

حفظ الأغذية بالمواد الحافظة

**Food Preservation by
Preservatives**

السيدة الأستاذة الدكتور / عصمت محمد صابر الزلاقي

الأستاذة بقسم علوم وتكنولوجيا الأغذية

كلية الزراعة - جامعة الإسكندرية

الناشر

مكتبة المعارف الحديثة

٢٣ ش تاج الرؤساء سببا باشا الإسكندرية

ت: ٥٤٤٥٥٥١ - ٥٨٢٦٩٠٢

19. حفظ الأغذية بالمواد الحافظة

Food Preservation by Preservatives

السيدة الأستاذة الدكتور / عصمت محمد صابر الزياتي

رقم الصفحة

1	مقدمة	1-19
1	المواد الحافظة للأغذية	2-19
4	الأكسام الرئيسية لمواد الحافظة للأغذية	3-19
6	للمواد الحافظة الطبيعية	1-3-19
6	السكر (السكروز)	1-1-3-19
7	للملح (كلوريد الصوديوم)	2-1-3-19
9	التوابل والزيوت العطرية النباتية	3-1-3-19
18	الصبغات النباتية ومشتقاتها	4-1-3-19
18	الهيومبولونات ، الليبولونات	5-1-3-19
20	حامض هيدروكسيل السيناموك ومشتقاته	6-1-3-19
21	الأوليوروبين	7-1-3-19
21	الكافيين ، الثيوفيلين ، الثيوبيرمين	8-1-3-19
22	الألكيسينات النباتية	9-1-3-19
23	الفانيلين	10-1-3-19
24	المواد الحافظة الكيماوية غير العضوية	2-3-19
24	ثنائي أكسيد الكبريت والكبريتيت	1-2-3-19
28	ثنائي أكسيد الكربون	2-2-3-19
29	فوق أكسيد الهيدروجين	3-2-3-19
30	الكلور ، أملاح الهيوكلوريدات	4-2-3-19
31	الأوزون	5-2-3-19
32	النترات والنترت	6-2-3-19

رقم الصفحة

34	المواد الحافظة الكيماوية والعضوية	3-3-19
34	حامض الخليك	1-3-3-19
35	ديهيدرو حامض الخليك	2-3-3-19
36	ثنائي خلات الصوديوم	3-3-3-19
37	حامض البنزويك	4-3-3-19
38	أسترات حامض بارا هيدروكسي البنزويك	5-3-3-19
40	حامض الستريك	6-3-3-19
41	حامض اللاكتيك	7-3-3-19
43	حامض البروبيونيك	8-3-3-19
44	حامض الساليسيليك	9-3-3-19
44	حامض الفورميك	10-3-3-19
44	حامض السكسينيك	11-3-3-19
44	حامض المالك	12-3-3-19
45	حامض الطرطريك	13-3-3-19
45	حامض السوربيك	14-3-3-19
49	الأحماض الدهنية متوسطة السلسلة	15-3-3-19
50	أسترات الأحماض الدهنية	16-3-3-19
51	المواد الحافظة الحيوية	4-3-19
51	البكتيريوسينات (مهلكات البكتيريا)	1-4-3-19
52	ثنائي الأسيتايل (الداي أسيتايل)	2-4-3-19
52	لبن ميكروجارد	3-4-3-19
53	الريوتيرين	4-4-3-19
54	النيسين	5-4-3-19
58	الليسوزايم	6-4-3-19
58	اللاكتوبيروكسيديز	7-4-3-19
59	التريهالوز	8-4-3-19

رقم الصفحة		
60	المواد الحافظة والأغذية محدودة التصنيع	5-3-19
60	مقدمة وتعريف	1-5-3-19
61	التبريد كعامل إعاقة وإجهاد	2-5-3-19
62	المواد الحافظة الطبيعية	3-5-3-19
62	الضغط الهيدروستاتيكي	4-5-3-19
62	نبضات المجال المغناطيسي المتذبذب	5-5-3-19
63	الومضات الضوئية	6-5-3-19
63	النبضات المكثفة لمجال كهربى قوى	7-5-3-19
67	مزايا تكنولوجيا معوقات النمو	8-5-3-19
69	مشاكل تطبيق تكنولوجيا معوقات النمو	9-5-3-19
71	المواد الحافظة وسلامة الأغذية	6-3-19
74	المراجع	

1.19 مقدمة

تقع مسئولية حماية المستهلكين للغذاء ، بجميع فئاتهم الإجتماعية والسنية، على كاهل الحكومات والمؤسسات ، التي لها علاقة بإنتاج وسلامة الأغذية ، وتكمن تلك الحماية فى منع أو خسر الفاقد فى الأغذية من حيث الكم والكيف ما أمكن ذلك ، مع الحفاظ على صحة المستهلك بما يضمن خلو الغذاء من المركبات الضارة الموجودة طبيعياً ، الملونة ، المضافة خلال مراحل الإنتاج ، التداول ، الحفظ ، التخزين .

يهتم منتج ومصنع الغذاء بالإسم التجارى Brand name لمنتجاته بما يكفل له المنافسة الشريفة مع الآخرين فى الأسواق المحلية والدولية وذلك لتلافى ما يعرض إنتاجه إلى هزات إقتصادية وتجارية عنيفة نتيجة تلف منتجاته ، تدهور جودتها أو حدوث ضرر ما لمستهلكيها . فإحداث المرض ، التسمم الغذائى ، إضافة مركبات كيميائية غير مصرح بها ، أو إضافة مركبات مصرح بها بتركيزات أعلى من تلك التى تحددها المواصفات القياسية المحلية والدولية للأغذية ، وغير ذلك من الممارسات الخاطئة ، يكون مرفوضاً وكفيلاً بالقضاء على سمعة تلك المنتجات وبالتالي إنحصارها من الأسواق . وهنا تظهر أهمية الجهات الرقابية فيما يتعلق بحفظ الغذاء بالطرق المختلفة والتى منها الطريقة التى يتم تناولها باستفاضة فى هذا الباب وهى حفظ الأغذية للمواد الحافظة المضافة .

19-2 المواد الحافظة للأغذية Food Preservatives

تشمل مضافات الأغذية Food additives العديد من المواد الطبيعية ، الكيماوية ، المشيدة التى تضاف إلى المنتج الغذائى خلال أى من مراحل الإنتاج، التصنيع ، التخزين ، التعبئة ، بهدف تحقيق خاصية معينة أو متطلب تصنيعى مرغوب، وإقلال الفاقد .

ويصل عدد مضافات الأغذية إلى 3750 مادة منها 3500 مادة تضاف لإعطاء نكهات معينة مرغوبة ، وهذه الأخيرة منها 250 مادة مشيدة والباقى زيوت عطرية .

المواد الحافظة للأغذية هى تلك المجموعة من مضافات الأغذية التى تلعب دوراً هاماً فى حفظ الغذاء ومنع أو الحد من تدهور خواصه ، إقلال الفاقد منه بما يكفل حماية المستهلك ودرء الخطر مع تحقيق عائد أكبر للمنتج ويصل عدد المواد الحافظة الكيماوية المصرح بها إلى 14 مادة أساسية . والمواد الحافظة للأغذية لها أهمية كبيرة فى مجالات ومواقع عديدة منها ما يلى:

(أ) حفظ المنتجات الغذائية في العديد من الدول النامية التي لا تتوفر فيها عوامل السلامة في إنتاج ، نقل ، تداول ، تخزين المنتجات الغذائية .

(ب) حفظ المنتجات الغذائية في المناطق الحارة مرتفعة الرطوبة حيث تساعد تلك الظروف على زيادة معدل نمو الميكروبات الضارة مما يمثل فاقداً كبيراً للغذاء مع أضرار صحية للمستهلك .

(ج) الأغذية مرتفعة الرطوبة ، الغنية في محتواها من الزيوت والدهون سريعة التزنخ لحفظها من التلف الحيوى بالإتزيماات الميكروبية .

(د) زيادة القدرة الحفظية كموامل مساعدة للحفاظ لبعض المنتجات الغذائية الخام، المبردة ، المبسترة ، المصنعة بطرق حفظ لا تكفل التخزين لمدد طويلة إذا استخدمت بمفردها .

(هـ) تطبيق طرق حفظ مستحدثة بدون استخدام درجات حرارة مرتفعة مثل تكنولوجيا الحواجز Hurdles concept وتكنولوجيا التجفيف في وجود التريهالوز .

التصريح باستخدام مادة حافظة للأغذية من حيث التركيز ، النوع ينطبق عليه، من حيث الأمان ، ما ينطبق على مضافات الأغذية عامة سواء على النطاق المحلى أو الدولي . وإذا كانت هناك ممارسات تصنيعية سليمة Good Manufacturing Practices (GMP) بما يكفل سلامة وجودة المنتج الغذائي كما هو الحال في الدول المتقدمة التي تتبع دستور الممارسات الصناعية السليمة GMP Code فإنه يمكن لحد كبير الإستغناء عن استخدام المواد الحافظة الكيماوية أو خفض التركيز المضاف منها ما أمكن ذلك ، مع التأكيد على أن إضافة المواد الحافظة لا يمكن أن تكون بديلاً عن إتباع طرق التداول السليم للأغذية من الناحية الصحية .

وتجدر الإشارة إلى أن عملية التخمر كوسيلة للحفاظ معروفة منذ القدم وإن لم يكن التفسير العلمى لذلك واضحاً في تلك الفترة . فقد عرف الرومان الكرنب المتخمر المعروف بالسواركراوت Sauerkraut ، كما عرف استخدام الفطريات في إعداد منتجات الصويا المتخمرة مثل السوفو Sofu ، التوفو Tofu ، التمبا Temph في الشرق الأقصى قبل الميلاد منذ 2000 B.C. ، كما أن استخدام الملح ، التوابل كمواد حافظة للأغذية يرجع إلى زمن بعيد يصل إلى 2700 B.C. .

ويمكن القول بأن تأثير الأحماض على تثبيط الميكروبات سواء عن طريق إضافة الأحماض مثل الخل أو عن طريق تكون الأحماض طبيعياً بفعل تخمر السكريات بواسطة الميكروبات قد عرف بالممارسات البدائية في حفظ الأغذية، كذلك الفشل في حفظ بعض المنتجات الغذائية باستخدام الحرارة قديماً ، عرف فيما بعد بأن ذلك يرجع إلى عدم توفر الحموضة الكافية حيث تكون الميكروبات أقل مقاومة للحرارة في الوسط الحامض كما هو الحال في الفواكه وعصير الطماطم ومنتجاتها مقارنة باللحوم، الأسماك ، الخضروات ومنتجاتها . ولذا فقد أصبح من الثابت علمياً أن إضافة الأحماض، إنخفاض رقم الـ pH من العوامل المساعدة على إستخدام جرعات تعقيم منخفضة في المعاملة الحرارية للأغذية المعلبة مثل الفواكه ومنتجاتها . كما أن إضافة أملاح النيتريت والنترات في منتجات اللحوم المعلبة للمعاملة حرارياً يضاعف من مقاومة بكتيريا *Clostridium botulinum* مما يجعل المنتج الغذائي أكثر أماناً عند الجرعات الحرارية المستخدمة للتعقيم التجارى لمثل تلك المنتجات .

ومن الجدير بالذكر أن هناك إتجاهاً متزايداً نحو إستخدام المواد الحافظة الموجودة طبيعياً في الأغذية وتلك التى تستخدم فى إنتاج وحفظ الأغذية مثل السكر، الملح، التوابل ، الزيوت الطيارة ، الصبغات النباتية ، الأحماض العضوية ، المركبات التى درج إستخدامها على أنها آمنة (Generally Regarded (Recognized) as Safe (GRAS) حيث أن إستخدام المواد الحافظة الطبيعية يعتبر أكثر أماناً ما لم تكن التركيزات المستخدمة التى يتطلبها نوع المنتج الغذائى ، مدة الحفظ متعارضة مع الناحية التغذوية لبعض الفئات مثل مرضى السكر فى حالة زيادة كمية السكر فى بعض المنتجات التى تتطلب زيادة تركيز السكر كعامل مؤثر على زيادة القدرة الحفظية، زيادة تركيز الملح فى حالة مرضى ضغط الدم المرتفع ، حالات الحساسية ، التى قد تتجم عن زيادة كمية التوابل والزيوت الطيارة خاصة لدى الأطفال . وتعمل المواد الحافظة للأغذية على منع أو الحد من الآثار غير المرغوبة لثلاثة عوامل رئيسية هي:

- (أ) التلف الحيوى الإنزيمى .
- (ب) التفاعلات الكيماوية .
- (ج) الأحياء الدقيقة ، الحشرات .

ويعتبر استخدام المواد الحافظة للأغذية من الموضوعات التي حظيت وما زالت تحظى بالدراسة ، المناقشة ، البحث في العديد من المحافل العلمية المحلية والدولية مما يستلزم في كثير من الأحيان تعديل التشريعات المرتبطة بالغذاء تبعاً للتوصيات التي تصدرها الهيئات المختصة مثل إدارة الغذاء والدواء الأمريكية FDA، منظمة الأغذية والزراعة FAO ، منظمة الصحة العالمية WHO ، هيئة الطاقة الذرية AOAE ، الإتحاد الأوروبي EU، وتجدر الإشارة إلى أن التشريعات المرتبطة بسلامة الأغذية والمواصفات القياسية تنص على ضرورة أن تشمل البيانات التي على عبوات الأغذية أو بطاقتها ما يحتويه المنتج الغذائي من مواد مضافة ، عادة ما يكون لكل مادة حافظة كيميائية رقم خاص بها تبعاً لترقيمها في جداول المواد المضافة للأغذية وعلى سبيل المثال حامض البنزويك E210 حيث يشير الرمز E الذي يسبق الرقم إلى أن تلك المادة مصرح بإضافتها في دول الإتحاد الأوروبي ، ليس ذلك فحسب بل أنه تبعاً للمستجدات في نظم التجارة العالمية خلال القرن الحادي والعشرين فلقد استحدثت جداول للمواد المضافة للأغذية تشير إلى تطبيق نظام استخدام الحروف International Numbering System (INS) كترقيم دولي موحد بدلاً عن الرمز E أو غيره من نظم الترقيم الأخرى .

19-3 الأقسام الرئيسية للمواد الحافظة للأغذية

تقسم المواد الحافظة إلى مواد حافظة طبيعية مثل الملح ، السكر ، التوابل ، الزيوت الطيارة ، الصبغات النباتية ومشتقاتها ، مركبات كيميائية غير عضوية مثل ثاني أكسيد الكبريت ، ثاني أكسيد الكربون ، فوق أكسيد الأيدروجين ، الكلور ، الأوزون ، أملاح النترات والنترت ، مركبات كيميائية عضوية مثل بعض الأحماض الكربوكسيلية ، الأحماض الدهنية ومشتقاتها ، غازات التبخير . كما قد تستخدم بكتيريا حامض اللاكتيك ، المضادات الحيوية ، الإنزيمات كعوامل حفظ حيوية لحفظ بعض منتجات غذائية معينة . ويوضح شكل 1-19 رسماً تخطيطياً مبسطاً يجمع الأقسام الرئيسية للمواد الحافظة السائد استخدامها في الأغذية تحت ثلاثة أقسام رئيسية هي مواد من مصادر طبيعية ، كيميائية ، حيوية .

الأقسام الرئيسية للمواد الحافظة



شكل 1-19 رسم تخطيطي يوضح الأقسام الرئيسية للمواد الحافظة المستخدمة في حفظ الأغذية .

19-3-1 المواد الحافظة الطبيعية

تمثل المواد الحافظة الطبيعية مجموعة كبيرة من المنتجات التي تستخدم بكثرة في إنتاج العديد من المواد الغذائية المصنعة مثل المربى ، الجيلي ، المرملاذ ، الشراب ، العصائر ، المخلات ، الصلصات ، المتبلات ، الشوربات فهي إلى جانب دورها كمكون أساسي في التصنيع لها أهمية كبيرة كعوامل حفظ آمنة للمستهلك .

19-3-1-1 السكر (السكروز)

يستخدم سكر القصب أو سكر البنجر بكثرة في إنتاج العديد من المنتجات الغذائية ، هنا يكون للسكر دور أساسي للحفاظ إلى جانب إعطاء الطعم الحلو كما في منتجات الفواكه والخضروات مثل المربى ، الجيلي ، المرملاذ ، العصائر المركزة ، الشراب ، اللعائف مثل لعائف المشمش (قمر الدين) ، الجوافة والمانجو وغيرها ، المنتجات المجففة المسكرة ، الحلوى الطرية والصلبة .

ويعمل زيادة تركيز السكر على خفض النشاط المائي للمحلول أو للغذاء وبذا فإن إضافة السكر يعمل على زيادة القدرة الحفظية بما يتناسب عكسياً مع مدى خفض النشاط المائي للغذاء بما يمنع أو يثبط نمو العديد من أجناس البكتيريا ، الفطر ، الخميرة فيما عدا الأجناس المقاومة للضغط الأسموزي العالي . وتعتبر البكتيريا أكثر تأثراً بالتركيزات العالية من السكر بالمقارنة بالخمائر والفطريات حيث يمكن لبعض الخمائر والفطريات النمو في وجود تركيزات تصل إلى 60% من السكر بينما تهلك معظم البكتيريا عند هذا التركيز ، ويطلق على الميكروبات التي يمكنها النمو في تركيزات عالية من السكر المحبة للضغط الأسموزي العالي *Osmophiles* أما مجموعة الميكروبات التي لا يمكنها النمو في التركيزات العالية من السكر لكنها تتحملها فيطلق عليها المتحملة للضغط الأسموزي العالي *Osmoduric* ومن أمثلة الخمائر التي تتحمل والمحبة للضغط الأسموزي العالي *Saccharomyces rouxii* والتي يمكنها النمو في تركيزات عالية من السكر ، ومن أمثلة الفطريات فطر *Agpergillus glaucus* .

يرجع التأثير المثبط للميكروبات في المنتجات التي تحتوي تركيزات عالية من السكر إلى خفض نشاط الماء خاصة وأن تلك المنتجات تحتوي تركيزات كبيرة من السكر كما في عجائن ولعائف الفاكهة (30-40%) ، المربى ، الجيلي ، الشراب (65-69%) حيث يتراوح نشاط الماء بها بين 0.75-0.82 ويساعد إنخفاض رقم الـ pH في تلك المنتجات ، إضافة السترات والبنزوات في بعض منها والتسخين والتركيز والبسترة على مساعدة وزيادة الحفاظ حيث تعمل تلك المعاملات متعاونة على خفض العد الميكروبي وتثبيط الميكروبات وزيادة القدرة الحفظية .

وتحتوى المخبوزات على تركيزات من السكر تتراوح بين 20-50% ويكون نشاط الماء بها عالياً بين 0.83-0.90 وهذا ما يجعل هذه المنتجات منخفضة فى قدرتها الحفظية إلا أن إحتواءها على موارد حافظة أخرى مثل حامض البروبيونيك، حامض السوربيك تزيد من قدرتها الحفظية لحد ما خاصة ضد نمو الفطريات .

ويوضح جدول 1-19 العلاقة بين زيادة تركيز السكر فى المحاليل المائية وما يصاحب ذلك من إنخفاض النشاط المائى للمحلول وذلك فى محاليل السكر التى يتدرج تركيز السكر بها حتى الوصول إلى درجة فوق التشبع ، وهى عادة فى منتجات الحلوى الصلبة التى تتميز بارتفاع تركيز السكر بها إلى ما فوق التشبع مع إنخفاض نشاط الماء بها مما يجعلها من المنتجات الغذائية عالية القدرة الحفظية حتى عند درجة حرارة الغرفة ولمدد طويلة تفوق عدة أشهر .

19-3-1-2 الملح (كلوريد الصوديوم)

عرفت طريقة التمليح أو المعالجة بالأملاح كوسيلة بسيطة للحفاظ منذ 2000 BC بل أن تلك الطريقة استخدمت فى تمليح وتجفيف اللحوم، الطيور، الأسماك منذ 3000 BC وكان الملح يستخرج فى منطقة الشرق الأوسط من البحر الميت منذ 1200 BC.

استخدم الصينيون واليونانيون الأسماك المملحة بكثرة فى وجباتهم فى هذه الفترة ونقل الرومان طرق تمليح اللحوم والكرنب وإدخال مثل تلك المنتجات فى وجبات عديدة. كما أن هناك منتجات من نواتج تطل الأسماك معروفة فى فيتنام باسم Nuco-mam ، فى بورما باسم Nampla يعتبر الملح المضاف إليها مادة حافظة تمنع نمو الميكروبات المرضية .

كما أن تمليح السمك البورى لإنتاج الفسيخ ، تمليح المردين من طرق التمليح التى تتبع بالخبرة فى بعض المناطق فى جمهورية مصر العربية خاصة فى رشيد، دمياط ، كفر الشيخ .

تم عملية التمليح بالطريقة الجافة بوضع طبقات متبادلة من الملح والمادة الغذائية مثل الأسماك ، اللحوم ، الخضروات كما فى تمليح الزيتون أو بالتمليح الرطب عن طريق الغمر فى المحاليل الملحية عالية التركيز . يعتبر الملح مثبطاً لنمو الميكروبات عندما يصل تركيزه فى الوسط المائى إلى أكثر من 4% ويعتبر فعال بدرجة كبيرة كمادة حافظة عند تركيز 17% حول المادة الغذائية ولكن فى تلك الحالة يعتبر المنتج الغذائى غير معد للإستهلاك مباشرة نظراً لإرتفاع نسبة الملح به .

وتساعد إضافة أملاح النترات ، النتريت مع الملح فى معالجة اللحوم Meat curing على إستخدام تركيز أقل من الملح فى المنتج النهائى يتراوح بين 2.5-5.0% وهذا يزيد من القدرة الحفظية ويمنع نمو البكتيريا المسببة للتسمم الغذائى خاصة Clostridium botulinum ، مع إعطاء لوناً أحمرأ وردياً مميزاً لمنتجات اللحوم نتيجة تكون النيتروزوميوجلوبين الذى يتحول بالحرارة إلى لون أحمر ثابت يرجع إلى صبغة النيتروز هيموكروم بدلاً من اللون الرمادى الذى يتكون فى وجود الملح فقط وغياب أملاح النتريت والنترات ، وبذا فإن مخلوط النترات والنتريت والملح يعمل على تحسين اللون وزيادة حفظ منتجات اللحوم المعالجة للأملاح وكذا بعض منتجات الأسماك المملحة مثل الأنشوجة .

ويضاف الملح كمادة حافظة فى الجبن إلى جانب مواد حافظة أخرى مثل حامض السوربيك تبعاً لنوع الجبن ومحتوى الرطوبة به ، كما يضاف إلى الزبد والمارجرين حيث يذوب الملح فى الوسط المائى ، كما يستخدم الملح فى تخليل العديد من الخضروات مع إستخدام مواد مساعدة أخرى للحفظ مثل الخل كما فى تخليل الزيتون ، الخيار ، اللفت ، الجزر ، البصل ، الكرنب ، القرنبيط وغيرها ، وفى التركيزات المنخفضة من الملح عند إعداد المخللات للإستهلاك يمكن أن تستخدم البسترة كوسيلة مساعدة لإطالة فترة الحفظ نسبياً فى وجود كل من الملح ، الخل ، حامض اللاكتيك .

يعمل الملح على خفض النشاط المائى مما يقلل فرصة نمو الميكروبات المسببة للتلف وللتسمم الغذائى تبعاً لتركيز الملح المستخدم ويوضح جدول 1-19 العلاقة بين تركيز الملح والنشاط المائى للوسط ويمكن الرجوع إلى جدول 3-13 الذى يوضح الحد الأدنى للنشاط المائى اللازم لنمو بعض الميكروبات السائدة التى تسبب تلف الأغذية والأمراض والتسمم الميكروبى وهذا يتم تناوله تفصيلاً فى الباب الخاص بالأحياء الدقيقة وفساد الأغذية من سلسلة علوم وتقنية (تكنولوجيا) الأغذية وغيرها من المراجع المتخصصة .

