حفظ الأغذية بالمواد الحافظة

Food Preservation by Preservatives

السيدة الأستاذ الدكتور / عصمت محمد صابر الزلاقى

الأستاذ بقسم علوم وتكنولوجيا الأغذية

كلية الزراعة - جامعة الإسكندرية

الناشر

مكتبة المعارف الحديثة

٢٣ ش تاج الرؤساء سابا باشا الإسكندرية

ت: ٥٤٤٥٥٥١ - ٥٨٢٦٩٠٢

obeikandl.com

obeikandl.com

19- حفظ الأغذية بالمواد الحافظة

Food Preservation by Preservatives

السيدة الأستاذ الدكتور / عصمت محمد صابر الزلاقى

		رقم الصفحة
19-1	مقدمـــة	1
19-2	المواد الحافظة للأغذية	1
19-3	الأقسام الرئيسية لمواد الحافظة للأغذية	4
19-3-1	المواد الحافظة الطبيعية	6
19-3-1-1	السكر (السكروز)	6
19-3-1-2	الملح (كلوريد الصوديوم)	7
19-3-1-3	التوابل والزيوت العطرية النباتية	9
19-3-1-4	الصبغات النباتية ومشتقاتها	18
19-3-1-5	الهيومبولونات ، الليبولونات	18
19-3-1-6	حامض هيدروكسيل السينامك ومشتقاته	20
19-3-1-7	الأوليوروبين	21
19-3-1-8	الكافيين ، الثيوفيلين ، الثيوبرمين	21
19-3-1-9	الأليكسينات النباتية	22
19-3-1-10	الفانيلين	23
19-3-2	المواد الحافظة الكيماوية غير العضوية	24
19-3-2-1	ثانى أكسيد الكبريت والكبريتيت	24
19-3-2-2	ثانى أكسيد الكربون	28
19-3-2-3	فوق أكسيد الهيدروجين	29
19-3-2-4	الكلور ، أملاح الهيبوكلوريدات	30
19-3-2-5	الأوزون	31
19-3-2-6	النترات والنتريت	32

obeikandl.com

		رقم الصفحة
3-3-19	**المواد الحافظة الكيماوية والعضوية**	34
1-3-3-19	حامض الخليك	34
2-3-3-19	ديهيدرو حامض الخليك	35
3-3-3-19	ثنائى خلات الصوديوم	36
4-3-3-19	حامض البنزويك	37
5-3-3-19	أسترات حامض بارا هيدروكسى البنزويك	38
6-3-3-19	حامض السترىك	40
7-3-3-19	حامض اللاكتيك	41
8-3-3-19	حامض البروبيونيك	43
9-3-3-19	حامض السالسيليك	44
10-3-3-19	حامض الفورميك	44
11-3-3-19	حامض السكسينيك	44
12-3-3-19	حامض الماليـــك	44
13-3-3-19	حامض الطرطريك	45
14-3-3-19	حامض السوربيك	45
15-3-3-19	الأحماض الدهنية متوسطة السلسلة	49
16-3-3-19	أسترات الأحماض الدهنية	50
4-3-19	**المواد الحافظة الحيويـــة**	51
1-4-3-19	البكتيريوسينات (مهلكات البكتيريا)	51
2-4-3-19	ثنائى الأسيتايل (الداى أسيتايل)	52
3-4-3-19	لبن ميكروجارد	52
4-4-3-19	الريوتيرين	53
5-4-3-19	النيســـين	54
6-4-3-19	الليسوزايم	58
7-4-3-19	اللاكتوبيروكسيديز	58
8-4-3-19	التريهالـــــــوز	59

obeikandl.com

		رقم الصفحة
19-3-5	المواد الحافظة والأغذية محدودة التصنيع	60
19-5-3-1	مقدمـــة وتعريـــف	60
19-5-3-2	التبريد كعامل إعاقة وإجهاد	61
19-5-3-3	المواد الحافظة الطبيعية	62
19-5-3-4	الضغط الهيدروستاتيكى	62
19-5-3-5	نبضات المجال المغناطيسى المتذبذب	62
19-5-3-6	الومضات الضوئيـــــة	63
19-5-3-7	النبضات المكثفة لمجال كهربى قوى	63
19-5-3-8	مزايا تكنولوجيا معوقات النمو	67
19-5-3-9	مشاكل تطبيق تكنولوجيا معوقات النمو	69
19-3-6	المواد الحافظة وسلامة الأغذيـــة	71
	المراجـــــــــــع	74

