الاسمرار الإنزيمي في الخضر والفواكه: التحديات والحلول المبتكرة لتحسين الجودة

طاهر جخيوة[1]، الطيب برمضان[2]

[1]ماستر في الكيمياء الحيوية التطبيقية، جامعة عمار ثليجي، الأغواط

aminebiochimiste25@gmail.com

[2]أستاذ بالمدرسة العليا للأساتذة طالب عبد الرحمن، الأغواط

مقدمة

نشهد يوميًا إنتاج ومعالجة وشحن الأطنان من الفواكه والخضروات في شروط وظروف مدروسة، وذلك بهدف تمكين الإنسان من اقتنائها وتناولها طازجة وسليمة. ورغم هذه الاحتياطات، فإن العديد من هذه المنتجات قد لا تصل إلى المتاجر في حالتها السليمة والجيدة للاستهلاك. فبعض الفواكه والخضروات، مثل المشمش والفطر والخس وغيرها، يظهر عليها اسمرار يؤدي إلى تغير في اللون والطعم والقيمة الغذائية، وذلك مع مرور الوقت. يُطلق على هذا التحول اسم "ظاهرة اللون البني الإنزيمي" أو "عملية الاسمرار الإنزيمية" (Enzymatic browning).

تُعدّ حالة الاسمرار الإنزيمي للأغذية أحد مشاكل فقدان جودة الفواكه والخضروات، على الرغم من أنها لا تجعل الطعام ضارًا عند تناوله. كما أن الغسيل بالماء لا يكفي في منع التلون ولا إضعاف فعاليته. وتُعرف هذه الظاهرة بأنها أحد التفاعلات الشائعة التي تحدث بعد الحصاد، أثناء جمع الفواكه والخضروات وتخزينها، وكذلك في المنتجات الغذائية وحتى المأكولات البحرية. يؤدي هذا التحول اللوني البني غير المرغوب فيه إلى تدهور المظهر، وانخفاض مدة الصلاحية، وتراجع جودة الغذاء، مما يساهم في زيادة هدر الطعام ويترتب عليه خسائر كبيرة مرتبطة بتكلفة إنتاج الأغذية [1].

تُعدّ عملية الاسمرار من بين عمليات الأكسدة المعروفة في مجال علوم الأغذية، خاصة لغنى العديد من الأغذية، مثل التفاح والبطاطا الحلوة، بالمركبات الفينولية المسببة لهذه الظاهرة. وقد أصبح هذا الإشكال موضوعًا ذا اهتمام وبحث في تخصص تكنولوجيا الصحة والغذاء، بهدف فهم آلية الاسمرار الإنزيمي وطرق التعامل معه. الأمر الذي يمكّن الباحثين والمصنعين من تحسين جودة المنتجات الغذائية، وتقليل الأضرار الناتجة عن هذه الظاهرة، والمساهمة في تحقيق فوائد اقتصادية وصحية للمستهلكين [13].

