ^c	3.62
Carnosine	6.2	23.4
Anserine	0.7	- ^c
Lactic acid	25.6	155
Succinic acid	- ^c	2.16
Carnitine	2.0	- ^c
Pyroglutamic acid	2.6	- ^c
Creatinine	- ^c	43.3
Creatine	- ^c	20.3
Sodium	2.3	35.6
Potassium	31.3	170
Magnesium	3.0	12.1
Calcium	1.0	- ^c
Chloride	3.1	18.9
Phosphate	10.1	49.4

^a لحم مفروم (500 غ) معلق في لتر من الماء وتم غليه لمدة

ساعتين ثم تم فصل الدهن والترشيح

^b لحم (2 كلغ) تم قليه لمدة 20 دقيقة ثم طهي لمدة 4 ساعات

بعد اضافة لتر من الماء ثم تم صب المرق خارجاً.

^c لا تشارك في الطعم في العينة

9.12 رائحة اللحم Meat Aroma

إن اللحم الخام له رائحة ضعيفة. ويتنحج العديد من الروائح المركزة المختلفة من التسخين. وتعتمد صفات الرائحة على نوع اللحم وطريقة التحضير (طهي بالغللي، أو طبخ بالضغط، أو طهي بالبخار، أو تحميص أو شوي حار جداً). وتعتمد تأثيرات التحضير على درجات الحرارة وتركيز المتفاعلات. وهكذا فإن مستخلص اللحم المائي المحفّف بعناية على البارد، تكون له رائحة اللحم المشوي عندما يسخن، بينما المستخلص المسخن مباشرة، بدون تجفيف، تكون له رائحة المرق bouillon.

1.9.12 مركبات المذاق Taste Compounds

تتكون رائحة اللحم من: (a) مواد الطعم غير الطيارة (b) محسنات الطعم enhancers (c) مكونات الرائحة. تنشأ المركبات الأخيرة أو طلائعها جوهرياً من الأجزاء fractions الذائبة في الماء. وتعد المكونات المدرجة في (الجدول 22.12) من مواد الطعم لمرق لحم البقر وعصير اللحم المشوي. ويعطي محلول هذه المواد على حسب تراكيزها المدرجة في الجدول 22.12 السمات المثالية للطعم التي تتكوّن من الحلوى، والحامض، والمالح، وشبه الغلوتامات glutamate-like (umami) notes. وتنتج مسحة اللحم بوساطة المركبات ذات الرائحة.

2.9.12 المركبات ذات الرائحة Odorants

استعملت تحليلات التخفيف لتوضيح مادة الرائحة الأكثر فاعلية (الجدول 23.12) في لحم البقر المغلي ولحم خنزير وفي لحم وجلد الدجاج المقلّي. ولقد أوضحت تجارب الحذف (قارن 7.2.5) أن المواد التالية هي المواد المسؤولة عن الرائحة الرئيسية في لحم البقر المغلي: اوكتانال، نونانال، 2,4,4(E,E)ديكاداي اينال، ميثان تيول، ميثونال، 2-فورفوريلتيول، 2-مثيل-3-فوران تيول، 3-مركبتو-2-بنتانول HD3F هي مركبات الرائحة المفتاحية في لحم البقر المغلي. وتوجد هذه المركبات أيضاً في لحم الخنزير والدجاج المغلي ولكن توجد اختلافات نوعية في تركيز المكونات بين الأنواع. إن المسحة النمطية لطعم الكاراميل في لحم البقر تنتج من 2-فورفوريل تيول، 2-مثيل-3-فوران تيول و HD3F، التي توجد بتراكيز عالية نسبياً في هذا اللحم. وبالمقارنة فإن التركيز المنخفض إلى حد كبير لـ HD3F في لحم الخنزير يرجع إلى التركيز المنخفض من محتويات الطليعة precursor غلوكوز-6-فوسفات وفركتوز-6-فوسفات.

إن رائحة لحم الخنزير المغلي ليست قوية كالتي توجد في لحم البقر والمواد ذات الرائحة الدهنية هي الأكثر وضوحاً. وتعدّ تراكيز مركبات الكربونيل ذات الرائحة الدهنية مثل هكسانال، اوكتانال، ونونانال أقل في لحم الخنزير، لكن بالنسبة إلى تراكيز 2-فورفوريل تيول، 2-مثيل-3-فوران تيول و HD3F فهي أعلى من لحم البقر. ويظهر أن الاختلاف يجذب شدة رائحة المواد الدهنية في رائحة لحم الخنزير وتصبح المسحة الدهنية في الدجاج أكثر وضوحاً بسبب نقص تكوين النكهتين المحتويتين الكبريت و HD3F.

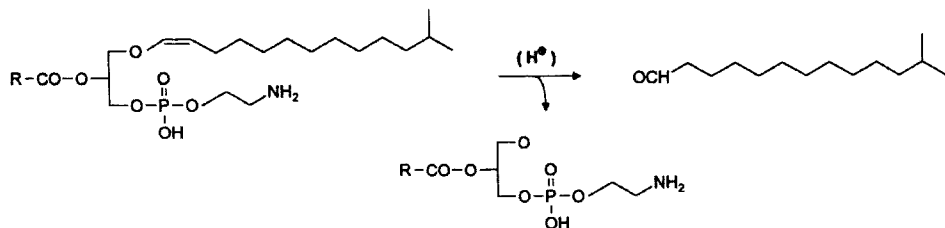
تنتج رائحة الدجاج المقلّي أولاً من ألدهيدات Strecker: متيل بروبانال، 2 و 3-بيوتنال وكذلك مواد الرائحة المشوية 2-اسيل-2-ثيازولين و 2-استيل-1-بيرولين ومركبي الالكيل برازين. وتنتج أيضاً مركبات ثيازولين وبيرولين بتراكيز قليلة أثناء غلي اللحم. ويعدّ 2-استيل-2-ثيازولين من أهم المواد ذات رائحة الشواء في اللحم المقلّي فقط لبضعة دقائق. وهي تقل بالتسخين الطويل (قارن 5.1.3.5)، بينما تزداد أكثر alkyprazines المستقرّة.

الجدول 23.12: تراكيز المواد ذات الرائحة في لحم البقر المغلي ولحم الخنزير والدجاج المقلي

	التراكيز (µg/kg)		الدجاج ^b	
	بقر ^a	خنزير ^a	لحم	جلد
Acetaldehyde	1817	3953	3815	3287
Methylpropanal	117	90	83	538
2-Methylbutanal	n.a.	n.a.	8	455
3-Methylbutanal	26	27	17	668
Hexanal	345	173	283	893
Octanal	382	154	190	535
1-Octen-3-one	9.4	4.8	7.2	10.8
Nonanal	1262	643	534	832
(Z)-2-Nonenal	6.2	1.4	5.5	10.5
(E)-2-Nonenal	32	15	23	147
(E,E)-2,4-Decadienal	27	7.4	11	711
12-Methyltridecanal	961	n.a.	n.a.	n.a.
Hydrogen sulfide	n.a.	n.a.	290	n.a.
Methanethiol	311	278	202	164
Dimethylsulfide	105	n.a.	n.a.	n.a.
Methional	36	11	53	97
2-Furfurylthiol	29	9.5	0.1	1.9
2-Methyl-3-furanthiol	24	9.1	0.4	4.1
3-Mercapto-2-pentanone	69	66	29	27
4-Hydroxy-2,5-dimethyl-3 (2H)-furanone(HD3F)	9075	2170	50	395
2-Acetyl-2-thiazoline	1.4	1.6	2.6	5.8
2-Acetyl-1-pyrroline	1.1	n.a.	0.2	2.9
2-Propionyl-1-pyrroline	n.a.	n.a.	n.a.	0.8
2-Ethyl-3,5-dimethylpyrazine	n.a.	n.a.	n.a.	4.3
2,3-Diethyl-5-methylpyrazine	n.a.	n.a.	n.a.	2.5
p-Cresol	5.9	n.a.	3.4	1.1
Guaiacol	4.3	n.a.	4.3	<1
Butyric acid	7024	17,200	8119	4817

^a البقر (8.8% دهون) والخنزير (1.7% دهون) تم غليها لمدة 45 دقيقة تحت ضغط 80 kpa في درجة حرارة 116°م.
^b تم قلي الدجاج لمدة ساعة في زيت جوز الهند عند درجة 180°م، لحم الصدور (1% دهون) والجلد (46% دهون) تم تحليلها منفصلين
n.a.: لم يتم تحليلها

وإذا سخن لحم بقر لفترة زمنية أطول، يظهر 12-مثيل ثلاثي ديكانال (MT) 12-Methyltridecanal كمادة رائحة هامة خصوصاً في إناء الشوي حيث أن هذه المادة هي إحدى مواد الرائحة التي لا غنى عنها، التي يتطور تأثيرها الكامل بالكشف الشمي الرجوعي وتزيد الشعور الفمّي. إن طلائع MT هي بلازمالوجين التي توجد في الغشاء الدهني للعضلات وتتحلل ببطء hydrolyze بالتسخين (قارن المعادلة 28.12).



(28.12)

الجدول 24.12: تحرير 12-ميثيل ترايديكانال (MT) نتيجة الحلمة للدهون في الأنواع الحيوانية المختلفة

نوع الحيوان	شحوم (غ/كـلغ)	دهن/MT µg/g
البقر ^a	22-14	149-55
البقر ^b	n.a.	63-44
عجل ^a	12	19
الأيل الأحمر ^a	25	5
الغزال ^a	14	16
الخنزير ^a	19-15	2.7-1.3
الخنزير ^b	n.a.	1.6
الدجاج ^b	n.a.	0.3
الديك الرومي ^b	n.a.	1.6

العينات قُطرت تقطيراً مرتداً بواسطة: ^a حمض كلور الماء لمدة ساعة، ^b عند pH 5.7 لمدة 4 ساعات
n.a.: لم تحلل

ويتم تحرير كميات كبيرة من MT فقط بحلمة الشحوم في لحم المجترات، ولكن ليس من دهون الخنزير ولحم الدجاج، كما هو موضح (بالجدول 24.12). وهناك دلائل إلى وجود كائنات دقيقة في معدة المجترات التي تنتج MT الذي يُضمّن بعد ذلك إلى البلازما لوجين.

ويزداد تركيز MT في الشحوم المفسفرة في عضلات لحم البقر بزيادة العمر. والدراسات التي أجرت حتى الآن تشير إلى وجود علاقة خطية التي يمكن أن تكون هامة لاستعمالها في تعيين عمر لحم البقر.

الجدول 25.12: مقارنة مواد الرائحة في لحم الضأن النيء (I) والهيرة المطبوخة (II)

Compound	Amount (µg/kg)	
	I	II
4-Ethyl-octanoic acid	255	217
4-Methyl-octanoic acid	278	502
(E)-2-Nonenal	27	21
(E,E)-2,4-Decadienal	2.9	4.6
(E,E)-2,4-Nonadienal	1.4	3.8
(Z)-1,5-Octadien-3-one	0.8	2.1
4-Hydroxy-2,5-dimethyl-3-(2H)-furanone (HD3F)	<50	9162

ولقد أدرجت المواد ذات النكهة الهامة في لحم الضأن الخام والمطهي في (الجدول 25.12). وإن الصفة المميزة هي وجود اثنين من الأحماض الدهنية المتفرعة التي توجد في اللحم الخام وتنتج رائحة لحم الضأن. ويعدّ (E)-2-nonenal وغيره من مواد ذات الرائحة الناتجة من فوق أكسدة الشحوم موجودة بكميات ليست بكثيرة في اللحم الخام. ويتشكّل HD3F فقط أثناء الطبخ.

3.9.12 معالجة النكهات Process Flavors

إن الروائح التي يحصل عليها من تسخين طلائع الرائحة تستعمل في تعطير الأغذية. والهدف الهام من معالجة النكهات هو إنتاج نوعيات من الروائح مشابهة لرائحة اللحم. وهذا يتم على وجه الخصوص عند تسخين سيستئين مع ريبوز، كما هو موضح (بجدول 26.12). ويعدّ الغلوكوز أقل فاعلية وإن رامنوز يعزز تكوين HD3F.

الجدول 26.12: تكوين المواد ذات الرائحة المناسبة بتسخين السيستين مع الريبوز، والغلوكوز أو الرامنوز

Compound	Amount (µg/kg)		
	Ribose	Glucose	Rhamnose
2-Furfurylthiol	12.1	2.8	0.8
2-Methyl-3-furanthiol	19.8	1.9	0.8
3-Mercapto-2-pentanone	59.9	13.9	7.3
4-Hydroxy-2,5-dimethyl-3(2H)-furanone (HD3F)	18.5	79.4	19,800

^a خليط من السيستين (3.3 ملي مول) وأحادي السكريد (10 ملي مول) مذابة في محلول داريء (100 م؛ 0.5 مول/ل؛ 5.0 pH) سخنت لحرارة 145°C لمدة 20 دقيقة.

ولأسباب اقتصادية، أجريت محاولات كثيرة لإستبدال الطلائع الفردية بمواد رخيصة، مثل حلامه البروتين hydrolysate الرخيصة نسبياً التي استعملت كمصدر حمض أميني وطلائع هامة لروائح اللحم مثل الثيامين وفوسفات السكريات الأحادية monosaccharide التي طبقت على شكل نواتج التحلل الذاتي autolysates للخميرة. ثم تضاف الدهون أو الزيوت لإنتاج مركبات الكربونيل التي تساهم في إنتاج رائحة اللحم المميزة لنوع الحيوان.

4.9.12 عيوب الرائحة Aroma Defects

إذا تم تخزين اللحم المطبوخ لفترة قصيرة مثلاً لمدة 48 ساعة عند 4°C تظهر عيوب الرائحة التي تصبح ملحوظة على نحو كرهه خصوصاً بعد التسخين وهي تتميز بشكل طعم معدني، لاذع ومتعفن وفج. هذا العيب يسمى أيضاً النكهة بعد التسخين (WOF) warmed over flavor وهي التي تنتج بواسطة فوق أكسدة الشحوم (قارن 1.2.6.12). والدليل لهذا العيب هو مركب هكسينال، الذي يزيد كما هو في (الجدول 27.12).

الجدول 27.12: التغيرات في تراكيز المواد ذات الرائحة الهامة عند التخزين البارد وإعادة تسخين لحم البقر المشوي

المركب	التركيز (µg/kg)	
	I ^a	II ^b
Hexanal	269	2329
trans-4,5-Epoxy-(E)-2-decenal	1.5	10.7
4-Hydroxy-2,5-dimethyl-3(2H)-furanone (HD3F)	1108	665

^a همبرغر قليت لمدة 7 دقائق.

^b كما في 1 ثم التخزين على 4°C لمدة 48 ساعة ثم سخنت لمدة 4-5 دقيقة على 70°C حتى وصلت درجة حرارة الداخل إلى 60-65°C.

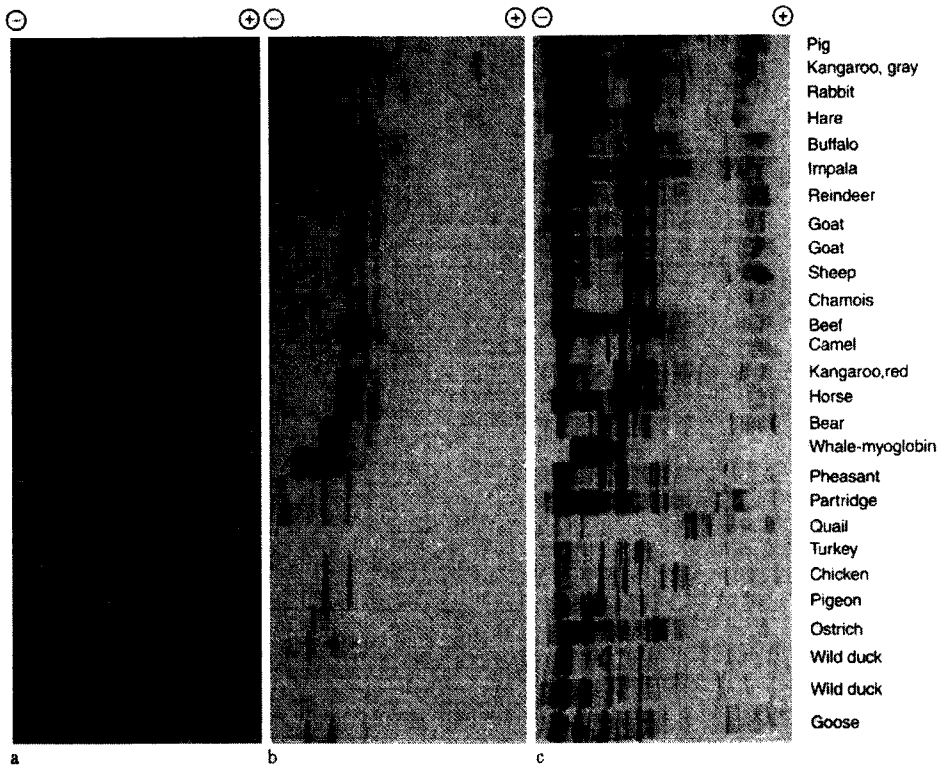
إن التغيرات الأخرى التي تساهم في عيوب الرائحة هي الزيادة في ايبوكسي ديكينال epoxydecenal المسؤول عن الرائحة المعدنية/المتعفنة وهو ناتج من فوق أكسدة حامض لينولييك مثل هكسينال، (قارن 9.1.2.7.3)، وكذلك النقص في HD3F وهذا المركب الأخير يحمّل أنه ناتج عن تفاعل مجموعته الاينولية ذات OH مع جذر بيروكسي. يظهر WOF في لحم الدجاج أسرع بكثير لأن محتوياته من حمض اللينولييك هي 10 مرات أكثر مما هو في لحم البقر. إلى جانب التغيرات في تركيز النكهات المدرجة في الجدول 27.12، فإن تدرج 2,4-decadienal وهو نموذجياً لفوق أكسدة الشحوم المتقدمة (قارن 9.1.2.7.3) له تأثير إضافي سلبي على الرائحة.

ويتم تثبيط WOF بالإضافة التي تربط أيونات الحديد مثل عديد الفوسفات، وفيتين، وEDTA. وبالمقارنة، فإن مانعات التأكسد غير مؤثرة تقريباً. ولذا يفترض وجود آلية ذات مقر نوعي مكتنفة في تشكيل WOF. إن أيونات Fe المحررة في عملية الطبخ ترتبط بالشحوم الفوسفورية عن طريق ثمالة الفوسفات سالبة الشحنة، وبالتالي تنضم لثمالات الأسيل غير المشبعة الموجودة في هذه الدهون. إن الجذور من تفاعل فنتون لأيونات الحديد ومع فوق البيروكسيدات (قارن 8.1.2.7.3) تهاجم فقط ثمالة الأسيل غير المشبعة بادئة تفاعل فوق أكسدتها وهذه الفرضية يمكن أن توضح أيضاً الملاحظة بأن الأيونات عديدة التكافؤ multivalent مثل Ca^{+2} و Al^{+3} تمنع تكوين WOF لأنها تزيح أيونات الحديد من الفوسفوليبيدات.

10.12 تحليل اللحم Meat Analysis

1.10.12 اللحم Meat

إن تحديد نوع الحيوان، ومنشأ اللحم، وتفريق بين اللحم الطازج من اللحم الذي حفظ مجمداً وبعد إزالة بالتجميد، والسيطرة على الأدوية البيطرية ذات أهمية كبيرة. تتضمن الأدوية المضادات الحيوية (مثل بنسلين، ستربتوميزين، تتراسايكلن، ... إلخ). التي تستعمل لمعالجة ماشية الألبان المصابة بالتهاب الضرع، ومواد كيميائية أخرى، تشمل ثنائي إثيل ستلسترول، التي تستعمل في الماشية لزيادة كفاءة تحويل الغذاء إلى اللحم.



الشكل 38.12: فصل بروتينات الهيمول العضلية من مختلف الحيوانات ذوات الدم الحار (الثدييات والطيور) باستعمال الرحلان البؤري متساوي التوتر على المواد الهلامية بولكرميد (PAGIF، PAGplate، تتراوح درجة pH 9.5-3.5). (وفقاً Kaiser، 1988). a الميوغلوبين (والهيموغلوبين) مناطق دون صبغ؛ b الميوغلوبين ومناطق الهيموغلوبين بعد معالجتها بـ o -dianisidine/ H_2O_2 ؛ c بروتين المناطق بعد صبغها بأزرق الكوميسي اللامع.

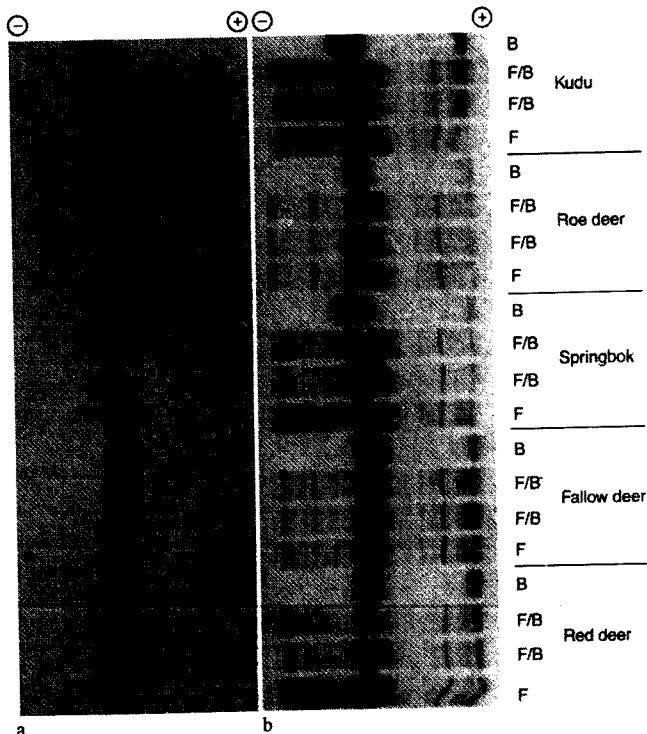
1.1.10.12 الأصل الحيواني Animal Origin

يمكن تحديد أصل اللحم الحيواني بطرق المناعة الكيميائية والرحلان الكهربائي وكذلك بطريقة PCR الموصوفة في 2.2.4.6.2، وسيناقش هنا تحليل البروتين بالرحلان الكهربائي، وإن الأصل الجنسي لعينات اللحم له أهمية أيضاً كما هو مناقش هنا للحم البقر.

1.1.1.10.12 الرحلان الكهربائي Electrophoresis

تستعمل هذه الطريقة لتعيين الأصل الحيواني أو النباتي للغذاء، وقد أثبت الرحلان الكهربائي أهميته عندما يكشف عن خلط رحلاني لمستخلصات البروتين مناطق أو شرائط للبروتينات تكون مميزة لمصدر البروتين. هكذا، فإنه في تحليل اللحم مثلاً تسمح هذه الطريقة بالتفريق بين أكثر من 40 نوعاً من اللحم الحيواني، مثل لحم البقر، والخنزير، والحصان، والجاموس، والخراف، طيور الصيد والدواجن (الشكل 38.12).

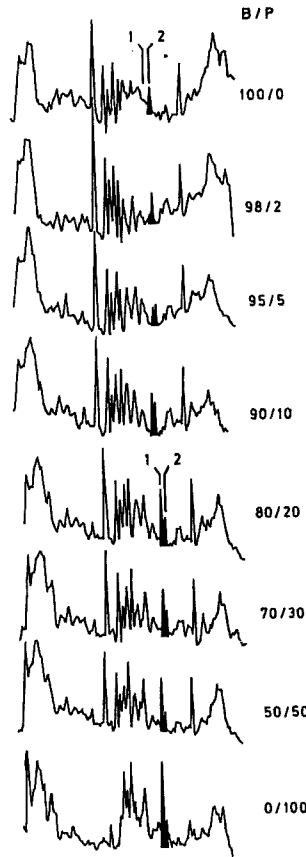
يتم استخلاص بروتين الهيولى العضلية بالماء لإجراء هذا التحليل. ويتم الفصل بالرحلان الكهربائي بالدرجة الأولى على هلام بولي اكريلاميد، وكان يستعمل النشا وهلام agarose بدلاً منه سابقاً. وإن التطبيق المدروج في pH (وتسمى هذه الطريقة الرحلان البؤري متساوي التوتر) يعطي طرازاً جيداً للبروتينات. وقد تحققت المهمة الأولى مباشرة بعد التفريق بالرحلان الكهربائي على أساس منطقتي ميوغلوبين أحمر (الشكل a38.12) إن نسبة شدة هذه المناطق التي تمثل ميثميوغلوبين وميوغلوبين المؤكسج تتغير مع مدة تخزين اللحم أو المستخلص وهي ليست ذات أهمية للتقويم. ويمكن تكثيف منطقتي ميوغلوبين وهيوميوغلوبين بمعالجتها بمادة اورثوداي انيسيدين/H₂O₂ (الشكل b38.12) ثم الصبغ لاحقاً بصبغة أزرق الكوميسي اللامع التي تُظهر جميع البروتينات (الشكل c38.12).



الشكل 39.12: الأنواع الحيوانية ذات أنماط الميوجلوبين نفسه. فصل بوساطة الرحلان البؤري متساوي التوتر لبروتينات العضلات الذوابة في الماء [F]، والدم [B]، وخليط من كل من [F/B] (انظر الشكل 38.12، بحسب Kaissar، 1988). a. ومناطق الميوجلوبين وهيوميوجلوبين بعد المعاملة بـ o-dianisidine/H₂O₂؛ b مناطق بروتين بعد صبغها بأزرق الكوميسي اللامع.

يمكن أن تُميز بعض الأنواع الحيوانية عن طريق شريط الميوجلوين (مثل لحم البقر، والجاموس، ولحم الخنزير، والحصان، والكنغر الأحمر والرمادي) وغيرها مما يتم تعيينها في مجموعات. ويتم استعرافها باستعمال مخطط الرحلان الكهربائي المصبوغ بأزرق الكوميسي اللامع (الشكل 39.12). ويعدّ التمييز بين عائلة Cervidae (أيل) وعائلة Bovidae (الحيوانات ذات القرن) صعب جداً، باستثناء الفصيلة البقرية Bovinae (الماشية)، كما في الطيبي الأيل، وطيبي المراحة، الأيل، الرثة، الكود¹، القوقز² وبقر الوحش³، والغنم، والماعز، والشمواة⁴. هنا يمكن أن يستعمل الميوجلوين إذا كان اللحم يحتوي مكونات دم كافية، كما في حالة طيور الصيد game، أو إذا كان الدم متوفراً بصورة منفصلة (الشكل 39.12a).

إنّ التحاليل المذكورة أعلاه محددة باللحم النيء لحدوث التمسخ في اللحم المعالج بالحرارة، ويزيد التمسخ بزيادة الحرارة والوقت ويجعل الاستعراف بطرق المناعة الكيميائية والرحلان الكهربائي أكثر صعوبة. وبما أن الـ DNA أكثر ثباتاً للحرارة من البروتين فتعدّ طريقة PCR بديلاً واعداداً في هذه الحالات (قارن 2.2.4.6.2).



الشكل 40.12: خليط لحم البقر ولحم الخنزير: مخطط قياس الكثافة لبروتينات الهيولى العضلية المفصول بواسطة PGIF وصحيفة PAG. مدى pH: 3.5-9.5 B/P نسبة خلط لحم بقر/لحم خنزير وزناً %. (بحسب Kaiser, 1980b)

¹ الكود: بقرة وحشية إفريقية. (المدقق العلمي)

² القوقز: طيبي جنوب إفريقي رشيق القفز. (المدقق العلمي)

³ بقر الوحش: حيوان إفريقي من الطيبي له قرون منحنية وقاسية. (المدقق العلمي)

⁴ الشمواة: حيوان مجتر من الطيبي. (المدقق العلمي)

يمكن تقدير نسبة نوع واحد من اللحم في الخليط من شدات مناطق الدليل في مخطط الرحلان الكهربائي، وهذا موضح في الشكل 40.12 الذي يستعمل خليطاً من لحم البقر والخنزير المفروم.

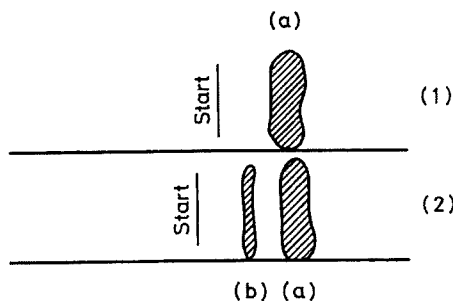
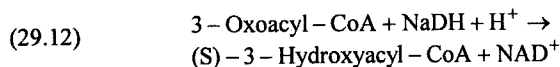
2.1.1.10.12 Sexual Origin of Beef اللحم الجنسي للبقرة

يمكن أن يحدد الأصل الجنسي للحم البقر بتحليل الهورمونات الستيرويدية steroid hormones حيث أن تراكيز هذه المركبات الفردية تتفاوت كثيراً، لذا تستعمل النسبة بين البروجسترون والبرغنينولون التي يُحصل عليها من تحليل GC/MS. وهذه القيمة تساوي في المتوسط 0.5 للثيران و7.9 للعجول.

2.1.10.12 التفريق بين اللحم الطازج واللحم المجمد Differentiation of Fresh and Frozen Meat

إن أنماط النظر الإنزيمي في عضيات الخلية organelles، مثل المتقدرات والصغوروات، تختلف في أغلب الأحيان عن تلك التي في الهوى. وعندما يتم تخرب أغشية العضيات سواء بالعمليات الكيميائية أو الفيزيائية يحدث مزج لنظير الإنزيم في الهوى. وقد لوحظ هذا الضرر الغشائي في حالة التجميد وإزالة التجميد، على سبيل المثال، في نسيج العضلات الذي يوجد فيه النظر الإنزيمي الناقل لزمره أمين الغلوتامات والاكوسالات (GOT) مرتبباً بأغشية المتقدرات والذي يتحرر جزئياً ويوجد في الهوى العضلية. وبالتالي فإن المعصور من اللحم الطازج غير المجمد واللحم المزال تجميده يحتوي هذه الإنزيمات وأيضاً يحتوي النظائر الإنزيمية المشتقة من المتقدرات. ويمكن فصل النظائر الإنزيمية لـ GOT باستعمال الرحلان الكهربائي (الشكل 41.12) ويمكن تطبيق هذه الإجراءات على الأسماك.

وبعد الإنزيم β -hydroxyacyl-CoA-dehydrogenase (HADH, EC 1.1.1.35) مناسباً أيضاً للكشف عن اللحم أو السمك المجمد. فإن هذا الإنزيم يحفز التفاعل الموضح بالمعادلة 29.12 أثناء أكسدة الأحماض الدهنية. حيث أن هذا الإنزيم مرتبط بالغشاء الداخلي للمتقدرات ويحرر في عملية التجميد/إزالة التجميد. ويمكن قياس نشاطه في العصير باستعمال acetoacetyl CoA أو الركازة الاصطناعية N-acetylacetyl cysteamine.



الشكل 42.12: التفريق بين الكبد الطازج (1) من كبد مجمد وأخرى مزال تجميدها (2) بواسطة التفريق بالرحلان الكهربائي لناقل أمين غلوتامات - او كسال استيت (a) الهوى العضلية (b) GOT المتقدرات (بحسب Mašić و Hamm، 1975)

3.1.10.12 الأصبغة Pigments

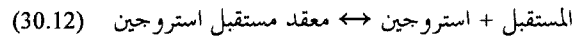
يجري تحليل الأصبغة لتقويم طراجة اللحم، حيث تم تعيين الأصبغة الفردية، مثل الميوغلوبين (أرجواني أحمر)، الميوغلوبين المؤكسج (أحمر) والميميوغلوبين metmyoglobin (أسمر).

4.1.10.12 المعالجة بمستحضرات إنزيمات البروتينيز Treatment with Proteinase Preparations

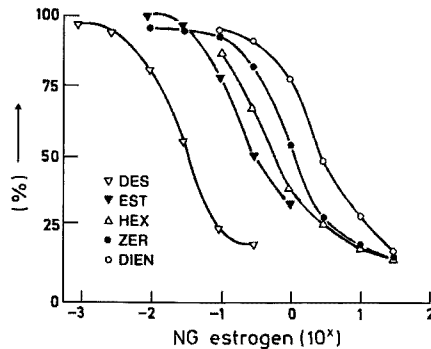
إن حقن إنزيم بروتيناز في العضلات أو في أوعية الدم يُدرِّك البروتينات البنيوية ومن ثم يمكن استعمال الإنزيمات المحللة للبروتينات لتطرية اللحم. وهذه الإنزيمات هي ذات منشأ نباتي أو ميكروبي تستعمل في صناعة اللحوم والدواجن بينما يستعمل بعضها كمطريات للحوم في البيوت. إن التعيين التحليلي للبروتينازات ينطوي على قليل من الصعوبة. يمكن أن تستند التحاليل الممكنة على استخدام الرحلان الكهربائي باستخدام قرص هلامي لمستخلص اللحم والذي يحضر في وجود اليوريا و SDS. وتزداد كثافة لون شريط شدف الكولاجين منخفضة الوزن الجزيئي وضوحاً في اللحم المعامل بإنزيم البروتيناز.

5.1.10.12 الستيرويدات الابتنائية Anabolic steroids

توجد هذه المركبات الابتنائية في العلف الحيواني كمادة مضافة لزيادة نمو النسيج العضلي ونتيجة لأخطارها الكامنة على الصحة، فقد حظرت العديد من البلدان استخدام البعض من هذه المركبات. ويمكن الكشف عنها باستعمال اختبار رحم الفأر mouse uterus test أو باستخدام المقاييس المناعية الإشعاعية radioimmunoassay. حيث أن العديد من المستقبلات البروتينية الخاصة التي لها القدرة على الارتباط بقوة إلى الاستروجين تم عزلها من رحم الأرنب أو الماشية. ويوجد معقد الهرمون-المستقبل في حالة توازن كيميائي مع مكوثاته:



إن الاستروجين غير الموسوم المرتبط إلى المستقبل في عينة الاختيار يزاح كلية بإضافة β -17-استراديول الموسوم بالترتوم من أجل المقاييس المناعية الإشعاعية. وللوصول إلى حالة الاتزان تخضع كمية مناسبة من المستقبل البروتيني مع كمية ثابتة من الاستروجين الموسوم مع عينة الاختبار. وسوف تتناقص كمية معقد مستقبل استراديول المشع ^3H بوجود الاستروجين المنافس من مستخلص اللحم. وإن ألفة الربط لمستقبل الاستروجين تعتمد على غمط الاستروجين الموجود (الشكل 42.12) وعليه فإن حدود الكشف تختلف وتتراوح بين 0.3 إلى 50 ppb (مليغرام في الطن المترى).



الشكل 42.12: الألفة النسبية لارتباط مركب استروجين إلى مستقبل استروجين حصل على 50% ارتباط من: 0.034 ng من ثنائي ستيلستترول (DES) و 0.33 ng مع β -17-استراديول (EST)، 0.6 ng هكس استترول (HEX)، 1.2 ng زانول (ZER)، 2.9 ng ثنائي اينستترول (DIEN).

(بحسب Ingerowski and Stan، 1978).

ويمكن أن تفصل هذه المركبات الابتنائية بوساطة الفصل الاستشرابي الغازي السائل gas-liquid chromatography بعد اشتقاق derivatization المجموعات الوظيفية القطبية، واستعرافها باستعمال مقياس الطيف الكتلي mass spectrometry. إن هذه الطريقة تسمح بتعيين المكونات التي ليس لها أو لها مكونات استروجينية ضعيفه ولكن في الماضي عانت هذه الطريقة من الفقد الكبير في تحضير العينة وكذلك فهي لا تستطيع أن تتنافس مع المقاييس المناعية الإشعاعية في الحساسية sensitivity. ولكن في هذه الأثناء يمكن إزالة عيوب هذه الطريقة.

6.1.10.12 المضادات الحيوية Antibiotics

تستعمل المضادات الحيوية كجزء من المداواة لعلاج أمراض الحيوانات، وأحياناً في التراكيز المنخفضة، كمكون للعلف الحيواني لزيادة الانتفاع من الغذاء ولتعزيز النمو الحيواني. ويتم الكشف عن المضادات الحيوية عادة بجمع نمو البكتيريا اختبار ميثط inhibitor test. وتعدّ بكتريا العصوية الرقيقة ذرية *B.subtilis* BGA أحد كائنات الاختبار الحية الموصى باستعمالها.

لا بد من استعمال الطرق الكيميائية لتمييز وقياس المضادات الحيوية والمستحضرات البيطرية الأخرى. ويعدّ الفصل الكروماتوجرافي المقترن بمطياف الكتلة الطريقة الرئيسية المستخدمة لذلك. ويمكن تعيين التتراسيكلين وهو أحد المضادات الحيوية الشائعة بسهولة نسبية باستعمال مقياس التألق لمستخلصات fluorometric اللحم النقية والمحضرة بشكل مناسب.

2.10.12 اللحم المصنّع Processed Meats

إن تحليل اللحم المصنّع يرتبط بتأكيد صحة تركيبه إلى جانب نوع الحيوان والتحكم بالمضافات. ويكون هنا الاهتمام بمحتوى الماء الخارجي المضاف والسكريات المحتوية مثخنات القوام thickener والمواد الرابطة والمضافات غير البروتينية والدهن. وبالإضافة إلى ذلك، فإن تعيين النيتريت والنترات و نيتروزامين، ولتحسين اللون الوردي للأحمر اللحم المصنّع، يحتل حامض أسكوربيك أهمية في منتجات اللحم المعالجة بالتخليل. وتشمل المشاكل التحليلية الأخرى الكشف عن الفوسفات المكتنفة، وحامض الستريك وغلوكون دلتا لاكتون glucono-δ-lactone، وكذلك الكشف عن المركبات العطرية عديدة الحلقات polycyclic في اللحوم المدخنة والذيفانات الفطرية mycotoxins في المنتجات المرغوب أو غير المرغوب فيها نمو الفطريات molds وعلى مركبات الكلور في التوابل.

1.2.10.12 المكونات الرئيسية Main Ingredients

إن النظرة الأولى إلى تركيب اللحم المصنّع فيما إذا كان يحتوي زيادة من الدهن أو الكربوهيدرات، التي تقلل محتوى البروتين وبالتالي تقلل من قيمة اللحم المصنّع يحصل عليها بالتحليل التقريبي للمكونات الرئيسية للمنتج مثل: الرطوبة، والبروتين الخام، والدهن ومحتوى الرماد. فإذا بلغ مجموعها أقل من $100 \pm 0.5\%$ من وزن العينة، إذاً يجب التحقق من إضافة مواد رابطة كربوهيدراتية. ويجب التحقق من النتائج الإيجابية أكثر، بما أن تضمين الكبد اللحم المصنّع يمكن أن يزود بالغلوكوجين وعليه فإن ذلك يستلزم تحليلاً شاملاً للكربوهيدرات.

2.2.10.12 الماء المضاف Added Water

يتعلق محتوى الرطوبة بمحتوى البروتين وهو ثابت نسبياً. وتعتمد طريقة Feder لتحليل الماء المضاف إلى اللحم المقطّع أو المفروم أو إلى نمط مستحلب السحق تستند على هذه النتائج. وهذه الطريقة تستعمل المعادلة التحريبية:

الماء المضاف (%) = الرطوبة (%)

$$(31.12) \quad - \text{ البروتين } (\%) \times F$$

F للحم البقر ولحم الخنزير = 4.0؛

F لأفخاذ الدواجن = 3.9 وصدور الدواجن = 3.6

هذه الطريقة غير المباشرة لتقوم الكمية المضافة من الماء تعرضت للنقد مراراً وتكراراً. بالرغم من هذا، لم تطور حتى الآن طريقة أفضل منها. بالرغم من ذلك، فإن محتوى الماء المحسوب لا يستعمل أبداً بمفرده في تقويم منتج اللحم. إذ يضاف إلى ذلك بيانات هامة أخرى مثل محتوى بروتين العضلات ونسبة الدهن إلى البروتين.

3.2.10.12 اللحم الطري (الهبرة) الخالي من النسيج الضام Lean Meat Free of Connective Tissue

يُعبّر عن قياس جودة اللحم بكمية اللحم الأحمر (الهبرة) الخالي من الأنسجة الضامة التي تتوافق مع بروتين اللحم الخالي من بروتين الأنسجة الضامة (MPDCP) وللحصول على هذه القيمة، تحلل عينة اللحم لمعرفة بروتينات الأنسجة الضامة (CP) والبروتين المضاف الخارجي (EP) والنتروجين غير البروتيني (NPN)، مثل الغلوتامات، والبيورين ومشتقات الريميديين واليوريا. تخصم هذه القيم عندها، من قيمة البروتين الكلي (TP):

$$(32.12) \quad \text{MPDPC} = \text{TP} - (\text{CP} + \text{EP} + \text{NPN})$$

وتوجد طريقة أخرى تلك التي ما زالت تحت التجريب وهي تستند إلى المعالجة الصارمة لعينة اللحم بالتسخين إلى 130°م عند pH 9. وتحت هذه الشروط، تذوب البروتينات الخارجية والكولاجين وبروتينات بلازما الدم، بينما يحسب البروتين المتبقي على أنه MPDCP باستعمال عامل ثابت.

1.3.2.10.12 بروتين النسيج الضام Connective Tissue Protein

يعدّ الحمض الأميني 4-هيدروكسي برولين مركباً واصماً marker للنسيج الضام، حيث يوجد فقط في بروتين النسيج الضام. ويتم تعيين كمية 4-هيدروكسي برولين في حلالة حامضية للعينة أو البروتين المعزول باستعمال محلّل الحموض الأمينية، أو تكوين لون باستعمال تفاعل لوني معين. والأخير، هو المقبول على نحو واسع عملياً، وهو طريقة قياس ضوئية photometric مباشرة تعتمد على أكسدة هيدروكسي برولين في محلول قلوي بوساطة ماء الأكسجين H₂O₂ أو N-كلورو-p-تولوين سلفوناميد (كلورامين T). وتعطي الأكسدة مشتق pyrrole، الذي يتم تكثيفه مع p-ثنائي متيل امينو بنزالدهيد لتشكيل صبغة حمراء. ويتم حساب محتوى النسيج الضام للحم بضرب قيمة هيدروكسي برولين بالعامل 8، التي توافق معدل من 12.4% محتوى hydroxyproline في النسيج الضام.

2.3.2.10.12 Added Protein البروتين المضاف

لكي نحسن من قدرة اللحم المصنّع على الاحتفاظ بالماء، فإن المنتج يمكن أن يحتوي الحليب، أو بروتين الصويا أو البيض. ويمكن الكشف عن هذه البروتينات أما بالطرق المناعية الكيميائية immunochemically مثل طريقة مقايسة المتر المناعي المرتبط ELISA (قارن 3.6.2) ذات الحساسية العالية أو بتقنية PCR (قارن 2.4.6.2) الحساسة لدرجة أكبر والمناسبة لتحضيرات اللحم الساخنة. إن إضافة بروتينات أخرى عادة محددة: بالقانون لأن التقويم الكمي لها مطلوب، وهو صعب جداً.

4.2.10.12 Nitrosamines النتروزامينات

لا يكون السؤال فقط عن ارتفاع محتوى النيتريت والنترات في اللحم المعالج بالتخليل، ولكن أيضاً فيما إذا تكونت النتروزامينات ومدى وجودها في اللحم (قارن 8.9). و توجد النتروزامينات عموماً في تراكيز قليلة جداً وحيث إن بعض هذه المركبات يمثل خطراً عظيماً على الصحة، لذلك يجب أن تكون قابلة للكشف بتركيز أقل من 0.1 جزء في المليون في الغذاء المعد للإستهلاك البشري. وتتوفر نفس الإجراءات للكشف عن النتروزامينات الطيارة التي وصفت في وقت سابق عندما تناولنا تحليل مواد الرائحة. (قارن 2.5). وعلى أية حال، يجب أن يؤخذ في الاعتبار وجود احتياطات وقائية أثناء خطوة الفصل، حيث أن فصل النتروزامينات يجب أن لا يحدث عند pH منخفض لأن الوسط الحامضي في وجود بقايا نيتريت اللحم يعزز أكثر تخليق *de novo synthesis* النتروزامينات. وبما أن الجزء المفصول من المركبات الطيارة المتعادلة التي تحتوي النتروزامينات لها تركيب معقد جداً فإن الاستعراف المعتمد على بيانات الاحتفاظ الاستشراب الغازي غير ممكنة لذلك يحتاج إلى بيانات طيف الكتلة لتحقيق البنية الكيميائية.

11.12 المراجع

- Geesink, G.H., Kuchay, S. Chrishti, A.H., Koohmaraie, M.: μ -Calpain is essential for postmortem proteolysis of muscle proteins. *J. Anim. Sci.* 84, 2834 (2006)
- Giddings, G.G.: The basis of color in muscle foods. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 9, 81 (1977)
- Graf, E., Panter, S.S.: Inhibition of WOF development by polyvalent cations. *J. Food Sci.* 56, 1055 (1991)
- Grundhöfer, F.: Fleisch und Erzeugnisse aus Fleisch. In: Taschenbuch für Lebensmittelchemiker und -technologien, Band 1 (Ed.: W. Frede) Springer-Verlag, Berlin, 1991, pp. 249
- Guth, H., Grosch, W.: Dependence of the 12-methyltridecanal concentration in beef on the age of the animal. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 201, 25 (1995)
- Gutschmidt, J.: The storage life of frozen chicken with regard to the temperature in the cold chain. *Lebensm. Wiss. Technol.* 7, 139 (1974)
- Hamm, R.: Kolloidchemie des Fleisches. Verlag Paul Parey: Berlin. 1972
- Hamm, R., Masic, D.: Routinemethode zur Unterscheidung zwischen frischer Leber und aufgetauter Gefrierleber. *Fleischwirtschaft* 55, 242 (1975)
- Hawkes, R.: Identification of Concanavalin A-binding proteins after sodium dodecyl sulfate-gel electrophoresis and protein blotting. *Anal. Biochem.* 123, 143 (1982)
- Herrera-Mendez, C.H., Becila, S., Boudjellal, A. Quali, A.: Meat aging: Reconsideration of the current concept. *Trends Food Sci. Technol.* 17, 394 (2006)
- Herrmann, Ch., Thoma, H., Kotter, L.: Zur direkten Bestimmung von Muskeleiweiß in Fleischerzeugnissen. *Fleischwirtschaft* 56, 87 (1976)
- Bailey, A. J. (Ed.): Recent advances in the chemistry of meat. The Royal Society of Chemistry, Burlington House: London. 1984
- Bailey, A. J.: The Chemistry of Collagen Cross-links and their role in meat texture. *Proc. 42nd, Annual Reciprocal Meat Conf.*, 127 (1989) publ. 1990
- Bekhit, A.E.D., Faustman, C.: Metmyoglobin reducing activity. *Review. Meat Science* 71, 407 (2005)
- Belloque, J., Garcia, M.C., Torre, M., Marina, M.L.: Analysis of soybean proteins in meat products: A review. *Crit. Rev. Food Sci. Nutri.* 42, 507 (2002)
- Bornstein, P., Sage, H.: Structurally distinct collagen types. *Annu. Rev. Biochem.* 49, 957 (1980)
- Brander, J., Eyring, G., Richter, B.: Würzen. In: Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. edn., vol. 24, p. 507, Verlag Chemie: Weinheim. 1983
- Cerny, C., Grosch, W.: Quantification of character-impact odour compounds of roasted beef. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 196, 417 (1993)
- Drumm, T.D., Spanier, A.M.: Changes in the content of lipid autoxidation and sulfur-containing compounds in cooked beef during storage. *J. Agric. Food Chem.* 39, 336 (1991)
- Elkhalifa, E.A., Marriott, N.G., Grayson, R.L., Graham, P.P., Perkins, S.K.: Ultrastructural and textural properties of restructured beef treated with a bacterial culture and splenic pulp. *Food Microstructure* 7, 137 (1988)
- Gault, N. F. S.: Structural aspects of raw meat. In: The chemistry of muscle-based foods (Eds.: D.E. Johnston, M.K. Knight, D.A. Ledward) Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1992, pp. 79

- Müller, W.-D.: Erhitzen und Räuchern von Kochwurst und Kochpökelware. *Fleischwirtschaft* 69, 308 (1989)
- Pearson, A.M., Young, R.B.: Muscle and meat biochemistry. Academic Press: San Diego, CA. 1989
- Piasecki, A., Ruge, A., Marquardt, H.: Malignant transformation of mouse M2-fibroblasts by glycerol chlorohydrines contained in protein hydrolysates and commercial food. *Arzneim.-Forsch./Drug. Res.* 40, 1054 (1990)
- Potthast, K., Hamm, R.: Biochemie des DFD-Fleisches. *Fleischwirtschaft* 56, 978 (1976)
- Price, J.F., Schweigert, B. S. (Eds.): The science of meat and meat products. 2nd edn., W. H. Freeman: San Francisco, 1971
- Ruiz-Capillas, C., Jimenez-Colmenero, F.: Biogenic amines in meat and meat products. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 44, 489 (2004)
- Sargent, J. A.: The application of cold stage scanning electron microscopy to food research. *Food Microstructure* 7, 123 (1988)
- Scanlan, R.A.: N-Nitrosamines in foods. *Crit. Rev. Food Technol.* 5, 357 (1974)
- Schlichtherle-Cerny, H., Grosch, W.: Evaluation of taste compounds of stewed beef juice. *Z. Lebensm. Unters. Forsch. A* 207, 369 (1998)
- Schormüller, J. (Ed.): *Handbuch der Lebensmittelchemie*. Vol. I, Springer-Verlag: Berlin. 1965
- Schultz, H.W., Anglemier, A.F. (Eds.): *Proteins and their reactions*. AVI Publ. Co.: Westport, Conn. 1964
- Schwägele, F.: Struktur und Funktion des Muskels. *Fleischwirtschaft* 84, 168 (2004).
- Shahidi, F.: *Flavor of meat and meat products*. Blackie Academic & Professional, London, 1994
- Silhankova, L., Smid, F., Cerna, M., Davidek, J., Velisek, J.: Mutagenicity of glycerol chlorohydrines and of their esters with higher fatty acids present in protein hydrolysates. *Mutation Research* 103, 77 (1982)
- Steinhart, H.: Chemische Kriterien zur Beurteilung der Fleischqualität. *Lebensmittelchemie* 46, 61 (1992)
- Thanh, V.H., Shibasaki, K.: Major proteins of soybean seeds. A straightforward fractionation and their characterization. *J. Agric. Food Chem.* 24, 1117 (1976)
- Tóth, L.: *Chemie der Räucherung*. Verlag Chemie: Weinheim, 1982
- Traub, W., Piez, K. A.: The chemistry and structure of collagen. *Adv. Protein Chem.* 25, 243 (1971)
- Van Rillaer, W., Beernaert, H.: Determination of residual 1,3-dichloro-2-propanol in protein hydrolysates by capillary gas chromatography. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 188, 343 (1989)
- Velisek, J., Davidek, J., Davidek, T., Hamburg, A.: 3-Chloro-1,2-propanediol derived amino alcohol in protein hydrolysates. *J. Food Sci.* 56, 136 (1991)
- Velisek, J., Davidek, J., Kubelka, V., Janisek, G., Svobodava, Z., Simicova, Z.: New chlorine-containing organic compounds in protein hydrolysates. *J. Agric. Food Chem.* 28, 1142 (1980)
- Velisek, J., Davidek, J., Kubelka, V.: Formation of $\Delta^{3,5}$ -diene and 3-chloro Δ^5 -ene analogues of sterols in protein hydrolysates. *J. Agric. Food Chem.* 34, 660 (1986)
- Warendorf, T., Belitz, H.-D.: Zum Geschmack von Fleischbrühe. 2. Sensorische Analyse der In-
- Hornung, H.H.: Schlachtvieh. In: *Lebensmitteltechnologie* (Ed.: R. Heiss) Springer-Verlag, Berlin, 1988, pp. 46
- Honikel, K.O.: Vom Fleisch zum Produkt. *Fleischwirtschaft* 84, 228 (2004)
- Igene, J. O., Yamauchi, K., Pearson, A. M., Gray, J. I., Aust, S.D.: Mechanisms by which nitrite inhibits the development of warmed-over flavour (WOF) in cured meat. *Food Chem.* 18, 1 (1985)
- Ingerowski, G.H., Stan, H.-J.: Nachweis von Östrogen-Rückständen in Fleisch mit Hilfe des cytoplasmatischen Östrogenrezeptors aus Rinderuterus. *Dtsch. Lebensm. Rundsch.* 74, 1 (1978)
- Johnston, D.E., Knight, M.K., Ledward, D.A.: *The chemistry of muscle-based foods*. Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1992
- Kaiser, K.-P., Matheis G., Kmita-Dürmann, Ch., Belitz, H.-D.: Identifizierung der Tierart bei Fleisch, Fisch und abgeleiteten Produkten durch Proteindifferenzierung mit elektrophoretischen Methoden. I. Rohes Fleisch und roher Fisch. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 170, 334 (1980 a)
- Kaiser, K.-P., Matheis G., Kmita-Dürmann, Ch., Belitz, H.-D.: Proteindifferenzierung mit elektrophoretischen Methoden bei Fleisch, Fisch und abgeleiteten Produkten. II. Qualitative and quantitative Analyse roher binärer Fleischmischungen durch isoelektrische Fokussierung in Polyacrylamidgel. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 171, 415 (1980b)
- Karlson, P.: *Kurzes Lehrbuch der Biochemie*. 10. edn., Georg Thieme Verlag: Stuttgart. 1977
- Kerler, J., Grosch, W.: Odorants contributing to warmed-over flavor (WOF) of refrigerated cooked beef. *J. Food. Sci.* 61, 1271 (1996)
- Kerscher, R., Grosch, W.: Comparison of the aromas of cooked beef, pork and chicken. In: *Frontiers of Flavour Science* (eds.: P. Schieberle, K.-H. Engel) Deutsche Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie, Garching, 2000, pp. 17
- Kerscher, R., Nürnberg, K., Voigt, J., Schieberle, P., Grosch, W.: Occurrence of 12-methyltridecanal in microorganisms and physiological samples isolated from beef. *J. Agric. Food Chem.* 48, 2387 (2000)
- Ladikos, D., Lougovois, V.: Lipid oxidation in muscle foods: a review. *Food Chem.* 35, 295 (1990)
- Lawrie, R. A.: The conversion of muscle to meat. In: *Recent advances in food science* (Eds.: Hawthorn, J., Leitch, J.M.), Vol. I, p. 68, Butterworth: London. 1962
- Lawrie, R.A.: *Meat science*, 4th edn., Pergamon Press: Oxford. 1985
- Ledward, D. A.: A note on the nature of the haematin pigments present in freeze dried and cooked beef. *Meat Sci.* 21, 231 (1987)
- Lehninger, A. L.: *Biochemie*. 2nd edn., Verlag Chemie: Weinheim. 1977
- Manley, C.H., Ahmedi, S.: The development of process flavors. *Trends Food Sci. Technol.* 6, 46 (1995)
- Mottram, D.S.: Some observations on the role of lipids in meat flavour. In: *Sensory quality in foods and beverages* (Eds.: Williams. A.A., Atkin, R.K.), p. 394, Ellis Horwood Ltd.: Chichester. 1983
- Müller, W.-D.: Fleischverarbeitung. In: *Taschenbuch für Lebensmittelchemiker und -technologien*, Band 2 (Ed.: D. Osteroth) Springer-Verlag, Berlin, 1991, pp. 387

- lagesellschaft: Weinheim. 1985
- Wittmann, R.: Chlorpropanoide in Lebensmitteln. *Lebensmittelchemie* 45, 89 (1991)
- Wykle, B., Gillett, T.A., Addis, P.B.: Myoglobin heterogeneity in pigs with PSE and normal muscle by an improved isoelectric focusing technique. *J. Animal. Sci.* 47, 1260 (1978)
- haltsstoffe und Imitation einer Brühe. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 195, 209 (1992)
- Weenen, H., Kerler, J., van der Ven, J. G. M.: The Maillard reaction in flavour formation. In: *Flavours and fragrances* (Ed. K. A. Swift) The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1997, pp. 153
- Wittkowski, R.: Phenole im Räucherrauch. VCH Ver-

13. الأسماك، الحيتان، القشريات والرخويات

Fish, Whales, Crustaceans, Mollusks

1.13 الأسماك Fish

1.1.13 مقدمة Foreword

- تلعب الأسماك ومنتجاتها دوراً هاماً في تغذية الإنسان كمصدر ثمين وحيوي للبروتينات والدهون والفيتامينات الذوابة في الدهن. ويمكن أن يصنّف السمك بطرق مختلفة طبقاً لـ:
- البيئة التي يعيش فيها السمك: سمك البحر (الرنكة، القد، البلوق) وسمك الماء العذب (الكراكي، شبوط، السلمون المرقط)، أو التي تعيش في كلتا البيئتين، مثل: أنقليس وسلمون. ويمكن أن يقسم سمك بحر إلى أسماك القاع groundfish وأسماك اوقيانوسي.
- شكل الجسم: مستدير (قد، بلوق) أو مفلطح (سمك البلايس أو سمك ترس أو سمك موسى).
- ويتنشر صيد السمك التجاري في البحار المفتوحة، والمناطق الساحلية ومناطق المياه العذبة. إن إعادة بناء مخزون منظم بوساطة برامج الحماية والمفاسد يلعب دوراً هاماً في إدارة مصادر السمك في الماء المالح والعذب.

الجدول 1.13: الأسماك والقشريات والرخويات (صيد 2001)

الدولة	1000 طن	القارة	1000 طن
الصين	44,063	العالم	129,943
بيرو	7996	أفريقيا	7292
الهند	5965	أمريكا (شمال، وسط)	8885
اليابان	5521	أمريكا (جنوب)	15,817
الولايات المتحدة الأمريكية	4505	آسيا	78,763
اندونيسيا	5068	أوروبا	17,875
تشيلي	4363	أوقيانوسيا	1163
روسيا الفدرالية	3718		
تايلاند	3606		
النرويج	3199		
فلبين	2380		
كوريا	2282		
فيتنام	2010		
ايسلندا	1985		
Σ(%) ^{هـ}	75		

^{هـ} إنتاج العالم = 100%

ازدادت صناعة صيد السمك زيادة كبيرة من حيث الكميات أثناء هذا القرن. ففي سنة 1900 وصلت كمية الصيد تقريباً إلى 4 مليون طن، بينما زادت إلى 129 مليون طن بحلول عام 2001. ويدرج (الجدول 1.13) معدل الصيد بالطن في البلدان الرائدة في صيد السمك. وهو يتضمّن منتجات الأسماك الصديقة (الحمار)، مثل منتجات الكركند وسرطانات البحر والقشريات crustaceans مثل السرطان "سلطعون" وجراد بحر والروبيان، والرخويات mollusks مثل البطلينوس، والمحارة، والمحار

المروحية، وسمك الحبار... الخ، وهي ليست أسماكاً حقيقية ولكنها تصاد من البحر في صناعة صيد السمك. ويوضح الجدول (2.13) صيد السمك من قبل الصيادين الألمان. ويعطى (الجدول 3.13) معلومات عن استهلاك السمك والأسماك الصدفية. وبسبب القيمة الغذائية العالية للأحماض الدهنية غير المشبعة من نوع اميغا ω-polyunsaturated fatty acids (قارن 3.1.2.3) يوصى باستهلاك السمك لأنه يعدُّ جزءاً هاماً من غذاء الإنسان.

الجدول 2.13: صيد الأسماك من قبل المصائد الألمانية 2007

الاسم	الطن التري
الرنكة	24,515
الاسقمري	11,043
القد	8064
الحدوق	136
البلوق	2246
السمك الأحمر	263
سلطعون	11,385
بلح البحر	5797
أخرى	18,767
المجموع	81,767

الجدول 3.13: متوسط استهلاك الفرد من السمك والأسماك الصدفية (2002-2003)^a

الدولة	كجم/سنة
ايسلندا	91.4
اليابان	66.9
البرتغال	57.1
النرويج	49.5
اسبانيا	44.5
فرنسا	33.5
فنلندا	32.1
السويد	29.5
لوكسمبورغ	28.6
الصين	25.7
إيطاليا	24.3
الدنمارك	22.9
الولايات المتحدة	22.6
بلجيكا	22.3
اليونان	21.9
هولندا	21.7
المملكة المتحدة	20.4
أيرلندا	20.4
سويسرا	15.7
ألمانيا	^b 14.3; 15.5
أوكرانيا	13.6
النمسا	11.5
التشيك	10.2
بولندا	8.9
الهند	4.8

^a المصدر: FAO منظمة الأغذية والزراعة.

^b 2006

2.1.13 السمك كغذاء Food Fish

يدرج (الجدول 4.13) الأسماك الهامة المعدودة غذاء للإنسان. وعموماً، فإن طعام الأسماك المفترسة، يكون أشهى من غير المفترسة. وكذلك فإن السمك السمين أفضل من غير السمين. والأسماك الغنية بالعظم، مثل الشبوط، وسمك الفرخ وسمك الكراكي و fench، في أغلب الأحيان تكون مطلوبة بنسب أقل من السمك المحتوى نسبة أقل من العظم. وسوف تُذكر بعض اسماك الغذاء الهامة في تفصيل أكثر.

الجدول 4.13: أنواع الأسماك التجارية الرئيسية - الجودة والاستعمال

الاسم	العائلة	الجنس والنوع	ملاحظات على الجودة والتصنيع
سمك البحر <i>Pleurotremata</i> (القرش) كلب البحر	قرشيات	<i>Squalus acanthias</i> (<i>Acanthias vulgaris</i>)	
<i>Rajiformes</i> (skates) Skates, e. g., thronback, common skate	لبائيات	<i>Raja clavata</i> , <i>R. batis</i>	موسعات الجسم شبيهة بالزعانف والأجزاء الظهرية وزعانف الصدر كمقليات مقلية مدخنة أو هلامية
<i>Acipenseriformes</i> (sturgeons) Sturgeon	حشفيات	<i>Acipenser sturio</i>	شهية جداً عندما تكون مدخنة، يصنع الكافيار من بطارخها
<i>Clupeiformes</i> (herrings) Herring	صابوغيات	<i>Clupea harengus</i>	سمك عالي القيمة له لحم أبيض، يستعمل مقلياً أو مشوياً، يستخدم صناعياً لإنتاج رنكة بسمارك رولموب والرنكة الصغيرة
Sprat	صابوغيات	<i>Sprattus sprattus</i>	غالباً باردة أو مدخنة ساخنة، الأنشوفة
Sardine	صابوغيات	<i>Sardina pilchardus</i>	غالباً تطبخ بالبخار أو تعلق بالزيت، على الشاطي، مشوية ومقلية
Anchovy (Anchovis)	Engraulidae	<i>Engraulis encrasicolus</i>	لها طعم طيب ورائحة عطرية تخلل بالمحلول الملحي وتصنع على شكل معجون أو حلقات
<i>Lophiiformes</i> (anglers) Angler, allmouth	Lophiidae	<i>Lophius piscatorius</i>	لحم مكنتز جيد أبيض، مسلوقة
<i>Gadiformes</i> (cods) Ling	Gadidae	<i>Molva molva</i>	لحم أبيض متماسك لذيق
Cod	Gadidae	<i>Gadus morhua</i>	لحم يميل إلى التفتت، يستعمل طازجاً شرائح، مملح ومجمد، ومحفف مطبوخ أو مسلوقة يستخرج الزيت من الكبد
Haddock	Gadidae	<i>Melanogrammus aeglefinus</i>	طيب الطعم جداً طازجاً، مخلل، مملح مدخن مقلية، مشوية، مطبوخ أو مسلوقة يستعمل في سلطة السمك
Coalfish pollack, black coor or Boston bluefish	Gadidae	<i>Pollachius virens</i> , <i>P. pollachius</i>	لحم يميل إلى اللون الأحمر الرمادي، يستعمل شرائح مدخن، رقائق أو قطع ويصنع بالزيت (يستعمل بديلاً للسلمون)
Whithing	Merlangius	<i>Merlangius merlangius</i>	لحم جيد سهل الهضم، شديد الحساسية، مقلية أو مقلية بشدة، مشوية مدخن
Hake	Merluccidae	<i>Merluccius merluccius</i>	طازج أو مجمد، يجمع أساليب التصنيع
<i>Scorpaeniformes</i> Red fish, ocean perch	Scorpaenidae	<i>Sebastes marinus</i>	لحم لذيق شحمه أكثر من القد يكون شرائح أو مدخن
Gurnard, sea robin (gray gurnard, red gurnard)	Triglidae	<i>Trigla gurnardus</i> , <i>T. lucerna</i>	لحم أبيض مكنتز (النوع الأحمر أعلى نوعية) يستعمل طازجاً أو مدخناً
Lumpfish, sea hen	Cyclopteridae	<i>Cyclopterus lumpus</i>	مدخن تستعمل بطارخه غالباً للكافيار

الجدول 4.13: يتبع

الاسم	العائلة	الجنس والنوع	ملاحظات على الجودة والتصنيع
<i>Perciformes (percid fishes)</i>			
Red mullet	Mullidae	<i>Mullus barbatus</i>	لحم لذيذ أبيض ناعم غالباً، مشوياً
Catfish, wolffish	Anarhichadidae	<i>Anarhichas lupus, A. minor</i>	لحم ناعم أبيض ذو رائحة مسلوقة، مغطى برقائق العجين
Mackerel	Scombridae	<i>Scomber scombrus</i>	سمك ذو قيمة عالية، لحم أحمر لذيذ، مقلي، مشوي، مدخن، معلب، غير سهل الهضم
Tuna	Scombridae	<i>Thunnus thynnus</i>	لحم أحمر ذو طعم متميز يستعمل مقلياً مشوياً، مدخناً معلباً بالزيت أو مصنع إلى عجينة نقانق أو لفائف
<i>Pleuronectiformes (flat fishes)</i>			
Turbot (butt or britt)	Scophthalmidae	<i>Psetta maxima (Rhombus-maximum)</i>	باستثناء سمك موسى، لحم السمك المفطوح الأعلى قيمة والمشحم، لحم أبيض متماسك وحاد مطبوخاً مشوياً أو مسلوقة
Halibut	Pleuronectidae	<i>Hippoglossus hippoglossus</i>	لحم لذيذ، يستعمل مسلوقة مقلياً أو مدخناً
Plaice	Pleuronectidae	<i>Pleuronectes platessa</i>	لحم لذيذ، مقلياً أو شرائح أو مسلوقة
Flounder	Pleuronectidae	<i>Platichthys flesus</i>	لحم أبيض جيد يستعمل مسلوقة أو مقلياً أو مدخناً
Common sole	Soleidae	<i>Solea solea</i>	أجود أنواع السمك المفطوح يسلق يشوي ويقلى
أسماك المياه الحلوة			
<i>Petromyzones (lampreys)</i>			
Lamprey	Petromyzonidae	<i>Lampetra fluviatilis</i>	يستعمل في الصناعة
<i>Anguilliformes (eel sp.)</i>			
Eel	Anguillidae	<i>Anguilla anguilla</i>	لحم لذيذ، جيد النوعية ما لم يتخط وزنه 1 كغ يقلى السمك الطازج، يشوي أو يدخن أو ينقع أو هلام
<i>Salmoniformes (salmons)</i>			
Salmon	Salmonidae	<i>Salmo salar</i>	سمك عالي النوعية (5-10 كغ) يسلق، يشوي، يملح ويدخن ويخلل
River trout	Salmonidae	<i>Salmo trutta</i>	سمك عالي النوعية لا عظام له، يميل للزرقة عندما يطبخ ويشوي
Rainbow trout (lake- or steelhead trout)	Salmonidae	<i>Salmo gairdnerii</i>	سمك بحق، لحم وردي باهت يصنع مثل التروثة وغالباً يقلى
Brook trout	Salmonidae	<i>Salvelinus fontinalis</i>	يصنع مثل التروثة
Whitefish	Salmonidae	<i>Coregonus sp.</i>	لحم أبيض طري وشهي جاف قليلاً يقلى خفيفاً أو بشدة
Coregonus, whitefish	Salmonidae	<i>Coregonus sp.</i>	سمك عظمي غني باللحم غالباً يقلى بشدة
Smelt	Osmeridae	<i>Osmerus eperlanus</i>	
Pike (jackfish)	Esocidae	<i>Esox lucius</i>	الكرابي الصغيرة (أجود نوعية 2-3 كغ) طري ودقيق وشهي يصنف مع اللحوم الغنية بالعظام يطبخ بالبخار، مطبوخ أو مقلي

الجدول 4.13: يتبع

<i>Cypriniformes (carps)</i>			
Roach	شبوطيات Cyprinidae	<i>Rutilus rutilus</i>	لحم شهبي ولو أنه كثير العظام
Bream	شبوطيات	<i>Abramis brama</i>	لحم شهبي كثير العظام
Tench	شبوطيات	<i>Tinca tinca</i>	لحم شهبي كثير الدهن، يزرق عند الطبخ غالباً يطبخ بالبخار
Carp	شبوطيات	<i>Cyprinus carpio</i>	لحم طري سريع الهضم، طعام سمكي ثمين يزرق عند الطبخ
Crucian	شبوطيات	<i>Carassim carassim</i>	طعام سمكي جيد لكن بمستوى سمك الشبوط، كثير العظام
<i>Perciformes (perchoid fishes)</i>			
Perch	فرخيات Percidae	<i>Perca fluviatilis</i>	لحم مكتنز أبيض ولذيذ اجوده أقل من 1 كغ، (25-40سم) يقلى، يقطع إلى شرائح ويطبخ بالبخار
Zander	فرخيات	<i>Stizostedion lucioperca</i>	لحم أبيض طري عصيري وشهبي اجوده أقل من 1 كغ، (25-40سم) يقلى، يقطع إلى شرائح ويطبخ بالبخار
Ruffe	فرخيات	<i>Gymnocephalus</i>	لحم شهبي مفرط الجودة

1.2.1.13 سمك البحر Sea Fish

1.1.2.1.13 القرش Sharks

إن سمك كلب البحر (*Squalus acanthias*) الذى يبلغ طوله 1م تقريباً يتم نقهه في الماء المالح أو يدخن قبل التسويق. ويدعى السمك من العائلة القرشيات في أمريكا الشمالية عموماً باسم أسماك قرش كلب البحر. وتوجد أسماء شائعة، مثل السمك الشوكي أو السمك الربيعي أو كلب بحر الرمحي piked أو السلمون الصخرى. والأسماء التجارية المستعملة في المملكة المتحدة هي الرقاقة huss أو rig. وفي ألمانيا، يسمى Dornhai (Dornfisch)، وتباع العضلة الظهرية المدخنة باسم "Seeaal" بينما تسمى الجدران المبطنة للبطن المدخنة على الساخن بـ "Schillerlocken". وإن القروش الإسقمرية البحرية من العائلة Lamnidae تنضم أيضاً إلى هذه المجموعة. والأنواع الرئيسية لهذه العائلة هي: (a) الريبجل porbeagle، والكلب الأزرق أو قرش Beaumaris (*Lamna nasus*)؛ و (b) السلمون، و (c) mako و (d) أسماك القرش البيضاء. إن القرش الأزرق يوجد في المحيط الأطلسي وبحر الشمال كمرافق لقطعان الرنكة. وهو يمتلك لحماً مائلاً إلى لحم العجل ويعرف في التجارة بسمك البحر أو سمك الحفش البري sturgeon، أو سمك العجل. وبسبب المحتوى العالي من اليوريا (قارن 6.3.4.1.13)، فإن هذه اللحوم عندما تفسد أو تعفن تلتخ برائحة معتدلة من الأمونيا. وإن محاولات الترغيب بالقرش والأسماك المرتبطة به هي محاولات جيدة ومجدية لما لهذا اللحم من فوائد غذائية عظيمة. ولكن على أية حال فإن قبول المستهلك يكون معاقاً بالكلمة "القرش" لذا يفضل استعمال أسماء أخرى لهذا اللحم في التجارة. وتعد زعانف القرش من الوجبات المفضلة في الصين وتورد إلى أوروبا كغذاء مميز.

1.1.2.1.13 الرنكة Herring

إن الرنكة (*Clupea harengus*) هي سمكة دهنية (محتوى دهن < 10%)، الجدول 5.13). وهي أحد أكثر أسماك الغذاء تصنيعاً والأكثر أهمية كمصدر مواد أولية لوجبات الطعام وزيت السمك البحري. وتصنف الرنكة طبقاً لفصل الصيد (رنكة ربيعية أو شتوية)، ووقت وضع البيض أو مرحلة التطور مثلاً (matje)، وهي الرنكة السمينة الصغيرة ببطارخ متطورة قليلاً،

وتعالج بمحلول ملحي وتعبأ في نصف براميل)، أو تبعأ إلى الطرق التي يتم بها صيد السمك: باستعمال شبكات عائقة أو جارفه صيد، أو بصنارة مسلسلية أو شبكات الصيد gill and trammel أو بشبكات الصيد الضخمة purse seining، وهي أكثر أشكال الصيد أهمية.

يبلغ طول الرنكة بالمتوسط 12-35 سم وتهاجر في حشود أو قطعان كبيرة في أنحاء بحار الشمال المعتدلة والباردة كافة. وتسوق الرنكة مدخنة باردة أو ساخنة مدخنة (أسماك رنكة، والسلمون)، أو مجمدة، أو معالجة بالملح، مجففة ومتبلة، أو مهلمة jellied، أو منقوعة أو معلبة في تشكيلة كبيرة من الصلصات، والقشدة، والزيت النباتية... إلخ. إن سمك الرنكة الصغير والمعروف بسمك إسبرط (*Sprattus sprattus phalericus*)، والذي يسمّى سمك brisling في الإسكندنافيا و Sprutte في ألمانيا، يتم تصنيعه إلى Appetitsild (شرائح لحم منزوعة الجلد أو المعالجة بالتوابل والمعبأة في الخل والملح والسكر والتوابل). والسمك المعلب يضاف إليه زيت صالح للأكل، وصلصات الخردل والطماطم... إلخ. ويباع باسم سمك السردين (البرس) و brisling sardines. وسمك brisling يدخن قليلاً في أغلب الأحيان يُباع كما هو. وأسماك الإسبرط تعالج أيضاً إلى منتج معلب يدعى بـ Anchosen، الذي يتضمّن في الغالب أسماك الإسبرط الصغيرة، وأحياناً تكون مختلطة مع (الرنكة غير الناضجة) matje المعالج، وتحفظ في الملح والسكر، مع أو بدون نترات الصوديوم والتوابل.

الجدول 5.13: متوسط التركيب الكيميائي للسمك

السمك	رطوبة	بروتين	شحوم	معادن ^a	الجزء المأكول ^b
سمك المياه الحلوة					
الانقليس	61	15	26	1.0	70
الفرخ	80	18	0.8	1.3	38
الزئدر	78	19	0.7	1.2	50
الشبوط	75	19	4.8	1.3	55
التنس	77	18	0.8	1.8	40
الكراكي	80	18	0.9	1.1	55
سلمون	66	20	14	1.0	64
تروثة النهر	78	19	2.7	1.2	50
الهدف	80	17	1.7	0.9	48
سمك المياه البحر					
القد	82	17	0.64	1.2	75
الحدوق	81	18	0.61	1.1	57
اللنغ	79	19	0.6	1.0	68
النازلي	79	17	2.5	1.1	58
سمك الأحمر	78	19	3	1.4	52
السلور	80	16	2.0	1.1	52
البلايس	79	17	1.9	1.4	56
السمك المفلطح	81	17	0.7	1.3	45
سمك موسى	80	18	1.4	1.1	71
الهلبيوت	75	19	1.7	1.3	80
التربوت (الترس)	80	17	1.7	0.7	46
الرنكة (أطلسي)	63	17	18	1.3	67
الرنكة (بظليق)	71	18	9	1.3	65
سردين	74	19	5	1.6	59
الاسمقري	68	19	12	1.3	62
التونا	62	22	16	1.1	61

^a كنسبة مئوية من الجزء المأكول.

^b كنسبة مئوية من وزن السمكة الكاملة.

توجد أسماك الأنشوفة (*Engraulis encrasicolus*)؛ والتعبير الألماني لها هو Sardellen) في المحيط الأطلسي والمحيط الهادي وهي تعد من أنواع الرنكة. والأنشوفة تملح عادة (تعالج في محلول ملحي في البراميل حتى يجمّر اللحم). وهي تعلب أيضاً في الأوعية الزجاجية، وتباع كمعجون أو قشدة، أو مدخنة أو مجففة. وأسماك السردين (*Sardina pilchardus*)، من البحر

الأبيض المتوسط أو الأطلسي (فرنسا، إسبانيا، البرتغال) أو من الساحل الأفريقي الغربي، تسوّق في أغلب الأحيان مقلية أو مبخرة أو مشوية، أو معلبة في صلصة الطماطم أو الزيت. ويعرف السردين الكامل النمو بسمك البلشار pilchard (كالفورنسي، تشيلي، يابانسي). هو أيضاً مملح salt cured. ويضغط في الراميل أو يعلب في زيوت صالحة للأكل أو في الصلصة. وأسماك السردين الروسي "Russian sardines" أو "Kron sardine" هي في الحقيقة رنكة صغيرة بحرية أو أسماك الإسرط التي تم صيدها في البحر البلطيق. وأيضاً ينضم إلى مجموعة الرنكة سمك allis shad الـ (*Alosa alosa or Clupea*) والذي يباع طازجاً، أو مدخناً أو معلباً.

3.1.2.1.13 سمك القدّ Cod Fish

إن أسماك القد من الأسماك غير السميّة (نسبة الدسم > 1%)، الجدول 5.13) التي تسوّق عادة طازجة، مكتملة ومنزوعة منها أحشائها والعديد منها يزال رأسه و/أو جلده أو يكون مقطّعاً على شكل شرائح. ويعد القدّ الأطلسي *Gadus morhua* الغذاء الأكثر أهمية في شمال أوروبا. وهو يصنف طبقاً لحجمه، وأسمائه المميزة إلى: سمك القد الصغير، والقد sprag وقدّ في المملكة المتحدة وآيسلندا؛ scrod في الولايات المتحدة.

وسمك البلوق Saithe المعروف كذلك بسمك الفحم coalfish أو البلوق pollack (*Pollachius virens*) أو بالأسماء مثل القدّ الأسود أو سمك بوسطن الأزرق. وبعد معالجة بالملح وتقطيعه، يدخن قليلاً ويعبأ في زيت صالح للأكل. ويباع سمك Saithe في ألمانيا كبديل للسلمون ويسمّى بـ Seelachs. وهو كذلك يلف في كرات ويعلب، ولذلك يسمى side boller في النرويج.

والسمك الأبيض whiting (*Merlangius merlangius*)، والمعروف بـ merlan في فرنسا، يوجد في المحيط الأطلسي الشمالي، وبحر الشمال، ويسوّق في العديد من الأشكال.

وسمك الحدوق haddock (*Melanogrammus aeglefinus*) هو سمك الأطلسي الشمالي والبحر القطبي. والحدوق الصغير يسمّى gibbers أو pingers، والكبير منه يسمى jumbos. إنّ صيد الحدوق السنوي يكون أقل من الأسماك المذكورة أعلاه، مثل الأنشوفة والرنكة، والقدّ، والسردين والبلوق. سمك النازلي Hake (*Merluccius merluccius*) هو سمك الأطلسي وبحر الشمال. وأنواعه المختلفة تشمل الرأس Cape، تشيلي، سمك المنطقة الشمالية الشرقية للمحيط الهادي، وسمك البحر الأبيض المتوسط وسمك الساحل الشمالي الشرقي الأمريكي. وإنّ الصيد السنوي له أعلى قليلاً من ذلك للحدوق. وتعد معدلات صيد سمك المنهيد menhaden (*Brevoortia tyrannus*) أعلى من كليهما، الذي يمثل تقريباً 38% من كمية السمك في الولايات المتحدة.

4.1.2.1.13 العقربيات Scorpaenidae

كسب السمك الأحمر للأطلسي الشمالي والمناطق القطبية أهمية في العقود الأخيرة (*Sebastes marinus* وأنواع أخرى)، وهو الذي يعرف بالسمك الأحمر أو فرخ المحيط (المملكة المتحدة) أو السمك الوردي rosefish أو حدوق النرويج (الولايات المتحدة). ولحم هذا السمك يكون غنياً بالفيتامينات، مكنز القوام ومعتدلاً في نسبة الدهون (نسبة الدسم 1-10%)، جدول 5.13) ويسوّق طازجاً أو مجمّداً، كاملاً أو كشرائح؛ كشرائح مدخنة باردة أو ساخنة steaks أو مشوياً أو مطبوخاً.

5.1.2.1.13 سمك شبه الفرخ Perch-like fish

إنّ سمك تونه (التن) bluefin (*Thunnus thynnus*) هو أحد أنواع *Thunnus*. له نسيج عضلي أحمر يشبه لحم البقر ويتم

صيده أولاً في بحر الشمال والبحر الأبيض المتوسط والمحيط الأطلسي. وهو سمك سمين (جدول 5.13)، ويسوق مملحاً ومجففاً، مدخناً، أو معلباً في زيت صالح للأكل، وصلصة الطماطم أو المحلول الملحي. ولحم سمك التونه أيضاً من الأطعمة المعلبة (معجون سمك تونه، نقانق، لفات... إلخ). إن سمك الإسقمري الأطلسي (*Scomber scombrus*) ذو أهمية كبيرة، مثل الشوب أو إسقمري المحيط الهادي (*S. Japonicus*) والإسقمري الأسترالي الأزرق (*S. australasicus*). ويباع سمك الإسقمري كاملاً، سواء أتمت إزالة أحشائه أم لا أو مقطعاً إلى شرائح، ومجمداً، ومدخناً، ومملحاً، المملح المخلل (إسقمري بوسطن)، إلخ.

6.1.2.1.13 السمك المفلطح Flat Fish

هذه المجموعة تتضمن: سمك بلايس Plaice أو سمك الدجاجة (*Pleuronectes platessa*)؛ السمك المفلطح flounder (*Hippoglossus*)، ومعلوم كذلك بالسمك المفلطح (fluke)؛ سمك الهلبوت أو العقب الأطلسي (*Hippoglossus*)؛ سمك الداب (*Pleuronectes limanda*)؛ والبريل (*Rhombus laevis*)؛ وسمك موسى sole الموجود في الأطلسي وبحر الشمال (*Solea solea*, "Dover" sole)؛ وسمك ترس (*Psetta maxima*)، ويسمى أيضاً butt أو britt). وهذه الأسماك مع الحدوق (قارن 13.1.2.1.3) تعد من أسماك البحر الأكثر شعبية بين المستهلكين.

2.2.1.13 أسماك المياه العذبة Freshwater Fish

إن أهم أسماك الماء العذب الأنقليس؛ الشبوط؛ سمك التنش؛ سمك الروش النهري؛ الأبراميس الفضي؛ سمك الكراكي pike و jackfish و بيكيلر؛ وصغير سمك الكراكي؛ وسمك الفرخ perch أو pike-perch أو pike الزرقاء؛ والسلمون؛ قوس قزح؛ التراوت النهري أو الأسمر؛ و pollan (رنكة ماء عذب أو السمك الأبيض). وعلى خلاف سمك البحر، فإن صيد سمك الماء العذب له أهمية اقتصادية صغيرة (قارن الجدول 2.13)، بالرغم من أنه يقدم مصدراً هاماً للبروتين الثمين حيواً.

1.2.2.1.13 Eels الأنقليس

يُباع أنقليس البحر والماء العذب (أنغولا أنجيليا *Anguilla anguilla*، *A. rostrata*، ثعبان البحر *Conger conger*... إلخ). وطازجاً، ومنقوعاً في ماء مالح ومهلم jellied، أو مجمد أو مدخن كأنقليس صيفي غير ناضج (أنقليس أصفر أو أسمر) أو شتائي ناضج (أنقليس لامع أو فضي). وبسبب نسبة الدسم العالية في هذا السمك (الجدول 5.13)، فإن الأنقليس ليست من الأسماك سهلة الهضم.

2.2.2.1.13 Salmon السلمون

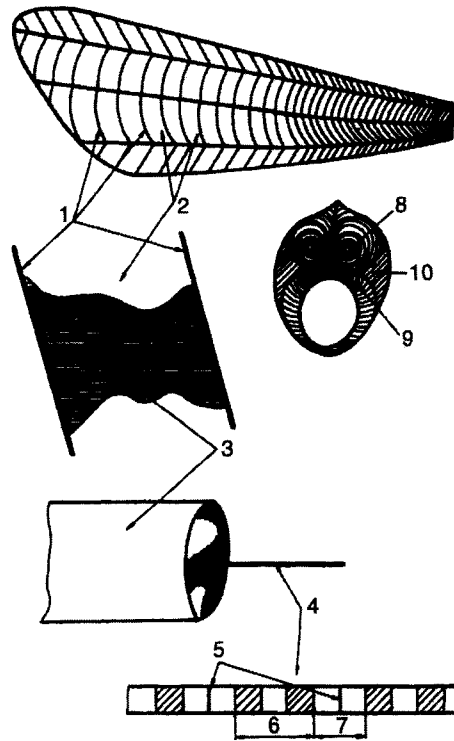
يعد السلمون (*Salmo salar*) وتراوت البحر (*Salmo trutta*) من الأسماك المهاجرة. وتزود السوق الأوروبية بالسلمون المملح أو المجمد من قبل النرويج وبالاستيراد من ألاسكا وشاطئ المحيط الهادي بكندا. وتتضمن هذه المجموعة أيضاً: تراوت النهر (*Salmo trutta f. fario*) وتراوت البحيرة (*Salmo gairdnerii*)، الذي عموماً يدعى تراوت الرأس الفولاذي steelhead في أمريكا الشمالية عندما تسافر بين البحر والبحيرات الداخلية.

3.1.1.13 الجلد وبنية النسيج العضلي Skin and Muscle Tissue Structure

يتألف جلد الأسماك، كما في الفقريات الأخرى من طبقتين: الأدمة الخارجية والأدمة الداخلية (الجلد أو الأدمة). والأدمة الخارجية غير قرنية ولكنها غنية بالماء وفيها العديد من خلايا الغدد وهي المسؤولة عن السطح اللزج ومكونها الرئيسي هو

السكريد المخاطي مع وجود الغلاكتوز أمين والغلوكوز أمين السكريات الرئيسية فيه. تتحلل الأدمة ألياف الأنسجة الضامة وفيها أيضاً خلايا أصباغ مختلفة بينها حاملات الغوانين التي تحتوي بلورات الغوانين البيضاء الفضية اللامعة. وتتأ الحراشف من الأدمة، ويختلف عددها وحجمها ونوعها من نوع إلى آخر وهذا ذو أهمية في صناعة الأسماك لأنها تقرر فيما إذا كان السمك يصنع بالجلد أو بدونه. تؤثر حالة جلد الأسماك وطبيعته على الطعم ومدة الحفظ. ويعد انتشار النبيت المجهرى بعد موت الأسماك السبب الرئيسى في فسادها. يحتوي الجلد أوبواغاً عديدة مقاومة للحرارة المنخفضة حيث يمكنها أن تنمو عند 10°C (البكتريا المحبة للحرارة المنخفضة أو المحتملة لها) ويتعزز فساد الأسماك أيضاً بالبكتريا الموجودة في الأمعاء.

يُغطي جسم السمك كلية بأنسجة العضلات وهو مقسم ظهرياً/باطناً بالنامية الشوكية والزعانف الشعاعية، وبجاذز في الاتجاه الأفقي، وتمثالاً مع عدد من الفقرات تقسم أنسجة عضلات الكفل إلى أقسام (قسيمات عضلية myomeres) (الشكل 1.13) ينفصل بعضها عن البعض الآخر بغلاف من الأنسجة الضامة ويُسمى الغلاف المستعرض حاجز البضعة العضلية myocommata، أما الأغلفة الأفقية تسمى myosepta وبينما حاجز البضعة العضلية myosepta مرتب في خطوط مستقيمة فإن الحاجز myocommata فمطوي على شكل متعرج. وعندما تلم الأنسجة الضامة بالطبخ فإن أنسجة العضلات تفتت حالاً إلى شدف شبيهة بالوريقات.



الشكل 1.13: تمثيل تخطيطي لبنية العضلة في السمك (بحسب Tülsner، 1994) 1 حاجز البضعة العضلية، 2 قسيم عضلي، 3 ألياف عضلية، 4 ليفات عضلية، 5 خط Z، 6 خط A، 7 خط I، 8 عضلات فاتحة (جزء الظهر)، 9 عضلات فاتحة (جزء المعدة)، 10 عضلات جانبية داكنة.

تحتوي الألياف العضلية (خلايا العضلات) المغلفة بغمد الليف العضلي Sarcolemma على 1000-2000 لييفة عضلية (الشكل 1.13) ونواة الخلية والهيوبي العضلية Sarcoplasm والمتقدرات وشبكة الهيوبي العضلية Sarcoplasmic reticulum.

تقسم الألياف العضلية إلى قسيمات عضلية Sarcomeres التي تتألف من خيوط دقيقة وخيوط سميكة كما في عضلات الفقريات (قارن 1.2.12). ويتلون لحم السمك باللون الداكن أو اللون الفاتح حسب محتوياته من الميوغلوبين. تماثل العضلات الداكنة عضلة القلب، وتتوضع مباشرة أسفل الجلد وتسمح بالسباحة المستمرة بينما تسمح العضلات ذات اللون الفاتح بالاجهاد المفاجيء. فإن نسبة العضلات الداكنة تماشياً مع ذلك منخفضة في أسماك قاع البحر مثل السمك المفلطح Flounder وهي عالية في الأسماك مستمرة السباحة مثل الرنكة والاسمقري، وكذلك فإن العضلات ذات اللون أغنى بالشحوم والحموض النووية وفيتامينات B بخلاف العضلات ذات اللون الفاتح. وتحصل العضلات فاتحة اللون على الطاقة من تحلل السكريات وتبدي نشاط اتيباز ATPase أعلى.

4.1.13 التركيب Composition

1.4.1.13 نظرة عامة Overview

ان الجزء الصالح للأكل من جسم السمكة أقل من مثيله في الحيوانات ذوات الدم الحار. قد يصل مجموع النفايات إلى 50% وإلى 10-15% بعد إزالة الرأس. يتم هضم لحوم الأسماك والحيوانات الداجنة بسهولة، وهضم الأسماك أسرع بكثير وبناء على ذلك فان لها قيمة إشباع غذائية أقل بكثير. تبلغ الخسارة الناتجة عن الطهي تقريباً 15% في الأسماك، وهذا أقل بكثير منها في لحوم البقر. إن القيمة الحيوية لبروتين السمك مشابهة لمثيلتها في الحيوانات الداجنة، في حين أن محتوى البروتين الخام في الأسماك نحو 17-20%، فإن محتويات الدهون والماء تختلف بشكل كبير. بعضها غير دهني بشكل واضح، وإن محتويات الدهون فيها فقط من 0.1-0.4% (الحدوق أو القد)، في حين أن البعض الآخر دهني جداً (الانقليس، الرنكة أو سمك التونة) ومحتويات الدهون فيها من 16.26%. وتقع محتويات الدهون في الكثير من أنواع الأسماك بين هذه القيم المتطرفة. الجدول 5.13 يوضح التركيب الأساسي للأسماك.

2.4.1.13 البروتينات Proteins

ان المحتوى التروجيني لبروتين النسيج العضلي للسمك يتراوح بين 2-3%. وإن تركيب الأحماض الأمينية، بالمقارنة بلحوم البقر أو كازين اللبن (الجدول 6.13)، يكشف عن قيمة غذائية عالية في البروتينات السمكية. لمثل بروتين الهيولى العضلية حوالي 20-30% من البروتين الكلي للنسيج العضلي. ويشمل جهاز التقلص على حوالي 65-75% من البروتين؛ والنسيج الضام للسمكة مكتملة العظام teleosts على 3%، وصفيحيات الخيشوم، مثل أسماك القرش والشفنين¹ (الورنك² أو الروك)، ما يصل إلى 10%. إن مجموعات البروتين الفردية ووظائفها في الأنسجة العضلية للتدييات (قارن 2.3.12) تنطبق أيضاً على الأسماك.

1.2.4.1.13 بروتينات الهيولى العضلية Sarcoplasma Proteins

تتألف بروتينات الهيولى العضلية الأسماك في معظمها من الإنزيمات، وهذه الإنزيمات تماثل تلك الموجودة في النسيج العضلي للتدييات. ويتم الحصول عند فصل هذه البروتينات باستخدام الرحلان الكهربائي، على أنماط محددة لكل نوع من أنواع السمك. وهذه وسيلة كيميائية مفيدة لتصنيف الأسماك. وتتركز الأصباغ في العضلات الداكنة. على سبيل المثال 3.9 غ/كغ من الميوغلوبين، 5.8 غ/كغ من الهيموغلوبين و0.13 غ/كغ من السيتوكروم C موجودة في العضلات الداكنة لنوع من

¹ الشفنين: سمك بحري (المدقق العلمي).

² الورنك: سمك مفلطح طويل الذيل (المدقق العلمي).

الاسقمري (*Scomber japonicus*). وتحتوي العضلات الفاتحة على 0.1 غ/كغ من الهيماغلوبين والميوغلوبين. إن الهيماغلوبين لا يوجد في بعض الرخويات وفي أسماك القارة القطبية الجنوبية ذوات الدم عديم اللون. هناك اختلاف واضح بين تركيب الأحماض الأمينية لميوغلوبين الأسماك والتدييات. إذ يحتوي ميوغلوبين السمك، على سبيل المثال، ثمانية من السيستئين لا توجد في التدييات. في الأسماك المصطبغة بشدة (مثل سمك التونة)، تخضع تفاعلات تدرك الأصباغ تغير لون اللحوم (على سبيل المثال اللون الأخضر الذي يمكن ملاحظته في لحوم التونة المعلبة).

الجدول 6.13: تركيب الأحماض الأمينية لعضلات الأسماك، وعضلات لحوم البقر والكازئين

(نتروجين حمض امينسى كنسبة مئوية من مجموع النتروجين)

عضلات	عضلات	
	البقر	الكازئين
Aspartic acid	4.7	4.0
Threonine	3.6	3.7
Serine	5.3	4.6
Glutamic acid	13.3	9.3
Proline	7.5	4.3
Glycine	3.2	6.0
Alanine	3.0	4.9
Cystine	0.2	0.8
Valine	5.4	3.7
Methionine	1.8	2.2
Isoleucine	4.1	4.2
Leucine	6.1	5.1
Tyrosine	3.0	2.1
Phenylalanine	2.7	2.7
Tryptophan	1.0	1.2
Lysine	9.8	9.8
Histidine	5.3	4.9
Arginine	8.2	14.5

2.2.4.1.13 البروتينات القلوصة Contractile Proteins

إن نسبة بروتينات اللييفات العضلية myofibrillar من البروتين الكلي للسمك أعلى منه في الأنسجة العضلية للتدييات، ولكن النسب بين المكونات الفردية، (الجدول 7.13) متشابهة (قارن 1.2.3.12). إن الثبات الحراري لبروتينات الأسماك أقل من التدييات، وإن تمسخ البروتين denaturation المحرض باليوريا يحدث بسهولة أكبر، وحلمهة البروتين بواسطة التريسين أسرع (الشكل 2.13). تقدم هذه الخصائص أدلة إضافية على الهضم الجيد لبروتينات الأسماك. وتحتوي الرخويات بارامايوزين. والنسبة المئوية لهذا البروتين في العضلات الملساء، على سبيل المثال، في المحار 38%.

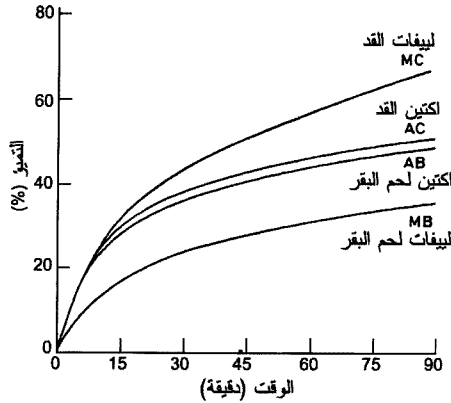
الجدول 7.13: بروتينات اللييفات العضلية للأسماك

البروتين	المحتوى (%)	الوزن الجزيئي
Myosin	50-58	سلسلتان بيتيد طويلتان (240,000 و 200,000) وسلسلتان بيتيد قصيرتان (28,000 و 15,000)
Actin G	15-20	41,785
Tropomyosin	4-6	70,000
Troponin	4-6	72,000
Paramyosin	2-19 ^a	200,000-258,000

^a النسب المئوية المرتفعة في العضلات الملساء من بلح البحر والحبار

يُبين تركيب الأحماض الأمينية كميات عالية نسبياً من الارجنين (12%) والليسين (9%) وكميات قليلة من البرولين. ويتكون جزيء البارامايوسين من اثنين من سلاسل الببتيد (الوزن الجزيئي 95,000-125,000)، كل سلسلة منهما طولها 120

nm، ولديها بنية حلزونية وتلتف في صورة قضيب. في الحقيقة تساهم رابطتان من ثنائي سلفيد في استقرار الجزيء. وهو يشكل اللب في الخيوط السمكية ويحاط بالميوسين. ويؤثر في خصائص الانسيابية في إنتاج المواد الهلامية وهو السبب في كون الهلام المصنوع من لحوم الرخويات أكثر مرونة وأكثر تماسكاً من المواد الهلامية المصنوعة من بروتين الأسماك.



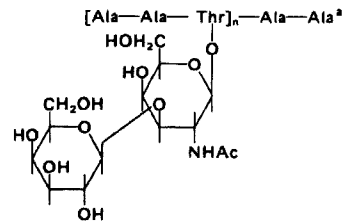
الشكل 2.13: الحلمة بواسطة الترسين للييفات العضلية (M) والأكتين (A) من سمك القد (C) ولحم البقر (B) في ظل نفس الظروف. (بحسب Connell، 1964)

3.2.4.1.13 Connective Tissue Protein الضمام

إن محتوى بروتين النسيج الضمام (1.3%) في عضلات الأسماك أقل مما هو في عضلات الثدييات. وإن الكولاجين هو المكون الرئيسي ومحتوى يصل إلى 90% والباقي إيلاستين. وإن درجة حرارة الانكماش T_m نحو 45°م في كولاجين الأسماك، أي أقل بكثير من كولاجين الثدييات (60-65°م). يجعل هذان العاملان لحوم الأسماك أكثر طراوة من لحوم الثدييات.

4.2.4.1.13 Serum Proteins المصل

إن درجة حرارة انجماد مصل دم السمك القطبي في مناطق القطب الشمالي أو القطب الجنوبي (مثل *Trematomus boreogadus*، *Dissostichus mawsoni*، *Boreogadus saida*) حوالي -2°م، وبالتالي هي أقل بكثير من مثلتها في الأسماك الأخرى (-0.6 إلى -0.8°م). وإن البروتينات السكرية التي تعمل كمضادات للتجمد هي المسؤولة عن هذه القيم المنخفضة. وإن تسلسل الأحماض الأمينية لهذه الفئة من البروتينات يتميز بتواتر عال:



(1.13)

* C-terminal has one or two alanine residues

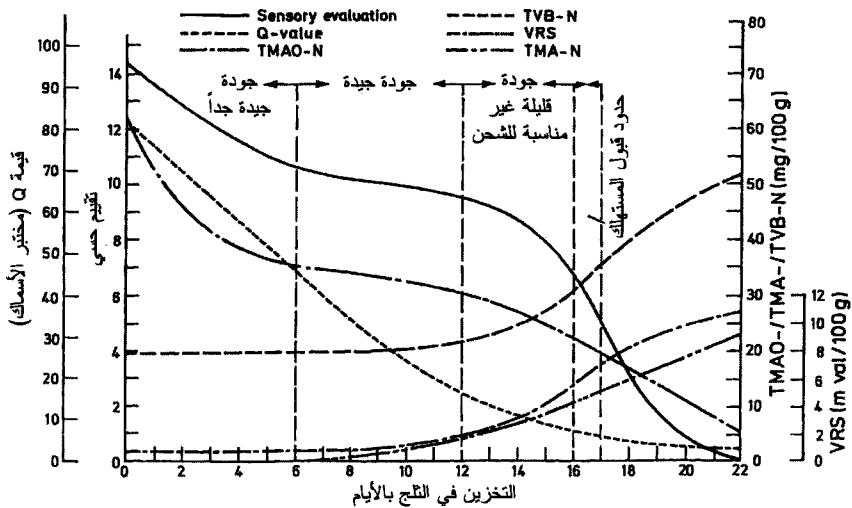
إن الوزن الجزيئي هو 10.5-27 كيلودالتون، والهيئة عموماً مشدودة، مع عدة مناطق حلزون ألفا. هذه البروتينات السكرية تتميّه إلى حد كبير في المحاليل. وإن عملها كمضاد للتجمد يعزى إلى ثمالات السكريات الثنائية وكذلك إلى مجموعات الميثيل في السلاسل الجانبية للبتينيد.

3.4.1.13 مركبات نتروجينية أخرى Other N-Compounds

يمثل المحتوى النتروجيني غير البروتيني 9-18% من إجمالي النتروجين في الأسماك مكتملة العظام و33-38% في صفيحات الخيشوم.

1.3.4.1.13 Free Amino Acids, Peptides الأحمض الأمينية الحرة، الببتيدات

إن الهستيدين هو الحمض الأميني الحر الغالب في الأسماك داكنة لون اللحم (التونة، والاسقمري) ومحتواه في اللحم هو 1.3-0.6% من الوزن الطازج ويمكن أن يتجاوز 2%. يتحول الهستيدين خلال التحلل البكتيري للحم إلى كمية كبيرة من الهستامين. يحتوي السمك فاتح لون اللحم على فقط 0.005-0.05% من الهستيدين الحر. وإن 1-ميثيل هستيدين الحر موجود أيضاً في الأنسجة العضلية للأسماك. تبلغ محتويات الأنسرين Anserine والكارنوسين carnosine 25 ملغ/كغ في الأنسجة الطازجة. وإن محتوى التورين taurine مرتفع (500 ملغ/كغ).



الشكل 3.13: التغيير في جودة سمك القد أثناء التخزين (بحسب Ludorff, 1973). التقييم الحسي: في مجموع 15 نقطة معطاة، 5 للمظهر المرئي و10 للرائحة والطعم والملمس؛ القوام Q: المقاومة الكهربائية لأنسجة السمك كما هو مسجل بواسطة "مختبر الأسماك"؛ Q40: الجودة من الدرجة A, Q = 20-30: B, Q20: C, S وأسوأ TMAO-N: النتروجين الموجود في أكسيد ثلاثي ميثيل أمين؛ TVB-N: النتروجين الموجود في مجموع القواعد الطيارة؛ VRS: المواد المختزلة الطيارة، TMA-N: النتروجين الموجود في ثلاثي ميثيل أمين.

2.3.4.1.13 الأمينات، أكاسيد الأمينات Amines, Amine Oxides

تحتوي أسماك البحر 40-120 ملغ/كغ من أكسيد ثلاثي أمين الذي يساهم في تنظيم الضغط الاسموزي. ويتم اختزال هذا المركب بعد الموت بواسطة البكتيريا إلى مركب ثلاثي ميثيل أمين الذي يعطي الرائحة السمكية (قارن 8.4.1.13). من ناحية، أسماك المياه العذبة لا تحتوي إلا كميات منخفضة جداً من ثلاثي ميثيل أمين (0-5 ملغ/كغ). وينهار عند تخزين الأسماك، جزء من ثلاثي ميثيل أمين بواسطة الأنزيمات إلى ثنائي ميثيل أمين والفورمالدهيد، ثم يدخل الفورمالدهيد في تفاعلات أواصر متصالبة مع البروتينات، التي تقلل من ذوبانيتها (قارن 2.6.1.13) وتجعل السمك أكثر قساوة. وبالإضافة إلى ثلاثي ميثيل أمين، يحتوي جزء الأمين ثنائي ميثيل وأحادي ميثيل ألين والأمونيا، وبعض الأمينات حيوية المنشأ الناتجة من عمليات نزع الكربوكسيل من الأحماض الأمينية. يزداد تركيز القواعد النتروجينية الطيارة بعد الموت، وتتأثر هذه الزيادة بمدّة التخزين

وظروفه. ويمكن استخدام مستوى الأمينات الطيارة كمقياس موضوعي لمعرفة السمك الطازج (الشكل 3.13).

3.3.4.1.13 مركبات الغوانيديين Guanidine Compounds

تبلغ مركبات الغوانيديين، مثل الكرياتين 600-700 ملغ/كغ من الأنسجة العضلية للسمك الطازج. يقوم الأرجينين بدور الكرياتين في القشريات.

4.3.4.1.13 مركبات الأمونيوم الرباعية Quaternary Ammonium Compounds

يوجد غليسرين بيتاين و- γ -بيوتيروبيتاين بكميات قليلة في لحم الأسماك.

5.3.4.1.13 البيورينات Purines

إن محتوى البيورين في الأنسجة العضلية للأسماك حوالي 300 ملغ/كغ.

6.3.4.1.13 اليوريا Urea

إن المحتوى العالي نسبياً من اليوريا في الأنسجة العضلية (1.3-2.1 كغ) هو من سمات صفيحيات الخيشوم (الشفنين، وأسماك القرش). يتم تفكك اليوريا إلى أمونيا بواسطة أنزيم اليوريز urease البكتيري أثناء تخزين السمك.

4.4.1.13 الكربوهيدرات Carbohydrates

إن الغليكوجين هو الكربوهيدرات الرئيسي، ومحتواه (يصل إلى 0.3%) وهو أقل عموماً من الموجود في الأنسجة العضلية للتدييات.

5.4.1.13 الدهون Lipids

إن محتوى الدهون (الزيت) في الأسماك متغير بدرجة كبيرة. وهو يتأثر ليس فقط بنوع السمك ولكن أيضاً بالنضج، والموسم، وتوافر الغذاء وعادات التغذية. تترسب الدهون في نسيج العضلات (مثل سمك الشبوط، سمك الرنكة)، وفي الكبد (القد والحدوق وسمك البلوق) أو في الامعاء (سمك الكراكي الأزرق، سمك الكراكي، سمك الفرخ).

الجدول 8.13: محتوى أحماض أوميغا-3 الدهنية في الأسماك (غ/100 غ من شرائح الفيليه)

نوع السمك	EPA (20:5) ^a	DHA (22:6) ^a
الاستقْمري	0.65	1.10
سمك السلمون (الأطلسي)	0.18	0.61
سمك السلمون (الأحمر)	1.30	1.70
سمك السلمون المرقط	0.22	0.62
أسماك التونه	0.63	1.70
سمك القد	0.08	0.15
السمك المفلطح	0.11	0.11
سمك الفرخ	0.17	0.47
الحدوق	0.05	0.10
سمك موسى	0.09	0.09

^a البنية (قارن 2.1.2.3).

يعد السمك مصدراً هاماً لـ أوميغا-3 وهي الأحماض الدهنية متعددة الروابط الثنائية والمحتوية 5 و6 روابط ثنائية (قارن

لجدول (8.13)، والتي تعد ذات قيمة من الناحية الفسيولوجية والغذائية. بالرغم من النسبة العالية من الأحماض الدهنية غير المشبعة، فإن مستوى التوكوفيرول مضاد الاكسدة منخفض نسبياً. ولذلك، فإن دهون السمك تمثل مشكلة رئيسية في الحفظ بسبب سهولة فوق اكسدتها (قارن 8.4.1.13).

6.4.1.13 الفيتامينات Vitamins

إن دهون السمك وكبده (زيت الكبد) هما من أهم مصادر الفيتامينات الذوابة في الدهون A و D. ويوجد أيضاً فيتامين E (توكوفيرول) و K. وتوجد الفيتامينات الذوابة في الماء، الثيامين والريبوفلافين والنياسين، بكميات عالية نسبياً، في حين توجد الفيتامينات الأخرى فقط بكميات قليلة.

7.4.1.13 المعادن Minerals

إن متوسط محتوى المعادن الرئيسية في الأنسجة العضلية للأسماك مبين في الجدول 9.13.

الجدول 9.13: المعادن في عضلات الأسماك

العنصر	المحتوى (ملغ/كغ)	العنصر	المحتوى (ملغ/كغ)
Ca	420-48	Fe	248-5
Mg	310-240	Cu	4.7-0.4
P	2170-1730	I	1.0-0.1

8.4.1.13 مواد الرائحة Aroms Substances

تتكون المواد المسؤولة عن الرائحة عن طريق التدرج المصحوب بالاكسدة الإنزيمية للأحماض الدهنية غير المشبعة للغاية بمشاركة أنواع مختلفة من أنزيمات الليبواوكسيجيناز lipoxygenases المختلفة النوعية. إن هذه المواد المسؤولة عن الرائحة لها دور في رائحة فطر عيش الغراب المعدني الاخضر التي تصدر من السمك الطازج. وأثبتت تحاليل التخفيف ان هذه المواد هي الأستيلدهيد، البروبانال، 1-اوكتين-3-ون، (Z)-5,1-أوكتادين-3-ون، (E,Z)-6,2-نوناديينال، (ZZ)-6,3-نوناديينال و (EE)-4,2-ديكاديينال.

وإنه باستخدام سمك السلمون كمثال، يبين الجدول 10.13 (قارن LO مع LI) كيف أن تركيزات المواد المسببة للرائحة الهامة تتغير في عملية الطهي. تقل المواد سريعة التطاير الأستيلدهيد والبروبانال ويزداد الهكسانال، و (Z)-4-هبتينال والميثونال. يمكن شم رائحة "سمك خفيفة" ورائحة "بطاطا مغلية" من سمك القد المغلي. إذا تم اذابة الميثونال و (Z)-5,1-أوكتادين-3-ون في الماء بالتركيزات التي تتكون أثناء طهي سمك القد (عينه KI في الجدول 10.13)، فإن الخليط يكون لديه رائحة السمك ورائحة البطاطا المغلية (الجدول 11.13). بالإضافة إلى ذلك، يمكن شم رائحة تشبه رائحة المسك (الغرثوقي) geranium، تنتج من الاوكتاديينون النقي. وبالتالي، فإن هذين المركبين من مركبات الكربونيل هي المسؤولة أساساً عن رائحة الطهي الصادرة من هذه الأسماك منخفضة الدهون.

من المعروف جيداً أنه في التخزين البارد، يمكن أن تظهر عيوب الرائحة أسرع في الأسماك عالية الدهون عنها في الأسماك منخفضة الدهون. وهذا يظهر بوضوح في تجربة تم فيها تخزين سمك السلمون وسمك القد لمدة 14 أسبوعاً في درجات حرارة مختلفة ثم تم غليها فكانت رائحة السمك المخزن في -60°م مثالية، بينما درجة الحرارة المنخفضة نسبياً -13°م كان لها تأثير سلبي في الرائحة. وكان لسمك السلمون رائحة دهنية ورائحة زيت القطار كثيفة، وبالمقارنة، سمك القد منخفض الدهون كان له فقط رائحة تشبه المولت بصورة أكثر كثافة. إن عيب الرائحة في الأسماك الدهنية، الذي يصبح ملحوظاً بشكل غير

مقبول، يقوم على أساس فوق أكسدة أحماض أوميغا-3 الدهنية عديدة عدم الإشباع، التي تؤدي إلى زيادة 13 ضعف في -3-(Z)هكسينال (قارن LII مع LI في الجدول 10.13)، وزيادة 8 أضعاف في (Z)-4-هبتينال وزيادة 9 أضعاف في -6,3-(Z,Z)نوناديينال. وتزداد في سمك القد منخفض الدهون، هذه الألكهيدات على الأكثر بمقدار 3 أضعاف.

الجدول 10.13: تأثير درجة حرارة التخزين للمواد الخام على تكوين المواد المسببة للرائحة أثناء طهي سمك السلمون وسمك القد^a

المادة المسؤولة عن الرائحة	سمك السلمون			سمك القد	
	LO ^b	LI ^c	LII ^c	KI ^c	KII ^c
Acetaldehyde	3700	2300	2500	1300	2400
Propanal	3500	1700	4700	n.a.	n.a.
2,3-Butandione	57	52	n.a.	200	596
2,3-Pentandione	141	234	318	86	26
Hexanal	35	58	148	n.a.	28
(Z)-3-Hexenal	2.6	3.9	50	1.3	4.3
(Z)-4-Heptenal	3.0	6.0	47	1.6	2.8
Methional	3.0	8.0	4.4	11	10
1-Octen-3-one	0.5	0.4	0.4	0.7	0.2
(Z)-1,5-Octadien-3-one	0.4	0.3	0.5	0.1	0.16
(Z,Z)-3,6-Nonadienal	n.a.	5.7	49	1.3	4.2
(E,Z)-2,6-Nonadienal	9.3	9.7	26	3.5	2.8
(E)-2-Nonenal	2.0	2.7	6.4	n.a.	n.a.
(E,E)-2,4-Nonadienal	2.2	2.6	3.7	3.2	2.0
(E,E)-2,4-Decadienal	4.8	6.0	18	3.5	2.2
Methanethiol	n.a.	n.a.	n.a.	100	130
2-Methylbutanal	n.a.	n.a.	n.a.	20	270
3-Methylbutanal	n.a.	n.a.	n.a.	51	620

^a التركيزات معطاة بالميكروغرام/كيلوغرام من السمك النيئ أو المطبوخ، n.a.: لم تحلل

^b LO: سمك السلمون النيئ (Salmo salar) مخزن لمدة 14 أسبوعاً في -60°م.

^c سمك السلمون وسمك القد (Gadus morhua) مخزنة كل على حدة لمدة 14 أسبوعاً في -60°م (LI، KI) و-13°م (LII)، KII، ثم تم تغطيتها برفائق الألومنيوم وسخنت في حمام ماء مغلي لمدة 15 دقيقة.

إن التغيير الذي طرأ على رائحة سمك القد كان بسبب زيادة في 2- و3-ميثيل بيوتانال ذوي رائحة المولت، والذي كان تركيزه أعلى من 12 إلى 13 مرة في KII عنه في KI (الجدول 10.13).

الجدول 11.13: بروفييل رائحة خليط من ميثونال (1)

و(Z)-5,1-أوكتاداين-3-ون (2) الذائبين في الماء^a

جودة الرائحة	شدة الرائحة ^b
سمك	2
بطاطا مغلية	1
المسك	2.5

^a التركيز: 1 (10ميكروغرام/كغ)، 2 (0.16 ميكروغرام/كغ)

^b المقياس: 0 (لا يمكن اكتشافه) -3 (قوي)

يساهم المركب 6,2-ثنائي برومو فينول، الحد الأدنى للرائحة منخفض للغاية 0.5 ملغ/كغ، أيضاً في رائحة سمك البحر الطازج، وفي التركيزات الأعلى، فإنه يسبب عيب رائحة مثل رائحة اليودوفورم والتي لوحظت في الجمبري (القريدس).

وإن رائحة اللحم الملحوظة في التونة المطبوخة ناتجة عن تكوين 2-ميثيل-3-فيوران ثيول (قارن 9.12).

إن ثلاثي ميثيل أيضاً له رائحة السمك. ولكن، الحد الأدنى/العتبة للرائحة بالنسبة له في pH لحوم الأسماك أعلى بكثير جداً منه في المنتجات القوية الناتجة من فوق أكسدة الدهون، على سبيل المثال، (Z)-1,5-أوكتاداين-3-ون (قارن 8.1.2.7.3 و4.4.4.2.11). ولذلك، فإنه يلعب دوراً كمادة تنتج نكهة غريبة فقط في حالات العدوى البكتيرية الأقوى للأسماك في درجات

9.4.1.13 المكونات الأخرى Other Constituents

إن أكثر من 500 نوع من الأسماك الاستوائية (البراكودا، سمك الشفنين اللادغ، فوقو، الفَهْكَة¹)، بما في ذلك بعض أنواع الأسماك ذات قيمة غذائية، معروف أنها سامة بطريقة سلبية. يمكن أن يحدث التسمم نتيجة لاستهلاكها. يمكن أن تختلف السمية باختلاف الموسم، ويمكن أن تمتد لتشمل الجسم كله أو تكون موضعية في أعضاء مفردة (الغدد التناسلية، أي المبايض والخصيتين والكبد والامعاء والدم). يمكن الطهي أن يخرب بعض من هذه المواد السامة. وهذه المواد تتألف من البيبتيدات والبروتينات وغيرها من المركبات. ولقد تم تحديد البنية التركيبية لبعض منها. وهناك أيضاً أسماك سامة بطريقة إيجابية، تمتلك أشواكاً تشبه الأبر الصغيرة للغاية تستخدمها كجهاز التسمم. وهذه العناصر تطلق كسلاح في الدفاع أو الهجوم. هذه المجموعة من الأسماك تتضمن الأنواع *Dasytidae*، *Scorpaenidae* و *Trachinidae*. هذا الأخير، والمعروف باسم الطرخين الأصغر (*Trachinus viperd*)، سمكة تعيش في المحيط الأطلنطي والبحر الأبيض المتوسط.

5.1.13 التغييرات بعد الموت Post mortem Changes

يتعرض النسيج العضلي للسمك بعد الموت، عملياً لنفس التفاعلات الذاتية التي يتعرض لها النسيج العضلي للتندبات (قارن 3.4.12). وبسبب المحتوى المنخفض للغليكوجين في عضلات الأسماك، فإن الانخفاض في pH يكون صغيراً عموماً ليصل إلى 6.2 pH. تعتمد مدة ومدى التصلب الجيفي على النوع والحالة الفسيولوجية للسمك. يمكن أن تمر عدة أيام في بعض الأنواع قبل أن يستقر التيبس وذلك نتيجة لنشاط أنزيمات البروتينيز *proteinases* الذاتية للأسماك. تحلل هذه الأنزيمات المنطقة Z من الألياف العضلية *myofibrils*، وتحرر α -كتينين ومحولة α -كونيكتين ذا الوزن الجزيئي العالي، والمرتب طولياً على طول الألياف العضلية، إلى الشكل β . ويهاجم الكولاجين بوساطة أنزيم الكولاجينيز *collagenase*؛ بينما لا يتدرك الميوزين والأكتين. يمنع التجميد العميق التحلل البروتيني، الذي يبدأ ثانية عند إزالة حالة التجمد. وهذا يمكن أن يسبب فقدان الماء وتغييرات غير مرغوب فيها في القوام أثناء عمل شرائح الفيليه. ولذلك ينبغي عمل شرائح الفيليه المجمدة من الأسماك المقتولة أو الأسماك التي تجاوزت التصلب الجيفي. تجري محاولات في حالة الأسماك المحفوظة في الثلج لتقصير وقت الصيد لكي تستقر الأسماك حين الاستهلاك عبر تصلب رمي مستمر وسريع.

بسبب البنية الخاصة لعضلات السمك، والميل لتكوين pH قلوي في العضلات، والاحتمال الكبير لحدوث عدوى ميكروبية خلال صيد وتنظيف السمك، تجعل الظروف مواتية للغاية للتلف السريع للأسماك. ولذلك، فإن الإشراف والرقابة البكتريولوجية، من السوق إلى مصانع التجهيز وخلال التوزيع، تعد ذات أهمية قصوى.

هناك معايير فيزيائية وكيميائية مختلفة لتقويم طراجة لحوم الأسماك. و pH للأسماك الطازجة هو 6.0-6.5. الحد الأقصى المناسب للاستهلاك هو 6.8 pH، في حين أن pH لحوم الأسماك الفاسدة هو 7.0 أو أعلى نظراً لتكوين الأمونيا والأمينات (قارن 2.3.4.1.13).

إن المقاومة النوعية لعضلات الأسماك تتغير مع مدة التخزين. إذ تكون بعد فترة وجيزة من الاصطياد 440-460 أوم، وبعد 4 أيام تكون تقريبا 280 أوم، وبعد 12 يوماً فإنها تنخفض إلى 260 أوم. إن الحد الأدنى المناسب للاستهلاك يتم التوصل إليه بعد 16 يوماً، عندما تكون المقاومة 220 أوم.

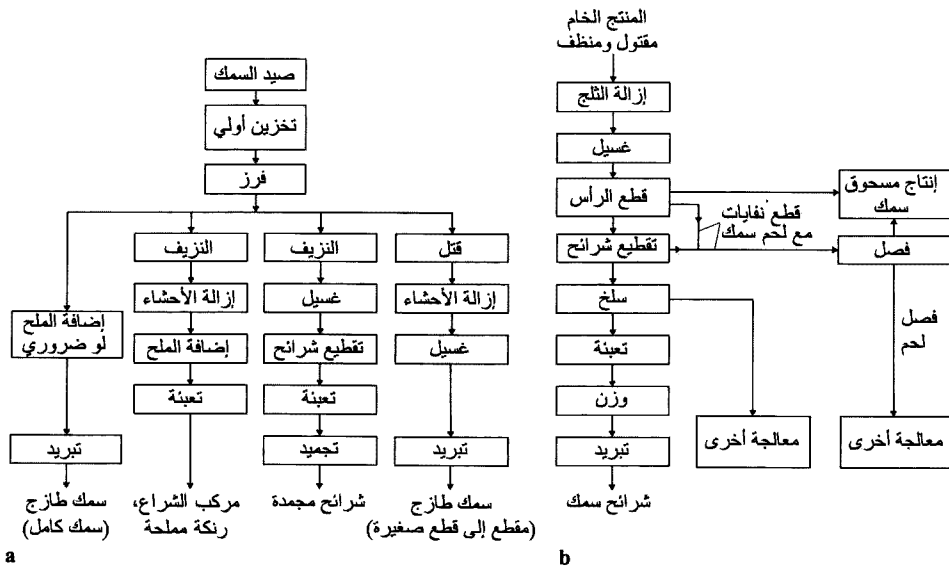
¹ الفَهْكَة: سمك كروي (المدقق العلمي).

إن قرينة الانكسار (n) لسائل عين السمك تتأثر بـمدة التخزين. تتراوح n في سمك القد ذي الجودة الجيدة جداً، من 1.3347 إلى 1.3366. إذا كان n 1.3394 أو أعلى فإن السمك غير مناسب للتسويق. النقص في تركيز أكسيد ثلاثي ميثيل TMAO مصحوباً بزيادة في المواد الطيارة المحتوية على نتروجين، مثل ثلاثي ميثيل أمين وعدد من المركبات المختزلة الطيارة، تنتمي إلى المعايير الكيميائية لتقويم جودة الأسماك. ويعطي (الشكل 3.13) بيانات عن مدى فائدة بعض معايير الجودة، مع أخذ سمك القد المخزنة في الثلج كمثال على ذلك. بالإضافة إلى البيانات الكيميائية والفيزيائية، فإن هذه البيانات تشمل بيانات التقويم الحسي. وهناك طريقة أخرى تقوم على ملاحظة تدرك الاديونوزين ثلاثي الفوسفات بعد التيسب، والذي ينتج عنه اينيوزين في بعض الأسماك وهيوزانين في البعض الآخر، يتناسب مع فقدان الطازجة. تستخدم القيمة K للتعبير عن هذا التطور. موضوعياً فقد تم تعريفها على أنها نسبة مجموع تركيزات الاينيوزين وهيوزانين إلى التركيز الكلي لنواتج استقلاب الاديونوزين ثلاثي الفوسفات. يتم تعيين النيوكليوتيدات ونواتج تدركها باستخدام الاستشراب السائل العالي الأداء HPLC. عملياً، ليس التحليل الدقيق نسبياً هو العيب فقط، ولكن أيضاً اعتماد القيمة K على عدد من المتغيرات، مثل نوع السمك. وهناك تطور واعد وهو حاس الغاز الذي يمكن أن يسجل بسرعة المواد التي تنتج النكهة الغريبة أو على الأقل تشير إلى الزيادة في المركبات الطيارة التي تصاحب الانخفاض في الجودة أثناء التخزين.

6.1.13 تخزين وتصنيع الأسماك والمنتجات السمكية Storage and Processing of Fish and Fish Products

1.6.1.13 General Remarks ملاحظات عامة

لقد أصبحت مناطق الصيد اليوم أكثر بعداً ورحلات الصيد أكثر طولاً لذلك يجب الاستفادة من سفن الصيد اقتصادياً. ونظراً لسهولة تلف الأسماك، فقد أصبح من الضروري تجهيز الأسماك في المصنع المرافق على متن السفن. وخطوات تجهيز الأسماك موضحة في (الشكل 4.13). وأن خطوات التجهيز التي كانت تتم يدوياً في الماضي، مثل النزيف، وإخراج الأحشاء والغسيل وقطع الرؤوس والسلخ، وعمل شرائح الفيليه، استبدلت الآن بشكل واضح بالآلات.



الشكل 4.13: تجهيز الأسماك على متن السفن (a) وعلى الأرض (b)

إن النفايات السمكية التي تتراكم أثناء عملية التجهيز، التي تمثل ما يصل إلى 50% من السمك كله، يتم استغلالها

اقتصادياً بتحويلها إلى مسحوق للسّمك على متن السفن وعلى الأرض (قارن 13.6.1.13).

يرجع التحلل أو التلف السريع للحم السمك إلى البنية الخاصة للنسيج العضلي والطرق المتنوعة التي يتم بها التلوث الميكروبي أثناء التعامل مع الأسماك، بداية بالصيد، ومروراً بالتجهيز وخلال التوزيع. ومنذ الأزمنة الأولى فإن طرق تداول الأسماك، مثل تلك المستعملة مع الحيوانات الداجنة، تم تصميمها لزيادة فترة الصلاحية أو قدرة التخزين. عادة يتم في البداية تبريد الأسماك أو تجميدها أو تجفيفها وتعليقها وتدخينها، ثم التحليل في الخل أو في الجيلاتين مع إضافة الخل. ويمكن أن تقلى في الزيت جيداً، أو تخلل مع أو بدون الخل وتنقع في صلصة في خزانات محكمة الغلق. إن فترة الصلاحية المتوقعة لهذه المنتجات تحدّد ما إذا كانت تعد هذه المنتجات محفوظة كلية أو معلبة أو نصف محفوظة. قد تحتوي المنتجات نصف المحفوظة مواد إضافية لتمنع التلف الميكروبي. وتركيب بعض المنتجات السمكية موضحة في (الجدول 12.13).

الجدول 12.13: متوسط التركيب الكيميائي للأسماك المجهزة

المنتج	الرطوبة ^a	البروتين ^a	الدهون ^a	كلوريد الصوديوم ^a	الجزء الصالح للأكل ^b
أسماك مملحة					
رنكة Matje	54	18	18	10	68
الرنكة المملحة	48	21	16	15	68
أسماك مجففة					
السمك القديد المملح	15	79	2.5	3	64
سمك Klipfish	34	46	0.7	13	99
أسماك مدخنة					
السمك الملتوي	48	23	16	3	62
سردين مبروم مدخن	62	17	20	2	60
الانقليس	53	19	26	1	73
ماكريل	61	21	16	1	70
Schillerlocken (سمك الحدوق فيليه مدخن)	53	21	24		100
الأسماك نصف المحفوظة					
رنكة بسمارك	60	20	17	3	95
Brathering (الرنكة المملحة والمقلية)	62	17	15	4	92
الرنكة الهلامية	56	29	13		55
البلغم	69	13	5	1	100
الرنكة الشهية	62	15	10	3	100

^a كنسبة مئوية من الجزء الصالح للأكل.

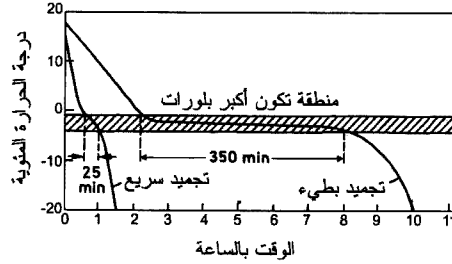
^b كنسبة مئوية من وزن السمكة ككل.

2.6.1.13 التبريد والتجميد Cooling and Freezing

يعد التبريد من أهم وسائل حفظ طراجة¹ الأغذية وأكثرها عصرية لحفظ قيمة الغذاء وفائدته التغذوية يمكن التبريد أساطيل الصيد من التطواف في المحيطات لعدة شهور بجنّاً عن الأسماك ويزيد التبريد المخزون الاحتياطي للأسماك مما يجعل معامل تصنيعها أكثر اقتصادية وتحسن استجابتها لسوق العرض والطلب. تتدهور حالة الأسماك عند حفظها على درجة 10°م سريعاً لذلك

¹ الطراجة: كلمة مشتقة من الطازج وهي الطراوة والجدّة والنقاء.

تكس مخلوطة بالثلج على ظهر السفينة وقد يرشُ هذا الثلج بمواد مانعة لنمو البكتريا ويستعمل التجميد على ظهر السفينة للأسماك الكاملة (مع أحشائها أو منزوعة الأحشاء مسلوخة أو غير مسلوخة) ويتم عمل ذلك مع الأسماك المفلطحة والتونة والاسقمري والرنكة أو لشرائح الأسماك كما في (أسماك القد والحدوق والبلوق أو السمك الأحمر) ويستعمل التجميد السريع (30- إلى 40°م) (قارن الشكل 5.13) حتى يمكن تجاوز مدى الحرارة الحرجة وهي بين 0.5- إلى 5-°م بسرعة كبيرة. يزداد استعمال التجميد الصاعق بعيداً عن عمليات التجميد بالهواء والتجميد بالملامسة، ولاسيما لتلك المنتجات الحساسة وعالية الجودة مثال القشريات.



الشكل 5.13: تتبع درجة الحرارة خلال عملية تجميد شرائح السمك

يتم استعمال تيار بارد من الهواء في التجميد بالهواء بأنظمة مختلفة الترتيب عادة تكون مستمرة العمل مثل (الانفاق وحزام الهواء اللولبي). تضغط الأسماك عند استعمال التجميد بالملامسة بين صفيحتين مبردين بسائل التبريد. تجزأ كتل الأسماك التي يحصل عليها بهذه الطريقة إلى الواح أو شرائح باستعمال المنشار الحزامي وتباع إلى المستهلك على هذه الحالة أو تلف بالخبز وتقلّى قليلاً أولاً (170°م)، 20 ثانية، وتستعمل قطع النفايات (8-12%) لصنع برغر السمك وما شابه من منتجات. يتلامس الغذاء مباشرة مع سائل التبريد مثل (التروجين السائل، وثانسي أو أكسيد الفحم السائل) ملامسة فجائية وذلك مقارنةً مع نظام التبريد التقليدي، لأن الترتيب المكاني لأنظمة التجميد يتوافق أساسياً مع أنظمة التجميد بالهواء.

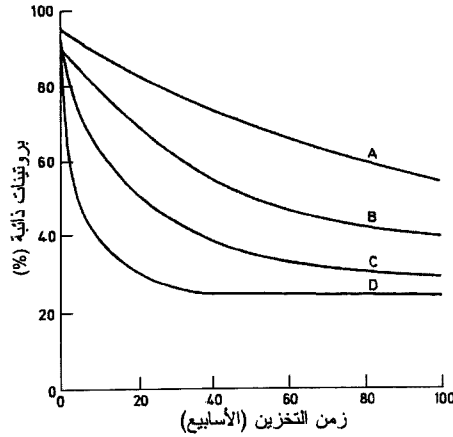
يرتبط كثير من المشاكل أثناء تجميد الأسماك مثل التستيل وفقد السائل، وتبدل اللون والزنج بسبب فوق أكسدة الشحوم مما ينتج عنه فقد الوزن والمظهر الباهت والطعم التفه عدم النكهة ويجب تجاوز كل هذا باختيار التصنيع السليم. يجب أن تتم عملية التبريد في جو عال الرطوبة (90%) وهواء ساكن، ويقدم (الجدول 13.13) بعض البيانات عن خصائص بعض الأسماك المجمدة.

الجدول 13.13: فترة صلاحية الأسماك المجمدة، والقشريات والرخويات وتأثرها بدرجة حرارة التخزين

المنتج	فترة الصلاحية (شهر) عند		
	18-°م	25-°م	30-°م
الأسماك الدهنية	4	8	12
الأسماك غير الدهنية	8	18	24
الكرنند، الإربيان وجراد البحر	6	12	15
السرطان	6	12	12
المحار	4	10	12

تتم إزالة حالة التجميد باستعمال تيار من الهواء المشبع ببخار الماء عند درجة 20-25°م أو يلجأ إلى الرش بالرداذ. يجب أن تُصنع الأسماك مباشرة بعد إزالة حالة التجميد لأنها تفقد العصير سريعاً وتلف إذ لوحظ نشاط لإنزيمات العضلات حتى عند 10-°م وأن التخزين الطويل جداً أو عدم وجود تبريد كافٍ في حالة الأسماك الدهنية يؤدي إلى نكهة غير مرغوبة وسطح أصفر غير جذاب. وتستعمل لمنع تدهور الدهن مانعات الأكسدة والمركبات المساعدة لها مثل حمض الاسكوربيك والستريك إذ

ترجع التغيرات في قوام العضلات إلى تغيرات في ذوبانية البروتين (الشكل 6.13).



الشكل 6.13: التغيرات التي تحدث في ذوبان بروتين عضلات الأسماك نتيجة التخزين البارد (-14°م).
A: سمك موسى، B: الهلبوت C: كلب البحر، D: سمك القد. (بحسب Connell, 1964)

3.6.1.13 التجفيف Drying

يمكن حفظ السمك بالتجفيف الطبيعي في الشمس أو باستخدام تجهيزات التجفيف.

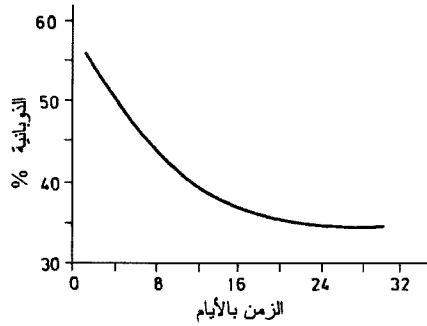
ينشر المخزون السمكي، وهو في المقام الأول من الأسماك غير الدهنية مثل (سمك القد، سمك البلوق saithe والحدوق وسمك اللنغ أو tuck، التي غالباً ما تسمى البرسم cusk في أمريكا الشمالية) وتكون منزوعة الرأس، ومشقوقة وتم إخراج أحشائها، يُنشر في الهواء الطلق لتجف في هواء البحر (المحتوى المائي 12-18%). يتم إنتاج هذا المنتج السمكي غير المملح أساساً في النرويج وإيسلندا. هناك بديل آخر، السمك المقطع بالآلات، مقطوع الرأس والذيل والذي تم قص بطنه (السمك "المقصوف") يتم تملیحه، إما مباشرة أو في محلول ملحي، ومن ثم يمر خلال عملية التجفيف (المحتوى المائي 18-20%)، والمحتوى المائي (> 40%). هذا في معظم الأحيان هو ما يتم مع سمك القد أو غيرها من الأسماك غير الدهنية في كندا والنرويج.

4.6.1.13 التملیح Salting

يتم الحصول على السمك المملح (كله أو أجزاء منه) عن طريق تملیح الأسماك الطازجة، المجمدة أو المجمدة بشدة. والملح هو أهم وأقدم مادة حافظة للأسماك. وإن فرك أو رش السمك بالملح أو الغمر في محلول ملحي، غالباً ما يتبعه التدخين، يسمى معالجة تملیح السمك curing. وإن التحليل في الخل قد يكون خطوة حفظ إضافية. تشمل المنتجات المملحة: الرنكة والأنشوفة، سمك البلوق، وسمك القد وسمك السلمون، والتونة، والبطارخ أو الكافيار. وينبغي أن يؤخذ في الاعتبار أنه إذا تم استخدام التملیح فقط كطريقة للحفاظ دون مزيد من المعالجة (مثل matje، والسمك المنقع، والمنتجات المدخنة... إلخ)، فإنه لا تتوفر الحماية الكاملة من البكتيريا لأن الكائنات الدقيقة المحبة للملح halophilic يمكن أن تسبب في التلف. أما في التملیح الجاف، يوضع السمك والملح بالتناوب في أكوام مفتوحة والمياه المالحة الناتجة يمكن تسريبها. في التملیح الرطب، يوضع السمك في محاليل ملحية أعلى أو أقل تركيزاً. وفي السمك المملح بشدة، هناك ما لا يقل عن 20 غ من الملح في 100 غ من سائل الأنسجة؛ وفي السمك المتوسط التملیح محتوى الملح 12-20 غ.

تملیح الرنكة له أهمية خاصة. وهناك رنكة البحر غير الناضجة معتدلة التملیح (8-10% NaCl)، والمقدد الاسكتلندي متوسطة التملیح، والرنكة المملحة بشدة، بتملیح جاف يصل إلى 25% NaCl. والرنكة أيضاً يتم إعدادها، وتملیحها وتعليقها،

سواء أفي عرض البحر أم على اليابسة. وفترة صلاحية الرنكة المملحة عدة أشهر. رنكة Matje (رنكة البحر غير الناضجة، وغالباً ما تسمى خطأً "السردين") يجب استهلاكها حالاً بعد خروجها من التبريد. التمليح قد يشكل منتجاً غذائياً، ولكنه غالباً ما يستخدم كنوع من الحفظ المؤقت والسريع، وينتج عنه منتجات نصف غذائية التي يتم تصنيعها في وقت لاحق من ذلك. بعد التمليح تمر الرنكة بعملية النضج التي تولد النكهة النموذجية. تدخل الإنزيمات المحللة للبروتين في السمك في عملية نضج الرنكة "المنظفة". وخلال التنظيف gibbing (أي عملية إزالة الخياشيم والأمعاء الدقيقة والمعدة)، والسائل المتوى (ذکور الأسماك) أو البطارخ (الأسماك الإناث) وأجزاء من pyloric caeca يتم الإبقاء عليها في الأسماك. هذه الأعضاء تفرز الأنزيمات التي تسهم في نضج السمك. إذا تمت إزالة جميع الأعضاء، لا يحدث النضج. يسبب التمليح انكماش الخلايا وتمسخ بروتينات العضلات، والذي يظهر نفسه في انخفاض الذوبانية (الشكل 7.13). وهذا يستخدم لتحويل كتلة مطحونة جيداً من لحم السمك منخفض الدهون إلى منتجات غذائية مكنزة. ويتساوى في الأهمية مع الرنكة سمك القد المملح (سمك القد في المحيط الأطلسي والمحيط الهادي وغرينلاند)، المملح جافاً أو في المحلول الملحي أو المقطع إلى شرائح أو المزال العظام، وأيضاً سمك البلوق المملح، بولاك (Dover hake)، وبعض أسماك المياه المالحة من النوع *Gadus*. البلم (الانشوفة) المملحة (البحر الأبيض المتوسط، أو الدول الاسكندنافية) هي أيضاً ذات أهمية.



الشكل 7.13: الانخفاض في ذوبانية البروتينات خلال تمليح سمك القد (بحسب *Tülsner*, 1994) الإحداثي العمودي: S، الذوبانية (% من البروتين الكلي). الإحداثي السيني: مدة فعل NaCl.

5.6.1.13 التدخين Smoking

يتم الحصول على السمك المدخن من الأسماك الطازجة، المجمدة بشدة، المجمدة أو المملحة والتي يتم إعدادها بطرق مختلفة. يُعرض جميع جسم السمك أو أجزاء منه لدخان نشارة الخشب حديث التوليد. يُنجز التدخين البارد بمدة 1-3 أيام تحت 25°C، وعموماً عند 18-25°C، وغالباً ما يتم استخدامه في حالة الأسماك الدهنية المطبوخة والناضجة (الرنكة ذات الحجم الكبير والسلمون وسمك القد وسمك التونة). هناك منتج يسمى "Buckling" وهو عبارة عن رنكة دهنية كبيرة، وأحياناً غير مقطوعة الرأس، تم تدخينها. ومنتجات Buckling الشهية المعلبة تصنع من الرنكة منزوعة الأحشاء. والرنكة المملحة المدخنة (نيوكاسل kipper) يتم الحصول عليها من الرنكة الدهنية الطازجة مع شق الظهر من الرأس إلى الذيل. والسمك الذي تم إعداده بملح بدرجة خفيفة ثم يدخن على البارد. يطلق في الولايات المتحدة مصطلح "Kipper" على المنتجات المدخنة تدخيناً ساخناً على الصوانى (مثل القد الأسود المملح المدخن). يتم تدخين السلمون المملح أو الجمد في أمريكا الشمالية، وفترة صلاحيتها أسبوعان.

يتم التدخين الساخن لمدة 1-4 ساعات في درجات الحرارة ما بين 70 و150°C. يتم استخدامه في حالة السمك بكل أجزائه، منزوع القشور أو منزوع الأحشاء مثل الرنكة (Buckling)، سمك بلح البحر ("Kieler Sprotten" في ألمانيا)،

سمك البلايس، السمك المفلطح، سمك الهلبوت (مع أو بدون الجلد)، والانقليس، والاسقمري والتونة وسمك الحدوق، والبياض (merlan)، سمك البلوق، وسمك القد والأسماك الحمراء (سمك الفرخ المحيطي)، و كلب السمك، وسمك الحفش والشاد. في هذه العملية، يتم طهي الأسماك بواسطة الطبخ الهوائي. وتحدد بعض الأماكن درجة حرارة لا تقل عن 85°م لقتل الكائنات الحية الدقيقة. وعلى خلاف السمك المدخن تدخيناً بارداً، السمك المدخن تدخيناً حاراً ليس له سوى فترة صلاحية محدودة 3-10 أيام، تلك التي يمكن تمديدها فقط من خلال التخزين البارد. إن الكافيار المدخن تدخيناً حاراً (القد أو البلوق) موجود أيضاً. يتم إجراء التدخين في منشآت التدخين التي تتكون من مولد الدخان وغرفة التدخين. في هذه الغرفة، يتم تجفيف و طهي وتدخين السمك.

6.6.1.13 6.6.1.13 منتجات السمك المنقع، المقلبي والمطبوخ Marinated, Fried and Cooked Fish Products

إن النقع عبارة عن خل أو نبيذ، أو خليط من كليهما، وعادة ما يكون متبلاً ومملحاً، يتم نقع السمك فيه قبل استخدامه أو قبل تخليده وتخزينه لفترة طويلة. وتكون الأسماك المستخدمة طازجة، مجمدة بشدة أو مجمدة، أو السمك المملح كله أو أجزاء منه. النقع يُلَبِّسُ الأنسجة العضلية دون المعالجة الحرارية. إن حفظ الأسماك عن طريق التحليل بهذه الطريقة يعتمد على الدور الذي يقوم به كل من الملح والخل. يطلق على الرنكة المعبأة في الخل، نقية الخل للتبسيط، وتمثل وجبة سمك ألمانية شائعة تعبأ في عبوات زجاجية للبيع بالتجزئة. ويمكن تعبئة السمك المحلل مع بعض خلاصات النباتات، والصلصات، والمرق، والكريمات، والمايونيز أو المنتجات ذات الصلة، أو أنه يمكن أن يغمر في زيت الطعام (على الرغم من أن السمك المعبأ في الزيت لا يسمى سمكاً مخللاً). وقد تحتوي بعض من هذه المنتجات مواد كيميائية حافظة.

تتم تعبئة الأسماك النقية في علب، أو أوعية زجاجية... إلخ، ويمكن التعامل معها بدون تعبئة. ومنقوع السمك ليس له سوى فترة صلاحية محدودة (تعد نصف محفوظة)، وحتى المواد الحافظة الكيميائية لا يمكن أن تمنع التحلل في النهاية. ويعد السمك النقع من المشهيات "Kronsardines"، رنكة بسمارك، rollmops والرنكة المخللة.

تخضر منتجات الأسماك المقلية من أسماك تم إعدادها بطرق مختلفة، متبلة طازجة أو مجمدة بشدة أو مجمدة كلها أو أجزاء منها، مع أو بدون مزيد من التتبيل بالبيض وفتات الخبز (التركيبات المخيض، مثل "shake and bake"). يتم بعد ذلك تليينها بواسطة القلي، والخبز، والتحميص أو الشوي. تعبأ هذه المنتجات أو تعلق في وجود الخل، والصلصات، المرق أو زيت الطعام، وغالباً ما تضاف مادة كيميائية حافظة. ومن الأمثلة على هذه المنتجات القضيان السمكية المقلية المنقوعة، "Brathering"، "Bratrollmops"... إلخ.

يتم تجهيز المنتجات السمكية المطبوخة بطريقة مشابهة. ويتم التعريض عن طريق الطهي أو التبخير. ويتضمن التجهيز أيضاً استخدام الخل أو النبيذ، وإضافة الملح واستخدام مادة حافظة. ويمكن تقسية المنتجات المطبوخة، مع أو بدون المكونات النباتية، في صورة هلام (الرنكة في هلام) أو تعبئتها مع خلاصات، أو صلصات أو المرق. تشمل المنتجات السمكية المطبوخة منقوع الرنكة، rollmops بلحم الخنزير المقدد في هلام، والانقليس (كلب البحر) في هلام، أو المرق المصنوعة من لحوم سمك المياه المالحة المفتتة. إن التسييل الذي يحدث أحياناً لهُلام السمك المطبوخ ("مرض الهلام") يشير إلى التحلل البروتيني الميكروبي.

7.6.1.13 سمك البلوق Saithe

سمك البلوق، وكثيراً ما يسمى سمك الفحم، كولي، البلوق أو سمك بوسطن الأزرق (الاسم التجاري "Dover hake")، يتم تجهيزها في صورة شرائح فيليه، ثم تمليحها، صبغها أو تلوينها، وتدخينها. ثم تقطع إلى شرائح أو قطع صغيرة وتغطى بزيت الطعام. هذا المنتج لديه فترة صلاحية جيدة.

8.6.1.13 الانشوفة Anchosen

تُصنع الانشوفة من الاسبرط الصغير والرنكة الطازجة، المحمّدة أو المحمّدة بشدة، وتحفظ بالملح في وجود السكر المضاف أو السكريات المستمدة من تسكير النشا، وتبل وتنضج بيولوجياً ببنترات الصوديوم. وتضاف أيضاً التكهات. وتستخدم الأنزيمات المحللة للبروتين أيضاً لتعجيل النضج. يمكن أن تعبأ الانشوفة في صلصة (مرق)، أو كريمات أو في زيوت الطعام، وتزخرّف بالمكونات النباتية ويمكن إضافة مادةحافظة كيميائية. من أمثلة الانشوفة sild - فاتح الشهية، والرنكة المقطعة المتبلّة. و sild - فاتح الشهية هو منتج يتكون من شرائح الفيليه المسلوخة من بلح البحر المتبل، ويملح ويعبأ في الخل والملح والسكر والتوابل.

9.6.1.13 المنتجات السمكية المسترة Pasteurized Fish Products

إن المنتجات السمكية المسترة المصنوعة من السمك الطازج، المحمّدة بشدة أو المحمّدة أو أجزاء منه لها فترة صلاحية، حتى بدون التخزين البارد، تصل إلى 6 أشهر على الأقل. هذه المنتجات تخضع بمعالجة السمك حرارياً لفترات طويلة في درجات حرارة أقل من 100°م. ثم توضع في وعاء مغلق بإحكام. هذه المنتجات تملح أو تنقع في الخل قبل البسترة.

10.6.1.13 المنتجات السمكية ذات فترات الصلاحية الطويلة Fish Products with an Extended Shelf Life

تصنع المنتجات السمكية المعلبة ذات فترات الصلاحية الطويلة من السمك الطازج، المحمّدة بشدة أو المحمّدة سواء أكان السمك بأكمله أم أجزاء منه. إن فترة الصلاحية التي لا تقل عن سنة واحدة بدون التخزين البارد الخاص يمكن تحقيقها عن طريق المعالجة الحرارية المناسبة في أوعية لا تسمح بمرور الغاز. هذه المنتجات ذات فترات الصلاحية الطويلة يمكن أن تحفظ عادة إلى مدة طويلة (عملياً حوالي 5 سنوات). يجب اختيار مواد خاصة تصنع منها العلب عندما يتم تغليب السمك مع العناصر المسببة للتآكل مثل الطماطم أو صلصة الخردل والخل أو عصير الليمون. وتكون العلب عادة مصنوعة من صفيح مطلي بالورنيش أو من الألومنيوم الخامل.

إن المنتجات ذات فترات الصلاحية الطويلة تكون موجودة في العصير الناتج من السمك نفسه أو في الزيت المضاف إليها، أو في بعض من الصلصة أو القشدة (مثل "السردين" البلشار، *Sardina pilchardus*، يعبأ في زيت الزيتون أو الصويا، أو خردل الطماطم، أو عصير الليمون). وأيضاً يوجد معجون السمك، وكرات اللحم أو "Frikadellen" (ألمانيا)، أي لحم السمك الأبيض في صورة كفتة باستخدام الدقيق والبيض والتوابل، ويتم بعد ذلك تحميصها، وقلبيها بشدة وتكون جاهزة للتقديم، كمشهيات، وسلطة سمك. هذه المنتجات المذكورة مؤخراً تعلب أو تعبأ في عبوات زجاجية، ويمكن ان تعبأ في ظل جو متحكم به.

11.6.1.13 سوريمي، كامبوكو Surimi, Kamboko

إن سوريمي هو محلول مركز من بروتينات العضلات غير الذوابة (حوالي 20%). ويشكل مادة هلامية صلبة متماسكة مع الماء (حوالي 80%)، والذي يتصلب عند التسخين. ويتم إنتاجه كالتالي: يطحن لحم السمك عند 5-10°م ويتم استخلاص المواد منه بواسطة الماء حتى يبقى فيه فقط الميوزين، والأكتين، والاكثوميوزين وكميات صغيرة من الكولاجين. وإن إضافة الباراميوزين (قارن 2.2.4.1.13) تُكثف بنية الهلام. ويُضاف النشا (حوالي 5%) عند تجهيز السوريمي لتحويله إلى كامبوكو وبياض البيض، ومحسنات النكهة، وملونات، والمواد التي تعطي الرائحة، في محاولة لتقليد الكابوريا أو لحم بلح البحر. ويتصلب الخليط الناتج بتمسخ البروتينات أولاً عند 40-50°م ثم عند 80-90°م ويمكن استعمال البثق لعمل منتج له بنية ليفية.

12.6.1.13 البيض والحيوانات المنوية للسّمك Fish Eggs and Sperm

1.12.6.1.13 الكافيار Caviar

إن بيض (بطارخ) سمك الحفش المجهزة تجهيزاً خاصاً تُسمى الكافيار. يتم فصل البطارخ ("البطارخ الصلبة") من غدة المبيض للسّمك. ويتم غسل البطارخ في المياه الباردة، وتملح وتترك لتتضج حتى تصبح شفافة. ثم تصفى من وحل المحلول الملحي، ويتم تسويقها في سوق الجملة في أوعية زجاجية أو معدنية صغيرة أو في براميل. ويتم بسترة الكافيار أحياناً. وهناك نوعان أساسيان يتم تسويقيهما: الكافيار المحبب، حيث يتم فصل البيض بسهولة من البطارخ، والكافيار المضغوط، حيث يتم إزالة غشاء المبيض والسوائل الزائدة عن طريق الضغط اللطيف. يصنع الكافيار من أنواع مختلفة من سمك الحفش (الدلفين الأبيض، stoer أو sevruge). وعندما يتم تمليح بطارخ هذه الأنواع من سمك الحفش التي يتم صيدها في الشتاء تملحاً معتدلاً (أقل من 6% NaCl)، ينتج كافيار ذو جودة عالية يسمى "Malossol". الكافيار الأثمن يصنع من الدلافين البيضاء (الأكبر في الأنواع الثلاثة لسمك الحفش المذكورة).

يتم الحصول على الكافيار المضغوط من جميع الأنواع، أما كافيار سمك السلمون (مثل كافيار امور وكيثا من بطارخ سلمون سيبيريا) فتتم معالجته باستخدام أقل من 8.5% ملح. أما كافيار السمك الأبيض الأمريكي هو خليط من بطارخ سمك السلمون والسمك الأبيض، وسمك الشبوط وبعض أنواع الأسماك. ويصنع الكافيار الاسكندنابي من سمك القد lumpfish. إن كافيار سمك الحفش رمادي أو بنسي أو أسود اللون، أما كافيار السلمون فأحمر مصفر أو أحمر. يتم استيراد معظم الكافيار من روسيا وإيران (كافيار بحر قزوين). ولأنه يتحلل بسهولة يجب أن يحفظ بارداً. إن سمك الحفش الأبيض متوسط الحجم ويمكن أن ينتج عنه 15-20 كغ من الكافيار.

2.12.6.1.13 بدائل الكافيار Caviar Substitutes

تُصنع بدائل الكافيار من بطارخ أنواع مختلفة من أسماك البحر وأسماك المياه العذبة. تنتج ألمانيا كافيار lumpfish المصبوغ (lumpsuckers)، وكذلك كافيار سمك القد والرنة. ويتم تخميص البطارخ، تمليحها، تبيلها، صبغها باللون الأسود، وتعالج بصبغ التراجكانث، وأحياناً يتم إضافة مادة حافظة.

3.12.6.1.13 الحيوانات المنوية للأسماك Fish Sperm

إن الحيوانات المنوية السمكية هي نتاج للغدد التناسلية لذكور الأسماك وغالباً ما تسمى السائل المنوي أو البطارخ الناعمة. أما الحيوانات المنوية المملحة من أسماك البحر، وأسماك المياه العذبة، وخصوصاً الرنة، فهي الأكثر شيوعاً في الأسواق.

13.6.1.13 بعض المنتجات السمكية Some Other Fish Products

وتشمل المنتجات الغذائية والتوابل المشتقة من نواتج حلاصات بروتين الأسماك: الانسولين من بنكرياس سمك القرش؛ والبروتينات المستخرجة من قطع فيليه سمك المياه المالحة؛ ومسحوق السمك الذي يُستخدم كعلف للحيوانات صغيرة السن والدواجن وأسماك البحيرات، وأخيراً، دهون (زيوت) السمك، كما هو مذكور في 2.1.3.14. وهناك أهمية متزايدة لإنتاج مركبات بروتين السمك، وعند الضرورة، منتجاتها المعدلة (قارن 2.3.6.4.1 والجداول 44.1).

2.13 الحيتان Whales

إن الحوت هو في الحقيقة حيوان ثديي وليس سمكة، ولكن ستم تغطيته هنا. الحوت الأزرق (*Balaenoptera muculus*) وحوت الزعنفة الظهرية (*B. physalus*). هما أكثر الحيتان أهمية، وينمو كل منهما حتى يصل إلى طول 30م وإلى 150 طن في الوزن. وأيضاً يتم صيد الحوت الأهدب (*Megaptera nodosa*)، وحوت العنبر (*Physeter macrocephalus*) وحوت ساي (*Balaenoptera borealis*). تشبه لحوم الحيتان إلى حد كبير لحوم الطرائد الكبيرة أو لحوم البقر. وتملك هذه الحيتان أليافاً عضلية خشنة وطويلة مرتبة في صورة حزم ولونها رمادي محمر. ويتأثر لون اللحم بعمر الحوت، وربما يكون أحمر لامعاً أو أحمر غامقاً، بينما لحوم الحوت المجددة تصبح سوداء أو بنية داكنة. يجعل التجميد ملمس اللحم خشناً وصلباً. إن اللحوم الطازجة لها نكهة ممتعة ولكن، نظراً لمعدل أكسدة الدهون السريع، فإن فترة صلاحيتها قصيرة جداً. ولهذا السبب فإن لحوم الحيتان لا تقبل بسهولة من قبل تجار الجملة في سوق المواد الغذائية وتجارة التجزئة. ويتم أيضاً إنتاج مستخلصات لحوم الحيتان (فان 2.3.7.12).

3.13 القشريات Crustaceans

لا تملك القشريات عموداً فقرياً، وجسمها مقسم إلى أقسام، كل قسم يحمل زوجاً من الأرجل المفصليّة. ويغطي الجسم ويحميه قشرة أو صدفة تشبه الدرع. وتشمل القشريات كلا من الجمبري (القرديس)، وجراد البحر (وتسمى أيضاً سرطان السمك) والكابوريا (السلطعون) (مثل كابوريا المياه العذبة وكابوريا الشاطئ الأخضر الصالحة للأكل) وجراد البحر. البيانات التركيبية في (الجدول 14.13).

الجدول 14.13: متوسط التركيب الكيميائي للقشريات والرخويات

القشريات/الرخويات	الرطوبة ^أ	البروتين ^أ	الدهون ^أ	المعادن ^أ	الجزء الصالح للأكل ^ب
الجمبري (القرديس)	78	19	2	1.4	41
سرطان البحر	80	16	2	2.1	36
جراد البحر	83	15	0.5	1.3	23
المحار	83	9	1.2	2.0	10
محار مروحي	80	16	0.1	1.4	44
بلح البحر	83	10	1.3	1.7	18

^أ كنسبة مئوية من الجزء الصالح للأكل.

^ب كنسبة مئوية من وزن السمكة ككل.

1.3.13 الجمبري "الروبيان أو القرديس" Shrimps

إن أنواع الجمبري الأكثر أهمية هي الجمبري البني من بحر الشمال (*Crangon crangon*)، وجمبري بحر البلطيق (*Palaemon adspersus fabricii*)، وجمبري أعماق البحار (*Pan-dalus borealis*) والأنواع الأكبر حجماً في المياه الاستوائية، مثل الجمبري البرازيلي الأزرق (*Penaeus spp.*) أو الجمبري الملكي الأحمر (*Hymenopenaeus robustus*). الأنواع الأكبر تسمى قرديس.

يتم تسويق الجمبري بعد فترة وجيزة من صيده في صورة من الصور التالية: حي، أو طازج بالقشور، أو بالرأس أو بدون الرأس، أو مطبوخ في محلول ملحي، أو مطبوخ بدون القشور. فترة صلاحيتها قصيرة جداً. ويباع الجمبري أيضاً معلباً، أو مجمداً بشدة أو كمستخلص أو مكون سلطة. يسخن الجمبري المعلب (بيستر) عند 80-90°م فقط حتى لا تتأثر نكهته، وبالتالي، فهي منتجات نصف محفوظة وفترة صلاحيتها محدودة.

2.3.13 الكابوريا "السلطعون، سرطان" Crabs

تعيش الكابوريا في المياه الضحلة أو العميقة على طول ساحل البحر أو في المياه العذبة. الكابوريا الزرقاء (*Callinectes*) هي الكابوريا الأكثر شيوعاً في الساحل الأطلسي لأمريكا الشمالية. ومن الأنواع الهامة كابوريا الشاطئ الاخضر؛ والكابوريا الصالحة للأكل في أوروبا (*Cancer pagurus*)، التي تعيش في المياه الضحلة الرملية؛ وكابوريا الملك في ألاسكا (*Pralithodes camchaticus*)، التي تسمى أيضاً الكابوريا اليابانية؛ وكابوريا دونجينييس (*Cancer magister*) في المياه الضحلة من كاليفورنيا إلى الاسكا. هذه الانواع من الكابوريا تختلف في شكل وحجم مخالبها الكبيرة، ولكن ليس لديها جميعاً ذيل. ويختلف لون وشكل الجسم، وتختلف في قدرتها على السباحة، أو الجري في المرات.

تكون الكابوريا في ألد طعم لها عندما تسقط قشرتها والقشرة الجديدة لم تتصلب بعد، ويتم تسويقها ككابوريا لينة. تباع الكابوريا في الصور التالية: حية، وطازجة، ومجمدة ومعلبة. إن معجون الكابوريا والحساء الملعب وكعك الكابوريا مثلها مثل كعك السمك المقلبي بشدة هي أطعمة بحرية شهية. ويعنى في التجارة، مصطلح لحم الكابوريا حم العضلات البيضاء، ويكون لونها أحمر فقط في عضلات الأرجل والمخلب، ويمكن تمييزها عن لحوم الكابوريا البنية التي يتم الحصول عليها من الكبد والغدد التناسلية للكابوريا. هذه الأخيرة عادة ما يتم تجهيزها في صورة معجون الكابوريا. جميع منتجات الكابوريا فترة صلاحيتها محدودة.

3.3.13 سرطان البحر "الكرند" Lobsters

إن سرطان البحر الأوروبي (*Homarus gammarus*) الذي يتم صيده من المحيط الأطلسي هو الأكبر في أوروبا. ويصل طوله إلى 35-90 سم، والحد الأقصى للوزن 10 كغ. ومناطق صيده الرئيسية هي هلجولاند، والساحل الشمالي والغربي لأوروبا والبحر المتوسط والبحر الأسود. وألد لحوم سرطان البحر هي لحم قشرة الصدر. إن سرطان البحر الأمريكي أو الشمالي (*Homarus americanus*) قريب جداً من سرطان البحر الأوروبي. يتم تسويق سرطان البحر في الصور التالية: حياً (يبقى حياً حتى 36 ساعة بعد الصيد)، مسلوقة كلها، أو معلبة كلحم مطبوخ في عصيره الخاص أو كحساء (كريم سرطان البحر، حساء سرطان البحر). ويتوفر أيضاً معجون سرطان البحر. يغير طبخ سرطان البحر لونه إلى الأحمر. ويشمل تغير اللون افراز استاكانثين من أوفوفايردين، وهو بروتين ملون لونه بنسي اخضر (قارن 2.1.4.8.3).

إن سرطان البحر النرويجي (*norvegicus Nephrops*؛ يسمى أيضاً *Langoustine*) أيضاً ينتمي إلى عائلة سرطان البحر. ويتم تسويقه طازجاً ومجمداً، ونصف محفوظ، كما هي الحال في السلطة، أو معلباً، كما هي الحال في الحساء، والمعجون، أو اللحم المملح تمليحاً معتدلاً في عصيره الخاص.

4.3.13 جراد البحر Crayfish, Crawfish

إن جراد البحر عبارة عن قشريات تعيش في المياه العذبة ويعد طعاماً شهياً في أوروبا. ينتمي جراد البحر الرئيسي في أوروبا إلى *Astacus spp* (*Astacus astacus* أو *fluviatilis*). وألد لحم لها يكون في مايو - اغسطس (آيار - آب) عندما تسقط قشرتها والقشرة الجديدة لا تزال لينة. أما جراد البحر *Cambarus spp.* الذي يعيش في المياه العذبة يوجد في الجزء الشرقي من أمريكا الشمالية. وجراد البحر الاسترالي ينتمي إلى *Enastacus serratus*.

يموت جراد البحر عندما يسقط في الماء المغلي. حيث يعقص ذيلها - وهذه علامة على إنها طبخت طازجة أو حية. ولمعرفة تغير اللون أثناء الطهي انظر أعلاه (قارن 3.3.13).

تشمل أنواع جراد البحر التي تعيش في المياه المالحة *Palinurus*، *Panulirus* و *Jasus*. وأهم أنواع جراد البحر التي

تعيش في المياه المالحة هي سرطان البحر الشوكي الاوروسي (*Palinurus vulgaris*)، ونظيره في ساحل المحيط الهادي لأمريكا الشمالية (*Panulinus interruptus*) وأنواع أخرى من أفريقيا و استراليا واليابان. سرطان البحر الشوكي الاوروسي يبلغ طوله 30-40 سم، ويصل وزنه إلى 6 كغ، وله أرجل أمامية بدائية في شكل مخالب حادة وقشرة كثيرة العقد تغطي الجسم. غالباً ما يتم صيده في البحر الأبيض المتوسط، والسواحل الغربية والجنوبية لانكلترا، وعلى امتداد ساحل ايرلندا. إن سرطان البحر الصخري (*Jasus lalandei*) وجراد البحر الأبيض المتوسط (*Palinurus elephas*) متوفرة أيضاً في الأسواق الأوروبية. إن لحوم هذه الكائنات خشنة وليفية ولونها أصفر أو أحمر مصفر.

يتم تسويق جراد بحر المياه العذبة والمالحة طازجاً حياً، نيئاً أو مطبوخاً، ومعلباً في أشكال مختلفة: لحم، وزبدة (لحوم سبق طبخها تخلط مع الزبدة)، وحساء ومساحيق حساء وخلصة حساء (عبارة عن زبدة جراد بحر الماء المالح، متبلة، مملحة ومخلوطة مع الدقيق) وحساء (ايبسك) جراد البحر الدسم (*purée* بالفرنسية أو حساء دسم من جراد البحر وسرطان البحر).

4.13 الرخويات (*Mollusca*)

1.4.13 الرخويات ذوات المصراعين (*Bivalvia*)

تشمل الرخويات ذوات المصراعين البطلينوس والمحار، وبلح البحر والمحار المروحي. إن المحارة الشائعة (وتدعى أيضاً الواطنة المسطحة أو المحارة الأوروبية وبلح البحر الشائع هي أكثر الرخويات استعمالاً في التصنيع على الغالب).

إن المحار (*Ostreidae*)، مثل المحار الأوروبي (*Ostrea edulis*) يعيش في مستعمرات على طول ساحل البحر أو ضفاف النهر، أو تزرع في الأحواض ("مزارع المحار") التي غالباً ما تكون متصلة بالبحر. يباع المحار عادة مقشوراً بدون الصدف. وتستهلك فقط عضلات المقرب (القريبة من المحور)؛ أما الخياشيم المطوية والجهاز الهضمي فيتم التخلص منها. يستخدم بالإضافة إلى المحار العادي، المحار البرتغالي (*Gryphea angulata*) ومحار النقطة الزرقاء الامريكي (*Crassostrea virginica*)، غالباً في التعليب، هي أيضاً ذات أهمية. أفضل اللحم يتم الحصول عليه من المحار عندما يتم حصادها في عمر 3-5 سنوات، وأعلى جودة عند حصادها بين سبتمبر وأبريل (ايلول ونيسان) (هناك قول قديم: المحار ينبغي أن يؤكل في الأشهر التي تحتوي حرف "r" في أسمائها).

يعيش بلح البحر الأزرق (*Mytilus edulis*) في المياه العذبة الرملية الضحلة، في حين يعيش بلح بحرماء المالح في مياه المحيط أو يزرع في برك أو بحيرات. يبلغ طول الصدفة 7-15 سم، لونها أسود مزرق ولحم الجسم مصفر. اللحم غني بالبروتين (16.8%) وأيضاً بفيتامين A وفيتامين B المركب. يؤكل اللحم مطبوخاً، مقلياً أو منقوعاً. إن أكبر مناطق نمو بلح البحر في ألمانيا هي خليج كييل وجزر الفريزيان الشرقية.

بالإضافة إلى بلح البحر الأزرق، هناك أنواع كثيرة من بلح البحر التي تؤكل، ومعظمها معلبة في زيت نباتي، مثل اسكالوب كيب كود أو خليج باسيفيك (*Pectinidae*) والقواقع (*Cardidae*).

يتم تسويق بلح البحر بسبب تلفه السريع، حياً أو معلباً، فهو يؤكل بعد فترة وجيزة من صيده أو بعد فتح العلبة، ويتم تجنبها في المواسم الدافئة. وعلاوة على ذلك، ينبغي أن تأتي من المياه الصافية غير الملوثة.

2.4.13 القواقع (*Snails*)

إن القواقع رخويات ذات مصراع واحد، أي لديها صدفة واحدة فقط، ملفوفة. وتؤكل بشكل مفضل في إيطاليا وفرنسا وألمانيا، وهي على وجه الحصر تقريباً من نوع قوقع الحديقة الكبيرة (*Helix pomatia*). أحياناً يتم جمع القواقع برياً على نحو

كبير في جنوب ووسط ألمانيا وفي فرنسا، ولكن معظمها يتم توفيره من قبل بساتين القواقع وأراضي التغذية حيث تكون أوراق الخس والكرنب هي مصدر الغذاء، أو في الاقبية الرطبة الظليلة، حيث تستخدم نخالة القمح وأوراق الخضروات الورقية (مثل الكرنب) كغذاء. تعد لحومها طعاماً شهياً. لأن فترة صلاحية اللحوم محدودة جداً، يتم تسويق القواقع حية (مع وجود الصدفة) أو مملحة. وتلقى القواقع البحرية من مختلف الأنواع، أو تطبخ بالبخار، أو تخبز أو تطبخ في الحساء، وتعد أيضاً وجبة شهية.

3.4.13 الأخطبوط، والسبيدج، والحبار Octopus, Sepia, Squid

إن الأخطبوط، والسبيدج والحبار (*Cephalopoda*) هي رخويات لينة الجسم لها ثمانية أو عشرة أذرع، وبدون صدفة خارجية.

يتم صيد السبيدج (*Sepia officinalis*)، والحبار (*Loligo loligo*) والأخطبوط أو السمكة الشيطانية (*Octopus vulgaris*) في منطقة البحر الأبيض المتوسط، غالباً في إيطاليا، وأثناء من العالم (المحيطين الأطلنطي والهادي، مثل بُولْبُ أمريكا الشمالية، وأنواع *Polypus* اليابانية... إلخ). ويتم استهلاكها مقلية بشدة في الزيت، ومخبوزة، ومطبوخة في النيبيذ، ومخللة في الخل بعد غليها، ومطبوخة في الحساء، في السلطات، ومطهية أو مملحة.

5.13 السلاحف Turtles

إن السلاحف البحرية، سلاحف المستنقعات (بالنسبة لسلاحف المياه العذبة الأميركية) هي زواحف لها صدفة تستخدمها كـ "بيت". يتم صيد السلاحف البحرية الخضراء وذات الرأس الكبيرة تجارياً من أجل لحومها. تؤكل السلاحف في ألمانيا غالباً في الحساء. إن لحوم ما يسمى حساء السلاحف (*Chelonia mydas*) لونها أحمر فاتح إلى أحمر لامع، ويتم تسويقها مملحة. ويحضر حساء السلاحف المقلد أو المزيف من الأجزاء الصالحة للأكل من رؤوس العجول وليس له علاقة بالسلاحف ما عدا الاسم.

6.13 أفخاذ الضفادع Frogdrums

يباع الجزء الفخذي (frogdrum) من أرجل الضفدعة المفصليّة كقطع شهية. وإن أنواع الضفادع التي تؤخذ أفخاذها هي: الضفدعة الكبيرة (*Rana catesboniand*)، الضفدع الفهد (*Rana pipiens*) وأنواع (*Rana tigrina*، *Rana arvalis*)، (*Rana esculenta*). إن لحمها ناعم الملمس، أبيض اللون ولذيذ، ولكن فترة صلاحيته محدودة للغاية لأنها تتلف بسرعة. وتؤكل أفخاذ الضفادع مطبوخة، محمرة أو مطهية في حساء.

7.13 المراجع

bloods. Adv. Protein Chem. 32, 191 (1978)
Fernandez, M., Mano, S., Garcia de Fernando, G.D.,
Ordonez, J.A., Hoz, L.: Use of β -hydroxyacyl-CoA-
dehydrogenase (HADH) activity to differentiate
frozen from unfrozen fish and shellfish. Eur. Food
Res. Technol. 209, 205 (1999)
Habermehl, G.: Gift-Tiere und ihre Waffen. 2. edn.,
Springer-Verlag: Berlin. 1977
Lindsay, R.C.: Fish flavors. Food Reviews International
6, 437 (1990)

Borgstrom, G. (Ed.): Fish as food. Vol. I-III. Academic
Press: New York. 1961-1965
Connell, J.J.: Fish muscle proteins and some effects on
them of processing. In: Proteins and the reactions
(Eds.: Schultz, H.W., Anglemier, A.F.), p. 255, AVI
Publ. Co.: Westport, Conn. 1964
Connell, J.J. (Ed): Advances in fish science and techn-
ology. Fishing New Books Ltd: Farnham, Surrey,
England. 1980
Feeney, R.E., Yin Yeh: Antifreeze proteins from fish

- 8, 258 (1997)
- Sikorksi, Z.E., Sun Pan, B., Shahidi, F.: Seafood proteins. Chapman & Hall, New York, 1994
- Tülsner, M.: Fischverarbeitung. Band 1. Rohstoffeigenschaften und Grundlagen der Verarbeitungsprozesse. Behr's Verlag, Hamburg, 1994
- Venugopal, V., Shahidi, F.: Structure and composition of fish muscle. *Food Rev. Int.* 12, 175 (1996)
- Whitfield, F.B.: Flavor of prawns and lobsters. *Food Reviews International* 6, 505 (1990)
- Ludorff, W., Meyer, V.: Fische und Fischerzeugnisse. 2. edn., Verlag Paul Parey: Berlin. 1973
- Milo, C., Grosch, W.: Changes in the odorants of boiled Salmon and cod as affected by the storage of the raw material. *J. Agric. Food Chem.* 44, 2366 (1996)
- Multilingual dictionary of fish and fish products (prepared by the OECD), 2nd edn., Fishing News Books Ltd., Farnham, Surrey, England. 1978
- Olafsdottir, G. et al.: Methods to evaluate fish freshness in research and industry. *Trends Food Sci. Technol.*

14. الدهون والزيوت المأكولة Edible Fats¹ and Oils

1.14 مقدمة Foreword

يتألف معظم الدهون والزيوت من ثلاثي أسيل غليسريدات (يشار إليها حديثاً باسم ثلاثي أسيل غليسيرول، قارن 1.3.3)، وهي تختلف في ما تحويه من الحموض الدهنية إلى مدى معين، مع مكونات أخرى تكون أقل من 3% من الزيوت والدهون وهي الجزء غير المتصين (قارن 8.3)، بالإضافة إلى عدد من الشحوم الأخرى مثل آثار من الحموض الدهنية الحرة وأحادي وثنائي أسيل غليسيرول.

ويشير المصطلح "دهن" إلى مادة جامدة في درجة حرارة الغرفة في حين يشير زيت إلى سائل. وهذه التسمية هي في الحقيقة غير دقيقة، لأن درجة القساوة تعتمد على المناخ، وإن كثيراً من الدهون ليس بالمادة الجامدة ولا السائلة، ولكنها شبه جامدة. ومع ذلك، سيحافظ على استعمال هذين المصطلحين اللذين يعتمدان على اتساق القوام.

2.14 بيانات الإنتاج والاستهلاك Data on Production and Consumption

يختصر الجدول 0.14 إنتاج البذور الزيتية والمحاصيل الأخرى، ويلاحظ في الجدول 1.14 أن إنتاج الدهون النباتية قد تضاعف منذ فترة ما قبل الحرب العالمية الثانية، فقد ارتفع إنتاج زيت فول الصويا ارتفاعاً واضحاً منذ عام 1964 مع زيت النخيل وعباد الشمس وزيت بذرة اللفت، وإن زيت فول الصويا والزبدة ودهن الخنزير هي الأكثر إنتاجاً في ألمانيا الاتحادية (الجدول 1.14). وقد ارتفع في ألمانيا الاستهلاك السنوي للفرد في السنوات الأخيرة من الزيوت النباتية (الجدول 2.14).

3.14 منشأ الدهون الفردية والزيوت Origin of Individual Fats and Oils

1.3.14 دهون الحيوان Animal Fats

1.1.3.14 دهون الحيوانات الداجنة Land Animal Fats

تعد الدهون المخزنة في الأعضاء الدهنية للحيوانات الداجنة كالبقر والخنزير مع دهن الحليب، التي تمت تغطيتها في الفصل العاشر، مواد أولية خام لإنتاج الدهون. ولا يوجد دور يعتد به للأغنام في هذا الصدد. ويدل الجدول (3.14) أن الحموض الدهنية الرئيسية الثلاثة هي أوليك، ستياريك، بالميتيك.

هذا وتجدر الملاحظة بأن تركيب الحموض الدهنية لكل دهن وحده قد يختلف جداً عن الآخر. لأن تركيب الدهون في الحيوانات الداجنة يتأثر بنوع الحيوان وعرقه وعلفه. وإن تركيب دهون النبات يعتمد على الطراز وبيئة النمو، أي على المناخ والموقع الجغرافي للبذور الزيتية أو ثمرة النبات (قارن الفقرة 5.1.3.3). ولذلك فإن القيمة الوسطى هي الموضوع في الجداول الآتية التي تتناول تركيب الحموض الدهنية.

¹ عُولج موضوع الزبدة في الفصل 3.2.10.

الجدول 0.14: إنتاج البذور الزيتية الرئيسية 2006 (1,000)^أ

القارة	بذور زيت الخروع	بذور عباد الشمس	بذور اللفت	بذور السمسم
العالم	1140	31,332	48,974	3337
أفريقيا	35	868	95	976
أمريكا الوسطى	1	-	-	54
أمريكا الشمالية	-	1118	9823	-
أمريكا الجنوبية والكاريبية	107	4218	228	153
آسيا	998	5325	21,421	2207
أوروبا	1	19,709	16,963	1
أوقانوسيا	-	95	444	-

القارة	بذور الكتان	بذور عصفور	بذور القطن	جوز الهند
العالم	2570	583	44,173	5370
أفريقيا	161	11	2887	194
أمريكا الوسطى	-	72	219	208
أمريكا الشمالية	1321	89	6666	-
أمريكا الجنوبية والكاريبية	70	90	2513	263
آسيا	764	356	30,665	4714
أوروبا	245	1	597	-
أوقانوسيا	10	36	844	198

القارة	بذرة النخيل	زيت النخيل	زيتون	زيت زيتون
العالم	10,641	37,291	16,926	2710
أفريقيا	1685	2359	2636	340
أمريكا الوسطى	164	503	13	1
أمريكا الشمالية	-	-	45	-
أمريكا الجنوبية والكاريبية	599	1791	193	24
آسيا	8256	32,755	2536	285
أوروبا	-	-	11,493	2060
أوقانوسيا	101	386	23	-

الدولة	بذر زيت الخروع	الدولة	بذر عباد الشمس	الدولة	بذر اللفت
الهند	730	الاتحاد الروسي	6753	الصين	12,649
الصين	240	أوكرانيا	5324	كندا	9105
البرازيل	92	أرجنتين	3798	الهند	8130
أثيوبيا	15	الصين	1820	ألمانيا	5337
تايلاند	11	رومانيا	1526	فرنسا	4144
باراغوي	11	فرنسا	1440	المملكة المتحدة	1870
فيتنام	5	بلغاريا	1197	بولندا	1652
جنوب أفريقيا	5	هنغاريا	1165	جمهورية تشيك	880
فلبين	4	الهند	1120	الولايات المتحدة	718
انغولا	4	تركيا	1118	الاتحاد الروسي	522
المجموع ^ب (%)	98	المجموع ^ب (%)	80	المجموع ^ب (%)	92

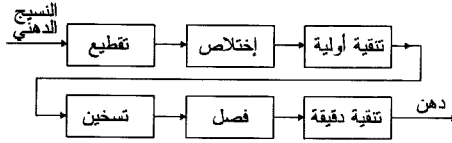
الجدول 0.14: يتبع

الدولة	بذور السمسم	الدولة	بذور الكتان	الدولة	بذور العصفر
الصين	666	كندا	1041	الهند	230
الهند	628	الصين	480	الولايات المتحدة	87
مينمار	580	الولايات المتحدة	280	كازخستان	75
السودان	200	الهند	210	مكسيك	72
اوغاندا	166	أنجوييا	128	أستراليا	36
أنجوييا	160	أرجنتين	54	الصين	30
نيجيريا	100	بنغلادش	50	أرجنتين	18
بنغلادش	50	المملكة المتحدة	49	كيرجستان	14
بارغواي	50	فرنسا	43	أنجوييا	6
تنزانيا	48	الاتحاد الروسي	36	تنزانيا	5
المجموع ^b (%)	79	المجموع ^b (%)	92	المجموع ^b (%)	98
الدولة	بذور القطن	الدولة	جوز الهند	الدولة	بذور النخيل
الصين	13,460	فيليبين	2200	ماليزيا	4125
الهند	7128	اندونيسيا	1310	اندونيسيا	3860
الولايات المتحدة	6666	الهند	750	نيجيريا	1250
الباكستان	4065	فيتنام	243	تايلاند	191
أوزباكستان	2376	مكسيك	204	كولومبيا	178
برازيل	1785	سيرلانكا	65	برازيل	122
تركيا	1350	تايلاند	65	أكوادور	95
استراليا	844	ماليزيا	51	كاميرون	75
سوريا	664	موزامبيق	46	ساحل العاج	74
اليونان	520	ساحل العاج	45	الصين	62
المجموع ^b (%)	88	المجموع ^b (%)	93	المجموع ^b (%)	94
الدولة	زيت النخيل	الدولة	الزيتون	الدولة	زيت الزيتون
اندونيسيا	15,900	اسبانيا	5032	اسبانيا	955
ماليزيا	15,880	ايطاليا	3424	ايطاليا	627
نيجيريا	1287	اليونان	2661	اليونان	439
كولومبيا	711	تركيا	1600	تونس	205
تايلاند	685	تونس	1000	سوريا	130
ساحل العاج	330	المغرب	750	تركيا	90
الإكوادور	291	سوريا	501	المغرب	85
الصين	230	الجزائر	365	الجزائر	32
الكونغو	175	مصر	310	الأردن	27
الهندوراس	175	البرتغال	267	البرتغال	26
المجموع ^b (%)	96	المجموع ^b (%)	94	المجموع ^b (%)	97

^a فول الصويا والفول السوداني قدمت في الجدول (1.16)

^b الإنتاج العالمي = 100%

إن استعادة دهن الحيوان ليست محدودة بمجرد الخلايا أو النسيج الداعم وهذا بخلاف مردود الزيت من النسيج النباتية. ويحتاج إلى التسخين فقط لتحرير الدهن من النسيج الدهني (الإختلاص الجاف أو الزطب بالماء الساخن أو البخار). لأن الدهن يتمدد عند التسخين ويؤدي إلى تمزيق خلايا النسيج الدهني، وينساب إلى الخارج حرّاً. وفصل الدهون الأخرى هو عملية بسيطة ولا يعترها مشاكل تقنية (الشكل 1.14).



الشكل 14.1: خطوات الإختلاص الرطب.

الجدول 1.14: الإنتاج العالمي من الدهون النباتية (10⁶ طن)

2004	1981	1965	1935/39	دهن/الزيت
31.9	12.5	4.86	1.23	زيت صويا
9.5	4.5	2.38	0.56	زيت عباد الشمس
3.9	3.25	2.57	1.56	زيت القطن
4.8	2.95	3.17	1.51	زيت الفول السوداني
13.1	3.75	1.47	1.21	زيت اللفت (كانولا)
31.6	6.16	1.6	1.33	زيت البذور وزيت النخيل
3.3	2.93	2.23	1.93	زيت جوز الهند
2.8	1.33 ^b	1.95 ^a	0.87	زيت الزيتون

^a بيانات الإنتاج لعام 1964.

^b تقدير لعام 1982.

الجدول 2.14: استهلاك الزيوت النباتية والمارجرين في ألمانيا (كغ/فرد/سنة)

السنة	الزيوت النباتية	مارجرين
1993	9.7	7.7
1995	11.4	7.1
1997	13.2	7.3

1.1.1.3.14.14 دهن البقر المأكول Edible Beef Fat

يُحصل على دهن البقر الصالح للأكل من النسيج الدهني البقري الذي يحيط بالفراغ البطني وحول الكلية والقلب ومن النسيج الدهنية الأخرى غير التالفة. وهذا الدهن لونه أصفر فاتح لوجود أشباه الكروتين الآتية من علف الحيوان، وهو صالح للقلي واتساقه قصيم ويذوب بين الدرجة 45 و50°م.

لا يتأثر تركيب دهن البقر من الحموض الدهنية كثيراً بمدخول الحيوان من العلف (الجدول 3.14)، ولكن دهن الخنزير يتأثر بذلك. وتورد الفقرة 4.1.3.3 تركيب دهن البقر المأكول من ثلاثي أسيل غليسيرول. وتحمض المنتجات التجارية الآتية من دهن البقر: دهن بقري أول (Premier Jus) ويحصل عليه بإذابة شذابات دهون طازجة مختارة تفرم في ماء حرارته 50-55°م. وقيمة الحموضة الناتجة من النشاط المحلل للدهون (قارن 1.3.5.14) لا تتجاوز 1.3 (وهذا يقابل تقريباً 0.65% حمض دهني حر).

الجدول 3.14: التركيب المتوسط لبعض دهون الحيوان (وزن %)

الحمض الدهني	دهن البقر	دهن الغنم	دهن الخنزير	دهن الوز
12:0	0	0.5	0	0
14:0	3	2	2	0.5
14:1(9)	0.5	0.5	0.5	0
16:0	26	21	24	21
16:1(9)	3.5	3	4	2.5
18:0	19.5	28	14	6.5
18:1(9)	40	37	43	58
18:2(9,12)	4.5	4	9	9.5
18:3(9, 12, 15)	0	0	1	2a
20:0	0	0.5	0.5	0
20:1				
20:2	0	0.5	2	
أخرى	3	3	0	0

^a متضمن الحمض الدهني 20:1.

وعندما يسخن هذا الدهن البقري إلى 30-34°م يعطي جزأين، هما أوليو مرغرين (سائل) وأوليو ستيارين (جامد). وأوليو مرغرين دهن طري له اتساق مشابه للزبدة المسالة. ويستعمل في صناعة المرغرين والخبز. أما أوليو ستيارين (الشحم المضغوط) له درجة انصهار عالية 50-56°م ويستعمل في إنتاج الشورتينغ (زبدة صناعية) (قارن الجدول 18.14). يحصل على دهن بقري مأكول: (دهن بقر ثاني) بإذابة الدهن في ماء بالدرجة 60-65°م يتبعها خطوة تنقية. ويتميز بنكهة وطعم دهن بقر نموذجية، ولا يتجاوز محتواه من الحموض الدهنية الحرة 1.5%. والشحم منخفض النوعية له أهمية تقنية صناعية فقط، حيث يستعمل كمادة أولية في صناعة الصابون والمنظفات.

2.1.1.3.14 دهن (وَدَك) الغنم Sheep Tallow

ترتبط بشحم الغنم رائحة غير سارة يصعب إزالتها، ومن هنا فلا يستعمل كدهن طعام. ودهن الغنم أفسى وأكثر قسماً أو أصلح للقلي من دهن البقر. يعطي الجدول 3.14. تركيب الحموض الدهنية في دهن الغنم.

3.1.1.3.14 دهن الخنزير (Lard) Hog Fat

يسمى دهن الخنزير (لارد أي شحماً)، ويحصل عليه من النسيج الدهني الذي يغطي البطن والأجزاء الأخرى من الجسم، ويستعمل دهن الظهر أساساً لتصنيع بيكون (لحم الخنزير المملح). ويأتي دهن الخنزير في الاستهلاك بعد دهن البقر والزبدة (الجدول 1.14). ويتأثر قوامه وتجيبه بالسلالة والعلف الذي يقدم. ومن المنتجات التجارية يُذكر:

يُحصل على الشحم حصرياً من تشذيب دهون جدار البطن، وهذا يعطي أفضل نوعيات اللارد المتعادل وله نكهة خفيفة ولونه أبيض وقرينة الحموضة لا تتجاوز 0.8.

ويُحصل على الدهن من الأعضاء الأخرى والظهر باستعمال الاختلاص بالبخار الذي يعطي لارد قرينة حموضته العظمى

ويحصل على الشحم من جميع الأنسجة المبعثرة بما فيها تلك البقايا التي تترك بعد استعادة الدهن المتعادل بالاختلاص في معقم باستعمال البخار (120-130°م)، ويمتلك هذا النمط من الدهن 1.5 قيمة حمض قصوى. يحتوي شحم الخنزير قليلاً من أسيل غليسيرول نمط SSS وكثيراً من نمط SUU، وUSU وUUU (S = مشبع، U = غير مشبع)، على خلاف تركيب أسيل الغليسيرول الموجود في دهن البقر ويتأني عن ذلك انخفاض درجة الانصهار وامتدادها على مدى من درجات الحرارة بدلاً من أن تنصهر حالاً عند درجة حرارة واحدة وتكون مدة تخزينه قصيرة. وإذا قارنا مع البقر فإن الدهن المخزن في الخنزير يحوي حموضاً دهنية مشبعة رئيسية في الموقع 2. ويستعمل هذا الفرق في تحري كشف اللارد، من أجل ضبط التصدير إلى البلدان الإسلامية.

4.1.3.14 دهن الوز Goose Fat

إن الدهن الوحيد المنتج من الدواجن، هو دهن الوز المميز برهافته ولو أن كمية إنتاجه لا يُعتد بها. ويعطي الجدول 3.14 تركيب الحموض الدهنية في دهن الوز.

الجدول 4.14: التركيب المتوسط للحموض الدهنية في بعض الزيوت البحرية (وزن %)

الحمض الدهني	الحوت الأزرق	الفقمة	رنكة	بلشار ^a	سمك المهندن
14:0	5	4	7.5	7.5	8
16:0	8	7	18	16	29
16:1	9	16	8	9	8
18:0	2	1	2	3.5	4
18:1	29	28	17	11	13
18:2	2	1	1.5	1	1
18:3	0.5		0.5	1	1
18:4	0.4		3	2	2
20:1	22	12	9.5	3	1
20:4	0.5		0.5	1.5	1
20:5	2.5	5	9	17	10
22:1	14	7	11	4	2
22:5	1.5	3	1.5	2.5	1.5
22:6	3	6	7.5	13	13

^a الاسم التجاري للسردن المنمي (*Sardinops caerulea*)، وهو سمك بحري صغير شبيه بالرنكة.

2.1.3.14 زيوت الحيوانات البحرية Marine Oil

تُشكل ثدييات البحر، والحيتان، والفقمة، والأسماك من عائلة الرنكة مصادر الزيوت البحرية. تحوي هذه الزيوت نموذجياً حموضاً دهنية غير مشبعة بنسبة عالية ولها 4-6 مجموعات الأليل كما في الأمثلة الآتية (مواقع الرابطة المزدوجة ضمن قوسين). 4: 18 (6, 9, 12, 15). 5 (5, 8, 11, 14, 17); 20:5 (7, 10, 13, 16, 19); 22:5 (4, 7, 10, 13, 16, 19) (الجدول 4.14). ولما كانت هذه الحموض شديدة الحساسية للأكسدة الذاتية، فلا تستعمل زيوت الحيوانات البحرية مباشرة كزيوت مأكولة إلا بعد هدرجة الروابط غير المشبعة ثم تنقية الزيوت.

ومما له أهمية تحليلية وجود نحو 1% حموض دهنية متشعبة بالميتيل في الزيوت البحرية، ومثالها، 12-ميتيل و13-ميتيل رباعي ديكانويك ويمكن تحري وجود هذه الحموض في الزيوت البحرية القاسية.

1.2.1.3.14 زيت الحوت Whale Oil

يوجد تحت ربتين من الحيتان: حيتان بالين (Baleen)، ولها صفائح متقرنة بدلاً من الأسنان، والحيتان التي لها أسنان. تعيش الحيتان الزرقاء وحيتان الزعنفة الخلفية كلاهما على العوالق ويتميان إلى تحت رتبة بالين. ولا تختلف زيوت هذين الحوتين كثيراً في تركيبها عن الحموض الدهنية.

يزن تقريباً الحوت الأزرق 130 طناً ويعطي 25-28 طن زيت، ويحصل عليها عادة بعملية الاختلاص الرطب. لقد أزيلت تقريباً الرحلات البحرية القاسية أفراد الحيتان، وبالتالي فإن زيتها الخام قد أصبح نائماً نادراً.

2.2.1.3.14 زيت الفقمعة Seal Oil

إن تركيب زيت الفقمعة مشابه لتركيب زيت الحيتان (الجدول 4.14).

3.2.1.3.14 زيت الرنكة Herring Oil

تُعد الأسماك الآتية من عائلة الرنكة مصادر مرضية للزيت: وهي الرنكة، والسردين (Pilchards يابانسي أو كاليفورنيا)، والإسبرط¹ والبلم² anchovies والصابوغة³ brisling (Sardellen ألماني، Sardell سويدي)، والمنهيدن⁴ الأطلسي. ويختلف تركيب الحموض الدهنية في الأسماك المختلفة (الجدول 4.14).

2.3.14 الزيوت نباتية المنشأ Oils of Plant Origin

إن جميع الزيوت الصالحة للأكل (مع الاستثناء الوحيد لمنتجات من نمط أوليومرغرين) هي ذات منشأ نباتي. تقسم الزيوت النباتية مع الأخذ بالاعتبار عمليات استرجاع الزيوت من النباتات إلى قسمين زيت الآتسي من الثمرة والزيت الآتسي من البذور الزيتية، ولا يوجد إلا فاكهتان هامتان اقتصادياً لإنتاج الزيت منها، إلا إن عدد مصادر البذور الزيتية عديد. إن الزيوت التي تستهلك وتباع كزيت صاف هي زيوت بذرة النبات أو زيوت ثمرة النبات مثل زيت الزيتون، وزيت عباد الشمس أو الذرة، أو أنها تسوق وتستهلك على أنها مزيج من الزيوت، وتصنف عموماً أنها للأكل، أو الطبخ، أو القلي، أو زيت الطاولة أو السلطة.

1.2.3.14 زيوت لب الفاكهة Fruit Pulp Oils

إن الزيت المستحصل عليه من ثمار شجرة الزيتون وأنواع زيت النخيل لهما أهمية اقتصادية كبيرة. يوضح الجدول 5.14 تركيب الحموض الدهنية في الفاكهتين. ويوجد في لب الفاكهة نشاط أنزيمي كبير وبخاصة ليباز، لذلك فإن العمر التخزيني لزيوت الفاكهة محدود جداً.

1.1.2.3.14 زيت الزيتون Olive Oil

يُحصل على زيت الزيتون من لب ثمرة نوية لشجرة الزيتون (*Olea europaea sativa*) ويأتي أكثر من 90% من الإنتاج العالمي لزيت الزيتون من منطقة البحر الأبيض المتوسط، وبخاصة من إيطاليا وإسبانيا (انظر الجدول 0.14). ويوجد عدد قليل

¹ الإسبرط: نوع صغير من الرنكة. (المدقق العلمي)

² البلم: سمك صغير يشبه الرنكة. (المدقق العلمي)

³ الصابوغة: سمك كالسردين. (المدقق العلمي)

⁴ المنهيدن: سمك من جنس الرنكة. (المدقق العلمي)

من مزارع أشجار الزيتون في اليابان، كاليفورنيا وأمريكا الجنوبية.
إنتاج الزيت: تعجن الفاكهة المفتتة لتحرير قطرات الزيت من اللب، وأحياناً بإضافة ملح الطعام.
والزيت الناتج إما أن يضغط عبر مرشح وإما يفصل بالجاذبية مع الإبانة. يعطي الضغط الأولى على البارد زيت بكر (زيت المقاطعة Provence). يتبعه زيت يخرج بالضغط على الساخن بالدرجة 40°م.

الجدول 5.14: خصائص الزيتون (فاكهة/زيت) وزيت النخيل

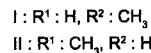
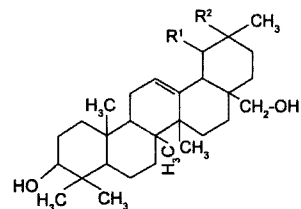
زيت النخيل	الزيتون	
		الفاكهة
		الطول (سم)
5-3	3-2	
		العرض (سم)
4-2	3-2	
85-35	84-87	لب الثمرة (وزن %)
65-15	16-14	بذرة الثمرة (وزن %)
		لب الثمرة
55-30	58-38	الزيت (وزن %)
45-35	60	الرطوبة (وزن %)
		زيت لب الثمرة
38-27	5- إلى 9-	نقطة التجمد (°م)
		متوسط تركيب الحموض الدهنية (وزن %)
زيت النخيل	زيت الزيتون	
1	0	14:0
43.8	11.5	16:0
0.5	1.5	16:1
5	2.5	18:0
39	75.5	18:1 (9)
10	7.5	18:2 (9, 12)
0.2	1.0	18:3 (9, 12, 15)
0.5	0.5	20:0

إضافة إلى الشروط التي يتم فيها استرجاع الزيت فإن جودة زيت الزيتون تتأثر بدرجة نضج الثمار (لا تفضل الثمار مفرطة النضج) وطول مدة التخزين. يوجد في الزيوت البكر علاقة بين الخصائص الحسية والمحتوى من الحموض الدهنية الحرة:

- زيت زيتون بكر ممتاز: له مذاق عطري مسر، حتى 0.5% حموض دهنية حرة محسوبة كحمض أولييك.
- زيت زيتون بكر: له مذاق عطري أقل، وحتى 2% حموض دهنية حرة.
- زيت مصباح: مذاقه أقل بكثيرة وأعلى من 2% حموض دهنية حرة.

ويحصل على زيت الزيتون المكرر باستخلاص كسبة الزيت بالمذيب، والمستخلص الزيتي الناتج (زيت سانسو sansa) يبقى بحيث يحتوي الأكثر 0.3% من الحموض الدهنية الحرة.

يغش الزيت البكر الممتاز من وقت لآخر بزيت مصباح أو بزيت مكرر، ولتمييز ذلك تحليلاً تستعمل الفروقات التحليلية لتراكيز الشموع، واسترات الستيرول، وكحولات ثلاثي ترين، وإريثروديول (I) وأفول (II)، قارن الصيغة (1.14) (الجدول 6.14 والفقرة 4.2.5.14).



(1.14)

الجدول 6.14: زيت الزيتون: تركيز المكونات الصغرى

النوع	الكحوليات	الشموع ^{a,b}	سايتوسترول ^a		ارثروديول ^a	ارثروديول+يوفول (%) ^c
			المؤستر	الحر		
زيت بكر ممتاز	67	40	219	914	13	1
زيت مصباح خام	84	292	877	945	10	0.6
زيت مصباح مكرر	44	180	544	692	8	0.8
زيت استخلاص خام	725	3294	2702	1234	283	13.5
زيت استخلاص مكرر	75	3277	2624	659	116	5.6

^a القيم ملغ/كغ.^b مجموع أسترات الشمع C₄₆-C₄₀.^c النسبة المئوية من مجموع الستيروولات وثلاثي تربين والكحوليات الثنائية.

يتصاوغ عند التخزين أو عند المعاملة الحرارية بالبخار 1,2-ثنائي أسيل غليسيرول (DG) إلى 1,3-DG. وبعد فصل جزء DG على عمود سيليكاجيل وإجراء السيللة (Silylation) يمكن تعيين 1,2-DG و 1,3-DG بالكروماتوغرافيا الغازية وتحسب نسبة 1,2 إلى 1,3-DG من مساحتهما، فإذا كانت قيمة 1,2-DG أقل من 45% فإنها تعد حرجة وتدل على فقد في الجودة راجع إلى طول فترة التخزين. يحوي الزيت الطازج أكثر من 70% من 1,2-DG، وهو يتناقص شهرياً بمعدل 1%. وإذا ارتفع معامل البرد يدل على حدوث المعاملة الحرارية. وتسمى نسبة بيروفيفايدين A (قارن 1.9.2.1.17) إلى فيوفايدين A باسم معامل البرد.

الجدول 7.14: مركبات الرائحة المهمة لزيت الزيتون البكر الممتاز^a

مادة الرائحة	جودة الرائحة	الزيت I		الزيت II	
		C	A _x	C	A _x
Isobutyric acid ethyl ester	فاكهي	4.9	7	14	19
2-Methylbutyric acid ethyl ester	فاكهي	3.9	5	14	19
Cyclohexanoic acid ethyl ester	فاكهي	1.6	4.2	4.3	11
(Z)-3-Hexenal	طازج	33	12	53	19
(Z)-2-Nonenal	طازج، دهني	9	15	10	17
Acetic acid	يشبه الخل	10,490	10	6680	6
4-Methoxy-2-methyl-2-butanethiol	يشبه العنب الأسود	n.d.		1.8	40

^a زيت I من إيطاليا، زيت II من إسبانيا، C التركيز ميكروغرام/كغ، A_x قرينة الرائحة وهي محسوبة على أساس عتبات الرائحة للزيت. n.d. لم يكشف (C < 0.05 µg/kg)

إن مركبات الرائحة في الزيوت الطبيعية لها اهتمام خاص. وبين الجدول 7.14 أهم مركبات الرائحة لنوعين من زيت الزيتون البكر الممتاز مختلفتين بالرائحة. ففي الزيت I. سادت مسحة الأخضر، والفاكهي والدهني، بينما في الزيت II فإن المركبات التي تعطي مسحة الطازج أختفتها مواد رائحة لها مسحة "الكشمش الأسود"، ولربما يرجع ذلك إلى اختلاف طرز الزيتون. ويشير الجدول 7.14 أن المركب الذي أعطى نكهة شديدة القوة هو 4-ميتوكسي-2-ميتيل-2-بوتانتول (قارن الجدول

(34.5) ولهذا المركب أعلى قيمة رائحة بين جميع المركبات الطيارة في الزيت II (الجدول 7.14).

إن تركيب زيت بذور الشاي من الحموض الدهنية مشابه جداً لزيت الزيتون. ولكن يمكن تفريق الزيتين عن بعضهما باختبار فيتلسون (قارن الجدول 21.14).

14.2.3.1 Palm Oil زيت النخيل

يزداد باستمرار استعمال الزيت المستحصل عليه من زيت النخيل (قارن الجدول 1.14). وتوجد مزارع النخيل أولاً في غرب ماليزيا واندونيسيا (قارن الجدول 0.14). وتعطي الثمرة نوعين من الزيوت، الأول من اللب والثاني من البذرة.

إنتاج الزيت: يتعرض العنقود، الذي يحوي 3000-6000 ثمرة، إلى معالجة بالبخار لتعطيل النشاط الشديد لأنزيم الليباز وللفصل اللب عن البذرة. ويحصل على الزيت بضغط اللب المهشم والزيت الناتج يصفى بالطرد المركزي ويغسل بالماء الساخن، وبعد تجفيفه يعطي منتجاً من الزيت الخام يحوي كمية عالية من الكروتين (قارن 5.4.8.3) ولونه أصفر إلى أحمر. أثناء تكرير الزيت (قارن 1.4.14) يتم فيه تخريب لون الزيت بعملية التبييض وتزال الحموض الدهنية الحرة. يعطي الجدول 5.14 خصائص ثمرة النخيل وتركيب الزيت.

إن غش زيت النخيل بستيرين النخيل يؤدي إلى زيادة نسبة ثلاثي أسيل غليسيرول PPP إلى MOP، التي تبلغ في العادة 3.5 إلى 4.5.

14.2.3.2 زيوت البذور Seed Oils

اكتسبت بعض زيوت البذور أهمية يعتد بها في الإنتاج الصناعي الكبير لزيوت الطعام. وبعد المراجعة العامة لإنتاجها، يمكن جمع بعض الزيوت الفردية مع بعضها وفق خصائص تركيبها من الحموض الدهنية، وسوف يناقش كل ذلك.

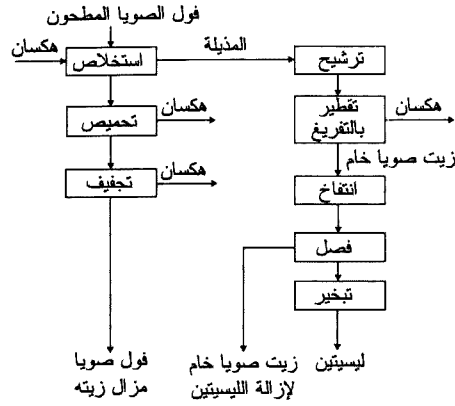
14.2.3.3 الإنتاج Production

التكليف: تسخن البذور المطحونة أو المقطعة ببخار مباشر حرارته نحو 90°م لتسهيل استرجاع الزيت. وهذه المعاملة تخرب جميع الخلايا، وتؤدي إلى مسخ جزئي للبروتينات وتعطيل معظم الأنزيمات. ويتم ضبط الحرارة لتجنب تشكل ألوان ونكهات غير مرغوبة.

يحصل على الزيت بالضغط أو بالاستخلاص بالمذيب بعد التكليف وتعديل الرطوبة إلى 3%. ويعتمد الاختيار بين الطريقتين على كمية الزيت الموجودة في البذور. وتعد طريقة الاستخلاص بالمذيب هي الاختيار الاقتصادي الوحيد للبذور التي يوجد فيها زيت أقل من 25%.

الضغط: يزال الزيت بالضغط الناشئ في عصارة حلزونية أو مكبس حلزوني. ولكن يبقى في الكسبة الناتجة حوالي 4-7% زيتاً. ولذا فمن الناحية الاقتصادية يفضل تطبيق ضغط أقل وترك 15-20% زيت في الرقائق، وبعدها يزال هذا الزيت بعملية الاستخلاص بالمذيب (عملية ضغط مسبق للاستخلاص بالمذيب).

الاستخلاص: تمرر البذور المطحونة بين اسطوانتين من الحديد ناعمة السطوح لضغط البذور وتحويلها إلى رقائق. وهذه الخطوة توفر السطح الواسع للاستخلاص الكفؤ بالمذيب، ويتم الاستخلاص باستعمال أثير البترول أي الهكسان نوع التقني كميديب (درجة غليانه 60-70°م). يحتوي المذيب (أثير البترول) بالإضافة إلى n-هكسان 2 و 3 ميثيل بتان 2,3-ثنائي ميثيل بوتان وهو خالي من المركبات العطرية.



الشكل 2.14: إنتاج الزيت والليستين من فول الصويا

تتحقق إزالة المذيب من مزيج الزيت والمذيب، وهو يسمى بالمذيلة، بالتقطير وتبلغ الكمية القصوى من المذيب الباقي في الزيت 0.1%. وتتعرض الرقائق الخالية من الزيت للبخار لإزالة المذيب (عملية إزالة المذيب) بعدها إلى الحرارة الجافة (تحميص) وتبرد وتباع كعلف غنسي بالبروتين للأبقار يعرض (الشكل 2.14). مخطط إنتاج زيت الصويا من فول الصويا. يحتوي الزيت الخام الناتج سواء أكان بالضغط أم بالاستخلاص بالمذيبات معلقات من المواد النباتية والبروتينات ومواد مخاطية. تزال هذه الشوائب بالترشيح.

2.2.2.3.14 الزيوت الغنية بمحمض لوريك وميريستيك Oils Rich in Lauric and Myristic Acids

أهم الزيوت المثلة لهذه الفئة هي جوز الهند، وبذرة النخيل والباباسو (نخيل برازيلي). يعكس تركيبها من الحموض الدهنية ثبات العمر التخزيني المقبول (الجدول 8.14). لأن حمض لينولييك موجود بكميات مهملة، فلا يحدث فيها تغيرات نتيجة الأكسدة التلقائية. عندما تستعمل هذه الزيوت في تحضيرات فيها ماء يمكن أن يبدأ التدهور بالأحياء الدقيقة، يتضمن ذلك تحرير حموض دهنية حرة $C_{12}-C_8$ مع نواتج تدرجها الجزئي إلى ميتيل كيتونات (ويسمى فوح عطر الزنخ، قارن 6.7.3).

الجدول 8.14: خصائص زيوت بذرة النخيل

زيت جوز النخيل	زيت جوز الهند	زيت النخيل	
69-67	70-63	52-40	محتوى زيت البذرة (وزن %)
26-22	28-20	30-23	الدهن/الزيت بحال الانصهار ($^{\circ}C$)
			متوسط تركيب الحموض الدهنية (وزن %)
4.5	8	6	80:0
7	6	4	10:0
45	47	47	12:0
16	18	16	14:0
7	9	8	16:0
4	2.5	2.5	18:0
14	7	14	18:1 (9)
2.5	2.5	2.5	18:2 (9, 12)

يدخل زيت جوز الهند وزيت بذرة النخيل كمكون هام في المرجرين (السمنة) النباتي وهي مادة جامدة على درجة

حرارة الغرفة. ولكنها تذوب في الفم مع قبض كمية حرارة يعتد بها مما ينعكس بتأثير بارد. يحصل على زيت جوز الهند من الثمار النووية لشجرة نخيل جوز الهند التي تنمو عبر المناطق الاستوائية. تتناقص الرطوبة في السويداء التي تحتوي الزيت عند تجفيفها من 50% إلى نحو 5-7% وتسمى سويداء جوز الهند الجافة والمطحونة باسم "كوبرا" وتباع حول العالم تحت هذا الاسم كمادة أولية لإنتاج الزيت. يحصل على زيت بذرة النخيل من بذور ثمرة شجرة زيت النخيل، حيث تفصل البذرة عن اللب، وبعدها تزال من قشرة النواة الحجرية وتجفف لاستعادة الزيت. ويحصل على زيت الباباسي من بذور نخيل الباباسو، وموطنه البرازيل. ونادراً ما يوجد هذا الزيت في التجارة العالمية ويستهلك أساساً في البرازيل

3.2.2.3.14 الزيوت الغنية بحمض بالميتيك وستياريك Oils Rich in Palmitic and Stearic Acids

تعود زبدة جوز الهند والدهون (الجامدة في درجة حرارة الغرفة) إلى هذه الفئة، ويشار إلى الأخيرة كبدايل (زبدة جوز الهند داخلية تبادل الدهون)، وهي نسبياً جامدة وتبلور بأشكال متعددة (قارن 2.1.3.3). وتقع نقاط انصهارها بين 30-40م. ويتوقع أن يكون مجال درجة انصهار زبدة جوز الهند ضيق نسبياً وكذلك بعض الأنواع الأخرى من الزبدة، وهي فعلاً كذلك. (الجدول 9.14). وتعطي زبدة جوز الهند عندما تذوب بالفم شعوراً بارداً مسراً (قارن 2.2.2.3.14). وهذا صفة مميزة فقط لأنواع قليلة من ثلاثي أسيل غليسيرول الموجودة في الدهون التي تحوي دائماً حموض بالميتيك وأولييك وستياريك. ويعكس تركيب هذه الدهون من الحموض الدهنية يعكس مقاومتها للأكسدة التلقائية والتدهورات الميكروبية (الجدول 9.14). وتستعمل هذه الدهون بصورة رئيسية في تصنيع الشوكولا والحلوى والحلويات.

الجدول 9.14: تركيب الحموض الدهنية لزبدة الكاكاو وبدائلها

الاسم التجاري	زبدة الكاكاو	زبدة إيبيه (زبدة موراه)	دهن بقر بورنو	زبدة شي (دهن كيريسي)
المصدر	شجرة الكاكاو			
دهن، مجال الانصهار ^a (م°)	28 - 36	24.5 - 28.5	28 - 37	23 - 42
	متوسط تركيب الحموض الدهنية (وزن %)			
16:0	25	28	20	7
18:0	37	14	42	38
18:1 (9)	34	49	36	50
18:2 (9, 12)	3	9	< 1	5

^a يعكس مجال الانصهار مظاهر تعدد أشكال الدهن (2.1.3.3). تشير أعلى درجة حرارة إلى نقطة انصهار التعديلات الثابتة للدهن.

إن زبدة جوز الهند هي الدهن المستخرج من حبات جوز الهند. يحتوي جنين البذور 50-58% دهن، وهو يستخرج كنتاج ثانوي خلال تصنيع جوز الهند (7.2.3.21)، ويتصف بأنه ذو لون أصفر فاتح وله رائحة جوز الهند وهي مسرة ومعتدلة. تحوي زبدة الفول السوداني على 3,1-ثنائي بالميتو-2-أولين 1-بالميتو-3-ستيرو-2-أولين، وعلى 3,1-ثنائي ستيرو-2-أولين في نسبة تقريباً ثابتة هي 31:46:22 (مساحة القمة %). لما كانت بدائل زبدة جوز الهند تختلف بوضوح بمحتواها من هذه TGs، ولذلك يمكن تحديد مقدار زبدة جوز الهند باستعمال HLPC لتعيين TGs. تؤدي البرومة للرابطة المزدوجة (قارن 4.1.3.3) إلى تحسين فصل TGs الثلاثة التي جاء ذكرها سابقاً. وقد أوردت الدلائل الأخرى على زبدة جوز الهند في 1.3.2.8.3 وفي 4.2.8.3. وقد تبدو الإشارة إلى أن زبدة جوز الهند داخلية تبادل الدهون قد تكون مربكة عندما تأتي الدهون من مصادر مختلفة، تسوق في بعض الأحيان تحت اسم تجمعي مثل زبدة Illipe. ويمكن تجنب الارتباك بوضع الاسم اللاتيني للنبات أي اسم مصدر الدهن.

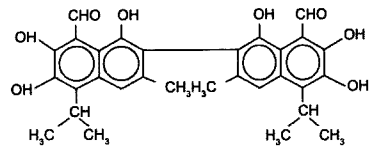
زبدة شي (دهن *Kerité*): ويحصل عليه من بذور شجرة تنمو في أفريقيا الغربية ويبدو أن زراعتها غير اقتصادية. وإن ارتفاع محتوى المادة غير القابلة للتصبن (حتى 11%) في هذا النوع من الزبدة له أهمية.

تالو بورنو (زبدة *Illipè*): ويحصل عليها من بذور نبات مستوطن في جاوا، وبورنو، في الفيليبين والهند. ويستخدم كدهن مأكول قيم في البلاد الاستوائية. زبدة ماوراه *Mawrah* (وغالباً تسوق كزبدة *Illipe*) ويحصل عليها من نبات مختلف (*Madhuca longifolia*) وهو أيضاً مستوطن في البلاد الآسيوية الاستوائية.

4.2.2.3.14 الزيوت الغنية بحمض بالميتيك Oils Rich in Palmitic Acid

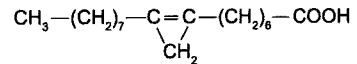
تحوي الزيوت التابعة لهذه الفئة على أكثر من 10% حمض بالميتيك مع حمض أوليك وحمض لينولييك (قارن الجدول 10.14).

زيت بذرة القطن: ويحصل عليه من طرز مختلفة من نبات القطن. وهو نبات واسع الزراعة (قارن الجدول 0.14). والزيت الخام داكن اللون، وعادة أحمر داكن، وله رائحة فريدة. يحتوي مادة فينولية سامة هي الغوسيبول.



(2.14)

التي تزال خلال التكرير. ويوجد في هذا الزيت مادة أخرى هي حمض مالفاليا الذي ينجو من التكرير، ولا ينجو من الهدرجة. وهذه المادة هي المسؤولة عن تمييز هذا الزيت باختبار *Halphen* (قارن الجدول 21.14).



(3.14)

الجدول 10.14: الزيوت الغنية بحمض بالميتيك

بذر البقطن	جنين القمح ^a	جنين الذرة	بذر القطن	
35		3.5-5 ^b	22 - 24	محتوى زيت البذور (وزن %)
-15 إلى -16		-10 إلى -18	0 إلى +4	نقطة التصلب (C°)
				متوسط تركيب الحموض الدهنية (وزن %)
0	0	0	1.5	14:0
16	17	10.5	22	16:0
5	1	2.5	5	18:0
0	0	0.5	1	20:0
0.5	0	0.5	1.5	16:1 (9)
24	20	32.5	16	18:1 (9)
54	52	52	55	18:2 (9, 12)
0.5	10	1	0	18:3 (9, 12, 15)

^a كمية الزيت في جنين تبلغ نسبته 8-11% وزناً.

^b 80% من كمية زيت البذور موجودة في الجنين والباقي في الأندوسيرم.

يصبح زيت القطن عند درجة حرارة أقل من +8°م عكراً بسبب تبلور ثلاثي أسيل غليسيرولات عالية درجة الانصهار. ويمكن تجنب هذه الصفة غير المرغوبة بعملية التشتية (قارن 4.4.14).

الجدول 11.14: الزيوت المنخفضة بمحض أولييك وغنية بمحض أولييك وليولييك

الجزر	الحشائش	بذر الكتان	العصفر	السمسم	بذور اللفت ^b	بذور القول ^a	الصويا	عباد الشمس	محتوى الزيت في البذور (وزن %)	نقطة التجمد (°C)	متوسط تركيب الحموض الدهنية (وزن %)
71 - 58	51 - 40	43 - 32	43 - 32	55 - 54	ca. 40	52 - 42	23 - 18	30 - 25	18-20	16:0	
20- إلى 15-	20- إلى 15-	27- إلى 18-	20- إلى 13-	6- إلى 3-	2- إلى 0	3+ إلى 2-	18- إلى 8-	20- إلى 18-	18:0		
8	9.5	6.5	6	8.5	4	10	10	6.5	20:0		
2	2	3.5	2.5	4.5	1.5	3	5	5	22:0		
0	0	0	0.5	0.5	0.5	1.5	0.5	0.5	18:1 (9)		
0	0	0	0	0	0	3	0	0	18:2 (9, 12)		
16	10.5	18	12	42	63	41	21	23	18:3 (9, 12, 15)		
59	76	14	78	44.5	20	35.5	53	63	20:1 & 20:2		
12	1	58	0.5	0	9	0	8	<0.5	22:1 (13)		
0	0	0	0.5	0	1	1	3.5	1			
0	0	0	0	0	0.5	-	0	0			

^a زيت القول السوداني الأفريقي.^b زيت عظم كاتولا (صلياً خالي من حمض ابوسيك).

زيوت جنين الحبوب: تحوي جميع الحبوب في جنينها كميات يعتد بها من الزيوت. وتغدو هذه الزيوت متاحة بعد فصل الجنين خلال تصنيع الحبوب. وأهمها زيت الذرة. يفصل الجنين خلال عملية تصنيع البذور بالطريقة الجافة أو الرطبة إلى كسبه ذرة ونشا (قارن 1.14.4.4.4). ويحصل على الزيت من الجنين الذي يجمع كنتاج ثانوي بالضغط والاستخلاص بالمذيب. بعد تكرير الزيت الخام يزال شمع الذرة الذي ينشأ من الغلاف الجليدي للبشرة (طبقة شمعية على السطح cuticle) بعملية التشتية (قارن 4.4.14). إن زيت الذرة مناسب لتصنيع المرغرين والميونيز (تبييلة السلطة القشدية)، ولكن يفضل استعماله في السلطة وزيت القلي.

يرتكز أيضاً الزيت الموجود في القمح والرز في الجنين. ويمكن الحصول على هذا الزيت بالضغط أو بالاستخلاص بالمذيب. يحوي زيت الجنين كمية عالية من توكوفيرول، ولذلك له قيمة تغذوية إضافية. يستهلك زيت جنين الرز بكمية قليلة في آسيا. يحصل على زيت اليقطين بالضغط على بذور اليقطين المزال قشرها. ويستعمل في جنوب أوروبا في الطعام، ولونه بني وله مذاق يشبه المكسرات.