obeikandl.com

obeikandl.com

1.19 مقدمـــــة

تقع مسئولية حماية المستهلكين للغذاء ، بجميع فئاتهم الإجتماعية والسنية، على كاهل الحكومات والمؤسسات ، التى لها علاقـة بإنتـاج وسلامة الأغذيـة ، وتكمن تلك الحماية فى منع أو خفض الفاقد فى الأغذية من حيث الكم والكيف ما أمكن ذلك ، مع الحفاظ على صحة المستهلك بما يضمن خلو الغذاء من المركبات الضارة الموجودة طبيعياً ، الملوثة ، 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 كيماوية 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 وبالتالى 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 .

2-19 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 فى العديد من الدول النامية التى لا تتوافر فيها عوامل السلامة فى إنتاج ، نقل ، تداول ، تخزين المنتجات الغذائية .

(ب) حفظ المنتجات الغذائية فى 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 فى محتواها من الزيوت والدهون سريعة التزنخ لحفظها من التلف الحيوى بالإنزيمات الميكروبية .

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

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

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 الدولى . وإذا كانت هناك ممارسات تصنيعية سليمة Good Manufacturing Practices (GMP) بما يكفل سلامة وجودة المنتج الغذائى كما هو الحال فى الدول المتقدمة التى 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 للحفظ معروفة منذ القدم وإن لم يكن التفسير العلمى لذلك واضحاً فى تلك الفترة . فقد عرف الرومان الكرنب المتخمر المعروف بالسواركراوت Sauerkraut ، كما عرف إستخدام الفطريات فى إعداد منتجات الصويا المتخمرة مثل السوفو Sofu ، التوفو Tofu ، التمبا Temph فى 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 فى حفظ الأغذية، كذلك الفشل فى حفظ بعض المنتجات الغذائية باستخدام الحرارة قديماً ، عرف فيما بعد بأن ذلك يرجع إلى عدم توفر الحموضة الكافية حيث تكون الميكروبات أقل مقاومة للحرارة فى الوسط الحامضى كما هو الحال فى 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 فى المعاملة الحرارية للأغذية المعلبة مثل الفواكه ومنتجاتها . كما أن إضافة أملاح النيتريت والنترات فى منتجات اللحوم المعلبة المعاملة حرارياً يضعف من مقاومة بكتيريا *Clostridium botulinum* مما يجعل المنتج الغذائى أكثر أماناً عند الجرعات الحرارية المستخدمة للتعقيم التجارى لمثل تلك المنتجات .

ومن الجدير بالذكر أن هناك إتجاهاً متزايداً نحو إستخدام المواد الحافظة الموجودة طبيعياً فى 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 تنجم عن زيادة كمية التوابل والزيوت الطيارة خاصة لدى الأطفال . وتعمل المواد الحافظة للأغذية على منع أو الحد من الآثار غير المرغوبة لثلاثة عوامل رئيسية هى:

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

ويعتبر إستخدام المواد الحافظة للأغذية من الموضوعات التى حظيت وما زالت تحظى بالدراسة ، المناقشة ، البحث فى العديد من المحافل العلمية المحلية والدولية مما يستلزم فى كثير من الأحيان تعديل التشريعات المرتبطة بالغذاء تبعاً للتوصيات التى تصدرها الهيئات المختصة مثل إدارة الغذاء والدواء الأمريكية FDA، منظمة الأغذية والزراعة FAO ، منظمة الصحة العالمية WHO ، هيئة الطاقة الذرية AOAE ، الإتحاد الأوروبى EU. وتجدر الإشارة إلى أن التشريعات المرتبطة بسلامة الأغذية والمواصفات القياسية تنص على ضرورة أن تشمل البيانات التى على عبوات الأغذية أو بطاقاتها ما يحتويه المنتج الغذائى من مواد مضافة ، عادة ما يكون لكل مادة حافظة كيماوية رقم خاص بها تبعاً لترقيمها فى جداول المواد المضافة للأغذية وعلى سبيل المثال حامض البنزويك E210 حيث يشير الرمز E الذى يسبق الرقم إلى أن تلك المادة مصرح بإضافتها فى دول الإتحاد الأوروبى، ليس ذلك فحسب بل أنه تبعاً للمستجدات فى نظم التجارة العالمية خلال القرن الحادى والعشرين فلقد أستحدثت جداول للمواد المضافة للأغذية تشير إلى تطبيق نظام إستخدام الحروف International Numbering System (INS) كترقيم دولى موحد بديلاً 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 كيماوية غير عضوية مثل ثانى أكسيد الكبريت ، ثانى أكسيد الكربون ، فوق أكسيد الأيدروجين ، الكلور، الأوزون، أملاح النترات والنتريت ، مركبات كيماوية 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 19-1 رسماً تخطيطياً مبسطاً يجمع الأقسام الرئيسية للمواد الحافظة السائد إستخدامها فى الأغذية تحت ثلاثة أقسام رئيسية هى مواد من مصادر طبيعية ، كيماوية ، حيوية .