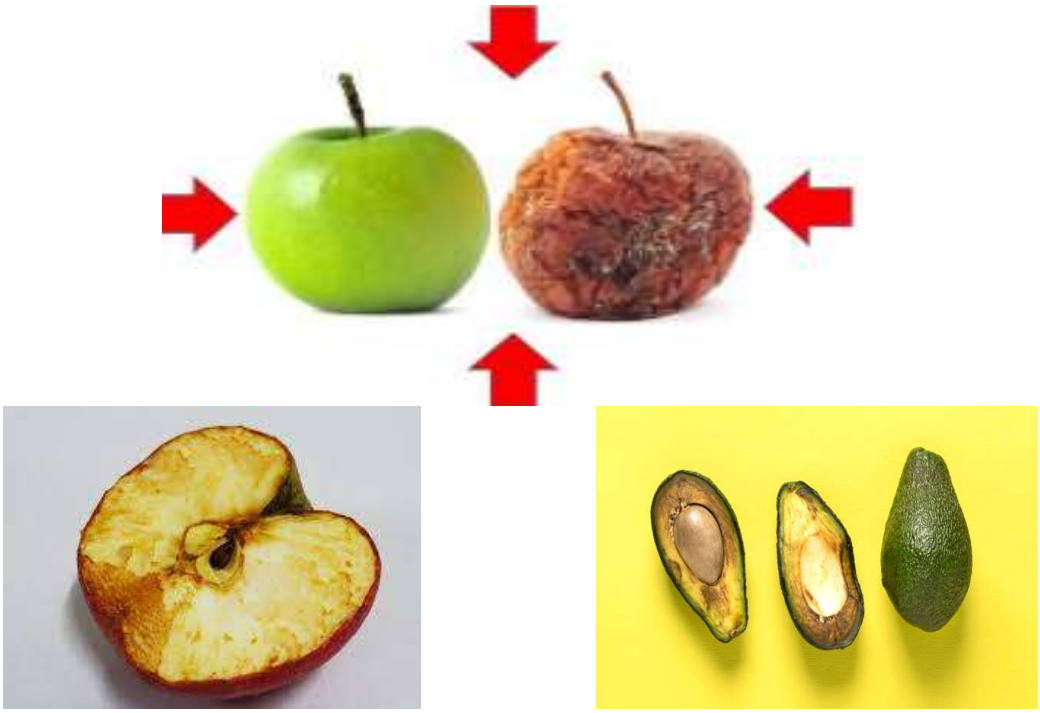
سنحاول من خلال هذا المقال إعطاء وصف علمي لظاهرة الاسمرار الإنزيمي في الأغذية، بدءًا من تعريف الظاهرة وأسبابها، وصولًا إلى شرح المكونات والمركبات الأساسية والعمليات الكيميائية المرتبطة بها. كما سنتطرق إلى تأثير الاسمرار الإنزيمي على جودة الأغذية وتغيّر الخصائص الفيزيائية والكيميائية للأطعمة. وعلاوة على ذلك، سنرصد أهم الاستراتيجيات المتبعة للحد من هذه الظاهرة، بهدف تحسين جودة المنتجات الغذائية.

1. تفاعلات الاسمرار الإنزيمي وآليات حدوثه في الأغذية

يؤثر الاسمرار سلبًا على القيمة التجارية للعديد من المنتجات الزراعية، مثل فواكه التفاح والموز والخيار والعنب والمانجو والكمثرى والخوخ والمشمش، وخضروات الباذنجان والخس والبطاطس، وحتى بعض الحبوب. وعلى الرغم من أننا عادة ما نربط الاسمرار الإنزيمي بتغيرات لونية غير مرغوب فيها في الأغذية، إلا أن له بعض الجوانب الإيجابية أو الأدوار المفيدة في بعض الحالات الطبيعية والصناعية. وفيما يلي بعض الأمثلة على "الاسمرار الإنزيمي الإيجابي":

1.1. تكوين اللون والنكهة في بعض الأطعمة والمشروبات

خلال عملية تخمير الشاي، التي تتضمن أكسدة أوراق الشاي، تلعب إنزيمات البوليفينول أوكسيداز دورًا حاسمًا في أكسدة مركبات الكاتشين (Catechins) الفينولية. وتؤدي هذه الأكسدة إلى تكوين مركبات الثيافلافين (Theaflavins) والثياروبيجين (Thearubigins)، وهي المسؤولة عن اللون البرونزي المميز والنكهة والرائحة الفريدة للشاي الأسود [3][5]. ويُظهر الشكل1 أدناه آثار التحول البني في بعض الفواكه.



الشكل 1: آثار التحول البني في بعض الفواكه

تشمل تفاعلات الاسمرار الإنزيمي تلك التي تقوم بها إنزيمات الأوكسيديز متعدد الفينول، وهي إنزيمات موجود في الأطعمة. وعلى عكس ذلك، فإن الاسمرار غير الإنزيمي ينتج عن تفاعلات ميلارد (Maillard Reactions)، وتفاعلات الكرملة أو التكرمل (Caramelization Reactions)، والتفاعلات البنية لحامض الأسكوربيك.

ويؤثر هذا التفاعل على القيم الغذائية للأطعمة، من خلال فقدان القيمة الغذائية وتغير اللون وتدهور الجودة الحسية للطعام [4].