5.2.2.3.14 زيوت قليلة حمض بالميتيك وغنية بحمض أوليك و لينولييك

Oils Low in Palmitic Acid and Rich on Oleic and Linoleic Acids

يتبع هذه الفئة عدد كبير من الزيوت الآتية من فصائل نباتية مختلفة (قارن الجدول 11.14). وهي زيوت هامة كمواد أولية لتصنيع المرغرين.

إن أكثر البذور الزيتية زراعة في أوروبا هو عباد الشمس، ويعطي الجدول 0.14 بيانات عن إنتاج عباد الشمس في المناطق والدول. يعطي ضغط البذور المزالة قشرها زيتاً أصفر فاتحاً وذا نكهة معتدلة. وهذا الزيت صالح للاستهلاك مباشرة بعد ترشحه وتنقيته ألياً. يستعمل الزيت المكرر بكميات كبيرة في زيت السلطة وزيوت القلي ومادة أولية خام في إنتاج المرغرين وعملية تكرير الزيت تتضمن مرحلة إزالة الشمع.

الجدول 12.14: أكسدة الحموض الدهنية الفورانية I و II وتشكيل 3-ميتيل-4,3-نونانديون في ثلاثة زيوت صويا مكررة^a

زيت الصويا			الزمن ^b	الركب
C	B	A		
(ملغ/كغم)				
131	148	143	0 سا	حمض دهني فورانسي I
3	5	5	48 سا	حمض دهني فورانسي I
148	172	152	0 سا	حمض دهني فورانسي II
5	5	5	48 سا	حمض دهني فورانسي II
(μ/kg)				
< 1	< 1	< 1	0 سا	MND
< 1	3.4	89	48 سا	MND
43	204	721	30 يوم	MND

^a I: حمض 13,10-ايوكسي-12,11-ثنائي متيل أو كناديكا-12,10-ثنائي اينويل.

II: حمض 15,12-ايوكسي-14,13-ثنائي متيل ايوكوسا-14,12-ثنائي اينويل.

MND: 3-ميتيل-4,2-نونانديون.

^b خزنت زيوت فول الصويا في درجة حرارة الغرفة في الشباك شمالي الاتجاه.

ينتج زيتان من البقول، فول الصويا والفول السوداني، ولهما أهمية اقتصادية كبيرة (قارن الجدول 1.14). يتربع زيت فول الصويا (تركيبه من الحموض الدهنية في الجدول 11.14) حالياً على رأس الإنتاج العالمي للزيوت المأكولة من مصادر نباتية. ويزرع بمعظمه في الولايات المتحدة الأمريكية، والبرازيل والصين. يتصف الزيت المكرر بأنه أصفر فاتح اللون وله رائحة معتدلة. ويحتوي تركيزاً قليلاً من الحموض الدهنية الفورانية المتشعبة، التي تتأكسد بسرعة عند تعرضها إلى الضوء. وفي الحقيقة فإن حمضين من هذه الحموض، تختلف فقط بطول النهاية الكربوكسيلية (انظر الصيغة 3.3) تعطي مواد رائحة شديدة، 3-ميتيل-4,2-نونانديون (MND) وثنائي أستيل، في تفاعل جانبي مع الأكسجين الوحيد. ومواد الرائحة هذه تتدخل بصورة معتدلة في عيب النكهة الذي يسمى "نكهة الارتداد" وهي نكهة كلية "تشبه الفول، أو الزبدة أو العشب". وفي حالة زيت الصويا الموجود في الجدول 12.14، بتأكسد الحمضان الدهنيان الفورانين بعد 48 ساعة إلا أن كمية MND المتشكلة مختلفة تماماً. وهذا قد يرجع إلى الاختلاف في ثبات المركبات الوسطى الهيدروبيروكسيدية (راجع الشكل 25.3).

وقد بينت تجارب أخرى إن الهيدروبيروكسيدات المتشكلة من الحموض الدهنية الفورانية تنشطر عند تعرضها إلى الضوء إلى ديون (Dione)، حتى ولو خُزنت لاحقاً في الظلام. وفي غياب الكامل للضوء فإن زيت الصويا ثابت نسبياً. إلا أن عمره التخزيني يتحسن باعتماد بالهدرجة الجزئية لإعطاء منتج درجة انصهاره ضمن مجال 22-28°م أو 36-43°م. وهذا الزيت يستعمل في صناعة المرغرين كمادة أولية وكذلك في صناعة شورتينينغ (دهون شبه جامدة نباتية تستعمل في منتجات المخابز كالفطائر والمعجنات، لجعلها قصبية أو قشرية).

إن الزراعة باستعمال تقنيات تقليدية أو تقنيات هندسة الوراثة قد أدت إلى تطوير أنماط جينية من فول الصويا لها تركيب حموض دهنية تتناسب مع متطلبات السوق من زيوت الطعام. ويرى الجدول 13.14 المدى الذي تغير فيه تركيب الحموض الدهنية في زيت الصويا. فالنمط الجيني قليل لينولينيك ومرتفع أوليك يعد أكثر ثباتاً للأكسدة من النمط الطبيعي. يضاف إلى ذلك أن التركيب العالي لحمض أوليك يتوافق مع زيت السلطة وإن الهدرجة الجزئية غير لازمة بعد الآن. يتناقص حمض بالميتيك في الطرازين قليل بالميتيك وقليل الإشباع، لأنه يتدخل في زيادة الكوليسترول في LDL (قارن 2.1.5.3).

الجدول 13.14: تغيرات تركيب زيت الصويا خلال الزراعة أو التعديل^a باستعمال تقنيات الهندسة الوراثية.

النمط الوراثي						
الحمض الدهني	طبيعي	قليل لينولينيك	عالي أوليك ^b	قليل بالميتيك	منخفض الإشباع ^b	عالي الستاريك
16:0	11.2	10.1	6.4	5.9	3.0	9.2
18:0	3.4	5.3	3.3	3.7	1.0	20.5
18:1(9)	21.5	41.1	85.6	40.4	31.0	21.7
18:2 (9, 12)	55.8	41.2	1.6	43.4	57.0	43.2
18:3 (9, 12, 15)	8.0	2.2	2.2	6.6	9.0	2.8

^a معر عنه بالوزن %.

^b طورت بتقنيات الهندسة الوراثية.

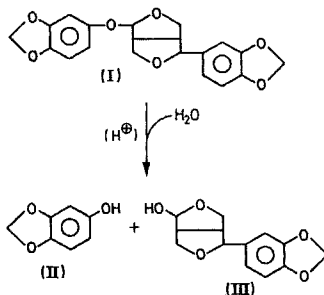
يتأثر تركيب الفول السوداني من الحموض الدهنية بشدة بالمنطقة التي ينمو فيها. وبخلاف زيت الفول السوداني المنتج في أفريقيا (سنغال ونيجيريا) نجد أن الزيت المنتج في أمريكا الجنوبية غني بحمض لينولينيك (41% مقابل 25% w/w انظر تركيب الحموض الدهنية في الجدول 11.14)، وهذا يتم على حساب حمض أوليك (37% مقابل 55% w/w). إن محتوى حموض أراشيديك (20:0) ايكوزاينويك (20:1)، هينيك (22:0)، أروسيك (22:1)، ليغوسيريك (24:0) هي حموض مميزة لزيت الفول السوداني. ويتبلور الغليسيرول فيه مباشرة تحت الدرجة 8°م.

زبدة الفول السوداني: هي معجون قابلة للمدّ مصنوعة من الفول السوداني المحمص والمطحون بإضافة زيت الفول السوداني وأحياناً زيت فول السوداني المهذرج جزئياً.

زيت اللفت: ينتج هذا الزيت من بذور نوعين من اللفت *Brasica rapa var silvestris* و *Brasica napus var napus*. ونبات النوع الأخير الذي يعطي زيتاً أقل هو أقصر طولاً (حوالي 80سم) لكنه سريع النضوج. وإن النوعين أكثر تحملاً للصقيع ومقاومتها حسنة للآفات والأمراض. تحوي أصناف اللفت القديم وبذور اللفت مستوى عالياً من حمض أروسيك (45-50% بالوزن) وهو بذلك يشكل خطراً على تغذية الإنسان. تسمى الطرز التي تحوي على حمض أروسيك بنسبة "صفر" (1:22 أقل من 5% بالوزن) كانولا *Canola*، وقد طورت حديثاً طرز "صفر مضاعف"، وفيها مستويات منخفضة من حمض أروسيك في الزيت ومن المركبات المحدثة للدراق في كبسة البذور. يوضح الجدول 0.14 المناطق والدول الرئيسية المنتجة للفت. تحوي النباتات المذكورة سابقاً، كما في فصيلة الكرنبية *Baassicaceae*، على غلوكوزيدات زيت الخردل (غلوكوزينولات، قارن مع 5.6.2.1.17)، التي تتحلّمها مباشرة بعد طحن البذور إلى استرات حمض أيزوثيوسيانيك. وتعتمد الحلمهة على رطوبة البذور ويحفّزها ثيوغلوكونيداز يسمى ميروزيناز (EC 3.2.3.1). فوجود هذا الأنزيم يتصاوغ بعض هذه الأيزوسيانات إلى ثيوسيانات (استرات حمض ثيوسيانيك الطبيعي أو رودانيدات) وتفكك جزئياً إلى مركبات تتريل لا تحوي الكبريت، هذه المركبات جميعها طيارة وعند إذابتها في الزيت تصبح خطرة على الصحة ومضرة بنكهة الزيت، كما أنّها تتدخل بدرجة الزيت عبر تسميمها النيكل المحفز (قارن 2.2.4.14). ولذلك يستعمل في إنتاج زيت اللفت خطوة تكييف جافة (بدون تماس مباشر مع البخار) لتعطيل أنزيم ميروزيناز، وبعدها فقط تُطحن البذور وتعرض إلى عمليات الاستخلاص بالمذيب.

تشكل رغم هذه الاحتياطات والحذر كميات صغيرة من مركبات الكبريت الطيارة، ولكنها تزال خلال عمليات التكرير. ورغم الإنجازات التقنية في إنتاج بذور اللفت وفي تصنيعها فلا يزال انتخاب الطرز "الصفر المضاعف" مستمراً.

يستعمل زيت اللفت (كانولا) كزيت مأكول، ولكنه عرضة للأكسدة التلقائية لوجود مستوي مرتفع نسبياً من حمض لينولينيك. ويشبع هذا الزيت بالهدرجة إلى درجة انصهار 32-34°C، حيث يماثل في ثباته وخواص انصهاره زيت جوز الهند. لزيت اللفت النوع Turnip rape oil عملياً نفس التركيب لزيت *B.napus* ولكن قد يحوي حتى 5% حمض أروسيك، مما يسبب ضرر العضلة القلبية في التراكيز العالية.



الشكل 3.14: تشكيل سيسامول (II) وسامين (II) من حلمهة سيسامولين (I).

زيت السمسم: ويحصل عليه من محصول بذور زيتية قديم *Sesamun indicum, L.* وتنشر زراعته في الهند، والصين، وبورما، وأفريقيا الشرقية (قارن الجدول 0.14). ويكون الزيت عندما يكرر صافياً ورائقاً كالكرستال وله عمر تخزين جيد. يحوي كمية لا بأس بها من التوكوفيرولات بالإضافة إلى مضاد أكسدة فينولي هو سيسامول الذي يأتي من حلمهة سيسامولين (الشكل 3.14).

يميز زيت السمسم مباشرةً بوثوقية عالية (قارن الجدول 21.14). لذلك تقوم بعض الدول بخلط هذا الزيت في المرغرين، وينص عليه القانون، حتى يمكن تمييز هذا المنتج كمرغرين.

زيت العصفرو: ويحصل عليه من نبات يشبه الشوك ينمو في المناطق الجافة لشمال أمريكا والهند (قارن الجدول 0.14). وقد طورت منه طرز جديدة تركيب زيتها يختلف كثيراً عن ذلك التركيب الموجود في الجدول 11.14. وتحتوي هذه الطرز 80% وزناً حمض أوليك (18:1) و15% بالوزن حمض لينولييك (18:2; 9,12).

زيت الكتان: يزرع الكتان الذي يستعمل لإنتاج الألياف والبذور، بالتالي تصنيع البذور لاستخراج الزيت رئيسياً في كندا والصين والهند (قارن الجدول 0.14). ونظراً لارتفاع نسبة حمض لينولينيك فيه (الجدول 11.14) فإن الزيت يتأكسد تلقائياً مباشرة، وهي إحدى العمليات التي يتشكل فيها بعض المركبات التي تعطي المرارة. وبما أن عمليات الأكسدة التلقائية، التي تكتنفها تفاعلات بلمرة تتم بسرعة، فإن الزيت يتصلب ولذا يعد من الزيوت سريعة الجفاف. لذلك يستعمل هذا الزيت كأساس لزيت الدهان، فارنيش، وصناعة لينوليوم... الخ. تُستعمل كميات صغيرة تقريباً مهمة من الزيت الناتج من العصر على البارد كزيت مأكول.

زيت الخشاش: وهو زيت غني بحمض لينولينيك (الجدول 11.14) والزيت الناتج المنتج بالعصر على البارد من بذور خالية من العيوب لونه أصفر فاتح إلى عدم اللون ويستعمل مباشرة للأكل.

زيت الجوز: لزيت الجوز رائحة مسرة ومذاقه يشبه المكسرات. ويحتوي نسبياً تراكيز عالية من حمض لينولينيك (الجدول 11.14)، وبالتالي له زمن تخزين محدود جداً.

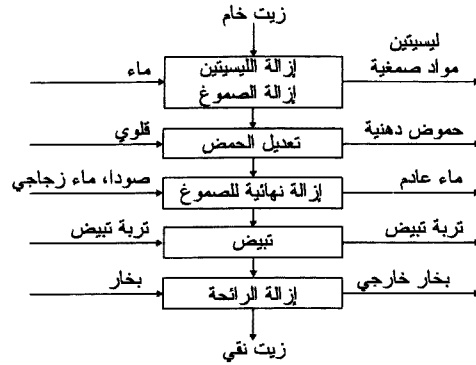
4.14 تصنيع الدهون والزيوت Processing of Fats and Oils

1.4.14 التكرير Refining

إذا وضعنا جانباً بعض الزيوت التي يحصل عليها بالعصر البارد (الأمثلة في 1.2.3.14) فإن معظم الزيوت التي يحصل عليها باستعمال الطرد والعصارة الخلونية أو المكبس اللولبي أو الهيدروليكي أو الاستخلاص بالمذيب أو بالانصهار في درجات حرارة مرتفعة غير ملائمة للاستهلاك المباشر. واعتماداً على المواد الأولية وعمليات استخراج الزيت يحتوي الزيت شحوماً قطبية وبخاصة فوسفوليبيدات وحموضاً دهنية حرة وبعض مركبات الرائحة والطعم، والشموع، والأصباغ (الكلوروفيل، أشباه الكروتين ونواتج تفككها)، ومركبات تحوي الكبريت (مثل ثيوغلوكوزيدات في زيوت اللفت)، ومركبات فينولية، وآثار من أيونات المعادن، وملوثات (مبيدات أو هيدروكربونيات متعددة الحلقات) ونواتج الأكسدة التلقائية.

تتكون عملية التكرير من الخطوات الآتية:

- إزالة الليستين.
- إزالة الأصماغ.
- إزالة الحموض الدهنية الحرة.
- إزالة الرائحة.



الشكل 4.14: تكرير الزيوت

وفي المراحل السابقة تزال المركبات غير المرغوبة والملوثات. ويعطي الشكل 4.14 نظرة سريعة على عملية التكرير. وعملياً تعتمد خطوات التكرير على مدى جودة الزيت الخام ومكوناته الخاصة (مثال أشباه الكروتين في زيت النخيل أو الغوسيبول في زيت القطن). ويتم خلال عملية التكرير الأخذ بالإجراءات الاحتياطية لتجنب حدوث تفاعلات غير مرغوبة كالأكسدة الذاتية والبلمرة.

• غياب الأكسجين (مع أنه لازم خلال النقل والتخزين)

• تجنب التلوث بالمعادن الثقيلة

• المحافظة على درجات الحرارة خلال التكرير وإنجازها ضمن أقل مدة ممكنة.

1.1.4.14 إزالة اللبستين Removal of Lecithin

تعد هذه الخطوة من عملية التكرير هامة بخاصة في زيت اللفت وزيت فول الصويا. ويتم بإضافة الماء (2-3%) إلى الزيت الخام مؤدياً ذلك إلى إغناء السطح البيني زيت/ماء بالفوسفوليبيدات، بعدها ويسخن المستحلب المتكون إلى الدرجة 80°م وبعدها يفصل أو يُنقى بالطرد المركزي. يعزل اللبستين الخام (قارن 1.1.4.3) من الطور المائي ويحصل عليه كليستين خام نباتي بعد تبخير الماء تحت التفريغ.

2.1.4.14 إزالة الصمغ Degumming

يتم تخثر البروتين والكربوهيدرات دقيقة التبعثر الموجودة في الزيت بإضافة حمض الفوسفور (0.1% من وزن الزيت). بعدها يضاف ما يساعد على الترشيح ويصفى الزيت بالترشيح. وتزيل هذه المرحلة أيضاً الفوسفوليبيدات المتبقية من مرحلة سابقة.

3.1.4.14 إزالة الحموض الدهنية الحرة (إزالة الحموضة) Removal of Free Fatty Acids (Deacidification)

هناك عدد من الطرق لإزالة الحموضة من الزيوت والدهون. ويعتمد اختيار الطريقة الملائمة على كمية الحموض الدهنية الحرة الموجودة في الزيت الخام أو الدهن وأكثر الطرق استعمالاً هي إزالة الحموض الدهنية بإضافة 15% هيدروكسيد الصوديوم (التكرير القلوي). وهذه الطريقة ليست سهلة تقنياً لأنه يجب تجنب حدوث الحلمهة وإزالة صابون الصوديوم (soap-stock) الذي يميل إلى تشكيل مستحلبات ثابتة بالغسل بالماء الساخن. وبعد التحفيف في الفراغ فقد يحتوي الزيت 0.05% فقط من الحموض الدهنية الحرة و60 إلى 70 ppm من صابون الصوديوم. أما عندما يعامل الدهن أو الزيت بحمض الفوسفور المخفف فإن محتوى صابون الصوديوم يتناقص إلى 20 ppm ويزال جزء من أيونات المعادن الثقيلة.

يحتاج الدهن (الزيت) الذي يحوي كمية مرتفعة من الحموض الدهنية الحرة إلى كمية عالية نسبياً من القلوي لاستخلاصها،

وهذا يؤدي إلى فقد كبير لا يمكن تجنبه في الزيت المتعادل لحدوث الحلمهة القلوية. ولذلك وفي مثل هذه الحالات غالباً ما يستبدل الاستخلاص بالقلوي بإزالة الحموضة بالتقطير (5.1.4.14).

وفي حالات خاصة فإن الاستخلاص باستعمال سائل/سائل مختار بعناية يمكن أن يكون هاماً. يستخلص الإيثانول الحموض الدهنية الحرة فوق مستوى 3% من ثلاثي أسيل غليسيرول في الزيت الخام، وهذه طريقة مناسبة لمعالجة الزيت الذي يحوي استثنائياً كمية عالية من الحموض الحرة. يمكن للفورفورال في درجة حرارة معينة، أن يستخلص فقط ثلاثي أسيل غليسيرول متعدد اللاشباع. وإن الروبان تحت الضغط يقوم بإذابة ثلاثي أسيل غليسيرول المشبعة بصورة مفضلة ويترك خلفه ثلاثيات الغليسيريد اللامشعبة مع المادة اللامتصبة. يستعمل الروبان المضغوط في تجزئة الزيوت البحرية، مثل إنتاج مركبات فيتامين A.

4.1.4.14 التبييض Bleaching

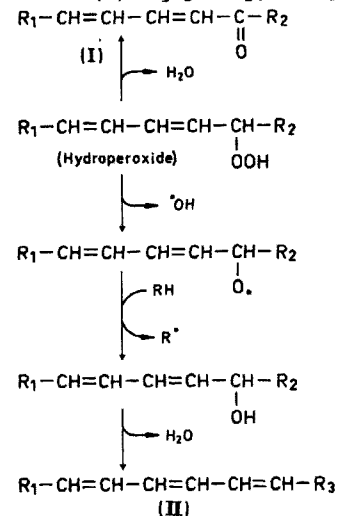
يُحرَّك الزيت أو الدهن لإزالة الأصباغ النباتية (الكلوروفيل، أشباه الكروتين) ونواتج الأكسدة التلقائية لمدة 30 دقيقة بوجود سيليكات الألومنيوم (تراب فولتير للتبييض) وتحت التفريغ في الدرجة 90°م. وتُنشط السيليكات قبل استعمالها، بوضعها في الماء على هيئة معلق وإضافة حمض كلور الماء، بعد ذلك تغسل بالماء ثم تجمع وتجفف وعادة يستعمل من السيليكات ما يعادل 0.5-2% من وزن الزيت (الدهن). وغالباً ما يستعمل مع السيليكات 0.1-0.4% من الفحم المنشط. ويزال الزيت المبيض من المادة المبيضة بالترشيح. ويمكن استرجاع الزيت الممتص بالاستخلاص بالهكسان وتدويره إلى عملية التكرير. ويزال أيضاً في عملية التبييض بقايا الصابون القلوي والأصماغ وجزء من المادة اللامتصبة وأيونات المعادن الثقيلة.

الجدول 14.14: إزالة أصباغ الكلوروفيل في تكرير زيت اللفت (القيم في ملغ/كغ).

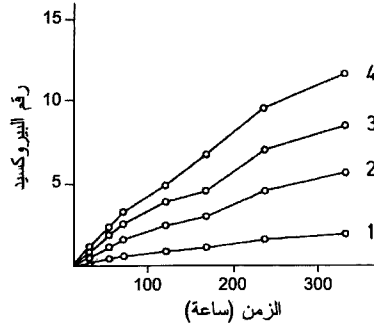
الكميات بعد			
الزيت الخام	تعديل الحمض	التبييض	إزالة الرائحة
كلوروفيل A	2.62	0.89	0.028
كلوروفيل B	2.92	0.08	0.059
فيوفاتين A	35.6	31.5	0.235
فيوفاتين B	4.99	6.85	0.071
المجموع	46.1	39.3	0.393

إن بعض الزيوت والدهون التي تحوي حموضاً دهنية متعددة الإشباع تُبدي زيادة في امتصاصها الضوء عند الموجة 270nm. وهذا راجع إلى تفكك الهيدوبيروكسيدات، المتشكلة بالأكسدة التلقائية، إلى أوكسو-داي آيين (I) وحموض دهنية

تحتوي ثلاثة روابط مزدوجة (II).



كما يُرى في الجدول 14.14 تزال من زيت اللفت أصبغة الكلوروفيل ونواتج تدركه أثناء عمليات التبييض، وعلى أية حال، فإن المتبقي منها الذي يتراوح بين 70-1200 µg/kg في زيوت النبات المكررة، يمكن أن يظل قادراً على تسريع الأكسدة الضوئية (الشكل 5.14)، ونتيجة لثباتها العالي للضوء فإن الفيتوفاتين مؤكسدات ضوئية أقوى من الكلوروفيل وكما يتبين من الجدول 14.14 فإن أصبغة الفيتوفاتين هي السائدة.



الشكل 5.14: أكسدة زيت الصويا بتعرضه لضوء الغرفة (بحسب *Usuki* وزملاؤه، 1984). (1)، (2)، (3)، (4) تحوي 39، 233، 425، 623 ميكروغرام/كغ بالتتابع من مزيج كلوروفيل A، كلوروفيل B، فيوفاتين A، فيوفاتين B (3:10:3:1).

5.1.4.14 إزالة الرائحة Deodorization

إن إزالة الرائحة هي في الأساس تطهير البخار تحت التفريغ (190-230°م، 0.5-10 ملي بار). ويفصل في هذه المرحلة من التكرير المركبات الطيارة مع مواد النكهة غير المرغوبة الموجودة في الزيت أو الدهن. وتأخذ مرحلة إزالة الرائحة مدة ما بين 20 دقيقة إلى 6 ساعات اعتماداً على نوع الدهن أو الزيت ومحتواه من المركبات الطيارة. تقدر الخسارة في كمية الزيت أو الدهن في هذه المرحلة من التكرير 0.2%. وفي الواقع يمكن إهمال هذه الخسارة لأن قطرات الزيت التي يحملها البخار تلتقط بمواجز أو من قبل نظام مصائد خارجي.

يمكن الجمع بين مرحلة إزالة الرائحة وإزالة الحموضة بالتقطير عندما يحتوي الزيت كمية قليلة من المواد المرافقة أو أزيل قسم كبير منها في مرحلة إزالة الأصماغ والتبييض، أي بعد تخفيض كمية الفوسفوليبيدات إلى أقل من 5 ملغ/كغ. وبما أن الحموض الدهنية أقل تطايراً بالبخار من مواد النكهة تستعمل درجات الحرارة العالية (حتى 270°م) في عملية إزالة الرائحة. تتفكك أشباه الكروتين، وبذلك يبيض زيت النخيل بالحرارة في هذه العملية. ويسمى بالتكرير الفيزيائي جمع إزالة الرائحة مع إزالة الحموضة بالتقطير، وهذا الجمع هو الخيار الصحيح في حالة وجود تراكيز عالية من الحموض (1-0.7% >). وهنا يمكن تجنب طرح كميات كبيرة من الماء بعد الاستخلاص بالقلوي. يضاف إلى ذلك أن تجمع الحموض الدهنية كنواتج ثانوية لها جودة عالية أفضل من الحموض الدهنية المكررة والمحضرة بالاستخلاص بالقلوي (قارن 3.1.4.14).

يحدث في مرحلة استعمال البخار والتكرير الفيزيائي تصاوغ في الروابط المزدوجة لحمض لينوليك ولينولينيك، ولكن إلى حد صغير. ولهذا السبب يلجأ إلى استعمال جهاز HPLC لتعيين المتصاوغات لحمض لينوليك للتمييز بين الزيوت النباتية الطبيعية والمكررة (قارن 4.3.5.14).

6.1.4.14 ضبط جودة المنتج Product Quality Control

يتم إجراء تحليل الحموض الدهنية الحرة (كميتها عادة أقل من 0.05%) وتحليل ما يستطاع من الملوثات إضافة إلى إجراء التقويم الحسي. تعطي البيانات الموجودة في الجدول 15.14 كميات المبيدات والمركبات العطرية متعددة الحلقات التي تزال

بمرحلة إزالة الرائحة. وتزيل هذه المرحلة، أيضاً مركبات الرائحة المرغوبة التي تميز بعض الزيوت التي يحصل عليها بالضغط على البارد مثل زيت الزيتون.

لا يتغير تركيب الستيرويدات النباتية والتوكوفيرولات بصورة كبيرة خلال التكرير. ولذلك فإن تحليل هذه المركبات مناسب لتمييز نوع الدهن. ومن جهة أخرى يمكن أن يزداد الكولستيرول خلال التعريض للبخار بسبب انشطار الغلايكوزيدات. ففي زيت النخيل، كمثال، فإن نسبة الكولستيرول في جزء الستيرويدات يزداد من 2.8% إلى 8.8%.

الجدول 15.14: إزالة الاندرين والهيدروكربونات متعددة الحلقات خلال تكرير زيوت الطعام (ميكروغرام/كغ)

المركب	الكمية في الزيت بعد		
	إمرار البخار	تبيض	تعديل الحمض
اندرين	<30	510	590
انتراسين	0.4	4.0	5.8
فينانثرين	15	42	68
2,1-بنزو-انتراسين	3.1	5.0	7.8
4,3-بنزو-بيرين	0.9	1.0	1.6

^a زيت الصويا.

^b زيت اللفت.

2.4.14 الهدرجة Hydrogenation

1.2.4.14 الملاحظات العامة General Remarks

يتم التزود بالزيوت السائلة من مصادر طبيعية، ويوجد رغبة كبيرة في الحصول على جزء من الدهون كمادة جامدة أو شبه جامدة في درجة حرارة الغرفة. وفي عام 1902 طور *W. Normann* طريقة لتحويل الزيوت السائلة إلى دهون جامدة، تعتمد على هدرجة ثلاثي أسيل غليسيرول غير المشبعة باستعمال Ni كمحفز وسمي العملية "تقسية الدهون". وبسرعة أحرزت هذه الطريقة أهمية اقتصادية كبيرة حتى أن الزيوت البحرية أصبحت مناسبة لاستهلاك الإنسان بعد عملية التقسية هذه. وينتج اليوم أكثر من 4 ملايين طن من الدهن كل عام على مستوى العالم من هدرجة الزيوت، يستهلك معظمها في الغذاء.

يمكن هدرجة كامل ثلاثي أسيل غليسيرول غير المشبع، مؤدياً إلى إعطاء دهون طبخ درجة انصهارها مرتفعة، ودهون قلي ودهون لمنتجات المخازن أو يمكن أن يهدرج جزئياً، حيث تزود السوق بالمنتجات الآتية:

- زيوت غنية بالحموض الدهنية ذات رابطة مزدوجة واحدة. وهذه مقاومة للأكسدة التلقائية ولها عمر تخزيني مشابه لزيت الزيتون. وتستعمل كزيت للسلطة أو كسمنة (شورتينغ).
- منتجات يهدرج فيها حمض لينولينيك، إلا أن الحموض الدهنية الأساسية، كمحضر لينولينيك لا تُمس، ومثالها زيت الصويا، حيث يهدرج انتقائياً لزيادة ثباته تجاه الأكسدة.
- دهون تنصهر بدرجة قريبة من 30°م ولها اتساق مرن ومدود في درجة حرارة الغرفة.

ولاشك بأن الزيوت المهدرجة كلياً أو جزئياً هي مواد أولية هامة لصناعة المرغرين وتخدم كدهون للقلي العميق (قارن

(8.4.14).

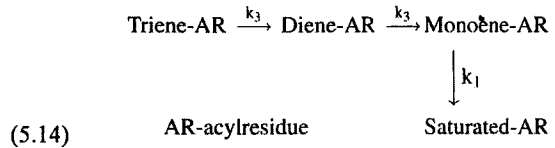
2.2.4.14 المحفزات Catalysts

عرضت مبادئ تحفيز الهدرجة غير المتجانسة لثلاثي أسيل غليسيرول غير المشبعة في الفقرة 4.2.3.2.3. وأكثر المحفزات استعمالاً هو النيكل المرتبط بالحامل. ويقوم نيكل رانسي (Raney) والنحاس ومعادن نبيله بتأدية أغراض خاصة. ويعتمد

اختيار المحفز على الأسس الآتية:

- النوعية التخصصية للتفاعل.
- مدى تشكل المتصاوغات المفروقة.
- مدة النشاط والكلفة.

لتعيين تخصص المحفز يجب تعيين سرعات التفاعل لكل مرحلة من المهدرجة. وتبسيطاً يوجد ثلاث سرعات تفاعل (K) مكنتفة (AG = أسيل غليسيرول).



تتطلب التفاعلات التحفيزية في المخطط السابق أن تكون الثوابت بالشكل التالي: $K_3 > K_2 > K_1$. وتحدد المعادلات الآتية التخصص النوعي "S".

$$(6.14) \quad S_{32} = \frac{k_3}{k_2}; \quad S_{21} = \frac{k_2}{k_1}; \quad S_{31} = \frac{k_3}{k_1}$$

وهذا يعني أنه كلما كانت قيمة S أعلى كانت المهدرجة في تلك المرحلة أسرع. ولذلك فإن التخصص النوعي (أو الانتقائية) متناسبة مع قيمة "S". وتبين بالنسبة إلى الأنواع الثلاثة من المحفزات المذكورة في الجدول 16.14 أن عملية المهدرجة من داي اين ← مونواين بوساطة Ni_3S_2 ومهدرجة تري اين ← مونواين بالنحاس تتسارع مع وجود تخصص نوعي ملحوظ. فالنحاس بصورة خاصة مناسبة لتخفيض محتوى حمض لينولينيك في زيت الصويا وزيت اللفت. ولكن المحفزات من النحاس ليست ذات كفاية اقتصادية لعدم إمكانية استعمالها لأكثر من مرتين وتشكل إزالتها كاملاً، وهو شيء ضروري، لأنها معدن نشيط كمؤكسد، عملية متعبة ومملة.

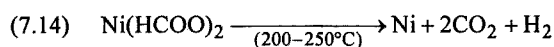
الجدول 16.14: خصائص محفزات المهدرجة

المحفز	الانتقائية		الحموض الدهنية المفروقة (الوزن %) ^a
	S_{21}	S_{32}	
النيكل	40	3 - 2	40
Ni_3S_2	75	2 - 1	90
النحاس	50	12 - 10	10

^a عبر عن الحموض الدهنية المفروقة كحموض أحادية عدم الإشباع وحسب مجموعها كحمض إيليايدك.

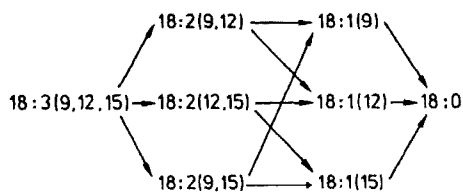
إن المعادن النبيلة أكثر تفاعلاً من النيكل بما يعادل 100 مرة ولكنها غير مستعملة لارتفاع كلفتها. ومن المنافع الهامة إمكانية تكرار استعمال النيكل حتى 50 مرة ضمن الشروط الآتية: أولاً يجب إزالة الحموضة من الزيت، وأن يكون خالياً من الصمغ ومواد وأن لا يحتوي مركبات الكبريت (قارن زيت اللفت 5.2.2.3.14). وإن عدد المرات التي يحافظ فيها النيكل على بقاء نشاطه مقارنة بكلفته تجعله في المقدمة إضافة إلى فوائد لا تستطيع المحفزات الأخرى تجاوزها. وإنتاج محفزات حاملة النيكل، تنفع تربة كيمسيل غور أو زيولايت في هيدروكسيد النيكل، الذي يرسب من محلول نترات النيكل مع هيدروكسيد أو كربونات الصوديوم، ثم يرجع الراسب من هيدروكسيد النيكل بعد تجفيفه إلى نيكل باستعمال الهيدروجين في الدرجة 350-500°م.

للحصول على محفزات نيكل بدون حوامل يضاف معلق فورمات النيكل إلى الدهن وبعدها يفكك بالحرارة.



تسمى المحفزات التي يصل فيها محتوى N: 22-25% باسم حاملات النار (Pyrophoric) ولهذا السبب تُظمر في الدهن وتباع في الأسواق على هذا الشكل. لتقويم المحفزات طورت برامج حسابية لتعيين الانتقائية العملية للمحفز اعتماداً على تركيب الحموض الدهنية للمادة الأولية والنتائج الناتجة المهذرج.

خلال المهذرج يعطي حمض لينولينيك، من ضمن حموض أخرى، حموض أيزولينوليك وأيزوأوليك (قارن التفاعل 8.14).



(8.14)

يزداد التنوع في تفاعلات المنتجات في المهذرجة الجزئية للدهن بوجود التصاوغ الموضعي والمتصاوغات الفراغية للروابط المزدوجة، فتعطي هدرجة زيت الصويا بوجود محفز النحاس، كمثال، عدداً من الحموض الدهنية مفروقة أحادية الرابطة المضاعفة (الجدول 17.14). ويتأثر مدى حدوث التصاوغ من ضمن عوامل أخرى تؤثر فيه، بنوع المحفز المستعمل في المهذرجة. ولذلك تبذل الجهود لتقليل تشكل الحموض الدهنية المفروقة خلال عملية المهذرجة لأن هذه الحموض المفروقة لها تأثير مؤذ في تركيب شحوم الدم. ونضيف بأن وجود الدهن المهذرج ضمن مزيج يكشف بسهولة عبر تمييز الحموض الدهنية المفروقة، أي باستعمال مطيافية IR أو الكروماتوغرافيا الغازية (قارن 3.2.5.14).

يكن عيب آخر للمهذرجة الجزئية لزيت ما في طرز متصاوغات حمض لينولينيك المتشكلة، حيث يتشكل متصاوغان خلال المهذرجة حمض لينوليلديك 18:2 (9 مفروق، 12 مقرون) وحمض 18:2 (9 مقرون، 12 مفروق)، وهما حمضان غير أساسيين، بعكس حمض لينولينيك (قارن الفقرة 2.1.2.3).

الجدول 17.14: تركيب الحموض الدهنية لزيت الصويا قبل وبعد المهذرجة بوجود محفز نحاس

دهن		حمض دهني
قبل (وزن %)	بعد (وزن %)	
10.0	10.0	16:0
4.2	4.2	18:0
30.4	26.0	18:1 (9)
5.5	0	18:1 ^a
42.5	52.5	18:2 (9, 12)
0.7	0	18:2 (مترافق) ^b
5.2	0	18:2 ^c
0.7	7.3	18:3 (9, 12, 15)

^a هذا الجزء يحوي ثمانية حموض دهنية مفروقة: 18:1 (7 tr)

18:1 (14 tr)، 18:1 (10 tr)، 18:1 (11 tr)

.

^b تتكون من حموض دهنية مقرونة مختلفة.

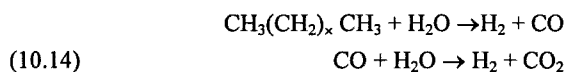
^c حموض ايزولينوليك مع ايزولينوليلديك.

3.2.4.14 العملية The Process

يُحصل على الهيدروجين الذي تحتاجه المهدرجة بالتحلل الكهربائي لمحلول مائي مخفف من KOH وخلال تحول الماء إلى غاز.



ومن تفكك الغاز الطبيعي ببخار الماء



وفي الحالتين يجب إزالة المركبات الجانبية السامة H₂S و CO إزالة تامة.

تنجز عملية المهدرجة في معقم مزود بمحرك حيث يكون الهيدروجين تحت ضغط 1-5 بار ودرجة الحرارة 150-220°م. وتهدف التطورات الحديثة في عملية المهدرجة إلى جعلها مستمرة، أي في مفاعلات ذات رفوف ثابتة. وتستعمل إحدى الطرق الجديدة للمهدرجة وحدة مهدرجة تدويرية تعتمد على التدوير ومجهزة ببيزازه بخ ومبادل حراري خارجي ومضخة للتدوير. تؤثر شروط العملية تأثيراً واضحاً على التركيب وبالتالي على اتساق الناتج النهائي. وتحدد المهدرجة الانتقائية للروابط المزدوجة بوجود تركيز مرتفع من المحفز (اعتماداً على نشاط Ni، ويكون التركيز 200-800 غ/طن دهن)، والحرارة العالية، وضغط هيدروجين منخفض. وتجري على الدهن بعد هدرجته عملية ترشيح وإزالة الحموضة منه، ويبيض وتزال رائحته خلال عملية تنقية إضافية (قارن 3.1.4.14 – 5.1.4.14).

تتأثر بعض مكونات المادة غير المتصينة بعملية المهدرجة، حيث يتم هدرجة أشباه الكروتين ومنها فيتامين A بشدة وتهدرج بعض الملوثات من المبيدات الحاسوبية الكلور. لا تتأثر الستيرويدات عادة في شروط التشغيل العادية، ولا تتغير نسب ومستويات التوكوفيرولات.

3.4.14 الأسترة البينية Interesterification

تتعرض الدهون والزيوت الطبيعية إلى أسترة بينية شديدة خلال عملية المهدرجة، التي تتضمن إعادة ترتيب أو توزيع مجموعات الأسيل عشوائياً ضمن ثلاثي أسيل غليسيرول وبالتالي إعطاء زيوت ودهون ذات خصائص جديدة. وإذا اخترنا المواد الأولية ومتابنتات عملية المهدرجة يمكن التحكم بالأسترة البينية والحصول على دهن له خصائص انصهار واتساق تتوافق مع الاستعمال المراد له (دهون مفصلة).

عرضت أساسيات الأسترة البينية في الفقرة 3.1.3.3 ويستعمل دائماً في معظم الحالات ميثيلات الصوديوم كمحفز، حيث يحرك الدهن الجاف والمبيض والمزال حموضته بالدرجة 70-100°م تحت التفريغ وبوجود المحفز الكحولات (0.1-0.3% من وزن الدهن). وعند انتهاء التفاعل يخرب المحفز بإضافة الماء ويزال المحفز المتفكك والصابون الناتج من الدهن (الزيت) بتكرار الغسل بالماء، والناتج الذي جرى عليه الأسترة البينية يبيض (الفقرة 4.1.4.14) وتزال رائحته (5.1.4.14).

يوضح الجدول 8.14 التغيرات التي تجري في ثلاثيات الغليسيريد التي أحدثتها هذه العملية وتأثيراتها في درجات انصهار الدهن.

تحسن الخصائص الخبزية لدهن الخنزير (تحسن حجم ونعومة منتجات الخبز) بالأسترة البينية. يُعزى هذا التحسن إلى التوزيع المتجانس لحمض بالميتيك في ثلاثي أسيل غليسيرول.

- يضاف إلى ذلك فإن الأسترة البينية ذات أهمية في صناعة مختلف أنواع المرغرين ذات التركيب المحدد، ومثالها:
- المرغرين النباتي وفيه 30% (وزن/وزن) من حمض 2:18 (9,12) وينتج بالأسترة البينية الجزئية لزيت عباد الشمس المقسى جزئياً والممزوج مع زيت السائل الطبيعي.
 - الأسترة البينية لزيت النخيل وزيت بذرة النخيل أو زيت جوز الهند (1:2) مع استعمال 6 أجزاء من هذا المزيج مع 4 أجزاء من زيت عباد الشمس لإعطاء مرغرين يحتوي 20-25% وزناً حمض لينولييك ولا يحتوي دهناً مهدرجاً.

الجدول 18.14: تغيرات في طرز ثلاثي أسيل غليسيرول في المهدرجة الجزئية لزيت النخيل عبر الأسترة البينية

نقطة الانصهار	قبل إجراء	استرة بينية	استرة بينية
	الاسترة البينية	بطور واحد	مباشرة
نقطة الانصهار (م°)	41	47	52
ثلاثي أسيل غليسيرول ^a في مول %			
S ₃	7	13	32
S ₂ U	49	38	13
SU ₂	38	37	31
U ₃	6	12	24

^a S: حموض دهنية مشبعة، U: حموض دهنية غير مشبعة.

4.4.14 التجزيء Fractionation

تم في عملية البلورة التجزيئية إزالة مكونات الدهون غير المرغوبة أو الإغناء بثلاثي أسيل غليسيرول المرغوبة (TG). وقد أدى الطلب المتزايد لمصنعي الأغذية إلى دهون خاصة نوعية ذات صفات معيارية إلى إنتاج وعزل أجزاء خاصة على نطاق واسع، وبخاصة من زيت النخيل والدهون والزيوت الواردة في الفقرة 2.2.2.3.14. تستعمل الطرق الآتية في البلورة التجزيئية للدهون: يبرد الدهن ببطء المصهور حتى يتبلور وبصورة انتقائية TG مرتفعة الانصهار، أي بدون أن يتشكل مزيج من بلورات TG منخفضة وعالية الانصهار. ويفترض أن الفصل إلى جزأين أو أكثر هو شيء مرضي عندما تختلف مجال درجات الانصهار للأجزاء بـ 10م° على الأقل. وتفصل البلورات المتشكلة أما بالترشيح بالغسل بمحلول توتري. وفي الحالة الأخيرة تمتص بلورة الدهن عامل خفض توتر سطحي ذواب في الماء مثل دودوسيل سلفات الصوديوم وتكتسب البلورة الخصائص المحبة للماء: تنقل بعدها البلورات إلى الطور المستعلق المائي المعزول حيث يسخن ويسترجع TG كدهن سائل.

ويمكن الحصول على بلورة تجزيئية أكثر دقة بإجراء إذابة للدهن في الهكسان أو بعض المذيبات الأخرى الملائمة. إلا أن تقطير المذيب واسترجاعه هي عملية مستهلكة للوقت، ولذلك فإن استعمال هذه الطريقة مبررة فقط في حالات خاصة جداً. في خطوة عملية التشتية لزيت اللفت (كانولا)، وزيت القطن، أو زيت عباد الشمس، تزال كميات صغيرة من TG عالية الانصهار أو الشموع والتي يمكن أن تسبب عكراً خلال التبريد. ويعتمد أساس التشتية على البلورة التجزيئية عبر التبريد البطيء للزيت، كما وضع في الأعلى. ومن الطرق الأخرى لإنتاج زيت ثابت في التبريد تعتمد على استعمال مثبتات البلورة، وهي استرات أحادي وثنائي أسيل غليسيرول لحمض سكسينيك... الخ.

وقد أوجز تطبيق الاستخلاص التجزيئي للدهن والزيت بدلاً من البلورة في الفقرة 3.1.4.14.

5.4.14 المرغرين، التصنيع والخصائص Margarine – Manufacturing and Properties

وصف مخترع المرغرين *Mège Mouriès*، في براءة اختراعه التي صدرت في عام 1869 عملية لإنتاج دهن قابل للمد من دهن البقر الذي يكون بديلاً وتقليداً للزبدة اللبينية المكلفة والنادرة. وأعطيت الاسم مرغرين استناداً إلى افتراض أن حمض

مرجريك (17:0) هو حمض دهني سائد في دهن البقر. وهذا الافتراض برهن أنه خاطئ (راجع الجدول 3.14) إلا أن الاسم الجديد بقي مستعملاً.

الجدول 19.14: أمثلة من أنماط المارجرين

التمط	التعليق
A. مرجرين المنزل	على الأقل 50% من الدهن من الزيوت النباتية، والباقي دهن حيواني
منتج معياري	على الأقل 98% من الدهن من الزيوت النباتية، يحتوي على الأقل 15% حمض لينولييك
مرجرين نباتي	على الأقل 30% حمض لينولييك، والباقي مثل المارجرين النباتي.
مرجرين مغني بحمض لينولييك	تحتوي نصف كمية الدهن، وهذا النوع غير ملائم للخبز أو القلي
B. مرجرين بنصف دهن	عملياً خال من الرطوبة والبروتين. ومعطر بشائئ أستيل وحمض الزبدة، قوام ناعم، مع بلورات TG كبيرة
C. مرجرين مصهور	تعطيه القوام الحبيبي، يستعمل في الطبخ والقلي والخبز.
D. أنماط خاصة للتصنيع	
مرجرين الخبز	معطر بشدة بمركبات ثابتة حرارياً تساهم في رائحة منتجات الخبز. درجة انصهار TG معتدلة
مرجرين لإنتاج المعجنات	معطر بشدة، فيه TG درجات انصهارها عالية ومطمورة في طور الزيت، مناسب لبسط العجينة إلى رقائق، مستعمل في إنتاج معجنات الرقائق.
مرجرين قشدي	غير معطر أو معطر قليلاً، له قوام ناعم، يحوي زيت جوز الهند بكمية عالية، ونحو 10% من حجمه هواء.

المرجرين منتج عالمي ينتج بكمية تزيد على 7 مليون طن في السنة، وهو مستحلب ماء في الزيت. وثباته يتحقق بزيادة لزوجة الطور الدهني المستمر نتيجة لحدوث تبلور جزئي وإضافة عوامل الاستحلاب. وتُشكل بلورات الدهن شبكة ثلاثية الأبعاد، ويجب أن توجد هذه البلورات بهيئة β' -معدّلة، لأن تحول $\beta \rightarrow \beta'$ غير مرغوب لأن البلورات β -المعدّلة تسبب قواماً "رملياً" وهو عيب في البنية. تتبلور الدهون المهدرجة، التي غالباً ما تستعمل كمادة أولية، في الهيئة β' -المعدّلة عندما يختلف أطوال ثملالات الأسيل. إن دهن زيت اللفت المهدرج جزئياً والغني بحمض أروسيك الذي استعمل في السابق في صناعة المرجرين يتبلور في الشكل- β' . إن زراعة زيت لفت له محتوى منخفض من حمض إردسيك في البداية أنتج دهناً يتألف بعد هدرجه الجزئية، من 90% من حمض 18.0 و18.1، ونتيجة لهذا التجانس فهو يتبلور بشكل- β . كما حصل بتربية النبات على زيت ارتفع فيه 16:0 من 5% إلى 12% على حساب 18:1، وهذا كاف لاستقرار الشكل- β' .

1.5.4.14 التركيب Composition

تتأثر خواص المرجرين مثل القيمة الغذائية، وقابلية المد، والمرونة، وزمن التخزين ودرجة الانصهار، والتي تشبه تلك العائدة إلى الزبدة، بصورة أساسية بأنواع وخصائص مكونات الدهون الرئيسية. إن مجال اختيار المواد الأولية واسع ولذلك أنتجت أنواع عديدة من المرجرين (قارن الجدول 19.14).

تؤكد التشريعات على وجود دهن في المرجرين بنسبة 80% بالوزن (مرجرين الحمية 39-41% دهن) بالإضافة إلى نحو 18% ماء مستحلب. ويثبت المستحلب ماء/زيت بوجود مزيج من أحادي وثنائي أسيل غليسيرول (تقريباً 0.5%) وليستين خام (نحو 0.25%). بينما تحوي مرجرين الحمية نسباً أعلى من عوامل الاستحلاب. يضاف الحليب المقشود أو مسحوقه المعلق بالماء (بروتين حليب 1%، 2% في مرجرين شبه الدهنية) لإنتاج أنواع عالية الجودة من المرجرين. يساعد الكيزين في عمل عوامل الاستحلاب ويعطي مع اللاكتوز اللون المسمر المرغوب عند التسخين.

يصل رقم pH للطور المائي في المرجرين 4.2-4.5 بإضافة حمض سيتريك ولاكتيك. وهذا يؤثر في النكهة وفي الحماية من الفساد الميكروبي، مع تشكل معقدات مع أيونات المعادن الثقيلة. وتحوي المرجرين على مواد الرائحة المثالية للزبدة التي

يمكن إنتاجها بالتحميض الميكروبي (قارن 2.3.2.10). وتوجد مواد مصنعة كيميائياً مثل ثنائي أسيتيل، وحمض بيوتريك، ولاكتونات $C_{14}-C_8$ ، وحموض دهنية هيدروكسي (قارن 41.3.5) و(Z)-4-هبتينال، يمكن استعمالها في المرغرين لإعطاء النكهة. ويستعمل ملح الطعام (0.1-0.2%) لتضخيم النكهة وتلون المرغرين بـ β -كروتين أو زيت النخيل غير المبيض والمكرر جيداً. ويراعي المحافظة على وجود 1 ملغ من α -توكوفيرول في غ حمض لينولييك، ويوضع في المنتجات ذات النوعية العالية الفيتامينات، حيث يضاف نحو 25 IU غ فيتامين A و 1 IU غ فيتامين D₂. ويتحقق من وثوقية المرغرين في بعض البلدان بإضافة مادة تستخدم كدليل عليها، وقد نصت عليها التشريعات. ويعد وضع زيت السمسم المكرر (لكشف انظر الجدول 22.14) هو أحد هذه المواد.

2.5.4.14 التصنيع Manufacturing

تصنع المرغرين بعملية مستمرة مكونة في الأساس من ثلاث مراحل:

- استحلاب الماء في الطور الزيتي المستمر.
- تبريد المستحلب وتداوله آلياً.
- بلورة، وحفظ المستحلب من النوع ماء/زيت بالنسزغ للفعال للحرارة المتحررة من البلورة.

يجب أن يتبلور ثلاثي أسيل غليسيرول تفضيلاً في الشكل- β' (قارن 2.1.3.3). لأن درجة الأنصهار العالية للشكل- β غير مرغوب به لإعطائها قواماً "رملياً". ويمنع تكون الحالة الانتقالية $\beta \rightarrow \beta'$ بإضافة 1% ثنائي أسيل غليسيرول مشبع.

3.5.4.14 ضروب المرغرين Varieties of Margarine

يعطي الجدول 19.14 الملامح المميز لبعض طرز المرغرين.

6.4.14 مايونيز Mayonnaise

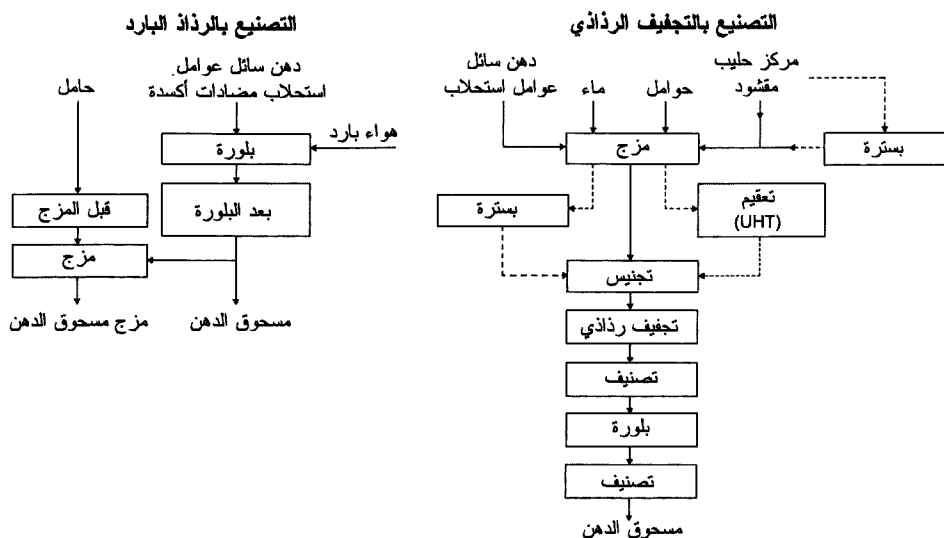
المايونيز مستحلب زيت في الماء (قارن 11.15.8) مكون من 50-85% زيت، و5-10% صفار البيض، واخل، وملح، وتوابل (قارن 3.2.4.11). يثبت المستحلب بفوسفوليبيدات صفار البيض. ويضاف إلى المنتجات التي تحوي زيتاً أقل (50% <) عوامل تخخين القوام مثل النشا، والبكتين، وصمغ تراكاث، وصمغ أجار - أجار، وألجينات، وكربروكسي ميثيل سللوز، وبروتينات الحليب أو جلاتين. ويضاف مواد حافظة مثل حمض سوربيك وبنزويك أو الاسترات الاتيلية لحمض باراهيدروكسي بنزويك. ينتج المستحلب بمزج مكوناته وإمراره على مجانس وبعدها يعبأ.

7.4.14 مسحوق الدهن Fat Powder

تملك مساحيق الدهن ثباتاً أفضل تجاه الأكسدة التلقائية، بخلاف الدهون والزيوت، وهي أسهل تداولاً من المنتجات الغذائية مثل مساحيق الشوربة والحساء الجافة. وتصنع هذه المنتجات من الدهون النباتية الطبيعية أو المقساة، وفي بعض الأحيان يضاف في تصنيعها عوامل استحلاب وحوامل من البروتينات. وينتج أيضاً مساحيق الزبدة والقشدة.

يُري الشكل 6.14 مخططين أساسيين لتدفق إنتاج مساحيق الدهن.

ففي عملية الرذاذ البارد، يُرذد الدهن المنصهر تحت ضغط عالٍ إلى غرفة البلورة ذات الهواء البارد والعاصف (-35م)، حيث تتجمد جسيمات الدهن. وتغلف بعد إعادة بلورتها لتجنب تكسدها. وفي عملية التحفيف الرذاذي يجنس الدهن مع عوامل الاستحلاب، والماء والحليب المقشود، ويجفف بالرذاذ وبالتالي يتبلور.



الشكل 6.14: إنتاج مسحوق الدهن

8.4.14 دهون القلي العميق Deep-Frying Fats

يستعمل تقليدياً من الدهون في القلي العميق تلك الدهون التي ارتفعت ثباتيتها تجاه الأكسدة التلقائية بعملية الهدرجة. ومن المعروف أن الحموض الدهنية المفروقة التي تنتج بهذه العملية (قارن 2.4.14) غير مرغوبة من الجانب الغذائي والفيزيولوجي. وعلى العكس، فإن المزيج الدهني الذي يحتوي 70% حمض أوليك و10% حمض لينولييك يقدم منتجاً يتصف بتحسين صفاته الغذائية ونكهته السارة (قارن 1.4.7.3). وتضاف كميات صغيرة من زيت السمسم (قارن 5.2.2.3.14) مع زيت معزول من نخالة الرز لإعطاء حماية ضد الأكسدة التلقائية. وهذا الزيت يحتوي استرات ستيرول لحمض فيروليك التي تدعى γ -اوريزنال (قارن 5.2.1.18) وحمض فيروليك هو المادة المضادة للأكسدة الفعالة في هذه الاسترات.

5.14 التحليل Analysis

0.5.14 مجال التحليل Scope

إن المشاكل في مجال تحليل الزيوت والدهون تتضمن استعراف النمط، وتعيين تركيب المزيج، وكشف الإضافات، ومضادات الأكسدة، الأصبغة اللونية، والملونات الخارجية (بقايا المذيب، المبيدات، المعادن النادرة، الزيوت المعدنية، الملدنات). يضاف إلى ذلك أن مجال تحليل الدهون يشمل تعيين المتبقيات الأخرى للحدودة، مثل مدى حدوث تحلل الشحوم، والأكسدة التلقائية أو المعاملة الحرارية. ويدخل أيضاً ضمن الاهتمامات التحليلية مدى حدوث التكرير الذي تعرضت له الزيوت والدهون إضافة إلى تحري الدهون المقساة والمنتجات التي تم فيها الأسترة البيئية.

1.5.14 تعيين الدهون في الأغذية Determination of Fat in Food

تعتمد طرق تعيين الدهون أو الزيت في الأغذية على الغالب على الاستخلاص إما باستعمال أثير الأتيلي أو أثير البترول ثم وزن الراسب الناتج من الاستخلاص. وقد تُعطي هذه الطرق نتائج غير صحيحة ولا يُعَوَّل عليها، وبخاصة مع الأغذية حيوانية المنشأ. ويُرى في الجدول 20.14 كيف أن عينة من لحم البقر المملح عندما حلت، تأثرت نتائج كمية وتركيب الحموض الدهنية في بقايا الدهن بطريقة التحليل المتبعة. إضافة إلى الشحوم الحرة المتاحة، فإن وجود عوامل الاستحلاب، والتغيرات

التي تحدثها الأكسدة التلقائية، تؤثر في كمية الدهون المستخلصة وفي نسبة الشحم إلى غير الشحم في العينة. وفي الحقيقة لا يؤدي استعمال طريقة معيارية إلى إزالة العيوب الموجودة في الطرق التحليلية لتحليل الدهون. ولذلك ينصح في الحالات الخاضعة للتساؤل إلى إجراء تعيين كمي للحموض الدهنية مع الغليسيرول.

الجدول 20.14: تعيين محتوى الدهن في اللحم البقري الملح المعب

تركيب الحموض الدهنية (غ/100 غ)				كمية	طريقة التحليل
18:3 (9,12,15)	18:2 (9,12)	18:1(9)	الحموض المشبعة	الدهن(%) ^a	
0.08	0.05	2.06	3.98	7.9	1. العينة الجافة استخلصت بالأثير
0.32	0.77	2.60	4.0	15.8	2. جنست العينة في 95% ايثانول واستخلصت بالأثير
0.71	0.95	3.94	5.66	12.3	3. حلجمة العينة بـ 4 مول/ل HCl (بالدرجة 60°م لمدة 30 د) واستخلصت بالأثير
0.21	0.34	1.68	2.45	13.9	4. حلجمة العينة بـ HCl المركز (في الدرجة 100°م لمدة ساعة) أضيف الميثانول واستخلصت برباعي كلوريد الكربون
0.39	0.85	3.31	4.89	11.2	5. جنست العينة في مزيج كلوروفورم ميثانول (1:2 ح/ح)، غسلت بالماء واسترجع الكوروفورم

^a عين الدهن بالوزن بعد تبخير المذيب.

يمكن إنجاز تحليل سريع ودقيق للدهون والزيوت في الأغذية باستعمال IR (قارن الفقرة 1.3.15) ومطيافية ¹H-NMR. وتعتمد هذه الطريقة على حقيقة أن نواة الهيدروجين في السوائل تتحارب مع تأثيرات الطنين المغناطيسي العالية أكثر من تجارب ذرات الهيدروجين غير المتحركة للمواد الجامدة. وهكذا فإن إشارات ¹H - NMR لسائل، مثل زيت ما، تختلف عن تلك العائد لمنسوج مادة غير زيتية، كالكربوهيدرات، البروتين، الماء المرتبط بقوة. وتعلق شدة الإشارة مباشرة بكمية الزيت الموجودة. وهذه الطريقة لها قيمة كبيرة في انتقاء البذور الزيتية في أبحاث تربية النبات لأنها تجري على حبة واحدة بدون اضرارها بالطحن أو التجفيف، أي الاحتفاظ بقدرتها على الإنبات.

ونضيف أخيراً أن نسبة الجامد إلى المائع في ثلاثي أسيل غليسيرول في الدهون يمكن تعيينه بمطيافية ¹H-NMR.

2.5.14 تعيين هوية (استعراف) الدهون Identification of Fat

1.2.5.14 القيم المميزة Characteristic Values

حددت كيمياء الدهون القديمة، لاستعراف جودة زيت أو دهن وتعيينها كلاهما سلسلة من القيم المميزة التي يستعمل فيها قبط (أخذ) الكاشف لتقدير المجموعات الوظيفية المختارة أو لحساب مكونات الزيت أو الدهن. إلا أن ظهور الطرق التحليلية الحديثة، مثل الكروماتوغرافيا الغازية للحموض الدهنية، واستعمال HPLC لثلاثيات أسيل غليسيرول (قارن الفقرة 4.1.3.3) قد أدى إلى هجر كثير من هذه الطرق، وإن القيم التي لا تزال تستعمل للفرقة بين الدهون أو الزيوت هي:

قيمة التصين *Saponification Value (SV)*. وتعرف بأنها وزن KOH (بالمغ) اللازم لحلجمة 1 غ دهن أو زيت في ظروف معيارية. كلما ارتفعت قيمة SV انخفض متوسط الوزن الجزيئي للحموض الدهنية في ثلاثيات أسيل غليسيرول (الأمثلة موجودة في الجدول 21.14).

قيمة الحمض *Acid Value (AV)*. هذه القيمة هامة لأنها تعطي وصفاً سريعاً لجودة الدهن. وتعرف بأنها عدد ملي غرامات من KOH اللازمة لتعديل الحموض العضوية الموجودة في 1 غ دهن.

قيمة اليود *Iodine Value (IV)*. وتعرف بأنها عدد غرامات الهالوجين، المحسوب كيبود، الذي ينضم إلى 100 غ دهن (قارن

1.2.3.2.3). يتأثر قبط الهالوجين من قبل الدهن أو الزيت بمحتواه من حمض أوليك (IV: 89.9) حمض لينوليك (IV: 181) حمض لينولينيك (IV: 273). يعطي الجدول 21.14 أمثلة من قيمة اليود.

قيمة الهيدروكسيل *Hydroxyl Value (OHV)*. يعكس هذا الرقم كمية هيدروكسي الحموض الدهنية، والكحولات الدهنية، وأحادي وثنائي أسيل غليسيرول والغليسيرول الحر.

الجدول 21.14: قيم اليود (IV) والتصين (SV) لمختلف الدهون وزيت الطعام

SV	IV	الزيت/الدهن	SV	IV	الزيت/الدهن
30	255	بذور اللفت	9	256	جوز الهند
132	190	عباد الشمس	17	250	بذرة النخيل
134	192	صويا	37	194	كاكاو
30	225	الزبدة	55	199	النخيل
			84	190	الزيتون
			156	192	الفول السوداني

2.2.5.14 التفاعلات اللونية Color Reactions

تعطي بعض الزيوت تفاعلات لونية نوعية خاصة بما تسببها وجود مكونات معينة. ويعطي الجدول 22.14 أمثلة مختصرة. ونجد أن هذه الاختبارات اللونية تعطي نتائج سلبية عندما تطبق على الزيوت المكررة لأن كثيراً من المكونات النوعية اللادهنية تزال من الزيوت عند التكرير.

الجدول 22.14: التفاعلات اللونية لاستعراف الدهن والزيت

التفاعل وفق ^a	التمييز
بمورين (فورفورال وحمض كلور الماء)	زيت السمسم
هالغن (كبريت وثنائي كبريت الكربون)	زيت بذرة القطن
فيتلسون ^b (حمض كبريت وبلا ماء حمض الخل)	زيت بذور الشاي

^a الكواشف موجودة بين قوسين.

^b هو تعديل لتفاعلات ليبرمان - بورشارد لكشف الستيروولات (قارن 4.2.8.3)

3.2.5.14 تركيب الحموض الدهنية وثنائي أسيل غليسيريدات

Composition of Fatty Acids and Triacylglycerides

تحرر ثمالات الأسيل من أسيل الغليسيرول على شكل أسترات الميتيل (قارن 3.1.3.3) وتحلل بهذا الشكل في الكروماتوغرافيا الغازية. هذا ويمكن أيضاً تحليل الحموض الدهنية الحرة باستخدام أطوار صلبة ثابتة مختارة. ويجب استخدام العمود الشعري في الكروماتوغرافيا الغازية للتفريق بين الحموض الدهنية المفروقة والمقرونة، التي يحتاج إلى تعيينها لتجري وكشف الدهون المهدرجة جزئياً. يعطي الجدول 23.14 الحموض الدهنية التي تستعمل كدلائل على هوية أو نمط الدهن أو الزيت. هذا ويجب إجراء خطوة إغناء قبل إجراء الفصل بالكروماتوغرافيا الغازية عند وجود حموض دهنية ذات أهمية تحليلية بكمية صغيرة.

وقبل عملية الأغناء تجري طرق تقنية خاصة مثل كروماتوغرافيا الفضة (قارن 3.2.3.2.3) أو التجزيء بتشكيل معقدات إضافية مع اليوريا (قارن 3.2.2.3) بالإضافة إلى طرق الكروماتوغرافيا التحضيرية العادية. والمثال هو الحموض الدهنية المتشعبة الميتيلية في الزيوت البحرية، حيث يتم أغناء هذه الحموض بطريقة اشتغال معقد اليوريا، بخلاف الحموض الدهنية المستقيمة السلسلة، لا تقدر على تشكيل هذه المعقدات وأن هذه الحموض الدهنية المتشعبة لا تتغير خلال عملية الهدرجة ولذلك يمكن

استعمالها كدلائل على وجود الزيوت البحرية، أي لكشف وجود الزيوت البحرية في الزيوت النباتية المهدرجة مثل المرغرين. والمثال الآخر هو استعمال الكروماتوغرافيا الغازية لتعيين الحموض الدهنية الفورانية في زيوت الصويا (قارن الجدول 9.3)، الذي يصبح ممكناً فقط بعد الأغناء برشاحة اليوريا.

الجدول 23.14: أدلة الحموض الدهنية الملائمة لتعيين أصل الزيوت والدهون

الحمض الدهني	المحتوى (%) ^a	دليل على
4:0	3.7	دهن الحليب
12:0	45	جوز الهند، بذرة النخيل، دهن باباسو
18:1(9)	65 ^b - 85	بذور الشاي، الزيتون، البندق
18:3 (9, 12, 15)	9	صويا، لفت (وقد كان خالي من حمض أروسيك)
18:2 (9, 12)	50 - 70	عباد الشمس، جنين الذرة، بذرة القطن، جنين القمح، صويا
22:0	3	زيت فول السوداني
20:4 (5, 8, 11, 14)	0.1 - 0.6	دهن حيواني
18:1 (9, 12-OH)	80	زيت حبة الخروع
حموض دهنية مفروقة		زيت أو دهن مهدرج جزئياً أو كلياً
حموض دهنية متشعبة بالميتيل	0.2 - 1.6	دهن حيواني ^d

^a عندما يحذف مدى القيمة، تعطى النسبة المئوية لتركيب الحمض الدهني كقيمة متوسطة.

^b نسبة مئوية عالية من هذا الحمض دليل مميز.

^c نحتاج هنا إلى الحذر، لأن دهن الحيوان من البقر قد يحتوي حتى 10% حموض دهنية مفروقة.

^d هو نسبياً مرتفع في الزيوت البحرية (تقريباً 1%).

يجب الأخذ في الاعتبار عند تفسير نتائج تحليل الحموض الدهنية أن تركيب الحموض الدهنية عرضة لاختلافات كبيرة. فهذه الحموض تعتمد على العرق والعلف في حالة الدهون الحيوانية، وعلى طراز النبات والموقع الجغرافي للأرض المزروعة، والمناخ في حالة الدهون النباتية. ولذلك وضعت قيم دلالية لكل زيت أو دهن افرادياً (قارن الجدول 24.14) والتي تختلف من بلد إلى آخر.

الجدول 24.14: تركيب الحموض الدهنية في زيت عباد الشمس

الوزن (%)		
مجال ^a	المتوسط	
10.0 - 3.0	6.2	16:0
< 0.1	0.08	16:1
10.0 - 1.0	4.75	18:0
65 - 14	19.8	18:1(9)
75 - 20	67.0	18:2 (9, 12)
< 0.7	0.08	18:3 (9, 12, 15)
< 1.5	0.34	20:0
< 0.5	0.15	20:1
< 1.0	0.89	22:0

^a قيم دليل ألمانية

إن نسبة كمية الحمض الدهني في الموقع 2 من ثلاثي أسيل غليسيرول إلى كميتها الكلية عامل (E factor, E = enrichment) مستقلة عن منشأ الزيت النباتي. وبعد حلماًة الدهون باللياز البنكرياسي، وفصل 2-أحادي غليسيريد، وتحللها

بالميثانول الميتيلي يحدد التركيز في الموقع 2 باستعمال الكروماتوغرافيا الغازية وبحسب العامل E (في الجدول 25.14 مثال عن حمض لينولييك). ويمكن كشف الغش في زيت الزيتون بالزيتون المؤسّرة بارتفاع العامل E لحمض بالميتيك (قارن 4.1.3.3).

الجدول 25.14: العامل E لحمض لينولييك في زيوت مختلفة

عامل	دهن/زيت
1.2	عباد الشمس
1.3	الذرة
1.3	الصويا
1.7	اللفت
1.7	فول السوداني

ونجد في كثير من الحالات أن طراز ثلاثي أسيل غليسيرول أكثر تعبيراً من تركيب الحموض الدهنية. ويتعين هذا الطراز بسهولة وسرعة بمساعدة HPLC و GC (قارن 4.1.3.3). ومثال ذلك كشف دهن غريب في دهن الحليب. لقد وضعت صيغ تسمح بكشف وتحري جميع الزيوت النباتية الهامة، والدهون الحيوانية حتى تراكيز 2-5% بالوزن نتيجة لوجود البيانات الواسعة عن تركيب ثلاثي أسيل غليسيرول (التفريق بـ GC اعتماداً على عدد الكربون). والطريقة القديمة لكشف دهن غريب، التي تعتمد على تناقص تركيز حمض بيوتريك بسبب الدهن الغريب، لا تكشف بصورة سليمة الإضافة حتى 20% بالوزن بسبب الاختلافات البيولوجية (3.5-4.5% وزن/وزن، 4:0).

4.2.5.14 المكونات الصغرى Minor Constituents

لا يمكن تمييز بعض الدهون بدون لبّس عبر تركيبها من الحموض الدهنية أو ثلاثي أسيل غليسيرول ويمكن استعرافها بتحليل المكونات الصغرى في المادة غير المتصينة. الأمثلة في الجدول 26.14. لقد تحسن كشف غش الزيوت والدهون كثيراً بتحليل المكونات الصغرى باستعمال HPLC و GC. فلم يعد هناك حاجة إلى إجراء التصيين للعينات لإمكان كشف المركبات المؤسّرة أو الحرة منفصلة عن بعضها.

الجدول 26.14: استعراف الدهن أو الزيت بتحليل مكونات المادة اللامتصينة

تحليل	تعيين الهوية
سكوالين	زيت الزيتون والرز وزيت كبد السمك
كامبيسترول/ستيغياستيرول ^a (قارن 1.3.2.8.3)	بدائل زبدة الكوكو
كروتين (قارن 5.4.8.3)	زيت نخيل خام
α - β -توكوفيرول ^b (قارن الجدول 51.3)	زيت ذرة
γ -توكوفيرول (قارن الجدول 51.3)	زيت جنين القمح
α - γ -توكوفيرول ^b (قارن الجدول 51.3)	زيت عباد الشمس
δ - γ -توكوفيرول ^b (قارن الجدول 51.3)	زيت الصويا
كولسترول ^c (قارن 1.2.2.8.3)	الدهن الحيواني

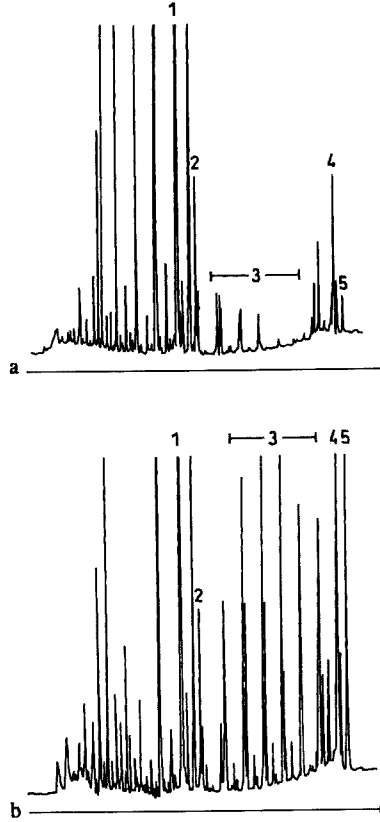
^a نسب التراكيز صفة مميزة

^b تركيز المركبات الفردية ونسبها صفات مميزة

^c يجب أن يتجاوز تركيز الكولسترول 5% من مجموع الستيروولات

إن الأمثلة على ذلك كثيرة ومنها التفريق بين عينات زيت الزيتون البكر الممتاز وبين زيت الزيتون المصباح. فبعد إجراء استرة مجموعات OH الحرة بمحض بيغاليك، فإن الكحوليات الحرة، وأسترات الشموع، والحموض الحرة، والكحوليات ثلاثية

التريين، والأسترات تشطف ضمن جزء ضيق نسبياً من HPLC وتفصل عن ثلاثي أسيل غليسيرول. وتنقل الشظافة إلى الكروماتوغرافيا الغازية وتحلل بعمود شعري غير قطبي. ويرى الشكل 7.14 أن تمييزاً واضحاً قد تم بين زيت المصباح وزيت البكر الممتاز، لأن الزيت الأول يحوي كمية عالية من الشمع واسترات الستيرول (سيتوستيرول، 24-ميتيل سيكلو أرتينول) (قارن الفقرة 1.1.2.3.14).



الشكل 7.14: تحليل باستمرار على GC-HPLC لأجزاء الستيرولات والشمع في زيوت الزيتون. **a.** زيت بكر ممتاز، **b.** زيت مصباح. القمم 1: سايستيرول، 2: 24-ميتيلين سيكلو أرتينول، 3: استرات الشمع، 4: سايستيرول أستر، 5: 24-ميتيلين سيكلو أرتينول أستر (بحسب Grob وزملائه، 1991).

5.2.5.14 درجات الانصهار Melting Points

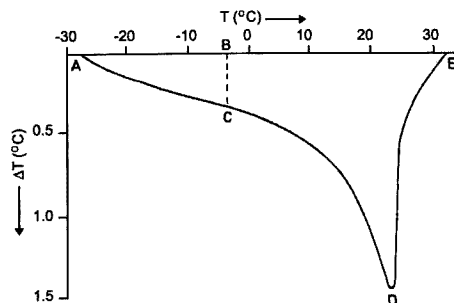
يمكن استخدام خواص الانصهار لكشف ومعرفة الزيوت والدهون بالإضافة إلى الكثافة النوعية، ومعامل الانكسار، واللون، واللزوجة.

يعين تركيب ثلاثي أسيل غليسيرول الموجودة في الدهون وأشكال بلوراته (قارن 2.1.3.3) نقاط انصهاره ومجال درجة الحرارة التي يحدث ضمنها الانصهار. إن بدء حدوث الانصهار ونقطة الانسياب والتدفق ونقطة الانتهاء هي ذات أهمية. ويتم تعيينها بطرائق معيارية. تعين خواص إنصهار الدهن بدقة أكبر باستعمال التحليل الحراري التفاضلي. يقاس الفرق في درجة الحرارة بين عينة الدهن والشاهدة، وهو مادة خاملة حرارياً، كتابع لدرجة حرارة التسخين (الشكل 8.14). وهذه الطريقة تكشف وتعرف درجة الحرارة التي يحدث فيها الانتقال بين الأشكال المتعددة للدهن. يضاف إلى ذلك أن كمية ثلاثي أسيل غليسيرول الجامدة تقدر من خلال امتصاص الحرارة أثناء الانصهار على درجات حرارة مختلفة. وهكذا فإن جزء

ثلاثي أسيل غليسيرول (TG) لزيت جوز الهند يتجمد بالدرجة -3م. يمكن حساب كميته من البيانات المسجلة على المنحني (الشكل 8.14) وباستعمال المعادلة:

$$\text{زيت جوز الهند (TG جامد) \%} = \frac{\text{مساحة (BCDE)}}{\text{مساحة (AEDA)}} \cdot 100 \quad (11.14)$$

إن نسبة الجامد إلى السائل لثلاثي أسيل غليسيرول هامة في درجة الدهون وفي الأسترة البينية (قارن 3.4.14). ويمكن تعيين هذه النسبة أيضاً بقياس معامل الدهون الجامدة وذلك بقياس تمدد الدهون، أي زيادة حجم الدهون خلال الانتقال من الجامد إلى السائل باستخدام مطيافية $^1\text{H-NMR}$ (الفقرة 1.5.14).



الشكل 8.14: التحليل الحراري التفاضلي لدهن جوز الهند

6.2.5.14 القياس الكيميائي Chemometry

تتبع طرائق الاختبار الموجودة في القياس الكيميائي وقومت لحل المشاكل الصعبة في كيمياء الأغذية، مثلاً كشف وثوقية زيت الزيتون. وخططت القياسات وقيمت باستعمال الحسابات والطرق الإحصائية ليتمكن الحصول على الحد الأعلى من المعلومات الكيميائية. ومثال ذلك إضافة زيت البندق إلى زيت الزيتون، فقد قِيم طيف *Raman* من أجل هذا الكشف.

3.5.14 كشف التغيرات خلال التصنيع والتخزين Detection of Changes During Processing and Storage

إن العمليات المستعملة في الاستعادة والتكرير وشروط التخزين هي العوامل الرئيسية التي تؤثر في جودة الزيت والدهن المأكولين. يوجد عدد من الطرائق التحليلية المتاحة لتقدير وتقويم جودة الزيت والدهن ومدى تدهورها.

1.3.5.14 التحلل الشحمي Lipolysis

يتعين مدى التحلل الشحمي (قارن 1.7.3) بكمية الحموض الدهنية الحرة (FFA أو قيمة الحمض). فالزيوت التي يزيد فيها تركيز الحموض الدهنية الحرة عن 1% تعد عامة بأنها زيوت خام، بينما يعد دهن الخنزير بهذا المستوى من الحموض الحرة بأنه فاسد. والاستثناء هو زيت الزيتون، حيث يعد صالحاً للأكل حتى إذا بلغت الحموض الحرة 3%. تنخفض FFA إلى ما دون 0.1% بتكرير الزيوت والدهن.

لا توجد علاقة بين الإدراك الحسي لتدهور الجودة ومستويات الحموض الدهنية الحرة في الدهون التي تحوي ثملات أسيل ذات وزن جزيئي منخفض (مثل الحليب، جوز الهند، بذرة النخيل) لأن بين الحموض الدهنية الحرة تأخذ المركبات وثيقة الصلة بالحس (عدد ذرات الكربون أقل من 14) عادة مكاناً ثانياً. إلا أن العلاقة الأفضل يقدمها تحليل الحموض الدهنية الحرة ذات الوزن الجزيئي المنخفض (قارن 1.1.7.5) لأنها تفصل أولاً عن الدهون، أي باستعمال مبادل أيوني، وتحرر من المبادل بالأسترة مع يوديد الأتيل، ثم تعين بالكروماتوغرافيا الغازية.

2.3.5.14 التدهور التأكسدي Oxidative Deterioration

تدهور الزيوت والدهون بسرعة أحياناً بالأكسدة التلقائية لثمالات الأسيل غير المشبعة الموجودة فيها (قارن 1.2.7.3). ويوجد عدد من طرائق التحليل المطورة لتعيين مدى حدوث التدهور وللتنبؤ بالعمر التخزيني للدهن والزيوت.

1.2.3.5.14 حالة الأكسدة Oxidation State

قيمة البيروكسيد تعتمد الطريقة لتعيين تركيز البيروكسيد على أساس إرجاع مجموعة هيدروبيروكسيد بـ HI أو Fe^{+2} . ويُعبر عن نتيجة المعايرة البيودية بقيمة البيروكسيد. أما طريقة Fe^{+2} فهي أكثر ملائمة لتعيين التركيز المنخفض من هيدروبيروكسيد لأن الناتج من Fe^{+3} موجود في هيئة معقد فيري ثيوسيانات (رودانيد)، ويتم تعيينه بالقياس اللوني بحساسية كبيرة (الجدول 27.14، اختبار-Fe). يُظهر تركيز البيروكسيد مدى حدوث التدهور التأكسدي للدهون، ورغم ذلك، لا توجد علاقة بين قيمة البيروكسيد والتدهور في النكهة، أي مع الزنخ (الموجود أو المتوقع). ويعود السبب في ذلك إلى أن تدرك هيدروبيروكسيد إلى مركبات نكهة يتأثر بعوامل كثيرة جداً (قارن 9.1.2.7.3) مما يجعل من احتفاظ الدهن أو الزيت بها أو تحولها لاحقاً إلى مركبات طيارة أمراً غير قابل للتنبؤ.

الجدول 27.14: خصائص التحليل المتعلقة بتعيين مدى أكسدة الحموض الدهنية غير المشبعة: نسبية حساسية طريقة مقياس الطيف الضوئي^a.

استرات مثل حموض دهنية ذاتية التأكسد			الطريقة
18:3	18:2		
(9,12,15) ^c	(9,12) ^b		
1.0	1.0	234 nm	امتصاص الأشعة فوق البنفسجية
0.3	0.1	270 nm	
6.3	9.4		Fe^{2+} ثيوسيانيت (رودانيد)
0.5	0.1	452 nm	اختبار حمض ثيوباربيوتريك
1.0	0.1	530 nm	
0.1	0.1		اختبار كريس
0.75	0.3		قيمة انسيدين
0.1	0.1		قيمة الهينثال

^a متعلقة بامتصاص UV عند 234 nm.

^b قيمة البيروكسيد: 475

^c قيمة البيروكسيد: 450

مركبات الكربونيل: إن تحليل المركبات المسؤولة عن عيب الرائحة لزنخ الدهن أو الزيت له قيمة كبيرة. ومن ضمن هذه المركبات مركبات الكربونيل الطيارة (قارن 9.1.2.7.3).

إن إجراء اختبارات بسيطة، مثل قيمة بنزيدين، أو انسيدين أو الهينثال، لا تفصل الألددهيدات الطيارة عن الزيت أو الدهن، وبالأحرى فإن التفاعل مع كاشف مجموعة نوعية ينفذ في الدهن أو الزيت. وبالإضافة إلى الألددهيدات ذات الرائحة، يمكن تعيين الاوكسو اسيل غليسيرول وحموض الاوكسو عديمة الرائحة. وحيث أن نسبة مركبات الكربونيل ذات الرائحة الفعالة ومركبات الكربونيل التي لا يحس بها غير معروفة، فإن أي ارتباط يوجد بين قيمة الكربونيل وعيوب الرائحة هو مجرد صدفة واضحة.

إن اختبار حمض تيوبار بتوريك (TBA) هو الطريقة الأفضل لكشف فوق أكسدة الشحوم في النظم البيولوجية. إلا أن التفاعل ليس نوعياً لأن عدداً من النواتج الأولية والثانوية لفوق أكسدة الشحوم تعطي مالون ألدهيد الذي يتفاعل بدوره مع

اختبار TBA. ففي الأغذية التي تحوي حمض أوليك و لينولييك فإن اختبار TBA ليس حساساً مثل اختبار Fe^{+2} الذي مُهد له سابقاً.

ويبدو أن تعيين مركبات الكربونيل الفردية بالكروماتوغرافيا الغازية هو الطريقة المناسبة لمقارنة نتائج اختبارات التذوق الحسية. ولا تزال الطرق التحليلية لمركبات الرائحة التي تسبب عيوباً في مراحل تطورها الأولى لأنه لم يفحص إلا بضع دهون أو أغذية تحوي دهوناً بالتفصيل لمعرفة وتمييز مركبات الرائحة بوضوح.

إن نكهة ما بعد التسخين للحمة المطبوخة التي درست جيداً هو مثال لذلك (الفقرة 1.2.6.12). يمكن ضبطها بسهولة نسبية لسهولة تعيين الهكسانال الذي ميز على أنه أهم مادة تعبر عن الرائحة الكريهة. ومن جهة أخرى نجد أن عيب الزنخ المحدث بسهولة في زيت اللفت سببه الأولي الهيدروبيروكسيدات الطيارة (1-أوكتن-3-هيدروبيروكسيد، (Z)-5,1-أوكتا داي اين-3-هيدروبر -أو أكسيد) مع (Z)-2-نونينال، التي يمكن تعيينها كميّاً فقط باستعمال تحليل النظائر المخففة (الفقرة 6.2.5). وهذه المحدودية تطبق أيضاً على 3-ميتيل-4,2-نونانديون، الذي يبدو أنه أهم مركب من ضمن مركبات الرائحة الكريهة في زيت الصويا المعرض إلى الضوء.

وقد اقترحت كدلائل على فوق أكسدة الشحوم، وذلك لتبسيط الاجراءات التحليلية، تشكل الالدهيدات الفردية (مثل هكسينال، 2,4-ديكا داي اينال) التي تكونت بكميات كبيرة أثناء هذه الأكسدة. وفي معظم الحالات لم يختبر الدليل لمعرفة فيما إذا كان يزداد بصورة متناسبة مع المواد الكريهة التي تسبب تدهور الرائحة.

2.2.3.5.14 اختبار التنبؤ بالعمر التخزيني Shelf Life Prediction Test

يُعرض الزيت أو الدهن إلى اختبار أكسدة متسارعة لتقدير مدى الحساسية للأكسدة ضمن شروط معيارية بصورة تظهر علامات التدهور خلال بضع ساعات أو أيام. ومن الأمثلة عن هذا الاختبار اختبار *Schaal* (يحفظ الدهن في 60°C) واختبار الثباتية السريع (يحفظ الدهن في 97.8°C مع قهوة مستمرة). ويقاس في هذه الاختبارات مدى حدوث الزنخ باختبارات حسية وكيميائية مثل قيمة البيروكسيد (قارن 2.7.3)، والامتصاص بالأشعة فوق البنفسجية (مناسب للزيوت والدهون والتي تحوي حمض لينولييك و لينولينيك) وقبط الأكسجين. وتوجد أيضاً طرق تعتمد على حقيقة أن عملية أكسدة ثلاثي أسيل غليسيرول عند انتهاء فترة الابتداء، يتحرر منها كميات كبيرة من حموض صغيرة الوزن الجزيئي، ثم يتم تعيين هذه الحموض بطريقة كهروكيميائية. توجد علاقة جيدة بين طول فترة التحريض والعمر التخزيني عند أكسدة عينة من الدهن أو الزيوت.

3.3.5.14 الثبات الحراري Heat Stability

يمكن إجراء تقويم لزيت القلي، عند تسخينه، من محتواه من الحموض الدهنية المؤكسدة. وهي حموض غير ذوابة في أثير البترول، ومن نقطة الدخان (قارن 4.7.3) للزيت أو الدهن. وتعرف نقطة الدخان لزيت أو دهن بأنها درجة الحرارة التي يبدأ فيها ثلاثي أسيل غليسيرول بالتفكك بوجود الهواء، والدخان هو علامة هذا التفكك. تتراوح نقطة الدخان للزيوت والدهون عادة بين $200-230^\circ\text{C}$ خلال القلي الطويل، وتتناقص في وجود منتجات التفكك. وعندما تتناقص إلى دون 170°C يعد الدهن فاسداً. وفي هذه المرحلة تزيد كمية الحموض الدهنية غير الذوابة في أثير البترول على 0.7% . ولكن طريقة أثير البترول هذه غير متناجحة. وفصل الدهن بالكروماتوغرافيا العمودية يعول عليها أكثر. تفصل الدهن المسخنة إلى جزء قطبي وآخر غير قطبي باستعمال حمض سيليسيك كمادة امتزاز. وتتوافق القيمة 0.7% من الدهن المؤكسدة غير الذوابة في أثير البترول في طريقة الفصل الكروماتوغرافي مع الـ 73% جزء غير قطبي و 27% جزء قطبي.

28.14: أدلة الزيوت والدهون المكررة.

ملاحظات	الدليل	خطوة التكرير
تعين "b" أكثر فعول من قياس UV لـ "a"	a. حموض دهنية ذات نظام ترايين مقرون b. ثنائي ستيريل استر (> 0.5 mg/kg)	التييض (قارن) (4.1.4.14)
بخلاف "a" يبدو دليل "b" مستمر ومعتدل نسبياً في إزالة الرائحة	a. ثلاثي اسيل غليسريد مشوي وكثير الموحد b. موقع واستبدال مصاوغات حمض لينولييك	إزالة الرائحة (قارن) (5.1.4.14)

4.3.5.14 التكرير Refining

تكشف إضافة زيوت مكررة إلى الزيوت الطبيعية بتعيين المواد التي تشكل خلال التبييض وإزالة الرائحة (قارن الجدول 28.14).

6.14 المراجع

- Hoffmann, G.: The chemistry and technology of edible oils and fats and their high fat products. Academic Press: London, 1989
- Kiritsakis, A., Markakis, P.: Olive oil – a review. *Adv. Food Res.* 31, 453 (1987)
- Li-Chan, E.: Developments in the detection of adulteration of olive oil. *Trends Food Sci. Technol.* 5, 3 (1994)
- Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society, Firestone, D. (Ed.), 4th edn. American Oil Chemists' Society, Champaign, 1989
- Reid, L.M., O'Donnell, C.P., Downey, G.: Recent technological advances for the determination of food authenticity. *Trends Food Sci. Technol.* 17, 344 (2006)
- Schulte, E., Weber, N.: Disterylether in gebleichten Fetten und Ölen – Vergleich mit den konjugierten Trienen. *Fat Sci. Technol.* 93, 517 (1991)
- Sheppard, A. J., Hubbard, W. D., Prosser, A. R.: Evaluation of eight extraction methods and their effects upon total fat and gas liquid chromatographic fatty acid composition analyses of food products. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 51, 417 (1974)
- Stansby, M. E.: Fish oils. AVI Publ. Co.: Westport, Conn. 1967
- Swern, D. (Ed.): Bailey's industrial oil and fat products. 4th edn., Vol. 1, John Wiley and Sons: New York, 1979
- Usuki, R., Suzuki, T., Endo, Y., Kaneda, T.: Residual amounts of chlorophylls and pheophytins in refined edible oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 61, 785 (1984)
- Baltes, J.: Gewinnung und Verarbeitung von Nahrungsfetten. Verlag Paul Parey: Berlin, 1975
- Bockisch, M.: Nahrungsfette und -öle. Verlag Eugen Ulmer, Stuttgart, 1993
- DGF-Einheitsmethoden. Ed. Deutsche Gesellschaft für Fettwissenschaft e.V., Münster/Westf., Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH: Stuttgart, 1950–1979
- Gertz, C.: Native und nicht raffinierte Speisefette und -öle. *Fat Sci. Technol.* 93, 545 (1991)
- Gertz, C., Fiebig, H.-J.: Statement on the applicability of methods for the determination of pyropheophytin A and isomeric diacylglycerols in virgin olive oils. German Society for Fat Science (DGF), Division Analysis and Quality Assurance, Münster, 2005
- Grob, K., Artho, A., Mariani, C.: Gekoppelte LC-GC für die Analyse von Olivenölen. *Fat Sci. Technol.* 93, 494 (1991)
- Grosch, W., Tsoukalas, B.: Analysis of fat deterioration – Comparison of some photometric tests. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 54, 490 (1977)
- Guhr, G., Waibel, J.: Untersuchungen an Fritierfetten; Zusammenhänge zwischen dem Gehalt an petrolätherunlöslichen Fettsäuren und dem Gehalt an polaren Substanzen bzw. dem Gehalt an polymeren Triglyceriden. *Fette Seifen Anstrichm.* 80, 106 (1978)
- Hamilton, R. J., Rossell, J.B. (Eds.): Analysis of oils and fats. Elsevier Applied Science Publ.: London, 1986

15. الحبوب ومنتجاتها Cereals and Cereal Products

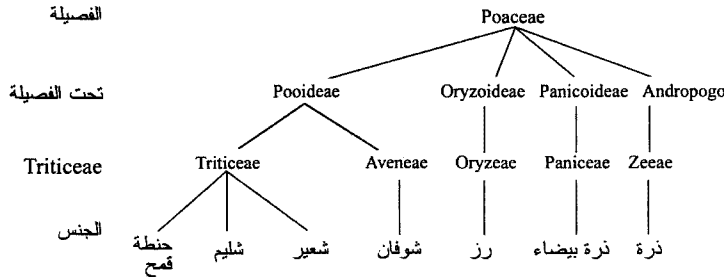
1.15 تقديم Foreword

1.1.15 مقدمة Introduction

إن منتجات الحبوب من أكثر المنتجات الرئيسية استعمالاً في تغذية البشرية. لأن المغذيات الآتية من استهلاكها في البلدان الصناعية تغطي حتى 50% من الاحتياجات اليومية من الكربوهيدرات وثلث البروتين و50-60% من فيتامينات B، وهي مصدر للمعادن والعناصر النادرة. الحبوب الرئيسية هي القمح، والشليم، والرز، والشعير، والدخن، والشوفان. ويقوم القمح والشليم بدور خاص لأهمها مناسبان لصناعة الخبز.

2.1.15 الأصل Origin

يبدأ علم أصول أنواع الحبوب مع عشب بري (*Poaceae*) كما هو واضح في الشكل (1.15). ويحتمل أن يكون الشعير (*Hordeum vulgare*) هو أول الحبوب التي تم استنباتها بصورة منهجية منظمة حيث عرف منذ 5000 قبل الميلاد في مصر وبابل. ووجدت طرز القمح الملتحي من المجموعات اينكورن (*Triticum monococcum*) وإيمر (*T.dicocum*) ثنائي الصيغة diploid (صيغة الجينوم: $AA, 2n = 14$) ورباعي الصيغة ($AABB, 2n = 28$) الذي يحوي مجموعات من الكروموسومات (عدد الكروموسوم لجينوم القمح هو $n = 7$) ووجدت كلها ضمن النباتات المزروعة وواسعة الانتشار في المناطق الحارة من أوروبا - آسيا في العصر الحجري. وقد بادت هذه الطرز. ولم تلعب أي دور يعتد به إلا الدورم من إيمر (*T.turgidum durum*)، قمح قاس ($AABB, 2n = 42$) الذي يزرع بنسبة 10% من مجموع القمح المزروع. أما الأقماع سداسية الصيغة ($AABBDD, 2n = 42$) الآتية من الخنطة المكتسبة (*Spelt*) فهي التي تزرع في أنحاء العالم كحبوب للخبز. إن الجينوم A للخنطة المكتسبة قريب جداً من ذلك العائد إلى اينكورن (*T. monococcum*). ومن غير المعروف منشأ الجينوم B. ويحتمل أنه أت من أنواع تعود لجنس *Dörs* *Aegilops* ويعود جينوم D إلى *Aegilops squarrosa*.



الشكل 1.15: تطور نشوء (السلالات) في الحبوب.

هناك ضربان (صنف) (Variety) مشتقان من الخنطة المكتسبة، القمح الأجرد (قمح طري *T.aestivum*) والخنطة المكتسبة الملتحية (*T.spelta*). وقد اكتسب القمح الطري (الذي يسمى فيما بعد القمح) قبولاً أكثر من الخنطة المكتسبة بسبب المردود

المنخفض والعملية الإضافية التي يحتاجها لنزع القشرة. ومنذ أواخر منتصف القرن التاسع عشر كانت زراعة الحنطة المكتسية في جنوب ألمانيا أكثر من القمح 15-20 مرة. ومنذ عام 1980 ازداد الطلب على الحنطة المكتسية، وخاصة في أسواق الأغذية الطبيعية، ومن أجل التعويض عن مساوئه، من انخفاض المردود والخصائص الخبزية بإجراء هجنت طرز القمح مع الحنطة المكتسية. والضروب الناتجة تختلف عن الحنطة المكتسية النقية بطرزها من الغليادين التي يتم تعيينه بـ HPLC (قارن 1.3.1.2.15).

زرع الرز (*Oryzo sativa*) والذرة (*Zea mays*) منذ 5000 سنة أولاً في جنوب شرق آسيا الاستوائية وبعدها في وسط وجنوب أمريكا. أما الحبوب المسماة بالدخن كان لها دور منذ القدم في المناطق تحت الاستوائية والاستوائية من آسيا وأفريقيا. يعود الدخن الحقيقي من تحت العائلة *Panicoidae* و *Eragrostoideae* وكثير من الطرز الهامة المزروعة في كثير من المناطق ترجع على سبيل المثال إلى *Eragrostis tef*، *Eleusine coracana*، *Echinochloa frumentacea*، *Pennisetum glaucum*، *Setaria italica*، وميزت عن الذرة البيضاء (*Sorghum bicolor*) التي تعود إلى تحت العائلة *Andropogonoideae* وزرعت في أنحاء كثيرة من العالم.

إن الشيلم (*Secale cereale*) والشوفان (*Avena sativa*) وهي المعروفة بنباتات الزراعة الثانوية نشأت كأنها تحرس النباتات المزروعة، ثم ازدهرت وتأسست كزراعة في الأقاليم الشمالية ذات المناخ غير الملائم، وتحملها العالي للمناخ غير الملائم تجاوز تحمل القمح والشعير. ولقد زرع الشيلم والشوفان منذ آلاف السنين.

يحاول مربوا النبات منذ سنوات أن يجمعوا بين جودة الخبز من القمح مع قساوة الشيلم، إلا أن *Triticale* وهو هجين من صنع الإنسان من القمح والشيلم لم يحقق الهدف، وبالتالي فإنه لا يعتد به اقتصادياً.

الجدول 1.15: مساحة الأرض المزروعة بالحبوب كنسبة مئوية من مجموع المساحات المزروعة في الحبوب في العالم (1979: 7.6 × 10⁸ هكتار).

الحبوب	1966	1976	1984	1988	1990	1996
القمح	30.6	31.5	34.5	31.2	32.7	32.4
الرز	18.8	19.2	21.9	20.9	20.6	21.2
الذرة	15.5	15.9	19.3	18.2	18.3	19.7
الدخن	^a 15.4	^a 15.6	^a 12.3	5.7	5.3	5.1
الذرة البيضاء				6.6	6.3	6.6
الشعير	12.2	11.9	11.7	10.8	10.1	9.4
الشوفان	4.5	3.8	3.8	3.2	3.1	2.4
الشيلم	2.4	2.1	2.6	2.3	2.3	1.6

^a مجموع الدخن والذرة البيضاء.

3.1.15 الإنتاج Production

الحبوب مواد أولية ذات أهمية عظيمة في إنتاج الأغذية والأعلاف. ولذا نجد أن الحبوب تزرع بمساحة تقارب 60% من الأراضي المزروعة في العالم. وتحتل زراعة القمح الجزء الأكبر من الأراضي المزروعة بالحبوب، ويشكل إنتاجه أكبر كمية من إنتاج الحبوب (الجدول 1.15). ومن الدول التي يفيض عن حاجتها (الجدول 2.15) إنتاج القمح هي الولايات المتحدة، كندا، أرجنتين، استراليا، فرنسا. يزرع في ألمانيا القمح الشتوي (92%) والقمح الربيعي (8%). ويعطي الجدول 3.15 تطور إنتاج الحبوب في العالم. ويلاحظ فيه أن الغلة في الهكتار تختلف من بلد إلى آخر اختلافاً شديداً (الجدول 4.15). وتأتي غلة القمح في ألمانيا تحتل مرتبة عالية للجهود المبذولة في تربية النبات وبرامج إنتاج المحاصيل، ولا يتفوق عليها في ذلك إلا بضع

بلدان منها هولندا. استهلكت ألمانيا 25.7 مليون طن من الحبوب في عام 1976/1977، ذهب 38% منها في الخبز و62% في الأعلاف.

4.1.15 التشريح والتركيب الكيميائي، مراجعة Anatomy-Chemical Composition, a Review

تشكل الحبوب، بعكس الأعلاف العشبية، ثمرة كبيرة نسبياً، تسمى البُرة، التي تتصف بارتباط شديد لقشرة الثمرة مع قشرة البذرة، ويعبر عن حجم البذرة بالغرام لكل ألف بذرة (الجدول 15.5) ويعتمد على نوع الحبوب وعلى الصنف وتقنيات إنتاج المحصول وبالتالي يختلف وزنها بشدة.

الجدول 2.15: إنتاج الحبوب في عام 2006 (1000 طن).

العالم	القارة	قمح	رز	شعير	ذرة	شيلم
605,946	العالم	634,606	138,643	695,228	13,261	
25,096	أفريقيا	21,131	6133	46,260	39	
3345	أمريكا الوسطى	1179	875	24,788	-	
84,575	أمريكا الشمالية	8787	13,925	276,866	484	
22,636	أمريكا الجنوبية والكاربي	24,564	3024	91,778	38	
272,185	آسيا	576,518	22,441	203,025	1107	
191,378	أوروبا	3459	89,048	76,742	11,574	
10,075	أوقيانوسيا	148	4072	558	20	
العالم	القارات	شوفان	دخن	ذرة البيضاء	حبوب، المجموع العام	
23,101	العالم	31,781	56,485	2,221,119		
226	أفريقيا	17,788	26,113	145,892		
153	أمريكا الوسطى	1	5831	36,176		
4963	أمريكا الشمالية	300	7050	397,456		
1247	أمريكا الجنوبية والكاربي	16	10,973	154,677		
1630	آسيا	12,891	10,691	1,102,274		
14,377	أوروبا	751	658	403,644		
658	أوقيانوسيا	35	1001	17,176		

^a الإنتاج العالمي = 100%

الدولة	قمح	الدولة	رز	الدولة	شعير
الصين	104,470	الصين	184,070	روسيا	18,154
الهند	69,350	الهند	136,510	ألمانيا	11,967
اميركا	57,298	أندونيسيا	54,400	أوكرانيا	11,316
روسيا	45,006	بنغلادش	43,729	فرنسا	10,412
فرنسا	35,367	فيتنام	35,827	كندا	10,005
كندا	27,277	تايلاند	29,269	تركيا	9551
ألمانيا	22,428	مانيمار	25,200	إسبانيا	8318
الباكستان	21,277	الفلبين	15,327	بريطانيا	5239
تركيا	20,010	البرازيل	11,505	أميركا	3920
بريطانيا	14,735	اليابان	10,695	إستونيا	3722
إيران	14,500	Σ(%)a	86	الصين	3430
ارجنتين	14,000			الدانمارك	3270
أوكرانيا	14,000			بولندا	3161
Σ(%)a	76			إيران	3000
				Σ(%)a	76

شوفان	الدولة	شيلم	الدولة	ذرة	الدولة
4880	روسيا	2965	روسيا	267,598	أمريكا
3602	كندا	2644	ألمانيا	145,625	الصين
1361	أمريكا	2622	بولندا	42,632	البرازيل
1160	الصين	1072	بيلاروس	21,765	المكسيك
1035	بولندا	920	أوكرانيا	14,710	الهند
1029	فنلندا	783	الصين	14,446	أرجنتين
918	اسبانيا	302	كندا	12,902	فرنسا
830	ألمانيا	246	تركيا	11,611	اندونيسيا
728	بريطانيا	183	أمريكا	9671	إيطاليا
700	أوكرانيا	159	اسبانيا	9268	كندا
635	السويد	90	Σ(%)a	79	Σ(%)a
633	استراليا				
76	Σ(%)a				
الحبوب، المجموع العام	الدولة	ذرة بيضاء	الدولة	دخن	الدولة
445,355	الصين	9866	نيجيريا	10,100	الهند
346,562	أمريكا	7240	الهند	7705	نيجيريا
239,130	الهند	7050	أمريكا	3200	النيجر
76,866	روسيا	5487	المكسيك	1821	الصين
66,011	اندونيسيا	5203	السودان	1199	بوركينافاسو
61,813	فرنسا	2490	الصين	1060	مالي
59,017	برازيل	2328	أرجنتين	792	السودان
50,895	كندا	2313	أثيوبيا	687	أوغاندا
45,010	بنغلادش	1556	البرازيل	600	روسيا
43,475	ألمانيا	1554	بوركينافاسو	590	تشاد
39,648	فيتنام	80	Σ(%)a	87	Σ(%)a
34,598	تركيا				
33,698	أوكرانيا				
33,556	أرجنتين				
33,146	تايلاند				
32,839	باكستان				
31,959	المكسيك				
75	Σ(%)a				

الجدول 3.15 إنتاج العالم من الحبوب 1948 - 2006 (10⁶/طن).

السنة	الكمية	السنة	الكمية
1948	683	1988	1742
1956	789	1989	1881
1964	1019	1990	1955
1968	1180	1996	2050
1976	1456	2004	2239
1984	1802	2006	2221

الجدول 4.15: الغلة في الهككار في السنة (2000/2001/2002/2003/2004/2006) (طن/هككار).

	قمح	شيلم	ثمرة	ذرة
ألمانيا	72.8/78.8/68.1/65.0/81.7/72.0	49.3/61.3/50.3/42.9/61.3/49.1	92.1/88.4/93.8/72.4/90.9/80.3	47.8/57.0/57.5/54.0/62.8/70.6
أرجنتين	24.9/22.4/20.3/25.3/25.4/25.5	14.4/13.3/14.0/9.5/9.5/11.5	54.3/54.5/61.7/64.7/64.6/59.0	82.6/92.8/79.5/95.2/82.3/63.0
إسبانيا	18.2/21.1/9.1/20.7/17.0/8.8	6.4/6.4/6.4/6.4/5.7/5.7	49.4/46.6/55.1/59.4/49.6/50.0	62.6/61.5/61.9/60.6/62.6/62.6
الصين	37.4/38.1/37.8/39.3/42.0/44.6	15.3/13.4/14.5/22.7/21.0/35.1	46.0/47.0/49.3/48.1/51.5/53.7	58.4/53.6/56.9/56.1/57.1/55.3
فرنسا	71.2/66.2/74.5/62.5/75.8/67.4	46.1/40.8/48.6/40.3/50.5/45.7	90.8/85.6/89.8/71.2/89.8/85.6	28.5/31.2/28.9/30.8/30.5/31.2
الهند	27.8/27.1/27.6/26.2/27.1/26.2	--/--/--/--/--/--	18.2/20.0/16.4/19.8/20.0/19.4	34.9/34.9/37.7/31.5/37.7/43.9
الاتحاد الروسي	16.1/20.6/20.7/17.0/19.8/19.5	15.8/18.8/19.9/18.6/15.4/17.1	21.2/18.1/28.6/32.2/40.4/36.3	60.3/61.0/60.0/57.2/50.0/87.0
تركيا	22.4/20.3/21.0/20.9/22.3/21.5	17.7/15.7/17.0/17.1/18.5/16.5	41.4/40.0/42.0/50.0/42.9/58.6	70.4/72.8/73.7/74.5/77.8/76.9
الولايات المتحدة	28.3/27.1/23.7/29.7/29.0/28.3	17.8/17.2/15.5/17.0/16.9/16.5	85.9/86.7/81.6/89.2/100.7/93.6	38.9/39.4/39.1/39.1/40.0/41.1
العالم	27.2/27.5/26.8/27.1/29.1/28.0	20.4/23.6/23.0/21.8/25.2/22.1	42.8/44.2/43.5/44.4/49.1/48.2	

تلتحم القشرة الأمامية والخلفية في الشوفان والشعير والرز مع الثمرة. وعلى العكس تماماً نجد أن دُرَس القمح والشيلم يؤدي إلى فصل بذورها وحدها عن قشورها.

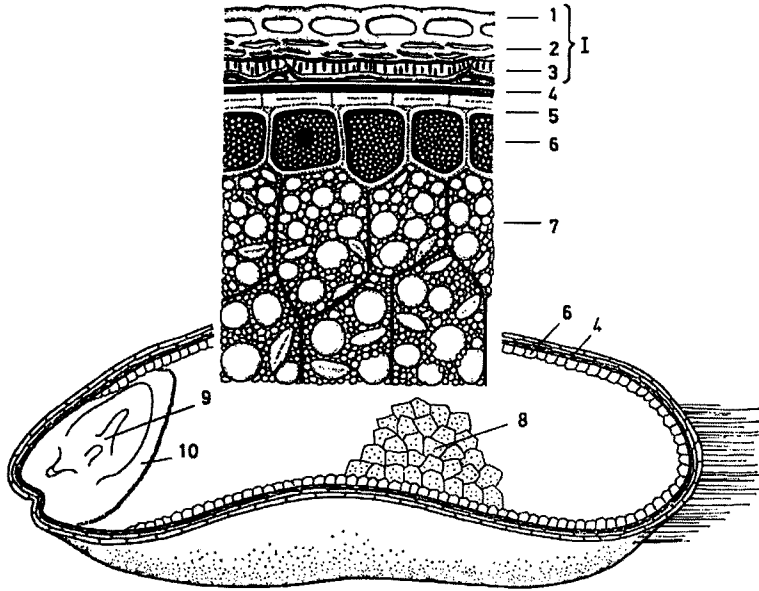
تتمثل المكونات الرئيسية لأنواع الحبوب السبعة تقريباً (الجدول 6.15). والاختلاف الملاحظ بينها هو في المحتوى العالي من

الشحوم في الشوفان وانخفاض الألياف في الرز والدخن، والكربوهيدرات المتوافرة أساساً فيها هي النشا، مع أن الشوفان غني خاصة في عديد السكريد اللانثوية (قارن 2.4.2.15)، إلا أنها مع ذلك تختلف أيضاً في محتواها من فيتامينات B (الجدول 6.15).

الجدول 5.15: متوسط وزن ألف بذرة من الحبوب (غ)

32	شوفان	37	قمح
37	شعير	30	شيلم
23	دخن	285	ذرة
		27	رز

تُغلف غلاف الثمرة والبذرة نسج المغذيات (السويداء) ويوجد الجنين في البذرة (kernel) (الشكل 2.15). وتتكون السويداء من نشا السويداء (الاندوسيرم endosperm) الذي يكون (70-80% من البذرة، الجدول 7.15) وطبقة الألوورون، وهي مؤلفة من طبقة واحدة من الخلايا باستثناء الشعير.



الشكل 2.15: مقطع طولي في حبة القمح. 1. غلاف الثمرة، 2. بشرة، 3. اللحمة، 4. خلايا أنبوبية، 5. غلاف البذرة، 6. نسيج حويزي، 7. طبقة ألوورون، 8. خلايا أندوسيرم خارجية نشوية، 9. جنين، 10. حرسفة.

إن طبقة الألوورون غنية بالبروتين وتحتوي دهوناً، وإنزيمات وفيتامينات (الجدول 8.15 و 9.15). ويظهر البروتين في خلايا هذه الطبقة على شكل حبيبات ونصفه ذواب في الماء، ولا تؤثر طبقة الألوورون في خصائص خَبزِ القمح، ويجعل عمال الطحن طبقة الألوورون في الدخن من ضمن النخالة.

إن مصدر الدقيق هو السويداء النشوية، وخلاياها ذات الجدار الرقيق محشوة بحبيبات النشا التي تتوضع ضمن مستدة مكونة بمعظمها من البروتين، وجزء من هذا البروتين، ويسمى بروتين غلوتين، مسؤول عن الخواص الخبزية للقمح. يتناقص تركيز البروتين وبعض المكونات الأخرى (فيتامين ومعادن) من الخارج إلى الداخل ضمن خلايا السويداء. تفصل القُصِعة الجنين عن السويداء، والجنين غني بالإنزيمات والليبيدات (الجدول 8.15). ويلاحظ من الجدول 9.15 أن طحن القمح، عندما تفصل خلايا السويداء عن الجنين والنخالة، يؤدي إلى فقد أساسي في الفيتامينات B والمعادن.

5.1.15 الدور الخاص لتشكل قمع - غلوتين Special Role of Wheat-Gluten Formation

تشكل بعد إضافة الماء إلى الدقيق عجينة مرنة لزجة متماسكة يمكن عجنها فقط من دقيق القمح. ينتج الغلوتين ويعزل بعد غسل العجينة بالماء وإزالة النشا والمكونات الأخرى، والغلوتين مسؤول عن لدونة العجينة وثباتها. يتكون الغلوتين من 90% بروتين (قارن 3.1.2.15) 8% شحم، 2% كربوهيدرات. والمكون الأخير بمعظمه بتوزانات ذوابة في الماء (1.2.4.2.15) قادرة على ربط الماء والاحتفاظ بكميات لا بأس بها، بينما تشكل الشحوم (5.2.15) معقدات شحوم بروتين مع بعض أنواع بروتينات الغلوتين. وقد تم تحري كشف إنزيمات بروتيازات، ليوأوكسيجيناز في غلوتين معزول طازج. إن بروتينات الغلوتين بالتعاون مع الشحوم مسؤولة عن خصائص تماسك ومرونة انسياب العجينة. وتعطى هذه الصفات الجريانية للعجينة القدرة على حجز الغاز خلال الرفع وتحدث في الناتج المسامية والأسفنجية واللب المطاطي بعد الخبز. لا يستطيع الشليم والحبوب الأخرى تشكيل غلوتين، وبالتالي تعود خواصها الخبزية إلى البتوزان وبعض البروتينات التي تنتفخ بعد التخمير (قارن 2.2.4.15) وتساهم في حجز الغاز.

6.1.15 الداء البطني Celiac Disease

يسبب القمح والشعير والشليم الداء البطني في الأشخاص المؤهين وراثياً. ولم يتضح دور الشوفان في هذا المرض. يؤثر الداء البطني في الأطفال والمراهقين، ويسمى أيضاً في البالغين الدَّرَب. يترافق هذا المرض بفقدان البنية الزغابية لبشرة الأمعاء الدقيقة وتغيرات تنكسية في الخلايا الظهارية، مما يؤدي إلى اعتلال شديد في وظائف امتصاص المغذيات. وتختلف نسب حدوث هذا المرض عند الأطفال، تبلغ في أوروبا الوسطى 0.01% و0.3% في أيرلندا. وتسبب هذا المرض أجزاء البرولامين في القمح والشعير والشليم، ويزال المرض بتغير نظام الطعام إلى الرز، الذرة أو الدخن.

الجدول 6.15: التركيب الكيميائي للحبوب (متوسط القيم).

الوزن %	قمح	شليم	ذرة	شعير	شوفان	رز	دخن
الرتوبة	13.2	13.7	12.5	11.7	13.0	13.1	12.1
البروتين (N × 6.25)	11.7	9.5	9.2	10.6	12.6	7.4	10.6
الشحوم	2.2	1.7	3.8	2.1	7.1	2.4 ^a	4.05
الكربوهيدرات المتاحة	59.6	60.7	64.2	63.3	55.7	74.1	68.8
ألياف	13.3	13.2	9.7	9.8	9.7	2.2	3.8
معادن	1.5	1.9	1.30	2.25	2.85	1.2	1.6
ملغ/كغ							
ثيامين	5.5	4.4	4.6	5.7	7.0	3.4	4.6
نياسين	63.6	15.0	26.6	64.5	17.8	54.1	48.4
رايوفلافين	1.3	1.8	1.3	2.2	1.8	0.55	1.5
حمض بانتوثينك	13.6	7.7	5.9	7.3	14.5	7.0	12.5

^a الرز المقشور 0.8%.

2.15 المكونات الإفرادية Individual Constituents

إن دور المكونات له اهتمام خاص في تصنيع القمح والشليم إلى منتجات خبزية.

1.2.15 البروتينات Proteins

1.1.2.15 الاختلافات في تركيب الحموض الأمينية Differences in Amino Acid Composition

تختلف البروتينات الموجودة في أنواع دقيق الحبوب بتركيبها من الحموض الأمينية (الجدول 10.15). ويكون الليسين منخفضاً في جميع أنواع الحبوب، وكذلك الميثيونين، وبخاصة في القمح والشيلم والشعير والشوفان والذرة. وإن كلا الحمضين هما أقل في الدقيق منهما في العضلات، والبيض، وبروتينات الحليب. وباستعمال تربية النبات جرت محاولات لتحسين محتوى جميع الحموض الأمينية الأساسية. وكانت هذه الطريقة ناجحة في حالة الشعير المرتفع في اللايسين وفي عدد من أصناف الذرة.

الجدول 7.15: أجزاء أنواع الحبوب المفصولة بالطحن (وزن متوسط %).

نوع الحبوب	غلاف	نخالة	جنين	أندوسيرم
قمح	0	15.0	2.0	83.0
ذرة	0	7.2	11.0	81.8
شوفان	20	8.0	2.0	70.0
رز	20	8.0	2.0	70.0
دخن	0	7.9	9.8	82.3

2.1.2.15 مراجعة لأجزاء أوسبورن في الحبوب A Review of the Osborne Fractions of Cereals

قام Osborne في عام 1907 بفصل بروتينات القمح، على أساس ذوبانيتها، إلى أربعة أجزاء. ويعطي الاستخلاص المتتابع لعينة دقيق: ألبومينات ذوابة في الماء، غلوبولينات ذوابة في الملح (0.4 مول NaCl/ل)، بروتينات ذوابة في 70% إيثانول في الماء. وتبقى الغلوتيلينات في ثمالة الدقيق، التي يمكن فصلها إلى تحت جزئين. ولتحقيق ذلك تذاب جميع البروتينات في ثمالة الدقيق في محلول مائي 50% من 1-بروبانول في الدرجة 60°م مع إرجاع الروابط ثنائية الكبريت بمركب دايتيواريثرتول. ومع زيادة تركيز البروبانول إلى 60% ترسب تحت وحدات عالية الوزن الجزيئي (HMW) (قارن 1.3.1.2.15) ويبقى في المحلول تحت وحدات منخفضة الوزن الجزيئي (LMW) (قارن 3.3.1.2.15).

يمكن المتابعة في فصل أجزاء Osborne وتحت الأجزاء إلى مكوناتها بالتحليل بطرق الرحلان الكهربائي (قارن الشكل 3.15، 4.15) واستعمال التقنيات التحليلية والتحضيرية بجهاز RP-HPLC (قارن الشكل 5.15-8.15).

الجدول 8.15: التركيب الكيميائي للأجزاء التشريحية لبذرة القمح (متوسط الوزن % على أساس الوزن الجاف).

الرماد	البروتين الخام	الشحوم	الألياف الخام ^a	سيللوز	بنتوزانات	نشا
(N × 6.25)						
1.3	3.9	1.0	27.7	32.1	50.1	-
10.6	10.7	0.5	20.7	22.9	38.9	-
3.4	6.9	0.8	23.9	27.0	46.6	-
10.9	31.7	9.1	6.6	5.3	28.3	-
5.8	34.0	27.6	2.4	-	-	-
0.6	12.6	1.6	0.3	0.3	3.3	80.4

^a ألياف خام تتضمن أجزاء من السيللوز والبنتوزانات.

^b بيانات السكريات غير كاملة.

الجدول 9.15: توزع المعادن والفيتامينات كنسبة (%) في أجزاء بذرة القمح.

الجزء	المعادن	ثيامين	رايبوفلافين	نياسين	بيرووكسال فوسفات	حمض بانتوثنيك
غلاف الثمرة	7	1	5	4	12	9
الجنين	12	64	26	2	21	7
طبقة الألورون	61	32	37	82	61	41
اندوسيرم نشوي	20	3	32	12	6	43

الجدول 10.15: تركيب الحموض الأمينية للبروتينات الكلية (مول%)^a دقيق من مختلف أنواع الحبوب.

ذرة	الشيلم	الشعير	الشوفان	الرز	الدخن	الذرة	الحمض الأميني
5.9	7.7	8.8	8.1	4.9	6.9	4.2	Asx
3.7	4.5	4.1	3.9	3.8	4.0	3.2	Thr
6.4	6.6	6.8	6.6	6.0	6.4	6.6	Ser
17.7	17.1	15.4	19.5	24.8	23.6	31.1	Glx
10.8	7.5	5.2	6.2	14.3	12.2	12.6	Pro
4.9	5.7	7.8	8.2	6.0	7.0	6.1	Gly
11.2	11.2	8.1	6.7	5.1	6.0	4.3	Ala
1.6	1.2	1.6	2.6	1.5	1.6	1.8	Cys
5.0	6.7	6.7	6.2	6.1	5.5	4.9	Val
1.8	2.9	2.6	1.7	1.6	1.3	1.4	Met
3.6	3.9	4.2	4.0	3.7	3.6	3.8	Ile
14.1	9.6	8.1	7.6	6.8	6.6	6.8	Leu
3.1	2.7	3.8	2.8	2.7	2.2	2.3	Tyr
4.0	4.0	4.1	4.4	4.3	3.9	3.8	Phe
2.2	2.1	2.2	2.0	1.8	1.9	1.8	His
1.4	2.5	3.3	3.3	2.6	3.1	1.8	Lys
2.4	3.1	6.4	5.4	3.3	3.7	2.8	Arg
0.2	1.0	0.8	0.8	0.7	0.5	0.7	Trp
19.8	22.8	15.7	19.2	26.1	24.4	31.0	مجموعة الأميد

^a مول حمض أميني في 100 مول حموض أمينية.

يشار إلى أجزاء *Osborne* من مختلف أنواع الحبوب بأسماء خاصة في الأدب العلمي (راجع الجدول 11.15). وهذه الأسماء المختلفة قد تؤدي إلى الارتباك والاستنتاج الخاطئ بالنسبة إلى تجانس البروتين، ولذلك يفضل استعمال الأسماء العامة لأجزاء *Osborne* مع ذكر مصدر البروتين، مثل غلوتلين القمح بدلاً من غلوتينين.

الجدول 11.15: أسماء أجزاء *Osborne*.

الجزء	دخن	رز	ذرة	شعير	شوفان	شيلم	قمح
Albumins							Leukosin
Globulins							Edestin
Prolamins							Gliadin
Glutelins							Glutenin
							Secalin
							Secalinin
							Avenin
							Hordein
							Zein
							Oryzin
							Oryzenin
							Cafirin
							Hordenin
							Zeanin

تشتق معظم الألبومينات والغلوبيولينات من ثمالات سيتوبلاسمية وأجزاء أخرى تحت خلوية وكلها جزء من البذرة. وهكذا توجد الإنزيمات في أول جزأين من أجزاء *Osborne*. أما البرولامينات والغلوتيلينات فهي بروتينات تخزين.

تحوي الحبوب مستويات مختلفة من أجزاء *Osborne* (الجدول 12.15). يحتوي القمح أعلى مستوى من برولامين وتآسي الذرة ثانياً. بينما يحتوي الشيلم أعلى نسبة من الألبومين، وأقلها في الذرة. يمكن مقارنة محتويات الألبومين في الشوفان بمثلتها في الشيلم، ويحتوي الشوفان والرز نسبة من غلوتيلين أعلى من القمح، بينما يحوي الشيلم والدخن والذرة مستوى قليل من

غلوتين. يمكن إيجاد ترابط بين تركيب الحموض الأمينية للبرولامينات فقط وبين الأصل الجيني النباتي للحبوب كما هو مبين في الشكل 1.15. إن تركيب الحموض الأمينية عامة هو متشابه في القمح والشيلم والشعير. بينما تركيب البرولامين في الشوفان هو وسط بين القمح *Triticeae* والحبوب الأخرى ومقدار حمض غلوتاميك في برولامينات الشوفان متشابه مع ما هو موجود في القمح، في حين نجد أن كميات أقل من البرولين وكميات أعلى من لوسين في برولامين الشوفان مما هو موجود في القمح. وينطبق الوصف نفسه مع الرز والدخن والذرة. ولا يتعلق تركيب الحموض الأمينية للرز والدخن والذرة بـ *Pooideae*.

الجدول 12.15: توزيع البروتين (%) في أجزاء Osborne^b

الجزء	قمح	شيلم	شعير	شوفان	رز	دخن	ذرة
Albumins	14.7	44.4	12.1	20.2	10.8	18.2	4.0
Globulins	7.0	10.2	8.4	11.9	9.7	6.1	2.8
Prolamins	32.6	20.9	25.0	14.0	2.2	33.9	47.9
Glutelins ^c	45.7	24.5	54.5	53.9	77.3	41.8	45.3

^a محسوبة من تحليل الحموض الأمينية.

^b محتوى الرمد في الدقيق (% من الوزن الجاف)، القمح (0.55)، الشيلم (0.97)، الشعير (0.96)، الشوفان (1.87)، الرز (1.0)، الذرة البيضاء (1.10)، ذرة (0.33).

^c عمالة البروتين بعد استخلاص البرولامينات.

ففي القمح *Triticeae* التي توجد فيها الأحماض الأمينية للبرولامين شديد التقارب، يمكن أن تسبب داء البطن (قارن 6.1.15). وبالمقارنة مع حبوب أخرى فإن برولامينات القمح *Triticeae* تحوي مستويات عالية يعتد بها من حمض غلوتاميك والبرولين. وهذا يقترح أن الاختلافات في تركيب البرولامين، المتسبب عن هذه الحموض الأمينية، قد يكون مسؤولاً عن الداء البطني.

3.1.2.15 المكونات البروتينية في غلوتين القمح Protein Components of Wheat Gluten

تعطى تجزئة بروتين القمح بطريقة Osborne برولامينات وغلوتيلينات بنسبة 1:1. وكلا الجزئين، موجود بصورة مميحة، ولكل منهما تأثيره في الخصائص الريولوجية للعجينة: البرولامينات مسؤولة تفضيلاً عن اللزوجة والغلوتيلينات مسؤولة عن قوة العجينة ومرونتها.

توجد جينات بروتينات الغلوتين في تسع مواقع معقدة مختلفة ضمن جينوم القمح. ويرمز إلى تحت وحدات غلوتين ذات الوزن الجزيئي العالي بالموقع Glu-B1، Glu-A1، Glu-D1، التي تحملها الأذرع الطويلة للكروموزومات 1A، 1B، 1D. أما تحت وحدات غلوتين ذات الوزن الجزيئي المنخفض، ω-غلليادينات وγ-غلليادينات فهي مرمزة بالمواقع Gli-B1، Gli-D1، Gli-A1، التي توجد على الأذرع القصيرة لكروموزومات 1A، 1B، 1D. في حين نجد أن α-غلليادينات مرمزه في المواقع Gli-A2، Gli-B2، Gli-D2، التي توجد على الأذرع القصيرة لمجموعة G من الكروموزومات. ويفترض أن الاختلافات التي رؤيت في الضروب المختلفة راجعة إلى وجود جينات أليلية في كل موقع خزن البروتين من المواقع التسعة. ويبدو أن الأهمية النسبية لمختلف أنواع أليلات في جودة الغلوتين هي كالتالي Gli-2 > Gli-1 > Glu-1.

الجدول 13.15: تركيب الحموض الأمينية (مول %) لأجزاء Osborne لمختلف أنواع الحبوب.

الحمض الأميني	ألبيومينات						
	القمح	الشيلم	الشعير	الشوفان	الرز	الدخن	الذرة
Asx	9.7	8.8	10.2	10.2	9.9	11.0	16.7
Thr	3.8	4.0	4.7	4.4	4.6	5.0	4.4
Ser	6.2	6.2	6.4	8.9	6.5	6.3	6.2
Glx	20.9	22.1	13.8	12.4	14.2	12.1	12.4
Pro	9.3	12.0	7.4	6.1	4.6	5.1	8.6
Gly	6.9	6.6	9.7	12.6	9.8	10.0	9.7
Ala	6.9	6.5	8.2	7.6	9.4	10.5	10.0
Cys	3.2	2.3	3.8	6.8	1.9	1.4	1.8
Val	6.0	5.2	6.3	4.7	6.3	6.4	4.8
Met	1.6	1.3	2.0	1.2	1.7	2.0	1.1
Ile	3.3	3.4	3.3	2.7	3.7	3.3	3.0
Leu	6.4	6.3	5.9	5.5	6.9	6.5	5.1
Tyr	2.8	2.4	3.4	3.2	3.1	3.0	3.8
Phe	3.1	3.9	2.6	2.7	3.2	3.1	2.0
His	1.8	1.7	1.7	1.6	2.3	2.3	2.1
Lys	3.0	2.9	4.3	4.5	5.0	5.6	3.9
Arg	4.0	3.6	4.5	3.7	6.1	5.7	3.9
Trp	1.1	0.8	1.8	1.2	0.8	0.7	0.5
مجموعات الأמיד	21.3	23.4	14.0	14.4	11.9	13.4	20.4

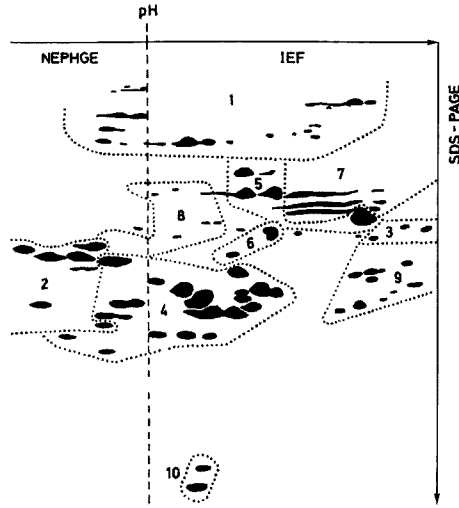
الحمض الأميني	غلوبولينات						
	القمح	الشيلم	الشعير	الشوفان	الرز	الدخن	الذرة
Asx	7.7	6.8	8.6	7.9	6.5	7.8	9.1
Thr	4.6	4.6	4.8	4.3	2.9	4.5	5.2
Ser	6.6	6.9	6.5	6.9	7.0	8.1	7.5
Glx	15.2	17.0	12.9	16.0	14.6	12.1	10.7
Pro	6.9	7.8	6.8	5.3	5.6	5.2	5.6
Gly	8.3	8.7	9.5	9.4	10.2	9.3	10.3
Ala	7.5	7.6	8.3	7.4	8.0	9.7	10.7
Cys	3.6	2.1	3.0	2.4	4.1	3.5	3.2
Val	6.8	6.3	6.8	6.5	6.1	6.3	6.2
Met	2.0	1.5	1.4	1.3	4.4	0.9	1.5
Ile	3.8	3.9	3.1	4.1	2.6	3.6	4.1
Leu	7.3	6.9	7.5	7.0	6.2	6.8	6.5
Tyr	2.9	2.3	2.7	2.7	3.7	3.0	2.6
Phe	3.1	3.6	3.3	4.0	2.8	3.3	3.2
His	2.4	2.5	2.2	2.4	2.2	2.9	2.3
Lys	4.0	4.3	4.7	4.4	2.4	4.0	4.6
Arg	6.4	6.5	7.0	7.3	9.8	8.2	6.0
Trp	0.9	0.7	0.9	0.7	0.9	0.8	0.7
مجموعات الأמיד	13.9	14.6	9.6	14.5	10.4	11.3	11.2

الجدول 13.15 تابع

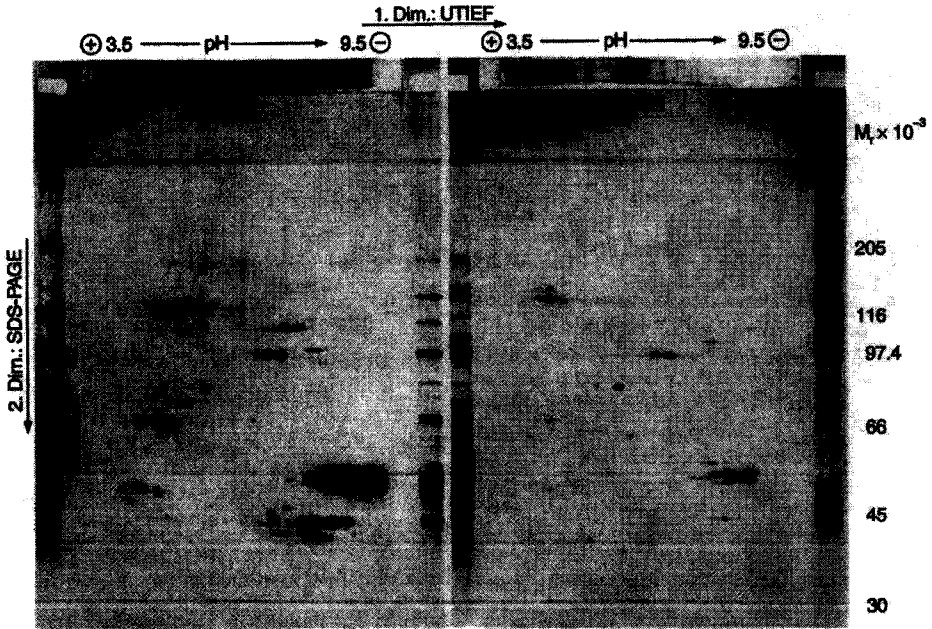
الحمض الأميني	برولامينات						
	القمح	الشيلم	الشعير	الشوفان	الرز	الدخن	الذرة
Asx	2.7	2.4	1.7	2.3	7.3	6.8	4.9
Thr	2.3	2.6	2.1	2.3	2.9	3.8	3.1
Ser	5.9	6.6	4.6	3.8	7.5	6.4	6.9
Glx	37.1	35.4	35.3	34.1	19.6	21.8	19.4
Pro	16.6	18.4	23.0	10.2	5.1	7.8	10.2
Gly	2.9	4.5	2.2	2.7	5.8	1.5	2.6
Ala	2.8	3.0	2.3	5.5	9.1	13.5	13.6
Cys	2.2	2.2	1.9	3.3	0.8	1.1	1.0
Val	4.2	4.4	3.9	7.7	6.9	6.4	4.0
Met	1.1	1.0	0.9	2.1	0.5	1.7	1.1
Ile	4.1	3.0	3.6	3.3	4.6	5.2	3.9
Leu	6.9	5.8	6.1	10.6	11.8	13.4	18.5
Tyr	2.0	1.7	2.3	1.7	6.1	2.1	3.6
Phe	4.6	4.5	5.8	5.3	4.8	4.9	4.9
His	1.7	1.2	1.2	1.1	1.5	1.3	1.1
Lys	0.8	1.0	0.5	1.0	0.5	0.0	0.0
Arg	1.7	1.9	2.0	2.7	4.7	0.8	1.2
Trp	0.4	0.4	0.6	0.3	0.5	1.5	0.0
مجموعات الأמיד	37.5	34.7	34.9	31.6	23.3	28.6	23.0

الحمض الأميني	غلوتيلينات ^a						
	القمح	الشيلم	الشعير	الشوفان	الرز	الدخن	الذرة
Asx	3.7	7.1	4.9	9.3	9.5	7.6	5.5
Thr	3.6	4.7	4.2	4.2	4.2	5.1	4.2
Ser	7.3	6.9	6.7	6.6	6.7	5.9	6.1
Glx	30.1	19.7	24.2	19.0	15.5	16.8	16.0
Pro	11.9	9.4	14.2	5.5	5.1	8.4	11.1
Gly	7.9	9.2	6.4	7.9	7.4	6.9	6.9
Ala	4.4	7.3	5.6	6.5	7.9	10.1	9.4
Cys	1.4	0.8	0.5	1.2	1.2	1.7	1.8
Val	4.8	5.9	7.2	6.2	7.0	6.6	6.1
Met	1.3	1.6	1.3	1.3	2.4	1.6	2.8
Ile	3.5	3.7	4.0	4.6	4.5	4.1	3.4
Leu	6.9	7.4	7.5	7.8	8.4	9.1	10.9
Tyr	2.4	2.3	1.7	2.8	3.6	2.9	2.9
Phe	3.6	3.8	4.0	4.8	4.3	3.7	3.3
His	1.8	2.0	2.0	2.4	2.1	2.3	3.3
Lys	2.1	4.0	2.8	3.2	3.3	3.1	2.4
Arg	2.7	3.8	2.5	6.0	6.1	3.5	3.2
Trp	0.6	0.4	0.3	0.7	0.8	0.6	0.3
مجموعات الأמיד	31.0	21.3	23.6	20.2	16.6	17.0	16.4

^a تمالة البروتين بعد استخلاص البرولامينات

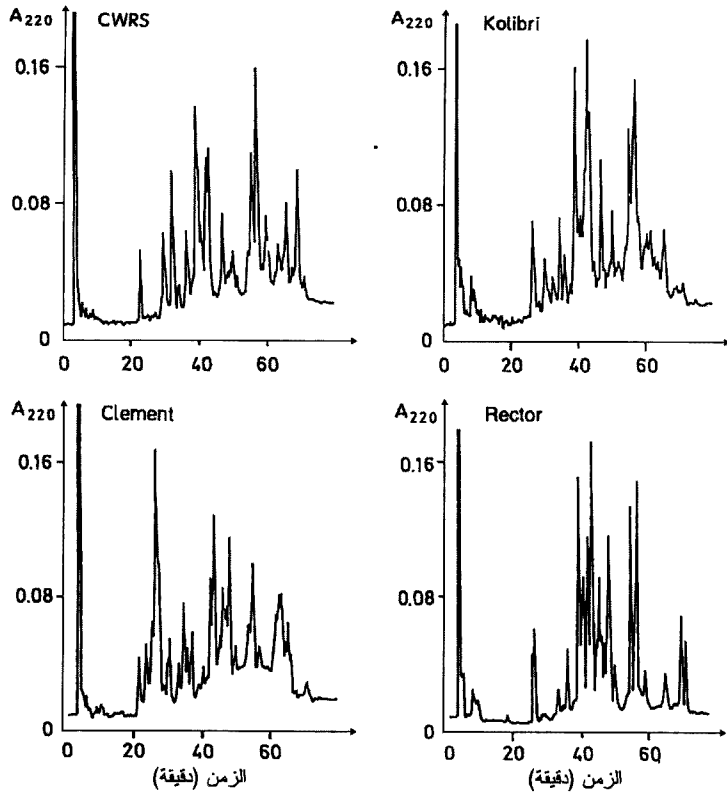


الشكل 3.15: بروتينات أندوسرم القمح (طرز Chinese spring). مخطط مبسط يمثل الفصل بالرحلان الكهربائي في البعدين. الاتجاه الأول: الرحلان البوري متساوي التوتر (IEF) مع رحلان كهربائي في pH غير متوازن متدرج (NEPHGE). وضع الكروماتوغرافين اللذين نتجا من الطريقتين مع بعضهما عن الخط المتقطع بطريقة أعطت تدرج pH مستمر. الاتجاه الثاني: رحلان كهربائي بوساطة بولي أكريلاميد بوجود صوديوم دودوسيل سلفات مع مير كابتوايثانول (SDS-PAGE). يمكن تمييز الأجزاء البروتينية الآتية: (1) تحت وحدات غلوتينين عالية الوزن الجزيئي، (2) أساسي، (3) حمضي، تحت وحدات غلوتينين منخفضة الوزن الجزيئي، γ -، (4) ω -غليادينات، (5)، (6)، (10)، تحت وحدات ثلاثية العصب، (7) ألبومينات عالية الوزن الجزيئي، (8) غلوبولينات، (9) بروتينات غير مخزنة.



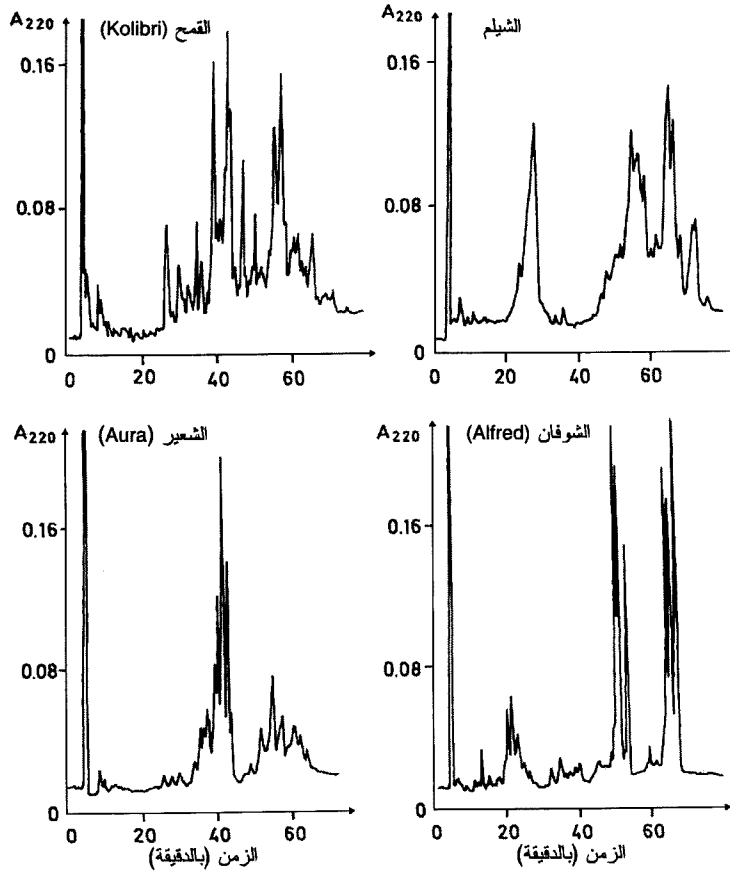
الشكل 4.15: فصل بالرحلان الكهربائي في الاتجاهين لـ غلوتينينات^a قمح من طراز *Okapi* (B4) و *Avalon* (Ab)^b. (بحسب Krause وزملائه، 1988). الاتجاه الأول: فصل بوري متساوي التوتر في طبقة شديدة الرقة (0.25 مم) (UTIEF)، pH 3.5-9.5؛ 8 مول/ل بوريا. الاتجاه الثاني: فصل باستعمال الرحلان الكهربائي في هلام بولي أكريلاميد بوجود صوديوم دودوسيل سلفات مع مير كابتوايثانول (SDS-PAGE).^a السمالة الباقية بعد استخلاص الدقيق منسزوع الدهن بالماء ومحلول ملحي، وإيثانول مائي.
^b إن درجة الجودة الحنزية موجودة بين قوسين للطرازين (حجم رغيف A6 متوسط إلى عالي، B4، منخفض إلى متوسط).

يمكن إجراء تجزئته لبروتينات الغلوتين بالرحلان الكهربائي في البعدين. ويعطينا الشكل 3.15 نظرة شاملة مخططة لموضع أهم مجموعات البروتين في البعدين. كما يبين الشكل 4.15 طرز الغلوتينات في صنفين مزروعين للقمح. يمكن فصل بروتينات الغلوتين إلى مكوناتها على مقياس تحليلي أو تحضير ميكروني باستعمال RP-HPLC. وعمامة ما يبدأ هذا الفصل بأجزاء Osborne أو تحت أجزائه. وهذه الطريقة تفصل بروتينات القمح إلى ω ، α ، γ -غليادين (الشكل 5.15)، حيث تعطي ضرباً مختلفة من القمح طرز مختلفة من البرولامينات، مثل صنف Clement و Maris Huntsman اللذين يعطيان عجينة لزجة، ويتميزان بوجود محتوى مرتفع من ω -غليادين.



الشكل 5.15: RP-HPLC لأجزاء غليادين لمختلف طرز القمح مفصولة على عمود C18 Synchro (50°C، 2- بروبانول مائي/حمض ثلاثي فلورو الخل/أسيتونتريل، 22-34 د: ω غليادين، 33-51 د: α -غليادين، 52-72 د: γ -غليادين).
 CWRS^a (أصله قمح ربيعي أحمر غربي كندي).

تختلف بشدة طرز البرولامين في الحبوب الأخرى (الشكل 6.15) عن ما هو موجود في القمح. ففي الشيلم تتبع - ω سيكالينات الحبة للماء γ -سيكالينات الكاره للماء، كذلك بخلاف القمح (α -غليادين) فإن مساحة المنطقة الكاره للماء باعتدال غير مشغولة. أما في الشعير فإن الجزء المحب للماء مفقود: أما C-هوردينات المشطوفة من المنطقة الوسطى فبقيها - Bهوردينات الكارهة للماء. أما كروماتوغرام الشوفان فيتميز بوجود جزئين كارهين للماء متقاربين من بعضهما. تعطي تحت الوحدات ذات الوزن الجزيئي المنخفض لغلوتينات القمح كروماتوغرام غني بالمكونات (الشكل 7.15)، يضم هذا الكروماتوغرام أيضاً أنواع ω 1، 2، ω 5، و γ -غليادين، التي لم تفصل خلال مرحلة قبل التجزئة للاختلافات في ذوبانيتها (قارن 2.1.2.15).



الشكل 6.15: RP-HPLC لأجزاء بروتين مختلفة طرز الحبوب (الشروط كما في الشكل 5.15). القمح 26-30:ω-غليادينات، 32-50:α-غليادينات، 21-37:γ-سيكاليينات، 45-77:γ-سيكاليينات. الشعير 32-44: C-هوردين، 46-66: B-هوردين. الشوفان 49-55/62-69: أفينين. (بحسب Welitz وزملائه، 1989)

تعطى تحت وحدات غلوتينينات القمح ذات الوزن الجزيئي العالي طراز بروتين يعد مثلاً للصف (الشكل 8.15). اعتماداً على البيانات المتاحة عن بنيات بروتينات غلوتين يمكن تكوين ثلاث مجموعات رئيسية مؤلفة من عدة تحت وحدات: مجموعة ذات وزن جزيئي عالٍ مع تحت وحدات عالية الوزن الجزيئي HMW من غلوتينينات. ومجموعة وزنها الجزيئي وسط، تضم غليادينات-ω5، ω1، ω2. ومجموعة وزنها الجزيئي منخفض، تضم غليادينات α و γ، بالإضافة إلى تحت وحدات LMW من غلوتينينات. إن خواص مجموعات البروتين المذكورة موجودة وملخصة في الجدول 14.15، وتركيبها من الحموض الأمينية في الجدول 15.15.

1.3.1.2.15 مجموعة عالية الوزن الجزيئي (تحت وحدات غلوتينين عالية الوزن الجزيئي HMW) High-Molecular Group (HMW Subunits of Glutenin)

يبين الجدول 15.15 أن تحت وحدات غلوتينين عالية الوزن هي الوحيدة من بروتينات الغلوتين التي يوجد فيها غلايسين بنسبة (19%) وبرولين (12%)، وتأتي في ترتيبها الثانية في محتواها من الحمض الأميني Glx (36%). وتتميز هذه البروتينات بمحتواها العالي من Tyr (6%) و Thr (36%) وبأخفض كمية من Phe (0.3%) و Ile (0.8%). يوجد ضمن تتابع الحموض الأمينية للنهاية N، الموجودة في الجدول 16.15، التابع EGEAS-RQLQC، الذي هو صحيح لجميع تحت وحدات

HMW، ويختلف فقط في الموقع 6 (G, K, E). وتبين التتابعات جميعها المعروفة حتى الآن أن تحت وحدات HMW مكونة من ثلاث قطع، (A-C في الجدول 17.15). لا تحوي القطع للنهايات C و N على تتابع مكرر وتتميز بوجود Cys والحموض الأمينية ذات السلسلة الجانبية المشحونة. أما القطعة الوسطى فمكونة من تتابعات مكررة من وحدات بيتيد QPQGQG التي تعمل كعمود فقري ومن غرزات لها تتابع YYPTSP، QQG و QPG، تُعين وإلى حد كبير التركيب غير العادي من الحموض الأمينية (المحتوى العالي Gly و Tyr). تختلف تحت وحدات HMW الفردية عن بعضها رئيسياً باستبدال ثلثات الحمض الأميني وفي عدد وترتيب وحدات البيتيد الراجع.

الجدول 14.15: تصنيف وخواص بروتينات غلوتين.

المجموعة	HMW		MMW		LMW		
	HMW Subunits		ω-Gliadins		α-Gliadins	γ-Gliadins	LMW تحت وحدات
	x-Type	y-Type	ω5	ω1,2			
Mr × 10 ⁻³ (SDS-PAGE) ^a	104-124	90-102	66-79	55-65	32	38-42	36-44
Mr × 10 ⁻³ (تتابع) ^b	83-88	67-74	44-55 ^c	34-44 ^c	28-35	31-35	32-39
عدد ثلثات الحموض الأمينية	770-827	627-684	n.a.	n.a.	262-298	272-308	281-333
عدد بروتينات غلوتين	4-9%	3-4%	3-6%	4-7%	28-33%	23-31%	19-25%
عدد ثلثات السيستين	4	7	0	0	6	8	8
μmol Cys/g flour	0.3	0.3	0	0	6.0	6.7	5.0

^a نتيجة الرحلان الكهربائي.

^b محسوبة من تتابع الحموض الأمينية.

^c عينت بمطياف الكتلة Maldy - TOF.

a.n: لم تحلل.

الجدول 15.15: تركيب الحموض الأمينية^a لمجموعات البروتين لغلوتين القمح (طراز Rektor).

	HMW تحت وحدات glutenin	ω5-Gliadins	ω1,2-Gliadins	LMW تحت وحدات glutenin	α-Gliadins	γ-Gliadins
Asx	0.7-0.9	0.3-0.5	0.5-1.3	0.7-1.5	2.7-3.3	1.9-4.0
Thr	3.2-3.8	0.4-0.6	0.8-2.3	1.8-2.9	1.5-2.3	1.6-2.4
Ser	6.4-8.4	2.6-3.3	5.8-6.3	7.7-9.5	5.3-6.6	4.9-6.8
Glx	35.9-37.0	55.4-56.0	42.5-44.9	38.0-41.9	35.8-40.4	34.2-39.1
Pro	11.2-12.8	19.7-19.8	24.8-27.4	14.0-16.2	15.0-16.6	15.8-18.4
Gly	18.2-19.8	0.6-0.8	0.9-2.1	2.3-3.2	1.9-3.2	2.0-3.0
Ala	2.9-3.5	0.2-0.3	0.3-1.3	1.7-2.3	2.6-4.1	2.8-3.5
Cys	0.6-1.3	0.0	0.0	1.9-2.6	1.9-2.2	2.2-2.8
Val	1.6-2.7	0.3	0.6-1.4	3.8-5.3	4.2-4.9	4.4-5.4
Met	0.1-0.3	0.0	0.0-0.3	1.2-1.6	0.4-0.9	1.2-1.6
He	0.7-1.1	4.3-4.7	1.9-3.5	3.6-4.4	3.6-4.6	4.0-4.6
Leu	3.1-4.3	2.7-3.3	3.9-5.3	5.3-7.5	6.5-8.7	6.4-7.3
Tyr	5.1-6.4	0.6-0.7	0.8-1.5	0.9-1.9	2.3-3.2	0.6-1.4
Phe	0.2-0.5	9.0-9.5	7.6-8.1	3.8-5.5	2.9-3.9	4.7-5.6
His	0.8-1.9	1.3-1.4	0.6-1.1	1.3-1.8	1.4-2.8	1.1-1.5
Lys	0.7-1.1	0.4-0.5	0.3-0.6	0.2-0.6	0.2-0.6	0.4-0.9
Arg	1.6-2.1	0.5-0.6	0.5-1.4	1.5-2.1	1.7-2.9	1.2-2.9

^a مول % (بدون Trp).

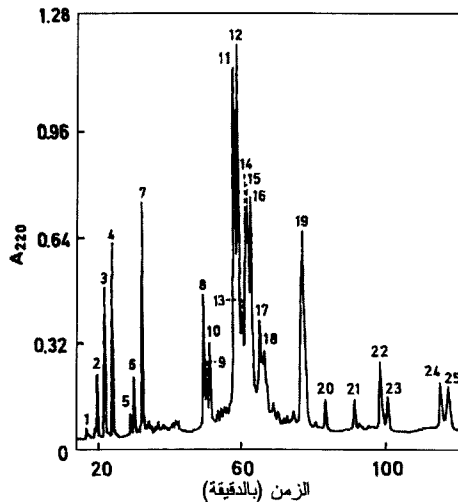
يبلغ وزن الكتل الجزئية النسبي (M_r) المحسوب من التتابعات الكلية المعروفة 67,000-88,000، في حين تبلغ الكتل الجزئية المأخوذة من SDS-PAGE قيماً أعلى 35 – 40% (الجدول 14.15).

واعتماداً على الفروقات المثالية بين تتابعات القطع في النهاية التروجينية والقطع الوسطى فإن تحت وحدات HMW يمكن وضعها في تحت مجموعتين (نموذج-x، $M_r = 83,000 - 88,000$ ؛ النموذج-y، $M_r = 67,000 - 74,000$) (الجدول 14.15 و 17.15). تنتج هذه البروتينات اعتماداً على الحقيقة أن اثنين من الجينات متموضعة على كل كروموزوم في المجموعة 1 (1A، 1B، 1C، قارن 12.15). وهذه الجينات مرمزة لتحت الوحدات HMW من النموذج x والنموذج y، أي أن ID يحتوي الجينات 1Dx و 1Dy. ورغم ذلك، فلا يُعبر عن جميع الجينات في أصناف القمح المزروعة. ومن الشائع وجود أزواج من الأليل 1Dx2 و 1Dy12 مع وجود 1Dx5 و 1Dy10. كما يغلب وجود أزواج من 1Bx6 و 1By8 بالإضافة إلى 1Bx7 و 1By9. ويبين الشكلان 8.15 و 9.15 مدى حدوث تحت وحدات متماثلة HMW 2، 5، 6-10 و 12 في سلسلة من أصناف القمح. ويعطي الجدول 17.15 تتابع الحموض الأمينية لتحت الوحدات 1D × 5 و 1By9.

2.3.1.2.15 مجموعة الوزن الجزئي المتوسط (ω 5-غليادين، ω 2،1-غليادين)

Intermediate Molecular Weight Group (ω 5-Gliadins، ω 1,2-Gliadins)

تتميز هذه المجموعة من ω -الغليادينات بارتفاع محتواها من Phe، Pro، Glx (الجدول 15.15)، بينما نسبة معظم الحموض الأمينية الأخرى أقل مما هو موجود في المجموعات الأخرى، بالإضافة إلى أن الحموض الأمينية الكبريتية Cys، Met، أما غير موجودة أو بصورة أثار. لم ينشر حتى الآن تتابع الحموض الأمينية فيها، ولكن توجد بعض المعلومات المتاحة لتتابع جزء منها. تقسم ω -غليادينات إلى تحت مجموعتين، النمط- ω 5، والنمط الثاني- ω 1,2، اعتمد هذا التقسيم على اختلاف تحركها ضمن حقل حمضي من PAGE.



الشكل 7.15: RP-HPLC لتحت وحدات غلوتين منخفضة الوزن الجزئي (LMW) لطراز Rektor المفصولة بعمود نيكليوسيل C_{18} (60°C)، 2-بروبانول مائي/حمض ثلاثي فلور الحل/أسيتونتريل). بعد إزالة بروتينات استخلص البروتين من الشاملة الباقية 70% إيثانول مائي/0.5% ثنائي ثيوإريثربول عند pH 7.6 والدرجة 4°C . القمم 2-4، 5-7: ω 5-2،1-غليادين. القمم 8-17: LMW تحت وحدات، القمم 20-25: γ -غليادينات أو البروتينات القريبة، بحسب Wieser وزملائه، (1990)

تتميز ω 5-غليادينات باحتوائها محتوى عالياً جداً من Glx (نحو 56%) ونسبياً كمية مرتفعة من Phe (نحو 9%)، وتضم نحو 20% من Pro، وهي كمية أقل مما هو موجود في النمط الثاني- ω 1,2، إلا أنه أعلى مما هو موجود في المجموعات الأخرى.

وبالتالي تكون الحموض الأمينية الثلاثة نحو 85% من مجموع البروتين. تخلو 5ω-غليادينات من الحموض الأمينية الكبريتية وباقي الحموض الأمينية نسبياً منخفضة، ولكن يلاحظ أن هذا النمط من البروتينات يحوي Ile (4.5%) أعلى من Leu (3%).

الجدول 16.15: تتابع النهاية N لمجموعات بروتين غلوتين القمح.

	الموقع 5	10
HMW	EGEASRQLQC	
تحت وحدات	E	
غلوتينين	G	
	K	
غليادينات-5ω	SRLSPRGKE	
	Q	
غليادينات-1,2ω	-----KELQS	
	ARQLNPSNKE	
LMW-s ^a :	SHIPGLERPS	
	C	
LMW-m ^a :	METSHIPGLE	
	C	
غليادينات-α	VRVPVPLQP	
	F	P
غليادينات-γ	NMQVDPSGQV	
	I	S
	A	

^a سمي النمط LMW نسبة إلى أول حمض أميني في التتابع، سيرين (s) أو ميثيونين (m).

يتكون تتابع النهاية النتروجينية من الحموض SRLSPRGKELHT، وهو تتابع نموذجي لهذا النوع من البروتين. وتبدأ التتابعات الراجعة للوحدة الببتيدية PQQQF من الموقع 14. وهذا يمثل فرقاً واضحاً لما هو موجود في النمط -2,1ω، الذي يشرح الاختلافات النموذجية في تركيب الحموض الأمينية في تحت المجموعتين.

تتمتع 5ω-الغليادينات بتحريك أسرع من 2,1ω-الغليادينات في وسط PAGE حمضي، ويتحرك ببطء في وسط SDS-PEGE، حيث تبلغ قيمة M_r بين 44,000-55,000 (الجدول 14.15).

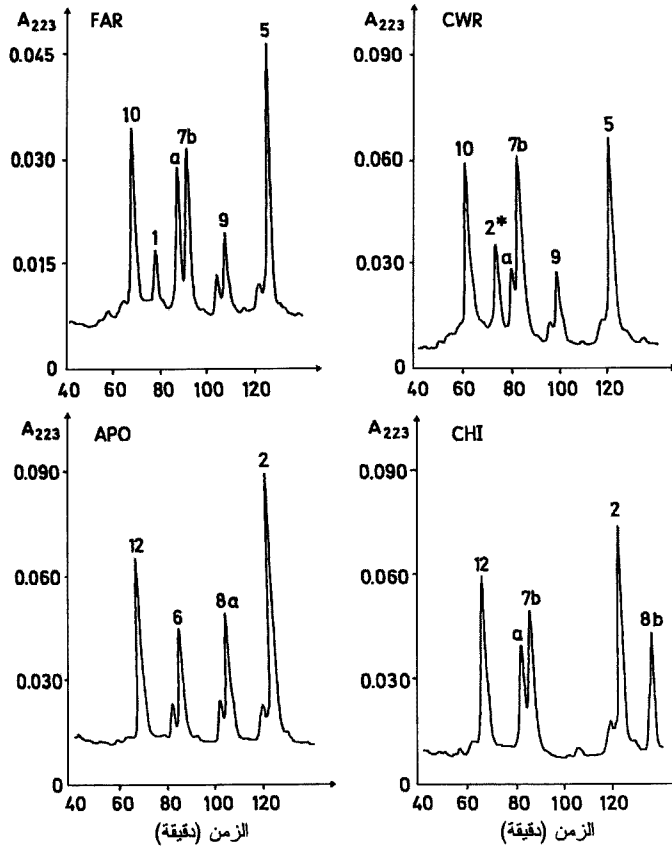
ونجد عند مقارنة تركيب 2,1ω-الغليادينات مع 5ω-غليادينات أنها تضم كميات أقل من Glx (نحو 43%) و Phe (نحو 7.5%)، Ile (3%) (الجدول 14.15)، بينما تحتوي الحموض الأمينية الأخرى أعلى وبخاصة Pro (نحو 26%)، الذي يعد الأعلى بين مجموعات بروتين الغلوتين. يوجد اختلافان أساسيان في تتابعات النهاية النتروجينية، الأول ARQLNPSNKEKELQS، والثاني KELQS وهي مع اختلاف الطول متشابهة وتؤدي إلى تتابع راجع.

ووجد أن المتغير a أكثر تكراراً في 2ω غليادينات والمتغير b أكثر في 1ω غليادينات ويتوافق تتابع النهاية النتروجينية لغليادينات 5ω مع متغير a في الموضع 6 ويتألف التتابع الراجع الذي يليه مباشرة من وحدة الببتيد PQQPY بينما يبدو أن وحدة الببتيد الراجع السائدة في هذا البروتين هي تتابع PQQFPQQ.

تتحرك 2,1ω-الغليادينات في وسط PAGE حمضي في أبطء سرعة، رغم أن كتلتها الجزئية تقع ضمن مجال 44000-

3.3.1.2.15 مجموعة الوزن الجزيئي المنخفض (α -غليادينات، γ -غليادينات، تحت وحدات منخفضة الوزن الجزيئي للغلوتينين)
Low-Molecular Group (α -Gliadins, γ -Gliadins, LMW Subunits of Glutenin)

تمتلك مجموعة البروتين منخفضة الوزن الجزيئي السائدة كيميائياً بين الغلوتين (الجدول 14.15) أفضل توازن لتركيب الحموض الأمينية، لأن معظم القيم الأخرى تقع إما بين المجموعات عالية الوزن الجزيئي أو المتوسطة، وتتميز بارتفاع محتواها من الحموض الأمينية Leu، Met، Val، Cys (الجدول 15.15).



الشكل 8.15: RP-HPLC لتحت وحدات غلوتين مرتفعة الوزن الجزيئي (HMW) لمختلف طرز القمح كما فصلت على عمود نكلوسيل C₈ (60°م، يوريا/حمض الخل ثلاثي الفلور/أستون نتريل/ثنائي ثيوإيثريتول، عدد القمم: 7-1 (x-تمط)، 8-12 (y-تمط)؛ CWR, Farmer, FAR) قمح كندي ربيعي أحمر غربي، Apollo: APO، Chinese spring CHI، بحسب Seilmeier (1991).

هناك عدد كبير من التتابعات الكاملة أو الجزئية منشورة في المقالات العلمية، ما عدا (α -غليادين)، الذي اشتق كامل تتابعه من الحموض النووية المقابلة. يمكن توظيف البيانات الحالية لتقسيم بروتينات الغلوتين منخفضة الوزن الجزيئي إلى ثلاث تحت مجموعات (α -غليادين، γ -غليادين، وتحت وحدات منخفضة الوزن الجزيئي للغلوتينين). ويبين الجدول (18.15) أمثلة ثلاثة توضح أن التابع الكلي مكون من سبع شذف مختلفة بنيوياً: تتابع النهاية N والنهاية C، الشدفة V-1. تختلف البروتينات الفردية عن بعضها في تتابعات النهاية N وC، وفي تتابعات المعاودة (الشدفة I) وفي التتابعات الغنية بـ Gln (الشدفة IV). إلا أنها تملك تتابع شذفات طويلة شديدة التماثل يوجد فيها Pro بنسبة منخفضة. وتتميز هذه الشدفة بتكرار حدوث حموض أمينية ذات سلاسل جانبية مشحونة، وهي جميعها، مع وجود بعض الاستثناءات، تحوي الحموض الأمينية الكبريتية، وتقع كتلتها الجزيئية ضمن مجال 28,000-39,000 (الجدول 14.15).

الجدول 17.15: مقارنة تباين تحت وحدات عالية الوزن الجزيئي للغلوتينين

a) x-Typ (HMW-subunit IDxS)*		تتابع النهاية التكرارية	
I	A*	I	A*
41	EGEASEQLQCEERELEQLERELKACQQVMDQQLRDISPEC	448	QQPGGQQG
81	HPVVSPVAGQYEQIVVPPKGGSFYPPGETTTPPQQLQRI	457	QQPGGQQG
	FWGIPALLKR	466	QQPGGQQG
91	YYPSTVTC	475	QQSGQG
103	YYPGQASP	487	QQPGQW
117		493	QQPGGQPG
126	YYP--TSP	502	LQPGGQPG
138		517	QQPGQ
147	YYP--TSP	529	QQPGQL
159		535	QQPAQQQG
165		544	QQLAQGG
174		553	QQPAVQQG
183	YYP--TSS	562	QRPAQQQG
196		571	QQLGQQGG
205		580	QQPGGQQG
214		589	QQPAQQQG
220		598	QQPAQQQG
229		607	QQPGGQQG
235		616	QQPGGQQG
244	YYP--TSL	625	QQPGQG
253	YYP--TSL	631	QQPGGQPW
268	YYP--TSP	640	QESGG
283		652	QQPGQW
295		667	QQPGGQPG
301		682	LQLGQQQG
307		694	QQPGQ
316		700	QQSGGQHW
325		721	QRLSGQG
331	YYP--TS	727	QRPGQW
340	YYP--TSS	736	LQPGGQQG
355		748	QQPGQ
367		754	LQPGGQGG
376		763	QQTGG
385		775	QQSGGQQG
391		784	YY
400	YYP--TSP		
415	YYL--TSP		
427			
433			
442			
التتابعات المكررة			
786	SSYHVSVEHQAAASLKYAKAQLAQLPAMCRLEGGDAL		
824	SASQ		
التتابعات المكررة الكربونية			
C			

الجدول 17.15: تابع

b) y-Type (HMW subunit / By 9)*		تابع النهاية التتروميرية	
A*	1	EGEASRQLQCEERELEOESSLEACRQVVDDQQLACRLPWSTGL	
	41	QMRCCQLRDVSAKCRPVAVSQRYEQTVVPPKGGSFY	
	81	PGETTPLLQQLQVIFWFTSSQTVQG	
B	106	YYPSVSSPQQGP	408
	118	YYPGQASP	414
	132	QQPGQG	420
	138	QQPGKW	426
	147	QELGQQQQG	432
	162	YYP--TSL	438
	174	YYP--SSL	447
	183	YYP--TSL	459
	195	YYP--TSL	465
	204	YYP--TSP	474
	216	YYP--TSP	489
	222	YYP--TSP	501
	228	YYP--TSP	506
	234	YYP--TSP	512
	240	YYP--TSP	518
	249	YYP--TSP	527
	261	YYP--TSP	539
	267	YYP--TSP	548
	276	YYP--TSQ	560
	291	QYP--ASQ	569
	306	QYP--ASQ	581
	321	QYP--ASQ	587
	336	HYL--ASQ	593
	351	HYP--ASL	602
	366	HYP--ASL	614
	381	HYP--ASL	620
	393	HYP--ASL	626
	402	HYP--ASL	632
			641
C	643	NPYHVNTEQQTASPQVAKVQQPATQLPIMCRMEGGDAL	
	681	SASQ	

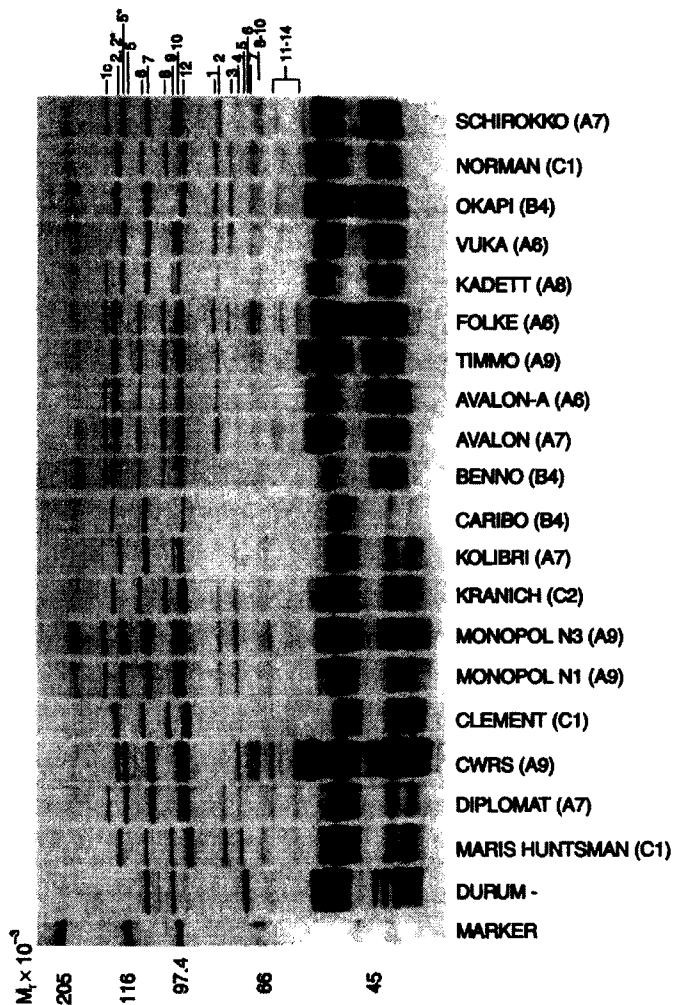
* تعود أرقام تحت وحدات HMW (5-9) إلى الشكلين 18.15 و 9.15.
 تعطي الأرقام المواقع التي تشغلها المجموع الأينية في بداية الخط الموحود في التابع العام. تم ترتيب تتابعات الشدافات المتكررة وفق أفضل احتمالات التجانس. (-: فراغ لتوضيح التجانس)، ثمالات السستين (C) معلة بحرف أسود.
 تشير الأحرف الكبيرة إلى تابع الشدافات (فارك 12.15).

الجدول 18.15: مقارنة تباين^a α-غلتيادين (السيل 1235)، γ-غلتيادين (السيل المورثة A)، ونحت وحدات LMW (السيل LMWG-IDI).

تباينات النهاية النتروجينية	α- LMW	1 1	VRVPVQLQFQNPFSQQPQEQVPLMQQQQFPFG NMQVDPFGQVQWP-QQQPVLL RCIPGLERPW	γ-Gliadin	11 18 23 29 38 44 51 58 65 71 79 84 93 100 106 110	LMW
تباينات رليجة ^b	α-Gliadin	34 46 58 82	QEEQ-FP-PQQPYP HQQP-FP-SQQPYP QPQP-FP-PQLPYP QTQP-FP-PQQPYP QPQPQYPQPPIS	21 28 36 43 51 61 68 76 84 94 104 112 122 131 141	PQQPFSQ QOQTFPQ PQQTFFH QPQQQFPQ PQQPQQFLQ PQQPFPQ QPQQPYPQ QPQQPFPQ TQQPQQLFPQ SQPQQPYPQ QPQQPFPQ TQQPQQFPQ SQPQ-PFPQ PQPQSQFPQ QQPS	QQQLPFP QQT-FP QQPLFS QQQQQL-FP QQPSFS QQQPPFW QQQPPFS QQPILP QQPFFS QQQLVLP QQPFFS QQQPVLFP PQQSP-FP QQQQH QQLV QQQ-1-P
تباينات متعدد (II) Poly-Gln	α- LMW	96	QQQAQQQQQQQQ			
تباينات منخفضة Pro → III	α- LMW	108 145 115	TLQQILQQQLIPCRDVLVQQHNIAHASSQVL-----QQSSY FIQPSLQQQLNPKKNLLQQCRPVSLSLW-SMIWPQSAC VQPSILQQLNPKVFLQQCCSPVAMPQRLARSQMLQQSSC QQLQQLCCQQLFQJPEQSRCAIHNVVHAIL QVMRQQCCQQLAQIPQQLCAAIHSVVHSISM HVMQQCCQQLPQIPQQSRYEAIHAIYSIIL			
تباينات منخفضة Gln → IV	α- LMW	176 216 188	HHHQQQQQPSSQVSYYQQPQEQYPSGQVSFQSSQQN QEQQQQQQQQQQQMMRILLPLYQQQVGGTL QEQQVQGSIQSQPQQPQLGCVSPFQQSSQQLGQQPQQQ			
تباينات منخفضة Pro → V	α- LMW	212 253 231	PQAQGSVQPQQLPQFQIRNLALQTLPAMCNVYIPPYCSTTTAPFG VQGGIIPQPPAQLEAIRSLVQLTPTMCNYYVYVPECSIIKAPFA LAQGTFLQPHQIAQLEBVMTSIALRLPTMCSVNPLYRTTTTSVPPG			
تباينات النهاية الكربونية	α- LMW	258 299 277	IFGTN SIVTGIGGQ VGTGVGAY			

^a رتب الشدات المتكررة وتباينات منخفضة البرولين وفق أفضل الاحتمالات. التباين (-): فراغ لتكبير التباين. أشهر إلى مجالات السيلستين (C) في خط أسود.
^b الأرقام الرومانية: لتقسيم شدات التباين (قارن الشكل 10.15).

ويبين الجدول 15.5 أن تركيب الحموض الأمينية لـ α -غليادينات يختلف عموماً بصورة بسيطة من تلك العائدة إلى γ -غليادينات وتحت وحدات غلوتينين منخفضة الوزن الجزيئي. أما في مجال الحموض الإفراية فيوجد بينها اختلاف واضح، حيث تكون كمية Tyr (نحو 3%) عالية وكمية Met (نحو 0.7) و Phe (نحو 3.4%) منخفضة.



الشكل 9.15: فصل رحلاني لغلوتينينات^{a,b} لطرز مختلفة من القمح^c على هلام بولي أكريلاميد في وجود صوديوم دودسيل سلفات وميركاتو ايثانول (SDS-PAGE) (بحسب Krause وزملائه، 1988)

^a ثملات باقية بعد استخلاص الدقيق الخالي من الدهن بالماء والمحول المحلي والايثانول المائي.

^b أن ترقيم تحت الوحدات HMW للغلوتينين يختلف عما ورد في النشرة الأصلية، (Payne et al., 1981b) الشريط 7-1 (x-نمط)، 8-12 (y-نمط).
^c يُعطي درجة الجودة الخبزية لكل طراز كما بين القوسين (A9: حجم الرغيف كبير جداً، A8: كبير إلى كبير جداً، A7: كبير، A6: متوسط إلى كبير، B5: متوسط، B4: منخفض إلى متوسط، B3: منخفض، C2: منخفض جداً إلى منخفض، C1: منخفض جداً).

حددت التتابعات في النهاية التروجينية مباشرة بتدرك Edman الموافق لتلك الموجودة في الحموض النووية، وقد حددت ثملات الحموض الأمينية الفردية، مع بعض الاختلافات، لتتابعات النهاية التروجينية (الجدول 16.15). أما تتابعات الراجعة فتتألف من وحدة بيتيد QPQPFPQPYP، ويتكرر حدوثها عادة خمس مرات وتختلف في الحموض الأمينية الإفراية (الجدول 18.15)، وعلى هذا الميدان السابق من البيانات تعتمد النسبة المتوازنة بين Phe/Tyr لبروتينات α -غليادينات. وهي

تختلف عن γ -غلليادينات وتحت وحدات غلوتينين منخفضة الوزن الجزيئي فإن α غلليادين تحتوي تتابعاً من متعدد (poly-Gln) بين الشدافات المعادة والشدافات ذات المحتوى المنخفض من Pro.

وبمتابعة المقارنة بين α -غلليادينات و γ -غلليادينات نجد أن الأخيرة تحوي قيماً أعلى لـ Phe (نحو 5%) و Met (نحو 1.4%) وقيماً أدنى لـ Tyr (نحو 1%) (الجدول 15.15).

أكثر التتابعات وجوداً في النهاية التروجينية التي تم اشتقاقها مباشرة من الحموض النووية هي NMQVDPSGQV، وفيها يعدّل الموقع 2 بالموقع 1 (الجدول 16.15). أما تتابعات الراجعة فتتألف من وحدات بيتيد PQQFPQ، ويمكن غرز Q، TQQ، LQQ أو PQQ فيها، وتكرر مثل الوحدات الببتيدية التي تختلف بشمالات الحموض الأمينية عدداً من المرات قد يصل إلى 15 مرة (الجدول 18.15). يؤدي غياب Tyr في شدافات التابع المعادة إلى زيغان النسبة Phe/Tyr إلى نحو 1.5 (الجدول 15.15).

تختلف الوحدات منخفضة الوزن الجزيئي للغلوتينين عن α - و γ -غلليادين باحتوائها قيماً أعلى للسرين Ser (9%) وقيماً أقل للالانين Ala (2%) والاسراجين Asx (1%)، وتتوافق قيم الحموض الأمينية الأخرى (الجدول 15.15).

وجد أن التتابعات في النهاية التروجينية لتحت الوحدات منخفضة الوزن الجزيئي هي SHIPGL أو SCISGL (النمط-s) و METSCI أو METSHI (النمط-m). لقد تبين من التتابعات الكلية المعروفة أن تحت وحدات غلوتينين منخفضة الوزن الجزيئي لها نهاية تروجينية ونهاية كربونية نموذجية غنية بـ Gln، ولها شدافات تتابع راجعة (الجدول 18.15). أما تتابع الشدافات فتتألف كثيراً تتابع α - و γ -غلليادينات. تتكون وحدات الببتيد الراجعة من تتابع Q_nPPFS ، مع $n = 2-10$ ، حيث تكرر هذه الوحدات نفسها حتى 20 مرة، ونلاحظ أن الببتيد الثلاثي الكاره للماء PPF يتغير قليلاً (مثال PVL، PLP). ويمكن القول بعد المقارنة مع α - و γ -غلليادينات أن المحتوى العالي لـ Ser في التركيب الكلي للحموض الأمينية يعود إلى التتابعات الراجعة.

4.1.2.15 بنية غلوتين القمح Structure of Wheat Gluten

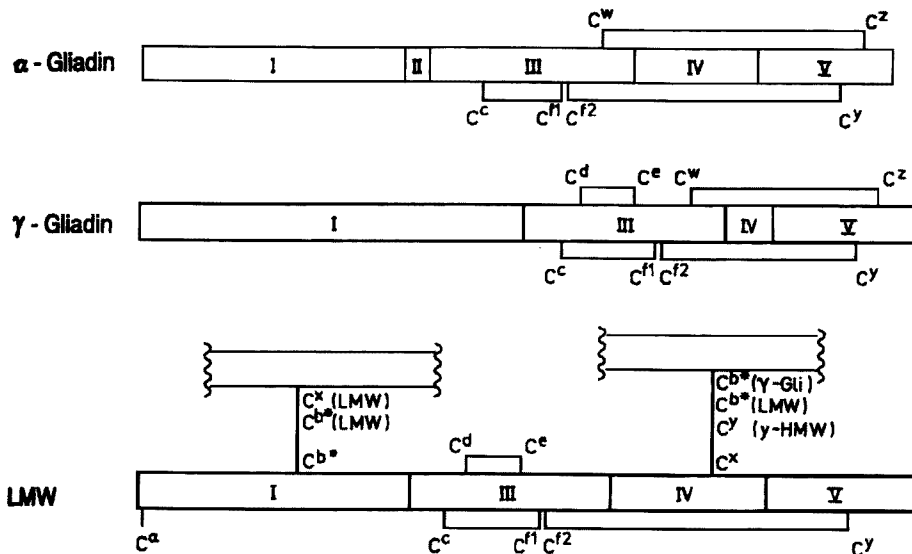
1.4.1.2.15 الروابط ثنائية الكبريت Disulfide Bonds

تعد α - و γ -غلليادينات في الأساس بروتينات موحودية وتضم فقط روابط ثنائية الكبريت داخل جزيئاتها، وبالمقارنة فإن الغلوتينينات هي بروتينات متكلسة من تحت وحدات منخفضة أو عالية الوزن الجزيئي، ولها كتل جزيئية تبدأ من 200,000 إلى بضع ملايين، وهي لذلك تثبت بالروابط الكبريتية ما بين جزيئاتها وبالتداخلات الكاره للماء وغيرها من القوى.

لقد غدا من الممكن توضيح موقع ونوع الروابط ثنائية الكبريت بحيث أصبح تمييز بروتينات الغلوتين ممكناً. وستناقش أولاً α -غلليادين، γ -غلليادين والوحدات منخفضة الوزن الجزيئي اعتماداً على مخططين متكاملين. يبين الشكل 10.15 أن ثمالات السيستين تدخل في تكوين الجسور ثنائية الكبريت داخل الجزيء وما بين الجزيئات. كما يُرى من الشكل 11.15 مدى العلاقة الموجودة في بنيت ثنائية الكبريت.

يوجد في الشكلين 10.15 و 12.15 ثمالات السيستين (C) في تتابع النهاية N ومشار إليها بالحرف الأول من الأبجدية وتلك في النهاية الكربونية بالحرف الأخير من الأبجدية. وتحمل ثمالات السيستين المتماثلة الحرف نفسه. توجد الروابط ثنائية الكبريت في α - و γ -غلليادينات في الشدافات V-III، بينما توجد في تحت وحدات LMW في الشدفة I (الشكل 10.15). يوجد في - γ غلليادين أربعة جسور ثنائية الكبريت في داخل الجزيء متركرة في جزء صغير من التابع مما أدى إلى تشكيل بنية مكنزرة

مكونة من حلقات صغيرة A، B، C وحلقة كبيرة D (الشكل a11.15). وإن البنية ثنائية الكبريت في α -غليادين متعلقة بتلك الموجودة في γ -غليادين، وفيها تغيب الرابطة ثنائية الكبريت C^d/C^e (الشكل 10.15) مما ينعكس بانفتاح الحلقة A والحلقة B وتشكيلهما حلقة AB أكبر (الشكل b11.15). تضم تحت الوحدات LMW الحلقتين الصغيرتين A و B، إلا أن غياب الرابطة ثنائية الكبريت C^w/C^z (الشكل 10.15) أدى إلى توسع الحلقة D لتعطي حلقة CD (الشكل c11.15).

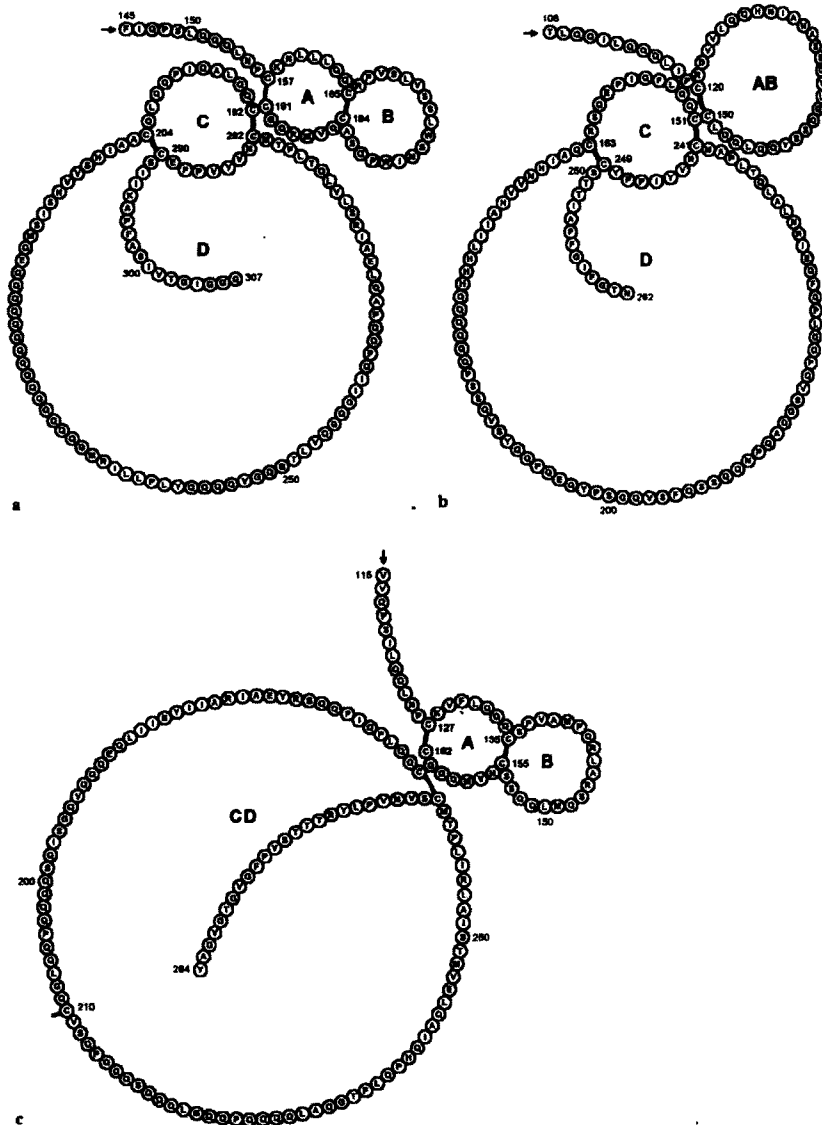


الشكل 10.15: مخطط يمثل بنيت ثنائية الكبريت لـ α -غليادينات، γ -غليادينات، وتحت الوحدات LMW، (بحسب Köhler وزملائه، 1993) والشدافات I-V (قارن الجدول 18.15).

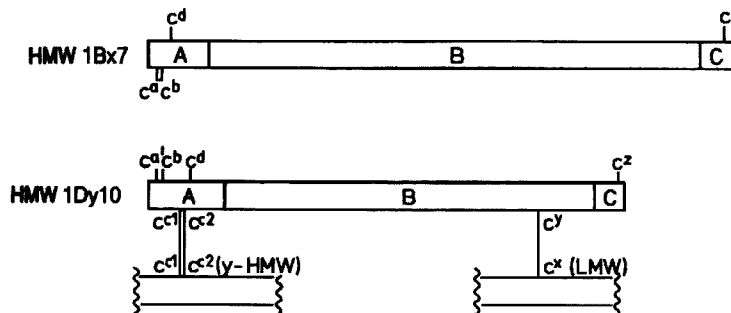
لا تستطيع ثمالات السيستين C^b^* و C^x في تحت الوحدات منخفضة الوزن الجزيئي لأسباب فراغية تجسيمية أن تشكل روابط ثنائية الكبريت داخل الجزيء، ولكنها متاحة لتشكيل جسور ثنائية الكبريت مع تحت وحدات أخرى منخفضة الوزن الجزيئي ومع تحت وحدات عالية الوزن الجزيئي (HMW) (الشكل 10.15).

تحتوي تحت وحدات HMW للنمط-x أربع ثمالات سيستين بينما يحوي النمط-y سبع ثمالات (الجدول 17.15). وجميع هذه الثمالات موجودة في قطعتي A و C، ما عدا الثمالة C^y في النمط-y (الشكل 12.15). تشكل الثمالتان C^a و C^b في النمط-x جسوراً ثنائية الكبريت داخل الجزيء (الشكل 12.15)، وأن C^d و C^e متاحتين للربط بين الجزيئات. يحوي النمط-y خمس ثمالات سيستين في القطعة A و ثمالة في كل من القطعة B و C (الشكل 12.15). إلى الآن يمكن أن تُكشف الروابط ثنائية الكبريت بين الجزيئات مع وحدات HMW الأخرى للنمط-y ولتحت وحدات LMW أيضاً (الشكل 12.15).

ويجدر الانتباه إلى أن كميات صغيرة من غليادينات α ، γ و ω لا تستخلص من الدقيق بمحلول كحول مائي وتبقى مع الغلوتينينات. ولذلك يفترض أن في هذه البروتينات ثمالات مفردة العدد من السيستين لأنها طفرات، وأن ثمالة واحدة متاحة لتشكيل رابطة ثنائية الكبريت بين الجزيئات. وقد لوحظ في الواقع أن تحت وحدات LMW تتصل إلى γ -غليادينات، التي توجد فيها 9 ثمالات سيستين بدلاً من 8، عبر جسر متشكل من C^x إلى C^b^* (الشكل 10.15).



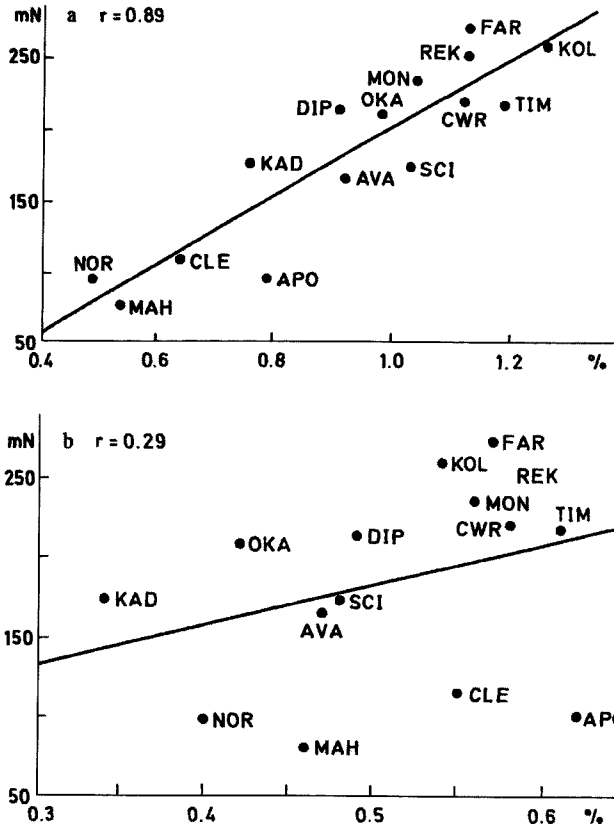
الشكل 11.15: مخطط ثنائي البعد لبنيات الشدقات في النهاية C- γ - غليادينات (a)، α - غليادينات (b)، تحت وحدات LMW (c).
(بحسب Müller و Wieser، 1997).



الشكل 12.15: مخطط يمثل بنيات ثنائية الكبريت لتحت وحدات HMW من النمط-x والنمط-y (بحسب Köhler وزملائه، 1993). الشدقات C-A (قارن الجدول 17.15). تسمية لمالات السيستين كما في الشكل 10.15.

2.4.1.2.15 مساهمة بروتينات الغلوتين في جودة الخبز Contribution of Gluten Proteins to the Baking Quality

تشير التحريات إلى أن بنية وكمية بروتينات الغلوتين في الأصناف المزروعة من القمح لها خصائص عجينية وخبيرية مختلفة تسمح بتقدير مساهمة كل بروتين ضمن بروتينات الغلوتين في الجودة، وأحد الملامح الهامة هو الملاءمة على تشكيل تجمع من جزيئات عالية الوزن الجزيئي. ويبدو أن تحت الوحدات عالية الوزن الجزيئي من النمط-x تتلاءم بخاصة مع هذه الخاصة، أي أنها تستطيع أن تشكل بوليمرات خطية عبر ثمالة السيستين C^d و C^z (الشكل 12.15). ويعبر عن ذلك مدى تقارب العلاقة (معامل الارتباط $r > 0.8$) بين كمية وقوة العجينة (الشكل 13.15).

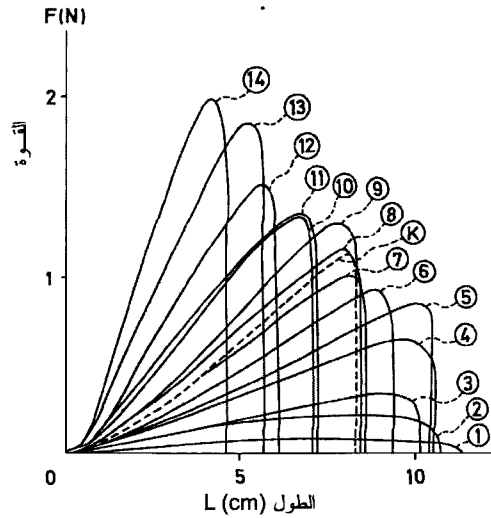


الشكل 13.15: علاقات الترابط بين المقاومة العظمي لشد العجينة لطرز قمح مختلف وفق اختبار التمدد على المقياس الدقيق وتركيز تحت وحدات HMW (% على أساس الدقيق) x- وتحت وحدات y- (b). (بحسب Wieser, 1992).

ويدل الانخفاض الواضح لمعامل الارتباط في حالة النمط-y ($r < 0.3$) (الشكل 13.15) للروابط المتصالبة عبر C^{e1} و C^{e2} أو C^y مع تحت وحدات LMW (الشكل 12.15) أن ليس له تأثير إيجابي في قوام العجينة. وإذا وضعنا جانباً تحت وحدات HMW من النمط-x، نجد أن تحت وحدات LMW تساهم إيجابياً في قوة العجينة والغلوتين ($r = 0.58 - 0.85$). ويفترض أن ميل C^x و C^{b*} للبلمرة هو المسؤول عن هذا التأثير (الشكل 10.15). ويحتاج الحصول على نفس التأثير كمية مضاعفة من LMW في الدقيق، والسبب في ذلك يعود إلى أن الروابط C^{b*} و C^x ليست موجهة بقوة ولكنها مختلفة. وهكذا نجد أن C^x ترتبط أيضاً مع γ -غليادين الذي يملك عدداً مفرداً من ثمالات السيستين (قارن 1.4.1.2.15)، وهذا يؤدي إلى تحطم السلسلة عند عملية البلمرة لبروتينات الغلوتين، وهي العملية التي يمكن أن تحدث أثناء العجن.

تعد مواحيد الغليادينات (ω -غليادينات خالية السيستين، مع α - و γ -غليادينات ذات العدد الزوجي من ثملات السيستين) "كمدب" أو "مشحم" لتسهيل تكس الغلوتينينات ومسؤولة عن لزوجة العجينة والغلوتين. ويُبنى على ما سبق أن المقدار الكلي للغليادينات لا يرتبط مع الخصائص الريولوجية للعجينة والغلوتين وإنما مع نسبتها الكمية إلى الغلوتينينات (الشكل 14.15). أن الترتيبات المتماثلة للروابط ثنائية الكبريت في داخل الجزيء في α - و γ -غليادينات تعكس مساهماتها المتشابهة في الخصائص الريولوجية للعجينة.

وكخلاصة فإنه في تحضير العجينة وطور تشكل الغلوتين، فإن العمليات المنافسة لتشكيل السلسلة وإهائها هي عوامل هامة لخواص العجينة وتعتمد بوضوح على الروابط الثنائية الكبريتية. ويحتاج لتشكيل عجينة وغلوتين عالي القوة إلى كمية كافية من بروتينات الغلوتين قابلة للبلمر (تحت وحدات HMW من النمط-x بالإضافة تحت وحدات LMW مع توفر أقل كمية من المنهيات Terminators (مركبات ثيول وزنها الجزيئي منخفض، وغليادينات ذات عدد فردي من ثملات السيستين، تحت وحدات HMW من النمط-y).



الشكل 14.15: اختبارات شد غلوتينات بها محتوى مختلف من الغليادين (استخلص غلوتين K من دقيق قمح تجاري بـ 70% ايتانول بالماء. جفود المستخلص من الغليادين مع المتبقي من غلوتينين بالتجميد التجفيف. وأعيد مزجها بنسب مختلفة، وأميتها بالماء. كمية غليادين في الغلوتينات: (K 33.9%، I 55.9%، 14 22.6%؛ محتوى الغليادين للعينات الأخرى يقع بين النسب السابقة (بحسب Kim وزملائه، 1988).

5.1.2.15 بورواندولينات Puroindolins

تحتوي سويداء القمح بروتينين أساسيين غنيين بالسيستين بورواندولين a و b (PIN-a و b). وأتى هذا الاسم من وجود قطع غنية بالترتوفان في تتابع الحموض الأمينية الآتسي: Trp-Arg-Trp-Trp-Lys-Trp-Trp-Lys في البروتين PIN-a و Trp-Pro-Thr-Trp-Trp-Lys في البروتين PIN-b. يتكون البروتين PIN-a من سلسلة بيتيد ذات 115 ثمالة (12,479 M_r) وفيها خمسة جسور ثنائية الكبريت. وتتماثل سلاسل الببتيد في PIN-a و PIN-b في 60% وقد تبين أن بورواندولينات ماثلة لفرأيبيلينات أساسية التي اكتشفت على سطح حبيبات النشاء. تحمل البروتين PIN-a و b شحنة موجبة وتضم الفوسفوليبيدات التي تحمل شحنة سالبة بألفة عالية. يشكل PIN-a معقدات ثابتة مع غلايكوليبيد، ولكن PIN-b ليس مناسباً بدرجة كبيرة لهذا الغرض، ويفترض أن ثملات الاندوليل للقطع الغنية بالترتوفان تدخل في ثبات هذه المعقدات، حيث تتشكل جسور هيدروجينية بين -NH- أندول ومجموعات OH الموجودة في غلايكوليبيدات. وهكذا نرى أن الثبات العالي الذي تتصف فيه

المعدلات التي يشكلها البروتين PIN-a مقارنةً مع ما يشكله البروتين PIN-b يعتمد في الأساس على مدى طول القطع الغنية بالترتوفان.

تثبت الرغوة التي يشكلها البروتين PIN-a، كما تثبتت وإلى حد ما الرغوة التي يشكلها PIN-b، بوجود الليبيدات القطبية في القمح. ولذا يعد البروتين PIN-a متفوقاً بوضوح على بروتينات بياض البيض كما يتبين من المقارنة الآتية: بعد مضي 5 دقائق على زمن توقف التستيل (التنقيط) حصل على كثافة الرغوة 0.028 عند إضافة 0.3 مع بروتين PIN-a/مل، وتطلبت التجربة لتحقيق الهدف 1.25 ملغ/مل من بروتينات بياض البيض.

ويتوقع خلال عملية الخبز أن يقوم بوروأندولينات في حماية البنية الشبيهة بالرغوة في العجينة من التخرب بالليبيدات.

2.2.15 الإنزيمات Enzymes

يُوصف في هذا الجزء الإنزيمات التي تلعب دوراً في التصنيع أو تلك التي تدخل في تفاعلات مؤثره في جودة منتجات الحبوب وهي من ضمن الإنزيمات التي توجد في بذور الحبوب.

1.2.2.15 أميلازات Amylases

توجد α -أميلاز و β -أميلاز في جميع الحبوب (لتفاعلهما انظر 1.5.4.4). وتأخذ الأميلازات الموجودة في القمح والشيلم اهتماماً خاصاً لأن نشاطها الأمثل مرغوب في صنع العجينة بوجود الخميرة (قارن 8.4.1.4.15). في البذور الناضجة يكون نشاط α -أميلاز في حده الأدنى، ويزداد هذا النشاط فجأة خلال الأنبات أو التذريع. بخلاف ما هو الوضع في القمح، فإن طور المهجوع في الشيلم غير واضح. ولكن في وجود ظروف حصاد غير مواتية (رطوبة، حرارة مرتفعتين) يجذب دخول البذور في مرحلة إنبات غير ناضج أو ما يسمى بالتذريع (*sprouting*) وهي مرحلة غير مرئية، خارجياً وخلالها يرتفع نشاط α -أميلاز، مؤدياً إلى تدرك شديد في النشا خلال مرحلة الخبز، مما يؤدي إلى ظهور عيوب في الرغيف مذكورة في الفقرة 2.1.4.15.

عُزل نوعان من α -أميلاز، $AI-\alpha$ و $AII-\alpha$ ، من نبات القمح باستخدام كروماتوغرافيا الأليفة مع الكروماتوغرافيا البؤرية، حيث ظهر هذان الإنزيمان بشكل سلاسل لأشكال متعددة عند فصلها بالرحلان الكهربائي على SDS-PAGE. يعتمد تركيز نوعي α -أميلاز على مرحلة النمو، فبعد الأزهار، يظهر أولاً $AI-\alpha$ في الطبقات الخارجية للبذرة، ثم يتناقص مع تقدم النضج، في حين يوجد نشاط ضعيف لـ $AII-\alpha$ يستمر حتى قبل الدخول في مرحلة المهجوع، ولكنه يزداد بشدة خلال الإنبات. يختلف نوعا الأميلاز في pH الأمثل، والكتلة الجزيئية، ونقطة التعادل الكهربائي (الجدول 19.15). $AII-\alpha$ أكثر مقاومة للحرارة.

يقع pH الأمثل لـ α -أميلاز في الشيلم المنبت ضمن مجال مشابه لنوع $AII-\alpha$ للقمح. ولذلك تثبط ألفا أميلاز جزئياً نتيجة تناقص pH في العجينة الحامضية (قارن 2.2.4.15). يوضح الجدول 19.15 خصائص β -أميلاز القمح.

الجدول 19.15: الأميلازات في القمح

الخصائص	α -أميلاز I	α -أميلاز II	β -أميلاز
pH الأفضل	5.75-3.6	5.7-5.5	6.2-5.4
الكتلة الجزيئية	37,000	^a 21,000	^b 64,200
نقطة التعادل الكهربائي	5.11-4.65	6.20-6.05	4.9-4.1

^a كروماتوغرافيا هلامية

^b تنقيط فائق

2.2.2.15 بروتينازات Proteinases

يوجد في القمح إنزيمات أندوبيبتيدازات حامضية، لها pH أمثل 4-5، وتوجد في الشيلم والشعير، وقد حددت ركيزتها النوعية. وهناك احتمال لا يزال مجال نقاش بأن بروتينازات القمح تتداخل في شطر روابط الغلوتين، مما يؤدي إلى التأثير في ليونة أو طراوة الغلوتين خلال الخبز.

3.2.2.15 ليبازات Lipases

توجد هذه الإنزيمات في تراكيز مختلفة في جميع الحبوب. وقد عزل من جنين القمح إنزيم كربوكسيل استرهيدرولياز، وهو إنزيم لا يعد من الليباز، ولكنه استراز (قارن 1.1.7.3). أن نشاط هذا الإنزيم في مرحلة المحجوع منخفض ولكنه يزداد بشدة مع الإنبات ويمكن كشفه بحساسية كبيرة باستعمال ركيزة ملونة مفلورة، مثل فلورسين ثنائي بوتيرات، وهذا ما يشكل أساس طريقة للكشف السريع عن التدرع في القمح والشيلم.

يوجد بالإضافة إلى الأستراز لليباز القمح الذي يتركز في النخالة. يلاحظ خلال تخزين الدقيق ارتفاع الحموض الدهنية الحرة الذي يعود إلى نشاط الليبازات خلال استقلاب الأحياء الدقيقة.

يحتوي الشوفان، مقارنة مع الحبوب الأخرى، مستويات معتدة من الليباز. ويبدأ نشاطها المرتفع بالظهور مع هتك البذرة أو طحنها أو عصرها، ويتحرر حمض لينولييك من ليبيدات الأسيل الموجودة، وتحول بعدها إلى هيدروكسي الحموض الدهنية بتأثير ليوأوكسيجيناز وهيدروبيروكسيداز، مؤدياً ذلك إلى نكهات غير محببة، (الشكل 11.15). إلا أن هذه الإنزيمات جميعها تُعطل بالمعاملة الحرارية مما يؤدي إلى تجنب تدهور الجودة (قارن 2.2.2.3.15).

ويجب الأخذ بالحسبان عند استخلاص الليباز النشط العالي لفوسفوليباز D في الحبوب الناضجة، أن هذه الإنزيم يقوم بنقل ثمانية فوسفاتيديل من الفوسفوليبيد إلى الكحوليات المستخدمة في الاستخلاص (1.2.1.7.3)، إلا أن هذا الإنزيم يعطل خلال الاستخلاص بالماء العالي المشبع بالبوليتانول. وجد في الحبوب المنبته فوسفوليباز قادر على حلمهة ثمالتين من الأسيل في جزئء الليستين (فوسفوليباز B)، وهو يؤثر في ثبات الرغوة في البيرة (9.7.1.20).

يُخفض فوسفوليباز B و D خلال إنتاج و تخزين منتجات البيض محتوى الفوسفوليبيد.

الجدول 20.15: محتوى الفايئات في دقيق القمح.

درجة الطحن	فايئات (ملغ/كغ) ^a
70%	53
85%	451
92%	759

^a على أساس المواد الصلبة.

4.2.2.15 فايئات phytase

تحوي الحبوب نحو 1% فايئات [ميوانوسيتول (6,5,4,3,2,1) سداسي فوسفات] التي تربط نحو 70% من الفوسفور الموجود في الحبوب، وبما أنه يوجد أساساً في طبقة الألوون، لذلك يعتمد محتوى الفايئات في الدقيق على مدى الطحن (الجدول 20.15). يتحلّم جزء منها على مراحل إلى ميو-اينوسيتول خلال صنع العجينة.

تنشأ إنزيمات الفايئات من الحبوب (الجدول 21.15)، ويتم اصطناعها في الأحياء الدقيقة مثل الخميرة. ولذلك فإن عملية الخبز التي تستغرق ساعة تفكك 85-90% من الفايئات الموجودة في الخبز الأبيض المصنوع من دقيق فيه 1.2 غ فايئات في كغ. ونجد في الخبز المصنوع من دقيق كامل الشيلم (10 غ فايئات/كغ) أن تفكك الفايئات يصل إلى 25-35%، ولا يتفكك إلا

40-50% إذا استمرت عملية الخبز إلى 4 ساعات.

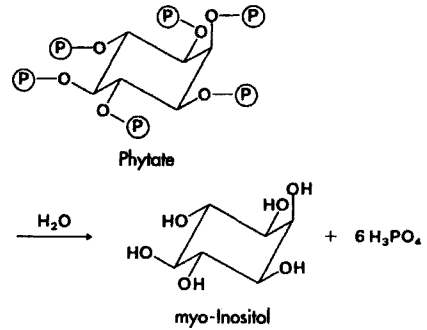
الجدول 21.15: نشاط الفايثاز وكمية الفايثات في الحبوب.

نوع الحبوب	نشاط الفايثاز ^a	محتوى الفايثات ^b
قمح	180	12.4
تريتكال	650	12.9
شيلم	2800	11.8
شعير	350	11.9
شوفان	48	11.3
ذرة	9	9.2

^a النشاط: وحدات/غ حبوب.

^b المحتوى: ملغ/كغ حبوب.

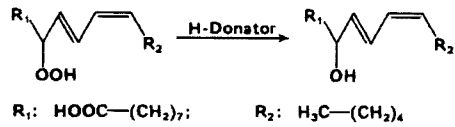
من المرغوب من وجهة نظرة التغذية والفيزيولوجيا حدوث حلمة جزئية للفايثات إلى ميوأينوسيتول رباعي فوسفات أو إلى ثلاثي فوسفات. لأنه بالمقارنة بالفايثات فإن هذه المركبات التي تحوي فوسفاتاً أقل وهي الميوأينوسيتول لا تشكل مركبات ثابتة مع الكاتيونات، مما يؤدي بالتالي إلى عدم إعاقه امتصاص أيونات الزنك والحديد والكالسيوم والمغنسيوم، وهي لا تزال تحمل الخصائص التغذوية الإيجابية للفايثات.



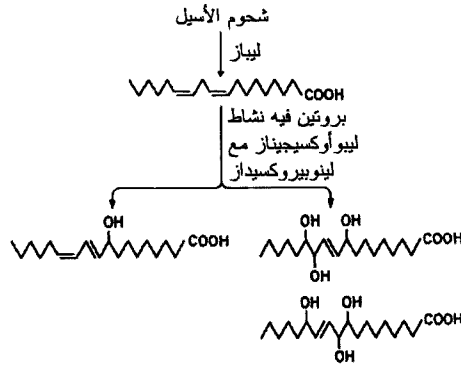
(1.15)

5.2.2.15 ليبوأوكسيجينازات Lipoxygenases

تحتوي الحبوب لبوأوكسيجينازات (قارن 2.2.7.3) تفضل أكسدة حمض لينوليك إلى حمض 9-هيدروبيروكسي، ما عدا الإنزيم الآتسي من الشيلم، الذي يكون أساساً مصاوغاً هو 13-هيدروبيروكسيد. ولو أن الإنزيم الآتسي من القمح ينتمي نوعياً إلى النوع المتفاعل LOX (قارن الجدول 33.3) ويقوم بالتعاون على أكسدة أشباه الكروتين بسرعة بطيئة، وهذا يؤدي إلى فقد اللون الأصفر في منتجات الباستا. وهذا هو السبب في تعطيل لبوأوكسيجيناز القمح خلال إعداد منتجات الباستا (قارن 5.15).



(2.15)



الشكل 15.15: تشكل مركبات الطعم المر في الشوفان (قارن مع قيم عتبة التدوق في 1.4.2.7.3)

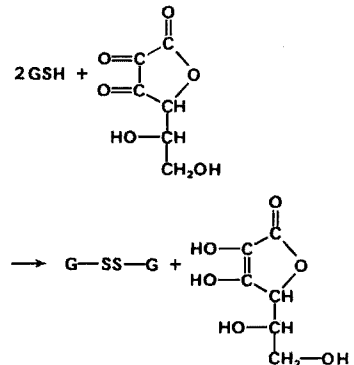
من غير الواضح مدى تداخل ليبوأوكسيجيناز الذاتية المنشأ في خبز دقيق القمح، ولكن إضافة ليبوأوكسيجيناز النشطة الآتية من دقيق الصويا تعطي تحسناً لنوعية الدقيق (قارن 3.4.1.4.15). كما يبين الشكل 11.15 يحوي الشوفان على ليبوأوكسيجيناز له فعالية ليبوبيروكسيداز، وهذه الفعالية ترجع هيروبيروكسيدات التي تشكلت أولاً، بوجود مركبات فينولية كمانحة للهيدروجين، إلى ما يقابلها من حموض هيدروكسي.

6.2.2.15 بيروكسيداز، كاتالاز Peroxidase, Catalase

ينتشر هذان الإنزيمان في الحبوب انتشاراً واسعاً. وتشير منحنيات pH النشاط الخاص بهذين الإنزيمين في القمح أن قيم pH العادية في العجينة حوالي 6.3، ولا يزال الكاتالاز يملك 40-50% والبيروكسيداز أقل من 10% من نشاطهما في pH الأمتل (بيروكسيداز pH = 4.5، كاتالاز pH = 7.5، ولذلك فمن غير المحتمل أن الروابط المتصالبة المؤكسدة في البنتوزانات (الشكل 19.15)، التي تُحفز بالبيروكسيداز، أن تلعب دوراً أساسياً في العجينة. يقوم الإنزيمان، على اعتبارهما محفزات هيم، بتسريع الأكسدة الإلازيمية لحمض اسكوربيك إلى شكله منزوع الهيدروجين، وسوف يناقش دخول هذين الإنزيمين في أكسدة حمض اسكوربيك كمحسن للدقيق في الفقرة (1.4.1.4.15).

7.2.2.15 غلوتاثيون ديهيدروجيناز Glutathione Dehydrogenase

يقوم هذا الإنزيم بتحفيز أكسدة غلوتاثيون (GSH) بوجود حمض اسكوربيك منقوص الهيدروجين كمستقبل للهيدروجين.



(3.15)

نقي هذا الإنزيم من دقيق القمح ووجد أن نشاطه عالي (الجدول 22.15). هذا الإنزيم متخصص بإعطاء الهيدروجين

(الجدول 22.15) فلا يقوم إلا بأكسدة GSH فقط، ولا يؤكسد λ -غلوتاميل سيستين إلا ببطء شديد، ولا يقوم بأكسدة سيستينيل غلايسين أو سيستين، اللذين يوجدان في الدقيق (الجدول 24.15). أما التخصص النوعي لمستقبل الهيدروجين فليس واضحاً تماماً، لأن الأشكال الأربعة للمصاوغ الفراقي (الدياستيروميرية) لحمض اسكوربيك تتحول إلى بعضها بسرعات مختلفة (الجدول 23.15). توافق نوعية الركازة الفعالية المختلفة للمصاوغ الفراقي لحمض ديهيدرواسكوربيك في تحسين الدقيق.

الجدول 22.15: نشاط غلوتاثيون ديهيدروجيناز (GSH - DH) في دقيق القمح.

طرز القمح	GSH-DH ^a
Kranich	17.3
Kolibri	13.2
Benno	15.4
Mephisto	16.1
Diplomat	13.2
Jubilar	16.1
Caribo	12.5

^a نشاط مقاس في pH 6.5 (25°م)،

ميكرومول من L-ثريو حمض

اسكوربيك في الدقيقة في غ دقيق.

8.2.2.15 بولي فينول أوكسيدازات Polyhenoloxidases

توجد بولي فينول أوكسيدازات في الحبوب في الطبقات الخارجية للبذور. تعرف الإنزيمات الموجودة في القمح تلك التي لها نشاط مع كرزول (قارن 2.3.3.2) باسم تايروزينازات وقد فصلت عن بولي فينول أوكسيدازات باستعمال الكروماتوغرافيا والرحلان الكهربائي الهلامي التحضيري.

تسبب بولي فينول أوكسيدازات الاسمرار في دقيق كامل الحبوب.

الجدول 23.15: نوعية ركيزة غلوتاثيون ديهيدروجيناز (GSH-DH) من القمح.

الركيزة	النشاط النسبي (%)	ثوابت حركية	
		V _M (nkat/ml)	K _M (mmol/l)
H-العاطي			
Glutathione (GSH)	100	362 ^a	1.8
Cysteine	0	0	n.a.
Cysteiny glycine (Cys-Gly)	0	1.3 ^b	n.a.
γ -Glutamyl cysteine (Glu-Cys)	n.a.	37 ^a	5.5
H-المتلقي			
Dehydroascorbic acid (DHAsc) ^d			
L-threo	100	275 ^e	0.14
L-erythro	67	n.a.	n.a.
D-erythro	60	305	1.2
D-threo	16	n.a.	n.a.

^a تركيز L-ثريو-DHA: 0.5 مول/ل.

^b جملة التفاعل: L-ثريو-DHA 0.5 ميلي مول/ل، Cys-Gly 34 ميلي مول/ل.

^c جملة التفاعل: H-المتقبل 0.29 ملي مول/ل، GSH 0.5 ميلي مول/ل.

^d بنيت مصاوغات حمض اسكوربيك في 1.4.1.4.15.

^e تركيز GSH: 3 ملي ميول/ل.

a.n غير محلل.

الجدول 24.15: حدود الثيول منخفض الوزن الجزيئي في دقيق القمح^a.

Thiol	التركيز (نانومول/غ دقيق)
Glutathione (GSH)	100
Glu-Cys	17
Cys-Gly	5
Cysteine	13

^a الأصل DNS (الرماد 0.78)

9.2.2.15 اسكوربيك أسيد أو أكسيداز Ascorbic Acid Oxidase

يوجد اسكوربيك أسيد أو أكسيداز (AO) في دقيق القمح (الجدول 25.15)، ويقوم بأكسدة *threo-L* و *erythro-D*-حمض اسكوربيك بسرعات متقاربة. ووجد في مستخلصات الدقيق مادة تقوم بأكسدة *erythro-L*-حمض اسكوربيك في pH 10 وبسرعة عظمى، وإذا قارنا هذا النشاط مع النشاط الذي تبديه AO نجد أنه لا يتناقض بالخصن مع البروتيازات ولا يتشط بإضافة مثبطات AO المعروفة من KCN و NaF. ولذلك فمن الواضح أن هذا النشاط يحفز الأكسدة للإنزيمية لحمض اسكوربيك.

الجدول 25.15: نشاط حمض اسكوربيك أو أكسيداز (AO) في دقيق القمح.

طراز القمح	AO ^a
Domino	60
Otane	40
Norseman	39
Amethyst	30
Sapphire	21
Brock	18

^a النشاط مقاس في pH 6.2

(25°C): نانومول حمض ثريو

اسكوربيك في الدقيقة غ دقيق.

10.2.2.15 أرابينوكزيلان هيدروليازات Arabinoxylan Hydrolases

تم التحري في مستخلص مائي لدقيق القمح عن وجود أرابينوكزيلان هيدروليازات بوجود ركيزتين اصطناعيتين، هما بارا-تروفينيل-D-β-كزيلوبيرانوزيد وبارا-تروفينيل-L-α-أرابينوفورانوزيد. يعطى حضان أرابينوكزيلان الذواب في الماء أرابينوز وكزيالوز كمنتجات رئيسية وينتج كزيلوبيوز وكزيلوتراروز كمنتجات ثانوية. وتدل النتائج على وجود نشاطات منخفضة للإنزيمات أرابينو فورانوزيدازات، وكزيلوزيدازات، واندو-كزيليناز في دقيق القمح.

3.2.15 مركبات النتروجين الأخرى Other Nitrogen Compounds

يحتوي القمح غلوتاثيون وسيسستين في حالة حرة كمركبث ثيول (CSH, GSH) وبشكل مؤكسد (CSSC, GSSG) وفي حالة ارتباط مع البروتين (GSSP, CSSP) (الجدول 26.15). يؤدي إرجاع GSSP و CSSP إلى تحرير GSH و CSH، أي مع ثنائي ثيوارثيوتول.

يوجد الغلوتاثيون دائماً في الجنين وطبقة الألورون، ولذلك يزداد تركيزه في الدقيق مع ارتفاع درجة الاستخلاص (الجدول 27.15).

خلال إنتاج العجين يتفاعل GSH بسرعة ويتعرض لتغير داخلي مكوناً رابطة ثنائية الكبريت مع بروتين القمح PSSP مكوناً رابطة ثنائية الكبريت.

(4.15)

GSH + PSSP ↔ PSSG + PSH

الجدول 26.15: الغلوتاتيون المرجع (GSH) والمؤكسد (GSSG) والمرتبطة بالبروتين (PSSG) والكلبي (GSS) والسيستين (CSH) و CSS^a.

طراز القمح	الرماد (وزن %)	التركيز (نانومول/غ دقيق)					
		GSH	GSSG	PSSG	GSS	CSH	CSS
DNS	0.78	100	n.a.	n.a.	279	13	159
Maris Huntsman	0.68	81	n.a.	n.a.	232	9	145
Kanzler	0.62	35	n.a.	n.a.	180	8	118
Fresco ^b	n.a.	31	24	131	210	n.a.	n.a.
Norman ^b	n.a.	74	15	73	177	n.a.	n.a.
Mercia ^b	n.a.	74	27	102	230	n.a.	n.a.
Haven ^b	n.a.	18	20	89	147	n.a.	n.a.

^a يتكون CSS من سيستين حر، سيستين والسيستين مرتبطين مع بروتينات القمح عبر جسور ثنائية الكبريت، وليس عبر روابط بيتيدية.
^b درجة الطحن 64 - 68%.
n.a: غير محلل.