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

obeikandl.com

19-3-1 المواد الحافظة الطبيعية

تمثل المواد الحافظة الطبيعية مجموعة كبيرة من المنتجات التى تستخدم بكثرة فى إنتاج العديد من المواد الغذائية المصنعة مثل المربى ، الجيلى ، المرملاد ، الشراب، العصائر ، المخللات ، الصلصات ، المتبلات ، الشوربات فهى إلى جانب دورها كمكون أساسى فى التصنيع لها أهمية كبيرة كعوامل حفظ آمنة للمستهلك .

19-3-1-1 السكر (السكروز)

يستخدم سكر القصب أو سكر البنجر بكثرة فى إنتاج العديد من المنتجات الغذائية ، هنا يكون للسكر دور أساسى للحفظ إلى جانب إعطاء الطعم الحلو كما فى منتجات الفواكه والخضروات مثل المربى ، الجيلى ، المرملاد ، العصائر المركزة، الشراب ، اللفائف مثل لفائف المشمش (قمر الدين) ، الجوافة والمانجو وغيرها ، المنتجات المجففة المسكرة ، الحلوى الطرية والصلبة .

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

يرجع التأثير المثبط للميكروبات فى المنتجات التى تحتوى تركيزات عالية من السكر إلى خفض نشاط الماء خاصة وأن تلك المنتجات تحتوى تركيزات كبيرة من السكر كما فى عجائن ولفائف الفاكهة (30-40٪)، المربى، الجيلى، الشراب (65-69٪) حيث يتراوح نشاط الماء بها بين 0.75-0.82 ويساعد إنخفاض رقم الـ pH فى تلك المنتجات ، إضافة السترات والبنزوات فى بعض منها والتسخين والتركيز والبسترة على مساعدة وزيادة الحفظ حيث تعمل تلك المعاملات متعاونة على خفض العد الميكروبى 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 19-1 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 للحفظ منذ 2000 BC بل أن تلك الطريقة أستخدمت فى تمليح وتجفيف اللحوم، الطيور، الأسماك منذ 3000 BC وكان الملح يستخرج فى منطقة الشرق الأوسط من البحر الميت منذ 1200 BC.

أستخدم 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 تحلل 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 السردين من طرق التمليح التى تتبع بالخبرة فى بعض المناطق فى جمهورية مصر العربية خاصة فى رشيد، دمياط ، كفر الشيخ .

تتم 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 أحمراً ورديا 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 19-1 العلاقة بين تركيز الملح والنشاط المائى للوسط ويمكن الرجوع إلى جدول 13-3 الذى يوضح الحد الأدنى للنشاط المائى اللازم لنمو بعض الميكروبات السائدة التى تسبب تلف الأغذية والأمراض والتسمم الميكروبى وهذا يتم تناوله تفصيليا فى الباب الخاص بالأحياء الدقيقة وفساد الأغذية من سلسلة علوم وتقنية (تكنولوجيا) الأغذية وغيرها من المراجع المتخصصة .

جدول 19-1 : النشاط المائى 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 تنتمى إلى مجموعة الخضروات وتستخدم فى 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 هى المصدر الرئيسى للتوابل ولمستخلصاتها . وتنمو تلك النباتات فى أنحاء كثيرة من العالم خاصة فى 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 التى تمثل أجزاء مختلفة من النباتات العطرية .