جدول 1-19 : النشاط المائي لمحاليل كل من السكروز وملح الطعام عند بعض التركيزات .

التركيز جم / 100 جم من الماء		نشاط الماء Wa
ملح الطعام	السكروز	
1.75	11	0.99
7.01	25	0.96
8.82	78	0.95
10.34	93	0.94
13.50	120	0.92
16.54	144	0.90
19.40	169	0.88
22.21	194	0.86
23.55	208	0.85
24.19	220	0.84
27.29	243	0.82

المصدر : معدل عن (Lueck 1980) .

19-3-1-3 التوابل والزيوت العطرية والنباتية

تستخدم التوابل والأعشاب منذ الأزل بغرض إكساب الأغذية نكهات محببة. تعتبر التوابل منتجات نباتية طبيعية تنتمي إلى مجموعة الخضروات وتستخدم في صورة مفردة أو مخاليط من عديد منها . وتمثل التوابل أجزاء مختلفة من النباتات فقد تكون ثمار ، بذور، ريزومات ، أوراق ، قلف ، أجزاء زهرية ، أو أبصال كما يتضح من جدول 19-2 ببعض التوابل كأمثلة موضحة لذلك ، النباتات العطرية هي المصدر الرئيسي للتوابل ولمستخلصاتها . وتتم تلك النباتات في أنحاء كثيرة من العالم خاصة في جنوب شرق آسيا. تعتبر الهند من أكبر الدول المنتجة والمصدرة للتوابل . هناك أكثر من 70 نوع من التوابل عرفت رسمياً بواسطة المنظمة الدولية للمواصفات القياسية ISO (The International Organization of Standardization) .

جدول 19-2 : بعض التوابل التي تمثل أجزاء مختلفة من النباتات العطرية .

جزء النبات العطري	أمثلة لأنواع التوابل
الثمار	الفلفل الرومي ، الفلفل الأسود ، الحبهان
البذور	الكرابية ، الكسبرة ، الكمون ، المستردة (الخردل)
الجذمار (الريزوم)	الزنجبيل ، الكركم Tumeric
الأوراق	البردقوش ، الزعتر ، اللورى ، البقدونس
القلف	القرفة ، الكاسيا Cassia
الأجزاء الزهرية	القرنفل ، الزعفران
الأبصال	البصل ، الثوم ، الكرات أبوشوشة

المصدر : Weber 1988 .

الإستخدام السنوي على المستوى العالمى للتوابل فى صناعة الغذاء يقدر بما يفوق 120000 طن . يمثل الفلفل الأسود فقط 30% من كم التوابل فى التجارة الدولية ويصل هذا الكم إلى أكثر من 70% بإضافة القرنفل ، الحبهان ، القرفة ، جوزة الطيب. التوابل لها خواص وتأثيرات عديدة فى الغذاء تبعاً لمحتواها من الزيوت العطرية، الراتنجات الزيتية وتعتبر الأولى مركبات طيارة أما للثابتة فهى مستخلصات غير متطايرة وتختلف نسبة وجود تلك المركبات بين الأنواع المختلفة من التوابل، بل فى النوع الواحد منها، تبعاً لعوامل بيئية ، موسمية ، تصنيعية عديدة . وعلى سبيل المثال تتراوح نسبة الزيوت الطيارة فى الفلفل الأسود بين 1.0-3.5% ، فى جوزة الطيب بين 5.0-6.0% ، فى الكسبرة بين 0.5-2.5% ، تصل نسبة الراتنجات الزيتية غير المتطايرة إلى نسبة تتراوح فى الشطة بين 12-16% ، فى الفلفل الأسود بين 10-12% فى الجوزبيل بين 5-7% .

محتوى التوابل من الزيوت الطيارة يكون له التأثير الأساسى على رائحة التوابل حيث يمثل مخاليط من الأيدروكربونات مثل التربينات ومشتقاتها ، المركبات المحتوية على الأكسجين مثل الكحولات ، الأسترات ، الأدهيدات، الكيتونات، وغيرها. كما أن محتوى التوابل من الراتنجات الزيتية وهو الشق غير المتطاير يكون هو المسئول عن طعم ونكهة التوابل المميزة لكل نوع وتقسّم التوابل إلى خمسة مجاميع رئيسية تبعاً للخاصية الأقوى التى يمكن تمييزها حسياً والتي تتوقف أساساً على مكونات وطبيعة المركبات التى يتكون منها مخلوط المركبات المتطايرة وغير المتطايرة لكل نوع من التوابل . وجدول 19-3 يوضح

أمثلة من التوابل لكل مجموعة من المجموعات الخمس تبعاً للخاصة الأساسية التي يضيفها التابل عند تنوقه ، خلطه بالغذاء ، وهي النكهات والروائح الحريفة مع نفاذة ، العطرية، النفاذة العضية، إكساب لون مع النكهة . وقد عرفت الزيوت العطرية النباتية ومشتقاتها كمكسبات للنكهة منذ زمن بعيد، من أكثر الأغذية النباتية التي يشيع إستخدامها فى الوجبات الشعبية البصل، الثوم ، الكرات ، وتستخدم التوابل ومستخلصاتها على نطاق صناعى كبير فى العديد من منتجات الأغذية لما لها من خواص وظيفية متعددة مثل إعطاء نكهات ، لون، كمضادات للأكسدة ، مثبتات لنمو الميكروبات ، وبذا فإن التوابل إلى جانب أنها مواد طبيعية تحسن الذواص الحسية للغذاء فإنها لها دور هام كمواد حافظة طبيعية .

جدول 19-3 أقسام التوابل تبعاً للنكهة الأساسية والخاصية التي تضيفها عند خلطها بالغذاء .

أمثلة لأنواع التوابل	الخاصية
الفلفل الحريف بأنواعه وأصنافه ، الزنجبيل، الفلفل الحلو بعض أصناف منه (Paprika).	نكهة حريفة ، نفاذة
الرند ، القرفة ، القرنفل ، قشر جوزة الطيب، جوزة الطيب، الفلفل الحلو (فلفل البساتين) Pimento (allspice) .	نكهة عطرية
الثوم ، البصل ، الفجل الأحمر (فجل الخيل) .	نكهة نفاذة
الينسون، الكراوية، الكمون، شبت ، اللورى.	نكهة الأعشاب
الزعفران ، الكركم	إكساب لون

المصدر : Weber 1988.

التوابل كمضادات للنشاط الميكروبي

نال إستخدام بعض النباتات والتوابل كمضادات لنمو الميكروبات قدراً كبيراً من الأهمية والتطبيق حيث وصف الشاعر اللاتينى فيرجيل Virgil إستخدام الثوم لمعالجة عض الثعالب كما وصفه أبوقراط (أبولطب) Hippocrates لمعالجة الإتهاب الرئوى وإخراج القيح من الجروح ، ومازال إستخدام مستخلصات الثوم مستعملاً فى بعض المناطق فى العالم فى علاج الدوزنتاريا ، التيفود ، الكوليرا، كما يستخدم الكركم Tumeric فى تنظيف الجروح حيث انه عند تركيزات منخفضة يكون له تأثير مضاد لنمو البكتيريا .

وقد تبين أن معظم الميكروبات الممرضة التي قد توجد بالأغذية الحاملة لها حساسة لمستخلصات الثوم والبصل ويتوقف ذلك على السلالة ، الوسط الموجودة به. وقد وجد أن مستخلص الثوم له تأثير فعال على الخمائر والفطريات والبكتيريا الممرضة مثل:

<i>S. aureus</i>	<i>C. botulinum</i>
<i>B. Cereus</i>	<i>S. typhimurium</i>
<i>E. coli</i>	<i>Salmonella typhimurium</i>

والمركب الفعال في مستخلص الثوم هو الأليسين alicin ، كما يوجد العديد من المركبات العطرية التي لها تأثيرات فعالة ضد الميكروبات مثل الثيمول في الزعتر، مشتقات السيناميك في القرفة ، الأيوجانول في القرنفل، الفانيلين في الفانيليا، هذه المركبات فعالة بتركيزات ضئيلة جداً تصل إلى 5 ميكروجرام / مل $\mu\text{g/ml}$.

ويوضح شكل 19-2 التركيب البنائي لبعض المركبات التي توجد طبيعياً في النباتات التي تستخدم لإكساب الروائح والنكهات والتي لها أيضاً تأثير مضاد على النشاط الميكروبي .

ويوضح جدول 19-4 العديد من النباتات التي تستخدم لإعطاء النكهات المختلفة للأغذية والتي لها تأثير فعال ضد النشاط الميكروبي وتشمل العديد من المتبلات التي ينتشر استخدامها في الأغذية على النطاق المنزلي محلياً وفي العديد من الدول وكذا المستخدمة على النطاق الصناعي مثل البقدونس ، الريحان، الشبت، الشعير، ورق اللورى ، البرجموت، الكراوية، القرفة ، القرنفل، الكسبرة، الثوم، الجنزبيل، الليمون، اللوز، العرقسوس، المستردة، جوزة الطيب، البصل، البرنقال، الفلفل، حصا ألبان (روزماري)، الزعتر، الكركم، المستكة ، الحبهان، النعناع، وغيرها .

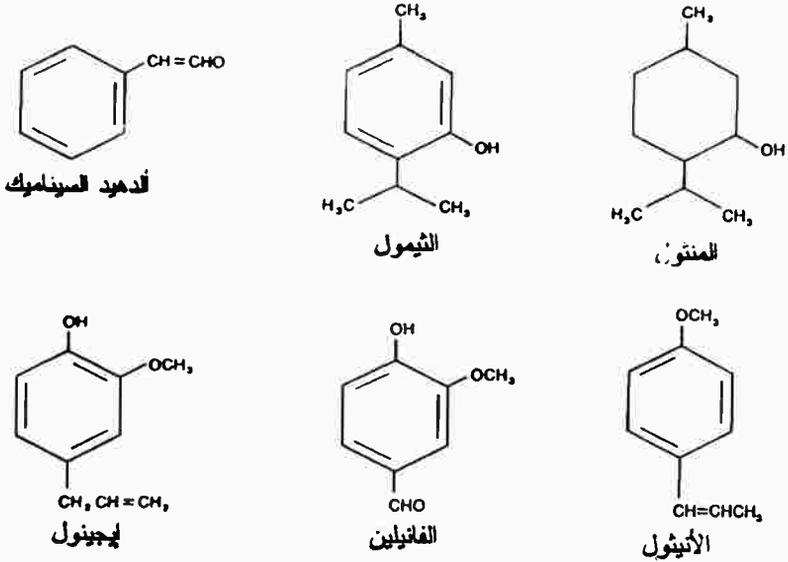
جدول 4-19 مجموعة التوابل التي تستخدم لإعطاء نكهات للأغذية ولها أيضاً تأثير مضاد للنشاط الميكروبي.

الإسم العلمي (اللاتيني)	الإسم بالإنجليزية	الإسم بالعربية
<i>Pimenta dioica</i>	Allspice (Pimento)	فلفل حلو
<i>Prunus amygdalus</i>	Almond (bitter)	لوز مر
<i>Archangelica officinalis</i>	Angelica	حميض الملاك
<i>Pimpinella anisum</i>	Anise	ينسون
<i>Ocimum basilicum</i>	Basil (sweet)	ريحان (زعر نندي)
<i>Kalmia latifolia</i>	Bay (laurel)	ورق اللوري
<i>Momordica fistulosa</i>	Bergamot	برجموت برى
<i>Nigella sativa</i>	Black-cumin	حبة البركة
<i>Carum carvi</i>	Caraway	كراوية
<i>Elettaria cardamomum</i>	Cardamom	جبهان
<i>Apium graveolens</i>	Celery	كرفس
<i>Cinnamomum sp.</i>	Cinnamon	قرفة
<i>Andropogon nardus</i>	Citronella	سنبل ندى
<i>Eugenia caryophyllata</i>	Cloves	قرنفل
<i>Coriandrum sativum</i>	Coriander	كسبرة
<i>Cuminum cyminum</i>	Cumin	كمون
<i>Curcuma longa</i>	Curcuma (Tumeric)	كركم
	Curry powder	كارى* (مخلوط مع كركم)
<i>Anethum graveolens</i>	Dill	شبت
<i>Imula helenium</i>	Elecampane	عشب القط الشامى (زنجبيل شامى)
<i>Foeniculum vulgare</i>	Fennel	شمر
<i>Trigonella foenum</i>	Fenugreek	حلبة
<i>Allium sativum</i>	Garlic	ثوم
<i>Zingiber officinale</i>	Ginger	زنجبيل
<i>Citrus midia, limonum</i>	Lemon	ليمون بلدى
<i>Glycyrrhiza glabra</i>	Licorice (Liquorice)	عرق سوس

* الكارى تابل مخلوط من الكركم أساساً مع توابل أخرى ونشا حتى تركيز 15% وملح بما لا يزيد عن 5% .

جدول 19-4 مجموعة التوابل (بقية)

الإسم العلمي (اللاتيني)	الإسم بالإنجليزية	الإسم بالعربية
<i>Citrus pusilla, limonum</i>	Lime (Egyptian)	ليمون بلدى حامض
<i>Myristica fragrans</i>	Mace	قشر جوزة الطيب
<i>Citrus aurantium</i>	Mandarin	يوسفى (يوسف أفندى)
<i>Marjorana hortensis</i>	Marjoram	بردقوش
<i>Ajuga iva</i>	Musky bugle	مسك
<i>Brassica nigra</i>	Mustard-black	خردل (بنور سوداء)
<i>Brassica elba</i>	Mustard-white	خردل (بنور بيضاء)
<i>Myristica f. houttyn</i>	Nutmeg	جوزة الطيب
<i>Allium cepa</i>	Onion	بصل
<i>Citrus aurantium</i>	Orange	برتقال
<i>Citrus a. amara</i>	Orange-sour	نارنج
<i>Origanum vulgare</i>	Oregano	شبيه الزعتر (بردقوش برى)
<i>Pimenta sp.</i>	Paprika	فلفل أحمر حلو
<i>Carum petroselinum</i>	Parsley	بقدونس (مقدونس)
<i>Mentha pulegium</i>	Pennyroyal	نعناع الماء (حبق)
<i>Piper nigrum</i>	Pepper-black	فلفل أسود
<i>Piper nigrum</i>	Pepper-white	فلفل أبيض (مقشور)
<i>Capsicum frutescens</i>	Pepper-cayenne	شطة ، فلفل حار
<i>C. baccatum C. annum</i>	(Chillies)	بأنواعه
<i>Mentha piperita, M. arvensis</i>	Peppermint	نعناع
<i>Rosemarinus officinalis</i>	Rosemary (common)	حصا البان
<i>Slavia officinalis</i>	Sage	أسفوقس (مريمية)
<i>Magnolia glauca</i>	Sassafras	مسفراس
<i>Mentha sativa</i>	Spearmint	نعناع بلدى
<i>Illicium parviflorum</i>	Star anise	ينسون نجمة
<i>Tamarindus indica</i>	Tamarind	تمر هندى
<i>Artemisia dracunculus</i>	Tarragon (estragon)	بقل طرخون (حوزان)
<i>Thymus vulgaris</i>	Thyme	زعتار
<i>Verbena hybrida</i>	Verbena	بريبنا (نبات مزهر)
<i>Gaultheria procumbens</i>	Wintergreen	شاي كندا (عنب القط)



شكل 19-2 بعض المركبات الموجودة طبيعياً في النباتات والتي تستخدم أساساً لإكساب الروائح والنكهات والتي لها أيضاً تأثير مضاد على النشاط الميكروبي.

التوابل كمضادات للأكسدة

أثبتت نتائج دراسات عديدة أن إضافة التوابل إلى بعض الأغذية خاصة اللحوم يؤدي إلى تحسن النكهة بصفة أساسية إلى جانب تأثيرها على تأخير تزنج الدهن في المنتجات المبردة، المجمدة بفعل ما تحتويه التوابل من مركبات طيارة فعالة كمضادات لنمو الميكروبات وللأكسدة . وقد أشارت نتائج دراسة قامت بها Abd El Alim (1999) مع آخرين إلى إنخفاض تزنج الدهن بشكل ملحوظ في كل من مفروم لحم الدجاج المبرد والمجمد المخزن لمدة أسبوع ، كذا المجمد

المخزن لمدة ستة أشهر عند معالجة اللحم بالعديد من التوابل الطبيعية الجافة المضافة إلى اللحم بكمية 10 جم/1000 جم (1% بالوزن) .

وتشير نتائج الدراسة الموضحة فى جدول 19-5 أن التأثير الأكثر فاعلية بالترتيب التنازلى يرجع إلى البردقوش، الكراوية، القرنفل، جوزة الطيب، الكارى، القرفة على التوالى . ولقد كان لإستخدام المستخلص الكحولى للتوابل تأثير أفضل على خفض معدل التزنخ فى مفروم لحم الدجاج المخزن المبرد والمجمد مما دعى القائمين بالدراسة إلى التوصية بأن إضافة التوابل ، مخاليطها، مستخلصاتها مع الملح إلى منتجات اللحوم نصف المجهزة المزمع تجميدها وتخزينها لمدة قد تصل إلى ستة أشهر أو أكثر قليلا قبل إستهلاكها يكون لها تأثير فعال على زيادة القدرة الحفظية للمنتج، على صحة المستهلك بطريق غير مباشر نظراً لتأثير التوابل على تأخير أكسدة الدهون وتكون البيروكسيدات ، وقف تفاعل السلسلة المرتبط بانفراد الأصول المشاردة النشطة.

جدول 5-19 تأثير بعض التوابل على تأخير ترنخ مفروم لحم الدجاج المخزن المبرد، المجمد .

نواتج الترنخ ثنائي الأدهيد المألون 100/ng جم MDA من اللحم باختبار حامض الثيوبربتوريك				التوابل الطبيعية الجافة المضافة بنسبة 1% من اللحم (10جم/كجم)
التخزين لمدة ستة أشهر		التخزين لمدة أسبوع		
% من العينة المقارنة بدون توابل	عند 18°م (-0.4°ف)	عند 18°م (-0.4°ف)	عند 4°م (39°ف)	
-	86 ± 319	7 ± 63	2 ± 72	بدون توابل مضافة
32	0.1 ± 103	0.1 ± 46	0.1 ± 66	البردقوش
41	0.7 ± 132	0.7 ± 69	10 ± 82	الكرأوية
52	1.3 ± 165	5 ± 69	2 ± 75	النعناع
54	0.1 ± 173	-	0.1 ± 32	القرنفل
58	0.1 ± 185	-	0.1 ± 42	جوزة الطيب
73	0.8 ± 232	-	0.1 ± 52	الكارى
84	0.1 ± 267	0.4 ± 55	0.4 ± 55	القرفة

المصدر : معدل من Abd El Alim *et al* (1999) .

ملحوظة : اللحم قبل التخزين 56 100/ng جم النتائج توضح تباين عالى المعنوية بين العينات فى درجة الترنخ ($P > 0.05$) .

19-3-1-4 الصبغات النباتية ومشتقاتها

التأثير الحافظ للب العنب ضد الميكروبات لا يرجع فقط إلى محتواه من حامض البنزويك لكنه يرجع أيضاً إلى ما به من مركبات أخرى مثل أشباه القلويدات، الفينولات، الجليكوسيدات، الإستيرويدات ، الزيوت العطرية، الكومارين ، التانينات ،

وتجدر الإشارة إلى أن صبغات الأنثوسيانينات التى توجد فى العديد من الفواكه والخضروات لا تمثل ضرراً صحياً على الإنسان وبالتالي فهى مادة ملونة جيدة كبديل للمواد الملونة الصناعية هذا بالإضافة إلى أنها عند تركيزات معينة يكون لها تأثير مثبت على بعض البكتيريا مثل:

E. coli, *Lactobacillus casei*
S. aureus, *Lactobacillus acidophilus*

كما وجد أن الجليوسيدات الأحادية للسايدين ، البلارجونيدين ، الديلفينيدين تطيل من طور السكون Lag phase لبعض البكتيريات وتخفض من أقصى معدل نموها .

ونوه إلى أن ميكانيكية التأثير المثبط للأنثوسيانينات على البكتيريا لم تحدد تماماً إلا أن هناك دراسات تشير إلى التأثير على إنزيمات بكتيرية معينة وقد يعزى ذلك جزئياً إلى تميز الأنثوسيانينات بخاصية الخلب للأيونات المعدنية بما يعمل على تثبيط الإنزيمات التى تحتاج تلك الأيونات لنشاطها وقد تم تأكيد تلك النظرية حيث وجد أن إضافة أيونات الماغنسيوم والكالسيوم تحد من التأثير المثبط الذى يحدثه الجلوكوسيد الأحادى للمالفيدين Malvidin 3-monoglucoside .

الكلوروفيل a ، b توجد فى كل النباتات الراقية ، وعند تدهور تلك الصبغات تتكون مشتقات كلوروفيليدات ، فيوفيتينات ، فيوفوربيدات ، مركبات بيرول . وقد وجد أن كلوروفيليد a له تأثير مثبت على نمو بكتيريا :

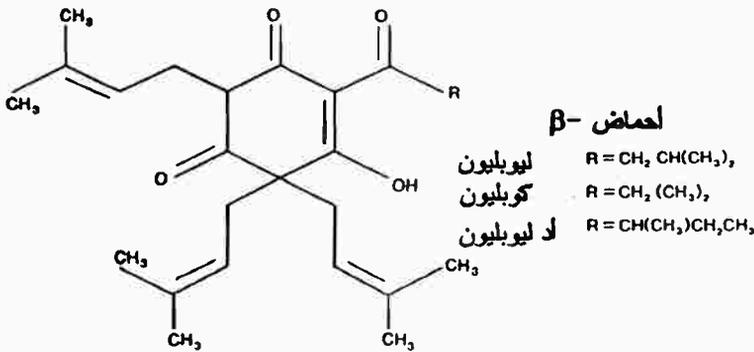
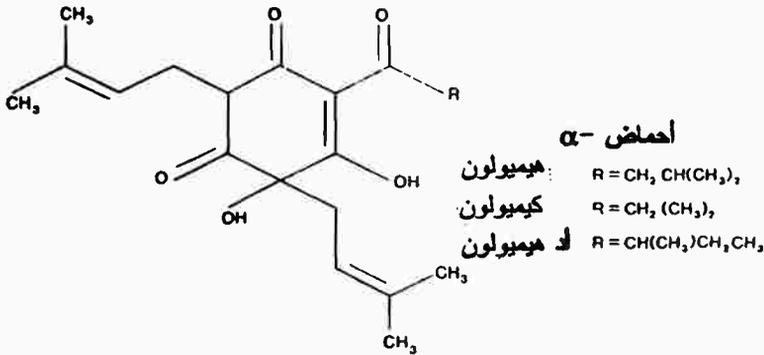
B. subtilis, *P. fluorescens*, *E. coli*

19-3-1-5 الهومبولونات، الليبولونات Humulones and Lupulons

الزهور المؤنثة لحشيشة الدينار *Lupulus humulus* تستخدم فى صناعة الجعة (البيرة) لإعطاء النكهة والطعم المر للبيرة والمركبات الأساسية بتلك الزهور هى الهومبولونات ، الليبولونات التى يوضح تركيبها فى شكل 19-3 .

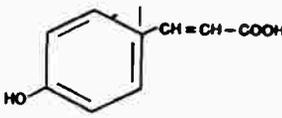
هذه المركبات الاراتجية وجد أن لها نشاطاً تثبيطياً على الميكروبات خاصة البكتيريا الموجبة لصبغة جرام حيث أن البكتيريا السالبة لصبغة جرام والفطريات أقل

تأثراً بتلك المركبات . ويكون التأثير المثبط لتلك المركبات عند إستخدامها بتركيزات في المدى 1-100 µg /مل .

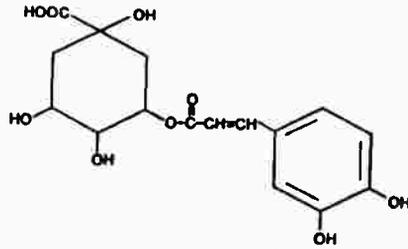


شكل 19-3 : تركيب الهومبولونات والليبولونات الممنولة عن الطعم المر في الجعة ولها تأثير مضاد للنشاط الميكروبي .