الجدول 27.15: تركيز الغلوتاتيون كتابع لدرجة الطحن

طراز القمح	الرماد (وزن/وزن %)	الغلوتاتيون ^a	
		GSH	الكلبي ^b
CWRS ^c	0.54	16	172
	0.71	35	348
	1.44	60	575
DNS ^c	0.59	41	175
	0.78	110	345
	1.57	215	657
Maris	0.55	20	185
	0.68	94	273
Huntsman	0.68	94	273
	1.73	210	435

^a محسوبة كـ GSH في نانومول/غ وزن جاف.
^b مجموع GSG، GSSG، GSSP.
^c الأصل: قمح ربيعي أحمر غربي كندي (CWRS)، قمح ربيعي شمالي غامق (DNS).

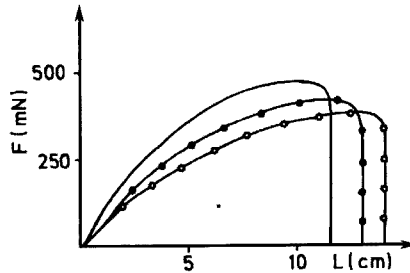
وهذا يعني انشطار بروتينات الغلوتين عالية الوزن الجزيئي مما يؤدي إلى تناقص لزوجة العجينة، وتدل القياسات الريولوجية لعجينة الدقيق/الماء في تأثير GSH (الشكل 16.15). فعندما يكون تركيز GSH في عينة الدقيق 124 نانومول/غ، فهو تركيز نسبياً مرتفع، تتناقص قوة العجينة حتى مع إضافة 100 نانومول/غ من GSH. وإن GSSG فعال ولكن ليس بالفعالية التي يعطيها GSH (الشكل 16.15) لأنه أولاً يجب أن يرجع إلى GSH من قبل مجموعات SH الحرة في البروتينات (PSH في الصيغة 5.15)، قبل أن يتمكن من إزالة البلمرة عن تجمعات بروتينات الغلوتين كما توصلها الصيغة 4.15.

(5.15)

GSSG + PSH ⇌ GSSP + GSH

إن السيستين فعال ريولوجياً وكذلك السيستين بعد أن يتم فيه تبادل الرابطة ثنائية الكبريت مع بروتينات PSH. ولتمييز الروابط ثنائية الكبريت في بروتينات الغلوتين، التي يتم انشطارها بتبادل ثنائي الكبريت GSH داخلي المنشأ، يعجن الدقيق مع إضافة GSH-[³⁵S]، وإن استعمال نشاط إشعاعي نوعي عال يسمح للمضاف أن يبقى منخفضاً مقارنة مع كمية GSH الموجودة أصلاً في الدقيق. تنشطر الروابط ثنائية الكبريت الموسومة بـ GSH-[³⁵S] بـ GSH داخلي المنشأ وفق التفاعل

الوارد في الصيغة 4.15. وقد وجد أن GSH يتفاعل بصورة شديدة النوعية عند تحضير العجينة لأن الجسور ثنائية الكبريت الموجودة بين الجزئيات، المتلازمة مع C^b و C^* في LMW (الشكل 10.15)، تنخفض بمعدل 47% في كل حالة. ونجد في المقابل أن الروابط ثنائية الكبريت داخل الجزئيات نادراً ما تهاجم. وحيث أن انشطار واحد للروابط ثنائية الكبريت بين الجزئيات يستطيع أن يضعف الغلوتين والعجين، يصبح التأثير الريولوجي لـ GSH مفهوماً. وفي الحقيقة فإن الخاصية النوعية لمركب GSH ملفته للانتباه لأنه يوجد في غرام دقيق 50-100 نانومول GSH مقابل نحو 9000 نانومول/غ من PSSP، ومنها فقط 10% روابط ثنائية الكبريت في ما بين الجزئيات.



الشكل 16.15: تأثير الغلوتاتيون المرجع (GSH) والمؤكسد (GSSG) على الخصائص الريولوجية لعجينة القمح. (بحسب Grosch و Hahn، 1998). اختبارات الشد جرت على عجينة مصنوعة من 10 غ من دقيق DNS (0.76% رماد، 15.5% بروتين، 124 نانومول/غ GSH) ماء، 2% NaCl، مع الإضافات الآتية (نانومول/كغ دقيق) GSH (100؛ 0-0)، GSSG (50، 0-0)، شاهد بدون إضافات (-)، F: قوة، L: المسافة.

4.2.15 الكربوهيدرات Carbohydrates

1.4.2.15 النشا Starch

يوجد النشا، المادة الرئيسية الكربوهيدراتية المخزونة في الحبوب، فقط في خلايا الاندوسيرم (السويداء). إن حجم وشكل حبيبات النشا هي صفة نوعية في أنواع الحبوب. وإن جزئيات عديد السكاريد في حبيبات النشا منظمة شعاعياً، ويمكن ان يلاحظ بسبب وجود تناوب طبقات غير متبلورة (أكثرها أميلوز) وطبقات شبه متبلورة (أميلوبكتين) اختلاف في قرائن الانكسار أثناء الفحص تحت المجهر.

تنتفخ حبيبات النشا عند تسخينها في معلق مائي، حيث تفقد شكلها مع نهاية عملية الانتفاخ، أي تتحول إلى هلام. أن حدوث هذه التحولات ضمن مجال محدد من درجات الحرارة، مع مقدار الانتفاخ في درجة حرارة معينة هي صفات مميزة (قارن 1.14.4.4)، ويمكن أن تستعمل لتمييز مصدر النشا. يمتص النشا نحو 45% ماء في عملية الخبز.

تتكون أنواع النشا في الحبوب من نحو 25% أميلوز و 75% أميلوبكتين (قارن الجدول 20.4). وتعطى الصيغ 3.14.4.4.4 و 4.14.4.4.4 الصيغ البنوية لعديدات السكر هذه. تحوي حبيبات النشا في بعض الطرز المزروعة مثل الذرة الشمعية على الأميلوبكتين فقط، في حين أن بعض الطرز الأخرى غنية بالأميلوز (قارن الجدول 20.4). ينتفخ نشا الذرة الشمعية كثيراً عند التسخين، ولا نلاحظ إلا انتفاخاً قليلاً مع الأميلوز (قارن الجدول 20.4 والشكل 31.4).

تحوي حبيبات النشا من ضمن المكونات غير المتحانسة على الشحوم (الجدول 28.3) والبروتين (نحو 0.5%)، وتشمل الشحوم ضمن لولب الأميلوز، وفي نشا القمح يتكون معظمها من ليزوليسيتين (الجدول 28.15)، وتستخلص من النشا المهلم جزئياً باستعمال ماء ساخن مشبع بالبولتانول، وخلال الاستخلاص يستبدل الشحم الموجود في لولب الأميلوز بالبولتانول. تقوم معقدات الشحوم ضمن حبيبات النشا بتأخير الانتفاخ وترتفع حرارة قلمها، مما يؤثر في سلوك الحبوب عند الخبز وفي خواص منتجات الخبز.

الجدول 28.15: الشحوم الموجودة في نشا مختلف أنواع الحبوب

	ذرة شحمية ^a			
	ذرة ^a	ذرة أميلوم ^a	ذرة ^a	ذرة شحمية ^a
	(% or mg/100g) ^b			
شحوم غير قطبية	6%	60%	73%	88%
Sterol esters	2	3	9	7
Triacylglycerols	15	5	16	12
Diacylglycerols	7	3	16	6
Monoacylglycerols	8	12	13	5
Free fatty acids	27	380	650	105
شحوم سكرية	5%	1%	5%	6%
Sterol glycosides	3	7	13	3
Monogalactosyldiacylglycerols	4			1
Monogalactosylmonoacylglycerols	10		18	
Digalactosyldiacylglycerols	11			2
Digalactosylmonoglycerols	24		17	3
فوسفوليبيدات	89%	39%	22%	6%
Lyso-phosphatidyl ethanolamines	104	17	16	1
Lyso-phosphatidyl glycerols	23	6	7	trace
Lyso-phosphatidyl cholines	783	226	183	8
Lyso-phosphatidyl serines	26	8	6	trace
Lyso-phosphatidyl inositols				
الشحوم الكلية	1,047	667	964	153

^a تبلغ كمية الأميلوز في النشا (23%) في (الذرة)، 70% (ذرة أميلوز)، 5% (طرز الذرة الشحمية).

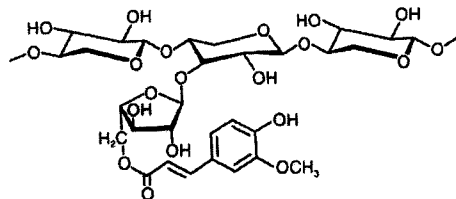
^b عُبر عن أصناف الشحوم كنسبة مئوية من الشحوم الكلية الموجودة في النشا، وعبر المركبات الفردية في الشحوم على أساس ملغ/100 غ نشا حاف.

2.4.2.15 عديدات السكريد غير النشا Polysaccharides Other than Starch

تحوي الحبوب عديدات سكرية أخرى غير النشا، ولكن كميتها في خلايا الاندوسبروم أقل بكثير من كمية النشا (قارن 29.15)، ومنها بنتوزانات، سيللوز، β -غلوكانات، غلوكوفراكتانات، وعديدات السكريد السابقة مكونات لجدر الخلية، وأكثر وفرة في الأجزاء الخارجية منها في الأجزاء الداخلية في البذرة، ولذلك يزداد وجودها في الدقيق مع ارتفاع درجة النعومة (قارن الشيلم كمثال في الجدول 36.15). تسمى عديدات السكر ما عدا النشا واللغنين من وجهة نظر تغذوية وفيزيولوجية، سواء أكانت ذوابة أم لا، باسم ألياف النظام الغذائي. إن أهم مصدر للألياف هي الحبوب والبقول، لأن محتوى الفاكهة والخضار منها قليل.

1.2.4.2.15 بنتوزانات Pentosans

يختلف محتوى الحبوب من البنتوزان، ولكن دقيق الشيلم استثنائياً غني (6-8%) مقارنة مع دقيق القمح (1.5-2.5%)، وجزء من البنتوزانات في القمح (25-33%) وفي الشيلم (15-25%) ذواب في الماء.



الشكل 17.15: جزء من بنية أرابينوكزيلان ذواب في الماء من القمح. يوجد في الكريلان

وحدات كزبلوز متصلة مع بعضها بالرابطة β -(4 \rightarrow 1)، ومتصلة بدورها بالموقع 3 في 5-O-ترانس-فيروليل-L-أرابينوفركتوزان.

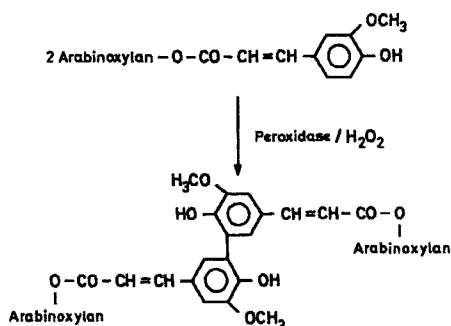
تقدر البنتوزانات على امتصاص 15-20 مرة ماء، وهي في هذه الصفة لا تشبه بروتينات الحبوب الذوابة في الماء، وقادرة

على تشكيل محاليل عالية اللزوجة. ويتكون هذا الجزء الذواب من جزئ رئيسي (85%) هو جزئي خطي من أرابينوكزيلان ومن جزئي ذواب جداً من بيتيد أرابينوغالكتان شديد التشعب. تعد السلسلة المكونة من وحدات D-كزيلوبيرانوز بنية نموذجية لجزئي أرابينوكزيلان (Ws-AX)، القابل للاستخلاص بالماء. وترتبط في هذه السلسلة بمجموعات OH في الموقع 2 و3 برابطة غلايكوزيدية مع L-أرابينوفراكتونوز (أي في الموقع 3 في الشكل 17.15). وعندما تنشط ثملات الأرابينوز بالحلقة الحمضية الخفيفة أو بالمعالجة L-أرابينو فورانوزيداز تعطي كزيلان غير ذواب في الماء. ولو أن جزءاً من أرابينوكزيلان غير ذواب في الماء (Wi-AX) نتيجة الروابط المتصالبة للسلاسل يمكن أن يتحول إلى ذواب في الماء بالحلقة القلوية أو الإنزيمية. يتكون العمود الفقري لبيتيد أرابينو غالكتان من وحدات غالكتوبيرانوز متصلة بالرابط $\beta(1 \rightarrow 3)$ والرابط $\beta(1 \rightarrow 6)$. وهو α غليكوزيد مربوط ويحتوي إضافة على ثملات أرابينوفورانوز ويتحقق الارتباط مع البيتيد عبر 4-ترانس هيدروكسي بربولين. تقوم السلسلة Ws-AX بربط 25% من الماء في العجينة، وتؤدي إلى زيادة اللزوجة وبالتالي إلى ثبات فقاعات الغاز. وعلى العكس فإن فعل السلسلة Wi-AX يعد غير مرغوب فيه، لتشكيله حاجزاً فيزيائياً ضد الغلوتين ويقلل فقاعات الغاز.

الجدول 29.15: توزيع الكربوهيدرات في القمح (%)

انديوسيرم	جنين	نخالة
بنتوزانات		
وهيميسلولوزات	15.3	43.1
سللوز	16.8	35.2
نشأ	31.5	14.1
سكريات	36.4	7.6

وفقاً لما سبق تتأثر نتائج الخبز إيجابياً بإنزيمات أندوكزيلانازات، التي تفضل حلقة Wi-AX. وبما أن المثبط موجود في القمح، وهو يقوم بتثبيط نشاط إنزيمات كزيلانازات المضافة إلى الدقيق، وتجري المحاولات بمساعدة الهندسة الجزيئية لإنتاج إنزيمات ميكروبية لا تتفاعل مع هذه المثبطات.



الشكل 18.15: الروابط المتصالبة المؤكسدة في بنتوزانات الحبوب.

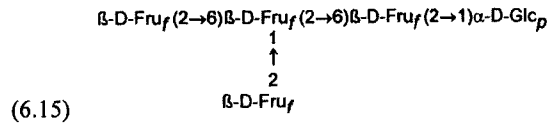
عندما يوضع الجزء غير ذواب من بنتوزانات الشيلم في الماء ينتفخ بشدة. وهذا الجزء مسؤول عن الخواص الريولوجية للعجين وسلوك الشيلم خلال الخبز وزيادة عصيرية اللب ومضغ المنتجات الخبزية. وتعد نسبة 1:16 وزن نشأ إلى البنتوزان في دقيق الشيلم مناسبة تماماً. يتحول محلول البنتوزان إلى هلام عندما يعالج بفوق أكسيد الهيدروجين مع بيروكسيداز، وهذا راجع إلى وجود مستويات منخفضة من حمض فيروليك (نحو 0.2%)، وتحدث أكسدة الفينول إنزيمياً مسببة البلمرة. وتؤدي النتائج السابقة إلى بناء شبكة مسؤولة مع أرابينوفورانوز متشعب، الموجود بمستويات منخفضة، عن عدم الذوبانية لمعظم أنواع بنتوزانات.

2.2.4.2.15 β-Glucan

يختلف مستوى وجود β-غلوكان في الحبوب، فهو في الشعير 3-7%، الشوفان 3.5-4.9%، ولا يوجد في بذور القمح والشيلم إلا بنسبة 0.5-2%. وهذه المركبات عديدة سكرية خطية، مكونة من وحدات D-غلوكوبيرانوز منضمة مع بعضها بالروابط β-1,4 و β-1,3. ويطلق أيضاً اسم ليشيمين (Lichemins) على عديدات السكر من نمط β-غلوكان. يذوب في الدرجة 38°م 38-69% من β-غلوكان الموجود في الشعير خلال ساعتين، ويذوب 65-90% من β-غلوكان الموجود في الشوفان. تتصف جزئيات β-غلوكان بأنها مواد لزجة مخاطية، تكسب اللزوجة للمحاليل المائية، وتعيق في إنتاج البيرة ترشيح النقيع (wort).

3.2.4.2.15 Glucofructans

يحوي دقيق القمح جزئياً قليل سكرية، غير مرجع، ذواباً في الماء بنسبة 1%، ويصل وزنه الجزيئي حتى 2 Kdal، ومكوناً من وحدات D-غلوكوز مع D-فركتوز، ولذلك يسمى غلوكوفركتان، وهو مكون دائم في القمح القاسي، ويحتمل أنه له البنية الآتية.



3.4.2.15 Sugars السكريات

يوجد في القمح والحبوب الأخرى، وبتراكز منخفضة نسبياً أحادي، وثنائي وثلاثي سكرية بالإضافة إلى نواتج ذات وزن جزيئي منخفض آتية من تدرك النشا (الجدول 30.15)، يزداد تركيزها مع تدرك النشا خلال عمل العجين، وأحاديات وثنائيات وثلاثيات السكرية هامة في رفع العجين بوجود الخميرة (1.6.1.4.15).

الجدول 30.15: أحادي وأوليغوسكريدات في دقيق القمح

المركب	(%)
Raffinose	0.05-0.17
Glucodifuctose	0.20-0.30
Maltose	0.05-0.10
Saccharose	0.10-0.40
Glucose	0.01-0.09
Fructose	0.02-0.08
Oligosaccharides ^a	1.2-1.3

^a الجزء الذواب في 80% إيتانول.

5.2.15 Lipids الشحوم

تحوي بذور الحبوب مستويات منخفضة من الشحوم، ورغم ذلك تختلف فيما بين الحبوب (قارن الجدول 6.15)، وتحتوي خلايا إندوسيرم الشوفان مستوى أعلى (6-8%) مما في القمح (1.6%)، وهذا ينعكس في كون المحتوى الإجمالي للشحوم في الشوفان هو أعلى مما هو عليه في القمح والحبوب الأخرى.

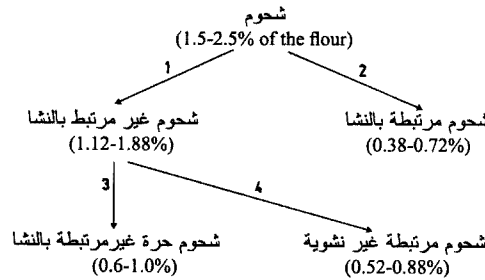
تتجمع الشحوم في الجنين، الذي يستخدم كمصدر لإنتاج الزيت، كما في الذرة الصفراء والقمح (قارن 4.2.2.3.14). تخزن الشحوم وبكمية محدودة في طبقة الألوكون. يلاحظ أن شحوم الحبوب لا تختلف كثيراً في تركيبها من الحموض الدهنية (الجدول 31.15)، حيث يسودها دائماً حمض لينولييك. أعطيت شحوم القمح اهتماماً شديداً لأنها تؤثر بشدة في جودة الخبز،

ولهذا السبب درست بإمعان.

الجدول 31.15: متوسط تركيب الحمض الدهني لأسيل شحوم الحبوب (وزن %).

	14:0	16:0	16:1	18:0	18:1	18:2	18:3
القمح		20	1.5	1.5	14	55	4
الشيلم		18	<3	1	25	46	4
الذرة		17.7		1.2	29.9	50.0	1.2
الشوفان	0.6	18.9		1.6	36.4	40.5	1.9
الشعير	2	22	<1	<2	11	57	5
الدخن		14.3	1.0	2.1	31.0	49.0	2.7
الأرز	1	<28	6	2	35	39	3

تزن بذرة القمح 30-42 ملغ وتحتوي 0.92-1.24 ميكروغرام شحوم، حيث نجد أن الجنين وخلايا طبقة الألوون غنية بثلاثيات الغليسريد على هيئة أجسام كروية، في حين تسود الفوسفوليبيدات وغلايكوليبيدات في الأندوسيرم. يحتوي دقيق القمح 1.5-2.5% شحوم، اعتماداً على معدل الاستخلاص القمح، وجزء من شحومه تسمى شحوماً غير مرتبطة بالنشا، وهو جزء يستخلص بالمذيبات القطبية، مثل الماء المشبع بالبوتانول، في درجة حرارة الغرفة، وتقدر كميته بنحو 75% من المجموع الكلي للشحوم في الدقيق (الشكل 19.15). والباقي من الشحوم (25%) مرتبطة بالنشا (قارن 1.4.2.15).



الشكل 19.15: التمييز بين شحوم دقيق القمح من خلال ذوبانيتها. 1. استخلاص الدقيق بالبوتانول المشبع بالماء (WSB) في درجة حرارة الغرفة، 2. الاستخلاص بـ WSB في درجة حرارة 90-100°C، 3. الاستخلاص بتأثير البترول مع WSB.

يختلف الشحم غير المرتبط بالنشا عن الشحم المرتبط بالنشا، في القمح، في تركيبهما (قارن الجدول 28.15 والجدول 32.15). في الشحم غير المرتبط بالنشا المكون الرئيسي ثلاثيات غليسريد مع ثنائي غالاكتوزيل ثنائي أسيل غليسريد، في حين أن المكونات الرئيسية في الشحم المرتبط بالنشا ليزو فوسفاتيد، وفيه تشغل ثمانية الأسيل الموقع 1. يشاهد أن تناقص في كمية الأميلوز تترافق مع تناقص في محتوى الشحوم (الجدول 28.15). أن نسب الشحوم غير المرتبطة بالنشا تعتمد على درجة استخلاص الدقيق، ويؤدي رفع درجة الاستخلاص إلى زيادة محتوى ثلاثيات الغليسريد، لزيادة انتقال الجنين إلى الدقيق.

تتأثر الخواص الريولوجية للعجين بالشحوم غير المرتبطة بالنشا، وعند استخلاصها بمذيبات مختلفة القطبية تفصل إلى شحوم حرة وشحوم مرتبطة. يحوي جزء الشحم الحر 90% من الشحوم اللاقطبية الكلية وعلى 20% من الشحوم القطبية الكلية الموجودة في الجدول 32.15. عند عجن الدقيق لتحويله إلى عجينة يرتبط كامل الشحوم السكرية إلى الغلوتين، بينما يرتبط 70-80% من الشحوم الأخرى. أما مقدار ارتباط ثلاثيات الغليسريد فيعتمد على طريقة التداول مع العجينة، حيث تؤدي التهوية لزيادة الأكسجين، وبخاصة إضافة ليو أكسيجيناز (3.4.1.4.15) إلى زيادة الشحوم الحرة.

عند انتقال الدقيق إلى عجين يزداد ارتباط الشحوم، ويمكن قياس ذلك عبر تناقص قابليتها على الاستخلاص، ويُشرح هذا بالفرضيات الآتية. توجد الشحوم المتعادلة في الدقيق على هيئة أجسام كروية، غلافها مكون جزئياً من فوسفوليبيدات، وتستخلص بالمذيبات غير القطبية. في حين نجد أن الفوسفوليبيدات الأخرى وجميع الشحوم السكرية لا تستخلص إلا جزئياً

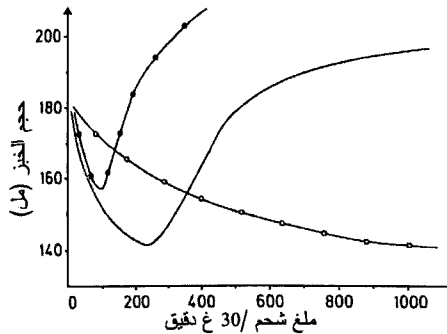
لأنها تشكل أطواراً سداسية الوجوه مقلوبة (2.2.15.8). وخلال تشكيل العجينة تؤدي إضافة الماء إلى تحويل سداسي الوجوه المنقلب إلى طور صفائحي، الذي يقوم بتثبيت المستحلب الميكروي للشحوم المتعادلة، بعدها تغلق حويصلات المستحلب الميكروية بشبكة بروتين الغلوتين، مما يؤدي إلى صعوبة في استخلاص الشحوم. فإذا بُعثرت العجينة في الماء تظهر الشحوم في الطور المائي وتفصل بالطرد المركزي الفائق عندما يتم هدم إطار بروتين الغلوتين بالإرجاع بمادة ثنائي ثيوتريول.

الجدول 32.15: الشحوم اللانثوية في دقيق القمح

	mg/100g ^a
شحوم غير قطبية (59%)	
Sterol lipids	43
Triacylglycerols (TG)	909
Diacylglycerols (DG)	67
Monoacylglycerols (MG)	53
Free fatty acids (FFA)	64
شحوم سكرية (26%)	
Sterol glycosides	18
Monogalactosyldiacylglycerols (MGDG)	115
Monogalactosylmonoacylglycerols (MGMG)	17
Digalactosyldiacylglycerols (DGDG)	322
Digalactosylmonoacylglycerols (DGMG)	52
[3p] فوسفوليبيدات (15%)	
N-Acyl-phosphatidyl ethanolamines	95
N-Acyl-lyso-phosphatidyl ethanolamines	33
Phosphatidyl ethanolamines	
Phosphatidyl glycerols	19
Phosphatidyl cholines	96
Phosphatidyl serines	
Phosphatidyl inositols	9
Lyso-phosphatidyl glycerols	5
Lyso-phosphatidyl cholines	29

^a على أساس المادة الجافة.

وتشرح الفرضية الثانية تناقص المقدرة على استخلاص الشحوم الحرة بالارتباط الانتقائي، أي ارتباط غلايكوليبيد إلى النشا والغلوتين، ولكنها لم تؤكد.



الشكل 20.15: تأثير الشحوم اللانثوية الحرة على جودة خبز دقيق القمح المسحوب الدهن — الشحوم الكلية —○— شحوم لا قطبية، —●— شحوم قطبية. (بحسب Morrison، 1976)

تؤثر إيجابياً الشحوم القطبية في سعة احتجاز العجينة للغاز وفي حجم المخبوزات (الشكل 20.15). ويفترض حدوث تأثيرين في شرحها. تتركز الشحوم القطبية في الطبقة المحيطة (غاز/سائل) وتثبت فقاعات الغاز بمنعها من الالتحام. يضاف إلى ذلك أن الحويصلات الشحمية تغلق الثغور التي تشكلت من غلاف بروتينسي أثناء العجين. وفي المقابل تقوم الشحوم غير القطبية بتأثير عام سلبي على المخبوزات في معظم أصناف القمح (الشكل 20.15).

تنتمي أشباه الكروتين والتوكوفيرولات إلى المكونات الصغرى لجزء شحوم الحبوب. يبلغ تركيز أشباه الكروتين الوسطي في دقيق القمح 5.7 ملغ/كغ. في حين يصل تركيزها في القمح القاسي، التي تبدي تلوناً أصفر أشد إلى 7.3 ملغ/كغ دقيق. توجد أشباه الكروتين الرئيسي اللوتين (قارن 2.1.4.8.3) بصورة حرة أو مؤسرة (أما أحادي أو ثنائي الأستر) مع الحموض الدهنية الموجودة في الجدول 31.15. وتوجد أصباغ أشباه الكروتين الآتية: β -كروتين، β -كروتينال، كريتوكستنان، زياكزنتين، أثراكسانتين (للبنيات انظر 1.4.8.3). يعتمد محتوى أشباه الكروتين في الذرة الصفراء على الصنف، وتركيزها بين 0.6-56.0 ملغ/كغ، والمركبين الرئيسيين لوتين، زياكسانتين.

يبين تركيب التوكوفيرولات في القمح (الجدول 33.15) أن نسبة شحوم الجنين والألورون في الشحوم غير النشوية يمكن تحديدها باستعمال واصمات β -T-3 و β -T. وتقدر كميتها 25%، ولكنها تختلف بشدة حسب عملية الطحن ودرجة الاستخلاص.

الجدول 33.15: محتوى التوكوفيرولات في أجزاء من حبة القمح.

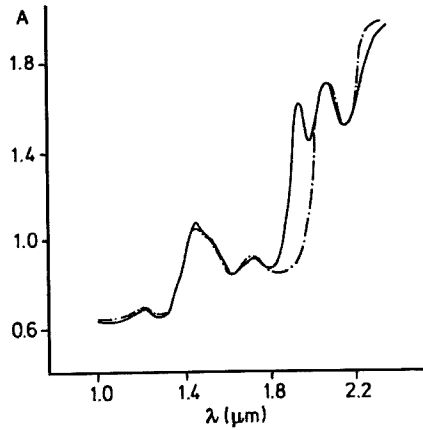
توكوفيرولات في ملغ/كغ				جزء الحبة
β -T-3	α -T-3	β -T	α -T	
n.d	n.d	114	256	الجنين
69	10	n.d	0.5	طبقة الألورون
13.5	0.45	0.10	0.07	السويداء

n.d لم يتم تحليله.

3.15 طحن الحبوب Cereals-Milling

1.3.15 القمح والشيلم Wheat and Rye

تتطلب مراقبة الجودة للمواد الأولية ومنتجات الطحن تعيين الماء، البروتين، والمعادن. وإن حزم الامتصاص العائدة للأغذية في منطقة قرب تحت الحمراء (0.8-2.6 ميكرومتر) مناسبة للتحليل الأساسي السريع (الماء، البروتين، دهن، سكريات... الخ). يظهر في منطقة NR اهتزازات التكافؤ للروابط CH، OH، NH، ولذلك تعطي الأغذية أعداداً كبيرة من قمم الامتصاص التي تقابل مكونات محددة، وذات شدات تتناسب مع كميات المكونات. يعطي الشكل 21.15 مثلاً عن امتصاص القمح في منطقة NIR. فالعينة التي تحوي ماء تمتص في الموجه 1.94 ميكرومتر، وبعد طرح امتصاص القمح الجاف وإجراء تعبير يمكن تحديد كمية الماء. ويوضح الجدول 21.15. المكونات الأخرى التي يمكن تعيينها في الأغذية باستعمال مطيافية قرب تحت الحمراء (NIR). لوحظ منذ بداية تطوير طرق لتعيين هذه المواد الغذائية أن قياسات IR بالانعكاس سهل إجرائها فنياً ولذلك أعطيت الاهتمام الكافي. ولوحظ أنه للحصول على نتائج مكررة يجب تثبيت مصدري الخطأ وهما نعومة العينات ووسطها. وسمحت التحسينات التقانية بتعريض الأغذية، مثل بذور الحبوب للأشعة ضمن مجال 0.8-1.1 ميكرومتر. وبالتالي أمكن تعيين محتوى الماء والبروتين في العينات غير المطحونة بقياس نفوذيتها. تستعمل القياسات في منطقة قرب IR في تكنولوجيا الأغذية كثيراً من أجل تقدير سريع لجودة المواد الخام (الجدول 34.15).



الشكل 21.15: امتصاص القمح المطحون في منطقة قرب تحت الحمراء NIR العينة الجافة (---) ومع 9 %w/w ماء (—).

الجدول 34.15: أمثلة من التحليل الكمي للأغذية بمطيافية قرب تحت الحمراء (NIR).

المكون	الغذاء
ماء	اللحوم، الحبوب، التحكم بعمليات تجفيف الثمار والخضار، شوكولا، قهوة
بروتين	لحوم، حبوب، حليب ومنتجاته
دهن	لحوم، حبوب، الحليب ومنتجاته، بذور زيتية
معادن	حبوب، لحوم
نشأ	حبوب
بنتوزان	قمح
β-غلوكان	شعير
ليزين	قمح، شعير

1.1.3.15 التخزين Storage

تخزن الحبوب بدون أن تفقد جودتها لمدة 2-3 سنة، على أن يتم خفض رطوبة البذور من 20-24% بعد الدرس، إلى 14% كحد أعلى. لأن الرطوبة المتدنية تمنع الفساد الميكروبي، وبخاصة المتكون من الأحياء المكونة للذيفانات الفطرية، وهي تخفض تنفس البذور، أي استقلالها.

يزال الماء من الحبوب ببطء بمحفظات من النوع المتموج (ripple) بوجود تيار من الهواء الساخن أو الغاز المشتعل بالدرجة 60-80°م، بمعدل 4% في كل مرور للمواد، وذلك لتجنب ضرر البذور بحدوث تجمع غير متحكم به. ويمكن تخزين الحبوب ذات الرطوبة العالية لفترات قصيرة في البرودة بدون حدوث تدهور في الجودة. تتعرض الحبوب المخزونة إلى التدخين لمكافحة الآفات، ويستخدم لهذا الغرض ألومنيوم ومغنسيوم فوسفيد، حيث يتفككان في الدرجة 20°م ورطوبة نسبية 75% إلى غاز PH_3 . ويمكن استخدام HCN وأكسيد الايتلين في التدخين.

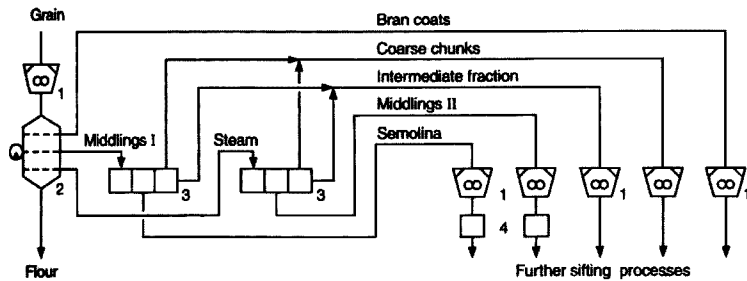
إن القمح والشيلم مناسبان لإنتاج منتجات المخازب وبخاصة الخبز ولذلك يسميان حبوب الخبز. تستخدم الحبوب الأخرى كإضافات لإنتاج منتجات المخازب، وتستهمل رئيسياً في منتجات أخرى مثل العصيدة (porridge) أو الفطيرة المحلاة (pancakes).

2.1.3.15 الطحن Milling

إن الهدف من الطحن هو الحصول على دقيق تسود فيه مكونات خلايا الأندوسيرم، ويزال من الدقيق بعملية الطحن الجزء الخارجي من البذرة ومنها الجنين وطبقة الألوورون (قارن الشكل 2.15). وليس من السهل تحقيق وإنجاز المتطلبات السابقة لأن وجود النلم في البذرة مع حجوم غير متساوية من خلايا طبقة الألوورون في الحبوب كل ذلك لا يسهل إزالة القشرة. ولهذا يجب كسر البذرة بجرص، ثم فصل الدقائق وفق الحجم، وبعدها يمكن إجراء مزيد من التفتيت.

ويتم في الخطوة الأولى من عملية الطحن تنظيف الحب من الشوائب مثل بذور الأعشاب البرية، القش، دقائق التراب، الحبات المتفسخة والفاسدة، الغبار... الخ. وتعتمد خطوة التنظيف على حجم بذرة الحبوب وعلى كثافتها النوعية، ونادراً ما تغسل بالماء، لأنه يعزز نمو الأحياء الدقيقة.

الخطوة الثانية في الطحن هي ترطيب الحب أو نقعها في الماء لمدة 3-24 ساعة، لأن رفع الرطوبة إلى 15-17% يسهل فصل خلايا النشوية في الأندوسيرم عن الجنين والقشرة. وقد يستعاض عن الأجزاء السابق بتكيف القمح في درجة حرارة عالية تصل حتى 65°م، وهو إجراء أسرع من النقع وله تأثير إيجابي على جودة الخبيز. ثم يجري تفتيت البذور على خطوات، تمر في كل خطوة على اسطوانات تقوم بخفض حجم الجسيمات بتطبيق قوى ضغط وقص، على أن يتبعها فصل الدقيق وفق حجم دقائقه باستعمال مناخل مستوية (الشكل 2.15). وعادة تتلاءم اسطوانات الطحن مع متطلبات الناتج، بدءاً من حجمها، نوع أحادي السطح، سرعة الدوران، المسافة الموجودة بين اسطوانتين تدوران في اتجاهين متعاكسين في سرعة متماثلة، وكل ما سبق يمكن اختياره وانتقاؤه وتعديله. يختلف طحن القمح عن طحن الشيلم لاختلاف بنية البذور فيهما، فبذرة القمح هشة وقصيمة، بينما بذور الشيلم صمغية أو دبة، ولذلك فإن الشيلم أقل ملائمة لطحن جريش خشن من القمح، بينما طحن القمح عملية يمكن تعديلها بصورة ينتج أولاً مخاليط القمح (grist) يتبعه الدقيق.



الشكل 2.15: طحن الحبوب، (1. اسطوانة الطحن، 2. مناخل، 3. و4. منقيات).

ينزع جنين بذرة الشيلم مباشرة، خلال مرحلة التنظيف لاتصاله المقلقل في حين نجد أن جنين القمح لا يُزال إلا بالمناخل. كما تُزال القشرة وجزء من طبقة الألوورون على هيئة نخالة.

يتضرر جزء (5-8%) من حبيبات النشا ميكانيكياً خلال عملية الطحن، ويعتمد مدى هذا الضرر على نوع وشدة عملية الطحن وعلى قساوة البذرة، فكلما زادت قساوة البذرة حصل ضرر أكبر. مع زيادة الضرر، فهما مهمان لعملية الخبز ومرغوبان إلى حد معين، وبما أن سرعة امتصاص الماء خلال عملية العجن وتدرج النشا أنزيمياً يزدادان مع زيادة الضرر، ولقياس مقدار الضرر الحاصل يتم تعيين الأميلوز المستخلص بمحلول كبريتات الصوديوم. تعين كبديل عن هذه الطريقة كمية النشا المتدركة بدون تهلیم، أي بالدرجة 30°م، بوساطة β -أميلاز. ويمكن تقدير كمية النشا المتضرر المتوقع حدوثها خلال عملية الطحن بتعيين قساوة البذرة، أي باستخدام مطيافية الانعكاس للأشعة قرب تحت الحمراء NIR (قارن الجدول 34.15).

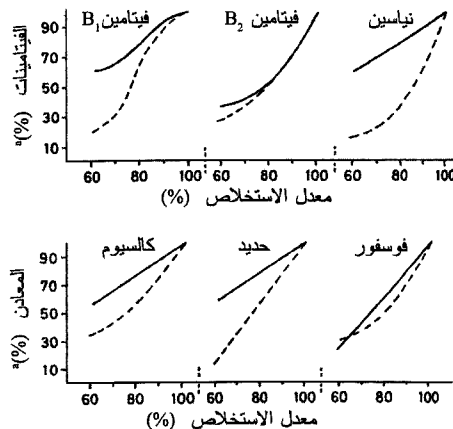
3.1.3.15 نواتج الطحن Milling Products

يقوم الطحان بتمييز النواتج النهائية لعملية الطحن على أساس حجم الجسيمات أو قطرها، أي إذا كان قطرها أكبر من 500 ميكرومتر فهي لجريش grist القمح، وما بين 200-500 μm للسميد semolina أو سميد ناعم farina الآسي من قمح الخبز، 120-200 μm لجسيمات الأندوسيرم الخشنة (dunst)، دقيق خشن 14-120 μm الدقيق flour. وعادة ما نشعر بجسيمات الدقيق الكبير عند وضعها بين إصبعين (دقيق القبض)، وبالعكس الدقيق الناعم الدقيق الذي يتراوح متوسط جسيماته 40-50 μm . يؤدي اختلاف طحن الدقيق عن بعضه إلى اختلاف واضح في جودة الخبز. بالإضافة إلى اختلاف الدقيق من صنف إلى آخر، وهذا ينطبق على أصناف القمح (قارن 1.1.4.15). وإن الجودة هنا تعتمد من أين أتى الدقيق المطحون، هل أتى من الأجزاء الداخلية أم الخارجية للأندوسيرم. ولذلك يتم التحكم بجودة الدقيق المطحون وهو في المطحنة من أجل إعطاء صفات خبزية مرغوبة. ويتم ذلك بالخلط أو المزج لإعطاء منتجات تجارية تتوافق مع المتطلبات المعيارية للسوق (أنظر في الأسفل). يعطي الجدول 35.15 خصائص بعض منتجات الطحن وتطبيقاتها.

الجدول 35.15: منتجات طحن القمح والشيلم

دقيق لجميع الغايات	دقيق متاح تجارياً للبيع بالمفرق للتحضيرات المنزلية لمنتجات الخبز
دقيق خاص	يستعمل لمنتجات مخايز خاصة مثل دقيق قوي الغلوتين لعمل خبز محمص، دقيق ضعيف الغلوتين لإنتاج فطائر طرية ورخوة أو ذات بنية هشّة.
دقيق مركب (جاهز للاستعمال)	دقيق خاص يحتوي مكونات أخرى مثل الحليب أو مسحوق البيض أو السكر تتطلبها تركيبة منتجات خبز مختاره.
جريش	مطحون خشن من حب مزال غلافه ولا يحوي الجنين وغلاف البذرة
جريش كامل القمح	مطحون كامل الحبة بما فيها الجنين

يعتمد التركيب الكيميائي للدقيق درجة الاستخلاص أثناء الطحن، أي على وزن الدقيق الناتج من 100 جزء وزني من الحبوب. ويوجد في الجدول 36.15 مثال على ذلك. عند زيادة درجة استخلاص الدقيق تتناقص نسبة النشا ويزداد مقدار المكونات التي تغلف البذرة مثل المعادن، الفيتامينات والألياف الخام (قارن الجدولين 8.15 و 9.15). إذا قارنا منتجات لها درجة الاستخلاص نفسها، نجد أن دقيق الشيلم يحوي نسباً عالية من المعادن والفيتامينات عما هو موجود في دقيق القمح (الشكل 23.15). وهنا يجب التوضيح أن بعض فيتامينات B مثل النياسين متوازنة تماماً لوجود تراكيز عالية منها في بذرة القمح مقارنة مع بذرة الشيلم، وبالتالي نقول إن تراكيز مثل هذه الفيتامينات هو متشابه في دقيق الشيلم والقمح (الجدول 6.15).



الشكل 23.15: تأثير معدل الاستخلاص الطحن على محتوى الدقيق من الفيتامينات B والمعادن في دقيق (بحسب *Lebensmittellexikon*, 1979) الشيلم، — القمح، ---^a محسوب على أساس نسبة مئوية من الكمية الكلية في الحبوب.

الجدول 36.15: متوسط تركيب دقيق القمح والشيلم^a.

A. دقيق القمح					
نموذج					
1700 ^b	1050	812	550	405	
معدل استخراج الدقيق ^c					
100%	82 – 85%	76 – 79%	64 – 71%	40 – 56%	
69.2	77.8	78.1	81.8	82.3	نشأ
12.7	12.9	13.0	12.3	11.7	بروتين (5.8 × N)
2.3	2.0	1.5	1.2	1.0	شحوم
13.4	6.0	5.6	5.0	4.7	ألياف غذائية ^d
1.7	1.05	0.81	0.55	0.41	معادن (رماد)
B. دقيق الشيلم					
نموذج					
1740	1370	1150	997	815	
معدل استخراج الدقيق ^c					
90 – 95%	84 – 87%	79 – 83%	75 – 78%	69 – 72%	
68.6	71.1	71.3	73.5	74.8	نشأ
11.7	9.6	9.6	8.03	7.2	بروتين (5.8 × N)
1.8	1.7	1.5	1.3	n.a.	شحوم
16.2	10.5	9.3	10.1	7.6	ألياف غذائية ^d
1.74	1.37	1.15	1.0	0.82	معادن (رماد)

^a وزن % من المادة الجافة لدقيق القمح والشيلم. متوسط رطوبة الدقيق 13%.

^b دقيق قمح كامل.

^c بيانات تقريبية.

^d الكربوهيدرات غير المهضومة (ذواب وغير ذواب في الماء)، لبغنين. n.a. غير محلل.

يتم إجراء تعيير لأنواع دقيق القمح على أساس محتواها من الرماد في أوروبا وبخاصة في ألمانيا. ويحدد نمط الدقيق = محتوى الرماد (وزن %) × 1000، وهذا يتوافق مع درجة الاستخلاص. وتوجد أمثلة في الجدول 36.15 لدقيق القمح والشيلم مع تركيبها الكيميائي المفصل. ويتعلق أيضاً محتوى البروتين والنشا بحجم جسيمات الدقيق (قارن الجدول 37.15). يمكن فصل عينة دقيق عبر استعمال التصنيف الهوائي إلى أجزاء غنية بالبروتين وأخرى غنية بالنشا، وذلك لاختلاف حجم جسيمات البروتين والنشا وكذلك كثافتهما. ويسمى الناتج دقيق أغراض خاصة. المنتج التجاري المسمى سميد (griess) مكون من خلايا الاندوسبروم لقمح دورم القاسي، ويحافظ هذا السميد على جسيماته خلال الطبخ ويستعمل بكثرة في إنتاج منتجات الباستا (المعكرونة)، ويحتوي السميد بعض المعادن والفيتامينات لأنه دقيق مطحون بدرجة استخلاص منخفضة.

الجدول 37.15: تأثير محتوى البروتين في أنواع دقيق القمح بحجم جسيمات الدقيق.

محتوى البروتين (وزن %)	كجزء من الدقيق (وزن %)	حجم الجسيم (ميكرومتر)
19	4	13-0
14	8	17-13
7	18	22-17
5	18	28-22
7	9	35-28
11.5	43	> 35

2.3.15 الحبوب الأخرى Other Cereals

1.2.3.15 الذرة الصفراء Corn

يُطحن اندوسيروم الذرة بعد إزالة الجنين إلى دقيق خشن لإعطاء عصيدة ذرة (*polenta*) وإلى دقيق ذرة لإعطاء الترتية¹ كيك مبسطه (*tortillas*). أما رقائق الذرة فتصنع من عجينة الذرة المطبوخة والحلوة بعد تجفيفها، ورقها، وتحميصها. وتصنع منتجات مماثلة من الدخن، الرز، الشوفان.

2.2.3.15 الحبوب ذات القشرة Hull Cereals

يتطلب إزالة القشرة من الرز والشوفان والشعير عمليات خاصة (قارن 4.1.15).

1.2.2.3.15 الرز Rice

يتضمن طحن الرز خطوات تصنيعية هي: رز خشن ← إزالة القشرة ← رز بنسي ← صقل لإزالة غلاف النخالة (غلاف البذرة والثمرة)، الجلديدية الفضية، الجنين وطبقة الألوورون ← صقل الرز للحصول على الناتج النهائي الرز الأبيض. ويحصل بذلك على (45-55%) رز غير مكسور، بذرة مكسورة أو دقيق (20-35%)، جزء مكون من القشرة (20-24%). إن الرز الأبيض اللامع هو ناتج من الرز النظيف بعملية الطحن السابقة مع إضافة التالك (سيليكات المغنسيوم) مع 50% محلول غلوكوز، مما يؤدي إلى حبات رز ذات مظهر لامع وغللاف شفاف.

يوجد في الرز الأبيض بالمقارنة مع الرز البنسي فيتامينات أقل (قارن الجدول 38.15) ومعادن أقل. ويمكن الحصول على منتج محسن غذائياً بعملية غلي الرز (*parboiling*)، التي استعملت في الأصل لتسهيل إزالة غلاف البذرة. يعامل نحو 25% من إنتاج العالم من الرز بالطريقة الآتية: الرز الخام ← نقع في الماء الساخن، التعريض للبخار في الأتوكلاف، ثم تجفيف وصقل ← أي الحصول على الرز المسبق السلق.

الجدول 38.15: محتوى الفيتامين في الرز المسبق السلق والأبيض والخام.

فيتامينات B (ملغ/كغ)			
فيتامين	رايبوفلافين	نياسين	
3.4	0.55	54.1	الرز الخام
0.5	0.19	16.4	الرز الأبيض
2.5	0.38	32.2	رز مسبق السلق

تحدث هذه المعاملة التغيرات الآتية: قلم النشا، لا يتراجع إلا جزئياً عند التجفيف، تخرب الإنزيمات بالحرارة، مؤدية إلى تثبيط الإنزيمات المسببة لحلمة الشحوم خلال حزن الرز. وتتفرق قطيرات الزيت (قارن 3.3.5.1) وهماجر الشحوم جزئياً من الأندوسيرم إلى الطبقات الخارجية لبذور الرز، وتتخرب مضادات الأكسدة، لذلك يكون الرز المغلي أكثر عرضة لحدوث فوق أكسدة الشحوم، ويظراً على المعادن والفيتامينات انتشار معاكس حيث ترحل من الطبقات الخارجية إلى الأندوسيرم الداخلي وتبقى هناك بعد فصل طبقة الألوورون (الجدول 38.15)، وتؤدي التغيرات السابقة الحادثة في النشا إلى تقليل زمن طبخ الرز. تظهر بعض أنواع الرز المنتشرة في آسيا عند طبخها رائحة تشبه الفشار، وهي غير معروفة في أوروبا وأمريكا. وترجع سبب هذه الرائحة إلى تشكيل مركب 2-أستيل-2-بيروولين، حيث وجد بتركيز 550-750 ميكروغرام/كغ في أصناف الرز العطرية وبتركيز أقل من 8 ميكروغرام/كغ في أصناف الرز قليلة الرائحة.

¹ الترتية Tartieas: كعكة مسطحة مدورة من دقيق الذرة.

2.2.2.3.15 Oats الشيلم

تنتج رقائق الشيلم بعملية تصنيع فيها الخطوات الآتية: تعرّض البذور (رطوبتها 12-16%) إلى البخار حيث ينخفض محتوى الرطوبة إلى 7-10% في غضون 2-5 ساعة من التسخين على درجة 90-100°م. وبعدها تزال القشرة (غطاء البذرة والثمرة) وتبقى البذرة المصقولة. يتبع ذلك إعادة التعريض للبخار والضغط بين اسطوانتي رُق، وتجفيف الرقائق الرطبة حتى يصل ماؤها إلى 10-11%. وهذا يعطي مردوداً 55-65%. وفي الواقع فإن هذه العملية التصنيعية التي تدخل فيها الحرارة مع الماء تعطل إنزيمات الشوفان التي تدخل في تطوير نكهة غير محببة. يكسب المركب (Z,E,E)-6,4,2-نوناداي اينال رقائق الشوفان رائحة حلوة خاصة بالحبوب، ولهذا المركب عتبة تذوق منخفضة للغاية ويتشكل من حمض لينولينيك.

3.2.2.3.15 Barley الشعير

تُعطي إزالة القشرة (غلف البذرة والثمرة) محاليط خشنة groats تعطي بعد طحنها نواتج قابل للبيع ذات جسيمات كبيرة أو ناعمة.

4.15 منتجات الخبز Baked Products

تصنع منتجات الخبز (لمراجعتها انظر في الجدول 39.15) من القمح المطحون والشيلم، ومن كميات صغيرة من أنواع الحبوب الأخرى وذلك بإضافة الماء والملح وعامل رفع ومواد أولية أخرى (السمنة، الحليب، السكر، البيض... الخ). ويكتنف إنتاج منتجات الخبز العمليات الآتية:

- اختيار وتحضير المواد الأولية.
- صناعة العجينة والتداول معها.
- الخبز.
- إجراءات للمحافظة على الجودة.

1.4.15 المواد الأولية Raw Materials

سوف تغطي هذه الفقرة من بين المكونات المكثفة في هذه التركيبة فقط الدقيق وتلك الإضافات التي تؤثر في ريولوجية أو صفات الخبز مع التأكيد على عوامل رفع العجينة ومحسنات الدقيق.

تعرف عملياً خصائص المواد الأولية والمضافات عبر تقويم الصفات الريولوجية للعجينة وعبر اختبارات الخبز. وقد قامت بحوث أساسية لفهم طبيعة مكونات الدقيق والتفاعلات التي تؤثر في سلوكها في العجينة وفي الخبز.

الجدول 39.15: تصنيف المنتجات المخبوزة.

خبز مع منتجات مثل الرقائق والكعك الخلو (كعك محلى، رقائق)	مصنوعة جزئياً أو كلياً من دقيق الحبوب، ورطوبتها بالمتوسط 15%.
تبلغ نسبة إضافة الحليب والسكر أو السمنة أقل من 10%. منتجات المخازن الصغيرة تختلف عن الخبز فقط بحجمها وشكلها ووزنها.	
منتجات مخبوزة ناعمة متضمنة منتجات زمن صلاحيتها طويل مثل البسكويت الهش وأقراص كعك محلاة	مصنوعة من دقيق الحبوب مع 10% على الأقل سمنة مع/أو بدون السكر بالإضافة إلى مكونات أخرى. تخفض الرطوبة كثيراً في المنتجات ذات زمن الصلاحية الطويل.

1.1.4.15 دقيق القمح Wheat Flour

يحتاج لإنتاج منتج مرغوب دقيق له خواص خبزية نموذجية، ولذلك يتم اختيار الدقيق ليتلاءم مع جودة المنتج المرغوبة (الجدول 35.15). تتأثر بشدة الجودة الخبزية للقمح بنوع طراز القمح وظروف نموه الزراعية (المناخ، المنطقة) وتتأثر بظروف تخزين الدقيق ومدة تخزينه. ومن الهام عمل إجراءات لضبط الجودة منذ البداية لتقييم جودة الخبز لدقيق القمح. ويقدر حجم جسيمات الدقيق ولونه بالتحليل الحسي. يعمل الدقيق المقبوض (3.1.3.15) من طرز غنية بالغلوتين. ويتصف هذا الدقيق بضعف امتصاصه للماء مقارنة مع الدقيق الناعم، ولذلك يعطي عجينة جافة.

إن فروقات اللون بين أنواع الدقيق هامة ويتم تقويمها بتبليبل عينة دقيق على خلفية سوداء (اختبار Pekar).

الجدول 40.15: تركيز مجموعات SH- وSS- في دقيق طرز مختلفة من القمح.

الطرز	SH	SS	SS/SH
	ميكرومول	في غ	دقيق
Kolibri	1.15	12.5	10.9
Caribo topfit	0.88	12.2	13.9
Strong Canadian wheats	0.95	13.4	14.1
^a Inland wheat I	0.75	10.2	13.6
^a Inland II	1.05	12.6	12.0
Canadian Western Red Spring			
Wheat (CWRS)	1.26	12.9	10.2

^a خلطات دقيق تجارية.

1.1.1.4.15 التحليل الكيميائي Chemical Assays

تعتمد حموضة الدقيق (وهي عدد المليمترات من 0.1 مول NaOH اللازمة لمعادلة 10 غ دقيق بوجود فينول فتالين كدليل) على درجة الاستخلاص وتراوح بين 2.0 مل/غ (الدقيق نموذج 450) و5.5 مل/غ (الدقيق نموذج 1800). وتدل أرقام الحموضة شديدة الانخفاض على دقيق قديم فقير، والحموضة الأعلى من 7.0 على وجود فساد ميكروبي.

محتوى الغلوتين هو الثمالة المتبقية من غسل العجينة المكونة من 10 غ دقيق ومعمونة بـ 6 مل من 2% محلول NaCl ثم تغسل بماء الحنفية. يعطي محتوى الغلوتين دليلاً على جودة الدقيق. إذا كان الغلوتين أقل من 20% يؤدي في كثير من الأحيان إلى تدهور العجينة عند تداولها بالآلة وإلى عيوب خبزية. وإن الغلوتين المرتفع لا يضمن جودة خبزية عالية (انظر طراز Maris Huntsmax، الجدول 41.5). ويتم تقويم قوة انتفاخ الغلوتين عبر قيمة الترسيب الموصى بها من Zeleny. وفي هذا الاختبار يتم تبثر الدقيق في كمية من مزيج مكون من حمض لاكتيك (3.8 غ) أيزوبروبانول (200 مل) والماء (800 مل). ويدل الحجم الكبير المرتفع لراسب الغلوتين والنشا على صفات جودة خبزية أفضل للدقيق المختبر.

يتناسب حجم الناتج المخبوز مع محتوى الدقيق من البروتين، وذلك لطرز قمع تمت في ظروف مناخية وترية مشابهة (الشكل 24.15)، ولا يحصل على علاقة خطية مشابهة مع أنواع دقيق أتت من طرز مختلفة، وهذا ما يدل عليه بوضوح وجود ميل شديدة الاختلاف لخطوط التحوف (التقهقر).

الجدول 41.15: بيانات جودة الخبز لبعض أنواع دقيق القمح.

طرز القمح ^أ			
Maris Huntsman	Nimbus	Monopol	
11.8	11.6	13.2	بروتين (%) مادة جافة ^ب
34.3	24.7	35.1	غلوتين رطب (%)
			فارينوغرام ^ج
59.8	54.8	59.2	امتصاص الماء (%)
2.0	1.0	5.0	زمن تطور العجينة (د)
0.5	1.5	5.0	زمن ثبات العجينة (د)
130	80	30	دليل تحمل المزج ^د (FU)
			اكستينسوغرام ^{هـ}
17	75	143	المساحة (قوة العجينة، سم ²)
110	680	700	مقاومة العجينة للتمدد (EU)
100	92	170	قابلية على التمدد (لمم)
			اختبار الخبز
دقيق، رطب	عادي	رطب بعض الشيء إلى عادي	سطح العجينة
ضعيف	قصير بعض الشيء	عادي	مرونة العجينة
510	630	738	حجم الخبز (مل)

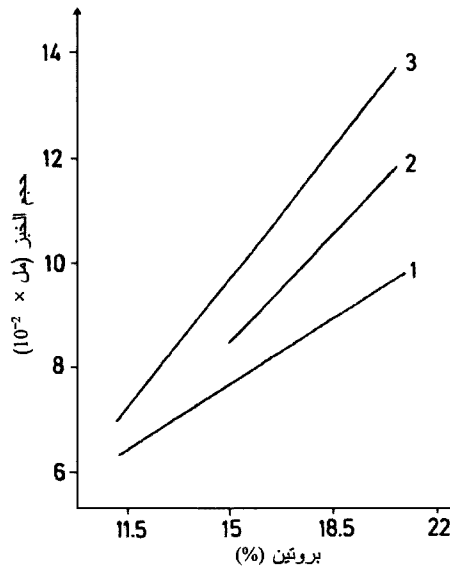
^أ تقابل طرز القمح جودة صنع الخبز جيد جداً (مونوبول) متوسط (نيمبوس) ضعيفة (مارس هنتس مان).

^ب عامل $5.7 \times N$.

^ج التوضيح في الشكل 26.15 تناسق العجينة: 500 FU.

^د مقاسة بعد 10 دقائق بوحدات الفارينوغرام (FU).

^{هـ} التوضيح في الشكل 29.15.



الشكل 24.15: أمثلة من العلاقة بين محتوى البروتين الدقيق وحجم الرغيف (بحسب Pomeranz، 1977). طرز أمريكية من القمح الشتوي

1. Chiefkan, 2 Blackhull, 3 Nebred. خطوط التقهقر اعتمدت على منتجات عدد كبير من العينات.

إن المتباينات المكتنفة هنا والمسؤولة عن خصائص الغلوتين هي تلك الواردة في الفقرة 4.1.2.15، وهي تشمل النمط

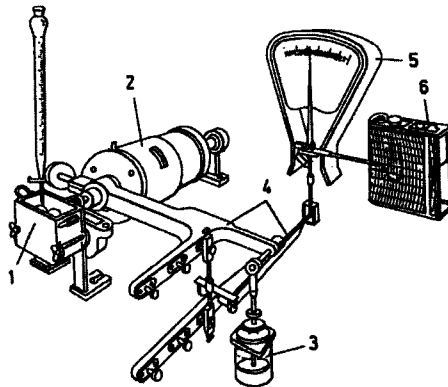
والكمية ودرجة البلمرة لتحت وحدات LMW و HMW للغلوتين وكذلك نسبة غليادين/غلوتينين. وعلى وجه العموم فإن بنية غلوتين القمح قد تم تقويمها لتستطيع وصف الفروقات في الخصائص التكنولوجية بين الأصناف.

تختلف طرز القمح في محتواها من مجموعات الثيول وثنائي الكبريت (الجدول 4.15). ويعني ذلك أن ثبات العجينة قد يتأثر بشدة بتبادل SS/SH بين بيتيد-SH منخفض الوزن الجزيئي وبين بروتينات الغلوتين. وهذا أيضاً يعني أن الترابطات الإيجابية بين محتوى مجموعات SH و SS في الدقيق، أو بين نسبها إلى بعضها تنعكس في جودة الخبز، فقد وجد أن معاملات الارتباط تبلغ نحو 0.6. وهذا في الواقع يتوافق مع الملاحظات (1.4.1.4.15) التي تدل على أن هذه العلاقات هي أعقد مما توصلها العلاقات السابقة ولا يمكننا اختزالها بالتعبير عنها بثوابت جودة بسيطة يسهل قياسها.

من بين جميع الإنزيمات في الدقيق يُركز في ضبط الجودة على تعيين نشاط إنزيم الأميلاز، ويعبر عن ذلك باختبار رقم السقوط (Hagberg and Perten)، حيث يسقط نموذج خاص من خلط يحوي اسطوانة خلال روبة مائة من الدقيق، ويحسب زمن السقوط اللازم حتى تصل الاسطوانة مسافة معينة ضمن ظروف معيارية. وتشير النتائج من ضمن أشياء أخرى إلى علاقة ثبات حبيبات النشا بوجود إنزيمات الأميلاز. ويجب القيام بتعيين قيمة الديكسترين لتقييم نشاط الأميلاز النوعي، ويتم ذلك بطريقة طورت من قبل Lammerzahl لقياس حلمهة دكسترين معياري بوجود مستخلص الدقيق. تشمل قوة الاختمار للدقيق (1.6.1.4.15) تعيين قرينة المالتوز (نشاط دياستاز). ويتم هذا التعيين كميًا بقياس السكريات المرجعة قبل وبعد التحضين لمعلق دقيق في الدرجة 27°C لمدة ساعة واحدة، فإذا احتوى الدقيق أقل من 1% فهو معزز ضعيف للاختمار، وتدل القيم فوق 2.5% على دقيق مأخوذ من بذور منبته، ويعطي صفات جودة خبزية ضعيفة.

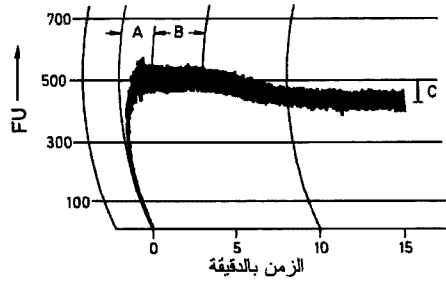
2.1.1.4.15 التحاليل الفيزيائية Physical Assays

تقسم الأدوات المستخدمة عملياً بكثرة في تعيين الخصائص الريولوجية للعجينة إلى قسمين أدوات تسجيل عجن العجينة وأدوات اختبار الشد. ويتابع تطور العجينة بجهاز برايندر فارينوغرام (الشكل 25.15)، وفيه يقاس حجم الماء الممتص من الدقيق لعمل عجينة محدد فيها مسبقاً القوام (القوام الطبيعي)، حيث يسجل هذا الجهاز قوام العجينة مع الزمن كما هو مبين في الشكل 26.15.

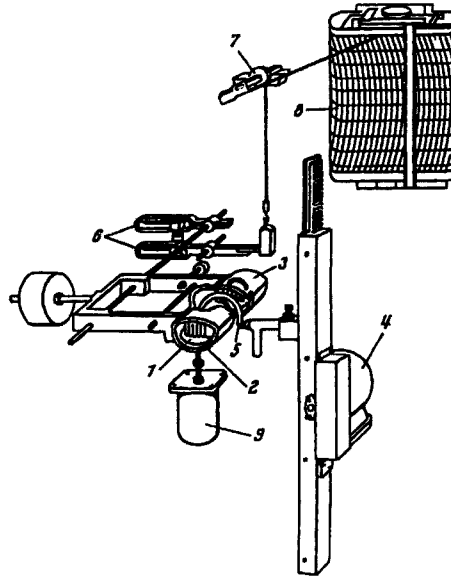


الشكل 25.15: جهاز فارينو غراف (بحسب Rohrlch and Thomas, 1967). يتألف الجهاز من عجانة أو مزاج منظوم الحرارة، (1) محرك شفراته محرك كهربائي، (2) يعمل عزم التدوير للتفاعل الجاري بنظام عتلة، (4) موصول إلى ميزان تحليلي دقيق به سلم مشعر، (5) يسجل آتياً التغيرات على شريط ورق مسجل، (6) تُحمد حركة نظام العتلة في وعاء يحوي زيت، (3) مخطط فارينوغرام ينتج من علاقة القوة مع الزمن.

يوضح شكل مخطط فارينوغرام بالإضافة إلى امتصاص الماء خواص الدقيق. ولقد حددت قرائن مختلفة (كما في الشكل 26.15)، حيث تشير عادة إلى العجينة في حالة قوامها الأعظمي بوحدات الفارينوغرام FU وتأخذ الرقم 500 FU.



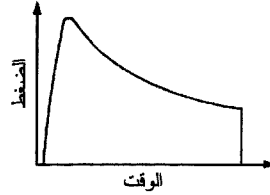
الشكل 26.15: فارينوغرام. تعود البيانات الآتية إلى تقييم جودة الدقيق: A: زمن تطور العجينة، B: ثبات العجينة (تناسق العجينة لا يتغير)، C تناقص قوام العجينة بعد زمن معين، هنا 12 دقيقة. FU وحدات فارينوغرام.



الشكل 27.15: أكستنسوغراف (بحسب Rohrlch and Thomas، 1967). تثبت قطعة اسطوانية من العجينة (1) بملاقط العجينة (3) وتوضع على شوكة الميزان (2) يبدأ المحرك (4) الخاص بوحدة التمدد (5) ويتحرك الذراع إلى الأسفل في العجينة ويتوسع بسرعة ثابتة. وفي آن واحد تنقل القوى التي تقاوم التمدد عبر نظام عتله (6) إلى نظام ميزان (7) متصل بذراع تسجيل لخريطة مستطيلة لمسجل (8) تتصل شوكة نظام الميزان مع محمد زيتسي (9) لتخفيف الحركة (اللف).

يمتص الدقيق الذي يحوي غلوتينا قوياً ماء أكثر ويحتاج إلى وقت أطول وزمن للثبات والاستقرار أكبر من الدقيق فقير بالغلوتين (الجدول 41.15). ويحصل على نتائج متماثلة بجهاز سوانسون ومكسوغراف المسمى جهاز Swanson working. تشد قطعة معيارية من العجينة بمخلب خاص بجهاز أكستنسوغراف برايندر حتى تنقطع (الشكل 27.15). وبين الشكل 29.15 رسماً لقوة (مقاومة التمدد) ضد مسافة الشد (القابلية على التمدد)، وهذا الرسم يعطي معلومات حول ثبات العجينة وسعتها على الاحتفاظ بالغاز وتحملها للتخمير. تدل الأمثلة الواردة في الجدول 41.15 أن طراز Monopol يملك غلوتينا قوياً. أما طراز Nimbus فله غلوتين قصير كما هو واضح في قابليته على التمدد. في حين أن طراز Maris Huntsman الذي يحتوي غلوتينا ضعيفاً جداً كما هو واضح من المقاومة الضعيفة لعجينته على التمدد ومن سحوبته الضعيفة، ومن المساحة الصغير جداً

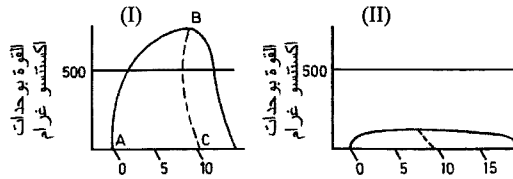
للتمدد. نحصل على نتائج مشابهة مع جهاز شويين اكستونسوغراف أو جهاز أليفوغراف المستعمل بكثرة في فرنسا، وفيه توضع قطعة من العجين على سطح مثقب وتنفخ إلى كرة. ثم يرسم الضغط داخل الكرة ضد الزمن (قارن الشكل 28.15). وبعكس جهاز اكستونسوغراف برابندر فإن العجينة تتمدد في اتجاهين، ولكن في الجهازين يحسب مقاومة العجينة للتمدد ومدى قابليتها على التمدد من الارتفاع الأقصى ومن عرض المخطط المرسوم في جهاز أليفوغرام.



الشكل 28.15: أليفوغرام (انظر النص).

Baking Tests 3.1.1.4.15

يُحصل على معلومات مباشرة حول جودة الخبز لدقيق ما من اختبارات الخبز التي تجري في ظروف معيارية. ويتم عادة تقييم حجم الخبز (الجدول 41.15)، والشكل، وبنية اللب ومرونته، ومذاق ناتج الخبز، ولتحقيق ذلك يؤخذ 1000 غ دقيق لكل منتج.



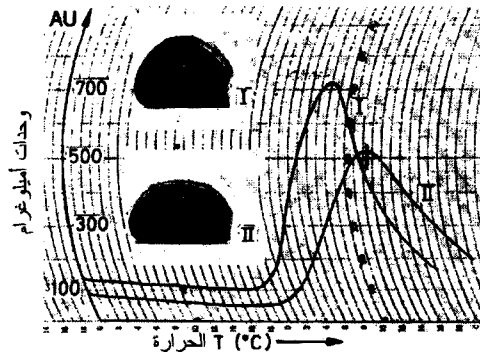
الشكل 29.15: اكستينسوغرام لعجينة عادية (I) وضعيفة (II). لتقييم الجودة عينت المتناوبات الآتية: المقاومة للتمدد، ارتفاع المنحني في قمته (B-C) المبين في اكستينسو غرام بوحدات (EU). القابلية للتمدد، الطول على محور السينات بين C-A بالملم. مساحة التمدد (A-B-C-A) سم² تتعلق بمدخول الطاقة اللازم للوصول إلى المقاومة القصوى. رقم اكستينسوغرام (الجودة الكلية للعجينة) هو نسبة مقاومة التمدد إلى القابلية للتمدد (السحبية).

عندما تكون تكاليف الاختبارات مرتفعة ومكونات الدقيق والمضافات غير متاحة أو في حالة تقويم طراز جديد يكفي في هذه الحالة بضع مئات من البذور، ويستعمل عندها اختبار خبز ميكروي، مع 10 غ دقيق لكل منتج خبز (قارن الشكل 35.15). وإذا كانت الكمية المتاحة أقل من ذلك 2 غ كاف، حيث تعجن العينة في ميكسو غراف وتخبز في كبسولة.

2.1.4.15 دقيق الشيلم Rye Flour

إن أهم الاختبارات لتقويم الخواص الخبزية لدقيق الشيلم هو اختبار رقم السقوط (قارن 1.1.1.4.15) واختبار أميلوغراف. والاختباران يعتمدان على الخواص الهلامية للنشا وعلى وجود α -أميلاز، حيث نجد أن ارتفاع نشاط α -أميلاز يؤدي إلى انخفاض رقم السقوط.

جهاز الأميلوغراف هو مقياس لزوجة يعتمد على قياس الالتواء الدوراني، وهذا الجهاز يقيس تغيرات اللزوجة في معلق مائي للدقيق كتابع لدرجة الحرارة، ويسمى المنحني الناتج أميلوغرام (الشكل 30.15)، وفيه نرى أن مع ارتفاع درجة الحرارة يوجد سقوط بسيط أولي يتبعه ارتفاع شديد في اللزوجة إلى حددها الأقصى. ويرجع هذا إلى التهلم الشديد للنشا. وتقرأ عندها قيمة اللزوجة ودرجة الحرارة عند اللزوجة القصوى (تعكس درجة الحرارة نهاية التهلم).



الشكل 30.15: أميلوغرام لنوعي دقيق شيلم (بحسب H. Stephan, 1976).

القمة العظمى للتهدم	درجة التهدم	α-أميلاز	
720 AU	67°م	عالي	الدقيق I
520 AU	73.5°م	منخفض	الدقيق II

AU: وحدات أميلوغرام.

يجب وجود علاقة مثالية بين نشاط α-أميلاز وجودة النشا في دقيق الشيلم ذو الخصائص المتوازنة. يؤثر مدى تدرك النشا بالإنزيمات في ثبات غشاء خلية - الغاز التي تتشكل عند تحرر الغاز في العجينة والتي تتماسك خلال الخبز إلى لب ذو بنية مرنة. تحتوي هذه الغلف بتوزانات، وبروتينات حبيبات نشا سليمة إضافة إلى نشا مهلم ومحلّمة جزئياً. يوجد في الشيلم نشاط عالٍ لإنزيم α-أميلاز مما يؤدي إلى الفرق الكبير في درجة الحرارة بين تلك اللازمة لتعطيل الإنزيم (قريبة من 75°م) وتلك المحتاجة لإنهاء تهدم النشا. وهذا ما يؤدي إلى إنتاج خبز فقير لحدوث تدرك كبير للنشا خلال صناعة الخبز، مما يؤدي إلى تجميع أغشية خلية - الغاز، فيهرب الغاز، ويحتجز في الفراغ الكائن تحت قشرة الرغيف (I في الشكل 30.15). يُعطى وجود نشاط - α أميلاز منخفض، وبخاصة إذا ترافق مع وجود تهدم نشا خفيف إنتاج بنية متماسكة ذات لب هش قصيم.

3.1.4.15 التخزين Storage

يكتسب دقيق الشيلم خواصه الخبزية الفضلى بعد تخزينه 1-2 أسبوع بعد الطحن، بينما يحتاج دقيق القمح 3-4 أسابيع. ومدة التخزين تسمى "بفترة النضج". يحتاج القمح إلى زمن التخزين السابق لحدوث عمليات الأكسدة لإعطاء غلوتين أقوى (أقصر). وفي هذا الزمن يتناقض تركيز غلوتاثيون داخلي المنشأ (GSH, GSSG)، التي تخفض ثبات الغلوتين في صناعة العجينة (قارن 3.2.15)، إلا أن سرعة هذا التناقض تعتمد على الطراز.

يمكن تخزين الدقيق إذا كانت رطوبته أقل من 12% في الدرجة 20°م وبوجود رطوبة نسبية أقل من 70% لمدة تزيد على 6 أشهر بدون حدوث تغير واضح في جودته الخبزية.

يؤدي استعمال Cl_2 ، ClO_2 ، $NOCl$ ، N_2O_4 أو NO أو معاملته بمركب ثنائي بنزويل أو بيروكسيد الأسيتون في تدخين الدقيق إلى تخرب أشباه الكروتين، ويغدو الدقيق مبيضاً. لا تعرف بعد التفاعلات التي ترافق مع استعمال Cl_2 ، $NOCl$ ، ClO_2 وبيروكسيد الأسيتون لأنها تقدم في آن واحد تحسناً في الجودة الخبزية للدقيق الذي له غلوتين ضعيف.

4.1.4.15 تأثير الإضافات/المكونات الصغرى على خصائص الخبز لدقيق القمح

Influence of Additives/Minor Ingredients on Baking Properties of Wheat Flour

تختلف الصفات الخبزية لأنواع دقيق القمح بشدة فيما بينها (قارن الجدول 41.15). ففي مخبزٍ صغيرٍ تقليدي يقوم الخباز

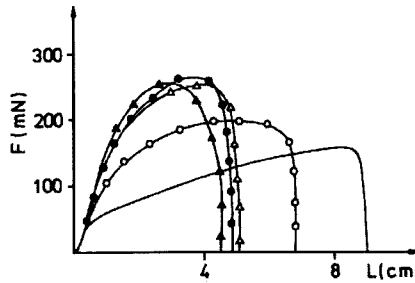
باستعمال خبرته للتعويض عن التغيرات في جودة المواد الأولية، ومنها المرونة في صياغة نسب المكونات، كيفية التداول مع العجينة وخبزها، وجميع هذه المتغيرات يمكن تعديلها حتى نحصل على الناتج النهائي المرغوب.

أما في المحبز الكبير الآلي فيتطلب الإنتاج الاقتصادي تجانس المواد الأولية وتجانس خصائصها. وتستعمل الإضافات عندما يكون من الضروري إجراء تعديلات على خصائص الدقيق حتى تلائم متطلبات عملية الخبز (وكمثال خفض زمن تداول العجينة مع مدحول طاقة قليل). وتستعمل الإضافات للتأكد من أن الناتج النهائي يفي بالمعيار المعمول به. ومنها إضافة حمض اسكوربيك، والبرومات القلوية، أو طحين الصويا النشط إنزيمياً، وكلها تؤدي إلى تحسين جودة الدقيق إذا كان ضعيف الغلوتين، أي في عمل الخبز أو خبز الكعك. وعندما توضع الإضافات السابقة تغدو العجينة أكثر جفافاً ويوجد زيادة في مقاومة العجينة للشد وزيادة تحمل الخلط وثبات الاختمار. وزيادة على ما سبق يزداد حجم الخبز ويتحسن قوام اللب. يحتاج حمض اسكوربيك وليبو اكسجيناز حتى تعمل إلى الأكسجين، ولذا فإن الفائدة منهما تعتمد على شدة خلط العجينة التي يتم فيها التقاط الأكسجين من الهواء.

وعلى عكس الإضافات السابقة يلاحظ حدوث تأثيرات معاكسة عند إضافة السيستين أو البروتينازات، التي تؤدي إلى ليونة الغلوتين. ويصنع البسكويت من عجينة لينة طرية لم يوضع فيها إلا القليل من الطاقة. ويذكر من الإضافات التي تؤثر في صفات الريولوجية وفي جودة منتجات الخبز عوامل الاستحلاب، السمونة، الملح، الحليب، دقيق الصويا، α -أميلاز، مستحضرات البروتيناز، وشراب النشا.

1.4.1.4.15 حمض اسكوربيك Ascorbic Acid

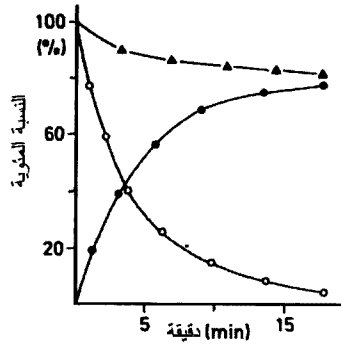
ميز *Jorgensen* الفعل المحسن لحمض اسكوربيك (Asc) منذ عام 1935. فقد وجد أن كميات بسيطة (2-10 غ لكل 100 كغ دقيق) تسبب في معظم الحالات تحسناً في الدقيق، حيث تغدو العجينة أقوى (الشكل 31.15) وأكثر جفافاً ويزداد حجم الرغيف. ويساهم في هذه الفعالية ناتج أكسدة حمض اسكوربيك وهو حمض هايدرواسكوربيك (DHAsc) (الجدول 42.15)، إلا أن استعماله غير اقتصادي. ففي المثال الوارد في الشكل 31.15 تعطي إضافة 40 ملغ/كغ من Asc تأثيراً أقوى في العجينة من إضافة 20 ملغ/كغ. ولا يعطي رفع الإضافة إلى 80 ملغ من Asc وحتى إلى 160 ملغ/كغ أي تحسن. وبالمقارنة مع عوامل أكسدة مثل الرومات لم يلاحظ أي فعل عند تجاوز الجرعة.



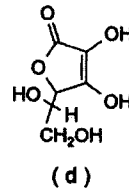
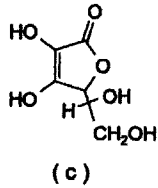
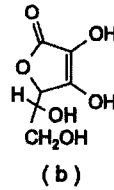
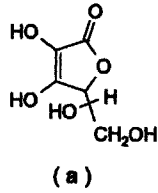
الشكل 31.15: الخصائص الريولوجية لعجينة القمح כתابع للتركيز المختلفة من إضافات L-threo حمض اسكوربيك (Asc) (بحسب Kieffer، غير منشورة). تمت اختبارات قوة الشد مع عجينة مصنوعة من 10 غ دقيق Flour. إضافات حمض اسكوربيك (ملغ/كغ) 20 (○-○)، 40 (●-●)، 80 و 120 (▲-▲)، 160 (Δ-Δ). شاهد بدون إضافات —.

يتأكسد حمض اسكوربيك المضاف للعجينة أثناء صنعها وبسرعة كبيرة إلى DHAsc (الشكل 32.15). وتحول المتخيلات الفراغية لحمض سكوربيك إلى بعضها بالسرعة ذاتها. بينما نجد على العكس أن المتخيلات الفراغية الأربعة لـ Asc (البنية

الفراغية في الشكل 33.15) مع ما يقابلها من DHAsc تختلف بتأثيرها كمحسن في الدقيق، وهذا ما يوضحه الجدول 42.15 الذي يبين أن L-Threo-Asc (فيتامين C) له أعلى تأثير كمقوي للعجينة، في حين أن المصاوغين erythro-Asc هما تأثير ضعيف، ولا يوجد للمصاوغ D-Threo-Asc أي تأثير على الإطلاق. والاختلافات السابقة تتوافق مع الخاصية النوعية لركيزة إنزيم GSH ديهيدروجيناز في الطحين (قارن 7.2.2.15)، لأنه من المفترض أن يدخل هذا الإنزيم في عملية تحسين الدقيق عندما يضاف إليه Asc، كما هو واضح في الشكل 34.15.



الشكل 32.15: أكسدة حمض اسكوربيك في عجينة مصنوعة من دقيق القمح (بحسب Nicolas et al., 1980) o-o حمض اسكوربيك، ●-● حمض دي هايدرو اسكوربيك ▲-▲ مجموع حمضي اسكوربيك ودي هايدرو اسكوربيك.



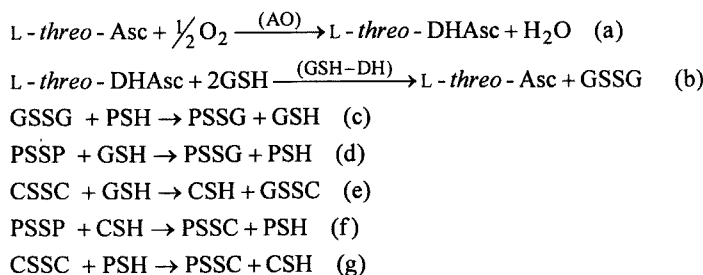
الشكل 33.15: البنات الكيميائية للمتصاوغات الفراغية لحموض اسكوربيك (a) L-ثريو اسكوربيك (فيتامين C)، (b) D-ثريو اسكوربيك، (c) D-ارثيرو اسكوربيك (حمض ايزو اسكوربيك)، (d) L-ارثيرو اسكوربيك.

الجدول 42.15: تأثير المضافات على الخصائص الريولوجية لعجينة القمح.

المضاف	مقاومة التمدد (%)	قابلية على التمدد ^a (%)
(0.15 ميكرومول/غ دقيق)		
الشاهد (بدون مضاف)	100	100
سيسستين	63	106
غلوتاتيون (الشكل المرجع)	56	105
L-ثريو - حمض اسكوربيك	147	58
D-ارثيرو - حمض اسكوربيك	122	93
L-ارثيرو - حمض اسكوربيك	118	93
D-ثريو - حمض اسكوربيك	94	88
L-ثريو-D-هايدرو اسكوربيك اسيد	145	56

^a قيم نسبية.

عندما يخلط الأوكسجين الجوي في العجينة يقوم أولاً بأكسدة Asc إلى DHAsc (التفاعل a في الشكل 34.15). وتقوم اسكوربيك أسيد أو أكسيداز بتسريع التفاعل (قارن 9.2.2.15) مع العوامل الأخرى، مما يؤدي إلى أكسدة GSH الموجود في الدقيق إلى ثنائي كبريت (التفاعل b)، ويستمر هذا التفاعل بسرعة كبيرة لقيام GSH-DH بتحفيزه (قارن 7.2.2.15) ويحتاج هذا الإنزيم إلى DHAsc كعامل مساعد. يشرح تشكل حمض اسكوربيك ثانية كفاية كمية صغيرة نسبياً لتحسين الدقيق. أما GSSG المتشكل بالتفاعل (b) فيجري عليه تبادل SH/SS مع بروتينات الغلوتين (التفاعل c)، وهو تفاعل يجري بسرعة وخاصة عند إضافة Asc. وهكذا نرى في هذه التفاعلات أن GSH يدخل في بروتينات الغلوتين لإنهاء تفاعلات البلمرة عبر مركب وسطي GSSG. ونرى أن GSH المتشكل في التفاعل (c) يؤكسد مباشرة. وسلسلة التفاعلات (a ← b ← c) تتوقف عندما يتحول جميع GSH إلى GSSG أو عندما يدخل في بروتينات الغلوتين. وينتج عن ذلك أن GSH يسحب بمعظمه من العجين قبل أن يتمكن من إزالة البلمرة في بروتينات الغلوتين عبر تبادل SH/SS. وإذا لم تسحب من العجين تستمر التفاعلات (d)–(f) بدون أي عرقلة. ونخلص إلى نتيجة أن التفاعل (d)، مقارنة مع التفاعل (c)، يؤدي إلى تطرية العجينة لأن GSH تشطر بصورة نوعية الروابط ثنائية الكبريت ما بين الجزئيات في بروتينات الغلوتين (3.2.15).



الشكل 34.15: التفاعلات التي تحدث عند تحسين الدقيق بإضافة حمض اسكوربيك. (بحسب Grosch to Wieser، 1999). Asc, ascorbic acid؛ DHAsc, dehydroascorbic acid؛ GSH, reduced glutathione؛ GSH-DH, glutathione dehydrogenase؛ AO, ascorbic acid oxidase؛ PSSP, gluten proteins؛ CSSC, cystine؛ CSH, cysteine؛ GSSG, oxidized glutathione؛ glutathione

وتبين النتائج الملخصة في الجدولين 43.15 و 44.15 أن السيستين الحر يزداد بسرعة عند صناعة العجين، ويمكن شرح ذلك بالتفاعل (e) في الشكل 34.15، والذي يُرى أن GSH يتفاعل مع السيستين الموجود في الدقيق، حيث تؤدي زيادة السيستين بدورها إلى إزالة البلمرة لبروتينات الغلوتين (التفاعل f). فإذا أضفنا L-threo-Asc إلى العجينة يتأكسد GSH بسرعة (التفاعل b) وهذا يؤدي بدوره إلى ممارسة تثبيط قوي على التفاعل (e) البطيء أصلاً، مما يرفع السيستين قليلاً (الجدولين 43.15، 44.15). وبالتوافق مع الصفة النوعية للركيزة (7.2.2.15) GSH-DH، فإن D-erythro-Asc تقريباً غير فعال، كما يزداد السيستين ويتناقص GSH في التجربة بدون أي إضافة (الجدول 43.15). ويشرح مخطط التفاعلات في الشكل 34.15 خيرة الخباز من أن قوام العجينة يمكن أن يُخفف بإضافة السيستين بغض النظر عن وجود L-threo-Asc. لا يمنع حدوث تفاعل f بسبب نوعية الركيزة التي توجد نحو GSH فقط. أما التفاعل (g) فيعزز بإضافة L-threo-Asc لأن إرجاع السيستين (التفاعل e) يثبط عندما يختسب GSH. وبالتالي نرى أن السيستين يدخل في تبادل SH/SS مع بروتينات الغلوتين وفق التفاعل (g) بصورة يزداد فيها PSSC، كما برهن في التجارب النموذجية.

وتشرح سلسلة التفاعلات في الشكل 34.15 وملاحظة أن Asc لا يمكن زيادته إلى جرعات مفرطة. ويتوقف تأثير Asc في اللحظة التي يرتبط فيها جميع GSH إلى GSSG ولا تقوم زيادة تراكيز Asc بأي عمل.

الجدول 43.15: تأثير L-ثريو و-D-ارثيرو حمض اسكوربيك (Asc) على تركيز السيستين (CSH) والغلوتاثيون في عجينة القمح.

العينة ^a	المضاف (30 ملغ/كغم)	CSH (نانومول/كغم)	CSH (نانومول/كغم)
دقيق	بدون مضاف	100	13
عجينة	بدون مضاف	44	42
عجينة	L-ثريو اسكوربيك	20	28
عجينة	D-ارثيرو اسكوربيك	39	41

^a إنتاج العجينة: عجن الدقيق DNS (0.78% رماد، 10 غ) مع الماء (6.5 مل) بالدرجة 30°م لمدة دقيقتين. صب التروجين السائل على العجينة وحففت بالتجميد، وعين GSH وGSH بالتحليل بالنظائر.

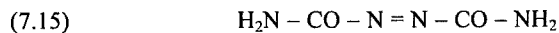
الجدول 44.15: تغيرات تركيز غلوتين (GSH) والسيستين (CSH) في العجينة المضاف إليها L-ثريو- حمض اسكوربيك أو برومات.

المضاف ^a	GSH (نانومول/غ)			CSH (نانومول/غ)		
	- زمن العجن (د) في الدرجة 30°م					
	3	9	20 + 9 ^b	3	9	20 + 9 ^b
بدون مضاف	57	22	17	68	28	31
L-ثريو اسكوربيك (30 ملغ/كغم)	11	6	2	26	17	19
KB ₃ O ₃ (50 ملغ/كغم)	40	20	11	52	26	27

^a دقيق DNS المستعمل بجوي 124 نانومول/غ GSH و22 نانومول/غ سيستين.
^b أعطى للعجينة فترة راحة 20 دقيقة.

2.4.1.4.15 البرومات، أزوديكاربوناميد Bromate, Azodicarbonamide

إن إضافة البرومات القلوية إلى الدقيق تمنع الليونة الزائدة للغلوتين خلال صنع العجينة. ويتضمن التفاعل أكسدة الغلوتاثيون داخلي المنشأ إلى شكله ثنائي الكبريت. تتفاعل البرومات ببطء أقل من حمض اسكوربيك (الجدول 44.15). بعد فترة عجن لمدة 3 دقائق يتناقص GSH من 124 نانومول/غ إلى 40 نانومول/غ ويزداد السيستين من 22 نانومول/غ إلى 52 نانومول/غ. وهذه الأرقام السابقة قريبة نسبياً من القيم الموجودة في العجينة بدون إضافات. هذا ولا يبقى إلا 11 نانومول/غ من GSH ولا يزداد السيستين إلا قليلاً بعد إضافة Asc. ولا يبدو أن تفاعلات البرومات في العجينة قد وضحت حتى الآن. وتدل التجارب النموذجية أن البرومات يمكن أن تربط بين بروتينات الغلوتين عبر تشكيل روابط ثنائية الكبريت بين الجزئيات. وعندها فإن أكسدة GSH لا تكون خطوة حاسمة في تحسين الدقيق. يمكن الإفراط في جرعة البرومات، مقارنة مع Asc، لأن آلية أخرى تدخل في التفاعلات في هذه الحالة. ترجع البرومات بكاملها إلى بروميد خلال الخبز بدون برومات مكونات الدقيق. يعد أزوديكاربوناميد ذا أهمية كأحد محسنات الدقيق.



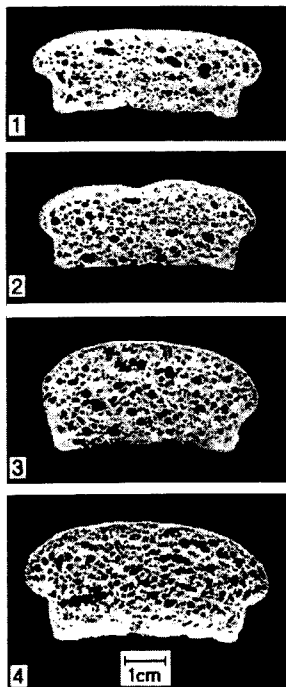
لأنه يحسن صفات العجينة الآتية من دقيق خفيف الغلوتين ويخفف كذلك الطاقة اللازمة لخلط العجينة (قارن الشكل 40.15). ولم تعرف تفاصيل التفاعلات الداخلة.

3.4.1.4.15 ليبوأوكسيجيناز Lipoxygenase

إن إضافة كمية بسيطة من دقيق الصويا الفعّال إنزيمياً إلى عجينة القمح يؤدي إلى زيادة تحمل المزج وتحسن الصفات الريولوجية وقد تزيد من حجم الخبز. لا يشاهد تأثيرها على ريولوجيا العجينة إلا مع المزج بقوة عالية بوجود الهواء. تؤدي

إضافة دقيق فول الصويا الفعّال إنزيمياً إلى تبيض صبغات أشباه الكروتين في دقيق القمح، وهذا التأثير مرغوب عند الرغبة في إنتاج خبز أبيض. لا يضاف من دقيق الصويا الفعّال إنزيمياً إلا 1% تقريباً لأن المستويات الأعلى من ذلك تولد نكهات غير مرغوبة.

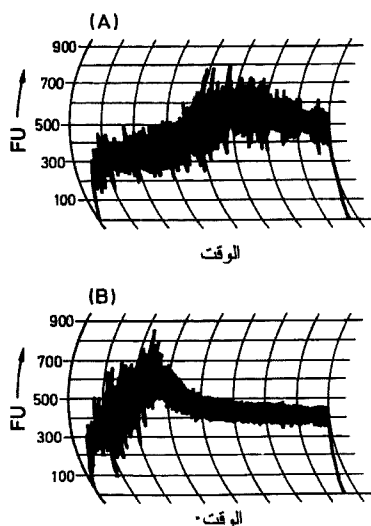
برهن على أن ليوأوكسيجيناز غير نوعي (قارن 2.2.7.3) هو المسؤول عن التأثير المحسن (الشكل 35.15)، وأن التأثير المبيض يسببه دقيق الصويا الفعّال إنزيمياً. يقوم هذا الإنزيم بخلاف إنزيم دقيق القمح داخلي المنشأ بتحرير جذور بيروكسي التي تقوم بمساعدة أكسدة أشباه الكروتين والمكونات الأخرى للدقيق.



الشكل 35.15: تحسن جودة دقيق القمح بإضافة إنزيم ليوأوكسيجيناز غير متخصص من الصويا^a (بحسب Kieffer and Grosch، 1979) الإضافات 1 شاهد (بدون إضافات حجم الخبز 31 مل)، 2 مستخلص صويا مسحوب الدهن ليوأوكسيجيناز فيها ميثبط حرارياً (31 مل)، 3 مستخلص صويا مسحوب الدهن فيها 290 وحدة من ليوأوكسيجيناز^b (35 مل). 4 إنزيم منقى من النمط-II-285 وفعالته 285 وحدة (37 مل).^a النتائج خبز على نطاق صغير 10 غ دقيق طراز Clement. ^b وحدة الإنزيم = ميكرومول/دقيقة، قبط أو كسجين. مع حمض لينوليك كركيزة.

4.4.1.4.15 Cysteine

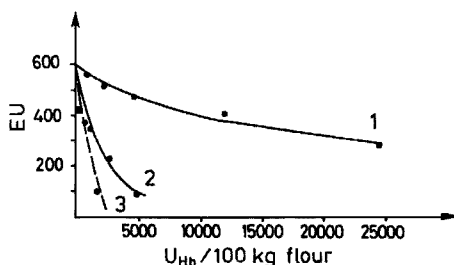
يقوم السيستين بشكله الهيدروكلوري بتلين الغلوتين لحدوث تبادل SH/SS مع جزء الغلوتينين، وفي هذا التأثير نرى أن مقاومة العجينة للتمدد تتناقص والقابلية للسحوية تزداد (قارن الجدول 42.15). وهذا يؤدي إلى تناقص في زمن تطور العجينة وثباتها كما هو واضح في فارينوغرام (الشكل 36.15)، الذي يظهر بوضوح تأثير إضافة السيستين. ويظهر أن الدقيق إذا كان قوي الغلوتين وفيه مستوى الأمثل من السيستين يميل إلى زيادة حجم الخبز، لاحتباس الغاز، قبل الخبز، ضمن العجينة وإعطائه عجينة أسفنجية أوضح. تقوم كبريتيت الصوديوم بفعل مشابه لما يقوم به السيستين.



الشكل 36.15: فاريوغرام. تأثير سيستين هيدروكلوريد على دقيق قوي الغلوتين (بحسب Finney، 1971، A شاهد بدون إضافات) B سيستين مضاف (120 ppm).

5.4.1.4.15 بروتييازات (الببتيدازات) (Proteinases (Peptidases))

تستعمل مستحضرات البروتييازات سواء أكانت من منشأ ميكروبي أم نباتي في تلين العجينة (قارن 1.2.2.7.2)، وعملها هو حلمة البروتين، أي حلمة بروتين الغلوتين. ولذلك نرى أن تأثيرها على ريولوجيا العجينة يعتمد على طبيعة الإنزيمات وعلى فعالية المستحضرات تجاه بروتينات الغلوتين، ويرى ذلك في الشكل 37.15. يقوم البروتيياز الفطري بتدريك أقل للغلوتين، رغم أن له نشاط حلمة مساوياً عند اختباره مع ركيزة هيموغلوبين، ويسبب ذلك تناقصاً أقل في مقاومة العجينة للتمدد مقارنة مع التحضيرات الإنزيمية البكتيرية، وهذا بدوره أكثر كفاءة من الباباين.



الشكل 37.15: تأثير تحضرات بروتيياز على المقاومة للبسط (بوحدة اكستينوسوگرام) لعجينة دقيق القمح (بحسب Sproessler، 1980). تحضرات البروتيياز: 1 فطري، 2 باباين، 3 بكتيري، استعمل الهيموغلوبين كركيزة لتعيين وحدات نشاط البروتيياز.

إن البروتييازات الفطرية، بسبب انخفاض فعاليتها الإنزيمية وتحملها الجرعة العالية، هي ملائمة لتجويد الدقيق المحتوي غلوتينا قوياً والذي يستعمل لصنع خبز الكعكة المحلاة (buns) على كل حال، يفضل استعمال التحضرات الإنزيمية البكتيرية في إنتاج البسكويت و wafers (بسكويت رقيق هش) لأنها تدرك بشدة الغلوتين وتعطي قطعاً من العجينة مسطحة بدقة وشكلها ثابت. وتفضل الإنزيمات البكتيرية لإعطاء الناتج النهائي المسامية وقوة القضم.

تبين البيانات الواردة في الجدول 45.15 للخبز الأبيض المحضر مع الباباين أو بدون وجود ارتفاع في الحموض الأمينية الحرة في اللب ومركبات الكربونيل الطيارة في القشرة عند إضافة البروتيياز. وتتحلل الحموض الأمينية من بروتينات الدقيق طالما بقيت

إنزيمات البروتينازات فعالة خلال عملية الخبز، حيث تتغير عبر تدرج *Strecker* (7.4.4.2.4) إلى مركبات الكربونيل الطيارة في القشرة. تتحسن رائحة الخبز، وكذلك لون القشرة، عبر تكسب مركبات ميلانودين الناتجة من تفاعلات الاسمرار الإنزيمية.

الجدول 45.15: تأثير إضافة البايان في صنع الخبز الأبيض (القيم ميكرومول/غ مادة جافة).

المكون	بدون بايان	مع البايان
حموض أمينية حرة	183	186
عجينة	182	272
لب	10	15
قشرة	158	217
مركبات كربونيل طيارة		

6.4.1.4.15 الملح Salt

يظهر مذاق الخبز عند إضافة 1.5% من الملح إلى العجينة. يزيد NaCl من ثبات العجينة العجينة، مثل الأملاح الأخرى التي تحوي كاتيونات صغيرة (مثل فومارات الصوديوم أو الفاتيات)، ويفترض أن هذا راجع إلى أن الأيونات تقوم بعمل قناع يحجب التدافع بين جزيء بروتين غلوتين وجزيء آخر له ذات الشحنة، مما يسمح بتقارب كاف بين جزيء وآخر، مما يستدعي قيام تأثيرات كارهة للماء وأخرى محبة للماء.

7.4.1.4.15 عوامل الاستحلاب، الشورتينغ (السمنة) Emulsifiers, Shortenings

تتعلق جودة خبز الدقيق وبصورة إيجابية مع محتواه من الشحوم القطبية وبخاصة الشحوم السكرية (قارن 5.2.15). ويمكن اكتساب تحسينات أخرى في خواص العجينة، وفي نتائج الخبز النهائي وطزاجة المنتج النهائي وطول زمن التخزين (قارن 4.4.15) بإضافة عوامل استحلاب إلى العجينة، مثل الليستين الخام (قارن 1.1.4.3) أحادي وثنائي أسيل غليسريد أو مشتقاتها التي أستر فيها مجموعة أو مجموعات OH بمحوض الخل، أو طرطريك، أو لأكتيك، أو أحادي أسيتيل أو ثنائي أسيتيل حمض الطرطر (قارن 2.3.3 و 1.3.15.8). وما ورد من فرضيات ذكرت في 5.2.15 لا تزال تحت المناقشة لشرح هذا التأثير في عملية الخبز.

تؤدي إضافة ثلاثي أسيل غليسول (شورتينغ) بصورة عامة إلى خفض حجم المنتج النهائي، ولكن يوجد استثناءات تعتمد على صنف القمح. فمن الواضح في الدقيق I في الجدول 46.15 أن إضافة 3% من الشورتينغ أدت إلى زيادة جوهرياً في حجم الخبز. وهذا وتضاف عوامل الاستحلاب أيضاً لتأخير تعتيق اللب (قارن 4.4.15).

الجدول 46.15: تأثير الشورتينغ على حجم الخبز الناتج.

دقيق القمح	حجم الخبز ^a
I	بدون شورتينغ
	مع شورتينغ 3%
II	65.5
	71.8
^b III	51.6
	46.3

^a اختبار الخبز تم على مقياس صغير (10 غ دقيق)

^b دقيق فقير بجودة الخبز.

8.4.1.4.15 α-Amylase أميلاز

يحتوي الطحين كمية بسيطة جداً من السكريات التي تستقبلها الخميرة (قارن الجدول 30.15). ولذلك ينصح بإضافة سكروز أو قطر النشا بمعدل 1-2% إلى العجينة للمحافظة على نمو مفضل للخميرة ولتوفير CO₂ اللازم لرفع العجينة. ولا شك

بأن الرفع المتجانس الممتد على فترة زمنية يحسن جودة كثير من النواتج النهائية للخبز، حيث يكتسب اللب بنية ناعمة ومسامية متجانسة، وتأخذ القشرة مرونة أكبر.

إن الدقيق الآتسي من القمح غير المنبت به بعض β -أميلاز والقليل جداً من α -أميلاز (1.2.2.15). وهكذا تتدرك كمية بسيطة من النشا إلى مالتوز قابل للتخمر خلال التداول مع العجينة. وتعطى قيمة المالتوز دليلاً على مدى تدرك النشا (قارن 1.1.1.4.15). ولذلك فإن إضافة α -أميلاز على هيئة دقيق مولت أو من مستحضرات ميكروبية يزيد من قدرة الدقيق على حلמה النشا.

يزداد نشاط α -أميلاز وكذلك مستويات المالتوز والغلوكوز عند إنبات الحبوب، وبالتالي تؤدي إضافة دقيق المولت إلى تعزيز نمو الخميرة في العجينة، إلا أن إضافته إلى دقيق به غلوتين ضعيف غير مناسب لوجود نشاط محلل للبروتين في المولت. توجد مستحضرات α -أميلاز خالية من النشاطات المحللة للبروتين مصدرها الأحياء الدقيقة (قارن 2.2.2.7.2).

توجد أمثلة في الجدول 47.15 توضح تأثيرات α -أميلاز من مصادر مختلفة على جودة الخبز. تعطي أميلازات المولت والفطور تأثيرات مماثلة، في حين أن α -أميلاز الثابتة حرارياً والآتية من العصوية الرقيقة *Bacillus subtilis*، ذات نشاط طويل حتى داخل الفرن، يمكن أن تستعمل بكفاءة زائدة. تستعمل نواتج نشاط α و β -أميلازات كمواضع تفاعل لتفاعلات الاستمرار الإنزيمية، وتؤثر كذلك في رائحة ولون القشرة. تضاف α -أميلاز إلى الدقيق لتقييم الخواص الخبزية وكذلك لتأخير تعتيق اللب (قارن 4.4.15).

الجدول 47.15: تأثير مستحضرات α -أميلاز على نتائج الخبز

الخبز الأبيض		α -تحضرات الأميلاز	
اللب	الحجم (مل)	النشاط ^a (وحدات)	النشأ
البنية	المسام		
متوسط	متوسط	2400	بدون إضافة
جيد	جيد	2790	140
جيد	جيد	3000	560
جيد	متوسط	2860	1120
جيد جداً	جيد جداً	2750	140
جيد	جيد	2900	560
متوسط	متوسط	2950	1120
جيد	جيد	2600	7
متوسط	جيد	2600	35
ضعيف جداً	ضعيف	2640	140

^a وحدات α -أميلاز في 700 غ دقيق.

9.4.1.4.15 Milk and Soy Products الصويا ومنتجات الحليب

تضاف منتجات الألبان كالحليب المقشود والحليب كامل الدسم والشرش والكيزين إلى الطحين مع توليفة من المكونات والمضافات التي سلف ذكرها. وتستعمل منتجات الألبان السابقة إما بهيئة مسحوق وإما سائل أو بصورة كاملة أو مسحوق مسحوق الدسم. ويضاف في مثل هذه الحالات بروتينات تزيد من مقدرة العجينة على ضم الماء وتوفر لباً عصرياً.

5.1.4.15 تأثير المضافات على الخصائص الخبزية لدقيق الشيلم

Influence of Additives on Baking Properties of Rye Flour

يحتاج دقيق الشيلم في الغالب إلى تعزيز مقدرة على ضم الماء، ولذا يضاف لهذا الهدف 1-2% دقيق مسبق التهلل. يُمارس

عملياً التحميص الاصطناعي لعجينة الشيلم، وعليه ستُغطى هذه المظاهر.

1.5.1.4.15 الدقيق مسبق التهلم Pregelatinized Flour

يصنع الدقيق مسبق التهلم من حبوب مطحونة كالقمح، الشيلم، الرز، والدخن... الخ بسلقها وتعريضها إلى البخار في أتوكلاف (معقم)، ثم تجفيفها وإعادة طحنها. وقد يخلط في بعض الأحيان الناتج من الدقيق مسبق التهلم بدقيق جوار (guar) أو ألبينات.

2.5.1.4.15 الحموض Acids

يستعمل دقيق الشيلم في خبز الخبز إذا جرى على العجينة تخمر حامضي، (2.2.4.15). وينجز التحميص الاصطناعي بإضافة حمض لاكتيك، أو أستيك، أو طرطريك أو ستراتيك إلى عجينة الشيلم أو بإضافة الأشكال الحامضية لأملاح الصوديوم أو الكالسيوم لحموض أورثو أو بيروفوسفور. ويتم إنجاز التحميص بإجراء تحضيرات أخرى، مثل ما يسمى بإضافة الحموض الحاففة أو الحموض سريعة الذوبان، والمكونة من دقيق مسبق التهلم مخلوط مع مركز عجينة حامضي أو جريش حبوب مسبق التخمر ببكتريا لبنية. تختلف قيمة الحمض (لتعريفها انظر (1.1.1.4.15) من 100 إلى 1000.

6.1.4.15 عوامل رفع العجينة Dough Leavening Agents

تعطى العجينة المكونة فقط من الدقيق والماء كتلة كثيفة مسطحة. ولا يحصل على المنتجات المخبوزة ذات اللب المسامي مثل الخبز إلا بعد رفع العجينة، وينجز ذلك في عجينة القمح بإضافة الخميرة، وفي المنتجات الخبيز الناعمة يضاف مسحوق الخبز baking powders. ينجز رفع عجينة الشيلم الخام بتحويلها إلى عجينة حامضية بإضافة مجموعة تتضمن بكتريا حمض لاكتيك وحمض الخل.

1.6.1.4.15 الخميرة Yeast

يستعمل مقدار محدد (الجدول 48.15) من خميرة تخمر سطحي، السكرية الجعوية *Saccharomyces cerevisiae*. تفضل الخميرة العادية التي تدرك السكروز بدلاً من المالتوز، يستعمل خمائر خاصة سريعة الاختمار تستطيع استقلال السكرين الثنائيين في نفس السرعة، مما يؤدي إلى اختصار زمن الاختمار. تختلف الخمائر في درجة حرارة نموها المفضلة (24-26°م). وفي درجة الحرارة المفضلة لإجراء الاختمار (28-32°م). يبلغ رقم pH المفضل للنمو 4.0-5.0. تكوّن الخميرة إضافة إلى CO₂ والايثانول الذي يرفع العجينة عدداً متنوعاً من مركبات الرائحة (قارن 1.2.3.5). ولا يعرف فيما إذا كان نمو الخميرة يؤدي إلى تحرير مركبات تؤثر في ريولوجيا العجين، ولكن يبدو أنه لا يوجد تأثير لبروتيناز الخميرة وGSH.

2.6.1.4.15 عوامل الرفع الكيميائية Chemical Leavening Agents

يؤدي تفاعل كل من الماء والحمض والعوامل الكيميائية الرافعة (مسحوق الخبز) إلى تحرير CO₂. وقد يحصل تحرير غاز CO₂ في العجينة قبل أو أثناء الخبز في الفرن. تتكون عوامل الرفع من مصدر لتوليد CO₂، وهي ثاني كربونات الصوديوم، وحامل حمضي، عادة ما يكون ثنائي صوديوم ثنائي هيدروجين ثنائي فوسفات، وبعض الأحيان يستعمل أحادي كالسيوم فوسفات [Ca(H₂PO₄)₂]. يستعمل غلوكون-8-لاكتون أو الطرطر (طرطرات البوتاسيوم الحامضة) كحامل للحمض في

مسحوق الخبز الخالي من الفوسفات. تحوي خلاطات الرفع الخالية من الفوسفات والمنتجة على نطاق تجاري حمض ستريك أو ملحه الصودي الحمضي. تخلط في مساحيق الرفع المكونان المتفاعلان مع مائي مكون من نشا ذرة أو رز أو قمح أو التبيوكة (مستحضر نشوي) أو في بعض الأحيان دقيق قمح مجفف. ويضاف المائي بنسبة حتى 30%. ودور المائي هو منع تخرر CO₂ قبل أوانه. ويوجد في السوق أيضاً مساحيق خبز منكهة بالفانيلين أو اتيل فانيلين.

الجدول 48.15: كمية الخميرة المستعملة في الخبز ومنتجات الخبز الأخرى

الخميرة المضافة* (%)	منتجات الخبز
1.5-0.5	خبز شيلم
2.0-1.0	خبز خليط شيلم
2.5-1.5	خبز خليط قمح
4.0-2.0	خبز قمح
6.0-4.0	لحافات فطور
10.0-6.0	البقسماط (بسكويت)

* على أساس كمية الدقيق

ويجب على مسحوق الخبز أن يحمر 2.85-2.35 غ CO₂، ويكافئ 1.25 ل/ل، لكل 500 غ دقيق. تستعمل في حالات إفرادية NaHCO₃ وحدها في بعض أنواع أقراص الكعك الحلاة الثابتة للتخزين، وتستعمل كربونات الأمونيوم الهيدروجينية (NH₄HCO₃) لأنواع أخرى. يرفع كعك العسل والزنجبيل بـ NH₄HCO₃، وفي معظم الحالات بالمشاركة مع K₂CO₃ ويستعمل في بعض البلدان وعلى نطاق ضيق مزيج 1:1. من كربونات الأمونيوم الهيدروجينية مع كربامات الأمونيوم H₂NCOONH₄، وكلا المركبين يتفككان فوق الدرجة 60°م إلى NH₃ وCO₂ وماء.

2.4.15 تحضير العجينة Dough Preparation

1.2.4.15 إضافة الخميرة إلى عجينة القمح Addition of Yeast to Wheat Dough

1.1.2.4.15 الإضافة المباشرة Direct Addition

يُخلط مباشرة الدقيق والماء والخميرة والملح والمواد الأولية الأخرى لتكوين العجينة.

2.1.2.4.15 الإضافة غير المباشرة Indirect Addition

تنمو الخميرة في الدرجة 25-27°م في سائل مهوئ جيداً ومخمر مسبقاً وفيه دقيق وماء وبعض السكر. وبعد فترة زمنية محدودة يمزج السائل مع كتلة من الدقيق والماء والمكونات الأخرى وتكون العجينة بمساعدة خلاط. ويتم في عملية الإضافة غير المباشرة والمتواصلة للخميرة إضافة بادئ سائل خاص (اسفنجي القوام)، له pH 5.3-5.0، ومغضن في الدرجة 38°م حتى تتطور الرائحة. ويساق هذا السائل المتخمر الناضج الاسفنجي بصورة مستمرة وبكمية محسوبة إلى العجان الذي يتم فيه عمل العجينة.

2.2.4.15 تكوين العجينة الحامضية Sour Dough Making

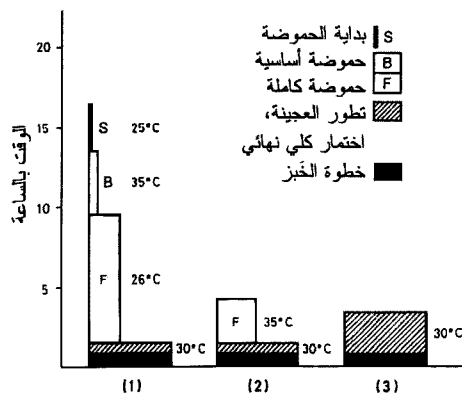
عندما تتكون العجينة الحامضية (خفض pH إلى 4.0-4.3) يكتسب دقيق الشيلم الرائحة وخواص المذاق النموذجية لخبز الشيلم (قارن 5.1.15).

يوجد في العجينة الحامضية خميرة (*saccharomyces cerevisiae*, *Saccharomyces minor* وغيرها) التي تعد مسؤولة

رئيسية عن رفع العجينة، يضاف إليها نبيت معقد من البكتريا يسود فيها البكتريا المكونة لحمض لاكتيك *Lactobacillus* (*Lactobacillus brevis*, *Lactobac. San Francisco plantarum*).

تحضر العجينة الحامضية بطرق مختلفة تختلف بشدة في طول المدة اللازمة (الشكل 38.15). ففي الطريقة التي تنجز عبر ثلاث مراحل يؤخذ بالاعتبار درجة الحرارة الفضلى والرطوبة المطلوبة للخميرة والبكتريا. وتفضل الخميرة النمو في 26°م، بينما تفضل البكتريا المرغوبة النمو في 35°م.

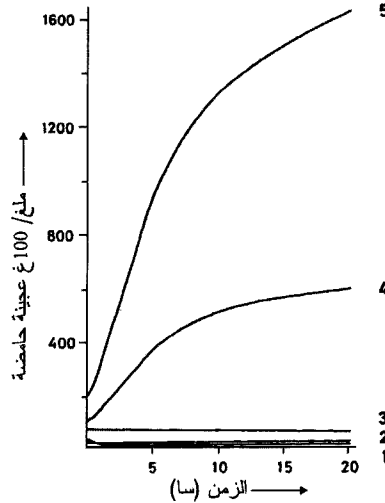
ويبدأ أولاً في طريقة المراحل الثلاث بتلقيح معلق مائي من الدقيق، وهذه هي المرحلة الأولى لطور تكدس الحموضة الكامل (الشكل 38.15). وبعد النضج تضاف كمية أخرى من الدقيق والماء ويستمر في المرحلة الثانية، وهي مرحلة الحموضة الأساسية في الدرجة 35°م، ويتابع في المرحلة الثالثة بطريقة مشابهة للمرحلة الثانية بإضافة متطلبات الحصول على الحموضة الكاملة (معلق البادئ) في الدرجة 26°م.



الشكل 38.15: الزمن اللازم لمختلف طرق تطور العجينة الحامضية (بحسب Rothe، 1974). 1. طريقة من ثلاث مراحل، 2. تخمير قصير، 3. استعمال عوامل تخمير العجينة.

لا يوضح الشكل 38.15 إلا شروط التحضين الأساسية. ومن المعروف أن اختلافات الحرارة التي يتم فيها الحضان تؤدي إلى التأثير في طيف نواتج الاختمار. ففي درجة حرارة أعلى (30-35°م) يتشكل تفضيلاً حمض لاكتيك (الشكل 39.15)، وفي درجة حرارة أقل (20-25°م) ينتج مزيد من حمض لاكتيك. تسمى النسبة المرغوبة من حمض اللبن: حمض الخبز "بالنسبة الاختمارية" وهي قريبة إلى 20:80. وفي وجود نسبة يرتفع فيها حمض الخبز يتكون مذاق حامضي، حاد وشديد. تحدد نسبة دقيق الشيلم في الناتج النهائي كمية الشيلم الحامضي (الحموضة الكاملة) التي يجب إضافتها إلى العجينة في مرحلة التحضير، وتبلغ هذه الكمية 35-45% في خبز الشيلم، بينما تضاف العجينة الحامضية بنسبة 40-60% (على أساس دقيق الشيلم) لخبز الشيلم الخليط. يكون نمو الخميرة مهماً في الطريقة الحامضية القصيرة. أما في حالة الحصول على الصفة الحامضية في مرحلة واحدة، والتي تدوم لمدة 3 ساعات، تضاف الخميرة، وعندما تغدو العجينة جاهزة للاستعمال (الشكل 38.15)، إلا أن هذه الطريقة المختصرة تحتاج إلى كمية أكبر من البادئ الذي حفظ من عجينة سابقة حامضية ناضجة. ويمكن توفير وقت إضافي باستعمال محمضات العجينة (قارن 2.5.4.15). (والشكل 38.15) توفر الطريقة الحامضية القصيرة جميع الحموض العضوية اللازمة للحصول على المذاق الحامضي في النواتج النهائية للشيلم، إلا أنه يعوزها وجود مركبات الرائحة وطلائعها التي تتولد منها مواد الرائحة أثناء الخبز. أما في طريقة المراحل الثلاث للحصول على شيلم حامضي فيتحمله جزء من بروتينات الدقيق بإنزيمات البروتينازات الآتية من النبيت المجهرى إلى حموض أمينية حرة تدخل في تفاعلات *Maillard* خلال عملية الخبز

مؤمنة مزيداً من الرائحة الشديدة.



الشكل 39.15: تشكل الحموض في العجينة الحامضة مع الزمن بالدرجة 30°م (بحسب Robe، 1980)، 1. مالات، 2. بيروفات، 3. سيرات، 4. أسيتات، 5. لاكتات.

3.2.4.15 العجن Kneading

تتميز عملية العجن بالمراحل الآتية: خلط المكونات والتبيل، تطور العجينة وتلدن العجينة. إن كمية الطاقة المدخلة في عجن العجينة وخواص العجينة وحجوم الخبز الناتج كلها متعلقة في بعضها البعض. يمر حجم الخبز خلال حجم أمثل اعتماداً على مدخول طاقة العجن (الشكل 40.15). ينزاح حجم الرغيف المثالي إلى مدخول طاقة أدنى مع دقيق ضعيف الغلوتين ونحو مدخول طاقة عالٍ مع دقيق قوي الغلوتين ويتوقع لهذا الحجم المثالي أن يتأثر بمحسنات الدقيق. فزيادة هذه المضافات وبخاصة أزوديكربوناميد إلى العجينة يؤدي إلى تناقص تدريجي في مدخول الطاقة اللازمة للعجن (الشكل 40.15).

تغدو العجينة أكثر رطوبة وتبدأ بالالتصاق إلى جدران الجرن وتنخفض قدرتها على الاحتفاظ بالغاز إذا زادت أو نقصت الطاقة عن المقدار الأمثل (قارن 5.2.4.15، الشكل 44.15، 14، 56). يحتاج تطور عجينة دقيق القمح ضعف زمن العجن الذي يحتاجه دقيق الشيلم.

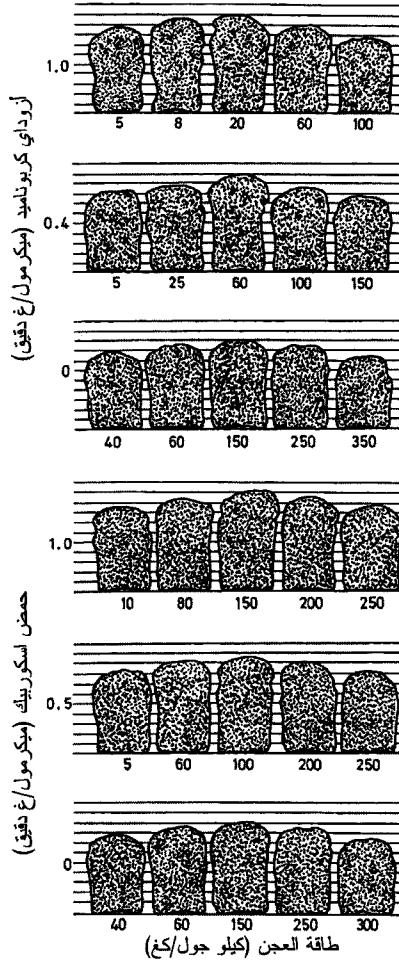
الجدول 49.15: أمثلة لشروط العجن في عمل عجينة الخبز الأبيض

مازج العجينة/عجان	السرعة (rpm)	مدة العجن (min)	حرارة العجينة ^a ΔT(°C)
عجان سريع	75-60	20	2
عجان كثيف	180-120	10	5
عجان طاقة عالية	450	5-3	
خللاط	1440	1	9
خللاط	2900	0.75	14

^a ارتفاع درجة الحرارة أثناء فترة العجن

تصنف المكائن المستعملة في العجن حسب أدائها مع الزمن (سريعة، كثيفة) وعجنات واخلالات ذات طاقة عالية (الجدول 49.15). إلا أن هذه المجموعات ليست مقسمة بدقة. يلاحظ أن مع زيادة سرعة العجن ترتفع حرارة العجين (الجدول

49.15)، وهذا ما يتطلب التبريد خلال العجن للمحافظة على درجة حرارة 22-30°م، أو المحافظة على 26-33°م في الخلطات السريعة. وفي الحقيقة لا تقوم الخلطات بالعجن، ولكنها تقوم بشق العجينة أو تمزيقها. وهذا يؤدي إلى خفض ثبات العجينة لدرجة أنه يمكن خبزها كخبز قوالب (تدعم جدران القالب العجينة)، ولا تصلح لعمل خبز من عجينة تدعم نفسها.



الشكل 40.15: مدى تأثير حجم الخبز بالطاقة المستعملة في العجن. (بحسب Frazier et al., 1979)

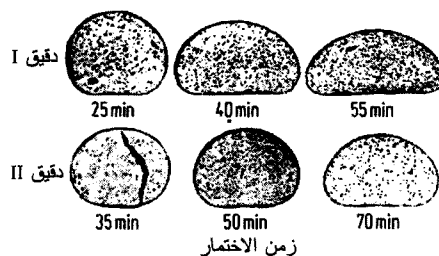
تطور العجينة	التجزئة الوزن التدوير	البسط القولية	الإدخال إلى الفرن	عملية الخبز
اختتمار كامل العجينة 5-10/د	إراحة وسطية 5-10/د	إراحة نهائية 20-50/د	اختتمار في الفرن 5-10/د	

الشكل 41.15: عملية الاختتمار للعجينة المرفوعة بيولوجياً في درجة الحرارة 26-32°م. (بحسب Bueskens, 1978)

4.2.4.15 الاختتمار Fermentation

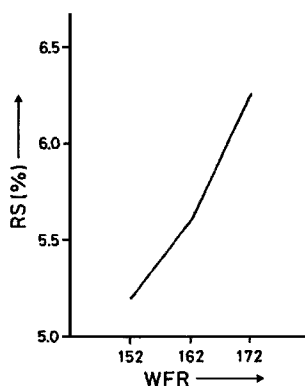
تمر العجينة خلال عدة مراحل من الاختتمار بوجود الخميرة النامية، وهي عامل رفع بيولوجي (الشكل 41.15) وبعد مرور فترة اختتمار أولية تقسم العجينة إلى أجزاء موزونة، بعدها تحول قطع العجينة إلى شكل كروي. يتبع ذلك اختتمار قصير ثم

ترقيق العجينة إلى صفائح والتخمير في قوالب. وتأخذ العجينة حجمها النهائي وهي في الفرن، حيث تعطي الخميرة CO₂ والإيثانول اللذين إذا لم يدوبا في الطور المائي للعجينة يقومان بتوسيع فقاعات الهواء (10³-10⁵ مم³) المتشكلة في العجينة خلال العجن، يزداد حجم الرغيف المربع الأبيض 4 إلى 5 أضعاف وأكثر خلال مرحلة الاختمار الأولى والمتوسطة واختمار العجينة في القالب ومن 5 إلى 7 مرات خلال الاختمار في الفرن. يختلف طول زمن الاختمار، ويعتمد على نوع الدقيق (قارن الشكل 42.15) والتوابل المضافة، وكمية الخميرة ودرجة حرارة الفرن. وتحدد خصائص الدقيق مدى تحمل الاختمار، أي الحد الأدنى والأعلى لمدة الاختمار بعدها يجب إيقافه ووضع العجينة في الفرن. أن تخمر العجينة ذات الدقيق الفقير بالغلوتين سريع، ومدى تحملها للاختمار منخفض.



الشكل 42.15: تأثير مدة الاختمار على نتائج الخبز (خبز مزيج شيلم بنوعي دقيق مختلفان بجودة الخبز، بحسب Bueskens، 1978).

يمكن تقصير خطوة الاختمار الرئيسية للعجينة (قارن 41.15) بعجن العجينة بقوة أو مع دمج مضافات سريعة التأثير (مثل مزيج من برومات حمض إسكويك وسيستين) إلى العجين. وهذا ما يوفر بنية عجينة مفضلة قادرة على استيعاب كمية كبيرة من الخميرة. وهذا هو أساس طريقة "لا وقت" لتكوين العجينة، التي توفر تدفقاً مستمراً من العجينة. في عمليات الخبز المستمرة، يتحقق وقت الراحة اللازم أثناء عجن العجينة (الاختمار المتوسط والنهائي) في غرف الاختمار حيث تمر أشكال العجينة المستريحة بسرعة معينة خلال هذه الغرف.



الشكل 43.15: تأثير محتوى السكر المرجع في لب خبز القمح بكمية الماء في العجينة (بحسب Wassermann and Doerfner، 1971)

$$\text{نسبة الدقيق للماء (WER)} = \frac{100 \times (\text{ماء} + \text{دقيق})}{\text{دقيق}}$$

RS: سكر مرجع معبراً عنه كمانتوز.

5.2.4.15 الأحداث الداخلة في تكوين العجينة وتقويتها

Events Involved in Dough Making and Dough Strengthening

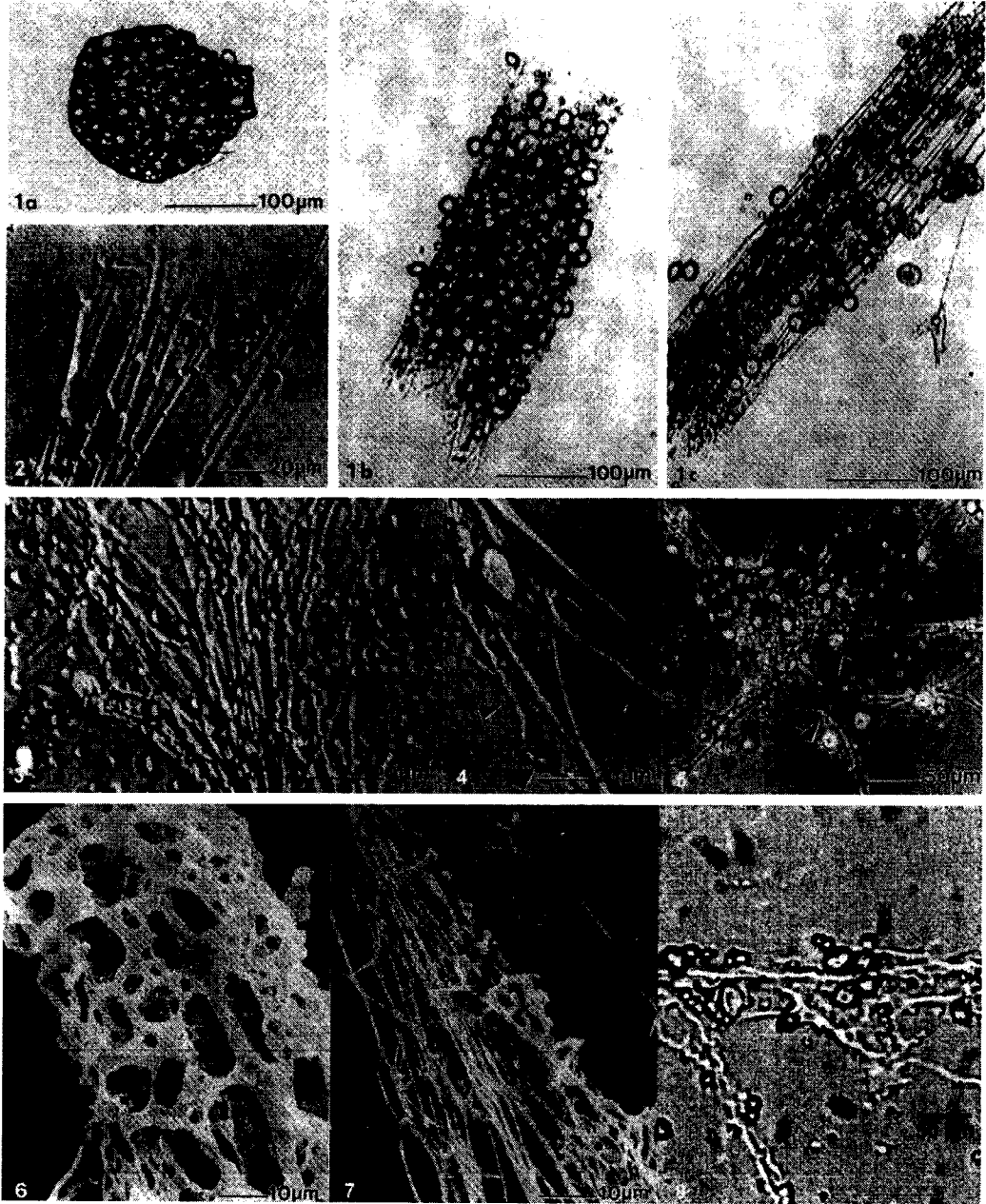
1.5.2.4.15 تكوين العجينة Dough Making

تحضر عجينة الخبز بمزج الماء والدقيق (30:70 وزن/وزن). ويعتمد قبض كمية الماء على نوع الدقيق الذي يحدد مسبقاً معظم التفاعلات اللاحقة. فإذا أخذ الدقيق كمية كبيرة من الماء انعكست في سهولة حركة جميع المكونات الداخلة في التفاعلات، مثل التدرجات الإنزيمية للنشا إلى سكريات مرجعة (الشكل 43.15).

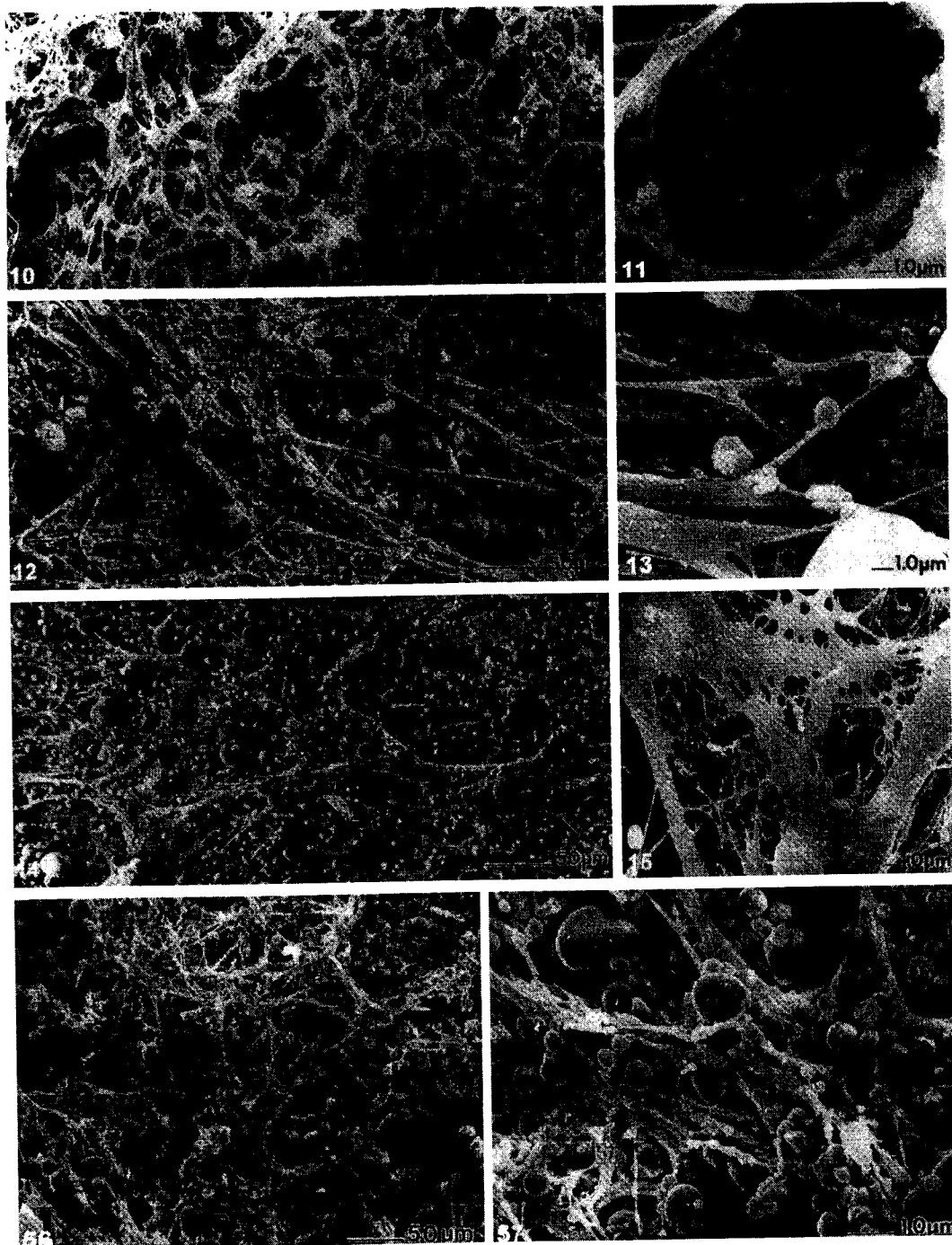
أوضحت الملاحظات على تطور عجينة القمح بالمجهر الالكتروني الماسح أو المجهر الضوئي حدوث تتابع تغيرات قسرية في ترتيب بروتينات الدقيق غير الذوابة في الماء.

فعندما نستعمل المجهر الضوئي لرؤية جسيمات دقيق القمح تحت الماء لا نرى عملياً ولا نميز بنية بروتينية (الشكل 1a 44.15) ومع تحريك الجسيمات وشدها باتجاه واحد عن طريق تحريك غطاء الشريحة الزجاجي على الشريحة المجهرية تظهر للعيان طيقتان عديدة من البروتين مغروز فيها حبيبات النشا. وهذه الطيقتان موجهة في اتجاه التمدد (1c, 1b) وملتصقة جزئياً إلى الزجاج في نهاية واحدة (2). وإذا حركنا غطاء الشريحة الزجاجي حركات دائرية تنضغط طيقتان البروتين ذات البعدين ويتحرر النشا بمعظمه (3 و4). ونتيجة لكون البروتين ذا صفة دقة تتجمع الطيقتان بسهولة إلى هيئة كرة عند الاستمرار في التحريك الدائري. والطريقة الأخرى لتمثيل بنية البروتين هي انتشار جسيمات الدقيق على سطح الماء (5)، حيث تنمو طيقتان البروتين شعاعياً من جسيمات الدقيق خلال تمهيتها وتتصل مع بعضها بطبقات بروتينية مؤدياً ذلك إلى انحنائها. وبعد التمكن من تثبيت هذه البنيات تزال بصورة انتقائية طبقات البروتين باستعمال 60% ايثانول وبذلك تفقد الطيقتان بناؤها المشدود (8). توجد الغليادينات الذوابة في الإيثانول والغلوتينيات غير الذوابة التي تأخذ شكل طيقتان منفصلة عن بعضها، ويحتمل وجودهما كذلك حتى في حبات القمح. وعند وضع دقيق تحت المجهر الالكتروني الماسح واستخدام التكبير العالي تبدو جسيماته بعد إزالة النشا بالإملاز وكأنها اسفنجة من البروتين (6) سبق وأن غمست فيها حبيبات النشا. يظهر الشد في اتجاه واحد نحو الطيقتان (7). ويوجد في العجينة بنيتان غلوتين مشابه لما في الجسيمات الدقيقة، سيما وأن البروتينات تشكل تجمعات مختلفة، تتصف بأنها أكثر مقاومة للتمزق عند تعرضها لمعاملة ميكانيكية قوية. ففي الحبات الناضجة الجافة تخزن بروتينات الغلوتين كجسيمات في خلايا الأندوسيرم. ويبلغ قطر هذه الجسيمات 1-10 ميكرومتر، حسب طراز القمح. ويمكن لهذه الجسيمات أن تنصهر مع بعضها في الخلايا معطية تجمعات يصل قطرها إلى 50 ميكرومتر. ففي بداية عملية العجن تتميه الجسيمات مع التجمعات وتشكل بنيتان تشبه الشبكة (10) كنتيجة لخواصها التماسكية. وتملك بروتينات الغلوتين خواص تماسكية استثنائية بسبب محتواها العالي من غلوتامين، مما يسمح بتشكيل جسور هيدروجينية لا تعد. تؤدي العملية الميكانيكية في العجان إلى جعل البروتينات بتماس قوي من بعضها مما يجعلها تتكدس بشبكات أكبر (12). توجد في العجينة قوى قص قوية بسبب الكمية المنخفضة للماء الحر. وهكذا تمزج البروتينات مع مكونات الدقيق الأخرى وتتفاعل معها، وهذا يشبه ما يحدث في مطحنة الكرات. ومع زيادة زمن العجن تزداد قوة التفاعل بين بروتينات الغلوتين، مما يكون بنيتان كثيفة أكثر فأكثر (14) حتى تصل مقاومة العجن إلى حدها الأقصى، وعندها تقاس باستعمال فارينوغراف. ونتيجة لارتفاع محتوى النشا (70%) في العجينة الذي يتوزع بصورة متجانسة في العجينة تحافظ البنيات التي تشبه الشبكة على رقتها الشديدة (الشكل 15.46a). ومع الإفراط في العجن تتهدم جزئياً البنيات السابقة (56)، وهذا بدوره يؤدي إلى إضعاف الوظيفة الداعمة للغلوتين. أما إذا تمدد الغلوتين في الاتجاهين يتكون غلاف رقيق يبدأ بالتشقق (15)، ومع زيادة الراحة تتشكل طيقتان مستديرة قدر

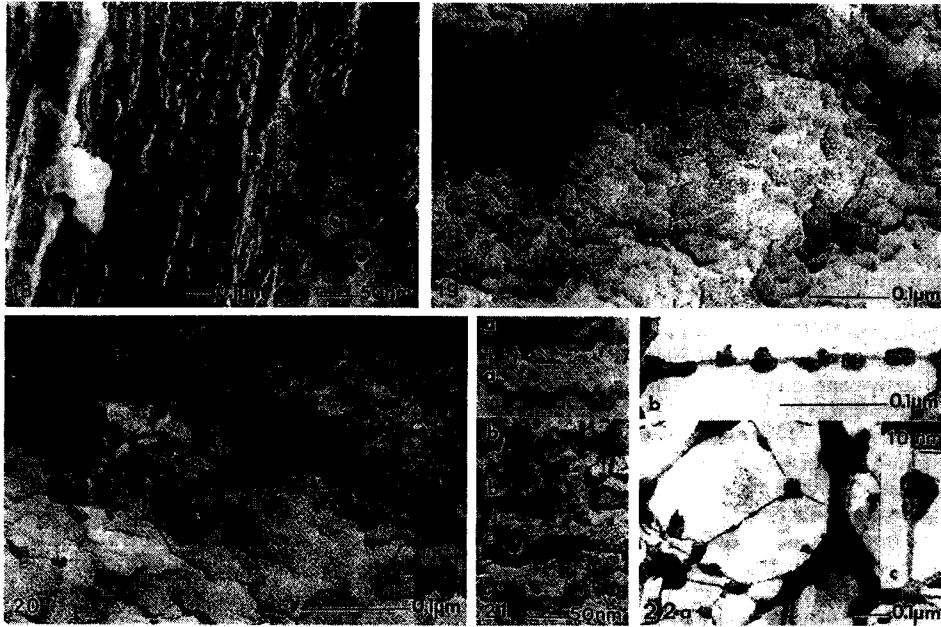
الإمكان، ذات طاقة أقل من تلك الطاقة الموجودة في الأغشية الرقيقة لانخفاض مساحة سطحها. وهيكـل الغلوتين المتصل مع بعضه الذي تشكل وفق السابق هو المسؤول عن سعة احتباس الغاز في عجينة القمح، وفي الحقيقة فإن الطبقان النخينة قدر الإمكان التي يسهل تمدها في وجود ضغط من غازات الاحتماـر لها فائدة لثبات العجينة.



الشكل 44.15: 1-5 مجهر ضوئي. 1a: جسيمات دقيقة فردية في الماء. **1b:** جسيمات دقيقة، مسحوبة قليلاً بتحريك الغطاء الزجاجي، **1c:** جسيمات دقيقة، مسحوبة بشدة. **2:** خيوط (طبقات) بروتين مسحوبة أحد طرفيها ملتصقة بالزجاج. **3:** شبكة خيوط بروتين بعد سحب جسيمات الدقيقة في الاتجاهين. **4:** غشاء بروتين (السهم) منحني بين طبقات البروتين، **5:** جسيمات دقيقة مشدودة على سطح الماء. غشاء بروتين بين خيوط بروتين منحنية (السهم). **6-7:** 56-57، 17-6: مجهر الكتروني ماسح، **6:** جسيمات دقيقة غير ممتدة، الثقوب ناتجة من إزالة النشا إنزيمياً. **7:** جسيمات دقيقة ممتدة بعد إزالة النشا، **8:** تحضير مفرد، **5:** غسل 60% إيثانول.



الشكل 4.15: (تابع) 10: العجينة بعد إزالة النشا بإضافة الماء، بدون عجن، عملياً غير مشدودة، شبكة بروتين متصلة. 11: تفاصيل من 10. 12: عجينة معجونة مع شبكة مشدودة. 13: تفاصيل من 12، بداية تشكل غشاء بين خيوط البروتين. 14: عجينة معجونة مثاليًا. 15: تفاصيل من 14 مع غشاء بروتين منقب جزئياً. 16: عجينة مبالغ في عجنها مع خيوط بروتين قصيرة غير منتظمة. 17: تفاصيل من 16.



الشكل 44.15: (تابع 18-22: مجهر الكتروني مرسل. 18: خيوط بروتين غلوتين مسحوبة قليلاً مع سطح خشن، ومقطع مكبر. 19: طاق بروتين مسحوبة أكثر و سطح ناعم بالمقارنة مع 18. 20: بنيت تشبه الصفيحات على غشاء غلوتين مسحوب بشدة. 21: خيوط بروتين في فلم غلوتين (a) الماء، (b) محلول ثلاثي إيثيل أمين، (c) محلول ثنائي ثيو أريثريتول، 22: (a) ليفات بروتين مسحوبة جداً وذات سماكة، (b,c) مكبرة.

يمكن أن نرى بمساعدة المجهر الالكتروني المرسل وفي تكبير عال أن سطح الطيقان البروتينية غير المشدودة ذات بنية كروية غير منظمة (18). وعند غسل الغليادين بكمية زائدة من الماء وإزالته تتكون هذه الطيقان بصورة رئيسية من غلوتينين. أما عند شدها في الاتجاهين يستوى السطح الكروي فيها (19) وتظهر أشكال تشبه الصفيحات (20)، تتوضع متوازية لمستوى الشد وذات سماكة أقل من 10 نانومتر. ويحتمل أن تكون بنيت السطح الكروية شديدة التشابك مكونة من بروتينات ذات طيقان غير مطوية تسبب ضغطاً ميكانيكية ومثبتة على شكل طبقات متوضعة فوق بعضها بسبب التداخلات ما بين الجزئيات.

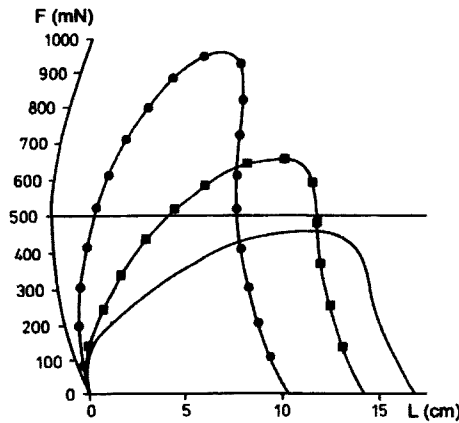
ولهذه الخيوط البروتينية قطر 10-30 نانومتر وكلها تبدو متشابهة، بغض النظر عن نمط تحضيرها، أي سواء في الماء (21a)، أو في ثلاثي إيثيل أمين (21b) أو في محلول ثنائي ثيو أريثريتول (21c). بسبب الشد في اتجاه واحد لخيوط البروتين الفردية حيث تتمدد جزئياً إلى ليفات ذات قطر 3 نانومتر فقط بعد تثبيتها نتيجة ترسيب طيقان بخار المعدن (22a, b, c).

يمكن تلخيص تشكّل العجينة اعتماداً على صور المجهر كالتالي: تتكون جسيمات الدقيق الفردية من كتلة بروتين أسفنجية مطمور فيها النشا. وبعد إضافة الماء تتحول كتلة البروتين إلى أن تصبح دقة مما يدفع بجسيمات الدقيق إلى تشكّل بنية مستمرة عند العجن. وفي نفس الوقت تتمدد كتلة البروتين وتشكّل أغشية البروتين في نقاط تشعب الطيقان. وإن أغشية البروتين هي عنصر بنيوي سائد في العجينة التي تعجن بطريقة مثالية مفضلة ويجب أن تساهم في سعة احتباس الغاز. ويسبب العجن الزائد إلى زيادة ثقب في طيقان البروتين مع الميل إلى تشكّل طيقان بروتين غير منتظمة وقصيرة، وهي من خصائص فرط العجن.

2.5.2.4.15 تقوية العجينة Dough Strengthening

تعجن عجينة القمح على أفضل صورة وتضغط وتدور أو تشكّل بعد فترة استراحة تصل إلى 3 دقائق مثلاً أو أطول من

ذلك. والعجينة السابقة خضعت لقوى شد ضعيفة نسبياً مقارنة مع قوى العجن. وهي حالة تزداد فيها مقاومة العجينة للتمدد عند إجراء اختبارات الشد التي تظهر في مخطط التمدد extensograph (الشكل 45.15).



الشكل 45.15: اختبارات قوة الشد لعجينة مصنوعة من دقيق قمح طراز سواسون (بحسب Kieffer and Stein, 1999). العجينة بعد 45 دقيقة استراحة بدون قص (■-■). عجينة معرضة للقص بعد 135 دقيقة (●-●). عجينة بدون قص بعد 135 دقيقة (—).

توضح الدراسات المجهرية عدم حدوث مزج بين النشا والغلوتين، في حين يتوزع النشا والغلوتين بصورة متجانسة في العجينة الطازجة (الشكل a46.15). نجد أن الغلوتين يسترخي في مرحلة الراحة التالية ليتقلص إلى شكل جزر تكاد تتصل ببعضها قليلاً (الشكل b46.15)، وهذه الجزر لا تلتصق عند القص (الشكل c46.15) أن تتكدس مشكله شبكة مكونة من طبقات غلوتين سميك، حيث تعتمد شدة هذا التأثير على طراز القمح. ففي الطرز ذات الغلوتين الضعيف يتوزع الغلوتين بنعومة وتجانس بعد القص ويشكل شبكة ضعيفة. تعود أسباب عدم مزج النشا مع الغلوتين إلى ميل بروتينات الغلوتين إلى التكدس عبر التداخلات ما بين الجزئيات أي عبر جسور الهيدروجين والتداخلات الكارهة للماء. يحتوي الشيلم بروتينات غلوتين بكمية أقل مما في القمح وهذا ينعكس عند تشكل العجينة حيث تحجب الببتوزانات البروتينات عن التكدس وبالتالي لا يتشكل شبكة غلوتينية.

تبين تجارب الخبز أن ثبات العجينة خلال الاختمار هو أفضل، وأن شكل الخبز يميل إلى أن يكون دائرياً وحجمه أكبر إذا حدث عدم مزج واضح بين النشا والغلوتين بسبب تطبيق القص في العجينة.

الجدول 50.15: مدة الخبز ودرجة الحرارة.

منتج الخبز	الوزن (غ)	مدة الخبز (د)	درجة حرارة الفرن (°C)
خبز مستدير ومنتجات خبز مستديرة وصغيرة	45	20-18	250-240
خبز قمح (عجينة رفعها ذاتي) ^a	500	30-25	240-230
خبز قمح (خبز بالقوالب) ^b	500	40-35	240-230
خبز قمح (عجينه ورفعها ذاتي)	1000	50-40	240-220
خبز خليط شيلمي (عجينة رفعها ذاتي)	1500	65-55	250-200
خبز شيلم (عجينة رفعها ذاتي)	1500	70-60	260-200
خبز الأرز (خبز قوالب)	3000	16-14	180-100

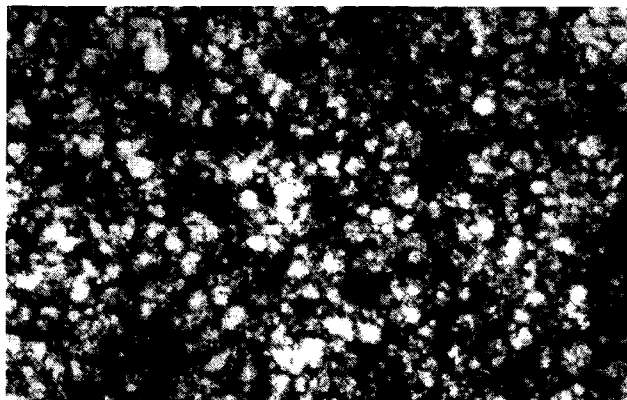
^a خبز هيرث

^b خبز قوالب

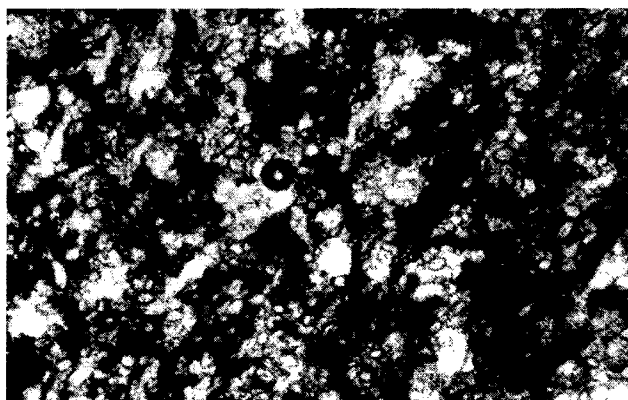
3.4.15 عملية الخبز Baking Process

1.3.4.15 الشروط Conditions

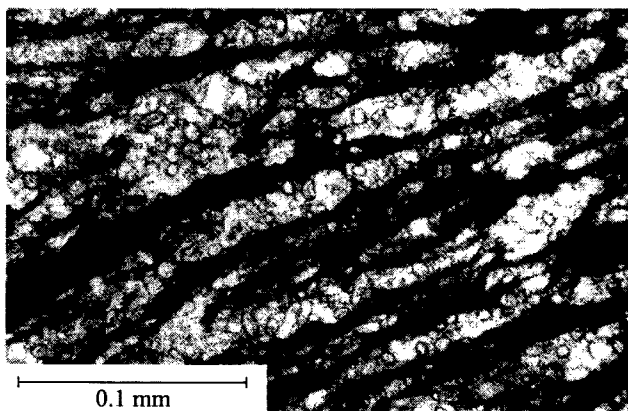
يختصر الجدول 50.15 درجة حرارة الفرن وزمن الخبز لبعض المنتجات الخبزية، ما عدا خبز الشيلم والخبز الناتج من مزج الشيلم، حيث تشذ عن القيم الواردة في الجدول السابق، وتعرض قبل خبزها إلى درجة حرارة مرتفعة، مثل 400°م لمدة 1-3 دقائق، ثم توضع بعد الخبز في 150°م (لمعرفة التأثير في الجودة انظر الجدول 51.15). يستعمل في العملية المستمرة فرن من نوع النفق مع مسخنات ناشرة للحرارة، وغالباً ما يستعمل شريط ناقل ذو قضبان متوازية.



a



b



c

الشكل 46.15: مقاطع مجمدة (سمكها 40 ميكرومتر) لعجينة مصنوعة من دقيق سواسون (بحسب Kieffer and Stein, 1999).
 (a) عجينة معجونة طازجة، (b) عجينة مرتاحة 45 دقيقة، (c) عجينة بعد 185 دقيقة ومعرضة للقص.

0.1 mm

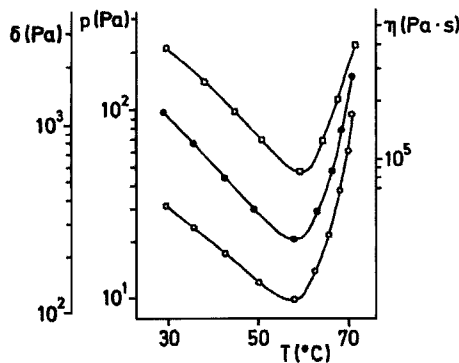
يحدث في الفرن ذي درجات الحرارة المبيّنة في 50.15 نقل بطيء للحرارة في العجينة يؤدي إلى تدرج الحرارة من 200←120°م نحو الداخل، من قشرة قطعة العجين إلى داخلها. وفي نهاية الخبز تصل درجة الحرارة داخل المنتج إلى 96°م. وقد وجدت درجة حرارة عالية حتى 106°م عندما تغدو القشرة قادرة على مقاومة ارتفاع ضغط البخار الداخلي. ويتبخر الماء في منطقة القشرة فقط خلال خبز العجينة. ينتشر الماء نحو مركز الخبز ويعطي اللب الطازج محتوى رطوبة أعلى من العجينة. يؤثر تركيز البخار في الفرن على نتائج الخبز، وعادة ما تزود معظم الأفران بمولد بخار لضبط رطوبة الفرن. ويتوقع في الخبز حدوث فقد في الوزن نتيجة لتبخر الماء خلال تشكيل القشرة. ويعتمد مدى مقدار الماء على شكل وحجم الرغيف المخبوز ويتراوح بين 8-14% من وزن العجينة الطازجة.

الجدول 51.15: تأثير مدة الخبز ودرجة الحرارة على جودة خبز طحين شيلم كامل.

270	180	90	مدة الخبز (دقيقة)
185-160	210-185	240-210	درجة الخبز (°م)
140	142	142	حجم الخبز (ملم)
6	5	4	قوة القشرة (ملم)
عطري شديد	عطري	خام عطري قليلاً	المداق

2.3.4.15 التغيرات الكيميائية والفيزيائية-تشكيل اللب Chemical and Physical Changes-Formation of Crumb

يتغير القوام الرغوي للعجينة إلى القوام الإسفنجي للخبز بعملية الخبز، ويدخل في هذا التحول العمليات الآتية.



الشكل 47.15 اللزوجة (η , □) وقوة الشد (δ , ○) لعجينة القمح مع الضغط (p , ●) في فقاعات الغاز كتابع لدرجة الحرارة خلال عملية الخبز. (بحسب Bloksama, 1990).

تنتج الخميرة حتى الدرجة 50°م CO_2 والايثانول بمعدل سرعة يزداد عما بدأ به، وبنفس الوقت يتبخر الماء والإيثانول ومع CO_2 المتحرر تؤدي كل ذلك إلى توسيع فقاعات الغاز الموجودة ومؤدياً إلى زيادة حجم منتجات الخبز. وبصورة موازية لما سبق، تتناقص لزوجة العجينة بسرعة في مجال درجة الحرارة المنخفض وتصل إلى حددها الأدنى عند 60°م، ثم تزداد فجأة (الشكل 47.15) مع ارتفاع الحرارة. وتسبب الزيادة في اللزوجة من جهة من انتفاخ النشا المترافق مع تحرير الأميلوز، ومن جهة أخرى من تمسخ البروتين. وتنتج هذه العمليات زيادة شديدة في إجهاد الشد للعجينة وفي الضغط داخل فقاعات الغاز في درجة الحرارة فوق 60°م (الشكل 47.15) حيث تمهد الأغشية الطريق وتغدو نفوذها، مما يؤدي إلى هروب CO_2 وبخار الماء والايثانول، وهذا يؤدي إلى تناقص ضعيف في الحجم حتى يتمسخ البروتين مترافقاً مع انتفاخ وتكثف جزئي للنشا جميعها تشكل إطار لب ثابت، يحتوي على ثقب يصل أصغر قطر فيها إلى 3 ميكرومتر. ومن متطلبات نواتج الخبز ذات الحجم

الكبير والثقوب الدقيقة المتجانسة هو وجود أغشية رقيقة الجدار تستطيع أن تتحمل ازدياداً كبيراً في درجة الحرارة عند الشد وبدون أن تتحول إلى سطح نفوذ للغاز. ويعد وجود كمية كبيرة نسبياً من غلوتين ذي وزن جزيئي مرتفع ضمن الغلوتين له تأثير نافع ومفضل. إذا صُنعت العجينة من طرز قمع فقيرة بخواصها الخبزية تغدو نفوذة للغاز في درجة حرارة منخفضة نسبياً ويبقى حجم الخبز الناتج منخفضاً، لاعتماد مدى انتفاخ النشا على الماء المتاح، لأنه يغلب على الماء في العجينة أن يبقى مرتبطاً بالبرولامينات والغلوتينات والبتوزانات، فجزء منه يغدو متاحاً لانتفاخ النشا خلال الخبز. وتؤدي محدودية انتفاخ النشا إلى لب قصيم، بينما يعطي الانتفاخ الشديد لباً دهنياً أو صمغياً.

وبعكس ما يطرأ على اللب من تغيرات تهلم حبيبات النشا على سطح القشرة بكاملها تقريباً، وهي حالة خاصة تكون فيها رطوبة الفرن عالية، أي، عندما يحدث الخبز مباشرة تحت مصدر للبخار. وقد بينت التحريات التي جرت على مزائج من النشا والغلوتين التي أضيف إليها عامل الاستحلاب ستاريل-2-لاكتات حدوث نقل للشحوم من الغلوتين إلى النشا خلال تسخين المزيج فوق الدرجة 50°م (الجدول 52.15). ويبدو ظاهرياً أن الانتفاخ الشديد وتهلم حبيبات النشا الذي يحدث فوق 50°م (الجدول 4.20) قد شجع على ارتباط الشحوم بها.

الجدول 52.15: تأثير درجة الحرارة على ستاريل-2-لاكتات (SSL) المرتبط في مزيج غلوتين ونشا^a.

SSL المرتبط إلى ^b		SSL الحر ^b	درجة الحرارة المتوية
نشا	غلوتين		
14	64	22.0	30
14	66	20.0	40
16	62	22.0	50
64	6	20.0	60
78	6	16.0	70
80	8	12.0	80
86	2	12.0	90

^a مزيج من 17.9 غ نشا و2.7 غ غلوتين و0.103 غ SSL.

^b القيم كنسبة مئوية من SSL الكلي.

الجدول 53.15: الحجم النوعية^a للخبز

نوع الخبز	مل/غ
خبز التخميص	4.0-3.5
خبز أبيض	3.7-3.3
خبز أبيض مزيج ^b	3.0-2.5
خبز شيلم مزيج ^b	2.6-2.1
خبز شيلم	2.4-1.9

^a الحجم النوعي = الحجم/الوزن

^b قارن الجدول 36.15

إن الحجم النوعي للخبز الأبيض أعلى مما في خبز الشيلم (الجدول 53.15). لأن لب الشيلم أقوى وأقل مطاطية، مما يقترح أن البتوزانات غير قادرة على التعويض كاملاً عن نقص جودة القوام لبروتينات الشيلم (قارن 5.1.15). يسرع تسخين العجينة التفاعلات الإنزيمية أي يسرع تدرك النشا (قارن 4.2.4.15). ولكن هذه التفاعلات إذا تعرضت لدرجة أعلى من المثلى (3.4.5.2) تثبط نتيجة لتمسخ الإنزيم.

تُفقد مجموعات فيتامين B بدرجات مختلفة خلال الخبز. فيبلغ فقد الفيتامين في الخبز الأبيض 20% (نموذج الطحين 550)

إلى 50% (الطحين 1150)، من 6-14% للرايوفلافين و0-15% للبرودوكسين. يتعرض الجزء الخارجي للعجينة إلى حرارة مرتفعة نسبياً مما يؤدي إلى تدرك النشا إلى ديكستريانات وسكريات أحادية وثنائية، ويحدث أيضاً كرملة وتفاعلات اسمرار لا إنزيمية، معطية الخبز الحلاوة ولون القشرة. وتعتمد سماكة القشرة على درجة الحرارة وزمن الخبز (الجدول 51.15) ونوع منتجات الخبز (54.15). يعطي الجدول 55.15 تركيب بعض أنواع الخبز.

الجدول 54.15: نسب اللب والقشرة في مختلف أنواع الخبز.

نوع الخبز	اللب (%)	القشرة (%)
خبز صغير مدور (50 غ)	72.5	27.5
خبز أبيض فرنسي	68.5	31.5
خبز أبيض مخبوز في قالب	75.0	25.0
خبز أبيض (عجينة رفع ذاتي، 500 غ)	73.8	26.2
خبز شيلم (مزيج عجينة رفع ذاتي، 500 غ)	73.3	26.7
خبز شيلم مزيج (مخبوز في قالب، 1000 غ)	84.5	15.5

3.3.4.15 Aroma الرائحة

1.3.3.4.15 قشرة الخبز الأبيض White Bread Crust

تنشا المواد التي تعطي الرائحة الخاصة برغيف الخبز الفرنسي المعروف باسم باغيت baguette من القشرة (الجدول 56.15)، ويعطي الجدول 57.15 مركبات الرائحة في الرغيف. وضمن طراز الرائحة الناتجة يعطي مركب 2-أستيل-1-بيرولين مسحة التخميص في الرائحة وتعطي ألدهيدات Strecker، ميثيل بروبانال، 2- و3-ميثيل بوتانال انطباع المولت. وتعد المركبات (E)-2-نونينال و1-أوكتين-3-أون مسؤولة رئيسية عن الانطباع الدهني.

الجدول 55.15: التركيب الكيميائي لبعض أنواع الخبز.

الخبز	ماء (%)	بروتين (N×5.8) (%)	الكربوهيدرات المتاحة للهضم (%)	ألياف لغذاء (%)	شحوم (%)	معادن (%)
خبز أبيض	38.3	7.6	49.7	3.2	1.2	1.6
خبز أبيض مزيج	37.6	6.2	47.7	4.6	1.1	1.5
خبز شيلم مزيج	39.3	6.4	43.7	6.1	1.1	1.8
خبز شيلم	38.1	6.2	45.8	6.5	1.0	1.6
خبز كامل حبة الشيلم	42.0	6.8	38.7	8.1	1.2	1.5
خبز قشرة	7.0	9.4	66.1	14.6	1.4	2.3

الجدول 56.15: بروفيال الرائحة لخبز باغوت بعد ساعة إلى أربع ساعات^a.

جودة الرائحة	شدة ^b	
	1 ساعة	4 ساعات
محمص	1.8	1.9
مولتسي	1.9	0.4
حلو	1.2	0
دهني	1.0	2.3

^a برّد الباغيت بعد إخراجها من الفرن في درجة حرارة الغرفة لمدة ساعة وغلف بالألومنيوم وتخزن بدرجة حرارة الغرفة لمدة 3 ساعات أخرى.
^b قومت شدة جودة كل نوع من الرائحة من 0-3 (أقوى). متوسط خمسة من المقيمين.

ولكن رائحة الباغيت ليست ثابتة، فيمكن أن تتغير بعد أربع ساعات من خبزها، حيث يتناقص الانطباع الحلو والمولتسي من ضمن طراز الرائحة تناقصاً كبيراً ويسود الانطباع الدهني (الجدول 56.15). وسبب هذه التغيرات راجع إلى وجود اختلافات في سرعات تبخر مركبات الرائحة. ولتحديد هذه السرعات يلجأ إلى جمع مركبات الرائحة المتطايرة خلال 15 دقيقة من الوقت الوارد في الجدول 58.15 وقياسها. توضح النتائج في الجدول 58.15 أن سرعات تبخر الألدهيدات التي لها رائحة المولت ميتيل بروبانال و2- و3-ميتل بوتانال، تتناقص باستمرار وفق تغيرات طراز الرائحة. وتشير النتائج إلى أن مركبات الرائحة التي تعطي الرائحة الدهنية، (E)-2-نونينال أكثر قابلية للكشف مع الزمن. وربما يعود سبب زيادة شدة الانطباع الدهني، إلى ارتفاع سرعة تبخر (E)-2-نونينال (الجدول 58.15)، إلى تدرك هيدروبيروكسيدات العائدة لحمض لينولييك المتشكلة خلال الخبز. يتبخر 2-أستيل-1-بيرولين بصورة متجانسة (الجدول 58.15)، في حين أن شدة انطباع التخميص ثابتاً خلال التخزين لمدة 4 ساعات (الجدول 56.15). ويبين الجدول 59.15 فقد هذه الرائحة مع قشرة الخبز الأبيض في التخزين الطويل.

الجدول 57.15: مركبات النكهة لقشرة الباغيت^a

المركب	تركيز (µg/kg)	قيمة الرائحة ^b
Methylpropanal	1750	31
2-Methylbutanal	962	18
3-Methylbutanal	335	26
Methional	29	107
Dimethyl trisulfide	5.1	59
2,3-Butandione	1320	203
2-Acetyl-1-pyrroline	16	2191
2-Ethyl-3,5-dimethylpyrazine	3.2	19
Hexanal	214	7
1-Octen-3-one	6.6	150
(E)-2-Nonenal	87	164
(E,E)-2,4-Decadienal	56	21

^a برّد الباغيت بعد إخراجه من الفرن في درجة حرارة الغرفة لمدة ساعة بعدها فصلت

القشرة وجمدت بالتبريد السائل وحللت.

^b على أساس عتبة الرائحة للمركب مع النشا.

تتأثر الرائحة بقائمة المكونات وتتأثر أيضاً بالاختمار، فمثلاً تزداد ألدهيدات *Strecker* في حين تتناقص الألدهيدات الناتجة من فوق أكسدة الشحوم إذا نضجت (خُمرت) العجينة في درجة حرارة منخفضة (الجدول 60.15). فزيادة زمن العجن والزيادة الناتجة من درجة حرارة العجينة تؤدي إلى تناقص في ألدهيدات *Strecker* في القشرة (الشكل 48.15).

الجدول 58.15: تركيز مركبات النكهة في الفراغ الرأسي للباغيت كتابع للتخزين في درجة حرارة الغرفة^a.

مركبات النكهة	التركيز (نانوغرام/ل هواء) بعد		
	1 ساعة	2.5 ساعة	4 ساعة
Methylpropanal	830	536	400
2-Methylbutanal	320	230	170
3-Methylbutanal	150	85	68
2,3-Butandione	980	705	670
2-Acetyl-1-pyrroline	3.7	3.3	3.7
Hexanal	216	237	254
(E)-2-Nonenal	28	36	44
(E,E)-2,4-Decadienal	7.8	6.5	6.6

^a يعين التركيز بجمع الهواء فوق الباغيت لمدة 15 دقيقة.

الجدول 59.15: التناقص (%) في 2-أستيل-1-بيرولين في قشرة الخبز الأبيض خلال التخزين

الزمن (ساعة)	2-أستيل-1-بيرولين
0	0
3	46
24	77
168	89

الجدول 60.15: تأثير مدة الاختمار ودرجة الحرارة في تركيز مواد الرائحة في قشرة الباغيت^a.

التركيز (ميكروغرام/كغ)		مادة النكهة
باغيت II	باغيت I	
14	16	2-Acetyl-1-pyrroline
4331	1733	Methylpropanal
1487	1147	2-Methylbutanal
680	426	3-Methylbutanal
49	31	Methional
2.1	3.8	1-Octen-3-one
40.4	61.8	(E)-2-Nonenal

^a العجينة I محمّرت لمدة 2 ساعة 40 دقيقة بالدرجة 26°م. العجينة II لمدة 2 ساعة في الدرجة 22°م ثم لمدة 18 ساعة بالدرجة 4°م.

2.3.3.4.15 White Bread Crumb لب الخبز الأبيض

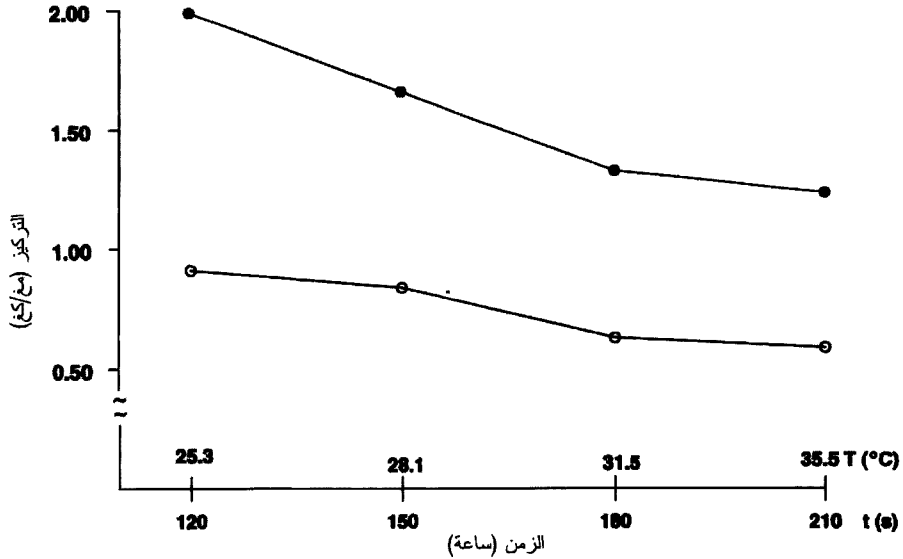
ميزت المركبات الآتية عند استعمال تحليل التخفيف على أنها أكثر المركبات أهمية للرائحة المتطايرة من لب الباغيت: 3-ميتيل بوتانول، 2-فينيل ايثانول، ميثونال. (E)-2-نونينال، (E,E)-4,2-ديكادايانال. إن مركبات الرائحة التي تعطي الانطباع العطري الشديد قد تم تحريها عند مقارنة نوعين من خبز الباغيت، حضرت عجنتها وخمّرت بطريقتين مختلفتين. فالباغيت الأول له رائحة شديدة سارة، ولكن الثاني يعطي انطباعاً ضعيفاً مع رائحة زنخة. وفي الجدول 61.15 تراكيز 2-فينيل ايثانول و3-ميتيل بوتانال، اللذان يملكان رائحة زهرية شديدة وكحولية، ويوجدان بتراكيز أعلى في الباغيت الأول من الثاني. إن التركيز العالي لحمض 3,2-ميتيل بيوتريك (له رائحة عرق الجسم) في II يعطي عيب الرائحة الزنخة. وإن التركيز المنخفض للخميرة في العجينة الأولية السائلة التي تحوي فقط 1.5% من العجينة النهائية I مقارنة مع 4.6% من العجينة II هو

الجدول 61.15: مركبات النكهة في لب الخبز الأبيض - مقارنة نوعين من الخبز خاضعين لاختلاف في صناعة العجينة^a.

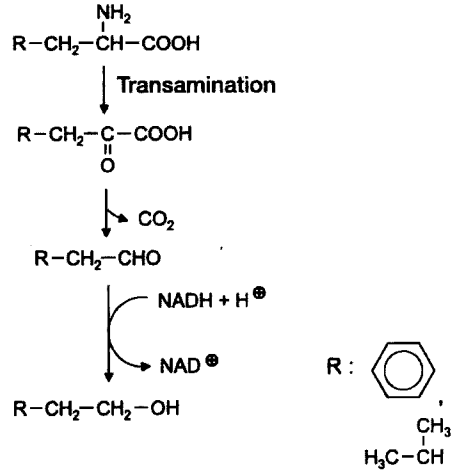
التركيز (µg/kg)		المركب
خبز II	خبز I	
2.87	11.8	2-Phenylethanol
9.7	18.1	3-Methylbutanol
1.5	0.55	2-/3-Methylbutyric acid

^a المكونات (كغ): دقيق (I: 4.15، II: 4.9)، الماء (I: 2.22، II: 2.85)، الملح (I: 2.005، II: 0.11)، الخميرة (I: 0.125، II: 0.325)، قبل الاختمار (I: 2.005، II: 0.5 من A). ما قبل الاختمار A: معلق من الدقيق (I كغ) ماء (I كغ) وخميرة 5 غ حضنت لمدة 15 ساعة بالدرجة 30°م. ما قبل الاختمار B عجينة صنعت من دقيق (250 غ) ماء (175 غ) وحضنت كما في A.

متطلب هام للتشكل الأمثل لكلا الكحولين المبيينين في الشكل 49.15. ويتضح من المنحنيات الواردة أن تراكيز المادتين العطريتين تصل إلى مستوى استقرار (Plateau) بعد ثماني ساعات ضمن الشروط المختارة، وتنشأ من طليعتين فينيل ألانين ولوسين الأيتيين من الدقيق، وتدرجان بالخميرة عبر مسار Ehrlich لتعطي مواد الرائحة (قارن الصيغة 8.15)، وتتحوّل بعد هذا الزمن المحدد (ثمانية ساعات) أو يتوقف التحوّل الحيوي لهما لتناقص مغذيات هامة للخميرة.



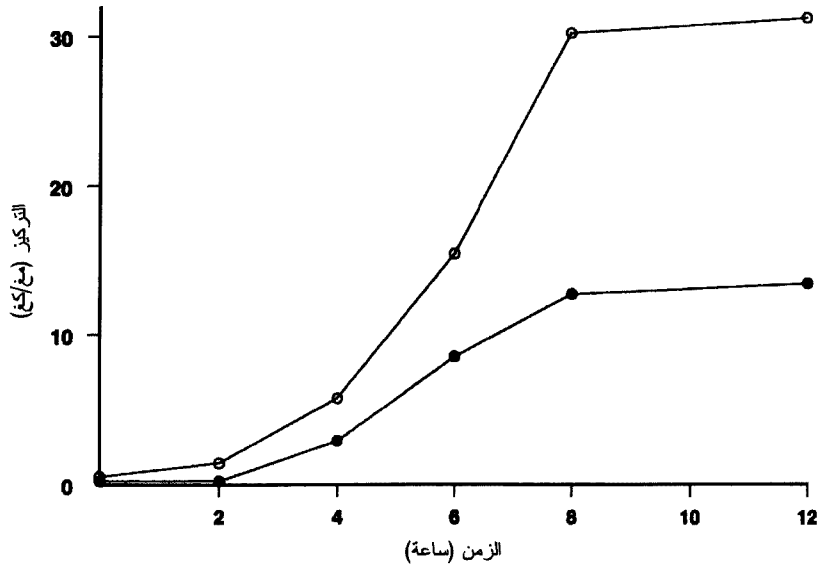
الشكل 48.15: تأثير شدة العجن في درجة حرارة العجينة. وفي تركيز 2- و3-ميتيل بوتانال في قشرة الباغيت. 2-ميتيل بوتانال (●-●)، 3-ميتيل بوتانال (○-○) محور السينات: مدة العجن (ثانية) ودرجة حرارة العجين T (°C). (بحسب Zenhenbauer and Grosch، 1998).



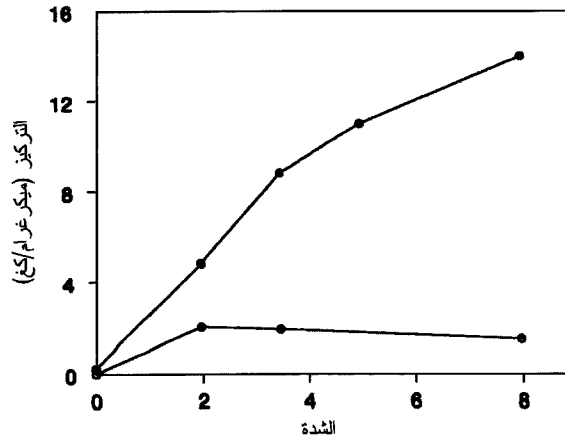
(8.15)

يحوي اللب على طلائع مركبات رائحة التحميص 2-أسيتيل-أبيرولين وأسيتيل تتراهيدرو بيريدين (قارن 6.1.3.5) ودرجة الحرارة في عملية الخبز كافية لتشكيل هذه المركبات فقط في القشرة. وإذا حُمص الخبز الأبيض بتشكيل المركبان مع زيادة استمرار القشرة (الشكل 50.15) كما يسود تركيز 2-أسيتيل-1-بيرولين، كما يظهر مركب 4-هيدروكسي-2،5-ثنائي ميتل 3-(2H)-فورانون، كأحد مركبات النكهة الناشئة من تفاعل Maillard التي لها قيمة كبيرة كمادة منكهة. أما في حالة الخبز المحمص المغنسي بالألياف فيظهر المركب حمض 3-ميتيل بيوتريك كأحد مركبات النكهة الحدية. لذلك يفضل إضافة نخالة

الشوفان على نخالة القمح لأنها تعطي كمية أقل من حمض 2-3-ميثيل بيوتريك، وبالتالي يمكن تجنب حدوث عيب الزنخ/عرق (Sweaty) في النكهة.



الشكل 49.15: منحنيات الوقت لتشكيل 2-فينيل ايثانول (●-●) و3-ميثيل بوتانول (0-0) في عينة مخمرة مسبقاً (بحسب Gassenmeier and Schiedberle, 1995) (59 غ دقيق، ماء، 50 غ وحميرة (0.25 غ) حضنت في الدرجة 30°م.



الشكل 50.15: تشكيل 2-أستيل-1-بيرولين (●-●) و2-أستيل تتراهيدوبيريدين (0-0) عند تخميص الخبز الأبيض (بحسب Rychlik and Grosch) محور السينات: شدة الاسمرار (8: قوي جداً).

يعد من مصادر 2-أستيل-1-بيرولين الهامة أورنيتين و2-أوكسوبروبانال (قارن 7.1.3.5) اللذين ينشآن أصلاً من استقلاب الخميرة. أن تركيز 2-أستيل-1-بيرولين و2-أستيل تتراهيدوبيريدين في اللب أقل بنحو 30 مرة مما هو موجود في القشرة. والسبب في ذلك عائد إلى أن القشرة هي السطح الوحيد الذي تصل فيه الحرارة إلى درجة كافية لتحرير مواد الرائحة من طلائعها الموجودة في الخميرة.

3.3.3.4.15 قشرة خبز الشيلم Rye Bread Crust

يبين التحليل بالتمديد أن المركبات الآتية تدخل في تكون رائحة قشرة خبز الشيلم بقيم تخفيف عالية: ميثونال، 3/2-ميتيل بوتانال، 4-هيدروكسي-2،5-ثنائي ميتيل-3(2H)-فورانون (HD3F)، 2-فورفوريل ثيول، (Z)-4-هبتينال، 1-اوكتين-3-أون، (Z)-5،1-أوكتاديين-3-أون، فينيل أسيت ألدهيد، 2،3-ثنائي ايتيل-5-ميتيل بيرازين، (E)- β -داماسينون. ويعود الفرق في مركبات الرائحة بين قشرة خبز الشيلم وقشرة خبز القمح إلى الحقيقة إن قشرة خبز الشيلم تحوي كمية أكبر من 3-ميتيل بوتانال، وميثونال، HD3F، وكمية أقل 2-استيل-1-بيرولين (الجدول 62.15). كما يساهم المركب 2-فورفوريل ثيول في رائحة قشرة خبز الشيلم فقط.

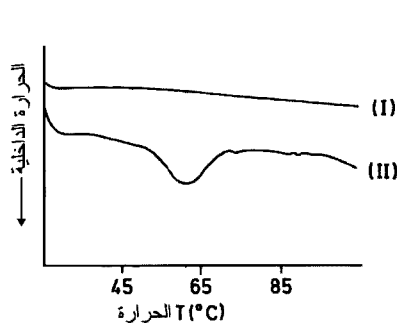
الجدول 62.15: تركيز مركبات الرائحة في قشرة الخبز الأبيض وخبز الشيلم.

التركيز (ميكروغرام/كغ)		المركب
الخبز الأبيض	خبز الشيلم	
19	0.8	2-Acetyl-1-pyrroline
1406	3295	3-Methylpropanal
51	480	Methional
56	45	(E)-2-Nonenal
1920	4310	4-Hydroxy-2,5-dimethyl-3(2H)-furanone

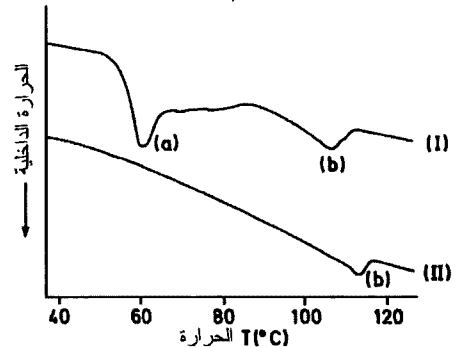
4.4.15 التغيرات خلال التخزين

تتغير جودة الخبز وبسرعة خلال التخزين. تفقد القشرة لمعائها وهشاشتها نتيجة لامتصاصها الرطوبة. تتبخر مركبات الرائحة للخبز الطازج أو تلتقط من قبل لوائب الأميلوز الحلزونية الموجودة في اللب. وتتححر هذه المركبات المحجوزة عند إعادة تسخين الخبز المخزن. تساهم مركبات رائحة مثل: 2-أستيل-1-بيرولين، وهي مركبات عطوبية في رائحة الخبز، وتتناقص بسرعة في التخزين، بسبب الأكسدة أو التفاعلات الأخرى (الجدول 59.15).

يتغير أيضاً قوام اللب، ولكن بسرعة منخفضة، حيث يغدو اللب قاسياً، ويفقد مرونته وعصيرته ويتجدد بسهولة. ويرجع ما يطلق عليه عيب البيات في اللب إلى ظاهرة رجوعية النشا (قارن 2.14.4.4) التي تستمر بسرعات مختلفة مع الأميلوز والأميلو بكتين. فعند تبريد الخبز يشكل وبسرعة كبيرة الأميلوز ذو الجزيء الكبير شبكة ثلاثية الأبعاد تترافق مع ازدياد حالات البلورة من نمط معقدات أميلوز/شحوم، وهذه عمليات تؤدي إلى ثبات اللب.

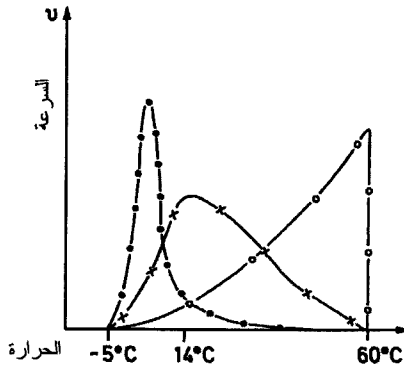


الشكل 52.15: DSC مخطط حراري للخبز الأبيض: I طازج من الفرن، II بعد تخزينه لأسبوع في درجة حرارة الغرفة. (بحسب Slade, Levine، 1991)

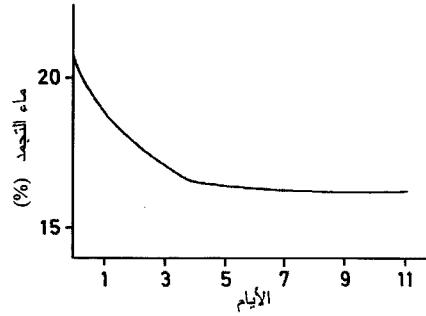


الشكل 51.15: DSC مخطط حراري لنشا القمح في الماء (45: 55 غ/غ). I النشا الطبيعي، II النشا المهلم. (بحسب Slade, Levine، 1991)

أما المكون الثاني للنشا، أميلوبكتين، فهو في حالة لا بلورية لانصهار المناطق البلورية في الدقيق عند الخبز. وهذا على خلاف السلوك الذي تسلكه المعقدات البلورية من أميلوز/شحوم، حيث تُرى المخططات الحرارية لمعلق النشا المائي (الشكل 51.15) الفروق في نقاط الانصهار. وعند إجراء المقارنة في هذه المخططات مع النشا الطبيعي (I) فإن قمة الحرارة الداخلية عند 60°م، سببها انصهار الأميلوبكتين البلوري، في حين لا نرى ذلك في المخطط الحراري للنشا المهلم (II). ونرى أن درجة الانصهار لمعقدات أميلوز/شحوم (القمة b، الدرجة 110°م في المنحني II) لا يمكن الوصول إليها داخل اللب أثناء الخبز. يبدأ البيات (staling) في لب الخبز الأبيض مع تشكيل بنيات بلورية في الأميلوبكتين. وتظهر ثانية القمة الحرارية الداخلية في الدرجة 60°م في المخطط الحراري للخبز الأبيض المخزن (الشكل 52.15). وتنشأ حالة من التنظيم تقابل النشا B (قارن 2.14.4.4) وتضم حتى 27% من ماء التبلور، الذي يسحب من النشا والبروتينات اللامتبلورة. فيفقد اللب مرونته ويفقد بائناً. تتناقص كمية الماء التي يمكن تجمدها عند تخزين الخبز الأبيض لتحويلها إلى ماء متبلور غير متجمد (الشكل 53.15).



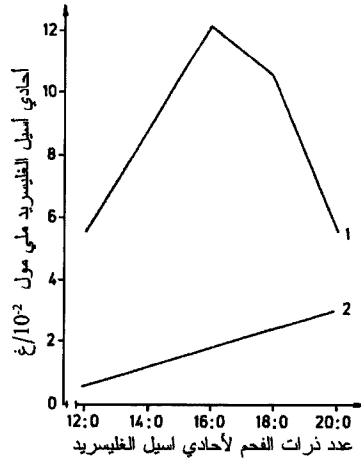
الشكل 54.15: معدل تبلور النشا β وفق درجة الحرارة، (●-●) تشكل نوى البلورات، (○-○) نمو البلورات (-x-x) تشكل كامل البلورات (بحسب Slade, Levine، 1991)



الشكل 53.15: التناقص في ماء التجمد عند تخزين الخبز الأبيض. حُزّن الخبز في درجة حرارة الغرفة وأحيط بحافظة لمنع جفافه. (بحسب Slade, Levine، 1991)

يستمر تشكل النوى البلورية بسرعة كبيرة جداً في الدرجة 0°م ولا يحدث إذا كانت درجة الحرارة أقل من -5°م (الشكل 54.15)، وهذا التشكل يحدد سرعة تراجع الأميلوبكتين. تنمو النوى بسرعة كبيرة قبل الوصول إلى نقطة الانصهار (60°م) (الشكل 54.15). وتصل حالة البيات الناشئة من هذه التغيرات السابقة قمته في الدرجة 14°م. ونتيجة لما سبق فإن بيات لب الخبز الأبيض يمكن أن يوقف بالتخزين في الدرجة أقل من -5°م، شريطة أن يتم انخفاض الحرارة بسرعة كبيرة جداً تحت الدرجة الحرجة اللازمة لإحداث التنيوية (تكوين النويات).

وإن درجة الحرارة فوق 14°م تقوم أيضاً بتثبيط البيات، أي أن زيادة درجة حرارة التخزين من 21 إلى 35°م يخفض من سرعة تراجع الأميلوبكتين بمعدل 4 مرات ويحسن طزاجة اللب، ولكن الرائحة تشنت. أن زيادة محتوى البروتين والنتوزان يخفض التراجع. ويتبع كفاءة لتمديد وإطالة زمن الصلاحية أو الطزاجة لمنتجات المحابز إضافة عوامل الاستحلاب، مثل أحادي أسيل غلسيريد أو ستياريل-2-لاكتيلات. وتقوم عوامل الاستحلاب أثناء الخبز بتشكيل معقدات مع مكوني النشا بدرجات مختلفة (الشكل 55.15). حيث تعمل مثل هذه المعقدات على تأخير تراجع النشا. وفي الواقع لا يستخلص من الكربوهيدرات من معقدات نشا أحادي أسيل غلسيريد إلا كمية أقل مما لو كان النشا لوحده. ولربما يساهم هذا التأثير في زيادة ثبات المعجنات عند طبخها مع إضافة أحادي غلسيريدات إليها (قارن 5.15).



الشكل 55.15: تشكل معقدات بين أحادي أسيل غليسيريد MG والاميلوز (1) أو الاميكوبكتين (2) (بحسب Knightly, 1977). محور السينات عدد ذرات الفهم في نمالة الأسيل المشبع. محور العينات: ميل MG لتشكيل معقدات مع الأميلوز أو الاميلوبكتين (ميلي مول · 10² / MG غ عديد سكريد)

يمكن تأخير ظاهرة البيات أيضاً بإضافة α -أميلاز بكتيري المنشأ. ويقوم هذا الإنزيم بشطر عديد سكريد متشعب طوله 19-24 وحدة غلوكوز من الأميلوبكتين. وبالتالي يمنع حدوث البنيات البلورية في الأميلوبكتين.

5.4.16 أنواع الخبز Bread Types

يوجد في الجدول 63.15 أنواع الخبز الهامة اقتصادياً، وفي الجدول 55.15 تركيبها الكيميائي. وهناك خبز الهش المسمى Knaeckebrot وخبز Pumpnickel هما من الخبز الخاص المصنوع من الشيلم. الجدول 63.15: أنواع الخبز.

الرقم	نوع الخبز	التركيب
1	خبز قمح (خبز أبيض)	على الأقل 90% دقيق قمح مع أقل من 10% سميد ناعم، مع بعض الإضافات أحياناً، سكر، شوتينغ ومنتجات ألبان.
2	خبز قمح ممزوج	50 - 89% دقيق قمح والباقي منتجات طحن الشيلم ومواد أخرى كما في 1
3	خبز شيلم ممزوج	50 - 89% دقيق شيلم والباقي منتجات طحن القمح ومواد أخرى كما في 1
4	خبز شيلم	على الأقل 90% دقيق شيلم وحتى 10% دقيق قمح والباقي كما في 1
5	خبز كامل الحبة	من كامل الشيلم متضمنة البذور بكاملها. والمنتجات الأخرى من الشيلم والقمح أقل 10%

ينتج الخبز الهش المسطح بمعظمه من كامل الشيلم مع انخفاض نشاط α -أميلاز. تبرد العجينة لدرجة حرارة الجليد وتمزج باستعمال ضواغط حتى يحدث فيها تشكل الفقاعات، بعدها تحول إلى صفائح وتخبز لمدة 8-10 دقائق في فرن نفقي. ويتم على هذا الخبز الذي تبلغ رطوبته 10-20% تجفيف إضافي حتى تصل الرطوبة إلى 5%. إضافتها إلى عملية رفع سطح هذا الخبز آلياً، وذلك بمرج الهواء أو التروجين في العجينة، يوجد خبز هش يستخدم فيه عوامل رفع سطح بيولوجية (خميرة أو شيلم حامض). وينتج الخبز المسطح بأجهزة بثق - طبخ آلية بصورة كاملة. ويمثل قلب هذا النظام لولب بثق مفرد أو مزدوج مع لولب يدور مع الأول أو يعاكسه وهذه أساسياً عملية تسخين بدرجة عالية وزمن قصير، إلا أن المواد تتدرك لحد ما (تلم) النشا جزئياً ضمن تغيرات أخرى) نتيجة تضافر قوى ضغط وحرارة وقوى قص وقوى مع تشويه هذه المواد عبر رأس البزباز، حيث يؤدي انخفاض الضغط الفجائي على فتحة البزبازة إلى تمدد، يعقبه تبخر الماء مسبباً تشكيل بنية خفيفة فقاعية.

أما خبز Pumpernickel فيعود منشؤه إلى ويست فاليا، حيث تسخن عجينة شيلم الحامضية في فرن مغلق يشبه فرن الطبخ بالبخار أكثر من فرن الخبز المألوف (قارن الجدول 50.15). ويؤدي امتداد فترة التسخين إلى تدرك ملموس في النشا فيتحول إلى دكسترين ومالتوز، المسؤولين عن الطعم الحلو. ويعود لونه الداكن إلى زيادة تراكم أصباغ ميلانويدين.

6.4.15 منتجات المخابز الناعمة Fine Bakery Products

لبضع سنوات خلت كان إنتاج منتجات المخابز الناعمة مجال بائع الحلويات. واليوم نمت أهمية الإنتاج الصناعي لهذه المنتجات وتطورت بصورة كبيرة. وعلى العموم يمكن تكيف تقنيات التصنيع الموصوفة لإنتاج الخبز لإنتاج منتجات المخابز الناعمة. وهكذا نرى أن شركات إنتاج الآلات تعرض خطوط إنتاج آلية لمختلف أنواع منتجات المخابز الناعمة والثابتة.

5.15 منتجات الباستا¹ Pasta Products

1.5.15 المواد الأولية Raw Materials

تصنع منتجات الباستا من سميد القمح ومجروشة (grist) (قارن 3.1.3.15) عندما يكون فيها درجة استخلاص الدقيق أقل من 70% ويمكن أن تحوي البيض. ويفضل استعمال مادة أولية من سميد قمح الدورم بدلاً من سميد الأقماح المقابلة الطرية، لأن المنتجات من سميد الدورم طبخها أفضل ولها قوة عند القضم وذات محتوى مرتفع من أشباه الكروتين (قارن 5.2.15) التي تعطي منتجات الباستا اللون الأصفر. أما عند استعمال مخاليط القمح فتظهر خصائص القمح الطري إذا زادت كمية على 30%. أما في منتجات الباستا التي تحوي بيضاً، (تركيبها الكيميائي في الجدول 64.15) 2-4 بيضات/كغ سميد، فتعطي منتجات الباستا صفاتاً أفضل عند طبخها وكذلك لوها.

الجدول 64.15: تركيب منتجات الباستا المحتوية البيض (4 بيضات لكل 1 كغ دقيق).

المكون	%	المكون	%
ماء	11.1	السكريات المتاحة	70.0
بروتين (N × 5.8)	12.3	ألياف الغذاء	3.4
دهن	2.9	المعادن	1.0

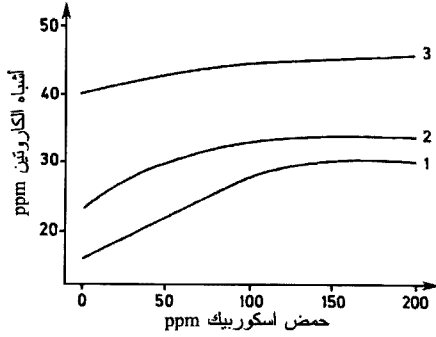
2.5.15 الإضافات Additives

تؤدي إضافة السيستين هيدروكلوريد (نحو 0.01%) إلى خفض مدة المزج/العجن بما يعادل 15-20% (قارن 4.4.1.4.15). ويقوم السيستين بتثبيت تراكم الميلانودين الناشئ من الاسمرار الإنزيمي، ويكبح الأصباغ الرمادية - البنية. إن إضافة أحادي غلسيريد (حوالي 0.4%) يسهل تكوين معقد الأميلوز والأميلوبكتين مما يحسن من قوة الطبخ (قارن 4.4.15). ويقوم حمض اسكوربيك بما يمارسه من تثبيت منافس يمنع تأثير ليو أو أكسيجيناز (الشكل 56.15) ولو أن إنزيم ليو أو أكسيجيناز شديد التخصص الفراغي والتخصص للموقع (قارن 2.2.7.3)، ويقوم بالتعاون ولكن ببطء في أكسدة أشباه الكروتين فإن هذا النشاط البطيء لا يزال قادراً على تخريب الصبغات لأن إنتاج الباستا عملية طويلة نسبياً. والخلاصة أن حمض اسكوربيك يثبط هذه الأكسدة التشاركية (الشكل 57.15).

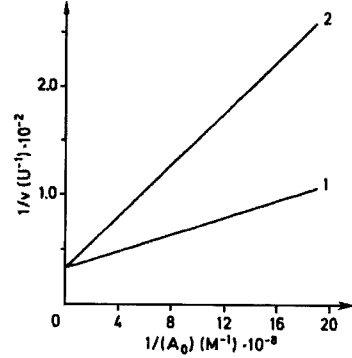
¹ الباستا: ضرب من المعكرونة.

3.5.15 الإنتاج Production

يتم إنتاج منتجات الباستا بخطوط مستمرة باستعمال باثق يعمل تحت التفريغ ويتكون من صينية مزج وقطع الضغط. ويستعمل التفريغ لتأخير التدرج التأكسدي لأشبه الكروتين.



الشكل 57.15: ثبات أشباه الكروتين في منتجات الباستا المصنوعة من ثلاثة طرز من قمح الدروم في وجود إضافة من حمض اسكوربيك. 1 - 3 قمح طرز دروم (بحسب Walsh وزملائه، 1970).



الشكل 56.15: التثبيت التنافسي لأنزيم ليبوأوكسي جيناز القمح بحمض اسكوربيك. قياس النشاط تم باستعمال حمض لينولييك كركيزه. (1) بدون، (2) بوجود حمض اسكوربيك (10^{-6} مول/ل).

يُمزج السميد والماء المضاف (30%)، وعند الضرورة يضاف البيض أو مسحوقه، وتمزج كلها مع بعضها في صينية المزج حتى تشكل لب عجينة قطرها 1-3 ملم، بعدها تعرض لضغط إلى 150-200 بار/ لتشكيل معجوناً متجانساً يضغط ليمر من خلال ثقب رأس الباثق لتشكيل خيوط الباستا (المعكرونة) المعتادة.

يستغرق التجفيف أطول وقت من ضمن خطوات تصنيع الباستا، لأنه يجب أن لا يسمح لسطح منتجات الباستا أن تجف قبل النواة الداخلية، وإلا تعرضت إلى التشقق والانكسار أو الانفجار أثناء تطور جفافها. وعادة ما يتم تجفيف الخيوط الخارجة من جهاز البثق من السطح الخارجي حتى تغيب عنها صفة الالتصاق، بعدها يتابع التجفيف بالدرجة 45-60م، إما ببطء شديد وإما على مراحل. وعادة ما تنخفض نسبة الرطوبة إلى 20-24% بعد المرور بمثل هذه المراحل الأولية من التجفيف. بعد ذلك يتم العمل على تشجيع توازن الرطوبة بين الأجزاء الداخلية والخارجية بصورة تنخفض الرطوبة في المنتج النهائي إلى 11-13%.

6.15 المراجع

air/water interface. Z. Lebensm. Unters. Forsch. 190, 217 (1990)
 Amend, T., Belitz, H.-D.: The formation of dough and gluten - a study by scanning electron microscopy. Z. Lebensm. Unters. Forsch. 190, 401 (1990)
 Amend, T., Belitz, H.-D.: Mikroskopische Untersuchungen von Mehl/Wasser-Systemen. Getreide Mehl Brot 43, 296 (1989)
 Amend, T., Belitz, H.-D.: Microstructural studies of gluten and a hypothesis on dough formation. Food Structure 10, 277 (1991)
 Autorenkollektiv: Lebensmittel-Lexikon. VEB Fachbuchverlag: Leipzig. 1979
 Barnes, P.J. (Ed.): Lipids in cereal technology. Academic Press: New York. 1983

Acker, L.: Phospholipases of cereals. In: Advances in cereal science and technology (Ed.: Pomeranz, Y.), Vol. VII, p. 85, American Association of Cereal Chemists: St. Paul. Minn. 1985
 Ali, M. R., D'Appolonia, B.L.: Einfluß von Roggenpentosanen auf die Teig- und Broteigenschaften. Getreide Mehl Brot 33, 334 (1979)
 Aman, P., Graham, H.: Analysis of total and insoluble mixed-linked (1 → 3), (1 → 4) - β-D-Glucans in barley and oats. J. Agric. Food Chem. 35, 704 (1987)
 Amend, T., Belitz, H.-D.: Gluten formation studied by the transmission electron microscope. Z. Lebensm. Unters. Forsch. 191, 184 (1990)
 Amend, T., Belitz, H.-D.: Electron microscopic studies on protein films from wheat and other sources at the

- Hebeda, R.E., Zobel, H.F.: Baked good freshness. Marcel Dekker, New York, 1996
- Hoseney, R.C.: Principles of cereal science and technology. American Association of Cereal Chemists St. Paul, Minn. 1986
- Houston, D.F. (Ed.): Rice, chemistry and technology. American Association of Cereal Chemists: St. Paul, Minn. 1972
- ICC-Standards: Standard-Methoden der Internationalen Gesellschaft für Getreidechemie (ICC). Verlag Moritz Schäfer: Detmold
- Inglett, G.E. (Ed.): Maize, recent progress in chemistry and technology. Academic Press: New York. 1982
- Inglett, G.E., Munck, L. (Eds.): Cereals for food and beverages, recent progress in cereal chemistry and technology. Academic Press: New York. 1980
- Jackson, E.A., Holt, L.M., Payne, P.I.: Characterization of high-molecular weight gliadin and low-molecular weight glutenin subunits of wheat endosperm by two-dimensional electrophoresis and the chromosomal location of their controlling genes. *Theor. Appl. Genet.* 66, 29 (1983)
- Juliano, B.O.: Rice. Chemistry and technology. American Association of Cereal Chemists: St. Paul. Minn. 1985
- Kasarda, D.D., Okita, T.W., Bernardin, J.E., Baecker, P.A., Nimmo, C.C., Lew, E.J.-L., Dietler, M.D., Greene, F.C.: Nucleic acid (cDNA) and amino acid sequences of α -type gliadins from wheat (*Triticum aestivum*). *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 81, 4712 (1984)
- Kieffer, R., Grosch, W.: Verbesserung der Backeigenschaften von Weizenmehlen durch die Typ II-Lipoxygenase aus Sojabohnen. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 170, 258 (1980)
- Kieffer, R., Stein, N.: Demixing in wheat doughs – Its influence on dough and gluten rheology. *Cereal Chem.* 76, 688 (1999)
- Kirchhoff, E., Schieberle, P.: Einfluß der Sauerteigtrocknung auf die Konzentrationen wichtiger Aromastoffe in Sauerteig und Brotkrume. *Getreide Mehl und Brot* 52, 273 (1998)
- Köhler P., Belitz, H.-D., Wieser, H.: Disulphide bonds in wheat gluten: further cystine peptides from high molecular weight (HMW) and low molecular weight (LMW) subunits of glutenin and from γ -gliadin. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 196, 239 (1993)
- Krause, J., Müller, U., Belitz, H.-D.: Charakterisierung von Weizensorten durch SDS-Polyacryl-amid-Elektrophorese (SDS-PAGE) und zwei-dimensionale Elektrophorese (2D-PAGE) der Glutenine. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 186, 398 (1988)
- Kruger, J.E., Marchylo, B.A.: A comparison of the catalysis of starch components by iso-enzymes from the two major groups of germinated wheat- α -amylase. *Cereal Chem.* 62, 11 (1985)
- Lorenz, K.: The history, development, and utilization of Triticale. *Crit. Rev. Food Technol.* 5, 175 (1974)
- MacRitchie, F.: Physicochemical aspects of some problems in wheat research. In: *Advances in cereal science and technology* (Ed.: Pomeranz, Y.), Vol. III, p. 271, American Association of Cereal Chemists: St. Paul, Minn. 1980
- Maga, J.A.: Bread staling. *Crit. Rev. Food Technol.* 5, 443 (1974)
- Bernardin, J.E.: Gluten protein interaction with small molecules and ions – the control of flour properties. *Bakers Dig.* 52, Aug. 1978, p. 20
- Bhattacharya, K.R., Ali, S.Z.: Changes in rice during parboiling, and properties of parboiled rice. In: *Advances in cereal science and technology* (Ed.: Pomeranz, Y.), Vol. VII, p. 105, American Association of Cereal Chemists: St. Paul, Minn. 1985
- Bietz, J.A., Wall, J.S.: Identity of high molecular weight gliadin and ethanol-soluble glutenin subunits of wheat: relation to gluten structure. *Cereal Chem.* 57, 415 (1980)
- Biliaderis, C.G., Tonogai, J.R.: Influence of lipids on the thermal and mechanical properties of concentrated starch gels. *J. Agric. Food Chem.* 39, 833 (1991)
- Bleux, W., Roels, S.P., Delcour, J.A.: On the presence and activities of proteolytic enzymes in vital wheat gluten. *J. Cereal Sci.* 26, 183 (1997)
- Bloksma, A.H.: Dough structure, dough rheology, and baking quality. *Cereal Foods World* 35, 237 (1990)
- Bloksma, A.H.: Rheology of the breadmaking process. *Cereal Foods World* 35, 228 (1990)
- Brose, E., Becker, G., Bouchain, W.: *Chemische Backtriebmittel. Chemische Fabrik Budenheim, Rudolf A. Oethker, Budenheim, 1996*
- Bushuk, W. (Ed.): Rye: Production, chemistry, and technology. American Association of Cereal Chemists: St. Paul, Minn. 1976
- Büskens, H.: *Die Backschule – Fachkunde für Bäcker.* 7th edn., W. Girardet: Essen. 1978
- Buttery, R.G., Ling, L.C., Mon, T.R.: Quantitative analysis of 2-acetyl-1-pyrroline in rice. *J. Agric. Food Chem.* 34, 112 (1986)
- Dubreil, L., Compoin, J.-P., Marion, D.: Interaction of puroindolines with wheat flour polar lipids determines their foaming properties. *J. Agric. Food Chem.* 45, 108 (1997)
- Finney, K.F., Tsen, C.C., Shogren, M.D.: Cysteine's effect on mixing time, water absorption, oxidation requirement, and loaf volume of Red River 68. *Cereal Chem.* 48, 540 (1971)
- Fox, P.F., Mulvihill, D.M.: Enzymes in wheat, flour, and bread. In: *Advances in cereal science and technology* (Ed.: Pomeranz, Y.), Vol. V, p. 107, American Association of Cereal Chemists: St. Paul, Minn. 1982
- Gassenmeier, K., Schieberle, P.: Potent aromatic compounds in the crumb of wheat bread (French-type). Influence of preferments and studies on the formation of key odorants during dough processing. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 201, 241 (1995)
- Greiner, R., Jany, K.-D.: Ist Phytat ein unerwünschter Inhaltsstoff in Getreideprodukten? *Getreide Mehl Brot* 50, 368 (1996)
- Groesaert, H., Brijs, K., Veraverbeke, W.S., Courtin, C.M., Gebruers, K., Delcour, J.A.: Wheat flour constituents: how they impact bread quality, and how to impact their functionality. *Trends Food Sci. Technol.* 16, 12 (2005)
- Grosch, W., Schieberle, P.: Flavor of cereal products – a review. *Cereal Chem.* 74, 91 (1997)
- Grosch, W., Wieser, H.: Redox reactions in wheat dough as affected by ascorbic acid. *J. Cereal Sci.* 29, 1 (1999)

- tion of potent odorants formed by toasting of wheat bread. *Lebensm. Wiss. Technol.* 29, 515 (1996)
- Sauer, D.B.: Storage of cereal grains and their products. American Association of Cereal Chemists, Inc., St. Paul, Minn., 1992
- Schieberle, P., Grosch, W.: Quantitative analysis of aroma compounds in wheat and rye bread crusts using a stable isotope dilution assay. *J. Agric. Food Chem.* 35, 252 (1987)
- Schieberle, P., Grosch, W.: Potent odorants of the wheat bread crumb. Differences to the crust and effect of a longer dough fermentation. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 192, 130 (1991)
- Schuh, C., Schieberle, P.: Characterization of (E,E,Z)-2,4,6-nonatrienal as a character impact aroma compound of oat flakes. *J. Agric. Food Chem.* 53, 8699 (2005)
- Seibel, W. (Ed.): *Feine Backwaren*. Paul Parey: Berlin, 1991
- Seilmeier, W., Belitz, H.-D., Wieser, H.: Separation and quantitative determination of high-molecular subunits of glutenin from different wheat varieties and genetic variants of the variety Sicco. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 192, 124 (1991)
- Shewry, P.R., Mifflin, B.J.: Seed storage proteins of economically important cereals. In: *Advances in cereal science and technology* (Ed.: Pomeranz, Y.), Vol. VII, p. 1, American Association of Cereal Chemists: St. Paul, Minn. 1985
- Shewry, P.R., Tatham, A.S.: Disulphide bonds in wheat gluten proteins. *J. Cereal Sci.* 25, 207 (1997)
- Slade, W., Levine, H.: Beyond water activity – Recent advances based on an alternative approach to the assessment of food quality and safety. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 30, 115 (1991)
- Spicher, G., Pomeranz, Y.: Bread and other baked products. In: *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, 5th Edition, Volume A4, p. 331, Verlag VCH, Weinheim, 1985
- Spröbler, B.: Wirkung von Proteinasen beim Zusatz zum Mehl. *Getreide Mehl Brot* 35, 60 (1981)
- Stear, C.A.: *Handbook of breadmaking technology*. Elsevier Applied Science, London. 1990
- Tan, S.L., Morrison, W.R.: The distribution of lipids in the germ, endosperm, pericarp and tip cap of amylo-maize, LG-11 hybrid maize and waxy maize. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 56, 531 (1979)
- Tatham, A.S., Shewry, P.R.: The conformation of wheat gluten proteins. The secondary structures and thermal stabilities of α -, β -, γ - and ω -gliadins. *J. Cereal Sci.* 3, 103 (1985)
- Walsh, D.E., Youngs, V.L., Gilles, K.A.: Inhibition of durum wheat lipoxygenase with L-ascorbic acid. *Cereal Chem.* 47, 119 (1970)
- Wassermann, L., Dörffner, H.H.: Der Einfluß des Wasser-Mehl-Verhältnisses in Brotteigen auf die Zusammensetzung und Eigenschaften der daraus hergestellten Brote. *Brot Gebäck* 25, 148 (1971)
- Watson, S.A., Ramstad, P.E.: *Corn. Chemistry and technology*. American Association of Cereal Chemists: St. Paul, Minn. 1987
- Webster, F.H. (Ed.): *Oats: Chemistry and technology*. American Association of Cereal Chemists: St. Paul, Minn. 1986
- Marchylo, B.A., Kruger, J.E., Hatcher, D.W.: Quantitative reversed-phase high-performance liquid chromatographic analysis of wheat storage proteins as a potential quality prediction tool. *J. Cereal Sci.* 9, 113 (1989)
- Morris, C.F., Greenblatt, G.A., Bettge, A.D., Malkawi, H.I.: Isolation and characterization of multiple forms of friabilin. *J. Cereal Sci.* 21, 167 (1994)
- Morrison, W.R.: Lipide in Mehl, Teig und Brot. *Getreide Mehl Brot* 30, 244 (1976)
- Morrison, W.R.: Cereal lipids. In: *Advances in cereal science and technology* (Ed.: Pomeranz, Y.), Vol. II, p. 221, American Association of Cereal Chemists: St. Paul, Minn. 1978
- Morrison, W.R.: Recent progress in the chemistry and functionality of flour lipids. In: *Wheat enduse properties* (Ed.: Salovaara, H.) *Proc. Symp. ICC '89*. University of Helsinki, Helsinki, pp. 131–149 (1989)
- Müller, S., Wieser, H.: The location of disulphide bonds in monomeric γ -type gliadins. *J. Cereal Sci.* 26, 169 (1997)
- Payne, P.I., Harris, P.A., Law, C.N., Holt, L.M., Blackman, J.A.: The high-molecular-weight sub-units of glutenin: structure, genetics and relationship to bread-making-quality. *Ann. Technol. Agric.* 29, 309 (1980)
- Payne, P.I., Corfield, K.G., Holt, L.M., Blackman, J.A.: Correlation between the inheritance of certain high-molecular-weight subunits of glutenin and bread-making quality in progenies of six crosses of bread wheat. *J. Sci. Food Agric.* 32, 51 (1981a)
- Payne, P.J., Holt, L.M., Lano, C.N.: Structural and genetical studies on the high-molecular weight subunits of wheat glutenin. Part I: Allelic variation in subunits amongst varieties of wheat (*Triticum aestivum*). *Theor. Appl. Genet.* 60, 229 (1981b)
- Payne, P.I., Holt, L.M., Jackson, E.A., Law, C.N.: Wheat storage proteins: their genetics and their potential for manipulation by plant breeding. *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. B* 304, 359 (1984)
- Payne, P.I., Holt, L.M., Jarvis, M.G., Jackson, E. A.: Two-dimensional fractionation of the endosperm proteins of bread wheat (*Triticum aestivum*): biochemical and genetic studies. *Cereal Chem.* 62, 319 (1985)
- Pomeranz, Y.: Cereals and cereal products. In: *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, 5th Edition, Volume A6, p. 93, Verlag VCH, Weinheim, 1986
- Pomeranz, Y. (Ed.): *Wheat: Chemistry and technology*. Volumes I and II. American Association of Cereal Chemists: St. Paul, Minn. 1988
- Pomeranz, Y.: *Wheat is unique*. American Association of Cereal Chemists: St. Paul, Minn. 1989
- Rabe, E.: Organische Säuren in unterschiedlich geführten Broten. *Getreide Mehl Brot* 34, 90 (1980)
- Raunum, P.: Potassium bromate in bread making. *Cereal Foods World* 37, 253 (1992)
- Rohrlich, M., Brückner, G.: *Das Getreide*. I. und II. Teil, 2. Aufl., Verlag Paul Parey: Berlin. 1966/1967
- Rohrlich, M., Thomas, B.: *Getreide und Getreidemahlprodukte*. In: *Handbuch der Lebensmittelchemie* (Ed.: Schormüller, J.), Vol. V/1st Part, Springer-Verlag: Berlin. 1967
- Rychlik, M., Grosch, W.: Identification and quantifica-

- 235, American Association of Cereal Chemists: St. Paul, Minn., 1994
- Wood, P.J., Siddiqui, I.R., Paton, D.: Extraction of high-viscosity gums from oats. *Cereal Chem.* 55, 1038 (1978)
- Youngs, V.L., Peterson, D.M., Brown, C.M.: Oats. In: *Advances in cereal science and technology* (Ed.: Pomeranz, Y.), Vol. V. p. 49, American Association of Cereal Chemists: St. Paul, Minn. 1982
- Zehentbauer, G., Grosch, W.: Apparatus for quantitative headspace analysis of the characteristic odorants of baguettes. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 205, 262 (1997)
- Zehentbauer, G., Grosch, W.: Crust aroma of baguettes I and II. *J. Cereal Sci.* 28, 81 u. 93 (1998)
- Wieser, H., Belitz, H.-D.: Amino acid compositions of avenins separated by reversed-phase high-performance chromatography. *J. Cereal Sci.* 9, 221 (1989)
- Wieser, H., Seilmeier, W., Belitz, H.-D.: Characterization of ethanol-extractable reduced subunits of glutenin separated by reversed-phase high-performance liquid chromatography. *J. Cereal Sci.* 12, 63 (1990)
- Wieser, H., Seilmeier, W., Belitz, H.-D.: Use of RP-HPLC for a better understanding of the structure and the functionality of wheat gluten proteins. In: *High-Performance Liquid Chromatography of Cereal and Legume Proteins* (Eds.: Kruger, J.E., Bietz, J.A.), p.

16. البقول Legumes

1.16 مقدمة Foreword

تعد البذور الناضجة من نباتات فصيلة القرنية *Fabaceae* المعروفة باسم البقول أو قطاني مصدراً هاماً للبروتينات لكثير من سكان العالم. ويوضح الجدول 1.16 إنتاج البقول الرئيسية. تحوي البقول نسبة بروتين عالية نسبياً (الجدول 2.16)، وبالتالي فلا يمكن الاستغناء عنها كمصدر بروتيني لدول العالم الثالث، يضاف إلى ذلك أن فول الصويا والفول السوداني من البذور الزيتية (قارن 2.2.3.14.5) التي تستعمل حتى في البلدان الصناعية كمصدر هام للبروتينات الخام. أما من جانب القيمة البيولوجية فإن البقول فيها نقص في الحموض الأمينية الكبريتية (الجدولين 3.16 و 1.8). ويوجد في المواد الخام من البقول مواد مضادة للتغذية، مثل البروتينات ألرجينية (تحسسية)، مثبطات البروتيناز، ليكتين، غلايكوزيدات سيانيدية وسوف توصف هذه المواد في هذا الفصل لأن عدداً كبيراً منها قد ميز ضمن البقوليات.

2.16 المكونات الفردية Individual Constituents

1.2.16 البروتينات Proteins

يمكن استخلاص حوالي 80% من البروتينات في فول الصويا في pH 6.8، في حين يمكن ترسيب عدد كبير منها في التحميض حتى 4.5pH (قارن الشكل 54.1). وقد استعملت هذه الصفة من الذوبانية التي تعتمد على pH على نطاق واسع في تحضير بروتينات فول الصويا. أما استعمال الطرق التي تعتمد على الذوبانية لتجزئة بروتينات البقول وفق أوسبورن Osborne وكما طبقت على الحبوب فتعطي ثلاثة أجزاء هي: ألبومينات، غلوبولينات وغلوتيلينات مع وجود غلوبولينات بصورة دائمة (الجدول 4.16).

1.1.2.16 غلوبولينات Glubulines

يدل وجود الغلوبولينات بكمية مرتفعة في البذور على أنها تقوم أساساً بدور بروتينات خزن تتحرك خلال عمليات الإنبات.

يمكن تجزئة الغلوبولينات بالطرد المركزي الفائق أو الكروماتوغرافيا إلى مكونين رئيسيين موجودين في البقوليات كافة: فيسيلين (~7S) وليكومين (~11S). يسمى ليكومين الآتي من فول الصويا باسم غلايسينين ويسمى الآتي من الفول السوداني أراشين.