جزء النبات العطرى	أمثلة لأنواع التوابل
الثمـــار	الفلفل الرومى ، الفلفل الأسود ، الحبهان
البـــذور	الكراوية ، الكسبرة ، الكمون ، المستردة (الخردل)
الجذمار (الريزوم)	الزنجبيل ، الكركم Tumeric
الأوراق	البردقوش ، الزعتر ، اللاورى ، البقدونس
القلف	القرفة ، الكاسيا Cassia
الأجزاء الزهرية	القرنفل ، الزعفران
الأبصال	البصل ، الثوم ، الكرات أبوشوشة

المصدر : Weber 1988 .

الإستخدام السنوى 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 الثانية 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 الشطّة بين 12-16٪ ، فى الفلفل الأسود بين 10-12٪ فى الجنزبيل 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 ، الألدهيدات، الكيتونات، وغيرها. كما أن محتوى التوابل من الراتنجات الزيتية وهو الشق غير المتطاير يكون هو المسئول عن طعم ونكهة التوابل المميزة لكل نوع وتقسم التوابل إلى خمسة مجاميع رئيسية تبعاً للخاصية الأقوى التى يمكن تمييزها حسياً والتى 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 التى يضفيها التابل عند تذوقه ، خلطه بالغذاء ، وهى النكهات والروائح الحريفة مع النفاذة ، العطرية، النفاذة العشبية، إكساب لون مع النكهة . وقد عرفت الزيوت العطرية النباتية ومشتقاتها كمكسبات للنكهة منذ زمن بعيد، من أكثر الأغذية النباتية التى يشيع إستخدامها فى الوجبات الشعبية البصل، الثوم ، الكرّات ، وتستخدم التوابل ومستخلصاتها على نطاق صناعى كبير فى العديد من منتجات الأغذية لما لها من خواص وظيفية متعددة مثل إعطاء نكهات ، لون، كمضادات للأكسدة ، مثبطات لنمو الميكروبات ، وبذا فإن التوابل إلى جانب أنها مواد طبيعية تحسن الخواص الحسية للغذاء فإنها لها دور هام كمواد حافظة طبيعية .

جدول 19-3 أقسام التوابل تبعاً للنكهة الأساسية والخاصية التى تضفيها عند خلطها بالغذاء .

الخاصيـــــة	أمثلة لأنواع التوابـــــل
نكهة حريفة ، نفـــاذة	الفلفل الحريف بأنواعه وأصنافه ، الزنجبيل، الفلفل الحلو بعض أصناف منه (Paprika).
نكهة عطريـــــة	الرنـد ، القرفة ، القرنفل ، قشر جوزة الطيب، جوزة الطيب، الفلفل الحلـو (فلفـل البسـاتين) Pimento (allspice) .
نكهة نفـاذة	الثوم ، البصل ، الفجل الأحمر (فجل الخيل) .
نكهة الأعشاب	الينسون، الكراوية، الكمون، شبت ، اللاورى.
إكساب لون	الزعفران ، الكركم

المصدر : Weber 1988.

التوابل كمضادات للنشاط الميكروبى

نال إستخدام بعض النباتات والتوابل كمضادات لنمو الميكروبات قدراً كبيراً من الأهمية والتطبيق حيث وصف الشاعر اللاتينى فيرجيل Virgil إستخدام الثوم لمعالجة عض الثعبان كما وصفه أبوقراط (أبوالطب) Hippocrates لمعالجة الإلتهاب الرئوى وإخراج القيح من الجروح ، ومازال إستخدام مستخلصات الثوم مستعملا 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 التى 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:

S. aureus	*C. botulinum*
B. Cereus	*S. typhimurium*
E. coli	*Salmonella typhimurium*

والمركب الفعال فى مستخلص الثوم هو الأليسين alicin ، كما يوجد العديد من المركبات العطرية التى لها تأثيرات فعالة ضد الميكروبات مثل الثيمول فى الزعتر، مشتقات السينامك فى القرفة ، الأيوجانول فى القرنفل، الفانيلين فى الفانيليا، هذه المركبات فعالة بتركيزات ضئيلة جداً تصل إلى 5 ميكروجرام / مل µg/ml .