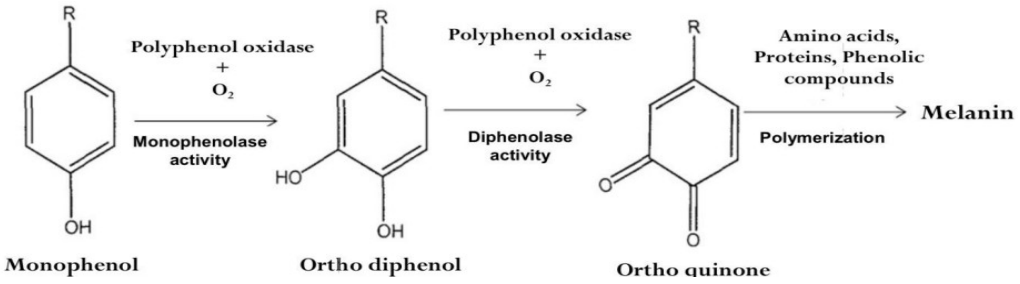
2.1. أسباب الاسمرار الإنزيمي

يتحكم في معدل التسمير الإنزيمي عدد من العوامل، من أبرزها تركيز إنزيمات البوليفينول أوكسيداز (Polyphenol oxidase; PPO)، إذ إن وجود هذه الإنزيمات بكميات كبيرة قد يُسرّع من عملية التسمير. كما أن كمية ونوعية المركبات الفينولية الموجودة في الفواكه والخضروات لها أثر كبير في حدوث التسمير. أما فيما يخص العوامل الفيزيائية، فيمكن لدرجات الحرارة العالية أو المنخفضة أن تؤثر على نشاط الإنزيمات وتفاعلات الأكسدة. كذلك يؤثر مستوى الحموضة (pH) في نشاط الإنزيمات وفعالية التفاعل، ويُعدّ توفر الأكسجين داخل الأنسجة عاملًا محركًا وضروريًا لتفاعلات الأكسدة. وعلاوة على ذلك، قد تُسهم إنزيمات إضافية، مثل إنزيم البيروكسيداز في تفاعل الاسمرار العام في بعض الفواكه والخضروات [7].

3.1 آليات حدوث الاسمرار الإنزيمي

يُعدّ الاسمرار التأكسدي أو الإنزيمي تفاعلًا يحدث بين إنزيم البولي فينول أوكسيديز والمركبات الفينولية بوجود الأكسجين الجوي (O_2). ويحدث هذه التفاعل عندما تتعرض الثمرة لجروح خارجية، أو بعد تقطيعها أو تقشيرها، حيث يصبح الأكسجين الخارجي على تماس مباشر مع النسيج النباتي الذي كان محميًا بالقشرة. ونتيجة لهذا التفاعل، تتحول الفينولات الأحادية (Monophenols) إلى فينولات ثنائية (Diphenols)، ثم إلى مركبات الكوينون (Quinones) عديمة اللون، والتي تتجمع بدورها (تتبلمر) وتتفاعل مع الأحماض الأمينية وبروتينات الأنسجة، منتجة صبغة ذات لون بني تُعرف بصبغة الميلانين (Melanin) [12].

ملاحظة: يُعدّ الكوينون المنتج الأولي لعملية الأكسدة، حيث يتكاثف بشكل متكرر ليؤدي إلى إنتاج الميلانين، وهو بوليمر بني غير قابل للذوبان. فعلى سبيل المثال، في ثمرة التفاح، يتواجد إنزيم الفينولاز والفينول داخل الخلية. وعند تقطيع التفاح، تتعرض لأكسجين الهواء، مما يؤدي إلى تحويل الفينول إلى صبغة الميلانين ذات اللون البني. وقد تم توضيح هذا التفاعل في الشكل 2.



الشكل 2: تشكل الميلانين أثناء التفاعل البني الإنزيمي

كما ذكرنا سابقًا، فإن الاسمرار قد ينشأ نتيجة للأكسدة الإنزيمية وغير الإنزيمية، وكلاهما يؤدي إلى تكوين مركبات الكينونات. وتجدر الإشارة أيضًا إلى أن درجة الاسمرار ترتبط بمركبات البروسيانيدينات (Procyanidins)، وهي عبارة عن تانينات مكثفة، بالإضافة إلى الكاتيشينات الأحادية أعلى مركبات وأنواع الفينولات الأخرى.