يحوي الجدول 5.16 الأوزان الجزيئية ومعامل الترسيب للغلوبينات 7 S و 11 S المعزولة من مختلف أنواع البقول. تنشأ الغلوبولينات 11S من بروتين سلف ($M_r \sim 60,000$) ينشطر إلى α - بولي بيتيد حمضي ($pI \sim 5$) و β - بولي بيتيد قاعدي ($pI \sim 8.2$) عبر فصل الرابطة الببتيدية بين (417) Asn و (418) Gly (قارن الجدول 6.16). يتصل الببتيدين السابقين بجسر ثنائي الكبريت بين Cys (92) و cys (424) ويكونان وحدة واحدة من تحت الوحدات، التي ينضم ستة منها لتعطي غلوبولين 11 S،

ومن الواضح أن β -بولي بيتيد الكاره للماء يشكل نواة تحت الوحدات وبالتالي نواة كامل البنية. ويعرف القليل عن البنية الثلاثية والبنية الرباعية. وفي الطرف الآخر من البنية يعرف تتابع الحموض الأمينية لتحت وحدات الغلوبولينات S 11 في عدد من البقوليات. ومعظمها مشتق من تتابع النيوكليوتيدات في الحموض النووية المرمزة. وكمثال على ذلك، يعرض الجدول 6.16 تتابع ليكومين J من البازلاء (*Pisum sativums*) وغلايسينين A_2B_{1a} من فول الصويا (*Glycine max*). ويوجد تماثل بين غلوبولينات S 11 لمختلف البقوليات، ماعدا بعض مناطق الاختلاف التي وجدت أساساً في α -بولي بيتيد الحمضي، في حين يحافظ β -بولي بيتيد القاعدي على تماثل بنيته ما عدا اختلافات بسيطة في منطقة النهاية C، حيث نجد أن التماثلات المحافضة

الجدول 1.16: إنتاج العالم من بذور البقوليات 2006 (1000 طن)

العالم	أفريقيا	أمريكا الوسطى	أمريكا الشمالية	أمريكا الجنوبية والكاريبي	آسيا	أوروبا	أوقيانوسيا
60,194	11,111	2185	6025	6865	28,505	6841	846
19,559	2856	1853	1430	6153	8701	404	15
4577	1321	37	18	158	2256	719	104
10,563	382	8	3405	94	2392	3898	392

العالم	أفريقيا	أمريكا الوسطى	أمريكا الشمالية	أمريكا الجنوبية والكاريبي	آسيا	أوروبا	أوقيانوسيا
8241	324	163	231	170	7365	43	108
3455	105	7	928	16,759	2316	48	41
21,501	1417	124	91,203	98,885	26,334	3607	55
47,768	8967	175	1479	1026	36,258	9	29

الدولة	البقول الكلية	الدولة	الفاصولياء	الدولة	فول الصويا	الفول السوداني ^د
الهند	14,264	البرازيل	3437	الصين	2100	
الصين	5557	الهند	3174	أثيوبيا	599	
كندا	4072	الصين	2007	مصر	315	
البرازيل	3448	مانيمار	1700	فرنسا	290	
نيجيريا	3091	المكسيك	1375	المغرب	181	
مانيمار	2571	الولايات المتحدة	1057	السودان	138	
الولايات المتحدة	1953	كينيا	532	المملكة المتحدة	130	
الاتحاد الروسي	1764	أوغندا	424	استراليا	104	
المكسيك	1663	كندا	373	إيطاليا	83	
تركيا	1550	اندونيسيا	327	اسبانيا	76	
فرنسا	1347	الأرجنتين	323	المجموع العام (%) ^د	90	
أثيوبيا	1265	المجموع العام (%) ^د	75			
إيران	1007					
المملكة المتحدة	830	^د بدون فول الصويا والفول السوداني.				
استراليا	803	^ب بدون الفول.				
باكستان	803	^ج مع القشرة.				
المجموع العام (%) ^د	76	^د إنتاج العالم %100				

الجدول 1.16: تابع

الدولة	البازلاء	الدولة	الحمص	الدولة	العدس
كندا	2806	الهند	5600	الهند	950
الاتحاد الروسي	1158	تركيا	552	كندا	693
الصين	1140	باكستان	480	تركيا	623
فرنسا	1010	إيران	293	الولايات المتحدة	235
الهند	800	كندا	182	سوريا	165
الولايات المتحدة	599	مانيمار	172	نيبال	158
أوكرانيا	485	المكسيك	163	الصين	150
استراليا	360	اثيوبيا	125	بانغلادش	120
ألمانيا	288	استراليا	108	إيران	113
ايران	265	المغرب	66	أثيوبيا	65
المجموع العام(%) ^d	84	المجموع العام(%) ^d	94	المجموع العام(%) ^d	95
الدولة	فول الصويا	الدولة	الفول السوداني		
الولايات المتحدة	87,670	الصين	14,722		
البرازيل	52,356	اندونيسيا	14,700		
أرجنتين	40,467	الهند	4980		
الصين	15,500	نيجيريا	3825		
الهند	8270	الولايات المتحدة	1479		
باراغوي	3800	مانيمار	910		
كندا	3533	السودان	540		
بوليفيا	1350	غانا	520		
أوكرانيا	889	أرجنتين	496		
الاتحاد الروسي	807	فيتنام	465		
المجموع العام(%) ^d	97	المجموع العام(%) ^d	89		

الجدول 2.16: التركيب الكيميائي للبقوليات^a

الاسم	الاسم النظامي (%)	البروتين الخام (%)	الشحوم (%)	الكربوهيدرات المتاحة (%)	ألياف الغذاء (%)	المعادن (%)
فول الصويا	<i>Glycine hypida max</i>	41.0	19.6	7.6	24.0	5.5
الفول السوداني	<i>Arachis hypogaea</i>	31.4	50.7	7.9	12.3	2.7
البازلاء	<i>Pisum sativum</i>	25.7	1.4	53.7	18.7	3.0
الفاصولياء الخضراء	<i>Phaseolus vulgaris</i>	24.1	1.8	54.1	19.2	4.4
فاصولياء قرمزية	<i>Phaseolus coccineus</i>	23.1	2.1	n.a	n.a	3.9
ماش (لويبا ذهبية)	<i>Phaseolus mungo</i>	26.9	1.6	46.3	n.a	n.a
(فاصولياء مونكو)	<i>Phaseolus aureus</i>	26.7	1.3	51.7	21.7	3.8
فاصولياء ليما	<i>Phaseolus lunatus</i>	25.0	1.6	n.a	n.a	3.9
الحمص	<i>Cicer arietinum</i>	22.7	5.0	54.6	10.7	3.0
الفول	<i>Vicita faba</i>	26.7	2.3	n.a	n.a	3.6
العدس	<i>Lens culinaris</i>	28.6	1.6	57.6	11.9	3.6

^a النتائج متوسطات تعبر عن الوزن % في المادة الجافة.^b 6.25 × N^c غير محمل.

الجدول 3.16: الحموض الأمينية الأساسية في البقوليات (غ/16 غ N).

الحمض الأميني	فول الصويا	الفول
سيسيتين	1.3	0.8
ميثومين	1.3	0.7
ليسين	6.4	6.5
أيزولوسين	4.5	4.0
لوسين	7.8	7.1
فينيل ألانين	4.9	4.3
تايروزين	3.1	3.2
ثريونين	3.9	3.4
ترتوفالين	1.3	n.a
فالين	4.8	4.4

a.n غير محلل

الجدول 4.16: توزيع (%) بروتينات البقول وفق أجزاء أوسبورن.

الجزء	فول الصويا	الفول السوداني	البازلاء	فاصولياء مونكو	فول
ألبومين	10	15	21	4	20
غلوبولين	90	70	66	67	60
غلوتيلين	0	10	12	29	15

الجدول 5.16: الوزن الجزئي ومعامل الترسيب لغلوبيولينات 7 S و 11 S من البقول.

البقول	غلوبيولين 7 S	غلوبيولين 11 S
	معامل الترسيب	الوزن الجزئي
	(كيلودالتون)	(كيلودالتون)
فول الصويا	7.9 (S _{20,w})	193
فول سوداني	8.7 (S ₂₀)	190
بازلاء	8.1 (S ₂₀)	13.1 (S ₂₀)
فاصولياء خضراء	7.6 (S _{20,w})	140
فول	7.1 (S _{20,w})	150
		معامل الترسيب
		الوزن الجزئي
		(كيلودالتون)
		360
		340
		398
		340
		328

متوزعة بشكل منتظم خلال التتابع. وقد حفظ مواقع التشطر β/α في جميع البروتينات التي درست حتى الآن (قارن الجدول 7.16)، ومن الواضح أن تشطر طلائع البروتين يحدث بتكرار ذاته، بطريقة نوعية جداً، وبوجود بروتينازات لم تميز بعد. لا يتصل السكر مع الغلوبولينات 11S، إلا أن الاستثناءات موجودة.

تتكون غلوبولينات 7 S من ثلاثي تحت وحدات ($M_r \sim 50000$) قد تكون متماثلة أو مختلفة الأشكال متجانسة أو مختلفة بولي ميرية). ويوجد القليل من المعلومات المتاحة عن البنية الثالثية والرابعة. ويمكن أن تتكون تحت الوحدات من ثلاثي بولي بيتيدات (γ, β, α) التي تتشكل من تحت وحدات سليمة (سلف بروتيني) نتيجة التحلل البروتيني. يلاحظ وجود تحت وحدات سليمة وتحت وحدات فيها رابطة متشطرة واحدة لأن تتابع الحموض الأمينية في مواقع التشطر β/α (240/239) في الجدول 8.16 (β/γ في الجدول 8.16) متنوعة (الجدول 9.16). لوحظ أن تحت وحدات سليمة وتحت وحدات رابطة تشطر واحدة بخلاف سلوك تحت الوحدات غلوبولين II S وهكذا فإن الرابطة N (376) و D (377) في فيسيلين K47 تشطر، إلا إن الروابط ED المقابلة في بروتينات الفيسيلين الأخرى لم تشطر (قارن الجدول 9.16).

الجدول 6.16: قناع الحوض الأمينية لاحت وحبات β/α لغلوبولينات S 11، I ليومين J (Pisum sativum) و2 غلايسين (Glycine max) A₂B_{1a}

1	10	20	30	40	50	60
1	L	A	T	S	S	E
2	---	---	---	---	---	---
61	70	80	90	100	110	120
1	P	N	G	L	H	L
2	R	N	A	L	R	R
121	130	140	150	160	170	180
1	Q	G	---	---	---	---
2	---	---	---	---	---	---
181	190	200	210	220	230	240
1	D	E	P	V	A	I
2	D	T	P	V	V	A
241	250	260	270	280	290	300
1	G	H	H	---	---	---
2	G	K	---	---	---	---
301	310	320	330	340	350	360
1	L	R	I	K	G	---
2	L	R	V	T	A	P
361	370	380	390	400	410	420
1	---	---	---	---	---	---
2	R	---	---	---	---	---
421	430	440	450	460	470	480
1	E	T	I	C	S	A
2	E	T	I	C	T	M
481	490	500	510	520	530	540
1	W	N	I	N	A	N
2	Y	T	L	N	A	N
541	550	560	570	580	590	600
1	Y	V	F	K	T	N
2	Y	V	S	F	K	T
601	610	620	---	---	---	---
1	R	---	---	---	---	---
2	Q	E	S	---	---	---

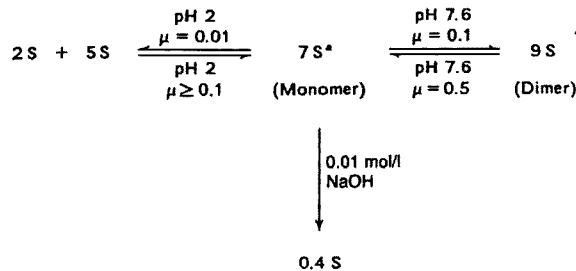
تنتهي α-بولي بتيد بـ Asn (417) وتبدأ β-بولي بتيد بـ Gly (418). تتصل سلسلتي البولي بتيد برابطة ثنائية الكبريت بين Cys (92) و Cys (424). ويحصل أن تشكل ثنائي السيستين لبولي بتيد ألفا (16, 49) جسر ثنائي الكبريت ما بين الجزئيات، :- فراغ لتكثير التماثل.

إن تتابع الحموض الأمينية للجلوبولين 7 S في تحت وحداته لعدد من البقوليات معروف وقد اشتق معظمه من تتابع، النيوكليوتيدات في الحموض النووية المرمزة. ونرى في الجدول 8.16 أن تتابع فاصولين من الفاصوليا الحقلية (*Phaseolus vulgaris*) وفيسيلين من البازلاء (*Pisum Vulgaris*) و- β -كوننكلايسينين (β) من فول الصويا (*Glycine max*)، ويتصف التتابع هنا بأنه أكثر تجانساً مما هو عليه في غلوبولينات 11S، وهو موجود بين بروتينات مختلف البقوليات، إلا أنه قد يوجد اختلاف في منطقة النهاية N أو منطقة النهاية C وليس داخل البنية. تنضم السكريات إلى غلوبولينات 7 S بحدود مختلفة، وتبلغ كمية السكريات 0.5-1.4% في الفيسيلين الآسي من البازلاء و1.2-5.5% في فاصولين من الفاصوليا الحقلية و2.7-5.4% في - β -كوننكلايسينين، الآسي من فول الصويا، وأن بنى ثملات قليل السكريد معروفة جزئياً، وفي - β -كوننكلايسينين كمثل يرتبط 6-8 ثملات من المانوز إلى Asn في البنية المتشعبة عبر ثملاتي N-أسيتيل غلوكوز أمين.

الجدول 7.16: تتابع الحموض الأمينية في جوار موقع الفصم β/α (418/417 في الجدول 6.16) لتحت وحدات مختلف غلوبولينات 11 S. (-: مسافة لتكثير التجانس، ...: التتابع غير معروف).

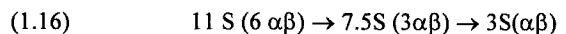
البروتين	420
Legumin J (<i>Pisum sativum</i>)	--KNGLEETI CS
Legumin A (<i>Pisum sativum</i>)	D--NGLEETVCT
Glycinin A ₂ B _{1a} (<i>Glycine max</i>)	---NGI DETI CT
Glycinin A ₅ A ₄ B ₃ (<i>Glycine max</i>)	ETRNGVEENI CT
Glycinin A ₃ B ₄ (<i>Glycine max</i>)	QTRNGVEENI CT
Glycinin A _{1a} B _{1b} (<i>Glycine max</i>)	---NGI DETI CT
Glycinin A _{1b} B ₂ (<i>Glycine max</i>)	. . . NGI DETI CT
Cruciferin (<i>Brassica napus</i>)	---NGLEETI CS
Legumin β_1 (<i>Vicia faba</i>)	D--NGLEETVCT
Legumin B (<i>Vicia faba</i>)	--RNGLEETI CS
Avenin (<i>Avena sativa</i>)	---NGLEENFCD
Glutelin (<i>Oryza sativa</i>)	NGLDET FCT

في الشروط التي لا تعطي التمسح تملك غلوبولينات 11 S و 7 S ميلاً إلى أن تسلك سلوكاً معكوساً في حالتها التفكك والارتباط، التي تعتمد في الأساس على pH وقوة التأين، ولهذا يمكن أن تسلك وفق أنماط مختلفة. وعادة ما تكون غلوبولينات 11 S أكثر ثباتاً من غلوبولينات 7 S، ويلاحظ خاصة أنها مترافقة فقط عندما تكون في منطقة التعادل الكهربائي، حيث يحدث الترسيب في نقطة التعادل الكهربائي عندما تكون القوة الأيونية منخفضة (قارن 1.2.1.3.16).



الشكل 1.16: تفارق وتكدس غلوبولين 7 S فول الصويا^a الوزن الجزيئي: 193 كيلو دالتون.

إذا كان الوسط له pH = 7.6 وخففت القوة الأيونية من $\mu = 0.5$ إلى $0.1 > \mu$ يتفكك غلوبولين 11 S للصويا بصورة متدرجة (β, α): البروتينات الحامضية والقلوية).



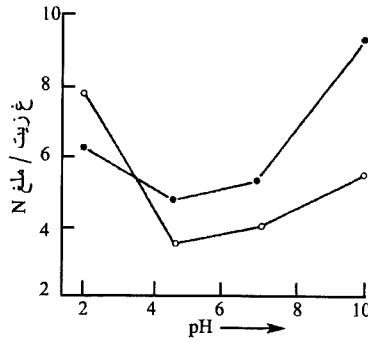
ويحدث التفكك الكامل عند إرجاع الروابط ثنائية الكبريت بوجود عوامل تساعد على بسط البروتين (عدم طيه) مثل اليوريا أو SDS.

$$(2.16) \quad (\alpha\beta) \rightarrow \alpha + \beta$$

ويوجد في غلوبولين 7 S للصويا خواص مماثلة، كما يوضحها الشكل 1.16. وبالتالي فإن الوزن الجزيئي يعتمد بقوة على pH وعلى القوة الأيونية.

يختلف الثبات الحراري للغلوبولينات 11 S و 7 S، فالغلوبولينات 7 S تنتشر في محلول 10% ملحي في الدرجة 99°م، في حين تبقى 11 S ذوابة، وإذا انخفضت القوة الأيونية إلى $\mu = 0.001$ ينعكس الوضع. ومن المعروف أن البروتينات المتأينة (المتفككة) يسهل تخثرها حرارياً بصورة أفضل من البروتينات اللامتفككة، لذا فإن الغلوبولين 11 S يتفكك بالقوة الأيونية الضعيفة ويتحول إلى حالة غير مستقرة، كما هو مبين أعلاه. على كل حال فتحت هذه الظروف تستقر بروتينات غلوبولين 7 S بالترابط.

إن تركيب الحموض الأمينية لنوعي بروتينات في فول الصويا، ما عدا الميثيونين، متشابهة تماماً (الجدول 10.16). إلا أنه يوجد فيها اختلاف كبير في ما تحويه من الكربوهيدرات. فغلوبولينات 7 S تحوي 5% كربوهيدرات بينما تحوي بروتينات غلوبولين 11 S أقل من 1%. تمتلك بروتينات البقول قوة تهلُم ملحوظة. وتعتمد خواص الهلام على البروتين المستعمل وظروف الإنتاج (pH، أنواع الأيونات، القوة الأيونية، درجة الحرارة). وهي مناسبة لإنتاج الرغاوي والمستحلبات.



الشكل 2.16: يعمل غلوبولين فول الصويا كعوامل استحلاب (بحسب Aoki et al., 1980) سعة مستحلب زيت في الماء بعد إضافة غلوبولين 11 S (—○—) و 7 S غلوبولين (—●—) ضد pH.

يسلك غلوبولين 7S في مجال pH ما بين 4-10 مسلك عامل استحلاب جيد وأفضل من غلوبولين 11 S، عندما تتم المقارنة بالسعة (الشكل 2.16) وبشباتية مستحلب زيت/ماء. تؤدي الحلمأة الحمضية الجزئية إلى تحسين خواص الاستحلاب.

2.1.2.16 المورجات (المثيرات للحساسية) Allergens

التحسس الغذائي حالة مرضية تسببها تفاعلات مناعية أحدثت بتناول الطعام. وتصنف التفاعلات الأخرى التي لا تقوم على أساس آلية مناعية خاصة على أنها عدم تحمل. ويقدر أن 1-2% من البالغين وحتى 8% من الأطفال يعانون من حساسية غذائية. فالأفراد المؤهبون جينياً تتطور لديهم الحساسية من الغذاء على مرحلتين. في المرحلة الأولى، مرحلة التحسيس، حيث يقوم المورج (= مستضد، قارن 3.6.2) بالبدء بتفاعلات تقود إلى تشكيل ضد نوعي للمورج من غلوبولين المناعي النمط E (IgE)، وتستمر هذه العملية بدون التسبب بتغيرات ملحوظة تؤثر في الشخص. وفي المرحلة الثانية ينضم المورج إلى جزيء IgE مؤدياً إلى تحرير وسيط فعال فارماكولوجياً، أي هيستامين، لوكوترين، بروستاغلاندين D₂ تستطيع هذه الوسائط أن تبدأ

باللتهابات. والصفة النوعية الخاصة لـ IgE تتوافق مع بعض الملامح البنيوية للمؤرج. ولذلك فإن IgE يتفاعل ضمن تفاعل جانبي اعترضه ليس فقط مع المستضد الذي ولد IgE وإنما مستضدات أخرى فيها جزئياً بنيات مشابهة للمركبات التي لعبت دور الحساسات. ومثال ذلك، غبار طلع البتولا التي تدخل الجسم عبر الجهاز التنفسي وتنتج IgE الذي يدخل في تفاعل اعترضه مع بروتينات من التفاح، البندق، الجوز، كرفس، مشعلاً الحساسية.

الجدول 8.16: تتابع الحموض الأمينية لتحت وحدات^a غلوبولين 7S،

(1) β -كونغلاسينين α' (*Glycine max*)، (2) فاصولين (*Phaseolus vulgaris*)، (3) فيسولين (*Pisum sativum*)

	1	10	20	30	40	50
1 ^b	---	DEDEEQDKES	QES E G	SES QREPR R	HKNKNPFHFNSKR-	F QTLFKNQ
2 A	TS	LREEEEE---	S QD---	-----	NPFYFNSDNS	WNTLFKNQ
3 -	-----	R-----	-SDP Q-----	-----	NPFI FKS NK-F	QTLFENE
	51	60	70	80	90	100
1 Y	GH	VRVLQRFNKR	S QQLQN	LRDYRI LEF	NSKPNTLLLP	PHHAD ADYLI VI L
2 Y	GHI	RVLQRFDDQS	KRLQN	LEDYRLVEF	RSKPETLLLP	QQAD A ELLLVVR
3 N	GHI	RLQKFDQRS	KI FEN-QNY	R LLEYKSKPHTI	FLPQHTDA	D YI LVVL
	101	110	120	130	140	150
1 N	GT	AITLVNND	DR DS Y-N	LQS GDA-L	-----	RVPAGTTFYV V NPDNDEN
2 S	GS	AILVLVKP	DDR REYFF	LTQGDNPI	F SDNQKI P-----	-----
3 S	GK	AILTVLKP	DDR NSF-N	-ER GDT-I	-----	KLP-----
	151	160	170	180	190	200
1 L	RMI	AGTTFYV	VNPDNDEN	LRMI TLAI	P VNKPERFES	FLLS S TQAQQS YL
2 -	---	AGTI FYLVNP	DP KED	LRI I QLAMP	VNNPQ-I	HEFFLS S T EAQQS YL
3 -	---	AGTI AYL	VNR DDNEE	LRV L DLAI	P VNRPGQLQS	FLLS G N QNQQNYL
	201	210	220	230	240	250
1 Q	GF	S KNI LEAS	YDT KFEEI	NKVL F GRE	E GQQ-Q---	G---EE R ---- LQE
2 Q	EF	S KHI LEAS	FNS KFEEI	NRV L F-	EE E GQQ-----	---EEGQQE
3 S	GF	S KNI LEAS	FNT DYEEI	EKV L L-	EE HEKETQHRRS	LKD-K R -QQS QEE
	251	260	270	280	290	300
1 S	VI	VEI SKKQI	REL S KHAK	SSS R KTI	S S EDKPFNL	GS RDPI Y S NKLGLF
2 G	VI	VNI DSEQI	EEL S KHAK	SSS R KSHS	---KQ-D----	NTI - G NEFGNLT
3 N	VI	VKLSRGQI	EEL S KNAK	STS K KSVS	S ESEPFNLRS	RGPI Y S NEFGKFF
	301	310	320	330	340	350
1 E	I T	-QRN-PQL	RDL DVFLS	VVD MNEGA	L FLPHFNS	KAI VVLV I NEGEANI
2 E	RT	-D-N----	S-L NVLI S	SI E MKEGA	L FVPHYYS	KAI VI LV V NEGEAHV
3 E	I T	PEKN-PQL	QDL DI FVN	SVE I KEGS	L LLLPHYNS	RAI VI VT V NEGKGF
	351	360	370	380	390	400
1 E	LV	G I K-----	EQ	QQR QQQ---	EEQ--P-----	LEV R KYRAELS
2 E	LV	GPK-----	GN	---KE-----	-----	T-LEF E SYRAELS
3 E	LV	GQR-----	NEN	QQE QRKED	DEEEEQGEEI	NKQV Q NYKAKLS
	401	410	420	430	440	450
1 E	QDI	FVI PAGYP	VMVNATS	DLNF - F-	A FG-----	I NAENNR N FLAGSKD
2 K	DD	V FVI PAAYP	VAI KATS	NVNF --	TGF G-----	I NANNNR N LLAGKTD
3 S	GD	V FVI PAGHP	VAL KASS	NLDL - L-	G F G-----	I NAENNR N FLAGDED
	451	460	470	480	490	500
1 N	VI	SQI PSQV--	QE ---LA	FPRS AKDI	ENLI KSQ-	SES YFVD A ---- QPQ
2 X	VI	SSI GRALD	GKD VLGLT	FSGS GEEV	MKLI NKQ-	SGS YFVD G HHHQQEQ
3 N	VI	SQVQRPV--	KE ---LA	FPGS AQE	V DRI LENQ-	KQS HFAD A ---- QPQ
	501	510	520	530		
1 Q	KEE	-GN-----	KGRKGP	LSS I LRAF	- Y	
2 Q	K-	--GSHQQEQ	QKGRKG-	-----	AF VY	
3 Q	RE	-RGS--RE-	TR DR---	LSS V		

^a β/α موقع الفصم: 240/239، γ/β موقع الفصم: 377/376، — فراغ لتكبير التجانس.

^b حذف في الجدول النهائية N لـ β -كونغلاسين لتوضيح التجانس. وهي تتألف من التتابع التالي:

V E E E E E C E E G Q I P R P R P Q H P E R E R Q Q H G E K E E D E G E Q P R P P F P R P R Q P H Q
E E E H E Q K E E H E W H R K E E K H G G K G S E E E Q D E R E H P R P H Q P H Q K E E E K H E W
H K Q E Q K H Q G K E S E E E E E D Q

الجدول 9.16: تتابع الحموض الأمينية في جوار موقع التنشيط β/α (240/239 في الجدول 8.16) موقع التنشيط β/γ (377/376 في الجدول 8.16) لتحت وحدات مختلف من غلوبولين S 7-: فراغ لتوسيع التجانس.

البروتين	α/β 240	β/γ 377
Phaseolin (<i>Phaseolus vulgaris</i>)	- -	- -
Vicilin (<i>Pisum sativum</i>)	K D	E D
Convicilin (<i>Pisum sativum</i>)	R D	E D
Vicilin 50k (<i>Pisum sativum</i>)	R D	E D
Vicilin 47k (<i>Pisum sativum</i>)	K D	N D
β -Conglycinin α' (<i>Glycine max</i>)	- -	- -
β -Conglycinin β (<i>Glycine max</i>)	- -	- -
α -Gossypulin B (<i>Gossypium sp.</i>)	- -	- -

الجدول 10.16: تركيب الحموض الأمينية S 7 و S 11 غلوبولينات الصويا.

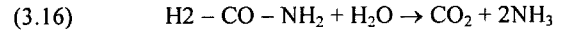
غ حمض أميني / 100 غ بروتين		حمض أميني
غلوبولين S 11	غلوبولين S 7	
13.10	11.18	Asx
3.37	3.14	Thr
4.16	4.79	Ser
18.03	17.54	Glx
5.40	5.21	Pro
3.97	3.37	Gly
3.55	3.66	Ala
1.44	1.52	Cys
5.05	4.68	Val
1.84	0.43	Met
4.69	4.99	Ile
7.17	8.15	Leu
4.05	3.51	Tyr
5.73	5.55	Phe
2.22	2.32	His
4.88	6.26	Lys
7.75	7.37	Arg

يوجد منطقة مكونة من 5-7 حمض أميني في المستضد هي المسؤولة عن الارتباط مع IgE وتسمى حاتمة المستضد (epitope). وحاتمة المستضد هذه إما أن تكون جزءاً من التتابع (حاتمة مستقيمة)، أو أن تكون كما في أكثر الحالات ثملالات من الحموض الأمينية مجتمعة مع بعضها لتعطي انطواءً للبروتين وعندما تسمى "حاتمة الهيمية الفراغية".

لا يحدث التحسس فقط عن طريق تنشيط المؤرج بل يحدث أيضاً عن طريق الجهاز الهضمي. وهذه هي حالة التأثير المؤرج للحليب، والبيض، وبروتينات السمك، وبعض البروتينات النباتية مع الأفراد الحساسين. المؤرجات بروتينات أو غلايكوبروتين موجودة في الغذاء. ومنها في النباتات المغذية الفول السوداني وبقية البقوليات والبندق والمكسرات الأخرى بالإضافة إلى كرفس وبعض التوابل. ويضم الجدول 11.16 بعض المؤرجات المعروفة والمميزة على أنها مؤرجات نباتية. بعضها مثل Mal d1 فيه درجة عالية من التماثل في تتابعه مع المؤرجات الرئيسية لغبار طلع البتولا وأنواع كثيرة من الفاكهة ذات النواة والفاكهة التفاحية والكرفس (API GI) والجزر. تختلف الثباتية الحرارية للمؤرجات (الجدول 11.16)، فمؤرجات فول الصويا تصمد تجاه الطبخ بالميكرويف (25 دقيقة)، ولكن المؤرج (API GI) شديد التأثير بالحرارة لدرجة أنه لا يمكن الكشف عنه في الكرفس بعد تعريضه لحرارة 100م° لمدة 30 دقيقة.

2.2.16 الإنزيمات Enzymes

يهتم في كيمياء الأغذية بالأشكال المختلفة من لبيوأكسيجيناز (قارن 2.2.7.3) لأنها تؤثر بقوة في رائحة البقول. اليوريز، تحملها البوريا موجودة في فول الصويا بتركيز عالٍ نسبياً. ويكشف عن المعاملات الحرارية لمحضرات فول الصويا بقياس نشاط هذا الإنزيم.



الجدول 11.16: أمثلة من المؤرجات في الأغذية النباتية.

الغذاء	المؤرج	الوزن الجزيئي	الخصائص	الثبات ^a
الفول السوداني	Ara h1	$6.3 - 6.6 \times 10^4$	75 Gobulin (vicilin) glycoprotein	عالية
	Ara h2	17,000	Glycoprotein	متوسط
فول الصويا	Glycinin	$3.5 - 3.6 \times 10^5$		متوسط
	β -Conglycinin	156,000	Glycoprotein	غير معروف
	2 S Globulin	18,000		متوسط
	Kunitz trypsin inhibitor	21,500		متوسط
حردل	Sin a1	14,000	2 S Albumin	عالية
الرز	16 kDa allergen	16,000	Albumin	متوسطة
كرفس جذور	Api g1	ca. 16,000		منخفضة
كرفس جذور	Profilin	$1.5 - 1.6 \times 10^4$	2 Isoforms	متوسطة
تفاح	Ma1 d1	$1.7 - 1.8 \times 10^4$		منخفضة
تفاح	Ma1 d3	11,410		عالي
دراق	Pru p1	9178		عالي
مشمش	Pru ar3	9178		عالي
كرز	Pru av3	9200		عالي

^a الثبات الحراري.

3.2.16 مثبطات البروتيناز والأميلاز Proteinase and Amylase Inhibitors

1.3.2.16 الحدوث والخصائص Occurrence and Properties

إن مثبطات الهيدرولاز، وهي نفسها بروتينات تشكل معقدات اتحاد عنصري Stiochiometric غير فعال مع الإنزيمات وتتوزع في الأحياء الدقيقة والنباتات والحيوانات. بمعزل عن مثبطات البروتينازات وهي مجموعة مدروسة جيداً من المثبطات، فإن عدداً من البروتينات المثبطة للأميلاز هي معروفة.

من ضمن العدد الكبير من مثبطات البروتينازات يهتم في كيمياء الأغذية فقط بتلك المثبطات الموجودة في الأغذية، ومنها بصورة خاصة المثبطات الموجودة في بياض البيض والذور النباتية والدرنات النباتية. ويعطي الجدول 12.16 أهم مصدر من مثبطات البروتينازات التي لها وزن الجزيئي بين 5000-6000. ويذكر أن البروتينازات تختلف بشدة صفتها النوعية، حيث نجد أن بعض المثبطات تثبط التربسين فقط ويمكن أن تعمل على التربسين والكيموتربسين، وبعضها يبط البروتينازات الآتية من الميكروبات أو النباتات، مثل سبتيليسين أو باباين. توجد مثبطات البروتينازات غالباً في بذور النباتات، ولكنها ليست مقتصره عليها. فهي توجد في بذور البقوليات (في فول الصويا 20 غ/كغ، والفاصولياء البيضاء 3.6 غ/كغ، والبازلاء 1.5 غ/كغ، وفاصولياء مونكو 0.25 غ/كغ) وفي درنات فصيلة الباذنجية (البطاطا 2-1 غ/كغ)، والحبوب (2-3 غ/كغ) تحوي تراكيز عالية

نسبياً. وتعتمد كمية المثبط الموجودة كثيراً على الصنف ودرجة النضج ومدة التخزين.

الجدول 12.16: مثبطات البروتينات ذات المنشأ النباتي والحيواني.

مثبط ^a							الوزن الجزئي	المصدر/المثبط
PP	SG	AP	Bs	P	CT	T		
								النسج الحيوانية
								بنكرياس بقري
				-	-	+	6153	كازال مثبط
	+	-	-	-	+	+	6512	نيتز مثبط
							27 - 31.000	بيض الدجاج
							44 - 52.000	أفوموكويد
		+	+	-	+	+	12.700	مثبط أوفو
				-	+	-		فيسين باباين - مثبط
								نسج نباتية
								فصيله صليبية
		+	+	-	±	+	8 - 11.200	^b Raphous sativus
						±	10 - 20.000	^b Brassia junceab
							7500 - 17.000	الفصيلة البقولية
						+		^b Arachis hypogaea
						+	12.000	^b Cicer arietinum
								فول الصويا
				-	-	+	21.500	مثبط نيتز
				+	-	+	8000	مثبط بومان بيرك
						+	8800 - 10.700	^c P.coccineus
						+	8300 - 16.200	^c P.lunatus
		±	-	-	+	+	8 - 10.000	^c P.vulgaris
						+	8 - 12.800	^b Pisum sativum
						+	23.000	فول
			-	-	-	+	23 - 24.000	^b Ipomoea batatas
								الفصيلة الباذنجانية
	±	±	±	±	-	±	22 - 42.000c	بطاطا ^b
								الفصيلة البروميلياسية
						+	5500	أناناس
								النجيليات
		±	±	±	-	-	14 - 25.000	شعير ^b
					+	-		رز ^b
					-	+	10 - 18.700	^b Secall cereale
					-	-	12 - 18.500	ترتيكوم ^b
					-	+	7 - 18.500	فزة صفراء ^b

^a T: تريسين، CT: α-كيموتريسين، P: بابين، Bs: بروتيازات من العصوية الرقيقة، AP: أنواع الرشاشية البروتينات، SG: بروتيازات من المُسَلْسِة، PP: المكنسية، واع بروتيازات، +: تثبيط، -: عدم التثبيط، ±: يتثبط بعض المثبطات من مصدر خاص.

^b حاصل جمع خواص مختلف المثبطات.

^c تحت الوحدات 6-10,000.

غالباً ما يوجد عدة أنواع من المثبطات في المواد النباتية، التي تختلف بنقاط تعادلها الكهربائية وبدرجة تخصصها تجاه البروتينات، وبنشاطها النوعي، وبنباتها الحراري. وكمثال لحل 30 نوعاً من البقول وتمَّ تعيين تسعة مثبطات ونقي منها خمسة فقط.

قد يسبب الغذاء الذي يحتوي المثبطات مشاكل تغذوية. وكمثال تغذية الجرذان والفراريج على دقيق صويا خام تؤدي إلى نفطة (بثرة) بنكرياسية عكوسة. حيث يُعطى إفراز عصير البنكرياس المتزايد إلى زيادة إطراح النيتروجين في البراز، إضافة إلى ذلك يتطور الضرر إلى تثبيط للنمو الذي يمكن أن يزال بإضافة الميثيونين، ثريونين والفالين إلى الغذاء. وتدل هذه النتائج أن معدل النمو الضعيف قد يرجع إلى نقص بعض الحموض الأمينية، نتيجة زيادة إطراح النيتروجين. وفي الواقع فإن التأثيرات المحتملة لمثبطات البروتينات ليست كلها مفهومة تماماً.

الجدول 13.16: المراكز الفعالة في مثبطات من نوع بومان - بيرك

الحدوث	المركز الفعال	الإنزيم المثبط
فاصوليا ادزوكي (API II) حمص	Lys-X	ترسين
فاصولياء البستان (GBI I) فاصولياء ليما (LBI IV) فول الصويا (BBI) دستريا (مثبط II)	Arg-X	
فاصولياء البستان (GBI II) فول الصويا (مثبط C II) فول الصويا (مثبط D II) فاصولياء ليما (LBI IV) فول الصويا (BBI)	Leu-X	α -كيموترسين
فاصوليا ادزوكي (API II) حمص	Tyr-X	
فاصولياء البستان (PVI II) فاصولياء ليما (LBI IV')	Phe-X	
فاصولياء البستان (GBI II) فول الصويا (مثبط C II)	Ala - X	ايلاستين

2.3.2.16 البنية Structure

عزل الكثير من مثبطات البروتينات ووضحت بنيتها، حيث يحتوي المركز الفعال على الأغلب رابطة بيتيدية خاصة لتثبيط الإنزيم، مثل X-Lys أو X-Arg في مثبطات الترسين والكيموترسين وتحتوي فقط رابطة بيتيدية خاصة بالترسين في المركز الفعال، (14.16، 13.16). وتعرف مثبطات تثبط الترسين والكيموترسين وتحتوي فقط رابطة بيتيدية خاصة بالترسين في المركز الفعال، مثل مثبطات كونيتز من بنكرياس البقر وفول الصويا (قارن الجدول 14.16). وتوجد مثبطات ذات رأسين تحوي مركزين فعالين، وكلا المركزين موجهان إلى الترسين أو إلى الترسين وكيموترسين، ومثاها مثبطات بومان - بيرك التي وجدت في البقوليات (قارن الجدول 14.16). وتتوضع مراكزها الفعالة في موقعين متجانسين في سلسلة الببتيد، كل منها مكونة من حلقة من 29 حمضاً يحملها جسر ثنائي الكبريت (قارن 2.3.2.4.1). وفي هذه الطريقة ينكشف المركز للتماس مع الإنزيم. ويمكن أن ينكشف المركز هيئة فراغية أخرى مناسبة، كما هو حالة مثبط كونيتز من فول الصويا. وقد بينت التحاليل بأشعة اكس أن معقد مثبط الترسين يتدخل منه 12 مثالة حمض أميني عند التماس مع الإنزيم ومنها التابع (61) Ser - (66) Phe مع المركز

الفعال (63) -Ile - Arg (64).

الجدول 14.16: تتابع الحموض الأمينية في منطقة المراكز الفعالة لمثبطات البروتينازات

الأيزيم المثبط ^a	التتابع في المركز الفعال ^a	المثبط
T	18 NGCPR <u>I</u> YNPVCG	بنكرياس بقري كازال مثبط
T,CT	15 TGPC <u>K</u> ARIIRYF	مثبط كونيتز
T,CT	63 SPSY <u>R</u> IRFIAFG	فول صويا مثبط كونيتز
T	116 CACT <u>K</u> SNPPQCR	مثبط بومان-بيرك
CT	43 CICAL <u>S</u> YPAQCF	
T	26 CLACT <u>K</u> SIPPQCR	فاصولياء ليما مثبط IV
CT	53 CICT <u>L</u> SIPAQCV	
CT	60 PVVGM <u>D</u> FRCDRV	بطاطا، تحت الوحدة A
T	25 GIPG <u>R</u> LPLZKT	نرة

^a المركز الفعال تحته خط.
^b T: تريسين، CT: α-كيموتريسين.

ينشط المثبط بومان - بيرك من فول الصويا، وهو مثبط ثنائي الرأس، إلى شطرتين بتفاعل سيانيد بروميد - (27 Met) (28) Arg بتفاعل البيسين (56) Asp - (57) Phe (قارن الشكل 25.1). وتضم كل شطيرة سابقة مركزاً فعالاً، وبالتالي تقوم بشييط إنزيم واحد مع بقاء 84% من النشاط لإنزيم التربسين و16% لإنزيم كيموتريسين مقارنة مع المثبط الواطن. تؤدي التعديلات في المركز الفعال للمثبط إلى تغيرات في خصائصه، وكمثال Arg(63) في المثبط كونيتز من فول الصويا يمكن أن يستبدل بـ Lys بدون أن يتغير سلوك المثبط، ولكن عند استبداله بـ Trp يزول تشييط التربسين ويزداد تشييط كيموتريسين. وفي الحقيقة يمكن استبدال (64) Ile بـ Ala، Leu أو Gly بدون تغير في نشاطه، بينما إدخال ثمانية تتابع من حموض أمينية مثل (64) Ile - Arg (63) - Glu (63a) يؤدي إلى إزالة كامل التشييط ويجعل المثبط ركازة طبيعية للتربسين.

3.3.2.16 الوظيفة الفيزيولوجية Physiological Function

لا تعرف الوظائف البيولوجية لمعظم مثبطات البروتينازات نباتية المنشأ. يحدث خلال إنبات البذور والأبصال زيادة كما قد يحدث نقصان في تركيز المثبط، ولكن لم يتم إلا في حالات محدودة تشييط الإنزيم داخلي المنشأ. وربما يعمل المثبط ضد التلف الحادث في النبات والتنسب من الحيوانات والحشرات أو الأحياء الدقيقة. ويستدل على ذلك من تشييط البروتينازات في جنس *Tenebrio* و *Tribolium* (كلاهما خنفساء الدقيق) وزيادة تركيز المثبط في أوراق البندورة والبطاطا بعد إصابتها بالمن أو يرقاته. تستطيع مثبطات البروتينازات من البطاطا أن تقوم أيضاً بتشيط البروتينازات الموجودة في الأحياء الدقيقة الموجودة في عفن البطاطا، مثل *Fusarium Solani*.

4.3.2.16 تأثيرها على إنزيمات الإنسان Action on Human Enzymes

يمكن تعيين النشاط المثبط باستعمال إنزيمات حيوانية تجارية، أي استعمال ترسين بقرى أو كيموترسين بقرى. إلا أن تقويم التأثير الكامن للمثبطات في صحة الإنسان يفترض أن التثبيط لإنزيمات الإنسان معروف. وتوضح البيانات الحالية أن المثبطات من البقوليات تثبط عامة ترسين الإنسان إلى الدرجة نفسها أو أقل قليلاً من ترسين البقرى. وفي الجانب الآخر نجد أن كيموترسين يتثبط بدرجة كبيرة بمعظم البقوليات. أما المثبطات الآتية من بياض البيض أو فوموكويد ومثبط أفو - بالإضافة إلى مثبط كازال من البنكرياس البقرى جميعها لا تقوم بتثبيط إنزيمات الإنسان. في حين نجد أن المثبط كونيتر من البنكرياس البقرى يثبط ترسين الإنسان ولا يثبط كيموترسين. والحقيقة أن البيانات المستحصل عليها ترى أن الأرقام تعتمد على الركيزة المستعملة وعلى التحضيرات الإنزيمية وعلى شروط التفاعل، مثل نسبة الإنزيم إلى المثبط. وعلينا أن نأخذ بالاعتبار المثبط عند مروره خلال المعدة عند إجراء تقويم للتأثير المحتمل. (قارن الجدول 15.16). فالمثبطات كونيتر من فول الصويا، كمثال، تعطل تماماً بالعصير المعدى للإنسان، ولا يتأثر مثبط بومان - بيرك من نفس المصدر. وتشير البيانات المتاحة أن متوسط كمية الترسين والكيموترسين المنتج من قبل الإنسان في اليوم يمكن أن تثبط بالكامل بمخلاصات ناتجة من 100 غ من فول الصويا الخام أو 200 غ من العدس أو بقول أخرى.

الجدول 15.16: مقاومة المثبطات^a للبيسين في pH2.

المصدر/المثبط	الفعالية الباقية ^b (%)
فول الصويا، مثبط كونيتر	0
مثبط بومان - بيرك (BBI)	100
مستخلص	30 - 40
فاصولياء ليماء، مثبط نمط BBI	70 - 93
فاصولياء كلوية، مثبط نمط BBI	100
فاصولياء كنتكين مثبط نمط BBI	100
العدس، مثبط نمط BBI	83 - 100
الحمص، مثبطات	100
فول، مثبطات	
فاصولياء، مثبط ترسين - كيموترسين	100
فاصولياء، مثبط ترسين	91
فول، مثبط ترسين	100

^a زمن حضانة مختلف.

^b ضد ترسين الإنسان والحيوان والكيموترسين.

5.3.2.16 Inactivation التعطيل

خضع تعديل مثبطات البروتينات في سياق تصنيع الأغذية إلى كثير من الدراسات. وعلى العموم فإن المثبطات عطوية حرارياً ويمكن أن تعطل تقريباً بمعاملات حرارية مناسبة. وفي هذه المعاملات يبرز بوضوح أن المواد الأولية والمثبتات الحرارية لها أهمية كبيرة (الزمن، درجة الحرارة، الضغط، محتوى الماء للعينة) (الجدول 16.16). ونجد كمثال أن تسليط البخار على فول الصويا لمدة 9 دقائق بالدرجة 100°م يسبب تخرب 87% من المثبطات (الجدول 17.16).

يمكن تقليل نشاط المثبط بعملية النقع، حيث يمكن أن تتبع بخطوة حرارية ضمن ظروف معتدلة. تؤدي معالجة فول الصويا وتحويله إلى بروتين معزول، وبروتين بنوي، وبدائل اللحم إلى تقليل نشاط المثبط تجاه الترسين، ولكن الفعالية الملاحظة يمكن أن تظل موجودة (الجدول 18.16).

يعزز فول الصويا نمو الجرذان إلى المستوى نفسه الذي يعطيه الكيزين عندما يزال 90% من نشاط المثبطات فيه (الجدول 19.16).

الجدول 16.16: تخرب مثبطات التربسين بالتسخين

التخرب (%)	العملية	العينة
87	بخار مباشر، 100°م، 9 د	دقيق الصويا
100	10% Ca(OH) ₂ ، 80°م، 1 ساعة	فول الصويا
80	تعقيم، 121°م، 5 د	فاصولياء Navy
100	تعقيم، 121°م، 30 د	
75	تحميص جاف، 196-204°م، 20-25 ثا	
89	طبخ تحت الضغط، 15 د	فاصولياء Navy
92	تعقيم	فاصولياء wingad
95	نقع + تعقيم	
54	تعقيم	حمص
90	تعقيم، 120°م، 20 د	فول
100	تعقيم	فول صغير
15	طبخ، 100°م، 10 د	Black gram
27	تعقيم، 108°م، 10 د	
38	تعقيم، 116°م، 10 د	
52	طبخ، 90-95°م، 45 د	بازلياء Cow
11	تعقيم، 121°م، 15 د	
44	تحميص، 210°م، 30 د	
22	تحميص، 240°م، 30 د	
19	طبخ بالثقل	
100	حرارة رطبة، 100°م، 15 د	فول سوداني

الجدول 17.16: تعطيل مثبطات التربسين من فول الصويا بالبخار (100°م)

التعطيل (%)	المعاملة بالبخار (د)	
	مبسط التربسين	التركيز (ملغ/كسبة صويا)
0	40	0
25	30	3
59	16.5	6
87	5.2	9
96	1.7	12
98	0.9	15

6.3.2.16 مثبطات الأميلاز Amylase Inhibitors

وجدت بروتينات ثابتة نسبياً بالحرارة، ولها تأثير مثبط في أميلاز البنكرياس في الخلاصة المائية للفاصولياء البيضاء والقمح والشيلم. ونتيجة لثباتها الحراري العالي يمكن تحمير النشاط المثبط في حبوب الإفطار وفي الخبز. مثبط الأميلاز الآتي من الفاصولياء البيضاء عديم الاستقرار في المعدة ولا يغدو نشيطاً إلا إذا حضن مع الإنزيم في غياب النشا. وكنتيجة لذلك فليس له تأثير مقاس في هضم النشا من قبل الإنسان. وإن متوسط كمية المثبط الذي يدخل المعدة من الطعام صغيرة مقارنة مع نشاط الأميلاز الموجودة فطرياً في الإنسان.

الجدول 18.16: تثبيط نشاط التربسين البقري ببعض منتجات الصويا^a

المستخلص باستعمال		المنتج
0.01 مول/لتر NaOH	0.125 مول/لتر H ₂ SO ₄	
33.7	51.5	فول صويا غير معاملة (طراز Caloria)
15.6	6.8	سوبرو G 10
8.7	1.1	دقيق صويا
4.1	0	قطع TVPU 110
1.9	0	فلوكو صويا

^a تثبيط 50% من كمية التربسين (ملغ) في غ ناتج. الركيبة: ^aN-بنزويل-L-أرجنين-p-تروأنيليد.

الجدول 19.16: تأثير مثبطات تربسين فول الصويا على نمو الجرذان

نسبة كفاية البروتين (PER)	وزن الجسم (غ)	تعطيل (%)	كمية مشط التربسين (ملغ/100 غ غذاء)
1.59	79	0	887
2.37	111	40	532
2.78	121	68	282
3.08	148	87	119
3.35	145		شاهد (الكيزين)

7.3.2.16 الاستنتاج Conclusions

يمكن القول كخلاصة أن كثيراً من الأغذية وهي في الحالة الخام تحوي مثبطات لإنزيمات هيدروليازات. والحرارة المستخدمة عادة في المنازل وفي الصناعة تعطل عموماً المثبطات بصورة شبه كاملة، ولذلك فإنه لا يتوقع حدوث ضرر على صحة الإنسان. وكنتيحة للاختلافات في الثبات الحراري الموجودة بين المثبطات يجب الانتباه إلى إجراء الضبط الحذر والدائم للمواد الأولية والمنتجات وبخاصة عند وجود مواد أولية جديدة وتطبيق إجراءات تصنيعية جديدة.

4.2.16 لاكتينات Lectins

إن اللاكتينات بروتينات تضم السكر وتختلف عن الأضداد والإنزيمات. وهي واسعة الانتشار في النباتات، فهي موجودة في أكثر من 600 ضرب من البقوليات. إحدى طرق كشفها تعتمد على حقيقة أن اللاكتينات تلتصق إلى كريات الدم الحمراء مسببة ترسيبها (تراسها). ويجب الانتباه إلى أن بعض اللاكتينات (مثل تلك الآتية من فاصولياء pinto) تستطيع رص كريات الدم الحمراء فقط في حالة تعرضها إلى المعاملة بالبروناز أو التربسين. هذا ويمكن أيضاً كشف اللاكتينات عند ترسيبها عديد السكريد والغلايكوبروتينات. والأمثلة في الجدول 20.16 توضح أن البوليمرات الحيوية التسي تحوي N- أستيل غالاكتوز أمين ترتبط بصورة مفضلة، ويوجد تخصص نوعي في السكريات الأخرى.

معظم اللاكتينات هي غلايكوبروتينات. وهي على العموم مكونة من عدد من تحت الوحدات (الجدول 20.16)، التسي تتفكك مباشرة عند تغير pH أو القوة الأيونية. ومن الملامح المميزة لتركيب الحموض الأمينية فيها هو محتواها العالي من الحموض الأمينية الحامضية والهيدروكسيلية وغياب أو وجود القليل من الميثيونين.

برهنت الاختبارات التسي جرت على الحيوان أن سميتها لا تتوازي مع نشاط إحداث التراس مع الكريات الحمراء. وهكذا فإن اللاكتين الآتسي من فول الصويا والفاصولياء الخضراء سامة وليس اللاكتينات الآتية من البازلاء والعدس. هذه الملاحظات وغيرها تقترح أن هناك نشاطاً غير النشاط الذي يؤدي إلى تراس كريات الدم الحمراء هو المسؤول عن سميتها.

وينشأ أحد تأثيراتها السامة من كونها على الأقل جزئياً مقاومة للتحلل البروتيني في الجسم الحي. فبعد وصولها إلى الجهاز المعوي تلتصق بعض اللاكتينات إلى الخلايا الظهارية في طبقة البشرة للزغابات المعوية وتدخل الفراغ داخل الخلية مؤدية إلى ضرر استقلابي شديد.

تتهدم بعد الطبخ أو التجفيف بالحرارة نشاطات لاكتينات البقول وما يرافقها من تأثيرات سامة. فبعد التسخين إلى الدرجة 100° لمدة 10 دقائق، يغدو فول الصويا، كمثال، خالياً من نشاط اللاكتين. لاكتينات بعض البقول أكثر ثباتاً مما ورد.

الجدول 20.16: حدوث اللاكتينات في الغذاء

المصدر	الوزن الجزئي (كيلو دالتون)	تحت الوحدات	المكون - السكري	التخصص النوعي ^a
		الكربوهيدرات (%)		كتل البناء
فول الصويا	122	4	D-Man, D-GlcNAc	D-GalNAc, D-Gal
فاصولياء خضراء	138-98	4	GlcN, Man	D-GalNAc
فاصولياء ^b	112	4	0	α -D-Man
عدس	52	2	GlcN, Glc	α -D-Man, α -D-Glc
بازلاء	53	4	0.3	α -D-Man, α -D-Glc
فول سوداني	11	4	0	α -D-Gal
بطاطا	20		Ara	D-GlcNAc
قمح	26		Glc, Xyl	D-GlcNAc

^a تُرْسَبُ بوليمرات حيوية تحوي كتل بنوية (عديدات السكريد، غلابكوبروتينات، ليوبولي سكريدات).

^b *Canavalia eniformis*.

5.2.16 الكربوهيدرات Carbohydrates

يضم الجدول 21.16 قائمة بالكربوهيدرات الموجودة في البقوليات، والسكر الرئيسي فيها النشا، بما يعادل 75-80%. ما عدا فول الصويا الذي يشكل استثناء (الجدول 21.16) ويحتوي أرينوكريلان وغالاكتان (3.6 و 2.3% بالترتيب)، ويشكل النشا في الفول السوداني نحو ثلث الكربوهيدرات الكلية. توجد قليلة السكريات في البقول بتركيز أعلى مما هي عليه في الحبوب. ومن السكريات الدائمة في هذا الجزء سكروز، ستاكيوز، فريبا سكوز (الجدول 21.16).

الجدول 21.16: الكربوهيدرات في دقيق البقول^a

الدقيق	غلو كوز	سكروز	رافينوز	ستا شيوز	فيري باسكوز	نشا
فاصولياء	0.04	2.23	0.41	2.59	0.31	51.6
فول	0.34	1.55	0.24	0.80	1.94	52.7
عدس	0.07	1.81	0.39	1.85	1.20	52.3
فاصوليا غرام (مانجو الخضراء)	0.05	1.28	0.32	1.65	2.77	52.0
فول الصويا ^a	0.01	4.5	1.1	3.7		0.62

^a الوزن % من المادة الجافة.

^b دقيق منزوع الدهن.

قد يسبب استهلاك البقول غازات، وهي ظاهرة تتجمع فيها الغازات في المعدة أو في الأمعاء. وسببها نمو الأحياء الدقيقة اللاهوائية في الأمعاء والتي تقوم بلمهة سكريات الأوليغوز إلى سكريات أحادية مسببة تدركها إلى CO_2 ، CH_4 و H_2 . ودلت

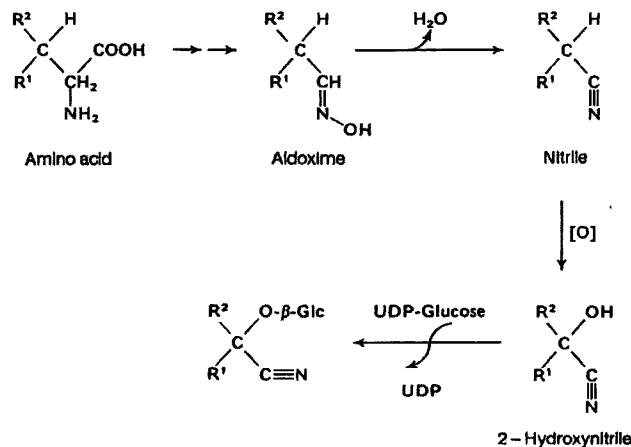
اختبارات التغذية أن المكونات الفينولية مثل حمض فيروليك وحموض سيرنجيك تثبط الاستقلاب في الأحياء الدقيقة وبالتالي تشكل الغازات.

الجدول 22.16: غلايكوزيدات السيانيدية في الثمار وبعض المحاصيل الحقلية.

الحدوث (البذور)	الحمض الأميني السلف	السكر	البنية		اسم الغلايكوزيد
			R ₂	R ₁	
فاصولياء ليماء بذور كتان كسافة	Val	غلو كوز	CH ₃	CH ₃	لينا مرين
ليناترين	IIE	غلو كوز	CH ₃	C ₂ H ₅	(R)-لوتوسترالين
خوخ	Phe	غلو كوز	H	فينيل	(R)-بروناسين
لوز مر مشمش دراق تفاح	Phe	جيتيبوز	H	فينيل	(R)-أميغداين
أنواع الذرة البيضاء	Tyr	غلو كوز	H	H-O فينيل	(S)-دورين

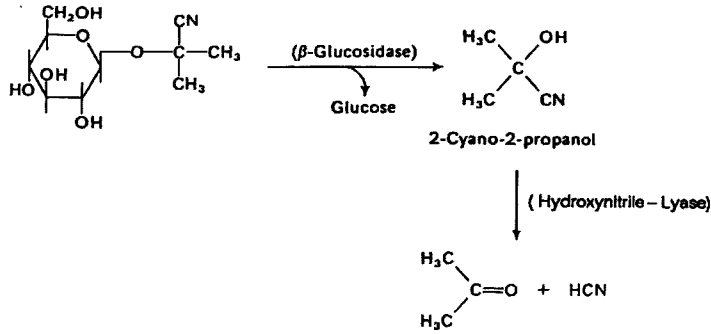
6.2.16 الغلايكوزيدات السيانيدية Cyanogenic Glycosides

توجد الغلايكوزيدات السيانيدية (الجدول 22.16) في فاصولياء lima وبعض الأغذية النباتية، وطلائعها من الحموض الأمينية يضمها الجدول 22.16. ويُشبه اصطناعها الحيوي ذلك العائد إلى غلو كوزينولات (قارن 5.6.2.1.17) حيث يتشكل أولاً ألدوكسيم، يتحول بعدها إلى غلو كوزيدات السيانيدية بالسبل المفترضة عبر تفاعلات المسار الموجودة في الشكل 3.16.



الشكل 3.16: الاصطناع الحيوي للغلايكوزيدات السيانيدية

لإزالة سمية البذور يجب طحنها وترطيبها، وهذا يؤدي إلى البدء في تدرج الغلايكوزيدات مع تشكل HCN (قارن الجدول 23.16)، وبعد التحضين يطرد حمض سيانو الهيدروجين بالحرارة. يبدأ تدرج الغلايكوزيدات السيانيدية بإنزيم β-غلو كوزيداز (الشكل 4.16) الموجود في الخلايا بشكل مفصول عن ركيزته. وعندما تتحرب بنية الخلية بطحن البذور يجلب الإنزيم والركيزة مع بعضهما ويبدأ التفاعل.



الشكل 4.16 فاصولياء ليما. يؤدي تدرك لينامارين إلى تحرير حمض هيدروسيانيك

يتحكم بنوعية الركازة لإنزيم β-غلوكوزيداز جزء الأغلوكون. وهكذا تقوم الإنزيمات الموجودة في "emulsin"، وهي مزيج من الغلوكوزيداز المشتقة من اللوز المر تحلله ليس فقط الالمغذالين بل أيضاً الغلوكوزيدات السيانيدية من المشتقة من فينيل ألانين والتايروزين وليس لينامارين. بين الشكل 4.16 أن حلمة β-غلوذيداز يعطي مركب غير ثابت، هيدروكسي نتريل، يتدرك ببطء إلى مركب كربونيل مقابل وHCN. تحوي معظم بذور البقوليات على إنزيم هيدروكسي نتريل لياز التي تقوم بتسريع التفاعل السابق.

الجدول 23.16: كمية الغلايكوزيدات التي تحوي حمض هيدروسيانيك في الأغذية.

الغذاء	HCN (ملغ/100 غ)
فاصولياء ليما ^a	310-210
لوز مر	310-280
ذرة بيضاء	250
كاسافا	110
بازلاء	2.3
فول	2.0
حمص	0.8

^a طور في الولايات المتحدة طرز جديدة تحوي فقط 10 ملغ HCN/100 غ بذور.

الجدول 24.16: تركيب الحموض الدهنية لشحوم البقوليات (وزن %)^a.

الحمض الدهني	الفاصولياء الخضراء	الحمص	الفول	العدس
14:0	0.22	1.3	0.6	0.85
16:0	21.8	8.9	9.3	23.2
18:0	4.7	1.6	4.9	4.6
20:0	0.53	0.03	0.07	2.3
22:0	2.9	0	0.42	2.7
24:0	1.1	0	0	0.85
16:1 (9)	0.21	0.05	0	0.15
18:1 (9)	11.6	35.4	33.8	36.0
18:2 (9,12)	29.8	51.1	42.1	20.6
18:3 (9, 12, 15)	27.4	1.7	6.4	1.6
20:1	0.02	0	0.7	1.9

^a يوجد في الجدول 11.14 تركيب الحموض الدهنية لزيت الصويا وزبدة الفول السوداني.

7.2.16 الشحوم * Lipids

تحتوي معظم البقول باستثناء فول الصويا والبقول السوداني محتوى قليلاً من الشحوم (الجدول 2.16) لدرجة لا تعد كمصدر للدهون أو الزيوت. ويعطي الجدول 24.16 تركيب من الحموض الدهنية.

8.2.16 الفيتامينات والمعادن Vitamins and Minerals

يعرض الجدول 25.16 محتوى الفيتامينات والمعادن في بعض البقوليات، حيث نرى أنها مصدر غني بفيتامينات B واثنان منها فقط غنيان بالتوكوفيرولات.

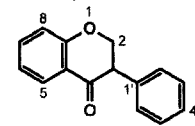
الجدول 25.16: الفيتامينات والأملاح في البقوليات.^a

	فول الصويا	البازلاء	فاصولياء خضراء	فستق السوداني
فيتامينات				
Tocopherols	127	12		202
B ₁	8.2	1.2	4.5	9.0
B ₂	4.3	0.64	1.6	1.5
Nicotinamide	20.8	9.5	20.8	153
Pantothenic acid	15.9	2.9	9.7	26
B ₆	9.9	0.64	2.8	3.0
المعادن				
Na	33	8.0	20	52
K	1.4×10^4	1.2×10^3	1.3×10^4	7.1×10^3
Mg	2.1×10^3	132	1.3×10^3	1.6×10^3
Ca	2.1×10^3	96	1.1×10^3	590
Fe	71	7.4	60.4	21.1
Zn	42	10.6	26	30.7
P	4.9×10^3	432	4.3×10^3	3.7×10^3
Cl	58	160	248	70

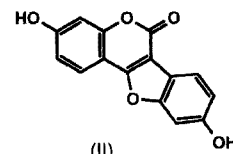
^a النتائج معبر عنها ملغ/كغ.

9.2.16 الاستروجينات النباتية Phytoestrogens

تسمى الايزوفلافونات، دياذرين (Ia في المعادلة 4.16) جيني ستاين (Ib) وغلانستين (Ic) مع كوميسترول (II) والليغان (فان 7.5.2.1.18) بالاستروجينات النباتية لأنها تأوى إلى مستقبلات الاستروجين، وبالتالي فهي منافسات للاستروجين الداخلي المنشأ، ولكنها ذات نشاط منخفض. من مصادر الايزوفلافونات فول الصويا ومنتجاته (الجدول 26.16)، وتوجد على هيئة آثار في كثير من الأغذية النباتية.



- (Ia) Daidzein: 4' - OH, 7 - OH
 (Ib) Genistein: 4' - OH, 5 - OH, 7 - OH
 (Ic) Glycitein: 4' - OH, 6 - OCH₃, 7 - OH



(4.16)

(II)

* تركيب الصويا والبقول السوداني من الشحوم تم شرحه في الفصل 3 و 14.

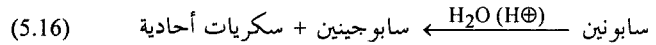
الجدول 26.16: كميات دايدزين (Dai)، جينيستين (Gen)، غلايستين (Gly)، كومسترون (Cou) في فول الصويا.

الغذاء	Dai	Gen	Gly	Cou
فول الصويا	566	442	28.1	0.015
حليب الصويا	9.2	18	1.7	0.006
نبيت فول الصويا	2.7	5.1	0.045	n.n.
تمبه	69.7	107	5.7	0.006
توفو	93.4	170	7.3	0.007
ميزو	44.2	59	8	0.024
بروتين صويا	25.3	59.7	3.1	0.005

^a القيم في ملغ/كغ.
n.n: لم يكشف.

10.2.16 السابونينات Saponins

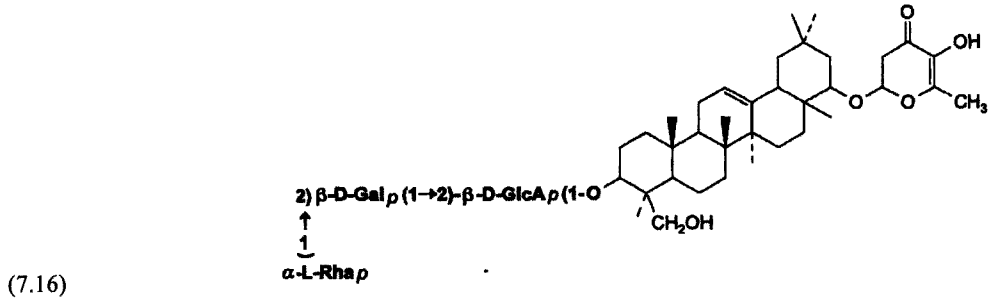
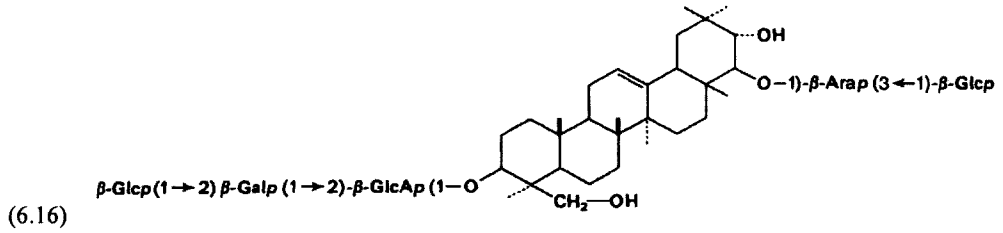
إن السابونينات مكونات نباتية ذات نشاط سطحي، تتفكك بالحلمهة الحمضية إلى جزء سكري وآخر أغلوكون (المعادلة 5.16). تتكون السلسلة السكرية من 1 إلى 8 من السكريات الأحادية أو حموض يورونيك. وعادة ما تكون متشعبة وتنتهي في بنتوز مثل أرابينوز. يوجد سابونين به سلسلة واحدة من السكريات (أحادي - ديسموزيدات) وسابونينات فيها سلسلتان مستقلتان عن بعضهما (ثنائي - ديسموزيدات).



الجدول 27.16: محتوى السابونين في الأغذية.

الغذاء	سابونين (غ/كغ مواد جامدة)
حمص	56
فول الصويا	43
فاصولياء خضراء	21-4.5
فول سوداني	6.3
عدس	4.6-3.7
فول	3.5
بازلاء	11
سبانخ	47
هليون	15
نخالة شوفان	1.0

تقسم السابونينات اعتماداً على بنية الاغلوكون إلى مجموعتين: ثلاثي تربينات حماسية الحلقة وسترويدسابوجينين. توجد المجموعة الأولى في البقوليات ويوضح الجدول المصادر الرئيسية للسابونينات (الجدول 27.16). بينما توجد سابوجينين السترويدية في الشوفان، الذي يحوي أيضاً بعض المركبات من المجموعة الأولى. درست سابونينات فول الصويا بصورة واسعة، وقد ميز أكثر من إثني عشر مركباً. وتعطي الصيغتان 6.16 و 7.16 مثالين من بنية سابونينات فول الصويا من السلسلة A (ثنائي ديسموزيد) والسلسلة B (أحادي ديسموزيد). تحوي السابونينات من السلسلة B و3-ثنائي هيدرو-5,2-ثنائي هيدروكسي-6-ميتيل-H4-بيران-4-أرون في الموقع C₂₂ (المعادلة 7.16).



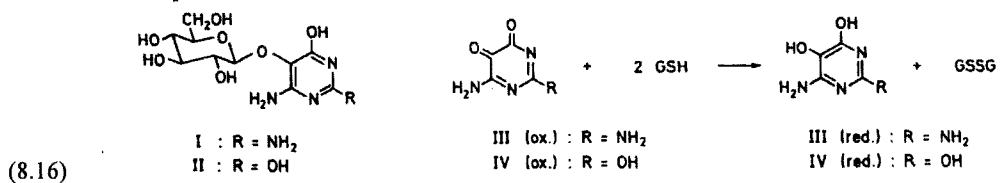
تسهم السابونينات في المذاق المميز لبقول الصويا والبقوليات الأخرى. وهي ثابتة حرارياً في مجال pH الاعتدال. يوجد جزء كبير من السابونينات في غلاف البذور وفي الفلقة (Hypocotyl) ولذلك فإن مذاق منتجات فول الصويا كالتوفو يتحسن عند إزالة هذه الأجزاء.

هناك سلسلة من السابونينات فعالة في إنحلال الدم، ويلعب الاغلوكون وثمانية السكر دوراً في ذلك، والسابونينات مونوديس موزيد ثلاثي ترين أكثر نشاطاً من ثنائي ديسمونيدي، ويخفف من تأثيرها طول ثمانية السكر والتشعب. إن سابونينات الستيرويدية، ولحد ما، سابونينات ثلاثي ترين تشكل معقدات مع الكولسترول، واركوستيرول، و7-دي هايدروكستيرول ولا تكون معقدات مع فيتامين D. تمتص السابونينات بصورة قليلة جداً، ولذلك فإن تأثيرها السمي مهمل. ولم يلاحظ على النباتين، الذين يتناولون كميات أعلى من السابونينات عبر طعامهم أي علامات سلبية.

11.2.16 المكونات الأخرى Other Constituents

تحتوي الجلبان (Meadow pea) (*Lathyrus sativus*) التي تزرع في الهند في فترات الجفاف، على β -أو كساليل- α و β -ثنائي أمينو حمض بروبيونيك (قارن XXXVII في الجدول 5.17). يسبب هذا المركب، نظراً لتشابهه البنيوي مع حمض غلوتاميك، مرضاً يعرف باسم التسمم بالجلبان، الذي يتميز بشلل الأطراف السفلية، وقد وصفت أكثر من 100,000 حالة من هذا المرض في عام 1975 وحده. يمكن إزالة مشتقات حمض ثنائي أمينوبروبيونيك بطبخ البذور في ماء زائد، وإهماله بعد ذلك، أو نقع البذور طيلة الليل، ثم تعريضها للبخار، وتحميصها، أو تجفيفها بالشمس. يحوي الدقيق الناتج من البذور المجففة - 28% 24 بروتين ومحتوى مرتفع من الليسين، ويستعمل لعمل خبز هندي غير مستوي يسمى (chapattis).

يحوي فول الحصان (*Vicia faba*) غلوكوزيد فيسين (المعادلة 8.16، I) وكون فيسين (II). للمركبين السابقين جزء أغلوكون ديفيسين (II) وايزوبراميل (IV) اللذين يتحرران بإنزيم β -غلوكوزيداز في الجهاز الهضمي.



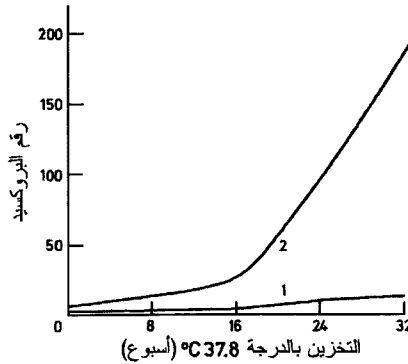
ويقومان وهما في حالة المؤكسدة بأكسدة سريعة للغلوثاثيون في كريات الدم الحمراء (قارن المعادلة 8.16) التي يوجد فيها عوز وراثي لإنزيم غلوكوز-6-فوسفات ديهيدروجيناز. وينتج بالتالي أن هذه الكريات الحمراء غير قادرة على إعادة توليد الغلوثاثيون المرجع بمساعدة غلوثاثيون رودكتاز وذلك لنقص $NADPH_2$. ويسبب نقص الغلوثاثيون المرجع أنيميا تحلل الدم التي تسمى التفول (Favism). وجد هذا العوز الوراثي بصورة خاصة في الناس من الشرق الأوسط. يلعب الفول دوراً كبيراً في إمداد الناس بالبروتين في هذه المنطقة، ولذلك جرت محاولات لزراعة طرز لا تحوي هذه الغلوكوزيدات السامة أو تطوير طريقة مناسبة لإزالتها (بالنقع والتسخين).

3.16 التصنيع Processing

1.3.16 فول الصويا والفول السوداني Soybeans and Peanuts

1.1.3.16 عيوب الرائحة Aroma Defects

إن تحضير وتخزين المنتجات من البذور الزيتية للفول السوداني وفول الصويا يتعطل غالباً بالزئخ وعيوب الرائحة المرة التي يسبب معظمها مركبات رائحة فعالة وطيارة من الكربونيل مثل (Z)-3-هكسانال، (Z)-5,1-أوكتاديين-3-أون و3-ميتيل-4,2-نوناديين. وتشكل المركبات التي تسبب الزئخ عبر فوق الأكسدة لحمض لينولينيك التي تتسرع بإنزيم ليوكسيناز مع أو بوجود بروتين هيم (قارن 2.2.7.3). الحموض الدهنية الفورانية هي طلائع في حالة مركبات ديون (قارن 5.2.2.3.14). وتفاعلات فوق أكسدة الشحوم مكثفة في تشكيل مركبات مولدة للرائحة مثل 2-بتيل بيريدين، الذي يعطي عيوب رائحة العشب في منتجات الصويا. يحوي بروتين الصويا المعزول 60 - 510 ميكروغرام/كغ من هذا المركب الذي له عتبة رائحة 0.012 ميكروغرام/كغ (الماء)، والتي تقابل قيمة للرائحة $10^3 \times 5 - 10^4 \times 4.25$.



الشكل 5.16: ثبات تخزين رقائق الفول السوداني (بحسب Molphrus, Nitchel، 1977).
عوملت الرقائق بالبخار بالدرجة 100°م لمدة 30 د (1) ولمدة 5 د (2)

إحدى طرق تحسين الجودة هو تعطيل الإنزيمات حرارياً أو المحفز هيم. يوضح الجدول 28.16 تسخين الفول السوداني لمدة طويلة لتعطيل نشاط بيروكسيداز. يحدث تشوه لإنزيم ليو أو كسيناز ضمن الشروط الموجودة في الجدول 28.16 بعد دقيقتين، إلا أن هذا العمل وحده لا يعطي ثباتاً مرضياً في التخزين. ويبدو أن بيروكسيداز وربما محفزات أخرى يجب استبعادها أيضاً (الشكل 5.16).

يتم إزالة كامل الشحوم كإجراء احتياطي إضافي للحصول على نواتج خالية من النكهات المعيبة، وبخاصة في حالة إنتاج

بروتين معزول. وكمثال فإن بقايا الشحوم التي تبقى في رقائق الصويا بعد إجراء الاستخلاص بالهكسان (قارن 1.2.2.3.14) تزال بالاستخلاص بالهكسان- ايثانول 18:82 v/v.

الجدول 28.16 التعطيل الحراري لإنزيم ليوأوكسيجيناز والبيروكسيداز في الفول السوداني.

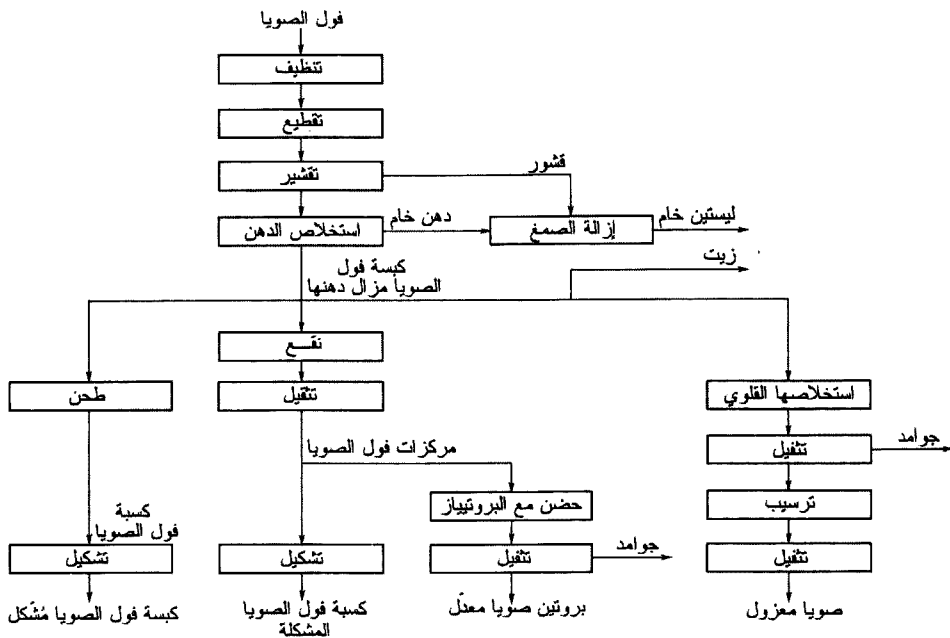
النمط	المعاملة الحرارية °م	المدة (د)	بيروكسيداز	النشاط الإنزيمي (%) ليوأوكسيجيناز
شاهد			100	100
حرارة خافة	110	60	48	7
بخار	100	2	35	0
بخار	100	6	8	0
بخار	100	30	1	0

2.1.3.16 المنتجات الفردية Individual Products

تصنع المستحضرات البروتينية والمنتجات التي تشبه الحليب من فول الصويا والفول السوداني. ويصنع في آسيا من فول الصويا وحده أو مع الحبوب عدد كبير من المنتجات المتخمرة.

1.2.1.3.16 بروتينات الصويا Soy Proteins

يعطي الشكل 6.16 نظرة شاملة عن الخطوات الهامة في تصنيع فول الصويا. يحصل على مركبات بروتين الصويا من كسبة فول الصويا المزال الدهن منها وهي المتبقي بعد استخلاص الزيت (قارن 1.2.2.3.14). وتتضمن عملية التصنيع نقع قطع الصويا في الماء ثم تحميض المستخلص المائي إلى pH 4-5 (قارن 1.2.16) وفصل الراسب عن المكونات الذوابة بالطرد المركزي يتبعه غسل وتخفيف الراسب المستحصل عليه.



الشكل 6.16 تصنيع فول الصويا.

ويحصل على عزلات كسبة الصويا الغنية بالبروتين بالاستخلاص الأولي لمكونات الصويا الذوابة في الماء أو القلوي المخفف، pH 8-9، على أن يتبعه ترسيب البروتين من المستخلص المائي بتعديل pH إلى 4-5. يستخدم مثل هذه العزلات لبروتين الصويا كبداية لحمية بعد إعطائها القوام والنكهة المرغوبة (قارن 7.4.1). وفي الجدول 29.16 مقارنة بين تركيب مراكز البروتين والعزلات، ويلاحظ أن المنتجين يحويان تركيبياً من الحموض الأمينية الأساسية يقابل ما هو موجود في الصويا (قارن الجدول 3.16). يضاف بروتين الصويا كأحد المكونات لدعم منتجات اللحوم ولتحضيرات أغذية الأطفال لرفع مستوى البروتين فيها ولتحسين جودتها التصنيعية، مثل زيادة سعة ضم الماء أو استقرار المستحلبات زيت في الماء. والصفات السابقة مطلوبة وتحتاجها عمليات التصنيع في درجات الحرارة العالية. وقد أدى إضافة بروتين الصويا إلى المشروبات التي لها pH 3 إلى تحسين ذوبانية مكونات هذه المشروبات. وقد ترتفع القيمة السوقية لبروتين الصويا عند حملته جزئياً بإنزيم الباباين (قارن 1.2.2.7.2).

الجدول 29.16 تركيب مركز بروتين الصويا والبروتين المعزول (%).

المنتج	البروتين	ألياف خام	رماد
المركزات	72	3.5	5.5
المعزول	95.6	0.2	4.0

2.2.1.3.16 حليب الصويا Soy Milk

تنتفخ حبات فول الصويا وتطحن بوجود زيادة 10 أضعاف من الماء. يؤدي تسخين المعلق إلى درجة قريبة من الغليان لمدة 15 - 20 دقيقة إلى بسترة المعلق وتعطيل إنزيم ليو أو أكسيجيناز ومثبطات البروتينازات. أن تحضيرات حليب الصويا المغناة بالكالسيوم والفيتامينات هامة في تغذية الرضع كبديل عن حليب الأبقار، لأن ما يقرب من 7% من الأطفال في الولايات المتحدة غير قادرين على تحمله.

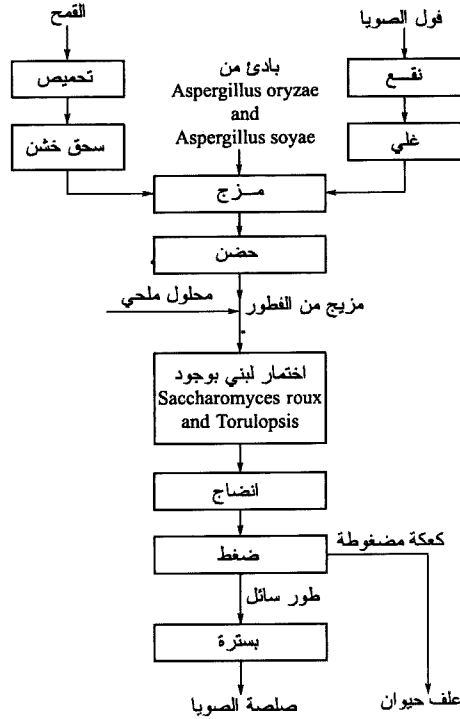
3.2.1.3.16 Tofu توفو

يترسب ببطء هلام، يسمى "خثرة الصويا" عند إضافة كبريتات الكالسيوم (3غ/كغ حليب) إلى حليب الصويا بالدرجة 65. وتفضل الخثرة من السائل الزائد بالعصر اللطيف ضمن صندوق خشبي يعمل كمرشح. يتبعها عملية غسل يبلغ محتوى الماء للنتاج 88%. يحتوي التوفو 55% بروتين و28% دهن في الوزن الجاف. وفي الصين وبعض بلدان آسيا يعد توفو أكبر مصدر لبروتين الغذاء. ويستهلك طازجاً أو مجففاً أو مقلياً بالدهن وتبل بصلصة الصويا.

4.2.1.3.16 Soy Sauce (Shoyu) صلصة الصويا

تُستعمل كسبة الصويا المزال دهنها كمادة أولية في إنتاج هذه الصلصة المتبلية (الشكل 7.16). ويتم أولاً ترطيب الكسبة ومزجها بالقمح المحروش والمحمص ثم تسخينها في أتوكلاف (موصدة) لمدة 45 دقيقة. ونسبة المزج المستخدمة في اليابان مثبته على 1:1، بينما في الصين تختلف حتى تصل إلى 1:4، حيث تؤدي زيادة مقدار الصويا إلى تناقص جودة الناتج النهائي. وعندما يصل محتوى الماء إلى 26% يلقح بـ *Aspergillus oryzae* و *Aspergillus soyae*، ويحضن أولاً بالدرجة 30م لمدة 24 ساعة وبعدها في الدرجة 40م لمدة إضافية 48 ساعة. والناتج من بادئ الاختمار يسمى كوجي (koji)، يملح بإضافة محلول 22.6% NaCl ليصل الملح فيه إلى 18%. ويخمر بعدها بإضافة *Lactobacillus delbrueckii* مع ضروب من الخميرة *Hansenula* لإعطاء اختمار حمض اللبن، وتتابع العملية تحت تهوية لطيفة لمنع نمو الأحياء الدقيقة اللاهوائية. وهو اختمار طويل

وممل يتم على مراحل، وكمثال يبدأ بالدرجة 15م لمدة شهر، ثم بالدرجة 28م لمدة أربعة أشهر وينتهي بالدرجة 15م مرة إضافية شهر واحد. والمنتجات المرتفعة الثمن يتم إنضاجها خلال بضعة سنين وبعد الانتهاء من الاختمار ترشح صلصة الصويا التي لها pH 3.4 وتبستر بالدرجة 65-80م وتحفظ بإضافة حمض بنزويك لسوق التصدير.



الشكل 7.16 إنتاج صلصة الصويا.

وخلال الاختمار تعطي الأحياء الدقيقة هيدروليلازات خارج الخلية تقوم بتفكيك المكونات الرئيسية للمواد الأولية: البروتين، الكربوهيدرات والحموض النووية. تحوي صلصة الصويا 1.5% N (منها 60% يقابل N-أميني) و4.4% سكريات مرجعة. ويتكون الجزء الذي يحوي النتروجين من 40-50% حموض أمينية (حمض غلوتاميك سائد بنسبة 1.2% من المنتج) 40-50% بيتيد، 10-15% أمونيا وأقل من 1% بروتين. يضاف إلى ذلك احتواء صلصة الصويا منتجات ثانوية من استقلاب الأحياء الدقيقة مثل ايثانول (1.2%) حموض اللبن وسكسينيك والخل. تخرج منتجات صلصة الصويا منخفضة الجودة مع البهارات وتحضر بالحلمهة الحمضية للمزيج السابق من المواد الأولية (قارن 5.3.7.12). وإن المركب 2(5)-أثيل-4-هيدروكسي-2(5)-ميتيل-3(2H)-فورانون (EHM3F) هو المسؤول عن سمة الرائحة الحلوة الشبيهة بالكراويل. ويتشكل هذا المركب من قبل خميرة *Zygosaccharomyces rouxii* من D-سيدوهبتولوز-7-فوسفات، التي تأتي من دورة فوسفات البنتوز. بالإضافة إلى EHM3F ويساهم في الرائحة 4-هيدروكسي-5,2-ثنائي ميتيل-3(2H)-فورانون (HD3F) ومركب 3-هيدروكسي-5,4-ثنائي ميتيل-2(5H)-فورانون (HD2F). ويوجد مركب 5-أثيل-3-هيدروكسي-4-ميتيل-2(5H)-فورانون (EHM2F)، ولكن أهميته ثانوية لوجوده بتركيز منخفض قياساً على HD2F.

5.2.1.3.16 Miso ميزو

ميزو هو عجينة صويا مختمرة. وإنتاج هذه المادة يتقع الرز ويسخن ويحضن مع الرشاشية الرزية *Aspergillus oryzae* بالدرجة 28-35°م لمدة 40-50 ساعة. وبالوقت نفسه تنقع حبات الفول الصويا الكاملة وتسخن وتمزج مع الرز المحضن (30:60) مع إضافة ملح بنسبة 4-13%. ويسمح للمزيج أن يتخمر لمدة بضعة أشهر بالدرجة 25-30° بوجود بكتريا حمض اللبن والخميرة. بعدها يبستر ويعبأ الناتج. يمكن تعزيز رائحة الميزو بإضافة EHMf (قارن 4.2.1.3.16).

6.2.1.3.16 ناتو Natto

تعرف أنواع مختلفة من الناتو، وهو منتج متخمر من الصويا. وإنتاج نوع Itohiki تنقع الصويا في الماء وتغلي وبعد تبريدها، تلقح بـ *Bacillus nato* وهي ضرب متغير من العضوية الرقيقة *Bacillus subtilis* لمدة 16-20 ساعة بالدرجة 40-45°م يتميز سطح الناتو بقوام لزج مميز يسببه إنتاج حمض بولي غلوتاميك من قبل *B.natto*.

7.2.1.3.16 سوفو Sufu

إن سوفو هي جنبه صويا مصنوعة من التوفو، حيث يقطع التوفو إلى مكعبات (3 سم أبعادها) وتعامل بمحلول ملحي حمض (6% NaCl، 2.5% حمض الليمون) ويسخن (100°م لمدة دقيقة)، ويلقح بـ *Actinomucor elegans*. وبعد الحضن بالدرجة 12-25°م لمدة 2-7 أيام يوضع السوفو في محلول ملحي 5-10% يحتوي عجينة صويا مختمرة وإيثانول إذا كان ضرورياً ويحتاج لمدة 1-12 شهراً حتى ينضج.

2.3.16 البازلاء والفول Peas and Beans

لا تستهلك البازلاء والفول إلا بعد طبخها. يتم تقصير مدة طبخها، التي تأخذ عدة ساعات حتى بعد نقعها بالماء طوال الليل (الانتفاخ الأولي)، بإجراء طبخ مسبق أو غلي مسبق بطريقة مذكورة في الفقرة 1.2.2.3.15. يضاف إلى ما سبق أن إزالة غلاف البذرة يؤدي إلى خفض 40% من زمن الطبخ، وينفذ ذلك في البازلاء بتعرض البذور إلى البخار بالدرجة 90°م على أن يتبعه تجفيف وإزالة القشرة.

إن طراوة البقول خلال طبخها راجع إلى تفتت نسج الفلقة في كل خلية، وهذا سببه تحول بروتوبكتين الفطري إلى بكتين تزول عنه البلمرة بالتسخين، حيث تتلاشى الصفيحة الوسطى في جدار الخلايا المكونة من البكتين التي تقوم بتقوية النسيج. يحدث بصورة معاكسة أن تقسو البقوليات خلال الطبخ، والسبب راجع إلى حدوث ترابط اعتراضى بين جدر الخلية.

والتفاعلات الآتية، وهي تحت المناقشة، تعزى كسبب لتشكل الروابط الاعتراضية، التي تبدأ خلال التخزين بدرجة حرارة عالية. تتحللمهة فاينات الكالسيوم والمغنيزيوم الموجودة في الصفيحة الوسطى بإنزيم الفايثاز الفطري (4.2.2.15)، وتعطي الحلمهة إلى جانب ميزو - أينوسيتول وحمض الفوسفور، إنفراد Ca^{+2} ، Mg^{+2} ، اللذين يقومان بربط حموض بكتيك بروابط اعتراضية مؤدية إلى تقوية الصفيحة الوسطى. ويشجع على المساواة ما يقوم به إنزيم بكتين استرازات الذي ينتزع الميتيل من البكتين وتحوله إلى حمض يؤدي بدوره إلى تقسية النسيج. في حالة البقول الغنية نسبياً بمركبات الفينول وإنزيمات بولي فينول أو أكسيداز، تساهم المركبات المعقدة المتشكلة بين البروتينات والبولي فينولات بتقوية النسيج.

يتم في آسيا إنتاج منتجات اختمار من بعض أنواع الفول، بصورة مشابهة للصويا.

4.16 المراجع

- tion and structure-relationship. In: Recent advances of research in antinutritional factors in legume seeds. Proc. 2nd Int. Workshop Antinutritional Factors (ANFs) in Legume Seeds (Eds.: A.F.P. van der Poel, J. Huisman, H.S. Saini) Wageningen Pers, Wageningen, 1993, pp. 157
- Liener, I.E. (Ed.): Toxic constituents of plant foodstuffs. 2nd. ed. Academic Press: New York. 1980
- Melcion, J.-P., van der Poel, A.F.B.: Process technology and antinutritional factors: principles, adequacy and process optimization. In: Recent advances of research in antinutritional factors in legume seeds. Proc. 2nd Int. Workshop Antinutritional Factors (ANFs) in Legume Seeds (Eds.: A.F.P. van der Poel, J. Huisman, H.S. Saini) Wageningen Pers, Wageningen, 1993, pp. 419
- Mills, E.N.C., Jenkins, J.A., Alcocer, M.J.C., Shewry, P.: Structural, biological, and evolutionary relationships of plant food allergens sensitizing via the gastrointestinal tract. Crit. Rev. Food Sci. Nutr. 44, 379 (2004)
- Mills, E.N.C., Madsen, C., Shewry, P.R., Wichers, H.J.: Food allergens of plant origin – their molecular and evolutionary relationships. Trend Food Sci Technol 14, 145 (2003)
- Mitchell, J.H., Malphrus, R.K.: Lipid oxidation in spanish peanuts: the effect of moist heat treatments. J. Food Sci. 42, 1457 (1977)
- Mossor, G., Skupin, J., Romanowska, B.: Plant inhibitors of proteolytic enzymes. Nahrung 28, 93 (1984)
- Naivikul, O., D'Appolonia, B.L.: Comparison of legume and wheat flour carbohydrates. I. Sugar analysis. Cereal Chem. 55, 913 (1978)
- Pernollet, J.-C., Mossé, J.: Structure and location of legume and cereal seed storage proteins. In: Seed proteins (Eds.: Daussant, J., Mossé, J., Vaughan, J.), p. 155, Academic Press: London. 1983
- Preinerstorfer, B., Sonntag, G.: Determination of isoflavones in commercial soy products by HPLC and coulometric electrode array detection. Eur. Food Res. Technol. 219, 305 (2004)
- Salunkhe, D.K., Kadam, S.S. (Eds.): CRC Handbook of World Food Legumes: Nutritional Chemistry, Processing Technology and Utilization, Vol. I-III. CRC Press: Boca Raton, FL, 1989
- Sasaki, M., Nunomura, N., Matsudo, T.: Biosynthesis of 4-hydroxy-2(or5)-ethyl-5(or2)-methyl-3-(2H)-furanone by yeast. J. Agric. Food Chem. 39, 934 (1991)
- Sathe, S.K., Salunkhe, D.K.: Technology of removal of unwanted components of dry beans. CRC Crit. Rev. Food Sci. Nutr. 21, 263 (1984)
- Smith, A.K., Circle, S.J. (Eds.): Soybeans: Chemistry and technology. Vol. 1, AVI Publ. Co.: Westport, Conn. 1972
- Stanley, D.W., Aguilera, J.M.: A review of textural defects in cooked reconstituted legumes – The influence of structure and composition. J. Food Biochem. 9, 277 (1985)
- Thompson, L.U., Boucher, B.A., Liu, Z., Cotterchio, M., Krieger, N.: Phytoestrogen content in foods con-
- Angelo, A.J.S., Ory, R.L.: Effects of lipoperoxides on proteins in raw and processed peanuts. J. Agric. Food Chem. 23, 141 (1975)
- Aoki, H., Taneyana, O., Inami, M.: Emulsifying properties of soy protein: characteristics of 7S and 11S proteins. J. Food Sci. 45, 534 (1980)
- Badley, R.A., Atkinson, D., Hauser, H., Oldani, D., Green, J.P., Stubbs, J.M.: The structure, physical and chemical properties of the soybean protein glycinin. Biochim. Biophys. Acta 412, 214 (1975)
- Belitz, H.-D.: Vegetable proteins as human food. FEBS 11th Meeting Copenhagen 1977, Vol. 44, Symposium A3, Pergamon Press: Oxford–New York. 1978
- Belitz, H.-D., Kaiser, K.-P., Santarius, K.: Trypsin and chymotrypsin inhibitors from potatoes: isolation and some properties. Biochem. Biophys. Res. Commun. 42, 420 (1971)
- Belitz, H.-D., Weder, J.K.P.: Protein inhibitors of hydrolases in plant foodstuffs. Food Rev. Int. 6, 151 (1990)
- Beuchat, L.R.: Indigenous fermented foods. In: Biotechnology (Eds.: Rehm, H.-J., Reed, G.), Vol. 6, p. 477, Verlag Chemie: Weinheim. 1983
- Boatright, W.L., Crum, A.D., Lei, Q.: Effect of prooxidants on the occurrence of 2-pentyl pyridine in soy protein isolate. J. Am. Oil Chem. Soc. 75, 1379 (1998)
- Boulter, D., Derbyshire, E.: The general properties, classification and distribution of plant proteins. In: Plant proteins (Ed.: Norton G.), p. 3, Butterworths: London. 1978
- Derbyshire, E., Wright, D.J., Boulter, D.: Legumin and vicilin, storage proteins of legume seeds. Phytochemistry 15, 3 (1976)
- Friedman, M. (Ed.): Nutritional and toxicological significance of enzyme inhibitors in foods. Adv. Exp. Med. Biol. 199, Plenum Press: New York. 1986
- Gallaher, D., Schneeman, B.O.: Nutritional and metabolic response to plant inhibitors of digestive enzymes. Adv. Exp. Med. Biol. 177, 299 (1984)
- Grant, G., van Driessche, E.: Legume lectins: physicochemical and nutritional properties. In: Recent advances of research in antinutritional factors in legume seeds. Proc. 2nd Int. Workshop Antinutritional Factors (ANFs) in Legume Seeds (Eds.: A.F.P. van der Poel, J. Huisman, H.S. Saini) Wageningen Pers, Wageningen, 1993, pp. 219
- Guegnen, J., van Oort, M.G., Quillien, L., Helsing, M.: The composition, biochemical characteristics and analysis of proteinaceous antinutritional factors in legume seeds. In: Recent advances of research in antinutritional factors in legume seeds. Proc. 2nd Int. Workshop Antinutritional Factors (ANFs) in Legume Seeds (Eds.: A.F.P. van der Poel, J. Huisman, H.S. Saini) Wageningen Pers, Wageningen, 1993, pp. 9
- IFST: Current Hot Topics: Phytoestrogens (2001) www.ifst.org/hotop 34.htm
- Lasztity, R., Hidvegi, M., Bata, A.: Saponins in food. Food Rev. Int. 14, 371 (1998)
- Le Guen, M.P., Birk, Y.: Protein protease inhibitors from legume seeds: nutritional effects, mode of ac-

- Analytische Aspekte, Spezifität und Bedeutung. GIT Fachz. Lab. 4, 350 (1996)
- Wright, D.J.: The seed globulins. In: Development of Food Proteins-5; (Ed.: Hudson, B.J.F.), p. 81, Elsevier Applied Science: London. 1987
- Wright, D.J.: The seed globulins – Part. II. In: Development in Food Proteins-6; (Ed.: Hudson, B. J. F.), p. 119, Elsevier Applied Science: London. 1987
- Wüthrich, B.: Lebensmittelallergien und -intoleranzen. Lebensmittelchemie 50, 155 (1996)
- sumed in Canada, including isoflavones, lignans and coumestrol. Nutrition and Cancer 54, 184 (2006)
- Vieths, S. Hausteiner, D., Hoffmann, A., Jankiewicz, A., Schöning, B.: Labile und stabile Allergene in Lebensmitteln pflanzlicher Herkunft. GIT Fachz. Lab. 4, 360 (1996)
- Warchalewski, J.R.: Present-day studies on cereals protein nature α -amylase inhibitors. Nahrung 27, 103 (1983)
- Weder, J.K.P.: Proteinaseinhibitoren in Lebensmitteln.

17. الخضار ومنتجاتها Vegetables and Vegetable Products

1.17 الخضار Vegetables

1.1.17 مقدمة Foreword

تعرف الخضراوات بأنها الأجزاء الطازجة من النبات التي يمكنها، نيئة أو مطبوخة أو مقلية أو معالجة بطريقة ماء، أن توفر تغذية بشرية ملائمة. أما ثمار الأشجار الحولية فلا تعد من بين الخضراوات. كما تستثنى الحبوب الناضجة أيضاً (البازلاء والفاصولياء وحبوب القمح... الخ). ومن وجهة نظر نباتية، يمكن قسمة الخضار إلى الطحلبية (أعشاب البحر) والفطور والنباتات الجذرية (الجزر) والدرنية (البطاطا والبطاطا الحلوة) والبصلية والساقية (كرنب ساقى الكولرابسى والبقدونس) والورقية (السبانخ) والمتزهرة (الزهريّة) (البروكولي: قرنبيط لا رؤيسى من أنواع القرنبيط) والحبيبة (البازلاء الخضراء) والثرمية (البندورة). يعرض (الجدول 1.17) أهم أنواع الخضراوات مع المعطيات المتصلة بتصنيفها النباتى واستعمالها. أما إنتاج أنواع الخضراوات فيعرضه (الجدولان 2.17 و3.17).

2.1.17 التركيب Composition

يتباين تركيب الخضار كثيراً بحسب الأصل والطرز. يبين (الجدول 4.17) أن مقدار المادة الجافة في أغلب الخضار يقع بين 10-20%. أما محتواها من النتروجين فهو في المجال 1-5%، والسكريات في المجال 3-20%، والشحميات 0.1-0.3%، والألياف الخام نحو 1% والمعادن تقارب 1%. تمتلك بعض الخضار الحبيبة والدرنية محتوى أعلى من النشاء، وبالتالي فمحتواها من المادة الجافة أعلى. ويلى في الأهمية كل من الفيتامينات والمعادن ومواد النكهة وألياف الحمية إذ تعد مكونات ثانوية هامة.

1.2.1.17 مركبات النتروجين Nitrogen Compounds

تحتوي الخضار على ما متوسطه نحو 1-3% من مركبات النتروجين، وتكون البروتينات نحو 35-80% منها، أما البقية فهي حموض أمينية وبيتيدات ومركبات أخرى.

1.1.2.1.17 البروتينات Proteins

يتألف الجزء البروتيني في أغلبه من الإنزيمات التي تمتلك إما أثراً مفيداً أو أثراً ضاراً في عملية التصنيع. فهي يمكن أن تسهم في النكهة النموذجية أو في تشكيل مذاقات غير مرغوب بها، وكذلك طراوة في النسج مع تبدل في اللون. وتوجد الإنزيمات بجميع مجموعاتها الرئيسية في الخضار:

- المؤكسدات المختزلات، مثل الأكسجينازات الشحمية والأكسيدات الفينولية والبيروأكسيدات.
- هيدرولازات، مثل الغليكوزيدات والاسترازات والبروتينازات.
- الناقلات: مثل ناقلات الأمين.
- الليازات: مثلاً نازع الكربوكسيل من حمض الغلوتاميك والأليناز والهيدروبيروكسيدلياز.
- الليغازات: مثلاً مخلقة (سينثاز) الغلوتامين.

الجدول 1.17 : قائمة ببعض الخضار المهمة

الرقم	الاسم الشائع	الاسم باللاتينية	الصف، المرتبة، العائلة	كيفية تناول
1	القطور (الستنبية أو البرية، الأنواع الصالحة للأكل)	<i>Suillus luteus</i>	Basidiomycetes/Boletales	نينة في السلطة أو مطبوخة في الحساء (كشيبي، اسكتلندا، الهند الغربية)
2	البوليطة الخافضة	<i>Lactarius deliciosus</i>	Basidiomycetes/Agaricales	يؤكل نيئاً أو مطبوخاً (اسكتلندا)
3	قيح الحليب، الزعفران	<i>Agaricus campester</i>	Basidiomycetes/Agaricales	تؤكل مجففة أو كخضار
4	فطر الحقل	<i>Agaricus hortensis</i>	Basidiomycetes/Agaricales	نينة في السلطة أو مطبوخة بشكل خضار (إنكلترا، أمريكا)
5	فطر البستان	<i>Xerocomus badius</i>	Basidiomycetes/Boletales	مجففة أو مطبوخة (يابان، كوريا)
6	السبب	<i>Tuber melanosporum</i>	Ascomycetes/Tuberales	تؤكل مجففة وبشكل خضار (اليابان)
7	الكماة	<i>Cantharellus cibarius</i>	Basidiomycetes/Aphylophorales	
8	فطر الشتريل	<i>Xerocomus chrysenteron</i>	Basidiomycetes/Boletales	
9	عنب التعلب	<i>Morchella esculenta</i>	Ascomycetes/Pezizales	
10	بوليطة الطعام	<i>Boletus edulis</i>	Basidiomycetes/Boletales	
11	شفة الماعز	<i>Xerocomus subtomentosus</i>	Basidiomycetes/Boletales	
12	الطحالب (أعشاب البحر)	<i>Ulva lactuca</i>		
13	خمس البحر	<i>Laminaria saccharina</i>		
14	الحبيكة الحلوة	<i>Laminaria sp.</i>		
15		<i>Porphyrta laciniata</i>		
16		<i>Porphyrta sp.</i>		
17		<i>Undaria pinnatifida</i>		
18	الخضار الجذرية	<i>Daucus carota</i>	Apiaceae	يؤكل نيئاً أو مطبوخاً
19	الجزر	<i>Raphanus sativus var. niger</i>	Brassicaceae	يؤكل الجذر السمون نيئاً وعادة مع الملح في الصلصة
20	الفجل الأبيض	<i>Scorzonera hispanica</i>	Asteraceae	تطبخ بشكل خضار
21	حشيشة الحية	<i>Petroselinum crispum ssp. tuberosum</i>	Apiaceae	تطبخ الجذور الطويلة بشكل خضار أو تستخدم للتبيل
22	البقدونس	<i>Tacca leontopetaloides</i>	Taccaceae	تطبخ أو تطحن إلى دقيق لصنع الخبز

الجدول 1.17: يتبع

الرقم	الاسم الشائع	الاسم باللاتينية	الصف، المرتبة، العائلة	كيفية تناول
23	البطاطا (الإيرلندية) البيضاء	<i>Solanum tuberosum</i>	Solanaceae	تطبخ، تقلى، تقلى بشدة بأشكال عديدة أو مجزرة بدون تقشير، أو لصنع الشاء والكحول
24	الكرفس	<i>Apium graveolens</i> , var. <i>rapaceum</i>	Apiaceae	تطبخ بشكل سلطة، وتطبخ وتقلي بشكل خضار
25	الكرنب الساقى	<i>Brassica oleracea convar. acephala</i> var. <i>gongylodes</i>	Brassicaceae	تؤكل نيئة في السلطة، أو تطبخ بشكل خضار
26	اللفت الأسود	<i>Brassica napus</i> var. <i>napobrassica</i>	Brassicaceae	تطبخ بشكل خضار
27	الفجل الأحمر	<i>Raphanus sativus</i> var. <i>sativus</i> /var. <i>niger</i>	Brassicaceae	يؤكل الجذر السمين اللاذع الطعم نيئاً مع الملح
28	الشمندر الأحمر، جذر البحر	<i>Beta vulgaris</i> spp. <i>vulgaris</i> var. <i>conditiva</i>	Chenopodiaceae	تطبخ بشكل سلطة
29	الخضار الدرنية	<i>Ipomoea batatas</i>	Convolvulaceae	تطبخ أو تقلى أو تجيز
30	البطاطا الحلوة	<i>Manihot esculenta</i>	Euphorbiaceae	تطبخ أو تحمص
31	اليام (بطاطا حلوة)	<i>Dioscorea</i>	Dioscoreaceae	تطبخ أو تحمص
32	الخضار الجذرية البصلية	<i>Foeniculum vulgare</i> var. <i>azoricum</i>	Apiaceae	تؤكل نيئة في السلطة أو تطبخ بشكل خضار
33	الشمر المطية	<i>Allium sativum</i>	Liliaceae	نيئة أو تطبخ كالتبيلات
34	الثوم	<i>Allium cepa</i>	Liliaceae	نيئة، تقلى للتبيل، تطبخ بشكل خضار
34a	البصل	<i>Allium porrum</i>	Liliaceae	تطبخ الأوراق اللاذعة الطعم وقطع الساق الأسطوانية بشكل خضار
35	الخضار السوقية (البنفة)	<i>Bambusa vulgaris</i>	Poaceae	تطبخ لتحضّر السلطة
36	ساق الخيزران	<i>Asparagus officinalis</i>	Liliaceae	تطبخ السوق الجديدة بشكل خضار أو تؤكل مع السلطة
37	الخبثون			
	الخضار الورقية	<i>Apium graveolens</i> var. <i>dulce</i>	Apiaceae	تؤكل الأوراق والفروع القصوفة نيئة في السلطة أو تطبخ بشكل خضار

الجدول 1.17: يتبع

الرقم	الاسم الشائع	الاسم باللاتينية	الصف، المرتبة، العائلة	كيفية تناول
38	الراوند	<i>Rheum rhabarbarum</i> , <i>Rheum rhaponticum</i>	Polygonaceae	تطبخ السويقات العليظة الريانة أو تعمل مروي أو تخبز، تحشى بها الفطائر
39	قوة العين	<i>Nasturtium officinale</i>	Brassicaceae	تؤكل الأوراق اللاذعة لبعض الشيء نيئة في السلطة أو تستخدم تابلاً
40	الهندباء	<i>Cichorium intybus</i> L. var. <i>foliosum</i>	Cichoriaceae	يؤكل نيئاً في السلطة أو يطبخ بشكل خضار
41	المفوف الصيني	<i>Brassica chinensis</i>	Brassicaceae	يؤكل نيئاً في السلطة أو يطبخ بشكل خضار
42	سلطة الحمل (سلطة الخس أو الذرة الصفراء)	<i>Valerianella locusta</i>	Valerianaceae	يؤكل نيئاً في السلطة
43	جرجير البستان	<i>Lepidium sativum</i>	Brassicaceae	يؤكل نيئاً في السلطة
44	الكرنب	<i>Brassica oleracea</i> convar. <i>acephala</i> var. <i>sabellica</i>	Brassicaceae	يطبخ بشكل خضار
45	الخس الراسي	<i>Lactuca capitata</i> var. <i>capitata</i>	Cichoriaceae	تؤكل الأوراق الريانة نيئة في السلطة
46	المانغولد (جذر الشمندر)	<i>Beta vulgaris</i> spp. <i>vulgaris</i> var. <i>vulgaris</i>	Chenopodiaceae	يطبخ بشكل خضار
47	المفوف الصيني	<i>Brassica pekinensis</i>	Brassicaceae	يطبخ بشكل خضار
48	براسل سيراوت (كرنب بروكسل)	<i>Brassica oleracea</i> convar. <i>oleracea</i> var. <i>gemmifera</i>	Brassicaceae	تطبخ بشكل خضار
49	المفوف أحمر	<i>Brassica oleracea</i> convar. <i>capitata</i> var. <i>capitata</i> f. <i>rubra</i>	Brassicaceae	يؤكل نيئاً في السلطة أو يطبخ بشكل خضار
50	الخس رمانيا	<i>Lactuca capitata</i> var. <i>crispa</i>	Cichoriaceae	يؤكل نيئاً في السلطة
51	السيانخ	<i>Spinacia oleracea</i>	Chenopodiaceae	تطبخ بشكل خضار
52	المفوف الأبيض	<i>Brassica oleracea</i> convar. <i>capitata</i> var. <i>capitata</i> f. <i>alba</i>	Brassicaceae	تؤكل الأوراق الريانة نيئة في السلطة أو تحمر (الساور كرافت)، تبخر أو تطبخ بشكل خضار
53	هندباء الشتاء	<i>Cichorium endivia</i>	Cichoriaceae	تؤكل نيئة في السلطة
54	كرنب ساغوي	<i>Brassica oleracea</i> convar. <i>capitata</i> , var. <i>sabauda</i>	Brassicaceae	يطبخ بشكل خضار

كيفية تناول	الصفة، المرتبة، العائلة	الاسم باللاتينية	الاسم الشائع	الرقم
يطبخ الرأس الزهري بشكل خضار	Asteraceae	<i>Cynara scolymus</i>	الخضار الزهرية الرأس	55
تطبخ بشكل خضار أو يستخدم في السلطة (نبية أو مخللة)	Brassicaceae	<i>Brassica oleracea</i> convar. <i>botrytis</i> var. <i>botrytis</i> .	أرضي شوكي (حُرشف) القرنبيط	56
تطبخ البراعم الخضراء بشكل خضار	Brassicaceae	<i>Brassica oleracea</i> convar. <i>botrytis</i> var. <i>italica</i>	البروكلي (قرنبيط لاويسي)	57
تطبخ بشكل خضار، تمص، تطحن وتستخدم في الحساء وأنواع الخبز	Fagaceae	<i>Castanea sativa</i>	الخضار البدرية	58
يطبخ الرعم قبل نضجه بشكل خضار أو تجيز أو يخلط للسلطة	Fabaceae	<i>Phaseolus vulgaris</i>	الكستناء	59
تطبخ البذور الخضراء المدورة الناعمة بشكل خضار أو تبخر/تطبخ في السلطة	Fagaceae	<i>Pisum sativum</i> ssp. <i>sativum</i>	البازلاء الخضراء	60
تبخر وتستخدم بشكل خضار	Solanaceae	<i>Solanum melongena</i>	الخضار الثمرية	61
تطبخ كخشاف أو بشكل خضار	Cucurbitaceae	<i>Cucurbita pepo</i>	الباذنجان	62
نبية في السلطة أو تطبخ أو تبخر أو تجيز	Solanaceae	<i>Capsicum annuum</i>	قرع البستان	63
تؤكل نية في السلطة أو تطبخ بشكل خضار أو تخلل	Cucurbitaceae	<i>Cucumis sativus</i>	الفاطمة الخضراء	64
تطبخ براعمها الخضراء بشكل خضار في الحساء أو مع اللحم أو بشكل سلطة	Malvaceae	<i>Abelmoschus esculentus</i>	الخيار البايما	65
تؤكل الحبة السميكة المائلة للأحمر نية أو في السلطة، أو تطبخ بشكل خضار، تستخدم كعمجون أو عصيراً للتبيل، تخلل حينها غير الناضجة ثم تؤكل في السلطة	Solanaceae	<i>Lycopersicon lycopersicum</i>	البنندورة	66
تقتشر التمار الخضراء الداكنة الأسطوانية الشكل وتطبخ بشكل خضار	Cucurbitaceae	<i>Cucurbita pepo</i> convar. <i>gironmontina</i>	الكُوسا	67

الجدول 2.17: إنتاج الخضار في 2006 (1000 طن)

القارة	الخضار + البطيخ الإجمالي الكلي	الملفوف	أرضي شوكي	البندورة
العالم	903,405	68,991	1270	125,543
افريقيا	56,498	2038	167	14,336
أمريكا الوسطى	14,192	441	1	3331
أمريكا الشمالية	39,296	1262	38	11,829
أمريكا الجنوبية والكاريبي	39,220	1023	190	10,559
آسيا	667,827	52,200	122	66,990
أوروبا	97,200	12,426	752	21,326
استراليا	3365	42	-	503

القارة	القرنبيط	اليقطين والقرع	الخيار وخيار المحلل	الباذنجان
العالم	18,141	21,003	43,887	31,930
افريقيا	299	1669	1163	1497
أمريكا الوسطى	365	89	582	50
أمريكا الشمالية	1324	924	1173	75
أمريكا الجنوبية والكاريبي	452	1335	859	88
آسيا	13,544	13,168	35,405	29,364
أوروبا	2325	3672	5271	900
استراليا	196	235	17	4

القارة	الفليفلة الحارة والخضراء ^أ	البصل المخفف في الهواء	الثوم	الفاصولياء الخضراء
العالم	25,924	61,637	15,184	6424
افريقيا	2468	5441	367	553
أمريكا الوسطى	1732	1322	49	55
أمريكا الشمالية	940	3575	211	140
أمريكا الجنوبية والكاريبي	2252	5140	386	141
آسيا	17,056	38,842	13,396	4574
أوروبا	3154	8383	823	976
استراليا	54	256	1	39

القارة	البازلاء الخضراء	الجزر واللفت	البطيخ الأحمر	الشمام وأنواع البطيخ الأخرى (البطيخ الأصفر)
العالم	7666	26,830	100,602	27,977
افريقيا	607	1230	4412	1432
أمريكا الوسطى	65	450	1410	1345
أمريكا الشمالية	905	1892	1728	1221
أمريكا الجنوبية والكاريبي	271	1536	3704	2070
آسيا	4599	12,799	85,735	20,827
أوروبا	1193	8992	4905	2340
استراليا	90	381	119	86

الجدول 2.17: يتبع

أرضي شوكي	البلد	الملفوف	البلد	الخضار والبطيخ الإجمالي الكلي	البلد
469	إيطاليا	34,826	الصين	448,446	الصين
200	اسبانيا	6148	الهند	81,947	الهند
89	الأرجنتين	4073	روسيا	37,052	الولايات المتحدة الأمريكية
70	مصر	3068	كوريا	25,723	تركيا
68	البيرو	2287	اليابان	16,165	مصر
60	الصين	1465	أوكرانيا	15,930	روسيا
55	المغرب	1293	اندونيسيا	15,760	إيران
54	فرنسا	1249	بولندا	15,133	إيطاليا
38	الولايات المتحدة الأمريكية	1113	رومانيا	12,513	اسبانيا
35	تركيا	1100	الولايات المتحدة الأمريكية	11,624	اليابان
90	Σ (%) ^b	82	Σ (%) ^b	75	Σ (%) ^b
القرع واليقطين والكوسا	البلد	القرنبيط	البلد	البندورة	البلد
6060	الصين	8083	الصين	32,540	الصين
3678	الهند	4508	الهند	11,250	الولايات المتحدة الأمريكية
1185	روسيا	1288	الولايات المتحدة الأمريكية	9855	تركيا
1064	أوكرانيا	460	اسبانيا	8638	الهند
862	الولايات المتحدة الأمريكية	438	إيطاليا	7600	مصر
690	مصر	362	فرنسا	6351	إيطاليا
591	إيران	305	المكسيك	4781	إيران
512	إيطاليا	250	بولندا	3679	اسبانيا
447	كوبا	219	المملكة المتحدة	3278	البرازيل
371	فيليبين	209	الباكستان	2878	المكسيك
365	تركيا	89	Σ (%) ^b	2415	روسيا
75	Σ (%) ^b			1712	اليونان
				76	Σ (%) ^b
الفليفلة الحارة والخضراء	البلد	الباذنجان	البلد	الخيار وخيار المخلل	البلد
13,031	الصين	17,530	الصين	27,357	الصين
1842	تركيا	8704	الهند	1800	تركيا
1681	المكسيك	1000	مصر	1721	إيران
1074	اسبانيا	924	تركيا	1423	روسيا
894	الولايات المتحدة الأمريكية	372	اليابان	982	الولايات المتحدة الأمريكية
871	اندونيسيا	338	إيطاليا	685	أوكرانيا
722	نيجيريا	272	السودان	628	اليابان
460	مصر	252	اندونيسيا	600	مصر
395	كوريا	192	الفيليبين	553	اندونيسيا
345	إيطاليا	175	اسبانيا	500	اسبانيا
82	Σ (%) ^b	93	Σ (%) ^b	83	Σ (%) ^b

الجدول 2.17: يتبع

الفاصولياء الخضراء	البلد	الثوم	البلد	البصل المجفف في الهواء	البلد
2431	الصين	11,587	الصين	19,600	الصين
830	اندونيسيا	647	الهند	6435	الهند
564	تركيا	331	كوريا	3346	الولايات المتحدة الأمريكية
420	الهند	256	روسيا	2056	الباكستان
215	مصر	211	الولايات المتحدة الأمريكية	1789	روسيا
215	اسبانيا	162	مصر	1765	تركيا
191	ايطاليا	148	اسبانيا	1685	إيران
142	المغرب	145	أوكرانيا	1302	مصر
110	بلجيكا	116	الأرجنتين	1175	البرازيل
97	الولايات المتحدة الأمريكية	104	مايانمار	1158	اليابان
81	Σ (%) ^b	90	Σ (%) ^b	1151	المكسيك
				1151	اسبانيا
				983	هولندا
				890	كوريا
				882	المغرب
				809	اندونيسيا
				76	Σ (%) ^b
البطيخ الأحمر	البلد	الجزر واللفت	البلد	البازلاء الخضراء	البلد
71,220	الصين	8700	الصين	2408	الصين
3805	تركيا	1918	روسيا	1918	الهند
3259	إيران	1588	الولايات المتحدة الأمريكية	859	الولايات المتحدة الأمريكية
1719	الولايات المتحدة الأمريكية	833	بولندا	354	فرنسا
1505	البرازيل	833	المملكة المتحدة	290	مصر
1500	مصر	762	اليابان	147	المغرب
986	روسيا	745	أوزبكستان	133	المملكة المتحدة
969	المكسيك	693	فرنسا	90	تركيا
785	الجزائر	640	أوكرانيا	88	ايطاليا
778	كوريا	615	ايطاليا	85	هنغاريا
86	Σ (%) ^b	600	اسبانيا	83	Σ (%) ^b
		504	ألمانيا		
		487	هولندا		
		440	اندونيسيا		
		402	تركيا		
		383	المكسيك		
		75	Σ (%) ^b		
				الشمام وأنواع البطيخ الأخرى	البلد
				15,525	الصين
				1766	تركيا
				1208	الولايات المتحدة الأمريكية
				1126	إيران
				1042	اسبانيا
				653	الهند
				648	المغرب
				625	ايطاليا
				570	المكسيك
				565	مصر
				85	Σ (%) ^b

^a تشمل المعطيات أنواع الفليفلة الأخرى
^b الإنتاج العالمي = 100%

الجدول 3.17: إنتاج الجذور النشوية الجذمورية الدرنية عام 2006 (1000طن)

القارة	جذور ودرنيات الإجمالي الكلي	بطاطا	بطاطا حلوة	الكسافة (Manioc)
العالم	736,748	315,100	123,510	226,337
افريقيا	216,059	16,446	12,904	122,088
أمريكا الوسطى	2759	1951	63	508
أمريكا الشمالية	25,447	24,709	737	-
أمريكا الجنوبية والكاريبي	57,276	16,015	1846	37,042
آسيا	307,396	129,624	107,320	67,011
أوروبا	126,869	126,515	77	-
استراليا	3700	1792	626	196

البلد	جذور ودرنيات	البلد	بطاطا	البلد	بطاطا حلوة
الصين	176,433	الصين	70,338	الصين	100,222
نيجيريا	92,214	روسيا	38,573	نيجيريا	3462
روسيا	38,573	الهند	23,910	أوغندا	2628
الهند	32,485	الولايات المتحدة الأمريكية	19,713	اندونيسيا	1852
البرازيل	30,602	أوكرانيا	19,467	فيتنام	1455
اندونيسيا	23,139	ألمانيا	10,031	تانزانيا	1056
تايلندا	22,842	بولندا	8982	يابان	989
الولايات المتحدة الأمريكية	20,451	بيلاروس	8329	الهند	955
أوكرانيا	19,467	هولندا	6500	بروندي	835
كونغو	15,523	فرنسا	6354	غينيا	809
غانا	14,988	المملكة المتحدة	5684	Σ (%) ^a	93
موزامبيق	11,615	كندا	4995		
أنغولا	10,088	إيران	4830		
ألمانيا	10,031	تركيا	4397		
فيتنام	9539	بنغلادش	4161		
بولندا	8982	Σ (%) ^a	75		
بيلاروسيا	8329				
أوغندا	8182				
Σ (%) ^a	75				

البلد	الكسافة (manioc)
نيجيريا	45,721
البرازيل	26,713
تايلندا	22,584
اندونيسيا	19,928
كونغو	14,974
موزامبيق	11,458
غينيا	9638
أنغولا	8810
فيتنام	7714
الهند	7620
Σ (%) ^a	77

^a الإنتاج العالمي = 100%

الجدول 4.17: وسطي تركيب الخضار (على شكل % من الجزء الطازج الصالح للأكل)

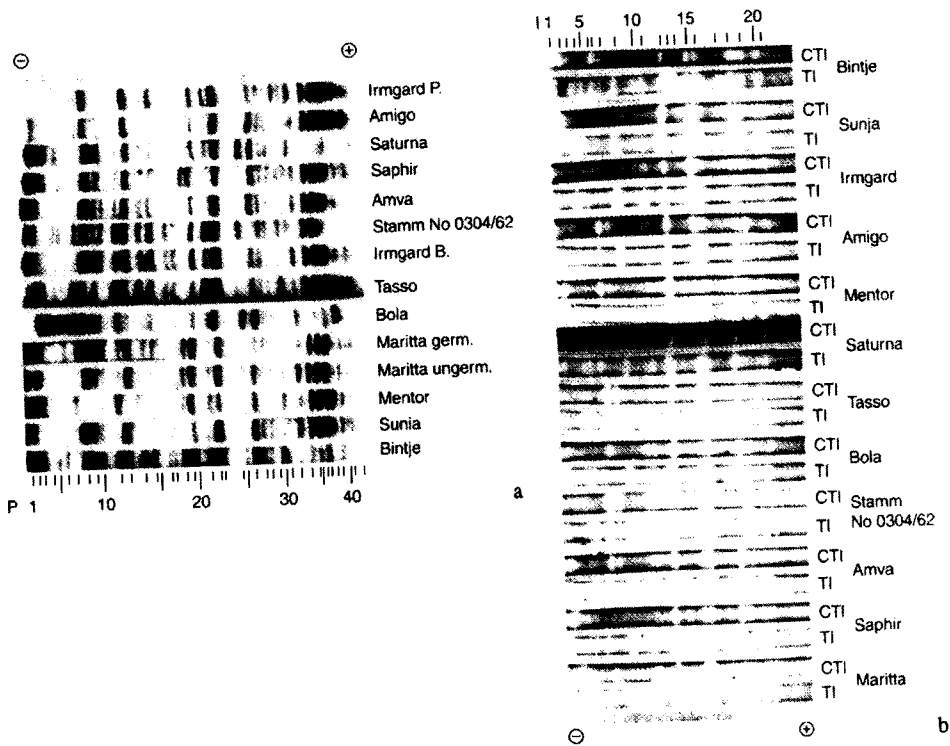
نوع الخضار	المادة الجافة	مركبات النتروجين (N × 6.25)	السكريات المتاحة	الشحوم	الألياف	الرماد
<i>الفطور</i>						
الفطر المستنبت	9.0	4.1	0.6	0.3	2.0	1.0
فطر شانتريل	8.5	2.6	0.2	0.5	3.3	1.6
البوليطة	11.4	5.4	0.5	0.4	6.0	0.9
<i>الخضار الجذرية</i>						
الجزر	11.8	1.1	4.8	0.2	3.6	0.8
الفجل	7.0	1.0	2.4	0.2	2.5	0.8
حشيشة الحية	23.2	1.4	2.2	0.4	18.3	1.0
البقدونس	16.1	2.9	6.1	0.6	1.6	1.6
<i>الخضار الدرنية</i>						
البطاطا (إيرلندية) البيضاء	22.2	2.0	14.8 ^a	0.1	2.1	1.1
الكرفس (جذور)	11.6	1.6	2.3	0.3	4.2	1.0
الكرنب الساقى	8.4	2.0	3.7	0.2	1.4	1.0
اللفت السويدي	10.7	1.1	5.7	0.2	2.9	0.8
الفجل	5.6	1.1	2.1	0.1	1.6	0.9
الشمندر الأحمر	13.8	1.6	8.4	0.1	2.5	1.1
<i>الخضار الدرنية الجذرية</i>						
البطاطا الحلوة	30.8	1.6	24.1 ^b	0.6	3.1	1.1
الكسافة	36.9	0.9	32.0	0.2	2.9	0.7
بطاطا حلوة	31.1	2.0	22.4	0.1	5.6	1.0
<i>الخضار البصلية</i>						
البصل	11.4	1.2	4.9	0.3	1.8	0.6
البراصيا	12.1	2.2	3.3	0.3	2.3	0.9
الشمار	7.6	1.4	3.0	0.2	2.0	1.0
<i>الخضار السوقية</i>						
المليون	6.5	1.9	2.0	0.2	1.3	0.6
<i>الخضار الورقية</i>						
الراوند	7.3	0.6	1.4	0.1	3.2	0.6
<i>الخضار الورقية</i>						
الهندباء	5.6	1.3	2.3	0.2	1.3	0.8
الكرنب	14.1	4.3	2.5	0.9	4.2	1.5
الخس الرأسى	5.1	1.2	1.1	0.2	1.4	0.9
كرنب بروكسل	15.0	4.5	3.3	0.3	4.4	1.2
الملفوف الأحمر	9.0	1.5	3.5	0.2	2.5	0.7
السبانخ	8.5	2.6	0.6	0.3	2.6	1.5
الملفوف الأبيض	9.6	1.3	4.2	0.2	3.0	0.7
<i>الخضار زهرية الرأس</i>						
أرضي شوكي	17.5	2.4	2.6	0.1	10.8	1.3
القرنبيط	9.0	2.5	2.3	0.3	2.9	0.9

الجدول 4.17: يتبع

الرماد	الألياف	الشحوم	السكريات المتاحة	مركبات النتروجين (N x 6.25)	المادة الجافة	نوع الخضار
1.1	3.0	0.2	2.7	3.6	10.9	البروكلي (قنبط)
1.2	8.4	1.9	41.2	2.4	55.1	بدور الخضار الكستناء
0.7	1.9	0.2	5.1	2.4	10.5	فاصولياء خضراء
0.9	4.3	0.5	12.4	6.6	24.8	بازلاء خضراء
0.6	2.8	0.2	2.5	1.2	7.4	خضار الثمرية الباذنجان
0.8	2.2	0.1	4.6	1.1	9.0	القرع
0.4	3.6	0.2	2.9	1.1	7.7	الفليفلة خضراء
0.5	0.5	0.2	1.8	0.6	4.0	الخيار
0.5	1.0	0.2	2.6	1.0	5.8	البندورة

^a محتوى النشاء 14.1%

^b محتوى النشاء والسكروز 19.6 و 2.8% على الترتيب



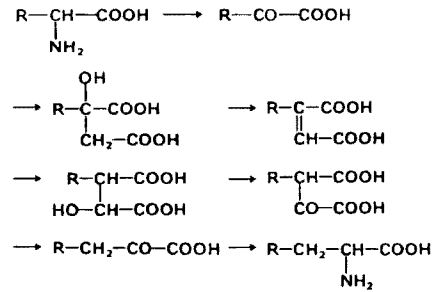
الشكل 1.17: طرز البروتين في مختلف أنواع البطاطا المستنبئة، كما يعطيها الرحلان البؤري متساوي التوتر على هلام من بولي أكريلاميد-3 pH 10، ^a شرائط بروتين ملونة بأزرق كوماتسي؛ ^b تلوين منبطات التربسين والكيموتربسين (CTI و TI)، حضن مع التربسين أو الكيموتربسين، N-أستيل فينيل آلانين-β-ناقل استر وأزرق ديازو B: تظهر مناطق المثبط بيضاء على خلفية بنفسجية - حمراء (بحسب Kaiser، Bruhn و Beltitz، 1974)

كذلك توجد مثبطات الإنزيمات، إذ تحتوي البطاطا، على سبيل المثال، على بروتينات لها أثر تثبيط في بروتينازات السيرين، بينما تثبط البروتينات الموجودة في كل من الفاصولياء والخيار الإنزيمات الحالة للبروتين. تعد طرز البروتين والإنزيمات، كما تعطيها طرائق الفصل بالرحلان الكهربائي، مميزة للأصناف أو الطرز، يمكن استخدامها في التفريق التحليلي. يظهر (الشكل 1.17) بروتيناً ومثبط بروتيناز نموذجين من أجل عدة طرز للبطاطا.

2.1.2.1.17 Free Amino Acids الحموض الأمينية الحرة

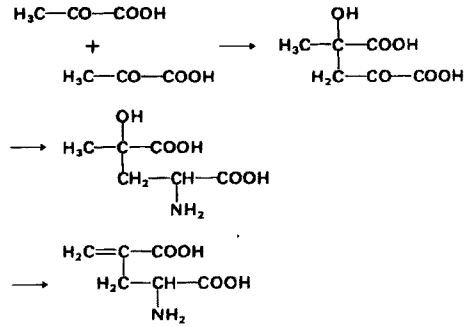
إلى جانب الحموض الأمينية التي تبني منها البروتينات، توجد الحموض الأمينية اللابروتينية في الخضار وغيرها من النباتات. يعرض (الجدولان 5.17 و 6.17) المعطيات بشأن وجود هذه الحموض الأمينية وبنائها. نعرض أدناه المعلومات المتعلقة بمسارات تخليقها بيولوجياً.

تشتق الأقران الأعلى للحموض الأمينية، مثلاً السيرين المتماثل (الهوموسيرين) والميثونين المتماثل وحمض أمينو الأديك، عموماً من تسلسل تفاعل يقابل تفاعل خللات الأوكسال إلى كيتوغلوتامات في حلقة كريبس:



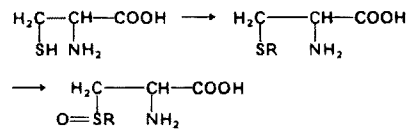
(1.17)

ويتشكل 4-مثيلين حمض الغلوتاميك (الجدول 5.17: XXXI) من حمض البيروفيك.



(2.17)

تتشكل طلائع نكهة البصل المهمة، وهي سلفوكسيدات S-ألكيل سيستين كما يلي:



(3.17)

ويشتق حمض 2,4-ثنائي أمينو بوتاريك وبعض المركبات الأخرى من السيستين (المعادلة 4.17).

ويمكن نزع الكاربوكسيل من شبه ترييل حمض الاسبارتيك المتشكل في البدء، لإعطاء β-أمينو بروبيونتريل، الذي يعد مسؤولاً عن التسمم العظمي بالجلبان عند الحيوانات، مثله في ذلك مثل مشتقه الغلوتاميلي.

الجدول 5.17: وجود الحموض الأمينية اللابروتينية في النباتات (تشير الأرقام الرومانية إلى الجدول 6.17)

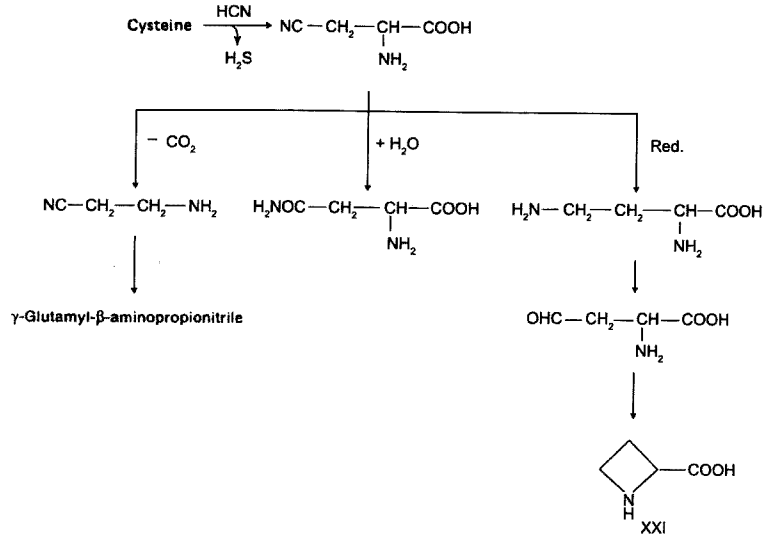
الحمض الأميني	النبات	العائلة
Neutral aliphatic amino acids		
I 2-(Methylenecyclopropyl)-glycine	الليتشية	<i>Litchi chinensis</i> Sapidaceae
II 3-(Methylenecyclopropyl)-L-alanine (Hypoglycine A)	الأكهي	<i>Bligia sapida</i> Sapidaceae
III 3-Cyano-L-alanine	بيقفة الشائعة	<i>Vicia sativa</i> Fabaceae
IV L-2-Aminobutyric acid	المرجعية	<i>Salvia officinalis</i> Lamiaceae
V L-Homoserine	بازلاء البستان	<i>Pisum sativum</i> Fabaceae
VI O-Acetyl-L-homoserine	بازلاء البستان	
VII O-Oxalyl-L-homoserine	الكرسة جليان	<i>Lathyrus sativum</i> Fabaceae
VIII 5-Hydroxy-L-norvaline	الفول	<i>Canavalia ensiformis</i> Fabaceae
IX 4-Hydroxy-L-isoleucine	الحلبة	<i>Trigonella foenum-graecum</i> Fabaceae
X 1-Amino-cyclopropane-1-carboxylic acid	التفاح الكمثرى	<i>Malus sylvestris</i> Rosaceae <i>Pyrus communis</i> Rosaceae
Sulfurcontaining amino acids		
XI S-Methyl-L-cysteine	فاصولياء البستان	<i>Phaseolus vulgaris</i> Fabaceae
XII S-Methyl-L-cysteinesulfoxide	الفجل، الملفوف، القرنبيط، البروكلي	<i>Brassica oleracea</i> Brassicaceae
XIII S-(Prop-1-enyl)cysteine	الثوم المعمر	<i>Allium sativum</i> Liliaceae
XIV S-(Prop-1-enyl)cysteinesulfoxide	البصل	<i>Allium cepa</i> Liliaceae
XV γ -Glutamyl-S-(prop-1-enyl)cysteine	الثوم البري	<i>Allium schoenoprasum</i> Liliaceae
XVI S-(Carboxymethyl)cysteine	الفجل	<i>Raphanus sativus</i> Brassicaceae
XVII 3,3'-(Methylenedithio)dialanine (Djenkolic acid)	فول الدجنكول	<i>Pithecolobium lobatum</i> Fabaceae
XVIII 3,3'-(2-Methylethenyl-1,2-dithio)-dialanine (as γ -Glutamyl derivative)	الثوم البري	<i>Allium schoenoprasum</i> Liliaceae
XIX S-Methylmethionine	الفول العريض الملفوف الأبيض	<i>Canavalia ensiformis</i> Fabaceae <i>Brassica oleracea</i> Brassicaceae
XX Homomethionine	الهلبيون الملفوف الأبيض	<i>Asparagus officinalis</i> Liliaceae <i>Brassica oleracea</i> Brassicaceae
Imino acids		
XXI Azetidine-2-carboxylic acid	الشمندر السكري	<i>Beta vulgaris ssp.</i> Chenopodiaceae
XXII tr-4-Methyl-L-proline	التفاح	<i>Malus sylvestris</i> Rosaceae
XXIII cis-4-Hydroxymethyl-L-proline	قشر التفاح	<i>Malus sylvestris</i> Rosaceae
XXIV trans-4-Hydroxymethyl-L-proline	البشملة	<i>Eriobotrya japonica</i> Rosaceae
XXV trans-4-Hydroxymethyl-D-proline	البشملة	<i>Eriobotrya japonica</i> Rosaceae
XXVI 4-Methylene-D,L-proline	البشملة	<i>Eriobotrya japonica</i> Rosaceae
XXVII cis-3-Amino-L-proline	عنب الثعلب	<i>Morchella esculenta</i> Ascomycetes
XXVIII Pipecolic acid		
XXIX 3-Carboxy-6,7-dihydroxy-1,2,3,4-tetrahydroisoquinoline	قراصية	<i>Mucuna sp.</i> Fabaceae
XXX 1-Methyl-3-carboxy-6,7-dihydroxy-1,2,3,4-tetrahydroisoquinoline	قراصيا	<i>Mucuna sp.</i> Fabaceae
Acidic amino acids and related compounds		
XXXI 4-Methyleneglutamic acid	الفول السوداني	<i>Arachis hypogaea</i> Fabaceae
XXXII 4-Methyleneglutamine	الفول السوداني	<i>Arachis hypogaea</i> Fabaceae
XXXIII N ⁵ -Ethyl-L-glutamine (L-Theanine)	الشاي	<i>Thea sinensis</i> Theaceae
XXXIV L-threo-4-Hydroxyglutamic acid		

تعطي حلمهة شبه النتريل حمض الأسبارتيك، أما الحلمهة والاختزال (الإرجاع) فتعطيان 4,2-دي أمينو حمض البوتاريك، الذي يكون مشتقه الألكساليبي، مثل بروبيونك أو كساليل ثنائي أمينو حمض بروبيونيك، سمّاً عصبياً. والأعراض الرئيسية للتسمم العصبي بالجليان هي شلل الأطراف والتصلب العضلي. يمكن تحويل 4,2-دي أمينو حمض البوتاريك عبر شبه الدهيد حمض الاسبارتيك إلى 2-أزيتيدين حمض الكاربوكسيلك (XXI) الذي يوجد، مثلاً في الشوندر السكري (الجدول 5.17).

الجدول 5.17: يتبع

الحمض الأميني	النبات	العائلة
XXXV 3,4-Dihydroxyglutamic acid	رشاد الرواند الجزر كشمش السبانخ العشبة الطويلة	<i>Lepidium sativum</i> Brassicaceae <i>Rheum rhabarbarum</i> Polygonaceae <i>Daucus carota</i> Apiaceae <i>Ribis rubrum</i> Saxifragaceae <i>Spinacia oleracea</i> Chenopodiaceae <i>Angelica archangelica</i> Apiaceae
XXXVI L-2-Aminoacidipic acid		
<i>Basic amino acids and related compounds</i>		
XXXVII N ² -Oxalyl-diaminopropionic acid	الكرسنة جليان	<i>Lathyrus sativus</i> Fabaceae
XXXVIII N ³ -Oxalyl-diaminopropionic acid	الكرسنة جليان	<i>Lathyrus sativus</i> Fabaceae
XXXIX 2,4-Diaminobutyric acid (as N ⁴ -Lactyl compound)	شمندر سكر	<i>Beta vulgaris ssp.</i> Chenopodiaceae
XL 2-Amino-4-(guanidinoxy)butyric acid (Canavanine)	الفول العريض فول الصويا	<i>Canavalia ensiformis</i> Fabaceae <i>Glycine max</i> Fabaceae
XLI 4-Hydroxyornithine	الكرسنة الشائعة	<i>Vicia sativa</i> Fabaceae
XLII L-Citrulline	البطيخ الأحمر	<i>Citrullus lanatus</i> Cucurbitaceae
XLIII Homocitrulline	فول الخليل	<i>Vicia faba</i> Fabaceae
XLIV 4-Hydroxyhomocitrulline	فول الخليل	<i>Vicia faba</i> Fabaceae
XLV 4-Hydroxyarginine	الكرسنة الشائعة	<i>Vicia sativa</i> Fabaceae
XLVI 4-Hydroxylysine	مرمية البستان	<i>Salvia officinalis</i> Lamiaceae
XLVII 5-Hydroxylysine	الفصفاصة	<i>Medicago sativa</i> Fabaceae
XLVIII N ⁶ -Acetyl-L-lysine	شمندر السكر	<i>Beta vulgaris</i> Chenopodiaceae
XLIX N ⁶ -Acetyl-allo-5-hydroxy-L-lysine	شمندر السكر	<i>Beta vulgaris</i> Chenopodiaceae
<i>Heterocyclic amino acids</i>		
L 3-(2-Furoyl)-L-alanine	حنطة سوداء	<i>Fagopyrum esculentum</i> Polygonaceae
LI 3-Pyrazol-1-ylalanine	البطيخ الأحمر	<i>Citrullus lanatus</i> Cucurbitaceae
LII 1-Alanyluracil (Willardin)	الخيار	<i>Cicumis sativus</i> Cucurbitaceae
LIII 3-Alanyluracil (Isowillardin)	بازلاء البستان	<i>Pisum sativum</i> Fabaceae
LIV 3-Amino-3-carboxypyrolidine	بازلاء البستان	<i>Pisum sativum</i> Fabaceae
LV 3-(2,6-Dihydroxypyrimidine-5-yl)-alanine	الشمام	<i>Cucurbita monlata</i> Cucurbitaceae
LVI 3-(Isoxazoline-5-one-2-yl)alanine	بازلاء البستان	<i>Pisum sativum</i> Fabaceae
LVII 3-(2-β-D-Glucopyranosyl-isoxazoline-5-one-4-yl)alanine	بازلاء البستان	<i>Pisum sativum</i> Fabaceae
<i>Aromatic amino acids</i>		
LVIII N-Carbamoyl-4-hydroxy-phenylglycine	فول الخليل	<i>Vicia faba</i> Fabaceae
LIX L-3,4-Dihydroxyphenylalanine	فول الخليل قراصية	<i>Vicia faba</i> Fabaceae <i>Mucuna sp.</i> Fabaceae
<i>Other amino acids</i>		
LX γ-Glutamyl-L-β-phenyl-β-alanine	فول أذوكي	<i>Phaseolus angularis</i> Fabaceae
LXI Saccharopine	الخميرة	<i>Saccharomyces cerevisiae</i> Saccharomycetaceae

يحتوي الفطر المقطوف حديثاً نحو 0.1% من الأغاريتين، β-N-(γ-L(+)-غلوتاميل)-4-هدروكسي متيل فينيل هدرارزين. يمكن للإنزيمات الموجودة أن تحلله الأغاريتين وأن تؤكسد 4-هدروكسي متيل فينيل هدرارزين المتحرر معطية ملح الديازونيوم.



(4.17)

3.1.2.1.17 الأمينات Amines

تأكد وجود الأمينات في العديد من النباتات، مثل الهستامين، و-N-أستيل هستامين وN,N-دي ميثيل هستامين في السبانخ، كذلك وجود التربتامين والسيروتينين والميلاتونين والتيرامين في البندورة والباذنجان (قارن 3.1.2.1.18).

2.2.1.17 السكريات Carbohydrates

1.2.2.1.17 أحادي - وقليل السكر، السكريات الكحولية Mono- and Oligosaccharides, Sugar Alcohols

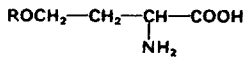
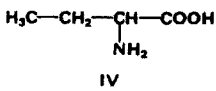
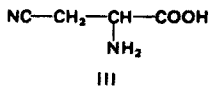
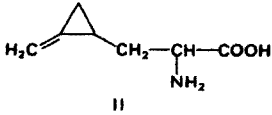
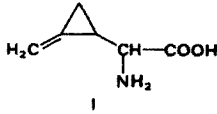
يعد الغلوكوز والفركتوز السكرين السائدين في النباتات (0.3-4%) وذلك إلى جانب السكروز. وتوجد أنواع السكر الأخرى، لكن بمقادير زهيدة، مثلاً يوجد سكر الأبيوز المرتبط برابطة غليكوزيدية في الخيميات مثل (البقدونس والكرفس)، و-β-1^F وβ-6^G-فركتوزيل سكروز في المجموعة البصلية (البصل والبراصيا) والرافينوز والستاكيوز والفرباكوز في الفصيل القرنية *Fabaceae* والمانيتول في الفصيل الصليبية *Brassicaceae* و *Cucubitateae* القرعيات *Cucurbitaceae*.

2.2.2.1.17 عديد السكر Polysaccharides

يصادف النشاء وهو مادة تخزين السكريات، في الكثير من النباتات، وتزداد كمياته في بعض الخضار الجذرية والدرنية. وفي الفصيلة المركبة *Compositae* (مثلاً الأرضي شوكي والقشرة السوداء، والـ *Scorzonera* إسمها النباتي) تكون مادة تخزين السكريات هي الايتولين، أكثر منها النشاء.

ومن عديد السكر الأخرى، السيللوز والهيميسيللوز والبكتين. ويتمتع جزء البكتين بدور مميز في صلابة قوام النسيج في النبات، إذ تصبح البندورة أكثر صلابة مع ازدياد محتواها من البكتين، وازدياد المحتوى من بعض المعادن (Ca, Mg) وتناقص درجة استرة البكتين. وفي تصنيع القرنبيط (قارن 3.2.17) تكون درجة الحرارة 70°م هي المفضلة من أجل الحفاظ على ثبات قوام النسيج. ويعلل هذا التأثير بوجود بكتين ميثيل استراز، الذي لا يكون معطلاً تماماً في النبات إلا في درجة حرارة تزيد على 88°م، بينما يحافظ على فعاليته في 70°م وينجز تنامي البكتات غير الذوابة. ومن أجل تحويل بروتوبكتين إلى بكتين أثناء نضج النسيج النباتي، انظر 1.3.3.1.18.

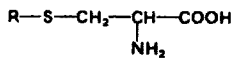
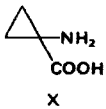
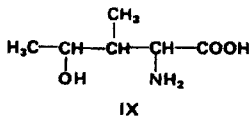
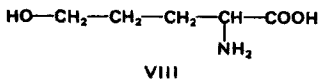
الجدول 6.17: بنى الحموض الأمينية اللابروتينية في النباتات (تشير النسي والأرقام الرومانية إلى الجدول 5.17)



V: R = H

VI: R = H₃C-CO

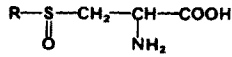
VII: R = HOOC-CO



XI: R = CH₃

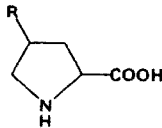
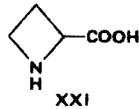
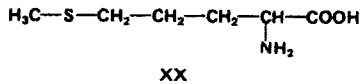
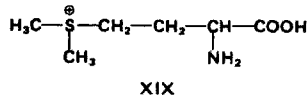
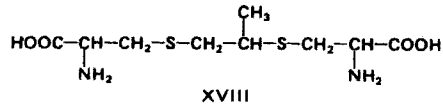
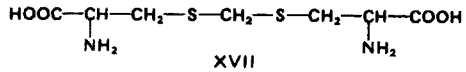
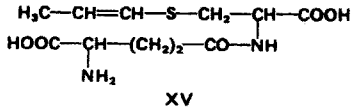
XIII: R = H₃C-CH=CH

XVI: R = HOOC-CH₂



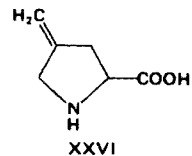
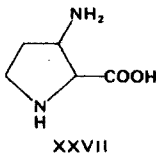
XII: R = CH₃

XIV: R = H₃C-CH=CH

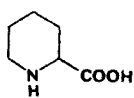


XXII: R = CH₃

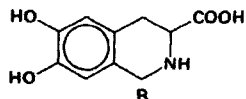
XXIII, XXIV, XXV: R = HOCH₂



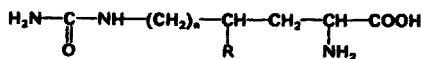
الجدول 6.17: يتبع



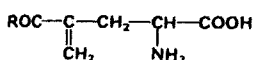
XXVIII



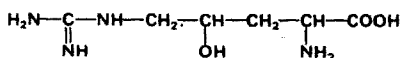
XXIX: R = H
XXX: R = CH₃



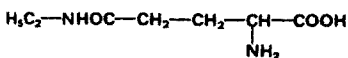
XLII: n = 1, R = H
XLIII: n = 2, R = H
XLIV: n = 2, R = OH



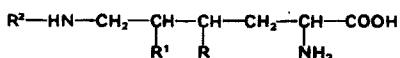
XXXI: R = OH XXXII: R = NH₂



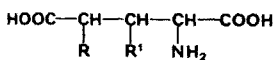
XLV



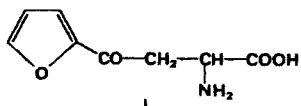
XXXIII



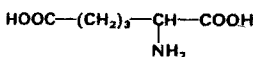
XLVI: R = OH, R¹, R² = H
XLVII: R¹ = OH, R, R² = H
XLVIII: R, R¹ = H, R² = CH₃CO
XLIX: R = H, R¹ = OH, R² = CH₃CO



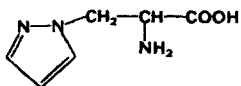
XXXIV: R = HO, R¹ = H
XXXV: R, R¹ = HO



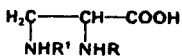
L



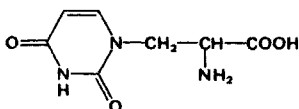
XXXVI



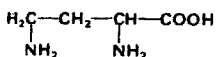
LI



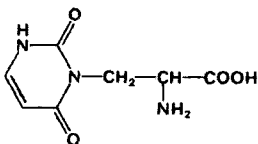
XXXVII: R = HOOC-CO, R¹ = H
XXXVIII: R¹ = HOOC-CO, R = H



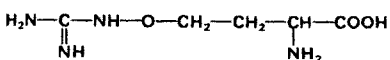
LII



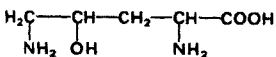
XXXIX



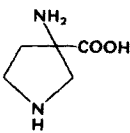
LIII



XL

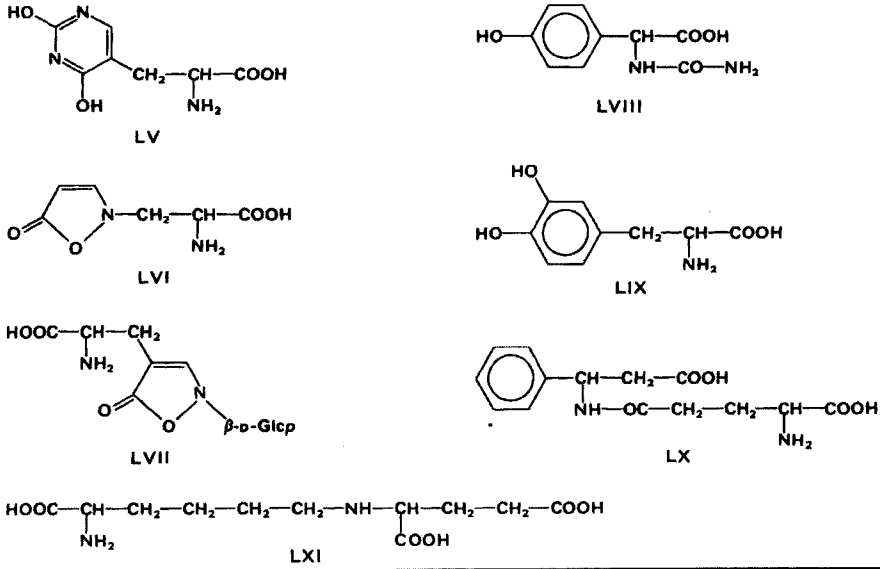


XLI



LIV

الجدول 6.17: يتبع



3.2.1.17 الشحميات Lipids

إن محتوى الخضار من الشحميات منخفض بشكل عام (0.1-0.9%)، فيإلى جانب ثلاثي أسيل الغليسيرول، توجد الشحميات السكرية والشحميات الفسفورية. وتصادف أحياناً أشباه الكاروتينات بكميات كبيرة (قارن 2.3.2.1.18). يعرض الجدول 7.17 المعطيات بشأن أشباه الكاروتين في الفليفلة الخضراء، والفليفلة الحمراء الحارة والبندورة والبطيخ الأحمر. انظر 3.3.2.1.18 من أجل وجود القرع (Cucubitatins) المرّ في القرعيات.

الجدول 7.17: أشباه الكاروتينات^a في الخضار^b

	البطيخ الأحمر	البندورة	الفليفلة الحمراء الحارة (الحارة)	الفليفلة الخضراء الجرسية
إجمالي شبه الكاروتين ^b	5.5	5.1-8.5	12.7-28.4	0.9-3.0
Phytoene (I)	-	1.3	0.03	-
Phytofluene (II)	-	0.7	0.56	0.01
α -Carotene (VI)	-	-	0.1	0.01
β -Carotene (VII)	0.23	0.59	2.7	0.54
γ -Carotene (V)	0.09	-	-	-
ζ -Carotene (III)	-	0.84	0.45	0.01
Lycopene (IV)	4.5	4.7	-	-
α -Cryptoxanthin }	0.46	0.5	1.3	0.7
β -Cryptoxanthin }	-	-	-	-
Lutein (IX)	0.01	0.12	-	0.6
Zeaxanthin (VIII)	-	-	3.9	0.02
Violaxanthin (XIII)	-	-	2.4	0.6
Capsanthin (X)	-	-	9.4	-
Neoxanthin (XX)	-	-	0.16	0.23

^a تشير الأرقام الرومانية إلى صيغة البنية في الفصل 1.4.8.3

^b القيم بالملغ كاروتين/100 غ من الوزن الطازج

4.2.1.17 الحموض العضوية Organic Acids

الحمضان العضويان الأعلى تركيزاً بين الحموض العضوية الموجودة في الخضار هما حمض المالك وحمض الستريك (الجدول 8.17)، ويبلغ مقدار المحتوى من الحموض الحرة القابلة للمعايرة الحجمية 0.2-0.4 غ/100 غ من النسيج الطازج. وبموجب ذلك تكون pH، مع بضع استثناءات منها البندورة والراوند، عالية نسبياً (5.5-6.5) وثمة حموض أخرى من حلقة حمض الستريك، توجد بكميات زهيدة ويمكن إهمالها. يوجد حمض الحماض (الاكتراليك) بكميات أكبر في بعض الخضار (الجدول 8.17).

الجدول 8.17: الحموض العضوية في الخضار (ملغ/100 غرام من الوزن الطازج)

نوع الخضار	حمض المالك	حمض الستريك	حمض الحماض (الاكتراليك)
أرضي شوكي	170	100	8.8
الباذنجان	170	10	9.5
القرنبيط	201	20	-
الفاصولياء الخضراء	177	23	45-20
قرنبيط لارؤيسي (البروكولي)	120	210	-
البازلاء الخضراء	139	142	-
قرنبيط	215	220	7.5
الجزر	240	12	60-0
كرات	-	59	89-0
الراوند	910	137	500-230
كرنب بروكسل	200	350	6.1
الشوندر الأحمر	37	195	181
حماض	-	-	360
المفوف الأبيض	159	73	-
البصل	170	20	5.5
البطاطا	92	520	-
البندورة	51	328	-
السيانخ	42	24	442

5.2.1.17 المركبات الفينولية Phenolic Compounds

يعالج وجود المركبات الفينولية في المادة النباتية بالتفصيل في 5.2.1.18، ويوجد في الخضار كل من حمضي هيدروكسي بنزويك وهيدروكسي سيناميك، وأيضاً الفلافونوات والفلافونولات. يعرض (الجدول 9.17) المعطيات المتعلقة بوجود الأنتوسيانينات في بعض الخضار.

الجدول 9.17: الأنتوسيانينات في الخضار

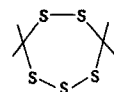
نوع الخضار	الانتوسيانين
الباذنجان	Delphinidin-3-(p-coumaroyl-L-rhamnosyl-D-glucosyl)-5-D-glucoside
الفجل	Pelargonidin-3-[glucosyl(1 → 2)-6-(p-coumaroyl)-β-D-glucosido]-5-glucoside
المفوف الأحمر	Pelargonidin-3-[glucosyl(1 → 2)-6-(feruloyl)-β-D-glucosido]-5-glucoside
البصل	Cyanidin-3-sophorosido-5-glucoside (sugar moiety esterified with sinapic acid, 1-3 moles)
(القشرة الحمراء)	Cyanidin glycoside
	Peonidin-3-arabinoside

6.2.1.17 Aroma Substances مواد الرائحة

ستعالج لاحقاً مركبات الرائحة المميزة للعديد من الخضراوات بالتفصيل. يقابل العدد الذي يلي كل نوع من الخضار، تلك المعطاة في الجدول 1.17. ومن أجل التخليق البيولوجي للرائحة انظر 2.3.5.

1.6.2.1.17 الفطور (4) Mushrooms

تعود الرائحة في الفطور في أصلها إلى (R)-1-أوكتن-3-أول المشتق من التدرج التأكسدي الإنزيمي لحمض اللينوليك (قارن 3.2.7.3). يتأكسد جزء صغير من الكحول إلى 1-أوكتن-3-أون في الفطور الطازجة. تمتلك هذه المادة رائحة شبيهة برائحة الفطر عندما تكون شديدة التخفيف ثم رائحة معدنية بتراكيز أعلى. تسهم هذه المادة في رائحة الفطر لأن قيمة العتبة أدنى بمقدار مائة مرة (10^2). وينتج عن تسخين الفطر التأكسد الكامل للكحول إلى كيتون. ويعد الفطر المحفف من التوابل. وقد أمكن التعرف على المركبات التالية كمركبات مذاق نموذجية: (S)-مورليد وهو مزيج من (S)-حمض المالك 1-O- α -و (S)-حمض المالك D- β -O-1-غلوكوبيرانوزيد، وحمض L-غلوتاميك وحمض L-اسبارتيك، وحمض γ -أمينوبوتاريك وحمض المالك وحمض الستريك وحمض الخل. يؤدي (S)-مورليد إلى تشديد مذاق كل من L-حمض الغلوتاميك وNaCl. يمتلك الفطر (أنثيم إيدودس) الشائع الاستهلاك في الصين واليابان عبيراً بالغ الشدة. وقد ثبت وجود 6,5,3,2,1-بنتا ثيان (ليثونين) وأنه مادة نمطية مؤثرة.



(5.17)

تبلغ قيمة العتبة لهذه المادة 0.53-0.27 ppm (في الماء) أو 25-12.5 ppm (في الزيت الصالح للأكل): وهي تشتق بالتخليق البيولوجي من S-الكيل سيستين سلفوكسيد، حمض اللينتنك. وتحتوي الكمأة، وهي فطر يشبه في شكله البطاطا صالح للأكل، نحو 50 ng/g من α -5-أندروست-16-ين-3- α -أول الذي يتصف برائحة مسكية تسهم في الرائحة النمطية (قارن 1.2.2.8.3).

الجدول 10.17 المواد ذات الرائحة في البطاطا المسلوقة^a

المادة ذات الرائحة	التركيز ^b ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
Methylpropanal	4.4
2-Methylbutanal	5.7
3-Methylbutanal	2.6
Hexanal	102.0
(E,E)-2,4-Decadienal	7.3
trans-4,5-Epoxy-(E)-2-decenal	58.0
Methional	65.0
Dimethyltrisulfide	1.0
Methanethiol	15.4
Dimethylsulfide	8.8
2,3-Diethyl-5-methylpyrazine	0.17
3-Isobutyl-2-methoxypyrazine	0.07
4-Hydroxy-2,5-dimethyl-3(2H)-furanone (HD3F)	67.0
3-Hydroxy-4,5-dimethyl-2(5H)-furanone (HD2F)	2.2
Vanillin	1000

^a سلفت البطاطا في الماء لمدة 40 دقيقة ثم قشرت^b المرجع: الوزن الطازج، محتوى الماء 78%

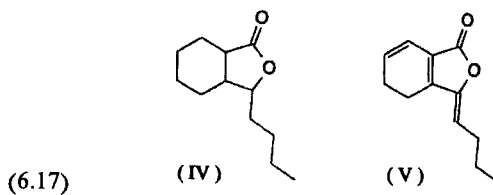
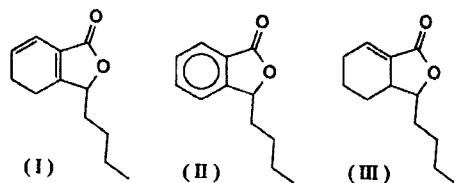
Potatoes (23) 2.6.2.1.17 البطاطا

يعد المركبان 3-أيزوبوتيل-2-ميتوكسي بيرازين و2,3-دي اتيل-5-متيل بيرازين المادتين الرئيسيتين في رائحة البطاطا النية. كما أن مركبي البيرازن هذين أساسيان في رائحة البطاطا المسلوقة. يبين (الجدول 10.17) أنواع المركبات المسؤولة عن رائحة البطاطا المسلوقة.

يمكن توليد مسحة رائحة البطاطا بمحلول مائي (pH 6) من الميتانثيول وثنائي متيل سلفيد و2,3-ثنائي اتيل-5-متيل بيرازين و3-أيزوبوتيل-2-ميتوكسي بيرازين والميثيونال بتراكيز معطاة في الجدول 10.17. وبالرغم من أن رائحته هي تلك للبطاطا المسلوقة إلا أن الميثونال يتم هذه الرائحة. يتناقص تركيز مركبي البيرازين عند تجفيف البطاطا المسلوقة لإعطاء الحبيبات، وعليه فإن شدة رائحة البطاطا تقل.

Celery Tubers (24) 3.6.2.1.17 درنات الكرفس

تعزى رائحة الكرفس إلى وجود الفثاليدات في الأوراق والجذر والدرنات والبذور. ويوجد المركب الرئيسي، 3-بوتيل 5,4-دي هيدروفتاليد (سيدانوليد: I، المعادلة 6.17)، بمقادير 3-20 ملغ/كغ، إلى جانب تعرف كل من 3-بوتيل فتاليد (II)، 1.6-0.6 ملغ/كغ، و3-بوتيل-6,5,4,a3-تتراهدروفتاليد (III، 1.0-4.4 ملغ/كغ)، و3-بوتيل هكسا هيدرومتاليد (IV) و (Z) و3-بوتيلدين 5,4-ثنائي هيدروفتاليد (Z-ليغوستيليد: V، 0.6-2 ملغ/كغ). وللمتخايل (مصاوغ مرآسي) (S) للمركب II دور بارز في الرائحة، لا يقتصر على أنه المسيطر فيها بل لأن له عتبة (رائحة) أدنى كثيراً بالمقارنة بالمتخايل-(R) (S: 0.01: 10:R ميكروغرام/كغ، في الماء). تسيطر المتخايلات 3R و 3aR و 7aS و 3S و 7aS و 3aR، من المصاوغات الفراغية الثمانية في الكرفس. إلا أن إسهاماتها في الرائحة يجب أن تكون متدنية نظراً لارتفاع عتبة الرائحة (< 125 ميكروغرام/كغ). وباستثناء الفثاليدات، ما يزال إسهام (Z,E)-5,3,1-أندكاترين في الرائحة موضع نقاش.



Radishes (27) 4.6.2.1.17 الفجل

يعزى الطعم اللاذع للفجل إلى المركب 4-ميثيل ثيو-مقرون-3-بوتينيل-أيزوثيوسيانات، الذي يتحرر من الغلوكوزينوليت المقابلة بعد تقطيع الفجل. وتنتشر كثيراً الغلوكوزينوليت في الفصيلة الصليبية Brassicaceae وبعض الفصائل النباتية الأخرى. يبين (الجدول 11.17) وجودها في بعض أصناف الملفوف.

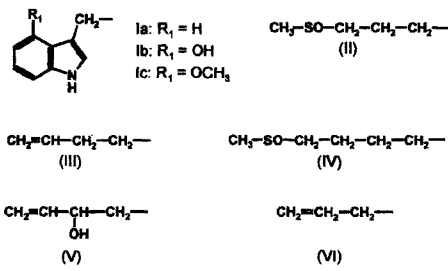
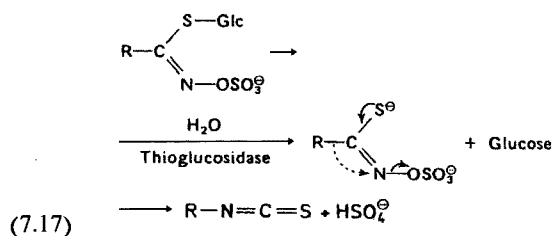
الجدول 11.17: الغلوكوزينولات في مختلف أصناف الملفوف (ملغ/كغ من الوزن الطازج)

المركب ^a	بروكولي	الملفوف الأحمر	كرب بروكسل	القرنبيط	الملفوف سافوي	الملفوف الأبيض
Glucobrassicin (Ia)	20	16	31	21	46	22
4-Hydroxy-glucobrassicin (Ib)	5					
4-Methoxy-glucobrassicin (Ic)	4					
Glucoiberin (II)	4	11	24	16	52	23
Gluconapin (III)	n.d.	8	5	0.1	0.3	2
Glucoraphanin (IV)	21	21	4	0.7	1	4
Progoitrin (R-V)	n.d.	18	11	3	2	8
Sinigrin (VI)	n.d.	14	44	17	46	30

^a البنية الكيميائية معطاة في الصيغتين 1.17 و 10.17

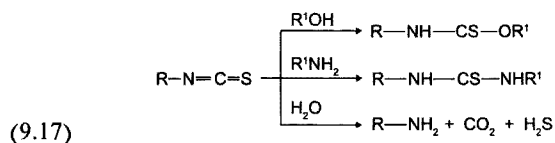
n.d.: لم يتعرف عليها

تتحلّمه الغلوكوزينولات بالميروزيناز، وهو أنزيم ثيوغلوكوزيداز، معطية الأيزوثيوسيانات المقابلة (زيت الخردل) عند تلاشي النسيج (المعادلة 7.17). تبين المعادلة 8.17 الثمالة R للغلوكوزينولات المعروضة في الجدول 11.17.



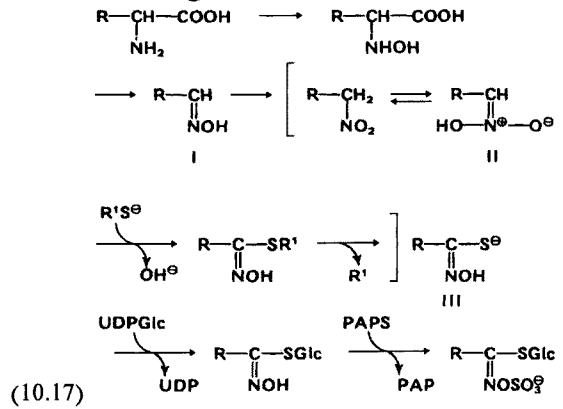
يقابل التفكك إعادة ترتيب *Lossen* لحمض هيدروكزاميك، وقد لوحظ إلى جانب الأيزوثيوسيانات الوردانيدات والتريولات بين منتجات هذا التفاعل.

يمكن أن تمضي الأيزوثيوسيانات في التفاعل، مثلاً مع مركبات الهيدروكسي أو الثيولات مشكّلة الثيوورثينات أو ثنائي ثيوورثينات. وتنتج الثيوورثيا بوجود الأمينات، بينما تؤدي الحلمهة إلى الأمينات المقابلة مع تحرر غازي CO_2 و H_2S :



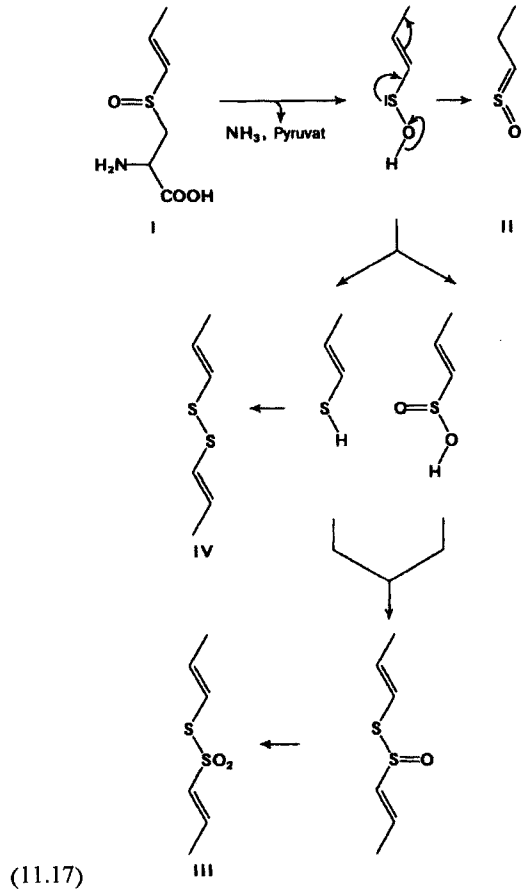
يبدأ التخليق البيولوجي للجليكوزينولات (المعادلة 10.17) من الحموض الأمينية المقابلة، ويمضي قدماً عبر أوكسيم (I) وحمض ثيوهدروكسيمك (III). وما تزال التفاعلات المتوسطة بين الخطوتين I و II يحيط بها الغموض. وقد دلت التحريات باستخدام المركبات الموسومة بـ ^{14}C - و ^{35}S - أن الشكل aci- لمركب النترو (II) المقابل يقوم بدور متلقي ثيول. ويمكن أن يقوم السيستئين بدور مانح ثيول. تنجز عملية السلفنة بواسطة 3'-فسفوأدينوزين-5'-فسفوسلفات (PAPS). أما مسار التخليق

البيولوجي للغليكوزيدات السيانوجينية، فيتفرع عند مركب الالدوكسيم (I) (قارن 6.2.16).



Red Beets (28) 5.6.2.1.17 الشمندر الأحمر

إن المادة المميزة في الشمندر الأحمر هي الجيوزمين (من أجل البنية قارن 5.1.5).



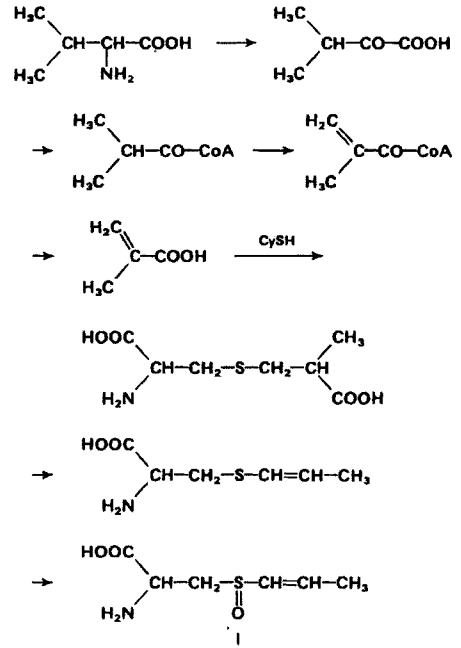
Garlic and Onions (34) 6.6.2.1.17 الثوم (33) والبصل

إن المادة المسببة للدموع (عامل الدماع) هي (Z)-بروبان ثيال-S-أوكسيد (II) الثسي، حالما تقطع حبة البصل، تشتق من

مفروق(+S-(1-برونيل)-L-سيسيتين سلفوكسيد (I) بفعل الإنزيم اللينياز. يمتلك اللينياز بيريدوكسال فسفات كتميم الإنزيم (تسلسل المعادلة في 11.17). يحرق تقطيع البصل 3-ميركابنو-2-متيل بتان-1-أول، الذي يعتبه الشديدة الانخفاض التسي تساوي 0.0016 ميكروغرام/ل (في الماء)، له رائحة مرق اللحم والبصل. يحتوي البصل النسيء على 8-32 ميكروغرام/كغ من هذه المادة، أما البصل المقطع والمخزن مدة 30 دقيقة قبل الطبخ فيحتوي على 34-246 ميكروغرام/كغ. يتضمن التفاعل التحاق H₂S بمنتج التكاثر اللدولي للبروبانول والاختزال (الإرجاع) الإنزيمي لمجموعة الكربونيل.

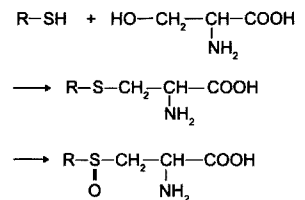
كذلك تكون الثيوسلفونات الألكيلية (III) مسؤولة بدورها عن رائحة البصل النسيء، بينما يفترض أن لكل من ثنائي سلفيدات البروبيل والبرونيل (IV) وثنائي السلفيدات. دوره في رائحة البصل المطبوخ. أما رائحة البصل المقلبي فمشتقة من ثنائي متيل الثيوفين.

ويعد كل من S-متيل وS-بروبيل-L-سيسيتين سلفوكسيد طلائع مهمة لرائحة البصل، إلى جانب المركب I. يخلق الطليعة I بيولوجياً من الفالين والسيسيتين (قارن 12.17 من أجل تسلسل التفاعل).



(12.17)

إن الطليعة الرئيسية في رائحة الثوم هي S-الليل-L-سيسيتين سلفوكسيد (اللينين) الذي، كما في البصل، يوجد في فصوص الثوم سوية مع مركبات S-متيل وS-بروبيل. ويفترض أن مركبات الألكيل والبروبيل تخلق بيولوجياً من السيرين والثيولات المقابلة:



(13.17)

يتشكل كل من ثنائي أليل ثيوسلفينات (اليسين) وثنائي الليل ثنائي السلفيد من المركب الرئيسي بالإنزيم اللينياز، ويعد

كلاهما من مركبات الثوم اللاذعة المميزة.

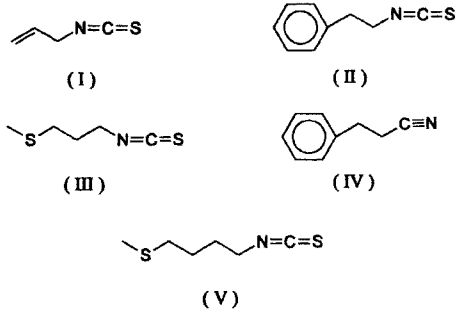
7.6.2.1.17 قرّة العين (39) Watercress

تعد الفينيل اثيل إيزوثيوسيانات مسؤولة عن رائحة هذا النبات من الفصيلة الصليبية (*Brassicaceae*) يعطي تفكك الغلوكوزينولات المقابلة فنيل برويونتريل المقوم الرئيسي وبعض التريولات الأخرى، مثلاً 8-متيل ثيو أوكتانونتريل و9-متيل ثيو نونانونتريل.

8.6.2.1.17 الملفوف الأبيض والملفوف الأحمر وملفوف بروكسل (48, 49, 52)

White Cabbage, Red Cabbage and Brussels Sprouts

تصل نسبة زيت الخردل إلى 6% من مجمل المواد الطيارة في الملفوف المطبوخ بلونه الأبيض والأحمر. وثمة نسبة عالية من أليل إيزوثيوسيانات (I، المعادلة 14.17) موجودة تسهم في رائحة الملفوف الأبيض المسلوق بالرغم من ارتفاع عتبة الرائحة التي تساوي 375 ملغ/كغ (الماء). كذلك يسهم في الرائحة كل من 2-فينيل اثيل ثيوسيانات (II، عتبة الرائحة 6 ميكروغرام/كغ) ماء و3-متيل ثيوبروبيل إيزوثيوسيانات (III، 5 ميكروغرام/كغ) و2-فينيل ايثل سبانيد (IV، 15 ميكروغرام/كغ يمكن أن يكون مساهماً في الرائحة). ويعد ثنائي مثيل سلفيد عامل رائحة آخر مهماً يتشكل أثناء طبخ الملفوف والخضار الأخرى. كذلك يبدو أن 3-ألكيل-2-ميتوكسي بيرازين له دوره المهم في رائحة الملفوف.



(14.17)

ويلاحظ أن وقع الرائحة عند طبخ ملفوف بروكسل الجمد أقل وضوحاً منه مع هذا النوع من الخضار عندما تكون طازجة. وقد بين التحليل في الحالة الأولى وجود القليل من أليل زيت الخردل والأكثر من أليل الثريل. تبدي إيزوثيوسيانات بتركيز قليلة رائحة لطيفة ومحرضة للشهية، بينما تذكر التريولات برائحة الثوم. ويعزى انزياح النسبة بين المركبين إلى تعطيل أنزيم الميروزيناز أثناء عملية السلق، قبيل التجميد. ونتيجة لذلك لا تندرك حرارياً أليل غلوكوزينولات في ملفوف بروكسل الجمد، إلا عند طبخه، إذ تشكل التريولات. ويعد الغوتيرين مسؤولاً عن المذاق المر الذي يصادف أحياناً في ملفوف بروكسل (قارن 3.9.2.1.17).

9.6.2.1.17 السبانخ (51) Spinach

تسهم المركبات (Z)-3-هيكسانال والميتان ثيول، و(Z)-5,1-أوكتادين-3-أون، وثنائي مثيل ثلاثي سلفيد، و3-أيزو بروبيل-2-ميتوكسي بيرازين، و3-ثانوي-بوتيل-2-ميتوكسي بيرازين، في رائحة السبانخ الطازج. أما في المطبوخ منه، فينقص تركيز (Z)-3-هيكسانال، وتسيطر المركبات ثنائي مثيل سلفيد وميتانثول والميثيونال و2-أستيل-1-بيرولين.

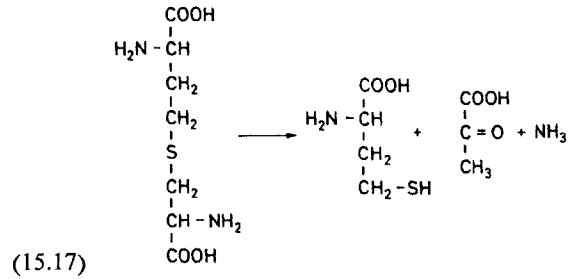
10.6.2.1.17 Artichoke (55) الأرضي شوكي

يسهم كل من 1-أوكتين-3-أون و-1-هكسين-3-أون ذي الرائحة العشبية (عتبة الرائحة 0.02 ميكروغرام/كغ، الماء) والفنيل أستيل الدهيد في رائحة الأرضي شوكي المغلي بقيم رائحة عالية.

11.6.2.1.17 Cauliflower, Broccoli (57) والبروكولي

إن مواد الرائحة ذات الأهمية في القرنبيط والبروكلي المطهوين، هي مركبات الكبريت التي سلف ذكرها مع الملفوف الأبيض، ويسهم كل من 3-متيل ثيوبروبييل ايزوثيوسيانات، و3-متيل ثيوبروبييل سيانيد (عتبة الرائحة 82 ميكروغرام/كغ، الماء) والنونانال في رائحة القرنبيط النموذجية ويسهم كل من 4-متيل ثيوبوتيل ايزوثيوسيانات (V، المعادلة 14.17) و4-متيل ثيوبوتيل سيانيد إلى جانب II و IV في رائحة البروكلي.

وأثناء سلق هذه النباتات لا بد من تعطيل سيستاثيونين-β-لياز (EC 8.1.4.4 سيستين لياز) لأن هذا الإنزيم الذي يحفز التفاعل المبين في المعادلة 15.17 ينتج عيباً في الرائحة. وتشكل المركبات المسؤولة عن الرائحة المنفرة من تدرج الهوموسيستين المتحرر.



12.6.2.1.17 Green Peas (60) البازلاء الخضراء

تشتق رائحة البازلاء الخضراء من الألددهيدات والبيرازينات (3-آيزوبروبييل-3-سيك بوتيل و3-آيزوبوتيل-2-ميتوكسي بيرازين).

13.6.2.1.17 Cucumbers (64) الخيار

تلعب الألددهيدات التالية دوراً بارزاً في رائحة الخيار: (E,Z)-2,6-نانودينال و(E)-2-نونينال. ويكون حمض اللينوليك واللينولنيك، كما هو مبين في الشكل 31.3، طلائع هذه الألددهيدات وغيرها، مثلاً (Z)-3-هكسانال و(E)-2-هكسانال و(E)-2-نونينال.

14.6.2.1.17 Tomatoes (66) البندورة

يعد كل من (Z)-3-هكسانال وβ-أيونون، والهكسانال، وβ-داماسينون، و1-بنتن-3-أون، و3-متيل بوتانال، من بين عدد ضخم من المركبات الطيارة، ذات أهمية خاصة لرائحة البندورة (الجدول 12.17). أما في عجينة البندورة، فعلى سبيل المثال (الجدول 12.17) تبين أن تغيرات الرائحة الناجمة عن التسخين ترجع بالدرجة الأولى إلى تشكل ثنائي متيل سلفيد والميثانول والفينورانونان HD2F و HD3F وإلى ازدياد تركيز β-داماسينون، والانخفاض المعتر في (Z)-3-هكسينال والهكسانال.

الجدول 12.17: مواد الرائحة في البندورة وعجينة البندورة

المركب	قيمة الرائحة ^a	
	البندورة	عجينة البندورة
(Z)-3-Hexenal	5×10^4	<30
β -Ionone	6.3×10^2	- ^b
Hexanal	6.2×10^2	-
(E)- β -Damascenone	5×10^2	5.7×10^3
1-Penten-3-one	5×10^2	-
3-Methylbutanal	130	152
(E)-2-Hexenal	16	-
2-Isobutylthiazole	10	-
Dimethylsulfide	-	1.4×10^3
Methional	-	650
3-Hydroxy-4,5-dimethyl-5(2H)-furanone (HD2F)	-	213
4-Hydroxy-2,5-dimethyl-3(2H)-furanone (HD3F)	-	138
Eugenol	-	95
Methylpropanal	-	40

^a حسب قيم الرائحة على أساس عتبة الرائحة في الماء

^b لا يسهم المركب في الرائحة هنا

7.2.1.17 الفيتامينات Vitamins

يقدم (الجدول 13.17) المعطيات بشأن محتوى بعض الخضراوات من الفيتامينات. والقيم المعطاة تكون عرضة للتغيير بتغير الطرز والمناخ. ففي السبانخ، مثلاً، يتباين محتوى حمض الاسكوربيك من 40-155 ملغ/100 غ من الوزن الطازج. وتحتوي البطاطا الحديثة الجنسي 15-20 ملغ/100 غ من فيتامين C. وينخفض المحتوى بنسبة 50% في التخزين (4م) مدة 6-8 أشهر وبنسبة 40-60% لدى التقشير والطبخ.

الجدول 13.17: محتوى الخضار من الفيتامينات (ملغ/100 غ من الوزن الطازج)

نوع الخضار	حمض الأسكوربيك	الثيامين	الريبوفلافين	حمض النيكوتينك	حمض الفوليك	α -توكوفيرول	β -كاروتين
الخرفشوف	8	0.14	0.01	1.0	-	0.19	0.10
الباذنجان	5	0.05	0.05	0.6	0.03	0.03	0.04
القريبط	78	0.09	0.10	0.7	0.09	0.07	0.01
البروكولي	100	0.10	0.18	0.9	0.11	0.61	0.9
الكرنب	105	0.10	0.26	2.1	0.19	1.7	5.2
الخيار	8	0.02	0.03	0.2	0.02	0.06	0.4
الخنس	10	0.06	0.09	0.3	0.06	0.6	1.1
الجزر	8	0.06	0.05	0.6	0.03	0.4	7.6
الفليفلة الخضراء	138	0.05	0.04	0.3	0.06	2.5	0.5
البراصيا	26	0.09	0.06	0.5	0.10	0.5	0.7
الفجل	26	0.03	0.03	0.4	0.02	-	0.01
ملفوف بروكسل	102	0.10	0.16	0.7	0.10	0.6	0.5
الشمندر الأحمر	10	0.03	0.05	0.2	0.08	0.04	0.01
الملفوف الأحمر	61	0.06	0.04	0.4	0.04	1.7	0.02
الكرفس	8	0.05	0.06	0.7	0.01	-	2.9
الهلبيون	20	0.11	0.10	1.0	0.11	2.0	0.5
السبانخ	51	0.10	0.20	0.6	0.15	1.3	4.8
البندورة	23	0.06	0.04	0.5	0.02	0.8	0.6

8.2.1.17 المعادن Minerals

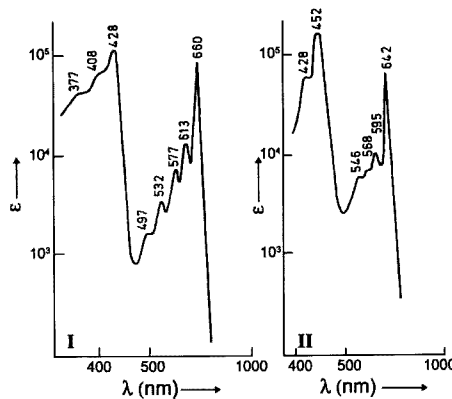
يستعرض (الجدول 14.17) محتوى بعض الخضراوات من المعادن، ويأتي البوتاسيوم في الطليعة ويشكل المقوم البارز، يليه الكالسيوم ثم الصوديوم والمغنسيوم. أما الأيونات الرئيسية فهي الفسفات والكلورايد والكربونات. وتوجد العناصر الأخرى لكن بمقادير أدنى كثيراً. تراجع الفقرة 8.9 من أجل محتوى التترات.

الجدول 14.17: المعادن في الخضار (ملغ/100 غ من الوزن الطازج)

نوع الخضار	K	Na	Ca	Mg	Fe	Mn	Co	Cu	Zn	P	Cl	F	I
البطاطا	418	2.7	6.4	21	0.4	0.15	0.001	0.09	0.3	50	50	0.01	0.003
السبانخ	554	69	60	117	3.8	0.6	0.002	0.1	0.6	46	54	0.08	0.012
الجزر	321	61	37	13	0.4	0.2	0.001	0.05	0.3	35	59	0.02	0.002
القرنبيط	328	16	20	17	0.6	0.2	-	0.05	0.2	54	19	0.01	0.006
الفاصولياء الخضراء	256	1.7	51	26	0.8	0.2	-	0.1	0.3	37	13	0.01	0.003
البالازء الخضراء	296	2	26	33	1.9	0.4	0.003	0.2	0.9	119	40	0.02	0.004
الخيار	141	8.5	15	8	0.5	0.1	-	0.04	0.2	17	37	0.01	0.003
الشمندر الأحمر	336	86	29	1.4	0.9	0.2	0.01	0.08	0.4	45	0.2	0.01	0.005
البندورة	297	6.3	14	20	0.5	0.1	0.01	0.06	0.2	26	30	0.02	0.002
الملفوف الأبيض الشائع	227	13	46	23	0.5	0.2	0.01	0.03	0.2	36	37	0.01	0.005

9.2.1.17 المقومات الأخرى Other Constituents

تعد الأصبغة النباتية سوى أشباه الكاروتين والأنثوسيانين، مثلاً الكلوروفيل والبيتالين من الأهمية بمكان في النباتات، ونعرض لها في هذا المقطع سوية مع المركبات المحدثة للدراق goitrogenic التي توجد في الفصيلة الصليبية.



الشكل 2.17: طيف امتصاص الكلوروفيل (I) و (II). المذيب: ثنائي ايثل الايثر (I) أو ثنائي ايثل ايثر +1% CCl₄ (II)

1.9.2.1.17 الكلوروفيل (البيخضور) Chlorophyll

يعزى اللون الأخضر للنبات والفواكه غير الناضجة إلى المادة الصبغية الكلوروفيل a (أزرق - أخضر) والكلوروفيل b (أصفر - أخضر)، اللذين يوجدان سوية بنسبة مبينة في (الجدول 15.17) (انظر المعادلة 16.17). يبين (الشكل 2.17) أطياف امتصاص الكلوروفيل a و b. يؤدي نزع المغنسيوم من الكلوروفيل لإعطاء فيوفيتين a و b. وكلاهما بلون زيتي بني. وبالمثل فإن استبدال أيونات المعادن مثل أيونات Sn²⁺ و Fe³⁺ بالمغنسيوم، يعطي مركبات بلون بني ضارب إلى الرمادي، أما إذا استبدل بالمغنسيوم Zn²⁺ و Cu²⁺ (بنسبة وزنية 10:1) يتشكل معقد بلون أخضر يتميز بشبانية عند pH 5.5. ينقلب

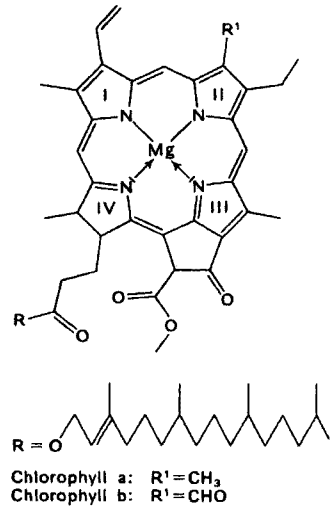
الكلوروفيل، عند إزالة مجموعة الفيتول، مثلاً بفعل أنزيم الكلوروفيلاز، إلى الكلوروفيليد a و b، بينما تؤدي حلمهة الفيوفائيتين إلى الفيوفوربيد a و b.

الجدول 15.17: الكلوروفيل a و b في الخضار والثمار

الغذاء	كلوروفيل a	كلوروفيل b
	(ملغ/كغ) ^a	
الفاصولياء الخضراء	118	35
الكرنب	1898	406
الملفوف الأبيض	8	2
الخيار	64	24
البقدونس	890	288
الفليفلة الخضراء	98	33
البازلاء الخضراء	106	22
السبانخ	946	202
الكيوي	17	8
التوت البري	5	1

^a تشير إلى الوزن الطازج

ويتصف كل من اليخضور والفيوفائيتين بأنه محب للشحم نظراً لوجود مجموعة الفاتول، بينما يكون الكلوروفيد والفيوفوربيد، بدون فيتول، محبة للماء.



(16.17)

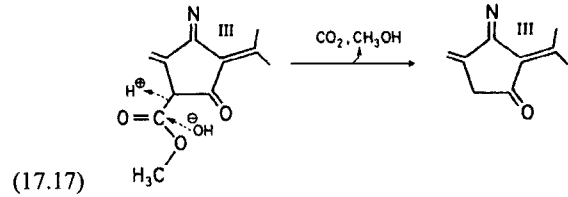
يحدث انقلاب الكلوروفيل إلى الفيوفائيتين تغيراً في اللون، بسهولة بتسخين مادة النبات في محلول ضعيف الحموضة، وبسهولة أقل عند pH 7. ويصادف تغير اللون بمزيد من الجلاء في تصنيع البازلاء الخضراء والفاصولياء الخضراء والكرنب وملفوف بروكسل والسبانخ، ويبين الجدول 16.17 أن درجات حرارة أعلى وزمن تسخين أقصر يعطيان استبقاء لون أفضل منه في التسخين المطول ودرجات حرارة أدنى.

الجدول 16.17: تغيرات جزء الكلوروفيل أثناء المعالجة (القيم بشكل % من المحتوى الإجمالي من الصباغ في الخضار غير المعالجة)

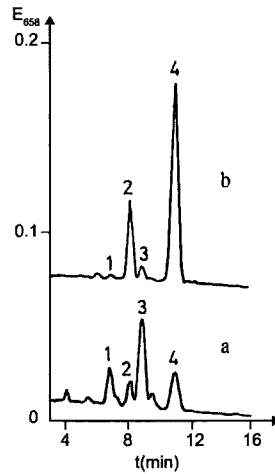
نوع الخضار	المعالجة	الكلوروفيل		الكلوروفيليد		الفيوفيتينين		الفيوفوريد	
		b	a	b	a	b	a	b	a
الفاصولياء الخضراء	غير معالجة	25	49	0	0	8	18	0	0
	مزال لوها 4/100م°	24	37	0	0	10	19	0	0
الخيار	غير معالج	30	51	0	0	5	15	0	0
	مزال لوها 4/100م°	24	34	3	6	1	22	5	7
الخيار	غير معالج	33	67	0	0	0	0	0	0
	خممر (مخلل)، 6 يوماً	7	4	5	3	3	10	47	15
	خممر (مخلل) 24 يوماً	0	0	0	0	7	16	57	28

وأكثر ما يتعطل الكلوروفيلاز عندما تسلق الخضار وبالتالي تفقد لوها، ويندر في هذه الحال بالتالي الكشف عن الكلوروفيليد والفيوفوريد. إلا أنه في تخمر الخيار يكون الكلوروفيلاز نشيطاً، وتكون النتيجة تغير اللون من الأخضر الغامق إلى الأخضر الزيتي الذي تسببه كميات كبيرة من الفيوفوريد.

يخضع جزء من الفيوفيتينين إلى الحلمهة لدى التسخين الأشد (تعقيم، وتجفيف) محرراً أستر أحادي متيل حمض الكربون الذي يتفكك إلى CO₂ وميثانول:



ويتشكل البيروفيتينين المقابل الذي يمكن الكشف عنه إلى جانب الفيوفيتينين بتقنية HPLC (الشكل 3.17)، مثلاً بين (الجدول 17.17) التغيرات التي تطرأ على الأصبغة الكلورية في السبانخ كتابع لمدة التعقيم الحراري.



الشكل 3.17: HPLC للأصبغة الكلوروفيلية من معلبات معقمة، فاصولياء خضراء (a)، سبانخ (b)، (بحسب von Elbe و Schwartz، 1983)، فيوفيتينين b، 2 بيروفيتينين b، 3 فيوفيتينين a، 4 بيروفيتينين a.

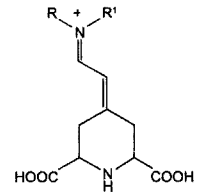
يحدث تغير اللون أثناء تخزين الخضار الجففة، ويزداد مقداره بازدياد المحتوى من الماء، ويستمر تحول الكلوروفيل إلى الفيوفيتينين في الخضار المسلوقة حتى أثناء التخزين بالتجميد. ففي الفاصولياء وملفوف بروكسل مباشرة بعد السلق (دقيقتان

في 100°م) يبلغ المحتوى من الفيوفيتين 8-9%، بينما يزداد بعد تخزين مدة 12 شهر في درجة حرارة 18°م، ليصل إلى 83% 68، ويرتفع المحتوى من الفيوفيتين من 0% إلى نحو 4-6% فقط في الفليفلة الحمراء والبازلاء في الشروط ذاتها. الجدول 17.17: تأثيرات التعقيم الحراري للسانخ في تركيب الأصبغة الكلوروفيلية (ملغ/غ مادة صلبة)

تسخين إلى 121°م (دقيقة)		كلوروفيل II		فيوفيتين		بيروفوفيتين	
b	a	b	a	b	a	b	a
الشاهد	6.98	2.49	0	0	0	0	0
2	5.72	2.46	1.36	0.13	0	0	0
4	4.59	2.21	2.20	0.29	0.12	0	0
7	2.81	1.75	3.12	0.57	0.35	0	0
15	0.59	0.89	3.32	0.78	1.09	0.27	0
30	0	0.24	2.45	0.66	1.74	0.57	0
60			1.01	0.32	3.62	1.24	0

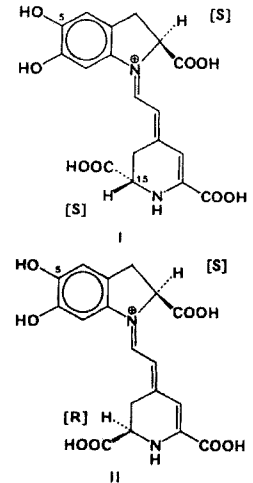
2.9.2.1.17 البيتاينات Betalains

يوجد هذا النوع من الأصبغة في Centrospermae، مثلاً في الشمندر الأحمر وبعض أنواع الفطر (مثل فطر الامانيت¹). وهي تتألف من البيتاسيانينات الحمراء البنفسجية ($\lambda_{max} \sim 540 \text{ nm}$) والبيتاكرائثينات الصفراء ($\lambda_{max} \sim 480 \text{ nm}$)، أما صيغتها العامة فهي على النحو:



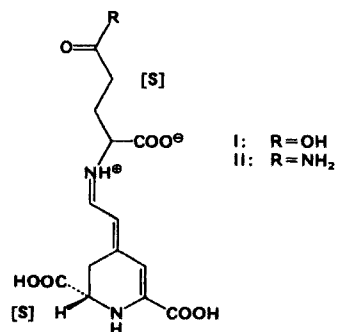
(18.17)

بلغ عدد البيتاينات التي تعرف عليها نحو 50، ويمتلك أغلبها جزء سكر مؤستل، أما الحموض الداخلة هنا فهي حمض الكبريت وحمض المألونيك وحمض الكافيك وحمض السينابك وحمض السيتريك وحمض P-كوماريك. تشتق كل البيتاسيانينات من جزأين لاسكريين اثنين: بيتاندين (I) وأيزوبيتاندين (II) والأخير هو المصاوغ الصنوي C-15 للبيتاندين.



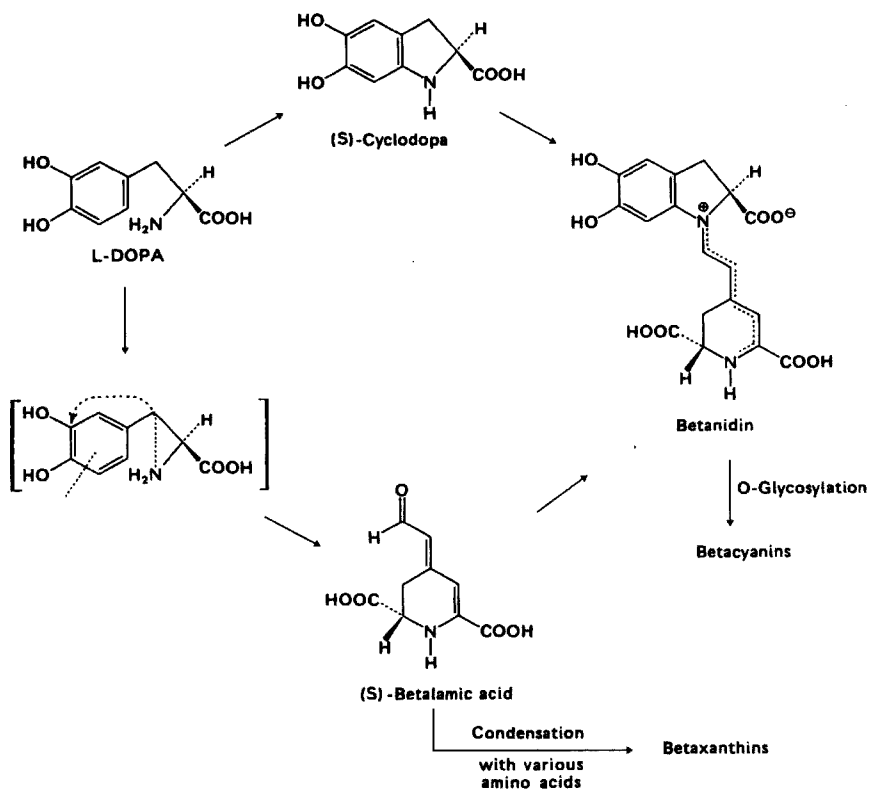
(19.17)

¹ فطر من فصيلة الغازيقونيات سام غالباً (الترجم).



(20.17)

يعد البتائين المادة الملونة الرئيسية في الشمندر الأحمر، وهو مركب بيتانيدين β-0-5-غلوكوزيد. أما البتاكرانثين فلا يشترك معه إلا بحلقة ثنائي هيدروبيريدين. أما السمات البنيوية الأخرى فهي أكثر تبايناً منها في البتاسيانين. ومن الأمثلة على البتاكرانثين مركبا الفولغاكرانثين الطبيعي I و II وهما أيضاً من الشمندر الأحمر (بتافولغاريس). يبدأ التخليق البيولوجي للبتائين بدوبا (dopa) بفتح حلقة البنزينية، يتبع ذلك بإغلاق الحلقة لإعطاء ثنائي هيدروبيريدين. ويخضع حمض (S)-بيتالاميك الذي يخضع إلى تكاثف مع (S)-دوبا الحلقي معطياً البتاسيانين أو مع بعض الحموض الأمينية الأخرى لإعطاء بتاكرانثين (قارن تسلسل المعادلة 21.17).



(21.17)

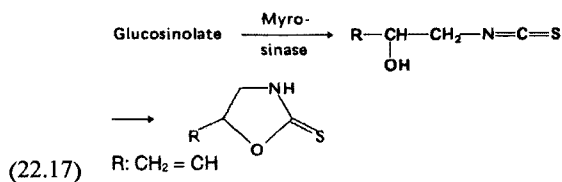
البتانين الأحمر ذوّاب في الماء ويستخدم في تلوين الأطعمة، لكن تطبيقاته محدودة نظراً لأنه يتفكك بالحلمهة إلى دوبا الحلقي β-0-5- غلوكوزيد عديم اللون و(5)-حمض البيتالاميك الأصفر. وهذا التفاعل قابل للعكس (عكوس). وبما أن طاقة

تنشيط التفاعل الأمامي ($72 \text{ kJ} \times \text{mol}^{-1}$) تتجاوز بما لا يقاس طاقة تنشيط التفاعل الخلفي ($2.7 \text{ kJ} \times \text{mol}^{-1}$) لذلك فإن قسماً من البيتانين يتحدد في درجات الحرارة الأعلى. كذلك يتصف البيتانين بأنه حساس للأكسجين.

3.9.2.1.17 Goitrogenic Substances المواد المحدثة للدرق

تحتوي الكرنبيات (*Brassicaceae*) على الغليكوزينولات التي تتفكك إنزيمياً، معطية، مثلاً، الرودانيد. مثلاً في ملفوف الـ Savoy يبلغ محتوى الرودانيد 30 ملغ/100 غ من الوزن الطازج، بينما لا يزيد على 10 ملغ في القرنبيط وعلى 2 ملغ في الكرب الساقى. وبما أن الرودانيد يتداخل في قبط الغدة الدرقية لليود، يمكن أن يسبب تناول مقادير كبيرة من الملفوف مع كميات متدنية من اليود في الغذاء الإصابة بالدراق.

كذلك فإن أوكسازوليدين-2-ثيونات هي أيضاً مولدة للدراق. وهي توجد بشكل منتجات ثانوية في الحُلمات الإنزيمية للغليكوزينولات عندما تحوي زيوت الخردل المشكولة أولاً، على مجموعة هيدروكسي في الموضع 2:



يرتفع محتوى الغلوكوزينولات المقابلة إلى 0.02% في الشمندر الأصفر والأبيض وإلى 0.8% في بذور الكرنبيات (جميع أفراد عائلة الملفوف؛ من الكرب الساقى، والشلجم، واللفت) وتحتوي الأوراق على آثار لا تذكر من هذه المركبات. ويوجد في اللفت المقطع نحو 3-15 ملغ/كغ من 5-فينيل أوكسازوليدين-2-ثيون والمدخول المباشر من الثيوأوكسازوليدون من قبل الإنسان ضئيل الاحتمال لأن هذه الخضار لا تؤكل إلا مطبوخة، وبالتالي يتعطل إنزيم الميروزيناز وليس ثمة أي تحرر للمركبات المسببة للدراق، باستثناء ملفوف بروكسل، نظراً لتشكّل كميات عالية من مولد الدراق المر المذاق (70-110 ملغ/كغ) من طليعة الغوتيرين أثناء الطبخ. ولا يستبعد المدخول غير المباشر عبر الحليب، عندما تستخدم هذه النباتات علفاً للحيوانات فينتج عن ذلك مواد مسببة للدراق بتراكيز 50-100 ملغ/كغ في الحليب. يثبط الأوكسازوليدين-2-ثيون يودنة الثيروزين، وهو تأثير غير مشابه لتأثير الرودانيد، الأمر الذي لا يمكن التغلب عليه ليس بمدخول اليود وإنما فقط بمدخول من الثيروكسين.

4.9.2.1.17 Steroid Alkaloids أشباه القلويات الستيرويدية

إن أشباه القلويات الستيرويدية هي مقومات نباتية تمتلك هيكل سترويد C₂₇ ومحتوى من النتروجين، وتحتوي الباذنجانيات على هذه المركبات. ولعل وجودها في البطاطا الأكثر إثارة للاهتمام من وجهة نظر كيمياء الغذاء. الجدول 18.17: مذاق أشباه القلويات الستيرويدات الموجودة في البطاطا

المركب ^a	مر	عتبة النكهة (ملغ/كغ)
α-زولانين	3.1	6.25
α-شاكونين	0.78	3.13
زولاندين	3.1	-
كافين	12.5	-

^a مذابة في 0.02% من حمض اللبن

والمركبات الرئيسية في درنات البطاطا هي α -زولانين (المعادلة 23.17) و α -شاكونين، التي لا تختلف عن المركب الأول إلا في بنية ثلاثي السكر (استبدال الغلوكوز والرامنوز بالغالكتوز والغلوكوز). يتصف كل من α -زولانين و α -شاكونين وجزؤها اللاسكري من الزولانيدين، بمذاق مر لاذع (الجدول 18.17) يدوم طويلاً. وما تزال عتبة النكهة بحاجة إلى تعيين بوجود حمض اللبن نظراً لعدم الذوبانية في الماء، وقد استخدم الكافيين للمقارنة. يظهر المذاق المر في البطاطا عندما يتجاوز تركيز أشباه الستيرويدات 73 ملغ/كغ. يمرض الإجهاد أثناء النمو وتعرض البطاطا للضوء بعد الحصاد تشكل هذه المواد المرة.

3.1.17 التخزين Storage

تتباين قابلية تخزين الخضار بشدة وهي أكثر ما تعتمد على صنف الخضار وعلى نوعيتها. فبينما بعض النباتات الورقية، مثلاً الخس والسبانخ، إلى جانب الفاصولياء والبازلاء والقريبط والخيار والهلين والبندورة، ليس لها سوى زمن تخزين محدود، تمتلك بعض النباتات الجذرية والدرنية مثل الجزر والبطاطا والكرنب الساقى واللفت والشمندر والكرفس والبصل والملفوف المتأخر الزرع، إمكانية تخزينها أشهراً. وشروط التخزين الأفضل هي البرودة ورطوبة الهواء العالية. يعرض (الجدول 19.17) بعض شروط التخزين. ينبغي أن تكون رطوبة الهواء بنسبة 80-95%. يبلغ فقد الوزن الملاحظ أثناء أزمات التخزين المذكورة في الجدول نحو 2-10%، وعادة يتناقص محتوى الحموض الحرة في بعض الخضار كالقريبط والخس والسبانخ. ويمكن أن يحدث ارتفاع في محتوى الحموض الحرة في بعض الخضار كالمقريبط والخس والسبانخ.

الجدول 19.17: تأثير درجة حرارة التخزين الباردة في عمر الخضار المخزنة

عمر التخزين (أسابيع)	مجال درجة الحرارة (°م)	الخضار
6-4	-1/0	القريبط
2-1	+3/+4	الفاصولياء الخضراء
6-4	-1/0	البازلاء الخضراء ^a
12	-2/-1	الكرنب
3-2	+1/+2	الخيار
4-2	+0.5/+1	الخس
10-8	-0.5/+0.5	الجزر
4	-1/0	القليلة الخضراء
12-8	-1/0	البراصيا/كرات
10-6	-3/-2	ملفوف بروكسل
26-16	-0.5/+0.5	الشمندر الأحمر
26	-0.5/+1	الكرفس
4-2	+0.5/+1	الهلين
4-2	-1/0	السبانخ
4-2	+1/+2	البندورة
40	-2.5/-2	البصل

^a محفوظة في "قروفا"

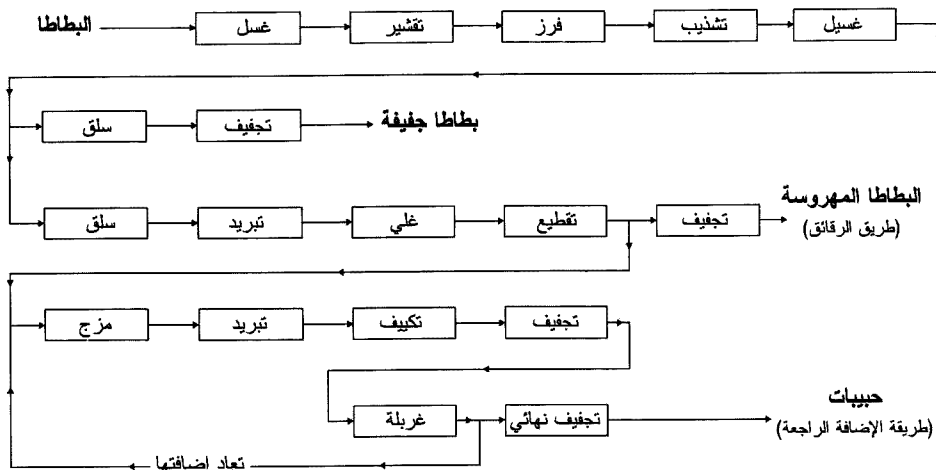
2.17 منتجات الخضار Vegetable Products

تعطي عدة تقنيات معالجة منتجات خضار تتميز بثبات أعلى لدى تخزينها، بالمقارنة مع الخضار الطازجة، وهي تتحول بسهولة ويسر إلى الشكل الصالح للاستهلاك. ومثلما كانت الحال مع مشتقات الألبان، يمكن تحضير أنواع فريدة من منتجات

الخضار بالتخمير.

1.2.17 الخضار الجفيفة (المنزوع منها الماء) Dehydrated Vegetables

يخفض تجفيف الخضار محتواها من الماء الطبيعي دون المستوى الحرج لنمو المكروبات، (12-15%) لكن دون أن يُضَرَّ ذلك في مواصفاتها التغذوية. ويهدف التجفيف أيضاً إلى الحفاظ على النكهة والرائحة والمظهر وإمكانية استعادة الشكل الأصلي أو المظهر (بالانتفاخ) عند إضافة الماء. ترافق عملية التجفيف بالعديد من التغيرات المعتبرة، أولها تركيز المكونات الرئيسية بما فيها من البروتينات والسكريات والمعادن، مرفوقاً ذلك ببعض التغيرات الكيميائية. فالدمس تتدرك متأكسدة، ومع أنها موجودة بمقادير زهيدة في الخضار، إلا أن هذا التأكسد يؤدي إلى نقص الطعم والرائحة. أما المركبات الأминية والسكريات فتتأثر بتفاعل *Maillard*، مما ينتج عنه لون أكثر عمقاً مع نشوء مواد رائحة جديدة (قارن 4.4.2.4)، كذلك يمكن مستوى الفيتامينات أن يتدنس كثيراً، ويضيع القسم الأعظم من مواد الرائحة الطيارة ومركبات النكهة الأصلية. وتتضمن عملية تحضير المنتج الجفيف (الجفيف) أولاً غسل الخضار ثم التقشير أو التنظيف، ويمكن أن تقطع إلى قطع أو رقائق. ثم تسلق مدة 2-7 دقيقة لتعطيل الإنزيمات وذلك في الماء الساخن أو البخار، كما يمكن أن تعالج الخضار بغاز SO_2 .



الشكل 4.17: إنتاج البطاطا الجفيفة (المنزوعة الماء) والبطاطا المهروسة وحبيبات البطاطا ورقائقها

تنجز عملية نزع الماء في ناقل أو مجفف أنبوبي في 55-60°م حتى تصبح قيمة المتبقي من محتوى الرطوبة نحو 4-8%. وتجفف الأشكال السائلة أو المعجونة، مثلاً البطاطا المهروسة أو البندورة المعجونة في مجففات بالرداذ أو أسطوانية، وقد تستخدم تقنية الوسادة السائلة لتجفيف بعض المنتجات الخاصة. ويعطى التجفيف بالتجميد (التجفيف بالتجميد) منتجات ذات نوعية عالية (استبقاء جيد للشكل) مع الحفاظ على البنية الأسفنجية والسامية التي تمهّي بسهولة. بعض الخضار التي تستخدم في مساحيق الحساء، مثلاً البازلاء والقرنبيط، تحضر بهذه الطريقة. وفي تحضير منتجات البطاطا المنزوعة الماء (الشكل 4.17) تقشر الدرنا وتنظف ثم تقطع إلى شرائح أو رقائق ثم تطهى بالبخار وتجفف. أما لإنتاج رقائق البطاطا وتحضير مهروس البطاطا أو حبيبات البطاطا فتعصر الشرائح بعد تعريضها للبخار بين أسطوانات دوارة لتتحول إلى هريس مع الحد الأدنى الممكن من تحريب جدران الخلية. يسمح تحريب جدران الخلية للنشا المتهمم بالهروب من الخلايا المتفوقة ليكتسب بذلك المنتج النهائي منسوجاً صمغياً لزجاً. يجفف هريس البطاطا باستعمال الأسطوانات الدوارة لتعطي بذلك الرقائق أو في المجفف ذي الهواء المضغوط لإنتاج الحبيبات. وتحتاج طريقة التجفيف الأخيرة إلى منتج قابل للحريان لذلك يُمزج الهريس

ممسحوق جاف يحتوي 12-15% من الماء بنسبة 2:1 (طريقة الإضافة الراجعة). يعدل المزيج الناتج ليصبح محتواه من الماء 6-8% بواسطة التحفيف بالوسادة السائلة.

تتصف الخضار الجفيفة بأنها خفيفة الوزن وحساسة للهواء والرطوبة لهذا فهي تتطلب طرائق تغليف خاصة، لذلك كثيراً ما يستخدم كل من الورق المشمّع أو الورق المقوى أو الرقائق المعدنية بالطبقات المتعددة أو المعلبات المعدنية أو الأواني الزجاجية، وكثيراً ما تجري أعمال التعبئة في جو من النتروجين أو تحت الفراغ، كذلك يمكن أن يُضغظ المنتج الجفيف قبيل تغليفه.

2.2.17 الخضار المعلبة Canned Vegetables

لعل تعبئة الخضار في علب معدنية مع التعقيم الحراري هي واحدة من أهم طرائق حفظ الخضار. يشذب المنتج الطازج بعد انتقائه وفرزه ثم يسلق كما هو ملخص من أجل الخضار الجفيفة. يهدف السلق هنا ليس إلى تعطيل الإنزيمات فحسب بل كذلك لإزالة كل المركبات ذات الطعم غير المرغوب به (الملفوف) والهواء الموجود في نسيج النبات وللتحريض على الانكماش أو تليين المنتج وبالتالي زيادة كثافة التغليف.

يستخدم (محلول الملح 1-2%) في التعبئة، ويضاف السكر (البازلاء والشمندر الأحمر، والبنندورة، والذرة الحلوة) أو حمض الليمون (حتى 0.02% الذي يستخدم مع الكرفس والقرنبيط والفاصولياء العريضة) أو أملاح الكالسيوم لتثبيت قوام النبات (البنندورة والقرنبيط) أو غلوتامات أحادية الصوديوم (100-150 ملغ/كغ) للحفاظ على النكهة.

تنجز البسترة في الموصدات (المعقمات). ويمكن تصنيف الموصدات بحسب نقل الحرارة إلى موصدات مائية وأخرى بخارية، وبحسب طراز التشغيل إلى موصدات عمودية وأخرى دوارة. ولا تستخدم الموصدات الدوارة بطريقة تشغيل مستمرة إلا عندما تدخل المعلبات وتخرج مروراً بأقفال دون أي خسارة في الضغط أو البخار. ولكن فائدة التسخين الدوار تكمن في تسخين سريع متجانس للمنتج. وبعد الوصول إلى التعقيم المطلوب يبرد المنتج بسرعة لتحاشي الأثر الزائد لما بعد التسخين. والاتجاه العام في تعقيم الخضار، كما هي الحال مع أنواع الأغذية الأخرى، هو نحو درجات الحرارة الأعلى وزمن التسخين الأقصر (تعقيم HTST)، إذ يمكن بهذه الطريقة أن يحتفظ المنتج بنوعية أفضل (من حيث القوام والرائحة واللون).

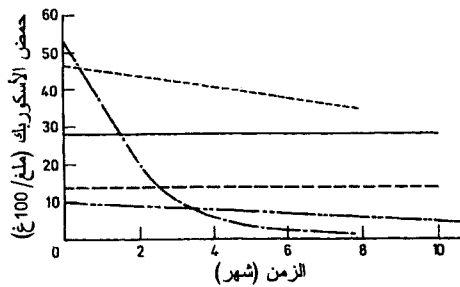
لا تتسبب عملية التعقيم بالحرارة هذه بتقويض القيمة التغذوية/الفيزيولوجية للمقومات الرئيسية للخضار (البروتينات والسكريات)، كذلك فإن التلف الناجم عن التأثير بين الحموض الأمينية والسكريات المرجعة الذي يحدث بقدر محدود، لا يستحق الذكر. إلا أن ثمة أثراً سلبياً في الفيتامينات (قارن 1.6). فالكاروتين وهو طليعة الفيتامين A ذواب في الدسم، يبقى بمنأى عن التأثير في خطواتي الغسل والسلق، لكنه يدمر بشكل معتدل (5-30%) أثناء التعليب الفعلي. ولا يتناقص الفيتامين B₁ في الجزر والبنندورة بقدر محسوس، بينما تصل الخسارة إلى 10-50% مع الخضار الأخرى (الفاصولياء الخضراء والبازلاء والهلون). ويرتفع فقد فيتامين B₁ في السبانخ ليصل إلى 66% بسبب مساحة السطح الواسعة. ويفقد الفيتامين B₂ بالاستغسال (التصويل) بنسبة (5-25%) أثناء السلق. لكن الفقد في الخطوات الأخرى يصبح غير ذي مغزى، كذلك الأمر مع حمض النكوتينك. ويعزى فقد الفيتامين C إلى ذوبانيته في الماء وتدركه الكيميائي والإنزيمي، لاسيما بوجود آثار من أيونات المعادن الثقيلة. يبلغ مقدار الاحتفاظ بالفيتامين C 55-90% أثناء تعليب الهليون والبازلاء والفاصولياء الخضراء. وقد أدى تخزين معلبات الخضار عدة سنوات بشكل عام، إلى خسارة إضافية في الفيتامين وصلت إلى 20%.