ويوضح شكل 19-2 التركيب البنائى لبعض المركبات التى توجد طبيعياً فى النباتات التى تستخدم لإكساب الروائح والنكهات والتى لها أيضاً تأثير مضاد على النشاط الميكروبى .

ويوضح جدول 19-4 العديد من النباتات التى تستخدم لإعطاء النكهات المختلفة للأغذية والتى لها تأثير فعال ضد النشاط الميكروبى وتشمل العديد من المتبلات التى ينتشر إستخدامها فى الأغذية على النطاق المنزلى محلياً وفى العديد من الدول وكذا المستخدمة على النطاق الصناعى مثل البقدونس ، الريحان، الشبت، الشمر، ورق اللاورى ، البرجموت، الكراوية، القرفة ، القرنفل، الكسبرة، الثوم، الجنزبيل، الليمون، اللوز، العرقسوس، المستردة، جوزة الطيب، البصل، البرتقال، الفلفل، حصا ألبان (روزمارى)، الزعتر، الكركم، المستكة ، الحبهان، النعناع، وغيرها .

جدول 19-4 مجموعة التوابل التى تستخدم لإعطاء نكهات للأغنية ولها أيضاً تأثير مضاد للنشاط الميكروبى.

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

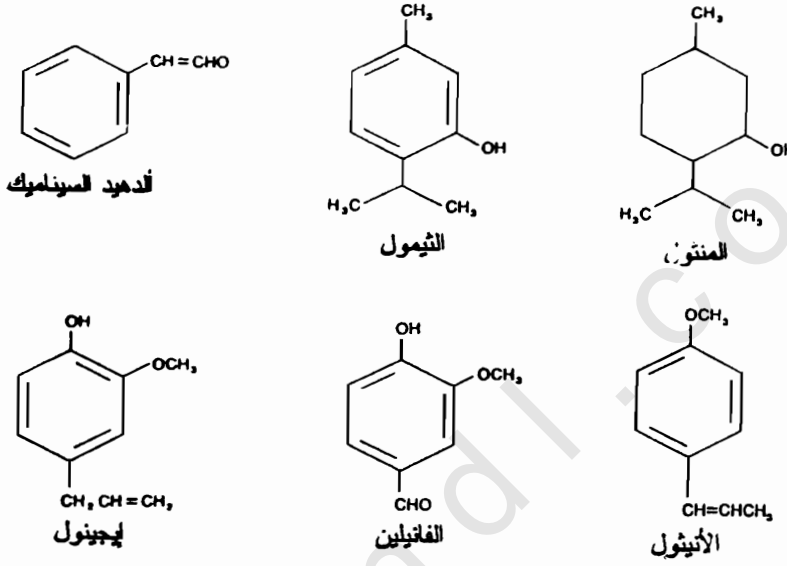
* الكارى تابل مخلوط من الكركم أساساً مع توابل أخرى ونشا حتى تركيز 15٪ وملح بما لا يزيد عن 5٪ .

جدول 19-4 مجموعة التوابل (بقيـــة)

الإسم بالعربية	الإسم بالإنجليزية	الإسم العلمي (اللاتينـــى)
ليمون بلدى حامض	Lime (Egyptian)	*Citrus pusilla, limonum*
قشر جوزة الطيب	Mace	*Myristica fragrans*
يوسفـى (يوسف أفندى)	Mandarin	*Citrus aurantium*
بردقوش	Marjoram	*Marjorana hortensis*
مسـك	Musky bugle	*Ajuga iva*
خردل (بذور سوداء)	Mustard-black	*Brassica nigra*
خردل (بذور بيضاء)	Mustard-white	*Brassica elba*
جوزة الطيب	Nutmeg	*Myristica f. houttyn*
بصـــل	Onion	*Allium cepa*
برتقال	Orange	*Citrus aurantium*
نارنج	Orange-sour	*Citrus a. amara*
شبيه الزعتر (بردقوش برى)	Oregano	*Origanum vulgare*
فلفل أحمر حلو	Paprika	*Pimenta sp.*
بقـدونس (مقدونس)	Parsley	*Carum petroselinum*
نعناع الماء (حبق)	Pennyroyal	*Mentha pulegium*
فلفـــل أسود	Pepper-black	*Piper nigrum*
فلفـــل أبيض (مقشور)	Pepper-white	*Piper nigrum*
شطة ، فلفـــل حـــار	Pepper-cayenne	*Capsicum frutescens*
بأنواعه	(Chillies)	*C. baccatum C. annum*
نعنـــاع	Peppermint	*Mentha piperita, M. arvensis*
حصـــا البان	Rosemary (common)	*Rosemarinus officinalis*
أسفقوس (مريمية)	Sage	*Slavia officinalis*
سسفراس	Sassafras	*Magnolia glauca*
نعناع بلـــدى	Spearmint	*Mentha sativa*
ينسون نجمـــة	Star anise	*Illicium parviflorum*
تمر هندى	Tamarind	*Tamarindus indica*
بقل طرخـون (حوزان)	Tarragon (estragon)	*Artemisia dracunculus*
زعتـــــر	Thyme	*Thymus vulgaris*
بربينا (نبات مزهر)	Verbena	*Verbena hybrida*
شاى كندا (عنب القط)	Wintergreen	*Gaultheria procumbens*