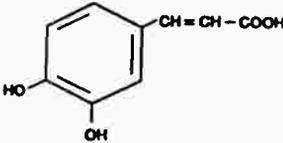
المصدر : (Larry and Goldin 1989) .



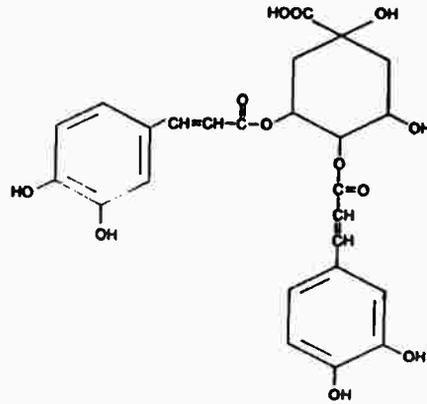
حامض كوماريك



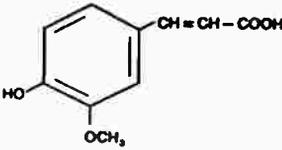
حامض كلوروجينيك



حامض كافويك



حامض أيزوكلوروجينيك



حامض فيريوليك

شكل 19-4 : تركيب بعض مشتقات حامض هيدروكسي سيناميك التي لها تأثير مضاد للنشاط الميكروبي .

المصدر : Larry and Goldin (1989) .

19-3-1-6 حامض هيدروكسيل السيناميك ومشتقاته

توجد مشتقات حامض هيدروكسيل السيناميك بكثرة في النباتات الراقية وأجزائها بما في ذلك العديد من الخضروات ، الفواكه ، الحبوب ، المكسرات . شكل 19-4 يوضح التركيب البنائي لبعض تلك المركبات التي لها تأثير مضاد للنشاط الميكروبي وهي أحماض الكافويك ، الكلوروجينيك ، الكوماريك ، الأيزوكلوروجينيك ، الفيريوليك . يختلف تركيز بعض من هذه المركبات في الأنواع النباتية المختلفة وهي تعمل على تأخير إنتشار الميكروبات وتلف الفواكه الناضجة بفعل البكتيريا G^+ ، G^- ، الخمائر ، الفطريات التي تعتبر حساسة لمشتقات حامض السيناميك .

بعض التانينات وهى مركبات عديدة الفينول موجودة فى الفرولة ، العنب ، التفاح، وغيرها من الثمار لها تأثير مثبط للميكروبات . وقد أمكن عزل مركب من البطاطس له تأثير مثبط قوى على فطر *A parasiticus* وقد وجد أن هذا المركب يشابه تركيبه حامض الكافيك إلا أنه لا توجد به مجموعتا الأرتو-هيدروكسيل .

19-3-1-7 الأوليوروبين

يوجد على الأقل ستة مركبات فينولية رئيسية فى مستخلص خلايا الإيثيل للزيرن الأخضر ، من تلك المركبات (جلايكوسيد الفينول) الأوليوروبين ، أجليكون الأوليوروبين كل من المركبين لهما تأثير مثبط على بكتيريا حامض اللاكتيك مثل:

L. plantarum, Leuconostoc mesenteroides,

Geotrichum candidum, Rhizopus spp.

والفطريات بما فيها

المركبات الناتجة من تكسر الأوليوروبين لها نشاط سطحى مما يعمل على نز واضح لحامض الجلوتاميك ، البوتاسيوم ، الفوسفات غير العضوية من خلايا بكتيريا *L. plantarum* وغيرها .

وبذا فإنه يمكن الإسراع من تخليل الزيتون الأخضر وغيرها بالفمر لمدة قصيرة قبل التملح فى محلول قلوئ ساخن مما يعمل على خفض من النشاط المضاد لتكون حامض اللاكتيك *minimizes antilactic activity* خلال عملية التملح التى تلعب بكتيريا حامض اللاكتيك دوراً هاماً فى إتمامها.

من الجدير بالذكر أن الأوليوروبين يزيد من نمو الميسليوم لفطر *A. paraciticus* لكنه يثبط تكون الأفلاتوكسين وقد وجد أن تركيز 6 مجم من هذا المركب /مل فى بيئة نمو هذا الفطر معملياً عمل على خفض تكون الأفلاتوكسين بنسبة 83-93% .

19-3-1-8 الكافيين ، الثيوفيلين ، الثيوبرومين

الكافيين، الثيوفيلين، الثيوبرومين تعتبر من مشتقات الميثايل للزانتين حيث أن

- الكافيين 1,3,7-ثلاثى ميثايل الزانتين .
- الثيوفيلين 1,3-ثنائى ميثايل الزانتين .
- الثيوبرومين 3,7-ثنائى ميثايل الزانتين .

توجد هذه المشتقات فى المشروبات المنبهة مثل الشاي ، القهوة ، الكاكاو بنسب متفاوتة ، يوجد الثيوفيلين فى الشاي المصنع بتركيز 0.23-0.44 مجم/100 جم بينما يوجد الثيوبرومين بتركيز يصل إلى 50 مجم /100 جم . كما يوجد فى جوز الكولا *Cola nuts* .

مشروب الشاي سريع التحضير بتركيز 2% له تأثير مهلك على بكتيريا التسمم الغذائي والممرضة بالأغذية الحاملة للمرض مثل بكتيريا :

S. typhmuriium, S. aureus, E. coli, B. cereus

إلا أن الثيوفيلين ، الثيوبروجين ليس لهما نشاط يذكر على تثبيط الفطر. ويرجع التأثير المهلك للشاي على بعض الميكروبات إلى تأثير ما يحتويه من تانينات بالإضافة إلى مشتقات الزانثين .

عرف الكافيين كمثبط للميكروبات وبذا فإن وجوده في حبوب القهوة، فول الكاكاو يعمل لحد ما على تثبيط إنتاج سموم الفطريات بواسطة بعض أنواع من الأسبرجلاس ، البنسيليوم وذلك عند تركيزات منخفضة تصل إلى 1 مجم /مل . وقد وجد أن إنتاج سموم الأفلاتوكسين ، الأوكراتوكسين A ، سترجماتوكسين، ستيرنين، باتيولين بواسطة بعض سلالات الفطر تتأثر وتقل بشدة بفعل الكافيين . ويعتقد أن تأثير الكافيين على الفطريات يرجع إلى خلل في ميتابولزم البيورين ومدى الإستفادة من الجلوكوز . يؤثر الكافيين على بعض أنواع البكتيريا التي تسود في مشروبات القهوة مثل القهوة سريعة التحضير حيث يؤثر على بكتيريا *L. plantarum* والتي يتم تثبيطها تماماً في وجود تركيز 15 مجم كافيين نقي/مل . كما يعمل الكافيين بتركيز 2% (وزن/حجم) في القهوة معادة التعديل reconstituted سواء بها كافيين أو منزوعة الكافيين المحتوية على 60% مواد صلبة على تثبيط نمو *S. aureus, B. cereus, Streptococcus faecalis, Salmonella sp.*

ويعمل الكافيين على الحد من بناء مركب DNA بالبكتيريا ولكن ليس معروفاً بالضبط أى من المركبات المعقدة بين الكافيين والأحماض الفينولية هو المسئول عن التأثير المثبط الأساسي .

19-3-1-9 الأليكسينات النباتية Phytolaxins

يعرف الأليكسين alexin بأنه مادة مهلكة للبكتيريا توجد في مصل الدم، تطلق كلمة الأليكسينات النباتية على مركبات منخفضة الوزن الجزيئي تبنى في الأنسجة النباتية لمواجهة الإصابة الميكروبية والظروف القاسية التي يتعرض لها النبات مثل الجروح والأضرار الفسيولوجية . ميكانيكية عمل تلك المركبات غير واضحة تماماً لكنه يعتقد أنها تغير من خواص الأغشية وتثبط نقل الإلكترونات في الميتاكوندريا .

وتنتج تلك المركبات في نباتات مختلفة وفي أنسجة عديدة مثل الجذور، الدرناات ، السيقان ، الأوراق ، الزهور ، الثمار .

وقد حظيت تلك المركبات فى البقوليات قديراً من الدراسة . ولول ما عرف منها هو الفاصولين Phasecollin فى الفاصوليا الخضراء حيث وجد له تأثير سام مثبط على الفطر وليس البكتيريا حيث قد لا يؤثر عليها أو يؤثر عليها بقدر ضئيل . كما ينتج البيسوتين Pisoten فى البسلة وهو مركب مضاد للميكروبات واسع المدى وإن كان تأثيره ضعيفاً نسبياً .

توجد الأوكسينات نباتية أخرى فى بعض البقوليات الأخرى مثل اللوبيا، الحمص، الفول السودانى ، الفول منها كومبسترول Coumestrol ، كوفيتون Kievitone ، جينستين Genestein ، وغيرها من الأيزوفلافونويدات soflavonoids . كما عرفت الأوكسينات فى الجزر وكان لها تأثير على تثبيط نمو البكتيريا والفطريات وهى أساساً مركب 6-ميثوكسى ميلين 6-methoxymellein كما أن الشق المتطاير من زيت بذور الجزر كان له تأثير مثبط على فطر *A. parasiticus* . ووجد أن التثبيط يرجع أساساً إلى مركبات جيرانيول، تربنيول ومشتقاته ومن المعروف أن هذا الفطر من الفطريات المنتجة للأفلاتوكسينات .

19-3-1-10 الفانيلين

تضاف الفانيليا كمادة مكسبة للنكهة فى العديد من المنتجات الغذائية خاصة الحلوى والعجائن التى تحتوى على البيض ، وترجع للنكهة أساساً إلى الفانيلين كمركب رئيسى فى الفانيليا وتركيبه البنائى يختلف فى الفانيليا الطبيعية عن الفانيليا المشيدة صناعياً حيث يسمى فى الأخيرة فانينول وتركيبه إيثيل فانيلين ويصنع من مخلفات صناعة الورق ، أو السافورول وله رائحة 3-4 أضعاف رائحة الفانيلين . تتراوح نسبة الفانيلين فى الفانيليا الطبيعية بين 0.5-2.5% تبعاً لدرجة جودتها وصنف القرون المعدة منها .

وقد وجد أن الفانيلين له تأثير مثبط على فطر مكون للأفلاتوكسينات وهو فطر *Aspergillus paraciticus* حيث يقل معدل نمو الفطر لحد ما فى وجود تركيز 250 جزء فى المليون من الفانيلين ، كما يثبط نمو الفطر مدة 37 يوم عند درجة حرارة 28°م (82°ف) فى وجود تركيز 1500 جزء فى المليون من الفانيلين . إلا أنه تجدر الإشارة أن وجود الفانيلين بتركيز 500 جزء فى المليون لم تمنع بل شجعت تكون سموم الأفلاتوكسين G_1 & B_1 بكمية أكبر بالمقارنة بغياب الفانيلين من وسط نمو الفطر . وبذلك فإن مثل هذه النتائج تشير إلى أهمية زيادة الدراسة على مثل هذه المركبات ومشتقاتها للوقوف على تأثيرها على مجاميع ميكروبية أخرى فى المنتجات الغذائية التى تضاف لها الفانيليا سواء الطبيعية أو المشيدة كمادة مكسبة للنكهة حيث

تضاف الفانيليا كعجينة ، مهروس (بيوريه) ، كمستخلص كحولى بدرجات تركيز منخفضة Single fold ، مضاعفة Two-folds ، عشرة أضعاف Ten-folds .

19-3-2 المواد الحافظة الكيماوية غير العضوية

19-3-2-1 ثانى أكسيد الكبريت والكبريتيت

يصرح باستخدام ثانى أكسيد الكبريت SO_2 فى مختلف دول العالم فى حفظ الأغذية حيث يستخدم فى صورة غاز أو أملاح الكبريتيت مثل كبريتيت البوتاسيوم أو الصوديوم أو أندريد كبريتيت البوتاسيوم أو الصوديوم Potassium or sodium metabisulfite فى حفظ العديد من المنتجات الغذائية المصنعة باستثناء حفظ اللحوم والمنتجات الغنية فى الثيامين حيث يتحطم التركيب الحلقى للثيامين فى وجود SO_2 .

استخدم SO_2 بنجاح كبير كمادة حافظة للأغذية منذ عدة قرون ، وما زال يستخدم فى مناطق كثيرة من العالم فى حفظ الأغذية النباتية بصفة خاصة المنتجات المجففة مثل مهروس المشمش (قمر الدين) بما يحفظ تلك المنتجات ومثيلاتها ضد مهاجمة الميكروبات ، الحشرات .

يرجع الفعل الحافظ لثانى أكسيد الكبريت إلى تأثيره على الميكروبات حيث يعمل على تثبيط نمو الميكروبات والنشاط الإنزيمى مما يكون له أهمية كبيرة فى التحكم فى منع التكون البنى الإنزيمى عند تجفيف الأغذية ، كما يثبط التفاعلات البنية غير الإنزيمية والتي منها تفاعل ميارد خلال تجفيف وتخزين الأغذية المجففة .

تستخدم أبخرة SO_2 للناجمة عن حرق الكبريت فى الهواء فى تبخير الفواكه والمنتجات النباتية المجففة بنجاح كبير حيث يؤدي ذلك إلى حفظ اللون وتحسينه وإعطاء المنتجات المجففة مثل الزبيب لوناً ذهبياً فاتحاً مرغوباً .

ومن الجدير بالذكر أن أبخرة الكبريت تعتبر مركبات حارقة ، خطرة مما يستلزم الحذر عند إستخدامها بواسطة العاملين ، والأبخرة الناجمة عن حرق الكبريت فى الهواء تحتوى مخلوطاً من ثانى وثالث أكسيد الكبريت SO_3 ، SO_2 تتصاعد فى صورة ضباب سام له رائحة نفاذة يسبب صعوبة فى التنفس ولكن فى الغذاء يكون معظم SO_2 مرتبطاً غير حر .

جدول 6-19 كمية SO₂ الفعالة في مركبات الكبريت التي تستخدم عادة في مجال التصنيع الغذائي .

نسبة SO ₂ الفعالة %	الرمز الكيميائي	إسم المركب
100.0	SO ₂	ثاني أكسيد الكبريت
50.8	Na ₂ SO ₃	كبريتيت الصوديوم اللامائية
25.41	Na ₂ SO ₃ .7H ₂ O	كبريتيت الصوديوم المائية
61.56	NaHSO ₃	كبريتيت الصوديوم أحادية الأيدروجين
67.39	Na ₂ S ₂ O ₃	أندريد كبريتيت الصوديوم
57.67	K ₂ S ₂ O ₃	أندريد كبريتيت البوتاسيوم
64.00	Ca (SO ₃) ₂	كبريتيت الكالسيوم

المصدر (1980) Lueck

معاملة الفواكه المعدة للتجفيف يمكن أن تتم بالفمر حيث تستخدم أملاح الكبريتيت في صورة محلول مائي مخفف بتركيز 0.1-0.2% تغمر به المنتجات المراد معاملةها بثاني أكسيد الكبريت وذلك عند تركيز معين، ولمدة محددة تبعاً لدرجة الحرارة ونوع المنتج الغذائي المزعم تصنيعه . ويختلف الحد الأعلى المسموح به من SO₂ تبعاً للقوانين المنظمة لذلك في الدول المختلفة وعادة لا يتعدى للتركيز 100 مجم/كجم ، واستخدام تركيز 50-100 جزء في المليون من كبريتيت الصوديوم يعادل 25-50 جزءاً في المليون من SO₂ ويوضح جدول 6-19 كمية SO₂ الفعالة في مركبات الكبريت الأكثر استخداماً في مجال التصنيع الزراعي .

تركيز ثاني أكسيد الكبريت في مركبات وعجائن الفواكه قد يصل إلى ألفين جزء في المليون 2000 ppm إلا أن هذا التركيز يقل بمعدل كبير خلال التخزين مع طول المدة خاصة عند درجات الحرارة العالية وعند الغليان والطهي حيث يتطاير ثاني أكسيد الكبريت مع البخار عند إعادة تبليل المنتجات المجففة سواء خلال النقع أو الطهي في الماء ، ويضاف أيضاً SO₂ في مهروس الفواكه أو أجزاءها المخزنة نصف المجهزة المعدة للتصنيع حيث يفقد جزء كبير منه خلال عملية التصنيع بحيث يكون المتبقى من SO₂ في المنتج النهائي متمشياً مع المواصفات القياسية بالنسب المصرح بها.

ولاستخدام SO_2 أهمية كبيرة في مراحل تصنيع النبيذ لتثبيط الميكروبات التي تؤثر على جودة النبيذ كما يستخدم في تطهير البراميل والعبوات المستخدمة في بعض مراحل الإنتاج والتخزين، وذلك نظراً لأن SO_2 له تأثير سام على الفطريات والبكتيريا أكثر من الخمائر لذا فإنه يستخدم على نطاق كبير في التخمرات الصناعية.

يستخدم SO_2 لزيادة القدرة الحفظية للحوم الطازجة إلا أن الكثير من الدول تحرم ذلك وتعتبره خداعاً للمستهلك ، كما أن بعض المطاعم تضيف SO_2 في صورة أملاح الكبريتيت إلى الخضروات ، السلطات مثل الخس ، وبعض منتجات سلطات البطاطس، الفواكه، وإلى القشريات مثل الكابوريا والجمبرى مما دعا إلى إيجاد وسائل للكشف السريع عن إضافة الكبريتيت إلى الأغذية في المطاعم ومحال عرض الأغذية خاصة غير المصنعة ولقد أنتجت الولايات المتحدة الأمريكية شرائط Strips لهذا الغرض مغمورة سلفاً في محلول من مخلوط الأملاح التالية : نيتروبروسيد الصوديوم Sodium nitroprusside ، سداسى سيانو-حديدات البوتاسيوم Potassium hexacyanoferrate ، كبريتات الزنك حيث أنه في وجود الكبريت يتكون لون أحمر من Sulphitonitroprusside .

إلا أن هذه الطريقة لم تجد نجاحاً كبيراً بنفس الدرجة في المنتجات الغذائية المختلفة ، وهناك حد مسموح به من SO_2 في المنتجات الغذائية كما يتضح من جدول 7-19 .

كما يوضح جدول 8-19 أن تركيز ثانى أكسيد الكبريت المؤثر على تثبيط البكتيريا، الخمائر، الفطريات يتوقف على رقم الـ pH، الأجناس الميكروبية المختلفة، بل والأنواع المختلفة تحت الجنس الواحد .

جدول 7-19 الحد المسموح به من ثنائي أكسيد الكبريت في بعض المنتجات الغذائية.

الحد المسموح به من SO ₂ ppm	المنتج الغذائي	الحد المسموح به من SO ₂ ppm	المنتج الغذائي
450	شراب الازرة	450	السجقات، مخاليط اللحوم
100	نشا الازرة، انواع النشا المشابهة	1000	الجيلاتين
350	الطوى	2000-600	الخضروات المجففة ومنتجاتها
200	المبرد	2000-600	للفواكه ومنتجاتها
350	الشراب ، الطوى	2000-750	للفواكه المجففة
70	المياه المعدنية المعالمة للمشروبات	350-150	للفواكه ، القشور المسكرة
100	المخللات	40	المربي ، المرملاد ، الجيلي
1500	لشوربات المجففة	70-40	لسكر النقي ، المكعبات

المصدر معدل من (Mahindru (2000

جدول 8-19 التأثير المثبط لثنائي أكسيد الكبريت على بعض الميكروبات .

الميكروبات	رقم الـ pH	الحد الأدنى لتركيز كبريتيت الصوديوم جزء في المليون
<i>Pseudomonas spp.</i>	6	1000-500
<i>Bacillus spp.</i>	6	1000-500
<i>Escherichia coli</i>	6	2000-1000
<i>Staphylococcus aureus</i>	6	800
<i>Lactobacillus arabinosus</i>	6	550
<i>Lactobacillus casei</i>	6	1000
<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	4	1600-800
<i>Saccharomyces ellipsoideus</i>	2.5-3.5	800-200
<i>Penicillium spp.</i>	2.5-4.5	200-4000
<i>Aspergillus niger</i>	4.5	2200

المصدر : (Leuck Erisk (1987

19-3-2-2 ثانی أكسيد الكربون

يعمل غاز ثاني أكسيد الكربون على تثبيط نمو الفطريات والخمائر عند استخدامه بالتركيز الملائم أما البكتيريا الإختياريّة فقد تتأثر أولاً تتأثر بالغاز، وعمامة فإن البكتيريا اللاهوائية لا تتأثر بالغاز وكذا بكتيريا حامض اللاكتيك .

تخزين اللحوم في جو من ثاني أكسيد الكربون يؤخر من نمو البكتيريا الهوائية والخمائر على سطح اللحم بينما لا تتأثر بذلك البكتيريا اللاهوائية إن وجدت ملوثة لأجزاء اللحم الداخلية ، وعمامة فإن تركيز 10% من غاز ثاني أكسيد الكربون يضاعف من فترة تخزين اللحم عند درجة حرارة صفر⁰م (32 ف⁰) . ويقف نمو الفطريات على سطح اللحوم المبردة عند نفس درجة الحرارة المذكورة عند زيادة تركيز غاز ثاني أكسيد الكربون إلى 40% .

في دراسة أجراها Franco-Abuin (1997) وآخرون عن حفظ اللحم البقري المفروم المعبأ في جو يحتوى نسب متباينة من ثاني أكسيد الكربون بتركيز 100%، وبتركيزات أقل تراوحت بين 20-65% في وجود تركيزات من النيتروجين والأكسجين ومتابعة تأثير ذلك على نمو بكتيريا الليستيريا *Listeria monocytogenes, Listeria innocua* فقد أوضحت نتائج الدراسة أن زيادة تركيز ثاني أكسيد الكربون تعمل على تثبيط بكتيريا الليستيريا خاصة عند تركيز 100% لكن لم يكن لأى من مخاليط الغازات تأثير مهلك بل أن التأثير مثبت فقط وكان التأثير على بكتيريا *L. innocua* أكثر وضوحاً في نقص العد مقارنة بالعد في حالة *L. monocytogenes* .

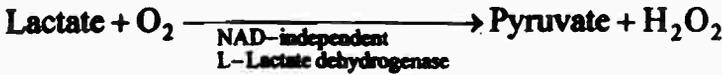
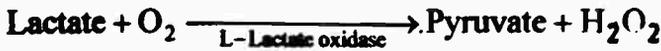
الجدير بالذكر أن الحفظ في جو من غاز ثاني أكسيد الكربون بتركيز أكثر من 20% يؤدي إلى تكون صبغة الميثيمون جلوبين بسرعة في الأجزاء السطحية المعرضة من اللحم ، مع فقد اللحم لخاصية البريق bloom في الأنسجة والدهن . أما منتجات اللحوم المعاملة بالأملح فيمكن زيادة قدرتها الحفظية باستخدام تركيز من ثاني أكسيد الكربون قد يصل إلى 50% .

تزداد فاعلية غاز ثاني أكسيد الكربون كمادة حافظة للأغذية عند استخدامه مع مخاليط الغازات الأخرى مثل النيتروجين، فيما يسمى بالجو المعدل *Controlled Modified Atmospher* (modified) الذى يستخدم بكثرة في نقل وحفظ بعض الفواكه والخضروات الطازجة . تزداد كفاءة الحفظ بانخفاض درجة الحرارة وزيادة الضغط الجوى وتتوقف القدرة الحفظية على نوع المنتج الغذائى ، ظروف ومدة الحفظ ، كمية ونوعية الميكروبات السائدة ، يرجع التأثير الحافظ في الجو المعدل إلى إزاحة كل من

النيتروجين وثاني أكسيد الكربون للأكسجين اللازم لنمو الأحياء الدقيقة الهوائية والاختيارية ، كما تعمل تلك الظروف على خفض فرصة تكون سموم الفطريات بالمنتجات الغذائية .