3.2.17 الخضار المجمدة Frozen Vegetables

تعد كل من الفاصولياء والبازلاء والفليفلة الحمراء وملفوف بروكسل والفطر الصالح للأكل، ولب البنندورة والجزر ملائمة

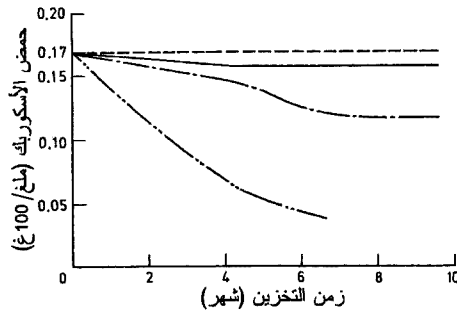
بشكل خاص للحفاظ بالتجميد. أما الفجل والخس والبندورة الكاملة فهي غير مناسبة لذلك. تعامل الخضار من النوعية العالية الجودة بالماء الغالي لمدة 1.5-4 دقائق أو بالبخار مدة 2-5 دقائق وذلك بهدف تعطيل الإنزيمات. وعادة يكون زمن السلق هنا أقصر منه في التعليب، ويتباين بحسب النوع ودرجة النضج وحجم الخضار. وينصب السعي على جعله أقصر ما يمكن وذلك لتحاشي الاستغسال. ويفضل السلق بالبخار على السلق بالماء الحار، ويعين زمن المعالجة اللازم لتعطيل الإنزيم بقياس سرعة التعطيل لإنزيم مؤشر (قارن 4.4.5.2).

ترد الخضار مباشرة بعد السلق ثم تجمد في (-40م) أو أدنى، ثم تخزن في -18م إلى -20م. وينجز عموماً التجميد بالتبريد غير المباشر في مجمدات تعمل بالهواء أو الصفايح. وفي الوقت الحالي لا تلعب تقنيات التجميد القرية (الصاعق) دوراً بارزاً في معالجة الخضار.



الشكل 5.17: تغيرات محتوى فيتامين C في الخضار المجمدة المحفوظة في -21م. — البازلاء مسبقة الطهي، --- فاصولياء مسبقة الطهي، ---- فاصولياء نيئة، - - - - سبانخ نيء، - - - - سبانخ مسبق الطهي

يحافظ التجميد على المغذيات في الخضار والفواكه إلى حد كبير. فالفيتامين A وطيغته الكاروتين يحافظ عليها جيداً في السبانخ والبازلاء والفاصولياء، أو يفقد منهما قدر يسير في الهليون بعد معالجته بالحرارة جيداً ثم تجميده وتخزينه بالتجميد العميق (deep freeze)، وحتى بعد إزالة التجميد والرجوع إلى درجة حرارة الغرفة. وأكثر ما يعتمد فقد مجموعة فيتامينات B على شروط المعالجة الرئيسية (الغسل والسلق). وليس للخطوات الأخرى أي أثر في الفيتامينات B، لكن خسارة فيتامين C بالاستغسال (الارتشاح) بالماء أو بالبخار أمر حاسم. ويبقى عادة محافظاً عليه أثناء التجميد وإزالة التجميد. وتعد عملية التبييض المتأنية والتخزين في درجات الحرارة المنخفضة حاسمة بالنسبة للحفاظ على الفيتامين C (الشكلان 5.17 و 6.17).



الشكل 6.17: فقد حمض الاسكوربيك في البازلاء المجمدة وتأثير درجة حرارة التخزين في: -40م ---، -18م —، -12م - - - -، -9م - - - - (بحسب Schormuller، 1966)

يمكن أن تطرأ تغيرات غير عكوسة في قوام الخضار العميقة التجميد وتشمل الأعراض النمطية لذلك التلين والتنديق

السحوب أو التخلخل أو الرخاوة (الخيار والفاصولياء والجزر) وتراكم بنية تشبه الصمغ دبكة سحوبة (الهليون) أو بنية معجونية رطبة (الكرفس والكرنب الساقى) أو تصلد قشري (البازلاء).

4.2.17 Pickled Vegetables المخللة الخضار

تنتج الخضار المخللة بالتخمير التلقائي لحمض اللبن (الملفوف الأبيض والفاصولياء الخضراء والخيار..الخ). يخفض التخمير الـ pH ويشط نمو المكروبات الحساسة للحمض غير المرغوب بها وفي الآن نفسه يؤثر في التلين الإنزيمي للخلايا والأنسجة، وبالتالي يحسن قابلية الهضم والفائدة الصحية. كما أن استخدام الملح له أثر حافظ، وتؤدي pH الوسط الحامضة إلى تثبيت الفيتامين C.

لقد كانت تقنيات الحفظ النسي أوجزت في المقاطع السابقة تُهدف إلى الاحتفاظ باللون الأصلي ومواد النكهة في الخضار النيئة بما فيها توليد مقومات الرائحة الضائعة، لكن مثل هذه الأمور ليست ذات أهمية في الخضار المخللة التي تنشأ فيها رائحة نمطية جديدة.

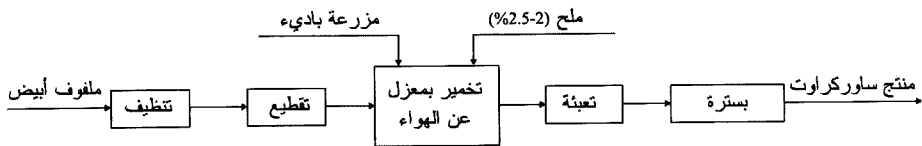
1.4.2.17 Pickled Cucumbers (Salt and Dill Pickles) (مخلل الملح والشبث)

يوضع الخيار غير الناضج في محلول NaCl 4-6% بعد إضافة عشبة الشبث المنكهة، وعند اللزوم أنواع منكهة أخرى (ورق العنب أو الثوم أو ورق الغار)، ويمكن أحياناً تمليحها جافة. وعادة يصب محلول الملح على الخيار في برميل ثم يترك كي يتخمّر، وقد يضاف الغلوكوز عند اللزوم. يحدث التخمير في 18-20°م متحجماً حمض اللبن وCO₂ وبعض الحموض الطيارة والكحول الإيتيلي والقليل من مواد الرائحة المختلفة. وتدخل أنواع جراثيم حمض اللبن التخمير التمثالي والتخمير المغاير، مثلاً الملبنة والملمسة الجعوية، في تخمير الخيار المخلل. وعلى العكس من مخلل (الملفوف الحامض) (السروكروت) (Sauerkraut) ليس لجراثيم النسبقة المساريقية أي دور. وحمض اللبن المتشكل في البدء (0.5-1%) يستقلب جزئياً فيما بعد بالخميرة الغشائية أو بالخمائر المؤكسدة التي تنمو على سطح المحلول الملحي، وهكذا تزداد بعض الشيء قيمة pH الأصل (3.4-3.8) لوسط التخمير.

ويستخدم أيضاً إلى جانب التخمير التلقائي التخمير المحكوم بالتلقيح بالملبنة والملمسة الجعوية.

2.4.2.17 Other Vegetables الخضار الأخرى

تعالج بشكل مماثل للخيار كل من الفاصولياء الخضراء والجزر والكرنب الساقى والكرفس والهليون والكرنب وغيرها. فمثلاً تعامل الفاصولياء الخضراء المقطعة بشكل شرائح بمحلول ملحي (2.5-3%) ثم تخضع لتخمير حمض اللبن في الدرجة 20°م تقريباً، وتسوق في براميل ومعلبات أو في أوان من زجاج. وثمة بعض أنواع الخضار المخللة، لا سيما تلك التي لم تطبخ مسبقاً أو تعالج حرارياً، لن تتلين أثناء الطبخ التالي.



الشكل 7.17: إنتاج الملفت الحامض (ساوركروت)

3.4.2.17 «ساوركروت» مخلل الملفوف الألماني Sauerkraut

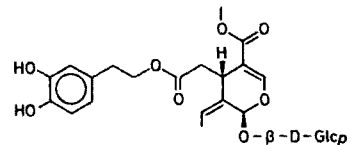
استخدم تخمير حمض اللبن لآلاف السنين في إنتاج هذا النوع من الملفوف المخلل (السروكروت) (الشكل 7.17) وكانت

العادة سابقاً تقضي أن يوضع الملفوف في النييد المحمض أو في الخل. تقسم رؤوس الملفوف الأبيض إلى مِزقٍ بنخانة 1.5-0.75 ملم ثم تمزج بالملح بنسبة 1.8-2.5% وزناً. ترص الخيوط بعدئذ في أحواض خشبية أو أحواض من الإسمنت المسلح المطلية بطبقة من البلاستيك. وبعد رصّ (الخيوط) في طبقات في خزانات خشبية أو إسمنتية ثم تدك وتثقل كي تطفو على سطحها طبقة من عصير الملح تغطيها. يحدث تخمر حمض اللبن الذي يُستهل بمزرعة بادئ تلقائياً في 18-24°م، لمدة 3-6 أسابيع، وخلال الـ 48 ساعة الأولى من التخمر تنخفض الـ pH من 6.5 إلى مجال 3.7-4.2. ويثبط الحمض المتشكل نمو المكروبات المنافسة ويمنعها من التدخل، وتعد النسبة المسارية إلى جانب اللبن هي المكروبات المسيطرة أثناء الطور البدئي للتخمر. أما جراثيم التخمر التمثالي، مثلاً اللبن والملمسة الجعوية، فتظهر لاحقاً. وتعتمد كمية الحمض المتشكل على المحتوى البدئي من السكر في الملفوف، لذلك قد يضاف السكر أحياناً (1%) إلى الملفوف الذي لا يتخمر بسهولة وسرعة. كذلك تدخل إلى جانب اللبنات الخمائر في التخمر. ويشمل الناتج كلاً من حمض اللبن وحمض الخل (بنسبة 1:4 إلى 1:6) والكحول الإيثيلي (0.2-0.8%) وCO₂ والمانيتول (من الفركتوز) والأهم من ذلك كله مواد الرائحة التي تظهر في طور التخمر المسبق، وبعد انتهاء التخمر تكون pH الملفوف الحامض نحو 3.6. وإذا كانت قيمة حمض اللبن أدنى من 6 غ/ل كان ذلك دليلاً أن تخمر الملفوف غير مرض. يحفظ المنتج النهائي في براميل مغموراً بالماء المالح. كما يوضع الملفوف المخمل هذا ويوزع في علب معدنية أو أواني التوزيع والبيع. تملأ العلب بالمنتج في الدرجة 70°م ثم تحلى من الهواء وتختم وتعقم في 95-100°م. ويعبأ أيضاً هذا المنتج ويوزع في أواني ورقائق من البلاستيك. وثمة نوع من الملفوف المخمل الحمضي باعتدال، وهو مفضل في جنوبي ألمانيا، ينتج بإيقاف التخمر قبل أن يكون كل السكر قد تدرك. ويمكن للمنتج بعد بسترتة، أن يخزن لزم من أطول مع حفظه على مذاق حامضي واضح. تضاف إلى المنتج المنكهات والتوابل إلى حد ما بإضافة كل من السكر أو العرعر أو الكراوية أو بذور الشبت. وفي مخلل الملفوف النييدي يضاف 1 لتر من النييد لكل 50 كغ من المنتج بعد التخمر.

يحتوي المنتج المصفى وسطياً نحو 90.7% من الماء، و1.5% من مركبات النتروجين، و0.30% من الدسم الخام، و3.9% من السكريات، و1.1% من الألياف الخام، و0.6% من المعادن، (عدا NaCl)، و0.8-3.3% NaCl، و1.4-1.9% من الحمض القابل للمعايرة الحجمية (محسوباً على أساس حمض اللبن، 0.28-0.42% منه حمض خل) و0.29-0.61% من الايتانول. وثمة مقادير ضئيلة من حمض الفورميك وحمض هبتانويك وحمض ن-أوكتانويك وكذلك قليل من الميتانول ومركبات مهمة للتسويق، أي الكدستران والمانيتول. يصل المحتوى من فيتامين C إلى (10-38 ملغ/100 غ) ولا يتغير عند تسخين المنتج في قدور الضغط. إلا أن تكرار التسخين عدة مرات يتسبب بتدمير نحو 30% من الفيتامين.

4.4.2.17 زيتون المائدة Eating Olives

يشمل زيتون الطعام إلى جانب الأخضر منه الزيتون المخمر بحمض اللبن، والزيتون الأسود أيضاً بما فيه الأنواع المخمرة بحمض اللبن والأسود غير المخمر. يعرض (الجدول 20.17) تركيب أنسجة الزيتون الأخضر الطازج المخمر بحمض اللبن. وإنتاج الزيتون الأخضر المخمر بحمض اللبن، تجمع الثمار وهي بلون أخضر ضارب إلى الصفرة أو صفراء وتوضع في محلول 1.3-2.6% من NaOH مدة 6-10 ساعة. يتحلله خلال هذه المدة معظم المادة المرة: الأوليوروين (صيغتها معطاة في (24.17).



(24.17)

الجدول 20.17: تركيب^a نسيج حبة الزيتون الطازجة الخضراء (1)، والمخمرة بمحض اللبن الخضراء (2)

المكون	1	2
ماء	75-50	81-61
شحوم	30-6	28-9
سكر مرجع	6-2	
سكر غير مرجع	0.3-0.1	
بروتين خام	3-1	1.5-1
ألياف خام	4-1	2.1-1.4
رماد	1-0.6	5.5-4.2
مقومات أخرى	10-6	

^a النسبة المئوية وزناً

يُغسل الزيتون بعدئذٍ بالماء ويترك ليخضع لتخمير حمض اللبن التلقائي في محلول من الملح 10-12%، وينجز التخمر في حاويات من الإسمنت المطلي براتين الايوكسي، أو في أحواض من البولي استر مسلحة بالألياف الزجاجية. وتدخل بالإضافة إلى الخمائر أنواع الجراثيم النستبة والملمسة في مراحل التخمر الأولى والملمنة في المراحل اللاحقة. يترك الزيتون بعد التخمر في محلول الملح أو يعبأ في أوعية صغيرة ويضاف إليه محلول ملح طازج ثم ييستر. وقبل التعبئة تنزع عادة البزرة من الحبة وتحشى (بالفليفلة أو اللوز أو البلم أو الكبر أو البصل). تكون pH المنتج النهائي 3.8-4.2 ويحتوي على 0.8-1.2% من حمض اللبن. ينبغي أن يكون الملح بتركيز 7% على الأقل أو 8% من أجل المنتج المعد للتخزين المطول.

أما في إنتاج الزيتون الأسود المخمر بمحض اللبن، فيؤخذ الزيتون الناضج البنفسجي اللون إلى الأسود ويغسل ثم يترك مباشرة ليخضع لتخمير حمض اللبن في محلول ملح 8-10%، ويشمل التخمر كلاً من الملمنة والخميرة التي تكون عادة هي المسيطرة. يمضي التخمر قدماً ببطء لأن قشرة حبة الزيتون ليست نفوذة قبل المعالجة بالقلوي مثلها بعد المعالجة. يعبأ الزيتون بعد التخمر في أوعية من زجاج أو من بلاستيك ثم ييستر. وتكون قيمة pH المنتج النهائي نحو 4.5-4.8 ويحتوي 0.1-0.6% من حمض اللبن، ويكون تركيز الملح 6-9%.

أما لتحضير الزيتون الأسود غير المخمر، فتوضع الثمار الناضجة 3-5 مرات في محلول NaOH 1-2%، ويغسل الزيتون بين كل مرة وأخرى ويهوى جيداً لضمان أن الأنسجة قد اصطبغت بلون أسود متجانس بالأوكسدة الشديدة للفينول. يضاف غلوكونات الحديد إلى ماء الغسلة الأخيرة لتثبيت اللون. يعبأ الزيتون بعدئذٍ في محلول 3% NaCl ثم يعقم، وتكون pH المنتج 5.8-7.9 ويحتوي على 1-3% من الملح.

5.4.2.17 المعالجات الخاطئة للمخللات Faulty Processing of Pickles

يعاني مخلل الخيار عادة من الارتقاء وذلك بسبب تأثير إنزيماته الميكروبية أو الخاصة به الحالة للبيكتين. أما التلون بالبني إلى الأسود فيتسبب به تنامي سلفيد الحديد أو الأصبغة السوداء بالمشكلة بالمكروبات (العصيات السوداء). ويتسبب بالقوام الأجوف بالمكروبات المشكلة للغاز، أي التخمر الغازي، ويمكن منعه بسهولة بالتخليل بوجود حمض السوربيك.

يسود مخلل الكربن الحامض (الساور كروت) بالتأكسد الكيميائي أو الإنزيمي وذلك عندما لا يكون المحلول الملحي مغطياً السطح. أما اللون الضارب للاحمرار فتسببه الخميرة. وتحدث ارتقاء (مخلل الكربن الحامض) عندما يجري التخمر في درجة حرارة أعلى من اللازم، أو عندما يعرض الملفوف للهواء، أو إذا كان الملح المضاف قليلاً، أو عندما يكون التخمر خاطئاً لدى

¹ الكبر: نبات طبي، البلم: نوع من السمك (المدقق العلمي).

بقاء محتوى حمض اللبن متديناً كثيراً. يمكن أن يتخرب المخمل، بالإضافة إلى تأثير التخمر الخاطيء، بالعدوى التي يتسبب بها العفن وغيره من بنية الغشاء السطحي أو بالتعفن (محلول ملحي غير كاف للحماية الكاملة). تسبب الحموض الدسمة ذات السلاسل القصيرة، مثلاً حمض البروبيونيك، وحمض البوتاريك عيوباً في الرائحة.

5.2.17 الخضار المخللة بالخل Vinegar-Pickled Vegetables

يحضر هذا الصنف من المحللات بصب الخل المسبق الغلي والساخن على الخضار، وتشمل الخضار كلاً من الخيار وشمندر المائدة الأحمر، والبصل الأبيض والأحمر والفليفلة الحمراء والخضار المشكلة التي تضم أيضاً القرنبيط والجزر والبصل والبازلاء والفطر (لاسيما فطر المائدة الصالح للأكل من النوع: بوليتوس إيدوليس) والهلون وعرائس الذرة الطرية والكرفس والبقدونس والجزر الأبيض والكرنب الساقى واليقطين والفليفلة الحمراء (مكسيكية).

تغطى الخضار النيئة بمحلول 2.5% من الخل والملح والتوابل والمنكهات العشبية وخلاصة الأعشاب والسكر والحافظات الكيميائية. وبجسب نوع الخضار وطريقة تحضيرها ثمة (مخلل وحيد النوع) بالخل (خيار بالخل، خيار بالخردل، خيار منكه بالثوم، والشمار، خيار منكه بالفليفلة اللهاية، مخلل منكه بالشبت)، ومخلل مشكل في الخل، يحضر جزئياً من الخضار الطازجة وجزئياً من خضار مسبقة التعليب (خيار كامل غير مقطع، قرنبيط، بصل، ذرة صفراء، فليفلة حمراء).

6.2.17 تخزين الخضار في ماء الملح Stock Brining of Vegetables

يعد التملح طريقة عملية في حفظ بعض الخضار بكميات كبيرة من أجل المعالجة اللاحقة. تملح الخضار عادة بملح الطعام بعد السلق. وتحفظ المنتجات المحفوظة في ماء الملح لإنتاج منتجات أخرى منها. فمثلاً يحضر الهليون المملح بإضافة نحو 20% وزناً من الملح ليستخدم في تحضير "مزيج لايزغ"، والخضار الطازجة المشكّلة. كما تجدر الإشارة إلى أهمية تخزين الفاصولياء بهذه الطريقة. تنقع الفاصولياء المسلوقة أو غير المسلوقة في محلول الملح أو تعامل بالملح الجاف بنسبة 10-20% وزناً (يضاف الملح يدوياً أو بالآلة أو بالرش أو بالتغيير) ثم تحفظ في محلول الملح قبيل تصنيع منتجات أخرى. تصفى الفاصولياء تماماً من المحلول الملحي ثم تغسل في تيار من الماء الحار قبل مزيد من المعالجة. وبالطريقة ذاتها، تحفظ الخضراوات الأخرى، مثل القرنبيط والملفوف والجزر والبصل والخيار الصغير في المحلول الملحي، أما الفطر والـ Morels فتملح أيضاً، وهي عملية متبعة في كل من بولندا وروسيا.

7.2.17 عصير الخضار Vegetable Juices

تنظف الخضار وتغسل ثم تسلق وتقطع بالتفتيت في طاحون، وفي بعض الحالات، مثلاً مع البندورة، تطحن في البدء وتسخن الروبة إلى 70°C لبعض الوقت. يفصل العصير عندئذ في مكابس أو بالتنبيذ ثم يضاف الملح بنسبة 0.25-1%. تمزج العصائر غير الحامضة بحمض اللبن أو حمض الليمون. تخضع هذه المنتجات، من أجل ضمان الثبات أثناء التخزين، إلى البسترة في مبادلات حرارية صفائحية. وأكثر الخضار التي تعصر بهذه الطريقة هي البندورة، ويليهما أحياناً الخضار مثل الخيار والجزر والشمندر الأحمر والفجل والسرور كروت والكرفس والسبانخ.

8.2.17 معجون الخضار Vegetable Paste

يتكون معجون الخضار من روبة خضار ناعمة نزع منها القشور والبذور وذلك بإمرار الروبة خلال أداة نزع اللب، ولعل معجون البندورة المنقى هو الأكثر أهمية في هذا النوع من المنتجات، ويحتوي على نسبة من المادة الجافة 14-36%، ويحتوي على 0.8-2% من NaCl. يحضر "كتشب البندورة" بالمزج المسبق المكثف لمعجون البندورة (28% أو 38%) مع الخل والماء والسكر

والتوابل والمثبتات، يتبع ذلك بالمجانسة الناعمة بواسطة المطاحن الغروية إذا كان ذلك ضرورياً. تلتمح الدفعة عبر مبادل حراري صفيحي (90°م) وعمر جهاز نازع للغاز إلى جهاز تعبئة بالساحن ثم التبريد اللاحق. وإذا كانت المعالجة الحرارية مطوّلة تسبب ذلك بظهور عيوب مثل الكرملة وتغير اللون والمذاق المر، ويميل المنتج للانفصال ولاسيما بوجود فقاعات الهواء عندما تكون إزالة الغاز غير كافية، ومن الضروري أن تكون اللزوجة كافية. فإذا كان المحتوى الطبيعي من البكتين محافظاً عليه (مثلاً في معجون البندورة النقي) لا يكون ثمة حاجة لاستخدام عوامل التخانة. تخزن الزجاجات المليئة عادة مقلوبة رأساً على عقب وذلك لمنع حدوث عيب يعرف باسم (الرقبة السوداء) وهو استمرار عند رقبة الزجاجاة يلاحظ بين الحين والآخر بسبب ارتفاع مقدار الهواء في حيز الرأس.

ثمة معاجين خضار أخرى تأتي أهميتها في استعمالها بشكل رئيسي غذاءً للأطفال.

9.2.17 مساحيق الخضار Vegetable Powders

تحضر مساحيق الخضار بتجفيف العصير المقابل بدون إضافة أو بإضافة معززات تجفيف مثل النشاء أو منتج تدرك النشاء حتى الوصول إلى محتوى رطوبة بنسبة 3%. وطرائق التجفيف المستخدمة تعتمد على التجفيف بالتريزيد أو التجفيف بالأسطوانة تحت الفراغ أو بالتجفيد. والمنتج الأهم هنا هو مسحوق البندورة، أما المساحيق الأخرى مثلاً مسحوق السبانخ والشمندر الأحمر فتستخدم جزئياً ملونات للأطعمة.

3.17 المراجع

- Maga, J. A.: Potato flavor. *Food Reviews International* 10, 1 (1994)
- Mutti, B., Grosch, W.: Potent odorants of boiled potatoes. *Nahrung/Food* 43, 302 (1999)
- Ross, A.E., Nagel, D.L., Toth, B.: Evidence for the occurrence and formation of diazonium ions in the *Agaricus bisporus* mushroom and its extracts. *J. Agric. Food Chem.* 30, 521 (1982)
- Rotzoll, N., Dunkel, A., Hofmann, T.: Quantitative studies, taste reconstitution, and omission experiments on the key taste compounds in morel mushrooms (*morchella deliciosa* Fr.). *J. Agric. Food Chem.* 54, 2705 (2006)
- Salunkhe, D.K., Do, J.Y.: Biogenesis of aroma constituents of fruits and vegetables. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 8, 161 (1977)
- Schobinger, U.: *Frucht- und Gemüsesäfte*, Verlag Eugen Ulmer: Stuttgart. 1978
- Shah, B.M., Salunkhe, D.K., Olson, L.E.: Effects of ripening processes on chemistry of tomato volatiles. *J. Am. Soc. Hort. Sci.* 94, 171 (1969)
- Stamer, J.R.: Lactic acid fermentation of cabbage and cucumbers. In: *Biotechnology* (Eds.: Rhem, H.-J., Reed, G.), Vol. 5, p. 365, Verlag Chemie: Weinheim. 1983
- Talbur, W.F. Smith, O.R.A.: *Potato Processing*. AVI Publ., Westport, CT 1975
- Tiu, C.S., Purcell, A.E., Collins, W. W.: Contribution of some volatile compounds to sweet potato aroma. *J. Agric. Food Chem.* 33, 223 (1985)
- Whitfield, F.B., Last, J.H.: *Vegetables*. In: *Volatile compounds in foods and beverages* (Ed.: Maarse, H.) Marcel Dekker, Inc.: New York. 1991
- Adler, G.: *Kartoffeln und Kartoffelerzeugnisse*. Verlag Paul Bary: Berlin. 1971
- Böttcher, W.: *Technologie der Pilzverwertung*. Verlag Eugen Ulmer: Stuttgart. 1974
- Buttery, R.G., Teranishi, R., Flath, R. A., Ling, L. C.: Fresh tomato volatiles. Composition and sensory studies. ACS Symposium Series 388, American Chemical Society, Washington, DC 1989, p. 213
- Elbe, J.H. von: Influence of water activity on pigment stability in food products. In: *Water Activity: Theory and Applications to Food* (Eds.: Rockland, L.B., Beuchat, L.R.) Marcel Dekker, Inc.: New York. 1987
- Fenwick, G.R., Griffiths, N.M.: The identification of the goitrogen, (-)-5-vinyloxazolidine-2-thione (goitrin), as a bitter principle of cooked Brussels sprouts (*Brassica oleracea L. var. gemmifer*). *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 172, 90 (1981)
- Fernández Diez, M.J.: Olives. In: *Biotechnology* (Eds.: Rehm, H.-J., Reed, G.), Vol. 5, p. 379, Verlag Chemie: Weinheim. 1983
- Fischer, K.-H., Grosch, W.: Volatile compounds of importance in the aroma of mushrooms (*Psalliota bispora*). *Lebensm. Wiss. Technol.* 20, 233 (1987)
- Granvogl, M., Christlbauer, M., Schieberle, P.: Quantitation of the intense aroma compound 3-mercaptopentane-2-methylpentan-1-ol in raw and processed onions (*Allium cepa*) of different origins and in other Allium varieties using a stable isotope dilution assay. *J. Agric. Food Chem.* 52, 2797 (2004)
- Grosch, W.: Aromen von gekochten Kartoffeln, Trockenkartoffeln und Pommes frites. *Kartoffelbau* 50 (9/10), 362 (1999)
- Hadar, Y., Dosoretz, C.G.: Mushroom mycelium as a potential source of food flavour. *Trends in Food Science & Technology* 2, 214 (1991)

18. الفواكه ومنتجاتها Fruits and Fruit Products

1.18 الفواكه Fruits

1.1.18 مقدمة Foreword

تتضمن الفواكه: الفواكه الحقيقية والكاذبة إلى جانب بذور النباتات المستنبطة والبرية الحولية. وتصنف الفواكه عادة إلى فواكه تفاحية وفواكه ذات نوى، والتوتيات، وفواكه استوائية وتحت استوائية، وفواكه جافة قاسية القشرة وفواكه برية. يعرض (الجدول 1.18) أهم أنواع الفواكه مع المعطيات المتعلقة بتصنيفها النباتي واستخداماتها، بينما يقدم (الجدول 2.18) معطيات بشأن إنتاجها.

2.1.18 التركيب Composition

يتأثر تركيب الفواكه بشدة بأنواعها وبدرجة نضوجها، لذلك فالمعطيات الواردة هي ليست إلا دليلاً تقريبياً. يبين (الجدول 3.18) أن محتوى الفواكه من المادة الجافة (التوتيات والتفاحيات وذات النوى والحمضيات والفواكه الاستوائية) يمكن أن يتباين بين 10-20% والمقومات الرئيسية هي السكريات وعمليات السكريدات والحموض العضوية، بينما تأتي في المرتبة الثانية من حيث مقاديرها كل من مركبات النتروجين والشحميات. وتحتوي الفواكه المواد الصباغية ومواد الرائحة كمقومات ثانوية لها أهميتها من حيث تنبيهها للحواس، وكذلك الفيتامينات والمعادن ذات الأهمية التغذوية. وتتصف أنواع المكسرات بأنها شديدة التباين في التركيب (الجدول 4.18)، ويبلغ محتواها من الرطوبة نحو 10%، أما مركبات النتروجين فنسبتها تساوي نحو 20% وإن المحتوى من الشحميات مرتفع قد يصل 50%.

1.2.1.18 المركبات المحتوية على النتروجين N-Containing Compounds

تحتوي الفواكه نحو 0.1-1.5% من مركبات النتروجين، تكون البروتينات فيها نحو 35-75%. أما الحموض الأمينية الحرة فهي أيضاً واسعة الانتشار. وثمة مركبات نتروجين أخرى لكنها في المرتبة الثانية من حيث المقادير. وقد سلفت الإشارة للتو إلى القيمة الخاصة للمكسرات بمحتواها العالي من البروتينات.

1.1.2.1.18 البروتينات والإنزيمات Proteins, Enzymes

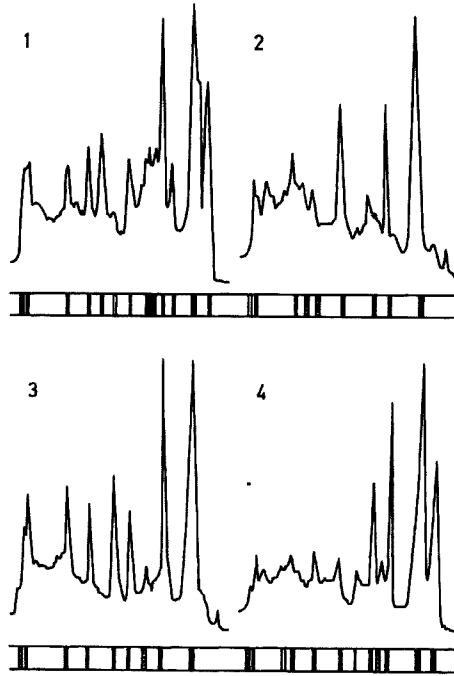
يتباين جزء البروتينات بشدة بتباين نوع الفاكهة ودرجة نضوجها، ويتكون هذا الجزء في أغلبه من الإنزيمات. فإلى جانب تلك الإنزيمات ذات الصلة باستقلاب السكريات (مثلاً الإنزيمات المحللة للبروتين، والسيلولاز، والأميلاز والفسفوريلاز والسكراراز، والإنزيمات من حلقة فسفات البننوز، والالدولاز)، ثمة إنزيمات تدخل في استقلاب الشحميات، (مثلاً: الليباز والليوكسيجيناز، والإنزيمات التي تدخل في التخليق البيولوجي للشحم) وفي حلقتي حمض الستريك والغليوكريكولات، وإنزيمات أخرى كثيرة مثل الفسفاتاز الحمضية والريبونوكلياز والاستراز والكاتالاز والبيروكسيداز والفينولوكسيداز و-O-متيل ترانسفيراز.

الجدول 1.18 الفواكه الصالحة للأكل: تصنيف

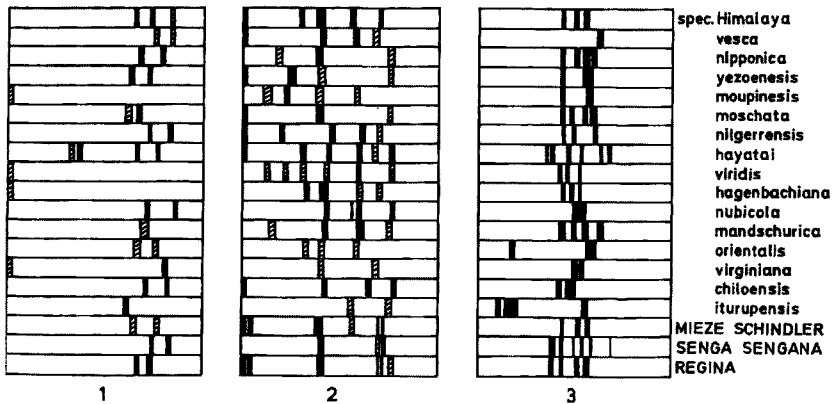
الرقم	الاسم الشائع	الاسم اللاتيني	العائلة	طريقة الاستهلاك
التفاحيات Pomme fruits				
1	التفاح	<i>Malus sylvestris</i>	Rosaceae	طازج، مجفف، معجون، هلام، عصير، شراب، براندي
2	الكمثرى	<i>Pyrus communis</i>	Rosaceae	طازج، مجفف، خشاف، براندي
3	السفرجل بشكل التفاح بشكل الكمثرى	<i>Cydonia oblonga</i> var. <i>maliformis</i> var. <i>pyrifomis</i>	Rosaceae	هلام، من مكونات عصير التفاح
الفواكه ذات النوى				
4	المشمش	<i>Prunus armeniaca</i>	Rosaceae	طازج، مجفف، خشاف، مربى، عصير، براندي
5	الدراق	<i>Prunus persica</i>	Rosaceae	طازج، خشاف، عصير، براندي
6	البرقوق/الخنوخ	<i>Prunus domestica</i>	Rosaceae	طازج، مجفف، خشاف، مربى، براندي
7	الكرز الحامض	<i>Prunus cerasus</i>	Rosaceae	طازج، خشاف، مربى، عصير، براندي
8	الكرز الحلو	<i>Prunus avium</i>	Rosaceae	طازج، ملبس، خشاف
التوتيات				
9	التوت الأسود	<i>Rubus fruticosus</i>	Rosaceae	طازج، مربى، هلام، عصير، حمر، مسكر معطر
10	فريز	<i>Fragaria vesca</i>	Rosaceae	طازج، خشاف، مربى، براندي
11	عنب الدب	<i>Vaccinium myrtillus</i>	Ericaceae	طازج، خشاف، مربى، براندي
12	توت العليق	<i>Rubus idaeus</i>	Rosaceae	طازج، مربى، قطر هلامي، براندي
13	الكشمش الأحمر	<i>Ribes rubrum</i>	Saxifragaceae	طازج، هلام، عصير، براندي
14	الكشمش الأسود	<i>Ribes nigrum</i>	Saxifragaceae	طازج، عصير، مسكر معطر
15	عنب الأجراس	<i>Vaccinium vitis-idaea</i>	Ericaceae	خشاف
16	توت بري	<i>Ribes uva-crispa</i>	Saxifragaceae	غير الناضج: خشاف. الناضج: طازج، مربى، عصير
17	العنب	<i>Vites vinifera</i> ssp. <i>vinifera</i>	Vitaceae	طازج، مجفف (الزبيب)، عصير، الحمر، براندي
الحمضيات				
18	البرتقال	<i>Citrus sinensis</i>	Rutaceae	طازج، عصير، مربى
19	الجريب فروت (ليمون الجنة)	<i>Citrus paradisi</i>	Rutaceae	طازج، عصير
20	الكوم كوات	<i>Fortunella margarita</i>	Rutaceae	طازج، خشاف، مربى
21	المندرين	<i>Citrus reticulata</i>	Rutaceae	طازج، خشاف
22	ليمون هندي	<i>Citrus maxima</i>	Rutaceae	طازج، عصير
23	نارنج	<i>Citrus aurantium</i> ssp. <i>aurantium</i>	Rutaceae	ملبس، مربى
24	الليمون	<i>Citrus limon</i>	Rutaceae	عصير
25	الليمون الحامض	<i>Citrus medica</i>	Rutaceae	قشر ملبس
فواكه استوائية				
26	الكرز الهندي (الأسرولا)	<i>Malpighia emarginata</i>	Malpighiaceae	طازج، خشاف، عصير
27	الأناناس	<i>Ananas comosus</i>	Bromeliaceae	طازج، خشاف، مربى، عصير

طازج	Lauraceae	Persea americana	الأفوكادو	28
طازج، مجفف، مطبوخ، مخبوز	Musaceae	Musa	الموز	29
طازج	Annonaceae	Annona cherimola	الكريمويا (قشدة هندية)	30
طازج، مجفف	Arecaceae	Phoenix dactylifera	التمر	31
طازج، مجفف، مري، نبيذ	Moraceae	Ficus carica	التين	32
طازج	Cactaceae	Opuntia ficus-indica	التين الهندي	33
خشاف، عصير	Myrtaceae	Psidium guajava	الجوافة	34
طازج، ملبس، خشاف	Ebenaceae	Diospyros kaki	الطننج	35
طازج، خشاف	Actinidiaceae	Actinidia chinensis	الكوي	36
طازج، مجفف، خشاف	Sapindaceae	Litchi chinensis	الليبية	37
طازج، خشاف، عصير	Anacardiaceae	Mangifera indica	المانغو	38
			البطيخ	39
طازج	Cucurbitaceae	Cucumis melo	البطيخ الأصفر	
طازج	Cucurbitaceae	Citrullus lanatus	البطيخ الأحمر	
طازج، خشاف، عصير	Caricaceae	Carica papaya	البابايا	40
طازج، عصير	Passifloraceae	Passiflora edulis	فاكهة الحب (زهرة الألام)	41
طازج	Caesalpiniaceae	Cassia fistula	المطر الذهبي (خربوب هندي)	42
			المكسرات	
محمص	Anacardiaceae	Anacardium occidentale	الكاجو (بلاذر غربي)	43
محمص، مملح	Fabaceae	Arachis hypogaea	فستق العبيد	44
طازج، مخبوز وفي الحلويات	Betulaceae	Corylus avellana	البندق	45
المنتجات المخبوزة وفي الحلويات، منكهة	Rosaceae	Prunus dulcis	اللوز	46
منتجات المخبوزات والحلويات		var. dulcis	الحلو	
		var. amara	المر	
طازج	Lecythidaceae	Bertholletia excelsa	جوز البرازيل	47
طازج، مملح، منكه للنقانق، مزين المنتجات المخبوزة	Anacardiaceae	Pistacia vera	الفستق الحلبي	48
طازج، مملح، تنكيه، الفاكهة غير الناضجة في الخل والمحفوظات الحاوية سكر	Juglandaceae	Juglans regia	الجوز (العادي)	49
			الفواكه البرية	
مربى، حمر	Rosaceae	Rosa sp.	الأوراك الحمر	50
عصير، مري	Caprifoliaceae	Sambucus nigra	ثمر (الخممان)	51
جام، مري	Elaeagnaceae	Hippophae rhamnoides	النبق البحري	52

تكون طرز البروتين والإنزيم، التي يمكن الحصول عليها، مثلاً، بالفصل بالرحلان الكهربائي، ذات نوعية عالية الارتباط للفواكه، مما يسمح باستخدامها في التمييز بين الأنواع بالتحليل الكيميائي. يبين (الشكل 1.18) طرز البروتين في مختلف أنواع العنب، وهذا ويعرض (الشكل 2.18) طرز الإنزيمات في مختلف أنواع الفريز وأصنافه.



الشكل 1.18 طراز البروتين لمختلف أنواع النبيذ، التي حصل عليها بالرحلان البوري متساوي التوتر (pH 3-10) باستخدام سيفادكس G-75 كوسط هلامي داعم. استخدم أزرق كوماسي للتلوين. يظهر الشكل مخطط الرحلان الكهربائي ومخطط الكثافة الموافق، تدل الأرقام 1, 2, 3, 4 على مناطق الاستنبات التي أخذ منها النبيذ المدروس وهي موريو موسكات 2-مولر تورغو، 3 رولندر، 4 سلفانز (بحسب Drawert and Mueller 1973)



الشكل 2.18 طرز الإنزيم لبعض أنواع الفريز (*Fragaria sp.*) و(*Fragaria ananas*) نتيجة الرحلان الكهربائي على هلام قرصي PAGE. هلام التكتيف كبير المسام pH 6.7، هلام الفصل صغير المسام، pH 8.9. 1 بيروكسيداز: حضن مع o-التولويدين/H₂O₂ عند pH 7. 2 استراز: حضن مع α-نفتيل أسيتات عند pH 7، يُدَيَّر α-نفتول ومن ثم يربط بـ p-كلوروانيلين. 3 نازعة هيدروجين المالات: حضن بالمالات، نثرو-بلو (أزرق)-تثرازوليوم كلورايد وثنائي نوكلبوتيد التيكوتيناميد والأدينين NAD عند pH 7.5 (بحسب Drawert وآخرون، 1974).

2.1.2.1.18 Free Amino Acids الحموض الأمينية الحرة

تبلغ نسبة الحموض الأمينية الحرة وسطياً 50% من مركبات N-الدوابة، ويكون طراز الحمض الأميني نموذجياً لكل

فاكهة، مما يسمح باستخدامه في التحليل لتمييز منتج الفاكهة. يعرض (الجدول 5.18) بعض المعطيات ذات الصلة.

الجدول 2.18: إنتاج الفواكه في 2006 (1000 طن)

القارة	الفواكه، الاجمالي	المكسرات، الاجمالي	العنب	الزبيب	التمر
العالم	526,496	11,106	68,953	1189	6704
افريقيا	67,848	1676	3822	41	2413
أمريكا، الوسطى	106,024	208	260	4	3
الشمالية أمريكا،	25,316	1305	6172	320	15
الجنوبية والكاريبي أمريكا	106,024	599	6999	85	3
آسيا	244,643	6403	20,740	635	4261
أوروبا	73,058	1070	29,097	79	13
أستراليا	6965	52	2123	30	-

القارة	التفاح	الأحاص	الدراق	الخوخ	البرتقال
العالم	63,805	19,540	17,189	9431	64,795
افريقيا	2006	651	810	244	5620
أمريكا، الوسطى	632	30	223	74	5260
أمريكا، الشمالية	4909	770	941	415	9000
أمريكا، الجنوبية والكاريبي	4368	827	1166	505	26,118
آسيا	36,768	13,906	9639	5505	16,721
أوروبا	14,952	3212	4515	2727	6757
أستراليا	800	174	119	34	580

القارة	البوسفي	الليمون	الجريب فروت	المشمش	الأفوكادو
العالم	25,660	12,990	4563	3251	3317
افريقيا	1483	832	665	502	396
أمريكا، الوسطى	342	2087	465	2	1201
أمريكا، الشمالية	417	942	1118	41	247
أمريكا، الجنوبية والكاريبي	2800	5295	1093	54	165
آسيا	18,008	4324	1616	1735	429
أوروبا	2843	1552	60	895	94
أستراليا	109	46	13	23	57

القارة	الجواقة، المانغا	الأناناس	الموز	البابايا
العالم	30,541	18,261	70,756	6591
افريقيا	3003	2598	7755	1422
أمريكا، الوسطى	2342	2191	7137	964
أمريكا، الشمالية	3	192	9	13
أمريكا، الجنوبية والكاريبي	5098	6060	24,897	134
آسيا	22,383	9273	36,457	1926
أوروبا	-	2	393	-
أستراليا	55	135	1244	12

الجدول 2.18: يتبع

العالم	القارة	الفريز	التوت البري، التوتيات	العليق (الكشمش)	اللوز	الفسق الحلي
4082		1155	760	1766	576	
227	افريقيا	3	-	214	1	
202	أمريكا، الوسطى	8	-	-	-	
1279	أمريكا، الشمالية	109	-	716	122	
297	أمريكا، الجنوبية والكاربي	14	-	10,651	-	
711	آسيا	510	2	418	440	
1539	أوروبا	411	748	396	12	
29	استراليا	108	9	12	-	
العالم	القارة	البندق	الكستناء	الكاجو	الجوز	الأعشاب
961		1180	3103	1664		
-	افريقيا	-	1059	42		
-	أمريكا، الوسطى	-	8	80		
41	أمريكا، الشمالية	-	-	308		
-	أمريكا، الجنوبية والكاربي	42	247	107		
737	آسيا	1013	1797	891		
183	أوروبا	125	-	316		
-	استراليا	-	-	-		
العالم	البلد	الفواكه، الاجمالي	البلد	المكسرات، الاجمالي	البلد	الأعشاب
93,410	الصين		الصين	1625	يطاليا	8326
43,525	الهند		الولايات المتحدة الأمريكية	1305	فرنسا	6693
37,736	البرازيل		الهند	1092	اسبانيا	6402
27,328	الولايات المتحدة الأمريكية		تركيا	1000	الصين	6375
17,812	ايطاليا		فيتنام	950	الولايات المتحدة الأمريكية	6094
16,514	اسبانيا		نيجيريا	727	تركيا	4000
15,406	اندونيسيا		ايران	507	ايران	2964
15,385	مكسيك		ايطاليا	328	الأرجنتين	2881
13,848	ايران		البرازيل	271	تشيلي	2250
13,582	فيليبين		اسبانيا	268	اليابان	2098
12,563	تركيا		إندونيسيا	264	أستراليا	1981
9874	نيجيريا		∑ (%) ^ع	75	جنوب افريقيا	1550
9731	أوغندا				∑ (%) ^ع	75
9682	فرنسا					
8648	تايلندا					
8351	أرجنتين					
8196	مصر					
7910	كولومبيا					
7536	إكوادور					
6379	باكستان					
5691	فيتنام					
5690	جنوب افريقيا					
75	∑ (%) ^ع					

الجدول 2.18: يتبع

البلد	الزبيب	البلد	التين	البلد	التفاح
تركيا	376	مصر	1170	الصين	26,066
الولايات المتحدة الأمريكية	320	ايران	997	الولايات المتحدة الأمريكية	4569
ايران	146	السعودية	970	ايران	2662
اليونان	77	باكستان	507	بولندا	2305
تشيلي	64	الجزائر	491	ايطاليا	2113
جنوب افريقيا	40	السودان	328	تركيا	2002
أوزبكستان	39	عمان	259	الهند	1739
استراليا	30	ليبيا	181	فرنسا	1705
أرجنتين	17	الصين	125	روسيا	1617
سوريا	12	تونس	125	تشيلي	1350
Σ (%) ^c	94	Σ (%) ^c	77	الأرجنتين	1272
				ألمانيا	948
				Σ (%) ^c	76
البلد	الأحاص	البلد	الدراق + الخوخ الأملس	البلد	الخوخ+الشوك الأسود
الصين	11,988	الصين	7510	الصين	4535
ايطاليا	907	ايطاليا	1665	رومانيا	599
الولايات المتحدة الأمريكية	758	اسبانيا	1256	صربيا	556
اسبانيا	590	الولايات المتحدة الأمريكية	916	الولايات المتحدة الأمريكية	412
أرجنتين	510	اليونان	864	تشيلي	255
كوريا	431	تركيا	553	فرنسا	230
اليابان	319	ايران	456	تركيا	214
تركيا	318	فرنسا	401	ايطاليا	180
جنوب افريقيا	316	مصر	360	اسبانيا	160
هولندا	222	تشيلي	315	ايران	146
Σ (%) ^c	84	Σ (%) ^c	83	Σ (%) ^c	83
البلد	البرتقال	البلد	اليوسفي	البلد	الليمون والليمون الحامض
البرازيل	18,059	الصين	13,240	المكسيك	1866
الولايات المتحدة الأمريكية	9000	اسبانيا	2000	الهند	1618
المكسيك	3980	البرازيل	1233	أرجنتين	1393
الهند	3469	اليابان	842	البرازيل	1031
اسبانيا	3211	تركيا	791	الولايات المتحدة الأمريكية	942
الصين	2765	ايران	702	اسبانيا	868
ايطاليا	2356	تايلندا	670	الصين	783
ايران	2253	مصر	665	تركيا	710
اندونيسيا	2214	أرجنتين	660	ايران	615
مصر	1789	باكستان	639	ايطاليا	583
Σ (%) ^c	76	Σ (%) ^c	84	Σ (%) ^c	80

الجدول 2.18: يتبع

الأفوكادو	البلد	المشمش	البلد	الجريب فروت	البلد
1137	المكسيك	460	تركيا	1118	الولايات المتحدة الأمريكية
247	الولايات المتحدة الأمريكية	276	ايران	505	الصين
228	اندونيسيا	236	أوزبكستان	415	جنوب افريقيا
186	كولومبيا	222	ايطاليا	380	المكسيك
169	البرازيل	190	باكستان	282	سوريا
163	تشيلي	180	فرنسا	266	اسرائيل
114	دومينيكان	167	الجزائر	191	أرجنتين
103	البيرو	141	اسبانيا	180	تركيا
90	الصين	129	المغرب	170	كوبا
83	اثيوبيا	120	اليابان	154	الهند
76	Σ (%) ^c	101	سوريا	80	Σ (%) ^c
		85	الصين		
		84	جنوب افريقيا		
		73	اليونان		
		73	مصر		
		83	Σ (%) ^c		
الموز	البلد	الأناناس	البلد	الجوافة والمانغا	البلد
11,710	الهند	2705	تايلندا	11,140	الهند
7088	البرازيل	2487	البرازيل	3550	الصين
7053	الصين	1834	فيليبين	2243	باكستان
6795	فيليبين	1400	الصين	2050	المكسيك
6118	إكوادور	1229	الهند	1800	تايلندا
5178	اندونيسيا	1200	كوستاريكا	1413	اندونيسيا
2353	كوستاريكا	925	اندونيسيا	1348	البرازيل
2197	المكسيك	895	بحريا	937	فيليبين
1865	تايلندا	628	المكسيك	732	نيجريا
1765	كولومبيا	600	كينيا	380	مصر
1539	بورندي	76	Σ (%) ^c	84	Σ (%) ^c
76	Σ (%) ^c				
البلد	البلد	البلد	البلد	البلد	البلد
	البرازيل	الولايات المتحدة الأمريكية	البلد	البلد	البلد
	1259	1574	الولايات المتحدة الأمريكية	1574	البرازيل
	334	806	اسبانيا	806	المكسيك
	235	783	روسيا	783	الهند
	211	759	تركيا	759	نيجريا
	205	549	كوريا	549	اندونيسيا
	194	259	بولندا	259	اثيوبيا
	192	218	المكسيك	218	كونغو
	191	171	اليابان	171	البيرو
	173	157	ألمانيا	157	فيليبين
	131	151	ايطاليا	151	فروبيلا
	77	82	Σ (%) ^c	82	Σ (%) ^c

الجدول 2.18: يتبع

البلد	التوت البري وأنواع التوت الأخرى	البلد	الكشمش	البلد	اللوز
ايران	212	روسيا	435	الولايات المتحدة الأمريكية	716
روسيا	184	بولندا	195	اسبانيا	220
فيتنام	106	المملكة المتحدة	21	سوريا	120
الولايات المتحدة الأمريكية	99	النمسا	19	ايطاليا	113
صربيا	80	أوكرانيا	16	ايران	109
تركيا	55	تشيكيا	12	المغرب	83
بولندا	53	ألمانيا	11	الجزائر	54
الصين	40	دجمارك	10	تونس	50
أوكرانيا	19	نيوزلندا	8	اليونان	47
أرمينيا	12	لتوانيا	6	تركيا	43
المملكة المتحدة	10	Σ (%) ^c	96	Σ (%) ^c	88
Σ (%) ^c	75				
البلد	الفاستق الحلبي	البلد	البندق	البلد	الكستناء
ايران	230	تركيا	661	الصين	850
الولايات المتحدة الأمريكية	122	ايطاليا	142	كوريا	76
تركيا	110	الولايات المتحدة الأمريكية	41	تركيا	54
سوريا	60	اسبانيا	25	ايطاليا	52
الصين	36	أذربيجان	25	بوليفيا	41
اليونان	9	ايران	18	البرتغال	29
ايطاليا	3	جورجيا	17	اليابان	23
تونس	1	الصين	14	اليونان	21
باكستان	1	فرنسا	6	فرنسا	10
Σ (%) ^c	100	بولندا	3	اسبانيا	10
		Σ (%) ^c	99	Σ (%) ^c	99
البلد	الكاجو	البلد	الجوز		
فيتنام	942	الصين	499		
نيجيريا	636	الولايات المتحدة الأمريكية	308		
الهند	573	ايران	150		
البرازيل	236	تركيا	130		
اندونيسيا	122	المكسيك	80		
فيليبين	113	أوكرانيا	60		
ساحل العاج	94	رومانيا	38		
تنزانيا	90	فرنسا	36		
غينيا بيساو	85	الهند	36		
موزامبيق	68	مصر	32		
Σ (%) ^c	95	Σ (%) ^c	80		

^a بدون البطيخ والمكسرات. *

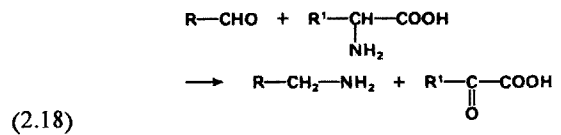
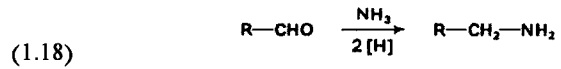
^b تشمل التانجرين، اليوسفي والستاسوماس (يوسفي ساتروما) tangerines, clementines and satsumas.

^c الانتاج العالمي = 100%.

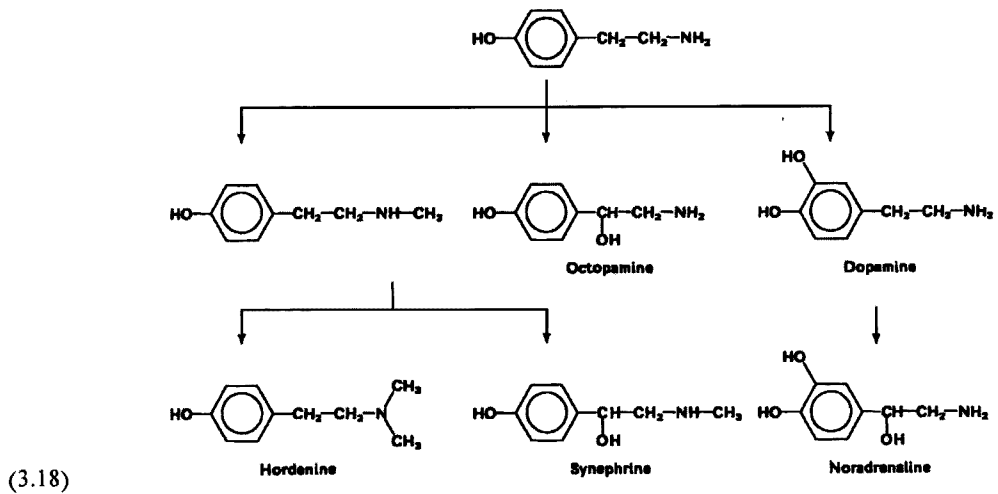
وإلى جانب الحموض الأمينية المعهودة التي تدخل في بنية البروتينات، توجد في الفاكهة الحموض الأمينية اللابروتينية، وتوجد في أنسجة النبات الأخرى. ومن الأمثلة عليها 2-(ميتيلين سايكلوبروبيل)-غليسين السام (I) في فواكه الليثية والهيوبوغليسين A السام (II) في الآكي (جامايكا)، وحمض 1-أمينو سايكلوبروبان-1-كربوكسيلك (X) في التفاح والكمثرى ومفروق-4-مثيل برولين (XXII) و4-هدروكسي متيل برولين (XXIII-XXV) و4-ميتيلين برولين (XXVI) في التفاح، وفي الزعرور الياباني (آكي دنيا) (اللقواط)، وحمض 3,4-ثنائي هيدروكسي غلوتاميك (XXXV) في الكشمش الأحمر، و4-ميتيلين غلوتامين (XXXII) في فستق العبيد، و3-أمينو-3-كربوكسي بيروليدين (LIV) في الكاجو. ستناقش الحموض الأمينية اللابروتينية بالتفصيل في (الفقرة 2.1.2.1.17). توافق الأرقام الرومانية المعطاة بين قوسين، (الجدولين 5.17 و6.17).

3.1.2.1.18 الأمينات Amines

يصادف عدد من الأمينات الالفاتية والعطرية في مختلف الفواكه والخضراوات (الجدول 6.18 و7.18 والفقرة 1.2.4.1.18)، وهي تتشكل جزئياً من الحموض الأمينية بنزع الكربوكسيل من الحمض الأميني، كما في التفاح، أو بالأمينية (قارن التفاعل 1.18)، أو بنقل الأمين في الألدهيدات (قارن التفاعل 2.18).



تشتق بعض الأمينات من التيرامين (مثلاً الهوردنين، والساييفرين، والأوكتوبامين، والدوبامين، والنورأدرينالين، قارن المعادلة 3.18) وأخر من الترتوفان (سيروتونين والتربتامين، والميلاتونين، قارن المعادلة 4.18). يمكن أن يؤثر وجود هذه الأمينات الفعالة بيولوجياً في الفواكه والخضار (الجدول 7.18) في تراكيزها في مصبل الإنسان.



الجدول 3.18: التركيب الوسطي الكيميائي للفواكه (كنسبة % من الجزء الصالح للأكل)

الفاكهة	المادة الجافة	السكر الكلي	الحموضة القابلة للمعايرة	الألياف الغذائية	البكتين ^P	الرماد	pH
التفاح	16.0	11.1	0.6	2.1	0.6	0.3	3.3
الأجاص	17.5	12.4	0.2	3.1	0.5	0.4	3.9
المشمش	14.7	8.5	1.4	1.6	1.0	0.6	3.7
الكرز الحامض	14.7	9.9	1.8	1.0	0.3	0.5	3.4
الكرز الحلو	17.2	13.3	1.0	1.3	0.3	0.6	4.0
الدراق	12.9	8.5	0.6	1.9	0.5	0.5	3.7
الخوخ	16.3	10.2	1.5 (Å) ^c	1.6	0.9	0.5	3.3
التوت الأسود	15.3	6.2	1.7	3.2	0.5	0.5	3.4
الفرز	10.2	5.7	1.1	1.6	0.5	0.5	
الكشمش الأحمر	15.3	4.8	2.3 (C) ^c	3.5	0.9	0.6	3.0
الكشمش الأسود	18.7	6.3	2.6 (C) ^c	6.8	1.7	0.8	3.3
توت العليق	15.5	4.5	2.1 (C) ^c	4.7	0.4	0.5	3.4
العنب	18.9	15.2	0.9 (W) ^c	1.5	0.3	0.5	3.3
البرتقال	14.3	8.3	1.1	1.6		0.5	3.3
الجريب فروت	11.4	7.4	1.5	1.6		0.4	3.3
الليمون	9.8	3.2	4.9			0.5	2.5
الأناناس	15.4	12.3	0.7	1.0		0.4	3.4
الموز	26.4	20.0	0.6(Å) ^c	1.8	0.9	0.8	4.7
Cherimoya	25.9	13	0.2			0.9	
التمر	80	65.1	1.3	8.7		1.8	
التين	20	13	0.4	2.0	0.6	0.7	
الجوافة	17	5.8	0.9	5.2	0.7	0.7	
المانغو	19	12.5	0.3	1.7	0.5	0.5	
البابايا	11	7.1	0.1	1.7	0.6	0.6	

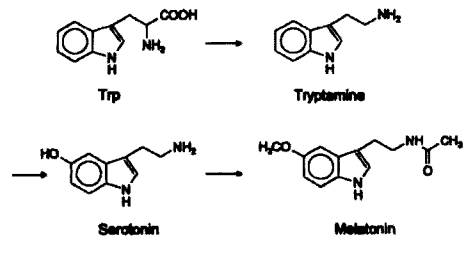
^a مجموع: حمض الستريك + حمض المالك + حمض الطرطر

^b عبر عن النتائج كبيكات الكلسيوم

^c حسب كحمض المالك (M) وستريك (C) وحمض الطرطر (T).

الجدول 4.18: التركيب التقريبي للفواكه ذات القشرة من المكسرات (كنسبة % من الجزء الصالح للأكل)

الفاكهة	رطوبة	مركبات-N (N × 5.3)	شحميات	السكريات المتاحة	رماد	ألياف غذائية
كاجو	4.0	16	42.2	30.5	2.9	2.9
فستق العبيد	5.0	25.3	47.5	7.5	2.2	11.7
بندق	5.2	12.0	66.0	10.5	2.5	8.2
فستق حلي	5.9	17.6	53.5	11.6	2.7	10.6
لوز	5.7	20.5	56.0	5.4	2.7	13.5
جوز	4.4	15.0	64.4	10.6	2.0	6.1



الجدول 5.18 الحموض الأمينية الحرة في الفواكه (% من إجمالي الحموض الأمينية الحرة)

Pip ^c	Arg	His	Abu ^b	Ala	Pro	Thr	Ser	Gln	Glu	Asn	Asp	الفاكهة
			5	7	2	3	10		15	17	21	عصير التفاح
			3	9	14	2	11		10	9	10	عصير الأجاج
	27		6	9	31	6			13		3	العنب
			12	17	8		5	24	17	7		كشمش أسود
	23-0		73-4	26-3	79-8		37-4	63-3	93-6	188-20	115-7	البرتقال ^a
	45-20	76		27-4		10	310		90-8		99-34	الجريب فروت ^a
	106-25		20-4	31-1			28-12		35-6		60-19	الليمون ^a
10-5		15-10	10-5					15-10		15	10-5	الموز

^a القيم بالمغ/100 مل عصير.^b γ-أمينو حمض البوتيريك.^c حمض الباي بيكولينيك.

الجدول 6.18 الأمينات في الفواكه.

الأمينات	الفاكهة
Methylamine, ethylamine, propylamine, butylamine, hexylamine, octylamine, dimethylamine, spermine, spermidine	التفاح
Dopamine	الخوخ
Feruloylputrescine, methyltyramine, synephrine	البرتقال
Feruloylputrescine	الجريب فروت
Tyramine, synephrine, octopamine	الليمون
Tyramine, serotonin	الأناناس
Tyramine, dopamine	الأفوكادو
Methylamine, ethylamine, isobutylamine, isoamylamine, dimethylamine, putrescine, spermidine, ethanolamine, propanolamine, histamine, 2-phenyl-ethylamine, tyramine, dopamine, noradrenaline, serotonin	الموز

الجدول 7.18 تركيز التريبتامين والسيروتونين والميلاتونين في الفواكه والخضار^a

نوع الفاكهة/الخضار	سيروتونين (مغ/كغ)	تريبتامين (مغ/كغ)	ميلاتونين (ن غ/كغ)
الموز	11.7	0.03	466
الكوي	6.2	4.2	
الأناناس	29.0	1.4	
الكرز			15-2
الجوز	278.9		
الخيار			86
البندورة		2.9	506-112

^a المرجع: الوزن الطازج

2.2.1.18 السكريات Carbohydrates

1.2.2.1.18 أحادي السكاريد Monosaccharides

هناك إلى جانب الغلوكوز والفركتوز اللذين تتباين النسبة بينهما بشدة من فاكهة إلى أخرى (الجدول 8.18) سكريات أحادية أخرى لكن بمقادير جد زهيدة. مثلاً يوجد الأرابينوز والكريلوس في عدة أنواع من الفاكهة. ويعد الأوكادو حالة استثنائية نظراً لاحتوائه عدداً من السكاكر العالية بنسب تصل إلى 0.2-5% من الوزن الطازج (D-مانوهيتولوز، D-تالوهيتولوز، D-غلوسيرو-D-غالاكتوهيتوز، D-غلوسيرو-D-مانواوكتولوز وD-غلوسيرو-L-غالاكتو اوكتولوز وD-إريثرو و-L-غلوكونونولوز وD-إريثرو-L-غالاكتو نونولوز). يوجد الهبتولوز بكميات ضئيلة في أنسجة التفاح والدراق والفريز وكذلك في قشور الجريب فروت، والدراق والعنب.

الجدول 8.18: محتوى السكر في مختلف الفواكه (% من الجزء الصالح للأكل)

الفاكهة	الغلوكوز	الفركتوز	السكروز
التفاح	1.8	5.7	2.4
الكمثرى	1.8	6.7	1.8
المشمش	1.9	0.9	5.1
الكرز	6.9	6.1	0.2
الدراق	1.0	1.2	5.7
الخوخ	3.5	2.0	3.4
التوت الأسود	3.2	2.9	0.2
الفريز	2.2	2.3	1.3
الكشمش الأحمر	2.0	2.5	0.3
الكشمش الأسود	2.4	3.1	0.7
التوت البري	1.8	2.1	1.0
العنب	7.2	7.4	0.4
البرتقال	2.4	2.4	3.4
الجريب فروت	2.0	2.1	2.9
الليمون	1.4	1.4	0.4
الأناناس	2.3	2.4	7.9
الموز	3.5	3.4	10.3
التمر	25.0	24.9	13.8
التين	5.5	4.0	0.0

2.2.2.1.18 قليلة السكاريد Oligosaccharides

يعد السكروز قليل السكاريد الغالب، وليس لثنائي السكاريدات الأخرى أهمية كمية تذكر. يوجد المالتوز بكميات ضئيلة في العنب والموز والجوافة. وقد جرى التعرف على كل من المليبوز والرافينوز والستاركيوز في العنب، وكُشف عن 6-كستوز في الموز الناضج.

توجد قليلة السكاريد الأخرى لكن بمقادير جد زهيدة. ويمكن أن تتباين نسبة السكر المرجع إلى السكروز بدرجة كبيرة (الجدول 8.18)، فبعض الفواكه لا تحتوي السكروز (مثلاً الكرز والعنب والتين)، بينما يحتوي بعضها الآخر السكروز بنسب تزيد على السكر المرجع (المشمش والدراق والأناناس).

3.2.2.1.18 سكريات كحولية Sugar Alcohols

يصادف D-سوربيتول في الفواكه من العائلة الوردية Rosaceae (فاكهة التفاحيات وفاكهة النوى)، فمثلاً يبلغ تركيزه 300-800ملغ/100مل في عصير التفاح. ونظراً لخلو الفواكه مثل التوت والحمضيات والأناناس والموز من السوربيتول، لذلك يعد الكشف عنه ذا أهمية تحليلية في تقويم النبيذ ومنتجات الفاكهة الأخرى. يوجد الميزو-اينوزيتول كذلك في الفاكهة، ففي عصير البرتقال يتراوح تركيزه بين 130-170ملغ/100مل.

4.2.2.1.18 عديدة السكاريد Polysaccharides

تحتوي الفواكه جميعاً السيلولوز والهيميسيلولوز (البنتوزات) والبكتين. وحدات البنية في عديدة السكاريد هذه هي الغلوكوز والغالكتوز والمانوز والأرابينوز والكراليلوز والرامنوز والفركتوز وحمض الغالاكتورونيك وحمض الغلوكورونيك. يؤثر النضج بوجه خاص في جزء البكتين في الفاكهة، ويرافق تناقص البكتين غير الذواب ازدياد في جزء البكتين الذواب، وإن البكتين الكلي قد يتعرض للنقصان. يوجد النشاء بشكل رئيسي في الفواكه غير الناضجة، ويتناقص محتواه إلى مقدار جد زهيد مع تقدم النضج. وما يستثنى الموز الذي قد يصل محتواه من النشاء إلى 3% أو يزيد حتى في الموز الناضج، وكذلك الحال مع ثمار المكسرات مثل الكاجو والجوز البرازيلي.

3.2.1.18 الشحميات Lipids

على العموم يكون محتوى الفواكه من الشحميات منخفضاً، 0.1-0.5% من الوزن الطازج، ما عدا بذور الفواكه والجوز بأنواعه، فهي تحتوي مستويات أعلى من الشحوم (الجدول 4.18)، كذلك فإن الأنسجة في فاكهة الأفوكادو تكون غنية بالشحوم، ويتكون جزء الشحوم في الفاكهة من ثلاثي أسيل غليسرول والشحوم السكرية والفسفورية وأشباه الكاروتين وأشباه ثلاثي التربين (التري تربين) والشمع.

الجدول 9.18 الشحميات في أنسجة التفاح (% من الشحوم الكلية).

Triacylglycerols	5	Sterols	15
Glycolipids	17	Sterol esters	2
Phospholipids	47	Sulfolipids	1
		Others	15

1.3.2.1.18 شحميات أنسجة في الفاكهة (عدا أشباه الكاروتين وأشباه ثلاثي تربين)

Fruit Flesh Lipids (Other than Carotenoids and Triterpenoids)

يعرض (الجدول 9.18) أجزاء الشحوم في أنسجة التفاح، ويتبين أن الشحوم الفسفورية هي السائدة، إذ تبلغ نسبتها 50% من الشحميات والحموض الدسمة الأكثر شيوعاً هي حمض البالمتيك وكذلك حمض الأوليك وحمض اللينوليك (الجدول 10.18).

2.3.2.1.18 أشباه الكاروتين Carotenoids

تنتشر أشباه الكاروتينات بشكل واسع في الفواكه، ويعد وجودها في بعض الأنواع من الفواكه، مثل الحمضيات والدراق والبطيخ، العامل الأهم في تحديد اللون. يلخص (الجدول 11.18) أهم أشباه الكاروتين التي تصادف في الفاكهة، بينما يعطي (الجدول 12.18) تركيب أشباه الكاروتين في بعض أنواع الفاكهة.

الجدول 10.18 تركيب الشحميات من الحموض الدسمة في أنسجة بعض الفواكه (% من الحموض الدسمة الكلية)

الموز	التفاح	الأفوكادو	الحمض الدسم
+	0.6	+ ^a	12:0
0.6	0.6	+	14:0
58	30	15	16:0
8.3	0.5	4	16:1
2.5	6.4	+	18:0
15	18.5	69	18:1
10.6	42.5	11	18:2
3.6	1	+	18:3

^a آثار

الجدول 11.18 أشباه الكاروتين الموجودة في الفاكهة (تشير الأرقام الرومانية إلى بنيتها المبينة في 4.8.3).

الرقم	شبيه الكاروتين
1	Phytoene (I)
2	Phytofluene (II)
3	ζ-Carotene (III)
4	Lycopene (IV)
5	α-Carotene (VI)
6	β-Carotene (VII)
7	β-Zeacarotene (Va)
8	Lycoxanthin (16-hydroxylycopene)
9	α-Cryptoxanthin (3-hydroxy-α-carotene)
10	β-Cryptoxanthin (3-hydroxy-β-carotene)
11	β-Carotene-5,6-epoxide
12	Mutatochrome (β-carotene-5,8-epoxide)
13	Lutein (IX)
14	Zeaxanthin (VIII)
15	Cryptoflavin (α-cryptoxanthin-5,8-epoxide)
16	β-Carotene-5,6,5',6'-diepoxide
17	Antheraxanthin (zeaxanthin-5,6-epoxide)
18	Lutein-5,6-epoxide
19	Mutatoxanthin (XVI)
20	Lutein-5,8-epoxide
21	Cryptoxanthin-5,8,5',8'-diepoxide
22	Violaxanthin (XIII)
23	Luteoxanthin (XIV)
24	Auroxanthin(zeaxanthin-5,8,5',8'-diepoxide)
25	Neoxanthin (XX)
26	Capsanthin (X)

يمكن قسمة الفواكه إلى أصناف متعددة على حسب محتواها من أشباه الكاروتين ونمط توزيعها فيها.

- الفواكه ذات المحتوى المنخفض من أشباه الكاروتين (أغلب وجودها في صناعات الينخضور) مثلاً β-كاروتين واللوتين والفايولانثرانين والنيوكزانثين (مثلاً في الأناناس والموز والتين والعنب).
- فواكه ذات محتوى عال نسبياً من الليكوبين والفيتوبين والفيتوفلوين وγ-كاروتين والنيوروسبورين، مثلاً الدراق.
- فواكه ذات محتوى عال نسبياً من β-كاروتين والكربتوكزانثين والزيكسانثين. ويتضمن هذا الصنف البرتقال والكمثرى والدراق والبطيخ.
- فواكه ذات محتوى عال من الايبوكسيد، مثلاً البرتقال والكمثرى.
- فواكه تحتوي أشباه كاروتين غير اعتيادية، البرتقال مثلاً.

يعد الطراز البنيوي لأشباه الكاروتين التي يمكن أن تحلل بسهولة بـ HPLC هاماً في تمييز منتجات الفاكهة.

الجدول 12.18 طرز أشباه الكاروتين في مختلف الفواكه.

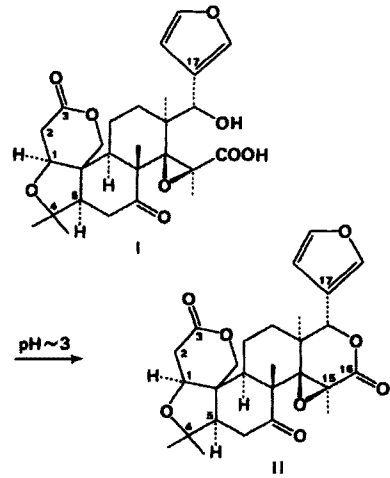
الفاكهة	محتوى أشباه الكاروتين ^a	المركبات ^b
أناناس		6, 13
برتقال	24	1, 2, 3, 4, 6, 10, 11, 12, 15, 17, 20, 21, 22, 23, 24
موز		6, 13
كمثرى	1.3-0.3	2, 3, 6, 7, 8, 11, 12, 13, 14, 16, 18, 20, 24, 25
تين	8.5	1, 2, 5, 6, 13, 14, 22, 23, 25
جوافة		5, 6
دراق	27	1, 2, 3, 5, 6, 9, 10, 13, 14, 17, 18, 19, 22, 23, 24
خوخ		1, 2, 3, 5, 6, 9, 10, 12, 14, 15, 17, 18, 19, 20, 22, 23, 25
عنب	1.8	1, 2, 4, 5, 13, 14, 22, 23
شمام	30-20	1, 2, 3, 5, 6, 13, 14, 22, 23

^a ملغ/كغ من الوزن الطازج

^b تشير الأرقام إلى الأرقام العربية في الجدول 11.18

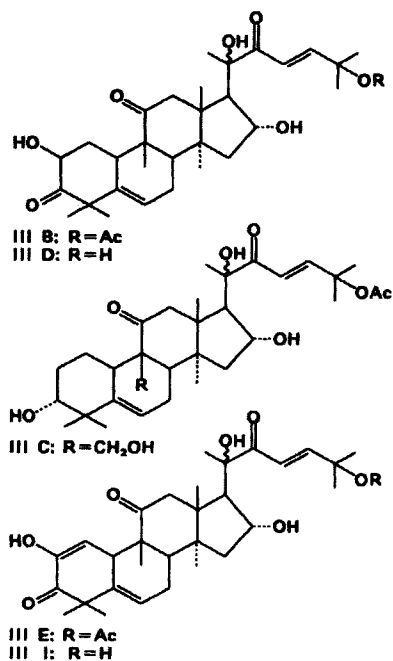
3.3.2.1.18 أشباه التري تربين Triterpenoids

يحتوي هذا الجزء المركبات المرة شبيه الليمونين والكيوكوربتاسين وهي تحظى باهتمام خاص. توجد أشباه الليمونين في أنسجة فاكهة سدابيات Rutaceae وبذورها. مثلاً يوجد الليمونين (II) في بذور البرتقال والجريب فروت وعصيرها وأنسجتها. يتناقص محتوى الليمونين مع درجة نضج الفاكهة في البرتقال، لكنه يبقى ثابتاً في الجريب فروت. ويعد ظهور المذاق المر في عصير البرتقال عند تسخينه من المشاكل التقنية القائمة. ويوجد أحادي لاكتون الليمونين (I)، وهو مركب ليس مر المذاق، وثابت في مجال pH الباهء المعتدل، في قشرة البرتقال وغلافها الداخلي. وتنتقل هذه المادة إلى عصير البرتقال أثناء تحضيره، حيث تنقلب، بسبب pH الباهء الأدنى، إلى ثنائي لاكتون مر المذاق هو الليمونين (II)، قارن المعادلة (5.18).



(5.18)

ويعرف كثير من ثمار القرعيات المرة وغير المرة، وتحتوي الأشكال المرة الكيوكوربتاسين (III) في الفاكهة والبذور. مثلاً يحتوي البطيخ الأحمر IIIE بالشكل الغليكوزيدي بينما يحتوي الخيار IIIC واليقطين الرومي IIB وD وE وI (قارن المعادلة



(6.18)

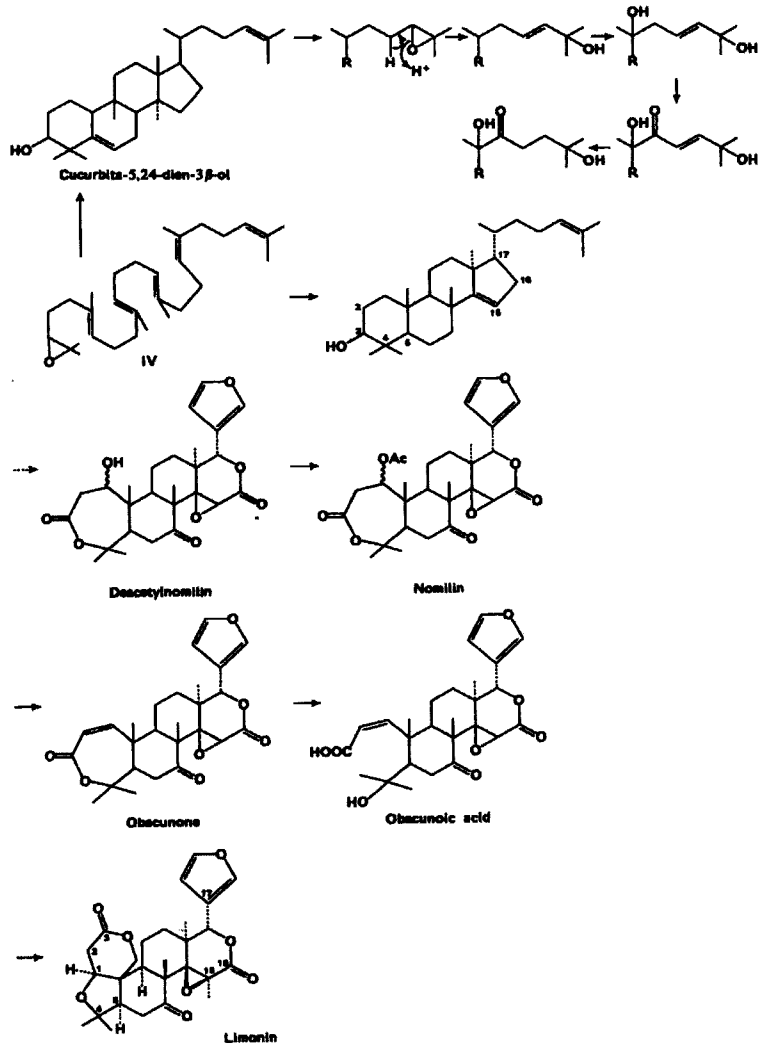
يعد المركب سكوالين 2-3-أوكسيد (IV) الطليعة الشائعة في التخليق البيولوجي لشببهاات الليمونين. ويعتقد، اعتماداً على بعض المركبات الوسيطة التي تعرف عليها، أن مسار التخليق البيولوجي هو، على الأرجح، كما يوضحه التفاعل 7.18.

4.3.2.1.18 شمع الفاكهة Fruit Waxes

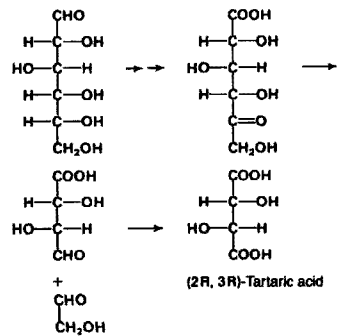
تُغطي قشرة الفاكهة غالباً بطبقة من الشمع. ويحتوي هذا النوع من الشمع، إلى جانب استرات الحموض الدسمة الأعلى، مع الكحولات الأعلى، هيدروكربونات وحموضاً دسمة حرة وكحولات حرة وكيثونات وألدهيدات. ويتكون جزء الاستر في العنب والتفاح بشكل رئيسي من كحولات ذات 24 و26 و28 كربون لكنها تختلف مع طرز حموضها الدسمة. ويحتوي التفاح على الأغلب الحموض الدسمة 18:1 و18:2 و16:0 و18:0، بينما يحتوي العنب الحموض الدسمة 20:0 و18:0 و22:0 و24:0.

4.2.1.18 الحموض العضوية Organic Acids

إن الحمضين العضويين الرئيسيين في الفاكهة هما حمض L-الماليك والستريك، (الجدول 13.18). ويسود حمض الماليك في التفاحيات وذات النوى، بينما يوجد حمض الستريك في الحمضيات وثمار التوت والفاكهة الاستوائية (2R:3R). أما حمض الطرطريك فلا يوجد إلا في العنب. وكثير من الحموض الأخرى، بما فيها حموض حلقة حمض الستريك، لا توجد إلا بمقادير ضئيلة. ومن أمثلتها: حمض مفروق الأكونيتيك وحمض السكسينيك وحمض البيروفيك وحمض الستراماليك وحمض الفيوماريك، وحمض الغليسيريك، وحمض الغليكوليك وحمض الغليكوكريك وحمض الأيزوستريك وحمض اللاكتك وحمض الأوكزالستيك وحمض الأكراليك وحمض 2-أوكزغلوتاريك، وتعد نسبة حمض الستريك إلى حمض الأيزوستريك في عصير الفاكهة مؤشراً على حدوث التخفيف بمحلول مائي من حمض الستريك.



ثمّة عدة حموض فينولية هامة ستعالج في الفقرة 1.5.2.1.18، هي حمض الكينيك والكافيينك والكلوروجينك والشيكيميك. كذلك يصادف حمض الغالاکتورونيك والغلوکورونيك. يبدأ التخليق البيولوجي لحمض الطرطر في الكرمة من الغلوكوز أو الفركتوز، ويحتمل أنه يمضي قدماً عبر حمض 5-أو كسوغلوكونيك أو حمض الأسكوربيك بالتناوب:



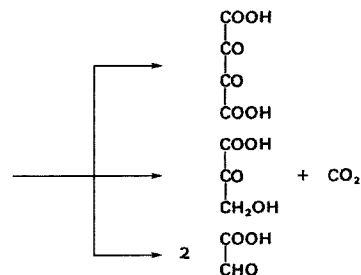
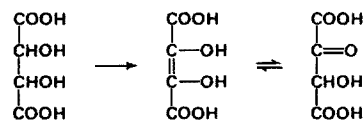
(8.18)

الجدول 13.18: الحموض العضوية الموجودة في مختلف الفواكه (ميلي مكافئ/100 غ من الفاكهة الطازجة).

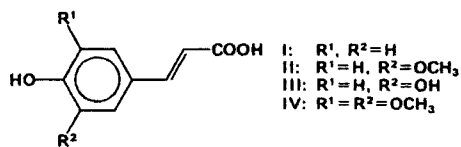
الفاكهة	الحمض الرئيسي	الحموض الأخرى
تفاح	ماليك 3-19	الكينيك (في الفاكهة غير الناضجة)
كمثرى	ماليك 1-2	سيتريك
مشمش	ماليك 12	سيتريك 12، الكينيك 2-3
كرز	ماليك 5-9	سيتريك، الكينيك، الشيكيميك
دراق	ماليك 4	سيتريك 4
خوخ	ماليك 4-6	الكينيك (خاصة في الفاكهة غير الناضجة)
فريز	سيتريك 10-18	ماليك 1-3، الكينيك 0.1، السكسينيك 0.1
توت العليق	سيتريك 24	ماليك 1
كشمش أحمر	سيتريك 21-28	ماليك 2-4، السكسينيك، الأوكساليك
كشمش أسود	سيتريك 43	ماليك 6
كشمش بري	سيتريك 11-14	ماليك 10-13، الشيكيميك 1-2
عنب	طرطريك 1.5-2	ماليك 1.5-2
برتقال	سيتريك 15	ماليك 3، الكينيك
ليمون	سيتريك 73	ماليك 4، الكينيك
أناناس	سيتريك 6-20	ماليك 1.5-7
موز	ماليك 4	
تين	سيتريك 6	ماليك، أسيتيك
جوافة	سيتريك 10-20	ماليك

ويسبب الاستقلاب التأكسدي في الإنسان والحيوان تدرك حمض الطرطر (2R:3R) وميزو حمض الطرطر إلى حمض

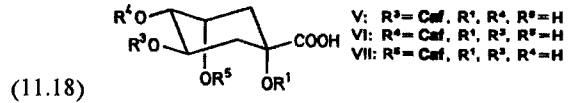
الجليكوزايلك وحمض هيدروكسي بيروفيك على التوالي:



(9.18)



(10.18)

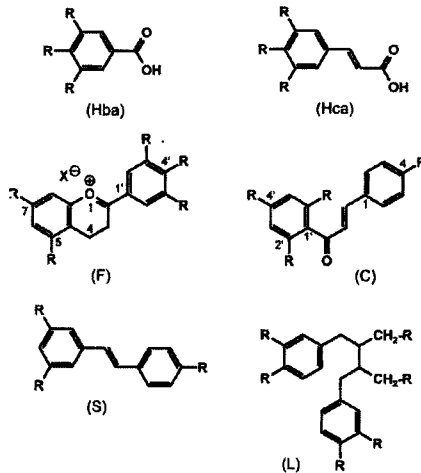


الجدول 14.18: نسبة حمض الستريك (C) إلى آيزو حمض الستريك (I) في عصير الفاكهة.

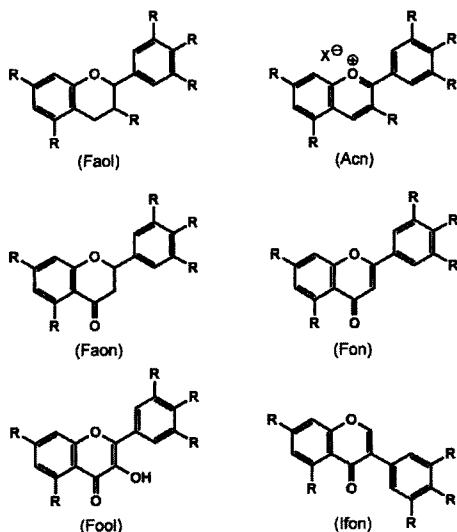
C/I	نوع العصير
130-80	برتقال
140-60	الكشمش
90-50	الجريب فروت
200-80	توت العليق
≤250	الليمون
تقريباً 0.25	كشمش أسود

5.2.1.18 المركبات الفينولية Phenolic Compounds

جرى التعرف في النباتات الصالحة للأكل على نحو بضع مئات من عديد الفينولات، التي تصنف بحسب عدد الحلقات الفينولية وكيفية ارتباطها، كما هو مبين في الشكل 3.18. تبدي الفلافونويدات مقداراً كبيراً من التضاعف. وبحسب (الشكل 4.18) فهي تنقسم إلى ستة أصناف فرعية. وتوجد عديد الفينولات على الأغلب بشكل غليكوزيدات وجزئياً أيضاً بشكل استرات. وتتصف بأنها مضادة تأكسد نشيطة، ويعتمد نشاطها على عدد مجموعات OH ومواقعها وعلى الـ pH (قارن 1.2.3.7.3). وتأتي أهميتها كمواد مضادة تأكسد من وجهة نظر تغذوية وفيزيولوجية. وحتى الآن ما تزال هذه بحاجة إلى دليل لا يرقى إليه الشك بشأن تأثيرها في تحسين الصحة (الأدبيات حتى 2006). تسهم المركبات الفينولية في لون كثير من أنواع الفاكهة وطعمها، إلا أنها يمكن أن تتسبب أثناء التصنيع بتغير في اللون ناجم عن تشكيل معقدات معدنية، وعكس سببه تشكل معقدات البروتين (يبين الجدول 15.18 محتوى بعض الأطعمة من عديد فينولات، وهو يعتمد بقوة على النوع وشروط المناخ ودرجة النضج إلى جانب شروط أخرى. فمثلاً يرتفع مقدارها في التفاح من 1.3 غ/كغ (في النوع الجولدن) إلى 6 غ/كغ في النوع (جين رينارد) ويمكن أن يصل حتى 10 غ/كغ في هذا النوع.



الشكل 3.18: البنية الكيميائية لعديد الفينولات، حمض هيدروكسي بنزويك (Hba)، حمض هيدروكسي سيناميك (Hca)، فلافونويد (F)، شالكون (C)، ستيلبين (قارن 6.6.2.20 S)، ليفغان (L) :R H أو OH أو OCH₃



الشكل 4.18: البنية الكيميائية للفلافونويد، فلافونول (Faol)، أنثوسياندين (Acn)، فلافانول (Faon)، فلافون (Fon)، فلافونول (Fool)، آيوفلافون (Ifon)، قارن H:R (16.2.9) أو OH أو OCH₃

1.5.2.1.18 حموض هيدروكسي سيناميك وحموض هيدروكسي كيومارين هيدروكسي بنزويك Hydroxycinnamic Acids, Hydroxycoumarins and Hydroxybenzoic Acids

ينتشر كل من حموض β -الكوماريك (I) والفيروليك (II) والكافيك (III) والسينابك (IV) بشكل واسع في الفواكه والخضار.

وتوجد حموض هيدروكسي سيناميك هذه على الأغلب بشكل مركبات متوسطة. وأكثرها شيوعاً هي استرات حموض الكافيك والكوماريك والفيروليك مع D-كوبينيك بالإضافة إلى D-غلوكوز (الجدولين 16.18 و 17.18)، ونظراً لامتلاك حمض الكوبينيك أربع مجموعات OH، لذلك ثمة أربعة احتمالات للربط ($R^1, R^3 - R^5$ في المعادلة 11.18) حيث المتصاوغان 3- و 5- هما المفضلان. وبحسب تسمية السايكلتول وفق IUPAC فإن حموض 3- و 4- و 5- كافيويل كوبينك ماثلة لحمض نيوكلوروجينك (V) وحمض كريبينو كلوروجينك (VI) وحمض كلوروجينك (VII). أما حمض آيزوكلوروجينك فهو مزيج من حموض ثنائي-O-كافيويل كوبينك. وتكون المكونات الكحولية الأخرى، إلى جانب حمض الكوبينيك والغلوكوز، هي حموض (شيكيمك والطرطريك والماليك وميزواينوزيتول. ويكون السينابين الذي يوجد في بذور الخردل هو الأيون المقابل لغلوكوزينولات السينابين وهو استر الكولين لحمض السينابك، وهو ذو مذاق مر بمرارة الكافين. كذلك توجد أميدات حمض هيدروكسي السيناميك في النباتات.

الجدول 15.18: محتوى الأطعمة من عديد الفينولات

المحتوى ^b	الطعام	المركب ^a
270-80	التوت الأسود	حموض هيدروكسي بنزويك (Hba)
100-60	التوت العليق	
130-40	كشمش الأسود	
90-20	فريز	
2200-2000	التوت البري	حموض هيدروكسي السيناميك
1000-600	كيوي	
1150-150	كرز	
1140-140	الخوخ	
600-50	التفاح	
600-15	الكمثرى	
660-600	الباذنجان	
450	الخرشوف	
500-200	الهندباء	
190-100	البطاطا	
250-50	المشمش	فلافونولات ^c (موجود)
250-50	الكرز	
175-30	العنب	
140-50	دراق	
130	التوت الأسود	
120-20	التفاح	
4000-1000	التوت الأسود	أنثوسيانان (Acn- الغلوكوزيدية)
4000-1300	الكشمش الأسود	
5000-250	التوت البري	
7500-300	العنب الأحمر	
4500-350	الكرز	
2000	الراوند	
750-150	الفريز	
250-20	خوخ	
250	الملفوف الأحمر	
685-215	البرتقال (عصير)	فلافونونات ^c
650-100	الجريب فروت (عصير)	
300-50	الليمون (عصير)	
1850-240	البقدونس	فلافونونات ^c
140-20	الكرفس	
160-30	التوت البري	فلافونولات ^c
70-30	الكشمش الأسود	
50-25	المشمش	
40-20	التفاح	
40-15	العنب لأحمر	
600-300	كرنب (لارؤوسي)	
225-30	كرات	
100-40	البروكلي	
50-10	الفاول، الأخضر	
15-2	البندورة	

^a تشير الأرقام والاصطلاحات إلى الصيغ في الشكلين 5.18 و 6.18.

^b القيم بالملغ/كغ من الوزن الطازج أو ملغ /ل عصير.

^c تركيز الجزء اللاسكري.

الجدول 16.18: مشتقات حمض هيدروكسي سيناميك في بعض الفواكه التفاحية وذات النوى^a.

المركب	التفاح	الأجاص	الكرز الحلو	الكرز الحامض	الخوخ	الدراق	المشمش
5-Caffeoylquinic acid	62-385 ^b	64-280	11-40	50-140	15-142	43-282	37-123
4-Caffeoylquinic acid	2	-	+	+	9	-	-
3-Caffeoylquinic acid	-	-	73-628	82-536	88-771	33-142	26-132
3-p-Coumaroylquinic acid	-	-	81-450	40-226	4-40	2	2-9
3-Feruloylquinic acid	-	-	4	1	13	1	7
p-Coumaroylglucose	4	+	-	-	15	-	-
Feruloylglucose	3	-	-	-	5	-	-

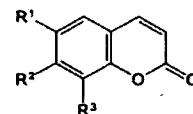
^a ملغ/كغ من الوزن الطازج.^b نوع "بوسكوب": 500-400 ملغ/كغ.الجدول 17.18: مشتقات حمض هيدروكسي سيناميك في التوتيات^a.

المركب	الفريز	توت العليق	التوت الأسود	الكشمش الأحمر	الكشمش الأسود	الكشمش الأزرق	مستنبت التوت الأزرق
Caffeoylquinic acid	-	1	45-53	1	45-52	3	1860-2080
p-Coumaroylquinic acid	-	1	2-5	+	14-23	1	2-5
Feruloylquinic acid	-	+	2-4	2	4	1	8
Caffeoylglucose	1	3-7	3-6	2-5	19-30	5-13	+
p-Coumaroylglucose	14-17	6-14	4-11	1	10-14	7	+
Feruloylglucose	1	4-7	2-6	+	11-15	1-6	+
Caffeic acid-4-O-glucoside	-	-	-	2	2	2	3
p-Coumaric acid-O-glucoside	+	5-10	2-5	5-16	4-10	6-8	3-15
Ferulic acid-O-glucoside	-	+	-	-	3	2-7	8-10

^a ملغ/كغ من الوزن الطازج. توجد حموض حمض هيدروكسي سينامويل الكينيك كـ مصاوغات-3، لكن في التوت الأزرق فتوجد كـ مصاوغ-5.

السكوبوليتين (VIII، المعادلة 12.18) بشكله المؤستر هو الهدروكسي الكومارين الوحيد (الجدول 18.18) الذي وجد

بكميات ضئيلة في المشمش والخوخ.



(12.18)

وحموض هيدروكسي بنزويك التي توجد في مختلف النباتات التي تكون على الأغلب بشكل استرات تشمل: حمض الساليسيليك (وحمض-2 هيدروكسي بنزويك) وحمض-4 هيدروكسي بنزويك ثنائي حمض الجنتيسيك (2-4)، ثنائي هيدروكسي حمض البنزويك)، وحمض بروتوكاتشويك (3،4 ثنائي هيدروكسي حمض البنزويك)، وحمض الغاليك (3،4،5 ثلاثي هيدروكسي حمض البنزويك) وحمض الفانيلك-3-ميتوكسي-4 هيدروكسي حمض البنزويك)، وحمض الإلاجيك (IX المعادلة 13.18)، وهو ثنائي اللاكتون لحمض سداسي هيدروكسي حمض ثنائي فينيك (الجدول 19.18). يعرض الجدول 19.18 أهم مصادر 4-هدروكسي حمض البنزويك وحمض بروتوكاتشويك وحمض الغالليك، ويحوي كل من الفريز (0.5-0.2) وتوت العليق (1.2) والتوت الأسود (1.9-2.0) تراكيز أعلى من حمض الإلاجيك المرتبط والحر (غ/كغ).



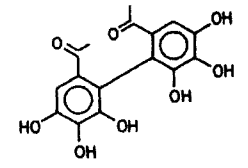
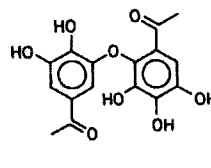
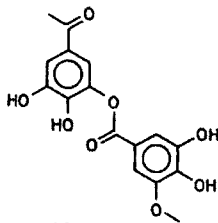
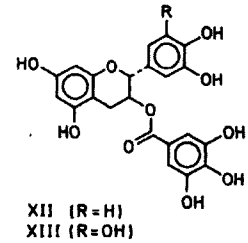
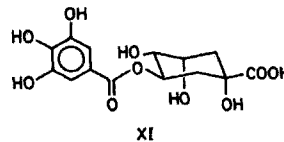
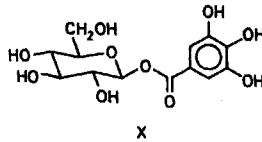
(13.18)

الجدول 18.18: هيدروكسي كومارين في الفواكه (VIII)^a.

المركب	طرز الاستبدال		
	R ¹	R ²	R ³
Coumarin	H	H	H
Umbelliferone	H	OH	H
Herniarin	H	OCH ₃	H
Aesculetin	OH	OH	H
Scopoletin	OCH ₃	OH	H
Fraxetin	OCH ₃	OH	OH

^a راجع المعادلة 12.18الجدول 19.18: وجود حمض هيدروكسي بنزويك في الفواكه^a.

نمط الفاكهة	حمض-4-هيدروكسي بنزويك	حمض بروتوكاتشونيك	حمض الغاليك
التوت الأسود	10-16	68-189	8-67
الكشمش الأسود	0-6	10-52	30-62
توت العليق	15-27	25-37	19-38
الكشمش الأحمر	10-23	3-08	
الفريز	10-36		11-44
الكشمش الأبيض	5-19		3-38

^a بعد الحلمهة. القيم بالمغ/كغ الوزن الطازج.

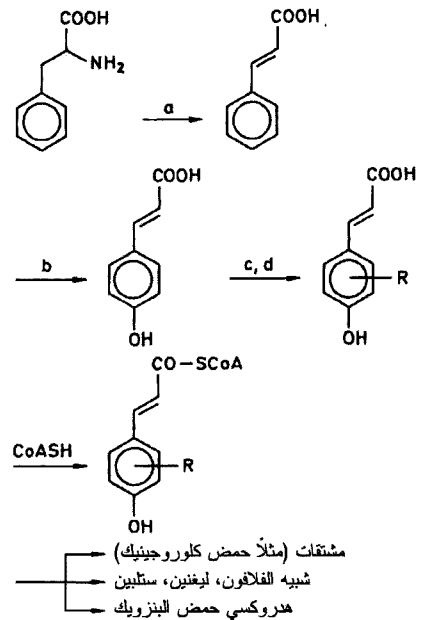
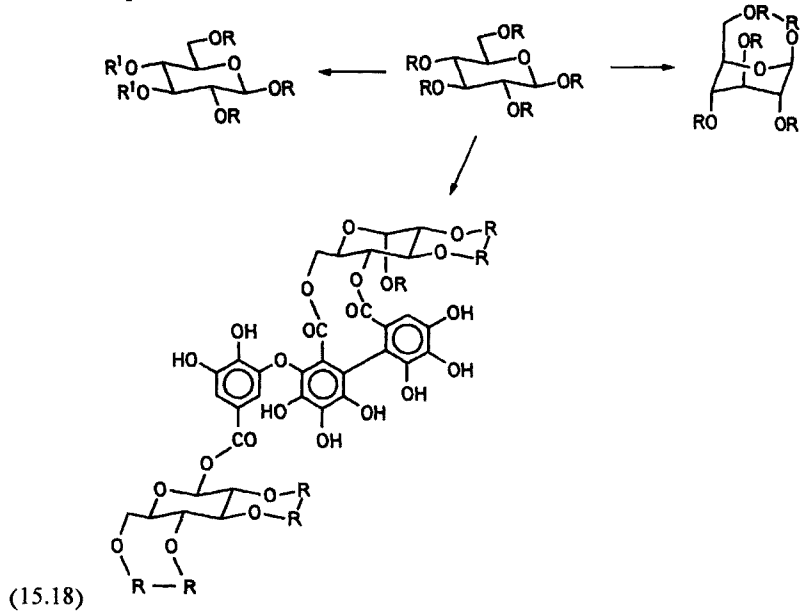
(14.18)

وإلى جانب طليعة الأنثوسياندين (2.5.2.1.18) تشكل استرات حمض الغاليك وسداسي هيدروكسي ثنائي حمض الفينيك واحداً من الصنفين الأهم من عوامل الدبغ النباتي "عوامل الدبغ القابلة للحلمهة" أو التانينات. إضافة إلى الاسترات البسيطة

مع مختلف المكونات الهيدروكسية، مثلاً β -D-غلوكوغاللين (X في المعادلة 14.18)، والثيوغاللين (XI)، والفلافان-3-أولغاللات XII و XIII، التي توجد في أوراق الشاي مثلاً، ثم بولي استرات مع D-غلوكوز معقدة معروفة.

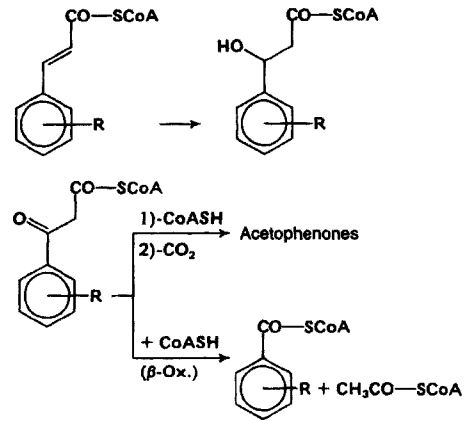
ولهذه البولي استرات (الاسترات المتعددة) أوزان جزيئية 3000-500 Mr، وهي سهلة الذوبان وتسهم بخواصها القابضة في مذاق الأطعمة ذات المنشأ النباتي.

وإلى جانب حمض الغالليك، تحتوي أغلب عوامل الدبغ من هذا النوع كثمالات أسيل، استرات حمض الغالليك بين الجزئية (XIV) وأيثراتها (XV) وسداسي هيدروكسي حمض الادي فينيك (XVI) المتشكل بالتقارن التأكسدي لحمضي غالليك. تعرض (المعادلة 15.18) بعض عديد الفينولات المشتقة من β -بتاغاللوليل-D-غلوكوز (خماسي غاللوليل-D-غلوكوز).

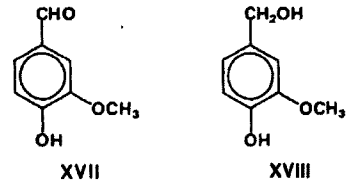


وقد اكتشف في مختلف أفراد العائلة الوردية: توت العليق والتوت الأسود، وتحتوي العناصر البنوية المذكورة أعلاه. تتطور الحموض الفينولية بطريقة مختلفة أثناء نضج الفاكهة. ففي التفاح تصل نهايتها الأعظمية في تموز ثم تتناقص، مثلاً، من منتصف تموز إلى بداية تشرين الأول (ملغ/كغ): P-حمض الكيوماريك (460 ← 15)، وحمض الكافيك (1270 ← 85)، وحمض الفيروليك (95 ← 4). ويؤدي التخزين اللاحق في مزيد من الفقد. وبالعكس من ذلك في الفريز، مثلاً، تزداد تراكيز β حمض الكيوماريك (69 ← 175)، وحمض الكافيك (15 ← 39)، وحمض الغالليك (80 ← 121)، وحمض الفانيلك (3 ← 34)، من مطلع حزيران حتى النضج في مطلع تموز (ملغ/كغ). يبدأ التخليق البيولوجي (لهدوكسي حمض السيناميك بالفنيل آلانين [مسار التفاعل 16.18: a) فنيل آلانين - أمونياياز، b) حمض السيناميك-4-هدروكسي لياز؛ c) فينولاز؛ d) مثيل ترانسفراز. OCH_3 و $\text{OH}:R$ في مختلف المواضع].

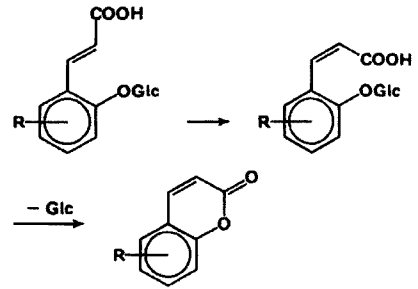
يشقق هيدروكسي حمض البنزويك من هيدروكسي حمض السيناميك عبر مسار مشابه لـ β -أكسدة الحموض الدسمة:



يعطي إرجاع مجموعة الكربوكسيل في حمض البنزويك الألدريد والكحول المقابلين، مثلاً الفانلئين والكحول الفانيلي (XVII و XVIII) على التوالي في الصيغة (18.18) من 3-ميتوكسي-4-هدروكسي حمض البنزويك وكحول الكونيفريل من حمض الفيروليك.

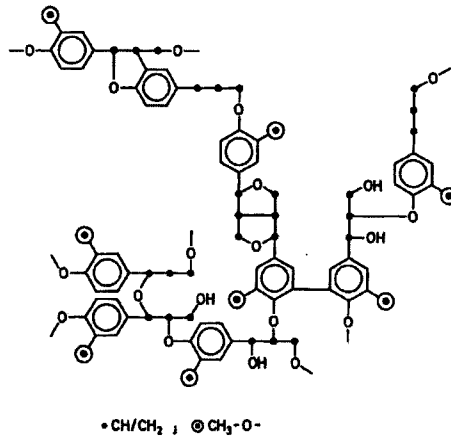


تكون غلوكوزيدات مقرون-O-حمض الكوماريك طليعة الكومارين. ويجرر تفتت أنسجة النباتات الحموض الحرة من الغلوكوزيدات. وما تلبث الحموض أن تغلق تلقائياً لتعطي الشكل الحلقي (OCH_3 و $\text{OH}:R$ في مختلف المواضع):

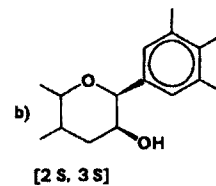
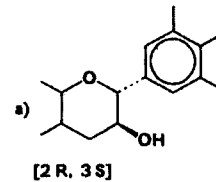
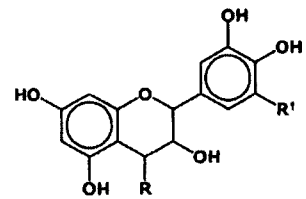


(19.18)

يتكون الليغنين بالبلمرة النازعة للهدروجين لكل من كحولات الكونيفريل والسينايل و-P-كوماريل التي تتحفز بإنزيم بيروكسيداز وتحتاج إلى H_2O_2 . عرض في (الشكل 5.18) جزء من بنية الليغنين المتشكل ببلمرة كحول الكونيفريل. يقوي الليغنين جدران الخلايا النباتية، وله دوره كألياف في الأطعمة (قارن 2.4.2.15).



الشكل 5.18 مقطع في بنية الليغنين (بحسب Kindl and Wöber 1975)



(20.18)

2.5.2.1.18 فلافان-3-أول (كاتشين) وفلافان-3-4-ديول، وطلية أنثوسيانيدين (عوامل الديغ المتكثفة)
Flavan-3-ols (Catechins, Flavan-3,4-diols, and Proanthocyanidins (Condensed Tanning Agents)

هذه المركبات العديمة اللون هي كالتالي: [a : H = R¹, R] كاتشين، (b فوق الكاتشين (إيسى كاتشين)، OH = R¹:
غالباً كاتشين، فوق غالباً كاتشين، OH = R: فلافان-3-4-ثنائي اولز]:
يبين الجدول 20.18 وجود الكاتشين وفوق الكاتشين في الفواكه.

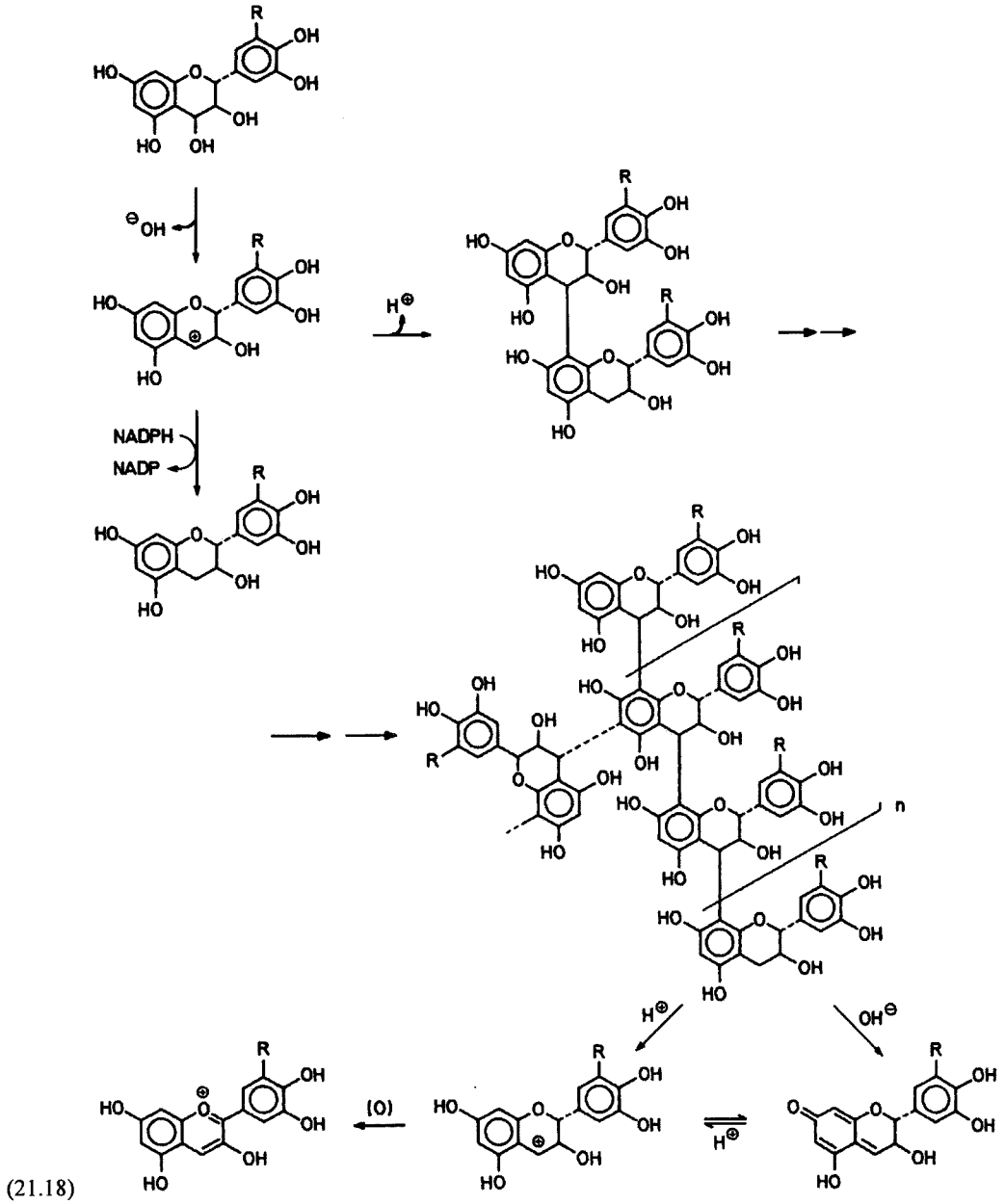
الجدول 20.18 وجود الكاتشين وفوق الكاتشين في الأطعمة^a.

الطعام	كاتشين(+)	فوق الكاتشين(-)
تفاح	15-4	103-67
مشمش	50	61
توت أسود	7	181
عنب الدب	n.d	11
كرز حلو	22	95
الكشمش الأسود	7	5
الكشمش الأحمر	12	n.d
كيوي	n.d	5
المانغو	17	n.d
دراق	23	n.d
كمثرى	1-2	37-29
خوخ	33	28
فريز	44	n.d

^a القيم معطاة بالملغ/كغ من الوزن الطازج.

n.d لم تكشف

يتحول فلافان-3-4-ديول في التحليق البيولوجي لشبيهه الفلافان، إلى فلافان-3-أول (قارن 7.5.2.1.18)، ويفترض أن المتوسط هو كربوكاتيون أرجع إلى فلافان-3-أول (المعادلة 21.18). وعندما يكون العامل المرجع، مثلاً NADPH، محدوداً، يمكن أن تتفاعل الكاتيون (الهابطة) مع الفلافان-3-أول معطية ثنويات وقليلات (oligomers) أعلى تسمى طليعة الأنثوسيانيدينات. وهي تسهم كعوامل ديغ تكاثفية، في المذاق القابض للفواكه. يعتمد طيف القليلات على النسبة بين سرعة تشكل الكاتيون إلى سرعة إرجاعه. تتصف طليعة الأنثوسيانيدينات بأنها ذوابة حتى Mr 7000، ويوافق ذلك 20 وحدة فلافونال. يحتوي النسيج النباتي أشكالاً بولمرية غير ذوابة يمكنها في كثير من الأحيان أن تكون سائدة ويمكنها أن ترتبط تشاركياً مع منسوج عديد السكر في الخلية. تكون طليعة السيانيدين (المعادلة 21.18، H = R) هي مجموعة طليعة الأنثوسيانيدين الأكثر شيوعاً، وكذلك يمكن أن توجد طليعة ديل فينيدين (OH = R).

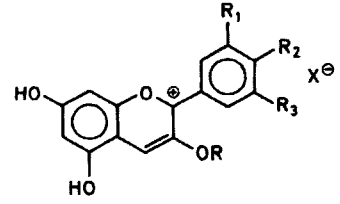


تشير التسمية طبيعة الأنثوسيانيدين، التي كانت تدعى سابقاً ليوكوانثوسيانيدين، أن هذا النوع من المركبات هي طلائع عديمة اللون للأنثوسيانيدين. تشطر الرابطة C-C التي تكونت أثناء التشكل، بالتسخين في محلول حمضي، وتحرر وحدات الفلافان النهائية من القليلات بشكل كاربوكاتيونات، ما تلبث أن تتأكسد بالأكسجين الجوي (المعادلة 21.18) معطية الأنثوسيانيدين الملون (قارن 3.5.2.1.18). ومن الممكن أيضاً حدوث التشطر المحفوز بالأساس عبر طريقة الكوينون.

3.5.2.1.18 الأنثوسيانيدين Anthocyanidins

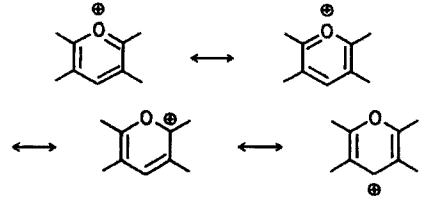
توجد أملاح البنزوبايريوليوم والفلافيليوم الحمراء والزرقاء والبنفسجية هذه (المعادلة 22.18) بشكل غلوكوزيدات، هي

الأنتوسيانينات، في أغلب الأنواع الشائعة من الفاكهة المزروعة (الجدول 21.18) وكذلك في الفواكه الاستوائية وقد تُعرف على نحو 70 منها حتى الآن.



(22.18)

وتعد الكاتيون هجيناً رنينياً للشكلين، الأوكزونيوم والكاربينوم التاليين:



(23.18)

الجدول 21.18: محتوى الفواكه من الأنتوسيان^{a, b}.

Mv	Pn	Pg	Pt	Cy	Dp	نوع الفاكهة
-	-	-	-	2.3	-	تفاح غالا
-	0.2	-	-	12	-	الأحمر اللذيذ
-	-	0.7	-	244	-	التوت الأسود
131	34	-	72	29	120	عنب الدب
-	7.5	1.4	-	113	-	الكرز الحلو
-	1	1.9	7.3	133	333	الكشمش الأسود
-	-	-	-	13	0.1	الكشمش الأحمر
10	10	-	1.1	3.9	1.1	العنب الأحمر
-	-	-	-	4.8	-	دراق
-	-	-	-	19	-	خوخ
-	-	1.9	-	90	-	توت العليق
-	-	20	-	1.2	-	فريز

^a القيم بالملغ/كغ من الوزن الطازج.

^b Dp، ديلفينيدين؛ Cy، سيانيدين؛ Pt، بيتوندين؛ Pg، بيلارغونيدين؛ Pn، بيونيدين؛ Mv، مالفيدين.

n.d. لم تكشف.

تُشطرُ ثمانية السكر في الموضع 3 أو 5 بسهولة في تفاعل محفوز بالحمض مع تشكيل اللاغليكون الموافق (أنتوسيانيدين).

يبين الجدول (22.18) المعطيات بشأن البنية وقيم طيوف الامتصاص لأكثر الأنتوسيانيدينات أهمية.

تؤدي زيادة إضافة مجموعات الهيدروكسيل إلى الانزياح نحو اللون الأزرق (البيلارغونيدين ← السيانيدين ← ديلفينيدين)،

بينما يؤدي تشكل الغليكوزيد والمثيلة إلى الانزياح نحو الأحمر (البيلارغونيدين ← بيلارغونيدين -3- غلو كوزيد؛ والسيانيدين

← بيونيدين). وتتأثر عتبة الكشف البصرية (VDT) كذلك بمثابة الغليكوزيد، كما هو مبين في الأمثلة التالية (VDT بالملغ/ل

ماء): سيانيدين-3-سوفوروزيل-5-غلو كوزيد، (3.6)، سيانيدين-3-غلو كوزيد (1.3)، سيانيدين-3-كزولوزيل-غالاكتوزيد (0.9).

يتغير لون الأنثوسيانين مع pH الوسط (R = جزء سكر، قارن المعادلة 24.18).

الجدول 22.18: الأنثوسيانيدينات: قمة الامتصاص في الطيف المرئي.

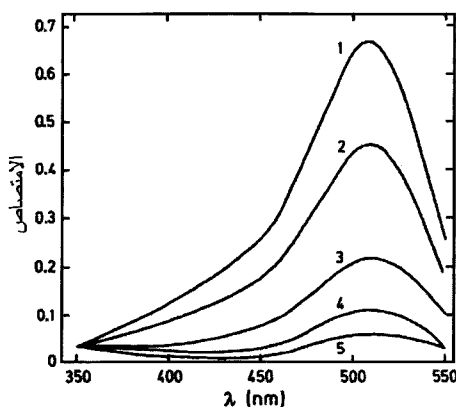
المركب (المعادلة 22.18)	R ¹	R ²	R ³	λ_{max} (nm) ^a R = H R = Glc ^b
Pelargonidin	H	OH	H	520 506
Cyanidin	OH	OH	H	535 ^c 525 ^c
Peonidin	OCH ₃	OH	H	532 523
Delphinidin	OH	OH	OH	544 ^c 535 ^c
Petunidin	OCH ₃	OH	OH	543 ^c 535 ^c
Malvidin	OCH ₃	OH	OCH ₃	542 535

^a في الميثانول مع 0.01% HCL

^b 3-غلو كوزيد

^c يزيح AICl₃ الامتصاص نحو منطقة الأزرق من الطيف بنحو

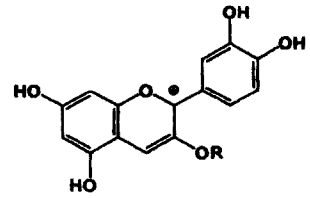
14 إلى 23 nm.



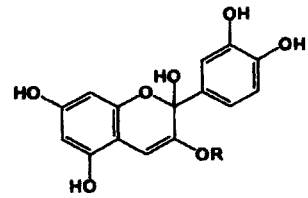
الشكل 6.18: طيف امتصاص السيانيدين-3-رامنوغلوكوزيد (16 ملغ/ل) في محلول مائي مدروء عند pH 0.71 (1) pH 2.53،

(2) pH 3.31، (3) pH 3.70، (4) pH 4.02، (5) (بحسب Jurd، 1964)

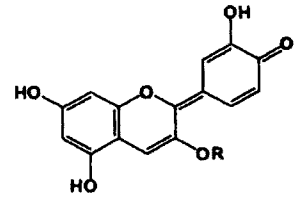
ولا تكون كاتيون الفلافيليوم (I) ثابتة إلا عند قيم pH المنخفضة، ومع ازدياد الـ pH فإنها تتحول إلى الكرومونيول (II) العديم اللون. بين الشكل 6.18 تناقص الامتصاص في الطيف المرئي لدى pH مختلفة، الأمر الذي يعكس هذه التحولات. يؤدي تشكل كوينويدال (III) وأساس أمهدروأيوني (IV) في pH 6-8 إلى تشديد اللون. وعند pH 7-8 تتحول البنية (IV) عبر فتح الحلقة إلى الشالكون الأصفر (V). وعند قيم أعلى يمكن تثبيت اللون بوجود أيونات المعادن المتعددة التكافؤ (Me: Fe³⁺، Al³⁺). وتكون المعقدات المتشكلة بلون شديد الزرقة (قارن المعادلة 25.18). ويوضح الشكل 7.18 انزياح قمة الامتصاص من 510 nm إلى 558 nm للسيانيدين-3-غلو كوزيد في مجال pH 1.9-5.4، سجلت القراءات بوجود كلوريد الألنيوم. وعند أعلى pH يتدرك الأنثوسيانين الحر (VII، المعادلة 26.18) عبر الكرومونيول (VIII) و-α-ثنائي الكيتون (دي كيتون) (IX) إلى اللدهيد (X) والحموض الكربوكسيلية XI (الشكل 26.18) يقصر SO₂ لون الأنثوسيانين. وتتفاعل كاتيون الفلافيليوم مشكلة أساس كاربونيل يوافق المركبين XII و XIII (المعادلة 27.18). ويسترد اللون بالتحميمض إلى pH 1 أو بإضافة مركب كاربونيل (مثلاً الايثانال). وبما أن المركبات من النمط XIV (R¹ = CH₃، C₂H₅) لا تتأثر بـ SO₂، يبدو أن المركب XIII يتدخل في تفاعلات التبييض هذه.



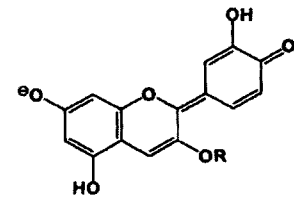
I: pH ≤ 1, red



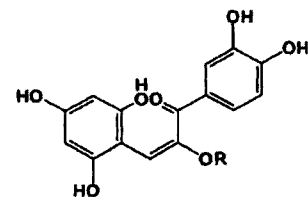
II: pH = 4-5, colorless



III: pH = 6-7, purple

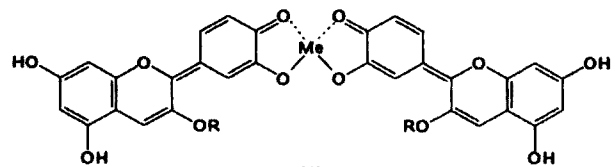


IV: pH = 7-8, deep blue



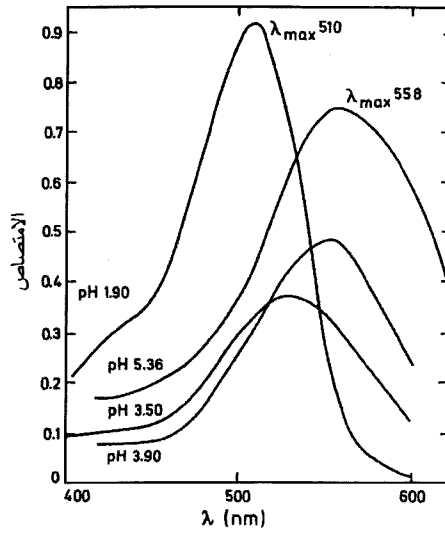
V: pH = 7-8, yellow

(24.18)

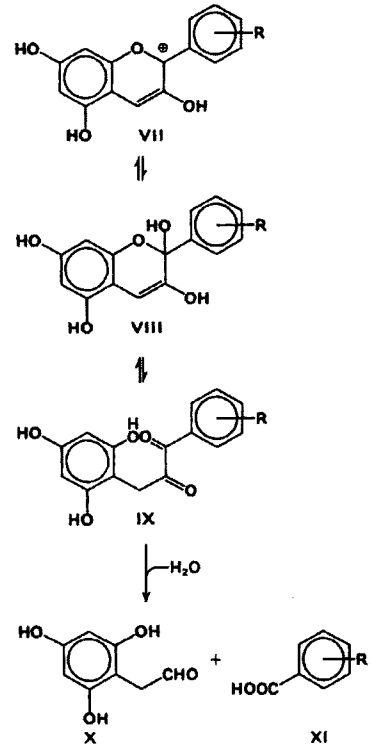


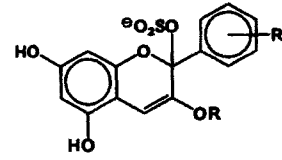
VI

(25.18)

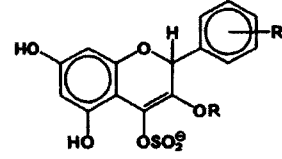


الشكل 7.18: طيوف امتصاص سيانيدين-3- غلوكوزيد (35 ميكرومول/ل + 830 ميكرومول/AlCl₃) في محلول مائي مدروء عند 1.90 pH، 3.90 pH، 3.50 pH، و 5.36 pH (بحسب Jurd and Asen 1966)

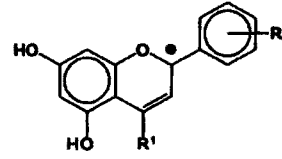




XII



XIII

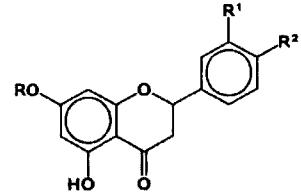


XIV

(27.18)

4.5.2.1.18 الفلافانون Flavonones

توجد الفلافانونات (المعادلة 28.18 / $R^2 = OCH_3$ $R^1 = H$ / ايزوساكورانين، $H = R^1$ ، $OH = R^2$ ، نارنجين، $OH = R^1$ ، $OCH_3 = R^2$ ، هسپيرين، R^1 و $OH = R^2$: إريودكتويل، أكثر ما توجد على شكل غليكوزيدات في الحمضيات (الجدول 23.18):



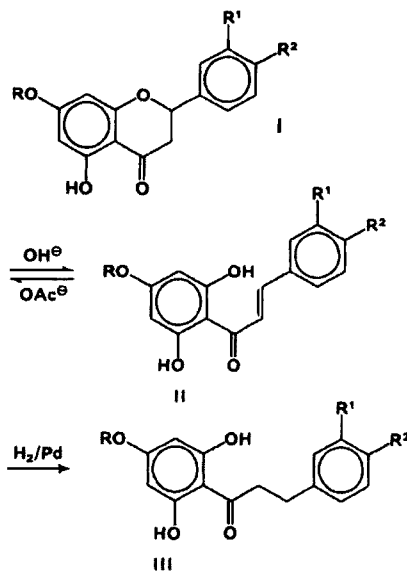
(28.18)

يبين الجدول 24.18 أن الفلافانون-7-روتينوزيد هي عادة ليست مرة المذاق، بينما فلافانون-7-نيوهيسريدوزيد هو بشكل عام مر المذاق. وتتأثر شدة المرارة بطراز الاستبدال. فالمرکبات ذات $R^2 = OH, OCH_3$ و $R^1 = H$ (مثلاً: نارنجين و بونسيرين) تفوق بمرارة تلك المركبات ذات $R^2 = OH, OCH_3$ و $R^1 = OH$ (مثلاً: نيوهيسيريدين، ونيواريسيرين). والمكون المر في الجريب فروت هو النارنجين-7-نيوهيسريدوزيد (نارنجين). أما الهيسيرتين-7-نيوهيسيريدوزيد (نيوهيسيريدين) فهو المركب المر في البرتقال المر، أما المصاوغ الخلو من المرار، الهيسيريتين-7-روتينوزيد (هيسيريدين) فيوجد في البرتقال (الجدول 23.18). ويمكن إزالة المذاق المر من عصير الحمضيات ولها بالتشطر الإنزيمي لجزء السكر باستخدام مزيج من α -رامينوزيداز و β -غلوكونيداز. تعزل هذه الإنزيمات من المكروبات، مثل *Phomopsis citri* و *Cochliobolus miyabeanus* أو *Rhizoctonia solanii*.

غلوكونوز + رامينوز + نارنجينين → نارنجين

يمكن تحويل عدد من الفلافانون غليكوزيدات المعتدلة أو المرة المذاق بفتح الحلقة إلى الشالكون (II) الحلو الذي يمكن

بدرجة إضافية تثبيته بشكل ثنائي هيدروشالكون (III) الحلو:



(29.18)

الجدول 23.18: الفلافانونات والفلافونيات في الحمضيات^a

Polyphenol glucoside ^b	البرتقال، الحلو ^c		البرتقال المر		الجريب فروت		الليمون	
	الثمرة	القشرة	الثمرة	القشرة	الثمرة	القشرة	الثمرة	القشرة
Flavanones								
Eriocitrin (Eri-7-rut)	159	59	49	38	183	92	1020	1320
Neeriocitrin (Eri-7-neo)	27	n.d.	2100	2200	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Narirutin (Nar-7-rut)	1660	665	170	220	1700	1900	114	225
Naringin (Nar-7-neo)	n.d. ^d	n.d.	9790	14,700	13,600	21,000	n.d.	n.d.
Hesperidin (Hes-7-rut)	9620	14,100	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3560	711
Neohesperidin (Hes-7-neo)	n.d.	n.d.	6840	10,900	210	203	n.d.	n.d.
Neoponcirin (Isa-7-rut)	571	421	16	27	53	84	n.d.	n.d.
Poncirin (Isa-7-neo)	n.d.	n.d.	2820	5670	3040	462	n.d.	n.d.
Flavones								
Rutin (Que-3-rut)	108	n.d.	290	473	51	51	n.d.	n.d.
Isorhoifolin (Api-7-rut)	3	11	20	37	n.d.	n.d.	158	355
Rhoifolin (Api-7-neo)	15	58	566	1080	95	184	13	29
Diosmin (Dio-7-rut)	14	55	16	38	n.d.	n.d.	208	432
Neodiosmin (Dio-7-neo)	77	30	173	438	185	110	n.d.	n.d.

^a القيم بالملغ/كغ وزن طازج؛ n.d. لم تكتشف.

^b Api: أبيجين، Dio: ديوسميتين، Eri: اريوديكتيول، Hes: هيسبيريتين، Isa: ايزوساكراتين، Nar: نارنجين،

Que: كويرستين، rut: روتينوز (O- α -L-Rha_p-(1 \rightarrow 6)-D-Glcp)، neo: نيوفيسبيريدوز (O- α -L-Rha_p-(1 \rightarrow 2)-D-Glcp)

^c C. سينسيز من النوع البالانسيا.

^d C. سينسيز من النوع البرازيلي، موريتا يحتوي 4 ملغ/كغ نارنجين.

إن وجود مجموعة -OH الحرة في الموضع R¹ أو R² ضروري للمذاق الحلو، يبين الجدول 25.18 أن ثنائي هيدروشالكون النارجين يقابل السكرين في شدة الحلاوة، بينما يكون ثنائي هيدروشالكون النيوهيسبيريدوز أكثر حلاوة من السكرين بعشرين ضعفاً.

الجدول 24.18: مذاق الفلافانون غليكوزيد^a

المركب	R	R ¹	R ²	المذاق	
				النوعية	الشدة ^b
Naringenin-rutinoside	rut ^c	H	OH	معتدل	-
Naringin	neo ^d	H	OH	مر	20
Isosacurarinetin-rutinoside	rut	H	OCH ₃	معتدل	-
Poncirin	neo	H	OCH ₃	مر	20
Hesperidin	rut	OH	OCH ₃	معتدل	-
Neohesperidin	neo	OH	OCH ₃	مر	2
Eriocitrin	rut	OH	OH	معتدل	-
Neeriocitrin	neo	OH	OH	مر	2

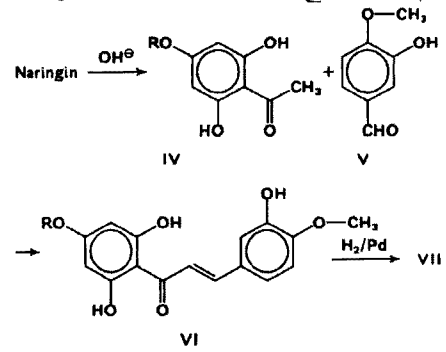
^a تشير المعطيات من أجل R², R¹, R إلى المعادلة 28.18.

^b المرارة النسبية تنسب إلى هيدروكلوريد الكوينين = 100.

^c روتينوزيل.

^d نيوهيسيريديوزيل.

يمكن تحويل النارينجين إلى نيوهيسيريدين ثنائي هيدروشالكون (VII) العالي الحلاوة بالتشرد القلوي لإعطاء مثيل كيتون (IV) ثم التكايف مع آيزوفانلين (V) إلى الشالكون المقابل (VI) ثم الهدرجة:



الجدول 25.18: مذاق ثنائي هيدروشالكونات.

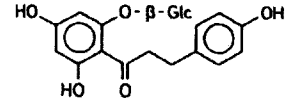
المذاق		النوعية	ثنائي هيدروشالكون من
الشدة النسبية ^b	الشدة ^a (ميكرومول/ل)		
1	200	حلو	النارينجين
10	20	حلو	النيوهيسيريدين
-	-	حلو خفيف	النيواريوسترين
-	-	مر خفيف	البونسرين
1	200	حلو	السكرين (ملح الصوديوم)

^a تركيز محاليل الايزو الحلوة

^b منسوبة للسكرين

يمكن الحصول على مركب حلو المذاق من الهيسيريدين المعتدل المذاق في البرتقال بأن يحول بادئ ذي بدء الهيسيريدين إلى مركب آخر معتدل المذاق هو الهيسيريدين ثنائي هيدروشالكون. يمكن حلمة المركب الأخير بالحفز الحمضي أو الإنزيمي لنزع ثمالة الرامنوز، لتعطي هيسيريدين ثنائي هيدروشالكون غلوكوزيد، الذي يتصف بمذاق حلو. يناقش استخدام ثنائي هيدروشالكون كمادة للتحلية في الفقرة 11.8.8.

يوجد ثنائي هيدروشالكون غليكوزيد فلوريدزين (الصيغة 31.18) في التفاح.



(31.18)

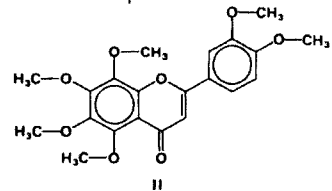
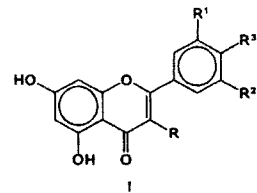
5.5.2.1.18 الفلافون والفلافونول Flavones, Flavonols

توجد الفلافونات (المعادلة 32.18: I، H = R، R¹، H = R²، OH = R³، أبيضين؛ R¹، OH = R²، H = R³، II: ليوثيولين؛ R¹، OH = R²، H = R³، OCH₃ = R¹، OCH₃ = R¹، H = R²، OH = R³، كرايزوإيريول، نوبيلتين) والفلافونول (الصيغة 32.18، R، I، OH = R³، R¹، H = R²، H = R³، OCH₃ = R¹، OH = R²، H = R³، كويرستين؛ R¹، OH = R²، ميرسيتين؛ R¹، OCH₃ = R¹، H = R²، H = R²، OCH₃ = R¹، H = R²، أيزورهمانتين) توجد في كل الفواكه الشائعة والحمضيات والفواكه الاستوائية على شكل 3-غليكوزيد، وأقل شيوعاً، على شكل 7-غليكوزيد (الجدول 23.18) و (26.18). ويعد الكويرستين مضاد تأكسد شديد الفعالية (الفقرة 1.2.3.7.3). وقد وجدت تراكيز أعلى (ملغ/كغ) في كل من السفرجل (180) والعنب البري (170) وعنب الدب (130) وتوت العليق (70) والتفاح (49) والكرز (14) والكشمش الأحمر والأسود (13).

الجدول 26.18 وجود الفلافونولات في الفاكهة

الفلافونول	الفاكهة
Que-3-gal, Que-3- glc, Que-3-rha,	التفاح
Que-3-rha-glc, Que-3-ara, Que-3-xyl	
Que-3-glc	كشري
Que-3-glc	دراق
Que-3-glc, Kaem-gly	مشمش
Que-3-glc, Que-3-rha, Que-3-ara	خوخ/برقوق
	كرز حامض
Que-3-glc	كرز حلو
Que-3-glc	توت أسود
	فريز
Que-3-glc, Kaem-3-glc, Myr-3-glc,	كشمش أسود
further Que-glc, Kaem-glc	
	توت العليق
Que-3-rha, Que-3-glc, Que-3-rha-glc	العنب

kaem: كامبفول، Myr: ميرسيتين، Que: كويرستين، ara: أرابينوزيد، gal: غالاكتوزيد، glc: غلوكوزيد، gly: غليكوزيد، rha: رامينوزيد، xyl: كرايلوزيد.



(32.18)

وهي مركبات بلون أصفر ضعيف.

الجدول 27.18: الليغانان في الأغذية^{a,b}

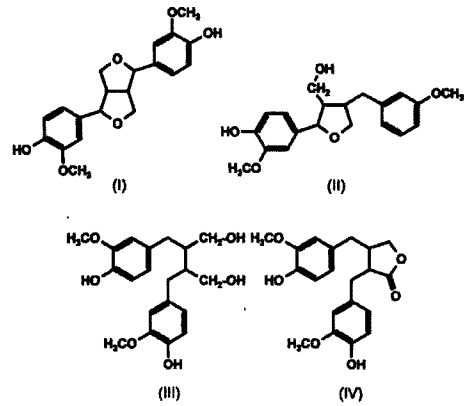
المجموع	مات (IV)	سيكو (III)	لاري (II)	بينو (I)	الغذاء
3011	5	2942	30	33	بذر الكتان
393	5	0.7	94	293	بذر السمسم
1.2	n.d	0.2	0.7	0.3	الخبز، طحين قمح كامل
3.2	0.1	0.1	1.2	1.7	خبز الشيلم الأستر
13.3	n.d	0.4	9.7	3.2	بروكلي
5.4	n.d	0.5	2.9	2.0	الثوم
4.5	n.d	0.3	1.1	3.1	المشمش
3.3	n.d	0.05	1.2	2.1	الفريز
2.9	n.d	0.3	0.8	1.9	الدراق

^a القيم بالملغ/كغ من الوزن الطازج.

^b انظر المعادلة 33.18 من أجل البنية، الأسماء: بينوريزينول (I)، لاري سيريزينول (II)، سيكوزولاري سيريزينول (III)، ماتيوزينول (IV).
n.d لم يكشف

6.5.2.1.18 Lignans

الليغانانات هي عديدات فينول تنتمي إلى مجموعة الفيتوستيروحينات (قارن 9.2.16)، وسنستعرض هنا أربعاً منها (IV-I) في الصيغة (33.18). أولها البينوريزينول (I)، وهو مثوي كونيفريل الكحول. والليغانانات واسعة الانتشار بتراكيز ضئيلة في الغذاء (بحوي الجدول 29.18 أمثلة ذلك)، إذ كل من بذور الكتان والسمسم غنسي بهذا النوع من المركبات.

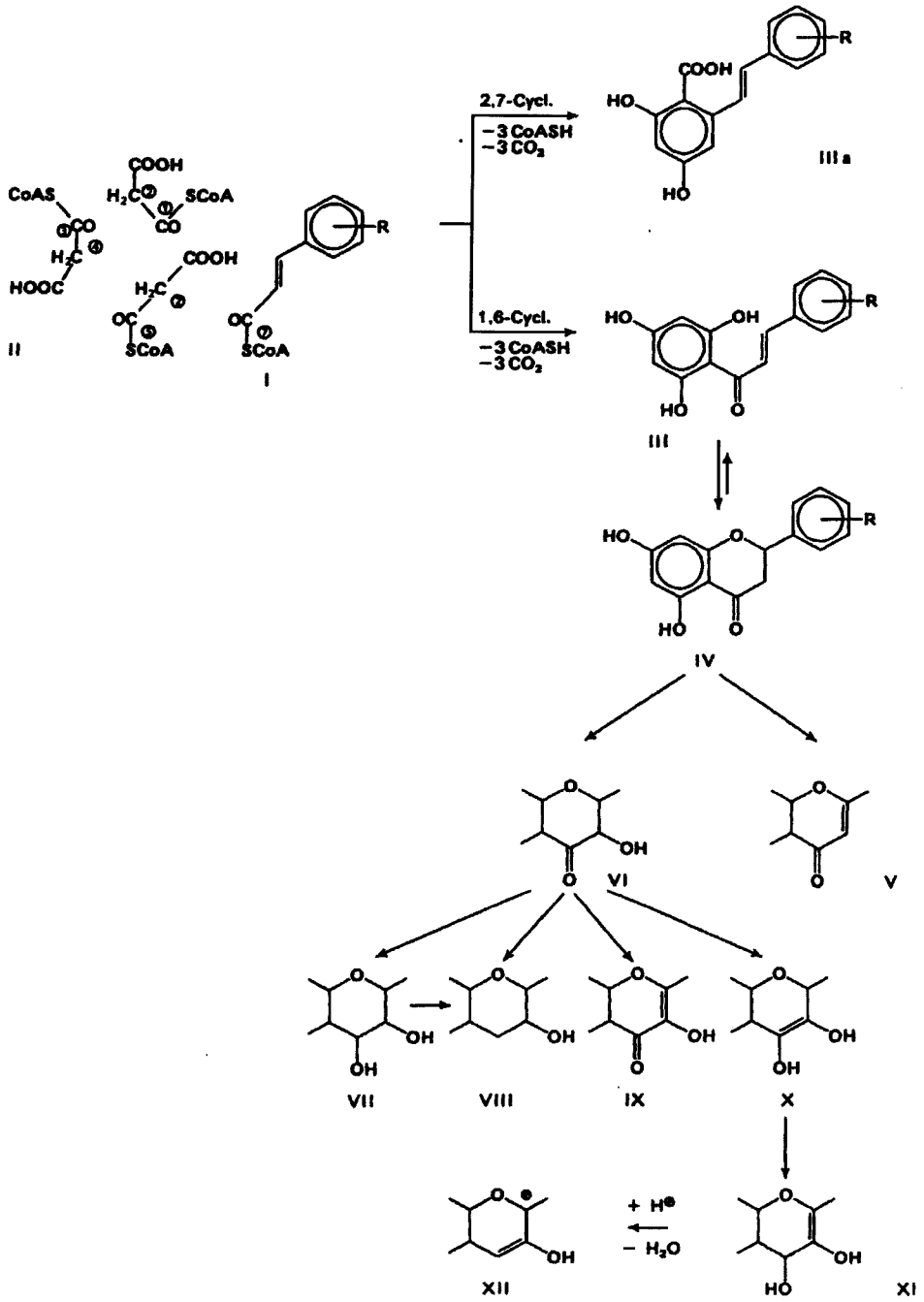


7.5.2.1.18 Flavonoid Biosynthesis (الفلافونويد)

يجري التحليق البيولوجي لشبيه الفلافون بالتكثيف المتدرج لهيدروكسي حمض السيناميك المنشط (I) مع ثلاثة جزيئات منشطة من حمض المالنوك (II). والمنتج الرئيسي هو مركب شالكون (III) يكون متوازناً مع الفلافونون (IV)، حيث التوازن منساح نحو المنتج (IV). يعطي التكثيف مباشرة مركب فلافونون، لذلك فالشالكون ليس منتجاً متوسطاً إجبارياً. يعطي التحليق 7,2-الستيولين (IIIa).

وينقلب الفلافونون (IV) في أحد المسارات إلى فلافون (V) وينقلب الفلافونون عبر مسار آخر، إلى فلافونون (VI). يتحول هذا النوع من المركبات إلى الفلافان ديول (VII) والفلافانول (VIII) والفلافونول (IX)، فضلاً عن الأنثوسياندين

(XII) مروراً بالإندول (X) والإنول (XI).



(34.18)

8.5.2.1.18 الأهمية التقانية للمركبات الفينولية Technological Importance of Phenolic Compounds

يتأثر مذاق الفواكه بالمركبات الفينولية، ويعطي وجود التانين مذاقاً قابضاً حشناً، مماثل في ذلك التفاح قبل النضج (أو

أنواع التفاح التي لا تصلح إلا للتصنيع). ويتصف تفاح المائدة بأن ما يحويه من المركبات الفينولية هو في حده الأدنى. وتكون الفلافانونات (النارنجين والنيوهيسيريدين) المركبات المرة في الحمضيات. والمركبات الفينولية هي ركازات للبولي فينول أكسيداز. وتقوم هذه الإنزيمات بإدخال الهيدروكسيل إلى الفينولات الأحادية وتحويلها إلى 0-ثنائي الفينول وأيضاً 0-كوبون (قارن 2.3.3.2).

يمكن لمركبات 0-كوبون أن تدخل في عدد من التفاعلات الأخرى، وبالتالي تحول الفواكه ومنتجاتها إلى اللون البني غير المرغوب به. وتشمل تدابير الوقاية من تغير اللون تعطيل الإنزيم بالمعالجة الحرارية أو استخدام عوامل الإرجاع مثل SO_2 أو حمض الأسكوربيك، أو إزالة الأكسجين المتاح.

تشكل الفينولات المتعددة التكافؤ معقدات ملونة مع أيونات المعادن. مثلاً يشكل Fe^{3+} في $pH > 4$ ، معقدات بلون أزرق ضارب إلى الرمادي. أو أزرق ضارب إلى السواد. كذلك يشكل Al^{3+} و Sn^{2+} معقدات شديدة اللون. وعندما يسخن ليوكوانثوسيانين بوجود حمض، ينقلب إلى الأنثوسيانين. ويشقق اللون الأحمر للتفاح والأحاص الذي يظهر عند الطبخ، من ليوكوانثوسيانين.

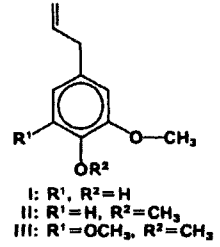
كذلك يمكن للمركبات الفينولية أن تشكل معقدات مع البروتينات. تزيد هذه المعقدات من عكارة عصير الفاكهة والبيرة والبيذ. ويزداد الميل لتشكيل المعقدات من هذا النمط بازدياد درجة بلمرة الفينول، إذ حتى طلائع السيانيدين المثوية نشيطة، مثلاً طليعة السيانيدين B2 (إيبي كاتشين - إيبي كاتشين) في عصير التفاح. واعتماداً على تجارب نمذجة، فأغلب الظن أنه يجب على الحمض الأميني، البرولين على وجه الخصوص، أن يتدخل في تشكيل المعقد، إذ تشكل جملة حلقة معقد π - مع حلقة الفينول. كذلك يفترض أن تسهم جسور الهيدروجين في تثبيت المعقدات. ويكون مقدار الراسب في المجال pH 4.0-4.2، أعظماً ويزيد سبعة أضعاف مما هو عليه في pH 3.0. وبطريقة مماثلة للبروتينات والبيبتيدات، يرتبط بولي فينيل بولي بروليدون (PVPP) بالبولي فينول لذلك فهو مناسب تماماً لفصل البولي الفينولات المسببة للعكر.

6.2.1.18 مركبات الرائحة Aroma Compounds

يسهم هذا النوع من المركبات بدرجة لا يستهان بها في أهمية الفواكه في تغذية الإنسان. وسنقوم بتقديم عرض موجز لمركبات الرائحة اختيرت من فواكه متنوعة، أما بنية مواد الرائحة الشائعة ومسارات تخليقها فقد تقدم شرحها في الفصل 5. يمكن لرائحة الفاكهة أن تتغير بالتسخين بسبب تحرر مواد الرائحة من الطلائع الغليكوزيدية والتأكسد (الفقرة 4.2.3.5)، وإضافة الماء وتحلل المركبات الفردية (الفقرة 4.5.5).

1.6.2.1.18 Bananas الموز

تعد أسيتات الايزوبنتل مادة الرائحة المميزة في الموز. كذلك تسهم استرات البنتانول مع بعض الحموض، مثلاً حمض الخل وحمض البريونيك وحمض البوتاريك في الرائحة النمطية للموز، بينما تتصف استرات البوتانول والهكسانول مع حمض الخل وحمض البوتاريك بأنها، بوجه عام، وثيقة الصلة بالفواكه. ومن المفترض أن الايوجينول (I) و-O-متيل ايوجينول (II) والالميسين (III) تقدم إسهاماً مهماً في كامل رائحة الموز اللطيفة.



(35.18)

2.6.2.1.18 Grapes العنب

لم يتحقق حتى حينه الكشف عن المركبات المسؤولة عن الرائحة النمطية في مختلف أنواع العنب، وإيضاحها في كل حال على حدة. وتسهم الاسترات في المسحة الفاكهية. وتقوم الرائحة العطرية الفاكهية للعنب الأمريكي (فيتيس لابروسكا) على استر المثيل لـ 2-أمينو حمض البنزويك (مثيل أنثرانيلات) التسي لا وجود لها في الأنواع الأوربية، ويعد 2-آيزوبوتيل 3-ميثوكسي بيرازين مسؤولاً عن الرائحة الشبيهة برائحة الفليفلة الخضراء للأعناب من الصنف (كابرنه ساوفينون).

الجدول 28.18. مواد الرائحة في عصير البرتقال^a.

المركب	التركيز (ميكروغرام لكغ)	قيمة الرائحة ^b	
		الرائحة مقدمة الأنف	الرائحة مؤخرة الأنف
Acetaldehyde	8305	332	831
Isobutyric acid ethylester	8.8	440	293
(R)- α -Pinene	308	62	9
Ethyl butyrate	1192	1192	11,920
(S)-2-Methylbutyric acid ethylester	48	8000	12,000
Hexanal	197	19	19
(Z)-3-Hexenal	187	747	6227
Myrcene	594	42	36
(R)-Limonene	85,598	228	1339
3-Methylbutanol	639	<1	2.6
2-Methylbutanol	270	<1	n.b.
Ethyl caproate	63	13	125
Octanal	25	3.2	<1
1-Octen-3-one	4.1	4.1	410
Nonanal	13	2.7	3.8
Methional	0.4	<1	10
Decanal	45	9	6
(E)-2-Nonenal	0.6	<1	8
(S)-Linalool	81	13	54
3-Hydroxyhexanoic acid ethylester	1136	4	18
(E,E)-2,4-Decadienal	1.2	6	24
trans-4,5-Epoxy-(E)- 2-decenal	4.3	36	287
Wine lactone	0.8	n.b.	94
Vanillin	67	3	2

^a النوع فالانسيا المتأخر^b قيمة الرائحة: نسبة التركيز إلى قيمة عتبة الرائحة بمقدمة

الأنف أو بمؤخرة الأنف للمادة في الماء

n.d: لم تعين.

Citrus Fruits الحمضيات 3.6.2.1.18

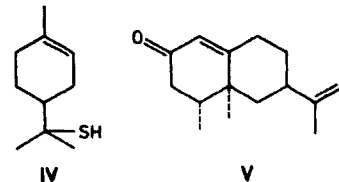
أخضعت الرائحة المميزة لأكثر الحمضيات أهمية، البرتقال، إلى التحليل المفصل، وقد جرى التعرف على المواد التي تكمن فيها الرائحة في العصير المحضر حديثاً من النوع (فالانسيا المتأخر) وذلك بالتحليل بالتخفيف، كما في الجدول 28.18. ومن المتوقع، على أساس قيم الرائحة الشمية (Orthouasal) العالية، أن إيثيل استر (S)-2-مثيل حمض البوتاريك وإيثيل استر وإيثيل بوتيرات و(Z)-3-هاكسينال وحمض إيزوبوتاريك إيثيل استر، والاسيت ألدهيد و(R)-ليمونين، ذات أهمية خاصة في رائحة عصير البرتقال، (الجدول 28.18). واعتماداً على عتبة الشم الانعكاسي، تتوسع مجموعة المركبات المهمة لتشمل 1-أوكتين-3-أون، ومفروق -4-5-إيبوكسي-(E)-2-ديسينال وكابروات الإيثيل. يولد المزيغ من مواد الرائحة في الجدول 28.18 التي لا تخلو إلا من لاكتون النيذ، رائحة عصير البرتقال. وقد أظهرت تجارب الحذف أن مواد الرائحة الرئيسية في البرتقال هي الاسيت ألدهيد، و(Z)-3-هكسينال والديكانال و(R)-ليمونين ومفروق -4-5-إيبوكسي-(E)-2-ديسينال. ووجود الديكانال ضمن هذه المركبات أمر يدعو للاستغراب، لأن قيمة الرائحة له منخفضة (الجدول 28.18)، كذلك لا يمكن التحلي عن الاسترات في هذا المجال. لكن رائحة المزيغ الموحد لا تتضرر عندما يخلو من أحد مكونات هذه المجموعة إلا أن إسهام كل من (R)- α -بينين والميرسين مهمل.

يتبين تركيز مواد الرائحة في العصير على حسب النوع. وهكذا فإن مسحة الرائحة الضعيفة في البرتقال من النوع /ناقل برتقال أبو سره/ بالمقارنة مع النوع (فالانسيا) ناجم عن التركيز المنخفض بنسبة 70% من R-ليمونين. تتغير رائحة البرتقال مع التخزين، وقد تدنت في البرتقال المخزن مدة ثلاثة أسابيع في 4 $^{\circ}$ C، تراكيز الاسترات لا سيما اللدهيدات، عنها في العصير الطازج، مثلاً كان المحتوى من (Z)-3-هكسانال نحو 15%.

يختلف عصير البرتقال المحضر بتخفيف المركبات بالماء من حيث الرائحة. ويعزى هذا إلى الفقد الكبير في الاسيت ألدهيد و(Z)-3-هكسانال، وتشكيل الكارفون بفوق أكسدة الليمونين والزيادة الكبيرة في تركيز الفانيلين، الذي ربما كان سببه تدرك حمض الفيروليك.

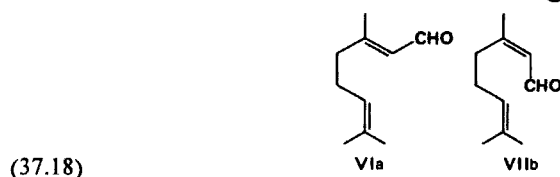
أعطى التحليل بالتخفيف لعصير الجريب فروت عوامل FD عالية (التعريف في الفقرة 1.2.2.5) لبوتيرات الإيثيل، و(Z)-3-هكسينال 1-هبتين-3-أون، 4 مركابتو-4-مثيل بنتان-2-أون و P-1-مثنين-8-ثيول (IV، ربما المتخايل R). وكان تركيز المركبين الكبريتيين في العصير 0.4-0.8 ميكروغرام/ل و 0.007-0.1 ميكروغرام/ل بالترتيب. ودلت تجارب الحذف (الفقرة 7.2.5) أن مسحة رائحة الجريب فروت تنشأ من 4-ميركابوتو-4-مثيل بنتان-2-أون. يسهم P-1-مثنين-8-ثيول، الذي يوجد بتراكيز أكثر تدنياً في البرتقال، في الرائحة لكنه ليس غطياً. وربما كان تشكله نتيجة إضافة H₂S إلى الليمونين. وتوجد آثار زهيدة من H₂S في كل أنواع عصير الحمضيات.

يختلف عصير الجريب فروت عن عصير البرتقال كذلك بمحتواه الأكثر تدنياً من الليمونين. ولا يسهم (+)-نوتكاتون (V) إلا في رائحة زيت قشور الجريب فروت وليس في رائحة عصيره.



(36.18)

أما المركب ستيرال، وهو في الواقع مزيج من مصاوغين فراغيين اثنين، هما الجرانينال (VIa) والنيرال (VIb) فهو المركب اللاذع المميز لزيت الليمون (5.1.5.5).



كذلك فإن لكل من اللينالول والميرسين والليمونين أهميتها في تعيين الرائحة.

Apples, Pears والكمثرى 4.6.2.1.18 التفاح

يعرض الجدول 29.18 مواد الرائحة التي تعرفت في نوعين من التفاح (الاستار) ذي رائحة فاكهية /فحة والكوكس) ذي رائحة عطرة حلوة فاكهية.

تنتج استرات حمض الخل المسحة الفاكهية في السيمياء العطرية لكلا النوعين، ومن جهة أخرى ثمة تناقص في استرات الايثيل، وهي ذات تأثير في الرائحة أكبر من الأستينات (2.2.3.5) وهي تسيطر في بعض الفواكه الأخرى، مثلاً البرتقال والزيتون. ويعد كل من (Z)-3-نونينال وهكسانال (Z)-3-هكسانال مسؤولاً عن مسحة الرائحة الفجة الشبيهة برائحة التفاح الأخضر. يمتلك (E)-β-داماسينون الذي له رائحة التفاح المطبوخ، القيمة العطرية الأعلى في كلا النوعين بسبب الانخفاض الكبير في عتبة رائحته. يسهم كل من الأوجينول و(E)-آنيثول في الرائحة التي تشبه رائحة اليانسون التي تميز بوجه خاص رائحة قشرة البرتقال من النوع كوكس.

تعزى رائحة الكمثرى من النوع ويليام كريست المميزة إلى الاسترات التي تنتج عن تدرك الحموض الدسمة غير المشبعة (مثال ذلك في 2.2.3.5): ايثيل استر لـ (E,Z)-4,2-حمض ديكادينيوك و(E)-2-حمض أوكتانويك و(Z)-4-حمض ديسينيوك، فضلاً عن خلطات الهكسيل.

الجدول 29.18: مواد الرائحة في صنفى التفاح الإستار وبرتقال كوكس .

المركب	إستار		برتقال كوكس	
	التركيز (ميكروغرام/كغ)	قيمة الرائحة ^a	التركيز (ميكروغرام/كغ)	قيمة الرائحة ^a
(E)-β-Damascenone	1.4	1813	0.99	1320
2-Methylbutyric acid methylester	0.2	<1	1.8	7
Ethyl butyrate	0.7	7	0.3	3
Hexyl acetate	5595	112	1500	30
Butyl acetate	4640	93	1595	32
Acetic acid 2-methylbutylester	240	48	217	43
Hexanal	85	19	48	11
(E)-2-Hexenal	77	2	114	2
(Z)-3-Hexenal	6.4	25	30	120
(Z)-2-Nonenal	8.8	440	1.1	55
Butanol	4860	10	975	2
Hexanol	1390	3	350	<1
Linalool	9.3	19	4.5	9

^a قيمة الرائحة: نسبة التركيز إلى قيمة عتبة الرائحة بمقدمة الأنف للمادة في الماء

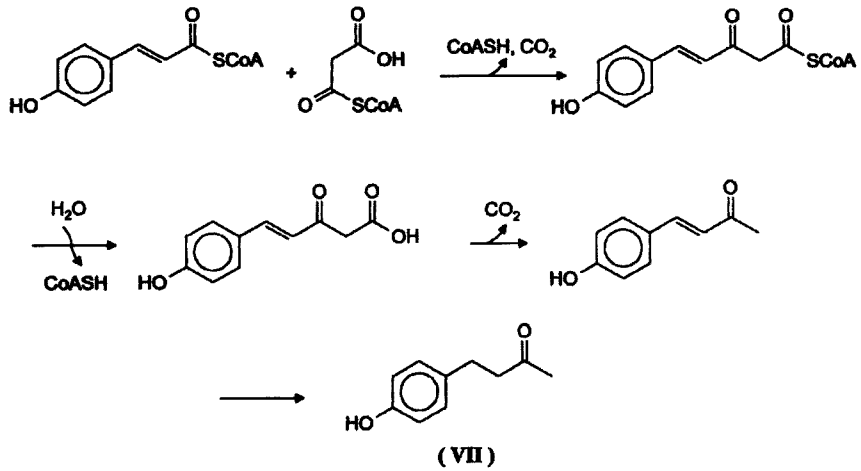
وإن كلاً من خلطات البوتيل وبوتيرات الايثيل تشارك في مسحة رائحة الفواكه.

Raspberries (العنبية) 5.6.2.1.18

إن المادة المميزة المؤثرة هي (كيتون العليق) أي 1-(P-هدروكسي فنيل)-3-بوتانون(VII)، إذ يبلغ تركيزها 2ملغ/كغ وعتبة الرائحة لها 5 ميكروغرام/كغ (الماء). ونقطة البدء في التخليق البيولوجي للمركب (VII) تفاعل تكثيف P-كيومارويل-CoA مع مالونيل-CoA (قارن الصيغة 38.18) وثمة إسهام إضافي في الرائحة من المواد 3-(Z)-هكسانول- α - و β -أيونون. أيضاً ثمة إسهام في الرائحة من استرات الايثيل لحمض 5-هدروكسي أوكتانويك وحمض 5-هدروكسي ديكانويك، يتحلّمه جزء من الاسترات أثناء الطبخ وتتحلق الحموض الهدروكسية المتحررة معطية اللاكتونات المقابلة.

Apricots المشمش 6.6.2.1.18

تناقش المركبات التالية على أنها تسهم في الرائحة: ميرسين وليمونين وP-سايمن وتربينولين و α -تربينول وجيرانيال وجيرانبول، ولينالون، وحمضان: حمض الخل وحمض 2-مثيل حمض البيوتريك، والكحولات، مفروق-2-هكسانول، وعدد من γ - و δ -لاكتون، مثلاً γ -كابريلاكتون، γ -اوكتالاكتون، γ -ديكالاكتون، γ -دوديكالاكتون، δ - اوكتالاكتون و δ -ديكالاكتون.



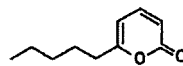
Peaches الدراق 7.6.2.1.18

تميز γ -لاكتونات (C_{12} - C_6) و δ -لاكتونات (C_{12} , C_{10}) رائحة الدراق. والمركب الرئيسي في جزء اللاكتونات هي 4,1-(R)-ديكانوليد، الذي يتمتع برائحة فاكهية قشدية تشبه رائحة الدراق. يضاف إليها مواد أخرى: بنزالدهيد وكحول البنزويل وسينامات الايثيل وخلات الايزوبنتيل واللينالول، و α -تربينول، و α - و β -أيونون، و6-فنيل- α -بيرون (الصيغة 39.18 VIII) والهكسانال و3-(Z)-هكسانال و2-(E)-هكسانال. ترتبط تباينات الرائحة في أنواع الدراق المختلفة بتباين نسب الاسترات والتربينات الأحادية. وفي حالة النكتارين (الخوخ الأملس) (برانوس...) تنتمي اللاكتونات γ - C_8 - C_{12} - C_{10} و δ - C_{10} إلى المركبات ذات قيم الرائحة الأعلى.

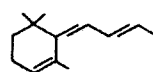
Passion Fruit ثمرة الآلام 8.6.2.1.18

يتفوق النوع الأصفر من هذه الفاكهة (*Passiflora edulis*) var. *flavica* في رائحته على النوع القرمزي (*Passiflora edulis*) var. *edulis*. وتشمل المواد التي تسهم في رائحة كلا النوعين؛ β -أيونون والاسترات التالية (% من الجزء المتطاير):

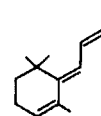
بوتيرات الايثيل (1.4) وهكسانوات الايثيل (9.7) وبوتيرات الهكسيل (13.9) وهكسانوات الهكسيل (69.6).
تبين وجود أربعة مصاوغات فراغية من الميغاستيغامتارين في ثمرة الآلام القرمزية. ويعطي مزيج المصاوغين IXa و IXb (الصيغة 39.18) رائحة تشبه رائحة الورد، مع مسحة من رائحة الفريز (العتبة = 100 ميكروغرام/كغ الماء).



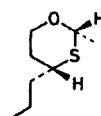
VIII



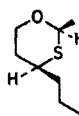
IXa



IXb



Xa



Xb

(39.18)

عزلت مواد الرائحة المحتوية S-(الكيريت) من الفاكهة الصفراء: 3-متيل ثيوهكسين-1-أول الذي يحتل أن يعطي 2-مثيل 4-بروبيل-3,1-أوكتاين (مزيج من المصاوغين مقرون/مفروق بنسبة 10:1) (Xa, b الصيغة 39.18). ولم يكتشف في الفاكهة من بين المصاوغين المقرونين سوى أحدهما: هو المصاوغ 4S, 2R (Xb) الذي يمتلك رائحة كيريتية شبيهة بالعشبية (العتبة = 4 ميكروغرام/كغ الماء). إلا أن مسحة الرائحة الأكثر غمطية لثمرة الآلام يبديها الماكب 2S,4R-(Xa).

الجدول 30.18 تركيز مواد الرائحة في عصير الفريز الطازج والمسخن.

المركب	التركيز (ملغ/كغ)	
	طازج ^a	مسخن
4-Hydroxy-2,5-dimethyl-3(2H)-furanone (HD3F)	16.2	29.4
(Z)-3-Hexenal	0.333	0.025
Methyl butyrate	5.0	1.0
Ethyl butyrate	0.41	0.048
Isobutyric acid ethylester	0.043	0.012
2-/3-Methylbutyric acid methylester	0.048	0.007
2-/3-Methylbutyric acid ethylester	0.007	0.0012
Acetic acid	74.5	74.9
2,3-Butandione	1.29	0.85
Butyric acid	1.83	1.79
2-/3-Methylbutyric acid	2.24	2.20
(E)-β-Damascenone	<0.1	5.4
(E,E)-2,4-Decadienal	<0.1	4.1
Guaiacol	0.8	2.8

^a 100م، ° 30 دقيقة (مرتد)

1.18.1.9.6 الفريز Strawberries

يبين الجدول 30.18 تراكيز مواد الرائحة في عصير الفريز. وقد أعطى مزيج من المواد الأولى الإحدى عشرة في الجدول رائحة جد قريبة من الرائحة الأصل. وإذا خلا المزيج من HD3F تصبح رائحة المزيج فجّة وفاكهية، أما إذا خلا من المركب

(Z)-3-هكسانال فيلاحظ سيطرة مسحة الكاراميل/الأقرب إلى الخلاوة العائدة للمركب HD3F. يعتمد تركيز HD3F على نوع الفريز، ويتراوح التركيز بين 1.1 إلى 33.8 ملغ/كغ. ويكون جزء الفاكهة الأحمر أكثر غنى بـ HD3F من الجزء الأبيض. تتغير رائحة الفريز بالتسخين بسبب ازدياد HD3F، وتشكل (E)- β -داماسينون و (E,E)-4,2-ديكادينال وغواياكول فضلاً عن فقد لا يستهان به في (Z)-3-هكسانال والاسترات (الجدول 30.18) كذلك فعلية التجميد/التسخين تغير رائحة الفريز بسبب الازدياد الكبير في HD3F وتترك (Z)-3-هكسانال.

10.6.2.1.18 الأناناس Pineapples

أعيد توليد رائحة الأناناس بنموذج يقوم على المركبات التي يضمها الجدول 31.18.

الجدول 31.18: مواد الرائحة في الأناناس.

المركب	التركيز (مكروغرام/كغ)	قيمة الرائحة ^a
4-Hydroxy-2,5-dimethyl-3(2H)-furanone	26,800	2680
2-Methylpropionic acid ethyl ester	48	1400
2-Methylbutyric acid ethyl ester	157	1050
2-Methylbutyric acid methyl ester	1190	595
(E,Z)-1,3,5-Undecatriene	8.9	445
β -Damascenone	0.083	111
Butyric acid ethyl ester	75	75
2-Methylpropionic acid methyl ester	154	24
Octanal	19	2
δ -Ocalactone	78	<1
δ -Decalactone	32.7	<1
Vanillin	6	<1

^a قيمة الرائحة: نسبة التركيز إلى قيمة عتبة الرائحة الطبيعية في الماء

أظهرت تجارب الحذف بأن مواد الرائحة الخمس الأعلى في قيم الرائحة المبينة في الجدول 31.18 هي مواد الرائحة الأساسية.

الجدول 32.18: مواد الرائحة في عصير الكرز والمربى المصنوع منه^a.

مركب الرائحة	العصير (مكروغرام/كغ)	المربى (مكروغرام/كغ)
Benzaldehyde	202	1510
Linalool	1.1	13.1
Hexanal	5.6	0.2
(E)-2-Hexenal	8.5	3.8
Eugenol	10.0	4.9

^a محتوى الفاكهة: 50 وزن/وزن بالمائة.

11.6.2.1.18 الكرز والخوخ Cherries, Plums

إن المواد الأساسية التي تسهم في رائحة الكرز هي البنز ألدهيد واللينالول والهكسانال و (E)-2-هكسانال وفينيل اسيت ألدهيد و (E,Z)-6,2-نونادينال وأوجينول (الجدول 32.18). يزداد تركيز البنز ألدهيد عند تسخين عصير الفريز أو في صناعة المربى، وذلك بسبب حلمهة الأميغدالين والبروناسين (6.2.16). ويزداد تركيز اللينانول بسبب حلمهة الغلوكوزيد المقابل

(الجدول 32.18) وبما أن الدهيدات C₆ والنونادينال تتناقص متزامنة، لذا تتعزز الرائحة الفاكهية/الزهرية، وتتناقص الرائحة (الفحة).

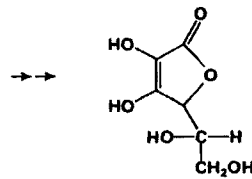
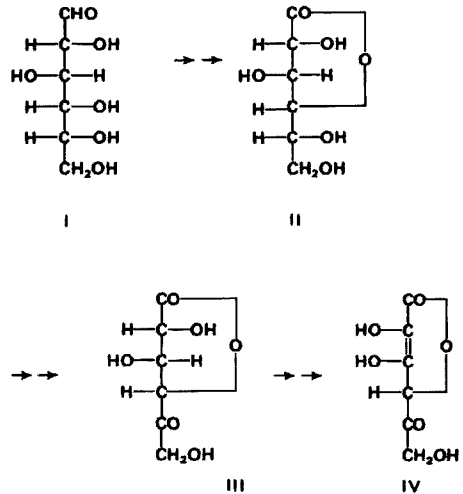
أما المركبات الهامة في الخوخ فهي اللينانول والبنزالدهيد وميثل السينامات وδ-ديكالاكتون مع الالدهيدات-C₆. ويسهم كل من البنزالدهيد والنونانال واسيتات البنزيل في رائحة الخوخ المقلب.

12.6.2.1.18 الليتشية¹ Litchi

تشمل المواد التي تبدي فعالية الرائحة الأعلى في هذا النوع من الفاكهة، ايزوبوتيل استر حمض الخلل وغوياكول ومقرن-أكسيد الورد، و2-استيل ثيازولين، و(E)-β-داماسينون، و4-هدروكسي-2، 5-ثنائي ميثيل-3-(2H)-فيورانول ولينالول وجيرانيل و2-فينيل ايثانول.

7.2.1.18 الفيتامينات Vitamins

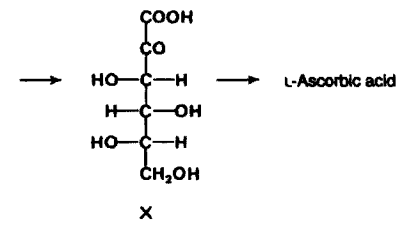
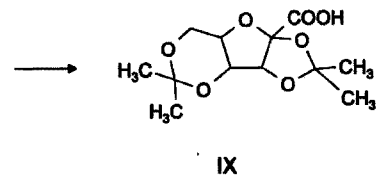
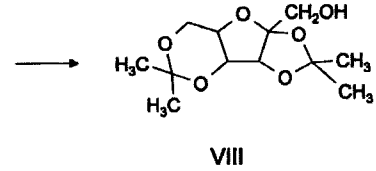
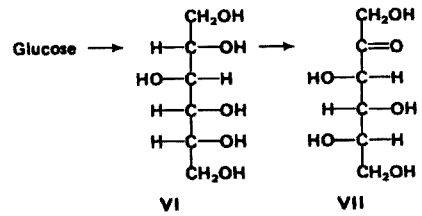
يتصف كثير من الفواكه بأنه مصدر غني بالفيتامين (C) (الجدول 33.18). يبدأ التخليق البيولوجي للفيتامينات في النباتات من الهكسوزات، مثلاً من الغلوكوز ويعتقد أنه بعد الأكسدة C-1 والتعلق لإعطاء 4,1 لاكتون (II)، يظهر المركب 5-كيتو (III) كمنتج متوسط ما يلبث أن يتأكسد معطياً 3,2-الانديول (IV) ثم يختزل بطريقة فراغية نوعية ليعطي حمض L-الاسكوربيك (V) (قارن الصيغة 40.18).



¹ الليتشية: ثمرة شجر صيني ذات لب هلامي حلو وبزره واحده.

الجدول 33.18 حمض الاسكوربيك (فيتامين C) في مختلف الفواكه (ملغ/100 من الجزء الصالح للأكل).

فيتامين C	الفاكهة	فيتامين C	الفاكهة
177	الكشمش الأسود	35-3	التفاح
50	البرتقال	4-1	الإحاص
40	الجريب فروت	15-5	المشمش
50	الليمون	37-8	الكرز
2000-1000	الكرز الهندي	29-5	الدراق
25	الأناناس	14-2	الحوخ/الإحاص
21-7	الموز	17	العنب السوداء
300	الجوافة	60	الفريز
32-6	البطيخ	25	توت العليق
		40	الكشمش الأحمر



(41.18)

يبدأ إنتاج فيتامين C صناعياً أيضاً بالغلوكوز. يرجع السكر في البدء إلى السوربيتول (VI) ثم يؤكسد (بالاسيتوباكتريا) تحت اوكسيدانز) إلى L-سوربوز (VII). وبعد التحلق والتحويل إلى مشتق ثنائي آيزروبيليدين (VIII) يتأكسد إلى المشتق المقابل؛ L-2-أو كسو حمض الغولونيك (IX). وبعد نزع مجموعات الايزروبيليدين الواقية، ينتج L-حمض الاسكوربيك (فيتامين C)،

عبر L-2-أوكسو حمض غولونيك (X، التفاعل 41.18).

ويمكن تقصير مسار الاصطناع بالاستعانة بالسلاطة المعدلة وراثياً للجراثيم (*Erwinia herbicola*) التي تحول مباشرة -D غلوكوز إلى L-2-أوكسو حمض غولونيك (X).

يوجد β -كاروتين (طليعة الفيتامين A) بكميات كبيرة في المشمش والكرز والشمام والدراق. والفيتامينات B الموجودة في بعض الفواكه (المشمش والحمضيات والتين والكشمش الأسود والتوت البري) هي حمض بانتوثينيك والبيوتين. وتوجد مجموعة فيتامينات B الأخرى بمستويات ليست لها أهمية تغذوية. أما فيتامينات B₁₂ و D والتوكوفيرول فلا تصادف إلا بآثار زهيدة.

8.2.1.18 المعادن Minerals

يعطي الجدول 34.18 تركيب رماد عصير البرتقال والتفاح. ويلاحظ أن البوتاسيوم هو الكاتيون الأهم وأن الفسفات هي الأنيون الرئيسية.

3.1.18 التغيرات الكيميائية إبان نضج الفاكهة Chemical Changes During Ripening of Fruit

يتضمن نضج الفاكهة تغيرات بالغة التعقيد في الخواص الفيزيائية والكيميائية. ويعد كل من التلين وازدياد الحلاوة والرائحة وتغيرات اللون في مقدمة التغيرات الرئيسية التي تطرأ على الفاكهة أثناء النضج. وفيما يلي يُقدم مخططاً تمهيدياً أكثر تفصيلاً لبعض منها.

الجدول 34.18: المعادن في الفاكهة.

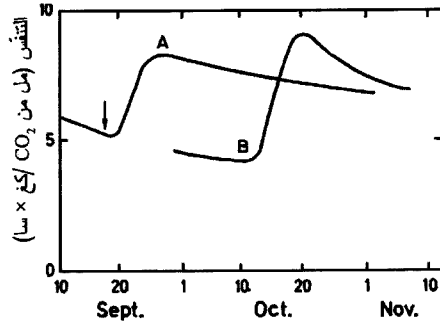
العنصر	عصير البرتقال (%) من الرماد	التفاح (ملغ/100 غ) من المادة الجافة
البوتاسيوم	40	840
الصوديوم	0.3	7.9
الكالسيوم	2.8	38
المغنسيوم	3.0	40
الحديد	0.06	1.6
الألمنيوم	0.12	0.43
الفسفور	3.8	73
الكبريت	0.8	
الكلور	1.0	
الزنك والتيتانيوم والباريوم والنحاس	الزنك 0.65	
والمغنيز والقصدير	0.03 ≥ المغنيز 0.3	
اليورون	0.01 ≥ النحاس 0.35	

1.3.1.18 تغيرات سرعة التنفس Changes in Respiration Rate

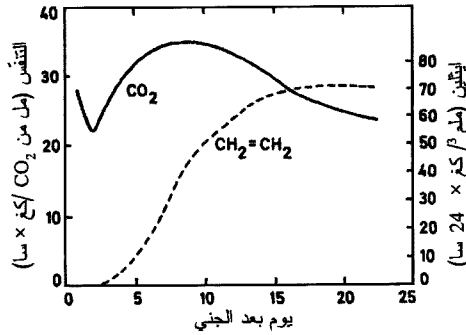
تتأثر سرعة التنفس بمرحلة تطور الفاكهة. ويرافق النمو ازدياد في سرعة التنفس، ثم يتبع ذلك انخفاض بطيء في التنفس حتى يكتمل نضج الفاكهة. ويتعلق نضج الفاكهة في عدد من أنواعها بارتفاع متجدد في سرعة التنفس كثيراً ما يؤخذ مؤشراً على مرحلة الإياس. ويحدث الإنتاج الأعظمي لـ CO₂ في هذه المرحلة.

ويمكن أن يحدث قبل الجنسي أو بعده، وذلك على حسب نوع الفاكهة. يبين الشكلان 8.18 و 9.18 أن مثل هذا الازدياد يحدث بعد الجنسي بزمان قصير من أجل كل من التفاح والبندورة ويكون مرفوقاً بزيادة في إنتاج الايثيلين. وازدياد التنفس الإياسي نوعي جداً بحيث يمكن تصنيف الفواكه إلى صنفين:

- صنف إياسي مثل التفاح والمشمش والأفوكادو والموز والكمثرى والمانغو والبابايا وثمره الآلام والدراق والخوخ والإجاص والبندورة.
- صنف لا إياسي وتشمل الأناناس والبرتقال والفريز والتين والجريب فروت والخيار والكرز والشمام والبطيخ والعنب والليمون.



الشكل 8.18: ارتفاع التنفس في التفاح وشتل الرامزلي (بحسب Hulme, 1963): A: تفاح مقطوف، B: ترك على الشجرة للنضج



الشكل 9.18: ازدياد التنفس في البندورة: —CO₂، ---: إيثيلين

ينبغي التأكيد على أن الفواكه اللاإيسية تنضج عموماً على النبات وتكون خالية من النشا. وتعرض لتباين تأثير غاز الإيثيلين في كلا النوعين من الفاكهة في الفقرة 2.4.1.18.

كذلك يمكن تصنيف الفواكه بحسب سلوكها التنفسي بعد الجنسي، إلى أصناف ثلاثة هي:

الصنف 1: تنسي بطيء في إنتاج CO₂ أثناء النضج (كما توضحه الحمضيات).

الصنف 2: ارتفاع مؤقت في إنتاج CO₂ وتكون الفواكه مكتملة النضج. بعد أن يبلغ هذا الارتفاع نهايته العظمى، (مثلاً الأفوكادو والموز والمانغو والبندورة).

الصنف 3: إنتاج أعظمي لـ CO₂ في مرحلة النضج الكامل إلى أن تتجاوز الفاكهة مرحلة نضجها (مثلاً الفريز والدراق). ما يزال السبب في الارتفاع في إنتاج CO₂ بعيداً عن الوضوح التام، إذ يتضمن ذلك عوامل كيميائية وفيزيائية. مثلاً يطرأ تغير في النفوذية تجاه الغازات في قشرة الفاكهة. ومع ازدياد العمر تزداد ثخانة جليدة القشرة وتصبح أكثر تشرباً للشمع المانع والزيت، مما يؤدي إلى انقاص النفوذية بينما يزداد تركيز CO₂ داخل الفاكهة. ثم ثلاثة احتمالات تؤخذ بالحسبان في ارتفاع إنتاج CO₂. الاحتمال الأول ذو صلة بازدياد التحليل البيولوجي للبروتين متقارناً مع ازدياد استهلاك ATP وبالتالي تحريض التنفس المعزز. أما الثاني فيقوم على الفرضية التالية: بما أن حصيللة التنفس (QR) تزداد من 1 إلى 1.4-1.6 فإن المصدر

الإضافي لـ CO₂ ليس ناجماً عن التنفس بل عن نزع كربوكسيل المالات والبيروفات، أي أن ثمة تحولاً من حلقة حمض الستريك إلى تدرك المالات. والاحتمال الثالث هو فك تقارن التنفس جزئياً من الفسفرة بتأثير نازع تقارن مجهول. ثمة مفاهيم جديدة تتضمن عوامل بنوية تدعو لاقتراح أن نسيج الفاكهة يمتلك نشاطاً تركيبياً ضوئياً بارزاً الذي يرتبط عندئذ بقبض CO₂. يحدث في مستهل النضج ازدياد تشوش (تخطم) الصانعات الخضراء وغيرها من عضيات الخلية. يتناقص نشاط التركيب الضوئي ليتوقف تماماً في الأخير. وتطبق الحال نفسها من أجل فعاليات التركيب الأخرى. وتصبح عمليات التقويض المحفزة بالإنزيما الهيمولية مسيطرة. واستناداً إلى هذا الإدراك، ينظر (Phan وزملاؤه، 1975) إلى الإيضية كمؤشر على النهاية الطبيعية لمرحلة ناشطة في التخليق والصيانة والبدء الفعلي لمرحلة تشيخ الفاكهة.

2.3.1.18 تغيرات المسارات الاستقلابية Changes in Metabolic Pathways

يمكن أن يحدث الانزياح الاستقلابي في العديد من الفواكه إبان النضج. فمثلاً، ثمة، أثناء نضج الموز، ارتفاع بارز في نشاطات الألدولاز والكربوكسيلاز وهكذا يبدو أن مسار إيمبدلن-مايرهوف، في هذه المرحلة من النضج، يصبح مسيطراً ويخدم مسار البنتوز - الفسفات.

يلاحظ تزايد في نشاط الإنزيم النازع لكربوكسيل المالات والبيروفات في التفاح أثناء المرحلة الإيضية. وينخفض النشاط مع تناقص إنتاج CO₂، الأمر الذي يمكن أن يفسر التغير الذي يطرأ على RQ أثناء مرحلة الإياس. يزداد إنتاج CO₂ بسرعة تفوق قبض O₂ الأمر الذي يجعل RQ تزيد على 1. كذلك فإن الانزياح من حلقة حمض الستريك إلى تدرك المالات في التفاح ينعكس أيضاً بتأثير السترات والمالات في إنتاج السكسينات. ومع تقدم النضج ينخفض إنتاج السكسينات من السترات إلى الصفر. ولعل ازدياد محتوى السكسينات بعد إضافة المالات في المرحلة البدئية للنضج هو تفاعل تلقىم راجع. كذلك يلاحظ في هذه الحال تناقصاً فيما بعد، مما يوحي بتغير أكبر في طرز الاستقلاب.

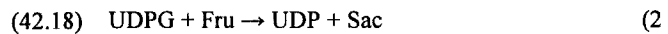
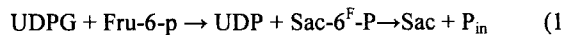
3.3.1.18 تغيرات المكونات الفردية Changes in Individual Constituents

1.3.3.1.18 السكريات Carbohydrates

تحدث أثناء نضج الفاكهة تغيرات مرموقة في جزء السكريات. فمثلاً، يستهلك نحو 20%، من السكريات المتاحة في الفترة ما بين الجنسي ومستهل التلف في التفاح.

وأثناء نمو ثمار التفاح على الشجرة، يرتفع المحتوى من النشا ثم يهبط إلى مستو مهمل عند بدء موسم الجنسي. ويبدو أن الهبوط ذو صلة بازدياد التنفس الإيضي. وعلى العكس من النشا، يرتفع المحتوى من السكر. وإلى جانب النشا ينبغي توفر مصادر أخرى للانقلاب إلى سكر. ويشير تناقص هيمي السيللوز إلى أنها قد تكون مصدراً إضافياً للسكريات.

يتوازي النشا في تناقصه في الموز مع تزايد المحتوى من الغلوكوز والفركتوز والسكراروز. ويحدث التخليق البيولوجي للسكر الأخير عبر مسارين اثنين:

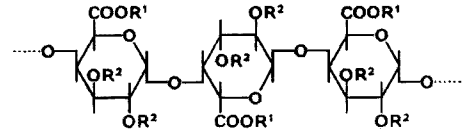


يتدنى محتوى هيمي السيللوز من 9% إلى 1-2% (بالنسبة إلى الوزن الطازج)، وبالتالي فهي تقوم بدور خزان تموين في استقلاب السكريات. وهناك أيضاً انخفاض في محتوى السكر في الموز عقب مرحلة ما بعد الإياس.

تبدي أنواع الفواكه فروقاً بارزة لا يمكن تجاهلها. فمحتوى الحمض في البرتقال والجريب فروت يتدنى أثناء النضج،

بينما يرتفع السكر، أما في الليمون فثمة ازدياد في محتوى الحموض. وفي الأحاص يحدث تناقص الأرابينانز والسيللوز وعديدات السكريات الأخرى أثناء النضج. وقد تأكد نشاط إنزيم السيللولاز في البندورة.

تحدث تغيرات معتبرة في نسب البكتين أثناء نضج الكثير من الفواكه (مثلاً الموز والحمضيات والفريز والمأنغو والشمام والبطيخ). يتناقص الوزن الجزيئي للبكتين وإن ثمة تناقصاً في درجة المثيلة. ويتزايد تحول طليعة البكتين إلى الأشكال الذوابة. وطليعة البكتين وثيق الصلة بالسيللوز في منسج "مطرس" جدار الخلية. تتأسل ثملات حمض غالاكتورونيك عند مجموعات OH- في الموضعين 2 و 3، أو ترتبط بعديد سكريد بشكل ليغنين ($R^1 = H$ و CH_3 ، عديد سكريد: أرابينان وغالاكتان وربما سيللوز؛ $R^2 = H$ ، CH_3CO ، عديد سكريد، ليغنين):



(43.18)

Polysaccharides + soluble Pectins

Protopectinase

يربط البكتين الذائب بين البولي فينولات، مقلصاً تأثيرها اللاذع، وبالتالي يسهم في المذاق اللطيف للفاكهة الناضجة. و ثمة تناقص في البكتين الذوابة يحدث في التفاح بعد التخزين المطول. يرتبط هذا التناقص بالقوام الطري والسهل التفتت. وتحدث تغيرات مماثلة في الكمثرى، لكن بسرعة أكبر، وبنزع أشد للمثيل من البكتين. وبشكل عام، تنخفض درجة أسترة البكتين من 85% إلى نحو 40% أثناء نضج الكمثرى والدراق والأفوكادو. ويرجع هذا الانخفاض إلى ازدياد هام في نشاط كل من البولي غالاكتوروناز واستراز البكتين. وبما أن الارتفاع في حمض الغالاكتورونيك الحر مهمل، لذا يبدو أن تحرر حمض اليورونيك مرتبط بتحوله الآسي عبر تفاعلات أخرى.

2.3.3.1.18 البروتينات والإنزيمات Proteins, Enzymes

بالرغم من ثبات المحتوى الكلي من التروجين، ثمة ازدياد في محتوى البروتين في بعض أنواع الفواكه، يشير بشكل رئيسي إلى ازدياد التخليق البيولوجي للإنزيمات. فمثلاً أثناء نضج الفاكهة ثمة ازدياد في نشاط الهدرولاز (الأميلاز والسيللولاز والإنزيمات المحللة للبكتين، والإنزيمات المحللة للسكر، وإنزيمات حلقة حمض الستريك وناقلة الأميناز والبيروكسيداز والكاتالاز). توجد مثبطات الإنزيمات البروتينية التي تثبط نشاط الأميلاز والبيروكسيداز والكاتالاز، في الموز والمأنغو غير الناضجين، ويبدو أن نشاط هذين المثبطين يتناقص مع ازدياد النضج.

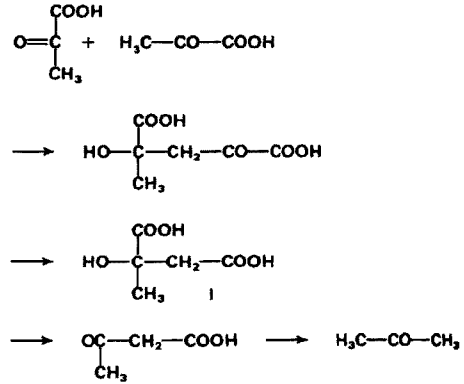
تمر النسبة $NADH/NAD^+$ أو النسبة $NADPH/NADP^+$ بنهاية أعظمية أثناء نضج الفاكهة. فمثلاً، تكون القيم من أجل المأنغو 0.67-0.32 في المرحلة غير الناضجة و 6.50-1.44 في مرحلة نصف النضج و 0.93-0.57 في مرحلة النضج. ويحدث كذلك أثناء نضج الفاكهة انزياح في نسب الحمض الأميني وأجزاء الأمين لكن الانزياحات ليست متسقة وتتأثر بمرحلة نضج الفاكهة ونوعها.

3.3.3.1.18 الشحميات Lipids

ما يزال ما يعرف عن تغيرات جزء الشحميات قليلاً. وقد اكتشفت انزياحات في التركيب والمقادير، لاسيما في جزء الشحميات الفسفورية.

4.3.3.1.18 Acids الحموض

يتناقص محتوى الفاكهة من الحموض إبان النضج، ماعدا الليمون، كما ذكر سابقاً. وتتغير نسب مختلف الحموض، ففي التفاح الناضج يكون حمض المالك هو الرئيسي، بينما يكون حمض الكونيك في التفاح البانغ غير الناضج هو المسيطر. ويمكن أن يختلف الحمض المسيطر في نسيج أية ثمرة فاكهة باختلاف نوع النسيج. فمثلاً تحتوي قشرة التفاح حمض الستراماليك (I)، في الصيغة (44.18)، الذي يتشكل من حمض البيروفيك، ويمكنه أن ينتج الأسيتون عبر حمض أسيتو أستيك ويتكون الاسيتون بوفرة أثناء النضج:



(44.18)

كذلك فإن اصطناع حمض الأسكوربيك له أهميته، وهو يحدث في الكثير من الفواكه أثناء النضج (7.2.1.18).

5.3.3.1.18 الأصبغة Pigments

يرافق نضج الفاكهة، عادة، تغير في اللون. ويعزى الانتقال من الأخضر إلى لون آخر إلى تدرك اليخضور (الكلوروفيل) وظهور الأصبغة المخفية، يضاف إلى ذلك الدور الكبير الذي يلعبه اصطناع أصبغة أخرى. مثلاً، يزداد كثيراً محتوى البندورة من الليكوبين أثناء النضج. وينطبق الشيء ذاته على محتوى الحمضيات والمانغو من أشباه الكاروتين. ويتعزز تشكل الأنتوسيانين عادة بالضوء.

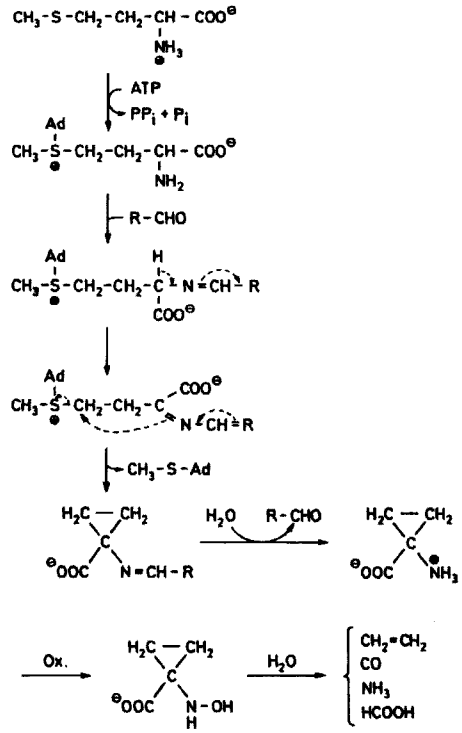
6.3.3.1.18 Aroma Compounds مركبات الرائحة

تتكون مركبات الرائحة النمطية أثناء نضج الفاكهة. ففي الموز، مثلاً، تتكون مقادير لا يستهان بها من المركبات المتطايرة في فترة لاتزيد على 24 ساعة بعد انقضاء مرحلة الإياس. ويتأثر تنامي الرائحة بالعوامل الخارجية كدرجة الحرارة وتغيراتها في الليل / النهار. فالموز ينتج في تعاقب الليل / النهار برتبة 20°م / 30°م، نحو 60% من المواد المتطايرة أكثر منه إذا بقي في درجة حرارة ثابتة 30°م. قد نوقش اصطناع مواد الرائحة في الفقرة (2.3.5).

4.1.18 النضج كما تؤثر فيه العوامل الكيميائية Ripening as Influenced by Chemical Agents

1.4.1.18 الإيثيلين Ethylene

يتقارن نضج الفاكهة مع التخليق البيولوجي للإيثيلين:



(45.18)

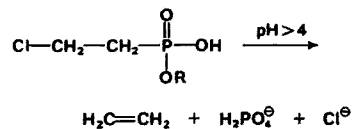
ويزداد الايثيلين بسرعة ولكن بشكل مختلف في حالة الفاكهة الإيائية. يعرض الجدول 35.18 قيم الايثيلين الأعظمية لبعض أنواع الفاكهة. إلا أن الفاكهة غير الإيائية لا تنتج إلا القليل من الايثيلين (الجدول 35.18). يزيد هذا المركب الغازي في نفوذية الأغشية وبالتالي قد يسرع الاستقلاب ونضج الفاكهة. فمع فاكهة المانغو، على سبيل المثال، أمكن إيضاح أن الايثيلين يمرض، قبل مرحلة الإيائية، إنزيمات التأكسد والإنزيمات المحلثة (الكاتالاز والبيروكسيداز والأميلاز) كما يعطل مشبطات هذه الإنزيمات.

الجدول 35.18: إنتاج الايثيلين في نضج الفاكهة

الايثيلين (ميكروغرام /ل)	الفاكهة	القيمة في الإيائية
500	الأفوكادو	
40	الموز	
3	المانغو	
40	الأجاص	
27	البندورة	
0.2-0.2	الليمون	حالة الاستقرار غير الإيائية
0.3-0.1	البرتقال	
0.4-0.2	الأناناس	

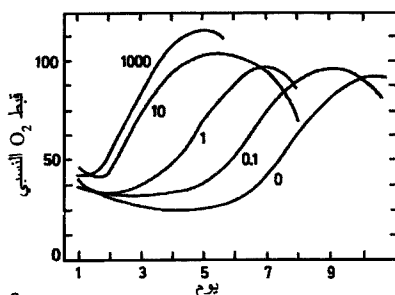
تستجيب الفواكه الإيائية وغير الإيائية بشكل مختلف الواحدة عن الأخرى تجاه الايثيلين الخارجي (الشكل 10.18). وعلى حسب سوية الايثيلين، يبدأ ازدياد التنفس أبكر في الفواكه الإيائية غير الناضجة، إلا أن قمته الأعظمية تظل بدون تأثير. وعلى العكس، ثمة ازدياد في سرعة التنفس في الفواكه غير الإيائية في كل مرحلة نضج، وهي تعتمد بوضوح على تركيز الايثيلين.

اقترح مسار التفاعل 45.18 للتخليق البيولوجي للايثيلين (R-CHO: فسفات البيريدوكسال؛ Ad : أدنوسين). يستخدم الايثيلين والمركبات القادرة على تحريره في شروط ملائمة، تجارياً، لتعزيز عملية النضج. ثمة عدة أنواع معروفة من هذه المركبات، من أمثلتها، 2-كلوروايثيل حمض الفسفونيك (ايثفون؛ R = H أو CH₂-CH₂Cl) (الصيغة 46.18).

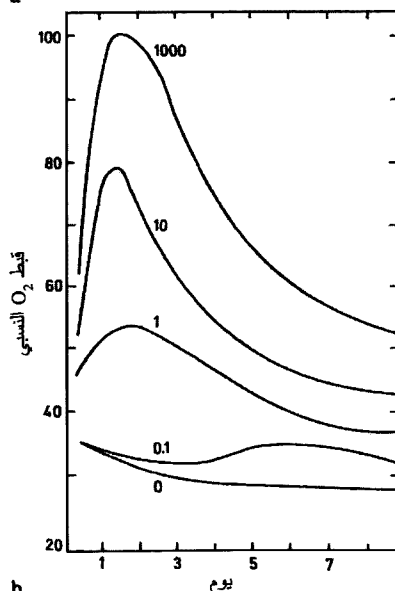


(46.18)

يؤدي استخدام الايثيلين قبل جنسي الفاكهة (كما في الأناناس والتين والمانغو والبطيخ والشمام والبنندورة) إلى نضج أسرع وأكثر اتساقاً. أما استخدامه بعد جنسي الفاكهة فيسرع النضج (مثلاً في الموز والحامضيات والمانغو). يمكن للايثيلين أن يجرّس التبرعم في نبات الأناناس ويسهل انفصال الفاكهة ذات النوى والزيتون. كذلك يمكن تحقيق تساقط أوراق نبات الكرمة. لايزيد البروبيلين في نشاطه على 1% من نشاط الايثيلين. يسرع غاز الاستيلين أيضاً النضج لكنه يحتاج في ذلك إلى تراكيز أعلى.



a



b

الشكل 10.18: تأثير الايثيلين في تنفس الفاكهة. (a) إياسي، (b) غير إياسي. تشير الأرقام على المنحنيات إلى تركيز الايثيلين في الهواء، جزء في مليون ppm (بحسب Biale, 1994)

2.4.1.18 العوامل المضادة للتشيخ Anti-Senescence Agents

تقوم طريقة الحفاظ على الفاكهة طازجة، على إبطاء النضج، بالتخزين في البارد (5.1.18) مع/أو بمضافات تثبيط تشكل الايثيلين أو تأثيره.

1.2.4.1.18 عديدة الأمين (البولي أمينات) Polyamines

تنتمي بولي أمينات البوترسين (بوتان-1-4-ثنائي الأمين)، والسرمدين [N-(3-أمينوبروبيل)بوتان-1,4-ثنائي أمين] والسرمين [N',N'-ثنائي-(3-أمينوبروبيل)-بوتان-1,4-ثنائي أمين] إلى مجموعة العوامل المضادة للتشيخ الموجودة طبيعياً. وهي تزداد أثناء الطور المبكر لنمو الفاكهة، عندما يجري الانقسام الخلوي الشديد، وبغض النظر عن بعض الاستثناءات، تتناقص أثناء النضج. أظهرت الدراسات أن معالجة الفاكهة بالبولي أمينات تؤدي إلى إبطاء إنتاج الايثيلين والتنفس، الذي بدوره له تأثيره الايجابي في كل من ثبات نسج الفاكهة ولونها.

1.2.2.4.1.18 1-ميثيل حلقي البروبين (MCP) 1-Methylcyclopropene

نظراً للتماثلات البنوية، يرسو MCP على البروتينات المستقبلية طلباً للايثيلين، ويسبب فقد نشاطها. لايتغير لون التفاح والكمثرى (الأصناف الحساسة) ومنسوجها (قوامها) أثناء أشهر التخزين في البارد. كذلك يبقى محتوى السكر ثابتاً، بينما يزداد محتوى الحمض. يستخدم غاز MCP الممتاز على الديكستران في معالجة الفاكهة. يتحرر MCP بإضافة الماء، أما التراكيز المستخدمة فهي في المجال 300-1000 جزء من مليون.

5.1.18 تخزين الفواكه Storage of Fruits

1.5.1.18 التخزين في المبرد Cold Storage

تعتمد شروط تخزين الفاكهة من حيث ملاءمتها واستمرارها على النوع والجودة. والشروط الشائعة الأكثر استخداماً هي 0°C إلى $+2^{\circ}\text{C}$ في رطوبة نسبية 80-90%. ويتباين زمن التخزين من 4-8 شهراً من أجل التفاح، و2-6 شهراً من أجل الكمثرى، و2-3 شهراً من أجل العنب و1-2 أسبوعاً من أجل الفريز وتوت العليق، و4-5 يوماً من أجل الكرز. يتطلب التخزين هوية جيدة. ويقترن عادة تدوير الهواء بالتنظيف لإزالة الايثيلين، وهو المادة المتطايرة المعززة لنضج الفاكهة. يحدث أثناء تخزين الفاكهة فقد في الوزن نتيجة فقد الرطوبة بنسبة 3-10%.

الجدول 36.18 تركيز O_2 الأصغري وتركيز CO_2 الأعظمي في جو تخزين الفاكهة (درجة الحرارة $0-5^{\circ}\text{C}$)

الفاكهة	تركيز O_2 الأصغري (%)	تركيز CO_2 الأصغري (%)
الكمثرى	2-1	2
التفاح والكيوي	2-1	5
الدراق والخوخ		
الأناناس	2	10
الكرز الحامض	2	15
الحمضيات	5	10

2.5.1.18 التخزين في الجو المحكوم/ المعدل Storage in a Controlled (Modified) atmosphere

يطبق هذا الاصطلاح على الجو الذي يحتوي تركيزاً من الأكسجين أدنى منه في الهواء وتركيزاً من CO_2 أعلى. يعرض الجدول 36.18 الشروط العامة لتخزين كثير من الفواكه. والهام من أجل كل نوع من الفاكهة الحفاظ على الجو المحكوم في

شروطه الأمثل. مثلاً، يسرع تركيز O₂ العالي نضج الفاكهة، بينما يسبب التركيز الشديد الانخفاض بتركيز O₂ انتاج CO₂ بتركيز عال. يعزز تركيز CO₂ العالي كثيراً تحلل السكريات، مما قد يسبب بضياع النكهة نتيجة تشكل الأسيت ألدهيد والايثانول، ويمكن أيضاً حدوث تبدل اللون.

2.18 منتجات الفاكهة Fruit Products

دفع عمر الخزن القصير لأغلب الفواكه، والحاجة المتكررة لتخزين الفائض من الفواكه ونشرها لفترات مطولة وبخاصة في موسم الجنسي تطوير العديد من العمليات التي تعطي منتجات أطول عمراً وأكثر ثباتاً.

1.2.18 الفواكه المجففة Dried Fruits

كما هي الحال مع الكثير من منتجات الأغذية الأخرى، تؤدي إزالة الرطوبة من الفواكه بعملية تجفيف مناسبة إلى منتج يكبح فيه نمو الجراثيم، ومعالجة مسبقة ملائمة يجري تعطيل القدر الأكبر من الإنزيمات. ولعل تجفيف الفواكه هو الطريقة الأقدم في الحفظ. كانت في البدء تنجز بطرائق بدائية (نشر الفاكهة في الهواء الساخن الآتسي من الموقد أو الفرن)، وبالتالي الحصول على "منتجات مقمرة" غامقة اللون. وما يزال التجفيف في الشمس عملية شائعة في بلدان نصف الكرة الأرضية الجنوبي وفي البلدان الاستوائية للحصول على شرائح التفاح الجفيفة أو المشمش أو الدراق أو الكمثرى أو الثمار الاستوائية كالتمر والتين والزبيب. ينجز عادة تجفيف مسبق تحت أشعة الشمس والتجفيف الاضائي في الحرارة الصناعية في منشآت خاصة للتجفيف. وتتراوح درجة الحرارة في غرف التجفيف، سواء أكانت مستوية أم على شكل أنفاق بين 75°م (للهواء الداخل) و65°م (للhواء الخارج) في رطوبة نسبية 15-20%. ويتصف التجفيف تحت الفراغ في 60°م بأنه لطيف بشكل خاص.

تنقى الفاكهة وتنظف وتشذب بعناية وتجري معالجتها المسبقة بطرق مختلفة: تقشر الفاكهة من التفاحيات (التفاح والكمثرى) في البدء ميكانيكياً وتنزع منها النوى والأقماع (حيز البذرة). تقطع بعدئذ ثمار التفاح إلى شرائح بشحانة 5-7 ملم ثم تجفف في حلقات (المردود يساوي 10-20% من الوزن الطازج غير المقشر). وتستخدم المعالجة بالسلفيت لمنع الاسمرار أثناء المعالجة والتخزين. يحول حمض الكبريتي دون حدوث تفاعلات الاسمرار بنوعيهما الإنزيمي واللاإنزيمي، ويثبت فيتامين C ويمنع التلوث الجرثومي أثناء تخزين المنتج النهائي. كما يصار أيضاً لاستخدام محاليل ممددة من حمض الستريك لمنع الاسمرار. ويسخن الكمثرى بشكليهما، كاملاً أو شرائح، بالبخار لتحقيق مظهر شفاف، ثم يجفف بعدئذ في 60-65°م، ليعطي مردوداً يبلغ 13-14% من الوزن الطازج.

أما الفواكه ذات النوى التي تجفف عادة فهي الخوخ/البرقوق والدراق والمشمش. يغطس الخوخ في البدء مدة 5-15 ثانية في محلول مخفف ساخن من هيدروكسيد الصوديوم أو في 0.7% من محلول مائي من كربونات البوتاسيوم، ثم يغسل بالماء ويجفف في 70-75°م أو يجفف بتعريضه لأشعة الشمس. وكثيراً ما تشقق قشور ثمار الخوخ لتسهيل التجفاف. تعرض ثمار الخوخ الجافة، في عملية إضافية، إلى البخار في 80-85°م فترة قصيرة، وذلك لتنظيفها وإعطاء ثمار سوداء السطح صقيلة. يبلغ مردود الخوخ المجفف 25-30% عند محتوى من الرطوبة لايزيد على 19%. يعامل المشمش والدراق، على التناوب، بالماء البارد ثم الساخن ثم تقسم الثمار كل إلى نصفين وتخلص من النوى ثم تجفف الفاكهة إما تحت أشعة الشمس أو في منشآت تجفيف في 65-70°م. ويعتمد المردود على حجم حبة الفاكهة وهو يتراوح بين 10-15%. تشيع المعالجة بـ SO₂ (حمض الكبريتي) مع المشمش والدراق. أما الكرز فيأتي في مرتبة أقل من حيث أهميته كثمار مجففة. تجفف ثمار الكرز ببطء مع الأخذ بعدد من جوانب الخدر بغية تحاشي الفقد الكبير في الراتحة.

يعد العنب أكثر أنواع الثمار العنبية المجففة. والزبيب ذو اللون الغامق هو عنب مجفف يحتوي بذوراً أما (السلطانة) فهو نوع الزبيب بلا بذور ذو لون فاتح. أما الكشمش فهي أصغر حجماً من النوعين السابقين وذات لون داكن وتحتوي أو لا تحتوي بذوراً. تشتمل معالجة الزبيب السطحية، باستثناء الكشمش، على استعمال أحادي الغليسريدات المؤسلة وذلك لتحاشي الالتصاق أو التقرص (التكتل).

الجدول 37.18: تركيب بعض أنواع الفواكه المجففة (غ/100غ من الجزء الصالح للأكل)

فيتامين C	المعادن	الألياف	السكريات المتاحة	الشحومات	المركبات الحاوية N (N×6.25)	الرطوبة	الفاكهة
0.011	3.5	17.7	48	0.4	5.0	17.6	المشمش
0.003	1.8	8.7	65	0.5	1.9	20.2	التمر
0.005-0	2.4	12.9	55	1.3	3.5	23.7	التين
0.017	3.0	12.8	53	0.6	3.0	24.0	الدراق
0.004	2.1	17.8	47	0.6	2.3	24.0	الخوخ/برقوق
0.001	2.0	5.2	68	0.5	2.5	15.7	الزبيب

يعرض الجدول 37.18 تركيب بعض الفواكه المجففة. وتعد الفواكه المجففة غنية بما لا يقاس بالحريرات، وهي مصدر ثري بالمعادن. من بين الفيتامينات التي توجد في الفواكه المجففة، يبقى كل من β -كاروتين وفيتامينات B-سليمين على حالهما، بينما يفقد الجزء الأكبر من فيتامين C. وتؤدي المعالجة بالسلفيت إلى تخريب فيتامين B₁. لكن يبقى للفاكهة لونها ومحتواها من فيتامين C الذي يثبت.

2.2.18 الفواكه المعلبة Canned Fruits

أصبح التعقيم الحراري للمعلبات والأواني الزجاجية من أكثر العمليات أهمية في حفظ الفواكه، وذلك منذ منتصف القرن التاسع عشر.

وتنقى الثمار المناسبة للتعقيم بالحرارة من بين الثمار الغنية بالرائحة والسليمة وغير زائدة النضج. ولا يطبق التعليب الطاهر (المعقم) إلا مع هريس الفاكهة. وأكثر الفواكه المعلبة استعمالاً هي الفواكه ذات النوى والكمثرى والأناناس والتفاح (عادة بشكل مدهوك التفاح). أما تعليب الفريز والعنب البري فهو أقل شيوعاً.

تنتج الفواكه المعلبة بشكل واسع في الصناعات الغذائية وكذلك في المنازل. يُخلص الكرز من نواه الصلبة ومن سوقه، وتقسم ثمار المشمش والكمثرى والدراق والخوخ إلى أنصاف، وتزال نواها الصلبة وبذورها، وتزال أقماع ثمار الفريز، وكذلك سوق ثمار الكشمش الأحمر والعنب البري، ويقشر التفاح والكمثرى ويقطع إلى شرائح. وقد طورت آلات خاصة لهذه العمليات. وما خلا بعض الفواكه (توت العليق والعنبة السوداء) فإن جميع الفواكه تغسل أو تشطف بالماء. ويقشر المشمش بسهولة بعد المعالجة بالقلوي في 65°م. أما الفواكه التي تعقم بدون تقشير، مثلاً، البرقوق والخوخ الأصفر، فتشقق قشورها في البدء وذلك لمنع انفجارها بعدئذٍ. وللحيلولة دون فقد الرائحة ولمنع الطفو في الآنية المعلبة، تغطس الفواكه التي تنكش بشدة (كالكرز والخوخ الأصفر والفريز والتوت البري)، قبيل تعليبها، في محلول من السكر ساخن بتركيز 30% ثم تغطى بعدئذٍ بمحلول سكري يعادل تركيزه ضعفي تركيز المحلول النهائي المطلوب في أوعية التعليب. ثم تعلق الآنية أحياناً تحت الفراغ في درجة الحرارة 77-95°م ولمدة 4-6 دقائق، وعلى حسب نوع الفاكهة المعلبة، تعقم بعدئذٍ حرارياً في الشروط اللازمة. فمثلاً، يعقم وعاء معلب من الفريز بحجم 1 لتر في حمام من الماء الغالي في 100°م مدة 18 دقيقة، بينما تسخن الكمثرى والمشمش والدراق في 100°م مدة 22 دقيقة. وتعد إضافة حمض الأسكوربيك وحمض السيتريك لتثبيت اللون، وأملاح الكلسيوم للحفاظ

على ثبات القوام من الإجراءات المعتمدة مع الفواكه المعلبة التي تستهلك كحلوى. تنتج الفواكه المعلبة التي تستخدم في منتجات الخبز والحلويات والملبس بالطريقة السابقة ذاتها، إلا أنها تغطى بالماء بدلاً من المحلول السكري.

3.2.18 الفواكه العميقة التجميد Deep-Frozen Fruits

تجمد الفواكه وتخزن كمنتج نهائي أو هينة للعمليات اللاحقة. ومن الأهمية بمكان اختيار أنواع الفاكهة المناسبة وفي مرحلة النضج الأمثل. ويعد كل من الأناناس والتفاح والمشمش والجريب فروت، والفريز والكرز الغامق اللون فواكه مناسبة. أما الفواكه ذات اللون الفاتح من الكرز والعنب والأنواع الاستوائية وتحت الاستوائية فهي غير مناسبة إلا بقدر محدود. ومن الأهمية بمكان التبريد السريع (درجة حرارة الهواء $\geq -30^{\circ}\text{C}$ ، زمن التجميد نحو 3 ساعة) لتحاشي نمو الجراثيم، وانزياحات التركيز الكبيرة في نسج الفاكهة، وتشكل بلورات من الجليد كبيرة تسبب تحريب بنية النسيج. وتستخدم عادة مرحلة السلق قبيل التجميد، مع القليل من أنواع الفاكهة، كالكمثرى وأحياناً التفاح والمشمش والدراق. وتغطى بعض أنواع الفاكهة قبيل التجميد بـ 30-50% من محلول السكر أو بالسكر الصلب الحبيبي (جزء واحد لكل 4-10 أجزاء وزناً) ثم ترك إلى أن تنفصل العصارة. في كلتا الحالتين يستبعد الأكسجين، ويمنع الاستمرار الإنزيمي، ويتحقق حفظ أفضل لقوام الفاكهة ورائحتها، وتشيع إضافة حمض الأسكوربيك وحمض الليمون. تخزن الفواكه المجمدة في -18°C إلى -24°C وتبقى صالحة لمدة عامين إلى أربعة أعوام.

4.2.18 فواكه "الروم" والفواكه في قطر السكر، إلخ Rum Fruits, Fruits in Sugar Syrup, etc

تنتج فواكه الروم بنقعها في سائل كحولي مخفف بوجود مقدار كاف من السكر. وتحضر الفواكه التي تحفظ في الخل، كالكمثرى والخوخ، بأن تسلق في خل النبيذ ثم تحلى بالسكر وتبلى بالقرفة والقرنفل.

وتحفظ الفواكه في قطر السكر بعد أن تحضر بمعالجتها نيمية أو مسبقة الطبخ، أو جزءاً منها (يمكن أن يكون مسبق الطبخ تحت الفراغ). محلول من السكر والشديد التركيز يحتوي أيضاً قطر النشاء. يضاف النشاء لتعزيز شفافية المنتج ونعومته وسهولة تناوله. وملبس قشور الليمون أو البرتقال هي أمثلة على هذا النوع من المنتجات. توفر الأنواع الأخرى منتجات وسطية تعالج لاحقاً لإعطاء المربيات والحلوى من الفاكهة: الفاكهة المطلية (يفضل هذا النوع من الفاكهة ويعامل بمحلول سكري يحتوي الصمغ العربي ثم تجفف بعدئذ في $30-35^{\circ}\text{C}$) أو الفاكهة الملبسة؛ وفيها تغطس الفاكهة بعد تجفيفها وطلبها في محلول سكري مركز ثم تجفف لإعطاء القشر الملبس. ومن أنواع المنتجات الأخرى الفاكهة المبلورة وفيها تلف الفاكهة المجففة والمطلية فوق السكر الحبيبي أو سكر الملبس، ثم تخضع لتجفيف إضافي. ولتحقيق مظهر لامع صقيل، تعرض للبخار فترة وجيزة.

5.2.18 لب الفاكهة وروبها Fruit Pulp and Slurrries

يتصف لب الفاكهة بأنه غير صالح للاستهلاك المباشر. ويكون اللب بشكل روبة فاكهة طازجة، أو بشكل قطع من الفاكهة كاملة أو مقسومة، وأحياناً يثبت بإضافة المواد الكيميائية الحافظة. والحد الأدنى للمادة الجافة في مختلف أنواع لب الفاكهة هو 7-11%. وفي إنتاج اللب، تعرض الفاكهة، بعد غسلها في غسالات خاصة، إلى البخار بلطف في قدر (معقم) للطبخ المسبق أو في أنابيب بخار. أما روبة الفاكهة فهي منتج متوسط، وليست مناسبة للاستهلاك المباشر. وتمثل خطوات

إنتاجها تلك التي تستعمل مع اللب، إلا أن ثمة خطوة إضافية هنا : الترويب والتصفية، أي إمرار الروبة عبر مناخل. يمكن حفظ كلا النوعين، اللب والروبة، مجمدين.

6.2.18 المرملا والمربى والهلامات Marmalades, Jams and Jellies

1.6.2.18 المربيات Marmalades

المرملا منتج قابل للنشر محضر من لب الحمضيات أو روبتها أو عصيرها أو المستخلص المائي منها أو قشورها مع السكر. ينبغي أن يحتوي (1 كغ) من المنتج 200 غ على الأقل من الفاكهة الحمضية (75 غ منها من غلاف الثمرة الداخلي endocarp) و 60% وزناً مادة صلبة ذوابة. وإضافة بكتين الفاكهة والنشاء أمر معهود.

ولتحضير المرملا تغلى الفاكهة الطازجة، أو المركبات المتوسطة، كاللب أو الروبة، في قدر مفتوح في الضغط الجوي (تصل درجة الحرارة إلى 105°م) أو في وعاء مغلق تحت ضغط مخفف (65-80°م) مع إضافة السكر (عادة يضاف على دفعتين). بشكل عام تجرى العملية الثنائية على مستوى صناعي. تستعاد مواد الرائحة من البخار وتعاد بشكل متكاثف قبل التعبئة. يجري التحكم ألياً بالمحتوى من المادة الصلبة والـ pH أثناء الغليان. وتضاف مكونات أخرى (عوامل التهلم وقطر النشاء والحموض) قبل انتهاء التعقد بالغليان. تعين نهاية الغليان بمقياس انكسار (يستغرق عادة الغليان نحو 15-30 دقيقة) يصب عندها المرملا الساخن (70-75°م) في الأوعية المناسبة.