تحتوي معظم الأنسجة النباتية على أنزيم PPO، غير أن فعاليته تختلف من نبات إلى آخر، كما تختلف تراكيز المركبات الفينولية من ثمرة إلى أخرى. إضافة إلى ذلك، فإن مستويات PPO في النسج تتباين تبعًا لمرحلة نضج الثمرة وظرف النمو. لذلك، لا يحدث الاسمرار بالمعدل ذاته في جميع المواد الغذائية ولا في جميع مراحل نمو النبات والثمرة.

تلعب ركائز الإنزيم الفينولية دورًا مهمًا في تحديد شدة الاسمرار، وتختلف من محصول إلى آخر. فعلى سبيل المثال، يُعدّ الكاتيشين الركيزة الرئيسية في العنب والشاي، بينما يوجد حمض الكلوروجينيك بوفرة في التفاح والبطاطس وعباد الشمس والبطاطا الحلوة والباذنجان. أما في القمح، فحمض الفيروليك هو الركيزة الرئيسية [8] [11].

ولذلك، فإن تحديد معدل الاسمرار الإنزيمي في الفواكه والخضروات يعتمد على عدة عوامل نذكرها كالآتي :

- تركيز الأوكسيديز متعدد الفينول،
- تركيز المركبات الفينولية الموجودة،
- مستوى الرقم الهيدروجيني ودرجة الحرارة،
- توفر الأكسجين في الأنسجة.

4.1. التأثيرات البيئية

تُعدّ تفاعلات الاسمرار شديدة الحساسية للعوامل البيئية، إذ إن التعرض للأكسجين يُمثّل عاملًا أساسيًا لبدء التفاعل الإنزيمي. لذا، تُعتبر تقنيات الحد من تلامس الأكسجين، مثل استخدام الماء المُحمَّض أو مضادات الأكسدة، من

الاستراتيجيات الفعّالة للحد من الاسمرار. بالإضافة إلى ذلك، يمكن للمعالجات الفيزيائية، مثل المعالجة الحرارية والتبريد، أن تبطئ أيضًا النشاط الإنزيمي وتحافظ على جودة المنتجات الطازجة.

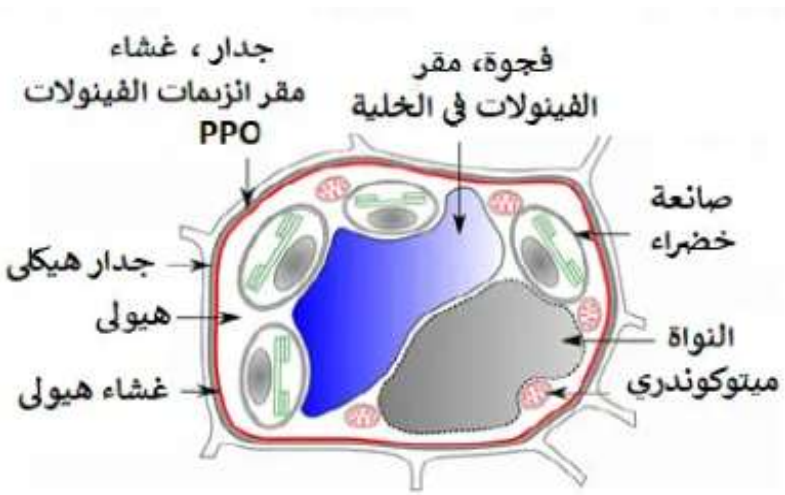
إن فهم هذه الديناميكيات المعقدة للاسمرار الإنزيمي يسمح بتحسين تقنيات معالجة الأغذية وإدارة جودة المنتجات بشكل أفضل والتحكم في سلسلة توريد الأغذية على نطاق واسع [9].