19-3-2-3 فوق أكسيد الهيدروجين

يتم تناول فوق أكسيد الهيدروجين كمادة حافظة في الأغذية من منطلق أنه أحد المكونات الناتجة من خلال عملية التخمر بواسطة بكتيريا حامض اللاكتيك حيث يتجمع فوق أكسيد الأيدروجين في وسط النمو نظراً لأن تلك البكتيريا لا تتوى على الكاتاليز والمعادلات التالية توضح ميكانيكية تكون هذا المركب تبعاً لما ذكر بواسطة Daeschel (1989) .



وقد عرف التأثير المضاد للنشاط الميكروبي لفوق أكسيد الأيدروجين حيث أن تراكمه في بيئة النمو يثبط بعض الميكروبات مثل بكتيريا :
Staphylococcus aureus, Pseudomonas spp.

واستخدام فوق أكسيد الأيدروجين لإطالة فترة حفظ اللبن الخام غير المبرد لقيت نجاحاً كبيراً خاصة في المناطق النائية التي لا تتوفر فيها وسائل التبريد خاصة عند النقل . حيث يتفاعل فوق أكسيد الأيدروجين مع مركب الثيوسينات الموجودة طبيعياً باللبن وبمساعدة إنزيم لاكتوبيروكسيداز تتكون مركبات أكسدة مثبطة للميكروبات ويطلق على تلك الميكانيكية مسمى نظام اللاكتوبيروكسيداز المضاد للبكتيريا "Lactoperoxidase antibacterial system" وبذلك فإن صناعة الحليب في الدول النامية تحتاج إلى طريقة غير التبريد لزيادة القدرة الحفظية للبن الخام حيث يتم نقل الحليب وتجميعه من المزارع في عبوات تنقل على الدراجات أو الدواب إلى مراكز التجميع ومنها إلى المصانع وقد تصل تلك الفترة إلى خمس ساعات أو أكثر مما يؤثر سلباً على خواص الحليب الحسية والتصنيعية وقد وجد أن تركيزات ضئيلة من

الثيوسيانات 15 ppm فى اللين مع فوق أكسيد الأيدروجين بتركيز 8.5 ppm يحفز نشاط إنزيم لاكتوبيروكسيداز الموجود طبيعياً به مما يزيد القدرة الحفظية للين الخام إلى 6-9 ساعات عند درجة حرارة 30°C (86 °F) ، ولمدة 5-6 أيام مبرداً عند درجة حرارة التلاجة بينما الحماية الطبيعية للين تكون لمدة 3-5 ساعات فقط عند درجة حرارة 25°C (77 °F) .

عادة ما يتحلل فوق أكسيد الأيدروجين تدريجياً إلى ماء وأكسجين ويساعد إنزيم الكاتلايز على التخلص من الكميات الزائدة من فوق أكسيد الأيدروجين وإن كان ذلك يعمل على أكسدة بعض الفيتامينات ومواد النكهة والصبغات مما يؤثر على اللون ويحد من استخدام فوق أكسيد الأيدروجين كوسيلة لحفظ العديد من الأغذية إلا أنه من التطبيقات الهامة التى لاقت نجاحاً كبيراً استخدام فوق أكسيد الأيدروجين فى تعقيم العبوات الورقية ومتعددة الطبقات التى تستخدم فى تعبئة عصائر الفواكه والألبان حيث يتم تعقيم العبوات الفارغة بعد تشكيلها مع تعبئة المنتجات الغذائية المبسترة أو المعقمة تحت ظروف معقمة معزولة .

19-3-2-4 الكلور ، أملاح الهيوكلوريدات

يعتبر الكلور مادة مطهرة نظراً لتأثيره المؤكسد القوى ، إرتباطه بالبروتينات والمكونات العضوية مما يؤثر على التفاعلات الإنزيمية والحيوية بالخلايا الميكروبية، وتفاعل الكلور مع المركبات العضوية ، الأمونيا الأمينات يحد من فاعلية الكلور حول نقطة التعادل . وتتراوح نسبة الكلور الفعال فى الماء بين 0.3-0.6 مجم/لتر تبعاً للقوانين المحددة لذلك فى بعض الدول .

يؤثر الكلور على العديد من الأحياء الدقيقة مثل البكتيريا، الجراثيم البكتيرية، الخمائر، الفطريات، الطحالب، الفيروسات . يتوقف التأثير قيمة الـ pH ، العد الميكروبي ، ودرجة الحرارة ، نوعية الأحياء الدقيقة السائدة ، مدة التعرض والملامسة، والمواد العضوية .

يستخدم الكلور فى تطهير مياه الشرب ، المياه المستخدمة فى صناعة المشروبات ، التصنيع الغذائى .

عند خلط الكلور بالماء يتكون حامضاً الهيوكلوروز، الهيدروكلوريك والأكسجين النشط تبعاً للتفاعلات التالية :



ينفذ حامض الهيبيكلوروز من جدار الخلايا البكتيرية ويتفاعل مع الإنزيمات المحتوية على مجاميع سلفهيدريل -SH- مما يحدث خللاً في العمليات الحيوية ، كما يتلف الجدار الخلوى للجراثيم والخلايا الخضرية ، تقل مقاومتها للحرارة، ويعمل الأوكسجين النشط على أكسدة الخلايا وإهلاكها .

يستخدم الكلور مباشرة فى صورة غاز الكلور المذاب فى الماء تحت ضغط عالى أو يضاف فى صورة هيبيكلوريت الكالسيوم أو الصوديوم وتعتبر أملاح الهيبيكلوريت عاملاً مطهراً فعالاً فى مصانع الأغذية لخفض العد الميكروبى على الأدوات ، الأجهزة ، الأسطح مما يزيد القدرة الحفظية للمنتجات الغذائية المتدولة بها، كما قد تخلط أملاح الهيبيكلوريت مع الثلج المستخدم فى حفظ الأسماك المبردة خاصة خلال مرحلة النقل .

يتحول هيبيكلوريت الصوديوم فى الماء إلى حامض الهيبيكلوروز وصودا كلوية كما يلى :



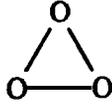
ونظراً لأن وسط التفاعل يكون قلوياً فإن حامض الهيبيكلوروز يتأين تبعاً لأى من التفاعلين التاليين :



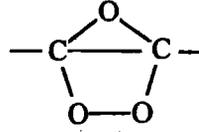
كل من المركبات HOCl , OCl^- , O° يكون له تأثير قاتل على الميكروبات ويزداد التأثير المهلك للميكروبات لمركب HOCl فى الوسط الحامضى الضعيف والمتعادل أكثر من الوسط القلوى ، ويزداد التأثير بزيادة درجة الحرارة .

19-3-2-5 الأوزون

يستخدم غاز الأوزون كمادة مطهرة للتأثير على الميكروبات المعطقة فى الماء، الهواء، الطبقات السطحية فقط وتزداد فاعلية الأوزون باستخدام التركيزات المناسبة مع عوامل أخرى مساعدة مثل الأشعة فوق البنفسجية، إنخفاض الرطوبة النسبية، التبريد إلا أن إستخدام الأوزون لا يعتبر طريقة مناسبة لحفظ اللحوم حيث أن الأوزون لا يعتبر طريقة مناسبة لحفظ اللحوم حيث أن الأوزون عامل مؤكسد قوى يعمل على أكسدة صبغات اللحم وبصاحب ذلك تغيرات غير مرغوبة فى لون اللحم الطازج كما يتأكسد الدهن وتتكون مشتقات متأكسدة مثل الأوزونيدات إذا تعدت فترة التخزين أياماً قليلة .



الأوزون O₃



مشتقات الأوزونيدات Ozonides

يستخدم الأوزون بكفاءة في تطهير المياه وتسمح القوانين بذلك ، كما أن هناك إتجاهاً لزيادة تطبيق استخدام الأوزون في معالجة مياه الشرب بدلاً من الكلور الذي تمثل مشتقاته العضوية مثل الكلورامينات خطورة عند تفاعل الكلور مع المكونات العضوية التي قد توجد بالماء مما يسبب ضرراً صحياً للمستهلك . كما أن تأثير الأوزون على إهلاك البكتيريا يكون أكبر من تأثير الكلور . كما يتحول الأوزون تدريجياً إلى أكسجين ولا يبقى بالماء بعكس الحال مع الكلور .

يعمل الأوزون على أكسدة المركبات الحيوية في الخلايا الميكروبية مما يؤثر على النشاط الإنزيمي بصفة خاصة مما يحدث خللاً غير عكسياً بالخلايا ويكون التأثير على البكتيريا الموجبة لصبغة جرام أكبر منه على البكتيريا السالبة لصبغة جرام .

يستخدم الأوزون في تعقيم مياه الشرب بتركيزات تتراوح بين 1-5 مجم /لتر من الماء ، كما يستخدم في تطهير الهواء ، الثلجات ، المجمدات ، حجرات التخزين المبرد المستخدمة في حفظ الأغذية خاصة الخضروات ، الفواكه وذلك بتركيزات تتراوح بين 2-3 مجم أوزون / متر مكعب من الهواء .

19-3-2-6 النترات والنيتريت

تستخدم أملاح نترات و/أو نترتيد الصوديوم أو البوتاسيوم في صورة نقيّة أو في صورة مخلوط تجارى يعرف بملح البارود أى ملح سالبتير Saltpetre وذلك في حفظ منتجات اللحوم المعالجة بالأملاح Cured meat products حيث أن استخدام ملح الطعام بمفرده يعطى اللحم لوناً رمادياً غير مرغوب . كما أن استخدام ملح الطعام فقط كمادة حافظة يحتاج إضافة كميات كبيرة من الملح مما يؤدي إلى خروج كميات كبيرة من سوائل اللحم من النسيج العضلي بالإضافة إلى ارتفاع تركيز الملح في اللحم، أما إضافة أملاح النترات والنترتيد فإنها تساعد على زيادة القدرة الحفظية للحوم مع استخدام تركيزات منخفضة من ملح الطعام مع إعطاء اللحم اللون الوردى المرغوب الذى تتميز به منتجات اللحوم المعالجة بالأملاح خاصة بعد التسخين حيث تتكون صبغة ذات لون وردى ثابت هي النيتروزهيموكروم .

ومن الجدير بالذكر أن وجود أيون النتريت في بعض البيئات يخفض من مقاومة جراثيم البكتيريا المسببة للتسمم البتولوني وهي *Clostridium botulinum* فيما يعرف باسم Perigo factor . ونظراً لأن أيون النيتروز في وجود البروتينات والمركبات الأمنية يمكنه عند التسخين الإتحاد مع الأمينات مكوناً مشتقات النيتروز أمين وهي من المرذات المسرطنة فإن هناك إتجاهاً نحو خفض التركيزات المستخدمة من النترات والنتريت من منتجات اللحوم المعلبة إلى 50 جزء في المليون وفي حالة المنتجات النصف الجافة غير المعلبة فإنه ينصح باستخدام مخلوط من النتريت وحامض السوربيك لزيادة القدرة الحفظية لمثل تلك المنتجات مع إستخدام تركيزات منخفضة من النتريت .

أملاح النتريت ليس لها تأثير مباشر على تثبيط الميكروبات لكن تأثيرها يتم بطريقة غير مباشرة من خلال عاملين هما :

(أ) تختزل النترات إلى النتريت والأخيرة هي التي لها تأثير مثبت لنمو البكتيريا ويتم ذلك من خلال عوامل الإختزال في الوسط والميكروبات الموجودة طبيعياً .

(ب) إختزال النترات إلى النتريت يؤدي إلى تكون مركب وسطي هو هيدروكسيل الأمين الذي يثبط إنزيم الكاتاليز مما يؤدي إلى تراكم فوق أكسيد الأيدروجين الذي له تأثير فعال في تثبيط نمو الميكروبات .

ويرجع التأثير المثبط للنتريت إلى عوامل عديدة مرتبطة بالنشاط الحيوى للميكروبات حيث تؤثر النتريت على تثبيط هذا النشاط من خلال ما يلي :

(أ) التدخل في التفاعلات المرتبطة بالكبريت ، الإنزيمات الكبريتية .

(ب) الإرتباط مع مجموعة الأمين في الأحماض الأمينية .

(ج) التفاعل مع مجاميع الفينول الأحادية كما في التيروسين .

(د) التفاعل مع مجموعة الهيم في الكاتاليز ، السيتوكرومات .

يزداد التأثير المثبط للنتريت بانخفاض رقم الأس الأيدروجيني ، حيث يكون للنتريت تأثير مثبت على العديد من الأجناس البكتيرية مثل :

<i>Clostridium</i> ,	<i>Salmonella</i> ,	<i>Staphylococcus</i> .
<i>Bacillus</i> ,	<i>Lactobacillus</i> ,	<i>Streptococcus</i>
<i>Escherichia</i> ,	<i>Shigella</i> ,	

19-3-3 المواد الحافظة الكيماوية العضوية

الأحماض العضوية سواء تلك الموجودة طبيعياً في الأغذية أو المتكونة والمنزاحة نتيجة التخمر أو المضافة عمداً قد استخدمت لسنوات عديدة للتحكم في نمو الميكروبات . تعمل بعض الأحماض العضوية أساساً كمثبطات أو مهلكات للفطريات بينما البعض الآخر يكون أكثر فاعلية في تأخير نمو البكتيريا .

وتشير الدراسات إلى أن التأثير الحافظ للأحماض العضوية ضد الميكروبات يرجع إلى عدة عوامل منها :

- أ- خفض رقم الـ pH في الوسط الموجودة به المحيط بالميكروبات .
- ب- التأثير على الـ pH في داخل الخلايا الميكروبية .
- ج- إحداث خلل في نقل المركبات نتيجة التأثير على نفاذية Permeability الجدار الخلوى .

د- منع الأكسدة NADH oxidation بما يحد من وجود مصادر العوامل المختزلة اللازمة لتنظيم نقل الأليكترونات .

التأثير المضاد للميكروبات يرجع أساساً إلى الشق غير المتأين من الحامض العضوى ، وبذا فإن فاعلية الحامض تتوقف على ثابت التأين للحامض pKa ونظراً لأن هذا الثابت لمعظم الأحماض العضوية بين رقم pH يتراوح من 3 إلى 5 فإن الأحماض العضوية تكون في أعلى كفاءة لها كمادة حافظة في الوسط المنخفض في قيم الـ pH .

19-3-3-1 حامض الخليك Acetic Acid

يستخدم حامض الخليك كمادة حافظة طبيعية منذ القدم فيما يعرف بالخل الذى يضاف إلى المخللات أى المنتجات المملحة التى عادة ما يضاف إليها الخل ، الذى عادة ما يحتوى 4-7 % حامض خليك ، حيث يعمل كمادة حافظة مهلكة للميكروبات حتى بدء عملية التخمر الطبيعية بالميكروبات المرغوبة المكونة لحامض اللاكتيك وهنا يعمل كل من حامض الخليك ، حامض اللاكتيك كحامض عضوية لها تأثير مهلك على الميكروبات المسببة للفساد بالإضافة إلى إعطاء الطعم المرغوب والمميز للمخللات. ينتج الخل صناعياً في صورة حامض خليك مركز يتم تخفيفه أو طبيعياً بتكنولوجيا التخمرات الحيوية وعادة ما يسمى الخل منسوباً إلى المادة الخام الأساسية المستخدمة في التخمر مثل خل التفاح ، العنب ، المولت ، ويتميز الخل المنتج بالتخمرات بنكهاته المميزة وأمانة على المستهلك ويعتبر من المركبات الآمنة كمادة حافظة درج على

إستخدامها بأمان ، كما أنها تمثل طبيعياً فى جسم الإنسان خلال عمليات الأيض والتي تقع تحت مضافات الأغذية الآمنة .

Generally Regarded as Safe (GRAS):

يستخدم الذل فى حفظ العديد من المنتجات الغذائية سواء مباشرة أو بمساعدة مواد أخرى أو مع طرق حفظ أخرى مثل البسترة والتبريد كما فى مثيلات السلطات والمايونيز وبعض منتجات الأسماك المخضلة . كما تضاف ثنائى خلات الصوديوم إلى الدقيق بنسبة 0.2-0.4% فى بعض المخبوزات حيث أن البكتيريا المكونة للخبوط فى العجين *Bacillus mesentericus* يثبط نموها بواسطة الحموضة كما تقل مقاومة البكتيريا للحرارة عند الخبز فى وجود حامض الخليك مما يزيد من القدرة الحفظية للمخبوزات .

يتوقف التأثير المهلك للميكروبات على تركيز الخل ، لكن يحد من إستخدام تركيزات عالية من الخل طعمه اللاذع وتأثيره المهيج على الأنسجة الحية . تزداد فاعلية الخل كمادة حافظة بانخفاض رقم الـ pH فى الوسط الحامضى عند تركيزات أكثر من 0.5% حيث يتخلل الحامض الجدار الخلوى للخلية الميكروبية وتحدث على أثر ذلك دنثرة للبروتين حيث يعمل حامض الخليك على إذابة الدهن بالجدار الخلوى والنفاذ إلى داخل الخلية وهنا يكون تأثير الخل مفيداً فى إهلاك البكتيريا الممرضة مثل: *Salmonella spp.*, *Staphylococcus aureus*, *Bacillus cereus*.

ويزداد التأثير الحافظ للخل عند إحتوائه على تركيزات ضئيلة من ثنائى أكسيد الكبريت خلال إنتاجه بطرق التخمرات الحيوية .

وتعتبر فاعلية حامض الخليك على الخمائر ، الفطريات أقل من فاعلية بعض المواد الحافظة الأخرى التى يمكن إستخدامها لتثبيط نمو الخمائر والفطريات لذا فإنه فى المخلات قد تنمو على السطح تلك الكائنات الحية الدقيقة حيث يكون الفعل الحافظ لحامض الخليك بالتركيزات المنخفضة غير فعال كمادة حافظة فى المدى الطويل ما لم تستخدم طرق حفظ مساعدة مثل إضافة الملح ، حامض السوربيك ، البسترة لمنع نمو الفطريات ، الخمائر .

19-3-3-2 ديهيدرو حامض الخليك Dehydroacetic acid

يستخدم مركب حامض الخليك منزوع الأيدروجين (شكل 19-4) فى صورة الحامض أو ملح الصوديوم له فى حفظ الأغذية ولكن يحد من ذلك سميته ، ولا يستخدم فى العديد من الدول ولكن يصرح باستخدامه فى الولايات المتحدة الأمريكية لمعاملة

القرع العسلى بحد أقصى 65 مجم/كجم لمنع نشاط الفطريات . كما أن هناك محاولات لاستخدامه فى حفظ بعض منتجات المخازن ، الجبن ، المارجرين .

التركيز الفعال لحمض ديهيدرو حامض الخليك المثبط لبعض الميكروبات المسببة للفساد و/أو المرض يتراوح بين 100-4000 جزء فى المليون حيث يتفاوت تأثيره الفعال بدرجة كبيرة بين الأجناس والأنواع المختلفة من الميكروبات وعامة فإن تأثيره أكبر على الخمائر ، الفطريات عما هو الحال على البكتيريا التى تحتاج إلى تركيزات كبيرة منه .

وحامض ديهيدرو حامض الخليك له تأثير مثبط على نمو الميكروبات التالية:

Aerobacter

Aspergillus

Bacillus

Penicillius

Escherichia

Rhizopus

Lactobacillus

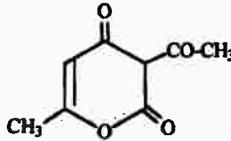
Saccharomyces

Pseudomonas

Salmonella

Staphylococcus

Streptococcus



الصيغة البنائية لديدهيدرو حامض الخليك

3-3-3-19 ثنائى خلات الصوديوم (SDA): Sodium diacetate

ثنائى خلات الصوديوم تسمى أيضا Dykon ملح أبيض ، يتحطم عند 150°م

(302°ف) ، يذوب فى الماء حيث ينفرد منه جامض خليك بنسبة 42.25%.

يمنع ملح SDA نمو الفطريات فى شراب المولت عند إضافته بتركيز 0.5%،

فى أنواع الجبن القابل للفرد عند تركيز 0.15% تقريباً . كما أن له أهمية فى

المخبوزات حيث أن له تأثير مثبط قوى ضد الفطريات والبكتيريا المنتجة للمواد

المخاطية rope بينما لا يؤثر على خميرة الخبيز ، يضاف فى الخبز والكيك بتركيز

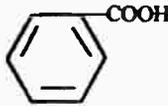
3250 ± 750 جزء فى المليون فى الخبز ، ويصرح باستخدامه فى الهند بتركيز يصل

إلى 4000 جزء فى المليون فى الخبز ، تركيز يصل إلى 2500 جزء فى المليون فى

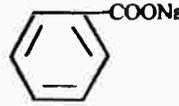
الدقيق المستخدم فى صناعة المخبوزات .

19-3-3-4 حامض البنزويك

يعتبر حامض البنزويك أقدم المواد الحافظة وأكثرها شيوعاً كمادة حافظة للعديد من المنتجات الغذائية . يوجد حامض البنزويك طبيعياً فى التوتيات raspberries وعنب الدب cranberries ، اللبقوق ، القراصيا ، القرفة ، القرنفل ، مربى بعض الفواكه مثل مربى المشمش ، التوت ، عنب الدب ، وعسل النحل ، المشمش المجفف وذلك بتركيزات تتراوح بين 15-215 مجم/كجم . يستخدم حامض البنزويك ومشتقاته (شكل 19-5) فى حفظ العديد من منتجات الأغذية والمشروبات عند رقم حموضة pH أقل من 4 بتركيز 0.1% كحد أقصى . وعادة ما يضاف كمضاد للفطريات فى سيدر التفاح، المشروبات الخفيفة، شراب الفاكهة ، منتجات الفواكه ، المخبوزات، المارجرين ، المخللات ، كاتشب الطماطم ، متبلات السلطات ، المايونيز ، المنتجات الغنية فى الحموضة .



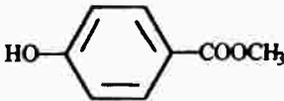
حامض البنزويك E210



بنزوات الصوديوم (E211)

بنزوات البوتاسيوم (E212)

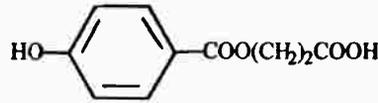
بنزوات الكالسيوم (E213)



ميثيل بارابين

Methylparaben (E218)

ميثيل بارا-هيدروكسي بنزوات



بروباييل بارابين

Propylparaben (E216)

بروباييل-باراهيدروكسي بنزوات

شكل 19-5 : الصيغ البنائية لحامض البنزويك وبعض مشتقاته

يمر حامض البنزويك غير المتأين خلال غشاء الخلية الميكروبية حيث يتأين داخل الخلية بما يعمل على وجود وسط حامضى بداخلها كما يتداخل فى نقل وتكوين المركبات محدثاً خللاً فى نظم الفسفرة التأكسدية oxidation phosphorylation كما يمنع الإستفادة uptake of من بعض الأحماض الأمينية بواسطة الخلايا الميكروبية.

وحامض البنزويك وبعض المركبات الأخرى منخفضة الوزن الجزيئي أكثر فاعلية كمضادات للفطر عند pH 2.8 ، كذلك عند pH 4 وهو رقم الحموضة الطبيعي لمعظم الفواكه ، عما هو الحال عند 5.6, 7 pH .

ومن الجدير بالذكر أن حامض البنزويك المرتبط مع الجلوكوز المسمى فاكسينين vacciniin المعروف بوجوده في عنب الدب لا يبدو أن له تأثيراً مثبتاً على الخمائر والبكتيريا .

ثبت تأين البنزوات هو 4.2 وعنده pH 4.0 يكون 60% من المركب غير متأين وهو الجزء الفعال كمادة حافظة بينما يكون 1.5 % فقط من البنزوات غير متأين عند pH 6 .