2.6.2.18 المربى Jams

يصنع المربى كما يصنع المرملا ويحضر عادة من نوع واحد من الفاكهة، ويغلظ قوامه بالغليان والتحريك المستمر للفاكهة الكاملة أو المقطعة شرائح، أو المادة النيئة الطازجة المخزنة أو لب الفاكهة. ويحضر المربى العادي من روبة الفاكهة بالغليان تحت التفريغ في 65-80°م، مما يوفر ميزة الحفاظ على الرائحة واللون. أما السليبات فهي غياب انقلاب السكر والتكامل المتدني. تنتج هذه التفاعلات النكهة المميزة لأنواع المربى المحضر بالغليان في قدر مفتوح (T: 105°م). يعرض الجدول 38.18 تركيب بعض أنواع المربى التجارية. تعدل قيمة pH الأمثل اللازمة للتهلم وهي 3، بإضافة واحد من هذه الحموض: حمض اللاكتيك أو حمض الستريك أو حمض الطرطريك، عند اللزوم.

الجدول 38.18: تركيب مختلف أنواع المربى (متوسط القيم %)

نوع المربى	الرتوبة	السكر الكلي	الحمض الكلي ^a	الرماد	ألياف غذائية
الغريز	35.0	58.7	0.89	0.23	0.80
المشمش	36.9	51.3	1.14	0.28	0.60
الكرز	36.3	57.3	1.26	0.28	0.50
التوت الأسود	34.2	58.0	0.37	0.24	1.20
توت العليق	35.9	54.6	1.03	0.23	1.20
العنينة(عنب الدب)	35.1	55.8	0.60	0.22	0.37 ^b
الكُمثرى/البرقوق	31.1	59.1	0.42	0.24	0.43 ^b

^a مجموع حمضي المالك والستريك

^b البكتين بشكل بكتات الكلسيوم

3.6.2.18 الهلامات Jellies

الهلامات هي محضرات قابلة للنشر غروية تصنع من عصير الفاكهة الطازجة أو مستخلصها المائي بالغليان مع السكر. ويضاف بكتين الفاكهة (0.5%) بشكل بكتات الكلسيوم وحمض الطرطر أو حمض اللبن (0.5%). عموماً ينبغي أن يكون

المحتوى من الماء 42% والمحتوى من السكر بين 50% إلى 70%. يغلى العصير في قدر مفتوحة أو في أخرى مغلقة تحت الفراغ مع السكر (نحو نصف وزن الفاكهة) والبكتين إذا كان ضرورياً والمواد الآتفة الذكر. يقشد الزبد بجد، ويخضع المزيج إلى مزيد من الغليان حتى يصل محتواه من الرطوبة نحو 42%.

7.2.18 صلصة الخوخ (جبنة دامسون) Plum Sauce (Damson Cheese)

تنتج صلصة الخوخ بتعقيد لب الفاكهة الطازجة أو روبة الفاكهة بالغليان. كذلك يمكن استخدام الخوخ المحفف. لا يحتوي المنتج عادة السكر المضاف، إلا أنه تنتج أنواع من المنتج المحلى أو منتجات مع مضافات من مكونات أخرى. ينبغي أن تكون نسبة المادة الصلبة الذوابة على الأقل 60% وزناً.

8.2.18 عصير الفاكهة Fruit Juices

يحضر عصير الفاكهة عادة مباشرة من الفاكهة بالوسائل الميكانيكية وكذلك من مركبات العصير (راجع 10.2.18) بالتخفيف بالماء. يبلغ محتوى المادة الصلبة عادة نحو 5-20%. تستهلك العصائر كما هي، أو تستخدم كمنتجات متوسطة، مثلاً، في إنتاج الشراب والهلامات وشراب الليمون والمشروبات الروحية بعصير الفاكهة أو ملبسات الفاكهة. يخضع إنتاج عصير الفاكهة في أغلب البلدان إلى أحكام القانون.

الجدول 39.18: الاستهلاك الفردي لعصير الفاكهة في ألمانيا (2004)

المنتج	المقدار (لتر)
عصير التفاح	12.8
عصير البرتقال	8.9
عصير متعدد الفيتامينات	3.8
عصير العنب	1.3

يحلى عصير الفاكهة المحضر من الحمضيات عادة بإضافة السكر، أو الغلوكوز، أو الفركتوز. والعصير الذي يستعمل في استخدامات أخرى يحتوي المواد الحافظة لمنع التخمر وبعض العصير من العنبيات berries والفاكهة ذات النوى، لاتصلح للاستهلاك المباشر بسبب محتواها العالي من الحمض. وتعطي إضافة السكر ثم التخفيف بالماء شراب الفاكهة والنبذ الحلو العصير (راجع 9.2.18). استقر الاستهلاك الفردي من الشراب وعصير الفاكهة، في ألمانيا، منذ 1990، عند 40 ليترًا. وفي حالة عصير الفاكهة يعرض الجدول 39.18 أنواع عصير الفاكهة الرئيسية المستهلكة من قبل الفرد الواحد.

الجدول 40.18 تركيب عصير الفواكه والمشروبات (غ/ل)

فيتامين C	الحموض الكلية ^a	الرماد	الحموض المتطايرة	السكر الكلي	
0.03-0	1.4	3.1-2.2	0.25-0.15	102-72	عصير التفاح
0.02-0.017	11.7-3.6	3.2-2.1	-	180-120	عصير العنب
0.56-0.2	12.75-9.15	3.2-2.25	-	145-95	شراب الكشمش الأسود
0.49-0.12	-	5.2-4.1	-	69.6-2.7	عصير توت العليق
0.86-0.28	18-5	4.0-2.2	0.13	110-60	عصير البرتقال
0.63-0.37	83.3-42	4.3-3.0	-	40.8-7.7	عصير الليمون
0.5-0.25	27-5	5.6-2.5	0.16	83-50	عصير الجريب فروت

^a محسوبة كمجموع حمض المالك وحمض الستريك (وحمض الطرطريك في حالة عصير العنب)

يعرض الجدول 40.18 تركيباً بعض من أنواع العصير والمشروبات. يُحضر العصير متعدد الفيتامينات من البرتقال وعصير التفاح مضافاً إليها روبة الموز وفاكهة الآلام والمانغو والأناناس والبابايا إلى جانب مزيج من فيتامينات C و E و B₁، وحمض

الفوليك والنياسين وحمض البانثوثينيك.

يتضمن إنتاج عصير الفواكه الخطوات التالية: تحضير الفاكهة والاستخلاص والمعالجة وحفظ العصير.

1.8.2.18 تحضير الفاكهة Preparation of the Fruit

يشتمل تحضير الفاكهة على الغسل والشطف والتشذيب، أي استبعاد الفواكه الفجة والرديفة، ثم تنزع النوى والبذور وسوقها وأعوادها وأقماعها. ينجز تفتيت الفاكهة ميكانيكياً في مطاحن أو حرارياً بالتسخين (يحدث التشطر الحراري عند 80°م) أو بالتجميد (إلى مادون -5°م). يمكن زيادة المردود بنسبة تصل إلى 90% بتدريك البكتين إنزيمياً ("تخمير الهريسة"، لاسيما الفواكه ذات النوى والعنبيات)، أو باللجوء إلى إجراءات مثل الأمواج فوق الصوتية أو إنشاء المسامات كهربائياً. تقوم الطريقة الأخيرة على إخضاع المادة النيئة إلى تفتيت أولي، ماتلبث بعدها الخلايا أن تفتح بواسطة النبضات الكهربائية من حقول عالية الشدة، مثلاً 2-5 كيلوفولط/سم.

2.8.2.18 استخراج العصير Juice Extraction

ينجز استخراج العصير بعمليات مستمرة أو غير مستمرة أو عمليات كالترشيح أو الاستخلاص تحت الفراغ. يهضم نسيج الفاكهة قبل عصرها بالإنزيمات المحللة للسيلولوز أو المحللة للبكتين في الدرجة 50°م كل ذلك يؤدي إلى زيادة المردود. وهكذا يمكن بهذه الطريقة تحويل الفاكهة، لاسيما ذات القوام الطري، مباشرة إلى عصير قابل للشرب دون إضافة الماء حسب المخطط: تحضير - غسل - هرس - معالجة بالإنزيم - ترشيح - تعقيم - تعبئة.

3.8.2.18 معالجة العصير Juice Treatment

تشتمل خطوة معالجة العصير على التنقية والتصفية، أي إزالة العكر والتثيت لمنع مزيد من العكر. تشتمل الخطوة السالفة عادة على المعالجة بالإنزيمات، المحللة للبكتين بشكل خاص، وعند الضرورة نزع النشاء والبولي فينول (عديدات الفينول) باستخدام الهلام لوحده أو مصحوباً بحمض السيليسك الغروي أو التانين، أو البولي فينيل البيروليدون. تزال أخيراً البروتينات بالامتزاز على اليبيلون (البنتونايت).

تنجز تصفية العصير بالترشيح عبر صحائف مسامية أو عبر طبقات من السيلولوز أو من الأسبستوس أو من الكيزلغهر kieselguhr، أو بالتنبيد.

وبما أن إنتاج العصير يعطي عصيراً مشبعاً جداً بمركبات شديدة الحساسية تجاه أكسجين الهواء كان لابد من استبعاد الهواء، ويتحقق ذلك بخطوة تفرغ أو بقرقة العصير بغاز حامل كيميائياً، مثل غاز N₂ أو غاز CO₂.

تنتج عصائر الفواكه (باستثناء عصير الحمضيات) بشكل سوائل شفافة، مصفاة، بالرغم من وجود بعض أنواع العصير العكرة، لذا كان لابد من اتخاذ الترتيبات اللازمة لإنتاج عصير بمعلقات عكر ثابتة. ويتحقق ذلك مع عصير الفاكهة ذات النوى، بمعالجة قصيرة بمستحضرات بولي غالاكتوروناز التي تمتلك نشاط استراز بكتين منخفضاً وهي التي تتدرك فيما بعد جزئياً وبالتالي تثبت المكونات اللازمة للعكر. أما عصير الحمضيات (الليمون والبرتقال والجريب فروت) فيعالج حرارياً لتعطيل استراز البكتين الداخلية المنشأ، والتي لولا ذلك، كانت ستعطي حمض البكتيك الذي يمكنه التكسد والتندف بوجود أيونات Ca²⁺. لكن نظراً لأن المعالجة الحرارية تحرب رائحة الفاكهة، لذلك يفضل استخدام بولي غالاكتوروناز. يسبب هذا الإنزيم تدرك حمض البكتيك إلى حد يتوقف عنده التندف بوجود الكاتيونات الثنائية التكافؤ.

4.8.2.18 الحفظ Preservation

وأخيراً تشتمل خطوة حفظ عصير الفاكهة البسترة والحفظ بالتجميد والخزن تحت جو خامل، أو التركيز (راجع 10.2.18) والتجفيف (راجع 12.2.18).

تقتل البسترة النييت الجرثومي وتعطل الإنزيمات لاسيما أو أكسيداز الفينول. وبما أن زمن تسخين مطول هو عامل حاسم في الجودة، لذا تفضل المعالجة الحرارية قصيرة الأمد العالية درجة الحرارة، باستخدام المبادلات الحرارية ذات الصفائح (العصير الصافي 85-92°م، 10-15 ثوان؛ روبة الفاكهة حتى 105°م وحتى 30 ثانية) متبوعاً بتبريد سريع. يحفظ العصير في خزانات عقيمة. وقد تؤدي عمليات التعبئة للتسويق إلى عودة الاحتشاء (أو الخمج) لذلك ثمة حاجة إلى عملية بسترة ثانية، ويتحقق ذلك بتعبئة العصير المسخن في أوعية مسبقة التسخين، أو تسخين الأوعية المملوءة والمختومة في غرف أو أنفاق مبسترة. يتضمن الحفظ بالتجميد عادة تحويل العصير أو مركز العصير إلى روبة مثلجة (عند -2.5°م إلى -6.5°م)، ثم التعبئة والتبريد إلى درجة حرارة التخزين في مكان التسويق. يبقى المنتج مستقراً مدة 5-10 أشهر في مجال من درجات الحرارة -18°م إلى -23°م.

أما التخزين في جو خامل فيستند إلى حقيقة أن العصير المرشح والمعقم ثابت ميكروبيولوجياً في درجات حرارة أدنى من 10°م وفي جو يحتوي ما يزيد على 14.6 غ من CO₂/ليتر. وكما يتحقق هذا التركيز من CO₂ ينبغي أن تكون الحاوية المليئة تحت ضغط يساوي 0.59 ميغا باسكال في 10°م أو يساوي 0.47 ميغاباسكال في 5°م. يسكب عصير الفاكهة عند اعداده للبيع في أوعية متنوعة، مثل أوعية من الزجاج، أو أواني بلاستيكية من البولي إيثيلين أو علب من الألمنيوم أو علب من كرتون مبطن بالألمنيوم.

5.8.2.18 المنتجات الجانبية Side Products

يدعى ما يخلفه إنتاج عصير الفاكهة بـ الثفل Pomace. يستخدم ثفل الفواكه الحمضية والتفاح في استرداد البكتين. وتستخدم مخلفات الفواكه الأخرى علفاً للحيوانات أو كسماد عضوي أو تحرق.

9.2.18 رحيق الفاكهة Fruit Nectars

يحضر رحيق الفواكه من روبة الفاكهة أو من الفاكهة الكاملة بالمجانسة بوجود السكر والماء، وعند الضرورة حمضي الستريك والأسكوربيك. ينظم محتوى الفاكهة (كوزن طازج)، يساوي 25-50% في أغلب البلدان وكذلك ينظم الحد الأصغري من محتوى الحمض الكلي. ويعد كل من المشمش والكمثرى والفريز والدراق والكرز الحامض فواكه مناسبة لتحضير الرحيق. تغسل الفواكه وتشطف بالماء ثم تفتت وتسخن لتعطيل الإنزيمات الموجودة. تعامل هريسة الفواكه بعدئذ بمزيج مناسب من الإنزيمات الحالة للبكتين والحالة للسيلولوز. تسبب المعالجة تدرك طليعة البكتين وبالتالي تفصل النسيج إلى خلايا فردية سليمة (مَرَس).

تكسب البكتينات العالية الوزن الجزيئي والعالية الأسترة، المتشكلة من طليعة البكتين، المنتج اللزوجة العالية والعكر اللازم للرحيق. يرشح أخيراً المنتج المفتت ساخناً ثم يشبع بالمضافات المعتادة، بجانس وبيستر.

أما المنتج من الحمضيات فيحصل بالمعالجة في الموصل (2-3 دقيقة في 0.3 ميغاباسكال) ثم تعصر الفاكهة عبر مناخل، يتبع ذلك المجانسة. يشتمل رحيق الفواكه كذلك العصير أو مكثفات (مركزات) عصير الأعناب والفواكه ذات النوى، التي تعدل بإضافة الماء والسكر.

10.2.18 مركزات (مكثفات) عصير الفاكهة Fruit Juice Concentrates

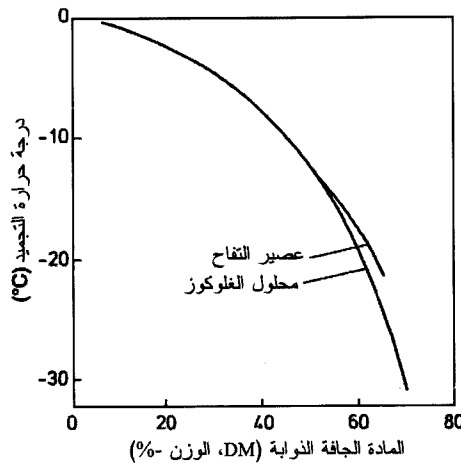
تعد مركزات عصير الفاكهة أكثر ثباتاً كيميائياً وجرثومياً من عصير الفواكه، ولكن تخزينها ونقلها أقل تكلفة. يساوي المحتوى الصلب (المادة الجافة) في المركزات 60-75%. وفضلاً عن المركزات تنتج أصناف وسطية، أقل ثباتاً وبنسبة المادة الجافة 36-48%، تبستر هذه الأصناف من أصناف المركزات في 87°م. ينحز تركيز عصير الفاكهة بالتبخير أو بالتجميد أو بعملية تشتمل على الترشيح تحت الضغط العالي. في البداية يتدرك البكتين لتحاشي اللزوجة العالية وتوضع الهلامة (من الخواص غير المرغوب بها).

1.10.2.18 التبخير Evaporation

يعد تركيز العصير بالتبخير العملية الصناعية المفضلة. ونظراً لأن العملية تسبب خسارة في مواد الرائحة المتطايرة، لذلك تتقارن مع خطوة استعادة الرائحة. تجري عملية إغناء رائحة العصير، 100-200 ضعفاً، بالتقطير بالتيار المعاكس. تخزن هذه الرائحة وتعاد إضافتها إلى العصير حصراً في مرحلة التخفيف. وللحفاظ على الجودة، يجعل زمن الإقامة في المبخرات أقصر ما يمكن. ففي أجهزة التسخين بدرجة الحرارة العالية والوقت القصير، مثلاً في مبخر من النمط المتدرج بثلاث أو أربع مراحل، يكون زمن التسخين 3-8 دقيقة، ودرجة حرارة التبخير 100°م في الخطوة الأولى، ونحو 40°م في المرحلة الرابعة. يبرد المركز عندئذٍ إلى 10°م. تنجز استعادة الرائحة بتكرير (ما تكثف) من مرحلة التبخير الأولى. ومن الممكن أيضاً معالجة العصير في زمن قصير في مبخرات الطبقة الرقيقة ذات الغشاء النازل. وهذه ملائمة خصيصاً لتركيز المنتجات العالية اللزوجة مثل روبات الفاكهة.

2.10.2.18 التركيز بالتجميد Freeze Concentration

تتصف طريقة التركيز هذه بأنها أقل اقتصادية من التبخير، لذا فأكثر ما تستخدم مع المنتجات التي تحوي مواد رائحة حساسة، مثلاً، عصير البرتقال. يبرد العصير بشكل مستمر أدنى من نقطة تجمده في مبرد من النمط المسحج scraper-type cooler. تفصل بلورات الجليد من الروبة المتجلدة الناتجة بالعصر أو بالتبيد. وأن المحتوى من المادة الصلبة الذي يمكن الحصول عليه في المنتج النهائي 40-50%. ويتبع هذا المحتوى في نسبته درجة حرارة التجميد، كما هو موضح في الشكل 11.18 مع عصير التفاح.



الشكل 11.18: درجة حرارة تجميد عصير التفاح ومحلول الجلوكوز بتابعية المادة الجافة الذوبية (DM) (مخسب Schobinger, 1978)

3.10.2.18 الترشيح عبر الغشاء Membrane Filtration

تعرف تقنية تركيز العصير بالترشيح عبر أغشية نصف نفيذة وضغط عال (0.1-1 ميغاباسكال)، بالترشيح الفائق. وعندما يكون الغشاء نفيذاً للماء وبمقدار محدود للجزئيات الصغيرة الأخرى ($Mr < 500$ ، مثلاً، الأملاح، والسكريات، ومركبات النكهة)، تسمى العملية التناضح المعكوس. ولا يمكن تحقيق تركيز العصير بأكثر من 25% من المادة الجافة.

11.2.18 قطر الفاكهة Fruit Syrups

يتصف قطر الفاكهة بأنه مستحضر مائع لزج، يحضر بغليان نوع واحد من الفاكهة مع زيادة من السكر. ويحضر أحياناً بدون تسخين، بمعالجة الفاكهة الطازجة أو عصير الفاكهة مباشرة بإضافة السكر، وأحياناً قليل من حمض الطرطريك أو حمض اللاكتيك. يحتوي قطر الفاكهة من الحمضيات عادة قليلاً من رائحة القشر فيه.

يبرد قطر الفاكهة بسرعة لتفادي فقد الرائحة وكرملة السكر. تسبب عملية الغليان انقلاب السكر جزئياً، فتتمتع بذلك تبلور السكر لاحقاً. وتعامل الفاكهة قليلة الحموضة، بحمض الطرطريك أو حمض اللاكتيك. ويجري الغليان في قدور مغلقة مما يسمح باستعادة مركبات الرائحة المتطايرة، مما يمكن من إرجاعها إلى المنتج النهائي. وكما في إنتاج المرملا، كثيراً ما تجري عملية الغلي تحت الفراغ (درجة حرارة البدء 50°م، درجة حرارة الانتهاء 65-70°م) وذلك لاستبقاء الرائحة. ويعد إنتاج القطر على البارد عملية لطيفة بشكل خاص. يسيل العصير النسيء فوق السكر الحبيبي في البارد حتى الوصول إلى تركيز السكر المطلوب. أما أنواع القطر ذات مواد الرائحة الحساسة، التي تحتوي مواد مسببة للعكر، مثلاً، قطر الحمضيات، فتحضر بإضافة السكر إلى المائع الأم مع التحريك العنيف يمكن أن تصل نسبة مواد السكر في قطر الفاكهة، في حدها الأعلى، نحو 68% (محسوبة على أساس السكر المنقلب) و65% على الأقل من المواد الجافة.

12.2.18 مساحيق الفاكهة Fruit Powders

تنتج مساحيق الفاكهة بتجفيف العصير أو مركبات العصير أو روبة الفاكهة. تحتوي المساحيق المسترطبة على الأقل 3-4% من الرطوبة. يمكن التحكم بالتلازن (تكس) والتقرص المتكون بسبب وجود الفركتوز في عملية التجفيف بإضافة المواد المساعدة على التجفاف (مثلاً الغلوكوز أو المالتوز أو قطر النشا). بمقادير تزيد على 50% من المادة الجافة. ويعد كل من التجفيد والتجفيف الرغوي تحت الفراغ (0.1-1 كيلو باسكال، 40-60°م) والتجفيف الرغوي بالوسادة طرائق تجفيف مناسبة. تحول في الطريقة الأخيرة المادة المراد تجفيفها إلى رغوة بالاستعانة بمثبت رغوة وغاز حامل ثم يجفف بعدئذ. كذلك تستخدم طريقة التجفيف بالرذاذ، لكنها لا تخلو من مساوئ، كالتغير الزائد في اللون والرائحة.

3.18 المشروبات الخالية من الكحول Alcohol-Free Beverages**1.3.18 مشروبات عصير الفواكه Fruit Juice Beverages**

يقتصر اسهام الفاكهة على تقديم النكهة إلى شراب عصير الفاكهة. تحضر هذه المشروبات من عصير الفاكهة أو مزائجها أو مركزاتها، بإضافة السكر أو الغلوكوز أو بدونها، فتخفف بالماء أو بالصودا أو بالمياه المعدنية. وتشتترط النسبة الأصغرية بـ 30% من عصير الفاكهة ذات البذور أو عصير العنب، و6% من عصير الحمضيات أو مزائجها، و10% من أنواع العصير الأخرى أو مزائجها.

2.3.18 شراب الليمون (الليمونادة)، المشروبات الباردة والساخنة **Lemonades, Cold and Hot Beverages**

تُحضّر هذه المشروبات باستخدام عصير الفاكهة أو بمستخلصاتها أو بدونها بإضافة روح (essence) الفواكه الطبيعية والسكر (السكرز أو الغلوكوز) مع حمض الفواكه والصودا أو المياه المعدنية. وتستهلك أيضاً بدون إضافة ثنائي أكسيد الكربون، باردة أو ساخنة. وتكون عادةً هذه المشروبات ملونة.

يُحضّر شراب الليمون (الليمونادة) بإضافة عصير الفاكهة الذي يحتوي، على الأقل، نصف الكميات من عصير الفاكهة التي توجد عادةً في مشروبات عصير الفاكهة. ويجب أن تكون كمية السكر المضافة إلى الليمونادة محدوداً بـ 7% على أساس المشروب النهائي.

يعد الماء "المقوي" نوعاً من الليمونادة. ويحتوي نحو 80 ملغ من الكوينين/لتر لتوفير الطعم المر المميز.

3.3.18 المشروبات التي تحتوي على كافئين **Caffeine-Containing Beverages**

تصنف هذه أيضاً إلى جانب مشروبات "الليمونادة" (بخصوصاً في أوروبا). وأكثرها شهرةً هو مشروب الكولا الذي يحتوي مستخلص جوز الكولا أو مستخلصات عطرية من الزنجبيل وأزهار البرتقال والخروب وفاصوليا التونكا tonka أو قشور الليمون. يضاف الكافئين عادةً بمقدار (6.5-25 ملغ/100مل). كذلك يضاف حمض الفسفور في أغلب الأحيان كمادة محمضة (70 ملغ/100مل) ومتوسط محتوى السكر في مشروب الكولا يساوي 10-11%. ويعد لون المشروب البني الغامق بإضافة سكر الكراميل.

4.3.18 المشروبات الفواراة الأخرى **Other Pop Beverages**

تعد بعض من هذه المشروبات الفواراة تقليداً لعصير الفاكهة أو لشرابات من نمط الليمونادة، مع استبدال المحليات الصناعية بمحتواها من السكر كله أو جزء منه. واستبدال محتواها من السكر كلياً أو جزئياً بالمحليات الصناعية ويستبدل المستخلص الطبيعي لمواد النكهة بمستخلصات صناعية وتضاف إليها عادةً الملونات.

4.18 التحليل **Analysis**

يعد تحليل منتجات الفاكهة من الأمور الشاقة والعسيرة نتيجة لتعدد الكبير في المواد الخام والعمليات المتضمنة. وفيما يلي أهم المعلومات المطلوبة للتقويم:

- نمط الفاكهة ومقدارها ومنشؤها، والمضافات المستخدمة (مثل الحموض، السكر).
- المكونات التي تحدد الجودة (مواد الرئحة، الفيتامينات).
- طريقة التصنيع.

يمكن الحصول على هذا النوع من المعلومات بالتحليل الكمي لمختلف المكونات وتعيين الأنواع لاسيما بعض المركبات النوعية، كذلك تعيين نسب وفرة النظائر.

1.4.18 المكونات المختلفة **Various Constituents**

نظراً للتباين الشديد في تركيب المواد الخام، لذلك لا يمكن اكتشاف الانحرافات عن المعيار إلا بالتغيرات الجماعية في تراكيز أكبر عدد ممكن من المكونات.

يبين الجدول 41.18 أنه عندما يحدث تجاوز القيم الاستدلالية لبعض المكونات، أو التخلف عنها، تُعطي المعلومات عن نسب الفاكهة، واستخدام المتبقي المعصور، والتحميض، والتحلية والتلف الجرثومي.

الجدول 4.1.18: قيم استدلالية لعصير البرتقال

المؤشر ^b	القيم الاستدلالية ^a	مجال التغير	المتوسط	الكمية المقاسة/مكون
1	1.0450	X	1.055-1.045	1.046 الوزن النوعي 20/20°م
1	11.18	X	13.54-11.18	11.41 المستخلص (°بريكس) ^c
1	116.8	X	142.9-116.8	119.4 المواد الصلبة الذوابة (غ/لتر)
1	8.0	X	12-8.0	9.5 الحموض القابلة للمعايرة (pH 7.0) محسوبة على أساس حمض الطرطر (غ/لتر)
3	3.0	O	--	-- الايثانول (غ/لتر)
3	0.4	O	-	- الحموض المتطايرة محسوبة على أساس حمض الخل (غ/لتر)
3	0.5	O	-	- حمض اللاكتيك (غ/لتر)
2	200	X	-	350 L(+) حمض الأسكوربيك (ملغ/لتر)
7	0.3	O	-	- زيت القشرة (غ/لتر)
1	22	X	20	28 الغلوكوز (غ/لتر)
1	24	X	22	30 الفركتوز (غ/لتر)
5	1.0	O	1.0-0.85	0.92 نسبة الغلوكوز/الفركتوز
5	45	O	47	33 السكروز (غ/لتر)
5	50	O	-	- السكروز (% من السكر الكلي)
1	3.5	X	4.8-2.9	4.0 الرماد (غ/لتر)
1	30	O	-	14 الصوديوم (ملغ/لتر)
1	1700	X	2300-1400	1900 البوتاسيوم (ملغ/لتر)
1	110	O	120-60	80 الكالسيوم (ملغ/لتر)
1	90	X	150-70	100 المغنيزيوم (ملغ/لتر)
1	60	O	-	- الكلوريد (ملغ/لتر)
1	10	O	-	- النترات (ملغ/لتر)
1	400	X	600-350	460 الفسففات (ملغ/لتر)
1	150	O	-	- السلفات (ملغ/لتر)
4	8.0	X	11.5-7.6	9.4 حمض السيتريك (ملغ/لتر)
4	70	X	130-65	90 إيزو حمض السيتريك (ملغ/لتر)
4	130	O	130-80	105 نسبة حمض السيتريك/ إيزو حمض السيتريك ^d
1	2.5	O	2.9-1.1	1.7 L-حمض المالك (غ/لتر)
1	575	X	1300-450	800 البرولين (ملغ/لتر)
1	18	X	26-15	20 قيمة الفورمول (0.1 مول/لتر NaOH لكل 100 مل) ^e
6	1000	O	1000-500	800 غلوكوزيدات شبيهة الفلافون محسوبة على أساس هيسيريدين (ملغ/لتر)
6	500	O	-	300 البكتين الذواب في الماء محسوب على أساس أنهيدريد حمض غالاكتورونيك (ملغ/لتر)

^a أصغري (x) أعظمي (o) قيمة استدلالية.

^b مؤشر على: 1 محتوى الفاكهة، 2 التخرب بالحرارة أو بالأكسدة، 3 التلف الجرثومي، 4 التحميض، 5 التحلية، 6 استخلاص المتبقي المعصور، 7 مثل 6 لكن بعد تعطره بزيت القشرة.

^c 1 °بريكس = 1 غ من المستخلص في 100 غ من المحلول.

^d الفقرة 4.2.1.18.

^e المعايرة بالفورمول: بعد إضافة الفورم ألدهيد إلى محلول العينة عند pH 8-9، تعين الحموض الأمينية الحرة بالمعايرة بمحلول هيدروكسيد الصوديوم.

2.4.18 أنواع المكونات النوعية Species-Specific Constituents

يستفاد تحليلياً من وجود الأنواع- المكونات النوعية. يمكن تحليل الفينولات النباتية في الفواكه الفردية بسرعة وبدقة باستخدام تقنية HPLC. أظهرت هذه المعطيات أن بعض المركبات هي مؤشرات ملائمة للاستدلال على عملية الشوب "الاشابة-الغش" (الجدول 42.18). يجب تثبيت هذه المؤشرات بعناية فائقة. ولقد اقترح أن يكون فلوريتين-2- غلوكوزيد (فلوريدزين) وأيزورهمانيتين غلوكوزيد مؤشراً في حال التفاح والأحاص وقد أظهرت التحاليل الأكثر دقة وتطوراً أنهما معلمان للتفاح والكمثرى يوجدان بشكل واسع بتراكيز منخفضة في الفاكهة، وأن الغلوكوزيد الأخير يوجد أيضاً في التفاح وفواكه أخرى.

الجدول 42.18 المركبات الفينولية كمؤشر تحري الشوب في منتجات الفاكهة

التركيبة	الوجود	المركب
عصير الحمان في عصير الفريز	شائع، لكن ليس في الفريز	كويرستين-3-ريتيزويد
الكشمش الأحمر في منتجات الكشمش الأسود	الكشمش الأحمر	كويرستين-3-O-2-L-α-O-رامنوزيل-6-α-O-L-رامنوزيل) β-8-غلوكوزيد
الجريب فروت في عصير البرتقال	الجريب فروت	نارنجين أو نارنجينين
عصير التين في عصير العنب	التين	أبيجينين-6-C-β-D-غلوكوبيرانوزيل-8-C-α-L-أرابينوبيرانوزيد (شافتوزيد)

ينبغي أن تكون مادة المؤشر المختار مضمونة الثبات في شروط انتاج منتج الفاكهة المعني. لذلك فالأنتوسيانين عموماً غير ملائم. ومن أجل منتجات التخمر، لا يكون O-غلوكوزيد ملائماً لأنه يتدرك بإنزيمات الخميرة. والمواد الملائمة هي شبيهاً الفلافون المرتبطة بواسطة C-الغلوكوزيدات المقاومة للحلمهة الإنزيمية والحلمهة الكيميائية الاعتيادية، مثلاً، يمكن الكشف عن الشافتوزيد (الجدول 42.18) حتى في النبيذ والشمبانيا عندما يشاب عصيرهما بعصير التين.

وقد ذكر للتو الأهمية التحليلية للحمض الأميني (2.1.2.1.18) والبروتين والإنزيم (راجع 1.1.2.1.18)، وطرز شبيهاً الكاروتين (راجع 2.3.2.1.18).

يكشف عن شوب عصير البرتقال بإضافة المستخلص المائي لللب، الذي يبقى بعد عصر العصير (غسول اللب) بالواصمة N,N-ثنائي ميثيل برولين. تكون سوية هذا الحمض الأميني أعلى في غسول اللب منها في العصير.

3.4.18 نسب وفرة النظائر Abundance Ratios of Isotopes

يعد المحتوى من النظيرين ^2H و ^{13}C معياراً لمنشأ الغذاء أو مكوناته الفردية، مثلاً، منشأ السكر المستخدم في تحلية عصير الفاكهة. تركز الطريقة على حقيقة أن الجزيئات المتصاوغة نظائرياً، مثلاً، $^{12}\text{CO}_2$ و $^{13}\text{CO}_2$ تتفاعل بسرعتين مختلفتين في التفاعلات الحيوية والكيميائية (تأثير النظير الحركي). وبشكل عام تتفاعل الجزيئة ذات النظير الأثقل بسرعة أبطأ لذلك فهي أغنى وجوداً في المنتجات.

يعبر عن تغير نسبة الوفرة بالقيمة δ ، اعتماداً على معيار عالمي (الجدول 43.18).

$$(47.18) \quad \delta = \frac{R_{\text{sample}} - R_{\text{s tan dard}}}{R_{\text{s tan dard}}} \times 1000 [\text{‰}]$$

$$(48.18) \quad R = \frac{C_1}{C_2}$$

C_1/C_2 : تركيز النظير الثقيل / تركيز النظير الخفيف.

الجدول 43.18: وفرة بعض النظائر المهمة والمعايير العالمية في تعيينها

النظير	المتوسط النسبي للوفرة الطبيعية (ذرة %)	المعيار العالمي	R ^a
¹ H	99.9855	V-SMOW ^b	0.00015576
² H	0.0145		
¹² C	98.8920	PDB ^c	0.0112372
¹³ C	1.108		

^a نسبة الوفرة (الصيغة 48.18)

^b معيار فينا لمتوسط ماء البحر المحيط.

^c بيلمينيت بي دي (CaCO₃) من تشكيلات بي دي في كالولينا الجنوبية).

ترداد قيمة δ (¹³C)، التي تساوي $-8 \pm 1\%$ من أجل CO₂ الجوي، أثناء تثبيت CO₂، كتاب لنمط التخليق الضوئي للنبات (الجدول 44.18).

الجدول 44.18: التمييز بالنظائر في ربط CO₂ التخليق الضوئي الأولي

فئة النبات	مستقبل CO ₂	δ (‰) (¹³ C)	الأطعمة
نبات-C ₃	D-ريبولوز-5,1-ثنائي-فسفات كاربوكسيلاز (RuPB-C)	-32 إلى -24	القمح، الرز، الشعير، البطاطا، الشوفان، الشيلم، فول الصويا، البرتقال، الشمندر السكري، العنب
نبات-C ₄	فسفواينول بيروفات كاربوكسيلاز (PEP-C)	-16 إلى -10	الذرة، الدخن، قصب السكر
نبات-CAM ^a	RuBP-C/ REP-C	-30 إلى -12	الأناناس، الفانيليا، الأغاف، الصبار

ويكون التمايز في نباتات-C₃ أعظماً، ويتسبب في ذلك تأثير النظير الحركي في التفاعل المحفوز بكاربوكسيلاز ريبولوز-5-1-ثنائي فسفات. وهو أقل كثيراً منه في نباتات-C₄. وتحتل نباتات CAM مركزاً متوسطاً (الجدول 44.18) إذ تتبع أحد المسارين-C₃ أو-C₄ على حسب شروط النمو.

ويؤدي الفرق الكبير بين كتل H₂O و ¹H¹HO و ²H₂O إلى تأثيرات ترموديناميكية نظرية بالغة في انتقالات الطور. فعند التبخر يتناقص الدوتيريوم (²H) في الطور المتطاير، وبالتالي يكون محتوى كل من ماء المطر والماء السطحي والمياه الجوفية من ²H أقل منه في مياه المحيط. وأكثر ما يكون ماء المحيطات غنى بالنظير ²H عند خط الاستواء، ويتناقص مقدار النظير ²H مع ازدياد خط العرض لأن مقدار الماء المتبخر يعتمد على درجة الحرارة.

يأتي هيدروجين غذاء النباتات من السقط الجوي (الهطولات) ومن المياه الجوفية في الموقع المعني. لذلك فالنباتات التي تنتمي إلى نمط الانشاء الضوئي نفسه والتي تزرع في أماكن مختلفة، تختلف في قيم δ (²H). وتأثيرات النظير الحركية في استقلاب النبات تلك التي بسبب فرق الكتلة ²H/¹H هي أكبر كثيراً منها في حالة ¹³C/¹²C، لها أيضاً تأثيرها في قيم δ (²H). تخضع العينة في التحليل النظيري إلى الاحتراق المحفوز لإعطاء CO₂ و H₂O، وتعيين النسبة ¹³C/¹²C في CO₂ بعد تجفيفه باستخدام مطياف الكتلة. تعين النسبة ²H/¹H في الهيدروجين الذي يتشكل بإرجاع الماء الناتج من الاحتراق المحفوز. يمكن أن تتغير النسبة ²H/¹H بالتبادل ¹H/²H، مثلاً، كالذي تخضع له مجموعات OH. لذلك تحذف هذه المجموعات قبل الاحتراق. فمثلاً، لا تعين قيمة δ (²H) إلا لهيكل CH- في السكريات بعد التحويل إلى استرات الترات.

تؤدي تحلية عصير البرتقال بسكر القصب أو بقطر الغلوكوز-الفركتوز من نشاء الذرة إلى خفض قيمة δ (¹³C) للسكر، هي 25.5% في العصير المحلي (الجدول 45.18). من جهة ثانية، لا يمكن كشف إضافة سكر الشمندر (نبات-C₃)، في كثير من الحالات، إلا عن طريق قيمة δ (²H). إن إضافة المنتج الصناعي من البتروكيماويات (¹³C) δ : $-27 \pm 5\%$ إلى الغذاء من نبات

^{13}C لا يمكن كشفه عبر قيمة $\delta(^{13}\text{C})$ ولكن يمكن ذلك عبر قيمة $\delta(^2\text{H})$ في كثير من الحالات.

الجدول 45.18: قيم $\delta(^{13}\text{C})$ و $\delta(^2\text{H})$ لعصير البرتقال والسكر المختلفة المنشأ

الغذاء	$\delta(^{13}\text{C})$ (‰)	$\delta(^2\text{H})$ (‰)
عصير البرتقال، المجفد	0.8 ± 25.6	n.a.
السكر الممزول من عصير البرتقال	2.5 ± 25.5	10 ± 22
سكر الشمندر	1.0 ± 25.6	25 ± 135
سكر قصب	0.5 ± 11.5	20 ± 50
قطر الغلوكوز-الفركتوز (الذرة)	0.9 ± 10.8	31

n.a.: لم يجلل.

إلى جانب المحتوى الكونسي من ^{13}C و ^2H في مكونات الغذاء، فإن توزيعات هذين النظيرين الجزيئي الداخلي هو نمطي للمنشأ، لذلك فله أهمية تحليلية بالغة يمكن قياسها بعد التفكك الكيميائي للمادة، مع ^{13}C أو بمطافية ^{13}C أو ^2H NMR (مثال ذلك في 5.1.5.5).

5.18 المراجع

- Handwerk, R.L., Coleman, R.L.: Approaches to the citrus browning problem. A review. *J. Agric. Food Chem.* 36, 231 (1988)
- Haslam, E., Lilley, T.H.: Natural astringency in food-stuffs – a molecular interpretation. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 27, 1 (1988)
- Herderich, M., Gutsche, B.: Tryptophan-derived bioactive compounds in food. *Food Rev. Int.* 13, 103 (1997)
- Hermann, K.: Occurrence and content of hydroxycinnamic and hydroxybenzoic acid compounds in foods. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 28, 315 (1989)
- Herrmann, K.: Obst, Gemüse und deren Dauerwaren und Erzeugnisse. In: Taschenbuch für Lebensmittelchemiker und -technologien. Editor W. Frede, Band 1, S. 337, Springer-Verlag, Berlin, 1991
- Hinterholzer, A., Schieberle, P.: Identification of the most odour-active volatiles in fresh, hand-extracted juice of Valencia late oranges by odour dilution techniques. *Flavour Fragrance J.* 13, 49 (1998)
- Jurd, L.: Reactions involved in sulfite bleaching of anthocyanins. *J. Food Sci.* 29, 16 (1964)
- Jurd, L., Asen, S.: Formation of metal and copigment complexes of cyanidin 3-d-glucoside. *Phytochemistry* 5, 1263 (1966)
- Kader, A.A., Zagory, D., Kerbel, E.L.: Modified atmosphere packaging of fruits and vegetables. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 28, 1 (1989)
- Larsen, M., Poll, L.: Odour thresholds of some important aroma compounds in raspberries. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 191, 129 (1990)
- Linskens, H.F., Jackson, J.F. (Eds.): Analysis of non-alcoholic beverages. In: Modern methods of plant analysis. Volume 8. Springer-Verlag: Berlin, 1988
- Manach, C.: Polyphenols: food sources and bioavailability. *Am. J. Clin. Nutr.* 79, 727 (2004)
- Nagy, S., Attaway, J.A. (Eds.): Citrus nutrition and quality. ACS Symposium Series 143, American Chemical Society: Washington, D.C. 1980
- Nogata, Y., Sakamoto, K., Shiratsuchi, H., Ishi, T., Bell, E.A., Charlwood, B.Y. (Eds.): Secondary plant products. Springer-Verlag: Berlin, 1980
- Berger, R.G., Shaw, P.E., Latrasse, A., Winterhalter, P.: Fruits I–IV. In: Volatile compounds in foods and beverages (Ed.: Maarse, H.) Marcel Dekker, New York, 1991
- Bricout, J., Koziat, J.: Control of authenticity of orange juice by isotopic analysis. *J. Agric. Food Chem.* 35, 758 (1987)
- Buettner, A., Schieberle, P.: Characterization of the most odor-active volatiles in fresh, hand-squeezed juice of grapefruit (*Citrus paradisi Macfayden*). *J. Agric. Food Chem.* 47, 5189 (1999)
- Demole, E., Enggist, P., Ohloff, G.: 1-p-Menthene-8-thiol: A powerful flavor impact constituent of grapefruit juice (*Citrus paradisi MacFayden*). *Helv. Chim. Acta* 65, 1785 (1982)
- Drawert, F., Görg, A., Staudt, G.: Über die elektrophoretische Differenzierung und Klassifizierung von Proteinen. IV. Disk-Elektrophorese und isoelektrische Fokussierung in Poly-Acrylamid-Gelen von Proteinen und Enzymen aus verschiedenen Erdbeerarten, -sorten und Artkreuzungsversuchen. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 156, 129 (1974)
- Flügel, R., Carle, R., Schieber, A.: Quality and authenticity control of fruit purees, fruit preparations and jams – a review. *Trends Food Sci. Technol.* 16, 433 (2005)
- Fowden, L., Lea, P.J., Bell, E.A.: The nonprotein amino acids of plants. *Adv. Enzymol.* 50, 117 (1979)
- Frankel, E.N., Bruce, G.J.: Antioxidants in foods and health: problems and fallacies in the field. *J. Sci. Food Agric.* 86, 1999 (2006)
- Fuchs, G., Knechtel, W.: Fruchtsäfte und Gemüsesäfte. In: Taschenbuch für Lebensmittelchemiker und -technologien. Editor D. Osteroth, Band 2, S. 287, Springer-Verlag, Berlin, 1991
- Fuhrmann, E., Grosch, W.: Character impact odorants of the apple cultivars Elstar and Cox Orange. *Nahrung/Food* 3, 187 (2002)

- Takeoka, G., Buttery, R.G., Flath, R.A., Teranishi, R., Wheeler, E.L., Wiczorek, R.L., Guentert, M.: Volatile constituents of pineapple (*Ananas comosus*). ACS Symp. Ser. 388, 223 (1989)
- Tokitomo, Y., Steinhaus, M., Büttner, A., Schieberle, P.: Odor-active constituents in fresh pineapple (*Ananas comosus* [L.] Merr.) by quantitative and sensory evaluation. Biosci. Biotechnol. Biochem. 69, 1323 (2005)
- Valero, D., Martinez-Romero, D., Serrano, M.: The role of polyamines in the improvement of the shelf life of fruit. Trends Food Sci. Technol. 13, 228 (2002)
- Weiss, H.O.: Konfitüren, Gelees, Marmeladen. In: Taschenbuch für Lebensmittelchemiker und -technologen. Editor D. Osteroth. Band 2, S. 427, Springer-Verlag, Berlin, 1991
- Williams, A.A.: The flavour of non-citrus fruits and their products. In: International symposium on food flavors (Eds.: Adda, J., Richard, H.), p. 46, Technique et Documentation (Lavoisier): Paris, 1983
- Winkler, F.J., Schmidt, H.-L.: Einsatzmöglichkeiten der ¹³C-Isotopen-Massenspektrometrie in der Lebensmitteluntersuchung. Z. Lebensm. Unters. Forsch. 171, 85 (1980)
- Wu, X., Beecher, G.R., Holden, J.M., Haytowitz, D. B., Gebhardt, S.E., Prior, R.L.: Concentrations of anthoxyanins in common foods in the United States and estimation of normal consumption. J. Agric. Food Chem. 54, 4069 (2006)
- Yano, M., Ohta, H.: Flavonoid composition of fruit tissues of citrus species. Biosci. Biotechnol. Biochem. 70, 178 (2006)
- Ong, P.K.C., Acree, T.E.: Gas chromatography/olfactometry analysis of Lichee (*Litchi chinensis*). J. Agric. Food Chem. 46, 2282 (1998)
- Schieberle, P., Buettner, A.: Comparison of key odorants in fresh, hand-squeezed juices of orange (Valencia late) and grapefruit (White marsh). In: Frontiers of Flavour Science (P. Schieberle, K.-H. Engel, eds.) p. 10, Deutsche Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie, Garching, 2000
- Schieberle, P., Hofmann, T.: Evaluation of the character impact odorants in fresh strawberry juice by quantitative measurements and sensory studies on model mixtures. J. Agric. Food Chem. 45, 227 (1997)
- Schmid, W., Grosch, W.: Quantitative Analyse flüchtiger Aromastoffe mit hohen Aromawerten in Sauerkirschen, Süßkirschen und Kirschkonfitüren. Z. Lebensm. Unters. Forsch. 183, 39 (1986)
- Seymour, G.B., Taylor, J.E., Tucker, G.A.: Biochemistry of fruit ripening. Chapman & Hall, London, 1993
- Shahidi, F., Naczk, M.: Phenolics in food and nutraceuticals, CRC Press, Boca Raton, 2004
- Siebert, K.J.: Protein-polyphenol haze in beverages. Food Technol. 53 (no. 1), 54 (1999)
- Siewek, F., Galensa, R., Herrmann, K.: Nachweis eines Zusatzes von Feigensaft zu Traubensaft und daraus hergestellten alkoholischen Erzeugnissen über die HPLC-Bestimmung von Flavon-C-glykosiden. Z. Lebensm. Unters. Forsch. 181, 391 (1985)

19. السكريات والسكريات الكحولية والعسل

Sugars, Sugar Alcohols and Honey

1.19 السكريات والسكريات الكحولية ومنتجات السكر

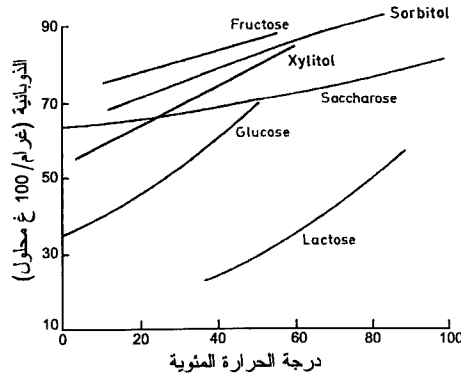
Sugars, Sugar Alcohols and Sugar Products

1.1.19 مقدمة Foreword

يستخدم القليل فقط من السكريات الموجودة في الطبيعة، على نحو كبير كمُحليات. إنَّ السكريات الهامّة، بالإضافة للسكروز، هي: الغلوكوز (سكر النشا أو شراب النشا)؛ السكر المنقلب (مزيج متساوي المولات من الغلوكوز والفركتوز) المالتوز، اللاكتوز والفركتوز). إضافةً أنّ بعض السكريات الأخرى والسكريات الكحولية (الكحولات متعددة الهيدروكسيل) تستخدم في الأنظمة الغذائية أو لبعض الغايات التقنية. وتتضمّن هذه السوربيتول والزيليتول والمالتول واللاكتولوز والإيزومالتوز والمالتيتول والإيزومالتيتول واللاكتيلوز واللاكتيتول. ويستخدم بعضها على نحو شائع في الصناعتين الغذائية والصيدلانية، وتتطوّر الآن تطبيقات السكريات الأخرى. وتعدّ قليلات السكاريد من الدرجة الغذائية، التي يمكن إنتاجها اقتصادياً، مهمّة فيزيولوجياً وتكنولوجياً وتتضمن هذه المجموعة قليلات سكاريد الغالاكتو-، الفركتو-، المالتو- والإيزومالتو-. يُراجع (الجدول 19.1) الخلاوة النسبية ومصدر ووسائل الإنتاج، ويعطي (الجدول 2.19) الخواص التغذوية والفيزيولوجية. وتعتمد احتمالية كون المركبات ناجحة كمُحليات على الخواص التغذوية والفيزيولوجية والتصنيعية، والتسوّسّية بالمقارنة مع السكروز، والتطبيق الاقتصادي، وعلى جودة وشدة الطعم الحلو.

2.1.19 الخواص التصنيعية Processing Properties

تعتمد إمكانية المركب من أجل الاستخدام كمُحلي على خواصه الفيزيائية والتصنيعية والحسّية. والخواص الفيزيائية الهامة هي الذوبان ولزوجة المحاليل والرطوبة. يُظهر (الشكل 1.19) أن ذوبانية السكريات وكحولاتها في الماء قابلة للتغيّر وتتأثّر إلى مدى كبير بدرجة الحرارة.



الشكل 1.19: ذوبانية السكريات والكحولات السكرية في الماء (بحسب Koivistoinen، 1980)

الجدول 1.19: المحليات من منشأ كربوهيدراتي.

مواد الابتداء، العملية التطبيقية	الحلاوة النسبية ^a	الاسم
بالعزل من الشوندر السكري وقصب السكر	1.00	السكروز
حلمهة النشا بالحموض أو/أو الانزيمات (α -اميلاز + غلولو أميلاز	0.8-0.5	الغلوكوز
(أ) حلمهة السكروز متبوعة بتفريق الحلاوة بالاستشراب	1.7-1.1	الفركتوز
(ب) حلمهة النشا إلى غلوكوز متبوعة بمصاوغه وتفريق بالاستشراب		
عزل من المصل	0.6-0.2	اللاكتوز
هدرجة الفركتوز	0.5-0.4	المانيتول
هدرجة الغلوكوز	0.5-0.4	السوربيتول
هدرجة الكرايلوز	1.0	الكرايليتول
حلمهة اللاكتوز متبوعة بفصل الحلاوة	0.5-0.30	الغلاكتوز
حلمهة النشا بالحموض أو/أو بالانزيمات؛ يتأثر تركيب الحلاوة بمتنات العملية (النسبة المئوية للغلوكوز مالتوز، مالتوتراينور وقليلات السكاريد العليا.	^b 0.5-0.3	شراب الغلوكوز (شراب النشا)
حلمهة النشا	0.6-0.3	المالتوز
كما في شراب الغلوكوز؛ تضبط متنات العملية لوجود جزء كبير من المالتوز في الحلاوة (اميلاز من الرشاشية الرزية)		شراب المالتوز
مصاوغه الغلوكوز إلى خليط من الغلوكوز/الفركتوز بانزيم غلوكوز ايزوميداز	0.9-0.8	شراب الغلوكوز/الفركتوز (ايزوغلوكوز، شراب فركتوز عالي)
حلمهة السكر		السكر المنقلب
هدرجة حلاوة النشا (شراب الغلوكوز) يعتمد التركيب كثيراً على مواد الابتداء (محتويات السوبيتول، المالتول وقليلات السكاريد المهدرجة)	0.8-0.3	شراب غلوكوز مهدرج
هدرجة شراب المالتوز		شراب المانيتول
نقل غلاكتوز اللاكتوز بانزيم β -غلاكتوزيداز (لاكتاز)	0.6-0.3	غلاكتو-قليل السكاريد
هدرجة اللاكتوز	0.3	لاكتيتول
مصاوغه قلبية لسكر اللاكتوز	حوالي 0.6	لاكتيلوز
ينقل الفركتوز من السكروز إلى لاكتوز بانزيم β -فركتوز فورانوزيداز	0.6-0.3	لاكتو سكروز
هدرجة المالتوز	حوالي 0.9	مالتيتول
هدرجة ايزو مالتوز	0.5	ايزو مالتيتول
حلمهة انزيمية محكمة للانبولين بانزيم انبولينيذ	0.6-0.3	فركتو قليل السكاريد
مصاوغه انزيمية للسكروز	0.6-0.3	بلائينوز
تكثيف بين جزيمات البلائينوز	0.6-0.3	بلائينوز قليل السكاريد
هدرجة البلائينوز	0.45	بلاينيت
نقل الغلوكوز من المالتوز إلى سكروز بانزيم مالتودكسترين غلوكو ترانسفيراز الحلقي	0.5	سكروز الغلوكوزيل
(أ) حلمهة الرابطة α -6,1-الجليكوزيدية في النشا (إزالة التفرع) بانزيم بولولانيز	0.6-0.3	مالتو قليل السكاريد
(ب) حلمهة محكمة بانزيم α -اميلاز		
(أ) حلمهة النشا بانزيم α و β -اميلاز	0.6-0.3	ايزو مالتو-قليل السكاريد
(ب) نقل الغلوكوزيل بانزيم α -جليكوزيداز		
من شراب الغلوكوز ينقل غلوكوز انزيمي	0.6-0.3	جتيتو-قليل السكاريد
من الغلوكوز	0.8-0.6	L-سوربوز
هدرجة الكرايلوز	1.0	كرايليتول
هدرجة محكمة للزايلان بانزيم β -4,1-كزيلاناز	0.6-0.3	كرايلو-قليل السكاريد

^a الحلاوة منسوبة إلى حلاوة السكروز (I=) تتأثر القيم بتركيز المحلي.^b قيمة الحلاوة تتأثر بشدة بتركيب الشراب.

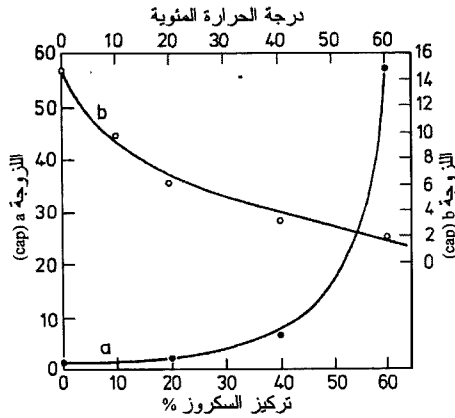
تمة درجة حرارة مشابهة وتركيز يوتران في لزوجة المحاليل المائية لسكريات كثيرة وكحولات سكرية. وكمثال، يظهر في (الشكل 2.19) منحنيات اللزوجة للسكروز كتابع لكل من درجة الحرارة والتركيز.

الجدول 2.19: الخواص التغذوية / الفيزيولوجية للمحليات المشتقة من الكربوهيدرات.

الخصائص الأخرى	التأثير على مستوى سكر الدم وإفراز الأنسولين	الاستعمال	الارتشاف في الاستقلاب	المحلي
مُسوس	وسطياً عالٍ	حلمهة إلى فركتوز وغلوكوز	يؤثر بعد حلمهته	السكروز
مسوس أقل من السكروز يسرع تحول الكحول في الكبد	عالٍ	يعتمد على الأنسولين حتى 80% بالكبد	له تأثير أسرع منه بعملية الانتشار	الغلوكوز
عدم تحمل عند عوز اللاكتيز له تأثير ملين	منخفض	حلمهته إلى غلوكوز وغللاكتوز	يؤثر بعد حلمهته	الفركتوز
مسوس قليلاً وملين	عالٍ	يؤكسد إلى فركتوز	بالاتشار	اللاكتوز
مسوس قليلاً وملين	منخفض	يستعمل جزئياً في الكبد	بالاتشار	السوربيتول
غير مسوس، المعطيات تشير أن له تأثير ضد التسوس وملين خفيف	منخفض	يستعمل تفضيلاً في الكبد والكريات الحمراء	بالاتشار	المانيتول
مسوس خفيف وملين خفيف	مختلف يعتمد على التركيب	مختلف حسب التركيب	الغلوكوز مؤثر بعد الحلمهة سوربيتول بالاتشار	الكرايبيتول
تأثير جانبي غير معروف، ربما ملين	لا شيء	لا يستقلب	بالاتشار	شراب غلوكوز مهدرج
يكون ساد في العين في تجارب تغذية الجرذان، ربما ملين	عالٍ	مصاوغة إلى غلوكوز	مؤثر	ارايبيتول
تأثير جانبي غير معروف، ملين قوي	لا شيء	ربما لا يستقلب	لا شيء	الغلاكتوز
تأثير جانبي غير معروف، ملين قوي	لا شيء	حلمهته الجزئية تعطي سوربيتول	لا شيء	ايزوماليتول
يؤثر في ميزان التروحين، ملين قوي	لا شيء	لا يتحلماً	لا شيء	لاكتيتول
تأثير جانبي غير معروف، ملين	ربما خفيف	يتحلماً إلى غلوكوز وسوربيتول	مؤثر كالغلوكوز بعد الحلمهة؛ سوربيتول بالاتشار	مالتيتول
مسوس، يبدو حقنة داخل الوريد يؤدي لاستعماله مباشرة وهو يعتمد على الأنسولين مثل الغلوكوز	عالٍ	يتحلماً إلى غلوكوز	مؤثر بعد الحلمهة	المالتوز
أظهرت تجارب تغذية الكلاب فقر الدم الانحلالي بالجرعات العالية، ربما ملين	ربما خفيف	يستعمل تفضيلاً في الكبد	بالاتشار	L-سوربوز
يكون ساداً في العين في تجارب تغذية الجرذان، ربما ملين	لا شيء	غير مستقلب عند الإنسان	بالاتشار	D-كزيلوز
تأثير جانبي غير معروف	ربما خفيف	حلمهته جزئية إلى غلوكوز وسوربيتول ومانيتول	-	بلاتينيت
مولد المشقوق Bifidogenic مسوس خفيف	متوسط	حلمهة جزئية	فعال بعد الحلمهة	غلاكتو-قليل السكريد
مولد المشقوق، مسوس خفيف	متوسط	حلمهة جزئية	فعال بعد الحلمهة	لاكتو سكروز
	خفيف	حلمهة جزئية	فعال بعد الحلمهة	فركتوز-قليل السكريد

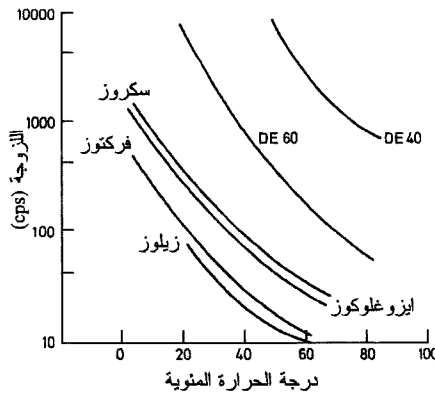
الجدول 2.19: يتبع

المحلي	الارتشاف في الاستقلاب	الاستعمال	التأثير على مستوى سكر الدم وإفراز الانسولين	خصائص أخرى
غلو كوسيل سكرورز	فعال بعد الحلمهة	حلمهة جزئية	خفيف	مسوس خفيف
مالتو قليل السكراريد	فعال بعد الحلمهة	حلمهة في الأمعاء الدقيقة	عالٍ	اختزال البكتريا غير المرغوبة في الأمعاء
ايزو مالتو- قليل السكراريد	فعال بعد الحلمهة	حلمهة خفيفة	قليل	مولد المشقوق
جنتيو- قليل السكراريد	لا شيء		لا شيء	مولد المشقوق
كزيلو- قليل السكراريد	لا شيء	بدون تغير	لا شيء	مولد المشقوق



الشكل 2.19: لزوجة محاليل السكرورز المائية كتابع لـ (a) تركيز السكرورز (20°م) ودرجة الحرارة (40% سكرورز) (بحسب Shallenberger و Birch، 1975)

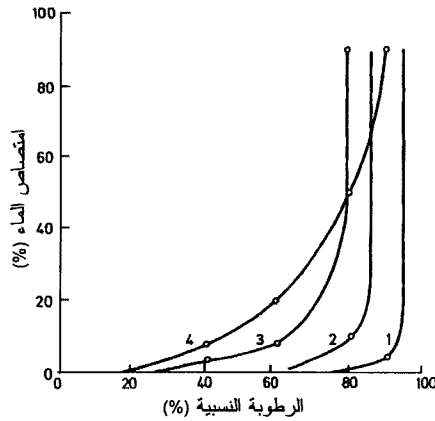
تعتمد لزوجة شراب الغلوكوز على تركيبه. إذ إنها تزداد مع زيادة نسبة الكربوهيدرات كبيرة الوزن الجزيئي (الشكل 3.19).



الشكل 3.19: لزوجة بعض محاليل السكر. شراب الغلوكوز 78:DE40 وزناً-%؛ شراب الغلوكوز 77:DE60 وزناً-%؛ كل محاليل السكر الأخرى: 70 وزناً-% (بحسب Koivistoinen، 1980)

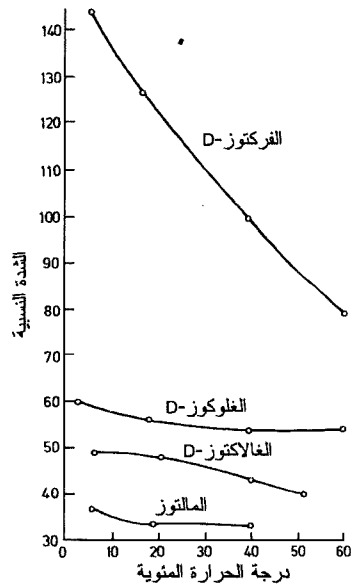
يظهر (الشكل 4.19) مميزات امتصاص الماء لمُحَلِّيات عديدة. يُعدّ السوربيتول والفركتوز مسترطبان جداً، في حين تمتص

السكريات الأخرى الماء فقط في الرطوبة النسبية الكبيرة. جرت تغطية التفاعلات الكيميائية للسكريات بالتفصيل في الفصل 4. وسوف نركز هنا فقط على التفاعلات الهامة من وجهة النظر التكنولوجية.



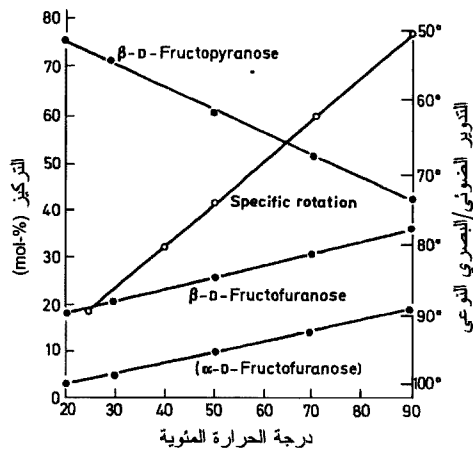
الشكل 4.19: امتصاص الماء من قبل السكريات في درجة حرارة الغرفة العادية.
(1) السكروز (2) زيليتول (3) فركتوز (4) سوربيتول (بحسب Koivistoinen، 1980)

تعدّ كل السكريات ذات المجموعات المختزلة الحرة فعّالة جداً. وتكون أحاديّات السكاريد ثابتة في المحاليل الحمضية الخفيفة، في حين تتحلّمه ثنائيات السكاريد لتعطي أحاديّات السكاريد. يُعدّ الفركتوز ثابتاً على نحو أعظمي عند pH 3.3؛ والغلوكوز عند pH 4.0. وتعمّ تفاعلات التحفاف عند pH القليلة، في حين تحدث مُراتبة Lobry de Bruyn – van Ekenstein عند pH المرتفعة. ولا تُعدّ السكريات المرجّعة ثابتة في المحاليل القلوية الخفيفة، بينما يكون الثبات الأعظمي لثنائيات السكاريد غير المرجّعة، مثال، السكروز، في هذه الناحية من البهاء. إن الثبات الحراري للسكريات متغيّر تماماً أيضاً. إذ يمكن تسخين السكروز والغلوكوز في المحاليل المعتدلة حتى 100°م، ولكن الفركتوز يتفكّك عند درجة حرارة 60°م تقريباً.



الشكل 5.19: شدة حلاوة السكر مقابل درجة الحرارة.
إن حدة تذوق السكروز في كل درجات الحرارة هي 100
(بحسب Shallenberger، 1975)

تُعدّ السكريات الكحولية ثابتة جداً في المحاليل الحمضية والقلوية. وتوجد قيم حدة التذوق النسبية لمختلف المحلّيات في (الجدول 1.19) وتعتمد حدة التذوق ضمن الغذاء على سلسلة من المتغيرات، مثال، العبير، pH أو قوام الغذاء. تُعدّ الكريما والملازمات ذات المقادير المتساوية من المحلّيات أقلّ حلاوةً عادةً من المحاليل المائية المناسبة. وقد تعتمد حدة التذوق أيضاً على درجة الحرارة يُظهر (الشكل 5.19)، هذا التأثير القوي خصوصاً مع الفركتوز - فمحاليل الفركتوز الساخنة أقلّ حلاوةً من الباردة. أمّا سبب هذه التأثيرات فهو توازن الكتلة لمصاوغات isomers السكر في المحلول. فعند درجات الحرارة الكبيرة يهبط تركيز الفركتوبيرانوز- β -D الحلو جداً لصالح كلٍ من الفركتوفورانوز- α -D والفركتوفورانوز- β -D الأقلّ حلاوةً (الشكل 6.19). ولا يحدث مثل هذا الانزياح الكبير في تراكيز المتصاوغات مع الغلوكوز، وبالتالي، لا تتبدّل حدة تذوقه الحلو، نسبياً في المجال 50-5^oم.



الشكل 6.19: توازن التحويل المتبدّل للفركتوز كمتأثر بدرجة الحرارة (بحسب Shallenberger, 1975).

3.1.19 الخواص التغذوية/الفيزيولوجية Nutritional/Physiological Properties

1.3.1.19 الاستقلاب Metabolism

يُعيّن دور الكربوهيدرات في الاستقلاب على نحو أوّلي بقابلية ثنائيات السكاريد للحلمهة في السبيل المعدي المعوي وبآليات امتصاص أحاديّات السكاريد.

إنّ الكائنات البشرية تحلمه السُكروز واللاكتوز وقليلات السكاريد من نمط المالتوز والإيزومالتوز. وإنّ إنزيم اللاكتاز المسؤول عن حلمهة اللاكتوز، يُفتقد عند بعض البالغين. يُنقل الغلوكوز والجالاكتوز على نحو فعّال، في حين تُنقل كل أحاديّات السكاريد الأخرى بوساطة الانتشار فقط. وتحدث فسفرة السكر على نحو تفضيلي في الكبد. ويمكن لكل أحاديّات السكاريد التي تُستقلب أن تُحوّل فيما بينها interconverted. تُؤكسد الكحولات السكرية: السوربيتول ← فركتوز، الزيليتول ← زيلولوز. على كل حال، يدخل الغلوكوز فقط استقلاب الطاقة المنظّم والمعتمد على الإنسولين ويمكن استعماله في كل النسيج. يُحوّل الجالاكتوز سريعاً إلى غلوكوز وهو بالتالي يعادل الغلوكوز تغدياً. ويسبب تناول الفموي للغلوكوز والفالاكتوز زيادة سريعة في مستويات سكر الدم وبالتالي إفراز الإنسولين. تُستقلب كل أحاديّات السكاريد الأخرى على نحو أوّلي بوساطة الكبد ولا تؤثر في حالة الغلوكوز أو إطلاق الإنسولين مباشرةً.

2.3.1.19 Glycemic Index (دليل) سكر الدم

أدخل منسب (دليل) سكر الدم (GI) من أجل التعيين الكمي للتأثير الراجع لسكر الدم للكربوهيدرات. ولتعيين GI، تقاس مدة الزيادة في سكر الدم ومدتها بعد استهلاك 50 غ من الكربوهيدرات من الغذاء. فالقيمة المرجعية هي الزيادة في سكر الدم بعد تناول 50 غ من الغلوكوز (GI = 100%). يُعد GI للمالتوز (105) أكبر، ولكن GI للسكروز (65) وللاكتوز (46) وللفركتوز (23) أخفض.

وأدخل عبء (حِمل) سكر الدم (GL) glycemic load لمُرعاة كمية الغذاء المستهلكة. وتشير هذه القيمة إلى العبء الإجمالي لسكر الدم لجزء من الغذاء المستهلك. وتوجد النتائج على شبكة الإنترنت. فالمستهلك، وخصوصاً السكرين، ينبغي أن يجنّبوا الأغذية التي تحتوي كربوهيدرات ذات قيمة GL منخفضة.

3.3.1.19 Functional Food الغذائي الوظيفي

تُعدّ بعض قليلات السكريات ملائمة للشّفاء bifidogenic (الجدول 2.19) لأنها تدخل الأمعاء الغليظة وتعزّز نمو الجراثيم الشّفاء Bifidobacteria فيها. وهذا مرغوب لأنها بنفس الوقت تكبح الكائنات الحية المجرية الممرضة (الأمعائيات والمطثيات)، التي لا تستطيع استقلاب قليلات السكريات هذه. وبعيداً عن الفيتامينات والمواد الطبيعية ذات التأثير المضاد للأكسدة والمعادن والعناصر النادرة، والحموض الدهنية عديدة اللاتشبع $n-3$ و $n-6$ والفيتو ستيرولات (قارن 3.2.8.3)، تنتمي قليلات السكريات الملائمة للشّفاء bifidogenic إلى مكوّنات الأغذية الوظيفية. فهي منتجات لا تمتلك قيمة تغذوية صرفة وحسب، بل تقدّم أيضاً ميزة فيزيولوجية يعتقد أنها تعزّز الصحة. لا يُعدّ هذا التعريف واضحاً لأنه يتضمّن الكثير من الأغذية الشعبية، مثل الماء، الذي يجمع تكوين حصيات الكلية والمثانة. تحتوي الأغذية الوظيفية، مثال، المواد التي تثبط السرطان وتنقص الكوليستيرول وتُحصّن ضد عداوى السبيل المعدي المعوي وتنقص ضغط الدم وغير ذلك. وينبغي ضبط المنتج على نحو ملائم بحيث لا يخيّب أمل المستهلك سواء ألبّى هذه المتطلبات فعلياً أم لا (2004, Katan, DeRoos). تنتمي قليلات السكريات الملائمة للشّفاء والإنولين inulin (قارن 22.4.4.4) إلى مجموعة ما قبل الأحياء *prebiotics*. إنها مواد قابلة للهضم تعزّز نمو الجراثيم الشّفاء في الأمعاء وربما أيضاً نمو كائنات حية مجرية أخرى. وبهذه الطريقة، ينبغي أن تكتنف تأثيرات إيجابية في الصحة (قارن Probiotics، 2.1.2.10).

4.1.19 السكريات إفرادياً والسكريات الكحولية Individual Sugars and Sugar Alcohols**1.4.1.19 السكروز (سكر الشمندر، سكر القصب) Sucrose (Beet Sugar, Cane Sugar)****1.1.4.1.19 تمهيد عام General Outline**

يتوزع السكروز على نطاق واسع في الطبيعة وخصوصاً في النباتات الخضراء والأوراق والسويقات (قصب السكر -26%؛ الذرة الحلوة 12-17%؛ الدّخن السكري 7-15%؛ نسغ النخل 3-6%) وفي الفاكهة والبذور (الفاكهة المتّواة، مثل الخوخ؛ الفاكهة اللبّية، مثل التفاح الحلو/السكري؛ اليقطين؛ الخروب أو خبز القديس جون St. John's bread؛ الأناناس؛ الجوز؛ الكستناء؛ وفي الجنذور والجنامير (البطاطا الحلوة 2-3%؛ الفول السوداني 4-12%؛ البصل 10-11%؛ جنذور الشمندر وأشكاله النوعية المختارة 3-20%). أمّا أهم مصدرين لإنتاج السكروز فهما قصب السكر (*Saccharum officinarum*) والشمندر السكري (الأنواع *Beta vulgaris ssp. Vulgaris var. altissima*). ويميّز سكر القصب وسكر الشمندر بواسطة طيف من المواد المرافقة وبالنسبة $^{13}C/^{12}C$ ، التي يمكن استخدامها للإستعراف/تحديد الهوية (قارن 3.4.18).

الجدول 3.19: الإنتاج العالمي للسكر (الشمندر/القمص)

السنة	الإنتاج الاجمالي 10 ⁶ t	سكر القمص %
1900/01	11.3	47.0
1920/21	16.4	70.5
1940/41	30.9	62.3
1960/61	61.1	60.3
1965/66	71.1	61.8
1970/71	82.3	64.2
1975/76	92.2	64.6
1980/81	98.4	66.6
1981/82	108.5	66.2
1982/83	98.6	62.9
1996	124	
1999	133	
2003/04	146	76.0

يُعدّ السكر الكروز السكر الهام جداً اقتصادياً ويُنتج صناعياً بالكمية الأكبر. ويوفّر (الجدول 3.19) نظرة عامة عن الإنتاج العالمي السنوي لسكر الشمندر والقمص. أمّا (الجدول 4.19) فيضع المنتجين الرئيسيين في قائمة بينما يعطي (الجدول 5.19) استهلاك السكر في بعض الدول.

الجدول 4.19: إنتاج الشمندر السكري و قصب السكر والسكر الكروز عام 2006 (1000 طن)

القارة	سكر القصب	سكر الشمندر	السكر الكروز ^a
العالم	1,392,365	256,407	2264
افريقيا	92,540	5682	16
أمريكا الوسطى	91,417	-	5
أمريكا الشمالية	26,835	29,751	11,000
أمريكا الجنوبية والكاريبية	661,456	2225	1732
آسيا	569,852	36,224	365
أوروبا	60	182,525	128
اقيانوسيا	41,622	-	12

البلد	سكر قصب	البلد	سكر شمندر	البلد	سكر كروز ^a
البرازيل	455,291	روسيا	30,861	كولومبيا	1722
الهند	281,170	فرنسا	29,879	اندونيسيا	205
الصين	100,684	الولايات المتحدة	28,880	الصين	46
المكسيك	50,597	أوكرانيا	22,421	بنغلاديش	36
تايلاند	47,658	ألمانيا	20,647	ماينامار	31
باكستان	44,666	تركيا	14,452	المملكة المتحدة	27
كولومبيا	39,849	بولندا	11,475	ليتوانيا	26
أستراليا	38,169	إيطاليا	10,641	بلجيكا	22
اندونيسيا	30,150	الصين	10,536	كوريا	18
الولايات المتحدة	26,835	المملكة المتحدة	7150	تايلاند	18
Σ (%) ^b	78	اسبانيا	6045	Σ (%) ^b	75
		Σ (%) ^b	75		

^a كسكر خام (مثقل)

^b الإنتاج العالمي = 100%

يُعدّ العسل أقدم مُحلّي معروف وقد حلّ محله حديثاً نسبياً سكر القصب. وقد جُلِب سكر القصب إلى أوروبا من بارزا/الاسم القديم لإيران Persia من قبل العرب. وبعد الحروب الصليبية Crusades جرى استيراده عبر قبرص والبندقية ولاحقاً، من هولندا على نحو أولي، من كوبا والمكسيك والبيرو والبرازيل.

وفي عام 1747 اكتشف *Maggraf* السكر في الشمندر وكان *Achard* عام 1802 أول من أنتج السكر تجارياً من الشمندر السكري. وكان للمصدر الجديد للسكر أهمية اقتصادية عندما أمكن زيادة تراكم السكر في الشمندر بواسطة انتخاب واستيلاء النبات.

الجدول 5.19: استهلاك السكر في دول منتقاة عام 2003.

البلد	الاستهلاك ^أ
البرازيل	53.4
المكسيك	52
أستراليا	50.5
ألمانيا	63.2
الاتحاد الأوروبي	34.2
الاتحاد السوفياتي سابقاً	33.2
الولايات المتحدة	27.9
تركيا	22.4
الهند	16.7
الصين	7.8

^أ كغ/بالسنة/للشخص

2.1.4.1.19 إنتاج سكر الشمندر Production of Beet Sugar

يوصف أولاً عزل سكر الشمندر لأن العمليات المستخدمة في تحضير هذه المادة وفصلها تم تطويرها نحو الكمال. وكانت هذه العمليات قد حُوِّلت مؤخراً إلى إنتاج سكر القصب إنطلاقاً من مرحلة تركيز العصير النقي. في الحقيقة، جرى تصنيع سكر القصب على نحو بدائي تماماً لمدة طويلة.

أدت جهود الانتقاء المطوّلة إلى الشمندر السكري الذي يصل محتوى السكر في الأعظمي فيه 15-20% في أواسط أكتوبر. وكان وسطي السكر خلال 1980-85 في جمهورية ألمانيا الفيدرالية 16.3%. بلغ الإنتاج البدئي من قبل *Achard* 4.5 كغ/100 كغ شمندر وزاد إلى حوالي 14 كغ. وحالياً، تمتلك ضروب الشمندر محتوى سكري أكبر ومقادير أقل من المواد غير السكرية. ولدى هذه الضروب شكلاً مُحَبَّباً تَشْرِيحِيّاً، أي أنها صغيرة ونخيلة ذات سطح أملس وبنية نسيجية صلبة. وبما أن تراكم السكر في الشمندر يصل ذروته في أكتوبر ويتفكك بسبب التنفس الحاصل أثناء التخزين اللاحق للشمندر، فإن الشمندر يُصنَع سريعاً من نهاية سبتمبر إلى أواسط ديسمبر.

تحتوي خلاصة سكر الشمندر حوالي 17% سكر و0.5% مادة غير عضوية و1.4% مادة عضوية غير السكرية. وإن محتوى السكر المنقلب والرافينوز هو 0.1% (قد يصل هذا إلى 2% في دبس السكر molasses). يُعدّ ثلاثي السكاريد الكيستوز *Kestose* (قارن 2.3.4)، الموجود في الخلاصة، نتاجاً اصطناعياً في سياق تصنيع الشمندر. وإضافة إلى المواد البكتيكية *pectic*، تحتوي خلاصة الشمندر صابونينات مسؤولة عن إرغاء الخلاصة وترتبط مع السكريات. أمّا المقومات غير السكرية ذات الأهمية الخاصة التي تحتوي التروجين فهي البروتينات والحموض الأمينية الحرّة وأميداتها (مثال، الغلوتامين) وبيتائين الغليسين ("betaine"). تكوّن هذه المقومات 0.3% من الشمندر وحوالي 5% من دبس السكر. يحتوي رماد الشمندر حوالي 28% بوتاسيوم و4% صوديوم و5% كالسيوم و13% حمض الفسفوريك وعلى آثار من عناصر كثيرة. وتتضمن المقومات غير السكرية خلاصة السكر أيضاً مركبات ذات رائحة قابلة للتقطير بالبخار، وحموض فينولية، مثال، حمض الفيروليك *ferulic acid* وإنزيمات الشمندر الكثيرة التي يُزال نشاطها جداً أثناء تحضير الخلاصة. تستطيع هذه الإنزيمات، مثال، أكسيداز عديد

الفينول تحريض الإسدوداد عبر بناء الميلانين، مع انتقال اللون أثناء استخلاص الشمندر إلى خلاصة السكر الخام. يكتنف تصنيع الشمندر الخطوات التالية:

- **الغسل والتنظيف في شلال الماء المتدفق والمغاسل الدوارة.**
- **التقطيع بالآلات إلى قطع رقيقة (cossettes) ذات شكل "أشرطة الخذاء" ثخانتها 2-3 ملم وعرضها 4-7 ملم.**
- **الإستخلاص بالترشيح وتصفية شرائح الشمندر.** ويُضبط ماء الإستخلاص إلى 5.6-5.8 pH وإلى 30-60°dH بواسطة $CaCl_2$ أو $CaSO_4$ لتثبيت المواد الهيكلية للشرائح في خطوة الضغط التالية. ولمسح الخلايا تُسخن الشرائح أولاً إلى 70-78°م إلى حوالي 5 دقائق (تسخين تمهيدي) ثم تستخلص عند درجة الحرارة 69-73°م لمدة 70 إلى 85 دقيقة. وإزالة الكائنات الحية الجهرية الأليفة للحرارة في جملة الإستخلاص، يضاف محلول الفورمالدهيد 30-40% على نحو متقطع إلى المادة الخام بفواصل 8-24 ساعة بمقادير 0.5-1% من العصير الخام المتراكم ساعياً. كان هذا يُنجز يوماً ما في ما يدعى مجموعة مترابطة من 12-14 حاوية (ناشرات) أسطوانية مجهزة بمناخل سفلية موصولة على التسلسل وتشغل على نحو متقطع على مبدأ التيار المعاكس. وقد استُبدل تشغيل هذه الحاويات اليوم إلى حد كبير بـ برج استخلاص مستمر ومُشغل أوتوماتيكياً تُدخل فيه قطع الشمندر عند القاع أثناء جريان سائل الإستخلاص من الأعلى. وتُفْرغ القطع المستخلصة (اللب) من الأعلى. يحتوي اللب سكرًا ثمالياً تقريباً 0.2% من وزن الشمندر الجاف. يُضغَط اللب ويُجفَّف بمحففات يدوية ويُكْوَر إلى قطع صغيرة. إنه ينفع كغذاء للماشية. ويُضاف 2-3% من دبس السكر molasses قبل التجفيف وللإغناء بالنتروجين يضاف أحياناً اليوريا urea.
- **تنقية خلاصة السكر الخام (التكليس وإضافة الكربونات).** تؤدي تنقية العصير إلى إزالة 30-40% من المواد غير السكرية ولها الأغراض التالية:

– إزالة الألياف وغمالة الخلية.

– ترسيب البروتينات وعديدات السكريد (البكتينات والأرابانات arabans والغالاكتانات)

– ترسيب الأنيونات اللاعضوية (الفسفات والسلفات) والعضوية (السيترات والمالات والأكسالات) كأملح الكالسيوم وترسيب أيونات المغنيزيوم مثل $Mg(OH)_2$.

– تدرّك السكر المرجع (السكر المنقلب، الغالاكتوز) وبالتالي كبح تفاعل *Maillard* أثناء التبخّر.

– تحوّل الغلوتامين إلى حمض بيروليدون الكربوكسيليك والأسباراجين إلى حمض الأسبارتيك. على كل حال، تحدث هذه التفاعلات جزئياً فقط ضمن الشروط الاعتيادية من تنقية العصير.

– امتزاز الأصبغة على $CaCO_3$ المتكوّن.

إضافة إلى ذلك، يجب أن تكون الكدارة قابلةً للترويق والترشيح بسهولة.

يكون العصير الخام من برج الإستخلاص عكراً ذا لون أسود رمادي بسبب الأكسدة الإنزيمية للفينولات، وخصوصاً التيروزين، وبسبب وجود معقدات حديد الفينول. وللعصير الخام 6.2 pH ويحتوي على وسطي 15% من المواد الصلبة، ومنها السكروز الذي يقدر بحوالي 13.5% ويُرشح ميكانيكياً أولاً، ثم يعامل بلبن الكلس في خطوتين (قبل التكليس والتكليس الرئيس). يُجرى قبل التكليس في الدرجة 60-70°م و10.8-11.9 pH لمدة 20 دقيقة على الأقل. أمّا التكليس الرئيس فيجرى في الدرجة 80-85°م لمدة تقارب 30 دقيقة ومحتوى CaO إجمالي 2-2.5% في العصير. يترسّب عدد من الحموض العضوية والفسفات بقدر ما تتندّف أملاح الكالسيوم والغروانيات.

وبغرض إزالة الكالسيوم الزائد، وتفكيك سكرات الكالسيوم ($C_{12}H_{22}O_{11} \times 3CaO$) المتكونة، وتحويل المواد الصلبة المسببة

للعكر الراسب إلى شكل أكثر قابلية للترشيح، يُعامل المحلول سريعاً بمقدار من غاز ثنائي أكسيد الكربون اللازم لتكوين كربونات الكالسيوم. وتنجز إضافة الكربونات أيضاً في خطوتين. تجري خطوة إضافة الكربونات الأولى عند 85°م، وتُضبط pH إلى 10.8-11.9. وتُفصل الكُدارة المتكوّنة (50-60 غرام مواد صلبة/لتر) عند الدرجة 90-95°م بوساطة وسائل الإبانة والمراشح والغسل على المراشح حتى محتوى السكر الباقي 0.1-1%. وفي خطوة إضافة الكربونات الثانية تبلغ 8.9-9.2 pH عند درجة الحرارة 94-98°م. يُرشح المقدار الصغير من الكُدارة (1-3 غرام مواد صلبة/لتر). ولتخفيف اللون وتثبيتته أثناء التبخير اللاحق، يُضاف 50 غرام/م³ من SO₂ (سلفتة) على نحو متكرر إلى الشراب الخفيف (العصير). وتجري تصفية المحلول مجدداً بالترشيح، وأخيراً ينتج عصير خفيف/رقيق صافٍ وخفيف اللون فيه 15 إلى 18% مواد صلبة. وبعيداً عن عمليات التنقية الكلاسيكية للعصير، تَمَّ عمليات مختلفة معروفة ذات مزايا ومساوئ. إنها تعطي عصائر معاملة بالكربونات يمكن إبانتها وترشيحها على نحو أسهل. لكن هذه العصائر عطوبه بالحرارة أكثر بسبب عدم التخريب الكامل للسكر المنقلب وبالتالي يتغير لونها بالتبخير.

تُعدّ مبادلات الأيونات هامة الآن في تنقية العصير. إنها ترقق الشراب الخفيف وتمنع تكوين القشر الصلب على وشائع التبخير. ويُعدّ استبدال الأيونات الترابية القلوية (Mg) بالأيونات القلوية ذا منافع لأنه ينقص فقدان السكر في دبس السكر molasses 30% تقريباً بسبب التميّة الأقوى للأيونات الترابية القلوية. ومن الممكن تبيض الشراب الرقيق بالكربون المنشط أو بمبادلات الأيون ضخمة الثقوب، التي تربط الأصبغة بالإمتزاز على نحو رئيس. يمكن إنجاز الإزالة الكبيرة (85%) من المواد غير السكرية مع الزيادة المناسبة في إنتاج السكر عبر توليف مبادلات الكاتيون (الشكل H⁺) والأنيون (الشكل OH⁻) (إزالة الملح كاملاً). ولكبح الانقلاب أثناء انخفاض pH المؤقت، يجب إجراء العمل في درجات حرارة منخفضة (14°م). ويمكن استخدام درجات حرارة أعلى (60°م) عندما تُستبدل الكاتيونات أولاً بأيونات الأمونيوم التي تُزال بعد ذلك كأمونيا/نشادر بمساعدة مبادل أنيون أو التثبيت على مبادل بفرش مختلط. وبالمقارنة مع المعاملة بالكلس وثنائي أكسيد الكربون، فإن الإزالة الكاملة للملح لم تنل الإستحسان بعد.

• يُنجز تبخير الشراب الرقيق (15-18% مواد صلبة) بالتبخير متعدد المراحل (مبخرات الغشاء النازل، أو مبخرات الدوران الطبيعي أو القسري). يُحافظ على الشروط القلوية الخفيفة (9 pH) لمنع انقلاب السكر. تنقُص درجات الغليان في المجال 130-90°م. ويُرشح الشراب الكثيف الناتج (ينتج 25-30 كغ/100 كغ شمندر) مرة أخرى حلالاً. يحتوي الشراب 68-72% مواد صلبة ومحتوى السكر 61-67%. للشرابات الحام والرقيقة والثخينة نسبة نقاوة تقارب 89، 92 و93 على التوالي، أي النسب المثوية للسكر 61-67%.

تترسب أملاح الكالسيوم أثناء التبخر ويحوّل الغلوتامين المتبقي إلى حمض بيروليدون الكربوكسيليك بخفض الباهاء، يحدث التدرُّك القلوي للسكر إلى مدى قليل ويحدث استمرار الشراب بسبب تفاعل Maillard وتكوّن الكاراميل/السكر المحروق caramelization، اعتماداً على عملية المعالجة (درجة الحرارة وزمن الإقامة في مراحل التبخير).

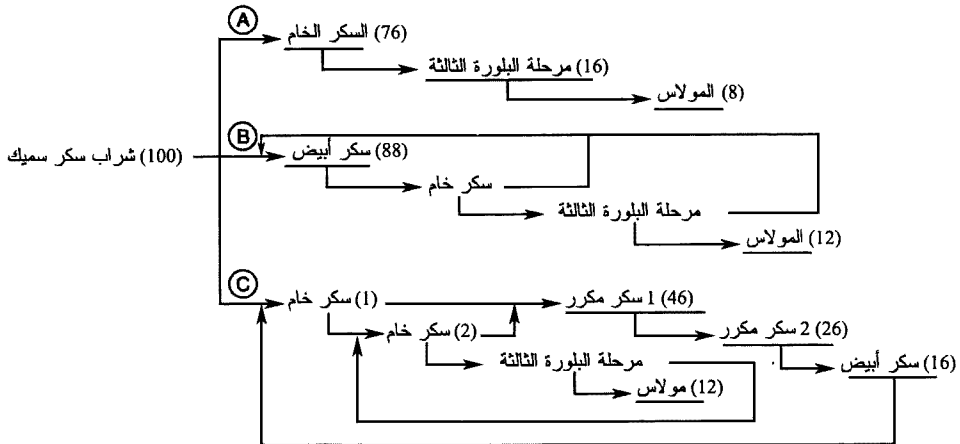
• التبلور: يمكن استخدام التبلور عديد المراحل لعزل 85-90% من السكر المحتوي في الشراب السميك. يوجد السكر في الباقي وخصوصاً كل المواد اللاسكيرية في السائل الأم الأخير الذي يدعى دبس السكر. وإن عملية التبلور هي عملية غير مستمرة غالباً. ولكن، تَمَّ جهود تُبذل لإدخال عملية مستمرة (تبلور بالتبخير وتنفيل).

يُبخّر الشراب السميك في جهاز غليان عند ضغط 0.2-0.3 بار ودرجة حرارة 65-80°م حتى إنجاز فوق التشبع بقليل (تبلور بالتبخير) ثم يُبدأ بالتبلور عبر البذر، مثال، عبر إضافة مبعثر من بلورات السكر (0.5-30 ميكرومتر) في ايزو البروبانول. ويُغلى المزيج إضافياً حتى تكتسب البلورات الحجم المطلوب. وينبغي منع تكوين البلورات الجديدة وتكتل

البورات في هذه العملية، بواسطة التدوير الشديد (توليد البخار والتحريك). تُفَرِّغ العجينة البلورية magma ذات المحتوى البلوري 50-60% في أدوات الهرس للمجانسة بالتحريك الثابت في درجة حرارة ثابتة.

يحدث تبلور إضافي بالتبريد البطيء جداً إلى 35-40°م (التبلور بالتبريد). يجب الحفاظ على لزوجة الهريس في هذه العملية عبر إضافة الماء أو الشراب الأم. ويُستخدم التبلور بالتبريد اليوم فقط للعجينة البلورية الناتجة، ولكنه سيكون هاماً من أجل السكر الخام والسكر الأبيض. بعد ذلك يُثَقَّل السكر البلوري من الهراسات في سلال التثفيل، لإزالة السائل الأم المسمى بالشراب الأخضر، الذي يُعاد إلى العملية. ثم يُحرَّر السكر (باستثناء السكر الخام) من الشراب اللاصق عبر الغسل بالماء والبخار الساخن في المثقلة. ثم يُرتَجع محلول السكر الناتج (شراب الغسل) إلى عملية التبلور. وإن وجود تراكيز كبيرة من الرافينوز (<1% على أساس المادة الجافة) يُنقص سرعة تبلور السكروز ويُنتج بورات إبرية الشكل. ولهذا السبب يُشطر الرافينوز بواسطة الغالاكتوزيداز الألفا.

يمكن تصنيع الشراب السميكة في هذا الأسلوب إلى السكر الخام أو السكر الاستهلاكي (السكر الأبيض أو السكر المكرر)، اعتماداً على عملية التصنيع. وإن مخططات البلورة المتنوعة مبسطة في (الشكل 7.19) يحتوي السكر الخام على 1-1.2% مواد عضوية غير سكرية و0.8-1% من المواد اللاعضوية اللاسكرية و1-2% ماء، وهو ذو لون أصفر خفيف إلى بنسي داكن بسبب الشراب اللاصق. ومثل السكر الناتج لاحقاً (3-4% من المواد العضوية اللاسكرية و1.5-2.5% من المواد اللاسكرية اللاعضوية و2-3% ماء) يحصل عليه في مرحلة التبلور الأخيرة، فإن السكر الخام غير ملائم عموماً للاستخدام المباشر. بل يُكرَّر إلى السكر الاستهلاكي في مصفاة التكرير.

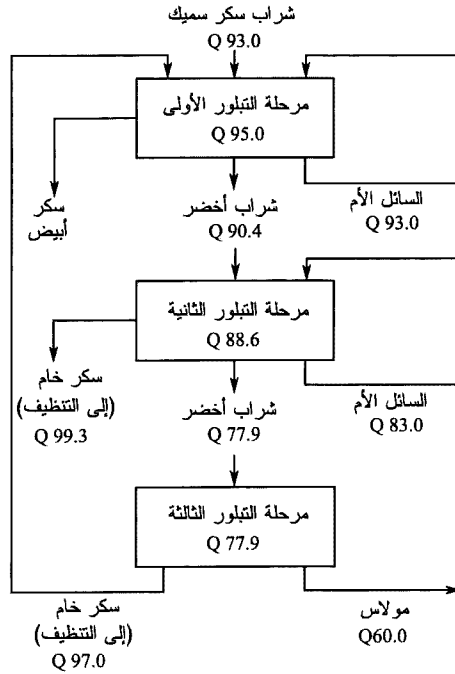


الشكل 7.19: ترسيم التبلور لإنتاج (A) السكر الخام، (B) السكر الأبيض، و(C) السكر المكرر. إنتاج السكروز (%، استناداً على مقدار السكروز المضاف بواسطة الشراب السميكة، معطى بين قوسين خلف المنتجات النهائية (الموضوع تحتها خط).

يُهرس السكر في مصفاة التكرير إلى عجينة بلورية/صهارة، ويُثَقَّل ويغسل بالماء والبخار (التنظيف). وبالتالي، يعطي مباشرةً سكر المستهلك المسمى السكر النظيف. وإن الإحتمال الآخر هو إذابة السكر وتلقيم الشراب الناتج (السائل) إلى عملية التبلور التي تعطي بعد ذلك السكر المكرر، السكر المستهلك ذا الجودة العالية.

يظهر ترسيم مبسَّط للتبلور لإنتاج السكر الأبيض في (الشكل 8.19) وبعد التنظيف والإذابة، يغلى السكر الخام والسكر الناتج لاحقاً المتراكم في سياق العملية، مع الشراب السميكة، ويُبلور الجزء الرئيس من السكر أخيراً من المحلول زائد التشبع كسكر أبيض. وإن التثفيل عند 40-45°م لا يعطي بورات 2-4 ملم (السكر الناتج - الأول) فحسب، بل أيضاً شراب التثفيل

(الشراب الأخضر) الذي يُخضع لخطوتسي تبلور إضافيتين. وإن البقية الأخيرة، الشراب الأسمر اللزج جداً، هو دبس السكر. وفي تحويل الشراب السميكة إلى سكر مكرّر، يُعزل أولاً السكر الخام على نحو كبير. ثم يُذاب ويُرتجع إلى عملية التبلور. وبهذه الطريقة، تكون العملية مستقلة عن التباينات في جودة الشراب السميكة.



الشكل 8.19: تبخير السكر الأبيض وبلورته. حاصل الإنتاج Q: % سكاروز بالمادة الجافة.

كان فقد التصنيع في استخلاص السكر من الشمندر عام 1974 تبلغ 0.4-0.9% (السكر معيّن بقياس الاستقطاب؛ واستناداً على وزن الشمندر المصنّع) وعند مقارنتها بالعام 1950، فإنها تمثّل تحسّناً معتدلاً في إنتاج السكر (الجدول 6.19). ويتجلى هذا التقدم التكنولوجي أيضاً في ارتفاع إنتاجية العمل (دقيقة عمل/طن شمندر)، التي كانت 130-150 دقيقة في عام 1950 ولكنها فقط 12-30 في عام 1974.

الجدول 6.19: فقد الإنتاج أثناء استخلاص السكر من الشمندر السكري.

خطوة التصنيع	1950	1974
استخلاص شرائح الشمندر	0.4-0.5	0.15-0.25
تنقية مستخلص السكر	0.1-0.2	0.02-0.05
خطوات أخرى	0.6-0.8	0.25-0.90
العملية الإجمالية	1.1-1.5	0.42-0.60

* كمية السكر % على أساس وزن الشمندر المصنّع

3.1.4.1.19 Production of Cane Sugar

يبدأ تصنيع قصب السكر بالعصر للحصول على العصارة الحلوة من القصب المغسول جيداً. وهذه الغاية، يتحرّك القصب إلى آلات التقطيع حيث تقطّع السكاكين السويقات ثم تتحرك إلى آلات العصر حيث تقوم سلسلة من البكرات الفولاذية الثقيلة الدوارة بعصر القصب تحت ضغط كبير. إذ يُزال أكثر من 60% من وزن القصب بعد البكرة الأولى على شكل عصارة تحتوي 70% أو أكثر من محتوى السكر في القصب. ويوفّر العصر المتكرر نتاج سكاروز 93-97.5%. وقد يجمع العصر مع

الإستخلاص بمزج "تفل قصب السكر bagasse" (القصب المضغوط) بالماء الحار أو عصير القصب المخفف الساخن، متبوعاً بضغط هوائي. وتُطَبَّق الخبرة المكتسبة من الإنتاج المستمر لشراب الشمندر الرقيق على إنتاج سكر القصب، متضمنةً إذخار الطاقة الناتجة وزيادة إنتاج السكر.

وتُجرى تنقية الخلاصة الخام الحمضية قليلاً (pH 4.8-5.0) واستعدادها بالمعاملة مع الكلس lime أو الكلس وثنائي أكسيد الكربون. وإن العملية اللاحقة على الشراب الصافي المنقى تتوازي مع عملية تصنيع الشمندر السكري. ويبلغ إنتاج سكر القصب الخام 6-11% من وزن القصب. يستخدم "تفل قصب السكر" كوقود، ولصنع ألواح الجدران أو يستخدم كمادة عازلة.

4.1.4.1.19 Other Sources for Sucrose Production المصادر الأخرى لإنتاج السكر

تفيد بعض النباتات غير الشمندر السكري وقصب السكر كمصادر للسكر:

يُحصل على سكر التمر *Date Sugar* من الثمار الحلوة البهيمية *fleshy* لنخيل التمر (الجزائر والعراق)، التي تحتوي حتى 81% من السكر من مكوّناتها الصلبة.

سكر النخيل *Palm Sugar* من أنواع النخيل المتنوعة مثال، النخيل التدمري وعصارة النخيل الطازجة *Toddy palm*، وجوز الهند ونخيل نيبا *Nipa palm* النامية في الهند وسريلانكا وماليزيا والفلبين على التوالي.

يُحصل على سكر القيقب *Maple Sugar* من شجرة القيقب (*Acer saccharum*)، الموجودة في أمريكا الشمالية (الولايات المتحدة الأمريكية وكندا) واليابان. إن العصارة التي تقطر من الفجوات المثقوبة في جرع شجرة القيقب، تجري نزولاً عبر ركائز معدنية إلى سطول معدنية. وتحتوي هذه العصارة حوالي 5% سكر، ومقادير قليلة من الرافينوز وبعض قليلات السكر الأخرى ذات البنسى غير المعروفة. إنها تُسوّق على شكل مركز إما كشراب القيقب أو سكر القيقب. وتعدّ المواد العبيرة مقوّمات هامة لهذه المنتجات. ويحتوي الشراب أيضاً حموضاً متنوعة، مثال حموض الستريك والماليك والفوماريك والغليكوليك والسكسونيك. أمّا المكوّن الرئيس لسكر القيقب فهو السكر (88-99% من كل المواد الصلبة). تتضمن المقومات العبيرة الفانيلين والأدهيد السيرنجيك وثنائي هيدروكوفيريل الكحول وميثيل كيتون الفانيلول والفرفورال.

سكر السرغوم تحتوي سويقات سرغوم السكر (*Sorghum dochna*) 12% سكر. كان هذا المصدر هاماً في البداية في الولايات المتحدة الأمريكية. يُصنّع سرغوم السكر إلى شراب السرغوم على نطاق ضيق في المزارع الإفرادية في وسط غرب الولايات المتحدة.

5.1.4.1.19 Packaging and Storage الرزم والتخزين

يُرزم السكر في ورق، وأكياس ليفية أو كتانية، وفي صناديق كرتونية، وحقائب ورقية أو أوعية مخروطية، وفي حاويات زجاجية وفي رقائق عديد الإيتلين؛ وتفيد الأخيرة كبطانة في الحاويات الورقية والليفية والخشبية.

يُخزن السكر عند رطوبة نسبية 65-70% في شكله المقلقل في أوعية أو بتكديس الأكياس الورقية أو الليفية. ويوزع السكر غير المخزوم، الفرط أو أكوام السكر للصناعة وتجار الجملة في أوعية بالشاحنات أو عربات شحن على سكة الحديد.

6.1.4.1.19 Types of Sugar أنواع السكر

يوجد السكر بأسماء تجارية ومألوفة كثيرة. قد تتعلق هذه الأسماء بدرجة نقاوته (رافينوز، السكر الأبيض، سكر المستهلك، السكر الخام أو الأصفر)، ومدى التحنير أو حجم البلورات (السكر الجليدي والبلوري والحبيبي وسكر السكاكر

وسكر الهرمي والمكعبات) وباستخدامه (سكر التعليب وصناعة الحلويات أو سكر المشروبات الخفيفة). أما السكر السائل فهو محلول السكر في الماء الذي يحتوي 62% فقط من المواد الصلبة (يكون السكر المنقلب منها 3% كحد أعظمي). ويُعدّ المحتوى من السكر المنقلب كبيراً في السكريات المنقلبة السائلة وشرابات السكر المنقلب. ومن السهل تخزين مثل هذه المحاليل وإيدائها ونقلها. وتُقدَّر كميّاتها بواسطة مضخات وتستخدم على نطاق واسع عبر صناعة المشروبات (المشروبات الخفيفة والروحية)، وصناعة التعليب ومن قبل صانعي الثلجات/الآيس كريم وصناعاتي الحلويات والخبز وفي إنتاج المربيات والهلامات والمربلات. ويتجنّب استخدام السكر السائل خطوات التبلور الإضافي للسكر المصنّع والمشاكل المترابطة مع رزم السكر.

إنّ معايير التعيين التحليلي للسكريات هي: (a) اللون؛ (b) معامل إنطفاء اللون (التماس) لمحلول السكر 50%، معبراً عنه بوحدات ICUMSA-units؛ (c) المحتوى من الرماد معيّناً من قياسات الناقلية لمحاليل السكر المائيّة 28%؛ (d) المحتوى من الرطوبة؛ (e) التدوير البصري/الضوئي؛ و(f) المعايير المستندة إلى المحتوى من السكر المنقلب.

7.1.4.1.19 Composition of some Sugar Types السكر

يعتمد التركيب الكيميائي لسكر ما من السكر على مدى تكرير السكر sugar raffination . وهذا التكرير/التنقية الفائقة، مثل ما نوه سابقاً، يتكوّن من السكر 100% عملياً. يحتوي سكر الشمندر الخام المغسول حوالي 96% سكر، و1.4% رطوبة، و0.9% رماد و1.5% مواد عضوية غير سكرية. ويحتوي السكر المضغوط على 98.8% سكر و0.70% رطوبة و0.20% رماد و0.29% مواد عضوية غير سكرية. ويكشف وجود الرافينوز، السكاريد الثلاثي، بقراءات التدوير الضوئي/البصري الكبيرة أو بوجود البلورات الإبرية أو المشاهدة للرمح.

8.1.4.1.19 دبس السكر Molasses

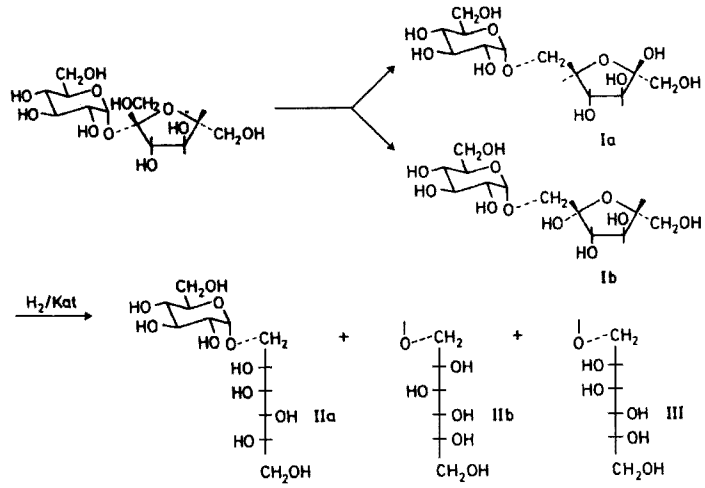
يحتوي دبس السكر المستحصل بعد تصنيع الشمندر السكري حوالي 60% سكر و40% مكونات أخرى (كلاً على الأساس الجاف). وتتضمن المواد غير السكرية، معبراً عنها بالنسبة المئوية للوزن من دبس السكر: 10% أملاح غير عضوية، وخصوصاً البوتاسيوم؛ الرافينوز (حوالي 1.2%)؛ السكاريد الثلاثي الكيستوز، الناتج الصناعي الخادع للعملية؛ والحموض العضوية (الفورميك والأسيتيك، والبروبيونيك، والبوتيريك والفاليريك)؛ والمركبات المحتوية النيتروجين (الحموض الأمينية والبيتاين وغيرها). والحموض الأمينية الرئيسة هي حمض الغلوتاميك ومشتقاته وحمض بيروليدين الكروكسيليك. يستخدم دبس السكر في إنتاج خميرة الخباز؛ وفي تكنولوجيا التخمّر لإنتاج الإيثانول وحموض الستريك واللاكتيك والغلوكونيك وكذلك الغليسيرول والبوتانول والأسيتون؛ وكمكوّن في الأغذية المختلطة؛ أو في إنتاج الحموض الأمينية. تحتوي بقايا دبس السكر بعد تصنيع سكر القصب على حوالي 4% سكر منقلب و30-40% سكر و10-25% مواد مرجعة ومقدار قليل جداً من الرافينوز ويخلو من البيتاين، ولكنه على خلاف دبس الشمندر، يحتوي حوالي 5% حمض الأكونيتيك. ويخمر دبس سكر القصب لتوفير العرق arrack والرّم rum.

2.4.1.19 السكريات الناتجة من السكر Sucrose Produced Sugars

تعطي حلقة السكر بوساطة الحموض أو الإنزيمات (الإنفرتاز أو السكراز) السكر المنقلب الذي يوفر الغلوكوز والفركتوز بعد الفصل الإستشراقي. إن شراب السكر المنقلب هو السكر السائل المتوافر تجارياً. ويفيد السكر المنقلب أيضاً كمادة خام لإنتاج السوربيتول والمانيتول. وإنّ مصاوغة السكر بوساطة ستناز الإيزومالتولوز (EC 5.4.99.11) تعطي

الإيزومالتولوز. ويتكوّن أيضاً α -O-1-غليكوبيرانوزيدو فركتوز (Ib) إلى جانب α -O-6-غليكوبيرانوزيدو فركتوز (بالاتينوز (المعادلة 1.19)، والنسبة معتمدة على شروط التفاعل. وتعمل هذه العملية على نحو مستمر بواسطة الإنزيم المقيد. ويوجد مكوّن الفركتوز من البالاتينوز على شكل فورانوز، وتكون نسبة المصاوغ الكربونيلي $\alpha/\beta = 0.25$ (34م). أما قوة التحلية فهي 0.4، استناداً على محلول السكرز 10%. لايشطر البالاتينوز بواسطة النبات flora الفموي البشري؛ ويخضع للتشطر المؤجل بواسطة الغلوكوزيداز في جدار الأمعاء الدقيقة.

تعطي الهدرجة التحفيزية الإيزومالتول (بالاتينيت)، وهو مزيج من كحولات السكرز الثاني α -O-6-D-غليكوبيرانوزيدو سوربيتول- α -D، (IIa، المعادلة 1.19)، و α -O-1-D أورثو-غليكوبيرانوزيدو سوربيتول (IIb) (إيزومالتيتول)، و α -O-1-D غليكوبيرانوزيدو مانيتول (III).



يمكن فصل هذا المزيج من الكحولات السكرية بالبلورة التحزيبية، ويُعدّ البالاتينيت بديلاً للسكر.

تستطيع قليات سكاريد الإيزومالتو $[\alpha$ -D-Glu-(1 \rightarrow 6)-] $_n$ ، $n = 2-5$ ، الناتجة بالتكثيف بين جزيئات البالاتينوز أن تمرّ عبر الأمعاء الدقيقة. إنّ المصاوغ الإنزيمية للسكرز بمساعدة النستقة المسارية *Leuconostoc mesenteroides* تعطي غلوكوبيرانوزيدو D-(1 \rightarrow 5)-فركتوبيرانوز المسمّى ليوكروز *leucrose*. يستقلب هذا السكر كاملاً ولكنه غير مكوّن للثسوس. وإنّ تحوّل ثملات الغلوكوز من المالتوز أو النشا الذواب إلى سكرز بمساعدة ناقلة غلوكوزيل السيكلوديكتستين يعطي مزيجاً من قليات السكرز $[\alpha$ -D-Glu-(1 \rightarrow 4)- α -D-Glu-(1 \rightarrow 2)- β -D-Fru] المسمّى سكرز الغلوكوزيل، وهي مولدة للثسوس قليلاً فقط. أما تحوّل ثملات الفركتوز إلى السكرز المحفّر بناقلة الفركتوز فيعطي قليات سكاريد الفركتوز ذات الصيغة العامة $[\alpha$ -D-Glu-(1 \rightarrow 2)- β -D-Fru-(1 \rightarrow 2)-] $_n$ مع $n = 2-4$ و $[\beta$ -D-Fru-(1 \rightarrow 2)-] $_n$ مع $n = 1-9$ و $[\alpha$ -D-Glu-(1 \rightarrow 2)- β -D-Fru-(1 \rightarrow 2)-] $_n$ مع $n = 1-9$. وتستخدم الحلمة المضبوطة للإنولين *inulin* في إنتاج قليات سكاريد الفركتو.

3.4.1.19 نواتج تدرّك النشا Starch Degradation Products

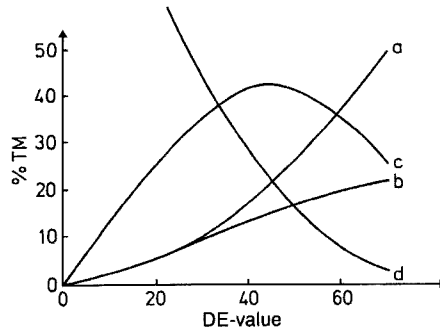
1.3.4.1.19 تمهيد عام General Outline

يمكن من حيث المبدأ استخدام النشا أو السلّولوز كمصدر للتسكر (التحويل إلى سكر) *Saccharification*، ولكن حلمة

النشا هي الوحيدة المستخدمة حالياً وذات أهمية اقتصادية. وإن معظم الإنزيمات المستخدمة لهذه الغاية تشتق من الكائنات الحية المجهرية المعدلة وراثياً.

2.3.4.1.19 Starch Syrup (Glucose or Maltos Syrup) أو المالتوز

يُنجز تسكير النشا بالحلقة الحمضية أو الإنزيمية. وتعطي الشروط التصنيعية المضبوطة منتجات ذات تراكيب مختلفة جداً تلائم ميادين التطبيق المتنوعة. تُجرى الحلقة الحمضية بواسطة حمض الهيدروكلوريك أو السلفوريك، في عملية مستمرة غالباً وتعطي شرابات الغلوكوز ذات مكافئات الدكستروز (قيمة الدكستروز DE) بين 20 و68. وإن التركيب ثابت لكل قيمة DE (الشكل 9.19).



الشكل 9.19: تركيب شرابات النشا (الحلقة الحمضية). a الغلوكوز، b المالتوز (سكاريد ثنائي)، c قليل السكاريد (درجة البلمرة 3-7 DP)، d السكاريد الكبيرة.

يُستعدّل العصير الخام ويُمرّر عبر مراحل تنقية متنوعة. تتنوّف/تتلبّد البروتينات والشحوم من النشا عند قيمة pH ملائمة وتُفصل ككُدارة وتزال الأصبغة بالكربون المنشط والفلزات بمبادلات الأيون. ثم يُبخّر العصير المنقى تحت الخلاء (مبخّر الغشاء النازل falling-film evaporator) حتى الحصول على محتوى 70-85% من المواد الصلبة.

يحدث عدد من التفاعلات الجانبية أثناء الحلقة الحمضية (قارن 1.3.4.2.4). وتتكوّن نواتج عكسية بمقادير 5-6% من الغلوكوز المستخدم. إنها الإيزومالتوز على نحو سائد (68-70%) والجنتيوبوز (17-18%)، بالإضافة إلى سكاريد ثنائية وثلاثية. وتتكوّن أيضاً منتجات تدرك الغلوكوز، مثال 5-هيدروكسي ميثيل ففورال ومركبات أخرى مماثلة للكرملة caramelization وتفاعل Maillard (قارن 4.4.2.4).

تستخدم إنزيمات الأميلاز الألفا وإنزيمات البيتا وإنزيمات الغلوكوأميلاز وإنزيمات البولولاناز في العمليات الإنزيمية. إذ تتم إماعة النشا أولاً بالحمض، أو بالإميلاز الألفا، أو بعملية توليف الحمض/الإنزيم.

يُعدّ الأميلاز الألفا الإنزيم الشائع الاستخدام غالباً والمعزول من، على سبيل المثال، العسوية الرقيقة *Bacillus subtilis* والحزازانية الشكل *B. licheniformis*. أما pH المثالية ودرجة الحرارة فهما 6.5 و90-70°م على التوالي. ويُعدّ الإنزيم من العسوية الحزازانية فعالاً حتى الدرجة 110°م. ويمكن إجراء الحلقة للحصول على ناتج مكوّن غالباً من المالتوز، إضافة إلى المالتوتريوز ومقادير صغيرة من الغلوكوز. وعندما يُخضع النشا للتدرك التوليفي، مثلاً، بالأميلاز الجرثومي الألفا والبيتا أو الأميلاز الألفا الفطري، فإن الناتج الحاصل يحتوي 5% من الغلوكوز 55% من المالتوز 15% من مالتوتريوزو 5% من مالتوتتراوز، و20% من الدكستريونات في المادة الجافة. ويمكن الحصول على محتويات من المالتوز تصل حتى 95% (مادة جافة) بواسطة استخدام البولولاناز pullulanases (قارن 4.2.2.7.2).

يمكن للتوليف الملائم للإنزيمات أن يعطي زيادة بالمنتجات لا يمكن الحصول عليها بالحلقة الحمضية وحدها. يعبرُ عموماً عن مدى تحويل النشا إلى سكريات بمكافآت الدكستروز (قيمة الدكستروز DE)، أي بمقدار السكريات المرجعة/ الناتجة، محسوبةً بالغلوكوز (قيمة DE: غلو كوز = 100، النشا = 0). تعتمد حدة المذاق/الطعم الحلو لعلامات النشا على درجة التسكّر saccharification وتراوح بين 25-50% من حدة الطعم الحلو للسكروروز. ويوفّر (الجدول 7.19) معطيات عن بعض منتجات الحلقة الحمضية. ويبدأ المجال الواسع لشرابات النشا مع الشرابات ذات قيمة الدكستروز 10-20 (المالتودكستريينات) وينتهي بالشرابات ذات قيمة الدكستروز 96. تستخدم شرابات النشا في منتجات السلع الحلوة. إنها تعيق تبلور السكروروز (حلولى الكراميل القاسية) وتعمل كعوامل مطرية كما في حلولى الكراميل والفندانان الناعمة/الليينة، وعلكة المضغ. وتستخدم في صناعة المثلجات/الآيس كريم، وإنتاج المشروبات الكحولية والمشروبات الخفيفة (الغازية) وفي تعليب وتصنيع الفاكهة وفي صناعة الخبز.

الجدول 7.19: التركيب الوسطي لعلامات النشا^أ.

قيمة الدكستروز ^ب	غلوكوز	مالتوز	مالتوتريوز	قليلات السكريد الكبيرة
الحلقة الحمضية				
30	10	9	9	72
40	17	13	11	59
60	36	20	13	31
الحلقة الإنزيمية ^ج				
20	1	5	6	88
45	5	50	20	25
65	39	35	11	15
97	96	2	-	2

^أ كل القيم معبرٌ عنها بالنسبة المئوية من هلامة النشا (على أساس الوزن الجاف)

^ب قارن 2.3.4.1.19

^ج تكتنف أحياناً حلقة توليفية حمض/إنزيمية

3.3.4.1.19 شراب النشا المحفف (شراب الغلوكوز المحفف) (Dried Starch Syrup (Dried Glucose Syrup)

تُنتج شرابات النشا المحففة ذات محتوى الندواة 3-4% عبر التجفيف الرذاذي لعلامات النشا. وتكون النواتج ذوابة سريعاً في الماء والكحول المحفف وتستخدم على سبيل المثال في إنتاج السحوق/التحقيق كحسنة للون الأحمر. وإن التركيب الوسطي لشرابات النشا المحففة هو 50% دكسترين و30% مالتوز و20% غلوكوز.

4.3.4.1.19 الغلوكوز (دكستروز) (Glucose (Dextrose)

يُعدّ النشا المعزول من الذرة والبطاطا أو القمح، المصدر الخام لإنتاج الغلوكوز على نحو أولي. إذ يُسال/يُمعّ النشا أولاً بإنزيمات الأميلاز الألفا الثابتة حرارياً ذات الأصل الميكروبي، عند درجة الحرارة 90°م و pH 6.0 أو بوساطة الحلقة الحمضية الجزئية. ثم تُحلّمه الدكستريينات بوساطة الأميلوغلو كوزيداز. يُوفّر الإنزيم من الرشاشية السوداء *Aspergillus niger*، عند pH 4.5 ودرجة الحرارة 60°م، حلامة فيها 94-96% غلوكوز. وتُبخر الحلامة بعد خطوة التنقية وتُبلور. يتبلور الغلوكوز على شكل الغلوكوز أحادي الماء-α-D يحصل على الغلوكوز α-D الخالي من الماء، من الغلوكوز أحادي الماء عبر التجفيف في تيار من الهواء الدافئ أو عبر التبلور من الإيثانول والميثانول أو حمض الأسيتيك الثلجي. ويستخدم الدكستروز، بسبب إرتشافه الكبير والسريع، كعامل منشط ومقوي في صيغ مغذية كثيرة وأدوية. ويستخدم الدكستروز البلوري مثل شراب الغلوكوز

المجفف كمحسن للون الأحمر للحم والنقانق/السجق المقلي.

5.3.4.1.19 شراب الغلوكوز والفركتوز (شراب الذرة الغني بالفركتوز، HFCS) Glucose-Fructose Syrup (High Fructose Corn Syrup, HFCS)

يُصنع شراب الغلوكوز-الفركتوز بوساطة المصاوغَة الإنزيمية للغلوكوز، الذي يشتق من العملية المذكورة في الفقرة 4.3.4.1.19. ويحدث التحوّل عند pH 7.5 والدرجة 60°م في مفاعل بوساطة الإيزوميراز ذي الأصل الميكروبي، المثبّت على حامل carrier. وتُضبط pH أخيراً ضمن 4-5 لتجنّب تفاعل Maillard (الإسمرار). يتطلب إنتاج التراكيّز الأكبر (مثال 55%) إضافة الفركتوز، لأن الإنتاج بالمصاوغَة هو 42% فقط. ويحصل على الفركتوز من الشراب عبر الإغناء الإستشرايبي. وإن HFCS يجلّ محل السكر في كثير من الأغذية الحلوة كنتيجة لقوة تحلّية بالمقارنة. على سبيل المثال، يُعدّ HFCS مسؤولاً عن 55% من الإستهلاك الكلي للسكر في الولايات المتحدة الأمريكية، والسكر عن استهلاك للـ 45% الباقية.

6.3.4.1.19 مشتقات شراب النشا Starch Syrup Derivatives

تؤدي هدرجة شرابات الغلوكوز إلى منتجات تستخدم في صناعة منتجات سلع الحلويات لأنها غير قابلة للتخمر وأقلّ تكويناً للتسوس. تعطي المصاوغَة القلوية للمالتوز المالتولوز، الأكثر حلاوةً من المالتوز، في حين تعطي الهدرجة المالتيتول في مزيج من المالتوتريت. وهذا المزيج من الكحولات السكرية غير قابل للتبلور ولكنه يمكن تحفيفه بالرداذ إلى مسحوق بعد إضافة عديدات السكاريد الملائمة (الجينات وميثيل سلّولوز).

وإن نقل الغلوكوزيل إنزيمياً من شراب الغلوكوز يعطي bifidogenic-gentio-oligosaccharides. التي تتكون من بعض ثملات الغلوكوز بارتباط بيتا (6 → 1).

7.3.4.1.19 عديد الدكستروز Polydextrose

عندما يُصهر الغلوكوز D في وجود مقادير قليلة من السوربيتول وحمض الستريك، يتكوّن مكثور/بوليمر مرتبط تصالبياً يدعى عديد الدكستروز، الذي يحتوي أولياً روابط غلوكوزيدية-1,6 وغيرها من الروابط أيضاً. وقيمتها الحرارية ≤ 4.2 كيلوجول/غ. ولهذا السبب، فإنّ استخدام عديد السكر كموادٍ من أجل السكرين (المصايبين بالسكري) وإنتاج منتجات وحلويات مخبوزة منخفضة الحرارة يخضع للنقاش.

4.4.1.19 سكر الحليب (اللاكتوز) والمنتجات المشتقة منه Milk Sugar (Lactose) and Derived Products

1.4.4.1.19 سكر الحليب Milk Sugar

يُنتج اللاكتوز من مصّل اللبن whey ومركزاته. إذ يُضبط مصّل اللبن إلى pH 4.7 ثم يستخّن مباشرةً بالبخار عند درجة الحرارة 95-98°م لإزالة الألبومينات. ثم يُركّز السائل المرشّح المنزوع البروتين في مبخّر متعدّد المراحل وتزال الأملاح المفصولة. تعطي المركّزات المنزوعة الملح سكرًا خاماً أصفر ذا نداوة 12-14%. ولا يزال السائل الأم المتبقي يحتوي مقداراً ملموساً من اللاكتوز، ولهذا يُجدّد إدخاله في العملية أو يستخدم لإنتاج الإيثانول أو حمضي اللاكتيك أو البروبيونيك. ينقي/يصفّي اللاكتوز الخام بالذوبان، والترشيح والتبلور المتعدد. يُسحق اللاكتوز الألفا الأبيض الثلجي أحادي الماء في مطحنة صغيرة ويُفصّل بحسب حجم الجسيمات في مصنّف/فراز تفتيلي. ويكتسب التحفيف بالرداذ للاكتوز أهمية متزايدة. ولزيادة قابلية الهضم والحلاوة والانحلال يمكن تسخين محلول اللاكتوز 60% إلى الدرجة 93.5°م وتفرغ الكتلة البلورية إلى مجفّف

اسطوانسي تحت تفريغ vacuum drum dryer. فيتكون اللاكتوز البيتا (قارن 2.2.1.10). الذي محتواه من النداءة لا يتعدى 1% وهو أكثر ذواباً من اللاكتوز الألفا. وتتضمن استخدامات اللاكتوز البيتا: مغذي للأطفال؛ مائي أو مخفف في المستحضرات الطبية (الأقراص) وكمكوّن في المحاليل المغذية المستخدمة في الإنتاج الميكروبي للمضادات الحيوية.

2.4.4.1.19 منتجات اللاكتوز Products from Lactose

توفّر الحلمة الإنزيمية أو الحمضية للاكتوز خليط الغلوكوز والغلاكتوز الذي تُعدّ حلاوته ضعف حلاوة اللاكتوز. وتُنجز حدة حلاوة أكثر بوساطة المصاوغ الإنزيمية للغلوكوز. وتحتوي مثل هذه المنتجات المعاملة إنزيمياً حوالي 50% غالاكتوز و29% غلوكوز و21% فركتوز.

يُحصل على اللاكتولوز بوساطة المصاوغ القلوية للاكتوز وهو أحلى من اللاكتوز. تعطي هدرجة اللاكتوز اللاكتينول، في حين تعطي هدرجة اللاكتولوز خليطاً من اللاكتيلول وD-β-الغالاكتوبيرانوزيدو-4,1-مانيتول.

إن قليلات سكاريد الغالاكتو المُشطر bifidogenic (n = 2-5) [β-D-Gal-(1 → 4)-α-D-Glu-(1 → 4)]، واللاكتوسكروز (β-D-Gal-(1 → 4)-α-D-Glu-(1 → 2)-β-D-Fru) تُنتج من اللاكتوز عبر نقل الغلاكتوزيل ونقل الفركتوزيل (الجدول 1.19).

5.4.1.19 سكر الفاكهة (الفركتوز) Fruit Sugar (Fructose)

يُحصل على الفركتوز من مكثوره الطبيعي الذي يوجد في: درنات topinambur في الهند أو من نظيره أمريكا الشمالية أرضي شوكي القدس أو الهندباء البرية أو الجذور الدرنية لنبات الأضاليا وفي القمم المزهرة للأرضي شوكي الحقيقي النامي بشكل واسع في فرنسا. إذ يحصل على الفركتوز بالحلمة الحمضية للإنولين أو عبر الفصل الإستشراي لخليط الغلوكوز والفركتوز (السكر المنقلب، شراب الغلوكوز المُصاوغ). وتُعدّ العملية الأخيرة فقط، ذات أهمية تجارية. يوجد الفركتوز في الحالة المتبلورة على شكل بيرانونز بيتا. والفركتوز أحلى من السكروز يستخدم كبديل عن السكر عند السكرين. ويمكن أن يحوّل جزئياً إلى غلوكوز بالغليان لفترات طويلة بسبب وجود الحمض في منتجات الفاكهة.

6.4.1.19 السوربوز المياسر والسكريات المياسرة الأخرى L-Sorbose and Other L-Sugar

يمكن تكوين السوربوز-L من الغلوكوز عبر السوربيتول. إذ يؤكسد السوربيتول بوساطة الخلاّلة من نوع *Acetobacter xylium* إلى السوربوز-L، الناتج الوسطي في التخليق التجاري لحمض الأسكوربيك (قارن 7.2.1.18). ويخضع السوربوز للمناقشة الآن كبديل للسكروز عند السكرين وكمكوّن ذي تأثير مهمل للتسوسية في الأغذية منخفضة السعرات الحرارية. إنه يرتشف على نحو بطيء فقط عند إعطائه عن طريق الفم.

تتوافر السكريات-L الأخرى بمقادير صغيرة فقط حتى الآن. ويُفترض أنها لا تستقلب كلية أو فقط إلى مدى قليل بوساطة الجسم البشري حتى لو أعطيت بتركيز منخفضة، وهي قادرة على تثبيط إنزيمات الغلوكوزيداز في الأمعاء الدقيقة. لهذا، تُعدّ الطرق الإقتصادية للتخليق ذات أهمية. يُعدّ الأرابينوز-L مستخرجاً ملائماً للارابينوز المباشر الذي يعطي خليط L-الغلوكوز/المانوز-L عبر استطالة السلسلة. ويمكن أكسدة هذا الخليط مباشرة إلى الفركتوز-L أو بعد اختزاله بالسوربيتول-L/المانيتول-L. وإن مصاوغ السوربوز-L إلى آيدوز-L (L-idose) وغلوكوز-L خاضعة للنقاش الآن.

7.4.1.19 السكريات الكحولية (عديديات الكحول) Sugar Alcohols (Polyalcohols)

تفيد السكريات الكحولية كعوامل تحلية للسكرين وتستخدم كبديل للسكر في التحلية الخالية من السكر في السكاكر وصناعة السكاكر. إذ تحتوي الحلويات والخبز والكعك هذه الكحولات كعوامل مرطبة/مُنديبات ومنعمات. ويُظهر (الجدول

(8.19) معطيات عن استخدامها. تُعدّ السكريات الكحولية ذات قيمة حرارية فيزيولوجية قليلة.

الجدول 8.19: عديدات الكحول في الحلويات والحبز والكعك^a

المنتج	سوربيتول	زليبتول	مانيتول	لاكتيتول	مالتيتول	ايزومالتيتول
الكعك	2.2-38.7	-	1.2-3.0	-	2.9-4.9	-
الحلويات الخالية من السكر	342-864	-	23-41	-	-	487
الحلويات	1.5-101	-	1.4-1.7	0.9-2.7	5-360	165
الشوكولا	2.9-19.5	-	-	53-122	46.5-109	-
علكة المضغ	328-593	63.4-290	2.5-47.5	-	7.1-19.3	-

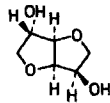
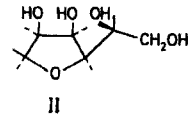
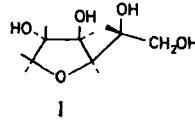
^a القيم بالغم/كيلوغرام

1.7.4.1.19 الإيزومالتول (بالاتينيت) Isomaltol (Palatinit)

يُنتج البالاتينيت مثل ما هو موصوف في الفقرة 2.4.1.19. وإن قوة التحلية لمحلول 10% هي 0.45 بمرجعية محلول السكروز 10% (قوة التحلية = 1.0). ولا يُعدّ البالاتينيت مسترطِباً عملياً

2.7.4.1.19 السوربيتول Sorbitol

للسوربيتول الكحول المسترطِب hygrosopic، حوالي نصف حلاوة السكروز. ويستخدم كمُحلّي عند السكرين وفي تعليب الغذاء. يمكن إنتاج السوربيتول على درجة تجارية بوساطة الهدرجة التحفيزية للغلوكوز. إذ تعطي إزالة الماء المحفزة بالحمض، خليطاً من السوربيتان-1,4 (85%، I) والسوربيتان-3,6 (15%، II). ويتكون ثنائي بلاماء السوربيتول-3,6:1,4 (الإيزوسوربيتد III) (الصيغة 2.19) ضمن شروط أشد/أقوى (تأثير الحموض المركزة).



(2.19)

3.7.4.1.19 الزليبتول Xylitol

يُحصل على الزليبتول عبر حلمهة الهيميسلُولوز. وتعطي الهدرجة التحفيزية للزليبتول للزليبتول. يُعدّ الزليبتول حلوياً مثل السكروز. إنه يُحدث تأثيراً مبرداً في الفم عندما يُذاب بسبب الاحترار الكبير له في المحلول 23.27- كيلوجول/مول (السكروز: 6.21 كيلوجول/مول). يستخدم هذا التأثير في بعض الحلويات.

4.7.4.1.19 المانيتول Mannitol

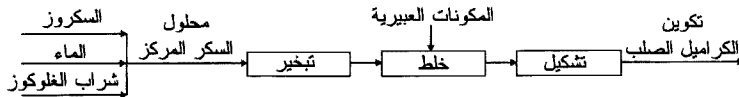
يمكن صنع المانيتول عبر هدرجة السكر المنقلب. وكتيجة لذوبانه القليل يُفصل عن السوربيتول، الذي يُنتج أيضاً في العملية، بالإستشراب.

5.1.19 الحلوى Candies

1.5.1.19 عام تمهيد General Outline

تُمثّل الحلوى مجموعة فرعية من السلع الحلوة التي تدعى عموماً صناعة الحلويات. وإنّ المنتجات مثل الكعك المحلىّ المخزونة مطوّلاً ومنتجات الكاكاو والشوكولا والمثلجات/الآيس كريم وكريم السكر المنقلب هي أيضاً حلويات صناعية. تُصنّع الحلوى من كل أشكال السكر وقد تتضمن أيضاً أغذية أخرى من منشأ مختلف (منتجات الألبان والعسل والدهن والكاكاو والشوكولا والمرملاد/المربى والهلامات وعصائر الفاكهة والأعشاب والبهارات وخالصة المولت ونوى البذور والهلامات الصلبة أو المرنة والمُسكرات المحلاة أو المسكرات القوية والعطورات والخلاصات وغيرها). ويُعدّ السكر مكوّناً أساسياً ومميّزاً لكل أنواع الحلوى، ليس فقط السكر بل أيضاً الأشكال الأخرى من السكر مثل سكر النشا وشراب النشا والسكر المنقلب والمالتوز واللاكتوز وغيره.

تتضمّن مجموعة المنتجات الهامة الكراميل الصلب واللين (البونونات والتوفي toffees) والفندان fondant وقشارة جوز الهند والحلوى الرغوية وحلوى العلكة ومنتجات عرق السوس والملبس والأقراص المحلاة ومعاجين الفاكهة وعلكة المضغ والكروكانت croquant والمساحيق الفوّارة والمنتجات المصنوعة من السكر واللوز والجوز وغيرها من البذور الغنية بالبروتين المحتوية على الزيت (المرزبانية marzipan والـ persipan والنوغة nougat).



الشكل 10.19: إنتاج الكراميل الصلب

2.5.1.19 الكراميل الصلب (البونونات) Hard Caramel (Bonbons)

لإنتاج هذه الحلوى يُمزج محلول السكروروز مع شرب النشا ويغلي حتى انخفاض محتوى الماء إلى المستوى المرغوب بطريقة الدفعة الواحدة أو على نحو متواصل (الشكل 10.19). ويستخدم عموماً أحواضاً/أوعية تحت تفرغ (120-160°م) وماكانات غليان الأعشبية التي يجري فيها التبخير في اسطوانة دوّارة (110°م ← 142°م، 5 ثواني). وتُضاف المكوّنات القابلة للتبخّر (المواد العبيريّة) بعد التبريد. يُطبّق هذا على الحموض بغرض منع الانقلاب. ويدمج الهواء في الكتلة عند الضرورة. فتتكون الكتلة على شكل حبل وتُعمل ببنونات بمساعدة ماكانات التشكيل والتقطيع التي تتطلب كتلة رقيقة قليلاً وتبلغ سعة المصانع العصرية 0.6-1.5 طن/ساعة.

إنّ تركيب الكراميل الصلب مُمثّل في (الجدول 9.19).

3.5.1.19 الكراميل اللين (التوفي) Soft Caramel (Toffee)

يُجانس الحليب وشراب النشا والدهن وتُخلط بمحلول السكروروز وتُغلى كلياً كما هو موصوف سابقاً (قارن 2.5.1.19). وتُضاف المكوّنات الحسّاسة بعد التبريد. إنّ محتوى الدهن، مقارنةً مع الكراميل الصلب وهو أعلى قليلاً بمحتوى الماء يُنتج قواماً بلاستيكيّاً مرناً جزئياً، والذي يُحسّن لاحقاً بوساطة دمج الهواء في ماكانات السحب. وإنّ خلط السكر المسحوق أو حشوة الفندان أثناء السحب يعطي قواماً سهلاً التفتّت بسبب التبلور الجزئي للسكروروز. وتكوّن الكتلة الباردة على شكل حبال وتقطّع.

إنّ التركيب الوسطي مُمثّل في (الجدول 9.19).

الجدول 9.19: تركيب^a بعض الحلويات

المكوّن	الكراميل الصلب	الكراميل اللين	الفندان	حشوة المرزبانية	المرزبانية
السكروز	70-40	60-30	80-65 ^d	≤35	≤67.5
شراب النشا ^b	60-30	50-20	20-10	0	3.5
السكر المنقلب	8-1	10-1		10-1	20-0
اللاكتوز		6-0			
السوربيتول				0	5-0
الدهن		15-2		33-28	16-14
الحموض ^c	2-0.5				
بروتين الحليب		5-0			
الهلام		0.5-0			
العبير	0.3-0.1				
الماء	34-1	8-4	15-10	17-15	8.5-7
المعادن	0.2-0.1	1.5-0.5		1.6-1.4	0.8-0.7

^a توجه القيم %^b المادة الجافة^c حمض الستريك أو حمض التارتاريك^d يستخدم الغلوكوز أيضاً عند الضرورة.**4.5.1.19 الفندان Fondant**

يُخلط السكروز أو محلول الغلوكوز مع شراب النشا ويُغلى تماماً حتى المحتوى المائي 10-15%. تُبرّد الكتلة سريعاً أثناء خضوعها لمعاملة ميكانيكية عنيفة. يُكوّن مُبعثر السكروز في محلول سكري مشبّع عبر التبلور الجزئي (قطر البلورة 3-30 ملم). وتُصلّب الكتلة بالتبريد الإضافي وهي قابلة للصهر والصب بالتسخين، وتعطر هذه الكتلة وتُصنّع في منتجات متنوعة، مثال، حشوات الشوكولا.

إنّ التركيب مُمثّل في الجدول 9.19.

5.5.1.19 الحلوى الرغوية Fomy Candies

لإنتاج هذه الحلوى يُخلط المحلول السكري الساخن (السكروز/شراب النشا) جيّداً في رغوة بروتين ثابت (بياض البيض، وبروتين الحليب المهضوم، والهلام). وبعيداً عن الحفّافات التقليدية تستخدم حفّافات الضغط أيضاً التي تُخلط فيها كل المكونات أولاً عند الضغط 2-9 بار ثم تُرغى بالتمديد اللاحق. وتُشكّل الكتلة الخفيفة في خطوة الضغط وربما تغطى بالشوكولا.

6.5.1.19 الهلام والعلكة والحلوى الجيلاتينية Jellies, Gum and Gelatine Candies

من أجل إنتاج هذه المنتجات يُسخّن محلول السكر المعطر^a مع عديدات السكاريد (الأجار، والهلام، والبكتين، والصمغ العربي، والنشا المغلي الرقيق، والأميلو بكتين) والجيلاتين وتُصبّ في قوالب النشا وتُزال مع المسحوق بعد التصلّب. تُعد هلام الفاكهة ومنتجات العلكة منتجات غطية/نمّوجية.

7.5.1.19 الأقراص Tablets

يعطر السكر المسحوق والدكستروز ويُختر بإضافة عوامل رابطة (دهن، صمغ عربي، صمغ الكثيراء، نشا) ومزوّقات (سيترات المغنسيوم) وتُجعل أقراصاً تحت الضغط.

8.5.1.19 الملبسات Dragées

يُنْدَى اللب (اللوز، الجوز، بلورات السكر وغيرها) بمحلول السكر في غلاية دوّارة ثم يغطّى بطبقة من السكر عبر الإضافة المتلاحقة للسكر المسحوق. تُعاد هذه العملية حتى الحصول على طبقة بالشخانة المرغوبة. وقد تغطى بالشوكولا بأسلوب مناسب عند اللزوم.

يُعدّ اللوز المحمص الملبّس بالسكر منتجات معروفة جيداً. إنها تتكون من اللوز الخام أو المحمص اللذين يغطيان بشراب السكر الساخن المشبّع والمكرم. إذ يتكوّن السطح الجعّد الخشن بنفخ الهواء الساخن. يحتوي اللوز المحمص أيضاً توأبل ومادة منكهة مثل الفانيلين وغيرها. ولا ينبغي أن تتعدّى نسبة السكر إلى اللوز 4:1. ويمكن أيضاً تلوين السكر الذي يغطي اللوز المحمص الناتج في عملية صنع الملبسات.

9.5.1.19 المرزباتية Marzipan

في الإنتاج التقليدي لحشوة/عجينة المرزباتية الخام، يجري سلق اللوز الحلو وتقشير، باستعمال بكرات مغلّفة بالمطاط، وتقطيعه على نحو خشن ثم يطحن بإضافة ما لا يزيد عن 35% من السكر. ثم يحمص الخليط، مثال، في مقالي للشواء مفتوحة (95م°، 45 دقيقة) أو على نحو مستمر. ويضاف بعد التبريد مقدار مساوٍ من السكر المسحوق إلى الناتج شبه النهائي هذا، مع إضافة شراب النشا و/أو السوربيتول لإعطاء المرزباتية الحقيقية.

أمّا اللوز الذي يحتوي الغليكوزيد المولّد للسيان الأميغدالين (قارن 6.2.16) يسلق ويقشر ثم تنزع مرارته عبر التصفية بالماء الجاري. فينقّص المحتوى من HCN بمقدار 80% في 24 ساعة ويزداد محتوى الماء في اللوز إلى 38%. وإنّ تمديد العملية يُنقص المحتوى من HCN قليلاً فقط.

ومن أجل الترشيد والثبات البكتريولوجي. تُبذل جهود في عمليات التصنيع الحديثة لتنفيذ جميع هذه الخطوات في غرفة تفاعل مغلّقة كتيمة، على سبيل المثال، آلة تعمل تحت تفريغ تجمع الغليان والتقطيع والخلط (آلة طبخ عالية السرعة) لمنع العدوى. وبعد التسخين يحدث هنا التحفيف الجزئي بتطبيق التحلية. يُهوّى الطباخ هنا بهواء مرشّح خالي من الجراثيم. تُخبز مرزباتية Koenigsberg قليلاً على القمة بعد تشكيلها. وتُلفّ مرزباتية البطاطا في الكاكاو.

10.5.1.19 البرسيبان Persipan

تُحضّر المعجونة الخام مبدئياً، مثل حالة المرزباتية، ولكن بدلاً من اللوز تستخدم النوى البذرية للمشمش والخوخ أو اللوز المرّ (مع إزالة المرارة) وإنّ البرسيبان التجارية هي خليط من عجينة البرسيبان الخام والسكر، ولا تكوّن الأخيرة أكثر من نصف وزن الخليط. ويمكن استبدال السكر جزئياً باستخدام شراب النشا و/أو السوربيتول.

11.5.1.19 حشوات الحلوى الخام الأخرى Other Raw Candy Fillers

تنتج هذه من الجوز المقشور dehusled nuts مثل البلاذر الأمريكي cashews أو الفول السوداني. إنها تناسب بالتركيب عجينة البرسيبان الخام. ويُشار لها بحسب مكوّن البذر الزيتي.

12.5.1.19 حشوات النوغا Nougat Fillers

تفيد عجينة النوغا كحشوات لينة أو مكتنزة للحلوى. إنها تحتوي حتى 2% ماء وبنديق مشوي منزوع القشرة (hazelnuts) أو اللوز المشوي منزوع القشرة، وتطحن ناعماً بوجود السكر ومنتجات الكاكاو. ومنتجات الكاكاو المستعملة هي فول الكاكاو؛ سائل الكاكاو أو زبدته؛ والكاكاو المسحوق المنزوع الدهن؛ والشوكولاته؛ والخبز وشوكولاته

الكريم والحليب؛ وشوكولا مثلج، شوكولا الكريم والحليب الثلجة ومساحيق الشوكولا. وقد تحتوي الحشوة مقداراً صغيراً من المنكّه و/أو الليسئين. ويمكن أيضاً استبدال جزء من السكر بالكريم أو مسحوق الحليب. ويمكن أيضاً إنتاج حشوات النوعة الحلوة بدون مكونات الكاكاو والكريم أو مساحيق الحليب. وعادةً ما يُشار إلى معجونة النوعة المجلولة كنوغة أو noisette. كُشف المتصاوغان المرفوق والمقرون للـ 5-ميثيل-4-هيبين-2-أون كصفة مميزة لمركبات مدججة في نكهة البندق. وإن العتبة العبيرة للمصاوغ المرفوق (الفيلبرتون Filbertone) قليلة جداً: 5 نانوغرام/كغ (في الماء كمذيب). يُعدّ الفيلبرتون، 5-ميثيل-(E)-2-هيبتان-3-أون (عتبة الرائحة 5 نانوغرام/كغ زيت)، المنتج أثناء شوي البندق hazelnuts ذا أهمية خاصة لعبير النوغا. ففي تجربة منمذجة زاد تركيز هذا المركب عند 180°م من 1.4 إلى 660 ميكروغرام/كغ في 9 دقائق وإلى 1150 ميكروغرام/كغ في 15 دقيقة. وفي الواقع وُجد 315 ميكروغرام/كغ في الزيت التجاري من البندق المشوي. يحتوي الزيت من البندق غير المشوي أقل من 10 ميكروغرام/كغ من الفيلبرتون Filbertone.

13.5.1.19 الكروكوانت Croquant

يفيد الكروكوانت عموماً كحشوة للحلوى. وهو يُصنع من السكر المصهور، الذي يُكرمل جزئياً على الأقل، ويطحن مع اللوز المشوي أو البندق. ويُخلط أحياناً مع المرزبانّة والنوغا ومنتجات الألبان الثابتة ومقومات الفاكهة و/أو شراب النشا. ويمكن تشكيل صياغة الكروكوانت في اتساق قصيف أو لّين.

14.5.1.19 Licorice and its Products عرق السوس ومنتجاته

تصنع منتجات عرق السوس بخلط عجينة طحينه مع السكر وشراب النشا والمنكّه المركّز من جذر عشبة السوس والهلام، ويُبخّر الخليط حتى الإتساق السميك. ثم يُصاغ/يقولب على شكل عصي/عيدان وشرائط وثمانيل وغيرها، وتُجفف إضافياً. إنّ المكوّن المميّز المحدد للنكهة المشتق من عشبة السوس الحولية هو ثنائي غلوكورونيد حمض الغليسيريئينيك البيتا (قارن (10.8.8).

تحتوي منتجات عرق السوس البسيطة النشا (30-45%) والسكروز (30-40%) و5% على الأقل من خلاصة السوس. أما المنتجات ذات الجودة الأفضل فتحوي 30% من الخلاصة على الأقل. وتحسّن الرائحة عادةً بزيت بذر اليانسون بالمشاركة مع مقادير قليلة من كلوريد الأمونيوم.

15.5.1.19 علكة المضغ Chewing Gum

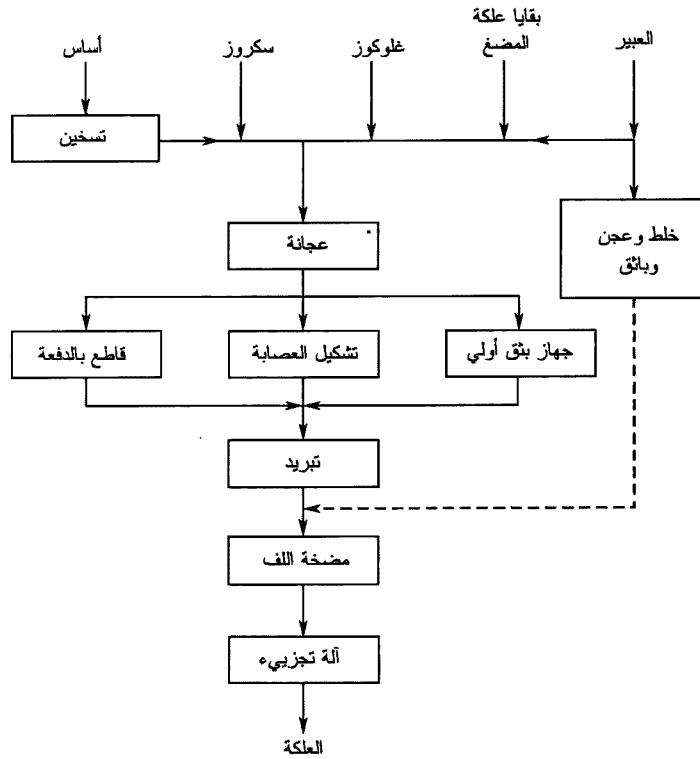
تُصنع علكة المضغ من أساس طبيعي أو صناعي مُشرب بالمغذيات والمقومات المنكهة، غالباً السكريات ومواد الرائحة، التي تُطلق تدريجياً عبر المضغ. إنّ أساس العلكة هو مزيج من منتجات اللّثي¹ وهو عصارة من أشجار المطاط التي تنمو في الغابات المدارية أو المزارع. وأهم المصادر هي لثي التشكيليّة² chicle latex من شجرة السبوتة³ Sapodilla في المكسيك وإندونيسيا وماليزيا؛ والـ jelutongs ولثي المطاط. وتُستخدم أيضاً الراتينات الصناعية و(شجرة المُصطقي) الطبيعية والشموع. فالراتينات البلاستيكية الحرارية التخليقية هي إسترات عديد الفينيل والأثيرات، وعديد الإثيلين، وعديد الإيزوبوتيلين، والبلمرات المتشاركة البوتادين - ستيرين، والبارافين، والشموع المِكروية التبلور وغيرها. وقد يحتوي أساس العلكة أيضاً

¹ اللّثي: لبن الشجر أو عصارته.

² التشكيليّة: مادة صمغية تستخدم في صنع العلكة.

³ السبوتة: زعرور أميركة.

السُّلُولوز كحشوة/عجينة وعامل تقطيع. يسود الجزء الشمعي في علكة المضغ الطبيعية وتسود المواد المشابهة للعلكة في علكة الفقاعة. وإمكانية تصنيع هذا الأساس في كتلة بلاستيكية متجانسة، يجب تسخينه إلى حوالي 60°م قبل عجنه مع مكونات السكر. وتُجعل الكتلة أكثر قابلية للطرق بإضافة مقادير صغيرة من الغليسيرول أو ثلاثي أسيتات الغليسيرول. تُبرَّد الكتلة إلى حوالي 30°م قبل لفها. في الحقيقة، يجب استعمال عجانة قوية جداً بسبب لزوجة الكتلة الكبيرة. ويتزايد حالياً استخدام البائنات extruders في خطوط الإنتاج المستمر. وإن إنتاج علكة المضغ ملخصاً في (الشكل 11.19).



الشكل 11.19: إنتاج علكة المضغ

16.5.1.19 مساحيق الليموناضة الفوارة Effervescent Lemonade Powders

يُستخدم المسحوق أو الأقراص المضغوطة (البونونات الفوارة) لتحضير الليموناضة الصناعية الفوارة. إنها تحتوي على بيكربونات الصوديوم ومكوّن حمضي (حمض اللاكتيك والتارتاريك أو السيتريك). وعندما تُذاب في الماء، تولّد ثنائي أكسيد الكربون. تتضمن المقومات الأخرى للمنتج السكرورز أو محليّ آخر ومواد منكهة طبيعية أو اصطناعية. تُحرم/تُزوم بيكربونات الصوديوم والحموض عادةً وتُسوّق على نحو منفصل في كبسولات إفرادية أو في حاويتين منفصلتين.

2.19 العسل والعسل الصناعي Honey and Artificial Honey

1.2.19 العسل Honey

1.1.2.19 تمهيد Foreword

يُنتج العسل من قبل نحل العسل. يمتص النحل الرحيق من الأزهار أو العصائر الحلوة الأخرى الموجودة في النباتات الحية،

وتخزن الرحيق في جيوب العسل لديها، وتُغنيه بعض المواد الخاصة بها لتحريض التبدلات فيه. وعندما يعود النحل إلى القفير/ خلايا النحل يرسب الرحيق في أقراص العسل honey combs للتخزين والإنضاج.

يبدأ إنتاج العسل حالاً بعد جمع طلع الأزهار والرحيق والمن honeydew وترسيبها في جيب النحلة (كيس العسل). ثم يُؤخذ مزيج المواد الخام إلى النحللات العاملات في خلية النحل لترسيبه في خلايا إفرادية سداسية الجوانب في خلية النحل. ويجري تبديل الرحيق إلى عسل في الخلية بالمراحل التالية: تبخير الماء من الرحيق، الذي يتخّن/يسمك بعدئذٍ؛ ويزداد المحتوى من السكر المنقلب عبر حلمة السكر بالحموض والإنزيمات المشتقة من النحل، في حين تحدث مصاوغة إضافية للغلوكوز إلى الفركتوز في كيس العسل؛ وامتصاص للبروتينات من النبات والنحل، والحموض من جسم النحلة؛ وتمثل المعادن المجموعة، والفيتامينات والمواد العبيرة؛ وامتصاص الإنزيمات من الغدد اللعابية للنحل وأكياس العسل. وعندما يهبط محتوى الماء في العسل إلى 16-19% تُغلق الخلايا بغطاء شمعي ويستمر الإنضاج، الذي يتجلى بالحلمة المستمرة للسكروروز بوساطة إنزيم الإنفرتاز وتخليق السكريات الجديدة.

2.1.2.19 الإنتاج والأنماط Production and Types

إن الهام في إنتاج العسل وتصنيعه المحافظة على التركيب الأصلي، خصوصاً المحتوى من المواد العبيرة وتجنب التلوث. ويُفرّق بين الأنواع التالية من العسل بحسب تقنيات الإستخلاص:

عسل الأقراص Comb Honey (العسل مع الخلايا الشمعية)، أي العسل الموجود في الأقراص المبنية والمغلقة حديثاً بعيداً عن أقراص الحضنة (أقراص البكر virgin combs الفتية). يُنتج مثل هذا العسل بمقادير كبيرة، ولا يوجد جاهزاً في ألمانيا. يتوافر على نحو واسع في دول أخرى، خصوصاً الولايات المتحدة الأمريكية وكندا والمكسيك. يُحصل على العسل الداكن اللون من الأقراص البكر المغطاة ذات العمر الذي لا يتعدى العام الواحد ومن الأقراص التي تتضمن الأقراص المستخدمة كخلايا حضنة brood combs.

العسل المستخلص Extracted Honey: يحصل على هذا العسل بوساطة فراز العسل، أي عبر تفهيف أقراص العسل combs الخالية من الحضنة، عند درجة حرارة مرتفعة قليلاً. توفر تقنية الاستخلاص هذه كتلة كبيرة من العسل الموجود في السوق. إن التدفئة البسيطة للدرجة 40°م تسهّل تحرير العسل من الأقراص.

العسل المضغوط Pressed Honey: يُجمع بوساطة ضغط أقراص العسل الخالية من خلايا الحضنة في مكبس/ضاغط هيدروليكي في درجة حرارة الغرفة العادية.

العسل المُصفّى Strained Honey: يُجمع من أقراص العسل المعصورة وغير المعصورة الخالية من الحضنة brood combs، عبر التسخين اللطيف المتبوع بالضغط.

عسل الخنفساء Beetle Honey: يستخلص عبر عصر أقراص العسل التي تتضمن أقراص الحضنة brood combs. ويستخدم هذا النمط من العسل فقط لتغذية النحل.

ويُميّز العسل استناداً إلى استخدامه كما يلي:

عسل الاستعمال المنزلي أو الأهلي إن هذا العسل هو الناتج الأعلى جودةً ويُستهلك ويُستمتع به في شكل نقي.

عسل الخبز لا يُعدّ هذا النمط من العسل عالي الجودة ويستخدم في مكان السكر في صناعة الخبز. ويتخمر هذا العسل ذاتياً، ويمتصّ أو يكتسب إلى درجة معينة روائح أجنبية أخرى ومنكهات، أو قد يكون مُسخناً جداً من قبل. ويتضمن هذا الصنف العسل المُكرمل.

وبحسب زمن الاستخلاص (الجنسي)، يُمَيِّز العسل كالتالي: المبكر (early المجموع حتى نهاية آيار)؛ والرئيس (حزيران وتموز)؛ والمتأخر (آب/أيلول).

ويمكن تصنيف العسل وفقاً للمنشأ الجغرافي، مثال، الألماني (عسل الغابة السوداء Black Forest أو عسل Allgäu)، الهنغاري والكاليفورني والكندي والتشيلي والهافانسي وغيرها. تتأثر نكهة العسل ولونه بأنواع الزهور التي تُعدّ مصدراً للرحيق. وتصنّف الأنواع التالية من العسل على أساس نوع النبات الذي يُستحصل منه العسل.

عسل الزهور، أي من الحنّج heather، والزيزفون linden؛ والأكاسيا؛ وalsike؛ والنفل/البرسيم clovers الحلو والأبيض؛ والفصّة alfalfa؛ واللفت rape؛ والحنطة السوداء buckwheat؛ وأزهار الأشجار المثمرة blossoms. وعندما تُصنع هذه الأنواع من العسل، تكون سوائل سميكة وشفافة تتحبّب/تتحترّ تدريجياً بسبب نمو بلورات السكر. إنّ عسل الزهور أبيض، خفيف إلى داكن، وأصفر مائل للخضرة أو لبني. يُعدّ عسل شجرة القيقب maple كهروماني خفيف؛ وعسل الفصّة أحمر غامق؛ وعسل النفل/البرسيم من كهروماني خفيف إلى اللون المائل للحمرة؛ وعسل أزهار المرج meadow كهروماني إلى بني. لعسل الأزهار حلاوة نموذجية ونكهة عطرية جداً تعتمد على المواد المنكهة التي تُجمع مع الرحيق من قبل النحل؛ ولها أحياناً عبير يُذكر بديس السكر molasses وهذا صحيح خصوصاً للعسل المأخوذ من الحنّج heather (عسل الفصّة alfalfa وعسل الحنطة السوداء buckwheat).

عسل المنّ Honeydew Honey (السنوبر، البيسية/الراتنجية spruce أو من الأوراق leaf honeydew) يتحمّد هذا النمط من العسل بصعوبة. إنه أقل حلاوة وغامق/داكن اللون وذو رائحة ونكهة راتينية مشابهة للترين terpene.

3.1.2.19 التصنيع Processing

يسوّق العسل كمنتج سائل أو شبه جامد.

وعادةً ما يكون مُشبعاً على نحو زائد بالغلوكوز الذي يتحبّب/يتحترّ، أي يتبلور ضمن الشراب السميك على شكل ماءات الغلوكوز ولتثبيت العسل السائل ينبغي ترشيحه تحت الضغط لإزالة بلورات السكر وغيرها من بذور التبلور. وإن تسخين العسل يُنقص لزوجته أثناء التصنيع والتعبئة ويوفر ذوباناً كاملاً للغلوكوز وبسترة. وينبغي أن يكون التسخين لطيفاً لأن pH المنخفضة للعسل ومحتواه الكبير من الفركتوز يجعله حساساً للمعاملة بالتسخين. ومثل باقي الأغذية، يُعدّ التصنيع المستمر بدرجة حرارة عالية وزمن قصير (مثال، 65°م لمدة 30 ثانية متبوعاً بالتبريد السريع) مفيداً.

إن تصنيع العسل إلى منتج شبه جامد يشمل بذر seeding العسل السائل ببلورات العسل الدقيقة بنسبة 10% والتخزين لمدة أسبوع واحد عند درجة الحرارة 14°م للسماح بالتبلور الكامل. يُسوّق هذا المنتج على شكل عسل كريمي.

4.1.2.19 الخواص الفيزيائية Physical Properties

تعتمد كثافة العسل (عند درجة الحرارة 20°م) على محتواه من الماء وقد تتراوح من 1.4404 (14% ماء) إلى 1.3550 (21% ماء). ويُعدّ العسل مسترطباً وبالتالي يُحفظ في أوعية كثيفة للهواء. وإن معطيات الزوجة عند درجات الحرارة المتنوعة موجودة في (الجدول 1019).

وُسلّك معظم أنواع العسل سلوك ما يشابه السوائل النيوتونية *Newtonian fluids*. ولكن بعضها، مثل عسل الفصّة، يُظهر خواص التميّع بالهزّ *thixotropic* التي يمكن اقتفاء أثرها إلى وجود البروتينات، أو الخواص التمديدية (مثل عسل الصبّار/التين الشوكي *opuntia cactus*) بسبب وجود مقادير زهيدة من الدكستران.

الجدول 10.19: لزوجة العسل عند درجات الحرارة المتنوعة.

اللزوجة (بواز)	درجة الحرارة (%)	
600.0	13.7	العسل ^{a1}
189.6	20.6	
68.4	29.0	
21.4	39.4	
10.7	48.1	
2.6	71.1	
729.6	11.7	العسل ^{b2}
184.8	20.2	
55.2	30.7	
19.2	40.9	
9.5	50.7	

^a عسل الحندوق: (*Melilotus officinalis*؛ الندوة 16.1%)

^b عسل المريمية: (*Salvia officinalis*؛ محتوى الندوة 18.6%)

5.1.2.19 التركيب Composition

إنَّ العسل أساساً هو محلول مائي مركز من السكر المنقلب، ولكنه يحتوي أيضاً مزيجاً معقداً جداً من السكريات الأخرى وبعض الإنزيمات والحموض الأمينية والعضوية والمعادن والمواد العبيرة والأصبغة والشموع وحبوب الطلع وغيرها. يوفر (الجدول 11.19) معطيات التركيب. وإنَّ المعطيات التحليلية تمثل عسل الولايات المتحدة الأمريكية، ومع ذلك، فإنها تمثل على نحو أساسي تركيب العسل من الدول الأخرى.

الجدول 11.19: تركيب العسل (%)

المكوّن	القيمة الوسطية	مجال التباين
الرطوبة	17.2	13.4-22.9
الفركتوز	38.2	27.3-44.3
الغلوكوز	31.3	22.0-40.8
السكروز	2.4	1.7-3.0
المالتوز	7.3	2.7-16.0
السكريات الكبيرة	1.5	0.1-8.5
غيرها	3.1	0-13.2
التتروجين	0.06	0.05-0.08
المعادن (رماد)	0.22	0.20-0.24
الحموض الحرة ^a	22	6.8-47.2
اللاكتونات ^a	7.1	0-18.8
الحموض الكلية ^a	29.1	8.7-59.5
قيمة pH	3.9	3.4-6.1
قيمة الدياستاز	20.8	2.1-61.2

^a ميلي مكافئ/كغ.

Water 1.5.1.2.19

ينبغي أن يكون محتوى الماء في العسل أقل من 20%. فالعسل ذو المحتوى الأكبر يُعد حساساً بسرعة للتخمر بالخمائر

الأليفة للتناضح. ويُعدّ التخمر بالخميرة مهملاً عندما تكون المحتويات من الماء أقل من 17.1%، في حين يعتمد التخمر بين محتويات الماء 17.1 و 20% على عدد براعم الخميرة أليفة التناضح.

الجدول 12.19: السكريات المُستعرفة في العسل

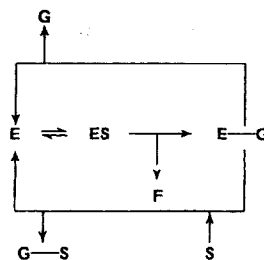
الاسم الشائع	الاسم المنهجي
Glucose	
Fructose	
Saccharose	α -D-glucopyranosyl- β -D-fructo-furanoside
Maltose	O- α -D-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 4)-D-glucopyranose
Isomaltose	O- α -D-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 6)-D-glucopyranose
Maltulose	O- α -D-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 4)-D-fructose
Nigerose	O- α -D-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 3)-D-glucopyranose
Turanose	O- α -D-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 3)-D-fructose
Kojibiose	O- α -D-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 2)-D-glucopyranose
Laminaribiose	O- β -D-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 3)-D-glucopyranose
α , β -Trehalose	α -D-glucopyranosyl- β -D-glucopyranoside
Gentiobiose	O- β -D-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 6)-D-glucopyranose
Melezitose	O- β -D-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 3)-O- β -D-fructofuranosyl-(2 \rightarrow 1)- α -D-glucopyranoside
3- α -Isomaltosylglucose	O- α -D-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 6)-O- α -D-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 3)-D-glucopyranose
Maltotriose	O- α -D-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 4)-O- α -D-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 4)-D-glucopyranose
1-Kestose	O- α -D-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 2)- β -D- α -fructofuranosyl-(1 \rightarrow 2)- β -D-fructofuranoside
Panose	O- α -D-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 6)-O- α -D-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 4)-D-glucopyranose
Isomaltotriose	O- α -D-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 6)-O- α -D-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 6)-D-glucopyranose
Erlöse	O- α -D-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 4)- α -D-glucopyranosyl- β -D-fructofuranoside
Theandrose	O- α -D-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 6)- α -D-glucopyranosyl- β -D-fructofuranoside
Centose	O- α -D-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 4)-O- α -D-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 2)-D-glucopyranose
Isopanose	O- α -D-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 4)-O- α -D-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 6)-D-glucopyranose
Isomaltotetraose	O- α -D-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 6)-[O- α -D-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 6)] ₂ -D-glucopyranose
Isomaltopentaose	O- α -D-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 6)-[O- α -D-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 6)] ₃ -D-glucopyranose

2.5.1.2.19 Carbohydrates السكريات

يُعدّ الفركتوز (38% وسطياً) والغلوكوز (31% وسطياً) السُكّران السائدان في العسل. ولم توجد أحاديّات سكاريد أخرى. على كل حال، جرى استعراف أكثر من 20 ثنائي سكاريد وقليل السكاريد (الجدول 12.19)، مع المالتوز على نحو سائد، متبوعاً بالكوجيبيوز Kojibiose (الجدول 13.19). ويعتمد تركيب ثنائي السكاريد كثيراً على النباتات التي اشتقّ منها العسل، في حين تُعدّ التأثيرات الجغرافية والفصلية مهمة. ويتباين المحتوى من السكروز جداً مع مرحلة نضج العسل.

3.5.1.2.19 Enzymes الإنزيمات

يُعدّ الغلوكوزيداز الألفا (الإنفرتاز أو السكراز) والأميلاز الألفا والبيتا (دياستاز) وأكسيداز الغلوكوز والكتلاز وفسفاتاز الحمضي، الإنزيمات السائدة في العسل. وتُمثّل النشاطات الوسطية للإنزيمات في (الجدول 14.19)، وإنّ نشاطات الإنفرتاز والدياستاز مع المحتوى من هيدروكسي ميثيل فرورال ذات أهمية لتقييم إن كان العسل تعرّض للتسخين أم لا. يُعرف 18-7 نظيراً إنزيمياً للغلوكوزيداز الألفا. ويحلّمه هذا الإنزيم المالتوز والغلوزيدات الألفا الأخرى في مجال أمثل pH 6.5-5.8 ويكون K_m مع السكروز كركيزة 0.030 مول/ل. ولهذا الإنزيم أيضاً نشاط ناقلة الغلوكوزيليز وأثناء المرحلة الأولى من حلمة السُكروز يتكون ثلاثي السكاريد الإرلوز erlose (α -مالتوزيل- β -D-فركتوفورانوزيد) إضافة لقليلات سكاريد أخرى (E = إنزيم، S = سكروز، G = غلوكوز، F = فركتوز):



(3.19)

الجدول 13.19: تركيب قليلات السكريات في العسل

السكر	المحتوى ^a (%)
ثنائيات السكريات	
Maltose	29.4
Kojibiose	8.2
Turanose	4.7
Isomaltose	4.4
Saccharose	3.9
Maltulose (and two unidentified ketoses)	3.1
Nigerose	1.7
α -, β -Trehalose	1.1
Gentiobiose	0.4
Laminaribiose	0.09
ثلاثيات السكريات	
Erllose	4.5
Theanderose	2.7
Panose	2.5
Maltotriose	1.9
1-Kestose	0.9
Isomaltotriose	0.6
Melezitose	0.3
Isopanose	0.24
Gentose	0.05
3- α -Isomaltosylglucose	+ ^b
قليلات السكريات الكبيرة	
Isomaltotetraose	0.33
Isomaltopentaose	0.16
الجزء الحمضي	6.51

^a تستند القيم إلى محتوى قليلات السكريات الكلي

(=100%) وهو يساوي بالمتوسط في العسل 3.65%

^b عرضت السكريات الهامة فقط.

الجدول 14.19: النشاط الوسطي للإنزيم في العسل

الرقم	الإنزيم	النشاط ^a
1	α -Glucosidase (saccharase)	7.5–10
2	Diastase (α - and β -amylase)	16–24
3	Glucose oxidase	80.8–210
4	Catalase	0–86.8
5	Acid phosphatase	5.07–13.4

1. غ سكروز تحلله بـ 100 غ عسل/ساعة، 40م°،

2. غ نشا تدرك بـ 100 غ عسل/ساعة، 40م°،

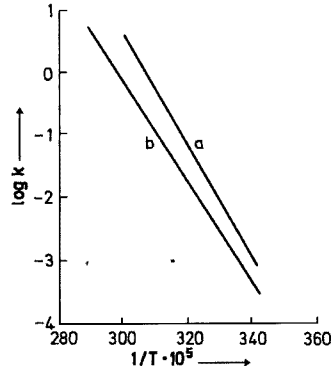
3. نانوغرام H₂O₂ تكون لكل غ عسل/ساعة،

4. الفعالية التحفيزية / غ عسل، 5. تحرير ملغ 100/P غ

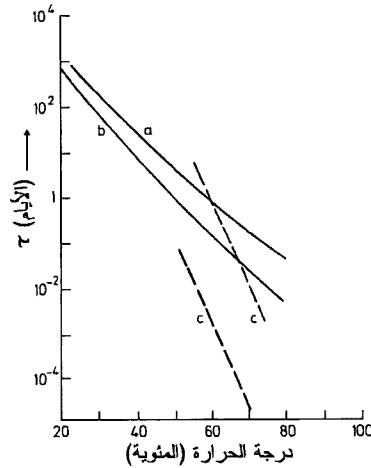
عسل في 24 ساعة.

و حالما تجري الحلمهة، تُشطر معظم قليلات السكاريد هذه إلى أحاديّات السكاريد. جرى تقصي إزالة فعالية الإنفرتاز حراريّاً في العسل وقيم نصف العمر عند درجات الحرارة المتنوعة. وهذه المعطيات مُمثّلة في (الشكلين 12.19 و 13.19). وإنّ كل أنشطة الإنفرتاز تُشتق من النحل عمليّاً.

تنشأ إنزيمات الأميلاز الألفا والبيتا (الدياستاز) في العسل من النحل أيضاً. أمّا المجال الأمثل pH الخاصة بها فهو 5.0-5.3. ويُعدّ نشاط الدياستاز أكثر ثباتاً تجاه الحرارة من نشاط الإنفرتاز (الشكل 12.19 و 13.19).



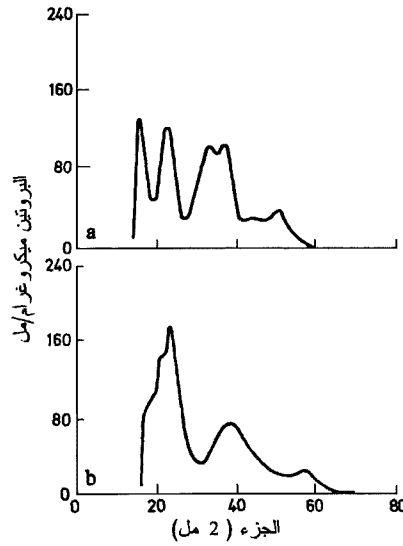
الشكل 12.19: سرعة إزالة نشاط (a) الإنفرتاز (b) والدياستاز في العسل (بحسب White، 1978)



الشكل 13.19: نصف عمر النشاط ("τ") للدياستاز (a)، والإنفرتاز (b)، وأكسيداز الغلوكوز (c) في العسل عند درجات الحرارة المتنوعة (بحسب White، 1978)

يُشتق وجود أكسيداز الغلوكوز أيضاً من النحل. والباهاء الأمثل لهذا الإنزيم هي 6.1 يؤكسد هذا الإنزيم الغلوكوز (100%) والماتوز (9%). وإنّ نفاية الأكسدة الإنزيمية، هو بيروكسيد الهيدروجين، المسؤولة جزئياً عن التأثير الكايح للحراثيم في العسل غير المسخّن، التأثير الموصوف سابقاً بما يُدعى "إنهيبين inhibine". وتعطي الأكسدة الإنزيمية حمض الغلوكونيك، الحمض الرئيس في العسل. ويتباين نشاط أكسيداز الغلوكوز وثباته الحراري في العسل على نحو كبير (القيم الحدودية مُعطاة في الجدول 13.19)، فلا يُعدّ هذا الإنزيم مُشعراً ملائماً عن المعاملة الحرارية للعسل.

يُرَجَّح نشوء الكتلاز catalase في العسل من الطلع pollen الذي يمتلك نشاطاً كبيراً لهذا الإنزيم، على خلاف رحيق الأزهار. وعلى نحو مشابه، ينشأ الفسفاتاز الحمضي في العسل من الطلع على نحو رئيس، رغم مجيء بعض النشاط من رحيق الزهور.



الشكل 14.19: بروفيل البروتين لضربين من العسل كما هو مبين بالترشيح الهلامي على الـ Sephadex G-200. (a) عسل زهر القطن (b) عسل من النحل المُغذّي بالسكر (بحسب White، 1978)

4.5.1.2.19 البروتينات Proteins

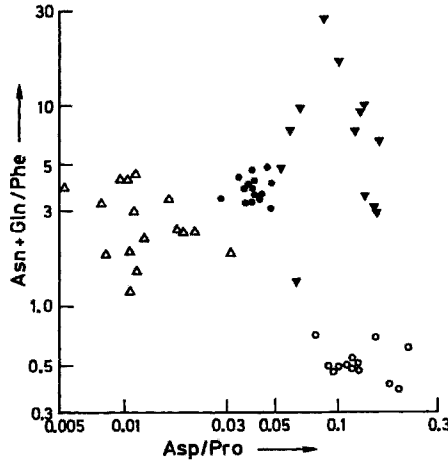
تُشتقّ بروتينات العسل جزئياً من النباتات وجزئياً من نحل العسل. يُظهر (الشكل 14.19) أن النحل المُغذّي بالسكر يوفّر بروتينات ذات نماذج أقل تعقيداً من عسل زهر القطن على سبيل المثال.

الجدول 15.19: الحموض الأمينية الحرة في العسل

الحمض الأميني	مليغرام/100 غ عسل (على أساس الوزن الجاف)	الحمض الأميني	مليغرام/100 غ عسل (على أساس الوزن الجاف)
Asp	3.44	Tyr	2.58
Asn + Gln	11.64	Phe	14.75
Glu	2.94	β -Ala	1.06
Pro	59.65	γ -Abu	2.15
Gly	0.68	Lys	0.99
Ala	2.07	Orn	0.26
Cys	0.47	His	3.84
Val	2.00	Trp	3.84
Met	0.33	Unidentified	
Met-O	1.74	AA's (6)	24.53
Ile	1.12		
Leu	1.03		
Arg	1.72		
		Total	118.77

5.5.1.2.19 الحموض الأمينية Amino Acids

يحتوي العسل حموضاً أمينية حرة عند مستوى 100 ميلي غرام لكل 100 غرام من المواد الصلبة. يُعدّ البرولين (proline)، الذي قد ينشأ من النحل، حمضاً أمينياً سائداً ويكوّن 50-85% من جزء الحموض الأمينية (الجدول 15.19). ومن الممكن استعراف المنشأ الجغرافي أو المناطقي للعسل إستناداً على نسب بعض الحموض الأمينية (الشكل 15.19)



الشكل 15.19: المنشأ المناطقي للعسل في ما يتعلق بتركيبه من الحمض الأميني. (بحسب White 1978)
 أصل/ منشأ العسل: Δ أستراليا، \bullet كندا \blacktriangledown الولايات المتحدة (الفل/البرسيم)، \circ يوكاتان.

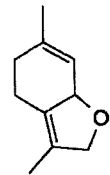
6.5.1.2.19 Acids الحموض

يُعدّ حمض الغلوكونيك حمضاً عضوياً أساسياً في العسل، وينتج عن نشاط أكسيداز الغلوكوز. ويكون حمض الغلوكونيك في العسل في توازن مع اللاكتون السكري gluconolactone الخاص به. ويُعدّ مستوى الحمض معتمداً غالباً على الزمن المنقضي بين جمع النحل للرحيق والوصول إلى الكثافة النهائية للعسل في خلايا قرص النحل. ويهبط نشاط أكسيداز الغلوكوز إلى مستوى مهمل في العسل السميك. أما الحموض الأخرى فتوجد في العسل فقط بمقادير صغيرة وهي: حموض الأستيك والبوتيريك واللاكتيك والستريك والسكسينيك والفورميك والمالينيك والماليك والأكساليك.

7.5.1.2.19 Aroma Substances مواد الرائحة

يوجد حوالي 300 مركب طيار في العسل وقد جرى استعراف أكثر من 200 منها. وثمة إسترات للحموض الأليفاتية والعطرية، والالدهيدات، وكتونات وكحولات. ويُعدّ الداما سينون البيتا والفينيل أسيتألدهيد ذات أهمية خاصة ولها رائحة وطعم مشابه لرائحة العسل وطعمه. وإنّ أترانيولات الميثيل هي مثالية لعسل أنواع الليمون/الحمضيات والخزامى lavender ويُعدّ 2,4,5,7-رباعي هيدرو-3,6-ثنائي ميثيل بنزوفوران (الصيغة 4.19، أثير الليندين linden) نموذجاً نمطياً لعسل (الزيزفون) الليندين.

(4.19)

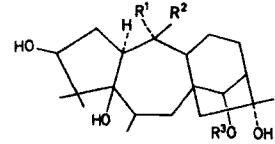


8.5.1.2.19 Pigments الأصبغة

يُعرف القليل نسبياً عن الأصبغة اللونية للعسل. ويبدو أن اللون الكهربائي ينشأ من المركبات الفينولية ومن منتجات تفاعلات الإسمرار غير الإنزيمية بين الحموض الأمينية والفركتوز.

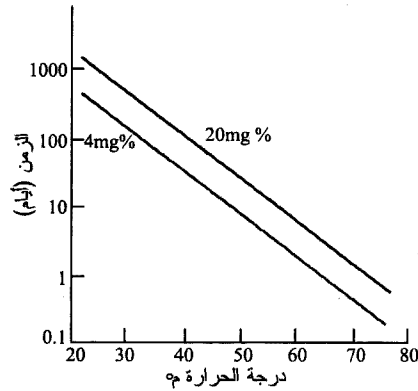
9.5.1.2.19 Toxic Constituents السامة المكونات

عُرِفَ العسل السام (عسل pontius أو عسل المجانين insane honey) منذ زمن المؤرِّخ الإغريقي Xenophon والكاثر الروماني Plinius. إنه يأتي غالباً من النحل الذي يجمع رحيقه من: أنواع الوردية rhododendron (آسيا الصغرى، وجبال القوقاز)؛ وبعض نباتات الفصيلة الحنجرية Ericacea؛ وتوت/ثمار المجانين ("mad") berries؛ والكلمية Kalmia دائمة الخضرة؛ والفصيلة الفربيونية Eurphorbiaceae؛ والعسل المجموع من المواد الحلوة الأخرى، مثال، نضحات المن honey dew من الجنادب grasshoppers. تحتوي الوردية rhododendron على مركبات سامة، زيفان الأندروميديو andromedotoxin (أسيتيل أندروميديل) والذيفانات grayanotoxins I, II and III (ثنائي التيرين رباعي الحلقة tetra-cyclic diterpene) المستعمل في الطب كمرخي عضلات (عضلات I: R¹ = OH, R² = CH₃, R³ = COCH₃؛ II: R¹, R² = CH₂, R³ = H؛ III: R¹ = OH, R² = CH₃, R³ = H). (أنظر الصيغة (5.19)).



(5.19)

وإن الطبيعة السامة للعسل النيوزيلاندي ناتجة عن زيفانات التوتين tutin والهينانكين hyenanchin (mellitoxin) من جنبة التوتو tutu shrub (نبات جنبة الدباغين tanner shrub plant، شجرة الإهائية نوع Coriaria arborea) إن الأزهار السامة من التبغ والدفلى oleander والياسمين jasmine والبنج henbane (المنج Datura metel) ومن الشوكران helmock (الشوكران الأبقع Conium maculatum) تُوفّر عسلاً غير سام. ولكن إنتاج هذه الأعسال يُعدّ مهملاً في أوروبا.



الشكل 16.19: تكوين هيدروكسي ميثيل فرفورال في العسل مقابل درجة الحرارة والزمن (بحسب White, 1978)

6.1.2.19 التخزين Storage

يغمق لون العسل عموماً في التخزين، وتنقص حدة العبير ويزداد المحتوى من هيدروكسي ميثيل فرفورال، اعتماداً على pH وزمن التخزين ودرجة الحرارة (الشكل 16.19). ويستمر الانقلاب الإنزيمي للسكرز أيضاً عند مستوى قليل حتى عند وصول العسل إلى كثافته النهائية.

ينبغي حماية العسل من الرطوبة الجوية وحفظه عند درجات حرارة أقل من 10°م عند تخزينه. أما المجال المرغوب للإستخدام فهو 18-24°م.

7.1.2.19 Utilization الاستعمال

يرجع استخدام العسل إلى فترات ما قبل التاريخ. إذ كان لشمع العسل والعسل دور هام في الحضارات القديمة. فكانا يوضعان في الأضرحة/القبور كغذاء لأرواح الموتى، حيث يصف العهد القديم Old Testament أرض الميعاد على أنها "أرض يسيل فيها الحليب والعسل". وفي العصور الوسطى استُخدم العسل كغذاء ممتاز للطاقة وكان المحلّي الوحيد للغذاء إلى حين إدخال سكر القصب. وبالإضافة إلى الاستمتاع به كعسل، يستخدم في الخبز (كعك العسل وغيرها) أو في صناعة المشروبات الكحولية عبر مزجه مع الكحول (مُسكِر العسل المعطّر beartrag) أو عبر تخميره إلى خمّر/نبيذ العسل المنكّه (Met). وتُصنع المستحضرات المحتوية العسل بالتوليف مع الحليب والحبوب cereals من أجل الأطفال. وكثيراً ما تُنكّه منتجات التبغ بالعسل. وفي الطب، يستعمل العسل في شكله النقي أو يوصف في مستحضرات مثل حليب العسل وعسل الشُمرة fennel ومراهم للجروح ويُضمّن في مستحضرات التزيق/التحميل في هلامات العسل والجليسيرين ومنتجات كريمة الدبغ. وتستند أهمية العسل كغذاء وكما مادة مغذية nutrient على مقوّماته العبيرية ومحتواه الكبير من السكريات وسرعة امتصاص هذه السكريات.

2.2.19 العسل الاصطناعي Artificial Honey

1.2.2.19 تمهيد Foreword

إن العسل الاصطناعي هو غالباً السُكروز المنقلب من سكر الشمندر أو القصب ويُنتج مع سكر النشا أو شراب النشا أو بدونهما. ويضبط مظهره ورائحته ونكهته ليحاكي العسل الطبيعي. وثمة كريمة تحتوي مقومات غير سكرية ومعادن وسكروز وهيدروكسي ميثيل فرفورال، اعتماداً على طرق الإنتاج

2.2.2.19 الإنتاج Production

يُشطر السكروز (محلول 75%) إلى الغلوكوز والفركتوز بوساطة الخلمهة الحمضية باستخدام حمض الهيدروكلوريك والسلفوريك والفسفوريك والكربونيك الفورميك واللاكتيك والطرطريك أو السيتريك، وإنزيمياً، على نحو أقل استخداماً، بوساطة الإنفرتاز. ثم يُستعدّل الحمض المستخدم في الانقلاب بوساطة كربونات الصوديوم أو بيكربونات الصوديوم أو كربونات الكالسيوم وغيرها. ويعطّر aromatized السكر المنقلب بعد ذلك، غالباً بالعسل الطبيعي المنكّه جداً. ولتسهيل التبلور، يُذّر بمزيج السكر المنقلب الذي جرى تصلّبه مسبقاً، ثم يُعبأ/يُرزم بوساطة ماكينات مؤتمتة automated. يتكوّن أيضاً قليل السكريد ("الدكسترين المنقلب") أثناء الانقلاب، غالباً من الفركتوز. وإن الانقلاب الزائد عبر التسخين المطوّل يسبب تلويناً داكناً للمنتج وبعض النكهة المرّة. وأكثر من هذا، يُكوّن تدرك الغلوكوز والفركتوز مستوى ملحوظاً من هيدروكسي ميثيل فرفورال - يمكن استخدامه لاستعراف العسل الاصطناعي.

يُصنّع العسل الاصطناعي السائل من شراب السكروز المنقلب والمستعدّل. ولنع التبلور، يُضاف حتى 20% من شراب النشا المتدرّك على نحو قليل والغنسي بالدكسترين (يتناسب المقدار المضاف طرداً مع وزن المنتج النهائي).

3.2.2.19 التركيب Composition

يحتوي العسل الاصطناعي سكرًا منقلبًا (≤50%)، سكروز (≥38.5%)، ماء (≥22%)، رماد (≥0.5%) وعند الضرورة، منتجات النشا المُسكّرة (≥38.5%). ينبغي أن تكون pH المزيج ≤2.5. وإنّ حامل العبير هو الإستر الإيثيلي لحمض فينيل أسيتيك على نحو أولي، وأحياناً ثنائي الأسيتيك وغيره. أمّا المحتوى من هيدروكسي ميثيل فرفورال فهو 0.08-0.14%. وعادةً ما يلوّن المنتج بملوّّات الغذاء المضمونة الجودة/المرخّصة.

Utilization الاستعمال 4.2.2.19

يستعمل العسل الإصطناعي كمحلّي للخبز ولصنع الكعك (كعك العسل المغطّي باللوز)، وكعكة الزنجبيل gingerbread وغيرها من منتجات الخبز.

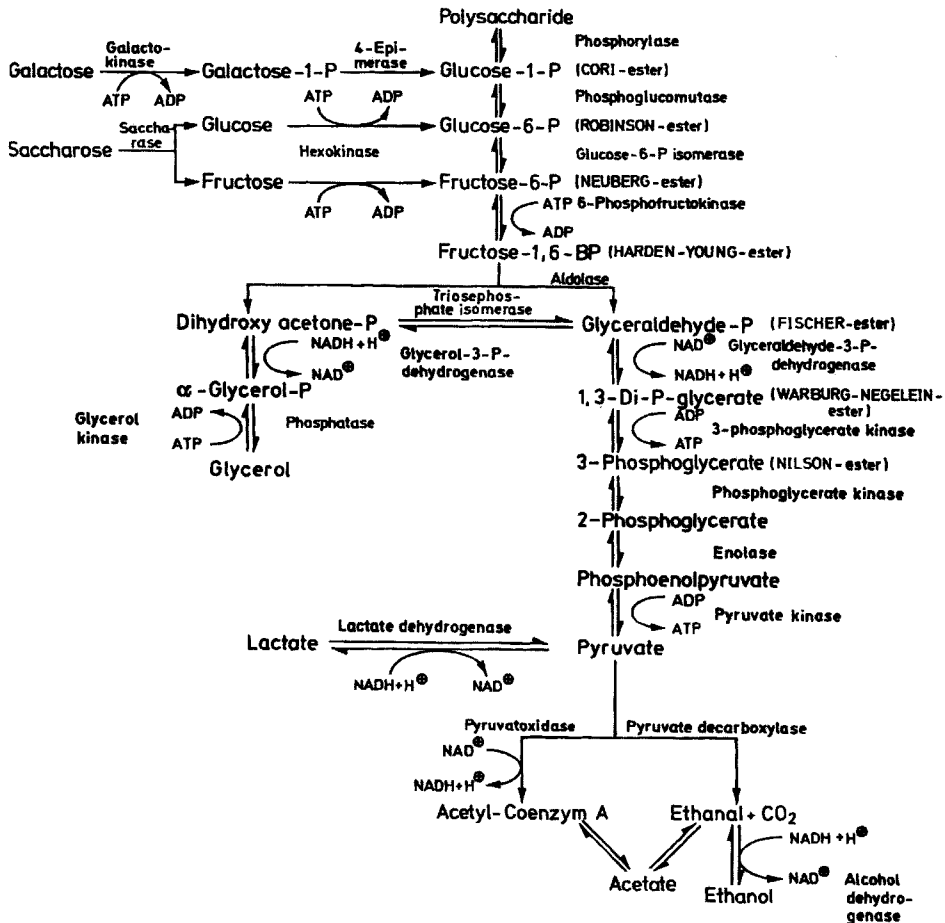
3.19 المراجع

- Zuckeralkohole und Gluconsäure. In: Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. edn., Vol. 24, p. 749, Verlag Chemie: Weinheim. 1983
- Pancoast, H.M., Junk, W.R.: Handbook of sugars, 2nd edn., AVI Publ. Co.: Westport, Conn. 1980
- Pfner, P., Matsui, T., Grosch, W., Guth, H., Hofmann, T., Schieberle, P.: Development of a stable isotope dilution assay for the quantification of 5-methyl-(E)-2-hepten-4-one: Application to hazelnut oils and hazelnuts. *J. Agric. Food Chem.* 47, 2044 (1999)
- Quax, W.J.: Thermostable glucose isomerases. *Trends Food Sci. Technol.* 4, 31 (1993)
- Rymon Lipinski, G.-W. von, Schiweck, H.: Handbuch Süßungsmittel. Behr's Verlag: Hamburg. 1991
- Schiweck, H.: Disaccharidalkohole. *Süßwaren* 22 (14), 13 (1978)
- Schiweck, H., Clarke, M.: Sugar. In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, Volume A25, p. 345, Verlag Chemie, Weinheim, 1994
- Schiweck, H., Bär, A., Vogel, R., Schwarz, E., Kunz, M.: Sugar alcohols. In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, Volume A25, p. 413, Verlag Chemie, Weinheim, 1994
- Shallenberger, R.S., Birch, G.G.: Sugar chemistry. AVI Publ. Co.: Westport, Conn. 1975
- Sturm, W., Hanssen, E.: Über Cyanwasserstoff in Prunoideensamen und einigen anderen Lebensmitteln. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 135, 249 (1967)
- Tegge, G., Riehm, T., Sinner, M., Puls, J., Sahn, H.: Verzuckerung von Stärke und cellulosehaltigen Materialien. In: Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. edn., Vol. 23, p. 555, Verlag Chemie: Weinheim. 1983
- White jr., J.W.: Honey. *Adv. Food Res.* 24, 287 (1978)
- Birch, G.G., Green, L.F. (Eds.): Molecular structure and function of food carbohydrates. Applied Science Publ.: London. 1973
- Blank, I., Fischer, K.-H., Grosch, W.: Intensive neutral odorants of linden honey. - Differences from honeys of other botanical origin. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 189, 426 (1989)
- Crane, E. (Ed.): Honey. Heinemann. London. 1979
- Crittenden, R.G., Playne, M.J.: Production, properties and applications of food-grade oligosaccharides. *Trends Food Sci. Technol.* 7, 353 (1996)
- Fincke, A.: Zuckerwaren. In: Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. edn., Vol. 24, p. 795, Verlag Chemie: Weinheim. 1983
- Hoffmann, H., Mauch, W., Untze, W.: Zucker und Zuckerwaren. Verlag Paul Parey: Berlin. 1985
- Hough, C.A.M., Parker, K.J.; Vlitos, A.J. (Eds.): Developments in sweeteners-1 ff. Applied Science Publ.: London. 1979 ff
- Jeanes, A., Hodge, J. (Eds.): Physiological effects of food carbohydrates. ACS Symposium Series 15, American Chemical Society: Washington, D.C. 1975
- Katan, M.B., DeRoos, N.: Promises and problems of functional foods. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 44, 369 (2004)
- Koivistoinen, P., Hyvönen, L. (Eds.): Carbohydrate sweeteners in foods and nutrition. Academic Press: New York. 1980
- Lehmann, J., Tegge, G., Huchette, M., Pritzwald-Stegmann, B.F., Reiff, F., Raunhardt, O., Van Velthuysen, J.A., Schiweck, H., Schulz, G.: Zucker,

20. المشروبات الكحولية Alcoholic Beverages

تنتج المشروبات الكحولية من السوائل التي تحوي السكريات بعد خضوعها إلى عملية تخمر كحولي. وتوجد السكريات القابلة للاختمار بالخميرة كسكر جاهز أو تنشأ من مواد أولية بعملية انشطار تحللي للنشا والدكسترين التي تعطي سكريات بسيطة. أهم المشروبات الكحولية هي البيرة أو الجعة والنيبيذ والبراندي. وتعرف البيرة الجعة والنيبيذ منذ الحضارات الأولى للإنسان وتنتج في البلاد المتطورة صناعياً. ولم تستعمل عملية التقطير لإنتاج السائل المسكر إلا في مرحلة متأخرة. تصل القيمة الحرارية للإيثانول إلى مستوى عالٍ (29 كيلوجول أو 7 كيلوكالوري/غ).

يلخص الشكل 1.20 مسار امبدن - مايرهوف - بارناس للاختمار الكحولي وتحلل السكر، ونحيل القارئ إلى كتاب مدرسي في الكيمياء الحيوية لمعرفة تفاصيل التفاعلات والأنزيمات الواردة في الشكل السابق.



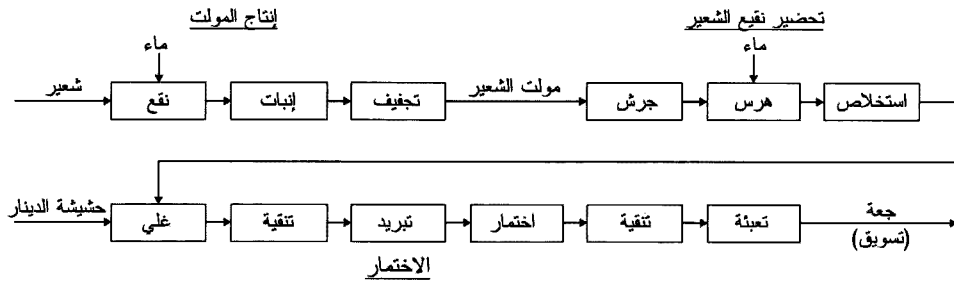
الشكل 1.20: مخطط امبدن - مايرهوف - بارناس لتحلل السكريات والاختمار الكحولي.

1.20 البيرة أو الجعة Beer

1.1.20 مقدمة Foreword

تتطلب صناعة البيرة أو الجعة استعمال الشعير المنبت (مولت)، وحشيشة الدينار، والخميرة، والماء. وهي تتطلب بالإضافة إلى السابق أنواعاً من النشا أو مواد أولية أخرى تحوي السكر مثل أمانط أخرى من المولت الأنسي من القمح أو الحبوب غير المنبته التي يطلق عليها اسم المساندات كالشعير والقمح والذرة والرز، بالإضافة إلى نشا الدقيق ومنتجات هدم النشا والسكريات المتخمرة. ولذلك قد يضطر عند استعمال المواد الأولية الإضافية إلى استعمال ولو جزئياً مستحضرات أنزيمية آتية من الميكروبات.

يعود ما تملكه البيرة أو الجعة من خصائص التنشيط والسكر إلى الأيثانول، وتعود رائحتها ونكهتها ومذاقها المر إلى حشيشة الدينار وإلى المنتجات الناتجة بالتخفيف التنوري ومكونات الرائحة المتشكلة خلال الاختمار، وتعود قيمتها الغذائية إلى ما تحويه من خلاصات ذوابة غير متخمرة (كربوهيدرات، بروتين) ولخيراً يعود تأثيرها المنعش إلى ثنائي أكسيد الكربون، وهو مكون رئيسي. يعطي الجدول 1.20 بيانات عن إنتاج البيرة واستهلاكها، كما يعطي المخطط الموجود في الشكل 2.20 تمثيلاً لإنتاجها.



الشكل 2.20: إنتاج الجعة.

2.1.20 المواد الأولية Raw Materials

1.2.1.20 الشعير Barley

يعد الشعير أكثر المواد الأولية أهمية في إنتاج الجعة. يستعمل في ألمانيا في صناعة الجعة طرز مختلفة من الشعير الربيعي (*Hordeum vulgare convar. distichon*)، تلك التي لها خواص مناسبة لإنتاج المولت. إضافة إلى الشعير السابق يزداد دور الشعير الشتوي ذي الستة صفوف. ومن صفات الشعير ذي القيمة العالية في تصنيع الجعة إعطاء كميات وفيرة من المستخلص الناتج من المولت، ومحتوى عالٍ من النشا مع كمية معتدلة من البروتين (9-10%)، وله درجة عالية من الإنبات (على الأقل 95% من البذور) ونشيط في الإنبات وقابلية جيدة للانتفاخ، ويجب أن تُشمل مقايسة حسية عند تقويم الشعير.

2.2.1.20 المواد الأولية المحتوية على السكر مع المواد النشوية الأخرى

Other Starch- and Sugar-Containing Raw Materials

1.2.2.1.20 مولت القمح Wheat Malt

يتمزج مولت القمح مع مولت الشعير بنسبة 60:40 عند إنتاج صفوة البيرة أو الجعة المخمرة.

2.2.2.1.20 المساندات Adjuncts

يدعم مولت الشعير بمصادر من النشا تضاف على هيئة حبوب غير منبته (مساندات) حتى يمكن تخفيف المهروس بنسبة

15-50% وتشمل هذه المساندات على الشعير، والقمح، والذرة، والرز (المكسر) على شكل دقيق كامل أو رقائق أو دقيق أو جريش.

وهذه المساندات فقيرة بالنشاط الأنزيمي، ولذا من الضروري إضافة مستحضرات أنزيمية ميكروبية تحوي فعاليات α -أميلاز وبروتينيز.

الجدول 1.20: إنتاج الجعة واستهلاكها في 1980، 1997، 2004.

الدولة	الإنتاج (10 ⁶ hl)			الاستهلاك ل/فرد		
	1980	1997	2004	1980	1997	2004
بلجيكا	14.3	14.0	15.4	131	101	93
دانمارك	8.1	9.2	8.4	131	117	90
ألمانيا	92.3 ^a	114.8	106.0	145 ^a	131	116
فنلندا	2.8	4.8	4.6	54	67	84
فرنسا	21.7	19.5	18.1	57		33
يونان	4.1 ^b	3.9	4.4	41 ^b	39	
أيرلندا	6.0	8.1	8.0	122	124	108
إيطاليا	8.6	11.5	13.7	17	25	30
لوكسمبورغ	0.7	0.5	0.4	116	115	
هولندا	15.7	24.7	25.1	86	86	78
النمسا	7.6	9.4	8.9	102	113	109
البرتغال	3.6	6.6	7.3	35	64	62
السويد	3.7	4.9	4.0	47	62	52
إسبانيا	20.0	24.9	30.6	54	67	
المملكة المتحدة	64.8	59.1	58.0	118	104	101
جمهورية التشيك			18.5			161

^a بدون GDR. (جمهورية ألمانيا الديمقراطية).

^b 1990.

يحتوي الشعير غير المنبت زيادة بنحو ثلاثة أضعاف من β -غلوكان عما في الشعير المنبت. وحتى يمكن انقاص اللزوجة لمستخلص الشعير غير المنبت إلى قيمة مساوية لما في الشعير المنبت يجب تدرك β -غلوكان باستعمال أنزيم β -غلوكاناز، الذي يوجد في التحضيرات الأنزيمية البكتيرية.

3.2.2.1.20 الأشرية ومساحيق المستخلصات Syrups, Extract Powders

تم حديثاً إيجاد مساندات لعملية التصنيع على شكل شراب أو مسحوق ما هي إلا مستخلصات أنزيمية أو مستخلصات حمضية للشعير أو القمح أو الذرة نظراً لأن الشكل المألوف لهذه المساندات يحدث تغيرات غير مرغوبة. وبذلك يمكن استعمال شراب من الشعير يصل حتى 45% من إجمالي الهريس.

4.2.2.1.20 مستخلصات المولت، مركبات النقيع Malt Extracts, Wort Concentrates

يلجأ عند إنتاج مستخلصات مولت خالية من حشيشة الدينار أو إنتاج مركبات النقيع مع حشيشة الدينار إلى تبخير النقيع العادي باستعمال التفريغ أو تركيزه بالتجفيف (التجفيف بالتحميد). وتستعمل مثل هذه المركبات بعد تخفيفها. وتتصف مثل هذه المركبات بأن المواد الموجودة فيها وكذلك ميلها إلى إعطاء العكر والضبائية تناقص، لأن التينينات والبروتينات تزال منها خلال مرحلة التبخير.

5.2.2.1.20 تخمير السكريات Brewing Sugars

يضاف السكر والسكر المنقلب وسكر النشا في مرحلة الغلي مع حشيشة الدينار أو قبل تعليب الجعة أو البيرة.

3.2.1.20 حشيشة الدينار Hops

1.3.2.1.20 الخطوط العامة General Outline

حشيشة الدينار مادة هامة ومكون أولي لا يستغنى عنه في إنتاج البيرة أو الجعة. وهي تقوم بعمل تنقية لأنها ترسب البروتينات في النقيع محدثة تغيراً في خصائصه حيث تعطي رائحة خاصة ومذاقاً مرّاً، وتساهم مع الأيثانول وثنائي أكسيد الكربون وبما لها من خواص مضادة للحياة في ثبات الجعة. وإن محتوى البكتين في حشيشة الدينار يعزز القدرة على تكوين الرغوة في الجعة. ونبات حشيشة الدينار (*Humulus lupulus*) طويل، متسلق، حولي، وشديد الاحتمال. وتنمو أزهار النباتات الأنثوية، رغم عدم تلقيحها، بصورة جيدة، وتتجمع على شكل عنقود أزهار قنابات له حراشف رقيقة وكبيرة. وعندما ينضج المخروط يحمص ويتداول تجارياً. يتكاثر هذا النبات خضرياً بزراع قطع من الجذور الطازجة. وعادة تحصد المخاريط في شهر آب أو أيلول وتجفف وتضغط في بالات (Bales). تحوي الغدد في الجزء العلوي والسفلي من القنابة على مواد مرة الطعم بالإضافة إلى الزيوت العطرية. يعطي الجدول 2.20 بيانات عن إنتاج حشيشة الدينار.

الجدول 2.20: إنتاج حشيشة الدينار في 2006 (1000 طن)

حشيشة	الدولة	حشيشة	القارة
34	ألمانيا	129	العالم
26	الولايات المتحدة	23	أفريقيا
23	أنويبا	-	أمريكا ال وسطى
22	الصين	26	أمريكا الشمالية
5	جمهورية التشيك		أمريكا الجنوبية
3	بولندا		والكاربيسي
2	المملكة المتحدة	25	آسيا
2	كوريا	53	أوروبا
2	سلوفينا	2	أوقونوسيا
1	أسيانيا		
1	أستراليا		
1	فرنسا		
1	ألبانيا		
98	Σ (%) ^a		

^a إنتاج العالم = 100%.

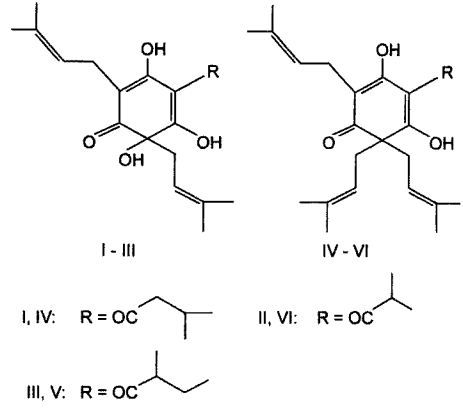
2.3.2.1.20 Composition التركيب

يوضح الجدول 3.20 بيانات عن تركيب حشيشة الدينار، وأهم مكوناتها على الإطلاق المركبات ذات الطعم المر، حيث توجد في حشيشة الدينار الطازجة على صورة α -الحموض (قارن الصيغة 1.20): هومولون (I)، كوهومولون (II)، أو ادهومولون (III)، وأيضاً على صورة β -الحموض: لوبولون (IV)، كولوبولون (V) وأدلوبولون (VI). وهذه المركبات السابقة عرضة إلى التغير خلال التحفيف والتخزين والمعالجة التصنيعية لحشيشة الدينار. وهذه التغيرات تتضمن عادة تصاوغ وأكسدة مع أو بدون بلمرة، ونتيجة لذلك يتكون عدد كبير من المنتجات الثانوية.

الجدول 3.20: تركيب حشيشة الدينار

المكون	المحتوى ^a (%)	المكون	المحتوى ^a (%)
مركبات مرة	18.3	ألياف خام	15.0
زيت عطري	0.5	رماد	8.5
فينولات عديدة	3.5	الخلاصة الخالية من	
بروتين خام	20.0	النتروجين	34.0

^a كنسبة مئوية من المادة الجافة، محتوى الرطوبة تقريباً 11%.

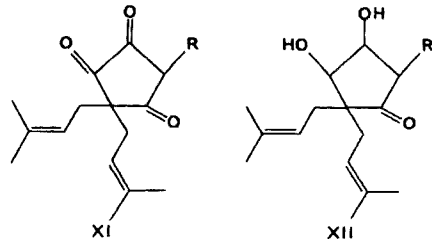
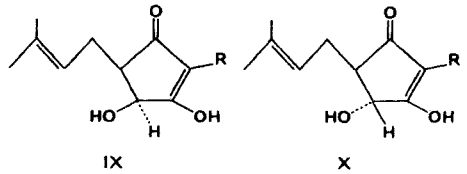
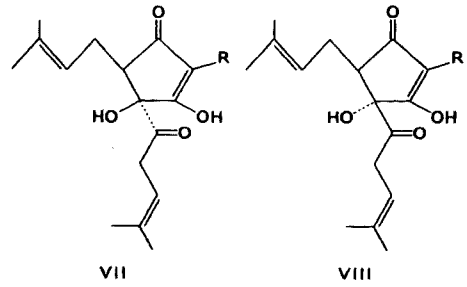


الجدول 4.20: محتوى هومولون ولوبولون في حشيشة الدينار من مصادر مختلفة (الأرقام بـ %)

حشيشة الدينار	الحموض-β			الحموض-α	
	أدلوبولون	كولوبولون	لوبولون	أدهومولون	كوهومولون
يابان	11	68	21	13	41
أمريكا	11	57	32	12	34
هليزوتو	12	43	45	14	27
الجعة الشمالية	11	43	46	12	24
ساز	12	37	51	12	21

تختلف جودة وشدة المذاق المر الذي تعطيه المركبات الثانوية. ولذلك يعتمد تقويم حشيشة الدينار على أساس تعيين تركيب المركبات الإفرادية للحموض ألفا والحموض بيتا، بدلاً من معرفة المحتوى الكلي للمواد المرة. وكما يُبين الجدول 4.20 شدة اختلاف تركيبها حسب منشأ حشيشة الدينار. تتحول خلال غليان حشيشة الدينار متصاوغات هومولوس إلى ايزوهومولوس (مركبات مقرونة، VII؛ مركبات مفروقة، VII؛ قارن مع الصيغة 2.20)، وهي مركبات أكثر ذوباناً وأشد مراراً من المركبات الأولية. ويمكن أن تتحول مركبات ايزوهومولون إلى حموض هومولينيك (IX)، (X، التي تملك فقط نحو 30% من الطعم المر الموجود في ايزوهومولونس.

إن مركبي هولوبونس (XI) ولوبوتريونس (XII) من المنتجات الثانوية لمركب لوبولونس. وهما يتميزان بصورة استثنائية بمذاق مر لطيف وسار أكثر من المركبات التي أتت منها. وعليه فإن المذاق المر للجعة يعود بصورة أولية إلى جزء هومولون.



(2.20)

يُعطى الجدول 5.20 مركبات الرائحة في حشيشة الدينار الجافة. ويلاحظ وجود أنديكاتريين و-تتراين، التي تملك رائحة تشبه البلسم وعطرية وتشبه الصنوبر. وتعود هذه الهيدروكربونات وبالذات ميرسين ولينا لول إلى مركبات تعطي رائحة مميزة لحشيشة الدينار.

الجدول 5.20: مواد الرائحة القوية في حشيشة الدينار.

المركب	التركيز مغ/كغ جوامد
Myrcene	3200
R-Linalool	68
Butyric acid	28
Hexanoic acid	21
Pentanoic acid	20
Nonanal	3.6
2-Methylpropionic acid	2.4
3-Methylbutyric acid	2.3
2-Methylbutyric acid	1.5
Hexanal	1.5
4-Vinylguaiaicol	1.5
2-Methylbutyric acid methylester	0.15
(E,Z)-1,3,5-Undecatriene	0.076
(E,Z,E)-1,3,5,9-Undecatetraene	0.045
(Z)-3-Hexenal	0.029
1,3,5,8-Undecatetraene ^a	0.024
Isobutyric acid ethylester	0.023
1-Octen-3-one	0.022
2-Methylbutyric acid propylester	0.0018

^a الكيمياء الفراغية غير معروفة.

3.3.2.1.20 Processing

تُجفف حشيشة الدينار الطازجة في تنور خاص بها يمر فيه تيار من الهواء الساخن (30-65°م) حتى تصل إلى رطوبة 10-8%، على أن يتبع ذلك إعادة إحكام للرطوبة بصورة تصل إلى 11-12%.

بالإضافة إلى المخاريط الزهرية التي تتعرض إلى فقد جودتها حتى لو وضعت في شروط تخزين ملائمة فإن استعمال المنتجات المصنعة من الحشيشة مقبول.

يستحصل على مسحوق حشيشة الدينار (محتواها المائي 3-8%) بالتحفيف وطحن المخاريط الزهرية، مما يؤدي إلى أن تكون مواد الرائحة الفعالة أكثر قابلية للاستخلاص. يعزل قبل الطحن جزء من المواد الحاملة ويحصل بذلك على مركبات غنية بـ لوبولين.

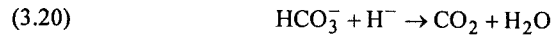
يتم استخلاص حشيشة الدينار بمزيج من الماء ومذيب عضوي (مثل الكحول، ثنائي إيثيل أثير)، لإعطاء مستخلصات ذات تركيب مختلف. وحدثاً استعملت طريقة لاستخلاص حشيشة الدينار تعتمد على ثنائي أكسيد الكربون فوق الحرج كما توضحت أهميتها.

ويعد استعمال المستخلصات المتصاوغة الذي يتم فيه تصاوغ هومولون إلى ايزومولون بالمعالجة الحرارية مناسباً في إجراءات تصنيع حشيشة الدينار على البارد. ويتم هذا التحول في إجراءات تصنيع حشيشة الدينار بالطريقة التقليدية عبر غليان النقيع لمدة طويلة. تستعمل مستخلصات التصاوغ في مرحلة الاختمار الرئيسية أو في مرحلة متأخرة من عملية تخمير الجعة.

يؤدي غلي حشيشة الدينار إلى فقد نسبة كبيرة من مكونات الزيت مع البخار. وتتعرض رائحة حشيشة الدينار في المنتج إذا اضيفت قبل فترة بسيطة من انتهاء الغليان أو عند استعمال راتنجيات حشيشة الدينار أو مستخلصات مركزه. تساهم المكونات الفينولية الموجودة في حشيشة الدينار في تخثر البروتينات خلال عملية غلي النقيع. وقد يترسب جزء من معقدات البروتين - تانين في درجة حرارة منخفضة بعد تخزين طويل مؤدياً ذلك إلى حدوث عكر في الجعة.

4.2.1.20 ماء التخمير Brewing Water

يؤثر الماء المستخدم في تحضير النقيع في معامل صناعة الجعة تأثيراً عظيماً في جودة الجعة وخصائصها. تغير مكونات الأملاح في الماء pH الهريس والنقيع. ترفع أيونات الكربونات الحامضية الـ pH، بينما Ca^{+2} و Mg^{+2} تسبب انخفاضاً في pH. وإن تسخين الماء الذي يحوي كربونات حامضية يزيد من قلوية الماء كما في المعادلة



حيث ينزاح التوازن إلى اليسار، خلال التسخين ويتصاعد CO_2 كغاز. أما أيونات Ca و Mg فتتفاعل مع الفوسفات الثانوية في النقيع وتشكل فوسفات رباعية غير ذوابة، ومحركة البروتونات، التي تضاف إلى حموضة الماء.



تُعطي كبريتات المغنيزيوم إلى الجعة عندما تكون في تركيز عالٍ مذاقاً مرّاً غير سار. وتحدث أيونات أملاح الحديد والمنغنيز عكراً وتبدلاً باللون وتدهوراً في الطعام. تعيق تراكيز من NaCl أو النترات (>360 ملغ/ل)، وهي تراكيز عالية تتدخل في عملية الاختمار. ترجع خلال الاختمار ترجع النترات إلى نترت، وهي مادة سامة للخميرة.

أن الخصائص الفريدة للأنماط المختلفة من الجعة (Munich، Burton-on-Trent، Pilsen، Dortmund)، ترجع تاريخياً بدون أي شك إلى الماء المستعمل في صناعة الجعة في تلك الأماكن التي تنتج الأنواع المذكورة سابقاً، لأنه من المعروف أن القلوية المتبقية تلعب دوراً رئيسياً. فالماء المنخفض في الكربونات الحامضية الذوابة لأيونات الكالسيوم والمغنيزيوم والصدوديوم

أو البوتاسيوم وكذلك الكربونات والهيدروكسيلات الذوابة مناسب للجنة الخفيفة والغنية بحمضيشة الدنيا، مثل جعة Pilsener، بينما الماء القلوي مناسب للجنة الداكنة، مثل بيرة Munich (ميونخ). تتجه معظم المعالجات التي تتم على الماء المستخدم في صناعة الجعة إلى إزالة الكربونات. وعادة ما يتم ذلك عبر التسخين مع ماء الكلس. وتحدث طراوة في الماء عند إضافة ماء الكلس بدون تسخين. ويعد من الفوائد إزالة الملح الزائد باستعمال راتنجيات تبادل أيوني. ويمكن اليوم معالجة أي ماء حتى يعطي الاحتياجات المرغوبة لنوع الجعة.

5.2.1.20 خمائر البيرة أو الجعة Brewing Yeasts

لا يستعمل في صناعة الجعة إلا ذريّات من السكرياء *Sacchoromyces*. وتميز بين نمطين: خمائر الاختمار العلوية للحرارة الأعلى من 10°م، وخمائر الاختمار السفلية المستعملة في حرارة حتى الصفر. ترتفع خمائر الاختمار العلوية مثل السكرياء الجعوية *Sacchoromyces cerevisiae* Hansen إلى السطح خلال الاختمار حيث تتجمع مع بعضها بشكل براعم، وتقوم بتخمير الرافينوز جزئياً فقط لعدم احتوائها أنزيم ميلي بياز. أما خمائر الاختمار السفلية، مثل *Sacchoromyces carlsbergensis* Hansen فتستقر في الأسفل خلال الاختمار وتقوم بتخمير جميع السكريات ومن ضمنها الرافينوز. وهناك خمائر ذات مقدرة على التخمر عالية وتبقى معلقة لمدة طويلة، معطية سرعة اختمار عالية. أما الخمائر ضعيفة المقدرة على الاختمار فتقوم بالتندف في مرحلة مبكرة وتستقر في القاع (خمائر عالية التندف) وبالتالي غير قادرة على الاستمرار بالاختمار النشط وهناك الآن مزارع نقية لذريات كثيرة من الخمائر وتشتق من خلية خميرة إفرادية وتستعمل كخميرة بادئ في عمليات معامل الجعة. فبعد مرحلة الاختمار الرئيسية، يؤخذ جزء من الخميرة ويضاف إلى النقع المحضر الطازج حتى تغدو الخميرة عديمة الفائدة بسبب تلوثها أو تنكسها. ومن الممكن في هذا النمط القيام بصورة مستمرة في انتقاء ذريات خميرة مناسبة لهدف محدد.

3.1.20 تحضير المولت (مستنبت الحبوب) Malt Preparation

تنقع الحبوب في الماء وترك لتستمر في الإنبات. ويجفف الناتج من المولت الأخضر يجفف ويحمص باعتدال إلى مولت داكن قليلاً أو كثيراً وغني بالرائحة ومجفف بالتنور. وخلال التصنيع تزال الجذور الصغيرة من المولت. ويقدر الفقد نتيجة عملية المولت هذه بنحو 11-13% من الوزن الجاف ويخزن قبل استعماله لمدة 4-6 أسابيع.

1.3.1.20 النقع Steeping

تنقع بذور الحبوب في الماء لزيادة رطوبتها والتحريض على الإنبات. ويبلغ محتوى الماء 42-44% للمولت الفاتح و44-46% للمولت الداكن. وعادة ما يتم تناوب إضافة ماء النقع وحذفه. وينقع الشعير أولاً لمدة 4-6 ساعات في ماء درجة حرارته 15°م وبصورة يعدل محتواه من الماء إلى نحو 30%. يتبع ذلك فترة جفاف تدوم لمدة 18-20 ساعة، حيث تنتفخ الحبوب وتبدأ العمليات الأنزيمية بسرعة. وفي المرحلة الرطبة الثانية من عملية النقع توضع الحبوب في ماء حرارته 18°م للحصول على محتوى رطوبة 38% في خلال ساعتين. ولذلك يُحتاج إلى تهوية جيدة في جميع المراحل لطرد CO₂ الناتج بعملية التنفس. وعادة ما تكون درجة حرارة النقع 12-24°م. وتخدم المعاملة القلوية (NaOH, CaO) لماء النقع في تخفيف التلوث الميكروبي وإزالة بولي فينولات غير المرغوبة من القشور.

2.3.1.20 الإنبات Germination

توضع الحبوب عندما تصل رطوبتها إلى مستوى مرغوب (بعد نحو 26 ساعة) في صندوق الأنبات (المنبت) أو في براميل في حالات قليلة حتى يمكن أن تستكمل إنباتها. ويزال CO₂ مع الحرارة عبر نفخ هواء رطب (500م³/طن). تظهر البراعم في

الدرجة 16-18°م في مدة 16-20 ساعة. ونجد في البداية أن الماء يزداد في الشعير إلى نحو 41% وذلك بالرش ثم يزداد إلى 47% لدعم استمرار الإنبات. ويستمر نمو الجذيرات إلى نحو 1.5 مرة من طول حبة الحبوب. وفي نهاية العملية التي تستغرق كلها نحو 40-50 ساعة تخفض الحرارة إلى 11-13°م. وتسمح التشريعات القانونية في بعض الدول إضافة مواد محرصة على الإنبات لتسريعه، مثل حمض جبيريليك.