2. الإنزيمات المتدخلة في الاسمرار الإنزيمي

الاسمرار الإنزيمي للفواكه والخضروات هو عملية يتم فيها أكسدة الفينولات بواسطة إنزيمات مثل الفينولاز إلى الأوكوينونات، التي تتبلمر بسرعة لتشكيل أصباغ بنية. تتضمن مجموعة الفينولاز إنزيمات مثل: الفينول أكسيداز، الكريسولاز، الدوبا أكسيداز، الكتيكولاز، الأوكسيديز متعدد الفينول، أوكسيديز البطاطا، اللاكاز، التيروسيناز، أوكسيديز البطاطا الحلوة، بيروكسيداز العنب. ومن بين جميع هذه الإنزيمات، حظيت الأوكسيديزات متعددة الفينول (PPO) بأكبر قدر من الدراسة فيما يتعلق بظاهرة الاسمرار في الفواكه والخضروات [11].

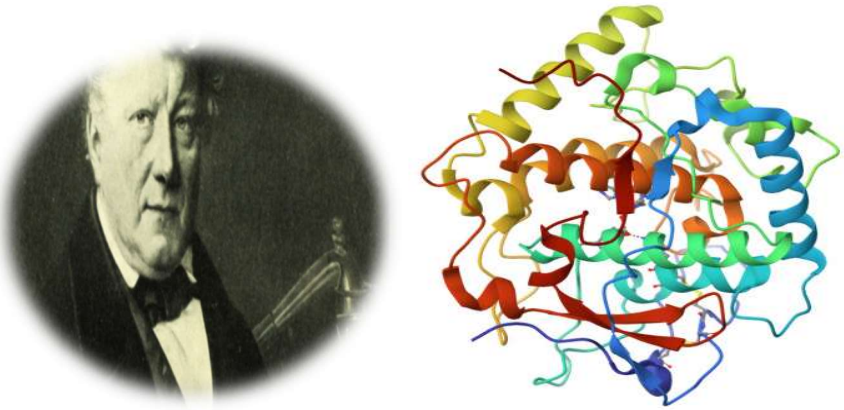
يُعدّ إنزيم بوليفينول أوكسيداز إنزيمًا يحتوي على النحاس ومشفرًا في النواة، وينتمي إلى عائلة إنزيمات الأكسدة والاختزال (Oxidoreductase). يتكون هذا الإنزيم عادةً من ثلاثة أجزاء رئيسية: ببتيد بلاستيدي، ومركز نشط به أيون النحاس، ونهاية كربوكسيلية (C-terminal).

في النباتات، يتولى الببتيد الناقل مهمة توجيه طلائع هذا الإنزيم إلى البلاستيدات، حيث تتم معالجته إلى شكله الناضج ويصبح وظيفيًا. تتراوح الكتل الجزيئية لإنزيمات البوليفينول أوكسيداز بين 12 و400 كيلو دالتون، ويعزى هذا التفاوت إلى وجود أشكال بوليميرية مختلفة للإنزيم؛ إذ يمكن أن يوجد على شكل مونومير، كما هو الحال في بذور عباد الشمس، أو على شكل رباعي، كما هو الحال مع التيروزيناز في الفطر [12].



الشكل3: رسم تخطيطي يوضح مكان تواجد إنزيم PPO المسؤول عن أكسدة الفينولات داخل الخلية النباتية

تم اكتشاف الأوكسيديز متعدد الفينول (الشكل 4) لأول مرة على يد العالِم شونبين (Schönbein) عام 1856 في نبات الفطر، حيث أظهر أن هذا الإنزيم يُسرّع العملية التأكسدية، لا سيما عندما يكون الرقم الهيدروجيني في النطاق بين 5 و7. ويتواجد هذا الإنزيم أيضًا في بعض أنواع البكتيريا والفطريات واللافقاريات والنباتات بالإضافة إلى جميع الثدييات [14].



الشكل4: البنية البلورية لإنزيم PPO

يُظهر الجدول التالي بعض خصائص إنزيم البوليفينول أوكسيداز في بعض أنواع الفواكه.