19-3-3-5 أسترات حامض بارا-هيدروكسي البنزويك

يستخدم حامض البنزويك وأملاحه خاصة بنزوات الصوديوم مباشرة أو في صورة أستراته مثل الميثايل ، البروبايل بارابين في حفظ الأغذية وتعتبر بنزوات الصوديوم أول مادة حافظة كيميائية تصرح بإدارة الغذاء والدواء الأمريكية FDA باستخدامها في الغذاء وما زالت منتشرة إلى الآن إلى جانب الأسترات .

تجمع أسترات بارا-هيدروكسي حامض البنزويك تحت إسم عام يجمعها هو البرابينات parabens وتستخدم كمادة حافظة بصفة خاصة في مستحضرات التجميل، المستحضرات الصيدلانية pharmaceutical ، وبعض الأغذية .

وأسترات حامض البنزويك تعتبر فعالة ضد البكتيريا ، الخمائر ، الفطريات، وهي تتميز عن حامض البنزويك وأملاحه في تأثيرها الحافظ في الأغذية المتعادلة والفقيرة في الحموضة حيث أن ثابت تأين البرابينات 8.47 pK ولا يزداد تأثيرها المثبط للميكروبات بانخفاض الـ pH كما هو الحال في البنزوات . مشتقات بارا-هيدروكسي حامض البنزويك تكون أكثر تخصصاً في تأثيرها على الفطريات عن الخمائر وتستخدم تلك المشتقات في الأغذية بتركيزات بين 0.1-0.2 % .

تتميز البرابينات عن حامض البنزويك بأن فعلها الحافظ للأغذية لا يرتبط بانخفاض رقم الـ pH حيث تكون فعالة في الأغذية فقيرة الحموضة والقريبة من نقطة التعادل، إلا أن ما يحد من استخدامها في الأغذية لحد ما تأثيرها غير المرغوب على الصفات الحسية.

ونظراً لأن البرابينات قليلة الذوبان في الماء فإنها تستخدم مع المستحلبات الدهنية في الحلويات ، منتجات الألبان في مخلوط الأغلفة التي تحيط بالجبن الجاف لحمايتها من نمو الفطريات على السطح الخارجي حيث تحتوى تلك الأغلفة على أسترات الإيثايل ، البروبايل لحامض بارا هيدروكسي بنزويك ، كما تستخدم تلك

الأسترات أيضاً بتركيزات 0.05-0.1% لحفظ أغلفة المسجّلات ومنتجات اللحوم المحتوية على الجلاتين حيث يكون لها تأثير فعال ضد البكتيريا .

يزداد تأثير البارابينات الضار على الأحياء الدقيقة كلما زاد طول سلسلة الكحول المكون للإستر ويصاحب ذلك نقص في الذاتية . وفيما يلي مقارنة توضح مدى فاعلية بعض البارابينات التي تضاف في حفظ الأغذية والمستحضرات الطبية وتلك المستخدمة في التجميل مقارنة بالفينول مع إعتبار أن التأثير الضار للفينول ضد الميكروبات يساوى رقم 1 .

**التأثير الضار على الميكروبات
مقارنة بالفينول**

1
3-4
5-7
17-25
30-40

**إستر ميثايل بارا -هيدروكسي
حامض البنزويك**

الفينول
إستر الميثايل
إستر الإيثايل
إستر البروبايل
إستر البيوتايل

تعمل أسترات باراهيدروكسي حامض البنزويك على تحطيم جدر الخلايا الميكروبية ، وتؤثر على بروتينات الخلايا والنشاط الإنزيمي ، وذلك لا يتوقف على رقم حموضة الوسط وهو ما يميزها عن حامض البنزويك الذي يكون أكثر فاعلية في الوسط الحامضي عند رقم pH 4.0 أو أقل بينما تعمل أسترات بارا-هيدروكسي حامض البنزويك في مدى واسع من الـ pH الذي يسود في أغذية متعددة حيث تعمل بكفاءة في مدى pH 3-7 حيث تثبط أسترات الإيثايل ، البروبايل للعديد من الأحياء الدقيقة المسببة للفساد و/أو التسمم الغذائي مثل :

Candida Torula,

الخمائر :

Saccharomyces cerevisiae

Aspergillus, Penicillium

الفطريات :

Rhizopus

Escherichia coli, Pseudomonas,

البكتيريا :

Bacillus cereus, Salmonella

Lactobacillus, Streptococcus

وجود المجموعة الفينولية في البارابينات تجعل تلك المركبات أكثر فاعلية عن حامض البنزويك في تأثيرها على البكتيريا بوجه عام ، البكتيريا G^+ بوجه خاص ويكون الحد الأدنى للتركيز المثبط المؤثر على البكتيريا ، الفطريات المختلفة عند رقم $pH 1\pm 6$ يتراوح بين 12 إلى 400 جزء في المليون ، تصرح الهند بإضافة مشتقات CH_3- , C_3H_7- أى الميثايل - والبروبايل بارابين فقط بتركيزات لا تتعدى 500 جزء في المليون في المخبوزات ، وفي الولايات المتحدة الأمريكية ، المملكة المتحدة يسمح باستخدام إستر C_2H_5- المعروف باسم Nipagin وذلك بتركيز 1000 جزء في المليون حيث يستخدم بصفة خاصة في حفظ السجقات ، المستحضرات التي تحتوي جيلاتين التي تستخدم في تغطية منتجات اللحوم ، كما تضاف إلى منتجات الأسماك المتبلة Fish marinades مع حامض السوربيك ، حامض البنزويك . كما تستخدم محاليل تلك الأسترات في الكحول عادة في حفظ الجبن ، حشوات الطوى لوقف النمو الميكروبي ، كما يستخدم إستر C_2H_5- كعامل ممتاز في حفظ البيرة حيث صرح باستخدامه في الولايات المتحدة الأمريكية . ونظراً لتمييز البارابينات كعوامل حفظ في الوسط الحامضي الضعيف والقريب من التعادل فإنها لاكت نجاحاً كبيراً في حفظ مستحضرات التجميل ، وبعض المستحضرات الصيدلانية pharmaceuticals .

19-3-3-6 حامض الستريك

يوجد حامض الستريك طبيعياً في بعض الخضروات والفواكه خاصة الموالح، الطماطم، والتوتيات . وحامض الستريك له تأثير حافظ يفوق تأثير حمضي الخليك، واللاكتيك على البكتيريا المحبة للحرارة المرتفعة وبذا فإن له تأثيراً مثبطاً للبكتيريا المسببة للفساد الحمضي غير المسبب لانتفاخ الطب Flat-sour في عصير الطماطم والذي يسبب مشاكل في منتجات الطماطم المطبوخة . كما أن حامض الستريك كمادةحافظة طبيعية له تأثير مثبط على السالمونيلا في لحم الدواجن يفوق تأثير حمضي اللاكتيك والأيدروكلوريك حيث أن استخدام حامض الستريك بتركيز 0.3% كان له تأثير فعال في خفض العد الكلى للخلايا الحية للسالمونيلا في لحم الدجاج المجهز للطهي . كما أن حامض الستريك استخدم بكفاءة في خفض العد البكتيري في البيض المطهي hard-cooked eggs .

ومن الجدير بالذكر أن مخلوط حامضي الستريك والسكروربيك كمواد طبيعية تثبط نمو وتكون سموم بكتيريا الكوليسترديوم *C. botulinum* type B في البطاطس المطهية المعبأة تحت تفرغ .

تأثير حامض الستريك المضاد لنمو الميكروبات قد يرجع إلى :

- أ- خلب الأيونات المعدنية الضرورية لنمو الميكروبات .
ب- التدخل مع استخدام الجلوكوز كما في حالة *Arthrobater simplex* .
ويعمل حامض الستريك أيضاً كمضاد للأكسدة ، ويساعد على تأخير عملية التزنخ عند إضافته للأغذية .

19-3-3-7 حامض اللاكتيك

حامض اللاكتيك رغم أنه لا يوجد طبيعياً في الأغذية ، إلا أنه يتكون خلال التخمر كما في الكرنب المخلل sauerkraut ، المخللات ، الزيتون ، بعض منتجات اللحوم، الجبن ، بعض منتجات الألبان بفعل بكتيريا حامض اللاكتيك .

يشط حامض اللاكتيك نمو البكتيريا المكونة للجراثيم عند رقم pH 5.0 ولكنه لا يؤثر على نمو الخمائر والفطريات ، ليس ذلك فحسب بل إن نتائج الدراسة التي قام بها (1987) El-Gazzar *et al* أوضحت أن حامض اللاكتيك المضاف بتركيز يصل إلى 2% في بيئة نمو فطر *Aspergillus parasiticus* ساعد على نمو الفطر وعند بعض التركيزات الأخرى شجع على إنتاج الأفلاتوكسين .

عرفت عملية التخمر منذ القدم كوسيلة لإنتاج بعض الأغذية ذات طعم ونكهة مميزة ولكن التأكد من أن بعض الميكروبات هي المسئولة عن عملية حفظ تلك المنتجات لم تعرف إلا منذ أكثر من قرن مضى وذلك بتحويل السكريات إلى أحماض عضوية بواسطة بعض أجناس من البكتيريا مثل البكتيريا المنتجة لحامض اللاكتيك :

Lactobacillus , *Lactococcus*

Leuconostoc , *Pediococcus*

وهناك مجموعة كبيرة من الأغذية الخام تحفظ بواسطة حامض اللاكتيك منها الألبان ، اللحوم ، الدواجن ، الفواكه ، الخضروات .

يرجع عامل الحفظ إلى تخفاض رقم الـ pH ونقص كمية السكريات التي تم تخمرها وتحويلها إلى أحماض لاكتيك وخليك إلى جانب تركيزات قليلة من مركبات أخرى مثل فوق أكسيد الهيدروجين ، ثنائي الأسيتيل ، بكتيريوسينات Bacteriocins، الهيبوثيوسينات التي تتكون بفعل إنزيم لاكتوبيروكسيداز على فوق أكسيد الأندروجين والثيوسينات وقد لاقى مثل تلك المركبات استخدامات في حفظ الأغذية .

تلعب عملية التخمر دوراً هاماً فى إنتاج بعض منتجات الألبان المتخمرة حيث يتخمر سكر اللاكتوز ليتحول إلى حامض أو كحول يعمل على حفظ المنتج مثل الزبادى والمشروبات اللبنية المتخمرة المماثلة التى تعرف بأسماء عدة تختلف من دولة إلى أخرى مثل:

الدولة	اسم المنتج اللبنى المتخمر
تركستان	بوسا
إيطاليا	سيدو
الهند	داهدى
روسيا	كوميس
المملكة العربية السعودية	لبن
مصر	لبن زبادى
أرمينيا	مازوم
شمال أوروبا	تايتل
جنوب أفريقيا	مافى
إيسلندا	سكير
إيران	ناسى
إسكتلندا	كروديس

هذه المنتجات تصنع من ألبان أنواع مختلفة من الحيوانات مثل الإبل، الماعز، الجاموس، الأبقار، والخيل Mare، بالإضافة إلى خلط مكونات أخرى مثل الأرز، سكر البلح Palm sugar، التوابل. بالإضافة للملح لزيادة القدرة الحفظية.

وإستخدام بكتيريا حامض اللاكتيك سواء كبادئ أو طبيعياً فى إنتاج الأغذية المتخمرة تعتبر عملية آمنة طالما لم يكن هناك إشارة إلى حدوث عكس ذلك حيث هناك إفتراض بأن المواد المضادة للميكروبات التى تنتجها بكتيريا حامض اللاكتيك فى الأغذية المتخمرة تكون آمنة عند تناولها كجزء من مكونات الغذاء المتخمر.

هذا لا يمنع من أن بعض المواد المضادة لنمو الميكروبات التى تنتجها بكتيريا حامض اللاكتيك قد خضعت للتشريعات والقوانين المنظمة عند إضافتها عمداً إلى الأغذية فمثلاً فوق أكسيد الأيدروجين صرح فى الولايات المتحدة باستخدامه كعامل تبييض وتعديل فى النشا الغذائى ولكن لم يصرح به كمادة مضادة لنمو الميكروبات فى الأغذية.

كما أن مركب الداى أسيتايل، حامضى اللاكتيك والخليك إعتبرت مركبات تحت مجموعة GRAS وإن كان بعض تلك المركبات يؤثر أحياناً على نكهة المنتجات

لغذائية مما يحد من إستخدامها ومن نواتج نشاط بكتيريا حامض اللاكتيك الأخرى التى صرح باستخدامها فى الأغذية كمادة حافظة النيسين ، البكتيريوسينات التى تستخدم فى عدد من الدول الأوروبية منذ زمن بعيد يفوق الأربعين عاماً ولكن صرح بها مؤخراً فى عام 1988 كمادة حافظة فى الأغذية فى الولايات المتحدة الأمريكية .

19-3-3-8 حامض البروبيونيك Propionic acid

حامض البروبيونيك يتكون فى بعض الأغذية خلال التصنيع للمعتاد فمثلاً يوجد فى الجبن السويسرى بتركيزات تصل إلى 1% حيث تنتجه بكتيريا *Propionibacterium shermanii* .

تأثير حامض البروبيونيك أساسا مثبت لنمو للفطريات ، البكتيريا، ونظراً لأن الخميرة لا تتأثر به ، لذا يمكن إضافته إلى عجينة الخبز دون أن يؤثر ذلك على عملية رفع العجين leavening ويضاف الحامض وأملاح الصوديوم والكالسيوم له عادة كمضاد للفطر والمخاط rope فى العجين ، وفى حفظ الخبز والكيك وبعض أنواع الجبن وبصفة خاصة جبن الدهن (القرد) cheese spreads وتضاف البروبيونات إلى الأغذية بتركيز 0.32% كحد أقصى نظراً لتأثيره على الطعم ، ويستخدم حامض البروبيونيك مباشرة أو يضاف كمادة حافظة فى صورة ملح الصوديوم ، البوتاسيوم أو الكالسيوم .

ومن الجدير بالذكر أن وجود حامض البروبيونيك يخفض من نمو فطر *Aspergillus flavus* ويحد من تكون الأفلاتوكسين ، ونمو الفطريات وتسمح القوتين بالمملكة المتحدة بإضافة الحامض وأملاحه إلى الدقيق بتركيزات تصل إلى 3000 جزء فى المليون .

ميكانكية التأثير :

تشابه البروبيونات فى تأثيرها المضاد للميكروبات مع البنزوات والسوربات، فحامض البروبيونيك يتجمع داخل الخلايا الميكروبية ويوقف الميتابولزم (الأيض) حيث يثبط بعض الإنزيمات . كما يتنافس مع بعض الأحماض الأمينية مثل الألاتين وبعض الأحماض الأمينية الضرورية لنمو الميكروبات وما يرجح هذا الرأى أن تأثير بروبيونات الصوديوم على تثبيط بكتيريا *E. coli* ينخفض بإضافة الألاتين مما يشير إلى أن خفض التأثير قد يرجع إلى خلل فى تخليق بيتا-ألانين . كما أن جزيء البروبيونات غير المتأين المحب للدهن يكون له تأثير على منع إستفادة الخلية الميكروبية من بعض المركبات ، يكون 88% منها فى صورة غير متأينة عند رقم

4.0 pH حيث أن ثابت تأينها 4.87 وبذا فإنه عند رقم pH 6.0 يكون 6.7% منها فقط غير متأين .

9-3-3-19 حامض الساليسليك Salicylic acid

إستخدام حامض الساليسليك كمادة حافظة للأغذية محدود جداً ولا يصرح به فى العديد من الدول وإن كان يستخدم على نطاق ضيق فى حفظ صغار البيض السائل بتركيز 0.8% ، الزيتون المخلل بتركيز 0.04-0.06% ، كما يستخدم كمادة حافظة للخيار المخلل على نطاق واسع فى ألمانيا . ويحد من إستخدام حامض الساليسليك كمادة حافظة للأغذية حالياً سميته بالإضافة إلى إستبداله ببعض الأحماض العضوية غير السامة والتي لها إستخدامات كثيرة كمادة حافظة للأغذية مثل حامض السوربيك .

10-3-3-19 حامض الفورميك Formic acid

إستخدام حامض الفورميك غير مسموح به فى العديد من الدول ، ولكن بعض الدول الأوروبية تسمح باستخدام الحامض أو أملاح الصوديوم ، البوتاسيوم ، الكالسيوم فى حفظ بعض المنتجات الغذائية مثل الأسماك المملحة تليحاً هيناً وذلك بتركيز يصل إلى 0.3 جم/كجم ، البطارخ والقشريات بتركيز يصل إلى 1 جم/كجم من المنتج النهائى ، كما يستخدم مخلوط من حامض البنزويك وفورمات الكالسيوم فى محلول حفظ الخيار المخلل حيث يزداد التأثير المثبط للميكروبات بالإضافة إلى أن أيونات الكالسيوم تعمل على صلابة أنسجة الخيار وإعطاء المنتج قواماً مرغوباً ، وكان لاستخدام حامض الفورميك بتركيز 0.3-0.4% فى حفظ عصائر الفاكهة نصف المصنعة أهمية إلا أنه حالياً حلت طرق أخرى محل تلك الطريقة حيث يؤثر حامض الفورميك على الطعم حتى عند إضافته بتركيزات منخفضة ، كما أن بكتيريا حامض اللاكتيك ، الفطريات تعتبر مقاومة لحامض الفورميك .

11-3-3-19 حامض السكسينيك

يوجد حامض السكسينيك طبيعياً فى الأسبراجس ، البروكولى ، بنجر السكر ، الراوند rhubarb ، الجبن والخضروات المتخمرة .

ويعتبر مثبلاً لبعض البكتيريا وقد استخدم بنجاح فى خفض العد الميكروبى فى لحم الدواجن .

12-3-3-19 حامض المالك

يوجد حامض المالك فى العديد من الفواكه والخضروات ، وهو مثب للخمائر وبعض البكتيريا ويعزى التأثير الحافظ أساساً إلى خفض رقم الـ pH .

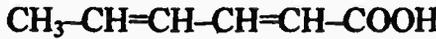
19-3-3-13 حامض الطرطريك

يوجد حامض الطرطريك فى الفواكه مثل العنب ، الأناناس . ويعزى التأثير الحافظ له إلى خفض رقم الـ pH .

Sorbic acid

19-3-3-14 حامض السوربيك

حامض السوربيك يعتبر الحامض العضوى غير المشبع الوحيد المصرح باستخدامه كمادة حافظة فى الأغذية ويمثله الرمز البنائى التالى :



ونظراً لإحتوائه على ستة ذرات كربون وربطتين مزدوجتين فإنه قد يسمى hexadienoic acid .

وقد درج إستخدام حامض السوربيك مباشرة أو فى صورة أملاحه خاصو البوتاسيوم أو الصوديوم ، الكالسيوم وذلك تحت مجموعة المواد الحافظة الآمنة GRAS حيث يعتبر غير سام ويمثل حامض السوربيك فى الجسم إلى ثانى أكسيد الكربون والماء كما هو الحال بالنسبة لتمثيل الأحماض الدهنية الموجودة طبيعياً بالأغذية . ولكن وجد أن بعض أملاح حامض السوربيك تظهر أعراض الحساسية على الجلد .

إستخدام السوربات فى الأغذية :

تمتزج أملاح السوربيك فى الأغذية عند تركيز لا يتعدى 0.2% ، كما أن نوبان حامض السوربيك فى الماء عند درجة حرارة 20°م (68°ف) يكون بنسبة 0.15% بالوزن بينما ملح سوربات البوتاسيوم يذوب بسهولة فى الماء. يتم الحصول على حامض السوربيك طبيعياً من بعض أصناف التوتيل *berries of the mountain ash* أو يشيد كيمائياً منذ منتصف الخمسينات مما زاد من إنتشار إستخدامه فى حفظ الأغذية خاصة وأنه لا يؤثر على الخواص الحسية للغذاء وعدم سميته عند التركيزات المستخدمة فى حفظ الأغذية والتي تتراوح بين 0.003-1.6% من السوربيك، سوربات البوتاسيوم حيث أن الحامض يستخدم بالتركيزات المنخفضة نظراً لأنه شحيح النوبان فى الماء ويوضح جدول 9-19 بعض التركيزات المقترحة إستخدامها من كل من حامض السوربيك ، سوربات البوتاسيوم فى بعض المنتجات الغذائية المصنعة.

من الجدير بالذكر أن الحد الأقصى المسموح باستخدامه من السوربات بالأغذية تبعاً للمواصفات الأمريكية هو 3000 جزء فى المليون عند رقم pH 6.5 حيث يزداد التأثير الفعال كلما إنخفض رقم الـ pH .

جدول 19-9 : التركيز المقترح إستخدامه من حامض السوربيك وسوربات البوتاسيوم فى بعض الأغذية .

المنتجات الغذائية	التركيز %
مساحيق الخبيز	0.1 - 0.2
دقيق الشوفان	0.1 - 0.2 خاصة ضد فطر : <i>Trichosporon variabile</i>
المخبوزات	0.10 - 0.23
المارجرين	0.05 - 0.1
الجبن الطازج والمطبوخ	0.05 - 0.07
أنواع مختلفة من الجبن	0.10 - 0.3
سطح الجبن أثناء التسوية	0.1 - 0.4 جم/ديسيمتر مربع
مواد تعبئة وتغليف الجبن	2 - 4 جم/متر مربع
المخللات (خيار ، زيتون)	0.1 - 0.2
عصائر الفواكه	0.05 - 0.2
عجائن الفواكه	0.1-0.13 فى وجود تركيزات من SO ₂
مياه غازية	0.003 - 0.02
مشروبات غير كحولية	0.1
حشوات حلوى ، منتجات شيكولاته	0.05 - 0.2
حلوى طرية	1.4
صلصات حلوة، منتجات جيلاتين، بوننج.	0.7 - 0.8
مربى ، جيلى	0.05 فى وجود تركيز عالى من السكر
قراصيا	0.05
زيوت ودهون	0.05 - 1.6
أغذية مختلفة	0.12 - 0.2

يصرح باستخدام السوربات فى جميع أنحاء العالم حيث تستخدم السوربات كمثبط لنمو الفطريات fungistatic agent بالأغذية ، ولها إستخدامات كثيرة على النطاق التجارى فى بعض الأغذية مثل الجبن ، المخللات ، منتجات الموالح، المنتجات المجففة ، الكيك والمخبوزات ، منتجات اللحوم كالسجقات المتخمرة ، الأسماك المحفوظة وسجق الأسماك ، والشراب ، الحلوى ، المارجرين ، شراب الشيكولاتة،

الجلبى ، السلطات ، الزبادى ، ويفضل إضافة السوربات فى سيدر التفاح عن البنزوات حيث تعطى الأخيرة طعماً محروقاً لا يقبله المستهلكون . كما أن حامض السوربيك له تأثير فعال فى زيادة القدرة الحفظية للسجق المتخمّر حيث تطول مدة الحفظ أسبوعين عما فى حالة إستخدام حامض البنزويك .

ويستخدم السوربات فى أوروبا حيث يسمح بإضافتها فى بعض سلطات سمك التونة المجهزة المحفوظة بالثلاجات والمعدة للإستهلاك .

تأثير الـ pH : التأثير المثبط لحامض السوربيك يعتمد على رقم الـ pH للوسط المضاف إليه ، حيث يكون له تأثير جيد عند رقم pH أقل من 6 . ويعتبر غير فعال عامة عند pH التعادل 7 .

والجزء غير المتأين ضرورى للنشاط المضاد للميكروبات ، وهذا ما يفسر ارتباط التأثير المثبط برقم الـ pH ، كما فى حالة البنزوات ، وقد وجد أنه عند رقم pH 4 فإن 86% من السوربات تكون غير متأينة بينما عند رقم pH 6 فإن 6% من السوربات تكون غير متأينة وبذلك فإن السوربات تكون أكثر فاعلية كمادة حافظة فى الأغذية الحامضية عن المتعادلة وتكون على قدم المساواة مع البنزوات كمثبط للفطر فى تلك الأغذية .

وعند pH 3 أو أقل فإن السوربات تتفوق قليلاً على البروبيونات ، مما يزيد من فرصة إستخدام السوربات فى الكيك بتركيزات أعلى من البروبيونات ، دون إعطاء تأثير غير مرغوب على نكهة المنتج النهائى .