3.3.1.20 التجفيف التنوري Kilining

تسمى الحبوب المنبته باسم المولت الأخضر وفيها 43-47% رطوبة. وتجفف في تنور لتعطي مولت قابل للتخزين، رطوبته 2.5% (داكن) أو 4.5% (لاكر Lager).

يجتاح المولت الفاتح تجفيفاً سريعاً بصورة لا يتاح لتفاعل *Maillard* أن يعمل بوضوح. ويتم ذلك في تنور عالي الإنجاز وفي درجة حرارة ترفع من 50 إلى 65°م يسخن الشعير ويتوقف الإنبات فوق حرارة 40°م وتخفض الرطوبة إلى 20%. في حين نجد أن نشاط أنزيمات الهيدروليزات (اندوبيبتيدازات، α -أميلاز) مستمر في الازدياد. وينجز التجفيف النهائي بالدرجة 85-82°م، مما يحدث فقداً للأنزيمات.

أما في عملية إنتاج المولت الداكن فيجفف ببطء شديد بصورة تكون فيها حرارة المواد أعلى مما هي عليه في المولت الفاتح. ورغم أن هذه المعاملة تؤدي إلى تثبيط الإنبات إلا أنه يتبقى فترة تمديد يزداد فيها نشاط أنزيمات الهيدروليزات. حيث تندرك وبشدة البروتينات والكربوهيدرات إلى طلائع لتفاعل *Maillard*، وأخيراً يجفف المولت بسرعة في الدرجة 100 إلى 105°م، ويعطي تفاعل *Maillard* لوناً قوياً ومواد رائحة قوية.

4.3.1.20 العمليات المستمرة Continuous Processes

طورت عدة أنواع من الإنشاءات لخطوط مستمرة لمراحل النقع والإنبات وأحياناً تضم التجفيف بالتنور، وفيها يتم توفير واضح في الزمن اللازم لإنجاز العمليات السابقة. فالنقع في هذه الحالة يتم إنجازه في مرحلة غسيل واحدة على أن يتبعها رش الماء مع النقل المستمر إلى مرحلة الإنبات، وتضبط ظروف العملية بوساطة هواء مضغوط. وفي بعض إنشاءات الخطوط ينقل المولت إلى المراحل المختلفة، بينما في الخطوط الأخرى يبقى في الصندوق نفسه من النقع حتى التجفيف بالتنور.

5.3.1.20 المولت الخاص Special Malts

يحضر المولت الخاص لأغراض عديدة. يحصل على المولت المكرمل الداكن بحجزه في الدرجة 60-80°م لتحويل النشا الموجود فيه إلى سكريات ثم بعدها إجراء التخمير في الدرجة 150-180°م حتى الحصول على الدرجة المطلوبة من اللون. وهذا النوع من المولت الغنسي بلونه حال من نشاط أنزيم الديستاز ويتميز بأنه يعطي رغوة جيدة ويستعمل في معظمه من أجل الحصول على جعة معطرة وجعة قوية من نوع bock. أما المولت خفيف الكرملة فيحصل عليه في طريقة مشابهة، ولكنه يعالج بدرجة حرارة منخفضة بعد تحويل النشا إلى سكر وهكذا يحافظ فيه على النشاط الأنزيمي. ويتصف بأن لونه فاتح ويعطي جعة لها قدرة زائدة على تشكيل الرغوة وذات قوام ممتلي. يحصل على المولت الملون بعملية تخمير للمولت المخفف بالتنور في الدرجة 190-220°م، مع حذف مرحلة تحويل السكريات، ويستعمل لزيادة شدة لون البيرة الداكنة.

4.1.20 تحضير النقيع Wort Preparation

يعثر المولت المطحون الحشن في الماء، وخلال ذلك تقوم أنزيمات المولت بملهمة النشا والمكونات الأخرى، ثم يصفى الناتج ويحصل على سائل صافي قابل للاختصار يسمى سائل النقيع (wort)، الذي يلتقط نكهة الجعة النموذجية عند غليانه مع حشيشة الدينار.

1.4.1.20 المولت المطحون Ground Malt

يتفتت المولت عبر مروره بعدد من اسطوانات الطحن والغرابيل، حيث تجمع نواتج الطحن مع القشور ومنتجات الطحن الوسطية والدقيق ضمن نسب مئوية مرغوبة. فإذا استعمل دقيق الحبيبات زاد مردود الاستخلاص ولكن تنشأ المشاكل عند ترشيح النقيع. ولذلك يفضل استخدام الطحن الرطب لأن التداول خلال الترشيح أفضل ولإعطائه مردوداً أعلى من القشور السليمة، بالإضافة إلى مردود استخلاص عالٍ ومرغوب. وإجراء الطحن الرطب تعذّل رطوبة المولت إلى 25-30%، وبعدها يجري الطحن عبر استعمال عدد من الأسطوانات ويعالج ناتج الطحن مباشرة لتحضير النقيع.

وقد طور صنع مكائن خاصة بتحضير النقيع ضمن خطوط مستمرة لضمان تحديد زمن نقع معروف وبالتالي لمنع حبوب المولت من أن تغدو زلقة أو تكتسب قواماً هلامياً عند طول فترة النقع.

2.4.1.20 استخلاص المولت Mashing

يتم في هذه الخطوة تحويل دقيق المولت إلى عجينة بإضافة ماء التخمير في أوعية قابلة للتسخين ومع تحريك محتوياتها حيث يتم تدرك وذوبان جزئي بالأنزيمات الموجودة في المولت.

يضاف لكل 100 كغ من المولت 4-5 هكتولتر (hl) ماء للجنة الخفيفة 3-3.5 و h1 للجنة الغامقة اللون. وتُقسم كمية الماء السابقة إلى جزء رئيسي يستخدم في الحصول على المستخلص الناتج من الهريس وإلى أجزاء عدة تستخدم بعد الاستخلاص لغسيل وجرف ما بقي من المستخلص في القشور. ولا شك أن تتبع أرقام pH ودرجة الحرارة خلال الاستخلاص له أهمية فائقة لتعيين تركيب النقيع، ومن ثم نمط وجودة البيرة. وقد حدد أن النشاط النموذجي المفضل لأميلازات الموجودة في المولت يكون في درجة الحرارة 70-75°م وضمن 5.6-5.8 pH، أما بيتا أميلازات المولت فهي بين 60-65°م و5.4-5.6 pH، بينما النشاط المفضل النموذجي لأنزيمات أندوبيبتيدازات المولت فهي بين 50-60°م وضمن 5.0-5.2 pH. ومن هنا فإن مستخلص النقيع ذا pH القريب من 6 لا يهيئ الشروط النموذجية المفضلة لعمل الأنزيمات بدون إجراء تعديل مسبق في pH السابق. يستخدم أسلوبان لضبط الحرارة في غلي المستخلص: استعمال الغليان، أو النقع. ففي طريقة الاستخلاص بالغليان decoction ترفع درجة الحرارة الأولية لكامل الهريس وذلك بأخذ جزء من الهريس وتسخينه إلى درجة الغليان وإعادةه إلى كامل الهريس في وعاء الاستخلاص. وعامة تتم الإعادة مرة واحدة أو مرتين أو ثلاثاً تجارياً. وتستعمل الإعادة لثلاث مرات في الحصول على الجعة الداكنة، والإعادة لمرتين في الحصول على البيرة الخفيفة، والإعادة لمرة واحدة لأنواع البيرة كافة. وسوف نصف فيما يلي وباختصار طريقة الإعادة لثلاث مرات: يمزج المولت المحروش في وعاء الهرس بالماء بدرجة 37°م، ويُسحب الجزء الأول، ويسخن للغليان ويعاد إلى وعاء الهرس. وفي هذه الطريقة ترتفع درجة حرارة كامل الهرس إلى 52°م. وإعادة هذا الأسلوب مرة ثانية وثالثة يؤدي إلى رفع درجة حرارة كامل الهريس إلى 75°م. وتنتهي عملية الاستخلاص عندما تصل درجة حرارة الهريس إلى 74-78°م.

وعندما توجد حالة يكون فيها المولت القابل للذوبان قليلاً، حيث لم يتم تمزق الأغشية التي تحوي النشا، فإن التدرك بالانزيمات ومردود الاستخلاص يتحسن بالتوقف لفترة في الحرارة 47-50°م لإتاحة الفرصة لعمل الأنزيمات. وهذا يؤدي إلى تأخر تعطيل الأنزيمات. ونجد في الطرف المقابل عند الرغبة في الحصول على جعة قليلة الكحول يتم سحب مستخلص المولت وهو في الدرجة 37°م إلى الماء العالي مما يؤدي إلى رفع حرارته إلى 70°م وإلى تعطيل شديد للأنزيمات.

أما في طريقة الهريس المنقوع، المستعملة بكثرة في انكلترا للحصول على الجعة قمية التخمر، فلا يتم الوصول إلى درجة الحرارة النهائية في استخلاص الهريس بصورة تدريجية وإنما عبر حقن البخار أو إضافة الماء الحار، إلا أن البرنامج الحراري يمكن

أن يتنوع كما في طريقة الاستخلاص بالغلجان decoction.

3.4.1.20 الترشيح Lautering

يتم فصل النقيع عن البقايا غير الذائبة للحبوب بطريقة تقليدية في وعاء الترشيح، وهو وعاء مثقب ليس له قعر، حيث تشكل القشور والرواسب الأخرى طبقة سمكها تقريباً 35 سم في أسفل وعاء الترشيح وتعمل كمرشح يمر خلالها المستخلص أو النقيع. يضح ثانياً السائل العكر الخارج من المرشح (ويسمى النقيع العكر) وتركيز مستخلصه 16-20% إلى وعاء الترشيح وللحصول على مزيد من النقيع تغسل الحبوب 3-4 مرات بالماء. تستعمل المعامل الحديثة الآن لأجراء الترشيح معدات خاصة، يتم فيها ترشح المستخلص بطريقة مستمرة أو متقطعة. يستخدم المتبقي من عملية الترشيح علفاً للحيوانات.

4.4.1.20 غلي النقيع مع حشيشة الدينار Wort Boiling and Hopping

يتم غلي النقيع وحشيشة الدينار أو منتجها في قدر التخمير (قدر الحشيشة) الذي يجمع منه النقيع الأولي والنقيع التالي من خطوة الترشيح، تعدل كمية حشيشة الدينار المضافة حسب نوع ودرجة جودة البيرة المرغوبة، وإن كمية من مخاريط الحشيشة في الهكتولتر هي للبيرة المعتقة الخفيفة Lager 130-150 غ، ولنوع البيرة Dortmund 180-220 غ، ولبيرة بلسنر Pilsener 400-250 غ ولبيرة ميونخ الداكنة 130-170 غ، ولبيرة المولت molt beer و بوك bock 50-90 غ. حيث أن العامل الهام هو محتوى المادة المرة في حشيشة الدينار المختارة. إن الاستفادة من المادة المرة (حموض ألفا) هي 30-35% فقط. يؤدي الغليان لمدة 70-120 دقيقة إلى تركيز النقيع، وتخثر البروتين (الذي يسمى كسر التشكل)، وإذابة مكونات حشيشة الدينار وتحولها إلى مكونات مرة على شكل الأيزو، بالإضافة إلى تعطيل الأنزيمات. وأخيراً يبرد النقيع الساخن ويرشح ويدفع الهواء فيه وتضاف الخميرة. يستبدل في المعامل الحديثة القدر التقليدي لعمل النقيع بقدر الدواما المتصل بقطعة للطبخ خارجية. وفي هذه الطريقة يُحصل على نوعية أفضل من الجعة بالإضافة إلى قصر زمن الغليان، ويتم فصل النقيع عن حشيشة الدينار المغسولة في القدر نفسه. تعطي الطريقة التي يستعمل فيها الغليان بالضغط (غليان النقيع إلى درجة حرارة عالية حتى 150°م) جعة ذات مذاق مطبوخ غير سار.

5.4.1.20 العمليات المستمرة Continuous Processes

تبدل الجهود لتقديم خطوط عمليات تصنيع مستمرة يدخل فيها مبادلات حرارية حرصاً على توفير الطاقة وجعل خط الإنتاج صديق للبيئة من جهة استرجاع الطاقة من البخار الخارج من الخط. تتم معالجة النقيع، أي إزالة العوالق المشككة خلال الغليان (وهي معقدات بروتين بولي فينول، قارن 1.18.2.5.8) في قدور دوامة (ويحتمل أن تجمع مع تجفيف النقيع) أو في أجهزة تنبذ مستمرة. وبعد التبريد إلى درجة حرارة استرجاع الخميرة (8-°م) يفصل الراسب المتكون بالترشيح أو بالتردد المركزي.

5.1.20 الاختمار Fermentation

1.5.1.20 الاختمار القاعي Bottom Fermentation

يشمل الاختمار القاعي خطوة أولية وأخرى ثانوية. ففي الخطوة الأولى يُضح النقيع البارد، الذي تركيزه حوالي 6.5-18%

من الكتلة الجافة المستخلصة من المولت (نقيع أساسي)، إلى خزانات الاختمار، الموجودة ضمن أقبية الاختمار المبردة إلى 5-6°م. وهذه الخزانات مصنوعة من اسمنت مغطى بطبقة من البلاستيك، ثم بطبقة أنامل من الفولاذ الذي لا يصدأ أو الألومنيوم أو فولاذ V₂A. يُلقح النقيع بالخميرة على هيئة روبة سميكة من *Saccharomyces Carlsbergensis* بمعدل 0.5-1.0 l/hl، ويستمر الاختمار في الدرجة 8-14°م حتى يتم تحويل 90% من الخلاصة القابلة للاختمار. وينجز الاختمار الأولي في 7-8 أيام، وفيها يتم تفتت الخميرة، أي تتندف وتستقر في القاع. بعدها تنقل الجعة إلى خزانات كبيرة ونظيفة. وينتج خلال الاختمار 4% إيثانول إذا كان مستخلص النقيع تركيزه 12%.

توضع الجعة "الخضراء" في خزانات لمدة 1-2 شهر بدرجة حرارة 1-0°م حتى يتم عليها الاختمار الثاني. ويحصل على الجعة الرائحة برسوب الخميرة وفصل معقدات البروتين - فينول (قارن 18.1.1.8). تتكاثر الخميرة بمعدل 4-5 مرات كميتها الأصلية وتحصد بعد الاختمار. وتستعمل عدة مرات حتى تتلوث بيولوجياً وتفقد قدرتها على الاختمار.

2.5.1.20 الاختمار القمي Top Fermentation

يستمر الاختمار الأولي في خزانات التخمر بدرجة حرارة أعلى (18-24°م) من الاختمار القاعي، ويحتاج إلى مدة كلية 3 أيام. تبنى الخميرة على قمة الخزان طبقة غطاء صلبة. وتزال بأجزاء متميزة (كتلة حشيشة الدينار، كتلة الخميرة، الكتلة الأخيرة). أما الاختمار الثاني في هذا الاختمار القمي فيتم ببطء شديد ويمكن أن يستمر إما في الخزانات وإما في القوارير. فمعظم من يستخدم الاختمار القمي هو إنجلترا وبلجيكا، ويستخدم في ألمانيا في إنتاج جعة Weiss، Altbier، Kolsch، وهي نوع خفيف لاذع مصنوع من القمح.

3.5.1.20 العمليات المستمرة، الطرق السريعة Continuous Processes, Rapid Methods

هناك عدة طرق تصنيع مستمرة تقدم تخمراً سريعاً، وتستفيد من الخمائر المحبة للحرارة، ودرجة حرارة الاختمار العالية بالإضافة إلى التهوية الشديدة للنقيع.

6.1.20 التعبئة Bottling

تُرشح الجعة بعد التعتيق عبر وسادة قطنية وبعض السيليكات، بعد أن يتم على الغالب تنقيتها مسبقاً عبر وسادة تربة كسيل جور أو بالطرود المركزي. وبعد ذلك عبر مساعدة جهاز تعبئة البراميل تُملاً وهي خالية من الرغوي إلى براميل قابلة للنقل أو صهاريج معدنية ويمكن استعمال براميل خشب البلوط أو براميل حديد مغطى بطبقة خاصة أو براميل النيوم أو فولاذ V₂A. يستمر في التعبئة من خزانات التعبئة في طريقة مؤتمته بالكامل. ويمكن استعمال علب مطلية بالقصدير أو النيوم. تعطي بسترة البيرة ثباتاً بيولوجياً للجعة للتصدير إلى الخارج. ولتجنب حدوث العكر الراجع إلى ترسب البروتين والمؤدي إلى تغير في النكهة تسخن الجعة إلى 60-70°م في حمام مائي أو بالبخار. وغالباً ما تستر الجعة بالدرجة 62°م لمدة 20 دقيقة. ولإتمام التعبئة بالتعقيم تسخن الجعة إلى 70°م لمدة 30 ثانية أو يتم إمرارها عبر مرشحات ميكروثوية (حجوم ثقبها أقل من حجم البكتريا) وتسكب مباشرة إلى قوارير أو علب معقمة. يجب تجنب التغيرات الحرارية خلال التخزين والنقل إذا أريد المحافظة على جودة الجعة.

7.1.20 التركيب Composition

1.7.1.20 الأيثانول Ethanol

تبلغ كمية الإيثانول، التي لها تأثير هام جداً في الرائحة، 1.0-1.5% وزناً في الجعة الغنية بالخلصات وقليلة التخمر،

1.5-2.0% في الجعة الضعيفة، والخفيفة 3.5-4.5% للجعة الكاملة، و 4.8-5.5% للجعة القوية. وتحتوي كحولات عليا مثل 2-ميتيل بوتانول، 3-ميتيل بوتانول، ميتيل بروبانول و2-فينيل ايثانول، ولكن بكميات صغيرة جداً.

2.7.1.20 المستخلص أو الخلاصة Extract

تختلف كمية المكونات اللاكحولية للجعة ضمن مجال واسع من 2-3% للجعة السادة و8-10% للجعة القوية. وهذه المكونات هي المواد الجامدة في الجعة و80% منها كربوهيدرات ومعظمها ديكستريانات. يمكن حساب محتوى الجوامد في النقيع الأصلي قبل الاختمار من كمية الجوامد (E وزن %) وكمية الكحول (A وزن %) في الجعة الناتجة. وتعتمد الحسابات على معادلة الاختمار: وهي أن جزئين بالوزن من السكر يعادل وزن جزء واحد كحول. ولذا تُحسب كمية الجوامد الموجودة في النقيع، وهي تمثل عادة قياساً للمدى استخدام المولت، إذا رمزنا لها بالحرفين (St) وتعني "Stemwort" في المعادلة الآتية:

$$St = \frac{100(E + 2.0665 A)}{100 + 1.0665 A} \quad (5.20)$$

وكمثال إذا كان كمية الجوامد (E) في الجعة 3% (w/v) وكمية الكحول (A) 5.0% (v/v) فإن كمية الجوامد في النقيع قبل الاختمار 12.6% (w/v). أن محتوى النقيع الجذعي (Stemwort) في ألمانيا هو 2-5.5% للجعة السادة، 7-8% للجعة الجرع (الجاهزة للسكب)، 11-14% للجعة الكاملة وفوق 16% للجعة القوية.

3.7.1.20 Acids الحموض

يُعدُّ ثنائي أكسيد الكربون وإلى حد كبير أنه المسؤول عن الصفة المنعشة وثنائية الجعة، حيث يوجد بتركيز 0.36-0.44% في الجعة قاعية الاختمار، وفي جعة فيس Weiss تصل كميته إلى 0.6-0.7%، وإذا بلغت كميته أقل من 0.2% يعطي جعة مسطحة (تفهة) وكاملة. تحتوي الجعة كميات صغيرة من حمض لاكتيك والخل، فورميك، سكسينيك، إضافة إلى حمضي 9,10,13- و9,12,13- ثلاثي هيدروكسي أوكتا ديكنونيك. وفي الحقيقة وجد 2.1 ± 9.9 ملغ/ل في خمسة أنواع من الجعة مع حمض 9(S), 12(S), 13(S)- ثلاثي هيدروكسي-10(E)-أوكتا ديكنونيك، الذي يعد المكون الرئيسي حيث يمثل 50-55% من كمية 16 متصاوغاً فراغياً. يبلغ رقم pH للجعة بين 4.7 (الداكنة، القوية) و4.1 (جعة فيس).

4.7.1.20 مركبات النتروجين Nitrogen Compounds

يصل تركيز مركبات النتروجين في الجعة إلى 0.15-0.75%، وتنشأ في الأصل من البروتينات الموجودة في المواد الأولية وفي الخميرة، وهذه في الأساس بروتينات مع نواتج تدرك بروتين عالية الوزن الجزيئي؛ وكلاهما مسؤولان عن العكارة التي تحدث في الجعة أثناء التخزين البارد. وإن الحموض الأمينية الحرة في المولت توجد أيضاً في البيرة، ويبدو أن حمض غلوتاميك يساهم في مذاق الجعة، وقد ثبت وجود أمينات متطايرة.

5.7.1.20 Carbohydrates الكربوهيدرات

يبلغ محتوى الكربوهيدرات في الجعة تقريباً 3-5%، وقد تزيد عن ذلك بصورة معتدة في بعض أنواع الجعة القوية أو في جعة المولت. يوجد بنتوزانات بالإضافة إلى الدكستريانات وأحادي - وعديد سكريد (مالتوتريوز، مالتوز... الخ). يوجد الغلوسيرول عادة بمعدل 0.2-0.3% في الجعة.

6.7.1.20 Minerals المعادن

تصل نسبة المعادن في الجعة إلى 0.3-0.4% وتتكون بمعظمها من البوتاسيوم والفوسفات. كما يوجد الكالسيوم،

مغنسيوم، الحديد، الكلوريد، الكبريتات، والسيليكات.

7.7.1.20 الفيتامينات Vitamins

توجد فيتامينات مجموعة B (فيتامين B₁، B₂، حمض نيكوتين، بيرودوكسين، حمض بانتوثينيك) في مختلف أنواع الجعة، وبكميات يعتد بها.

8.7.1.20 مكونات الرائحة Aroma Substances

يعطي الجدول 6.20 مكونات الرائحة في جعة Pilsener. ويمكن إعادة تكوين هذه الرائحة بمزج هذه المركبات المنحلة في الماء وتعديل pH إلى 4.3 وبإضافة حمض الكربونيك. وهذا يؤكد على حقيقة أن المركبات الرئيسية في رائحة هذه الجعة يمكن تمييزها تحليلاً. يأتي (R)-لينالول وأثيل-4-ميتيل بنتانوات من حشيشة الدينار وتنتقل إلى الجعة عندما يُغلى النقيع.

الجدول 6.20: مواد الرائحة في جعة بلسنير.

المركب	التركيز مغ/ل	قيمة الرائحة ^a
Ethanol	4080	1639
(E)-β-Damascenone	0.0023	575
(R)-Linalool	0.045	321
Acetaldehyde	5.1	204
Ethyl butanoate	0.198	198
Ethyl-2-methylpropanoate	0.0032	160
Ethyl-4-methylpentanoate	0.00028	93
Dimethylsulfide	0.059	59
3-Methylbutanol	49.6	50
2-Methylbutanol	14.4	45
Ethylhexanoate	0.205	41
4-Hydroxy-2(or 5)-ethyl-5(or 2)-methyl-3(2H)-furanone	0.019	17
2-Phenylethanol	15.1	15
4-Hydroxy-2,5-dimethyl-3(2H)-furanone	0.312	13
Diethoxyethane	0.050	10
3-Methylbutanal	0.004	10
3-Methyl-2-buten-1-thiol	0.00001	8
3-(Methylthio)propanol	0.991	4
3-Hydroxy-4,5-dimethyl-2(5H)-furanone	0.001	3
Butyric acid	1.8	2
Ethyl octanoate	0.160	2
3-Methylbutyric acid	0.855	1
4-Vinyl-2-methoxyphenol	0.137	1

^a قيمة الرائحة هي حاصل قسمة التركيز إلى قيمة العتبة للرائحة الأنفية للمادة في الماء.

إن المواد الفعالة في الطعام والمواد الفعالة في إعطاء الرائحة تحدد نوع البيرة. ويتج المذاق المر للجعة pilsener من الكميات العالية نسبياً من ايزوهومولونس وهومولين (ومن ضمنها نواتج الأكسدة)، بينما تعطي كميات أكبر من فورانيول نكهة الكراميل الموجودة في الجعة الداكنة اللون.

ونجد في الجعة خالية الكحول أن تراكيز مركبات النكهة الهامة تنخفض كما تدل عليها الأرقام في الجدول 7.20.

9.7.1.20 بانيات الرغوى Foam Builders

ترجع خواص تكوين الرغوى في الجعة إلى البروتينات، وعديد السكريد ومكونات الطعام المر. وتقوم β-غلوكانات بثبيت استقرار الرغوى من خلال قدرتها على زيادة اللزوجة. ويفيد إضافة عديد السكريد شبه المصنعة مثل بروبيلين غلايكول ألجينات (40 g/hl) إلى إعطاء الجعة رغوى شديدة الثبات على الرغم من أن هذه الإضافة غير مفضلة.

ومن المركبات التي تخفف من ثبات الرغاوى ليزوفوسفاتيديل كولين (LPC) الذي يوجد في الحبوب كمركونات اشتماية للأميلوز (شحوم النشا، قارن 2.15.5). تنظم إدارة درجة الحرارة أثناء الهرس تركيز LPC لأنها تحدد نسبة فعالية α اميلوز التي تساهم بتحرير LPC من الأميلوز إلى فوسفوليبياز الذي يحفز تدرج LPC.

الجدول 7.20: مواد الرائحة في جعة معتقة والجعة الخالية من الكحول

المركب	جعة معتقة (ملغ/ل)	جعة خالية الكحول (ملغ/ل)
3-Methylbutanol	49.6	6.7
2-Phenylethanol	17.5	2.3
Ethyl hexanoate	0.15	0.01
Ethyl butanoate	0.06	0.01
4-Hydroxy-2,5-dimethyl-3(2H)-furanone (HD3F)	0.35	0.19
4-Vinylguaiacol	0.52	0.13

8.1.20 أنواع الجعة أو البيرة Kinds of Beer

يوجد تمييز واضح بين الجعة الناشئة من الاختمار القاعي وتلك الناتجة من الاختمار القمي.

1.8.1.20 جعة الاختمار القمي Top Fermented Beers

من أنواع الجعة الألمانية المنتجة بالاختمار القمي نذكر: جعة برلين weiss، التي تصنع من نقيع فيه مواد صلبة 7-8% آتية من مولت الشعير والقمح وملقحة عند الاختمار بالخميرة وبكتريا حمض لاكتيك، أما جعة weiss في بافاريا فتصنع من مولت شعير مدخن قليلاً مع القليل أيضاً من مولت القمح والمخمرة فقط بالخميرة. في حين نجد أن جعة Graetzer مصنوعة من مولت قمح ذي النكهة الدخانية وهو الذي يقدر فيه تركيز النقيع الجذعي 7-8%. وتوجد أنواع من الجعة نذكر منها: جعة المولت (جعة الكراميل)، وهي داكنة، حلوة، ولها نكهة خشبيشة الدينار ولكن خفيفة، والجعة المرة مثل تلك الجعة التي تصنع في كولون أو ديسلدرف (Altbier) ومنكهة بقوة بخشبيشة الدينار، وجعة مخمرة قميًا وسادة (Frischbier أو Jungbier) ولها تركيز نقيع جذعي خفيف وغالباً ما تحلى اصطناعياً، ويوجد Braunschweig's mumme، وهي غير مخمرة، وليست سوى مستخلص مولت غير منكه بخشبيشة الدينار، فهي ليست بالجعة الحقيقية ولا تشبه المشروبات القريبة من الجعة. تحوي الجعة الانجليزية نقيعاً جذعياً يصل تركيزه إلى 11-13%. أما جعة stout فهي شديدة الدكانه وغنية بالكحول ومصنوعة من نقيع مغلي ومركز (حتى 25% نقيع جذعي، كمية الكحول < 6.5%). وتعرف النوعيات المعتدلة والأخف من جعة stout باسم جعة البرتر (ضرب من الجعة الثقيلة الداكنة).

أما جعة الأيل (الزبر) الباهتة فهي جعة خفيفة اللون منكهة بقوة بخشبيشة الدينار، والنوع المعتدل منها منكهة باعتدال بخشبيشة الدينار وداكنة اللون. ويعطي إدخال عطور جذور الجنزبيل في هذه الجعة أيل بنكهة بالجنزبيل.

تسمى الجعة الناتجة بالاختمار القمي في بلجيكا، التي تخزن لفترة طويلة، باسم Faro و Lambic.

2.8.1.20 الجعة الناتجة بالاختمار القاعي Bottom Fermented Beers

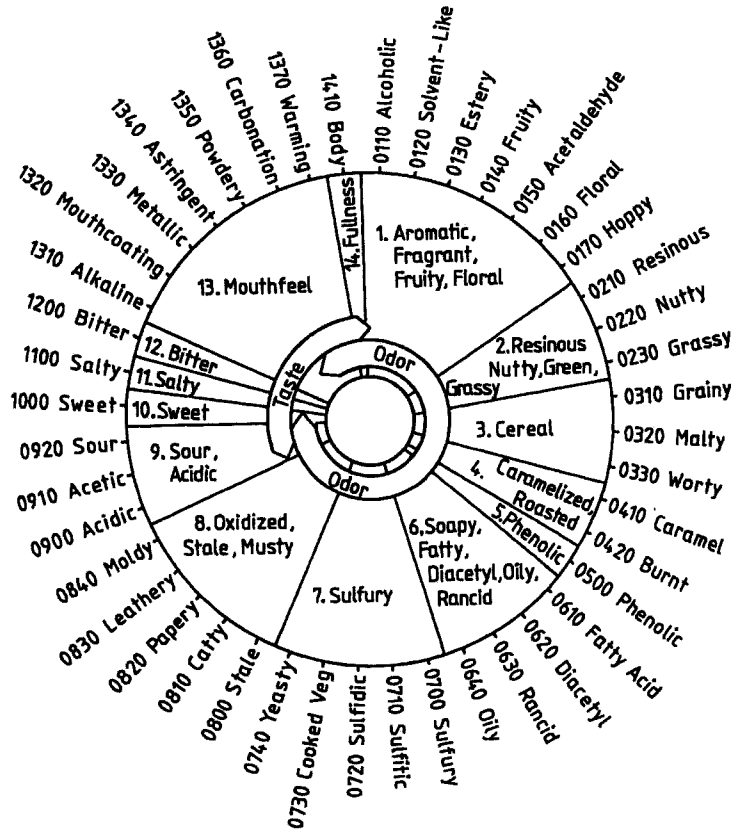
تتصف أنواع الجعة هذه بأن لها عمراً تخزينياً وثباتاً يعتد به ويمكن إنتاجها كجعة فاتحة اللون أو ملونة باعتدال أو داكنة اللون.

وإن جعة Pilsener تمثلها، فهي جعة فاتحة اللون، ومنكهة بخشبيشة الدينار، وتحوي 11.8-12.7% نقيعاً جذعياً. وعلى العكس من هذه الجعة نجد أن نوع Dortmund مصنعاً من نقيع أكثر تركيزاً أو مختمراً لفترة أطول وبالتالي فيه كحول

أكثر. أما جعة Lager (لاكر لشمالي ألمانيا) فهي مشابهة دورت موندر في كونها منكهة بحشيشة الدينار، ولكنها تشبه في محتواها من النقيع الجذعي لجعة Pilsener. هذا وأن جعة ميونيخ داكنة اللون، ومنكهة قليلاً بحشيشة الدينار، وتحتوي -2.0% 0.5 مولت ملون وغالباً ما تحتوي أيضاً كراميل المولت. وهذه الجعة طعمها حلو، ولها نكهة مولت عطرية نموذجية، وهي مخمرة عند محتوى نقيع جذعي 11-14%. وتخصص الجعة ذات الاستخلاص العالي للتصدير. إن البيرة التقليدية الداكنة والبيرة الخاصة المنتجة حديثاً هي بيرة bock (Aminator, Salvator). إلا أنها كلها جعة قوية تحتوي على أكثر من 16% نقيع جذعي. وجعة المتعدلة بلونها فهي جعة Maerzen (متوسط النقيع الجذعي 13.8%)، وتنتج من مولت ميونيخ التي حذفت منها استعمال المولت الملون.

3.8.1.20 جعة الحمية Diet Beers

تعرض جعة الحمية إلى درجة عالية من الاختمار ولا تحتوي تقريباً على كربوهيدرات، التي هي مثار اهتمام الحمية للسكريين. وتنتج هذه الجعة بعملية اختمار خاصة وتحتوي كمية كحول عالية نسبياً، ولكن لاحقاً يعدّل مستوى الكحول إلى المستوى النموذجي للجعة العادية.



الشكل 3.20: المصطلحات لوصف الرائحة والمذاق في الجعة.

4.8.1.20 الجعة الخالية من الكحول Alcohol-Free Beers

عند إنتاج الجعة الخالية من الكحول يزال الكحول. بمعظمه من الجعة العادية، سواء أكانت قاعية أم قمية الاختمار، خفيفة

أو داكنة، إلى ما يعادل $0.5 \leq$ بالحجم باستعمال التناضح العكوس (قارن 3.10.2.18) أو التقطير تحت التفريغ بالدرجة 40°C ، وفي الفقرة 8.7.1.20 تأثير ما سبق على الرائحة.

5.8.1.20 جعة التصدير Export Beers

تختلف أنواع الجعة المصدرية بشدة، ومعظمها يبستر، كما تعالج بإضافة عوامل تندف وامتزاز (تانيين، بنتونايت) أو يضاف إليها أنزيمات محللة للبروتين لإزالة معظم البروتينات، حيث تقوم هذه الأنزيمات المضافة بشرط البروتينات الكبيرة إلى نواتج ذوابة. والجعة الناتجة تخلو من العكر والتغيم (جعة صامدة للبرودة) حتى لو نقلت لمسافة طويلة وخزنت مبردة.

9.1.20 نكهة الجعة وعيوبها Beer Flavor and Beer Defects

يمكن وصف مرتسم المذاق والرائحة لجعة، متضمناً احتمال وجود عيب في الرائحة، بمساعدة 44 مصطلحاً مجموعة في 14 مصطلحاً عاماً، كما هو مبين في الشكل 3.20. وإذا وضعنا جانباً التنوع الكبير في مصطلحات علامات الرائحة، فإن المصطلحات مر، مالخ، معدنسي، قلوي تستعمل فقط مع المذاق وإن المصطلحات حامض، حلو، ممتلىء... الخ على المذاق وكذلك على الرائحة.

الجدول 8.20: الخصائص الرئيسية للرائحة والمذاق في مختلف أنواع الجعة

الشدة ^a						مجموعة النكهة
Lambic	Stout ^b	US lager	Pale ale	Pilsner	Munich	
6-3	10-6	4-2	8-5	10-6	6-3	المرارة
6-3	5-3	5-3	4-3	4-3	4-2	نكهة كحولية
5-3	4-3	4	3-1	4-3	4-3	الكربنة
6-3	10-6	4-0.5	8-5	10-6	6-2	صفة حشيشة الدينار
3-1	100-6	1-0.5	5-3	2-0.5	8-4	نكهة الكراميل
5-3	3-2	3-2	2-1	1.5-1	2-1	نكهة فاكهة استرية
2-1	2-1	3-2	2-1	2-1	3-2	حلاوة
20-3	3-2	2-1	2-1	2-1	2-1	حموضة
10-1	0.8-0.2	1-3	0.8-0.2	1-3	2-1	تشبه الملفوف

^a قيم شبه كمية تعتمد على أساس قيم الرائحة.

^b جعة إنجليزية مخمرة قوية، محتواها من النقيع الجذعي حتى 25%.

تُصَفُّ تسعة من المصطلحات في الشكل 3.20 معظم خصائص المذاق والرائحة الهامة للجعة الجيدة (الجدول 8.20). وهذه المصطلحات مناسبة للتفريق بين النماذج المختلفة للجعة (الجدول 8.20).

تشكل الرغبة صفة هامة من صفات المذاق في الجعة. ولذلك يميز بين حجم الرغبة (الناتج من وجود ثاني أكسيد الكربون)، كثافة الرغبة، وبخاصة ثبات الرغبة (أسبابه، منتجات تدرج البروتينات، المركبات المرة في حشيشة الدينار، بنتوزانات). تعمل الحموض الدهنية القصيرة الموجودة في الجعة كعامل مزيل للرغوة.

تقلل العيوب الموجودة في الجعة من الرائحة والمذاق التي يسببها الإنتاج والتخزين غير الملائمين. وكمثال عن عيوب المذاق ما ينتج من مذاق خشن، قاس، مر، ناتج من أكسدة بولي فينولات وبعض مركبات حشيشة الدينار. ويعطي وجود كمية قليلة من ثاني أكسيد الكربون مذاقاً تفهياً. ويعطي وجود داي أستيل واثينال في تراكيز أعلى من 0.13 ملغ/ل و25 ملغ/ل عيوباً في مذاق الجعة. وهذا ما يسببه التسارع في عملية الاختمار الناشئ من الإسراف في تحريك النقيع مما يؤدي

إلى رفع محتوى داي أسيتيل والكحولات العليا في الجعة وخفض محتوى الاسترات والحموض. وعلى وجه العموم فإن الرائحة تتأثر سلباً، وإن تركيز الايثانال يمكن أن يزداد مع ارتفاع درجة الاحتمار ومع زيادة تركيز الخميرة. إن البيرة حساسة جداً للضوء والأكسدة. ويعود تشكل المذاق الخفيف إلى تكوين 3-ميتيل-2-بوتن-1-ثيول (قارن الجدول 5.5). وهذه المادة تغدو غير مسرة ويمكن ملاحظتها عندما تصبح تراكيزها أعلى من 0.3 µg/l. إلا أنها من مركبات الرائحة المميزة عندما تكون أقل من التركيز السابق. يسبب عيوب الرائحة الموجود ضمن الرقم 8 في الشكل 3.20. فوق الأكسدة الأنزيمية للشحوم الموجودة في النقيع والتفاعلات الثانوية الأثرية خلال غليان النقيع.

تشكل نكهة حلوة غير مرغوبة خلال تخزين البيرة سببها زيادة مركبات 3-ميتيل-بوتانال، وميثونال، وفينيل أسيت الدهيد، واتيل ميتيل بربونات، وأثيل 2-ميتيل بوتانوات. وينصح بإضافة حمض اسكوربيك أو غلوكوز أو أكسيداز/كاتالاز (قارن 1.1.2.7.2) للتغلب على عيوب اللون والنكهة الآتية من الأكسدة. ولذلك فإن التعبئة في وجود أكسجين منخفض له أهمية عظيمة. يجب أن لا تحوي عبوة الجعة إلا على أقل من 1 ملغ O₂/ل.

يمكن ربط مركبات الكربونيل غير المرغوبة، التي يمكن أن تعطي نكهة غير سارة في الجعة المخزونة، بالسلفيت الآتية من استقلاب الخميرة. حيث تقوم الخميرة بإرجاع الكبريتات الموجودة في النقيع إلى كبريتيت وسلفيد، الذي يستهلك فيما بعد في الاصطناع الحيوي للحموض الأمينية الكبريتية. إذا توقف نمو الخميرة تزال السلفيت الزائدة مع زيادة ثبات الجعة لعمليات الأكسدة.

يعطي مركب رائحة قوية جداً هو 3-ميتيل-3-ميركابتبوتيل فورمات (قارن 5.2.3.5) رائحة غير مسرة تسمى "catty" (0810 في الشكل 3.20). يزداد تركيز فينيل أسيت الدهيد عند تخزين الجعة إلى درجة يصبح فيها ملحوظاً في النكهة. عند تخزين الجعة تغدو مغيمة وتعطي راسباً. وتشكل البروتينات والبيبتيدات المتعددة 40-75% من الجوامد المسببة للعكر، ثم تغدو غير ذوابة لتشكل روابط ثنائية الكبريت داخل الجزيء، وتشكل معقدات مع عديدات الفينول، أو لتفاعلها مع أيونات المعادن الثقيلة (Sn)، Fe، Cu. ومن المكونات الأخرى للرواسب الكربوهيدرات (2-25%)، ومعظمها α وβ-غلوكانان. للوقوف على الإجراءات المتخذة لمنع العكر ارجع إلى 5.8.1.20. قد تسبب أحياء دقيقة غير مرغوبة، مثل بكتريا حمض اللبن الحبة للحرارة، بكتريا حمض الخل (*Acetobacter*, *Gluconobacter*) والخمائر، اضطراباً وعبوياً في مختلف خطوات عمليات التصنيع (المهرس، الاحتمار، والمنتج النهائي).

2.20 النبيذ Wine

1.2.20 مقدمة Foreword

النبيذ شراب يحصل عليه بالاختمار الكحولي الكامل أو الجزئي للعنب الطازج المهروس أو من عصير العنب (النبيذ الفطير). وقد أُنعت زراعة الكرمة الخشبية في منطقة البحر المتوسط منذ الأزمنة القديمة، وحتى الآن لا تزال إيطاليا، فرنسا، أسبانيا من ضمن الدول الأولى في إنتاج النبيذ في العالم. وتعد الولايات المتحدة الأمريكية والأرجنتين، شيلي، ألمانيا، وأفريقيا الجنوبية من المنتجين الرئيسيين. يُعطي الجدول 9.20 بيانات عن إنتاج النبيذ واستهلاكه في بعض الدول. ويوجد في الشكل 4.20 مخطط شامل على خطوات العملية التصنيعية في إنتاج النبيذ.

الجدول 9.20: إنتاج العالم من النبيذ 1999 و2006 (1000 طن)، المساحة المزروعة بالعنب (1993) مع استهلاك النبيذ (لتر/فرد)

القارة	الإنتاج		المساحة المزروعة بالعنب (1993)	الاستهلاك		
	1999	2006		1971	1993	1997
العالم	27,944	27,772	82.81			
أفريقيا	1005	1174	3.47			
أمريكا الشمالية والوسطى	2217	2282	7.93			
أمريكا الجنوبية	2077	3046				
آسيا	1250	1908	13.85			
أوروبا	20,593	17,850	56.86			
أوقيانوسيا	802	1512	0.7			
الدولة	الإنتاج		المساحة المزروعة بالعنب (1993)	الاستهلاك		
	1999	2006		1971	1993	1997
فرنسا	5806	5249	9.42	107	64	54
إيطاليا	6265	4712	9.81	111	61	60
إسبانيا	3298	3644	13.7	60	39	38
الولايات المتحدة الأمريكية	1045	2232	3.25	5	6	-
أرجنتين	1255	1540	2.05	85	48	-
ألمانيا	1229	891	1.06	18	23	23
جنوب أفريقيا	878	1013	-	-	-	-
أستراليا	679	1410	0.63	-	-	-
برتغال	742		3.7	91	55	53
رومانيا	650		2.51	23	55	-
الصين		1400				
تشيلي		977				
Σ (%)*	82					

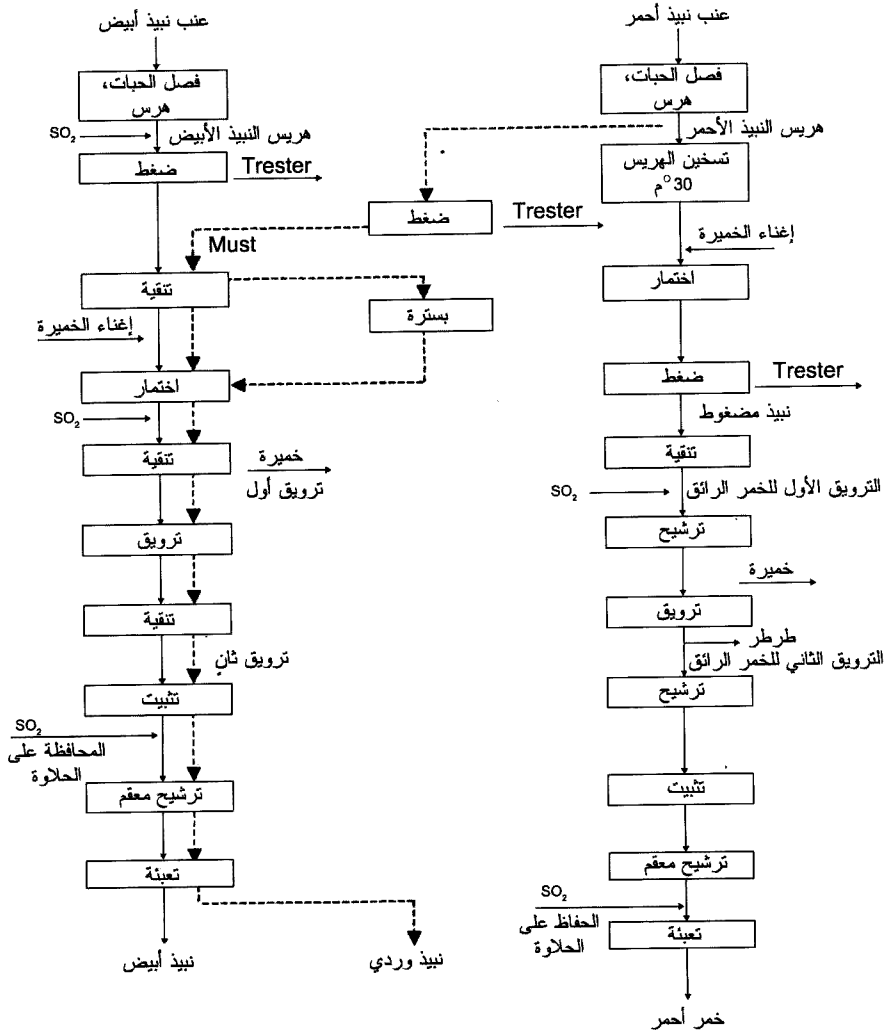
* إنتاج العالم = 100%.

2.2.20 طرز العنب Grape Cultivars

يعد العنب *vitis vinifera* من أكثر الأنواع أهمية بين الأنواع المزروعة، ويعرف لـ *L.ssp. vinifera* بأشكاله المتعددة أكثر من 8000 طراز. يختلف لون وحجم وشكل العنب: هناك العناقيد المستديرة، والمتطاولة والعناقيد الكبيرة أو الصغيرة. والعنب إما أن يكون عنب للنبيذ الأبيض والأحمر، أو عنب مائدة، ويمكن أن يُزرع في البيوت المحمية في بعض الدول الشمالية. تختلف الطرز بمحتواها من السكر والرائحة. يعطي الجدول 10.20 معلومات حول طرز العنب الرئيسية في ألمانيا مع بعض خصائصها. يبين الجدول 11.20 مدى مساهمة الطرز الرئيسية للعنب في مساحة الأراضي المزروعة بالكرمة. كما يُعطي الجدول 12.20 بيانات على طرز العنب في بعض الدول. جرى تصالب بين العنب الأوروبي (*V.vinifera*) مع العنب الأمريكي (*V.labrusca*) لإنتاج أشكال مقاومة للآفات (هجن، ممتنع مباشر)، ولتعطي نباتات تمتلك صفة مقاومة الآفات والجودة لإنتاج نبيذ فطير، ولا تزال هذه الهجائن تحتاج إلى الكثير من الصفات المرغوبة. ويعد النبيذ عادياً لقلّة الصفات المميزة أو لوجود نكهة ناتجة أكثر من الاب النباتي. وفيما يلي طرز العنب التي تعطي جودة عالية من النبيذ الأبيض:

- *Riesling* - موطنه ألمانيا وهو طراز قاسي ينمو في مناطق Pfalz وعلى طول أنهار Mosel - Rhine - Nahe.
- *Traminer* - يزرع بكثرة في Alsace، Baden و Pfalz في النمسا.

- *Rulaender* - يزرع في اقليمي Alsace و Burgundy وفي منطقة Kaiser Stuhl، ويوجد في هنغاريا.
- *Kerner* - وهو طراز ينضج باكراً وهذا يقترب إلى التوازن مع طراز Riesling.
- *Semillon Blanc* - يعطي هذا الطرز مع طراز Sauvignon وبعض الأحيان مع Muscatel نبيذ منطقة بوردو.
- *Sauvignon* - يستعمل مع Sauternes، ويصنع ليعطي نبيذه الخاص به كما في منطقة لور Loire.
- *Burgundy الأبيض* (Piont الأبيض) ويعطي النبيذ الأبيض من بورغندي (شابليز مورسولت، بولينبي - مون تراشيت).
- *Chardonnay* - ويقترب من burgundy الأبيض، ويزرع في Champagne.
- *Auxerrios* - ويقترب هذا أيضاً من burgundy الأبيض.



الشكل 4.20: إنتاج النبيذ

فيما يلي الطرز الخاصة بالعنب التي تعطي نبيذاً أبيض جيداً.

• *Muscatel* و *Otonnel* - *Muscat* - طرز تملك استثناءً عبيراً غنياً.

• *Furmint* هذا العنب من هنغاريا ويعطي نبيذ Tokay.

- *Sylvaner*، ينمو في مناطق Franken Rheinhessen و Pfalz من ألمانيا.
 - *Mueller – Thurgau*، ينمو بشكل واسع في شرق سويسرا وفي ألمانيا وهو هجين بين Riesling و *Sylvaner*.
 - *Gutedel* ويوجد في Baden، Alsace، غرب سويسرا وفرنسا.
 - *Scheurebe* – وهو طراز مفضل في ألمانيا وحصل عليه من تصالب *Sylvaner* مع Riesling.
 - *Morio – Muscat*، وهو طراز ذو عبير استثنائي.
 - *Veltliner* وهو طراز مهم في النمسا كما طراز *Zierfandler*.
- وفيما يلي الطرز التي تعطي نبيذاً أحمر عالي الجودة.
- *Pinot Noir* – هذا العنب الأحمر المشهور يزرع في منطقة Cote d'Or من Burgundy، ويزرع في ألمانيا على طول نهر Ahr وفي Baden.
 - *Cabernet – Sauvignon*
 - *Cabernet Franc*
 - *Merlot* يزرع مع الطرز السابقة ويعطي نبيذاً أحمر مشهوراً لمنطقة بوردو.

الجدول 10.20: الطرز المهمة من العنب الألماني

الطرز	نمط النبيذ ^أ	الحمض ^ب	وزن العصير المخمر ^ج	خصائص النضج ^د	المردود ^{هـ}	التعليق حول النبيذ ^ف
طرز النبيذ الأبيض						
Auxerrois		2	2	4	3	نبيذ منشط له عبير مميز
Bacchus	M	2	2	3	3	زهري له شذى وعبير طيبين
white، Burgundy	S	3	2	4		ممتليء عطري طيب ومتعادل مثل رولندر
Ehrenfelser	R	2	2	5	2	فاكهي حامض خفيف يشبه نبيذ رابسلنغ
white، Elbling	S	3	1	6	3	نبيذ خفيف خالي من الامتلاء والشذى
Faber	M		2	2	3	ناعم، منشط له طعم الفاكهة
white، Gutedel	M	1	1	3	3	نبيذ خفيف، آسر عطري خفيف
Huxelrebe	T	2	2	2	3	نبيذ يانع له عبير الموسكات
Kerner	R	2	2	4	2	نبيذ منعش له عبير رابسلنغ ناعم
Morio-Muscat	B	2	1	3	3	نبيذ له رائحة موسكات آسرة
Mueller-Thurgau	M	2	1	2	3	نبيذ خفيف منعش له نكهة موسكات
Muscatel-yellow	B	2	2	5	2-1	نبيذ ممتاز له رائحة مسكات قوية
Muscat-Ottonel	B	2	2		2	نبيذ طيب له عبير مسكات ناعم وقوي
Nobling	S	2	2	2	2	نبيذ ممتليء له نكهة فاكهية وشذى ناعم
Optima	A	2	3	2	2	نبيذ ناعم آسر له رائحة عبير
Orteaga	B	2	3	1	1	نبيذ ناعم له رائحة الدراق
Perle	T	1	2	2	3	نبيذ يانع له رائحة زهرية
white، Riesling	T	3	1	5	2	نبيذ ممتاز منعش له رائحة فاكهية وزهرية
Rulaender (grey burgundy)	T	2	2	3	3	نبيذ غني الطعم يعطي إحساساً لاذعاً وعبير طيب
Scheurebe	T	3	2	4	3	نبيذ قوي بطعم الفاكهة له عبير مثل الكشمش الأسود
Siegerrbe	B	1	3	1	1	نبيذ له عبير مكثف وقوي
green، Sylvaner	S	2	1	4	3	نبيذ يانع طيب له طعم الفاكهة الناعم
reddish، Traminer (Clevner)	T	2	2	4	1	نبيذ قوي جداً له عبير مستلم

الجدول 10.20: تمة

الطراز	نمط النبيلة ^أ	الحمض ^ب	وزن العصير المخمر ^ج	خصائص النضج ^د	المردود ^{هـ}	التعليق حول النبيذ ^أ
طرز النبيذ الأحمر						
late ، blue ، Burgund	3-2	2	4	3-2	3-2	نبيذ ممتليء له نكهة قوية العبير، أحمر غامق
Heroldrebe						نبيذ ممتاز محايد له لدعة التينينات
blue ، Limberger	2	2	5	2	2	نبيذ له طعم فاكهي وعشبي، حامض لاذع مثل نبيذ الاحمر المزرق
Muellerrebe (black Riesling)	2	2	4	2	2	يذكر نبيذ بورغنتري إلا أنه أقل جودة
blue ، Portuguese	2	2-1	1	3	3	نبيذ أحمر مزرق محايد يانع ينقصه الشذى
blue ، Trollinger	2	2	2	3	3	نبيذ يانع منعش له نكهة قابضة ولون أحمر فاتح

^أ يصنف النبيذ الألماني إلى نبيذ المائدة (Tafelwein) درجة Oechsle أقل من 60، نبيذ جيد (يمتلك جميع سمات منطقة نمو العنب ودرجة Oechsle أقل من 60)، ونبيذ نوعية عالية خاصة (درجة Oechsle أقل من 73). والأخير يشار إليه لزيادة الجودة مثل كابنيت Kabinett و Auslese و Beerenauslese وللجودة الممتازة مثل Trockenbeerauslese. ويمكن أن تحمل بطاقة البيان إضافة إلى التدرج إشارة مثل Eiswein (نبيذ مثلج، انظر النص).

Riesling : مجموعة من النبيذ، الممتازة، ذات حموضة مميزة وطعم فاكهي حمري

S : مجموعة Sylvaner نبيذ الحيايدي، لا يوجد فيه الطعم المميز للمنطقة

M : مجموعة Mueller-Thurgau، نبيذ خفيف، زهري وفيه طعم المنطقة

T : مجموعة Traminer، نبيذ فيه طعم رفيع

B : مجموعة Bouquet، من النبيذ يمتاز بطعم عطري قوي

A : مجموعة Auslese، من النبيذ فيه نبيذ عظيمة مليئة

^ب 1 : منخفض (تقريباً 50 غ/ل)، 2 : وسط (تقريباً 10-5 غ/ل)، 3 : حموضة عالية (10-15 غ/ل)

^ج 1 : 70-60 درجة Oechsle، 2 : 70-85 °م، 3 : > 85 درجة Oechsle

^د 1 : نضج مبكر جداً (يبدأ من منتصف أيلول)، 2 : مبكر (منتصف نهاية أيلول)، 3 : وسط مبكر (نهاية أيلول، بداية تشرين الأول)، 4 : وسط متأخر (بداية وسط تشرين الأول)، 5 : متأخر (وسط نهاية تشرين الأول)، 6 : طرز متأخرة جداً (نهاية تشرين الأول وبداية تشرين الثاني)

^{هـ} 1 : منخفض (60 هكتالتر/هكتار)، 2 : وسط (60-80 hl/ha)، 3 : طراز عالي الإنتاج (90 ≤ hl/ha)

^أ إن الجودة الحسية للخمر لها قاموسها الخاص. المصطلحات تصنف وتشير إلى النبيذ (1) العطرية أو ذات الطعم، (2) ممتليء، (3) حلو وحامض، (4) نوعية أو طراز، (5) عمر، (6) حمرة مذاقها متجانس (أي إلى أي مجال تتوافق مكونات النبيذ مع الخلطة أو تتعلق بها).

من الطرز الأخرى التي تعطي نبيذاً أحمر نذكر:

• *Gamay* - من الجزء الجنوبي لمنطقة Burgundy ومن منطقة Beaujolais و Maconnais.

• *Pinot Meunier* - وهو Riesling الأسود، وله أهمية في منطقة الشامبانيا، وينتشر في منطقة Wuerttemberg وبادن.

• *Portuguese* - ويوجد في Pfalz و Rheinhessen و Wuerttemberg.

• *Trollinger* - ويزرع في جنوب Tyrol وفي Wuerttemberg.

• *Limberger* - ويزرع في Wuerttemberg وفي النمسا.

• *Blue Aramon* - وهو طرز يعطي النبيذ من منطقة Midi في فرنسا.

• *Rossary* - ويزرع بكثرة في جنوب Tyrol.

الجدول 11.20: طرز العنب التي تزرع المهمة في ألمانيا.

طرز العنب	المساحة المزروعة بالهكتار، 2005	
طرز عنب أبيض	64,500	(63.2%)
Riesling	20,794	(20.4%)
Müller-Thurgau	14,346	(14.1%)
Silvaner	5383	(6.3%)
Kerner	4253	(4.2%)
Grey burgundy (Rulaender)	4211	(4.1%)
White burgundy	3335	(3.3%)
Bacchus	2205	(2.2%)
Scheurebe	1864	(1.8%)
Gutedel	1129	(1.1%)
Chardonnay	1018	(1.0%)
Other	5962	(9.2%)
طرز عنب أبيض	37,537	(36.8%)
Blue late burgundy	11,660	(11.4%)
Dornfelder	8259	(8.1%)
Blue Portuguese	4818	(4.7%)
Blue trollinger	2543	(2.5%)
Black riesling	2459	(2.4%)
Regent	2158	(2.1%)
Lemberger	1612	(1.6%)
Other	4028	(10.7%)

تحتاج زراعة الكرمة إلى متوسط سنوي للحرارة 10-12م. وبتوسط حرارة شهري من نيسان إلى تشرين الأول لا يتناقص عن 15م. والحدود الشمالية لزراعة الكرمة قريبة لخط عرض 50م. أما الارتفاع اللازم للنمو فيعتمد على المناخ (السهول في إيطاليا وأسبانيا والبرتغال، والمنحدرات المشمسة في ألمانيا، وحتى ارتفاع 1300م في جبل Aetna في صقلية وحتى 2700م في همالايا)، ومن الهام أن تكون التربة خصبة وجيدة مع المناخ.

3.2.20 عنب العصير Grape Must

1.3.2.20 النمو والحصاد Growth and Harvest

تستمر الحبة بالنمو بعد الأزهار وتشكل الثمرة حتى منتصف أو نهاية آب، وتبقى خضراء وقاسية، وتحتوي حمضاً بتركيز عالٍ وسكر بتركيز منخفض. ومع استمرار النضج يتغير لون الحبة إلى أصفر - أخضر أو أزرق - أحمر. ويرتفع فيها السكر بشدة وينخفض تركيز الحمض والماء (الشكل 5.20).

يتم حصاد العنب (التقاط عناقيد العنب من على شجرة الكرمة) في أقرب فرصة بعد النضج الكامل، وهذا عادة نحو منتصف أيلول حتى نهاية تشرين الثاني، ويمكن أن يتأخر حتى تدخل حبات العنب مرحلة فرط النضج. وفي الولايات المتحدة الأمريكية وأوروبا يزداد استعمال الآلات للحصاد بدلاً من العمل المُنسني، ولكن لا يمكن أن يُفصل العنب حسب درجة النضج. وهناك مصطلحات توضح زمن الحصاد، فهناك الحصاد المبكر، والحصاد الطبيعي، والحصاد المتأخر. ويعطي الحصاد المتأخر في ألمانيا نبيذاً ممتازاً من النوعية العليا. إن الاعناب جيدة التكوين من الطرز الممتازة من مناطق مختارة تقطف منفردة وتصنع إلى نبيذ يدعى Auslese وعندما يترك العنب على النبات يغدو في حالة فرط إنضاج ويجف، وهذا يعطي زيباً لصناعة نبيذ "Beerenauslese" و "Trockenbeerenauslese" أو Ausbruch (النبيذ المدعوم). ويمارس في بعض المقاطعات مثل Trentino و Tyrol فرش العنب على القش أو على بسط للحصول على حبات متقلصة منكمشة، وهذا يعطي ما يطلق عليه نبيذ القش. أما العنب الذي يتعفن (وهي حالة من "الجفاف العفسي" المتسبب من فطر المعنقدة Botrytis cynerea) فله سكر مرتفع وعصير عالي النوعية وبالتالي يعطي نبيذاً مدعماً عالياً. وإن العنب المجد الذي يترك على النبات (المحصود بالدرجة 6-م

إلى الدرجة -8°م ويعصر وهو بالحالة الجامدة) يعطي عصيراً مثلجاً، مما يجعله بسبب تجمده غنياً بالسكر والحمض، وهو مصدر لنيبذ عالي الجودة (نيبذ - الثلج).

الجدول 12.20: طرز العنب الرئيسة من دول مختارة

الدولة	طرز العنب	التعليق حول منطقة الزراعة والجودة
فرنسا	طرز النيبذ الأبيض	
	Aligote	Bourgogne، "نيبذ عادي"، حمرة متواضعة الجودة
	Chardonnay	مزرع في منطقة Champagne و Bourgogne (Pouilly)، Montrachet، (Chablis)، نيبذ عالي الجودة
	Chemin blanc	مزرع في منطقة Loire، Anjou، Tourraine
	Folle blanche	نيبذ يستعمل لإنتاج براندي في Armagnac، Cognac
	Grenach blanc	Midi
	Melon blanc	
	(Muscadet)	نيبذ لطيب منعش وطعم قليل مسكي
	Muscadelle	مزرع في مناطق Charente و Bordeaux، يمزج مع 5-10% مع نيبذ Graves و Sauternes
	Pinot blanc	يزرع في الألزاس شامانيا، لوار وساحل الأور
	Pinot gris	نيبذ الألزاس
	Roussane (Rousselle)	مزرع في منطقة Rhone، طعمه ممتلي، ورائحة مسرة عطرية
	Sauvignon	نيبذ مناطق Loire، Bordeaux، Cher، نيبذ عطري ممتلي، يستعمل في إنتاج نيبذ Sauternes
	Semillon blanc	كما مع طراز Sauvignon يستعمل في إنتاج نيبذ Sauternes
	طرز النيبذ الأحمر	
	Cabernet Franc	منتشر في مناطق Loire، Bordeaux، نيبذ عال قوي الرائحة. ويدخل طرز Cabernet، Merlot و Sauvignon كمواد أولية في نيبذ Bordeaux
	Cabernet Sauvignon	كما مع Cabernet Franc، نيبذ عطري غنسي ونوعية متفوقة
	Carignan	ينمو في مناطق Provence، Midi، Rhone
	Cot (Malbec)	ينمو في Bordeaux، أحد أفضل طرز العنب
	Cinsaut	ينمو في جنوب فرنسا
	Grenach noir	ينمو في جنوب فرنسا
	Gamay noir	Beaujolais، Maconnais، طعمه فاكهي مسر ومنعش
	Merlot	نيبذ Bordeaux، ممتلي، غنسي وناضج، وهو مادة أولية في نيبذ Bordeaux مثل Cabernet، France، Cabernet Sauvignon
	Petit Verdot	ينمو في منطقة Bordeaux، مكون نيبذ بوردو
	Pinot noir	Bourgogne، ونيبذ Cote d'Or
	Syrah	ينمو في جنوب فرنسا
إيطاليا	طرز النيبذ الأبيض	
	Malvasia, bianca	طرز مهم عبر إيطاليا
	Mascato, bianco	ينمو بمعظمه في شمال إيطاليا، نيبذ منطقة Asti
	Trebbiano	ينمو بكثرة عبر إيطاليا
	Vermentino	ينمو على طول الريفيرا الإيطالية، نيبذ أبيض جيد
	Weissterlaner	نيبذ جنوب Tyrol
	طرز النيبذ الأحمر	
	Aleatico	ينمو بكثرة في إيطاليا
	Barbera	أحد الطرز الأكثر أهمية
	Freisa	ينمو في مناطق Piemonte و Vercelli، أحد الطرز الأفضل في إيطاليا
	Gross-Vernatsch	

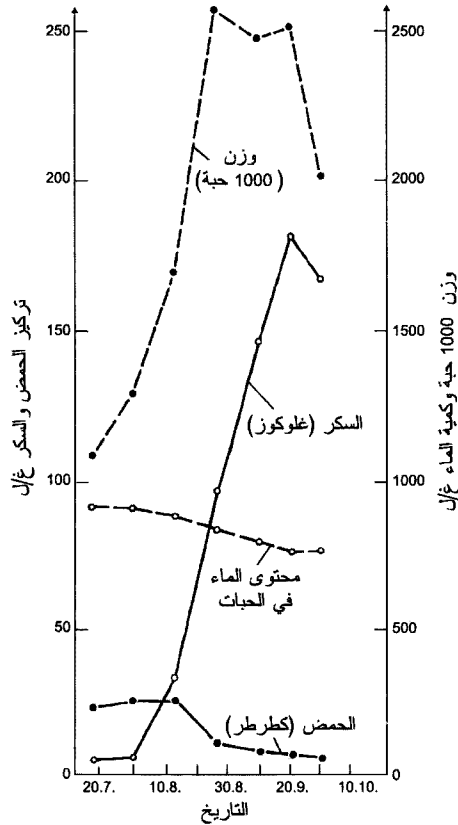
الجدول 12.20: يتبع

الدولة	طرز العنب	التعليق حول منطقة الزراعة والجودة
النمسا	(Trollinger)	نبيذ Como، Trento، Bolzano، Tyrol ينمو جنوب
	Lagrein	
	Merlot	
	Nebbiolo	طرز مفضل في مناطق Lombardy و Piemont
	Pinot Nero	ينمو في شمال إيطاليا وروما حدوده الجنوبية
	San Giovese	ينتشر في Toscana حتى Latium. مكون رئيسي لنبيذ Chianti
	طرز النبيذ الأبيض	
	Mueller-Thurgau	
	Muscat-Ottonel	
	Neuburger	طعم ظاهر للطرز، حمضي مسر
النمسا	Rheinriesling	
	Rotgipfler	فاكهي، غنسي بالرائحة، ممتلئ، مادة أولية مع Zierfandler في نبيذ Gumpoldskirchner
	Sylvaner	
	Traminer	
	Veltliner, green	نبيذ منعش وطعم مسر ممتع
	Veltiner, red	نبيذ فاكهي وطعم ناعم
	Veltliner, (early red, Malvasier)	
	Welschriesling	نبيذ ناضج مع طعم ناعم
	Zierfandler, red	نبيذ يعطي طعماً محروقاً مقبولاً، ورائحة عطرية، وله طعم خاص بالطرز
	طرز النبيذ الأحمر	
سويسرا	Burgundy, blue, late	
	Blaufraenkisch	
	(Limberger)	
	Portuguese, blue	
	Sankt Laurent	نبيذ قوي، أحمر غامق، وطعم يشبه بوربدو ناعم
	طرز النبيذ الأبيض	
	Gutedel (Chasselas, Fendant, Dorin)	طرز سويسري رئيسي
	Marsanne Blanche	
	(Hermitage)	نبيذ ناضج وطعم ناعم
	Riesling	
هنغاريا	Mueller-Thurgau	طرز رئيسي في شرق سويسرا
	طرز النبيذ الأحمر	
	Burgundy, blue	
	Gamay	ينمو في غرب سويسرا
	Merlot	نبيذ Tessin
	طرز النبيذ الأبيض	
	Furmint, yellow	يستعمل في إنتاج نبيذ Tokay
	طرز النبيذ الأحمر	
	Kadarka	أهم طراز للنبيذ الأحمر في هنغاريا

2.3.2.20 إنتاج العصير الفطير والمعالجة Must Production and Treatment

تقطف عناقيد العنب من شجرة الكرمة باستعمال مقص العنب، وتفصل الحبات العفنة والحبات الجافة عن العناقيد بأسرع

ما يمكن، ويتم هذا الفصل بمهراس أسطوانسي يتكون من اسطوانتين فيهما أحاديدي حيث تهرس حبات العنب بينها بدون أن تنكسر بذور الحبات أو تطحن السيقان، التي تفصل بجهاز فصل خاص. ويخضع العنب المهروس إلى ضغط لتحرير العصير، الذي يسمى الخمر الفطير must. وتوجد ضواغط ميكانيكية، جزئياً آلية من نوع الضاغط الخلزوني معلق فيه سله (يشبه جهاز بثق) ويعمل بالضغط الهيدرولي أو الهوائي. يجمع العصير الناتج بحرية بدون عصر (القطفة الأولى) وبعد العصر المعتدل، والجزء الأكبر بعد العصر ويسمى (العصير المضغوط). ويطرح المتبقى من قشرة العنب مع البذور ويسمى التفل، (Pomace) وتحرك ثم تضغط من جديد. وهذا يعطي الاستخلاص الثاني أو التالي. يتم في صناعة النبيذ الأحمر اختمار الحبات المهروسة (الهريس) بدون إزالة التفل، أي أن اختمار العصير يتم مع القشرة، وهذا يؤدي إلى استخلاص الصبغات الحمراء الموجودة في القشرة التي تتحرر فقط خلال الاختمار. ويحصل على نبيذ أرجواني عند مزج العنب الأزرق مع العنب الأبيض أو أن يتم تصنيعها وحدها ثم يمزجان، ويشار إليهما باسم نبيذ روزيه. وترفع الحرارة إلى 50°م قبل الاختمار عند صناعة النبيذ الأحمر لتسهيل استخلاص الصبغات الحمراء، أو ترفع درجة الحرارة إلى 30°م بعد إجراء الاختمار الرئيسي، على أن يتبعها اختمار قصير.



الشكل 5.20: عنب النبيذ سلفانير أثناء نضجة مع قياس كمية الحمض (طرطر) سكر (غلوكوز) وزن 1000 حبة ومحتواه من الماء.

يشكل المتبقي من سوق وقشور وبذور ما يسمى بالتفل. ويستعمل كعلف أو سماد، أو يتخمر ليعطي نبيذ التفل، الذي يستهلك كشراب ضمن المنزل ولا يطرح للأسواق. ويحصل على براندي التفل بتقطير التفل المتخمر. ويعطي العصير بالمتوسط 75 ليترًا لكل 100 كغ عنب، منها 60% عصير فطير (must)، 30% عصير ضغط و10% عصير من العصرة الثانية.

يعالج العصير الحلو بثناسي أكسيد الكبريت (50 ملغ SO₂/ل) لكبت التلوثات الناتجة عن الأكسدة ونمو الأحياء الدقيقة غير المرغوبة. ويتم معالجة العصير بالفحم النباتي المنشط وإزالة الرائحة غير المرغوبة والرائحة الكريهة، ويصفى بأجهزة تصفية أو بأجهزة فصل. وعلى العموم يستغنى عن الكبرته قبل الاختمار إذا كان العصير عديم الأخطاء واستعملت مزرعة نقية من الخميرة. وإذا احتاج العصير يستمر بمعاملة حرارية قصيرة (87م/2 دقيقة).
سوف تناقش إضافة السكر وإزالة الحموضة للعصير في الفقرة 4.5.2.20.

3.3.2.20 تركيب العصير Must Composition

يعطي الجدول 13.20 بيانات عن متوسط تركيب عصير العنب. لتقويم درجة جودته تعد الكثافة النسبية بالدرجة 20م عامل مقرر، وتقاس بمقياس خاص يسمى ميزان العصير. يعبر عن وزن العصير، M، بوحدات Oechsle، وتؤخذ القراءة مباشرة.

$$(6.20) M [^{\circ}\text{Oe}] = (D - 1) \times 10^3$$

الجدول 13.20: متوسط تركيب عصير العنب.

المكونات	الكمية (غ/ل)
ماء	850 - 780
سكر (غلو كوز)	250 - 120
حمض (كحمض طرطر)	14 - 6
مركبات النيتروجين	1 - 0.5
المعادن	3.5 - 2.5

وفقاً لذلك فإن العصير الذي له $D = 1.080$ له 80°Oe M. وفي ألمانيا فإن مستوى الجودة في النبيذ يحدد تقليدياً عبر وزن العصير أي ($^{\circ}\text{Oe}$) المبكر (73-70) المتوسط (85-90) المتأخر (92-100) والجاف (120). وعالمياً فإن كمية الكحول الطبيعية هي ملمح مميز للجودة. ويعطي الجدول 14.20 القيم المقابلة للنبيذ الألماني.

الجدول 14.20: مستويات الجودة وحدود الكحول الدنيا في الخمور الألمانية

الحد الأدنى للكحول ^a		مستوى الجودة
منطقة ^b A	منطقة ^b B	
0.5	6.0	نبيذ مائدة
5.5	6.5	نبيذ بلدي
7.0 ^c	8.0	نبيذ جودة
9.5 ^d	10.0	نبيذ جودة مع التعتيق
10.0	11.4	Cabinet -
10.0	13.4	"Spaetlese" -
11.1	17.5	"Auslese" -
15.3	17.5	"Beerenauslese" -
15.3	21.5	Ice wine -
21.5	21.5	"Troockenbeeren" -

^a في % بالحجم.

^b منطقة نمو الكرمة: المانيا بدون بادن (المنطقة A)، بادن (المنطقة B)

^c جزئياً 6.0.

^d جزئياً 9.0.

تعتمد كثافة العصير مبدئياً على محتوى السكر C، ولذلك يمكن حسابها من المعادلة:

$$c[\%] = (0.25 \times \text{°Oe}) - 3 \quad (7.20)$$

وعليه فإن العصير الذي له 100 °Oe يحوي نحو 22% سكر.

1.3.3.2.20 الكربوهيدرات Carbohydrates

يحوي العنب الناضج كميات متساوية من الغلوكوز والفركتوز، ولكن الفركتوز يسود في العنب المفرط في النضج وفي الحبات المتعفنة.

يضاف إلى ما سبق L-أرابينوز (1 غ/ل)، رامنوز (حتى 400 ملغ/ل)، غالاكتوز (حتى 200 ملغ/ل)، D-رايبوز (حتى 100 ملغ/ل)، D-كزيولوز (حتى 100 ملغ/ل) ومانوز (50 ملغ/ل). ولا يكشف السكروز (10 غ/ل) إلا في حالة تثبيط أنزيم السكراز خلال التصنيع. كما توجد عديدسكاريد أخرى هي: رافينوز (200 ملغ/ل)، مالتوز (20 ملغ/ل)، ستاكيوس (150 ملغ/ل)، ميليزايتوز (100 ملغ/ل). ويتوافر البكتين بتركيز 0.12-0.15% وبكميات أصغر البنتوزانات.

2.3.3.2.20 Acids الحموض

إن الحموض الرئيسية في عصير العنب هي حمض L-الطرطر وL-ماليك. أما حموض سكسينيك، سبيريك، وبعض الحموض الأخرى فهي مكونات صغرى. ويساهم حمض الطرطر من ناتج عصر العنب الجيد بنحو 65-70% من الحموضة القابلة للمعايرة. ولا يصل في السنوات التي يخمر فيها العنب الفعج إلا إلى 35-40%، في حين يسود حمض ماليك. ففي عام 1916 التي أنتج فيها عنباً جيداً وصل تركيز حمض ماليك إلى 3.1 غ/ل بينما كان حمض الطرطر 6.4 غ/ل، وفي السنة 1912 التي أعطت عنباً سيئاً وصل تركيز حمض ماليك 10.7 غ/ل وحمض طرطر إلى 6.0 غ/ل.

3.3.3.2.20 Nitrogen Compounds مركبات النتروجين

توجد البروتينات، ومنها مختلف الأنزيمات، والبيتيدات والحموض الأمينية بتركيزات منخفضة (قارن 1.2.1.18).

4.3.3.2.20 Lipids الشحوم

توجد الشحوم في الأعناب بتركيز نحو 0.01 غ/ل.

5.3.3.2.20 Phenolic Compounds مركبات الفينول

توجد التانينات بصورة رئيسية في السيقان، والقشور والبذور، ولا تتوفر بكمية أكبر من 0.2 غ/ل في عصير العنب الأبيض المحضر بعناية. وعلى العكس نجد النبيذ الأحمر يحوي مستويات مرتفعة من التانينات، 1.0-2.5 غ/ل، وحتى أعلى من ذلك. ويساهم كويرستن 3-رامنوزيد كيرسيتين وأشباه الكروتين في لون العنب الأبيض، ويجد أن الجزء الأكبر من الصبغات الملونة في الأعناب الأوروبية الحمراء تعود بصورة رئيسية إلى أنتوسياندين-3-غلوكوزيد حر (غير مؤستر) مع مالفيدين-3-غلوكوزيد (40-90% من أنتوسيانينات). ويوجد بالإضافة إلى 3-أحادي غلوكوزيد، أنتوسياندين-3،5-ثنائي غلوكوزيد في العنب الهجين مع الطرز الأمريكية.

يُحملة β-غلوكوزيداز، الآتسي من الخميرة، سيانيدين الغلوكوزيدات الحرة إلى أغلوكون غير ثابت خلال عملية الاختمار. وتكون غلوكوزيدات الاتوسيان التي لا تهاجمها أنزيمات الحلمهة (الهيدرولاز) ويسهل فصلها بـ RP-HPLC ذات أهمية تحليلية خاصة. وتوجد هذه الغلوكوزيدات كمنتجات ثانوية وتتفاعل مع حمض الخل، وحمض P-كوماريك أو

حمض الكافيين. يعتمد مدى وجود الأصبغة على طراز العنب وكمثال يحتوي Cabernet Sauvignon نحو ثلاثة أضعاف من مالفيدين-3-أستيل غلوكوزيد على هيئة مالفيدين-3-كوماريل غلوكوزيد. ويتناقص رغم ذلك أستيل أنتوسيانين مع الزمن بسبب تفاعلات الأكسدة والتكاثف وبالتالي نجد أن الكشف عن هذه المركبات في النبيذ المعتق لمدة تزيد على 2-3 سنة يغدو أمراً على غاية من الصعوبة.

يعد سيانيدين-3-غلوكوزيد دليلاً مناسباً على نبيذ الكرز الذي يضاف إلى النبيذ لزيادة شدة اللون الأحمر.

6.3.3.2.20 المعادن Minerals

يسود وجود البوتاسيوم في عصير العنب، يأتي بعده الكالسيوم، مغنزيوم، صوديوم، والحديد. ومن الأيونات الهامة الفوسفات، والكبريتات والسيليكات والكلوريد.

7.3.3.2.20 مواد الرائحة Aroma Substances

سوف تُناقش في الفقرة 9.6.2.20 مركبات رائحة العصير مع مركبات رائحة النبيذ.

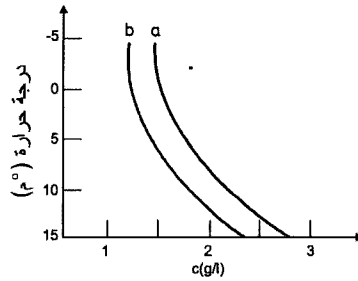
4.2.20 الاختمار Fermentation

قد يحدث اختمار النبيذ تلقائياً لوجود خمائر نبيذ متعددة مرغوبة مع خمائر برية على سطح حبات العنب. ويمكن البدء بالاختمار بعد بسترة العصير بإجراء تلقيح للعصير بمزرعة نقية مختارة من سلالات خمائر النبيذ ومن الخمائر البرية *Saccharomyces apiculstus* و *exiguus*، بينما تشتق الخمائر المعزولة النقية من *Saccharomyces cerevisiae var. ellipsoides* or *pastorianus*. تمتلك خمائر النبيذ النقية خصائص اختمارية مرغوبة، حيث تستعمل سلالات عالية الاختمار لإعطاء نبيذ عال بالكحول (حتى 145 غ/ل) وتستعمل تلك التي تقاوم التانين ومستويات الكحول المرتفعة في اختمارات النبيذ الأحمر. وتوجد أنواع من الخميرة تسمى "خميرة الكبريت" ذات حساسية ضعيفة تجاه حمض الكبريتي (محاليل ثنائي أكسيد الكبريت)، وتوجد خميرة تسمى "خمائر الاختمار البارد"، وهي نشيطة في درجة حرارة منخفضة، وأخيراً يوجد خمائر خاصة لإنتاج النبيذ الفوار، وقادرة على تشكيل عكر كثيف، خشن الحبيبات، لكن يسهل إزالته من النبيذ. تضاف الخميرة المرغوبة إلى العصير الموضوع في جهاز الاختمار بتركيز 5-10 غ من الخميرة الجافة لكل هكتولتر عصير، ويصنع المَخْمَرُ عادة من خشب البلوط أو هو خزان من ستيل الكروم الفولاذي مغلف بالزجاج، أو ايناميل أو البلاستيك. وتتم عملية الاختمار ببطء وتمتد إلى 21 يوماً بدرجة حرارة أقل من 20 للنبيذ الأبيض أو 20-24°م للنبيذ الأحمر. ومسار الاختمار يتأثر بوجود حمض الكبريتي، حيث أن وجود 100 ملغ SO₂/ل يؤخر بدء الاختمار إلى 3 أيام، و200 ملغ SO₂/ل إلى 3 أسابيع.

يغطي السطح العلوي للسائل في جهاز الاختمار بنفس نوعية النبيذ كتعويض عن السائل المفقود وكإجراء أمن ضد تأثير الهواء (تبدل اللون)، والفساد البكتيري (بكتريا حمض الخل) وللاحتفاظ بثانسي أكسيد الكربون. وفي نهاية عملية الاختمار الرئيسية التي تدوم لمدة 5-7 أيام، يكون السكر قد تحول بمعظمه إلى كحول، في حين أن البروتين والبكتين والثانينات مع الطرطرات وبقايا الخلايا، تستقر مع خلايا الخميرة في قعر جهاز الاختمار. وتسمى هذه الرواسب بالوحل أو Lees أو dregs. يترسب حمض الطرطر جزئياً على صورة قشدة الطرطر (مزيج من طرطرات البوتاسيوم الحامضية مع Ca - طرطرات) ويتأثر بدرجة الحرارة ومحتوى الكحول pH (الشكل 6.20). يمكن إعاقه تبلور تارتار (طرطرات البوتاسيوم) بإضافة حمض ميتا الطرطر (حتى 100 ملغ/ل) والذي يحصل عليه من تسخين حمض الطرطر إلى ما فوق درجة الانصهار. وتتم هذه الإضافة مباشرة قبل عملية التعبئة. وهذه الإضافة يتحقق ثبات في الطرطر لمدة 6-9 أشهر. وبعدها يتحول حمض ميتا الطرطر إلى حمض

الطرطر ولكن ببطء. أما بقايا السكر غير المتخمّر (الحلاوة الباقية) فيمكن الاحتفاظ بها عند الضرورة عندما يُعطل الاختمار الثانوي بإضافة حمض الكبريتي. يتوقف الاختمار عندما يصل الكحول إلى مستوى تركيز 12-15% (حجم/حجم) اعتماداً على نوع الخميرة.

يشرب في بعض المناطق في ألمانيا والنمسا نبيذ حديث مع الخميرة (Federweisser, Sauser) ويسحب النبيذ عادة من خزان الاختمار عبر جهاز فصل وتنقية بعد الاختمار الأولي. يتم اختمار هريس النبيذ الأحمر بدرجة حرارة أعلى بعض الشيء باستعمال إجراءات مختلفة وضمن خزانات مغلقة مزودة بمجدران مزدوجة ومبطنة بالمينا. إن النبيذ الذي يسحب في البداية هو من النوعية الأفضل، يتبعه النبيذ - الضغط، وهو جزء جاف وقابض. يجب عدم إبقاء النبيذ الحديث وهو في التفل مدة أطول مما ينبغي حتى لا تستخلص الأصبغة، وإلا غداً غنياً بالتانينات وبالتالي أصبح مذاقه قابضاً. وفي الصناعة لا يتم استخلاص الأصبغة الحمراء أثناء اختمار الهريس ولكن بالمعاملة الحرارية للهريس (انظر 2.3.2.20).



الشكل 6.20: تأثير الحرارة وتركيز الايثانول على ذوبانية كرم الطرطر في الخمرة. (a) 8% بالحجم. (b) 12% بالحجم.

تخمّر بقايا التفل وتصنع إلى نبيذ خميرة مضغوطة أو إلى براندي خميرة أو إلى زيت نبيذ (لأجل ايسانس البراندي) وإلى حمض طرطريك وما يتبقى بعد ذلك يستعمل كعلف أو كسماد. يحصل على نبيذ التفل من اختمار محلول سكري يحتوي التفل المبعثر، بعد ضغط التفل، حيث يعطي مشروباً منزلياً فقط لا يطرح في الأسواق.

5.2.20 عمليات القبو بعد الاختمار، التخزين Cellar Operations after Fermentation; Storage

تؤدي عمليات القبو التالية إلى تطوير خصائص خاصة في النبيذ تزيد من ثباته وقابليته على التحمل.

1.5.2.20 الترويق، التخزين والتعتيق Racking, Storing and Aging

يحتاج إلى ترويق النبيذ الحديث للتخلص من الرواسب، ثم يسحب النبيذ أو يؤخذ بالإبانة إلى وعاء كبير معالج بالكبريت مع أو بدون أمرار الهواء. وتحدد المدة اللازمة لترويق النبيذ من قبل سيد القبو المسؤول الخبر. ويمكن أن يعاد تكرار ترويق النبيذ مرة ثانية، هذا ويجب الملاحظة أن الترويق يجب أن ينفذ في أقرب فرصة. وعند الضرورة يمزج 5-10% من العصير المعقم غير المتخمّر مع النبيذ الحديث لتحسين نكهته وحلاوته.

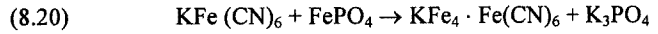
إن الهدف من تخزين/تعتيق النبيذ هو بناء مزيد من مكونات الرائحة والنكهة: ويحتاج التعتيق إلى مدد زمنية مختلفة. وعامة يؤخذ النبيذ من الخزانات بعد 3-9 أشهر ويعبأ في الزجاجات التي يستمر فيها التعتيق، الذي تختلف مدته ويعتمد على جودة النبيذ. يحتاج نبيذ Burgundy العظيم ونبيذ بوردو على الأقل لمدة 4-8 سنوات حتى يتطور، بينما يحتاج النبيذ الألماني بالمتوسط حتى يتطور إلى أقصى تطوره إلى 5-7 سنوات. تتحمل الأنواع ذات الجودة العالية فقط التعتيق لمدة 10-12 سنة أو أكثر من ذلك بدون أن تفقد جودتها. إن التغيرات المحدثة خلال نضج النبيذ لم تفهم بوضوح بعد. تغطي الفقرة 9.6.2.20 التفاعلات بين مكونات النبيذ كالايثانول، الحموض ومركبات الكربونيل، وهي التي تشكل مكونات الرائحة النموذجية للنبيذ.

2.5.2.20 المعالجة بالكبريت Sulfur Treatment

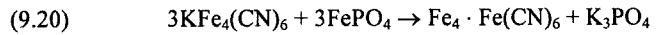
يعالج هريس العنب أو العصير بالكبريت مباشرة بعد هرس العنب لمنع المكونات الحساسة للأوكسدة من التغير ولمنع الاسمرار الأنزيمي عبر أكسدة الفينول، ولمنع أيضاً حدوث نمو الأحياء الدقيقة غير المرغوبة (بكتريا حمض الخل، الخميرة البرية، الأعفان). وتتم المعالجة الكبريتية للنبيذ قبل الترويق الأول وتهدف إلى نفس الأهداف السابقة: أي ثبات النبيذ (قارن الفقرة 6.12.8). إضافة إلى السابق تؤثر الكبريت في تعطيل علامات الرائحة غير المرغوبة (علامات "الهواء"، "الأوكسدة"، "التعتيق"، "شيري") وذلك عبر ضم مركبات الكربونيل وبالذات اثنال على هيئة حموض هيدروكسي سلفونيك. ويتم إنجاز المعاملة الكبريتية بإضافة الكبريت، أو إضافة محلول مائي لحمض الكبريتي أو بإضافة SO₂ السائل. والكميات القصوى المضافة يحددها القانون. وفي الواقع لا يبقى إلا القليل من حمض الكبريتي المضاف كحمض حر، حيث يتأكسد جزء إلى كبريتات، والجزء الأخر ينضم إلى السكريات ومركبات الكربونيل. ويمكن إجراء عكس جزئي للأوكسدة السريعة لحمض الكبريتي بإضافة حمض L-اسكوربيك. وإن استعمال الكمية الصحيحة من SO₂ هام لعملية الاختمار، والتعتيق والنبات، وبالتالي لجودة النبيذ. ولذلك يعمل على تحقيق نسبة 30-50 ملغ من SO₂ الحر/ل في النبيذ النهائي.

3.5.2.20 التصفية والتثبيت Clarification and Stabilization

إن اتخاذ الإجراءات المناسبة لا تمنع فقط وجود أي عكر، ولكنها يجب أن تمنع أيضاً تشكله أثناء التخزين (التعتيق). معظم المواد الجلامدة التي تشكل العكر هي بروتينات، وعديدات الفينول المؤكسدة والمكثفة. بالإضافة إلى ذلك تسبب الأيونات المعدنية متعددة التكافؤ بدلاً لونيًا ورواسب. تتم تصفية النبيذ بتفاعلات الترسيب والترشيح أو الطرد المركزي. ويمكن ترسيب الأيونات المعدنية الزائدة المسؤولة عن العكر المحرصة بالمعادن (حديد، نحاس، زنك) بإضافة كميات محسوبة بدقة من فروسيانيد البوتاسيوم. وبتشكل نتيجة ذلك أزرق برلين.



الذي يتحول بعدها إلى أزرق برلين غير الذواب



يساعد العكر الأزرق المتشكل على إزالة عكر البروتين المستدام (رمادي وأسود). والنبيذ المعامل بهذه الطريقة يتم اختباره لمعرفة الزيادة من سيانات الحديد ومن وجود السيانيد الحر، للمحافظة على السلامة. وفي طرق أخرى دقيقة لتصفية النبيذ يضاف الجيلاتين الغذائي، وغراء السمك وجلاتين مثناة الدلفين المجفف مع الكيزين، أجار - أجار، ألبومين بياض البيض، بانتونايت خالي الحديد، الكادلين (الصلصال)، وفحم نباتي نقي ومنشط. وتقوم هذه الإضافات بامتزاز أو ترسيب المواد المسؤولة عن العكر والطعم غير السار، ونواتج التفاعلات السابقة من المواد التي تستقر بسرعة. وتزال مركبات الفينول من النبيذ بإضافة بولي فينيل بيرولودين (إزالة التانينات) ومركبات الكبريت غير المرغوبة بإضافة كبريتات النحاس.

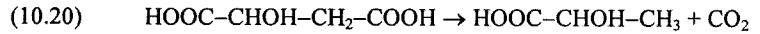
ويستعمل عند الترشيح لتصفية النبيذ وسائد من الاسبتوس، السيللوز، تربة خاصة، ومساعدات ترشيح مثل Filtercel، Hyfol super cel. وجهاز الترشيح ينسى أما على هيئة شرائح ترشيح أو جهاز ترشيح بالضغط على أن يكون قابلاً للغسيل. وقد حققت تقنية الترشيح المعقم أهمية كبيرة في ثبات النبيذ والعصير الخلو. والمرشحات المعقمة المصنوعة من شرائح اسبتوس أو صفائح أغشية تحتفظ بخلايا الخميرة بالإضافة إلى أنواع أصغر بكثير من أبواغ الفطور وحتى البكتريا. وإن المرشحات المعقمة مناسبة لوقف الاختمار وبالتالي إمكانية الإبقاء على مستوى مرغوب من السكر غير المتخمر (الحلاوة المتبقية) في مرحلة مختارة من الاختمار.

يمكن اتخاذ إجراءات مناسبة لمنع تبلور الراسب في الزجاجات، مثل تبريد النبيذ لبضعة أيام إلى الدرجة 4-0°م أو إضافة حمض ميتا الطرطر (قارن 4.2.20)، وتخفيض تركيز البوتاسيوم، والكالسيوم، وحمض الطرطر بالديال الكهربائي. ويؤدي وجود تركيز زائد من الكالسيوم الناتج من إجراءات تعديل الحموضة (قارن 4.5.2.20) إلى زيادة الترسب المتبلور من طرطرات الكالسيوم موسكات الكالسيوم، أو كسالات الكالسيوم. ولذلك ينصح بإزالة الزائد من الكالسيوم بحمض D-الطرطر كتدبير احترازي.

4.5.2.20 التحسين Amelioration

يحتاج العصور والنبيذ إلى تحسين عندما يكون الطقس في بعض السنوات غير ملائم مما يعطي عنباً فيه زيادة من الحموض وكمية من السكر قليلة. وهذا العنب يعطي عصيراً لا يمكن الاستمرار به بالتصنيع لإعطاء نبيذ مقبول للمذاق وللشرب. يجب ألا يحوي النبيذ المحسن كحولاً زيادة أو حمض أقل مما هو موجود في النبيذ العائد لنفس الصنف والأصل والمنشأ في سنة جيدة الحصول. والطريقة المتبعة عادة في التحسين تعتمد على إضافة السكر، وإجراء تعديل للحموضة مع مزج النبيذ.

يمكن إضافة السكر (الأغناء)، يحكما القانون في معظم الدول، قبل أو أثناء الاختمار. وتكون على شكل سكروز (مُحلى جاف) أو إضافة مركبات عصير العنب. ولتحسين الجودة ترفع الحلاوة الاحتياطية للنبيذ بإضافة عصير العنب الذي عطل اختماره بالخرن المعقم البارد، أو بالحرارة لمدة قصيرة (87°م) أو حقن CO₂ (15 غ/ل في الخزانات القابلة للضغط). لا تتحسن الرائحة، ولا النبيذ منخفض النوعية بعملية التحسين. أما تعديل الحموضة فيتم بإضافة كربونات الكالسيوم التي يمكن أن تعطي راسباً من طرطرات الكالسيوم أو مزيجاً من طرطرات الكالسيوم ومالات الكالسيوم. يمكن إخضاع النبيذ الذي لم يعالج بعد بالكبريت ولا يزال يحتوي حمضاً عالياً إلى تدرك بيولوجي حمضي (اختمار مالولاكتيك) وفي هذه العملية تحول بكتريا حمض اللبن (مثال *Leuconostoc oenos*) حمض L-ماليك (10 غ) إلى حمض لاكتيك (6.7 غ).



يضاف إلى ما سبق تتدرك السكريات الباقية والألدهيدات والبيروفات، وبذلك تتطلب المرحلة التالية من المعالجة بالكبريت كمية أقل من SO₂. ويتشجع تكاثر بكتريا حمض اللبن عند رفع الحرارة إلى 20°م وتحريك الخميرة المستقرة.

إن مزج النبيذ هي طريقة مناسبة لإصلاح العيوب وإنعاش النبيذ القديم، وزيادة لون النبيذ الأحمر (خمر المائدة) وتعزيز الرائحة أو تعديل محتوى الحمض، مؤدياً ذلك إلى إنتاج نبيذ متجانس للسوق.

يضاف حمض الطرطر وحمض سيتريك إلى النبيذ ذي الحمض المنخفض الآتسي من دول جنوب أوروبا. إن إضافة الجبس أو المعاملة بالفوسفات لتحسين لون النبيذ الأحمر، المستعملة في حالة بعض أنواع النبيذ الجنوبي (من Malaga و Marsala)، تعتمد على أن زيادة اللون يسببها خفض pH باستعمال CaSO₄ أو CaHPO₄.

6.2.20 التركيب Composition

يختلف التركيب الكيميائي للنبيذ ضمن مجال واسع، ويتأثر بالعوامل البيئية مثل المناخ والماء والتربة، والطرار، والتخزين وتداول العنب والعصير والنبيذ.

من الهام التركيز على مستخلص النبيذ، والكحول، والسكر، والحموض، والرماد، والتانينات، والصبغات الملونة، ومركبات النتروجين، ومواد المكونة للرائحة ضمن إطار تحليل النبيذ. ومن هنا فإن قيمة وجودة النبيذ يتم تقويمها غير ما يحتويه النبيذ من إيثانول، ومستخلص، وسكر، وكحول، وغلسيرول، وحموض ومواد رائحة سارة. ولذلك مع وجود هذا العدد الكبير من المكونات التي تحدد الجودة فإن تقويم وتصنيف النبيذ ممكن فقط في حالة ضم نتائج التحليل الكيميائي والاختبارات الحسية.

1.6.2.20 المستخلص Extract

يتضمن المستخلص كل المكونات الموجودة في النبيذ التي ذكرت أعلاه، ما عدا المركبات الطيارة والقابلة للتقطير. ويوجد كثير من مكونات المستخلص في العصير وقد شرحت ضمن تلك الفقرة، والبقية منتجات نموذجية للاختمار والتدرك. تحوي 85% من مستخلصات النبيذ الأبيض الألماني نحو 20-30 غ/ل (المتوسط حوالي 22 غ/ل)، بينما تحوي مستخلصات النبيذ الأحمر كمية أعلى، مثال النبيذ الألماني Auslese يحوي نحو 60 غ/ل، والنبيذ الحلو الآخر 30-40 غ/ل. إن محتويات السكر يمكن معالجتها "المستخلص الخالي من السكر" (مستخلص بالغرام/ل ناقصاً السكريات المرجعة بالغرام/ل زائداً 1 غ/ل من الاريينوز وهي سكريات قابلة للكشف في مقياس تعيين الاختزال ولكنها لا تتخمر) هي ذات أهمية في تقويم الجودة.

2.6.2.20 الكربوهيدرات Carbohydrates

الكربوهيدرات الموجودة (0.03-0.5%) في النبيذ كامل الاختمار هي كمية قليلة من الهكسوزات من غلوكوز وفركتوز وبتوزانات غير قابلة للتخمر. يحتوي النبيذ غير كامل التخمر على تراكيز أعلى من نوعي الهكسوزات، وكمية سخية من الفركتوز بطيء الاختمار. ويبلغ متوسط نسبة الغلوكوز إلى الفركتوز في السكر المتبقي في النبيذ 1:0.58، ولكن هذه النسبة تختلف لحد كبير. أما سكريات البنتوز التي توجد في النبيذ المتخمر فتتكون من 0.05-0.13% اريينوز، 0.02-0.04% رامنوز وكربولوز بكميات آثار.

3.6.2.20 ايثانول Ethanol

يختلف تركيز الايثانول في النبيذ ضمن مجال واسع. وهو أحد ملامح الجودة (الفقرة 3.3.2.20)، ويدل وجود كحول أعلى من 14 غ/ل على إضافة الكحول. ويمكن تعيين الكحول الآتسي من السكر المضاف إلى عملية الاختمار وباستعمال مطيافية NMR بدءاً من قياس نسبة نظائر الهيدروجين ^1H إلى ^2H . وتعتمد هذه الطريقة على حقيقة أن نسبة $^1\text{H}/^2\text{H}$ الخاصة في النبات تظهر أيضاً في الايثانول (قيمة R قارن الفقرة 3.4.18)، وهي حوالي 2.24 (سكر الذرة) ونحو 2.70 (سكر الشوندر) وحول 2.45 (النبيذ). إن حد الكشف هو $6-8 \times 10^{-6}$ Oe لنبيذ غير معروف المصدر وتنخفض إلى $2-3 \times 10^{-6}$ Oe (وتقابل نحو 0.5% ح/ح ايثانول) عندما لا يعرف عمر ومصدر وطراز العنب.

4.6.2.20 الكحولات الأخرى Other Alcohols

يوجد الميثانول في النبيذ بتركيز شديد الانخفاض (38-200 ملغ/ل) ولكنه يوجد بتركيز أعلى في تخمرات التفال نتيجة حلمهة البكتين. وغالباً ما يحتوي البراندي المقطر من التفال 1-2% ميثانول. توجد كحولات أعلى هي كحولات بروبيل وبوتيل وأميل، التي تكون مع بعضها 99% من الزيت الكحولي في النبيذ. ويوجد كحولات هكسيل، هبتيل، نونيل مع كحولات أخرى منها 2-فينيل ايثانول (حتى 150 ملغ/ل) بكميات قليلة. ويبلغ متوسط بوتلين غلايكول (3.2-بوتان ديول) 0.7-0.4 غ/ل ويأتي من تخمر ثنائي أستيل بالخميرة. يوجد الغلسيروول 6-10 غ/ل وينشأ من السكريات ويعطي النبيذ قوامه ومذاقه الكامل. ويمكن إيضاح إضافة الغلسيروول عبر تعيين عامل الغلسيروول (GF).

$$(11.20) \quad GF = \frac{\text{غلسيروول (غ/ل)}}{\text{الكحول (غ/ل)}} \times 100$$

يتغير المجال الطبيعي للعامل GF في النبيذ بين 8 و 10، مادام لم ينتج من مواد واضحة العفن. وتشير القيم فوق 12 إلى الإضافة. هذا وإن الإضافات القليلة المنخفضة من الغلسيروول لا يمكن كشفها بسهولة باستعمال GF. وعندها من المناسب

استعمال MS/GC لاختبار النبيذ لمعرفة المنتجات الثانوية للاصطناع الكيميائي للغليسرول، مثل 3-ميتوكسي بروبان ديول أو ثنائي غليسرول الحلقي. يوجد السوربيتول بكمية زهيدة ولا يوجد D-مانيتول في النبيذ الجيد ولكن يوجد في النبيذ الفاسد المصاب بالبكتريا وبمستويات تصل حتى 35 غ/ل.

5.6.2.20 Acids الحموض

يبلغ pH النبيذ بين 2.8-3.8. وفي النبيذ الألماني تبلغ الحموضة القابلة للمعايرة بين 4-9 غ/ل (معبّر عنها كحمض الطرطر). يؤدي تدرج الحمض وترسب قشدة الطرطر إلى تناقص محتوى الحمض في النبيذ الناضج. يحتوي النبيذ الأحمر عامة حموضاً أقل من النبيذ الأبيض. والنبيذ العائد إلى دول بحر الأبيض المتوسط غالباً هو نبيذ عالي النوعية (Trockenbeerenauslese, Beerenauslese) ومنخفض الحموضة. إن حموض النبيذ الآتية من العنب هي الطرطر، ماليك، ستيريك بالإضافة إلى الحموض الآتية من الاختمار ومن تدرج الحموض وهي سكسينيك، كربونيك (ثنائي أكسيد الكربون) وحمض لاكتيك وكميات صغيرة من الحموض الطيارة. وبدل وجود حمض الخل وحمض بريونيك بالإضافة إلى كميات شاذة من حمض لاكتيك على نبيذ مصاب.

يُشكل فطر المَعْتَدَة *Botrytis cinerea* حمض غلوكونيك بتركيز يصل حتى 2 غ/ل في العصير. ولذلك يوجد هذا الحمض في النبيذ المقابل.

6.6.2.20 Phenolic Compounds مركبات الفينول

يحتوي النبيذ الأحمر فينولات بتركيز أعلى مما هو موجود في النبيذ الأبيض (الجدول 15.20). والاستثناء لما سبق هما حمض جنتيسيك وحمض فيروليك وفي الحقيقة فإن التركيز العالي نسبياً من المركب الأخير هو من خصائص نبيذ Riesling. تحدث عند نضج النبيذ الأحمر بلمرة عوامل من الثنائيات (برواتوسيانيدين، قارن 2.5.2.1.18) بطريقتين وتغذو غير ذوابة، مؤدياً ذلك إلى تخفيف الطعم القابض. تستمر البلمرة المحفزة بالحمض عبر الكرنبة Carbonation الموضحة في الصيغة 21.18. يضاف إلى ذلك أن بروأتوسيانيدين تشكل روابط اعتراضية مع الأسيت ألدهيد. الذي يتشكل بالأكسدة اللطيفة للايثانول التي تحدث عند تخزين النبيذ الأحمر.

الجدول 15.20: الفينولات في النبيذ الأبيض والأحمر^a

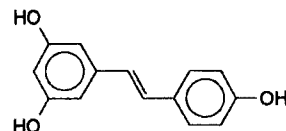
المركب	نبيذ أبيض	نبيذ أحمر
Gentisic acid	0.15–1.07	0.44–0.046
Vanillic acid	0.09–0.38	2.3–3.7
Ferulic acid	0.05–4.40	0.05–2.9
p-Coumaric acid	1.57–3.20	2.6–4.5
Caffeic acid	1.50–5.20	3.15–13
Gallic acid	0.50–2.80	13–30
cis-Reservatol	<0.10	0.27–0.88
trans-Reservatrol ^b	<0.25	0.71–2.5
cis-Polydatin ^c		0.02–0.68
trans-Polydatin ^c		0.02–0.98
(+)-Catechin	3.8–4.20	60–213
(-)-Epicatechin	1.7–3.8	25–82
Quercetin		0.5–2.6

^a التركيز في ملغ/ل

^b مفروق-5,4',3-ثلاثي هيدروكسي ستيلين (انظر الصيغة 12.20)

^c مقرون أو مفروق-5,4',3-ثلاثي هيدروكسي ستيلين-D-β-

-3-غلوكوزيد



(12.20)

7.6.2.20 مركبات النتروجين Nitrogen Compounds

ترسب مركبات النتروجين في رواسب العصير لحد صغير وذلك عبر ارتباطها إلى التانينات خلال هرس العنب وعصره، ولكن معظمها (70-80%) يستقلب أثناء نمو الخميرة خلال الاختمار. والحموض الأمينية الحرة وبخاصة البرولين (حوالي 200-800 ملغ/ل) وهي مركبات النتروجين الرئيسية التي تبقى في النبيذ. يعد الترتوفان الذي يوجد في العصير بتركيز

الجدول 16.20: مركبات الرائحة في نبيذ Scheurebe و Gewürztraminer

مادة الرائحة	التركيز مغ/ل	
	Gewürztraminer ^a	Scheurebe ^b
Acetaldehyde	1.86	1.97
3-Methylbutylacetate	2.9	1.45
Ethylhexanoate	0.49	0.28
(2S,4R)-Rosenoxide	0.015	0.003
(2R,4S)-Rosenoxide	0.006	
Ethylactanoate	0.63	0.27
(E)-β-Damascenone	0.00083	0.00098
Geraniol	0.221	0.038
3-Hydroxy-4,5-dimethyl-2(5H)-furanone (HD2F)	0.0054	0.0033
(3S,3aS,7aR)-Tetrahydro-3,6-dimethyl-2(3)-benzofuranone (wine lactone)	0.0001	0.0001
Ethanol	90,000	90,000
Ethylisobutanoate	0.150	0.480
Ethylbutanoate	0.210	0.184
Linalool	0.175	0.307
Ethylacetate	63.5	22.5
1,1-Diethoxyethane	0.375	n.a.
Diacetyl	0.150	0.180
Ethyl-2-methylbutanoate	0.0044	0.0045
Ethyl-3-methylbutanoate	0.0036	0.0027
2-Methylpropanol	52	108
3-Methylbutanol	128	109
Dimethyltrisulfide	0.00025	0.00009
4-Mercapto-4-methyl-pentan-2-one	<0.00001	0.0004
(3-Methylthio)-1-propanol (Methionol)	1.415	1.040
Hexanoic acid	3.23	2.47
2-Phenylethanol	18	21.6
trans-Ethylcinnamate	0.002	0.023
Eugenol	0.0054	0.0005
(Z)-6-Dodecenoic acid-γ-lactone	0.00027	0.00014
Vanillin	0.045	n.a.
Sulfur dioxide	7.3	30

^a Gewürztraminer، جاف، عام 1992.

^b Scheurebe شبه جاف، عام 1993.

n.a. غير محلل.

1-30 ملغ/ل مع أسيت ألدheid الآتسي من الخميرة مركبات طلائع لحمض 1-ميتيل-1,2,3,4-رباعي هيدرو- β -كربولين-3-كربوكسيليك (MTCA). وفي الحقيقة تم تحري وجود MTCA في النبيذ (0-18 ملغ/ل). وينشط تشكيله (قارن الصيغة 13.20) بـ SO_2 ، الذي يقوم بالتقاط السلفين. وعند التقطير، يبقى MTCA في البقايا ولا يبقى إلا آثار منه في البراندي والويسكي. ولذلك فإن MTCA لا ينحصر وجوده في المنتجات المتخمرة مثل النبيذ، والبيرة ومرق الصويا وإن طلائع واسعة الانتشار مثلاً في الحليب والجبن والأغذية المدخنة.

8.6.2.20 المعادن Minerals

كمية المعادن في النبيذ أقل مما هي في العصير لأن جزءاً منها يزال بالرواسب على هيئة أملاح حمض الطرطر. يبلغ الرماد في النبيذ نحو 1.8-2.5 غ/ل بينما يبلغ 3-5 غ/ل في العصير المتخمر. والتركيب المتوسط للرماد كنسبة مئوية هي: K_2O ، 40؛ MgO ، 6؛ CaO ، 4؛ Na_2O ، 2؛ Al_2O_3 ، 1؛ CO_2 ، 18؛ P_2O_5 ، 16؛ SO_3 ، 10؛ Cl ، 2؛ SiO_2 ، 1. يبلغ تركيز الحديد (على أساس Fe_2O_3) في النبيذ 5.7-13.4 ملغ/ل، ولكن قد يزداد إلى مستوي 20-30 ملغ/ل، من خلال إجراءات تصنيع غير ملائمة للعنب.

9.6.2.20 مواد الرائحة Aroma Substances

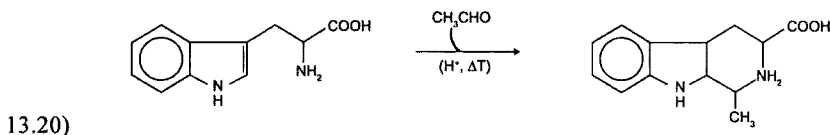
معظم المواد الطيارة في النبيذ التي تزيد على 800 مركب يصل تركيزها الكلي 0.8-1.2 غ/ل قد استعرفت. وقد وجد في نبيذ Gewürztraminer Scheurebe أن المركبات الموجودة في الجدول 16.20، هي مركبات فعالة في إحداث الرائحة في كل مرة. ويمكن تأكيد ذلك لنبيذ Gewürztraminer في تجربة نموذجية. وإن مزيجاً من مواد صناعية كمركبات للرائحة والطعم وبالتراكم المعطاة في الجدول 16.20 والجدول 17.20 يعطي الرائحة والطعم الخاص لهذا النبيذ.

الجدول 17.20: مواد المذاق في نبيذ Gewürztraminer Scheurebe

المركب/ أيون	التركيز ملغ/ل	
	Gewürztraminer ^a	Scheurebe ^b
المجموعة I: حامضة، قابضة		
Acetic acid	280	255
Tartaric acid	1575	1260
Citric acid	875	594
Malic acid	377	4790
Lactic acid	1680	980
Succinic acid	590	480
Oxalic acid	100	<50
γ -Aminobutyric acid	21	23
المجموعة II: حلوة		
D-Glucose	870	13,040
D-Fructose	575	13,500
Proline	760	320
المجموعة III: مالحة		
Chloride	20	135
Phosphate	270	245
Sulfite	35	120
Potassium	1240	1100
Calcium	32	231
Magnesium	55	81
Glutamic acid	54	18
المجموعة IV: مرة		
Lysine	27	16

^{a,b} قارن الجدول 16.20

وقد ميز أن أكسيدي روز المقرون مع 4-ميركابوتو-4-ميتيل بنتان-2-أون، التي تملك استثنائياً عتبة رائحة منخفضة (قارن 5.2.3.5) على أنهما مركبات رائحة - نوعية خاصة بالطرازين Gewürztraminer Scheurebe. يضاف إلى ذلك أن أثيل أوكتانوات، وإثيل هكسانوات، و3-ميتيل بوتيل أسيتات، وأثيل أيزوبوتانوات، ولينالول، و(E)-β-داما سيسينون ولاكتون النبيذ (قارن البنية في 5.2.5) تمتلك قيم رائحة عالية ولكنها مختلفة في نوعي النبيذ السابقين. ويوجد في الجدول 18.20 مركبات رائحة نموذجية. تحتوي بعض أنواع النبيذ الأحمر، مثل النبيذ الآتسي من عنب Shiraz، على ترين ثنائي الحلقة (-) روتوندون، وهو مركب الرائحة الأساسي في الفليفلة (قارن 1.2.1.1.22). ويبلغ تركيزه (حتى 145 نانوغرام/ل) في العينات التي تبدي رائحة فليفلة. الايثانول أساسي للرائحة في النبيذ. تزداد عتبة الرائحة لكثير من المواد الطيارة بوجود الايثانول، ومثال ذلك أثيل-2- و-3-ميتيل بوتانوات حيث تزداد بعامل 100 (الجدول 19.20) وبالتالي تؤثر في رائحة النبيذ. وبالمقابل نجد أن شدة سمة الفاكهة تزداد في نموذج لرائحة نبيذ Gewürztraminer عند خفض كمية الكحول. وتنشأ مواد الرائحة جزئياً من العنب (الرائحة الأولى) وجزئياً تتشكل مع الاختمار (الرائحة الثانية). جزء كبير من العنب المستعمل له رائحة حيادية (مثل Burgundy الأبيض و Silvaner و chardonnay. هذا ويوجد أعناب غنية بمواد الرائحة مثل Gewurztraminer و Muscatel Sauvignon و Morio).



الجدول 18.20: علاقة نوعية مواد الرائحة في النبيذ بالطرز المزروعة.

المركب	الطراز
Ethyl cinnamate	Muscatel wines
β-Ionone	
Linalool	
Geraniol	
Nerol	
β-Damascenone	Riesling, Chardonnay
cis-Rose oxide	Gewürztraminer
2-sec-Butyl-3-methoxypyrazine	Sauvignon
2-Isobutyl-3-methoxypyrazine	
4-Mercapto-4-methylpentan-2-one	Scheurebe

الجدول 19.20: عتبة الرائحة لمركبات الرائحة للنبيذ في الماء (I) وفي 10% (و/و) ايثانول (II).

المركب	قيمة العتبة (مكغ/ل)	
	I	II
Acetaldehyde	10	500
Ethylacetate	7500	7500
Ethyl-2-methylbutanoate	0.06	1
Ethyl-3-methylbutanoate	0.03	3
3-Methylbutylacetate	3	30
Ethylhexanoate	0.5	5
Ethylactanoate	0.1	2
Acetic acid	22,000	200,000
cis-Rose oxide	0.1	0.2
4-Mercapto-4-methylpentan-2-one	0.0001	0.0006
Wine lactone	0.008	0.01
(E)-β-Damascenone	0.001	0.05
Linalool	1.5	15
Geraniol	7.5	30

يوجد في الجدول 20.20 مجال تراكيز الاسترات النسي وجدت في عدد كبير من النبيذ الأبيض والأحمر. وجزء الاسترات تأثير في شدة سمات الفاكهة ضمن بروفيال الرائحة نظراً لشدة اختلافاتها.

الجدول 20.20: الاسترات وثيقة الصلة الحسية الموجودة في النبيذ.

المركب	النبيذ الأبيض مغ/ل	النبيذ الأحمر مغ/ل
Ethyl acetate	0.15-150	9-257
Ethyl propanoate	0-0.9	0-20
Ethyl pentanoate	1.3	5-10
Ethyl hexanoate	0.03-1.3	0-3.4
Ethyl octanoate	0.05-2.3	0.2-3.8
Ethyl decanoate	0-2.1	0-0.3
Hexylacetate	0-3.6	0-4.8
2-Phenylethyl acetate	0-18.5	0.02-8
3-Methylbutyl acetate	0.03-0.5	0-23
Ethyl lactate	0.17-378	12-382

تتأثر كمية وتركيب جزء الاسترات بشدة بظروف الاختمار. فارتفاع الحرارة وانخفاض pH خلال الاختمار يؤدي إلى انخفاض تركيز الاستر (الجدول 21.20).

الجدول 21.20: تأثير ظروف الاختمار على تشكيل الكحولات العليا والاسترات

درجة الحرارة (°م)	pH	مجموع الكحولات العليا (مغ/ل)	مجموع استرات الحموض الدهنية (مغ/ل)
20	3.4	201	10.8
20	2.9	180	9.9
30	3.4	188	7.8
30	2.9	148	5.4

تساهم التربينات بصورة رئيسية في رائحة نبيذ Muscatel، وبصورة أقل في أنواع النبيذ الأخرى. توجد هذه التربينات في العصير بمعظمها بحالة غلايكوزيدات لا رائحة لها، وهي (بشكل ثنائي ومتعدد الأول). (قارن 4.2.3.5). وإذا اتخذنا Gewürztraminer كمثال فإن الجدول 22.20 يبين أن تربينات والأسترات والكحولات تزداد بسرعة بالاختمار. يضاف إلى ذلك أن المونوترينبات تزداد أيضاً عند تعتيق النبيذ في أوعية فولاذ لا يصدأ. ونجد أن غلايكوزيدات التربين تتحللها بأنزيمات غلايكوزيداز العصير، وتزداد الحلمة الأنزيمية لهذه الطلائع بالمعاملة الحرارية للعصير وفي pH المنخفض. بالإضافة إلى التغيرات الواسعة للمونوترينبات الفعالة في رائحة النبيذ (أي أكسيد نيول، هوتري اينول) التي تتشكل بالتحلق وإزالة الماء لمركبات ثنائي وبولي هيدروكسي مونوترينبات (مثال قارن 4.2.3.5)، كما في أكسيد الروز المقرون يمكن أن تتشكل بتحلق المركب -7,3 ثنائي ميتيل أوكتا-6-ين-1-ثنائي أول.

الجدول 22.20: تغيرات تراكيز مركبات الرائحة عند إنتاج Gewürztraminer^a

مركب الرائحة	التركيز (مغ/ل)		
	I	II	III
Ethyl-2-methyl- butanoate	<0.0001	0.0023	0.0026
Ethyl hexanoate	0.0035	0.465	0.345
cis-Rose oxide	0.0011	0.0053	0.011
Linalool	0.0026	0.029	0.043
Geraniol	0.0087	0.035	0.045
3-Methylbutanol	0.440	64.0	61.0
(E)-β-Damascenone	0.00003	0.0063	0.0017

^a I عصير ناتج بالضغط، II بعد اختمار مالولاكتيك، (4.5.2.20) بعد التعتيق في جهاز سنيل.

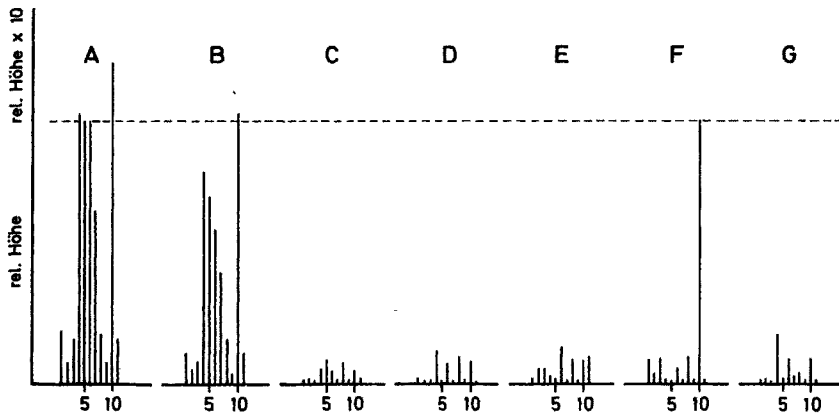
يستخلص النبيذ لاكتون كيركوس (البنية في 3.2.3.5) عندما يخزن في براميل من البلوط. وتعود الاختلافات في الرائحة مقارنة مع النضج في خزانات الستيل ناتجة من عمليات الأكسدة التي تسبب زيادة في الألدهيدات في براميل البلوط كما هي مبينة في الجدول 23.20 لطراز Gewürztraminer ويزداد مركب β -داما سيسينون وفانيلين.

الجدول 23.20: تعيق Gewürztraminer في خزان ستيل (I) وفي برميل بلوط (II).

المركبات	تغيرات تركيز مواد النكهة المهمة ^a	
	التركيز (مغ/ل)	
	I	II
Acetaldehyde	1.86	4.32
3-Methylbutanal	<0.001	0.051
3-Methylbutylacetate	2.9	0.450
Methional	<0.0005	0.0099
β -Damascenone	0.00084	0.0028
Guaiacol	0.0036	0.056
Vanillin	0.045	0.335
Quercus lactone	n.a.	0.134

^a تخزين 14/شهر، n.a: غير محلل.

ومن مركبات الرائحة التي تتشكل في تخزين الزجاجات يُذكر 1,1,6-ثلاثي ميثيل-2,1-ثنائي هيدرو - نافثالين (TDN). وبعد إطالة زمن التخزين تتجاوز الرائحة حد العتبة (نحو 20 ميكروغرام/ل ماء) وتساهم في إعطاء مسحة رائحة تشبه الكيروسين إلى بروفيل تغيرات الرائحة وبخاصة في نبيذ Riesling القديم. أما نبيذ Riesling من جنوب أوروبا فيزداد تركيز الرائحة لدرجة أنه عند التعيق يمتلك طعمًا غير سار على الإطلاق حتى بعد فترة تخزين قصيرة (علامة كيروسين/بتترول، الجدول 24.20). وكنتيجة فإن شدة سطوح الشمس مع الحرارة المرتفعة تتشكل طلائع أشباه الكاروتين بتراكيز عالية نسبياً ثم يتفكك إلى TDN في هذا الطراز.



الشكل 7.20: أحادي التربين في نبيذ طراز عنب، Riesling الأبيض وفي نبيذ من طرز عنب أخرى تباع على أنها Riesling (بحسب Rapp وزملائه 1995) A: راسلين أبيض (Rheinpflz) B: راسلين أبيض (فرنسا) C: Welschriesling (التمسا) D: Welschriesling (إيطاليا) E: Laski Rizling (يوغوسلافيا). F: Riesling وادي الصيد (استراليا). G: Emerald Riesling (الولايات المتحدة). احادي التربينات 1. اوكسيد مفروق فوران لينالول. 2. مقرون اوكسيد فوران لينالول. 3. اوكسيد نيول. 4. لينالول. 5. هوتراينول. 6. α تريينول. 7. غير مستعرف. 8. اوكسيد مفروق بيران لينالول. 9. مقرون بيران لينالول. 10. 7,3 ثنائي ميثيل اوكتا 5,1 مفروق داين 7,3 ثنائي أول. 11. 7,3 ثنائي ميثيل-1-اوكتين 7,3 ثنائي أول.

يمكن استخدام نماذج المونوترينينات لتفريق أنواع الطرز عن بعضها. وكمثال يمكن إجراء تمييز واضح بين النبيذ من طراز Riesling الأبيض، والنبيذ المصنوع من طرز أخرى من العنب التي تباع على أنها Riesling. وكما يبين الشكل 7.20 فإن تراكيز مونوترينينات (وبخاصة لينالول، هوترينول، α -ترينينول، 7,3-ثنائي ميتيل أوكتا، 5,1-ترانس، ثنائي دين-7,3-ديول) في Riesling الأبيض، هي أعلى مما هي موجودة عليه في أنواع Riesling الأخرى.

إن ميتوكسي بيرازين (الجدول 18.20) في تراكيز 10-20 نانوغرام/ل هي من خصائص نبيذ Sauvignon. وهي مواد فعّالة في إعطاء رائحة بصورة استثنائية (قارن 7.1.3.5) وتعطي سمة فليفلة ضمن بروفيال الرائحة.

الجدول 24.20: عيوب الرائحة في النبيذ.

السبب	مواد الرائحة الأساسية	عيوب الرائحة
بكتيريا مع حمض اللبن مع خميرة من جنس <i>Brettanomyces</i>	2-Ethyl-3,4,5,6-tetrahydropyridine, 2-acetyl-3,4,5,6-tetrahydropyridine, 2-acetyl-1,2,5,6-tetrahydropyridine	علامة فأرية
خصائص الطراز	4-Hydroxy-2,5-dimethyl-3(2H)-furanone (HD3F): >1500 µg/l	علامة فريز
مناخ عمليات ميكروبية	4-Vinylphenol + 4-vinylguaiacol: >800 µg/l	علامة طيبة
عمليات ميكروبية، مناخ	4-Ethylphenol + 4-ethylguaiacol: >400 µg/l	طيبة، خشبية، دخانية حلو حصان
مناخ جنوبي تركيز عالي للكروتينويدات في تخمر Riesling Fermentation	1,1,6-Trimethyl-1,2-dihydro-naphthaline (TDN): >300 µg/l	علامة كروسين/بترول
تلوث خلال تخزين النبيذ	Hydrogen sulfide	Boecker
تفاعلات شدة في النبيذ	2,4,6-Trichloroanisole, geosmin, 2-methylisoborneol, 1-octen-3-one, 4,5-dichloroguaiacol, chlorovanillin	مذاق فلين/علامة تعفن
	2-Aminoacetophenone: >0.5 µg/l	علامة تعتيق غير نموذجية علامة نفتالين، علامة ثعلب علامة هجين

7.2.20 الفساد Spoilage

تعكس عيوب النبيذ، كما في البيرة، مظهرها ورائحتها ومذاقها، وإذا لم يسيطر عليها تؤدي إلى فساد كامل. ويكتفي هنا بإعطاء الخطوط العامة لعيوب النبيذ لأن الشرح الوافي يخرج على مجال هذا الكتاب.

من الهام الانتباه إلى الاستمرار الرجوع إلى حدوث تفاعلات أكسدة لمركبات الفينول الموجودة في النبيذ الأحمر التي يمكن أن تؤدي إلى تليد (تندف) كامل الأصبغة. ويساهم في هذه الدكانة في اللون تفاعلات كيميائية مؤكسدة وتفاعلات أنزيمية (بولي فينول أو أكسيدان). أن حمض الكبريتي هو العامل المفضل لمنع الاستمرار. وعندما يصاب النبيذ بالاستمرار يمكن تخفيف اللون بالمعاملة بالفحم النباتي النشط، وهذا الفحم يزيل أيضاً عيوباً أخرى مثل مذاق الهرس أو طعم حبات العنب المتعفنة. يحدث الحديد عكراً (معلقات رمادية أو بيضاء) تظهر على هيئة ضباب خفيف أو تخفيف وتكون بمعظمها من فوسفات الحديد (FePO₄)، وتشكل من أكسدة مركبات الحديد الموجودة في النبيذ. وعند تكوين هذه الغيمات يشترك البروتين والثانين والبكتين لبنائها (ويتكون معلقات سوداء). وتعتمد ما يسمى بالمعلقات النحاسية أو العكر على تشكيل Cu₂S ومركبات أخرى من النحاس أحادي التكافؤ. وتنشأ من أيونات Cu²⁺ الموجودة في النبيذ التي تُرجع بوجود زيادة من SO₂. هذا ويضم الجدول (21.20) عيوب الطعم الأخرى، ونرى أنها يمكن تقسيمها إلى:

- العيوب الناتجة من طراز العنب (سمة الفريز، سمة الثعلب).
- العيوب الناتجة من الاختمار والمتسببة من عمليات ميكروبية أخرى (مثل، boeckse، سمة دوائية، سمة الفأر).

• العيوب المتشكلة خلال خزن النبيذ وتعتيقه في براميل الخشب أو من خلال التلوث (أي تشكل سمة الفلين، سمة تعفن، سمة الكيروسين، سمة تعتيق غير مألوفة).

تُكشف السمة الدوائية عندما تتشكل الفينولات الواردة في الجدول 24.20 بتركيز زائدة نتيجة هدم وتدرج حمض فيروليك وحمض باراكوماريك. وقد لوحظت هذه الرائحة بصورة خاصة في طرز Kerner عندما يكون العنب قد تعرض بشدة إلى أشعة الشمس.

أما سمة التعتيق غير العادية (الجدول 24.20) فتنتج خلال الأجهادات أثناء نضج حبات العنب. فالجفاف وانخفاض امتصاص النتروجين مع وجود مردود كبير يمكن أن يؤدي إلى تشكيل رائحة غير مرغوبة من 2-أمينو أستيفينون خلال الاختمار. وتُسبب ما يسمى "boeckser" من رائحة كبريت الهيدروجين. وأكثر عيوب الرائحة كرهاً عليها وعدم مسرة رائحة التعفن والخميرة المسماة "boeckser" (= ميركابتان) التي تبقى لزمن طويل، وسببها مركب اثيل ثيول، الذي يمكن أن يزال بالفحم النشط. ويتشكل هذا المركب من مركبات الكبريت الطيارة الناتجة من الكبريتيت التي ترجع إلى H_2S بالخميرة، وبعدها تتفاعل مع الايثانول لتشكيل اثيل ثيول. ومن عيوب الطعم الشاذة والتي يعترض على وجودها هي طعوم الفلين وتسببها مركبات الرائحة الموجودة في الجدول 24.20 ومركب 6,4,2-ثلاثي كلوروأنيسول، الذي يساهم في إعطاء نكهة الفلين إذا كان تركيزه أعلى من 15-20 ميكروغرام/ل. ويمكن أن يسبب جيوسمين، 1-أوكتين-3-أون، 5,4-ثنائي كلورو غوايكلول وكلورو فانيولين نكهات غير محببة عفنة.

ويوجد فساد تحدته خمائر من أنواع المبيضة *(Mycoderma) candida*، *(Pischia Hansemula) willia*. وتوجد أيضاً أحياء دقيقة أخرى تدخل في تشكيل نبيذ لزج عفني، خيطي، ذي نكهات كريهة. والفساد البكتيري يدخل ضمنه بكتريا حمض الخل أو حمض اللبن وفي هذه الحالة فإن حموضة الخل وحمض اللاكتيك قابلة للكشف. وهذا الفساد قد يترافق عادة مع اختمار المانيتول الذي يعطي كميات مانيتول.

ويتحول حمض سوربيك إلى 2-اثيركوسي-3,5-هكساداي اين بتخمير غير متجانس تقوم به بكتريا حمض اللبن، وعندما يصل تركيز الناتج إلى 0.1 ملغ/ل يعطي رائحة جيرانيوم. ويلاحظ رائحة الفأر، أحياناً في نبيذ الفاكهة والتوتيات وبأقل تواتراً في نبيذ العنب.

ويعتقد أن رباعي هيدروبيريدين الموجود في الجدول 24.20، الذي ميز أيضاً على أنه مكون نكهة هامة في الخبز المحمص (قارن 2.3.3.4.15) يساهم في السمة الفأرية. ويمكن للأحياء الدقيقة في النبيذ أن تشكل هذه المركبات السابقة. ويلاحظ ان النبيذ الأحمر، وبخاصة النبيذ الذي يعاني من نقص في لونه الأحمر، يظهر تغيرات محدثة بالأحياء الدقيقة. تنعكس في زيادة كبيرة في الحموض الطيارة وتدرج حمض الطرطر والغلسيرول. أما الطعم المر في النبيذ الأحمر فيسببه بكتريا، عفن وخميرة. وعادة ما يكون الطعم المر في النبيذ الأحمر نتيجة لتحول الغلسيرول إلى ثنائي فينيل غلايكول. يظهر إن التغميم في النبيذ الأحمر فيظهر يعود إما إلى الفساد البكتيري وإما الفساد من الخميرة أو لأسباب فيزيائية لوحدها، مثل ترسب قشدة الطرطر. والعيوب الأخير يحدث غالباً في الخمرة المعبأة في زجاجات. وسبب ترسب قشدة الطرطر هو حالة فوق الأشباع للملح في المحلول، ويبدو أن هذا أيضاً حالة نواتج التفاعلات بين البروتين والتانينات. ففي وجود فوق الإشباع فإن الراسب يكون ضباب خفيف ناعم الدقائق صفراء - رمادية. أما التغميم فيسببه أملاح حمض موسيك.

8.2.20 نبيذ حلو مسكر (لوكير) Liqueur Wines

إن نبيذ لوكير (وأسمه القديم نبيذ العُقبَة)¹، مقابلة مع النبيذ، لا يُعمل كلية من العنب أو العنب المهروس أو عصير العنب. ويصل محتواه من الكحول على الأقل إلى 15% حجماً وفي الأغلب يصل إلى 22% حجماً. وتتبع طريقتان مختلفتان في إنتاجه، تتوحد جزئياً فيما بينها:

• نبيذ لوكير مركز، وينتج من اختمار عصر العنب المركز، وهو غني جداً بالسكر (مأخوذ من عنب مجفف) أو من إضافة مركز عنب إلى نبيذ.

• نبيذ لوكير خليط مثال (Malaga/Sherry، Madeira/portwine، Marsala، Samos) ينتج من عصير مختمر جزئياً مع إضافة الكحول أو مخلوط تخين من العصير. تؤدي إضافة الكحول إلى وقف الاختمار.

يعطي الجدول 25.20 محتويات نبيذ العُقبَة من السكر والكحول والمستخلص.

يحتاج إلى 2-5 سنوات على الأقل لصناعة نبيذ العُقبَة. ففي إنتاج الشيري يخن النبيذ في أوعية مملوءة جزئياً، أي في وجود زيادة من الهواء، حيث تتطور خميرة زهرية على سطح النبيذ على هيئة طبقة رقيقة تغطي سطح النبيذ (خميرة الشيري) (نبيذ اسباني). وتعود رائحة الشيري النموذجية إلى ظروف الإنضاج الهوائية. وخلال ذلك يزداد تركيز المركبات الآتية على حساب الكحول والحموض الطيارة: ايثانال، أستال، استرات، سوتولون (قارن 3.1.3.5)، 3,2-بوتيلين غلايكول. ففي إنتاج نبيذ البورت (بيرة داكنة) يسحب النبيذ قبل نهاية الاختمار إلى برميل خشبي ويُغسّى بقطارات النبيذ. وتعاد عملية الإغناء عدة مرات حتى يتم الوصول إلى مستوى الكحول المطلوب. سوتولون هي مادة الرائحة الرئيسية في نبيذ البورت. وعتبة رائحتها في هذا النبيذ هي 19 ميكروغرام/ل. يزداد تركيزها خطياً خلال التخزين، حيث يحتوي نبيذ البورت المخزن لمدة سنة نسبة 5 ميكروغرام/ل والمخزن لمدة 60 عاماً 958 ميكروغرام/ل من سوتولون.

الجدول 25.20: تركيب لوكير النبيذ.

	الحلوضة القابلة للمعايرة غليسيرول (غ/ل)	السكر (غ/ل)	الكحول (غ/ل)	الخلاصة
Malaga	5.3	135.8	143.4	159.2
Portwine	4.5	47.0	166.5	67.6
Madeira		107.5	149.5	129.0
Marsala	5.9	52.2	150.4	81.0
Samos	6.8	82.0	152.0	119.0
Tokay essence	6.5	225.3	84.4	257.5
Rheingauer top quality	10.2	99.4	107.7	140.6
Pfaelzer (Palatinate) top quality	11.6	121.3	86.7	171.6
Sauternes top quality	0.3	82.7	101.2	127.8

^a يعبر عنها كحمض الطرطر

9.2.20 النبيذ الفوار Sparkling Wine

لقد دلت الخبرة أن ثاني أكسيد الكربون يمنح النبيذ خصائص واخزة ولكنها منعشة ومحبيه، كما جاء ذلك في النبيذ الطازج. ومن هنا فإن إنتاج شكل من النبيذ المكرر، المغني بثنائي أكسيد الكربون (النبيذ الفوار) قد طور واستعمل في بداية القرن الثامن عشر، وانطلق من منطقة شامبانيا في فرنسا (خمر شامبانيا).

¹ حلوى أو فاكهة يُختم بها الطعام.

1.9.2.20 الاختمار في الزجاجات (طريقة شامبانيا) ("Méthode Champenoise") Bottle Fermentation

يستعمل في إنتاج النبيذ الفوار نبيذ حديث مختار من مناطق مناسبة ويتصف بأن اختمار عصير عنه تم في براميل خشبية تعطي نكهة طازجة فاكهية الانطباع ومرغوبة. وإن مزج النبيذ من مناطق مختلفة، وغالباً ما يتم مع النبيذ الأقدم، يهدف إلى الحصول على منتج نهائي متجانس. وهذه الطريقة فإن النبيذ المنقى يتحول إلى شراب فوار عبر احضاعه إلى تخمر ثانوي، حيث يضاف السكر (20-25 غ/ل) إلى النبيذ مع مزرعة خميرة نقية، لهدف الحصول على كمية الكحول نهائية مرغوبة وهي 108-85 غ/ل، وضغط ثاني أكسيد الكربون 4.5 بار في الدرجة 20°م. ولهذا الغرض يختار نوع خاص من الخميرة تتصف بكونها قوية التخمر وغير حساسة لثاني أكسيد الكربون، ويمكن أن ترسب على شكل راسب متماسك ومحبب بعد انتهاء الاختمار.

يعبأ النبيذ الناتج في زجاجات بطريقة تترك فراغاً راسياً صغيراً من الهواء وتسد بفليضة طبيعية أو بلاستيكية، أو غالباً ما تغلق بسدادة فليزية تُشد بمقابض معدنية حول عنق الزجاجاة. توضع الزجاجات مصطفة ضمن القبو في درجة الحرارة العادية (-12°م). ويتطلب الاختمار الثانوي بضع أشهر، بينما يستمر تجمع غاز الكربون لمدة أطول، ربما حتى 3-5 سنة. وخلال هذا الوقت يرتفع إلى حد بعيد ضغط ثاني أكسيد الكربون. يصنف النبيذ الفوار في فرنسا اعتماداً على الضغط، ذو ضغط عالٍ "grand mousseux" (4.5-5 بار)، ضغط متوسط "mousseux" (4-4.5 بار)، ضغط منخفض (أقل من 4 بار) "crement". وفي هذه المرحلة يكون النبيذ الفوار قد أصبح جاهزاً لإزالة الخميرة منه، حيث يعاد اصطفاف الزجاجات رأساً على عقب. بعدها تخلط المحتويات مرات عديدة حتى تغدو الخميرة مبعثرة وتستقر على السدادة. بعد 6-8 أسابيع توضع الزجاجات عمودية وتزال السدادة باستعمال كماشه. حيث يتم التخلص من الخميرة بالضغط الناشئ من داخل الزجاجاة. وحتى يمكن تبسيط خطوة الإنتاج هذه، التي تعد أعقد خطوة، يجمد عنق الزجاجاة إلى نحو الدرجة -20°C وتُقَسَّرُ الخميرة على الخروج كقطعة ثلج. لقد ادخل إلى خطة الإنتاج نظام نقل لتجاوز الوقت المستهلك الزائد، والكلفة، وفقد النبيذ، مع المشكلات الأخرى الناشئة من إزالة الخميرة من الزجاجات. وفي هذا الخط يفرغ النبيذ الخام الذي تم اختماره في الزجاجات في خزان، ثم يرشح النبيذ تحت الضغط إلى زجاجات التصدير. وقد يدعم النبيذ الخالي من الخميرة والفوار (النبيذ الجاف) بالنبيذ الحلو، اعتماداً على طلب السوق، وتوضع سدادات فلين تشد بأسلاك ويترك فراغ رأسي بحجم 15 مل، ولزيادة تجمع CO₂ يحتاج النبيذ الفوار إلى تخزين لمدة 3-6 أشهر إضافية.

2.9.2.20 عملية الاختمار في الخزان ("Produit en Cave Close") Tank Fermentation Process

معظم إنتاج النبيذ الفوار يتم الآن بإجراء الاختمار في خزانات ستيل مبسترة بدلاً من إجرائه في الزجاجات، وتبسيطاً للإجراءات التقليدية وتخفيضاً لتكاليف الإنتاج. بعدها يتم ترويق النبيذ المشبع بثاني أكسيد الكربون وترشيحه ثم تبريده جيداً وتعبئته. تجري عملية الاختمار تحت ضغط حوالي 7 بار ولمدة 3-4 أسابيع.

3.9.2.20 عملية الكربنة Carbonation Process

تعني عملية الكربنة إشباع النبيذ بثاني أكسيد الكربون الاصطناعي بدلاً من CO₂ الطبيعي الذي ينتج خلال عملية الاختمار، وبصورة تشبه هذه العملية ما يتم من كربنة المياه المعدنية. ومن الطبيعي أن تحذف عملية الاختمار الثانوية وإضافة السكر وإزالة الخميرة، بينما التحلية باللوكر ووضع السدادة المثبتة بأسلاك تبقى كما هي. أما نبيذ بيرل وهو أيضاً مضاف إليه صناعياً غاز CO₂ بضغط محدد يصل إلى 2.5 بار مقارنةً بنبيذ سكت sekt.

4.9.2.20 الأنواع المختلفة للبيذ الفوار Various Types of Sparkling wines

يُحصل على الشامبانيا بالطريقة التقليدية التي تتم في الزجاجية حيث يختمر البيذ الآتية من العنب الفرنسي الذي ينمو في منطقة شامبانيا. والبيذ المنتج في هذه المنطقة هو الوحيد الذي يباع تحت اسم شامبانيا. يسمى البيذ الألماني الفوار بـ Schaumwein ويباع عادة على شكل Sekt، أما الإيطالي من هذا النوع من البيذ فيسمى Spumante والبرتغالي والأسباني Espumante.

اعتماداً على محتواه من السكر المتبقي (غ/ل) يصنف البيذ الفوار الألماني سكت على أساس بيذ غير حلو ممتاز (brut) (6-0)، وبيذ غير حلو (15-0)، شديد الجفاف (12-20)، جاف (17-35)، شبه جاف (35-50) أو لطيف (> 50). أما البيذ الفوار للسكرين فيحلى بالسوربيتول. يصنع البيذ الفوار من الفاكهة والتوتيات (التفاح، أجااص، التوت الأحمر والأبيض، وأنواع أخرى من التوت)، والعملية هي التي وُصفت في عملية الكربنة.

10.2.20 المشروبات الشبيهة بالبيذ Wine-Like Beverages

يعطي الجدول 26.20 تركيب منتجات شبيهة بالبيذ.

الجدول 26.20: تركيب بعض المشروبات المشابهة للبيذ^أ

المشروب	الكحول	الحلاصة الكحول	السكر الحموض ^ب	المعادن	السكر	الحموض
Apple cider	58.4	23.4	3.8 ⁺	1.7	2.8	
Cidre	51.0	29.7	2.8 ⁺	10.4	2.6	
Pear wine	49.3	53.7	6.5 ⁺	9.0	4.1	
Red currant cider	62.1	39.8	18.6*	1.8	4.0	
Gooseberry cider	96.3	78.6	7.5*	55.8	1.8	
Sour cherry cider	101.4	62.7	11.7*	3.8	3.61	
Malt wine	70.6	24.5	4.6 ⁺	4.9	1.36	
Malton sherry	123.0	115.2	8.1 ⁺	55.9	2.3	
Mead	51.4	242.4	3.9 ⁺	208.0	1.34	
Sake	121.2	28.6	5.7 ⁺	5.5	1.0	

^أ النتائج غ/ل.

^ب حسب الحموض كحمض ماليك (+) أو حمض ليمون (*).

1.10.2.20 نبيذ الفاكهة Fruit Wines

يُصنع نبيذ الفاكهة من عصير الفاكهة الآتية: التفاح، الأجااص، الكرز، الخوخ، الدراق، الكشمش الأحمر، الكشمش الشائك عنب الدب التوت البري وتوت العليق والرواند الصيني وتُستعمل على العموم في تصنيع هذه العصائر نفس الطريقة التي تستعمل في صناعة نبيذ العنب. يضغظ هريس التفاح والأجااص أولاً لإخراج العصير الذي يتم اختماره، بينما يتم تخمير هريس التوتيات مباشرة حتى يمكن استخراج الأصبغة الموجودة. ويكبت الاختمار الطبيعي بالتلقيح بمزرعة خميرة نقية (خميرة اختمار بارد). وتزداد شدة اختمار هريس التوتيات، بإضافة كميات صغيرة من أملاح الأمونيوم، لأن بها نقصاً بالنيتروجين ويضاف حمض اللبن (3غ/ل) إلى العصائر التي ينقصها الحمض، مثل عصير الأجااص، حتى يمكن تحقيق سائل اختمار صاف، ويضاف السكر على الأغلب إلى عصير الفاكهة والتوتيات لتخفيف الحموضة. على أي حال يجب رفع المردود والجودة للفاكهة التفاحية وذلك بمزج 9 أجزاء من بقايا الفاكهة مع جزء واحد من الماء وإضافة السكر لرفع كثافة العصير إلى 55 درجة Oechsle.

يُنتج نبيذ الفاكهة صناعياً في عدد من الدول، ومثال نبيذ التفاح الذي يُسمى في فرنسا Cider وكذلك في UK و USA، ويُعرف نبيذ الأجاجص باسم Poire في فرنسا. في ألمانيا يُصنع النبيذ على طول نهر Mosel حول فرانكفورت وفي مقاطعة Baden-Wuerttemberg، وهو مشروب شعبي ويسمى عامة "عصير سادة".

2.10.2.20 نبيذ المولت (الميد¹) Malt Wine; Mead

يُصنع نبيذ المولت من خلاصة المولت المخمرة (خلاصة المولت الساخنة لكامل دقيق المولت). ويصنع نبيذ Malton بالطريقة ذاتها، وما عدا أن السكر يضاف بمعدل 1.8 مرة من كمية المولت حتى يمكن زيادة السكر والكحول في النبيذ. يُحمض بعدها السائل المتخمر بفعل بكتريا حمض اللبن (0.6-0.8% حمض اللبن في التركيز النهائي). ويوقف التخمر الحمضي بتسخين السائل المتخمر إلى 78°م، بعدها يلقح بمزرعة خميرة نقية ويخمر حتى يصل مستوى الكحول إلى 10-13%. والشراب المتكون له خصائص نبيذ العُقبه، ولكنه يختلف بمحتواه العالي من حمض اللبن ونكهة خلاصة المولت. أما Mead فهو مشروب كحولي مصنوع من العسل المتخمر والمولت والبهارات، أو من العسل فقط والماء (ليس أكثر من 21 لتر ماء في كغ عسل). ويستهلك Mead في أوروبا منذ زمن طويل وحتى اليوم لا يزال يستمتع به من بين جميع أنواع مشروبات النبيذ في أوروبا الشمالية والشرقية.

3.10.2.20 المنتجات الأخرى Other Products

توجد منتجات تشبه النبيذ وتشمل نبيذ التمر والصبار agave، ونبيذ القيقب ونبيذ التمر الهندي والساكي، وهو مشروب كحولي ياباني ويصنع من احتمار الرز، ويشابه الشيري ويشرب ساخناً.

11.2.20 المشروبات المحتوية على النبيذ Wine-Containing Beverages

تصنع المشروبات التي تحوي النبيذ من نبيذ لوكير أو نبيذ فوار ولذلك فهي مشروبات كحولية.

1.11.2.20 الفيرموث² Vermouth

أنتج الفيرموث في نهاية القرن الثامن عشر في إيطاليا، في مدينة "Vermouth di Torino" وبعدها في هنغاريا، وفرنسا، وسلوفينيا، وألمانيا. ولإنتاج الفيرموث يستخلص خشب افنستين (خشب الدودة) (*Artemisia absinthium*) بالنبيذ أو العصير المخمر، أو يصنع من إضافة مركبات خلاصات هذا النبات إلى النبيذ. وتضاف أعشاب وتوابل كالبنور، قشور، أوراق، جذور، كما هي الحال مع الزعتر، والجنطيانا gentian، والأقورون Calamu (نبات عطري الجذور) ونبات العَلَم الحلو.

2.11.2.20 النبيذ العطري Aromatic Wines

وهذا النوع من النبيذ مشابه لنبيذ فيرموث المستخدم كمقبل، ويُنكه بإضافة أعشاب مختلفة وتوابل، ومثال عليها النبيذ المنكه بالزنجبيل.

3.20 الكحوليات (الأرواح) Spirits

1.3.20 مقدمة Foreword

المشروبات الروحية والشراب الكحولي (Liquor) هي مشروبات كحولية فيها نسبة عالية من الكحول التي حصل

¹ الميد: شراب مخمر يعد من عسل ومولت وخميرة.

² الفيرموث: ضرب من النبيذ.

عليها من تقطير سوائل سكرية مختمرة، ومثالها النبيذ المقطر (براندي)، ونبيذ حلو مسكر، ومستخلصات البنش Punch والشراب المزوج الذي يحتوي الكحول. ويوضح الجدول 20-27 مقارنة بين استهلاك المشروبات الروحية والبيرة والجمعة في بعض الدول.

2.3.20 ليكر (الشراب الكحولي المقطر) Liquor

يشمل مصطلح ليكر Liquor على جميع السوائل حتى الكحول النقي التي يحصل عليها من الاختمار ثم التقطير. بعض أنواع ليكر تحوي مواد منكهة.

1.2.3.20 الإنتاج Production

يتم إنتاج الليكر بإزالة الكحول من السوائل التي تحوي الكحول بالتقطير. وقد تحتوي مباشرة مثل هذه السوائل على الكحول، أو ينتج كحولها من اختمار هريس يحتوي السكر. ويحتوي الهريس مختلف أنواع السكريات القابلة للاختمار (D- غلوكوز، D- فركتوز، D- مانوز، D- غالاكتوز)، أو سكريات ناتجة من حلمهة مسبقة للسكريات الثنائية أو أوليغو السكر (سكروز، لاکتوز، رافينوز، جينتيانوز، مليسييتوز... الخ) أو عديد السكريد. المواد الخام الأولية هي:

- سوائل تحوي كحولاً (نبيذ، بيرة، نبيذ فاكهة، حليباً متخماً).
- مصادر تحوي السكر، مثل سكر القصب أو الشوندر، مولاس، منتجات الفاكهة، تفل الفاكهة، الشرش، خلاصة التمر والأجزاء الغنية بالسكر من النباتات الاستوائية.
- نشا وانيولين الموجودان في المواد الأولية (فاكهة، حبوب، بطاطا، بطاطا حلوة، كاسافا، تايوكا، هندباء).

الجدول 27.20: استهلاك الفرد من الكحول وفقاً لنوع المشروب وفي عام 2003

الدولة	الكحوليات	النبيذ	البيرة	المجموع
لوكسمبورغ	1.6	6.7	4.3	12.6
هنغاريا	3.5	3.9	4.0	11.4
جمهورية التشيك	3.8	1.0	6.2	11.0
ايرلند	2.0	2.7	6.1	10.8
ألمانيا	1.0	2.6	5.6	10.1
اسبانيا	2.4	3.2	4.4	10.0
المملكة المتحدة	1.8	2.2	5.6	9.6
الدنمارك	1.1	3.5	4.9	9.5
فرنسا	2.4	4.9	2.0	9.3
النمسا	1.4	3.2	4.7	9.3
سويسرا	1.6	4.1	3.3	9.0
سلوفاكيا	3.5	1.2	3.8	8.5
ليتلاند	6.1	0.5	1.5	8.1
اليونان	1.6	3.4	2.7	7.7
السويد	0.9	1.7	2.3	4.9

^a عام 2004.

يتم تحويل المواد التي تحوي النشا إلى سكريات بإضافة المولت (مولت أخضر أو مولت مجفف بالتنور) أو إضافة أميلازات ميكروبية، مثل فطر الرشاشية السوداء أو الرشاشية الرزية. وتنجز عملية الأختمار بالسكريات الجعوية *Saccharomyces Carevisiae* التي تحول السكر مع الهكسوزات (غلوكوز، غالاكتوز، مانوز، فركتوز). ويمكن اختمار

مواد أخرى باستعمال (*Saechuromyces uvarum*) (رافينوز) و(*Kluyveromyces fragilis*)، (لاكتوز) و(انيولين) (*Kluyveromyces marxianus*). وتم عملية التقطير بطرق مختلفة اعتماداً على المصدر وعلى نوع المنتج النهائي المرغوب. فمن أجل تقطير الرم والعرق وبراندي الفاكهة والحبوب، والبراندي من النبيذ ويستعمل جهاز تقطير بسيط لغاية الحصول على المتقطرات التي تحوي منتجات أخرى من الاختمار بالإضافة إلى الكحول، أو تلك المتقطرات التي تحوي مواد نكهة عطرية للمواد الأولية التي تم اختمارها. وتشمل هذه المواد العطرية كحولات، استرات، ألدهيدات، حموضاً، وزيتاً عطرية، وسيانيد الهيدروجين. وإعادة التقطير ضرورية للحصول على متقطرات غنية بالكحول. أما في إنتاج الكحول المطلق أو النقي فإن المنتج النهائي خالٍ من المواد الأخرى خلاف الكحول.

2.2.3.20 إنتاج الكحول Alcohol Production

ينتج الكحول المستعمل للمشروبات بصورة رئيسية من البطاطا والحبوب والمولاس. ويستعمل للاختمار خميرة التقطير، الخاصة في بيئة الاختمار القمي (قارن 1.2.3.20). والخميرة المستعملة شديدة الاختمار متحملة لدرجات الحرارة ($\geq 43^\circ\text{C}$) ومقاومة للحمض والكحول، وذلك لأن الاختمار يستمر في هريس غير معقم في درجة حرارة عالية وتنمو الخميرة في هريس حمض بمحمض اللبن أو حمض الكبريت (5.5-9.5 pH). يضاف إلى أن عملية التحول إلى السكر يستعمل فيها المولت الذي يحتوي أساساً على β -أميلاز و α -أميلاز ميكروبية شديدة الفعالية. هذا وأن المولاس لا يحتاج إلى عملية تحول إلى سكر. يبرد الهريس الذي جرى عليه تحول السكر إلى الدرجة 30°C بعدها يلحق ببادئ خميرة تمت في بيئة هريس فيها حمض الكبريت أو حمض اللبن أو تلقح مباشرة بخميرة التقطير، وبعد مضي 48 ساعة على الاختمار يبلغ مستوى الكحول 6-10% بالحجم من الهريس وعندها يتم تقطير الكحول الخام مع مكونات طبارة أخرى وتم هذه الخطوة مع خطوة التكرير التالية للكحول الخام بعمليات مستمرة.

ولتسهيل إزالة زيت الكحول يقطر الكحول الخام إلى 15% بالحجم قبل إجراء التكرير ويحصل على مركب رئيسي من عمود عملية التكرير تبلغ نقاوة الايتانول فيه 96.6% بالحجم، ويستعمل في إنتاج مشروبات مدعمة بالكحول. ويوجد في القطفة الأولى من القطارة الناتجة كميات كبيرة من أسيت الدهيد، ميثانول واستيرات منخفضة درجة الغليان، بينما معظم القطفة الأخيرة تحتوي على زيت الكحول وكحولات عليا وفورفورال واسترات. وهذه القطفة تجمع مع القطفات الوسطية لإعطاء الكحول التقني. يحصل على زيت الكحول بمعدل 0.1-0.51 لتر لكل 100 لتر كحول ويستعمل في أغراض تقنية. أما المتبقي من التقطير (Wash أو Stillage) فيستعمل كعلف للحيوان. يبلغ مردود الكحول من 100 كغ من نشا هريس 62-64 لتر، أي يعطي 89% من المردود النظري.

يتم تمسيخ الكحول التقني أو يجعل طعمه مرّاً لمنع استعماله بغير الأغراض التقنية، أي للشرب. ويُمسخ الكحول المستعمل للاحتراق بإضافة مزيج من ميثيل اتيل كيتون وبيريدن، أما الكحول الصناعي فيضاف إلى مذيبات أخرى مثل أثير البترول وكافور وثنائي اتيل أثير وصبغات.

3.2.3.20 ليكر من النبيذ، والفاكهة، والحبوب وقصب السكر

Liquor from Wine, Fruit, Cereals and Sugar Cane

تملك هذه المشروبات مذاقاً مميزاً ورائحةً ونحوي على الأقل 38% ايتانول بالحجم، وتسمى ليكر حقيقي أو أصلي أو طبيعي. تحوي القطارة الناتجة من تقطير إفرادي محتويات منخفضة من الكحول وتحتوي مكونات الرائحة والمذاق للمواد التي بدأ فيها (حب خام خشن، أو طعم خشن خام قطع ليكر العرعر - جن). إن الهدف النهائي من إنتاج الليكر هو جمع معظم

مواد الرائحة والعمور الخاصة النوعية المرغوبة (الأسترات والزيوت العطرية)، أو لتطويرها (سيانيد الهيدروجين، منتجات الاختمار زيت الخميرة) باستعمال منتجات هرس ملائمة واختيار طرائق الاختمار والتقطير المناسبة. ويملك الليكر المقطر الطازج مذاقاً قاسياً حاراً ورائحة غير محببة، ولكن تتحسن بالتعتيق، الذي يُعطيها نكهة ورائحة جديدة ومرغوبة. ولذلك فإن تعتيق الليكر على جانب كبير من الأهمية.

1.3.2.3.20 نبيذ الليكر (البراندي) Wine Liquor (Brandy)

البراندي هو نبيذ مقطر يحوي على الأقل 38% بالحجم كحولاً. ويشار إلى البراندي الذي أضيف إليه الكحول باسم براندي ممزوج أو براندي مغشوش.

أما مصطلح كونيكا Cognac فهو يقتصر على المنتج المصنوع في فرنسا في منطقة Charente. أما البراندي المصنوع في جنوب فرنسا ويسمى Armagnac فهو قريب في نوعيته من الكونيكا. أصل إنتاج البراندي هو فرنسا، حيث يقطر عصير العنب المختمر في جهاز بسيط مكون من وعاء نحاسي يعمل كمقطر يسخن بنار مفتوحة، وغالباً يتم التقطير بدون إزالة الخميرة. القطارة الأولية تملك رائحة قاسية غير سارة تتحسن بإعادة التقطير. انتشر إنتاج البراندي إلى الدول الأخرى (ألمانيا، روسيا، إسبانيا، هنغاريا، الولايات المتحدة الأمريكية وأستراليا) ونجد اليوم أن تقطير البراندي يتم بعملية مستمرة وأصبح الإنتاج يتم على مقياس صناعي كبير. فألمانيا تستورد النبيذ، لاستعماله كمادة أولية ويزداد الحصول عليه من المقطرات الخام. والنبيذ المقطر هو نبيذ بدون سكر أضيفت إليه قطارة نبيذ غير مكررة فيها كحد أقصى 86% بالحجم كحول وتحتوي 18-24% (v/v) كحول وفيها حموض طيارة 1.5 غ/ل (محسوبة كحمض الخل).

تحتوي قطارة النبيذ الأولية 52-86% بالحجم إيتانول وتُعد منتجاً وسطياً ويستعمل كمادة خام في إنتاج البراندي المغشوش حيث يُعتق لمدة 6 أشهر إلى بضعة سنوات في براميل خشب. ويسود استعمال براميل مصنوعة من خشب البلوط (البراميل مصنوعة من خشب "ليموزين" وحجمها 300 لتر). ويستخدم خشب الكستناء البرية وأخشاب أخرى. وخلال التعتيق تستخلص قطارة النبيذ المركبات الفينولية والألوان الموجودة في الخشب، لتكسب لوناً أصفر ذهبياً نموذجياً وأحياناً لوناً أصفر مائلاً إلى الخضرة، وفي آن واحد تقوم تفاعلات الأكسدة والأسترة بجلاء النكهة والرائحة. وحتى يمكن أن تُحسن الجودة فمن المعتاد إضافة أسانس محضر من استخلاص خشب البلوط، الخوخ، الجوز الأخضر، أو اللوز المزال غلافه الخارجي مع قطارة النبيذ والسكر، والسكر المحروق، مع 1% نبيذ العقب لإعطاء الطعم الحلو للبراندي. إضافة إلى ذلك يعالج البراندي بعوامل تنقية وعوامل ترشيح. ويُعدّل محتوى الكحول للحصول على نسبة الكحول المرغوبة بتمديد البراندي بالماء.

2.3.2.3.20 ليكر الفاكهة (براندي الفاكهة) Fruit Liquor (Fruit Brandy)

يُسمى ليكر الفاكهة أيضاً أرواح الشيري أو ماء الخوخ، أو عنب الدب أو توت العليق وسيوضح إنتاج الليكر من خلال شرح ليكر الشيري أو الخوخ.

يُصنع كيرشوسر Kirschwasser غالباً في جنوب ألمانيا (ماء كرز الغابة السوداء)، وفرنسا، وسويسرا. هرس كامل ثمار طرز الكرز الحلو جزئياً مع البذور وتضم إلى اللب، وتترك الثمار لتتخمّر لعدة أسابيع باستعمال مزرعة نقيه من الخميرة يقطر بعدها الهريس المتخمر في مُقطر نحاسي على نار مفتوحة أو يسخن بالبخار.

تفصل الأجزاء الأولى والأخيرة أثناء التقطير. وتحتوي القطارة الرئيسية 60% كحولاً بالحجم أو أكثر. وتمدد عادة بالماء لحوالي 40-50% حجماً من الكحول وتسوق على شكل براندي عديم اللون وصافٍ. يساهم المستوى المنخفض للبنزaldehid

وسيانيد الهيدروجين في النكهة ويشتقان من التدرج الانزيمي لبذور اللوز المر. ويستعمل الكرشسوار Kirschwasser كما في حالة ماراسكا Marasca من دلماتيا أو ايطاليا غالباً لمزج الليكور أو لانتاج مسكر Cordial (كيوركاو Curacao وبراندي الكرز والمرسكين Marachino... الخ.

أما براندي الخوخ فينتج من الخوخ الكامل النضج وبطريقة مشابهة لطريقة إنتاج Kirschwasser، ومعظمها لا يدخل فيها بذور محطمة. ومن الدول الرئيسية في إنتاجه ألمانيا وسويسرا أو دول البلقان وجمهورية شيك وفرنسا. يستخدم بالإضافة إلى الخوخ العادي الشائع خوخ أصفر شديد الرائحة، اسمه Mirabelle في الاختمار، والنتاج من ليكر ميرابيل مرغوب كمزيج يضاف إلى النبيذ الحلو الذي يجري خلاصة الفاكهة. يحصل على روح الفاكهة من لب الفاكهة الطازجة أو المجمدة أو عصرها التي أضيف إليها الكحول قبل التقطير. والفاكهة والتوتيات المستخدمة لهذا الغرض هي المشمش، الدراق، وتوت العليق الفريز والكشمش وعدد من التوتيات... الخ. وإن براندي أحاص Williams مصنوع كلياً من نوع من الأحاص يسمى Williams Christ لقد ميز المركب حمض (Z,E)-4,2-ديكاداي اينويك اتيل استر (الصيغة، قارن 2.2.3.5) على أنه المركب المميز للرائحة. يستحصل على ليكر الفاكهة التفاحية من اختمار التفاح الطازج أو أي فاكهة تفاحية أخرى أما وهي كاملة أو مهروسة أو عصرها، بدون إضافة مسبقة لأي مواد تحوي السكر، مثل السكروز، أو كحولاً من مصدر آخر. يبلغ محتوى الكحول في ليكر التفاح على الأقل 38% بالحجم. يلعب سيانيد الهيدروجين دوراً هاماً في التركيب الكيميائي لسائل ليكر الفاكهة سواء أكانت تفاحية أو ذات نوى. تبلغ نسبة سيانيد الهيدروجين في ليكر الكرز المباع في الأسواق نحو 0.3-60 ملغ لكل لتر كحول. وفي نفس المجال تقع تراكيث بنزالدهيد (على الأقل 20 ملغ/ل)، ومواد الرائحة نحو 7-15 ملغ/ل، 100 مل، يحتوي براندي الخوخ سيانيد هيدروجين أقل (0.6-21.3 ملغ/ل).

3.3.2.3.20 ليكر جينتيان "الجنطيانا" ("Enzian") Gentian Liqueur

يحصل على براندي جينتيان بتقطير هريس جذور الجينتيان المتحمر أو من قطارة جينتيان المستعملة. المواد الأولية هي جذور نباتات متعددة تتبع عائلة جينتيان، التي تحوي وهي في الحالة الطازجة كمية من السكريات (6-13%) بالإضافة إلى غلوكوزيدات مرة مثل جينتيو بيكرن، وأماروجنتين وغيرها. مناطق الإنتاج الرئيسية جبال الألب (تيرول، بافاريا، سويسرا) بالإضافة إلى جبال الجورا السويسرية والفرنسية.

4.3.2.3.20 جونيبير ليكر (العرعر) (براندي) وجن Juniper Liqueur (Brandy) and Gin

يحصل على براندي العرعر من الكحول النقي أو من مقطرات الجيوب بإضافة مقطرات العرعر أو إضافة البراندي الخام ذي الطعم الواخز. واستعمال زيت العرعر غير شائع. ويصنع روح العرعر من قطارة العرعر للحبات الكاملة أو من الخلاصة المائية المخمرة للعرعر. يتم في ألمانيا صنع براندي من حبات *Juniper Communis* كما في هنغاريا، النمسا، فرنسا، وسويسرا. ويستعمل براندي العرعر النقي كمنتج وسطي لإنتاج مشروبات كحولية لها نكهة مثل جن جينيف. وكحول هذا الجن يحصل عليه بتقطير هريس الجيوب المحضّر من مولت مجفف ومدخن بالتنور. ويستعمل براندي العرعر لتنكيهه BrammerLunder من مقاطعة Dournkaat و Schleswing - Holstein في مشرق فيزلاندي في ألمانيا. يصنع الجن الشائع من قطارة جونيبير والتوابل ويحتوي على الأقل 38% بالحجم كحول. أما الجن الجاف فيحتوي على الأقل كحولاً 40% حجماً.

5.3.2.3.20 الرم Rum

إن الدول الرئيسية المنتجة للرم هي الهند الغربية (جاميكا، كوبا، باربادوز، بورتوريكو، غايانا، مارتينيك) والبرازيل

وموريشس.

إن إنتاج الرم في المناطق التي تزرع قصب السكر تستعمل في إنتاجه شراب السكر أو الخلاصة طازجة ناتجة بالضغط، المضاف إليها مواد ثانوية تعمل على إزالة الرغوة، مع المولاس، وما ينتج بالضغط ومن خلاصات وما ينتج من غسل المقطر ومن الباقي الذي يترك من تقطير سابق. تخفف المحاليل المحتوية السكر وتخمر مباشرة في درجة حرارة قصوى 36°م، بعدها تقطر بجهاز تقطير بسيط. ويضاف عادة أجزاء من نباتات عطرية لإغناء الرائحة للهريس المتخمر. يؤدي ذلك إلى أصناف من الرم بروائح مختلفة وتباين جودة المنتجات الفردية بشدة. فهناك رم جمايكا المعتر الذي يسوق بدرجات جودة متنوعة. والتصنيف العام يقسمها إلى أنماط للشرب وأنماط للمزج. يحتوي رم التصدير كحولاً نحو 76-80% بالحجم (للم الأصلي). يحتوي الرم أقوى رائحة بين الأرواح المقطرة المشروبة وهذا ما يكتسبه هذا الرم بعد تعتيق طويل هوائي في البراميل عبر امتصاص المواد المستخلصة من خشب البلوط وعبر تشكيل أسترات ومكونات رائحة أخرى خلال عملية التعتيق. يحتوي الرم الأصلي حموضاً 80-150 ملغ/100 مل، محسوبة على أساس حمض الخل، ومعظمه يوجد على شكل حمض حر كحمض الخل أو فورميك، والباقي مع الحموض الدهنية منخفضة الوزن الجزيئي مؤسترة. يؤخذ بالاعتبار عند تقويم جودة الرائحة محتوى الأسترات وتركيبها، ويعطى لها أكبر أهمية.

6.3.2.3.20 أراك (العرق) Arrack

يصنع أراك من الرز، والمولاس الناتج من قصب السكر ومن عصائر النباتات التي تحوي السكر (أولاً من مستخلص نخيل جوز الهند الحلو أو من أزهاره) عبر الاختمار وبعده التقطير. ويستعمل التمر للغرض نفسه في الشرق الأوسط. ومن الدول التي تنتج أراك أندونيسيا (جاوا)، سيريلانكا، الهند (ساحل مالابار)، وتايلاند. ومن الأسماء التجارية المعروفة اسم Batavia وجوا.

وعند مقارنة الأراك مع الرم، فإن الأراك غير موجود في كثير من الدول. ويستورد أراك أصلي وفيه كحول 56-60% حجماً الذي يحصل منه على الأراك الحقيقي بالتخفيف بالماء إلى نسبة 38-50% كحول حجماً. ويجب على الأقل أن يأتي عشر الكحول في مزيج الأراك من "أراك حقيقي". ويحضر الأراك لأعداد مشروب ساخن، ولتحضير البونش السويدي، وكما في خلاط الليكر، والخبيز وكمواد منكهة في صناعة الحلوى. وماركة باتافيا Batavia هو اسم تجاري لأراك يحتوي كحولاً 57% حجماً ومتوسط الحمض فيه 92 مغ و 189 مغ أسترات، 21 مغ ألدهيدات، 174 مغ كحولات عليا لكل 100 مل كحول.

7.3.2.3.20 ليكر من الحبوب Liquor from Cereals

إن المنتج النموذجي هو كحول حبوب وويسكي تكتب الماركات الأمريكية والاييرلندية بإضافة حرف e (Whiskey) أما الاسكوتلانديون والكنديون فيكتبونها بلا e (Whisky). ويستعمل لإنتاجه مختلف أنواع الحبوب (شيلم، القمح، قمح أسود، شوفان، شعير، ذرة، دخن)، حيث تطحن الحبوب أولاً وتمزج مع الماء الحمض، ويعمل منها هريس متجانس عبر قلم النشا. وعملية التحويل إلى السكر تتم بإدخال 15% مولت مجفف بالتور ضمن وعاء قبل الهرس مع التحريك المستمر بالدرجة 56°م. ويستمر التحول إلى سكر بسرعة من خلال عمل أنزيمات ديستاز المولت. ثم يتم تعطيل هذه الأنزيمات بتسخين الجريش في الدرجة 62°م. وتُتبع هذه الخطوة بتبريد سريع للهريس إلى الدرجة 19-23°م. بعدها يجري اختمار الهريس بإضافة خميرة خاصة وبعدها التقطير. يحصل على ليكر الحبوب بتقطير الهريس في حين أن ليكر المولت ينتج عامة عبر تقطير نقيع الشعير المتخمر. ويستعمل أجهزة تقطير بسيطة ضمن معامل صغيرة، أما في الإنتاج الصناعي فينجز التقطير والتكرير ضمن أعمدة تقطير مستمر

وفعالة. وتعطي هذه العملية مردوداً 30-35 لتر كحول لكل 100 كغ من الحبوب (الشيلم) مع اختلاف نوعية الكحول الناتج اختلافاً شديداً. تعطي أجهزة التقطير البسيطة، التي لا تحوي على طرق فصل معقدة لقطرات البداية والنهاية تعطي ناتجاً مميزاً غنياً بزيت كحول الحبوب. أما في مصانع التقطير الحديثة فهي قادرة على إزالة زيت الكحول إلى مدى بعيد، معطية نسبة عالية من كحول الحبوب، ومنها يمكن صناعة براندي نقي بطعم يانع ورائحة لطيفة. وتعتمد النكهة النهائية لكل هذه المنتجات على التدبير الصحيح للتعتيق في براميل الخشب.

يصنع الويسكي، اعتماداً على نوعه، بعمليات مختلفة. المواد الأولية في صناعة ويسكي الأسكتلاندي من المولت هو مولت الشعير الذي تعرض إلى دخان فحم أو اشنات متحللة خلال التجفيف التنوري، حيث يتم هرس هذا المولت المدخن بالدرجة 60°م وترشيحه. ويخمر الناتج من عصير الشعير بالدرجة 20-32°م بعد إضافة الخميرة (*Saccharomyces Cerevisiae*). لا يصنع الويسكي الأيرلندي من المولت المدخن. يتم التقطير على مرحلتين، وبعض الأحيان بجهاز تقطير بسيط. ويجمع الليكر الحام القاسي في مرحلة التقطير الأولى. تزال المكونات القاسية ضمن القطفة الأولى والنهاية في التقطير الثاني.

الجدول 28.20: مركبات الرائحة في الويسكي

مادة الرائحة	التركيز ملغ/ل	
	مولت ويسكي ^a	بوربون ويسكي ^b
Ethanol	316,000	316,000
2-Methoxyphenol	0.025	0.056
5-Methyl-2-methoxyphenol	0.0019	0.0011
4-Methyl-2-methoxyphenol	0.01	0.016
4-Ethyl-2-methoxyphenol	0.017	0.059
2-Methylphenol	0.034	0.003
4-Methylphenol	0.017	0.008
3-Methylphenol	0.008	0.004
4-Ethylphenol	0.016	0.166
3-Ethylphenol	0.0033	n.d.
Eugenol	0.027	0.24
3-Methylbutanol	568.1	1062.1
2-Methylbutanol	194.2	423.8
2-Phenylethanol	11.2	13.87
Ethylbutanoate	0.76	0.55
Ethylhexanoate	2.07	1.99
Ethylactanoate	12.3	8.35
Ethyl-2-methylpropanoate	0.52	0.13
Ethyl-3-methylbutanoate	0.21	0.052
(S)-Ethyl-2-methylbutanoate	0.092	0.030
(S)-Ethyl-2-hydroxy-3-methylbutanoate	0.005	0.003
(2S,3S)-Ethyl-2-hydroxy-3-methylpentanoate	0.004	0.003
3-Methylbutylacetate	4.02	2.59
2-Phenylethylacetate	4.10	1.94
Methylpropanal	1.74	0.23
3-Methylbutanal	0.65	0.34
Vanillin	0.68	2.13
(3S,4S)-cis-Whisky lactone	0.39	2.49
(3S,4R)-trans-Whisky lactone	0.07	0.34
γ-Nonalactone	0.11	0.12
γ-Decalactone	0.010	0.002
2,3-Butandione	0.39	0.033
(E)-β-Damascenone	0.024	0.011
(E)-2-Nonenal	0.024	0.009
(E,E)-2,4-Decadienal	0.006	0.039
1,1-Diethoxyethane	21.86	15.33

^a مولت ويسكي افرادي من اسكوتلاندا مخزن لمدة 8 سنوات في براميل بلوط.

^b ويسكي بوربون مباشر من كنتكي أمريكا مخزن لمدة 3 سنوات في براميل بلوط مفحمة.

أما في إنتاج ويسكي الحبوب الأسكتلندي فيجري تقطير النشا المتحول إلى سكريات في أجهزة التقطير المستمرة. وتتميز القُطارة الناتجة بأنها متعادلة وفيها رائحة أقل مما هي عليه في ويسكي المولت. وفي نوعي ويسكي الأسكتلندي فإن القطارات التي يبلغ الكحول فيها 63% حجماً، يجب أن تُخزن للتعتيق حتى تتطور فيه الرائحة الكاملة. وهذا ما ينجز على أفضل حال في براميل شيري قديمة أو براميل مفعمة. وفي نهاية هذه العملية يخفف محتوى الكحول إلى مستوى يمكن تناوله، وهو نحو 43% بالحجم. واعتماداً على نوعية النكهة المرغوبة أو الرغبة المفضلة يمكن مزج ويسكي المولت مع ويسكي الحبوب (ويسكي مزوجة). يصنع ويسكي الأمريكي من الذرة، أو الشيلم، أو القمح، بعملية التحويل إلى السكر بأنزيمات المولت، ثم اختمار مستخلص المولت ثم إجراء تقطير مضاعف في أعمدة تقطير والتعتيق في براميل خشب سنديان محروق. تحوي قطارة الذرة على بوربون ويسكي على الأقل 51% حجماً ويحتوي ويسكي الذرة على الأقل 80% بالحجم. يحتوي ويسكي الشيلم على الأقل 51% بالحجم قطارة من الشيلم، بينما ويسكي القمح يجب أن يتكون بمعظمه من قطارة القمح.

يعطي الجدول 28.20 بيانات عن تركيب الرائحة في ويسكي المولت (MW) وبوربون ويسكي (BW). وتبين المقارنة أن نفس مركبات الرائحة موجود في النوعين ولكن بتركيز مختلفة، حيث يكون تركيز إسترات 3,2-بوتين دايون مرتفعة في ويسكي المولت، وتركيز 3,2-ميتيل بوتانول ايوجينول، فانيلين ولاكتون الويسكي مرتفعة في ويسكي بوربون. يعطي المستخلص مواد الرائحة الثلاث الأخيرة التي تزداد بوضوح عند تخزين ويسكي بوربون في براميل بلوط محروق. كما يعطي هذا التأثير التخزين الطويل لويسكي المولت، حيث تزداد الأسترات. فويسكي مولت المخزن لمدة 18 سنة يحتوي ملغ/ل: ايوجينول (0.09)، فانيلين (2.2)، مقرون - ومفروق لاكتون ويسكي (1.1)، أثيل هكسانوات (3.7)، أثيل أوكتانوات (22.2). أما MW المخزن لمدة 10 سنوات والمصنوع من مولت مدخن قوي يزداد فيه الجزء الفينولي (ملغ/ل) عما هو مبين في الجدول 28.20. حيث نجد 2-ميتوكسي فينول (1.5)، 4-ميتيل-2-ميتوكسي فينول (0.6) و2-ميتيل فينول (1.3)، 4-ميتيل فينول (1.2).

4.2.3.20 المشروبات الكحولية المتنوعة Miscellaneous Alcoholic Beverages

يصنع كثير من المشروبات الكحولية بالمزج البسيط على البارد لكحولات نقية من مختلف الأسماء مع الماء وتسمى وفق مكان نشأتها: مثل Weisser, Klarer وألمانيا الشرقية... الخ. وغالباً تحوي هذه الخلائط منكهات (توابل، بهارات)، أي تحوي قطارة طازجة أو ليكر حبوب معتق، مستخلص كاراويا، يانسون، شمرة... الخ، بالإضافة إلى السكر والأسانس، والزيوت العطرية أو مواد رائحة ونكهة أخرى. وهذه المنتجات مصنفة على أنها ليكر عطرية. وفيما يلي بعض الأمثلة عنها:

فودكا *Vodka*: (في الروسية = تصغير الماء) وهي مصنوعة من كحول مع/أو قطارة الحبوب بعملية خاصة. وفي جميع الحالات يجب أن يكون فيها خصائص نكهة ناعمة ومتعادلة. تحوي محتوى الخلاصة 0.3 غ/100 مل وكحول على الأقل 37.5% حجماً

Aquavit: وهو سائل ليكر منكه في الأصل بالكاراويا أو بذور الشبت. ويصنع من قطارة الأعشاب، أو البهارات ويجوي على الأقل 37.5% كحول بالحجم (كحول بطاطا أو قطارة حبوب). وهو ليكر مفضل في الدول الإسكندنافية. *Bitters*: وتصنع من كحول ونباتات مرة وعطرية أو من مستخلص فاكهة أو من قطارات ناتجة منها أو من الزيوت العطرية الطبيعية أو عصارة النبات، مع أو بدون السكر، مثل شراب النشا. وتتضمن هذه المجموعة من المنتجات بون كامب وحبوب مرة وبيترز الإنجليزي والأسباني وأنجو ستورا. ويصنع ما يسمى "Aufgesetztter" من كشمش أسود وروح أو كحول الحبوب.

Absinth: وهو ليكر منكهة بمكونات عطرية من خشب الدودة (أفستين) أو من نباتات عطرية أخرى. ويغدو

عكراً عند تمديده بالماء.

المنتجات الأخرى: هناك أنواع من ليكر ذات أهمية إقليمية في مناطق العالم نذكر منها: تكيلا ومسكال من المكسيك وأمريكا الجنوبية، ويصنع من عصارة الصبار، وهناك ليكرز من الشرق الأوسط مصنوعة من الزبيب بدون بذر، والتين، والتمر.

3.3.20 لوكير (كورديال) Liqueurs (Cordials)

ليكر هي مشروبات كحولية تحوي على الأقل 15% بالحجم كحول وتحوي على الأقل 150 غ/ل سكر (معر عنه كسكر محلول) ومنكهه بالفاكهة، البهارات، خلاصات، أيسانسات.

1.3.3.20 لوكير من نسغ الفاكهة Fruit Sap Liqueurs

تحوي ليكر الفاكهة نسغ الفاكهة وتعطيه اسمه. وأقل تركيز للنسغ هو 201 لتر في 1000 لتر من المنتج النهائي (يحوي 25% كحول بالحجم). براندي الكرز، وهو حمرة ليكر كرزى خاص يتكون من نسغ الكرز، وماء الكرز، وشراب النشا أو السكروز وإيسانس النبيذ والماء.

2.3.3.20 لوكير رائحة الفاكهة Fruit Aroma Liqueurs

وهذه الليكر هي مشروبات كحولية مصنوعة من اسانس الفاكهة الطبيعي، والقطارة، أو خلاصات الفاكهة.

3.3.3.20 أنواع لوكير الأخرى Other Liqueurs

وتتضمن الآتي:

لوكير ميلور يحوي بلورات سكر (أي تحوي بلورات كراويا).

ألاش وهو كحول عطري خاص لوكير كاراويا غنسى بالسكر ويحتوي على الأقل 40% كحول بالحجم.

اللوكير المثلج، وتمزج وتشرب مع الثلج (لوكير مع الليمون والثلج). ولها محتوى من الخلاصة يقابل 30 غ/100 مل وحد أدنى من الكحول يقابل 35% بالحجم.

الماء الذهبي: وهو لوكير بهارات وتحوي الورقة الذهبية كملون مميز لها.

لوكير معطر بالفانيليا، وعطرها مأخوذ كلية من فانيليا قرون الفانيليا (فول الفانيليا)

لوكير بالعسل: (بيرينفانغ Bearenfang، بيتزفانغ Petzfang ومصيدة الدب bear crap يحتوي 25 كغ عسل في كل 100 لتر من المنتج النهائي.

بونش سويدي، ومصنوع من أراك والبهارات وفيه كحول على الأقل 25%. وهناك لوكير الكاكاو والقهوة والشاي ومصنوع من خلاصات المواد الأولية المقابلة. إن مستحلبات اللوكير هي لوكير شولاتة، وقشدة حليب وموتًا مع قشدة اللوكير ولوكير البيض (قشدة البيض Advokat) وبراندي نبيذ البيض ولوكير آخر مضاف إليها البيض. يصنع لوكير البيض الشائع والمنتشر من الكحول والسكروز وصفار البيض. تصنع لوكير الأعشاب والتوابل من نسغ الثمار و/أو أجزاء النبات والزيوت العطرية أو إيسانس (رّوح) وسكر. ومثال ذلك اليانسون، والكراويا والتنعع والزنجبيل والسفرجل وكثير غيرها من أنواع اللوكير.

4.3.20 خلاصات البنش Punch Extracts

خلاصات البنش أو شراب البنش والمعروف فقط باسم بنش هي مركبات تشرب بعد تمديدها. وهناك رم البنش وأراك

البنش الذي يحتوي 5% رم أو 10% أراك، محسوبة على أساس الكحول. لا يمارس عادة تعطيها بالرم الاصطناعي أو أسانس الاراك أو اثير الفاكهة أو الاسترات.

5.3.20 خلاط المشروبات Mixed Drinks

خلاط المشروبات أو الكوكتيل هي مزائج من الليكر، ولوكير، ونيذ، واسانس، وخلصات فاكهة أو نبات... الخ. ومن ضمن خلاط المشروبات الكوبوب، وهو شراب حلو مصنوع من مزج ليمونادا مع الكحول المقطر، أو البيرة، أو مشروب كحولي، وتصل نسبة الكحول فيه 2.5 إلى 7.0% بالحجم. وتشمل هذه الفئة أيضاً مساحيق المشروبات الذوابة، التي تتكون في الأساس من السكر ومحمضات ورائحة ومواد ملونة. ويتم امتزاز الكحول فيها على معقد من السكر/دكستروز. وعند إذابة المزيغ في الماء تحصل على مشروب ذي مستوى كحول 4.8% بالحجم.

4.20 المراجع

- Meilgaard, M.C.: Prediction of flavor differences between beers from their chemical composition. *J. Agric. Food Chem.* 30, 1009 (1982)
- Molyneux, R.J., Wong, Yen-i.: High-pressure liquid chromatography in the separation and detection of bitter compounds. *J. Agric. Food Chem.* 21, 531 (1973)
- Narziß, L.: *Abriss der Bierbrauerei*. 5. edn., Ferdinand Enke Verlag: Stuttgart. 1986
- Narziß, L.: Malz. In: *Lebensmitteltechnologie* (Ed.: R. Heiss) Springer, Berlin, 1988, pp. 286
- Narziß, L.: Bier. In: *Lebensmitteltechnologie* (Ed.: R. Heiss) Springer, Berlin 1988, pp. 294
- Nykänen, L., Suomalainen, H.: Aroma of beer, wine and distilled alcoholic beverages. D. Reidel Publ. Co.: Dordrecht. 1983
- Palamand, S.R., Aldenhoff, J.M.: Bitter tasting compounds of beer. Chemistry and taste properties of some hop resin compounds. *J. Agric. Food Chem.* 21, 535 (1973)
- Pieper, H.J., Bruchmann, E.-E., Kolb, E.: *Technologie der Obstbrennerei*. Verlag Eugen Ulmer: Stuttgart. 1977
- Poisson, L., Schieberle, P.: Characterization of the most odor-active compounds in Bourbon Whisky. *J. Agric. Food Chem.* (submitted)
- Pollock, J.R.A. (Ed.): *Brewing Science*, Vol. 1, 2. Academic Press: London. 1979/81
- Rapp, A., Güntert, M., Heimann, W.: Beitrag zur Sortencharakterisierung der Rebsorte Weißer Riesling. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 181, 357 (1985)
- Rapp, A., Markowetz, A.: NMR-Spektroskopie in der Weinanalytik. *Chem. unserer Zeit* 27, 149 (1993)
- Rapp, A.: *Technologie des Weines*. In: *Taschenbuch für Lebensmittelchemiker und -technologien*, Vol. 2 (Ed.: D. Osteroth) Springer, Berlin, 1991, pp. 315
- Rapp, A.: Volatile flavour of wine: Correlation between instrumental analysis and sensory perception. *Nahrung* 42, 351 (1998)
- Schieberle, P.: Primary odorants of pale lager beer. Differences to other beers and changes during storage. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 193, 558 (1991)
- Schieberle, P., Komarek, D.: Changes in key aroma
- Bluhm, L.: Distilled beverages. In: *Biotechnology* (Eds.: Rehm, H.J., Reed, G.), Vol. 5, p. 447, Verlag Chemie: Weinheim. 1983
- Fritsch, H.T., Schieberle, P.: Identification based on quantitative measurements and aroma recombination of the character impact odorants in a Bavarian Pilsner-type beer. *J. Agric. Food Chem.* 53, 7544 (2005)
- Guth, H.: Identification of character impact odorants of different white wine varieties. *J. Agric. Food Chem.* 45, 3022 (1997)
- Guth, H.: Quantitation and sensory studies of character impact odorants of different white wine varieties. *J. Agric. Food Chem.* 45, 3027 (1997)
- Guth, H.: Comparison of different white wine varieties in odor profiles by instrumental analysis and sensory studies. In: *Chemistry of Wine Flavor*. ACS Symp. Ser. 714, 39 (1998)
- Hamberg, M.: Trihydrooctadecenoic acids in beer: qualitative and quantitative analysis. *J. Agric. Food Chem.* 39, 1568 (1991)
- Hardwick, W.A.: Beer. In: *Biotechnology* (Eds.: Rehm, H.-J., Reed, G.), Vol. 5, p. 165, Verlag Chemie: Weinheim. 1983
- Herraiz, T., Ough, C.S.: Chemical and technological factors determining tetrahydro- β -carboline-3-carboxylic acid content in fermented alcoholic beverages. *J. Agric. Food Chem.* 41, 959 (1993)
- Hillebrand, W.: *Taschenbuch der Rebsorten*. 5. edn., Zeitschriftenverlag Dr. Bilz and Dr. Fraund KG.: Wiesbaden. 1978
- Hoffmann, K.M.: *Weinkunde in Stichworten*. 3. edn., Verlag Ferdinand Hir: Unterägeri. 1987
- Jounela-Eriksson, P.: The aroma composition of distilled beverages and the perceived aroma of whisky. In: *Flavor of foods and beverages* (Eds.: Charalambous, G., Inglett, G.E.), p. 339, Academic Press: New York. 1978
- Kreipe, H.: *Getreide- und Kartoffelbrennerei*. 3. edn., Verlag Eugen Ulmer: Stuttgart. 1981
- Lafon-Lafourcade, S.: Wine and brandy. In: *Biotechnology* (Eds.: Rehm, H.-J., Reed, G.), Vol. 5, p. 81, Verlag Chemie: Weinheim. 1983

- E.: Recent studies into grape terpene glycosides. In: Progress in flavour research 1984 (Ed.: Adda, J.) p. 349. Elsevier Science Publ.: Amsterdam. 1985
- Wilson, B., Strauss, C.R., Williams, P.J.: Changes in free and glycosidically bound monoterpenes in developing muscat grapes. *J. Agric. Food. Chem.* 32, 919 (1984)
- Zimmerli, B., Baumann, U., Nägeli, P., Battaglia, R.: Occurrence and formation of ethylcarbamate (urethane) in fermented foods. Some preliminary results. *Proc. Euro Food Tox II, Zürich.* October 1986, p. 243.
- compounds during natural beer ageing. In: Freshness and Shelf Life of Foods. ACS Symp. Ser. 836, 70 (2002)
- Soleas, G.J., Dam, J., Carey, M., Goldberg, D.M.: Toward the fingerprinting of wines: Cultivarrelated patterns of polyphenolic constituents in Ontario wines. *J. Agric. Food Chem.* 45, 3871 (1997)
- Tressel, R., Friese, L., Fendesack, F., Köppler, H.: Gas chromatography – mass spectrometric investigation of hop aroma constituents in beer. *J. Agric. Food Chem.* 26, 1422 (1978)
- Williams, P.J., Strauss, C.R., Wilson, B., Dimitriadis.

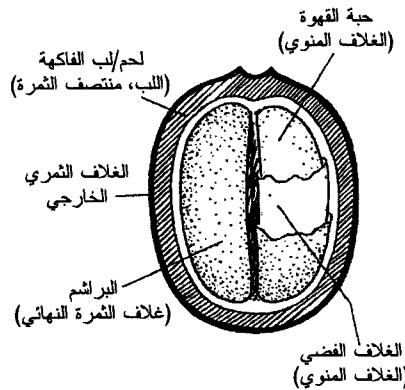
21. القهوة والشاي والكاكاو Coffee, Tea, Cocoa

1.21 القهوة وبدائلها Coffee and Coffee Substitutes

1.1.21 المقدمة Foreword

تتضمنُ القهوة /حبوب البن/ بذوراً لثمار قرمزية التسي يزال منها الغلاف الثمري الخارجي بالكامل، أما الغلاف الفضي (الغلاف المنوي) فيزال أحياناً. وقد تكونُ البذور خاماً أو مُحَمَّصة أو كاملة أو مطحونة، ويجبُ أن تكونَ من الجنس النباتي *Coffea*. يعرف الشراب المحضر من مثل هذه البذور قهوة أيضاً.

تعد أفريقيا (إثيوبيا) موطن القهوة، ومن هناك وصلت إلى بلاد العرب، ثم القسطنطينية وبنيسيا البندقية. بغض النظر عن منع استخدام القهوة والتحذيرات الطبية منها، انتشرت القهوة في منتصف القرن السابع عشر في جميع أنحاء أوروبا. شجرة البن أو شجيرة البن تعودُ إلى العائلة فويّات *Rubiaceae*. ويُمكنُ اعتماداً على النوع أن تنمو السابقة لارتفاع 3-12 متراً. تُشَدَّبُ الشجيرات لإبقائها على ارتفاع 2-2.5 متراً لتسهيل عملية الحصاد. تمتلك هذه الشجيرات دائمة الخضرة أوراقاً ذات ساق قصيرة ومتينة وأزهاراً بيضاء اللون معطرة شبيهة بالياسمين تعطي فاكهة بنواة صلدة توتية شبيهة بالكرز تنطور لقطر حوالي 1.5سم. ينقلب عندما تنضج الثمار أو التوتات (الشكل 1.21) لون غلافها الخارجي من الأخضر إلى الأحمر البنفسجي أو الأحمر الداكن ويحصر بداخله لب الثمرة الحلو أو اللب ونواة الفاكهة الصلدة. تتضمنُ هذه الأخيرة نصفي كرة اهليلجيين مع أضلاع مجاورة مُسطحة. الغلاف المنوي أو الغلاف الفضي المصفر الشفاف يغطي كُلاً نصف كرة. ويغطي نصفي الكرتين ويفصلهما عن بعضهما الآخر غلافُ الثمرة الداخلي اللين القوي الذي يسمى "الصفيحة". في بعض الأحيان، 10-15% من الفاكهة التوتية تحوي حبة كروية واحدة فقط تدعى ("peaberry" or "caracol") وغالباً ما تجلب سعراً حافزاً.



الشكل 1.21: المقطع الطولاني لثمرة القهوة (بحسب Vitzthum, 1976)

تزدهرُ شجيرةُ القهوة في الارتفاعات الاستوائية العالية (600-1200 متر) ومعدل سنوي لدرجة الحرارة 15-25°م ورطوبة معتدلة وبوجود غيوم. تبدأ الشجيرات بالإزهار بعد 3-4 سنوات من زراعتها وبعد ست سنوات من النمو تعطي محصولاً كاملاً. ويمكنُ أن تحمّل الشجيرات الفاكهة لمدة 40 سنة، إلا أنه يحصل على المحصول الأعظمي بعد 10-15 سنة. حيث تنضج

الفاكهة خلال 8-12 شهراً من الإزهار. يزرع فقط 3 من أصل 70 نوعاً من القهوة: *coffea Arabica* التي تزود 75% من الإنتاج العالمي و *C. canephora* حوالي 25% و *C. liberica* وأنواع أخرى أقل من 1%. أن الكمية (بالكغ) من ثمار القهوة الطازجة التي تنتج 1 كغ من حبات القهوة الرائجة بالنسبة لـ *C. arabica* هو 6.38 وبالنسبة لـ *C. canephora* هو 4.35 وبالنسبة لـ *C. liberica* هو 11.5. إن البلدان الأكثر أهمية المزودة لمحصول القهوة العالمي في العام 1996 مدرجة (بالتداول (1.21).

الجدول 1.21 إنتاج حبوب القهوة في العام 2006 (1000 t)

القاهرة الخام	البلد	القاهرة الخام	القارة
2593	البرازيل	7843	العالم
854	فيتنام	922	إفريقيا
696	كولومبيا	1020	أميركا الوسطى
653	إندونيسيا	3	أميركا، الشمال
288	المكسيك	4782	أميركا، الجنوب والكاربي
274	الهند	2069	آسيا
260	أنثيوبيا	-	أوروبا
257	غواتسي مالا	68	استراليا
191	هندوراس		
175	بيرو		
75	Σ (%) ^a		

^a الإنتاج العالمي 100%

2.1.21 البين الأخضر Green Coffee

1.2.1.21 القطف والتصنيع Harvesting and Processing

يبدأ موسم قطف البن من كانون أول إلى شباط من كل عام في المناطق التي تمتد من خط الاستواء شمالاً إلى مدار السرطان، أما في المناطق التي تقع جنوب خط الاستواء حتى مدار الجدي فيبدأ موسم قطف البن فيها من أيار ويمتد حتى آب من كل عام. ينجز جني البن يدوياً بقطف كل من الحبات الناضجة أو بالقطف بالتحريد باليد كل الحبات من ثلاثة أغصان مجتمعة، بعد أن تكون الحبات، في أغلبها، أصبحت ناضجة "عادة تكون الحبات بشكل عنقيد". ويمكن إنجاز الجني بكناسة الأرض تحت شجرة البن وتجميع الحبات الناضجة بعد سقوطها على الأرض. يبدأ التصنيع بنزع اللب اللحمي بوحدة من الطريقتين التاليتين:

تشتمل الطريقة الجافة أو الطريقة الطبيعية، الشائعة في البرازيل، على النقل السريع للثمار المقطوفة إلى وحدة معالجة مركزية، حيث تنشر الثمار الكاملة على شرفات مستوية لتحف في أشعة الشمس، ويستمر ذلك إلى أن تنفصل حبات البن، بعد انكماشها، من القشور المغلفة لها.

تزيل آلات التقشير - وهي لولاب مخروطية، ذات مسننات تزداد حدتها نحو نهاية التصريف، القشرة اليابسة والغلاف الرقيق من الحبات الجافة، وهي تزيل، ما أمكن، من الجلد الفضية للحبة. تصنف بعدئذ حبات البن المقشورة والمنظفة على حسب الحجم وتعبأ في أكياس زنة 60 كغ، وكثيراً ما تكوّم الحبات الطازجة، بدلاً من قشرها على شرفات التجفيف، وتترك مدة 3-4 أيام يتخمر لب الثمرة بتأثير حرارتها الذاتية، ثم تعالج بعد ذلك بالطريقة الموجزة أدناه. وفي كلتا الحالتين يستحصل على حبات البن بدون غسيل.

أما الطريقة الرطبة (بالغسيل) فهي أكثر رقيماً من الطريقة الجافة ويتج عنها باتفاق جميع الآراء قهوة أكثر جودة. وتستخدم الطريقة الرطبة عموماً في معالجة القهوة العربية (باستثناء البرازيل) في أمريكا الوسطى، وكولومبيا وأفريقيا. يؤتى بالثمار الحديثة القطاف إلى آلة لنزع اللب، ثم فيها الثمار الطرية فتعصر بين أسطوانات أو أقراص دوارة وصحن مجهز بشقوق قابلة للتعديل. تخضع الثمار عند مرورها إلى عملية فرك يسبب فصل الجلد واللب من حبات القهوة دون أن يلحق بالبدور أية أذية. ويستخدم اللب المنزوع سماداً للأرض.

ما تزال الحبات المنزوعة اللب، تحتفظ بغلافها الرقيق وطبقة شديدة الالتصاق صمغية (الصمغين)، لذلك تدفع بالحبات إلى خزانات تيار ماء للتخمير مصنوعة من البيتون الاسمنتي، فيصفي الماء وتترك الحبات للتخمير مدة 12-48 ساعة. أثناء ذلك تتحلل الطبقة الصمغية التي تتكون من 84.2% ماء و 8.9% بروتين و 4.1% سكر، و 0.91% مواد بكتينية و 0.7% رماد، بفعل إنزيمات البن وإنزيمات مماثلة تنتجها المكروبات التي تصادف على قشرة الثمرة. تتدرك طبقة الصمغين إلى حد يمكن معه إزالتها بالغسل بالماء. تجمع الحبات بعدئذ ثم تجفف في الشمس على أرضيات من الإسمنت أو تجفف في مجففات آلية في تيار من الهواء الساخن (65-85م°) ما تزال الحبات المجففة بهذه الطريقة، مغطاة بقشرة الغلاف (القهوة بالقشرة)، لذلك تتابع معالجتها بآلات التقشير كما في الطريقة الجافة. تعطي هذه الطريقة حبات البن الخضراء، أما حبوب البن بالسعر التفضيلي، فتصقل عادة لإعطاء حبات بسطح ناعم، لماع، مع إزالة طبقة الجلد الفضية عنها، باستثناء ما تبقى منها في الحز الوسطي للحبة.

2.2.1.21 أنواع البن الأخضر Green Coffee Varieties

هناك نحو 80 نوعاً معروفاً من أصناف البن الثلاثة المذكورة آنفاً. ومن الأنواع الأكثر أهمية الصنف المعروف باسم القهوة العربية هي أنواع تاييكا وبوربان وماراغوجيب وموكا، وفي صنف القهوة كانيفورا هي أنواع روبستا الأكثر شيوعاً والتاييكا والأوغندا والكولون. وتسوق أنواع بن الكانيفورا، كلها، تحت الاسم الشائع "روبستا".

يمكن أن يؤخذ اسم البن الأخضر مميّزاً لمكان المنشأ، أي بلد التصدير ومينائه. فمن أنواع البن العربي المغسول، الهامة: البن الكيني، التنزاني والكولومبي والسلفادوري والغواتيمالي والمكسيكي.

أما أنواع البن العربي غير المغسول فهي من سانتوس المعتدل، والريو والباهية القاسي وتأتي الأنواع الثلاثة من البرازيل. أما من الروبستا، وهو في معظمه غير مغسول فمثال عليه، تلك التي مصدرها أنغولا وأوغندا وساحل العاج، ومدغشقر.

يتصف البن العربي، لاسيما ذلك الآتي من كينا وكولومبيا وأمريكا الوسطى، بأنه يمتلك مذاقاً نقياً ناعماً غنياً أو ما يوصف بأنه "حموض ناعمة" و"قوام جيد". ويعد النوع سانتوس العربي من البرازيل من الأصناف الهامة في خلطات القهوة المحمصّة، بسبب مذاقه القوي وقوامه الجيد. أما بن روبستا، من جهة أخرى، فهو أقوى، إلا أنه أكثر خشونة في رائحته.

يعتمد تقدير جودة البن الأخضر على تقدير الرائحة والمذاق، إلى جانب حجم الحبة وشكلها ولونها ومدى قساوتها ومقطعها العرضي. وتعزى العيوب الرئيسية والشذوذات إلى الطعم غير المرغوب والعيوب التي يصاب إلى إزالتها بالانتقاء اليدوي الحذر. وتتكون الحبوب المعيبة من بذور غير ناضجة (الحبوب الحشيشية) التي تبقى بلونها الفاتح أثناء التحميص، ومن حبوب مفرطة في التخمير ذات مذاق شاذ مرده إلى وجود حمض الخل، وثنائي الأستيل والبولتانول والايروبوتانول؛ والحبوب التي أضربها الصقيع والحبوب المشققة؛ إلى جانب الحبوب التي أضربها الحشرات أو هطول الأمطار والحبوب التي تعرضت إلى ظروف ذبول قاسية. وقد تسبب حبة معيبة واحدة بإفساد نقيع القهوة بالكامل. ومن النواقص الإضافية

الأخرى: البن ذو الرائحة العفنة والنكهة العتيقة الناجم عن البن الناقص التحفيف وعن الحبات المعبأة قبل اكتمال نضجها أو تلك ذات النكهة الأقرب إلى الترابية أو الشبيهة بالقش. وتجدر الملاحظة أن أنواع البن التي تزرع في المناطق العالية هي أعلى قيمة من تلك التي تنمو في السهول أو المنخفضات.

3.2.1.21 تركيب البن الأخضر Composition of Green Coffee

يعتمد تركيب البن الأخضر على كل من المنشأ والنوع وطريقة المعالجة والمناخ. يضم (الجدول 2.21) مراجعة للفوارق بين النوعين من البن: العربي والروبوستا. أما مكونات البن من النوعين فسوف تعالج لاحقاً بمزيد من التفصيل في الفقرة المتعلقة بالبن المحمص.

3.1.21 البن المحمص Roasted Coffee

1.3.1.21 التحميص Roasting

يتصف البن الأخضر برائحة فجة أقرب إلى التراب، مما يستلزم معه معالجتها بالحرارة في عملية التحميص وذلك لإظهار الرائحة الذكية التي تتمتع بها القهوة. وتسبب عملية التحميص في درجة الحرارة بين 100 ونحو 200°م في حدها الأعلى تغيرات بالغة. فالحبات تزداد حجماً (50-80%) وتتغير بنيتها ولونها. ويستبدل اللون الأسمر بالأخضر، ويحدث فقد في الوزن بنسبة 11-20% مع تنامي في مذاق التحميص النمطي الذي تفرده به القهوة. ويصحب ذلك نقص في الوزن النوعي من 1.272-1.126 إلى 0.694-0.570. لذا فحبوب البن المحمص تطفو على سطح الماء بينما الحبوب الخضراء تغوص للأسفل. والحبوب المتقرنة القاسية الصعبة الكسر، تصبح بعد التحميص هشة، طرية.

وليمكن تمييز أربعة أطوار أثناء عملية التحميص: التحفيف والتطور والتفكك والتحميص الكامل. يحدث التغير البدئي عند الدرجة 50°م أو أعلى منها عندما يبدأ البروتين الموجود في النسيج بالتمسخ والماء بالتبخر. ويحدث الاسمرار فوق 100°م بسبب التحلل الحراري للمركبات العضوية، يرافقه انتفاخ وتقطير جاف بدئي، وعند 150°م تتحرر المنتجات الطيارة (الماء وCO₂)، وينجم عن ذلك ازدياد في حجم الحبة. أما طور التفكك، الذي يبدأ عند 180-200°م، فيدل عليه فرقة الحبات وانفجارها (يحدث الانفجار بتشقق الحزة أو الأخدود)، مع تشكل دخان مائل للزرقة وانتشار رائحة القهوة المحمص الموهودة. وأخيراً، يتحقق طور التحميص الكامل، عند حدوث الكرملة الأمثل، حيث ينخفض محتوى الحبات من الرطوبة إلى سويته النهائية 1.5-3.5%.

تتميز عملية التحميص بتناقص في المركبات القديمة وتشكل مواد جديدة في الحبة، وسنعرض لذلك في الفقرة 3.3.1.21 التي تعني بتركيب البن المحمص. يحتاج إنجاز عملية التحميص إلى مهارة وخبرة لتحقيق لون متجانس وتطور أمثل في الرائحة (الشذى) ولجعل التلف أصغر ما يمكن وذلك إما بالتحميص المفرط أو الحرق أو الشيط.

تنتقل الحرارة أثناء التحميص بتماس الحبات مع جدران إناء التحميص أو بالهواء الساخن أو بغازات الاحتراق (الحمل). فقدت طريقة التحميص بالتماس الفعلية أهميتها، نظراً لأن انتقال الحرارة ليس متجانساً والزمن الطويل الذي تستغرقه هذه الطريقة (20-40 دقيقة). أما في طريقة التحميص بالتماس والحمل (التي تستغرق نحو 6-15 دقيقة) فتبذل الجهود لزيادة إسهام الحمل قدر الإمكان وذلك بإجراء عملية تدبير مناسبة. وتستخدم المحمصات النابذة (قدور مسطحة دوارة) والمحمصات الأنبوبية الدوارة ومحمصات وسادة - السائل (نحو 90% حمل)... الخ، إما بطريقة الدفعات أو بشكل مستمر. أما في طريقة التحميص ذات الأمد القصير (زمن التحميص 2 إلى 5 دقائق)، فيختصر فيها طور التسخين بشكل ملحوظ بتحسين الانتقال الحراري. يتبع تبخر الماء الانتفاخ الذي ينجم عنه ازدياد في حجم الحبة يزيد عمّا في التحميص التقليدي. لذلك فكثافة البن

المطحون الذي كان قد حمص بهذه الطريقة هي أدنى بنحو 15-25%.

الجدول 2.21: تركيب كل من البن العربي الأخضر وبن الروستا^{a,b}

المكون	العربي	الروستا	المقوم
السكريات الذوابة	12.5-9	11.5-6	
أحادي السكريات	0.2-0.5		فركتوز، غلوكوز، غالاکتوز، أرابينوز (آثار)
قليل السكريات	9-6	7-3	سكروز (<90%)، رافينوز (0-0.9%)، ستاكيوز (0-0.13%)
عديد السكريات	4-3		بولمرات الغالاكتوز (55-65%)، مانوز (10-20%)، أرابينوز (20-35%)، غلوكوز (0-2%)
عديدة السكريات غير الذوابة	53-46	44-34	
شبيه السلؤلوز	10-5	4-3	بولمرات الغالاكتوز (65-75%)، أرابينوز (25-30%)، مانوز (0-10%)
سلؤلوز، β(1-4) مانان	43-41	40-32	
حموض وفينولات			
حموض طيارة	0.1		
حموض أليفاتية غير طيارة	2.9-2	2.2-1.3	حمض السيتريك، حمض المالك، حمض الكونيك
حمض كلوروجينيك ^c	9.2-6.7	12.1-7.1	حمض أحادي - وثنائي الكافويل، وحمض فيرولويل الكينيك
ليغنين	3-1		
شحوم	18-15	12-8	
شمع	0.3-0.2		
زيت	17.7-7.7		الحموض الدسمة الرئيسية: 16:0 و 18:2 (12,9)
مركبات N	15-11		
حموض أمينية حرة	0.8-0.2		الحموض الأمينية الرئيسية: Asp, Glu, Asp-NH ₂
بروتينات	12-8.5		
كافيين	1.4-0.8	4.0-1.7	آثار من ثيوبرومين والثيوفيلين
تريغونيلين	0.9-0.3	1.2-0.6	
معادن	5.4-3		

^a القيم هي نسب مئوية من المادة الصلبة

^b محتوى الماء في القهوة النبتة 7-13%

^c المكونات الرئيسية: حمض 5-كافويل كينيك (حمض كلوروجينيك، في العربية 3.0-6.5%، وفي الروستا 4.4-6.6%)

يتم التحكم بعملية التحميص الكترولياً أو بأخذ عينات من حبات البن المحمص. ويصرف المنتج النهائي بسرعة إلى مناخل تبريد أو أن يرش بالماء بهدف تخاشي التحميص المفرط أو الاحتراق وفقد الرائحة المميزة. تزال، في وحدات المعالجة الكبيرة، الأبخرة التي تتكون أثناء التحميص مع فئات الخلية (جسيمات القشرة الفضية) بتخلية الغازات المنطلقة أو امتصاصها وتحرق في المعامل الكبيرة. توجد عدة درجات تحميص مرغوبة. ففي USA وأوروبا الوسطى تحمص الحبات إلى لون فاتح (200-220°م، لمدة 10-3 دقيقة، وفقد وزن 14-17%)، أما في فرنسا وإيطاليا والبلقان فيستمر التحميص حتى لون غامق (اسراسو، 230°م، فقد الوزن 20%).

2.3.1.21 التخزين والتعبئة Storing and Packaging

تنقى القهوة المحمص، (البن المحمص) من الحبات المعيبة إما يدوياً أو باستعمال لوح الفرز، أو آلياً، في وحدات التصنيع

الكبيرة، باستخدام الخلايا الضوئية. تتكون القهوة المحمصنة المتوفرة تجارياً من مزيج من 4-8 أنواع، تحمص، بسبب اختلافها في خواصها، كل نوع على حدة. وتدعى أنواع مزائج البن القوية بشكل خاص، خلطة موكا /بن ممتاز أو بن يمنسي/. يمكن تخزين البن الأخضر لمدة تصل إلى 1-3 عاماً، أما البن المحمص المعبأ للتسويق (علب، أو أكياس بلاستيك، أو زجاجات أو محافظ) فلا يحافظ على نضارته أكثر من 8-10 أسابيع. وتبدأ رائحة البن المحمص بالتناقص، مع ظهور رائحة أو مذاق زنخ منفر. أما القهوة المطحونة المعبأة بمعزل عن الأكسجين (التعبئة تحت الفراغ) فتبقي نحو 6-8 أشهر، وتنقص فوراً إلى 1-2 أسبوع حالما تفتح العبوة. لا يعلم إلا القليل عن طبيعة التغيرات المتضمنة في تحرب النكهة والرائحة. ويمكن كبح هذه التغيرات بتخزين البن في درجات حرارة منخفضة بمعزل عن الأكسجين وبخار الماء.

3.3.1.21 Composition of Roasted Coffee تركيب البن المحمص

يعطي (الجدول 3.21) المعلومات بشأن تركيب البن المحمص، الذي يتباين بشدة، بحسب النوع ومدى التحميص.

الجدول 3.21 تركيب البن المحمص (درجة تحميص متوسطة)

المكون		المحتوى (%) ^a
العربية	الروبيستا	
كافيين	1.3	2.4
شحوم	17.0	11.0
بروتين ^b	10.0	10.0
سكريات	38.0	41.5
تريغوليلين، نياسين	1.0	0.7
حموض أليفاتية	2.4	2.5
حموض كلوروجينيك	2.7	3.1
مركبات طيارة	0.1	0.1
معادن ^c	4.5	4.7
ميلانويدين ^c	23.0	23.0

^a على أساس المادة الصلبة، يتباين محتوى الماء بين 1 و5%.

^b محسوباً على أساس مجموع الحموض الأمينية بعد الحلمة الحمضية.

^c محسوباً على أساس الفرق.

1.3.3.1.21 البروتينات Proteins

يطراً على البروتينات في البن المحمص الكثير من التغيرات وبخاصة عندما تسخن بوجود السكريات. ويحدث انزياح في تركيب حلامة (هدرولات) الحمض لبروتين البن، قبل تحميص حبات البن وبعده (الجدول 4.21)، إذ يهبط محتوى الحموض الأمينية في الحلامة بنحو 30% بسبب الكثير من التدرك.

يتناقص في البن المحمص بعض الشيء كل من الحموض: الأرجنين وحمض الاسبارتيك والسيستين والهستيدين والليزين والسيرين والثريونين والميثيونين، باعتبارها حموضاً أمينية نشطة، بينما تزداد نسبياً الحموض الثابتة لاسيما الألانين وحمض الغلوتاميك واللويسين. ولا توجد الحموض الأمينية الحرة في البن المحمص إلا على شكل آثار زهيدة.

2.3.3.1.21 السكريات Carbohydrates

تتكون أغلب السكريات الموجودة، مثلاً السُّلُولُوزُ وعديد السكريات المكونة من المانوز والغالاكتوز والأرابينوز، وهي عديمة الذوبان. ويتدرك أثناء التحميص جزء من عديد السكريات إلى شدف ذوابة. ويتفكك السكروز (الجدول 2.21)

الموجود في البن الخام عندما يحمص الآخر بنسبة تركيز 0.4-2.8% أما أحادي السكريدات فتكاد تكون لا وجود لها.

الجدول 4.21 تركيب الحلاصة الحمضية من الحمض الأميني لكل من حبات بن كولومبيا قبيل التحميص وبعده

البن المحمص ^a (%)	البن الأخضر (%)	الحمض الأميني
5.52	4.75	آلانين
0	3.61	أرجينين
7.13	10.63	حمض الاسبارتيك
0.69	2.89	سيسيتين
23.22	19.80	حمض الغلوتاميك
6.78	6.40	غليسين
1.61	2.79	هيسثيدين
4.60	4.64	ايزولوسين
10.34	8.77	لوسين
2.76	6.81	ليزين
1.26	1.44	ميثيونين
6.32	5.78	فينيل آلانين
7.01	6.60	برولين
0.80	5.88	سيرين
1.38	3.82	ثريونين
4.35	3.61	تيروزين
8.05	8.05	فالين

^a يصل الفقد هنا بسبب التحميص إلى 17.6%.

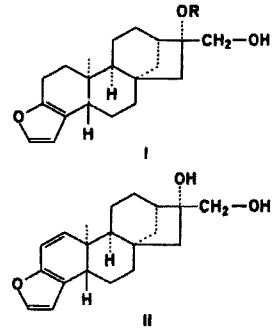
3.3.3.1.21 Lipids الشحميات

يبدو أن جزء الشحميات في البن ثابت ولا تخضع إلا لقدر ضئيل من التغيير أثناء التحميص. وقد أعطي تركيبها في (الجدول 5.21). يأتي في طليعة الحموض الدسمة حمض اللينوليك، يتبعه حمض البالمتيك. أما شموع البن الخام واسترات مع هيدروكسي تربتاميد لمختلف الحموض الدسمة مثل (حمض الأراشيديك/ وحمض البهنيك وحمض ليغنوسريك) فمنشؤها من قشرة الثمرة الخارجية. تكون هذه المواد عادة نحو 0.06-0.1% من القهوة المحمصه بطريقة عادية. إن ثنائي تريين الموجودة هي الكافستول (H = R, I)، و16-O-ميثيل كافيسستول (CH₃ = R, I) وقهويول (II). يتدرج كل من الكافستول والقهويول في عملية التحميص.

الجدول 5.21 تركيب الشحميات في حبات البن المحمص (زيت البن)

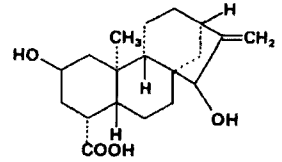
المكون	المحتوى (%)	المكون	المحتوى (%)
ثلاثي أسيل غليسرولات	78.8	ثلاثي تريينات	
استرات ثنائي تريين	15.0	(سترولات)	0.34
ثنائي التريينات	0.12	مركبات	
استرات ثلاثي تريين	1.8	مجهولة الهوية	4.0

وبما أن 16-O-ميثيل كافيسستول لا يوجد إلا في البن من الصنف روبستا (0.6-1.8 غ/كغ من الوزن الجاف، البن الأخضر) فهو يعد مؤشراً ملائماً لتحري مزج البن العربي بالبن روبستا، حتى لو كان ذلك في القهوة الآتية/سريعة التحضير.



(1.21)

وثنائي تريين غليكوزيد هو أتراتايلوزيد وأغليكونه، أتراتيليجين.

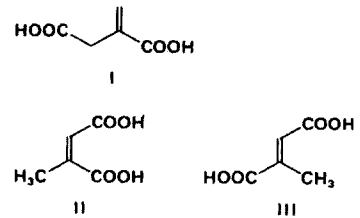


(2.21)

ويعد كل من السيتوستيرول والستيغماستيرول المركبين الرئيسيين في جزء الستيروول.

4.3.3.1.21 Acids الحموض

يأتي كل من حمض الفورميك وحمض الخل في طليعة الحموض الطيارة، بينما يكون كل من حمض اللاكتيك وحمض البيروفيك والستريك جزء الحموض غير المتطاير. ولا تعد الحموض الدسمة الأعلى، وحمض المالمونيك، وحمض السكسينيك وحمض الغلوتاريك وحمض المالك سوى مكونات ثانوية. ويكون كل من حمض ايتاكونك (I) وحمض الستراكونيك (II) وحمض ميزاكونيك (III) نواتج تدرك حمض السيتريك، بينما يكون حمض الفيوماريك وحمض المالك منتجي تدرك حمض المالك



(3.21)

ولعل حموض الكلوروجينيك هي الأكثر شيوعاً في البن (الجدول 2.21 و 3.21) وينخفض المحتوى من هذه الحموض بالتحميص، كما هو مبين في (الجدول 6.21).