الجدول 1: خصائص إنزيم البوليفينول أوكسيداز في بعض الفواكه

الفاكهة	الركيزة	درجة الحرارة المثلى °م	درجة الحموضة المثلى	المرجع
التفاح	كاتيشول	15	7	Oktay et al. (1995)
الموز		30	7	Unal (2007)
فراولة		25	5	Dalmadi et al. (2006)
عنب	حمض الكلوروجينيك الكاتيشين	25	5	Rapeanu et al. (2006)
دقلة نور	4 ميثيل كاتيشول	35	6,4	Daas Amiour et Hambaba(2016)
تمور		40	7,2	Daas Amiour et Hambaba (2016)

لماذا كل هذه الجهود من أجل التخفيف من ظاهرة الاسمرار أو الوقاية منها؟

لقد تمّت دراسة الأساليب الحالية لفهم التحكم في تأكسد المنتجات الناتج عن إنزيم أوكسيداز البولي فينول، والبحث في استكشاف تقنيات حديثة لتحسين جودة المحاصيل، سواء من حيث التسويق أو التخزين المناسب. تواجه الفواكه الاستوائية، مثل البابايا والمانجو والأفوكادو، تحديات في عمليات الشحن إلى الأسواق البعيدة بسبب قابليتها السريعة للتلف، مما يجعل من الضروري تطوير استراتيجيات جديدة لتحسين مدة صلاحية التخزين والنقل لهذه الفواكه. وقد يسهم ذلك في تعزيز اقتصاديات الدول الاستوائية، وزيادة توافر الفواكه والخضروات في الأسواق العالمية على مدار السنة.

3. أساليب الحد من تفاعلات الاسمرار الإنزيمي

توجد العديد من الطرق للحد من الاسمرار الإنزيمي، إلا أن بعض هذه الطرق فقط يُستخدم عمليًا [2]، وذلك لأسباب تتعلق بالتكلفة أو السمية أو اللوائح التنظيمية أو التأثيرات السلبية على جودة المنتج [6]. وتتمثل هذه الطرق في:

- تعطيل الإنزيمات بالحرارة: من خلال عمليات السلق والبسترة.
- نقع الفواكه في ماء مالح أو محلى: مما يحد من وصول الأكسجين إلى الأنسجة.
- خفض درجة الحوضة (pH).
- إزالة الأكسجين من الوسط المحيط.

هل هناك دور التكنولوجيا الوراثية الحديثة في هذه العملية؟

سنحاول في ما يلي أن نقدّم موجزًا لدور الهندسة الوراثية في السيطرة على الاسمرار الإنزيمي:

- باستخدام تقنيات الهندسة الوراثية: يمكن تعديل جين إنزيم بولي فينول أوكسيداز بهدف خفض نشاطه أو تثبيطه.
- من خلال الهندسة الوراثية: يمكن تطوير إنزيمات أخرى تعمل على تثبيط نشاط الإنزيم PPO، ويمكن إضافة هذه الإنزيمات المثبطة كمكونات طبيعية في المنتجات الغذائية.
- وقد يتم كذلك تطوير إنزيمات بديلة لإنزيم PPO لا تسبب الاسمرار.

بشكل عام، توفر الهندسة الوراثية إمكانيات واعدة للتحكم في الاسمرار الإنزيمي، سواء عبر التعديل المباشر على الإنزيم أو إنتاج بدائل وإنزيمات مثبطة له [12].

4. الآفاق المستقبلية

تزداد شعبية الأعمال المتعلقة بالفواكه والخضروات المقطعة والطازجة نتيجة تزايد الطلب على الجودة من حيث الطزاجة والمظهر. يمكن لطرق المعالجة هذه، مثل التقطيع والتقشير، أن تؤدي إلى تغيرات سلبية في الجودة، مثل التحول البني الناتج عن أكسدة الإنزيمات، مما يقلل من القيمة الغذائية ويزيد من احتمال تكوين مركبات سامة.