السوربات أكثر فاعلية على تثبيط الخمائر والفطريات عن البكتيريا خاصة فى الوسط الحامضى .

تمت دراسة عن تأثير حامض السوربيك على الفطريات (عدد 66) ، الخمائر (عدد 32) ، البكتيريا (عدد 6 أنواع من بكتيريا حامض اللاكتيك) . وجد أن هذه المجموعة أمكنها النمو عند pH 7 فى وجود تركيز 0.1% من حامض السوربيك، ولكن عند pH 4.5 تم تثبيط نمو الفطريات والخمائر ، ولم تثبط بكتيريا حامض اللاكتيك إلا عندما تم خفض رقم الحموضة إلى pH 3.5 ، قد أدى هذا إلى تطبيق هذه النتائج فى تثبيط الفطر فى الجبن الجاف المخزن ، وفى التخلص من الخمائر فى تخليل الخيار للتخلص من الخمائر غير المرغوبة مع عدم التأثير على بكتيريا حامض اللاكتيك حيث وجد أن إضافة حامض السوربيك بنسبة 0.01% كان فعالاً جداً لتثبيط الخميرة فى بيئة تحتوى 8% ملح عند pH 4.6 مع مراعاة زيادة نسبة حامض

السوربيك عند زيادة الـ pH عن ذلك وكذا عندما يقل تركيز الملح حيث لا تتأثر بكتيريا حامض اللاكتيك بالسوربات عند رقم pH أعلى من 4.5.

التأثير المثبط للميكروبات : تستخدم بعض الميكروبات حامض السوربيك كمصدر للطاقة عند بعض التركيزات المنخفضة من السوربات ، كما أن البكتيريا المنتجة لحامض اللاكتيك والميكروبات اللاهوائية تتحمل تركيزات أعلى من 0.05% من السوربات . وعامة فقد عرف التأثير المهلك والمثبط للفطر باستخدام حامض السوربيك وأملاح الصوديوم والبوتاسيوم منذ عام 1945 ، كما أشارت الدراسات إلى أن حامض السوربيك يعتبر غير فعال عند إضافته إلى مواد غذائية بها عد ميكروبي كبيراً جداً حيث أن بعض الفطريات يمكنها النمو في وجود تركيزات أعلى من 5300 جزء في المليون من حامض السوربيك الذي يتحول إلى مركب 1,3-pentadiene .

ويعمل حامض السوربيك على منع إنقسام الخلايا الخضرية بالنسبة للميكروبات التي يؤثر عليها ، كما يثبط إستعادة الخلايا من بعض الجزئيات الضرورية للنمو مثل الأحماض الأمينية ، الفوسفات ، الأحماض العضوية وغيرها ، كما يثبط الإنزيمات المحفزة للتفاعلات النازعة للهيدروجين Dehydrogenases .

تعمل السوربات على تثبيط العديد من الميكروبات والتي منها الأجناس التالية:

<i>Salmonellae</i>	<i>Rhizopus</i>	<i>Saccharomyces</i>
<i>Streptococci</i>	<i>Penicillium</i>	<i>Torula</i>
<i>E. coli</i>	<i>Aspergillus</i>	<i>Candida</i>
<i>Staphylococci</i>	<i>Fusarium</i>	

لكنها لا تؤثر على الكوليستريديوم وتفسير ذلك أن الكوليستريديوم بكتيريا لا هوائية لا تحتوي الإنزيمات المحفزة للتفاعلات النازعة للهيدروجين وهي الموجودة بالفطريات المعروفة بأنها ميكروبات هوائية . إلا أن مخاليط معالجة اللحوم المحتوية على أملاح النترات ، النتريت ، والتي يكون رقم الـ pH لها حول رقم 6 يكون وجود السوربات مع تلك الأملاح عاملاً فعالاً على تثبيط الكوليستريديوم ومنع تكون السموم وبذلك فإن خلط السوربات مع النترات في مخاليط أملاح معالجة اللحوم ساعد على خفض التركيز المستخدم من النترات للحد من المخاطر الصحية الناجمة عن إضافة تركيزات كبيرة من النترات في تلك المنتجات والحد من تكون مشتقات النيتروزامين .

ومن الجدير بالذكر أن الفعل الحافظ لحامض السوربيك ضد نمو بعض الميكروبات يتأثر بعوامل عديدة أخرى إلى جانب ما تم ذكره سابقاً وعلى سبيل المثال ما يلي :

(أ) تدهور وأكسدة حامض السوربيك مع تخزين عصائر الفاكهة لمدد طويلة .

(ب) لربط تكون الأفلاتوكسينات بواسطة فطر *Aspergillus flavus* بتركيز حامض السوربيك . فقد وجد أن تركيز 0.1% من حامض السوربيك يثبط نمو الفطر تماماً بينما تركيز 0.05% أحر معدل للنمو ، في حين أن تركيز 0.025% أدى إلى تكون الأفلاتوكسينات بمعدل أكبر في بعض المنتجات مقارنة بالنتائج المتحصل عليها في حالة عدم إضافة حامض السوربيك ويرجع ذلك إلى أن تثبيط الميكروبات المستهدفة المنافسة عند هذا التركيز المنخفض من حامض السوربيك زاد من معدل تكون السموم الفطرية .

19-3-3-15 الأحماض الدهنية - متوسطة السلسلة

الأحماض الدهنية الأكثر فاعلية كمضادات لنمو الميكروبات هي الأحماض متوسطة السلسلة المحتوية على 12-18 ذرة كربون . ورغم أن بعض الميكروبات قد تهلك بفعل الأحماض الدهنية حيث أن التأثير الأساسي لتلك الأحماض يعتبر منبهاً static أكثر منه مهلكاً *cidal* ، فأحماض اللوريك C_{12} ، الميريستيك C_{14} ، البالميستيك C_{14} مثبطات فعالة على البكتيريا بينما الكبريك C_{10} ، اللوريك فاعليتها أساساً ضد الخمائر . الأحماض الدهنية عامة يكاد لا يكون لها تأثير على البكتيريا المسالبة لجرام G^- حيث أن تأثيرها أساساً على البكتيريا الموجبة لصبغة جرام G^+ والخمائر رغم أن بعض منها يكون له تأثير مثبط على نمو الفطريات antimycotic حيث تثبط بعض مشتقات الأحماض الدهنية نمو *Aspergillus spp.* وتكون الأفلاتوكسينات .

تتأثر مدى سمية الأحماض الدهنية بدرجة التشبع ، التوزيع الفراغي ، طول السلسلة ، حيث يزداد التأثير المثبط بزيادة عدد الروابط المزدوجة بالحامض . إدخال رابطة مزدوجة في المشابه الهندسي سيس *cis* للأحماض C_{14} ، C_{16} ، C_{18} تزيد قيم التأثير المضاد للنشاط الميكروبي بينما المشابه الهندسي ترانس *trans* لا يكون له فاعلية . وزيادة رابطة ثنائية *cis* تزيد من فاعلية الأحماض الدهنية ولكن إدخال رابطة ثالثة لا يكون له تأثير . ومن الجدير بالذكر أنه بالنسبة للبكتيريا G^- فإن أكثر الأحماض المشبعة تأثيراً عليها هو C_{12} ، غير المشبعة البالميثيوأولييك $C_{16:1}$ ، وعديدة عدم التشبع للينولييك $C_{18:2}$.

الصورة غير المتأينة للأحماض هي المسؤولة عن التأثير المضاد للنشاط الميكروبي وبذا فهي تتأثر برقم pH الوسط كما هو الحال مع الأحماض العضوية. وتؤثر الأحماض على فاعلية ونفاذية الجدار الخلوي في تبادل المغذيات مما يحدث خللاً في إحتياجات الخلية كما يقل أخذ الأكسجين بواسطة الخلايا الميكروبية حيث أن

الجدار الخلوى الخارجى ترتبط به الإنزيمات المسؤولة عن أخذ الأكسجين ، كما يحدث على أثر ذلك تسرب ورشح للأحماض الأمينية .

كما يعتقد أن التأثير يرجع إلى أكسدة الأحماض الدهنية غير المشبعة وأن الأصول الشاردة الناتجة قد يكون لها تأثير مثبط باتحادها مع بعض المواقع الحرجة **critical sites** على جدار الخلية . أما فى البكتيريا G^- فإن الليبيدات فى جدار الخلية تحمى الغشاء الخلوى من فعل الأحماض الدهنية . كما تضىف طبقة الليبيدات المرتبطة بالسكريات **lipopolysaccharide** حماية تلك البكتيريا من التأثير المثبط للأحماض الدهنية عليها .

تستخدم الأحماض الدهنية فى حفظ بعض الأغذية فقيرة الحموضة التى لا تناسبها المواد الحافظة الأخرى . كما أن هناك بعض المركبات التى يكون لها تأثير مضاد يضعف فاعلية الأحماض الدهنية ضد النشاط الميكروبي مثل ألبومين السيرم، النشا ، الكوليستيرول .

19-3-3-16 إسترات الأحماض الدهنية

أسترات الأحماض الدهنية مع السكروز والكحوليات عديدة الهيدروكسيل لها تأثير فعال كعوامل إستحلاب فى الأغذية كما أن لها تأثيراً مضاداً للميكروبات ولذا يمكن إستخدامها فى حفظ الأغذية . ومثل تلك الأسترات تشيد صناعياً إلا أنها توجد طبيعياً فى النباتات .

مركب الجليسرول أحادى اللورات له تأثير مثبط أقوى على بكتيريا G^+ عن G^- إلا أن تأثير إسترات الجليسرول مع حمضى الكبريك ، اللوريك على بكتيريا G^- تزداد فى وجود حامض الستريك أو الفوسفوريك . التأثير المثبط للجليسرول أحادى اللورات على *Vibrio parahaemolyticus* فعال عند تركيز $5\mu\text{g/ml}$ كما أن لنفس المركب، لمركب الجليسرول أحادى الكابرات تأثيراً مثبطاً على كل من :

Aspergillus niger

Candida utilis

Penicillium citrinum

Saccharomyces cerevisiae

إسترات السكروز مع مخاليط مختلفة من حمضى البالميتيك ، الإستياريك كان

لها تأثير مثبط بتركيز 1% فى بيئات نمو بعض الفطريات مثل

Aspergillus

Cladosporium

Penicillium

Alternaria

19-3-4 المواد الحافظة الحيوية

19-3-4-1 البكتيريوسينات (مهلكات البكتيريا) Bacteriocins

- تطلق كلمة بكتيريوسينات أى المواد القاتلة للبكتيريا على مجموعة من المركبات لها تأثير مهلك قوى على البكتيريا تنتجها مجموعة كبيرة متباينة من أنواع البكتيريا وتتضمن مجموعة غير متجانسة من حيث عوامل عديدة منها ما يلي :
- أ- البكتيريا المنتجة لها .
 - ب- شدة تأثيرها المهلك على البكتيريا .
 - ج- نوعية تأثيرها .
 - د- خواصها السّماوية .

وقد عرفها (Tagg *et al* (1976) تاج وآخرون بأنها "مجموعة مركبات كبيرة الوزن الجزيئى تحتمى على البروتين ولها تأثير مهلك لأنواع معينة من البكتيريا".

مهلكات بكتيريا الإيشيرشيا والمسماه كوليسينات **Colicins** وهى المركبات المهلكة لبكتيريا *Escherichia coli* تعتبر من أكثر تلك المركبات التى نالت أهمية من حيث نوعية تأثيرها ، العائل الحامل لها ، الخواص الوراثية ، للتنقية، العوامل المؤثرة المحيطة بها حيث تعتبر نموذجاً ومرجعاً عند دراسة غيرها من المركبات المهلكة للبكتيريا .

مهلكات البكتيريا المنتجة بواسطة بكتيريا حامض اللاكتيك والمسماه **Bacteriocinogenicity-LAB** نالت قدراً كبيراً من الدراسة والبحث حيث تم التعرف على إنتاجها بواسطة :

Lactobacillus fermentum *L. acidophilus*
L. helveticus *L. plantarum*

وقد نالت مجموعة بكتيريا *Pediococci* المستخدمة كبايدىء فى تخمر بعض الخضروات وفى منتجات اللحوم المتخمرة أهمية كبيرة من حيث مقدرتها على إنتاج مهلكات البكتيريا حيث تنتجها بكتيريا *Pediococcus acidilactici* .

والمركب الناتج له تأثير واسع المدى ضد أنواع من البكتيريا G^- وقد وجد أن مهلكات البكتيريا لها تأثير كبير على بعض أنواع البكتيريا التى توجد فى الأغذية الحاملة للمرض مثل بكتيريا الليستريا *Listeria monocytogenes* مما أعطى أهمية وثقل لمثل تلك المركبات كمواد حافظة للغذاء .

وقد صرحت عام 1988 FDA باستخدام بعض البكتيريوسينات في حفظ الأغذية في الولايات المتحدة الأمريكية .

19-3-4-2 ثنائي الأسيتايل (الداي أسيتايل) Diacetyl

مركب الداى أسيتايل 2,3-butanedione هو ناتج الأيض النهائى الذى يتكون بواسطة بكتيريا حامض اللاكتيك من المركبات الوسطية الناتجة من أيض حامض البيروفيك . تقوم بذلك النشاط أنواع معينة من أجناس بكتيريا حامض اللاكتيك الأربعة . ويشتهر هذا المركب بأنه المسئول عن رائحة الزبد المميزة لمنتجات اللبن المعاملة بالميكروبات المفيدة فى هذا الشأن . ويتميز الداى أسيتايل بتأثيره المثبط للخمائر والبكتيريا G⁻ عند تركيز 200 µg/ml والمثبط للبكتيريا غير المنتجة لحامض اللاكتيك عند تركيز 300 µg/ml بينما بكتيريا حامض اللاكتيك لا تثبط عند تركيز أقل من 350 µg/ml . ويحد من استخدام الداى أسيتايل ومشتقاته رائحتها وطبيعتها كمركبات متطايرة .

19-3-4-3 لبن ميكروجارد Microgard

بكتيريا حامض البروبيونيك Propionibacteria ليست من بكتيريا حامض اللاكتيك إلا أن لها دوراً هاماً فى عملية تخمر بعض منتجات الألبان وعلى سبيل المثال منتج Microgard وهو منتج لبن فرز على الجودة يتم تخمره بواسطة بكتيريا *Propionibacterium shermanii* قبل بسترنه . أظهرت نتائج بعض الدراسات المبينة أن هذا اللبن يزيد القدرة الحفظية للجبن القريش Cottage cheese عن طريق تثبيط البكتيريا المحبة للحرارة الباردة والمسببة للتلف وقد سمحت إدارة FDA الأمريكية باستخدام هذا اللبن . وقد وصل استخدام هذا اللبن فى صناعة الجبن القريش فى الولايات المتحدة الأمريكية عام 1988 إلى أن 30% من الجبن يحتوى على لبن ميكروجارد مضاف إليه .

ويعتبر لبن ميكروجارد ذا تأثير مضاد لمعظم البكتيريا G^- ، بعض الخمائر والفطريات ، لكن ليس له تأثير على البكتيريا G^+ ويرجع تأثير ميكروجارد المضاد للبكتيريا إلى وجود حامض البروبيونيك ، داي أسيتايل ، حامض الخليك ، حامض اللاكتيك . أما المثبط الأساسي به فهو مركب له وزن جزيئي 700 ، ثابت ضد الحرارة ، ذو طبيعة بروتينية ، يفقد النشاط المثبط بواسطة الإنزيمات المحللة للبروتين ، يعتبر وجود هذا المركب مع غيره من المركبات سألقة للذكر هي مجتمعة التي تعطى التأثير الحافظ .

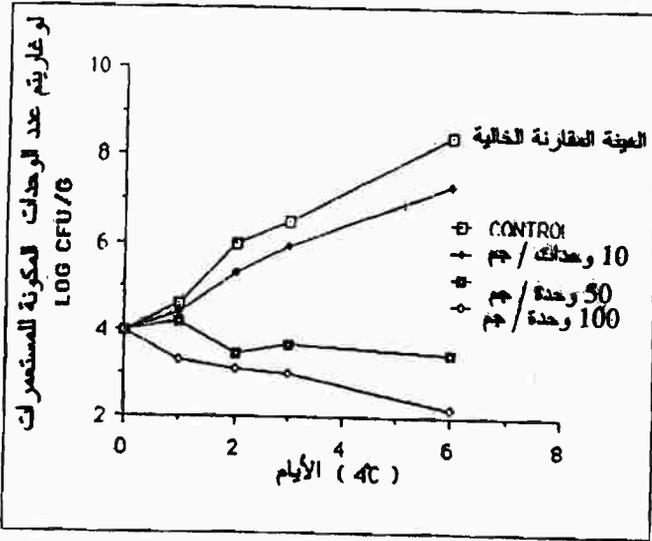
Reuterin

19-3-4-4 الريبوتيرين

الريبوتيرين مركب منخفض الوزن الجزيئي ، غير بروتيني ، له ذقنية عالية ، متعادل في رقم الـ pH تنتجه البكتيريا متغايرة التخمر من أنواع *Lactobacillus reuterii* . ويعتبر ريبوتيرين مضاداً ميكروبياً واسع المدى ضد بعض أنواع البكتيريا G^- و G^+ ، الخمائر ، الفطريات ، البروتوزوا ، من أنواع الميكروبات والكائنات الحية التي لها علاقة بالصحة العامة والتي يؤثر عليها ريبوتيرين الأجناس :

Salmonella , *Shigella* , *Clostridium* ,
Staphylococcus , *Listeria* ,
Candida , *Trypanosoma*

وهناك إتجاه إلى إمكانية إستخدام الريبوتيرين أو بكتيريا حامض اللاكتيك المنتجة له في حفظ أغذية الإنسان والحيوان عن طريق خفض عدد الميكروبات الممرضة والمسببة للتلف كما يتضح من شكل 19-5 الذي يوضح أنه بزيادة تركيز ريبوتيرين ينشط ويقل نمو وتكاثر بكتيريا القولون في اللحم البقري المفروم المبرد المخزن عند $4^{\circ}C$ (39°ف) .



شكل 19-6 : تأثير البروتيرين المنتج بواسطة تركيزات متزايدة من بكتيريا حامض اللاكتيك على نمو بكتيريا القولون في اللحم المفروم .

المصدر : Dobrogosz (1988) .

Nisin

19-3-4-5 النيسين

التأثير المثبط للنيسين على نمو الميكروبات لوحظ منذ سبعين عاماً في صناعة الجبن حيث أن تلوث باديء صناعة الجبن بالبكتيريا المنتجة للنيسين تعطي نتائج غير مرغوبة في الجبن نظراً لطول الفترة اللازمة للتجبن وانخفاض جودة الجبن . وكان الإستخدام الأساسي للنيسين في تلك الفترة ينحصر في الأغراض الطبية والبيطرية. ونظراً لأن النيسين له مجال ضيق كمضاد لنمو البكتيريا ، لضعف ذوبانه في سوائل الجسم ، تحلله بالإنزيمات البروتيوولينية الهاضمة ، عدم ثباته في مدى رقم الـ pH الفسيولوجي بين 7.0-7.5 فإنه لم يف بالأهداف المرجوة في تلك الأغراض .

النيسين له رمز كيمائى $C_{143} H_{230} N_{42} O_{37} S_7$ ، وزنه الجزيئى 3354.25 ويعتبر مضاد حيوى عديد الببتيد تركيبه يشابه الستيلين Subtilin لكن ينقصه التريبتوفان ويحتوى النيسين على 34 حامض أمينى ، منها ثمانية أحماض نادراً ما توجد فى الطبيعة (منها اللانثيونين ومشتقاته) يتميز النيسين بذبوانه فى الأحماض المخففة ، ثباته عند درجة الغليان فى المحلول الحامضى .

نظراً لطبيعة تركيب النيسين كعديد ببتيد ، فإن بعض الإنزيمات المحللة للبروتين مثل التربسين ، البنكرياتين ، الإنزيمات الهاضمة ، إنزيمات اللعاب ، فيما عدا الرينيت ، فإنها تحلل النيسين وتفقده نشاطه .

التأثير الفعال للنيسين كمضاد حيوى ومهلك للميكروبات يكون أساساً على غشاء السيتوبلازم ، لذا فإن تأثيره أقوى على الجراثيم عما هو الحال على الخلايا الخضرية ، وهذا ما أعطى للنيسين أهمية عند إضافته إلى الأغذية المعلبة حيث أنه يقلل من المدة اللازمة لعملية التعقيم التجارى للمطبات ، وتجدر الإشارة إلى أن استخدام النيسين كعامل مساعد للتعقيم فى حفظ الخضروات والفواكه المعلبة لا يكون له تأثيراً فعالاً كبيراً بالمقارنة باستخدام النيسين على المستوى العالمى فى حفظ الجبن المطبوخ حيث يكون تأثيره أساساً على الميكروبات المكونة للجراثيم خاصة الكوليستريديا ، والأنواع المنتجة لحمض البيوتريك .

ويعتبر مركب النيسين ، الدبلوكوكيين من المركبات المهلكة للبكتيريا والتي تنتجها بكتيريا حامض اللاكتيك من مجموعة *group N Streptococci* ، *Lactobacillus, Lactococcus* .

ولقد أُستق إسم النيسين من أصل مصدره كمادة *group N inhibitory* . ويستخدم النيسين حالياً فى عديد من الدول كمادة حافظة للأغذية ، كان أول تطبيق لاستخدامه فى حفظ الجبن السويسرى *Swiss cheese* حيث يمنع تكون الغاز بواسطة مجموعة الكوليستريديام .

حالياً يستخدم النيسين فى حفظ العديد من الأغذية الطازجة والمصنعة مثل عصير الطماطم ، الذرة المهروس ، الشومين أحد الأطباق الصينية *Chow mein* ، بهريز اللحم *meat slurries* ، الجعة .

يثبط النيسين أنواع بكتيريا G^- وليس بكتيريا G^+ ، ولا يثبط الخمائر أو الفطريات. كما يمنع نمو جراثيم بكتيريا *Clostridium botulinum* مما كان له أثره الفعال فى خفض المعاملة الحرارية اللازمة عند إنتاج بعض الأغذية التى تحتاج للتعقيم التجارى.

ومن الجدير بالذكر أن محمد وآخرون (1984) *Mohamed et al* وغيرهم وجدوا أن استخدام النيسين فقط أو مع البكتيريا المنتجة له *nisin-producing Streptococci* له تأثير مثبت على بكتيريا الليستيريا *L. monocytogenes* وهى من البكتيريا الممرضة الملوثة فى الأغذية الحاملة للمرض .

أستخدم النيسين لسنوات عديدة في كثير من الدول الأوروبية إلا أنه رغم استخدامه الآمن في تلك الدول لمدة تفوق أربعين عاماً إلا أن FDA صرحت في عام 1988 باعتباره مركباً GRAS آمن لإستخدامه كمركب مضاد للميكروبات لتثبيط نمو جراثيم *C. botulinum* واستعادة نشاطها ومنع تكون السموم في بعض أنواع الجبن المبستر المعد للفرد ويستخدم النيسين بتركيزات تصل إلى 1000 جزء في المليون في بعض أنواع الجبن .

وقد تمت الموافقة على استخدام النيسين بعد التأكد من أنه مركب غير سام، غير مسبب للحساسية ، مضاد ميكروبي آمن وفعال خاصة وأن بعض سلالات البكتيريا التي تستخدم كبادئ في صناعة الجبن مثل *Streptococcus lactis* تنتجها، ويوجد طبيعياً في بعض أنواع الجبن دون أن يمثل ذلك خطورة على حيوانات التجارب أو على الإنسان حتى في وجود تركيزات مرتفعة نسبياً ويوضح جدول 10-19 الدول التي تصرح بإضافة النيسين إلى بعض الأغذية مع إختلاف الحد الأقصى للتركيز المصرح به في كل منها .