5.3.3.1.21 الكافئين Caffeine

يعد الكافئين (1,3,7-ثلاثي ميثيل كزانثين) من أكثر مركبات النتروجينية شهرة بسبب تأثيراته الفيزيولوجية (تحريض الجملة العصبية المركزية، وازدياد الدورة الدموية والتنفس). يتصف الكافئين بأنه ذو مذاق مر بعض الشيء (قيمة العتبة في الماء هو 0.8-1.2 ميلي مول/ل)، ويتبلور مع جزيئة ماء واحدة معطياً إبراً بيضاء حريرية، تنصهر في درجة حرارة 236.5°م وتتسامى بدون تفكك عند درجة حرارة 178°م. يبلغ محتوى القهوة العربية الخام من الكافئين نحو 0.9-1.4%، بينما يبلغ المحتوى في

صنف الروبستا نحو 1.5-2.6%. ويقابل ذلك وجود أنواع من البن خالية من الكافيين، مثلاً سانتوس، وهي نوع من البن العربي ذو محتوى منخفض من الكافيين. بينما يتربع البن من الصنف روبستا، من أنغولا، على القمة في محتواه من الكافيين. من أشباه قلوبات البورين الأخرى يذكر الثيوبورومين (في العربية: 36-40 ملغ/كغ، الروبستا: 26-82 ملغ/كغ)، والثيوفيلين (في العربية: 7-23 ميكروغرام/كغ، وفي الروبستا: 86-34 ميكروغرام/كغ).

يشكل الكافيين جزئياً معقد π -كارهاً للماء مع حمض كلورجينيك بنسبة مولية 1:1. وفي القهوة السائلة يوجد كل من 10% من الكافيين و6% من الحمض كلورجينيك الموجودين في القهوة على شكل المعقد المذكور. ولا ينقص الكافيين الموجود في الحبات عند التحميص إلا بقدر لا يكاد يذكر. يستخدم كل من الكافيين المحضر بعملية نزع الكافيين والكافيين التخليقي في الصناعات الدوائية والمشروبات الغازية يحضر الكافيين التخليقي بمثيلة الكراتين الذي يخلق من حمض اليوريك والفورماميد.

6.3.3.1.21 Trigonelline, Nicotinic Acid تريغونلين وحمض النيكوتينك

يوجد التريغونلين (N-ميثيل حمض نيكوتينك) في البن الأخضر بنسبة تصل حتى 0.6%، ويتفكك منه ما نسبته 50% أثناء التحميص. وتشتمل منتجات التدرج على حمض النيكوتينك والبريدين و3-ميثيل بيريدين. وميثيل استر حمض النيكوتينك وعدد من المركبات الأخرى.

الجدول 7.21: مواد الرائحة في القهوة المحمصة (البن المحمص) - نتائج تحليل التخفيف

مواد الرائحة

Acetaldehyde, methanethiol, propanal, methyl-propanal, 2-/3-methylbutanal, 2,3-butandione, 2,3-pentandione, 3-methyl-2-buten-1-thiol, 2-methyl-3-furanthiol, 2-furfurylthiol, 2-/3-methyl-butyric acid, methional, 2,3,5-trimethylthiazole, trimethylpyrazine, 3-mercapto-3-methyl-1-butanol, 3-mercapto-3-methylbutylformiate, 2-(1-mercaptoethyl)-furan, 2-methoxy-3-isopropylpyrazine, 5-ethyl-2, 4-dimethylthiazole, 2-ethyl-3, 5-dimethylpyrazine, phenylacetaldehyde, 2-ethenyl-3, 5-dimethylpyrazine, linalool, 2,3-diethyl-5-methylpyrazine, 3,4-dimethyl-2-cyclopentenol-1-one, guaiacol, 4-hydroxy-2, 5-dimethyl-3(2H)-furanone, 3-isobutyl-2-methoxy-pyrazine, 2-ethenyl-3-ethyl-5-methylpyrazine, 6,7-dihydro-5-methyl-5H-cyclopentapyrazine, (E)-2-nonenal, 5-ethyl-4-hydroxy-2-methyl-3(2H)-furanone, 3-hydroxy-4,5-dimethyl-2(5H)-furanone, 4-ethylguaiacol, p-anisaldehyde, 5-ethyl-3-hydroxy-4-methyl-2(5H)-furanone, 4-vinylguaiacol, (E)- β -damascenone, bis(2-methyl-3-furyl)disulfide, vanillin

7.3.3.1.21 Aroma Substances مواد الرائحة

يتصف الجزء المتطاير من القهوة المحمصة بأن له تركيباً بالغ التعقيد. وقد أمكنت تحاليل التخفيف (التمديد) (قارن 2.2.5) من التعرف على 850 مركباً متطائراً حتى الآن، لم يدرج منها في (الجدول 7.21) سوى 40 مركباً ليس إلا، لها إسهام في شذا القهوة المعروف. ويمكن، بالفعل، لثمانية وعشرين مركباً من مركبات الرائحة (الشذا) بالتراكيز التي توجد عليها في القهوة العربية السائلة المحمصة باعتدال (الجدول 8.21) أن تقارب في رائحتها تلك التي لهذا النوع من القهوة. ويتحسن هذا التقارب بأفضل مما هو عليه لدى إضافة 4-ميثوكسي-2-ميثيل بوتان-2-ثيول (الفقرة 5.2.3.5) التي لها تركيز يساوي 0.022

ميكروغرام/كغ في شراب القهوة.

الجدول 8.21: تراكيز مواد الرائحة في البن العربي من كولومبيا^a مردود مواد الرائحة في إنتاج الشراب^b

الرائحة/المجموعة	الرقم	التركيز (ملغ/كغ)	المردود (%)
مجموعة حلاوة/شبيهة الكراميل			
1 Methylpropanal		28.2	59
2 2-Methylbutanal		23.4	62
3 3-Methylbutanal		17.8	62
4 2,3-Butandione		49.4	79
5 2,3-Pentandione		36.2	85
6 4-Hydroxy-2,5-dimethyl-3(2H)-furanone (HD3F)		120	95
7 5-Ethyl-4-hydroxy-2-methyl-3(2H)-furanone (EHM3F)		16.7	93
8 Vanillin		4.1	95
مجموعة ترابية			
9 2-Ethyl-3,5-dimethylpyrazine		0.326	79
10 2-Ethenyl-3,5-dimethylpyrazine		0.053	35
11 2,3-Diethyl-5-methylpyrazine		0.090	67
12 2-Ethenyl-3-ethyl-5-methylpyrazine		0.017	25
13 3-Isobutyl-2-methoxy-pyrazine		0.087	23
مجموعة كبريتية/محمصة			
14 2-Furfurylthiol		1.70	19
15 2-Methyl-3-furanthiol		0.064	34
16 Methional		0.239	74
17 3-Mercapto-3-methylbutyl-formiate		0.112	81
18 3-Methyl-2-butene-1-thiol		0.0099	85
19 Methanethiol		4.55	72
20 Dimethyltrisulfide		0.028	n.a.
مجموعة دخانية/فينولية			
21 Guaiacol		3.2	65
22 4-Ethylguaiacol		1.6	49
23 4-Vinylguaiacol		55	30
Fruity group			
24 Acetaldehyde		130	73
25 Propanal		17.4	n.a.
26 (E)-β-Damascenone		0.226	11
مجموعة التوابل			
27 3-Hydroxy-4,5-dimethyl-3(5H)-furanone (HD2F)		1.58	78
28 5-Ethyl-3-hydroxy-4-methyl-2(5H)-furanone (EHM2F)		0.132	n.a.

^a درجة التحميص: وسط^b مردود مواد الرائحة من تحضير الشراب (II) بتقطير

مسحوق البن (45 غ) بالماء (عند 90°م).

na: غير محلل.

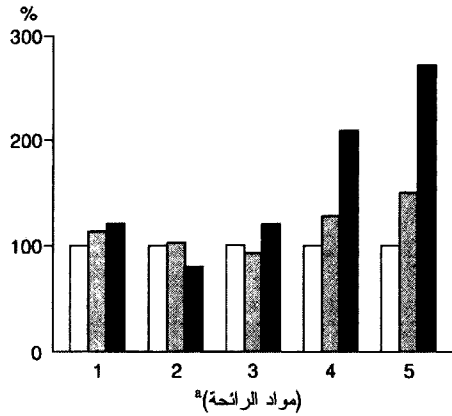
تتألف سيماء الرائحة القهوة من المسحات التالية: حلاوة/شبيهة الكراميل وترابية وكبريتية/صدئية ودخانية/فينولية. ويظهر (الجدول 8.21) أن أغلب مواد الرائحة يمكن ردها إلى هذه المسميات. أما مواد الرائحة الأخرى فلها رائحة (شذى) الفاكهة أو التوابل. ويمكن تمييزها الواحدة عن الأخرى، في سيماء الرائحة عندما تكون تراكيزها أعلى بشكل محسوس من القيم في

(الجدول 8.21). وتظهر تجارب الحذف (الفقرة 7.2.5) أن 5-فورفوريل ثيول هو المساهم الأبرز في رائحة القهوة. أما طلائعه فهي عديد السكريدات المحتوية الأرابينوز مثلاً، أريينوغالاكتان، إلى جانب السيستين بشكليته المرتبط والحر. هناك جزء لا يستهان به من الفورفوريل ثيول والثيولات الأخرى المدرجة في (الجدول 8.21) في القهوة المحمص على شكل ثنائي سلفيد مرتبط بالسيستين، وبيتيدات-SH، وبالبروتين. وعند التحميص يتعزز تشكل الفورفوريل ثيول بالمحتوى من الماء و pH الحمضية بعض الشيء، وتحرر في هذه الشروط طليعة الأرابينوز في عديد السكريدات بالحلمهة الجزئية.

الجدول 9.21: مركبات الرائحة الأساسية (الرئيسة) للتمييز بين القهوة العربية وروستا

مواد الرائحة	التركيز (ملغ/كغ)	
	العربية	روستا
2-Ethyl-3,5-dimethylpyrazine	0.326	0.940
2,3-Diethyl-5-methylpyrazine	0.090	0.310
Guaiacol	3.2	28.2
4-Ethylguaiacol	1.61	18.1
4-Vinyguaiacol	55	178

يحتوي البن من الصنف روستا ألكيل البيرازين والفينولات بتراكيز أعلى منها في صنف البن العربي (الجدول 9.21). وينجم عن ذلك اشتداد في المسحة الترابية والمسحة الدخانية/الفينولية في سيما الرائحة (الشذى). وتكون القهوة العربية عادة أكثر غنى بالمواد المكونة للرائحة من مجموعة الرائحة الحلوة وشبه الكراميل. تنتج رائحة القهوة الخام الشبيهة بالبازلاء وبمسحة الرائحة الشبيهة بالبظاطا عن المركبين 3-ألكيل-2-ميثوكسي بيرازين و3-أيزوبوتيل-2-ميثوكسي بيرازين اللذين يمتلكان أعلى قيمة للرائحة. ونظراً لأهمهما من المركبات الثابتة فإنهما يظلان ثابتين إبان عملية التحميص. لكن هذه العملية تعطي حوامل رائحة ذات عبير شديد، يطغى بذلك على رائحة الميثوكسي بيرازين. وأحد عيوب الرائحة، المتمثل في مذاق البظاطا (الجدول 10.21) لا ينتج في البن المحمص إلا عند الأزداد المفرط في تركيز ألكيل-ميثوكسي بيرازين. يخلق هذا النوع من المركبات بالبكتريا التي تنفذ في ثمرة البن بعد أن تكون الحشرات قد أنجزت أساس عملها. وبشكل خاص يزداد كل من الفورفوريل ثيول والفواياكول بازدياد درجة التحميص (الشكل 2.21).



الشكل 2.21: تغيرات تراكيز المواد الناشئة للرائحة أثناء عملية التحميص (بحسب Mayer وزملائه 1999). بن عربي من كولومبيا حمص بعض الشيء □ باعتدال ■ بقوة / 2, 3-بوتان ديون، 4-هدروكسي-5,2-ثنائي ميثيل-3(2H)-فورانون 3 2-إيثيل-3,5-ثنائي ميثيل بيرازين، 4 2-فورفوريل ثيول، 5 غواياكول

الجدول 10.21: عيوب الرائحة في البن

السبب	مادة الرائحة الرئيسية	عيوب الرائحة
تدرك المبيدات الفطرية الميكروبات	2,4,6-ثلاثي كلوروانيسول 2-ميثيل أيزوبورينول	رائحة فينولية، دوائية، عفنة، دوائية عفن
مجموعة الحشرات والجراثيم تخمّر غير مسيطر عليه	ألكيل ميثوكسي بيرازينات إيثيل استر حمض حلقي هكسان الكربوكسيل	نكهة البطاطا رائحة فاكهة، شبيهة بالعلف

ليست رائحة البن ثابتة فالمسحة الطازجة تفقد بسرعة، ومن بين مواد الرائحة الشديدة التطاير يكون الميثانثول أسرعها تبخراً، يليه الأسيت ألدهيد (الجدول 11.21).

وتتغير سيماء الرائحة بسبب بقاء المواد البطيئة التطاير من الفورانونات (الجدول 11.21) ونتيجة لذلك ينهار ميزان الرائحة بسبب رائحة التوابل للمركب HD2F (الفقرة 5.3.7.12) لأنه قابل للكشف بشكل فردي. ففي حال التخزين المكشوف للحببات الخام، يكون فقد مواد الرائحة العالية التطاير، أدنى بشكل محسوس، إذ لا يتعدى تطاير ميثان ثيول 11% خلال 15 دقيقة في درجة حرارة الغرفة بدلاً من 43%.

الجدول 11.21: فقد المواد الناشرة للرائحة في البن المطحون المخزون على المكشوف

المادة الناشرة للرائحة	الفقد (%) ^a
ميثانثول	66
اسيت ألدهيد	45
2-ميثيل بوتانال	32
3-ميثيل بوتانال	27
2-فورفوريل ثيول	23
3-إيزوبوتيل-2-ميثوكسي بيرازين	21
غاياكول	18
2-إيثيل-5,2-ثنائي ميثيل بيرازين	12
4-فاينيل غاياكول	5
4-هيدروكسي-2,5-ثنائي ميثيل-3(2H)- فورانون (HD3F)	1.4
3-هيدروكسي-4,5-ثنائي ميثيل-2(5H)- فورانون (HD2F)	1.1

^a الفقد خلال 30 دقيقة في درجة حرارة الغرفة.

8.3.3.1.21 المعادن Minerals

كما هي الحال مع جميع المواد النباتية، يأتي عنصر البوتاسيوم في طليعة مقومات (مكونات) رماد البن (1.1%) يليه الكلسيوم (0.2%) والمغنسيوم (0.2%) وأكثر الايونات وجوداً الفوسفات 0.2% والسلفات (0.1%) مع وجود آثار زهيدة من عناصر أخرى.

9.3.3.1.21 مكونات أخرى

توجد المركبات السمراء (الميلانويدينات) في الجزء الذواب من البن المحمص. ويتراوح وزنها الجزيئي بين 5-10 ك.دالتون وهي تشتق من تفاعلات ميار أو من تكامل السكريات. وما تزال الحاجة إلى إماطة اللثام عن بنى هذه المركبات قائمة. ويبدو أن حمض كلوجينيك له دوره في تفاعلات الاسمرار هذه إذ أمكن تعرف على حمض الكافنيك في حلامات الميلانويدينات.

4.3.1.21 مشروب القهوة Coffee Beverages

لا بد من أجل تحضير مشروب قهوة تحتفظ فيه بعبيرها ومحتواها العالي من النكهة والمكونات المنبهة، من تحقق عدد من الشروط المسبقة لذلك. تؤدي إجراءات الغليان والاستغسال والترشيح إلى ظهور تنوعات المجموعة المكونة. ففي الغرب يكمن الاستمتاع بالقهوة سائلاً رائقاً، ومشروباً صافياً شفافاً، أما في الشرق فيحضر شراب القهوة من القهوة المطحونة ناعماً والماء العالي، فتشرب على شكل سائل عكر مع ثقاله (القهوة التركية)، ويحضر مستخلص القهوة بغلي القهوة مدة 10 دقائق في الماء ثم ترشح بعدئذ. تضاف القهوة المطحونة في طريقة تحضير القهوة بالغليان، إلى الماء، الذي يسخن حتى الغليان خلال أمد قصير ثم ترشح. أما في طريقة النقع فيصب الماء الساخن على كيس مليء بمطحون القهوة مع تدويم الكيس في إبريق ماء ساخن بين الحين والآخر لمدة 10 دقائق، أما في طريقة الترشيح - الترويق توضع القهوة المطحونة ناعمة على شبكة داعمة (ورق ترشيح أو قطعة من قماش الموسلين أو مرشح مثقب من البلاستيك أو الزجاج المحترق... الخ) ثم تستخلص بالتنقيط أو بالرش بالماء الساخن، أي بالترشيح البطيء بفعل الجاذبية. ولا تختلف هذه الطريقة، من حيث المبدأ، عن الطريقة المستخدمة في أغلب آلات القهوة. ففي آلة (الاكسبرسو) وهي ذات منشأ إيطالي، تستخلص القهوة لأمد قصير بالماء فوق المسخن (110-100°م)، وتسرع عملية الترشيح بالبخار المضغوط، 4-5 بار. يتصف المشروب المفرط في القوة بأنه عكر، ويحضر من بن محمص حتى اللون الداكن ومطحون حديثاً. ينبغي أن لا تتجاوز درجة حرارة الماء 85-95°م، وذلك للحصول على مشروب محتفظ برائحته ويستقبلي أغلب المواد الطيارة. ومن الواضح أن جودة الماء لها دورها، وبخاصة عندما يكون للماء تركيب غير اعتيادي (مثلاً بعض مياه الينابيع المعدنية، والمياه الزائدة القساوة والمياه الكلورة) يمكن أن تحط/تقلل من شأن جودة مشروب القهوة. وتفقد القهوة السائلة، إذا تركت فترة طويلة، كثيراً من مذاقها.

الجدول 12.21 تركيب مشروبات القهوة*

المكون	المحتوى (% من الوزن الجاف)
بروتين ^b	6
عديد السكريات	24
سكروز	0.8
أحادية السكر	0.4
شحميات	0.8
حموض طيارة	1.4
حموض غير طيارة	1.6
حموض كلوروجينيك	14.8
كافيين	4.8
تريغونيلين	1.6
حمض النيكوتينك	0.08
مركبات الرائحة الطيارة	0.4
معادن	14
مقومات غير معروفة	29.4
(أصبغة، مركبات مرة المذاق، الخ)	

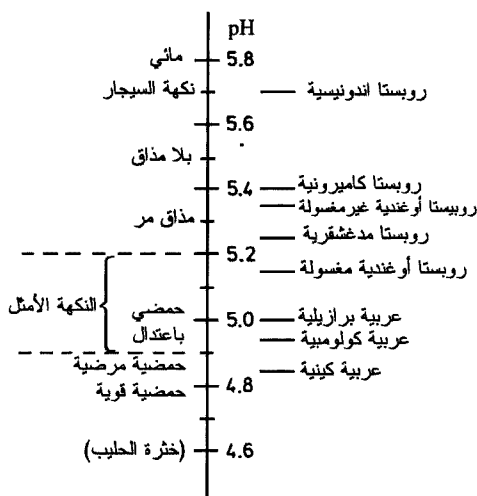
^a قهوة عربية، محمصة باعتدال 50 غ/ل.

^b محسوبة على أساس مجموع الحموض الأمينية بعد الحلمهة الحمضية.

ومن أجل مشروب القهوة النظامي يستخدم مقدار 50 غ من البن المحمص/ليتر (7.5 غرام/لكل فنجان 150 مل)، ومن أجل القهوة من النوع (موكا)، يستخدم 100 غ/ل، ومن أجل الاكسبرسو الإيطالي 150 غ/ل. وتبلغ نسبة ما ينحل من البن المحمص

نحو 18-35% وذلك بحسب حجم أجزاء الحبة وطريقة التحضير. ولا تزيد المواد الصلبة في مشروب القهوة على 1-3%. يعرض (الجدول 12.21) تركيب القهوة المغلية.

يعتمد مذاق القهوة إلى حد بعيد على pH سائل القهوة المغلي، ويفترض في pH سائل القهوة المحضر بغلي 42.5 غ/ل من البن الحمص باعتدال أن تكون 4.9-5.2 وعند $pH < 4.9$ يصبح طعم القهوة حامضياً، وعند $pH < 5.2$ يضع طعم القهوة ويصبح مذاقها مذاقاً ومرّاً. وتعطي أنواع البن المختلفة في منشئها مستخلص قهوة بقيم pH مختلفة. وعلى وجه عام تزيد أنواع البن الروبستا في قيم الـ pH على أنواع القهوة العربية. يبين (الشكل 3.21) العلاقة بين pH ونكهة مستخلص بعض أنواع القهوة ذات المنشأ المعروف.



الشكل 3.21: نكهة مغلي القهوة الحمصة وعلاقتها بقيم الـ pH (بحسب Vitzthum، 1976)

الجدول 13.21: لاكتونات حمض الكينيك المرة في مشروب القهوة المنسزوعة الكافيين^أ

الرقم	لاكتون حمض الكونيك (الكونينيد) ^ب	العتبة ^ج	التركيز (mg/l)
I	0-3-كافويل-γ-	13.4	33.15
II	0-4-كافويل-γ-	12.1	19.68
III	0-4-كافويل، موكو-γ-	11.2	8.27
IV	0-5-كافويل، موكو-γ-	9.7	6.12
V	0-5-كافويل، ابي-δ-	60.5	3.28
VI	0-3-فيرويل-γ-	13.7	6.75
VII	0-4-فيرويل-γ-	13.7	3.03
VIII	4,3-ثنائي الكافويل-γ-	4.9	5.40
IX	5,4-ثنائي الكافويل-موكو-γ-	4.9	1.65
X	5,3-دي كافويل-ابي-δ-	24.9	0.80

^أ محضرة بالتصفية والترشيح (بالتزحيل) لمسحوق بن (54 غ) مع الماء (80م°، 1.1 لتر).

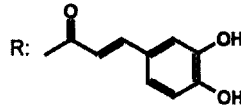
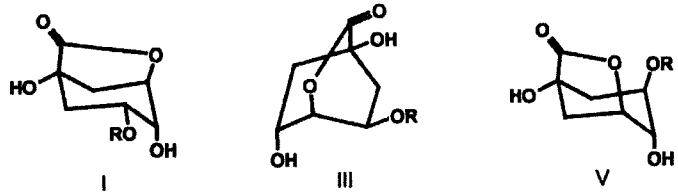
^ب بنية اللاكتونات I، II و V مبيّنة في (الصيغة 4.21).

^ج عتبة المذاق المر.

يقوم الفرق بين رائحة سائل القهوة المغلية والبن المطحون على مسحة أشد بالرائحة الفينولية الأقرب إلى رائحة الزبدة

الشبيهة بالكراميل ومسحة التحميص الأضعف. يتسبب بهذه التغيرات إنزياح تراكيز مواد الرائحة أثناء الغلي (الجدول 8.21). تبلغ نسبة ما يستخلص من المركبات مثل 3,2-بوتان ديون، والفورانونات 6 و7 و27، 2-ايثيل-3,5-بيرازين، والثيولات 17 و18، نحو < 75%، بينما لا يمر إلى السائل المغلي من 2-اثنيل-3-ايثيل-5-ميثيل بيرازين و3-ايزو-بوتيل-2-ميثوكسي بيرازين، و2-فورفوريل ثيول وβ-داماسينون أكثر من 25% أو أدنى. يعزى المردود المنخفض من 2-فورفوريل ثيول جزئياً إلى التفاعلات التي تحدث أثناء عملية الترشيح والتصفية التي يخضع لها مسحوق البن.

يرجع المذاق المر في شراب القهوة إلى كل من الكافيين ولاكتونات حمض الكينيك المبينة في (الجدول 13.21). وبموجب ذلك يمكن القول أن المسؤول عن الطعم المر في مشروب القهوة المنزوع الكافيين يرجع إلى تلك اللاكتونات وحدها (الجدول 13.21) وبالرغم من أن تراكيز اللاكتونات VII-III و IX و X في المشروب أدنى من تراكيز عتبتها (انظر الجدول 13.21)، لكنها تسهم مجتمعة في المذاق المر (انظر الفقرة 5.1.2 بشأن التأثير التجمعي).



(4.21)

4.1.2.1 منتجات القهوة Coffee Products

سيُعنى النقاش بمنتجات القهوة التالية: القهوة الفورية والقهوة المنزوعة الكافيين والمنتجات التي تحوي مضافات.

1.4.1.2.1 القهوة الفورية /سريعة التحضير Instant Coffee

تحضر القهوة الفورية (الدوابة) باستخلاص البن المحمص. وكانت أولى الطرائق المطورة والمقبولة تلك التي تنسب إلى (Morgenthaler) في سويسرا في 1938، وفيها يستخلص البن المطحون، على دفعات، تحت الضغط في حشد من المرشحات أو بطريقة مستمرة في آلات الاستخلاص. وقد تصل درجة حرارة الماء إلى 200°م، بينما لا تزيد درجة حرارة المستخلص الخارج من خلية الاستخلاص الأخيرة على 40-80°م. تمتلك المستخلصات تركيزاً يقارب 15%، وتبخر في مبخرات غشائية تحت الفراغ إلى أن يصل المحتوى من المادة الصلبة إلى 35-70% ولجعل فقد الرائحة أصغرياً يبخر الاستخلاص بمرحلتين، ففي المرحلة اللطيفة، يستحصل المستخلص الأول بمحتوى من المادة الصلبة يبلغ 25-27%، ويحمل النسبة الأعظم من الرائحة. يمزج هذا المستخلص بدون تراكيز، مع مستخلص ثان الذي كان قد حضر في شروط قاسية وأخضع للتركيز. إلى جانب ذلك يمكن فصل ركازات الرائحة بالتشليح، ويمكن إضافتها فيما بعد قبل التحفيف أو بعده. يعطي الاستخلاص التقني مردوداً يساوي 36-46%. ويشتمل المزيد من المعالجات التحفيف بالترديد أو التحفيد (Freeze-drying)، ففي الطريقة الأخيرة يرغبى المستخلص السائل ثم يجمد في تيار من الهواء البارد أو غاز حامل -40°م ثم يحول إلى حبيبات (حجم الحبيبة 2-3ملم)، ثم يغربل ويجفف تحت الفراغ في الحالة المجمدة. أما مستخلص القهوة المجفف بطريقة التردد فيمكن جعله حبيبياً بطريقة الوسادة المهترزة بالبخار أو بالرداذ.

يتصف المسحوق المنتج بأنه مسترطب وغير ثابت. يعبأ في أوانسي من الزجاج أو أنه يعبأ تحت الفراغ في علب معدنية أو في أكياس ورقية مغلقة برقائ من الألمنيوم أو أكياس مرنة من البولي ايثيلين أو أكياس من رقائق مضاعفة أو أن يعبأ في أوانسي بلاستيكية كتيمة ضد الهواء، وذلك إما تحت الفراغ أو في جو من غاز حامل.

تسوق القهوة الفورية، بأنواع متعددة، مثلها في ذلك مثل القهوة المحمصة، مثلاً بشكل قهوة محمصة نظامياً أو بشكل اسرسو شديدة التحميص، غامقة اللون، أو بشكل قهوة خالية من الكافيين. تحتوي القهوة الفورية رطوبة بنسبة 1.0-6.0% وتتكون المادة الجافة من 7.6-14.6% من معادن وعلى 3.2-13.1% ومن سكريات مختزلة (محمصة على أساس غلوكوز) وعلى 2.4-10.5% غالانثومانان وعلى 12% من حموض عضوية منخفضة الجزيئات، وعلى 15-28% من صباغ بنسي وعلى 4-5.4% 2.5 كافيين و1.56-2.60% من ثلاثي الفونيللين ولا يقتصر استخدام هذا المنتج على تحضير مشروبات القهوة، بل أيضاً كمنكهات للحلوى، والكعك والبسكويت والمثلجات.

2.4.1.21 Decaffeinated Coffee القهوة المنزوعة الكافيين

- ليست تأثيرات الكافيين الفيزيولوجية نافعة أو يمكن تحملها مع كل فرد. لذلك ثمة العديد من العمليات التي طورت لنزع الكافيين (>0.1%) من القهوة. ويستخدم عادة الخطوات العملية التالية:
- انتفاخ البن الخام بالماء أو البخار في 22-100°م إلى أن يصبح محتوى الماء نحو 30-40%.
- استخلاص معقد الكافيين - والبوتاسيوم - وكلور جينات. بمذيب مشبع بالماء (من كلوريد الميثيلين وخلات الايثيل) في 60-150°م.
- معالجة بالبخار في 100-110°م لنزع المذيب (نزع الرائحة).
- التجفيف بالهواء الساخن أو تحت الفراغ في 40-80°م.

هناك عملية غير مباشرة أخرى تستخدم في USA وفيها بادئ ذي بدء تستخلص كل المركبات الذوابة في الماء بما فيها الكافيين من حبات البن الخضراء. تقوم عملية نزع الكافيين من المستخلص المائي باستخدام مذيب عضوي (مثلاً ثنائي كلوروايثان) ثم تعاد إضافتها إلى الحبات الخضراء ثم تبخر حتى الجفاف مع الحبات. يمكن أيضاً نزع الكافيين من البن الخام المنتفخ بـ CO₂ فوق الحرج (النقطة الحرجة، 31.0°م، 73.8 بار) في 40-80°م وضغط 200-300 بار، وبعد ضغط بخار ثنائي أكسيد الكربون العالي في الشروط العادية ضماناً لإعطاء ناتج خال من باقيات المذيب. وإلى جانب استخلاص الكافيين، يمكن لهذه الطريقة أن تستعمل في استخلاص المواد الفعالة في الرائحة وفي المذاق من الأعشاب وغيرها من المواد النباتية.

3.4.1.21 Treated Coffee القهوة المعالجة

يعد كل من مركبات (التحميص) والحموض الفينولية وشموع القهوة، مواد منفرة في البن المحمص. وقد طور العديد من العمليات لفصل هذه المقومات وبالتالي جعل القهوة المحمصة محتملة من قبل الناس الحساسين. وقد تحرى Lindrich (1927) تأثير تبخير حبوب البن الخضراء بدون استخلاص الكافيين، في إزالة بعض المواد، مثلاً الشمع وحملة الحموض كلورجينيك. تغسل في الطريقة التي طورها باخ (1957)، حبات البن المحمصة بثنائي أكسيد الكربون السائل. وتزال في طريقة أخرى شموع سطح من الحبات الخام باستخدام مذيب عضوي منخفض درجة الغليان يتبع ذلك التعريض للبخار، كما في طريقة لندريخ. وتراقب نجاعة نزع الشمع بتحليل الحمض الدسم من الترتاميد الذي سلف ذكره لتتو (3.3.3.1.21).

5.1.21 بدائل القهوة ومضافاتها Coffee Substitutes and Adjuncts

1.5.1.21 مقدمة Introduction

يُعدّ بدائل القهوة أو بما ينوب منها تلك الأجزاء المحمصة من النباتات أو من مصادر أخرى تحوّر بحيث تعطي في الماء الساخن فعلياً شبيهاً بالقهوة، يقوم مقامها أو يمزج معها. تتألف مضافات القهوة (أو توابل القهوة) من أجزاء محمصة من النبات أو مواد مشتقة من النباتات، ممزوجة بالسكر أو أما مزيج من مواد المصادر الثلاثة، وعندما يضاف إليها مكونات أخرى تستخدم بديلاً عن القهوة أو مضافة إليها. تتباين المواد الأولية التي تصنع منها هذه المنتجات: الشعير، والجودار والميلو (من نوع حبوب الدخن) وبنور أخرى مماثلة غنية بالنشاء، و(مولت) الشعير والجودار ومولت أنواع حبوب أخرى و(الهندباء) والشمندر السكري والجزر وأنواع أخرى من الجذور والتين والتمر وثمار الخرنوب (خبز القديس حنا) والفواكه السكرية الأخرى، وفسق العبيد، وفول الصويا والبنور الزيتية الأخرى وثمار البلوط المنزوعة الدسم جزئياً أو كلياً وأجزاء النباتات الأخرى الخالية من التانين، وأخيراً أنواع السكريات. عرفت بدائل القهوة منذ أمد طويل، ولعل أشهر الأمثلة عليها مغلي القهوة المحضّر من جذور الهندباء (برية) Chichoricum intybus var. sativum، أو المشروبات الرائقة التي تحضّر من الحبوب المحمصة.

2.5.1.21 تصنيع المواد الخام Processing of Raw Materials

تخزن المواد الخام على حالها (الحبوب والتين) أو تخزن لحين المعالجة بشكل شرائح مجففة (مثلاً المحاصيل الجذرية كالهندباء والشمندر السكري). وبعد التنظيف المتقن تجرى عمليات النقع والسلق والتبخير في أذنان التبخير أو قدور الضغط. يتبع ذلك التحميص في درجة حرارة سقتها 180-200م°، وقد يلحق ذلك إما بصقل الحبوب أو بتليسهها بالسكر. تتطلب صناعة بدائل القهوة وما ناب منها، عصير السكر السائل (القصب أو دبس الشوندر أو شراب سكر - نشا مستخلص النبات) يعرض للكرملة، في طباخ بالتسخين فوق 160م° في الضغط الجوي. يتصلب المنتج الأسمر الغامق معطياً كتلة زجاجية، شديدة الاسترطاب ثم تطحن. تحضّر بدائل القهوة بشكل مسحوق من المواد الأولية الموافقة كما في حالة القهوة الحقيقية، بإحدى عمليات التحفيف، بطريقة الرذاذ أو باستخدام السير الناقل أو المحفّ الأسطوانى. يتدرّك النشاء الموجود في المواد الخام، بالدياستاز، إلى سكاكر تتكامل بسهولة وتصبح ذوابة في الماء في تصنيع بدائل القهوة أثناء النقع أو التبخير، وبشكل خاص أثناء خطوات تكوين المولت. وهذه هي الحالة مع قهوة المولت. إن مواد الكرملة (مرة الطعم) المكونة في خطوة التحميص والتي تؤمن اللون والرائحة للنقع هي مشتقة من المواد الغنية بالسكريات (نشا، انيولين، سكروز). بما أن البنور الزيتية تولد الزنخ فإن تصنيع المواد الغنية بالمواد السكرية مفضل على المواد الزيتية أو الغنية بالبروتين.

أحضعت الزيوت حاملة الرائحة من المنتجات المحمصة، إلى تحاليل دقيقة مفصلة لاسيما قهوة (المالت) والهندباء. وقد تعرف على العديد من المكونات ذاتها في كل من هذه الزيوت و مواد رائحة القهوة الطيارة إلا أن الفرق الأساسي يبدو أنه يكمن في أن المواد الحاوية الكبريت بأعدادها الكبيرة، مثلاً 2-فورفوريل ثيول، أقل وجوداً في المواد البديلة منها في حبات البن المحمصة.

3.5.1.21 المنتجات الفردية Individual Products

1.3.5.1.21 قهوة الشعير Barley Coffee

تحضّر قهوة الشعير أو (الجودار أو الذرة أو القمح) بتحميص الحبوب المنتقاة بعد النقع أو التبخير. يحتوي المنتج نحو 12%

من الرطوبة وفيه نحو 4% من الرماد.

2.3.5.1.21 قهوة المالت Malt Coffee

تصنع قهوة المالت من مالت الشعير (شعير منبت) بتحميضه بدون أو مع خطوة إضافية بتعريضه للبخار. يحتوي هذا النوع من بدائل القهوة 4.5% من الرطوبة و2.6% من المعادن، و74.7% من السكريات (بالحساب) و1.8% دسماً، و10.8% بروتيناً خاماً، و5.6% ألياف خام، كما أنه يعطي مستخلصاً منه 42.4% ذواباً في الماء كذلك اكتشف وجود عديد الفحوم الهيدروجينية العطرية الحلقية فيه. تصنع قهوة مالت الجودار والقمح بالطريقة ذاتها من المادة الأولية المقابلة.

3.3.5.1.21 قهوة الهندباء Chicory Coffee

تصنع قهوة الهندباء بتحميم جذور الهندباء المنظفة مع إمكانية إضافة شوندر السكر، ومقدار ضئيل من الدسم الصالح للأكل أو الزيت مع الملح والكاربونات القلوية، ويتبع ذلك بطحن المنتج المحمص مع خطوة تبخير إضافية أو بدونها أو بالمعالجة بالماء الساخن. تحتوي الهندباء وسطياً 13.3% رطوبة و4.4% معادن و68.4% سكريات، و1.6% دسم، و6.8% بروتين خام، و5.5% ألياف خام، وتُعطي مستخلصاً ذواباً في الماء بنسبة 64.6%.

4.3.5.1.21 قهوة التين Fig Coffee

تصنع قهوة التين من ثمار التين بعد تحميمها وطحنها مع خطوة تبخير إضافية أو بدونها أو بالمعالجة بالماء الساخن. تحتوي قهوة التين 11.4% رطوبة، و70.2% من السكريات، و3.0% من الدسم، وتعطي مستخلصاً ذواباً في الماء نسبته 67.9%.

5.3.5.1.21 قهوة ثمار البلوط Acorn Coffee

يصنع هذا النوع من القهوة من ثمار البلوط، بعد تخليصها من القشرة الخارجية والداخلية، وذلك بالطريقة ذاتها التي تصنع فيها القهوة. وهي تحتوي وسطياً نحو 10.5% رطوبة، و73% من السكريات، وتعطي مستخلصاً ذواباً في الماء بنسبة 28.9%.

6.3.5.1.21 المنتجات الأخرى Other Products

تتكون مزائج بدائل القهوة والمنتجات المصممة لهذا الغرض، من مزائج من المواد المذكورة أعلاه من بدائل القهوة وما ينوب عنها وبعض من حبوب القهوة. وتصنع كل من بدائل القهوة وما ينوب عنها الحاوية الكافئين بدمج مستخلص الكافئين النباتي في البديل، قبل أو أثناء أو بعد عملية التحميم. ولا يتجاوز المحتوى من الكافئين 0.2% فقط في مثل هذه المنتجات.

2.21 الشاي والمنتجات الشبيهة بالشاي Tea and Tea-Like Products

1.2.21 تمهيد Foreword

يتألف الشاي بأنواعه المختلفة من الفروع الطرية اليانعة لشجيرات الشاي التي تتكون من الوريقات اليانعة والبراعم، التي تعالج وفق التقاليد المتبعة في بلد المنشأ. وقد زرعت شجيرة الشاي في كل من الصين واليابان قبل المسيح بأمد طويل. وتنتشر في الوقت الحالي مزارع الشاي في كل من الهند والباكستان وسريلانكا وأندونيسيا وتايوان وأفريقيا الشرقية وأمريكا الجنوبية... الخ. يبين (الجدول 14.21) بعض المعطيات بشأن إنتاج الشاي.

ثمة ثلاثة أنواع رئيسة لشجيرة الشاي الدائمة الخضرة (*Camellia sinensis*, synonym *Thea sinensis*)، منها ثلاثة أنواع الأكثر أهمية والأوسع انتشاراً، النوع الصيني نوع *Sinensis* صغير الأوراق وصنف الاسم *Assam* (صنف *Assamica* عريض الأوراق هي الأكثر أهمية وانتشاراً في الزراعة، وعندما تنمو شجيرة الشاي بالشكل البري يصل ارتفاعها إلى 9 أمتار، ولكن لتسهيل عملية الجني في المزارع الخاصة بالشاي، يحافظ على الشجيرة بالتقليد لتبقى نبتة ضئيلة الارتفاع تنتشر فروعها بما لا يتجاوز ارتفاعها 1-1.5م.

يتكاثر النبات إما بالبذور أو التكاثر الخضري. وتنتشر شجيرات الشاي في المناطق الاستوائية والمدارية ذات الرطوبة العالية. يجل موسم القطاف الأول بعد مضي نحو 4-5 سنوات، ويستمر استثمار الشجرة حتى 60-70 عاماً. أما موسم الجني فيعتمد على المنطقة والمناخ ويستمر لمدة 8-9 أشهر كل عام، أو بطريقة أخرى يمكن قطف الأوراق على فترات تفصل بينها 6-9 أيام على مدار العام. وثمة 3-4 مواسم جني للشاي في الصين.

وكلما ازدادت أوراق الشاي المقطوفة ينعاً كانت جودته أفضل. وما يقطف من أوراق الشاي هو البرعم الأبيض المزغب والوريقتان المجاورتان الأكثر ينعاً (النوع الأشهر المعروف باسم وريقتان وبرعم)، ولكن قطف الفروع الأكثر طولاً النسي تحتوي أربع أوراق وأحياناً خمساً أو ستاً أمر مألوف. وتؤدي المعالجة التالية إلى إعطاء الشاي بنوعيه الأسود والأخضر.

الجدول 14.21: إنتاج الشاي في 2006 (1000 طن)

الكمية	البلد	الكمية	القارة
1050	الصين	3649	العالم
893	الهند		
311	سيرلانكا	486	أفريقيا
311	كينيا	1	أمريكا الوسطى
205	تركيا	-	أمريكا الشمالية
171	اندونيسيا	95	أمريكا الجنوبية والكاربيبي
142	فيتنام	3058	آسيا
92	اليابان	1	أوروبا
68	الأرجنتين	9	استراليا
59	إيران		
90	Σ (%) a		

^a الإنتاج العالمي = 100%

2.2.21 الشاي الأسود Black Tea

في معالجة محصول الشاي لتحويله إلى شاي أسود، توضع الأوراق على رفوف أو في صوانسي وتترك لتذبل في غرف تجفيف أو تجفف في أسطوانات دوارة. ينزع، أثناء عملية التجفيف الماء، وتنخفض الرطوبة في الأوراق من 75% في الأوراق الطازجة إلى 55-65% بحيث تصبح الأوراق رخوة لينة وهو شرط لازم للمرحلة التالية من المعالجة: ألا وهي لف الأوراق دون تكسيها. تدوم عملية تذليل الأوراق في درجة حرارة 20-35°م لمدة 4-18 ساعة، إذ تخسر الأوراق الدقيقة المفرودة إبان ذلك نحو 50% من وزنها وهي عرضة للهواء أو لتيار من الهواء الساخن، كما في المجففات الأسطوانية. تلثم الأوراق في المرحلة التالية من المعالجة إلى أسطوانات لفافة في عملية هيمية لطيفة بدون ضغط، وذلك بهدف الوصول إلى توزيع متجانس لإنزيمات بولي فينول أوكسيداز. توجد هذه الإنزيمات في خلايا النسيج الخارجي للأوراق وهي مفصولة عن ركانتها، يتبع ذلك بخطوة لف فعلية تخضع فيها نسيج أوراق الشاي إلى ترقيق بتأثير الأسطوانات الدوارة تحت الضغط. تتحرر عصارة الخلايا وتأكسد

بأكسجين الهواء. تعد عملية اللف هذه تخميراً وتتم على درجة حرارة 25°م لأوراق الشاي المنشورة بطبقة رقيقة لا تتعدى في ثخانتها 3.5-7 سم. يدوم التخمر التقليدي نحو 2-3 ساعة، تجفف أوراق الشاي المخمرة على سيور مجففة بعكس تيار من الهواء الساخن في درجة حرارة نحو 90°م إلى أن ينخفض محتواها من الماء إلى 3-4%. تسخن أوراق الشاي في هذه العملية إلى 80°م حيث تكفي لتعطيل أكسيداز البولي فينول. تتجمد العصارة المتحررة أثناء اللف والتخمير، في مرحلة التحفيف، على الشعيرات الدقيقة على سطح الورقة. ويكون مستخلص الشاي هذا بلون ذهبي أو فضي. وتشكل هذه (الإمارات) التي تدل على الجودة العالية التي تذوب أثناء الغلي، أما مواد الرائحة فتتكون أثناء التحفيف وتغير الأوراق من اللون النحاسي الأحمر إلى الأسود (وبالتالي الشاي الأسود).

تستخدم الهند وسريلانكا في معاملتها الأسطوانات الدوارة والآلات التي تعمل بشكل مستمر - الآلات المعروفة باسم CTC (سحق وتمرير ولف). توفر هذه الآلات سحقاً أنياً مع طحن الشاي واللف، مما ينقص زمن اللف والتخمير إلى 1-2 ساعة، والنوع من الشاي المعروف باسم (إيرل جراي) هو شاي أسود جرى تعطره مع زيت اليرغاموت (النانج).

3.2.21 الشاي الأخضر Green Tea

في صناعة الشاي الأخضر، تعد ظهور العمليات التأكسدية عاملاً سلبياً. وكلما كانت أوراق الشاي المستعملة في صناعة الشاي الأخضر طازجة كان الشاي المنتج أفضل. ونظراً لأن العمليات التأكسدية التي تحفز بإنزيمات الأوراق غير مرغوبة تتعطل الإنزيمات في مرحلة مبكرة وتحمل العمليات الكيميائية الحرارية محل تفاعلاتها. وعلى العكس من صناعة الشاي الأسود، تحذف مرحلتا التحفيف والتخمير في معالجة الشاي الأخضر.

وهناك طريقتان لتصنيع الشاي الأخضر: يابانية وأخرى صينية. تشتمل الطريقة اليابانية على تبخير الأوراق المقطوفة الطازجة في 95°م يتبع ذلك التبريد والتحفيف. ثم تخضع الأوراق إلى عملية لف في درجة حرارة عالية في 75-80°م، أما في الطريقة الصينية فتوضع الأوراق الطازجة في حمص يسخن بفحم خشب عديم الدخان، وتحمص فيه. وبعد اللف والغريلة تأتي عملية التسخين على النار مرحلة أخيرة في إنتاج الشاي الأخضر. ينخفض محتوى الشاي الأخضر من التانين والكلوروفيل وفيتامين C والحموض العضوية، بعض الشيء أثناء المعالجة، وذلك نتيجة لتعطيل الإنزيم.

يبدو مغلي الشاي الأخضر بلون رائق خفيف وبمذاق مر. ويعطر في كل من اليابان والصين عادة بإضافة أزهار البرتقال أو الورد أو الياسمين. ويحتل كل من الشاي الأصفر والأحمر (أولونغ) مركزاً متوسطاً بين نوعي الشاي الأسود والأخضر، حيث الشاي الأصفر أقرب إلى الشاي الأخضر والشاي الأحمر أقرب إلى الشاي الأسود.

لا يشتمل إنتاج الشاي الأصفر على التخمر، ومع ذلك فإن جزءاً من التانين، أثناء التحفيف والتحميص، يخضع إلى التأكسد، لذلك يكون الشاي الأصفر أغمق لوناً من الشاي الأخضر.

أما الشاي الأحمر فيخضع إلى تخمر جزئي، ويتشكل نكهته الخلو من مسحة المذاق العشبي التي للشاي الأخضر، أثناء التحميص واللف في درجات الحرارة العالية.

4.2.21 درجات الشاي Grades of Tea

تحدد درجات الشاي بأعدادها التي تكاد لا تحصى في سوق التجارة، حسب المنشأ والمناخ والعمر وطريقة المعالجة ونوع الورقة. فيما يلي نسوق تصنيفاً اعتباطياً لبعض الشاي:

- على حسب نوع الورقة (الشاي ذو الأوراق الكاملة السليمة)، مثلاً شاي بكو بزهر البرتقال، وبيكو البرتقال (يحضر من البراعم الورقية والورقتين الشعيريتين الفضييتين الأكثر نبعاً ذات الرؤوس المصفرة)، وشاي بيكو (الورقة الثالثة) وشاي بيكو

- سوشونغ (بالأوراق الأكثر خشونة الرابعة حتى السادسة على الفرع اليانع).
- شاي الكسارة: بالأوراق المكسرة أو المقطعة، شبيهاً بالأنواع السابقة الذي تميز فيه أوراق الشاي المكسرة أو المقطعة ذات الرؤوس القصوى الذهبية للورقة من الأوراق الخشنة المكسرة. ويعد الشاي المكسر/المقطع (الشاي الحر) هو المنتج المفضل في عالم التجارة بالشاي نظراً لأنه يترافق برائحة لطيفة، التي تعطي كمية أكبر من مغلي الشاي بسبب اتساع مساحة السطح.
 - تستخدم الزغابات والفتنات من أوراق الشاي المتكسرة والمقطعة، بعد تنظيفها من العيدان وسوق الأوراق بشكل مفضل في صناعة أكياس الشاي.
 - غبار الشاي، ولا يستخدم في أوربا.
 - شاي القوالب، وهو أيضاً غير متوفر في السوق الأوروبية. وهو يحضر من غبار الشاي بعد نخله وتعريضه للبخار ثم يكبس بوجود مادة لاصقة مشكلاً مكعبات شاي مضغوطة.
- أما من حيث المنشأ، فيعد الشاي الآسي من منطقة الهمالايا المعروف باسم دارجيلنغ ممتازاً بشكل خاص وكذلك الشاي الذي مصدره مرتفعات سيريلانكا.
- وتنتشر في أرجاء العالم منشآت تحضير خلطات الشاي (مثلاً: الصيني والروسي وايسن فريزن والمنزلي وغيرها) وذلك بهدف تعديل الجودة والنكهة التي يبيدها الشاي عند تحضيره للشراب، كي يكون مناسباً ذوق المستهلك وقبوله أو يجاري الاتجاهات وينسجم مع التقاليد المطبقة من أجل نسبة ماء/شاي. وكما هي الحال مع القهوة، تخفف مستخلصات الشاي وتسوق على شكل مسحوق ذواب، كثيراً ما يدعى بالشاي الفوري/سريع التحضير.

5.2.21 التركيب Composition

يتباين تركيب أوراق الشاي بشدة على حسب المنشأ والعمر ونمط المعالجة. يعرض (الجدول 15.21) المعطيات بشأن مكونات أوراق الشاي الطازجة والمخمرة ففي النوع المخمر تكون نسبة ما تحتويه من المادة الجافة الذوابة في الماء الساخن نحو 41-38%، ويزيد هذا بمقدار لا يستهان به على ذلك في القهوة المحمصة.

الجدول 15.21 التركيب (على أساس النسبة المئوية في المادة الجافة) لكل من أوراق الشاي الطازجة والمخمرة وكذلك مغلي الشاي

المكون	الطازجة	الشاي الأسود	مغلي الشاي الأسود ^د
مركبات فينولية ^ب	30	5	4.5
مركبات فينولية مؤكسدة ^د	0	25	15
بروتين	15	15	+ ^د
حموض أمينية	4	4	3.5
كافيين	4	4	3.2
ألياف خام	26	26	0
سكريات أخرى	7	7	4
شحميات	7	7	+
أصبغة ^د	2	2	+
مركبات طيارة	0.1	0.1	0.1
معادن	5	5	4.5

^ا زمن العلي 3 دقائق. ^ب أغلبها من الفلافانولات. ^ج أغلبها من الثيروبيغين. ^د آثار. ^{هـ} كلوروفيل وأشباه الكاروتين.

1.5.2.21 المركبات الفينولية (قارن 5.2.1.18 Phenolic Compounds)

تشكل المركبات الفينولية نحو 25-35% من المادة الجافة في أوراق الشاي اليانعة الطازجة. وتأتي في طبيعتها مركبات الفلافانول بنسبة 80% (الجدول 16.21) من الفينولات. بينما تتكون المواد الباقية من طليعة الأنثوسيانيد والحموض الفينولية والفلافونولات والفلافونات. تتأكسد الفلافونولات أثناء التخمر إنزيمياً معطية مركبات مسؤولة عن اللون والنكهة للشاي الأسود. ويعزى اللون المحمر - الأصفر لمستخلص الشاي الأسود في أغلبه إلى ثيافلافين وثياورويغين (قارن 6.2.21). أما المذاق اللاذع فمرده بشكل رئيسي إلى الفلافونول-3-غليكوزيد. ويكون الكورسيتين-O-3- α -L-رامنوبيرانوزيل-(1-6)- β -D-غلوكوپيرانوزيد] فعلاً بشكل خاص وبقيمة عتبة $0.001 \mu\text{mol/l}$. والقيم التالية هامة (لعبه الرائحة): كامبيفول-O-3- α -L-رامنوبيرانوزيل-(1-6)- β -D-غليكوبيرانوزيد ($0.25 \mu\text{mol/l}$) كرسن-D-15- β -O-3-غالاكتوبيرانوزيد ($0.43 \mu\text{mol/l}$) والكورسيتين-O-3- β -D-غلوكويزيد ($0.65 \mu\text{mol/l}$) وكامبيفول-O-3- β -D-غليكوبيرانوزيد ($0.67 \mu\text{mol/l}$). تتعطل الإنزيمات في الشاي الأخضر، لذلك يمتنع أكسدة الفلافانول. يعزى اللون الأخضر المصفر واللون الأصفر في الشاي الأخضر إلى وجود الفلافونولات والفلافونات، وهكذا كان الشاي المعالج لإعطاء الشاي الأخضر أو الأسود يمكن تمييزه كيميائياً بسهولة بشكل رئيسي بتركيب المركبات الفينولية. يحتوي الشاي الأخضر 17.5% والشاي الأسود 14.4% من عديدات الفينول معطية بما يكافئ حمض الغالليك. وتعد الكاتيكينات المكون الرئيسي في الشاي الأخضر (90% من جزء عديدات الفينول)، الذي لا يتجاوز 25% من نسبه في الشاي الأسود.

يحدث التغيير في محتوى الفينولات أثناء نمو أوراق الشاي على شجرتها؛ فيتناقص التركيز ويتغير تركيب هذا الجزء. وهكذا فإن شاي النوعية الجيدة لا يحصل عليه إلا من الأوراق اليانعة. ويلعب الثيوغالين (XI في المعادلة 14.18) بين أقرانه من المركبات الفينولية دوراً خاصاً، وذلك لأنه لا يصادف إلا في الشاي وهو مرتبط بنوعية الشاي.

الجدول 16.21: المركبات الفينولية في أوراق الشاي الطازج (% من المادة الجافة)

المركب	المحتوى
(-)-Epicatechin	1-3
(-)-Epicatechin gallate	3-6
(-)-Epicatechin digallate	+ ^a
(-)-Epigallocatechin	3-6
(-)-Epigallocatechin gallate	9-13
(-)-Epigallocatechin digallate	+
(+)-Catechin	1-2
(+)-Gallocatechin	3-4
Flavonols and flavonolglycosides (quercetin, kaempferol, etc.)	+
Flavones (vitexin, etc.)	+
Leucoanthocyanins	2-3
Phenolic acids and esters (gallic acid, chlorogenic acids) p-Coumaroylquinic acid, theogallin	~5
Phenols, grand total	25-35

^a المعطيات الكمية غير متوفرة

2.5.2.21 الإنزيمات Enzymes

يتكون جزء البروتين في الشاي في أغلبه من الإنزيمات. ويعد الأكسيداز عديد الفينولات، الذي يتوضع في أغلبه ضمن خلايا بشرة الورقة، ذا أهمية بالغة من أجل تخمير الشاي.

وتزداد أهميته أثناء تحفيف الأوراق وعملية لفها ثم تنخفض أثناء التخمر، ربما نتيجة تفاعلات بعض المنتجات (مثلاً O-كيتونات) مع بروتينات الإنزيم.

إن 5-ديهيدرو شيكيمات ريبوكتاز الذي يحول داخلياً بشكل عكوس ديهيدرو شيكيمات، والشيكيمات، وهو الإنزيم الرئيسي في التخليق البيولوجي للمركبات الفينولية عبر مسار الفينيل آلانين.

إن فنيل آلانين أمونيا لياز الذي يحفز تشطر الفينيل آلانين إلى ترانس سينامات ونشادر، له أهمية مماثلة في التخليق البيولوجي للفينولات. وتناسب فعاليته في أوراق الشاي مع المحتوى من الكاتيكين والايبيكاتيكين.

يسبب البروتيناز حلمة البروتينات أثناء الذبول، مما يؤدي إلى ارتفاع البيبتيدات والحموض الأمينية الحرة. وما يلاحظ من تأكسد حمض اللينوليك إلى (Z)-3-هكسينال الذي يتصاوغ جزئياً إلى 3-هكسينال يحفزه الليبوكسيناز وهيدروبيروكسيد لياز (قارن 3.2.7.3) وهو يحدث أيضاً بالتأكسد التلقائي. يسهم (Z)-3-هكسينال في رائحة الشاي الأخضر.

يسهم إنزيم الكلوروفيلاز في تدرج الكلوروفيل وإنزيم الترانس أميناز في إنتاج طلائع مكونات الرائحة. يؤدي نزع الميثيل من البكتين بإنزيم استراز ميثيل البكتين (قارن 2.5.4.4) في تكون هلام حمض العفص (حمض البكتيك)، الذي يؤثر في نفوذية غشاء الخلية وبالتالي يؤدي إلى تدني سرعة انتشار الأكسجين إلى الأوراق أثناء التخمر.

3.5.2.21 الحموض الأمينية Amino Acids

تشكل الحموض الأمينية الحرة نحو 1-3% من المادة الجافة في ورقة الشاي، نصفها مكون من الثينين (5-N-ايثيل الغلوتامين)، ويتكون الباقي من البروتين المكون للحموض الأمينية وكذلك يوجد β -آلانين. يحتوي الشاي الأخضر مزيداً من الثينين مقارنة بالشاي الأسود. ويوجد بشكل عام، فارق مميز في محتوى الحموض الأمينية إلى جانب فارق في المركبات الفينولية في النوعين من الشاي (الجدول 17.21).

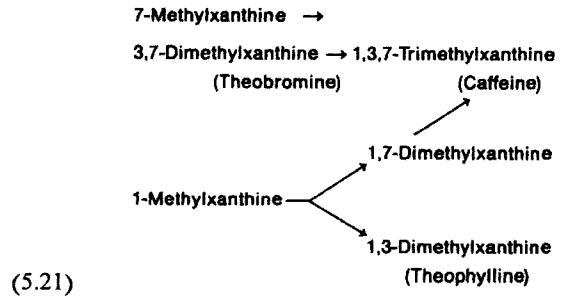
تمت مناقشة إسهام الثينين في مذاق الشاي الأخضر، ويحدث التخليق البيولوجي للثينين في جذور النبتة من حمض الغلوتاميك والايثيل أمين الذي يشق من الآلانين. ينتقل المركب عندئذ إلى الأوراق. ويوجد المركب القرين 4-N-ايثيل اسبارجين وN-S-ميثيل غلوتامين بتراكيز جد منخفضة في أوراق الشاي.

الجدول 17.21: الحموض الأمينية والمركبات الفينولية في كلا النوعين من الشاي الأسود والأخضر (% مادة جافة)

الحموض الأمينية	المركبات الفينولية	الشاي
الشاي الأخضر		
4.8	13.2	نوعية ممتازة (اليابان)
2.1	22.9	نوعية استهلاكية (اليابان)
1.8	25.8	نوعية استهلاكية (الصين)
الشاي الأسود		
1.6	28.0	المرتفعات (سيريلانكا)
1.7	30.2	السهول (سيريلانكا)

4.5.2.21 الكافيين Caffeine

يشكل الكافيين نحو 2.5-5.5% من المادة الجافة في أوراق الشاي. وللكافيين أهميته في مذاق الشاي، كذلك يوجد كل من الثيوبرومين (0.07-0.17%) والثيوفيللين (0.002-0.013%) لكن بمقادير جد ضئيلة. يتضمن التخليق البيولوجي لهذين المركبين مثيلة الهيبوكزانتين أو الكزانتين:



5.5.2.21 السكريات Carbohydrates

تشتمل السكريات الموجودة في أوراق الشاي على كل من الغلوكوز (72%) والفركتوز والسكروز والأرابينوز والريبوز. أما الرامنوز والغالاكتوز فيرتبطان بالغلوكوزيدات. وعديد السكريات الموجودة تتضمن السلؤلوز والهيميسللوز والمواد العفصية. كذلك يوجد الاينوزيتول في أوراق الشاي.

6.5.2.21 الشحيمات Lipids

توجد الشحيمات بكميات متدنية. ويكون الجزء القطبي (الشحيمات الفسفورية السكرية) هو السائد في أوراق الشاي اليانعة، بينما تكون الشحوم السكرية هي المسيطرة في الأوراق الأكبر عمراً. وتسود كحولات الترايتربين، مثلاً β -أميرين والبوليتيروسيرمول واللوبيول في الجزء غير المتصين. يحتوي جزء السيترول Δ^7 -ستيروولات فقط، والغالب فيها هو α -سبيناستيرول و Δ^7 -ستيغماستيترول.

الجدول 18.21: تراكيز مركبات الرائحة الفعالة في الشاي الأسود (انتقاء دارجيلينغ الذهبي)-الناجمة أثناء صنع الشراب^a

المردود (%)	التركيز (ملغ/كغ)	مادة الرائحة
2300	0.25	2-ميثيل بروبانال
1105	0.32	3-ميثيل بوتانال
1262	0.54	2-ميثيل بوتانال
289	1.60	هيكسانال
2406	0.27	(E)-2-هيكسانال
108	0.051	(Z)-4-هيتانال
500	1.60	(Z)-3-هيكسن-1-أول
103	0.032	(E)-2-نونينال
180	6.60	S/R-لينالول
122	0.038	(Z,E)-4,2-نوناديانال
731	0.65	فينيل أسيت ألدهيد
45	0.087	(E,E)-4,2-نوناديانال
65	0.062	3-ميثيل نونان-4,2-ديون
330	0.073	(E,E)-4,2-ديكاديانال
125	0.0098	(E)- β -داماسينون
3227	0.37	جيرانيول
58	0.16	(Z,E,E)-6,4,2-نوناتريانال
75	0.17	β -أيونون
2167	0.10	4-هيدروكسي-5,2-ثنائي ميثيل-3(2H)-فورانون

^a مردود مواد الرائحة المحصول عليها أثناء صنع الشراب من 12 غ شاي و 1 لتر ماء (95)°

7.5.2.21 الأصبغة (الكلوروفيل وأشباه الكاروتين) Pigments (Chlorophyll and Carotenoids)

يتدرج الكلوروفيل أثناء معالجة الشاي، توجد أشباه الكلوروفيل وأشباه الكاروتين (أميل للون في الأوراق المخمرة، حيث يتقلب كلاهما إلى الفينوفاتين (أسود) أثناء خطوة التجفيف. أحصي أربعة عشر من أشباه الكاروتين في أوراق الشاي. ويأتي في طبيعتها الكزانثونيل والنيوكزانثين والفيولاكزانثين وال-β-كاروتين (قارن 3.8.4.1). يتناقص المحتوى أثناء معالجة الشاي الأسود. يعطى تدرج الكزانثين (قارن 4.4.8.3) كمثال، β-داسيسون، وهو مسهم بارز في رائحة الشاي (الجدول 18.21).

8.5.2.21 مواد الرائحة Aroma Substances

يبين (الجدول 18.21) مواد الرائحة في الشاي الأسود. ويزداد عدد من مواد الرائحة هذه عندما يُخمر مشروب الشاي. وثمة اقتراح بأن تفاعل ستريكر المعدل (قارن 7.4.4.2.4) يسهم في زيادة 2-ميثيل بروبانول و 2- و 3-ميثيل بوتانول. ثم تأخذ ال-O ثنائي كينونات التي تنتج بأكسدة المركبات الفينولية الغفيرة الموجودة في الشاي، تأخذ دور المركب ثنائي الكربونيل. ويعزى ازدياد الجيرانبول، على الأغلب، إلى حلمهة الغليكوزيد الموافق.

الجدول 19.21: تراكيز مركبات الرائحة الهامة في مسحوق ومخمر الشاي الأخضر

الكمية ^a		المركب
مخمر ^b	مسحوق	
0.012	1.8	(Z)-5,1- أوكتادين-3-أون
0.6	49	3-هيدروكسي-4,5-ثنائي ميثيل-(5H)-فورانون (HD2F)
0.56	83	3-ميثيل-4,2-نونانديون (MND)
0.63	112	(Z)-4-هيبتنال
0.28	101	(Z)-3-هيكسنال
0.48	61	(Z,E)-6,2-نوناديينال
0.03	6	1-أوكتن-3-أون
0.9	127	(E,E)-4,2-ديكادينال
0.01	9	(E)-β-داسيسون
n.a.	276	4-هيدروكسي-5,2-ثنائي ميثيل-(2H)-فورانون (HD3F)
63	5280	2-3-ميثيل حمض البوتريك
10.5	1140	2-فينيل إيثانول
1.0	206	لينالول

^a القيم مقدرة بميكروغرام/كغ.

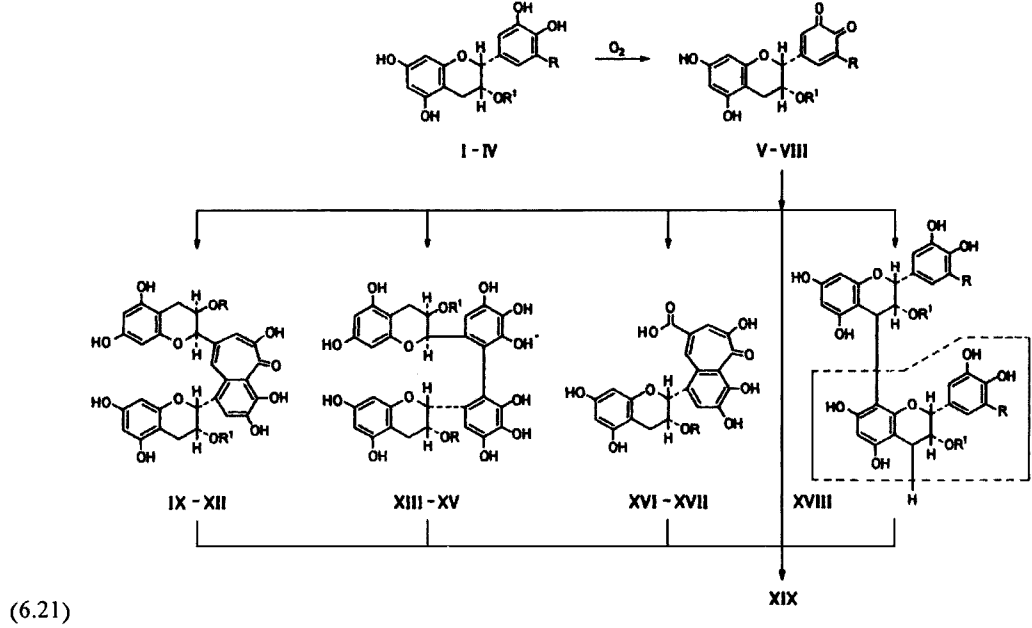
^b المخمر (1 كغ) مخمر من 10 غ من المسحوق. a.n. لم يحلل.

تلعب بعض مواد الرائحة، التي تنتج بالأكسدة المسبقة للحموض الدسمة غير المشبعة، (تكوين البيروكسيدات) دوراً في الشاي الأسود، وتزداد أهميتها في الشاي الأخضر (الجدول 19.21). وهكذا فإن (Z)-5,1- أوكتادين-3-أون و (Z)-3-هكسانال و 3-ميثيل-4-نوناديين (MND) مسؤولة عن المسحة الشبيهة بالقش والفجة في الرائحة التي يبيدها هذا الشاي. يكون حمض اللينولينك طليعة مركبي الكربونيل الأولين، أما MND فهو منتج تدرج الحموض الدسمة الفيوران (قارن 5.1.2.7.3) وهو موجود في الشاي بالتراكيز المبينة في (الجدول 19.21).

تظهر المقارنة بين القيم في الشاي وفي شراب الشاي المحضر منه (الجدول 19.21) بأن مردود الاستخلاص لأغلب مواد الرائحة يزيد على 50%، باستثناء β-داسيسون الذي لا يتجاوز مردوده 11%.

9.5.2.21 المعادن Minerals

يحتوي الشاي نحو 5% من المعادن، ويأتي البوتاسيوم في الطليعة وهو يكون نصف مقدار المعادن الموجودة في الشاي. تحوي بعض أنواع الشاي الفلور بكميات زائدة (0.03-0.015%).



	I	(-) ايبي كاتيكين، H = R ¹ , R ²
	II	(-) ايبي كاتيكين-3-غالات، H = R, R ¹ = 5,4,3-ثلاثي هيدروكسي البنزويل.
	III	(-) ايبي غالو كاتيكين، H = R ¹ , OH = R
	IV	(-) ايبي غالو كاتيكين-3-غالات، OH = R, R ¹ = 5,4,3-ثلاثي هيدروكسي البنزويل.
	V-VIII	O-كيثونات لمركبات I-IV.
	IX	فلافين الشاي، H = R, R ¹
	X	غالات فلافين الشاي R, A, H = R ¹ , 3,4,5-ثلاثي هيدروكسي البنزويل.
	XI	غالات فلافين الشاي B, R = 5,4,3-ثلاثي هيدروكسي البنزويل، H = R ¹ .
	XII	ثنائي غالات فلافين الشاي، R ¹ = R, 5,4,3-ثلاثي هيدروكسي البنزويل.
	XIII	ثنائي فلافانول A, R = R ¹ , 5,4,3-ثلاثي هيدروكسي البنزويل.
	XIV	ثنائي فلافانول B, R = 5,4,3-ثلاثي هيدروكسي البنزويل، H = R ¹ .
	XV	ثنائي فلافانول C, H = R = R ¹ .
	XVI	ايبي حمض فلافيك، H = R
	XVII	3-غالويل ايبي حمض فلافيك، R = 5,4,3-ثلاثي هيدروكسي البنزويل.
	XVIII	صدئ الشاي thearubigins (مط - طليعة أنثوسيانيدين)، H = R, OH, H = R ¹ ; 5,4,3-ثلاثي هيدروكسي البنزويل.
	XIX	صدئ الشاي (كاتيكينات بلمرية ذات بنى مجهولة).

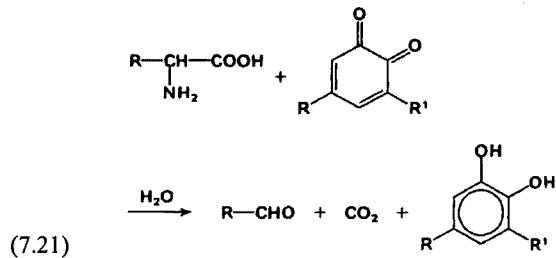
6.2.21 التفاعلات المتضمنة في تصنيع الشاي Reactions Involved in the Processing of Tea

تبدأ التغيرات التي تطرأ على مكونات الشاي أثناء خطوة الذبول. تؤدي الحلمهة الإنزيمية للبروتينات لإعطاء الحموض الأمينية التي يتحول جزء منها (بنقل الأمين) إلى الحموض الكيتو المقابلة. ويشكل كلا النوعين من الحموض طلائع ثرة لمواد الراحة. والتدرك المحرض للكوروفيل له تأثيره في المظهر الذي يبدو عليه المنتج النهائي. ويعد الانقلاب الزائد للكوروفيل إلى

كلوروفيليد، وهو تفاعل يحفزها الإنزيم: الكلوروفيللاز (قارن 1.9.2.1.17)، غير مرغوب به، نظراً لأنه ينشأ عنه الفينوفوربيدات (بلون أسمر) وليس الفيوبيتين ذي اللون الزيتي الأسود المرغوب به. ونظراً لزيادة نفوذية الخلية أثناء الذبول تجذب طريقة التخمر. وكما ذكر للتو، يتحقق توزيع متجانس لأوكسيداز عديد الفينول في أوراق الشاي أثناء خطوة التكييف في المعالجة. تتغطن ورقة الشاي أثناء خطوة اللف، ويلتقي كل من الإنزيم والركيزة معاً، وهو شرط مسبق للتخمر. تسمى التفاعلات الإنزيمية التأكسدية اللاحقة (تحمراً). يعد هذا الاصطلاح تسمية غير صحيحة، ويرجع في منشئه إلى العهد الذي كان يفترض فيه إسهام الميكروبات. تتكون الأصبغة في هذه الخطوة، في أغلبها، نتيجة الأكسدة الفينولية بأوكسيداز عديد الفينول. وأكسدة الحموض الأمينية وأشباه الكاروتين والحموض الدسمة غير المشبعة، تفضيلاً بالفينولات المؤكسدة، لها أهميتها في تشكيل مواد الرائحة.

قدم Harter في (1963) وصفاً لتطور الرائحة أثناء المعالجة: تتغير رائحة الورقة مع تقدم التخمر، وتمتلك الورقة الذابلة رائحة التفاح. وعندما يبدأ لهاها (أو تعطينها)، تتغير إلى رائحة الإحاص ثم ما تلبث أن تتلاشى وتعود الرائحة اللاذعة للورقة الخضراء. ثم تنشأ فيما بعد رائحة جوز، وفي نهاية المطاف رائحة حلوة مصحوبة برائحة زهرية إذا كانت النكهة موجودة. تعطي الأكسدة الإنزيمية للفلافانولات عبر الـ O-كينونات المقابلة للثيافلافين (المعادلة 6.21 XII-IX: لوناً أحمر لامعاً، وذوبانية جيدة)، ثنائي فلافانول (XV-XIII عدم اللون)، وحمض ايبسي ثي فلافيك (XVII, XVI لون أحمر لامع، وذوبانية ممتازة). وتعد كل من الثيا فلافين وحمض الايبسي ثي فلافيك مشتقات بنز-وتروبولون هامة تكسب الشاي لونه الأسود. ومن المركبات التي توجد في الشاي بعد الأكسدة الإنزيمية للفلافانول، مجموعة ثانية مختلطة من المركبات، هي الثيروبيجينات (XIX, XVIII)، وهي مجموعة من المركبات مسؤولة عن اللون الأصفر المحمر لمستخلص الشاي الأسود (قارن 2.5.2.1.18، الصيغة 21.18). ويحمل القول أن جزء الفينول في الشاي الأسود يتكون من المكونات الرئيسية التالية (غ/كغ) التي روجين (59.5) وغالات الايبسي غالوكاتيكين (5.16) والايبي غالوكاتيكين (10.5) وغالات الايبسي كاتيكين (8.0) وغالات ثيا فلافين (6.6).

يترافق نشوء الرائحة أثناء التخمر بازدياد في المركبات الطيارة النمطية في الشاي الأسود. وهي تنتج بتفاعلات تدرج الحموض الأمينية مع الفلافانولات المؤكسدة المعروف باسم تفاعل (ستريكز) (المعادلة 7.21) وبأكسدة الحموض الدسمة غير المشبعة ونيوكزائين من أشباه الكاروتينات.



وأثناء خطوة التحريق لصنع الشاي ثمة ارتفاع باديء ذي بدء في فعالية الإنزيم (يتكون نحو 10-15% من ثيا فلافين أثناء العشر دقائق) ثم تتعطل الإنزيمات جميعاً. يدخل تحول الكلوروفيل إلى الفيوفايتين في التفاعلات المؤدية إلى لون الشاي الأسود. ويشترط سلفاً لحدوث هذه التفاعلات درجة حرارة عالية ووسط حمضي.

ويحدث اللون البني غير المرغوب به في قيم pH الأعلى. وتتناقص خاصية الشاي اللاذعة بتشكيل معقدات بين المركبات الفينولية والبروتينات. كذلك تؤثر خطوة التحريق في توازن مواد الرائحة، فمن جهة يحدث فقدان في المركبات الطيارة، لكن

من جهة ثانية يتعزز تنامي مكونات الرائحة النمطية، مثلاً، نتيجة لتأثرات الحمض الأميني - السكر.

7.2.21 التعبئة والتخزين والتخمير Packaging, Storage, Brewing

ينظف الشاي في البلدان التي ينمو فيها من الشوائب الغليظة، ثم يصنف على حسب حجم الورقة، ثم يعبأ في صناديق خشبية 20-50 كغ مبطنة برقاقات من الألمنيوم أو الزنك أو البلاستيك وتحمم الرقائق أو تصهر أو تلحم للحفاظ على جودة الشاي. ويصار إلى تخزين الشاي في آنية من الصيني أو الزجاج أو المعدن. وإن استخدام أكياس من الورق المرشح أو التفوذ، تحوي الشاي بمقادير موزونة وهو أمر شائع.

يُحمي الشاي أثناء التخزين من الضوء والحرارة $T > 30^{\circ}\text{C}$ والرطوبة حتى لا تصير الرائحة تَفَهَةً وقليلة، ويجب تجنب المصادر الأخرى المولدة للرائحة أثناء التخزين.

ولتحضير الشاي المغلي، يُسكب عادة الماء الساخن على الأوراق ثم يترك مدة 3-5 دقائق مع التحريك بين الحين والآخر. وعادة ما يحضر مستخلص أو ركازة من الشاي في البدء، ثم تجفف بعدئذٍ بالماء. وعادة ما يحتاج نحو 4-6 غ من أوراق الشاي لكل لتر من الماء، ونحو 8 غ في الخلاصات الأقوى. والتأثير المنشط للشاي سببه الأول هو وجود الكافيين.

8.2.21 المتة (شاي الباراغوي) Maté (Paraguayan Tea)

تتألف المتة، أو شاي الباراغوي، من أوراق شجر نخيل في أمريكا الجنوبية، بهشية أمريكية *Ilex paraguariensis*. وينمو هذا النوع من النخيل في كل من الأرجنتين والبرازيل والباراغوي والأوروغواي، إما بشكل بري أو بالزراعة الأهلية، وقد يصل في ارتفاعه إلى 8-12 متراً. ولتحضير المتة تؤخذ أوراق النخيل والسويقات وسوق الأزهار ومقدمة الفروع البانعة ثم تجفف بعض الشيء على نار مكشوفة أو في براميل من الأسلاك المحبوكة، تتعطل أثناء عملية التخمير هذه إنزيمات الأكسيداز، ويتثبت اللون الأخضر وتتشكل رائحة المتة النوعية. يعبأ المنتج بعدئذٍ في أكياس أو يطحن ليصبح مسحوقاً ناعماً (دقيق المتة) ويمكن تحضير المتة أيضاً بطريقة بديلة: سلق الورقة في الماء الغالي لزمان وجيز، يلي ذلك التحفيف على سطوح دافئة ثم تفتت الأوراق إلى أجزاء خشنة بعض الشيء...يجري تناول المتة شرباً ساخناً في البلدان التي تنمو فيها (يرفا) من يقطينة (المتة = فاكهة قرعية بصلية الشكل) (وصف شكل الوعاء الذي تشرب منه) باستخدام أنبوب معدني للمص يدعى بوميللا أو أن تتناول بشكل المسحوق. تحرض المتة الشهية للطعام، ونظراً لاحتوائها الكافيين (0.5-1.5%) فهي من أهم أنواع النباتات المحتوية شبه القلوي التي يتناول مغلها في أمريكا الجنوبية. وتحتوي وسطياً نحو 12% بروتين خام، و4.5% مواد ذوابة في الايثر، و7.4% عديدات الفينول و6% معادن. وتبلغ نسبة المادة الصلبة الكلية في أوراق المتة التي تذوب في مغلي المتة نحو الثلث، باستثناء الكافيين الذي لا يتجاوز ذوبانه 0.019-0.028%، ويبقى نحو 50% منه مرتبطاً في الأوراق.

9.2.21 منتجات من جوز الكولا Products from Cola Nut

إن جوز الكولا، الذي يدعوه الأفارقة جوز الغور وجوز الغورا وجوز البيسي، هو في حقيقة الأمر ليس جوزاً، ولكنه بذور شجرة دائمة الخضرة برية من عائلة (*Sterculiaceae*) والجنس (كولا) والنوع (*Verticillota nitida*) (برازية مؤنفة. جوز الزنج) تنبت في أفريقيا الغربية برياً، وتصل في ارتفاعها نحو 20 متراً. وتعد شجرة الكولا مستوطنة في أفريقيا، لكن ذلك لم يمنع من انتشار مزارعها في مدغشقر وسريلانكا وكل من الأمريكيتين الوسطى والجنوبية. وتحتوي كل ثمرة تحملها الشجرة عدة حبات من جوز الكولا حمراء اللون أو بيضاء مصفرة. عندما تجف تشبه في شكلها حبة الكستناء، تغير حبات الجوز لونها إلى الأحمر الضارب إلى البنسي لتأخذ في النهاية لون الكولا الأحمر النمطي الناتج من تأثير إنزيم أكسيداز عديد الفينول. تتصف الحبات 5 سم وفي عرضها 3 سم، وذات مذاق مر لاذع. وتعد حبات الجوز الطازجة، والمغلطة بأوراق الكولا والمرطبة بالماء من أكثر

المنتجات النباتية المرغوبة في أفريقيا الغربية والوسطى. وهي تستهلك على الأغلب طازجة، وهي تمضغ بشكلها الجاف أو تحول إلى مسحوق وتؤكل مع الحليب أو العسل. تستخدم حبات الكولا في تحضير الصبغات والمستخلصات أو المنشطات الدوائية بشكل مضغوطات أو محافظ. وتستخدم أيضاً في تحضير مسكر معطر وشراب الكوكاكولا وصناعات الشوكولا، وبخاصة في صناعة المشروبات الخالية من الكحول ونيبيد الكولا... الخ. ترجع حبات الكولا في تأثيرها المنشط إلى وجود الكافئين بنسبة وسطية 2.16%، حيث يكون الجزء الأكبر منه بشكل مرتبط. وتحوي حبات جوز الكولا، إلى جانب ذلك، 12.2% رطوبة، و9.2% مركبات نتروجين، و0.05% ثيوبرومين، و1.35% دسم خام (مستخلص بالايشر)، و3.4% عديدة الفينول، و1.25% صباغ أحمر، و2.8% سكر، و43.8% نشاء، و15% مركبات خالية من النتروجين قابلة للاستخلاص، و7.9% ألياف خام، و3% رماد.

3.21 الكاكاو والشوكولا Cocoa and Chocolate

1.3.21 مقدمة Introduction

يختلف مشروب الكاكاو عن كل من مشروب القهوة والشاي، بأنه لا يشرب بشكل مستخلص مائي، أي سائل مغلي صاف، بل على شكل معلق. وتحتوي الكاكاو، إلى جانب أشباه القلويات المنشطة، الثيوبرومين على وجه الخصوص، مقادير هامة من المغذيات: الدهون والسكريات والبروتينات. وخلافاً للقهوة والشاي، لا بد من تناول الكاكاو بمقادير كبيرة حتى يتحقق تأثيرها المنشط.

عرفت حبوب الكاكاو في المكسيك وأمريكا الوسطى لأكثر من ألف عام خلت وذلك قبل اكتشاف كولومبوس لأمريكا. وكانت تستهلك على شكل روبة من حبات الكاكاو المحمص مع الذرة والفلفل الأحمر الحار أو الفانيلا أو القرفة. أدخلت حبات الكاكاو إلى ألمانيا منذ منتصف القرن 17. ولم تصبح الكاكاو شائعة في العالم القدم إلا بعد إضافة السكر إلى محضرات الشوكولا. وفي البدء كانت الكاكاو تعامل على أنها إحدى وسائل الرفاهية حتى مطلع القرن 19، عندما انتشر إنتاج مسحوق الشوكولا والكاكاو المنزوعة الدسم، وذاع استخدامها كمادة غذائية.

الجدول 20.21: إنتاج حبوب الكاكاو في 2006 (1000 طن)

البلد	حبوب الكاكاو	القارة
العالم	4059	
ساحل العاج	1400	
غانا	734	
أندونيسيا	580	أفريقيا
نيجيريا	485	أمريكا الوسطى
البرازيل	199	أمريكا الشمالية
الكاميرون	165	أمريكا الجنوبية والكاربي
الاكوادور	94	آسيا
توغو	73	أوروبا
مكسيكو	38	أستراليا
كولومبيا	37	
Σ ^a (%)	94	

^a الإنتاج العالمي = 100%

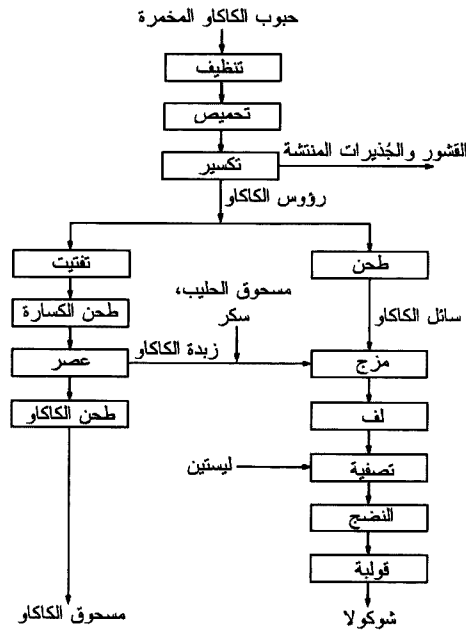
بلغ الإنتاج العالمي من الكاكاو 31,000 طن في 1870/80 ثم ارتفع إلى 103,000 طن في 1900 ثم إلى 1,585,000 طن في 1979. يعرض (الجدول 20.21) أهم البلدان المنتجة للكاكاو مع إنتاج عام 2006. ويعرض (الشكل 4.21) ترسيمياً، خطوات

تحضير مسحوق الكاكاو والشوكولا من حبوب الكاكاو.

2.3.21 الكاكاو Cacao

1.2.3.21 معلومات عامة General Information

حبات الكاكاو هي بذور شجرة الكاكاو الاستوائية، ثيوبروما كاكاو *Theobroma cacao*، (كاكاؤو، لوز الهند) التي تنتمي إلى عائلة *Sterculiaceae*. (برازيات) وترجع في منشأها إلى الجزء الشمالي من أمريكا الجنوبية إلا أنها حالياً تستنتبت في البلدان الواقع إلى 20م من خطوط الطول حول خط الاستواء، تحتاج الشجرة للنمو إلى المناخ الرطب الحار بمعدل درجة حرارة نحو 24-28م، ومرتفعات فوق سطح البحر بنحو 600م. وتزرع الشجرة عادة في ظلال أشجار أخرى ("أمهات الكاكاو") مثلاً أشجار الغابات الحرجية، ونخيل الكاكاو وأشجار الموز، بسبب حساسية شجرة الكاكاو إلى أشعة الشمس والرياح. ينمو الشكل البري من هذه الشجرة الدائمة الخضرة إلى ارتفاعات 10-15م، لكن في المزارع يحافظ على ارتفاعها بالتقليم عند 2-4م. تزهو الشجرة طيلة أيام السنة، وتحمل أزهارها الصغيرة الحمراء والبيضاء مقدار 20-50 ثمرة ناضجة لكل شجرة. وتشبه الثمرة الناضجة الشمام، بطول 15-25سم، وبعرض 7-10سم. يحيط بالثمرة قشرة قاسية بشخانة 10-15ملم. ويشتمل لب الثمرة على سائل حمضي حلو يحتوي 10% من الغلوكوز والفركتوز. يحيط اللب بنحو 20-50 بذرة بشكل اللوز (حبات الكاكاو). تتصف البذرة بأنها بيضوية مبسطة، بطول 2 سم وعرض 1 سم، وتزن نحو 1 غ بعد التجفيف. ويمكن الجنين برعمين وجذير بطول 5ملم، وثخانة 1ملم، تحت غطاء دقيق هش. ويتراوح المقطع العرضي للثمرة في لونه من الأبيض إلى البنسي الفاتح إلى البنسي الرمادي إلى البنسي البنفسجي إلى البنفسجي الغامق.



الشكل 4.21: إنتاج مسحوق الكاكاو والشوكولا

تجنس الثمار على مدار العام، ولكن يفضل الجنسي مرتين في العام. وفترة الجنسي الرئيسية في المكسيك هي من آذار إلى نهاية نيسان، أما في البرازيل ففي شباط وخصوصاً في تموز. ويكون جنسي الموسم الصيفي أكثر وفرة وأجود. بعد زراعة الشجرة (بالبذرة أو بالفسائل) تبدأ بحمل البراعم بعد خمسة أو ستة أعوام، وتعطي مردودها الأعظمي بعد 20-30 عاماً، لتنهك

تقريباً بعد 40 عاماً من النمو. لا تعطي شجرة الكاكاو، بعد بلوغها مرحلة النمو الكامل، أكثر من 0.5-2 كغ من الحبات المختمرة والجافة في العام. ويعد الجنسي في الوقت المناسب من العوامل الهامة في رائحة الكاكاو ومنتجاتها. وتجنى الثمرة بعد النضج الكامل، ولكن ليس بعد تجاوز النضج، مع تحاشي إلحاق الضرر بالبذور أثناء القطف.

تنقسم أنواع الشجرة (*Theobroma Cacao*) (وهو النوع الأكثر أهمية تجارية) إلى مجموعتين رئيسيتين، شجرة (الكريولو)، و(كريولو تعني الواطنة) وهي حساسة تجاه التغيرات المناخية وجائحات المرض والحشرات. تحمل الشجرة حبات ثمر ذات عطرة واضحة، وبالتالي تكسبها تسميتها التجارية (حبوب المذاق)، لكنها منخفضة نسبياً في محصولها. أما المجموعة الثانية فندي (فوراستيرو) (فوراستيرو تعني الغريب، الأذنى)، وتتميز بالقوة الزائدة، والأشجار هنا أكثر مقاومة للتغيرات المناخية والأمراض والأوفر في محصولها. تتصف حبات الفوراستيرو الحمراء - القرمزية بأنها أضعف في مذاقها من نوع الكريولو. ومع ذلك فهي الصنف من الكاكاو الأكثر أهمية تجارياً وتكون الجزء الأكبر من الانتاج العالمي (الباهيا وكاكاو الأكر).

الأصناف الأخرى التي تستحق الذكر هي المقاومة والمنتجة: الكالاباسيللو والأصناف الاكوادورية أميلونادو.

تميز حبوب الكاكاو وفق منشئها الجغرافي ودرجة النظافة وعدد خطوات التحضير التي مرت بها قبل شحنها، وتأتي (حبوب المذاق) من الاكوادور وفنزويلا وترينيداد وسيريلانكا وأندونيسيا، أما (الحبوب التجارية) فتصدرها البلدان التي تأتي في طليعة الأقطار المصدرة لهذا المحصول في أفريقيا الغربية (غانا ونيجريا وساحل العاج والكاميرون)، والبرازيل (من مرفأ باهيا) وجمهورية الدومينيكان.

2.2.3.21 2.2.3.21 الجنسي والتصنيع Harvesting and Processing

تقطف الثمار التامة النضج بعناية وتجمع في أكوام، ثم تفتح وتستخرج منها البذور مع اللب المحيط بها. تجفف البذور في أحيان نادرة في الشمس بدون تخمير مسبق (أنواع الأرييا والماشالا من أمريكا الجنوبية). يخمر مجمل المحصول قبل خطوة التحفيف وتنقل البذور في هذه الخطوة، مع اللب الملتصق بها، إلى أكوام أو خنادق أو قاعات تخمير أو سلل أو صناديق أو براميل مثقبة، وتترك للتخمر، مدة 2-8 أيام، على حسب النوع. وتمزج الحبوب من حين لآخر للسماح لأكسجين الهواء بالدخول. ترتفع في هذه الأثناء درجة الحرارة بسرعة لتصل 45-50°م وتفقد بذلك مقدرتها على الإنتاج. يحدث التخمر الكحولي في البدء، الذي ما يلبث أن ينتهي بإنتاج حمض الخل، كذلك يحدث تشكل مواد الرائحة والنكهة والتحول الجزئي للمواد الفينولية اللاذعة. ويتفكك اللب الملتصق إنزيمياً ويتحول إلى سائل، ما يلبث أن يتصفى على شكل عصارة تخمر. كذلك تحدث تفاعلات بين مكونات البذور واللب. وبعد انتهاء التخمر يمكن غسل البذور (جافا، وسيريلانكا)، وتجفيفها حتى يهبط محتواها من الرطوبة إلى 6-8%.

تكون البذور الجيدة التخمر في هذه المرحلة، على شكل حبات متجانسة اللون تميل إلى البني الغامق، تنفصل إلى فلقات بسهولة، أما الحبوب غير الناضجة وغير جيدة التخمر فتكون ناعمة في مظهرها (بنفسجي) لكنها ليست ذات جودة عالية.

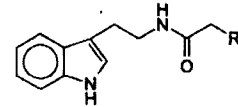
تخضع الكاكاو المستوردة من قبل البلدان التي تستهلكها، إلى مزيد من المعالجة، فتظف حبوب الكاكاو في سلسلة من العمليات وتفصل على حسب الحجم لتسهيل التخمير المتجانس في الخطوة التي تلي. ويزداد الميل لإجراء عملية التخمير على شكل عملية من خطوتين. ويؤدي التخمير إلى خفض محتوى الحبات من الرطوبة إلى 3%، ويسهم في مزيد من أكسدة المركبات الفينولية ونزع حمض الخل والاسترات الطيارة والمركبات الأخرى ذات الرائحة غير المرغوب بها وإن بيوض الحشرات ويرقاتها تلتف في هذه العملية وتتغذى رائحة الحبات وعمق لونها وتتقسى البذور وتصبح أكثر قسافة كما تتخلخل

القشور وتصبح إزالتها أكثر سهولة بسبب التفاعلات الإنزيمية والحرارية. وتتحدد معاملات تجميع الحبات ومداهما بدرجة النضج ومحتوى الحبات من الرطوبة وأنواع الحبات وحجومها وخطوات المعالجة المبدئية التي أخضعت لها في البلد المنشأ. تجري عملية التجميع في خطوتين: الأولى هي مرحلة تجفيف، يليها مرحلة تتكون فيها مواد الرائحة الهامة. تسخن الكاكاو الأفريقية المنشأ إلى درجة حرارة 120-130°م، والكاكاو من النوع العالي الجودة إلى درجة حرارة أقل من 130°م مدة 30 دقيقة. يبلغ الفقد الذي يسببه التجميع نحو 5-8%. وكما كانت الحال مع القهوة، تبرد حبات الكاكاو المحمصه فوراً لتحاشي التجميع الجائر. وتكون أدوات التجميع إما بالدفع أو مستمرة. ويحصل نقل الحرارة إما مباشرة عبر سطح مسخنة أو بتيار من الهواء الساخن، دون أن يتسبب ذلك باحترق القشرة. يستمر التجميع نحو 10-35 دقيقة، وذلك على حسب المدى المطلوب.

تنقل الحبيبات المحمصه، بعد التبريد، إلى آلات تدرية للتخلص من القشور والجذيرات (لهذه مذاق غير مستحب وتكسب شراب الكاكاو خواص غير مستحبة أخرى). تتكسر الحبات أثناء التدرية بعض الشيء، لتبقى القشور والكسارة بأحجام كبيرة ويتحاشى تشكل الغبار.

تغطي عملية التدرية نحو 78-80% من الكسارة و10-12% من القشور مع قدر ضئيل من الجذيرات، ونحو 4% من قسيمات الكاكاو الناعمة والسقط. يحسب المردود على أساس وزن الحبات الخام.

ما تزال دائماً كسارة الحبيبات الكاملة، سواء أكانت مجففة أم محمصه، مقشورة أم منزوعة البذور أو مكسرة، ما تزال مشوبة بنحو 1.5-2% من القشور وأغلفة البذور. يتكون السقط الناتج عن تنقية مخلفات الكاكاو، من قسيمات كسارة الحبيبات الناعمة، ويحتوي نحو 10% من القشور وأغلفة البذور والبذور، ومع أن قشرة الكاكاو تعد مادة نفاية ذات فائدة لا تذكر، إلا أنه بالإمكان استخدامها في استرجاع الثيوبرومين، وإنتاج الكربون الفعال أو كمادة علف للماشية، أو بديل للفلين، أو بديل للشاي (شاي قشرة الكاكاو)، ويمكن استعمالها بعد استخلاص الدهن منها، سماداً، أو وقوداً. يعد تجري قشور الكاكاو في الكشف عن الغش في الكاكاو عملية واعدة إذا كان مرتكراً إلى الكاشف من حمض الليغوسيريك ترتاميد (LAT، المعادلة 8.21) وحمض البهنك ترتاميد (BAT) اللذين يوجدان بنسبة 2:1 في قشور الكاكاو. يفصل هذان المركبان من الترتاميد بـ HPLC ويكشفان بكاشف تفلور، ويمكن بالتالي تعيينهما كميّاً بدقة عالية. تحتوي قشور الكاكاو -395 330 ميكروغرام/غ من LAT مع BAT، أما الفلقة فلا يتجاوز 7-10 ميكروغرام/غ.



R: CH₃-(CH₂)₁₉ (BAT)
CH₃-(CH₂)₂₁ (LAT)

(8.21)

3.2.3.21 التركيب Composition

يضم (الجدول 21.21) تركيب كل من كسارة حبيبات الكاكاو المخمرة والمجففة في الهواء وقشور الكاكاو والبذور.

1.3.2.3.21 البروتينات والحموض الأمينية Proteins and Amino Acids

تؤلف البروتينات نحو 60% من محتوى النتروجين الكلي الموجود في حبات الكاكاو ويوجد النتروجين اللابروتيني على شكل حموض أمينية، ونحو 0.3% على شكل أميد، و0.02% على شكل أمونيا تتشكل أثناء تحمير الحبات.

وقد كشفت كل فعاليات الإنزيمات التالية: α -أميلاز، β -فركتوسيداز، β -غلو كوزيداز، β -كالاكتوزيداز وبكتين استراز وعديد غالاكتوروناز وبروتيناز والفسفاتازات القلوية والحمضية والليباز والكاتالاز والبركسيداز وأكسيداز عديد الفينول، في حبات الكاكاو الطازجة. تعطل هذه الإنزيمات إلى حد كبير أثناء معالجة الكاكاو.

الجدول 21.21: التركيب (%) لكل من حبات الكاكاو المخمرة والمجففة (1)، قشرة الكاكاو (2) بذور الكاكاو (3)

المقوم	1	2	3
رطوبة	5.0	4.5	8.5
دهن	54.0	1.5	3.5
كافيين	0.2		
ثيوبرومين	1.2	1.4	
عديد هيدروكسي الفينولات	6.0		
بروتين خام	11.5	10.9	25.1
أحادي وقليل السكريات	1.0	0.1	2.3
نشأ	6.0		
بنتوزان	1.5	7.0	
سلولوز	9.0	26.5	4.3
حموض كربوكسيلية	1.5		
مركبات أخرى	0.5		
رماد	2.6	8.0	6.3

2.3.2.3.21 الثيوبرومين والكافيين Theobromine and Caffeine

تبلغ نسبة الثيوبرومين وهو (7.3 ثنائي ميثيل كزائين) نحو 12% في الكاكاو، وهو يتسبب في تأثير منشط لكن بقدر أدنى منه للكافيين في القهوة. لذلك فهو ذو أهمية فيزيولوجية. كذلك يوجد الكافيين، لكن بكميات أدنى كثيراً (وسطياً 0.2%). يحتوي كأس من الكاكاو مقدار 0.1 غ من الثيوبرومين و0.01 غ من الكافيين. يتبلور الثيوبرومين على شكل بلورات مشورية معينة تتصعد عند 290م° دون أن تتفكك. يرتبط الثيوبرومين عادة برابطة ضعيفة مع التانينات، ويتحرر بفعل حمض الخل الذي يتشكل أثناء تخمر الحبات، حيث ينتشر جزء من هذا الثيوبرومين عندئذ عبر القشرة.

3.3.2.3.21 الشحومات Lipids

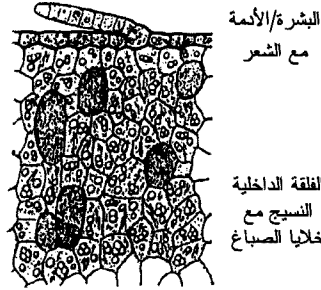
يعد دهن الكاكاو (زبدة الكاكاو) نظراً لقيمه ووجوده من أكثر مكونات حبات الكاكاو أهمية، وقد تناولناه بدراسة منفصلة في مكان آخر (قارن 3.2.2.3.14).

4.3.2.3.21 السكريات Carbohydrates

يأتي النشاء في طليعة السكريات الموجودة في حبات الكاكاو ولاسيما في البذور ولكن ليس في القشرة، وتلك حقيقة يستفاد منها في التحري المحجري لمسحوق الكاكاو اعتماداً على وجود النشاء كمقوم مميز. أما مكونات ألياف الحمية فمنها البنتوزانات والغالاكتانات، والموسين الحاوي حمض غالاكتورونيك والسلولوز. تتضمن السكريات الذوابة الموجودة الستاكيوز والرافينوز والسكروز (0.08-1.5%) والغلوكوز والفركتوز. تحدث حلمهة السكروز أثناء تخمر الحبات، مما ينتج عنه مورد للسكر المرجع الذي له أهميته في تشكل الرائحة أثناء التحميص. تشاهد بعض السكريات الأخرى في كسارة الحبيبات، الكاكاو، مثل سكر الميزوانوزيتول والفاتين والفرباسكوتتروز وسكاكر أخرى.

5.3.2.3.21 المركبات الفينولية Phenolic Compounds

تتكون الفلقات في الكسارة من نوعين من الخلايا البارانشيمية (الشكل 5.21). وتتصف هذه الخلايا بأن ما يزيد على 90% منها يكون صغيراً ويحتوي البروتوبلازم وحبيبات النشاء، وحببات أليورون وكريات الدسم. أما الخلايا الأكبر فتتبعثر بين تلك الصغيرة وهي تحتوي كل المركبات الفينولية والبيورين. وتكون خلايا التخزين هذه (خلايا الصباغ) نحو 11-13% من النسيج وهي تحتوي الأنثوسيانين، وهي تبدو، بحسب تركيبها إما بيضاء أو بلون قرمزي داكن. يعرض (الجدول 22.21) تركيب هذه الخلايا والنسيج الكلي.



الشكل 5.21: مقطع عرضي لنسيج الفلقة في الكاكاو

ويحتوي المركبات الفينولية أهميته، كذلك، من ناحية الوقاية الكيميائية وباحتواء الكاكاو على 84 ملغ/غ من مكافئات حمض الغالليك (GAE) وعلى 77 ملغ/غ من مكافئات اليبسي كاتيكين (ECE) وتبين أن مسحوق الكاكاو يحتوي تراكيز عالية جداً بالمقارنة مع الشاي الأخضر (84 ملغ/غ من GAE وعلى 24 ملغ/غ من ECE) ومع الشاي الأسود (62 ملغ/غ من GAE و 17 ملغ/غ من ECE).

ثمة ثلاث مجموعات من المركبات الفينولية في الكاكاو: الكاتيكين (نحو 37%)، والأنثوسيانين (نحو 4%) والليوكوانثوسيانين (نحو 58%). والكاتيكين الرئيسي هو (-)إيبسي كاتيكين فضلاً عن (+)كاتيكين و(+غالوكاتيكين (-)إيبسي غالوكاتيكين. أما جزء الانثوسيانين فيتكون في أغلبه من السيانيدين-3-أرابينوزيد والسيانيدين-3-غالاکتوزيد.

الجدول 22.21: تركيب خلال تخزين عديد الفينول في نسيج الكاكاو

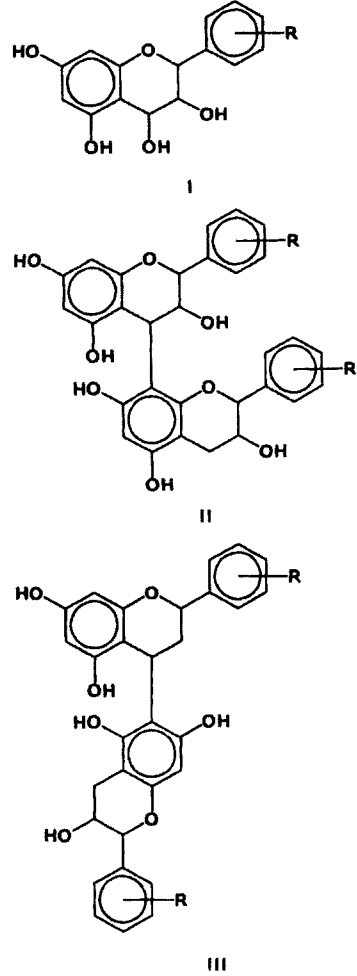
المكون	خلية تخزين عديد الفينول (%)	الفلقة (%) ^a
كاتيكين	25.0	3.0
ليوكوسيانيدين	21.0	2.5
ليوكوسيانيدين متبلمر	17.5	2.1
أنثوسيانين	3.0	0.4
فينول كلي	66.5	8.0
ثيوبرومين	14.0	1.7
كافئين	0.5	0.1
سكاكر حرة	1.6	
عديدات السكريد	3.0	
مركبات أخرى	14.4	

^a على شكل % من المادة الجافة

وتتصف مركبات طليعة الليوكوانثوسيانين أو الليوكوانثوسيانين بأنها تعطي، عند تسخينها في وسط حمضي، الانثوسيانين

والكاتيكين أو الايسي كاتيكن على التوالي. والشكل الموجود بالنسبة الأكبر هو فلافين -3-4-ديول (I في المعادلة 9.21)، الذي يتكاثف عبر الارتباط 4 ← 8 (II) أو 4 ← 6 (III) مشكلاً المثنويات أو المثلثات أو القليلات الأعلى (قارن الفقرة 2.5.2.1.18، المعادلة 20.18).

يوجد الليوكوأنثوسيانين في فواكه مختلف النباتات، فضلاً عن الكاكاو، لاسيما التفاح والكمثرى وجوز الكولا.



(9.21)

6.3.2.3.21 Organic Acids الحموض العضوية

تسهم كل من حموض الستريك والاستيك (الخل) والسكسينك والماليك في مذاق الكاكاو (الجدول 23.21). تتشكل هذه الحموض أثناء التخمر ويعتمد مقدار حمض الخل المتحرر من قبل اللب والمخزن من قبل الفلقة على مدة التخمر وعلى طريق التحفيف المستخدمة. وقد تبين احتواء ثمانية أصناف من الكاكاو نحو 1.69-1.22% من الحموض الكلية، وعلى 0.79-1.25% من الحموض الطيارة و0.19-0.71% من حمض الخل.

7.3.2.3.21 Volatile Compounds and Flavor Substances المركبات الطيارة ومواد النكهة

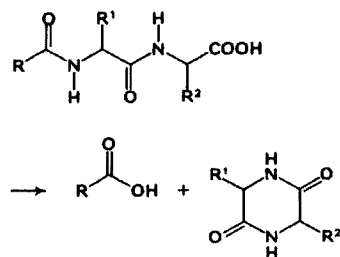
تعتمد رائحة الكاكاو بشدة على الجنسي والتخمر والتجفيف والتحميص. وللحبات الطازجة رائحة الخل ومذاقه. ويمكن

لمذاق الكاكاو المر واللاذع وما يليه من طعم حلو أن يتخرب بكثير من الأخطاء، مثلاً معالجة الحبات غير الناضجة أو المفرطة النضج أو المهواة بقدر غير كاف، أو الحاجة إلى مزج الثمار، أو الإصابة بالجراثيم الغريبة أو التخريب الذي يحدثه الدخان نتيجة للتخفيف غير الملائم.

الجدول 23.21: مواد المذاق في الكاكاو المحمصة

التركيز (ميلي مول/كغ)	المركب
	المجموعة المرة
8.9	مقرون - حلقة (Val-L-Pro-L)
63.6	ثيوبرومين
0.82	مقرون - حلقة (Leu-L-Val-L)
0.64	مقرون - حلقة (Ile-L-Ala-L)
0.54	مقرون - حلقة (Pro-L-Ile-L)
	المجموعة اللاذعة
0.9	N-[4,3-ثنائي هيدروكسي-(E)-سينامويل]-3-هيدروكسي-L-تيروزين
8.6	(-)-ايسي كاتيكين
0.10	كويرسيتين-3-O-D-β-غلو كوبرانوزيد
0.034	كويرسيتين-3-O-D-β-غالكتوبرانوزيد
5.0	γ-أمينو حمض البوتريك
	المجموعة الحامضة
31	حمض الستريك
17	حمض الأسيتيك
1.7	حمض السكسينيك
3.6	حمض الماليك

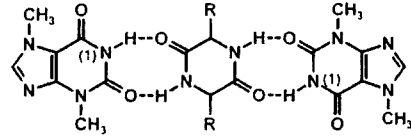
يضم (الجدول 24.21) قائمة بمواد الرائحة في مسحوق الكاكاو. وقد حضر نموذج باستخدام الـ 24 من مواد الرائحة (قارن 7.2.5) على أساس مسحوق الكاكاو المنزوع الرائحة، أعطى رائحة قريبة جداً من رائحة الكاكاو. يتصف مذاق الكاكاو بأنه مر لاذع حامض ويمكن توليده بمزج 41 مقوماً مذاباً في الماء (pH 3.5). والمواد الرئيسية يعرض لها (الجدول 23.21). ويتضمن الطعم المر إلى جانب الثيوبرومين، سلسلة من ثنائي كيتو باي بيرازين (قارن الجدول 23.21) التي تشكل من تدرك البروتين أثناء التحميص (المعادلة 10.21).



(10.21)

يزداد طعم الثيوبرومين المر شدة بالتأثر مع بعض ثنائي كيتو بييرازينات، بنسبة مولية 1:2 تعطي الشدة الأعلى. لكن هذه المعقدات لا تعمل إلا متضافرة حيث تتكون الجسور الهدروجينية في الكافئين المبينة في (المعادلة 11.21)، وهكذا فإن التضافر لا يحدث مثلاً في الكافئين عند مَثْبَلَة ذرة N-(I)- حلقة في البيورين.

وإلى جانب المركبات الواردة في (الجدول 23.21) يسهم الايبسي كاتيكين في المذاق اللاذع ويؤثر كذلك في مسحة الطعم المر.



(11.21)

الجدول 24.21: تراكيز مواد الرائحة الفعالة في مسحوق الكاكاو^a

التركيز (ملغ/كغ)	المركب
332	حمض الخلل (استيك أسيد)
25.8	3-ميثيل بوتانال
14.3	2-ميثيل بوتانال
6.60	فينيل أسيت ألدheid
8.55	3-ميثيل حمض البوتيريك
7.70	2-فينيل حمض الأسيتيك
2.80	ميثيل حمض البروبيونيك
1.75	2-ميثيل حمض البوتيريك
0.62	4-هيدروكسي-2,5-ثنائي ميثيل-3(2H)-فورانون
0.59	2-فينيل الايثانول
0.32	حمض البوتيريك
0.32	2-فينيل أسيتات الايثيل
0.23	2-ميثوكسي الفينول
0.12	4-ميثيل الفينول
0.072	لينالول
0.070	2-ايثيل-3,6-ثنائي ميثيل بيرازين
0.055	3-ميثيل اندول
0.031	2-ايثيل-3,5-ثنائي ميثيل بيرازين
0.015	3-هيدروكسي-4,5-ثنائي ميثيل-2(5H)-فورانون
0.008	3,2-ثنائي ايثيل-5-ميثيل بيرازين
0.007	ثنائي ميثيل ثلاثي سلفيد
0.006	2-أسيتيل-1-بيرولين
0.0005	2-ميثيل-3-(ميثيل ثيو)-فوران
0.0009	2-ايروبوتيل-3-ميثوكسي بيرازين

^a مسحوق الكاكاو منزوع الدسم جزئياً (محتوى الدسم: 20%)، ومعالج بالفلوي.

4.2.3.21 التفاعلات أثناء التخمر والتجفيف Reactions During Fermentation and Drying

تُميّز التفاعلات التي تجري ضمن اللب أثناء تخمر ثمرة الكاكاو الكاملة من تلك التفاعلات التي تحدث في كسارة حبات الكاكاو أو في الفلقات. يتخمر سكر اللب إلى كحول وCO₂ بفعل الخميرة في اليوم الأول ويمكن لتخمر حمض اللبن أن يحدث بقدر ضئيل. وتؤثر الإنزيمات الحالة للبيكتين والجليكوزيداز الأخرى في تدرك عديدات السكريد ويتبدى هذا في تجميع اللب وانفصاله بالتصفية. يُحسن هذا في التهوية مما يؤدي إلى أكسدة الكحول إلى حمض الخلل بجراثيم حمض الخلل أثناء الأيام الثاني إلى الرابع تنخفض الـ pH من نحو 6.5 إلى نحو 4.5 وتزداد درجة الحرارة إلى 45-50% وتصبح جدر خلايا البذرة

نقوذة كما تقتل بذرة الكاكاو الحية ويصبح كامل الكتلة رهناً بعملية تأكسدية. ويسود من اليوم الخامس إلى اليوم السابع تفاعلات الأكسدة للمركبات الفينولية وتكاثفها. وتتفاعل الحموض الأمينية والبيتيدات مع منتجات تأكسد المركبات الفينولية معطية فلوبافينات غير ذوابة في الماء سمراء اللون أو سمراء بنفسجية (أسمر وأحمر الكاكاو) التي تكسب حبات الكاكاو المخمرة لونها المميز. ويؤدي تناقص محتوى الفينولات الذوابة إلى تلطيف نكهة الكاكاو الأصلية اللاذعة القاسية. وأخيراً تتوقف تفاعلات الأكسدة بتحفيف البذور حتى يصبح محتواها من الرطوبة دون 8%. تعطي حلمة البروتينات والبيتيدات أثناء التخمر مع الحموض الأمينية طلائع مركبات الرائحة. يبين (الجدول 25.21) ازدياد الحموض الأمينية أثناء التخمر ومدى تدركها إلى ألدهيدات وأمينات.

الجدول 25.21: تشكل الحموض الأمينية الحرة المرافقة لألدهيدات ستريكر وأميناته في الكاكاو

المركب	العملية		
	بدون تخمر ^a	بعد التخمر ^b	بعد التحميص ^c
الحمض الأميني (ملغ/كغ)	-		
L-فينيل ألانين	190	1120	700
L-لوسين	170	1240	760
L-ايزولوسين	140	390	280
الألدهيدات (ميكروغرام/كغ)			
فينيل أسيت ألدهيد	16	34	202
3-ميثيل بوتانال	116	1636	8470
2-ميثيل بوتانال	143	2075	3791
الأمينات (ميكروغرام/كغ)			
2-فينيل إيثيل أمين	227	1168	10,216
3-ميثيل بوتيل أمين	129	1219	17,070

^a بعد غسل اللب والتحفيف في الشمس.

^b تخمر (7 أيام) ثم تجفيف في الشمس.

^c كما في (b) ثم التحميص لمدة (15 دقيقة في 95°م ثم زيادة درجة الحرارة خلال 20 دقيقة إلى 115، تريد).

إن الخطوة الحاسمة في التدرك هي التحميص وليس التخمر، وهكذا فإن تفاعل ستريكر (قارن 7.4.2.4) يسهم بقدر أكبر في تشكل مركبات الرائحة هذه (باستثناء 2-ميثيل بوتانال) من تفاعلات التدرك الإنزيمية المقابلة. يجمع الإجراء الملائم في عملية التخمر نمو جراثيم مضرّة كالعفن وجراثيم حمض البوتاريك والجراثيم المحرّضة على التفسخ.

5.2.3.21 إنتاج شراب الكاكاو Production of Cocoa Liquor

تفتت بعد التحميص والتحفيف كسارة حبيبات الكاكاو وتسحق لتحطيم جدران الخلايا وتكشف زبدة الكاكاو. يستخدم في عملية التفتيت مطاحن مجهزة بسكاكين ومطارق أو بكرات للتكسير. بينما تستخدم مطاحن كرات دوارة أو حجرية أفقية أو مطاحن ذات أقراص فولاذية لتنعيم قسيمات الكاكاو. ويكون المنتج الحاصل على شكل معجون سيال متجانس من كتلة الكاكاو أو سائلها.

6.2.3.21 إنتاج شراب الكاكاو مع قابلية تبثر محسنة

Production of Cocoa Liquor with Improved Dispersability

تخضع كسارة الكاكاو أو كتلة الكاكاو إلى عملية قلوثة تهدف إلى تلطيف النكهة بتعديل جزئي للحموض الحرة مما يحسن في اللون ويعزز من استرطاب مسحوق الكاكاو ويحسن قابلية التبثر ويمد في أمد المقدرة على الحفاظ على حالة التعلق (البقاء

على شكل معلق). وبالتالي تمنع من تشكل الثفل في شراب الكاكاو. تشتمل العملية على استخدام المحاليل أو معلقات من أكسيد المغنيزيوم أو هيدروكسيد أو كربونات الصوديوم أو البوتاسيوم أو هيدروكسيداتهما. تنجز العملية عادة في درجة حرارة مرتفعة وتحت الضغط باستخدام البخار.

تقوم هذه العملية، التي كان أول من طبقها فاهوتن، في 1828 (من هنا تأتي التسمية عملية الكاكاو الألمانية)، على معالجة الحبات المحمص (2.5-2). بمحلول قلوي مخفف على درجة حرارة 57-100°م، ثم التعديل إذا لزم الأمر بوساطة حمض الطرطر والتجفيف إلى محتوى من الرطوبة نحو 2% في مجفف تحت الفراغ أو بمزيد من عجن الكتلة في درجة الحرارة فوق 100°م. تسبب هذه المعالجة فضلاً عن تعديل الحمض انتفاخ النشاء وتكون كتلة الكاكاو على شكل بنية مسامية الخلايا. تدعى الكاكاو المعالجة على هذا النحو خطأً منها (كاكاو ذوابة) لأن العملية لا تزيد من الذوبانية. وأخيراً تفتت الكاكاو بمطاحن كرات ناعمة. وتحتوي الكاكاو (المقلّاة) (المعالجة بالقلوي) على 25-58 زبدة كاكاو، و5% من الرماد، ونحو 7% من الكتلة المقلّاة الحامدة والشراب.

7.2.3.21 إنتاج مسحوق الكاكاو بعصر كتلة الكاكاو Production of Cocoa Powder by Cocoa Mass Pressing

يتطلب تحويل كتلة الكاكاو وشرابها إلى مسحوق الكاكاو، خفض نسبة دسم الكاكاو (54%) من وزن كسارة الحبيبات وسطياً) بالعصر، ويجري ذلك عادة بضواغط هيدروكلية أو ميكانيكية، أو الأفضل ضواغط طاردة أفقية تحت ضغط 400-500 بار، ودرجة حرارة 90-100°م. ومن أجل إزالة السقط من الخلايا الملوثة، تمرر زبدة الكاكاو الساخنة عبر مرشح ضاغط ثم تقولب وتبرد. تستخدم كتلة زبدة الكاكاو الناتجة في صناعة الشوكولا. تفتت كتلة الكاكاو المضغوطة لتصبح قاسية كالحجر، وذات المحتوى من الدسم المتبقي 10-24%، بكسارة مزودة بمناشير، أي كسارة بكرات ذات أسنان للهرس. تطحن بعدئذ في مطحنة بأوتاد وتفصل إلى جزء ناعم وآخر خشن بمناخل هوائية، حيث يعاد تدوير الجزء الخشن ويكرر طحنه. يُصنف مسحوق الكاكاو على حسب مدى نزع الدسم منه، إلى مسحوق منزوع الدسم باعتدال، ويحتوي 20-22% من زبدة الكاكاو وإلى مسحوق منزوع الدسم بشدة، ويحتوي أقل من 20% من زبدة الكاكاو وأكثر من 10% منها. ويتصف مسحوق الكاكاو المنزوع الدسم باعتدال بلون أغمق وألطف مذاقاً. يستخدم مسحوق الكاكاو بشكل واسع في صنع منتجات أخرى مثال في حشوات أنواع الحلويات (الkekك والكاتو والبودينغ والبسكويت) وفي صناعة المثلجات ومشروبات الكاكاو.

3.3.21 الشوكولا Chocolate

1.3.3.21 مقدمة Introduction

تعد سويسرا الأولى بين دول العالم في استهلاك الفرد من الشوكولا، إذ يساوي متوسط استهلاك الفرد السنوي من الشوكولا 10.2 كغ (2004) تليها النرويج (9.2 كغ) ثم بلجيكا (9.2 كغ) ثم ألمانيا (9.0 كغ) ثم إيرلندا (8.8 كغ) ثم بريطانيا (8.8 كغ). يتدنى استهلاك الفرد في إيطاليا من الشوكولا إلى 3.5 كغ، وفي اليونان إلى 2.5 كغ وفي اليابان إلى 1.8 كغ وفي أسبانيا (1.6 كغ) وفي البرازيل (1.0).

وقد صنعت الشوكولا بادئ الأمر مباشرة من كسارة حبيبات الكاكاو بسحقها بوجود السكر. أما الآن فتصنع الشوكولا من سائل الشوكولا غير المقلّى بدمجها مع السكر وزبدة الكاكاو ومواد منكهة ومواد الرائحة، وأحياناً، مع مقومات أخرى (الحليب والمكسرات ومعجون القهوة،... الخ).

تمزج هذه المكونات ثم تصفى ثم تعالج، ثم تقولب، وللحصول على شوكولا ذات رائحة مميزة، متماثلة في بنيتها وثابتة في

شكلها (تذوب في الفم)، لا بد من اتباع سلسلة من خطوات المعالجة الضرورية، كما هو موصوف أدناه.

2.3.3.21 إنتاج الشوكولا Chocolate Production

1.2.3.3.21 المزج Mixing

يعد المزج عملية معالجة تجمع بين كل من الشوكولا السائلة والسكر المتبلور من الصنف الممتاز وزبدة الكاكاو، ومسحوق الحليب من أجل شوكولا الحليب، بوضعها في خلاط أو في عجان، فيتشكل ملاط متجانس من الشوكولا الخشنة بعد المزج المركّز.

2.2.3.3.21 التصفية Refining

تنجز خطوة التصفية بواسطة مصفاة أو عدة مصاف ذات أسطوانات دوارة تقوم بتفتيت ملاط الشوكولا وتحوله إلى كتلة ذات قوام مكونة من قسيمات أكثر نعومة تكون الأسطوانات جوفاء ويمكن تعديلها إلى درجة الحرارة المطلوبة بالتبريد بالماء. يتكون المنتج النهائي المصفى من قسيمات لا تزيد في حجمها على 30 إلى 40 ميكرومتر. وينبغي أن يكون محتواها من الدسم 28-23%.

3.2.3.3.21 النضج Conching

تكون كتلة الشوكولا المصفاة جافة وبشكل مسحوق في درجة حرارة الغرفة، وتمتلك نكهة خشنة حامضة. لذا تخضع للنضج قبل مزيد من المعالجة بأن تحفظ في غرف دافئة في 45-50°م نحو 24 ساعة. يكسب النضج الشوكولا قواماً عجينياً ويمكن استخدامها في إنتاج مختلف أنواع الشوكولا التجارية. وللحصول على شوكولا فاخرة زائدة النعومة لا بد من خطوة نضج إضافية. تنجز هذه الخطوة في قدور مدورة أو مستطيلة مجهزة بمخاطات دوارة أو أسطوانية. تمزج كتلة الشوكولا وتسحق وتعجن.

تنجز العملية عادة في مراحل ثلاث، ودرجة الحرارة الأعلى 65°م مع الشوكولا بالحليب، و75°م مع الشوكولا الخالية من الحليب. ففي المرحلة الأولى تعالج الكتلة، على حسب الوصفة والعملية، مدة تزيد على 6-12 ساعة. يحدث فقد الرطوبة أثناء التسخين وجزء من المواد الطيارة (الايثانال والاسيتون وثنائي الأستيل، والميثانول والايثانول والايزوبوتانول والايزوبوتانول والايزوبنتانول وستر حمض الخل الايثيلي)، ويصبح الدسم موزعاً بانتظام بحيث تغطي كل قسيمة كاكاو بطبقة رقيقة (فيلم) من الدسم. لا يسمح لدرجة الحرارة في هذه المرحلة بالارتفاع إذ يمكن أن يتسبب ذلك بفقد مواد الرائحة الهامة، مثلاً البيرازين (قارن 7.3.2.3.21). تبيع الكتلة في المرحلة الثانية بإضافة زبدة الكاكاو المتبقية وبسرعة مزج أعلى يزداد التجانس. ويعتمد هنا أيضاً الزمن اللازم على مواصفات المنتج المطلوبة: من 6 إلى 40 ساعة. أما في المرحلة الثالثة، التي تبدأ بساعتين إلى ثلاث ساعات قبل نهاية عملية النضج يضاف الليستين ومكونات أخرى. تؤدي إضافة الليستين بنسبة 1.5% في حدها الأعلى إلى إنقاص سرعة الجريان ولزوجة الكتلة، ويمكن لجزء واحد من الليستين أن يحل محل نحو 8 إلى 10 أجزاء من زبدة الكاكاو. وما تزال العمليات الكيميائية المتضمنة في هذه المرحلة غير مفهومة بالكامل.

وقد بذل كثير من الجهود لتقصير عملية التصفية هذه المستهلكة للزمن والطاقة والحيز في قدور النضج. وقد طورت عمليات تركز إلى التصفية المسبقة المنفصلة لكتلة الكاكاو أو كسارة الحبيبات. وتستخدم تقنية فيلم الرذاذ كتلة الكاكاو محتواها الطبيعي من الماء، أو بإضافة مستمرة للماء بنسبة 0.5-2% مع أنواع الكاكاو العالية الحموضة. وتخضع الكاكاو في

تقنية الفيلم التدويجي ذي النقل الحراري المباشرة إلى نزع الرطوبة ونزع الحموضة ونزع الغاز والتحميص في جريان معاكس للهواء الساخن (حتى 130°م) ومن أجل التصفية النهائية، يمكن استخدام مصافي مطورة حديثاً فضلاً عن قدور النضج التي أُنبتت جدارتها مع مرور الزمن. تنقص هذه المصافي زمن النضج إلى 8 ساعات وإن تطوير قدور النضج تعمل بشكل مستمر جارٍ تسريعه.

4.2.3.3.21 Tempering and Molding والتقسية والقولية

ينبغي، قبل القولية، أن تقسى كتلة الشوكولا للشروع في التبلور. وتعد هذه العملية ذات أهمية من أجل كل من البنية (الحاجة لملء القالب) والمظهر (سطح صقيل لماع) أي غير معتم، تنتج منها نوى البلورات تحت شروط مسيطر عليها (التبلور المسبق). تبرد الشوكولا المصهورة باديء ذي بدء من 50°م إلى 18°م خلال 10 دقائق مع التحريك المستمر. ويحفظ في هذه الدرجة المنخفضة من الحرارة مدة 10 دقائق لتكون الشكل β - الثابت من زبدة الكاكاو (قارن 2.1.3.3). ترفع عندئذٍ درجة حرارة الشوكولا خلال 10 دقائق إلى 29-31°م تتباين شروط العملية على حسب التركيب. وتفيد عملية التقسية بغض النظر عن متحولات العملية في وفرة كبيرة من بلورات الدسم ذات درجات انصهار عالية. وتحول كتلة الشوكولا المنصهرة، أثناء خطوة التبريد إلى بنية ذات محتوى من الدسم ثابت تجاه الحرارة صلبة متجانسة دقيقة التبلور، تتميز بخواص ذوبان جيدة وسطح صقيل جذاب.

تحفظ الشوكولا قبل القولية في 30-32°م وتصب في قوالب ساخنة من بلاستيك أو معدن بمضخة قياس. تمر القوالب المعبأة فوق هزاز للسماح للهواء الأسير بالتححرر. ثم تمر بعدئذٍ عبر نفق تبريد، تتصلب خلالها الكتلة بالتبريد البطيء، ثم ما يلبث المنتج في النهاية عند 10°م، أن يفلت من القالب. والآن تقوم آلات التقسية والقياس والتعبئة والتبريد والصر والتغليف بإنتاج الشوكولا بشكل آلي كامل.

3.3.3.21 أنواع الشوكولا Kinds of Chocolate

تمثل الشوكولا بالمعنى الدقيق، سلعة غذائية يمكن قولبتها التي تتكون من كسارة حبيبات الكاكاو وقسيماتها أو الكاكاو السائلة مع السكر، مع إضافة كل من المكونات التالية أو بدونها، زبدة الكاكاو والأعشاب الطبيعية والتوابل والفانيلين وإيثيل الفانيلين. تحتوي الشوكولا سائل الكاكاو بنسبة 40% على الأقل أو مزيجاً من السائل وزبدة الكاكاو، وعلى مقدار من السكر يصل إلى نحو 60%، ويبلغ المحتوى من زبدة الكاكاو نحو 21%، وعندما يمزج سائل الكاكاو مع زبدة الكاكاو تبلغ النسبة نحو 33%.

يبين (الجدول 26.21) تركيب أهم أنواع الشوكولا وغلاف الحلويات منها.

الجدول 26.21: تركيب بعض منتجات الشوكولا

المنتج	كتلة الكاكاو %	مسحوق الحليب المقشود %	زبدة الكاكاو %	الدسم الكلي %	زبدة الحليب %	سكر %
شوكولا الحبيز	50-33	-	7-5	30-22	-	60-50
شوكولا الطلي	60-35	-	حتى 15	35-28	-	50-38
شوكولا قشدة الحليب	20-10	16-8	22-10	36-33	10-5.5	60-35
شوكولا الحليب الكامل	30-10	23-9.3	20-12	32-28	7.5-3.2	60-32
شوكولا الحليب المقشود	35-10	25-12.5	25-15	30-22	2-0	60-30
شوكولا المثلجات	65-33	-	25-5	46-35	-	50-25

تُحضر شوكولا الحبيز بطريقة خاصة. وتتضمن أنواع الشوكولا الأخرى: القشدة، الحليب الكامل، أو الحليب المقشود،

والخشية، والفواكه، والمكسرات، واللوز، وتلك التي تحتوي القهوة أو قشور البرتقال المحلاة. أما شوكولا الكولا فهي نوع يحتوي على الكافيين (بنسبة أعظمية 0.25% من الكافيين) يحضر بالمزج مع مستخلص مأخوذ من القهوة أو الكولا أو أي من النباتات التي تحتوي الكافيين. وتحضر شوكولا الحمية للسكريين أو أصحاب الحمية باستبدال السكر بالفركتوز أو المانيتول أو السوربيتول أو الكزليليتول. يعرض (الجدول 26.21) المعلومات المتعلقة بتركيب الطلاء بالشوكولا. يمكن للشوكولا أيضاً أن تحتوي المكسرات واللوز التي يصار أحياناً إلى إنقاص محتواها من الزيت بالعصر حتى 2/3 ما كان عليه في البدء. ويلجأ إلى هذا التبريد لأن للزيت نقطة انصهار أدنى منها لزبدة الكاكاو. أما في الشوكولا المحشية فتوضع الحشوة في البدء في كأس الشوكولا (قالب) ثم تغلق بغطاء من الشوكولا. وتحضر كسيرات الشوكولا الناعمة بعصر الشوكولا المنخفضة الدسم عبر صفيحة مثقبة. تصنع الأشكال الجوفاء من الشوكولا باستخدام قوالب ثنائية الأجزاء أو بمكبس أجوف أو ببلصق الأجزاء المقولبة سوية.

يرجع المصطلح برالين Praline في أصله إلى اسم الماريشال الفرنسي (Duplessis-Praslin) الذي قام طبخه بتغطية الحلويات بالشوكولا. فقط قليل من المعالجات المختارة سوف تذكر. فمن أجل البرالين ذي اللب القاسي، يسكب قطر السكر الساخن فوق المشيع (فندان) في قوالب تكسوها طبقة جد رقيقة من طحين ثم يترك ليبرد، يغطس اللب المتجمد في مغطس من مصهور الشوكولا وبالتالي يكتسب طبقة من غلاف الشوكولا. ويمكن "للفندان" أن يستبدل كلياً أو جزئياً بمعجون الفاكهة مثلاً حلوى المرزبانية والمرسى والمكسرات واللوز... الخ (حلوى- برالين). تحضر مثل أنواع البرالين هذه بقشرة من السكر أو بدونها من مزيج من محلول سكري كثيف مع الشوكولا السائلة بسكب المزيج في فراغات القالب. تتبلور القشرة الصلبة على الجدار الخارجي بينما يبقى الجزء الداخلي من المزيج مائعاً. يغطس اللب الناتج بهذه الطريقة في الشوكولا المائعة، كما شرح سابقاً. أما البرالين بدون قشرة من السكر (من البراندي أو مشروب آخر)، وتتضمن العملية آلة جوفاء تتشكل فيها قشرة الشوكولا، ثم عملاً بعدئذ بالبراندي مثلاً، وتغلف بغطاء في آلة ثانية. ويمكن للفندان أيضاً أن يحتوي إنفيرتاز (invertase) وبالتالي تتمتع حشوة البرالين بعد بضعة أيام. يحضر الملاط البلاستيكي بسحق مبدئي للمكونات في طاحون ثم تصفى. ويغطي الزيت الذي تحتويه المكونات (لوز، مكسرات، فستق العبيد) الاتساق (القوام) للملاط بعد الطحن. يحضر مسحوق الشوكولا، للاستخدام في تحضير الشرابات (مسحوق الشوكولا أو دقيقتها) من الكاكاو المائعة أو مسحوقها مع السكر، وتمزج عادة بالمنكهات مثل الفانيلين. تبلغ نسبة السكر في المسحوق لتحضير مشروب الشوكولا 65%.

يحضر قطر الشوكولا في USA بإضافة الأميلاز الجرثومي. يمنع الإنزيم القطر من التخانة أو التصلب باستحلال نشاء الكاكاو وتحويله إلى ديكسترين. وإن غلاف الدسم هو غلاف صقيل يماثل غلاف الشوكولا يحضر من دسم غير زبدة الكاكاو (دسم من فستق العبيد، وجوز الهند) وهي تستخدم عادة على المنتجات الخبيز أو منتجات الحلويات. وتحتوي الشوكولا الاستوائية دسماً عالية درجة التميع أو أنها تحضر خصيصاً لجعل الشوكولا مقاومة للحرارة. يمكن رفع نقطة انصهار زبدة الكاكاو بإجراء بلورة مسبقاً محكمة. ويرتكز خيار آخر على تشكيل هيكل من السكر متماسك يرسب الدسم في فراغات خالية فيه، وعلى العكس من الشوكولا النظامية، لا يوجد هنا طور مستمر من الدسم كي يتقوض أثناء التسخين.

4.3.21 تخزين منتجات الكاكاو Storage of Cocoa Products

تحتاج منتجات الكاكاو جميعها، بدءاً من الكاكاو الخام إلى الشوكولا، إلى عناية زائدة في التخزين، في مكان بارد، جاف، جيد التهوية، محمي من ضوء الشمس، ومن أية مصادر للروائح. ودرجة الحرارة الملائمة هي في المجال 10-12°م، مع رطوبة نسبية تساوي 55-65%. تتصف منتجات الشوكولا بأنها عرضة للهجوم السهل من قبل الحشرات لاسيما عتة الكاكاو

(*Cadra cauteila* و *Ephestia elutella*)، و عتة الدقيق (*Ephestia kuhniella*) وكذلك الخنافس (*Coleoptera*) والصراصير (*Dictyoptera*) والنمل (*order Hymenoptera*).

تبدو الشوكولا السيئة التخزين بسطح كامد ضارب للرمادي. ويحدث تزهّر السكر بسبب تخزين الشوكولا في شروط رطبة (الرطوبة النسبية تزيد على 75-80%) أو بتساقط الندى، مسبباً استحلال قسيمات السكر الدقيقة على سطح الشوكولا، التي ما تلبث، بعد التبخر، أن تكون بلورات أكبر. أما تزهّر الدسم فينشأ من دسم الشوكولا في درجات حرارة أعلى من 30م°، حيث ينفصل الدسم السائل في درجة الحرارة هذه، ويشكل بعد الانجماد المتكرر بقعة بيضاء واسعة. كذلك يمكن أن يحدث هذا بسبب التبلور المسبق غير المناسب أو التقسي أثناء إنتاج الشوكولا. يمكن تحاشي هذا العيب أو تقويمه بالتقسية اللاحقة في درجة حرارة 30م° مدة 6 ساعات.

4.21 المراجع

- Lange, H., Fincke, A.: Kakao und Schokolade. In: Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. VI (Ed.: Schormüller, J.), p. 210, Springer-Verlag: Berlin, 1970
- Lee, K.W., Kim, Y.J., Lee, H.J., Lee, C.Y.: Cocoa has more phenolic phytochemicals and a higher antioxidant capacity than teas and red wine. *J. Agric. Food Chem.* 51, 7292 (2003)
- Maier, H.G.: Kaffee. Verlag Paul Parey: Berlin, 1981
- Münch, M., Schieberle, P.: A sensitive and selective method for the quantitative determination of fatty acid tryptamides as shell indicators in cocoa products. *Z. Lebensm. Unters. Forsch. A* 208, 39 (1999)
- Poisson, L., Kerler, J., Liardon, R.: Assessment of the contribution of new aroma compounds found in coffee to the aroma of coffee brews. In: State of the Art in Flavour Chemistry and Biology. T. Hofmann, M. Rothe, P. Schieberle (eds.) Deutsche Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie, Garching, 2004, p. 495
- Rizzi, G.P.: Formation of sulfur-containing volatiles under coffee roasting conditions. In: Caffeinated beverages. ACS Symposium Series 754, 210 (2000)
- Sanderson, G.W.: Black tea aroma and its formation. In: Geruch- und Geschmackstoffe (Ed.: Drawert, F.), p. 65, Verlag Hans Carl: Nürnberg, 1975
- Scharbert, S., Holzmann, N., Hofmann, T.: Identification of astringent taste compounds by combining instrumental analysis and human bioresponse. *J. Agric. Food Chem.* 52, 3498 (2004)
- Schieberle, P.: The chemistry and technology of cocoa. In: Caffeinated beverages. ACS Symposium Series 754, 262 (2000)
- Schuh, C., Schieberle, P.: Characterization of the key aroma compounds in the beverage prepared from Darjeeling black tea – quantitative difference between tea leaves and infusion. *J. Agric. Food Chem.* 54, 916 (2006)
- Speer, K., Tewis, R., Montag, A.: 16-O-Methyl-cafestol a quality indicator for coffee. Fourteenth International Conference on Coffee Science, San Francisco, July 14–19, 1991. ASIC 91, p. 237
- Stark, T., Bareuther, S., Hofmann, T.: Molecular definition of the taste of roasted cocoa nibs (Theo-
- Bokuchava, M.A., Skobeleva, N.I.: The biochemistry and technology of tea manufacture. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 12, 303 (1979/80)
- Castelein, J., Verachert, H.: Coffee fermentation. In: Biotechnology (Eds.: Rehm, H.-J., Reed, G.), Vol. 5, p. 587, Verlag Chemie: Weinheim, 1983
- Clarke, R.J., Vitzthum, O.G.: Coffee. Recent Developments. Blackwell Science Ltd., Oxford, 2001, p. 1, 50 and 68
- Clifford, M.N., Willson, K.C. (Eds.): Coffee, botany, biochemistry and production of beans and beverage. The AVI Publishing Comp. Inc., Westport, Conn. 1985
- Engelhardt, U.H., Lakenbrink, C., Lapczynski, S.: Antioxidative phenolic compounds in green-black tea and other methylxanthine-containing beverages. In: Caffeinated beverages. ACS Symposium Series 754, 111 (2000)
- Frank, O., Zehentbauer, G., Hofmann, T.: Bioresponse-guided decomposition of roast coffee beverage and identification of key bitter taste compounds. *Eur. Food Res. Technol.* 222, 492 (2006)
- Fraundorfer, F., Schieberle, P.: Identification of the key aroma compounds in cocoa powder based on molecular sensory correlations. *J. Agric. Food Chem.* 54, 5521 (2006)
- Garloff, H., Lange, H.: Kaffee. In: Lebensmitteltechnologie (Ed.: R. Heiss) Springer, Berlin, 1988, p. 355
- Granvogel, M., Bugan, S., Schieberle, P.: Formation of amines and aldehydes from parent amino acids during thermal processing of cocoa and model systems: new insights into pathways of the Strecker reaction. *J. Agric. Food Chem.* 54, 1730 (2006)
- Guth, H., Grosch, W.: Furanoid fatty acids as precursors of a key aroma compound of green tea. In: Progress in Flavour Precursor Studies (Eds.: P. Schreier, P. Winterhalter) Allured Publishing Corporation, 1993, p. 189
- Hatanaka, A.: The fresh green odor emitted by plants. *Food Rev. Int.* 12, 303 (1996)
- Ho, C.-T., Zhu, N.: The chemistry of tea. In: Caffeinated beverages. ACS Symposium Series 754, 316 (2000).

Viani, R.: Coffee. In: Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry. 5th Edition, Volume A7, p. 315, Verlag VCH, Weinheim, 1986

Zürcher, K.: Kakao. In: Lebensmitteltechnologie, (Ed.: R. Heiss) Springer, Berlin, 1988, p. 341

broma cocoa) by means of quantitative studies and sensory experiments. J. Agric. Food Chem. 54, 5530 (2006) -

Täupmann, R.: Tee. In: Lebensmitteltechnologie (Ed.: R. Heiss) Springer, Berlin, 1988, p. 364

22. التوابل (الأفاويه) والملح والخل وSpices, Salt and Vinegar

1.22 التوابل Spices

تستخدم بعض النباتات التي تتصف بنكهتها ورائحتها المميزتين واللادعتين مجففة أو طازجة لتتبيل الطعام وتنكيهه. يضم الجدول 1.22 أهم نباتات التوابل والجزء من النبات الذي يصلح للاستخدام في تحضير التوابل (الأفاويه).

الجدول 1.22: التوابل المستخدمة في تحضير الأطعمة / معالجتها

الرقم	الاسم الشائع	الاسم اللاتيني	تصنيف/رتبة العائلة (النباتية)	منطقة الزراعة
ممار				
1	فلفل أسود	<i>Piper nigrum</i>	Piperaceae	مناطق خط الاستواء والقريبة منها
2	فانيليا	<i>Vanilla planifolia</i> <i>Vanilla fragans</i> <i>Vanilla tahitensis</i> <i>Vanilla pompona</i>	Orchidaceae	مدغشقر، جزيرة كومور، مكسيكو، أوغندا
3	فليفلة أفريقية	<i>Pimenta dioica</i>	Myrtaceae	جزر الكاريبي، أمريكا الوسطى
4	فليفلة تشيلي (حارة) فلفل أسمر	<i>Capsicum annuum. var. annuum</i> <i>Capsicum frutescens</i> <i>Capsicum baccatum, var. pendulum</i>	Solanaceae	منطقة البحر الأبيض المتوسط والبلقان
5	شجر الغار	<i>Laurus nobilis</i>	Lauraceae	منطقة البحر الأبيض المتوسط
6	العرعر	<i>Juniperus communis</i>	Cupressaceae	مناطق المناخ المعتدل
7	يانسون	<i>Pimpinella anisum</i>	Apiaceae	
8	كراوية	<i>Carum carvi</i>	Apiaceae	مناطق المناخ المعتدل
9	كزبرة	<i>Coriandrum sativum</i>	Apiaceae	
10	شمار	<i>Anethum graveolens</i>	Apiaceae	
بذور				
11	حلبة	<i>Trigonella foenum greacum</i>	Leguminosae	منطقة البحر الأبيض المتوسط، مناطق المناخ المعتدل
12	خردل	<i>Sinapsis albab</i> <i>Brassica nigrac</i>	Brassicaceae Brassicaceae	مناطق المناخ المعتدل
13	جوزة الطيب	<i>Myristica fragrans</i>	Myristicaceae	أندونيسيا، سريلانكا، مدغشقر
14	حب الهال	<i>Elettaria cardamomum</i>	Zingiberaceae	الهند، سريلانكا
15	أزهار قرنفل	<i>Syzygium aromaticum</i>	Myrtaceae	أندونيسيا، سريلانكا، مدغشقر
16	زعفران	<i>Crocus sativus</i>	Iridaceae	منطقة البحر الأبيض المتوسط، الهند، أستراليا
17	كبر	<i>Capparis spinosa</i>	Capparidaceae	منطقة البحر الأبيض المتوسط

الجدول 22.1: يتبع

الرقم	الاسم الشائع	الاسم اللاتيني	تصنيف/رتبة العائلة (النباتية)	منطقة الزراعة
	Rhizomes جذامير			
18	زنجبيل	<i>Zingiber officinale</i>	Zingiberaceae	جنوب الصين، الهند، اليابان، جزر الكاريبي، أفريقيا
19	كركم	<i>Curcuma longa</i>	Zingiberaceae	الهند، الصين، أندونيسيا
20	قرفة	<i>Cinnamomum zeylanicum, C. aromaticum, C. burmanii</i>	Lauraceae	الصين، سريلانكا، أندونيسيا، جزر الكاريبي
	جذور			
21	فجل	<i>Armoracia rusticana</i>	Brassicaceae	مناطق المناخ المعتدل
	أوراق			
22	ريحان	<i>Ocimum basilicum</i>	Labiatae	منطقة البحر الأبيض المتوسط، الهند
23	بقدونس	<i>Petroselinum crispum</i>	Apiaceae	مناطق المناخ المعتدل
24	صعتر البر	<i>Satureia hortensis</i>	Labiatae	مناطق المناخ المعتدل
25	طرخون	<i>Artemisia dracunculus</i>	Compositae	مناطق المناخ المعتدل، منطقة البحر الأبيض المتوسط
26	مردقوش	<i>Origanum majorana</i>	Lamiaceae	مناطق المناخ المعتدل
27	مرو	<i>Origanum heracleoticum, O. onites</i>	Lamiaceae	مناطق المناخ المعتدل
28	إكليل الجبل	<i>Rosmarinus officinalis</i>	Lamiaceae	منطقة البحر الأبيض المتوسط
29	مريمية	<i>Salvia officinalis</i>	Lamiaceae	منطقة البحر الأبيض المتوسط
30	براصيا	<i>Allium schoenoprasum</i>	Liliaceae	مناطق المناخ المعتدل
31	زعتار	<i>Thymus vulgaris</i>	Lamiaceae	مناطق المناخ المعتدل

^a الثمار والأوراق، ^b الجذر الأبيض، ^c الجذر الأسود

الجدول 2.22: المحتوى من الزيوت العطرية في بعض التوابل^a

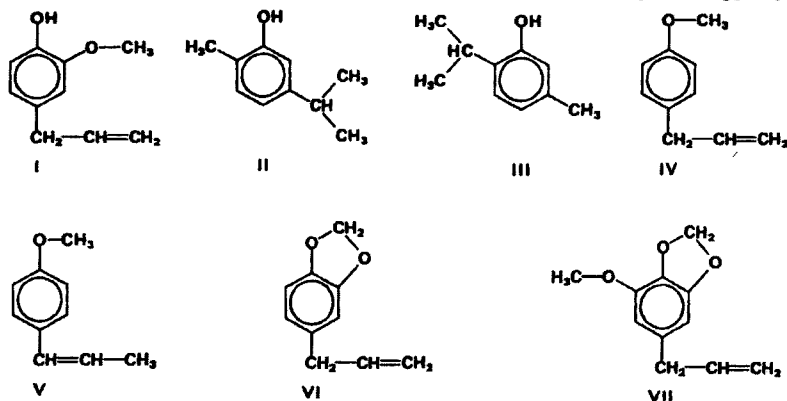
التوابل	حجم/وزن %
الفلفل الأسود	4.5-2.0
الفلفل الأبيض	2.5-1.5
اليانسون	3.5-1.5
الكرابوية	7.5-2.7
الكرزيرة	1.0-0.4
الشمر (الشبت)	4.0-2.0
جوزة الطيب	15-6.5
حب الهال	10-4
الزنجبيل	3-1
الكركم	5-4
المردقوش	0.4-0.3
حبق الشيوخ	1.1
إكليل الجبل	0.72
المريمية	2.0-0.7

^a من أجل توابل الأوراق، تشير القيمة إلى وزن المادة الطازجة

Composition التركيب 1.1.22

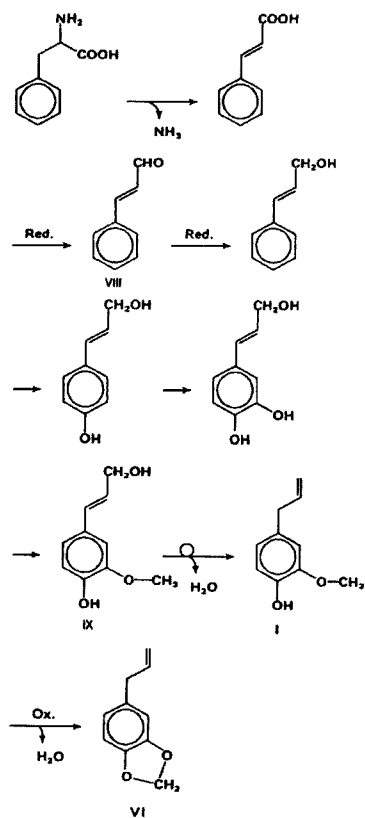
Components of Essential Oils المكونات الزيتية العطرية 1.1.1.22

تحتوي التوابل الرئيسية زيتاً عطرياً أو طياراً (الجدول 2.22)، يمكن عزله بالتقطير بالبخار. ومكونات الزيت العطرية هي إما أحادي كوتيرين أو سيس كوتيرين، أو فينولات وأثيرات فينولية. وأمثلة الصنفين الأخيرين من المركبات هي الأوجينول (I)، والكارفاكرول (II)، والثايمول (III)، والاستراغول (IV)، والأنيثول (V)، والسافرول (VI)، والميرستيسين (VII).



(1.22)

يبدأ التخليق الحيوي للسينامالدهيد (VII) وأيضاً الأوجينول (I) والسافرول (VI) في منشئه من الفينيل ألانين (قارن مع التخليق الحيوي للفينولات النباتية الأخرى في 1.5.2.1.18). يفترض تنالي التفاعل التالي:



(2.22)

ويحتمل أن تتولد بعض مركبات الهدروكربون العطرية معطية توابل بأكسدة التورين. وأمثلة ذلك: 1-مethyl-4-أيزوبروبينيل بنزين (XI، المعادلة 3.22) المشتق من P-مين-ثا-1،8،3،1-ثلاثي إين (X) و(+)-آر-كيورمين (XIV) من زنجبيرين (XII) أو من β -سيسكويفيل-لاندرين-(XIII) (المعادلة 4.22).

الجدول 3.22: المركبات المتطايرة في التوابل

نوع التوابل ^b	المكونات ^c
لفل (1)	16-1% α -بينين (XXIX*)، 19-0.2% سايبين (XXV*)، 9-30% β -كريفيلين (XLIX*)، 0-20% $\Delta 3$ - كارين (XXXII*)، 16-24% ليمونين (IX*)، 5-14% β -بنين (XXX*).
فانيليا (2)	(3.8-1.3% مادة جافة فانيلين، (R) (+) - مفروق α -أيونون، p- هيدروكسي بنزيل ميثيل إثير (XVII)
فليفلة افرنجية (3)	80-50% أوجينول (I)، 7-4% β -كريفيلين (XLIX*)، 28-3% ميثيل أوجينول، 1، 8-سينيول (XXIII*)، α -فيللاندرين (XI*)
ورق الغار (4)	70-150، 8، 1-سينيول (XXIII*)، α -بينين (XXIX*)، β -بنين (XXX*)، α -فيللاندرين (XI*)، لينانول (IV*)، 36% α -بينين (XXIX*)، 13% ميرسين (I*)، β -بنين (XXX*)، $\Delta 3$ - كارين (XXXII*)
العرعر (6)	80-95% (E) - أنيثول (V)
يانسون (7)	55% (S) (+) - كارفون (XXI*)، 44% ليمونين (IX*)
كراوية (8)	(S) (+) و (R) (-) لينانول (IV*)، أسيتات ليناليل، سترات d و 2- ألكينالات C10-C14
كزبرة (9)	20-40% (S) (+) كارفون (XXI*)، 30-50% (R) (+) ليمونين (IX*)
شمار "شمار" (10، ثمار)	70% (S) (+) فيلاندرين (XI*)، 17% (3R,4S,8S) (+) - أيوكسي p- منت- 1- إين (XVIII)، ميرستين (VII) ، (R) ليمونين.
شبت "شمار" (10، ثمار)	لينانول، 3-أيزوبوتيل-2-ميثوكسي بيرازين، 2-ميثوكسي-3-أيزو برويل بيرازين، 3-هيدروكسي 4، 5-ثنائي ميثيل (H5)2-فورانون (HD2F)
حلبة (11)	27% α -بينين (XXIX*)، 21% β -بنين (XXX*)، 15% سايبين (XXV*)، 9% ليمونين (IX*)، 0.1-3.3% سافول (VI)، 14-0.5% ميرستين (VII) و 2.2-1.5% 8، 1-سينيول (XXIII*).
حبة الطيب (13)	20-40%، 8، 1-سينيول (XXIII*)، 34-28% α - ترينيل أسيتات، 14-2% ليمونين (IX*)، 5-3% سايبين (XXV*)
حب الهال (14)	73-85% أوجينول (I) ، 12-7% β -كاريوفيلين (XLIX*) ، 11-1.5% أسيتات الأوجينول
قرنفل (15)	47% سافرانال (XIV) ، 14% ، 2 ، 6، 6 - ثلاثي ميثيل -4- هيدروكسي -1- حلقي هيكسن-1-فورم ألدهيد (XXIII)
زعفران (16)	30% (-) زنجبيرين (XLII*)، 15-10% β -بيس أبولين (XLI*)، 20-15% (-) سيسكويفيللاندرين (XLIII*)، (+) آركور كومارين (XIV)، سترات c، أسيتات سيترونيليل
زنجبيل (18)	30% تورميرون (XVIa)، 25% آر- تورميرون (XVIb)، 25% زنجبيرين (XLII*)
كركم (19)	80-50% سينامألدهيد (VIII)، 10% أوجينول (I)، 11-0% سافول (VI)، 15-10% لينالول (IV*)، كافور (XXXIII*)
قرفة (20)	p-ميثا- 1، 3، 1- 8- ترين (X)، ميرستين (VII)، 2- ثانوي- بوتيل -3- ميثوكسي بيرازين، 2-أيزو برويل - 3-ميثوكسي بيرازين، (Z) -6- ديسينال، (E، E) 2، 4 - ديكادانال، ميرسين (I*) .
بقونس (23)	18-3% مقرون - سايبين هيدرات (XXVII*)، 7-1% مفروق - سايبين هيدرات، 36-16% 1- ترينين-4- أول.
مردقوش (26)	60% كارفاكول (II) و ثيمول (III)
حبق الشيوخ (27)	8، 1- سينيول (XXIII*)، كافور (XXXIII*)، β -بنين (XXX*)، كامفين (XXXI*)
إكليل الجبل (28)	8، 1- سينيول (XXIII*)، كافور (XXXIII*) و ثوجون (XXVI*)
مرمية (29)	ثيمول (III) - p - سيمين (XV)، كاربيكول (II)، لينالول (IV*)
زعتر (31)	

^a باستثناء الفانيلين والغار، تشير القيم الكمية إلى تركيب الزيت العطري.

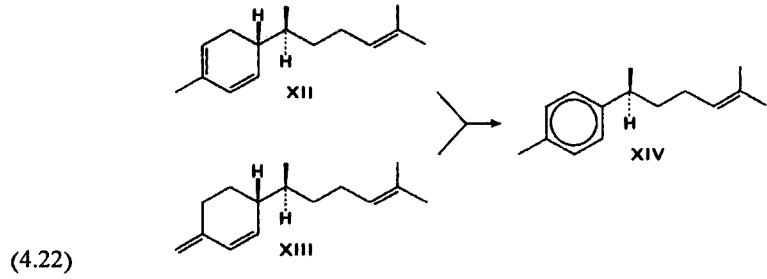
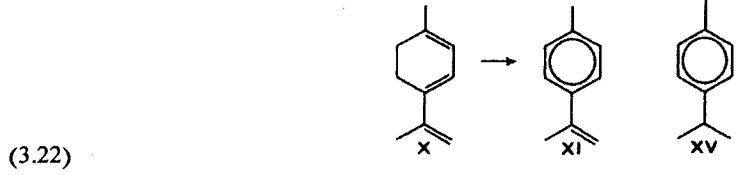
^b يدل الرقم بين قوسين إلى الجدول 1.22.

^c تشير الأرقام الرومانية ذات النجمة إلى البنية الكيميائية للتربينات الموجودة في الجدول 5.33 أما تلك الأرقام الخلو من النجمة فتشير إلى البنية الكيميائية المبينة في الفصل 22

^d مزيج من النيرال والجيرانال (انظر الملاحظة (b) في هامش الجدول 5.33).

وقد اكتشف تشكل (+)-آر-كركيومين من الطليعة المذكورة أعلاه أثناء تخزين زيت الزنجبيل. ومن مركبات الهيدروكربون العطرية الأخرى التي توجد بكميات لا يستهان بها في الزيوت العطرية لبعض أنواع التوابل (الجدول 3.22) *P*-ساممين (XV)، المعادلة (3.22).

تعد التراكيز المعطاة في الجدول 3.22 قيماً استدلالية تخضع للكثير من التباين بحسب النوع وشروط الزرع.



الجدول 4.22: مواد الرائحة في الفلفل الأسود^a

التركيز (ملغ/كغ)	عتبة الرائحة (ملغ/كغ) ^b	المركب	الرقم
1.03	0.056	مثيل بروبانول	1
1.99	0.053	2-مثيل بوتانال	2
4.18	0.032	3-مثيل بوتانال	3
2070	3.4	α-(-)-بينين	4a
486	2.1	α-(+)-بينين	4b
4470	50	(-)-سايبتين	5a
285	6.3	(+)-سايبتين	5b
3950	2.9	β-(-)-بينين	6a
298	2.1	β-(+)-بينين	6b
870	1.9	ميرسين	7
227	1.4	α-(R)-فيلاندرين	8a
1390	1.1	α-(S)-فيلاندرين	8b
4000	2.8	(S)-ليمونين	9a
3280	1.8	(R)-ليمونين	9b
22.4	0.084	1,8-سينيول	10
231	0.069	(±)-لينالول	11
1.28	0.10	حمض البوتاريك	12
4.27		3/-2-مثيل حمض البوتاريك	13

^a المنشأ الهندي.

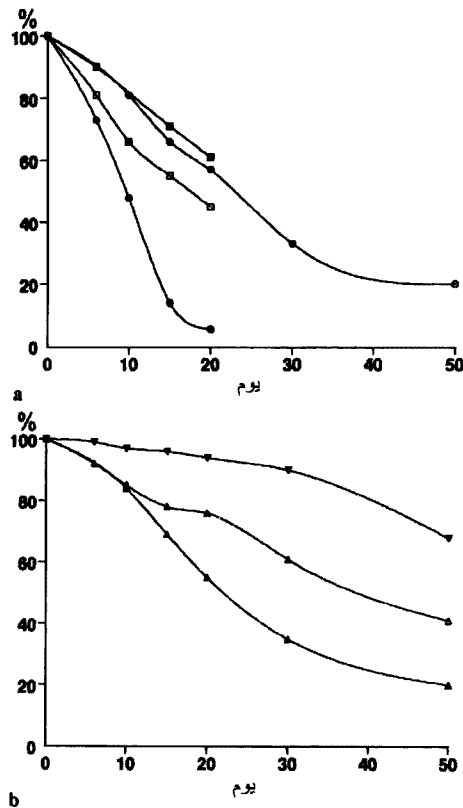
^b عتبة الرائحة على النشاء.

2.1.1.22 مواد الرائحة Aroma Substances

تقابل الرائحة، في بعض التوابل النباتية، مع تلك المكونات الرئيسية للجزء المتطاير، وتشتمل هذه على اليانسون مع (E)-أنيثول، والكراوية مع (S)-كارنون، والقرنفل مع الأوجينول، والقرفة مع السيتام ألدheid (الجدول 3.22). يعرض في حالة نباتات التوابل التالية مزيداً من المعلومات.

1.2.1.1.22 الفلفل Pepper

يتوفر كلا النوعين من الفلفل الأسود والأبيض تجارياً، ويجنسى الفلفل الأسود قبل أن ينضج تماماً ثم يجفف. بعد نزع اللب، تعطي بذرة الثمرة الناضجة الفلفل الأبيض، الذي يمتلك رائحة أكثر لطفاً. يكون الروتوندون، في مجال التركيز 2ملغ/كغ (4.2.3.5) هو المادة (حاملة الرائحة) الرئيسية في الفلفل الأسود والأبيض. ثمة عرض للمزيد من المواد حاملة الرائحة الهامة في الفلفل الأسود في الجدول 4.22. يحتوي الفلفل الأبيض مواد الرائحة من النمط نفسه، لكن بتراكيز أدنى عادة، يجدر القول أن رائحة الفلفل المطحون ليست ثابتة نظراً لفقد مواد الرائحة الهامة، حيث يبين الشكل 1.22 مدى ذلك.



الشكل 1.22: تخزين الفلفل الأسود المطحون في درجة حرارة الغرفة - تغيرات تراكيز مواد الرائحة.

a (●-●) 3-مثيل بوتانال، α-بينين (○-○)، ميرسين (■-■)، α-فيلاندين (□-□) (b)، ليمونين (▲-▲)، 8,1 سينيول، (▼-▼) لينالول.

يتسبب برائحة العفونة التي تلحق بالفلفل الأسود، مزيج من 3,2-ثنائي إثيل، 5,8-مثيل بيرازين و3-أيزوبروبيل 2-ميشوكسي-بيرازين. وتحتوي بعض عينات الفلفل الأبيض نسبة تصل إلى 2.5ملغ/كغ من السكاتول (عتبة الرائحة على النشا:

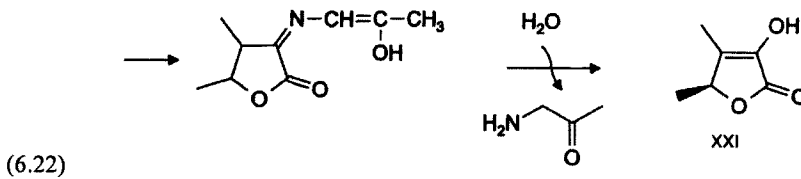
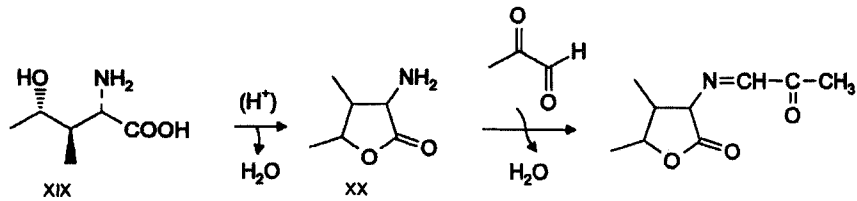
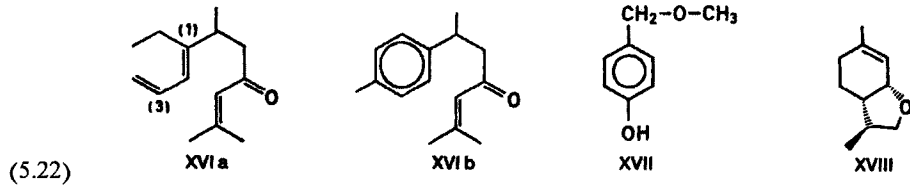
0.23 ميكروغرام/كغ) الذي يسبب مع 3- و-4 مثيل فينول رائحة قدرة تنشأ أثناء التخمر (تدرك الحموض الأمينية، مثلاً الترتوفان ← 3-مثيل أندول)، الذي يُجرى لإزالة اللب. ويتوضح هذا العيب مع ازدياد مدة التخزين ويصبح أكثر وضوحاً بسبب تبخير كثير من مواد الرائحة القوية التي كانت تخفيه في الفلفل الأبيض الطازج.

2.2.1.1.22 الفانيليا Vanilla

يوجد في المحفظة التي تكون ثمار الفانيليا، التي تدعى خطأً (فاصولياء) الفانيليا، 170 مركباً متطابقاً أمكن التعرف عليها. لكن الحقيقة الواحدة المؤكدة هي أنه عدا عن مادة الرائحة الرئيسية، الفانيلين، التي تتحرر من الغلوكوزيد عند تخمر الثمار، مع (R) (+)-مفروق- α -أيونون، و-P-هدروكسي بنزيل-مثيل اثير (XVII) تسهم في الرائحة، نظراً لأن تركيزه الذي يساوي (115-187 ملغ/كغ) يتجاوز كثيراً عتبة الرائحة (0.1 ملغ/كغ، الماء). يباع في الأسواق مزيج من 99% من السكر و1% من مسحوق الفانيليا باسم سكر الفانيليا، وكذلك مزيج آخر من 98% من السكر مع 2% من الفانيليا يباع باسم سكر الفانيلين.

3.2.1.1.22 الشبث أو الشمار Dill

تظهر AEDA (تحليل مستخلصات مواد الرائحة بالتحفيف) والتحريرات الحسية أن (S)- α -فيلاندرين مقترناً مع 6,3-(3S,3aS,7aR)-ثنائي مثيل -7a,5,4,3a,3,2-هكسهايدروبنزو (b) فيوران (XVIII، إيثر الشبث، المعادلة 5.22) هو المسؤول عن رائحة الشبث. وكلتا المادتين غير مستقرة، ويفقد منهما الجزء الأكبر عند التحفيف (الجدول 5.22).



وأهم مادة للرائحة في ثمار الغار هي (S)-كارفون، التي تشبه في رائحتها الكراوية. وكانت قديماً تستخدم بذور الشبث بديلاً من الكراوية.

الجدول 5.22: تغيرات مواد الرائحة في تجفيف أوراق الشبث

المحفدة	المحففة في الهواء			الطازجة	الماء (وزن/وزن%) المركبات الطيارة ^a
	25-°م/65 ساعة	25-°م/59 ساعة	50-°م/4 ساعة		
	2	16	12	11	90
	83	188	37	49	326
المركبات الطيارة ^a					
	0.6	3.1	1.4	1.2	5.8
	14.9	41.6	8.1	13.3	198.1
	0.7	2.0	0.4	0.7	10.0
	1.8	6.5	1.1	2.2	27.5
	0.1	4.0	0.4	1.1	5.5
	1.4	8.9	آثار	0.5	39.8
	1.5	4.3	0.3	0.6	4.4
	26.0	38.2	2.6	6.3	1.0

^a القيم بالمئ/100 من الوزن الجاف^b مواد الرائحة التي تحدد الجودة

4.2.1.1.22 Fenugreek الحلبة

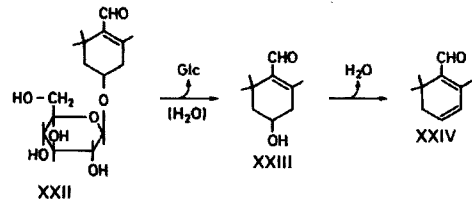
لعل من أهم مواد التتبيل الناشئة للرائحة (5.3.7.12) هو 3-هدروكسي 5,4-ثنائي مثيل-2(H5)-فيورانون (XXI, HD2F) في المعادلة (6.22) الذي يكون نحو 95% بالشكل S. وهذه المادة هي أيضاً مادة الرائحة المميزة في الحلبة، وبالمقابل فإن البذور أو مستخلصها هي مادة البدء في إنتاج التوابل. ومواد الرائحة الأخرى هي 3-أمينو-5,4-ثنائي مثيل-4,3-ثنائي هيدرو-2(H5)-فيورانون (XX في المعادلة 6.22) وأوكسين-3-أون واللينولول والأوجينول.

يتباين تركيز HD2F في الحلبة بين 3 و 12 ملغ/كغ، إلا أن مادة الرائحة هذه لا توجد في أنواع الحلبة (*Trigonella*) الأخرى.

عندما يسخن مستخلص الحلبة (100°م، 60 دقيقة) عند pH 2.4، يزداد تركيز HD2F عشرة أضعاف. إذ يتحلل في هذه الشروط المركب الطليعة (4S,3R,2S)-4-هدروكسي-L-إيزولوسين (XIX في المعادلة 6.22) إلى الأمين XX، الذي ما يلبث أن ينقلب إلى HD2F عبر تفاعل (ستريكر)، مثلاً مع مثيل غليوكسال.

5.2.1.1.22 Saffron الزعفران

في تحليل مستخلص مواد الرائحة بالتخفيف (الفقرة 2.2.5) أعطت مادة لها رائحة شبيهة برائحة الزعفران ورائحة القش، التي يمكن أن تكون 2-هدروكسي-6,4,4-ثلاثي-مثيل-5,2-سايكلوهيكسادمين-1-أون، أعطت العامل FD الأعلى. وقد جرى تتبع هذا بألدهيد التربين سافرانال ومادة أخرى، مجهولة لكنتيهما رائحة الزعفران. يمكن أن يكون تحضير الزفرانال (XXIV) من المادة المرة بيكروكروسين (XXII) بالحلمة وحذف الماء (المعادلة 6.22).

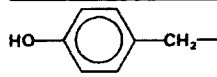
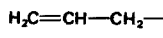
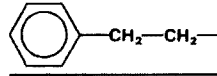


6.2.1.1.22 الخردل وفجل الخيل Mustard, Horseradish

يحتوي كل من الخردل والفجل الغلوكوزينولات (الجدول 6.22) التي تتعرض، بعد تحطيم الخلية، إلى فعل إنزيم الثيوغلوكوزيداز (الفقرة 5.6.2.1.17)، معطية الأيزوثيوسيانات (زيت الخردل). ويستحصل على أيزوسيانات الأليل من الغلوكوزيد: السينغرين، وهي مادة مسؤولة عن المذاق والرائحة الحادة الواخزة لكلا النوعين من التوابل. وتتصف أيزوسيانات P-هيدروكسي بنزويل التي تخضر من السينالين بأثما متطايرة بقدر محدود وتسهم إلى حد كبير بنكهة الخردل اللاذعة والحادة.

كذلك تتأثر رائحة الفجل بأيزو-ثيوسيانات المثيل والاثيل والأيزوبريل و4-البنثيل التي لا توجد على أية حال، إلا بمقادير ضئيلة، بالمقارنة مع أيزوثيوسيانات الأليل.

الجدول 6.22: أكثر الغلوكوزينولات أهمية في الخردل والفجل

R	الوجود	الاسم
	الخردل	سينالين
	الخردل والفجل	سينرجين
	الفجل	غلوكون أستوريتين

7.2.1.1.22 الزنجبيل Ginger

يملك جذور الزنجبيل الطازج رائحة دهنية فحة زهرية كافورية. وفي الفصل الأولي للمستخلص بطريقة كروماتوغرافيا العمود، تظهر مواد الرائحة المميزة في الجزء المؤكسد من الهدروكربونات. وقد كانت عوامل FD الأعلى في التحليل بالتخفيف هي التي حصلت مع الجيرانبول واللينالول والجرائيال واسيتات السترونيلليل والبورينول و1,8 سينبول والنيرال.

الجدول 7.22: تراكيز مواد الرائحة في الحبق الطازج والجاف

التركيز ^a	المركب		
المخفف في 60°م	المخفف	الطازج	
<0.01	0.5	124	(Z)-3-هكسانال
610	112	640	1-8-سينبول
<0.01	0.006	0.10	4-مركابتو-4-مثيل بنتان-2-أون
1210	33	602	لينالول
9540	1600	4950	4-أليل-1-2-ثنائي ميثوكسي بنزين
391	214	890	أوجينول
n.a	0.015	0.034	7a,5,4,3a-تتراهدرو-6,3-ثنائي مثيل بنزوفيران-(3)-أون (لاكتون البييد) ^b
n.a	n.a	25	سينامات المثيل
n.a	n.a	12	استراجول
11.9	14.2	18	α-بينبول
n.a	n.a	0.39	ديكانال

^a بالمغ/كغ من الصلب. ^b الفقرة (5.2.5). n.a: لم تحلل.

8.2.1.1.22 الحيق (الريحان) Basil

تتميز رائحة الحيق بأنها مزيج من رائحة طازجة فحة، زهرية قرنفلية شبيهة بالفلفل/التوابل. تنتج المواد في الجدول 7.22 الرائحة، وقد أمكن إعادة توليد الرائحة بالمحاكاة الناجحة. وقد أظهرت تجارب الحذف أن الأوجينول و(z)-3-هكسانال، و α -بينين و4-مركابتو-4-مثيل-بنتان-2-أون واللينالول و1.8-سينيول تقدم الإسهامات الأكبر في الرائحة. يؤدي التحفيف إلى تخريب الرائحة بقدر لا يستهان به، مع بقاء الفرصة سانحة للكشف عن كل من (z) هكسانال و4-ميركابنتو-4-مثيل بنتان-2-أول في الحيق المجفد (الجدول 7.22) وبقاء مسحة الرائحة الفحة/الطازجة ماثلة. تختفي مسحة الرائحة هذه في العينة المجففة في الهواء، ويسبب ازدياد اللينالول (الجدول 7.22)، ربما نتيجة الحلمهة الأنزيمية للغلوكوزيدات المقابل، تنامي الرائحة الزهرية إلى غير المرغوب به. كذلك تتناقص شدة مسحة الرائحة الشبيهة بالفلفل/التوابل هذه بدرجة كبيرة مع التحفيف.

الجدول 8.22: تراكيز أهم المواد حاملة الرائحة الكامنة في البقدونس الطازج والجاف^a

المركب	الطازج		المجفف ^c
	صنف (I) ^d	صنف (II) ^d	
ميثانثيول	1.2	0.972	0.067
ميرسين	83.6	133.8	135
2-ميثوكسي-3-أيزوبروبيل بيرازين	0.007	0.01	n.a
2-سيك-بوتيل-3-ميثوكسي بيرازين	0.036	0.056	0.085
ميرستسين	269	991	2770
1-أوكتين-3-أون	0.014	0.047	0.010
p-ميثا-8,3,1-ترين	1829	313	1026
(z)-3-هكسينال	0.93	1.378	0.139
(z)-3-هكسينيل استيات	0.763	0.328	n.a
(z)-5,1-أوكتادين-3-أون	0.005	0.005	<0.001
(E,E)-4,2-ديكادينال	4.9	4.7	0.27
(Z)-6-ديسينال	27.4	16.5	2.75
لينالول	3.2	1.6	0.42
P-فيللاندرين	949	1026	200
2-مثيل بوتانال	n.a	n.a	2.0
3-مثيل بوتانال	n.a	n.a	1.3
مثيل بروبانال	n.a	n.a	2.5
ثنائي مثيل سلفيد	n.a	n.a	22.5
ميثونال	n.a	n.a	0.065
أسيت ألدهيد	n.a	n.a	8.0
بروبانال	n.a	n.a	19.0
3-مثيل-4,2-نونان ديون	n.a	n.a	0.029

^a لم تعط إلا قيم مواد الرائحة التي أظهرت عوامل FD عالية في تحاليل التحفيف.

^b بالملغ/كغ على أساس المادة الصلبة.

^c تجفف في 70°م (80-120 دقيقة)، ثم تخزن مدة 3 أشهر في 20°م في جو من الآزوت.

^d الصنف I قصّ هامبورغر، الزراعي II (موزكراوس).

^e نوعا الصنف II الطازج والمجفف من مصدرين مختلفين.

9.2.1.1.22 Parsley البقدونس

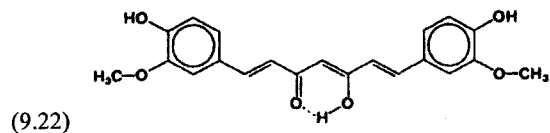
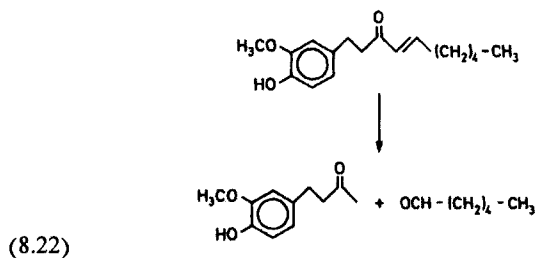
يشتمل الجدول 8.22 على أهم مواد الرائحة في وريقات البقدونس. ودلت التجارب الحسية أن P-منا-8,3,1- ترين (X) في المعادلة (3.22) والميريسين يسهمان في الرائحة المميزة لهذه النبتة. أما المركبان Z-6-ديسينال و(Z)-3-هكسينال فهما مسؤولان عن المسحة الخضراء في البقدونس. وإن ميريسستين و2-ثانوي-بوتيل-3-ميتوكسي بيرازين و(E,E)-4,2-ديكادينال وميثان ثيول وβ-فيللاندين هي أيضاً تبدي قيم رائحة عالية. يختلف نوعا البقدونس، عند المقارنة، إلى درجة كبيرة (الجدول 8.22) في تركيز بعض مواد الرائحة. مثلاً يحتوي النوع (I) من P-منا-8,3,1-ترين ما يزيد ستة أضعاف ما يحتويه النوع الآخر. يؤدي تخفيف البقدونس في الهواء إلى تناقص كبير في (Z)-3-هكسانال و(Z)-6-ديسينال (الجدول 8.22) مما يتسبب في تخفيض المسحة الفجة. أضف إلى ذلك، يظهر خلل الرائحة بشكل يشبه رائحة الملفوف/الكبريت ورائحة القش نتيجة تشكل ثنائي ميثيل سلفيد و3-مethyl-2,4-نونان ديون. وإذا استمر التخفيف في درجات حرارة أعلى، فإن كلاً من ميثيل بروبانول و-2 و3- ميثيل بوتانال اللذين لا دور لهما في رائحة البقدونس الطازج، يزداد إلى حد تظهر معه رائحتهما التي تشبه رائحة الشعير المنقوع.

3.1.1.22 المواد ذات المذاق اللاذع Substances with Pungent Taste

يتسبب بالمذاق الحار الحارق واللاذع لكل من الفليفلة الحمراء والفلفل (الأسود) والزنجبيل المواد غير المتطايرة التي تشتمل عليها، والمبينة في الجدول 9.22. يحتوي الفلفل الأسود على نحو 3-8% من بيرين (XXV) الذي يأتي في مقدمة المواد اللاذعة من حيث أهميته. ويتصف الفلفل بأنه حساس للضوء لأنه جملة بيرين من الدين مقرون-مقرون تتصاوغ عند التعرض للضوء، إلى جملة الدين مقرون-مفروق للمركب عدم الطعم تقريباً هو ايزوشافيسين.

وفي معالجة الزنجبيل وتخزينه يفقد الجنجرول ماء معطياً شوغول مما يزيد في لذع النكهة (الجدول 9.22). ويمكن كذلك أن يحدث تشطر رتروألدول للشوغول مع تشكيل الزغرون الحلو المذاق والهكسانال (المعادلة 7.22). ويسبب الهكسانال، فوق مستوى تركيز معين، عيب رائحة في الراتينات الزيتية للزنجبيل.

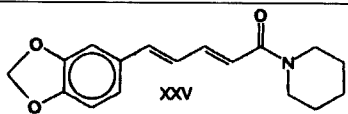
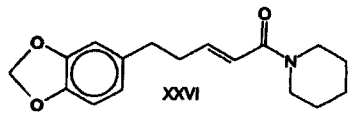
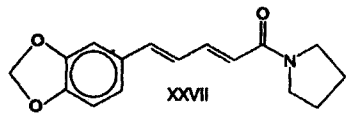
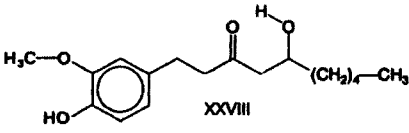
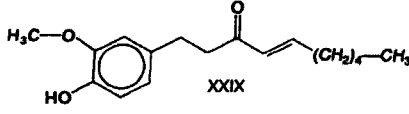
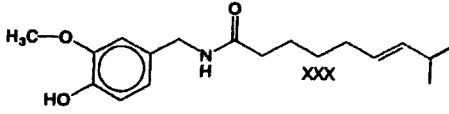
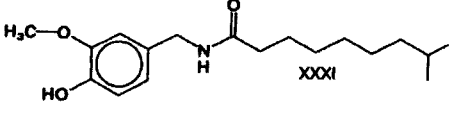
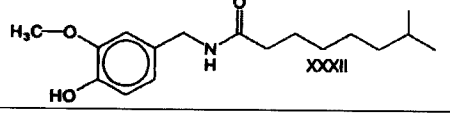
يعتمد تركيز أشباه الكابسامين XXX وXXXI وXXXII (الجدول 9.22) في الفليفلة الحمراء وغيرها من نباتات الفلفل المتنوعة، على النوعية وشروط الزرع والتخفيف والتخزين. وهو يتباين بين 0.01 إلى 1.2%، وتعد هذه المركبات أقوى مكونات التوابل لذعاً. وتكون هذه المركبات في حد تركيزها الأعلى في أنواع الفليفلة الحارة والتوباسكو، وفي حدها الأدنى في الأنواع الحلوة.



أظهرت دراسات العلاقة بين البنية/التأثير أن شدة اللذع لا تتغير عندما يستبدل 8-مethyl-ترانس-6-حمض النونينويك في

الفليفلة بحمض النونانويك. إلا أن شدة اللذع تتناقص عند إدخال حموض دسمة أقصر، مثلاً 8:0 (75%) أو 7:0 (25%) أو 6:0 (5%) أو أطول، مثلاً 10:0 (50%) أو 11:0 (25%).

الجدول 9.22: المركبات الموجودة في التوابل التي تسبب إحساساً حاراً لاذعاً

الاسم	البنية	الوجود ^a	اللذع النسبي ^b
باي بيرين ^c		فلفل (1)	1.0
بيرائين		فلفل (1)	0.5
بيراين		فلفل (1)	1-0 ^d
جنجروول		زنجبيل (17)	0.8
شوغول		زنجبيل (17)	1.6
كابيسين		الفليفلة الحمراء (7;4)	150-300 ^d
دي هيدرو كابيسين		مثل كابيسين (7;4)	
نوردي هايدروكيسين		الفليفلة الحمراء (7;4)	75% كابيسين

^a تشير الأرقام بين قوسين إلى الجدول 1.22.

^b المرجع: لذع البيرين = 1.

^c المركب مقرون، مفروق المقابل يفتقر إلى المذاق اللاذع.

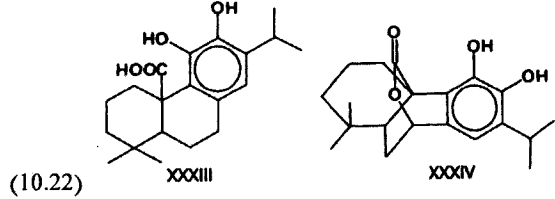
^d ليس ثمة فرق كبير بين القيم المنشورة والقيم المعطاة هنا.

4.1.1.22 الأصبغة Pigments

تستخدم كل من البابرিকা (الفليفلة الحمراء) وأصبغة الكركم في ملونات الأطعمة. أما أصبغة البابرিকা فهي أشباه كاروتين، المركب الرئيسي فيها هو كابسانثين (الفقرة 2.1.4.8.3 والشكل 3.47). أما المركب الرئيسي في الكركم فهو الكوركيومون (الصيغة 8.22)، وهو نبات استوائي من عائلة الزنجبيل.

5.1.1.22 مضادات التأكسد Antioxidants

تتصف مستخلصات عدة أنواع من التوابل، لاسيما المرمية وإكليل الجبل، بأنها قادرة على منع التأكسد التلقائي لثلاثي اسيل غليسول غير المشبعة ومن أهم مضادات التأكسد وأكثرها فعالية التي تعرف عليها بين مكونات النوعين من التوابل ثنائي فينولات وثنائي تريين الحلقي، وحمض الكارنوزوليك (XXXIII في الصيغة 9.22) والكارنوسول (XXXIV).

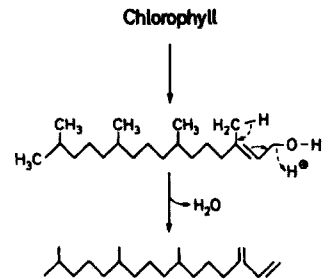


وربما تكون الفعالية المضادة للتأكسد العالية التي يتمتع بها هذان المركبان أساسها حقيقة أنهما O-ثنائي فينولات (1.2.3.7.3).

2.1.22 المنتجات Products

1.2.1.22 مساحيق التوابل Spice Powders

تسوق التوابل بشكل غير مطحون أو على شكل مساحيق خشنة أو ناعمة. تتحسن النكهة عند سحق التوابل باستخدام مطحنة قوية (تعمل في البرودة). يصبح عمر تخزين التوابل بعد الطحن محدوداً. وشروط التخزين المرغوب بها هي: معزل عن الهواء وفي رطوبة نسبية أقل من 60% ودرجة حرارة أدنى من 20°م. تفقد التوابل المسحوقة سريعاً عطريتها وتمتص الروائح من مصادر أخرى. تجفف أوراق وأعشاب التوابل قبل طحنها. ويعتمد فقد مواد الرائحة على نوع التابل وعلى شروط التجفيف (انظر مثلاً 3.2.1.1.22 و 8.2.1.1.22 و 9.2.1.1.22). وبالمقارنة مع التجفيف في الهواء في درجة حرارة مرتفعة، لا يحدث أي تغير في الرائحة يتسبب به تفاعل (مَيَّار) عند التجفيف (التجفيف بالتجميد). إلا أن التجفيف اللطيف يؤدي إلى ازدياد حلمة الكلوروفيلات (اليخضورات) وإلى نزع الماء من الفايترول المتحرر إلى الفايثادين، مثلاً، إلى نيوفايثادين (15.11.7 ثلاثي مثيل-3-مثيلين-هكساديسين):



وتلوث مساحيق التوابل بالجراثيم عادة، عالٍ، لذلك قد يؤدي إضافة مساحيق التوابل إلى الطعام إلى تسريع فساد الطعام بالجراثيم.

2.2.1.22 مستخلصات التوابل وركازاتها (الراتينات الزيتية) Spice Extracts or Concentrates (Oleo-resins)

يتنامى استخدام مستخلصات التوابل في الأطعمة المحضرة على المستوى الصناعي، لسهولة تناولها مقارنة مع مساحيق

التوابل، وهي خالية من الجراثيم. تضم الفقرة 2.1.5.5 ملخصاً عن إنتاج تلك المستخلصات. تعتمد جودة نكهة المستخلصات على المذيب المستخدم وكذلك على المادة الخام.

3.2.1.22 التوابل المخلوطة Blended Spices

يعرض في الأسواق بعض التوابل المزوجة خصيصاً لبعض محضرات الغذاء، (كمحشيات الكبد) /نقانق/ التي يكثر فيها استعمال مزيج التوابل المكون من المردقوش الحلو وقشرة جوزة الطيب وحب الهال وجوزة الطيب والزنجبيل والفلفل وقليل من القرفة.

وتتكون البهارات المزوجة التي تستعمل مع المحشيات المدخنة (القبوات) ذات النكهة من الكزبرة والزنجبيل وقرون الخردل والفليفلة والفلفل. وفي صنع الخبز يشيع استخدام التوابل المؤلفة من اليانسون والشمرة والكروية. ويضاف إلى خبز الزنجبيل توابل ممزوجة مؤلفة من اليانسون والقرنفل والكزبرة وحب الهال والفليفلة الافرنجية والقرفة.

4.2.1.22 تحضير التوابل Spice Preparations

تحضر التوابل بإضافتها أو مزائج منها إلى المواد الأخرى مثل الملح والسكر والغلوتامات وخالصة الخميرة ودقيق النشاء.

1.4.2.1.22 Curry Powder بهارات الكاري

يحتوي مزيج بهارات الكاري الكركم مكوناً رئيسياً والفليفلة والفلفل الحار والزنجبيل وحب الهال والكزبرة والقرنفل والفليفلة الافرنجية والقرفة ممزوجة سوية مع نحو 10% طحين بقوليات والنشا والغلوكوز وأقل من 5% من الملح.

2.4.2.1.22 معجون الخردل Mustard Paste

هو معجون بلون أصفر داكن يستخدم مادة لاذعة لتبيل الأطعمة. يتكون من حبوب الخردل المطحونة والمنزوعة الدهن (عادة)، تعجن بالماء والخل والملح والزيت مع توابل أخرى (فلفل وقرنفل وكزبرة وكركم وزنجبيل وفليفلة... الخ) ثم يكرر طحنها أو يعاد تنعيمها.

يتحرر أثناء المعالجة، التي تدوم 1-4 ساعة، في درجة حرارة لا تتجاوز 60°م زيت الخردل من الغلوكوزيد، كما أوجز في 6.2.1.1.22. يحضر الخردل "القوي جداً" من بذور الخردل الأسود المقشور، بينما يحضر الخردل المتوسط الحرارة أو الخردل الحار من البذور بقشرها باستخدام نسب متفاوتة من الخردل الأبيض والأسود معاً.

3.4.2.1.22 السامبال Sambal

هو مستحضر توابل آسيوي لتبيل وجبات الأرز. وأساسه هو السامبال المكون أساساً من الفلفل الحار المسحوق أو المنعم المحفوظ بالملح.

2.22 الملح (ملح الطهي) Salt (Cooking Salt)

يحتل الملح العادي مكانة خاصة بين التوابل، وهو يستخدم بمقادير تزيد على كل التوابل الأخرى لتعزيز نكهة الطعام ومذاقه. كذلك تحفظ بعض أنواع الأطعمة بالتعليق بإضافة كميات زائدة من NaCl (1.3.0).

يحتاج البشر إلى سوية معينة من مدخول أيونات الصوديوم والكلوريد للحفاظ على تركيزها الحيوي في المصل والسوائل خارج الخلايا. تبلغ الحاجة اليومية من NaCl مقدار 5غ، وتعد الزيادة المفرطة على ذلك ضارة بالصحة.

يمرض المذاق بالملوحة بالأيونات، حيث الأنيون والكاتيون أكثر انخراطاً هنا بالمقارنة مع الطعم الحمضي (10.8) ويقتصر التذوق بالملوحة الخالصة على كلوريد الصوديوم NaCl. أما أشد المركبات الكيميائية قرى من، KCl، فله عقبال طعم حامض/امر.

1.2.22 التركيب Composition

يتألف الملح العادي (المستخدم في المطبخ أو في الطهو) بالكامل تقريباً من NaCl أما الشوائب فهي الرطوبة (حتى 3%) والأملاح الأخرى التي لا تزيد على 2.5% من كلوريد المغنيزيوم وكلوريد الكالسيوم، وسلفات كل من المغنيزيوم والكالسيوم (والصوديوم)، كذلك يحتوي الملح العناصر النزرة.

2.2.22 وجوده Occurrence

يوجد الملح في ماء البحر (2.7-3.7%) وفي البحار المغلقة باليابسة (7.9% في البحر الميت، و15.1% في البحيرة المالحة الكبيرة في يوتاه) كذلك في الينابيع المالحة (ليونبرغ ريشنهال)، وفوق ذلك كله في مسطحات من الملح تشكلت خلال العهد الجيولوجية المختلفة، مثلاً ترسبات الملح في زيشتاين في أوربا.

3.2.22 إنتاجه Production

يكاد يقتصر استحصال الملح في ألمانيا على مناجم الملح الصخري حيث ينتخب الملح ويطحن وينعم. كذلك تعد الينابيع المالحة من مصادر الملح الهامة. ويستحصل على محلول الماء الملحي إما من الينابيع الجوفية بحفر الآبار اللازمة أو بإذابة الملح من ترسباته بالماء الطازج. وتشتمل عملية التنقية على نزع المغنيزيوم أولاً بتحويله إلى هيدروكسيد. بمحلول الكلس ثم يزال الكالسيوم بعدئذ بشكل كربونات الكالسيوم بعد المعاملة بالصودا. يعامل محلول الملح الجبسي بسلفات الصوديوم المحتوي محلول الأم من عملية التبخير. يحدث التبلور بالتبخير في الحمل المتعددة المراحل في 50-150°م. يُبْنَدُ الملح ويجفف، ويطلق على الملح المحض بهذه الطريقة اسم غريب بعض الشيء، هو الملح (المغلي).

وفي البلدان الحارة يبحر ماء البحر في أحواض ضحلة مسطحة بتأثير الشمس والحرارة والرياح إلى أن يتبلور الملح (الملح الشمسي).

تؤدي إضافة كربونات الكالسيوم أو المغنيزيوم أو سيليكات الكالسيوم أو حمض السيليسيك بنسبة 0.25-2.0%، إلى تحسين خاصية الجريان. وتمنع إضافة حديد سيانيد البوتاسيوم بنسبة 20ppm تشكل الكتل في الملح. وتعديل هذه المادة عملية تبلور NaCl أثناء تبخر ماء الينابيع المالحة. يبنى الملح بوجود حديد سيانيد البوتاسيوم فروعاً تنقص حجمه بنسبة كبيرة وتقلل من كثافته وميله للتكتل.

كان الإنتاج العالمي للملح في 1975 نحو 162.2×10^6 طن ثم ارتفع إلى 240×10^6 في 2006. لم تتجاوز نسبة الملح المستهلك في ألمانيا في العام 1974 الـ 5% واستخدم الباقي، 95%، في الصناعة أو التجارة (مواد خام، ملح يستخدم في توليد راتينات المبادلات الأيونية، الخ).

4.2.22 الملح الخاص Special Salt

ينتج الملح الميودد (المضاف إليه اليود) ويستعمل كتدبير وقائي ضد (الدراق)/: قصور الغدة الدرقية (3.9.2.1.17)، يحتوي هذا النوع من الملح 5ملغ/كغ من يوديد الصوديوم أو يوديد البوتاسيوم أو يوديد الكالسيوم.

تستخدم أملاح التريت في التحليل وفي (قديد) اللحم (4.2.6.17) وهي تتألف من الملح المعروف مع نترت الصوديوم بنسبة (0.4-0.5%) بإضافة نترات البوتاسيوم أو بدونها.

5.2.22 بدائل الملح Salt Substitutes

تدفع بعض الأمراض التي تصيب الإنسان بصاحبها إلى تحاشي المدخول العالي من أيونات الصوديوم، ومن هنا برزت محاولات التخلي عن استخدام الملح كمنكه في الأطعمة، بدون حرمان الطعام من الطعم المالح بالكامل. ويتعلق هذا النوع من الأغذية المنخفضة الملح في الواقع، بالمستوى المنخفض من الصوديوم، لذلك فهو ملح منخفض الصوديوم إن صح التعبير. يضم الجدول 10.22 قائمة بالمركبات المستخدمة بدائل للملح، وتسوق هذه المزايج تحت اسم (أملاح الحمية) أما هيدروكلوريدات البيبتيدات ذات المذاق المالح فقد نوقشت في الفقرة 3.3.1.

3.22 الخل Vinegar

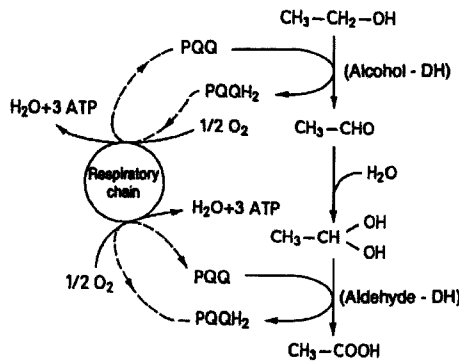
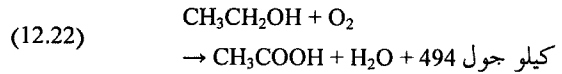
كان الخل معروفاً في الحضارات الشرقية القديمة، واستخدمه آنذاك الفقراء شرباً، ثم أصبح علاجاً عند اليونانيين والرومان القدماء. ويعد الخل أحد المواد المنكهة الأكثر أهمية التي استخدمت لتعزيز الطعم الحمضي للطعام (5.12.8).

الجدول 10.22: بدائل الملح العادي

أملاح البوتاسيوم والكلسيوم والمغنيزيوم لحمض الأديبيك والسكسينيك والغلوتاميك والكاربونييك واللاكتيك والهيدروكلوريك والطرطريك والسيتريك، فسفات أحادية البوتاسيوم، حمض الأديبيك والغلوتاميك وسلفات البوتاسيوم، أملاح الكولين لحمض الخل والكاربونييك واللاكتيك وهيدروكلوريك والطرطريك والسيتريك. ملح البوتاسيوم لحمض الغوانيليك والايونزينك.

1.3.22 إنتاج الخل Production

ينتج الخل ميكروبيولوجياً من الايثانول، أو بتخفيف حمض الخل.

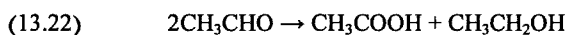


الشكل 2.22: أكسدة الإيثانول إلى حمض الخل بالخلالة (بحسب Rehm, 1980).

1.1.3.22 الإنتاج بالطريقة الميكروبيولوجية Microbiological Production

تستنتج أنواع الخلالة في محاليل الايثانول المائي أو بقدر أقل، في النبيذ، أو عصير التفاح المخمر أو هريس المالت أو المصالة المخمرة. كما هو مبين في الشكل 2.22 ينزغ الهيدروجين من الايثانول، بالتدرج، وصولاً إلى حمض الخل، يتأكسد الشكل المختزل الناتج من الركازة التشاركية: الميثوكزاتين (PQQH₂) عبر السلسلة التنفسية. يتحرر جزء من الطاقة المتشكلة بالأكسدة

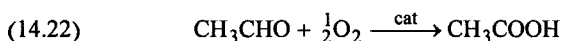
على شكل حرارة ينبغي إزالته بالتبريد أثناء عملية التخمر. وإذا لم يكن ثمة تموين كاف بالأكسجين، فإن الميكروبات تقوم بتفاعل تفاوت مع الأسيت ألدهيد، المركب المتوسط (الشكل 2.22) في مسار التفاعل اللاهوائي هذا:



ينجز تخمير الايثانول على شكل تخمير سطحي، ويزداد إنجازه بشكل عملية أكسدة مغمورة: ففي التخمر السطحي تستتبع الجراثيم على حوامل بأشكال صفيحية اسفنجية مسامية (عادة من نشارة خشب الزان) حيث يسيل المحلول الكحولي من أعلى لأسفل فوق سطح الحوامل مع توفير فائض من الهواء من الأسفل. يوقف التخمر عند بلوغ نسبة 0.3% حجماً من الكحول المتبقي لتحاشي الأكسدة الجائرة، أي أكسدة حمض الخل إلى CO_2 والماء.

2.1.3.22 التخليق الكيميائي Chemical Synthesis

يُتَلَقَّ حمض الخل عادة بالأكسدة الحفزية للأسيت ألدهيد:



يحضر الأسيت ألدهيد بالهدرجة الحفزية للأستيلين أو بنزع الهيدروجين المحفوز من الايثانول. ويتشكل كل من حمض الفورميك والفورم ألدهيد كمنتجات جانبيين في تخليق حمض الخل، ويزالان بالتقطير. يخفف حمض الخل النقي كيميائياً بالماء إلى 60-80% حجماً للحصول على روح الخل. يتصف روح الخل بأنه سائل أكّال شديد وبياع مع الحذر الشديد. يخفف روح الخل بالماء لتحضير الخل المستخدم في الأطعمة.

2.3.22 التركيب Composition

يحتوي الخل 5-15.5 غراماً من حمض الخل في كل 100 غ منه. ويمكن الكشف عن إشابة الخل المخمر بحمض الخل التخليقي بتعيين نسبة النظيرين $\text{C}^{13}/\text{C}^{12}$ بواسطة مطياف الكتلة (3.4.18). يحتوي الخل المخمر النظير C^{13} بنسبة تزيد 5% عليها في الحمض المحضر من البتروكيميائيات.

ويمكن تمييز الخل المخمر من الخل التخليقي بتحليل المركبات المرافقة. ويمكن بهذه الطريقة تمييز أنواع الخل المخمر الواحد عن الآخر، بحسب منشئها، مثلاً: الخل الروحي (خمير من الايثانول المائي) أو من النبيذ أو التفاح، أو المالت أو المصالة. يحتوي الخل المخمر منتجات استقلابية لسلاسل الخلالة، مثلاً الحموض الأمينية، 2,3 بوتيلين غليكول وأستيل ميثيل كارينول، بالإضافة إلى مواد مشتقة من المواد الخام التي استخدمت في إنتاج الخل.

4.22 المراجع

- Masanetz, C., Grosch, W.: Key odorants of parsley leaves (*Petroselinum crispum* [Mill.] *Nym. ssp. crispum*) by odour activity values. *Flavour Fragrance J.* 13, 115 (1998)
- Nishimura, O.: Identification of the characteristic odorants in fresh rhizomes of ginger (*Zingiber officinale* Roscoe) using aroma extract dilution analysis and modified multidimensional gas chromatography-mass spectrometry. *J. Agric. Food Chem.* 43, 2941 (1995)
- Rehm, H.-J.: *Industrielle Mikrobiologie*. 2nd. edn., Springer-Verlag: Berlin. 1980
- Risch, S.J., Ho, C.-T.: Spices. Flavor chemistry and antioxidant properties. ACS Symposium Ser. 660, American Chemical Society, Washington DC, 1996
- Salzer, U.-J.: The analysis of essential oils and extracts (oleoresins) from seasonings – a critical review. *Crit. Rev. Food. Sci. Nutr.* 9, 345 (1977)
- Sampathu, S.R., Shivashankar, S., Lewis, Y.S.: Saffron (*Crocus sativus* Linn.) – Cultivation, processing, chemistry and standardization. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 20, 123 (1984)
- Schmid, E.R., Fogy, I., Schwarz, P.: Beitrag zur Unterscheidung von Gärungssäure und synthetischem Säureessig durch die massenspektrometrische Bestimmung des $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Isotopenverhältnisses. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 166, 89 (1978)
- Siewek, F.: *Exotische Gewürze. Herkunft, Verwendung, Inhaltsstoffe*. Birkhäuser Verlag: Basel. 1990
- Steinhaus, M., Schieberle, P.: Role of the fermentation process in off-odorant formation in white pepper: on-site trial in Thailand. *J. Agric. Food Chem.* 53, 6056 (2005)
- Wijesekera, R.O.B.: The chemistry and technology of cinnamon. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 10, 1 (1978)
- Blank, I., Lin, J., Devaud, S., Fumeaux, R., Fay, L. B.: The principal flavor components of fenugreek (*Trigonella foenum-graecum* L.) ACS Symposium Ser. 660, 12 (1996)
- Boelens, M.H., Richard, H.M.J.: Spices and condiments I and II. In: *Volatile compounds in foods and beverages* (Ed.: Maarse, H.), Marcel Dekker, Inc.: New York. 1991
- Chadwallader, K.R., Baek, H.H., Cai, M.: Characterization of saffron flavor by aroma extract dilution analysis. ACS Symposium Ser. 660, 66 (1996)
- Ebner, H., Follmann, H.: Acetic acid. In: *Biotechnology* (Eds.: Rehm, H.-J., Reed, G.), Vol. 3, p. 387, Verlag Chemie: Weinheim. 1983
- Gerhardt, U.: *Gewürze in der Lebensmittelindustrie. Eigenschaften, Technologien, Verwendung*. B. Behr's Verlag: Hamburg. 1990
- Gottschalk, G.: *Bacterial Metabolism*. 2nd edn., Springer-Verlag: Heidelberg. 1985
- Guth, H., Murgoci, A.-M.: Identification of the key odorants of basil (*Ocimum basilicum* L.) – Effect of different drying procedures on the overall flavour. In: *Flavour Perception, Aroma Evaluation* (Eds. H.-P. Kruse, M. Rothe) Universität Potsdam, 1997, p. 232
- Hall, G., Siewek, F., Gerhart, U.: *Handbuch Aromen und Gewürze*, Behr's Verlag, Hamburg, 1999
- Huopalahti, R., Kesälahti, E., Linko, R.: Effect of hot air and freeze drying on the volatile compounds of dill (*Anethum graveolens* L.) herb. *J. Agric. Sci. Finland* 57, 133 (1985)
- Jagella, T., Grosch, W.: Flavour and off-flavour compounds of black and white pepper. *Eur. Food Res. Technol.* 209, 27 (1999)
- Maga, J.A.: Capsicum. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 6, 177 (1975)
- Masanetz, C., Grosch, W.: Hay-like off-flavour of dry parsley. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 206, 114 (1998)

23. ماء الشرب، الماء المعدني وماء المائدة

Drinking Water, Mineral and Table Water

1.23 ماء الشرب Drinking Water

يشترط في ماء الشرب أن يكون صافياً، بارداً، عديم اللون والرائحة، خلواً من العوامل المرضية (المكروبات فيه جد قليلة)، تاماً في مذاقه، لا يسبب أي تآكل مادي، ولا يحتوي من المواد الذوابة إلا في الحدود الدنيا، ومن المعادن إلا بتراكيز دون 1 غ/ل. وقد اعتمدت في مختلف البلدان المعايير المعرفة بالقانون بشأن ماء الشرب، لاسيما حدود قيم المكروبات والتلوث. فعلى سبيل المثال، يعرض الجدول 1.23 حدود القيم كما تشترط في القانون الألماني بشأن مياه الشرب. يستقى ماء الشرب من العديد من المصادر، من الينابيع، والمياه الجوفية، والمياه السطحية. ففي المناطق ذات الكثافة السكانية المنخفضة تستخدم مياه الينابيع للشرب دون الحاجة إلى مزيد من المعالجة المسبقة وقد يكون الماء المتوفر لا يتواءم مع المتطلبات ولا بد عندئذ من بذل كثير من الجهد في تنقيته. يستحصل ماء الشرب في المناطق الجافة بنزع الملح من ماء البحر أو المياه المالحة الراكدة ويطبق لأجل ذلك تقنية التناضح العكسي باستعمال الأغشية نصف النفوذة مع الماء المعتدل الملوحة، والتبخير المتعدد المراحل، بأسلوب التبخير الومضي، مع ماء البحر.

1.1.23 المعالجة Treatment

يرشح الماء بادئ ذي بدء عبر طبقات من الجص والرمل المختلفة في أحجام حبيباتها وذلك لإزالة الجسيمات العالقة. يحول حمض الهيموميك، الذي قد يلون الماء بالأصفر أو البنسي، مع سلفات الألمنيوم إلى ندف دقيقة مهمتها تصفية الماء وترويقه، ويمكن من أجل مزيد من تحسين جودة الماء، اللجوء إلى العمليات التالية عند اللزوم. ينبغي أن لا يزيد ما يحتويه الماء من الحديد على 0.2 ملغ/ل الذي يوجد على شكل بيكاربونات، ومن المنغنيز على 0.05 ملغ/ل (الجدول 1.23). يمكن التخلص من الحديد بشكل هيدروكسيد الحديد (III) بالتهوية. ويطرسب المنغنيز أيضاً في هذه العملية بشكل MnO_2 إذا كانت pH أعلى 8.5. كذلك فقد طورت عمليات بيولوجية لنزع الحديد ونزع المنغنيز من الماء. وينبغي كذلك نزع حمض الكربونيك الحر، لأنه يهاجم الأنابيب. وتعتمد العملية المطبقة لنزع الحموضة على قساوة الماء وعلى تركيز حمض الكربون الحر. وتشتمل الطريقة الاعتيادية على التهوية والترشيح خلال صخور كربونائية (مثلاً، رخام أو مغنيزيت). ينجز تعقيم الماء عادة بالكلورة أو الأوزونة، ففي pH 6-8، يمرر غاز الكلور إلى الماء فيشكل عملياً فقط HClO و ClO- التي يعبر عنها، مع Cl_2 الذائب، بالكلور الحر. وينبغي في حالة الكلورة الزائدة التي تستهدف قتل المكروبات المعنّدة، التخلص من الكلور الزائد (< 0.1 ملغ/ل من الكلور الحر) وذلك باللجوء إلى SO_2 ، أو $Na_2S_2O_3$ أو Na_2SO_3 ثم الترشيح عبر سلفيت الكلسيوم أو الفحم. أما التعقيم بالأوزون فيمتاز بأنه لا يخلّف أية مواد كيميائية في الماء المعالج، وتزال المواد التي تؤثر في المذاق والرائحة بالترشيح عبر الكربون المنشط.

يمكن إنقاص التراكيز الشديدة الارتفاع من التترات (القيمة الحدية مبينة في الجدول 1.23) بالتعقيم بالجراثيم، أو بالتبادل الأيوني أو بالتناضح العكسي. تناقش فلورة الماء في 10.2.3.7.

الجدول 1.23: التحليل الكيميائي والفيزيائي لماء الشرب

القيمة الحدية ^{هـ}	المثبتات (المعامل)
	القيم العامة التي يجب قياسها
°م ²⁵	درجة الحرارة
9.5-6.5	قيمة pH
2000 ميكروسيمنز.سم ⁻¹	النقلية الكهربائية
5 ملغ أكسجين/ل ^ع	قابلية التأكسد ^ب
	القساوة
ملغ/ل	المكونات الفردية
150	الصوديوم
12	بوتاسيوم
— ^ع	كلسيوم
50	مغنيزيوم
0.2	حديد
0.05	منغنيز
0.2	ألنيوم
0.5	أمونيوم
0.01	فضة
240	سلفات
0.04	زرنينخ
0.04	رصاص
0.005	كادميوم
0.05	كروم
0.05	نيكل
0.001	زئبق
0.05	سيانيد
1.5	فلوريد
50	تترات
0.1	نترت
0.0002	العطريات عديدة الحلقات
0.025	الهيدروكربونات محسوبة بشكل كربون المذبات الحاوية على الكلور
	مجموع 1,1,1-ثلاثي كلوروايثان وثلاثي كلورواثيلين ورباعي كلورائيلين وثنائي كلورميثان
0.003	رباعي كلوريد الكربون
0.0001 ^د	المبيدات الحشرية، البيفيل والترفينل
0.2	المواد الفعالة سطحياً

^ا القيمة الحدية مأخوذة من قانون مياه الشرب الصادر في 5 كانون الأول 1990 (BGBL). 1ص 2612 كانون الثاني 23، 1991

(BGBL، 1، ص 277).

^ب يكشف عن المواد العضوية بالأكسدة، مثلاً بالبرمنغنات.

^ع لا حاجة للقيمة الحدية.

^د لكل مادة فردية.

2.1.23 Hardness القساوة

تشير قساوة الماء الكلية إلى إجمالي تركيز المعادن القلوية الترابية من الكالسيوم والمغنيزيوم مقدرة بالميلي مول/ل. أما تركيز السترونشيوم والباريوم فلا يؤخذ بالحسبان بسبب ضآلته. تطبق العلاقة التالية من أجل التحويل إلى الدرجة الألمانية في القساوة (°d): قساوة 1 ميلي مول/ل = 5.61 °d. يعطي الجدول 2.23 عوامل تحويل درجة القساوة في البلدان الأخرى. يقتضي في تقييم الماء اتباع خطى القساوة المعطاة في الجدول 3.23.

الجدول 2.23: عوامل تحويل درجة القساوة	
أيونات المعدن القلوي الترابي (ميلي مول/ل)	القيمة
1.00	القساوة ^a
0.18	1 درجة القساوة الألمانية (°d)
0.14	1 درجة القساوة الإنكليزية (°e)
0.10	1 درجة القساوة الفرنسية (°f)
0.01	1 درجة القساوة في USA ^b (US)

^a يعبر عن القساوة هنا بتركيز كمية المادة (ميلي مول/ل). فيما يلي العلاقات:
 $1 \text{ ملغ/ل } \text{Ca}^{2+} = 0.025 \text{ ميلي مول/ل}$ ، $1 \text{ ملغ/ل } \text{Mg}^{2+} = 0.041 \text{ ميلي مول/ل}$
^b $1 \text{ US} = 10 \text{ جزء بالمليون من } \text{CaCO}_3$.

الجدول 3.23: تصنيف في خطوات القساوة			
الخطوة	مجال القساوة (ميلي مول/ل)	درجة القساوة (°d)	الخواص
1	< 1.3	< 7	طري
2	1.3–2.5	7–14	متوسط القساوة
3	2.5–3.8	14–21	قاس
4	> 3.8	> 21	قاس جداً

تقييم الماء يشمل تقديراً موافقاً لخطوات القساوة المبينة في الجدول 3.23 تتحول الكربونات الهيدروجينية الذوابة في الماء بالتسخين إلى كربونات، وبالغليان يترسب جزء من أملاح الكالسيوم بشكل CaCO_3 القليلة الذوبان. يدعى هذا الجزء من القساوة: قساوة الكربونات.

3.1.23 التحليل Analysis

يحدد القانون في كثير من البلدان مدى تحليل ماء الشرب وموافقته. ويهدف التحليل، فضلاً عن مراقبة الحالة الصحية لكل من مصادر المياه وماء الشرب المعالج لهذه الغاية، إلى الحفاظ على القيم الحدية في الماء. يبين الجدول 1.23 أن مجال تحليل الماء الشامل أمر شائك ومن المسائل التي أثبتت مؤخراً موضوع احتمال تلوث مصادر مياه الشرب ببقايا الأدوية. أظهرت اختبارات موضوعية أن تراكيز العقاقير من النوع المستمر البقاء، مثلاً حمض الكلوفيرينك الذي اكتشف في مياه الشرب، هو أدنى كثيراً من عتبة الفعالية العلاجية في الإنسان لكن هذا الأمر لا يمكن تجاهله على المدى البعيد.

2.23 الماء المعدني Mineral Water

يأتي الماء المعدني من الينابيع الصحية الحالية من العيوب المحمية من التلوث. ويتصف بأن له تأثيراً ذا وجهين، تغذوي وفيزيولوجي، نظراً لمحتواه المعدني.

ترجع عملية هيمية المياه المعدنية في كثير من البلدان إلى سلطة الدولة التي تضبط كذلك تركيبها، وليس ثمة إلا القليل المسموح به من ترطيبات لتحسين النوعية، تشمل هذه فصل مركبات الحديد والسلفات، والنزع الكامل أو الجزئي لحمض الكربون الحر، وإضافة ثنائي أكسيد الكربون. تعباً المياه المعدنية في زجاجات مباشرة لدى النبع. وقد حدد القانون المسموح به من المعادن الثقيلة وضبط التلوث بتحديد القيم المسموح بها.

يبين الجدول 4.23 تصنيف المياه المعدنية ومواصفاتها. ويحكم القانون في ألمانيا، مواصفات الماء المستخدم في الأهداف العلاجية (ماء الدواء) بسبب تركيبه الكيميائي، فهو يخضع للقانون الذي يحكم توصيف وإنتاج الأدوية.

الجدول 4.23: تصنيف المياه المعدنية

التوصيف	الشروط اللازمة
محتوى معدني منخفض	الباقى الصلب = محتوى الماء المعدني ≥ 500 ملغ/ل
محتوى معدني شديد الانخفاض	الباقى الصلب ≥ 50 ملغ/ل
محتوى معدني عالي	الباقى الصلب < 1500 ملغ/ل
محتوى البيكربونات	الكربونات الهيدروجينية < 600 ملغ/ل
محتوى السلفات	السلفات < 200 ملغ/ل
محتوى الكلوريد	الكلوريد < 200 ملغ/ل
محتوى الكالسيوم	الكالسيوم < 150 ملغ/ل
محتوى المغنيزيوم	المغنيزيوم < 50 ملغ/ل
محتوى الفلوريد	الفلوريد < 1 ملغ/ل
محتوى الحديد	حديد ثنائي التكافؤ < 1 ملغ/ل
محتوى الصوديوم	الصوديوم ≥ 200 ملغ/ل
ملائم لتحضير أغذية الأطفال حديثي الولادة	الصوديوم ≥ 20 ملغ/ل، التترات ≥ 10 ملغ/ل، النتريت ≥ 0.02 ملغ/ل
ملائم للتغذية المنخفضة الصوديوم	الفلوريد ≥ 1.5 ملغ/ل
ماء حامضي	الصوديوم > 20 ملغ/ل
	ثنائي أكسيد الكربون من منشأ طبيعي < 250 ملغ/ل

3.23 ماء المائدة TableWater

يحضر ماء المائدة من الماء المعدني وماء الشرب و/أو ماء البحر، باستخدام NaCl و CaCl_2 و Na_2CO_3 و NaHCO_3 و CaCO_3 و MgCO_3 و CO_2 . ويمكن تسميته (ماء الصودا) إذا احتوى 570 ملغ/ل على الأقل من NaHCO_3 مع ثنائي أكسيد الكربون. أما صنف الماء المسمى (سلتر) فهو ماء صودا آت من السلتر في اللاهن.

4.23 المراجع

1988
Weingärtner, H. et al.: Water. In: Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry. 5th Edition, Volume A28, p. 1, VCH Verlag, Weinheim, 1996

Heberer, T., Stan, H.-J.: Arzneimittelrückstände im aquatischen System. Wasser & Boden 50(4), 20 (1998)
Höll, K.: Wasser, Walter de Gruyter, Berlin, 1979
Quentin, K.-E.: Trinkwasser. Springer-Verlag: Berlin.

H.-D. Belitz
W. Grosch
P. Schieberle

كيمياء الغذاء

بقي هذا الكتاب، لأكثر من عقدين من الزمن، الكتاب المتقدم والرائد، والمرجع سهل الاستعمال في كيمياء الغذاء وتقنياته. وقد أعيدت كتابة طبعته الرابعة المنقحة والموسعة، للكتاب الأصلي، حيث غطت المواضيع المتنوعة مثل التقصي عن الأكريلاميد، وعالجت بعمق مواضيع التحسس الغذائي (الأرجية الغذائية)، والمشروبات الكحولية، والستيرويدات النباتية. وتمت المحافظة على السمات الثابتة في الطبقات السابقة إذ:

- تضمن الكتاب ما يزيد عن 600 جدول، و 500 شكل توضيحي وما يقارب 1100 صيغة بنيوية للمكونات الغذائية.
- تم ترتيب الكتاب منطقياً حسب مركبات الغذاء وسلعه.
- ألحق بالكتاب فهرس موسع وشامل.

تزود هذه الميزات الطالب والباحث في علوم الغذاء وتقانات الأغذية والكيمياء الزراعية والتغذية بنظرة ثاقبة في كيمياء الغذاء وتقنياته. تجعل هذه السمات مجتمعة هذا الكتاب مرجعاً علمياً نفيساً للكيميائيين، وكيميائيي الغذاء، وتقنيي ومهندسي الغذاء، والكيميائيين الحيويين، والتغذويين، ومحليي الغذاء الكيميائيين، والعاملين في البحوث الزراعية، والصناعات الغذائية، والتغذية، ومختبرات الرقابة الغذائية.