تُشكل هذه الظاهرة تحديًا في مجال حفظ الأغذية وضمان جودتها. تشمل الرؤى المستقبلية للاستراتيجيات المبتكرة في التقليل من التأكسد، مثل استخدام مثبطات إنزيمية طبيعية أو صناعية مع التركيز على أمان المواد المستخدمة في إنتاج الغذاء، وتحسين ظروف المعالجة واستخدام تقنيات متقدمة مثل تحرير الجينات لتطوير محاصيل ذات ميولات منخفضة للتأكسد. إضافة إلى ذلك، يعمل الباحثون على استكشاف مواد تعبئة جديدة وابتكار علاجات مضادة للأكسدة، تهدف إلى الحفاظ على نضارة المنتجات الغذائية وجاذبيتها. ومن خلال دمج كل هذه الأساليب، تسعى صناعة الأغذية إلى تحقيق أهداف متعددة: إطالة العمر الافتراضي للمنتجات، تعزيز رضا المستهلك، تقليل حجم الخسائر الناتجة عن التلف.

من الضروري إجراء دراسات على فعالية التركيبات المختلفة من العلاجات لأن أي علاج فردي لا يمكنه بشكل فعال إطالة عمر المنتج الطازج المقطّع، بينما يعمل في الحفاظ على جودة وسلامة المنتج. من جهة أخرى قد تكون التكنولوجيا الوراثية الحديثة خياراً آخر للوقاية من التأكسد البني في الفواكه والخضروات في الحفاظ عليها وتقديمها للمستهلك بجودة غذائية عالية ومظهر سليم من الاسمرار الإنزيمي.

المراجع

[1] Anklam, E., H.-D. Belitz, W. Grosch, and P. Schieberle. Food chemistry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry,* 382, (2005): 10–11.

[2] Arbaoui, S., Soufi, S. and Bettaieb. T. In vitro control of oxidative browning: case of amaryllis (*Amaryllis belladonna* L.) / Contrôle du brunissement enzymatique en culture in vitro: cas de l'amaryllis (*Amaryllis belladonna* L.). *Journal of New Sciences,* 60 (2018) 3850–3855.

[3] Balentine, D. A., Wiseman, S. A. and Bouwens, L. C. M. The chemistry of tea flavonoids. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition,* 37(8) (1997) 693–704.

[4] Bharate, S. S., and Bharate, S. B. Non-enzymatic browning in citrus juice: chemical markers, their detection and ways to improve product quality. *Journal of Food Science and Technology,* 51(10) (2014) 2271–2288.

[5] Gupta, S., et al. Food browning, its type and controlling measures: A Review Article. *Chemical Science Review and Letters,* 11(44), (2022) 29–45.

[6] Ioannou, I. Prevention of enzymatic browning in fruit and vegetables. *European Scientific Journal,* 9(30), (2013).

[7] Martinez, M. V. and Whitaker, J. R. The biochemistry and control of enzymatic browning. *Trends in Food Science & Technology,* 6(6), (1995) 195–200.

[8] Moon, K. M., Kwon, E. B. Lee, B. and Kim, C. Y. Recent trends in controlling the enzymatic browning of fruit and vegetable products. *Molecules,* 25(12) (2020) 2754.

[9] Singh, B., Suri, K. Shevkani, K. Kaur, A., Kaur, A. and Singh, N. Enzymatic browning of fruit and vegetables: A review: improvements and innovations. In *Enzymes in Food Technology*, 63–78, Springer, Singapore, 2018.

[10] Sui, X., Meng, Z. Dong, T. Fan, X. and Wang, Q. Enzymatic browning and polyphenol oxidase control strategies. *Current Opinion in Biotechnology,* 81 (2023) 102921.

[11] Taranto, F. et al. Polyphenol oxidases in crops: Biochemical, physiological and genetic aspects. *International Journal of Molecular Sciences,* 18(2) (2017) 377.

[12] Wang, C., Meng, L., Zhang, G., Yang, X., Pang, B., Cheng, J., He, B. and Sun, F. Unraveling crop enzymatic browning through integrated omics. *Frontiers in Plant Science,* 15 (2024) 1342639.

[13] Whitaker, J. R. Polyphenol Oxidase. In *Food Enzymes: Structure and Mechanism*, edited by P. F. Fox, 271–307, Springer, Boston, 1995.

[14] Yuan, X., Zhan, Z., Lin, W., Zhang, C., and Wang, B. The membrane may be a key factor influencing browning: A mini review on browning mechanisms of fresh-cut fruit and vegetables from a multi-omics perspective. *Frontiers in Nutrition*, 12 (2025) 1534594.