ونظراً لأن بكتيريا *Clostridium botulinum* تمثل خطورة كبيرة في الأغذية المعلبة فإن استخدام النيسين لخفض الجرعة التعقيم للمعلبات يمثل خطورة شديدة حيث لا تتأثر به المقاومة الحرارية للكوليمترديوم ولذا لا ينصح باستخدامه إلا في الأغذية التي لها رقم أس أيروجيني أقل من 4.5 مع استخدام الجرعات الحرارية اللازمة . يعتبر المضاد الحيوي نيسلوسين أكثر فاعلية عن النيسين في هذا الشأن خاصة في منتجات اللحوم المعلبة .

يعتبر النيسين من أول المضادات الحيوية التي صرح باستخدامها في الأغذية عام 1954 لمنع نمو الكوليمترديوم في الخبز ، الجبن ثم تلى ذلك استخدام التيلوسين، بعض المضادات الحيوية الأخرى مثل مشتقات الكلورو- ، الأكسي تتراسيكلين ، البولي مكسين Polymyxin B ، الستيلين subtilin خاصة في حفظ الدواجن المجهزة المعدة للطهي ، الأسماك سواء مباشرة بالغمر في محاليل مضادات الحيوية أو إضافتها مع الثلج المستخدم للتبريد .

إستخدام المضادات الحيوية في حفظ الأغذية يعتبر من الموضوعات التي تناولتها العديد من الآراء بالموافقة أو بالرفض نظراً لأن العديد من تلك المضادات إن لم يكن جميعها تستخدم في الأغراض الطبية والبيطرية ، باستثناء النيسين ، مما يؤثر سلباً على الإستفادة المرجوة من إستخدام المضادات الحيوية في العلاج إذا لم يراعى الإستخدام الأمثل لها في مجال الأغذية من حيث النوع ، التركيز وطريقة الإضافة ومدتها إلى غير ذلك من العوامل .

جدول 19-10 : الدول التي تصرح بإضافة النيسين إلى الأغذية .

الدول	الأغذية •	لحد الأقصى تركيز النيسين IU/g وحدة دولية /جم
لوزمبي، أستراليا، البحرين، المملكة العربية السعودية، المملكة المتحدة، بوليفيا، بيرو، ترينيداد، تشيكوسلوفاكيا، دبي، قبرص، قطر، سنجاپور، كوستاريكا، مالطا، ماليزيا، هونج كونج.	الجبن المطبوخ، الجبن، اللبن المبستر، اللبن المعقم، اللبن بالنكهات، منتجات لبن أخرى، بعض الأغذية المطبة، مهروس ومعجون الطماطم، شوريت، المخبوزات وحشواتها، المايونيز، أغذية أطفال محتوية على لبن، خضروات.	بدون حد (No limit) .
بلجيكا	الجبن	100
الأردن، مصر	الجبن المطبوخ	500
إيطاليا، السويد، بلغاريا، فرنسا، فنلندا .	الجبن المطبوخ، الجبن، كريمات الحلوى، خضروات مطبة .	500
إسبانيا، الأرجنتين، البرتغال، جنوب أفريقيا، كولومبيا، نيوزيلندا.	الجبن المطبوخ، الجبن	500
المكسيك	مصرح به كمادة مضافة للأغذية	500
هولندا	الجبن المطبوخ وبعض أنواع الجبن. مسحوق الجبن	500 800
الهند، تايوان	الجبن المطبوخ، الجبن	1000
الكويت، أوروغواي، الفلبين، بولندا، تيلاند، تركيا، شيلي.	الجبن المطبوخ، الجبن لمخزن	4000
الإتحاد السوفييتي (سابقا)	الجبن المطبوخ، منتجات خضروات مطبة .	8000-4000
الولايات المتحدة الأمريكية	بعض أنواع الجبن المبستر.	10000

• هناك أغذية محددة فقط من مجموع الأغذية المذكورة تختلف من دولة إلى أخرى من الدول المشار إليها في كل مجموعة مع إختلاف الحد الأقصى للتركيز.

المصدر : معدل من (Delves - Broughton (1990)

Lysozyme 6-4-3-19 الليسوزيم

الليسوزيم إنزيم يهضم الكربوهيدرات ذات الوزن الجزيئي العالى ويوجد طبيعياً فى اللبن وبيض البيض وبعض إفرازات جسم الإنسان مثل الدموع وله فعل قوى ضد البكتيريا حيث يحلل السكريات العديدة التى توجد فى الجدار الخلوى . ويعمل الليسوزيم على تحلل الروابط B-1,4 بين *N*-acetylglucosamine و *N*-acetylmuramic acid فى طبقة peptidoglycan فى جدار خلايا البكتيريا .

الإنزيم نشط ضد معظم البكتيريا G^+ خاصة المحبة للحرارة العالية المكونة للجراثيم وبذا يعتبر الليسوزيم مثبطاً لنمو العديد من البكتيريا المسببة للتلف، الممرضة مثل

Listeria monocytogenes

Campylobacter jejuni

Salmonella typhimurium

Bacillus cereus

Clostridium botulinum

البكتيريا G^- تكون دائماً مقاومة لنشاط الليسوزيم إلا فى حالات نادرة عندما يكون هناك عوامل خارجية مؤثرة على إجهاد الخلايا وعلى جدار الخلايا حيث لوحظ تأثر كل من بكتيريا *E. coli* بليسوزيم فى وجود كلوريد الصوديوم وتأثر *Pseudomonas aeruginosa* به فى وجود ethylenediaminetetra-acetate . (EDTA)

ورغم أن إنزيم الليسوزيم له استخدامات محدودة كمادة حافظة للأغذية لكنه قد يجد تطبيقات عديدة نظراً لأن تأثيره متخصص على جدر الخلايا البكتيرية دون حدوث ضرر للإنسان خاصة وأنه يوجد طبيعياً فى بعض الخامات الغذائية وفى إفرازات الجسم .

Lactoperoxidase 7-4-3-19 اللاكتوبيروكسيداز

يوجد إنزيم لاكتوبيروكسيداز طبيعياً فى اللبن البقرى بتركيز 30 مجم/مل وعند وجوده مع الثيوسيانات SCN⁻ وفوق أكسيد الأيدروجين H₂O₂ ينتج نظام ونواتج لها نشاط مضاد للميكروبات .

توجد الثيوسيانات فى العديد من الأنسجة الحيوانية والإفرازات حيث يحتوى اللبن البقرى على 1-10 ميكروجرام/مل SCN⁻ . أما H₂O₂ فإنه لا يوجد طبيعياً فى اللبن لكن تنتجه البكتيريا التى ليس لها نشاط للكatalase مثل بكتيريا *Lactobacilli* . أو قد يضاف من مصدر خارجى لإتمام ميكانيكية التفاعل .

يعتبر نظام التثبيط بواسطة لاكتوبيريوكسيداز فعالاً أساساً ضد البكتيريا المنتجة لمركب H_2O_2 مثل أنواع لاكتوباسيلاس ، سترينتوكوكاس *Lactobacillus* and *Streptococcus* spp. رغم أنه قد يؤثر على بعض البكتيريا G^- الموجبة لإنتاج الكاتاليز catalase-positive حيث يمكن أن تثبط به بكتيريا *E. coli* and *Pseudomonas* spp. عند وجود مصدر خارجي لإضافة H_2O_2 .

يعمل الإنزيم على أكسدة SCN- بواسطة H_2O_2 منتجاً مواد أكسدة مثل :

Hypothiocyanate	هيبوثيوسيانات
Cyanosulfurous acid	حامض سيانوكبريتوز
Cyanosulfuric acid	حامض سيانوكبريتيك

وهذه المركبات لها تأثير مثبط على نمو الميكروبات، الإستفادة بالأكسجين، إنتاج حامض اللاكتيك ، بعض الإنزيمات البكتيرية . هذا بالإضافة إلى التأثير على غشاء السيتوبلازم حيث لوحظ خروج أيونات البوتاسيوم، الأحماض الأمينية، البيبتيدات العديدة من الخلايا . ومن الجدير بالذكر أن خلايا الثدييات لا تتأثر بنشاط هذا الإنزيم مما يشجع الإتجاه إلى إستخدامه فى حفظ الأغذية والذي بدأ تطبيقه فعلاً فى الألبان ومنتجاتها بإضافة تركيزات متكافئة 0.25 mM من كل من SCN- و H_2O_2 إليها لإطالة فترة حفظها دون حدوث ضرر للمستهلكين .

19-3-4-8 التريهالوز Trehalose

التريهالوز مادة تضاف للأغذية وهى متعددة الوظائف multifunctional فى حفظ الغذاء . التريهالوز مكر ثنائى ، غير سام ، يتكون من جزئين من الجلوكوز، خلال نرسى الكربون الأول α -D-glucopyranosyl α -D-glucopyranoside وهو سكر ثابت جداً ، غير مختزل .

أشتق اسم التريهالوز من الشرنقة المسماه *Trehala manna* الخاصة بالخنفساء المتطفلة من الجنس *Larinus* ، حيث تحتوى الشرنقة كميات كبيرة من سكر التريهالوز .

يوجد التريهالوز فى بعض الكائنات الصحراوية التى تجف تماماً فى فترات الجفاف والقحط والتي تسمى cryptobionts ، هذه الكائنات الجافة تستعيد نشاطها تماماً عند إعادة تبليلها ، وقد أمكن إعادة تبليل بعض تلك الكائنات عند تخزينها لمدة 120 عام فى المتحف حيث إستعادة نشاطها ، كما أمكن تكرار تجفيفها وتبليلها دون تعرضها للتغير أو الموت مما أوضح أن النظام الحيوى بها لم يتأثر مما دعى إلى الإهتمام باستخدام مجموعة الكائنات التى تتمتع بتلك الميزة والتي أطلق عليها

anhydrobiotic أو cryptobiotic organisms وهى موجودة فى كل من المملكة النباتية ، الحيوانية ، الخمائر ، أمكن التعرف على خواصها المميزة لها والتي من أهمها أنها تجف بالهواء عند درجة حرارة 50°م (122 °ف) وتكون كامنة تماماً ولا يحدث بها ميتابولزم إلا أنها تقاوم الظروف القاسية من الحرارة ، الضغط ، الإشعاعات المأينة . عزى ذلك إلى التفكير فى تجفيف المركبات الحيوية فى بفر تريهالوز عند درجات حرارة عالية ، مع إمكانية تخزينها فى درجة حرارة عالية ، مع إمكانية تخزينها فى درجة حرارة مرتفعة مثل حفظ الإنزيمات ، الأحماض النووية المستخدمة فى دراسة البيولوجيا الجزيئية والتي كانت تخزن عند -20°م (°ف) وتقل مبردة ولكن بإضافة التريهالوز أمكن حفظ تلك المستحضرات فى أفران عند درجة حرارة 55-70°م (131-161 °ف) ودراسة ثباتها مع وجود نذبة فى درجة حرارة التخزين . وكان ثبات تلك المستحضرات الحيوية الحساسة عند درجات الحرارة العالية يرجع إلى سكر التريهالوز دون غيره حيث فورن مع اللاكتوز ، المالتوز ، السكروز ، بعض الكحوليات ولكنها لم تعط درجات ثبات تذكر .

إستخدام التريهالوز فى حفظ الأغذية المجففة :

التريهالوز يتميز بأنه غير سام ، موجود طبيعياً فى فطر عيش الغراب ، خميرة الخباز ومنتجاتها ، كما أن الإنسان ، الحيوانات آكلة اللحوم لديهم إنزيمات معوية ترهاليز trehalase تحلل التريهالوز إلى جزيئين جلوكوز . ونظراً لأن التريهالوز ليس له طعم حلو واضح فإنه لا يغير من طعم ونكهة الأغذية حيث يوجد طبيعياً فى العديد من الأغذية النباتية ، الحيوانية مثل أنواع عديدة من الجمبرى . ولقد وجد للتريهالوز تطبيقات كمادة مضافة حافظة فى المنتجات المجففة عند التجفيف والتخزين فيما يسمى بتكنولوجيا التجفيف مع التريهالوز trehalose drying technology حيث يحمى الغذاء من الدنترة ، فقد المواد الطيارة ، يمنع تفاعل ميلارد ، يستخدم فى تجفيف مخلوط البيض ، مهروس الفواكه ، شرائح الفواكه ، الأعشاب ، خميرة الخباز . من الجدير بالذكر أن خميرة الخباز بها محتوى عالى من التريهالوز يسمح بحفظها مجففة ومخزنة لفترة طويلة دون الحاجة إلى التبريد حيث تحفظ عند درجة حرارة الغرفة مع إستعادتها للنشاط الإنزيمى كاملاً بعد تبليها مع إحتفاظها بقيمتها الغذائية العالية .

19-3-5 المواد الحافظة والأغذية محدودة التصنيع

19-3-5-1 مقدمة وتعريف

المستهلكون يتجهون الآن نحو تفضيل الأغذية والمشروبات الأقرب إلى الحالة الطازجة مع أقل قدر من التصنيع وقد أطلق على تلك الأغذية محدودة التصنيع Partially processed foods ، الأغذية المصنعة جزئياً Minimally processed foods

أو الأغذية التي لا تبدو أنها مصنعة Foods with invisible processing .

كان هذا الإصطلاح يطلق على اللحوم الطازجة المجزأة المعبأة ثم تطورت هذه التكنولوجيا خلال الثلاثين عاماً للماضية لتشمل الفواكه ، الخضروات ، أغذية الجماعات، الأغذية السريعة بالنسبة للمنتجات التي يبقى بها الغذاء طازجاً كطبيعته، جودته لكنه يتم حفظه بعد أثنى من عوامل الحفظ التي تعمل على سلامته خلال النقل من موقع التصنيع المحدود الجزئى حتى وصوله إلى المستهلك وذلك بعيداً عن إستخدام طرق الحفظ التقليدية المعروفة فى الصناعة والتي تؤثر على خواص الغذاء الطازج الطبيعية .

نظرية حفظ الأغذية التي لا تبدو أنها مصنعة تتلخص فى تطبيق تكنولوجيا الحفظ باستخدام عوامل مختلفة لكل منها هدف محدد التأثير على الخلية الميكروبية multi-target preservation بما يعرضها للضرر بفعل تلك العوامل مجتمعة فيما يطلق عليه عوامل الضغط stress أو العقبات أى معوقات النمو hurdle concept التى يكون لها أثرها على إجهاد الخلية الخضرية للميكروب من حيث قدرته على توليد الطاقة ، مع زيادة إستفاد الطاقة التى بالخلية الميكروبية وبالجرانيم بهدف تلافى المخاطر الميكروبية فى الأغذية محدودة التصنيع مع المحافظة على الجودة وقد أطلق على ذلك تكنولوجيا معوقات النمو hurdle technology . وتستخدم تلك التكنولوجيا طريقة أو أكثر لإعاقة نمو الميكروبات .

ولقد تناول Leitsner 1995 أسس وتطبيقات تكنولوجيا طرق معوقات النمو . وفيما يلي موجز يوضح تلك الطرق التى عادة ما تكون المواد الحافظة الطبيعية عاملاً مشتركاً بها .

19-3-5-2 التبريد كعامل إعاقة وإجهاد

الأغذية المبردة من المنتجات الغذائية التى تلقى قبولاً كبيراً من المستهلك وتشتمل تلك الطريقة على حفظ الأغذية الخام غير المطبوخة والمجهزة للأكل مثل مكونات السلطات بقدرة حفظية بين 10-14 يوم وقد تضاف لها تركيزات ضئيلة من حامض الأسكوربيك كمضاد للأكسدة أو ثنائى أكسيد الكبريت ويتم التبريد إلى قرب درجة التجمد بقدرة حفظية تتزايد فى الأغذية المطهية والمخبوزة إلى أقل من أسبوعين، فى الأغذية المطهية المبسترة إلى أقل من 40 يوم . مثل هذه المنتجات تحتاج حذر فى ضبط واختيار درجة الحرارة ، المدة تبعاً لوجود عوامل حفظ أخرى مضافة . وقد أتبع التخزين فى جو معدل لزيادة القدرة الحفظية لبعض تلك المنتجات ولكن يجب الإشارة إلى أن الحفظ فى جو معدل له مخاطره التى تتمثل فى :

- (أ) وجود غاز ثانى أكسيد الكربون يعمل على إنبات الجراثيم وتكاثر البكتيريا اللاهوائية التى تمثل خطورة كمصدر للتسمم الغذائى الميكروبي .
(ب) الجو المعدل يثبط نمو البكتيريا الهوائية التى تعتبر دالة للتلوث .

19-3-5-3 المواد الحافظة الطبيعية

المواد الحافظة الطبيعية التى مصدرها النباتات ، الحيوانات لاقت إستحساناً من المستهلكين كمواد مضافة للحفظ . ولقد أثبتت الدراسات أن من المواد الحافظة التى تستخدم كموائق لنمو الميكروب فى الأغذية محدودة التصنيع ما يلى :

(أ) مصادر نباتية : الفينولات ، الزيوت العطرية ، الألكسينات النباتية .

(ب) مصادر حيوانية : اللايزوزومات ، اللاكتوبيروكسيديز ، اللاكتوفيرين ، الأوفوترانسفيرين ، الأفيدين .

(ج) مصادر ميكروبية : النيسين ، البيديوسين ، العديد من البكتيريوسينات الأخرى، البريماريسين ، الستلين، بعض المضادات الحيوية الأخرى المضافة أو تلك التى تكونها الميكروبات فى حالة تعرضها للضغوط وللعوائق .

19-3-5-4 الضغط الهيدروستاتيكي المرتفع

High hydrostatic pressure

الضغط الهيدروستاتيكي وسيلة إستخدام الضغط المتعلق بتوازن الموائع وضغطها حيث تعمل تلك الظروف على تثبيط الخلايا الخضرية للميكروبات دون إستخدام الحرارة وتساعد على حفظ الأغذية محدودة التصنيع مع إحداث تأثير ضئيل جداً على النكهة ، القوام، الجودة . وتستخدم فى حفظ بعض أنواع الفواكه الطازجة مع بعض عوامل الحفظ المساعدة وذلك لفترات محدودة .

19-3-5-5 نبضات المجال المغناطيسى المتذبذب

Oscillating magnetic field pulses

إستخدام المجال المغناطيسى بذبذبة تتراوح بين 5-500 KHz ، بتتابع يتراوح بين 5-50 Tesla يعمل على تثبيط الميكروبات ولذا فإن الأغذية التى يكون لها مقاومة كهربية تعادل 10-25 أوم/سم يمكن تعبئتها فى أكياس بلاستيكية وتعريضها للمجال المغناطيسى . وتصلح تلك الطريقة غير الحرارية وسيلة لحفظ الأغذية محدودة التصنيع مع عوامل الحفظ الطبيعية أو المضافة . كما أن تخمر الأغذية مثل الجبن ، الزبادى ، كذا البيرة يمكن إيقافه بإستخدام تلك الطريقة وهنا يكون لذلك ميزة إمكانية تعبئة الغذاء قبل حفظه مما يمنع عدم إعادة التلوث الميكروبي عند التعبئة .

Pulsed light

19-3-5-6 الومضات الضوئية

استخدمت تكنولوجيا الحفظ بالومضات الضوئية في بادئ الأمر في بسترة سطح اللحوم، الأسماك، الخضروات، الفواكه، المخبوزات، ومنتجات الألبان الصلبة، تعقيم السوائل المتجانسة غير المعتمة، تعقيم مواد التعبئة المستخدمة في طرق التعبئة تحت ظروف معقمة Aseptic processing وتساعد تلك الطريقة في زيادة القدرة الحفظية للأغذية محدودة التصنيع والأقرب إلى الحالة الطازجة .

19-3-5-7 النبضات المكثفة لمجال كهربى قوى

High intensity pulsed electric field

تناسب تلك الطريقة الأغذية السائلة وتعتمد نظريتها على تثبيط، تحطم، تهتك الإنزيمات والميكروبات حيث أن المجال الكهربى الخارجى القوى يحدث فرق جهد عبر غشاء الخلية Transmembrane potential وعندما يصل إلى حد حرج يحدث ثقب فى غشاء الخلية وتزداد نفاذية الغشاء بما يعمل على زيادة التأثير الفعال لعوامل الضغط والإجهاد للخلايا الميكروبية hurdles concepts بما يزيد للقدرة الحفظية للأغذية محدودة التصنيع . ومن الجدير بالذكر أن تأثير النبضات الكهربائية يتوقف على العوامل التالية :

- (1) درجة الحرارة .
- (2) رقم الـ pH .
- (3) القوة الأيونية للغذاء .
- (4) مدة التعرض للمجال الكهربى .
- (5) مرحلة نمو الميكروبات .

طبقت هذه الطريقة بنجاح فى أواخر التسعينات فى جامعة ولاية واشنطن بالولايات المتحدة الأمريكية Washington State University فى حفظ عصير التفاح ، البيض ، اللبن ، مهروس البسلة وقد نشر Barbosa et al 1998 نتائج تلك الطريقة وفيما يلى موجزاً لأهم ما تم التحصل عليه من نتائج ممثلة فى تطبيقاتها كوسيلة لحفظ بعض المنتجات الغذائية محدودة التصنيع بدون استخدام الحرارة اعتماداً على عوامل مساعدة مثل التبريد ، المواد الحافظة الطبيعية والمضافة .

عصير التفاح : أمكن حفظ عصير التفاح المحتوى على نسبة 11% مولا صلابة ذاتية لمدة 3-4 أسابيع عند درجة حرارة 4°م (39°ف) باستخدام قوة كهربية أقصاها 40 KV/cm حيث لم يتغير رقم الـ pH كثيراً حيث تراوح بين 4.1-4.4 ، كما لم يتأثر محتوى حامض الأسكوربيك، وإن تأثر تركيز الكالسيوم ، الماغنسيوم، الصوديوم، البوتاسيوم، حيث قل بشكل واضح ، ولم تتأثر الخواص العضوية الحسية للعصير .

عصير البرتقال : أمكن حفظ عصير البرتقال الغنى باللبن عند درجة حرارة 4°م (39°ف) لمدة عشرة أيام باستخدام قوة كهربية 35 KV/cm حيث بقى العصير مقبول اللون ، الطعم بالمعاملة الكهربائية بينما العصير غير المعامل كان غير مقبولاً حسياً بعد أربعة أيام فقط .

اللبن : أمكن حفظ اللبن المحتوى على نسبة 2% دهن والمعبأ فى أكياس معقمة لمدة أسبوعين عند درجة حرارة 4°م (39°ف) بعد معاملته باستخدام قوة كهربية 40 KV/cm حيث لم تتأثر الخواص الطبيعية ، الكيماوية ، الحسية له . ولم تسفر نتائج الإختبارات الحسية عند تفريقه عن اللبن المبستر حرارياً .

وقد أظهرت الإختبارات الميكروبية نتائج مشجعة لتطبيق تلك التكنولوجيا فى حفظ اللبن حيث وجد أنه تم تثبيط بكتيريا *E. coli* AT CC 10536 فى اللبن بنسبة 99.9 % عند قوة كهربية 43 KV/cm ، 23 نبضة وكذلك القضاء التام على بكتيريا *Salmonella dublin* بعد 3800 CFU/ml عند قوة كهربية 36.7 KV/cm ، 40 نبضة .

البيض السائل : أمكن حفظ البيض السائل مدة أربعة أسابيع عند 4°م (39°ف) بالمعاملة الكهربائية عند 40 KV/cm ولم تسفر الإختبارات الحسية عن التفريق بين مطهى البيض السائل المعامل كهربياً وغير المعامل . وتجدر الإشارة بأن المعاملة الكهربائية وإن لم تظهر فروقاً حسية بين البيض السائل المعامل كهربياً وغير المعامل بعد طهى البيض Scrambled eggs إلا أن المعاملة الكهربائية أدت إلى نقص لزوجة البيض ، مع إعطاء لون غامق ولذا فإنه يمكن زيادة القدرة الحفظية للبيض المعامل بالنبضات الكهربائية بمساعدة التبريد ، إضافة مواد حافظة كيماوية مثل سوربات الصوديوم، حامض الستريك مع التعبئة تحت ظروف معقمة .

كريم البسلة : أمكن حفظ مسحوق البسلة الجاف المضاف له النشا ، السكر ، الجلوتامات أحادية الصوديوم ، مواد النكهة ، الماء المقطر بعد التسخين والخلط لإعداد كريم البسلة ، وذلك بالمعاملة الكهربائية بقوة 40 KV/cm وذلك بالحفظ لمدة عشرة أيام عند 4م° (39 ف°) .

الزبادى : أمكن زيادة القدرة الحفظية للزبادى لمدة عشرة أيام عند درجة حرارة 4م° (39 ف°) باستخدام القوة الكهربائية كعوامل مساعدة للمواد الحافظة الطبيعية التى تتكون فى الزبادى خاصة حامض اللاكتيك وذلك إذا تمت المعاملة الكهربائية عند درجة حرارة 45م° (113 ف°) ، وعندما تم رفع درجة الحرارة عند المعاملة الكهربائية إلى 55م° (131 ف°) أمكن زيادة القدرة الحفظية عند 4م° إلى مدة شهر .

مزايا طريقة النبهضات الكهربائية : تشير النتائج سالفة الذكر للدراسات التى أجريت بجامعة ولاية واشنطن بالولايات المتحدة الأمريكية والتي تم تلخيصها وعرضها فى جدول 11-19 إلى إمكانية تطبيق تلك الطرق على النطاق الصناعى خاصة وأن تكلفة الطاقة اللازمة لهذه التكنولوجيا تقل بنسبة 90% عن طرق إستخدام الحرارة ، كما أن الأجهزة المستخدمة تتضمن مصدراً للفولت العالى ، مكثف كهربى ، مفتاح ، حجرة المعاملة، مقياس للحرارة والفولت ، جهاز تعبئة تحت ظروف معقمة .

يوضع الغذاء فى حجرة المعاملة ويمرر به التيار ، قد تتولد حرارة مما يتطلب التبريد حتى لا يكون هناك مجالاً لتعرض الغذاء لحرارة عالية . ويمكن تطبيق تلك التكنولوجيا بطريقة الإنتاج المتقطع أو المستمر .

جدول 11-19 : استخدام النبضات المكثفة لمجال كهربى قوى فى زيادة القدرة الحفظية لبعض الأغذية .

نتائج الإختبارات، الملاحظات	مدة الحفظ عند 4م (39 ف°)	المنتج الغذائى والقوة الكهربية المستخدمة 35-45 KV/cm
- تراوح رقم الـ pH بين 4.1-4.4 . - لم يتأثر محتوى حامض الأسكوربيك، وقل تركيز أيونات Mg, Ca, Na, K بشكل واضح ، ولم تتأثر الخواص الحسية للعصير .	3 إلى 4 أسابيع	عصير تفاح يحتوى 11% مواد صلبة ذائبة .
لم تتأثر الخواص الحسية بينما العصير غير المعامل كان غير مقبول حسياً بعد أربعة أيام فقط.	عشرة أيام	عصير برتقال غنى باللب
إحتفظ المنتج بخواصه الحسية المقبولة .	عشرة أيام	كريمة البسلة
لم تتأثر الخواص الطبيعية، الكيماوية، الحسية ولم يمكن تفريق اللبن عن اللبن المبستر حرارياً. وتم تثبيط بكتيريا <i>E. coli, S. dublin</i>	أسبوعين	اللبن المحتوى على دهن بنسبة 2% ، المعبأ تحت ظروف معقمة .
تبعاً لدرجة الحرارة، ظروف المعاملة .	أسبوع إلى شهر	الزبادى
لم يظهر طهى مخفوق البيض فرقاً بينه وبين البيض الطازج لكنه حدث نقص فى اللزوجة مع لون غامق .	أربعة أسابيع	البيض السائل

19-3-5-8 مزايا تكنولوجيا معوقات النمو

ازدهرت حقبة التسعينات بالعديد من البحوث الى تمت ونشرت في مجال طرق حفظ الأغذية على أساس إستخدام تكنولوجيا الضغوط والمعوقات وذلك في الفترة من عام 1992-1998 وتتضمن تلك التكنولوجيا عوامل ضغط ، معوقات تستخدم منفردة أو بأكثر من طريقة معاً بهدف إحداث خلل في تركيب الخلية الميكروبية، الإنزيمات، مصادر الطاقة بها بدون إستخدام الحرارة بما يحفظ الغذاء أقرب ما يكون إلى الحالة الخام أو الطازجة فيما يعرف بالأغذية محدودة التصنيع .

تتضمن تكنولوجيا معوقات النمو الطرق الأساسية التالية :

- (1) التبريد .
- (2) الجو المعدل .
- (3) المواد الحافظة الطبيعية .
- (4) المواد الحافظة الكيماوية .
- (5) المواد الحافظة الحيوية .
- (6) الموجات فوق الصوتية .
- (7) الضغط الهيدروستاتيكي المرتفع .
- (8) نبضات المجال المغناطيسي المتذبذب .
- (9) الومضات الضوئية .
- (10) النبضات المكثفة لمجال كهربى قوى .
- (11) التشعيع بجرعات منخفضة .

ويوضح جدول 19-12 بعض عوامل إجهاد الميكروبات المستهدف إعاقة نموها فى العديد من المنتجات الغذائية الخام والمصنعة والتي ينتشر إستخدامها فى مطاعم الأغذية السريعة ، المنازل، أغذية الجماعات بكميات كبيرة فى عصرنا الحالى مثل اللحوم الطازجة والنصف مصنعة ، لحوم الدجاج ، الفواكه والخضروات. يتضح من الجدول إستخدام أكثر من عامل إجهاد لتحقيق هدف إجهاد بعض الميكروبات خاصة تلك المسنولة عن التسمم الغذائى البكتيرى ، فساد الأغذية .

جدول 12-19 بعض عوامل الضغط المستخدمة لإعاقة نمو بعض
الميكروبات في الأغذية .

عوامل الضغط Stress factors	الأغذية التي درست	الميكروبات المستهدفة لمسيبة للتسمم لغذائي، تلف
التعبئة SVP ^o مع جرعة تشعيع منخفضة .	لحم صدور الدجاج	<i>Listeria monocytogenes</i>
التعبئة SVP + لاكتات الصوديوم	لحم بقري، صدور دجاج، سالمون	<i>Clostridium botulinum</i> (non-proteolytic)
التعبئة SVP + خفض نشاط الماء a _w Low	إسباجيتي (مكرونه) صلصة اللحم	<i>Clostridium botulinum</i> A & B
حفظ تحت تفريغ + تعبئة SVP + نترات الصوديوم + كلوريد الصوديوم + pH	منتجات لحوم معاملة بالأملاح Cured	<i>Listeria monocytogenes</i>
موجات فوق صوتية + ضغط هيدروستاتيكي مرتفع + حرارة منخفضة .	الماء، لحم دجاج خام مفروم .	<i>Bacillus subtilis</i> خميرة الخبيز
أملاح معاملة اللحوم + طهي + بديوسين أو <i>Pediococcus</i>	سجق، سجق متخمّر	<i>Listeria monocytogenes</i>
خفض نشاط الماء + حامض سوربيك + باي- كبريتيت الصوديوم + pH	الفواكه	الخمائر، الفطريات، الميكروبات الهوائية .

* التعبئة أو الطهي في ماء وخل أو في النبيذ الأبيض في عبوات شفافة وهو ما يطلق عليه Sous Vide Packaging SVP .
المصدر معد من Alzamora et al 1998 .

يتضح مما سبق إمكانية وجود رؤية مستقبلية لتطبيق تكنولوجيا معوقات نمو الميكروبات على نطاق صناعي كبير على ضوء ما تم الحصول عليه من نتائج مبشرة في منع نمو الميكروبات المسببة للتلف ، للتسمم الغذائي في النطاق البحثي التجريبي في بعض المنتجات الغذائية مثل اللحوم ، للدجاج ، المكرونة ، الماء ، الفواكه، العصائر ، الخضروات ، اللبن ، الزبادي ، كريمة البسلة ، البيض المسقل .

19-3-5-9 مشاكل تطبيق تكنولوجيا معوقات النمو

رغم مزايا تكنولوجيا معوقات النمو إلا أنه من الضروري التنويه عن الأربعة مشكلات الرئيسية التي تواجه تطبيق تلك التكنولوجيا وهي :

(أ) تأقلم الميكروبات : يمكن لبعض الخلايا الميكروبية ، الجراثيم الميكروبية تغيير ميكانيكية (آلية) نموها وتصبح أكثر مقاومة لعوامل الضغط ، بل قد تحمل ظروف أعنف منها وهو ما يمثل خطورة وعلى سبيل المثال فإن بكتيريا *Salmonella typhimurium* التي تم تعريضها إلى رقم حموضة 5.8 pH (pre-acid shock) قبل وضعها في وسط برقم حموضة 3.3 pH (post-acid shock) تحملت انخفاض الـ pH بدرجة كبيرة أكثر من تلك التي تنمو عند 7.7 pH ، كذلك بكتيريا *Listeria monocytogenes* L028 تحملت الحموضة في الجبن عند تعريضها مسبقاً للحموضة عند 5.0 pH ، كما زادت مقاومة تلك البكتيريا للحرارة عند تعرضها للضغوط المختلفة مثل الإيثانول ، فوق أكسيد الأيدروجين ، نقص المغذيات .

(ب) تداخل عوامل الضغط مع الغذاء : تتداخل بعض عوامل الضغط مع مكونات الغذاء وتقل فاعليتها في التأثير على الميكروبات نتيجة عوامل عديدة منها ما يلي على سبيل المثال :

(1) التدهور الكيماوي مثل تدهور وأكسدة حامض السوربيك، حامض الأسكوربيك عند تخزين العصائر المضافة إليها كعوامل حفظ .

(2) إعاقة الانتشار والتوزيع المتجانس تبعاً لطبيعة قوام الغذاء .

(3) التفاعل بين العوامل المضافة للحفاظ ومكونات الغذاء مثل البروتينات والدهون حيث ينخفض تأثير النيسين على بكتيريا *Listeria monocytogenes* مع زيادة تركيز الدهن ، كما يقل تأثير النيسين كعامل حفظ في وجود الأيونات للشثانية مثل الكالسيوم، الماغنسيوم وتقل كفاعته في التأثير على البكتيريا الموجبة لصبغة جرام وقد عزي ذلك Abee et al 1995 إلى انخفاض التداخل الإليكتروستاتيكي بين

الشحنات الموجبة على النيسين ، والشحنة الموجبة على المجاميع الرئيسية فى جزيئات الفوسفوليبيدات فى غشاء السيتوبلازم .

(ج) تركيز العامل المضاف : يتباين التأثير المعوق للنمو للعامل المضاف على تركيزه فى المواد الغذائية المختلفة وعلى سبيل المثال نجد أن تأثير حامض السوربيك على تكون الأفلاتوكسينات بواسطة فطر *Aspergillus flavus* يزيد فى وجود تركيز 0.025% من حامض السوربيك ، بينما تأخر نمو الفطر عند تركيز 0.05% وتم تثبيط نمو الفطر تماماً عند 0.1% . كما أن إضافة الفانيلين كمضاد طبيعى لنمو الميكروبات تبين تأثيره على نمو وتكون الأفلاتوكسينات بواسطة فطر *Aspergillus paraciticus* كما يتضح من جدول 13-19 .

جدول 13-19 تأثير النيسين ، الفانيلين على نمو وتكون السموم بواسطة الجنس *Aspergillus* .

المركب المضاف ، الفطر	التركيز	للتأثير على معدل النمو، تكون السموم
حامض السوربيك <i>Aspergillus flavus</i>	0.025%	زيادة تكون الأفلاتوكسينات
	0.05	تأخر نمو الفطر
	0.10	تثبيط نمو الفطر تماماً
الفانيلين <i>Aspergillus paraciticus</i>	250 ppm	قل نمو الفطر
	500	زيادة تكون أفلاتوكسينات B1, G1
	1500	تثبيط نمو الفطر عند 28°م (82°ف) لمدة 37 يوم على الأقل .

كما أن تركيز العامل الفعال يتباين تأثيره على الميكروبات المختلفة فى النوعيات المختلفة من الأغذية تبعاً لعوامل عديدة متداخلة ترتبط بطبيعة الغذاء، مكوناته، الوسط المحيط به .

(د) ميكانيكية تأثير المعوقات : تشير معظم الدراسات التى أجريت على الطرق غير الحرارية المستخدمة كمعوقات لنمو الميكروبات فى الأغذية على الطريقة ولكنها لم تعط القدر الكافى بعد لدراسة وتفسير ميكانيكية التأثير على تثبيط العديد من أجناس الميكروبات، الجراثيم ، الإنزيمات . حيث أن الجراثيم ، البكتيريا ، الفطريات،

الخمائر لا تتأثر بنفس الدرجة وبالتالي فإن تطبيق تلك الطرق حالياً يكتفى بمواكبة المنتج الغذائي من حيث خواصه وصلاحيته إلى المواصفات القياسية ، المعايير الخاصة بالسلامة من قبل الهيئات المختصة ، وهي إدارة FDA فى الولايات المتحدة الأمريكية، نظراً لأن معظم تلك الدراسات قد تمت بالجامعات الأمريكية خاصة جامعة ولاية واشنطن .

19-3-6 المواد الحافظة وسلامة الأغذية

الغذاء الأمن يتطلب سلامة الغذاء ومكوناته وخلوه من المواد الضارة بالصحة سواء كانت تلك المواد موجودة طبيعياً أو مضافة حيث أنه بعد هضم الغذاء وامتصاص مكوناته يجب ألا يكون لها تأثيرات ضارة على الصحة وألا يحدث عنها حالات من عدم تحمل الغذاء Food intolerance أو حساسية غذائية مناعية Food allergy .

مضافات الأغذية وأقسامها وأنواعها المختلفة يراعى فى إستخدامها الحد الأمن والتركيز الذى ليس له تأثير ضار على المستهلك no-effect dosage ويشمل ذلك أيضاً المواد الحافظة الكيماوية مع الوضع فى الإعتبار أن يكون ذلك للتركيز محققاً للهدف من إضافته من حيث تثبيط لنشاط الميكروبي، منع التغيرات الحيوية والكيميائية غير المرغوبة، مع المحافظة على الخواص الحسية للغذاء . ليس هذا فصب بل إن التشريعات الغذائية تضمنت بنودها الحد اليومي المقبول لما يتم تناوله (ADI) acceptable daily intake من المواد الحافظة الكيماوية كأحد مضافات الأغذية فى أنواع الغذاء المتباينة التى يتناولها الإنسان فى مختلف وجباته اليومية ويوضح جدول 19-14 الحد اليومي المقبول من بعض المواد الحافظة الكيماوية العضوية وغير العضوية التى يكثر إستخدامها فى الأغذية حيث نجد أن قيم ADI معبراً عنها بوحدات مجم/كجم من وزن الجسم / يوم تتراوح بين 0.15 إلى 15.0 . وذلك بناء على نتائج الدراسات الحيوية قصيرة وطويلة المدى التى تجرى للتصريح باستخدام تلك المواد الحافظة بالتركيزات الآمنة ، هذا مع مراعاة أن هناك بعض المركبات العضوية ليس هناك حد أمن لتناولها نظراً لأنها مكون طبيعى قد يكون بالغذاء أو يتكون خلال عمليات الأيض بالجسم وبالتالي يكون العامل المحدد لاستخدامها هو تأثيراتها الحسية عند إضافتها أو وجودها فى الغذاء بتركيزات عالية تؤثر على قابلية الغذاء كالتطعم والرائحة كما فى حالة أحماض البنزويك ، اللاكتيك ، البروبيونيك وأملاحها ، ويمكن بطرق التحليل الوصفي والكمي التعرف على المواد المضافة ، المواد الحافظة بالأغذية FAO,1980.

جدول 14-19 الحد اليومي المقبول من بعض المواد الحافظة الكيماوية
المضافة بالأغذية .

المواد الحافظة	الحد اليومي المقبول ADI مجم/كجم من وزن الجسم / يوم
حامض الخليك وأملاحه Na, K	غير محدد
حامض اللاكتيك وأملاحه	غير محدد
حامض البروبونيك وأملاحه	غير محدد
حامض السوربيك وأملاحه Na, K, Ca	صفر - 2.5
حامض الفورميك	صفر - 3
حامض البنزويك وأملاحه Na, K	صفر - 5
بارا-هيدروكسيل - حامض البنزويك وإسترته	صفر - 10
سداسي الميثيلين - رباعي الأمين	صفر - 0.15
نترات الصوديوم ، البوتاسيوم	صفر - 5
نترت الصوديوم ، البوتاسيوم	صفر - 0.2
ثاني أكسيد الكبريت وأملاح الكبريتيت	صفر - 0.7

المصدر : Mahindru 2000, p6.

- وتجدر الإشارة إلى أن الخطوات الأساسية المتبعة لتحديد مدى أمان إضافة مادة حافظة كيماوية للغذاء يمكن إيجازها فيما يلي :
- (1) التعرف على التركيب الكيماوى .
 - (2) تحديد خواصها ، مدى نقاوتها وخلوها من الشوائب الضارة .
 - (3) إختبارات معملية لتحديد نوعية المخاطر والطفرات التى قد تتجم عنها
in vitro mutagenicity testing .
 - (4) متابعة السمية الحادة ، التأثير على الأعضاء الرئيسية بالجسم target organs .
 - (5) تتبع عملية الأيض metabolism والمركبات الناتجة عنها .
 - (6) دراسة السمية على المدى القصير خلال 90 يوماً .
 - (7) دراسة السمية المزمنة life time toxicity ، السرطنة طوال العمر .
 - (8) السمية على الأجنة والنشوهات .

(9) تحديد التركيزات الآمنة ، تحليل المزايا والمخاطر .

المواد الحافظة الكيماوية يكون لبعض منها تأثيرات صحية ضارة على بعض الأفراد خاصة الأطفال تظهر في صورة أعراض مرضية في الجهاز التنفسي مثل الكحة ، الأزمات ، يرتشاح الأنف والتهابات الأغشية المخاطية ، في الجهاز المعدي المعوي مثل حدوث حالات إسهال ، إمساك ، آلام بالمعدة ، الجهاز العصبي مثل صداع، ثبات ، فقد التركيز والانتباه ، النشاط الزائد لدى الأطفال أو أعراض على الجلد في صورة أورتيكاريا، تهييج ، بقع حمراء إلى غير ذلك من الأعراض الأخرى التي تتباين شدتها من فرد لآخر تبعاً لعوامل عديدة منها العمر ، نوع المادة المضافة ، التركيز ، الحالة الصحية العامة للفرد ، وذلك لدى بعض الأفراد مما يعانون من الحساسية Sensitivity لبعض المواد الغذائية وذلك في نطاق عدم التحمل Food intoleranace أو الحساسية للغذاء Food allergy التي قد تسبب صدمات مميتة anaphylactic shock وتستوجب الحذر الكبير من الأمهات بالنسبة للأطفال فيما يتعلق ببعض مضافات الأغذية خاصة المواد الحافظة الكيماوية مثل ثاني أكسيد الكبريت، البنزوات ، الساليسيلات ، وغيرها .

References

المراجع

- Alzamora, S.A., M.S., Tapia; and J. Welti Chanes. 1998. New strategies for minimally processed foods. The role of multitarget preservation. *Food Sci. Tech. Int.* 4 (5): 353-361.
- Abd El-Alim, S.S., A., Lugasi, J., Ho'va'ri; and E. Dworschak. 1999. Culinary herbs inhibit lipid oxidation in raw and cooked minced meat patties during storage. *J Sci Food Agric* 79 (2): 277-285.
- Abee, T., L. Krockel; and C. Hill 1995. Bacteriocins : modes of action and potentials in food preservation and control of food poisoning. *Int. J. of Food Microb.* 28: 169-185.
- Barbosa-Ca'novas, G. M.M., Go'ngora-Nieto; and B.G. Swanson. 1998. Nonthermal electrical methods in food preservation. *Food Sci. Tech. Int.* 4: 363-370. Bender, D.A.
- Bender, D.A.; and A.E. Bender. 1997. Nutrition a reference handbook. Oxford Univ. Press, Oxford, New York, Toronto. p 437-466.
- Clemmensen, O., and N. Hjorth 1982. Perioral contact urticaria from sorbic acid and benzoic acid in a salad dressing. *Contact Dermatitis* 8: 1-6.
- Daeschel, M. A. 1989. Antimicrobial substances from lactic acid bacteria for use as food preservatives. *Food Technol.* 43 (1), 164-167.
- David, T.J. 1993. Food and Food Additive Intolerance in Childhood. Blackwell Sci. Pub., London. 178-220.
- Davidson, P.M.; and M.E. Parish. 1989. Methods for testing the efficacy of food antimicrobials. 1989. *Food Technol.* 43 (1), 148-155.

- Delves-Broughton, J. 1990. Nisin and its uses as a food preservative. *Food Technology* 44 (11): 100-112.
- Dobrogosz, W.J. 1988. Cited from Daeschel, M.A. 1989. Antimicrobial substances from lactic acid bacteria for use as food preservatives. *Food Technol.* 43 (1), p 165.
- El-Gazzar, F. E., G. Rusul; and E. H. Marth. 1987. Growth and aflatoxin production by *Aspergillus parasiticus* NRRL 2999 in the presence of lactic acid and at different initial pH values. *J. Food Protect.* 50, 940.
- Food and Agriculture Organization, FAO. 1980. Manuals of Food Quality Control. 2. Additives Contaminants Techniques. FAO, Rome. pp 310.
- Franco-Abuin, C. M., J., Rozas-Barrero, M.A. Romero-Rodriguez, A., Cepeda-Sa'ez; and C. Fente-Sampayo. 1997. Effect of modified atmosphere packaging on the growth and survival of *Listeria* in raw minced beef. *Food Sci. Tech. Int.* 3: 285-290.
- Gotz, F., B. Sedewitz; and E. F. Elstner. 1980. Oxygen utilization by *Lactobacillus plantarum*. I. Oxygen consuming reactions. *Arch. Mikrobiol.* 125: 209.
- Jay, M. J. 1970. Modern Food Microbiology. D. Van Nostrand Comp. New York. pp 479.
- Lary, R.B. and D.A. Golden. 1989. Antimicrobials occurring naturally in foods. *Food Technol* 43 (1): 134-142.
- Leitsner, L. 1995. Principles and applications of hurdle technology. In Gould, G. W. Edt. New Methods of Food Preservation. London Blackie Academic a Professional pp. 1-21.

- Lueck, E. 1980. Antimicrobial Food Additives Characteristics. Uses. Effects. Translated to English by Edwards, G.F.; and to Arabic by Askar, A. 1987. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York. pp. 280.
- Mahindru, S.N. 2000. Food Additives. Characteristics, Detection and Estimation. Tata McGraw-Hill Pub. Company Limited, New Delhi. p. 1-43.
- Mohamed, G.E., A., Seaman; and M. Woodbine. 1984. Food antibiotic nisin. Comparative effects on *Erysipelothrix* and *Listeria*. In "Antimicrobials and Agriculture". ed. M. Woodbine. Butterworths, London. p 435.
- Roberts, T.A. 1989. Combinations of antimicrobials and processing methods. *Food Technol.* 43 (1), 156-163.
- Shils, M.E., A.O., James, S. Moshe; and C. Ross. 1999 Editors. Modern Nutrition in Health and Disease. Williams & Wilkins, London pp 1951.
- Tagg, J.R., A.S., Dajanii; and L.W. Wannamaker 1976. Bacteriocins of gram-positive bacteria. *Bacteriol. Rev.* 40: 722.
- Truswell, A. S. 1999. ABC of Nutrition. BMJ Books, by BMJ Publ. London pp 121.
- Wagner, M. K.; and L. J. Moberg. 1989. Present and future use of traditional antimicrobials. *Food Technol.* 43 (1), 143-147.
- Weber, H. 1988. A review on spices. Flavouring properties, microbiological status and decontamination techniques. International course on microbiological rapid methods. Berlin p 1-11. Personal communication.