المصدر معد من Larry and Goldin (1989) .

orbitkandl.com



شكل 19-2 بعض المركبات الموجودة طبيعياً فى النباتات والتى تستخدم أساساً لإكساب الروائح والنكهات والتى لها أيضاً تأثير مضاد على النشاط الميكروبى.

التوابل كمضادات للأكسدة

أثبتت نتائج دراسات عديدة أن إضافة التوابل إلى بعض الأغذية خاصة اللحوم يؤدى إلى تحسن النكهة بصفة أساسية إلى جانب تأثيرها على تأخير تزنخ الدهن فى 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 تزنخ الدهن بشكل ملحوظ فى 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 الشاردة النشطة.

obeikandl.com

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

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

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 التزنخ ($P < 0.05$) .

obeikandl.com

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 القلويات، 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 وبالتالى فهى مادة ملونة جيدة كبديل للمواد الملونة الصناعية هذا بالإضافة إلى أنها عند تركيزات معينة يكون لها تأثير مثبط على بعض البكتيريا مثل:

E. coli, *Lactobacillus casei*

S. aureus, *Lactobacillus acidophilus*

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

وننوه 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 مثبط على نمو بكتيريا :

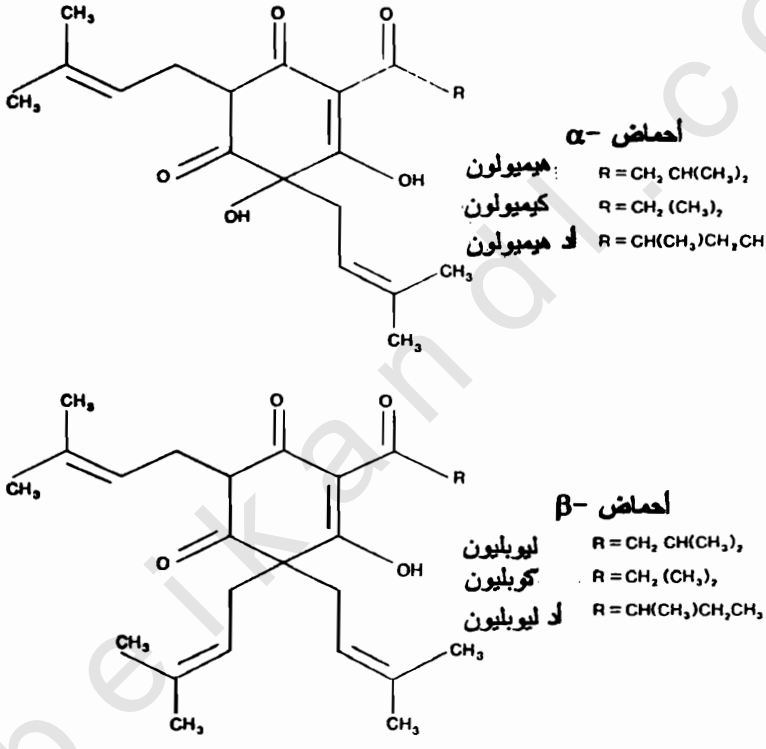
B. subtilis, *P. fluorescens,* *E. coli*

19-3-1-5 الهيوميولونات، 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 الهيوميولونات ، الليبيولونات التى يوضح تركيبها فى شكل 19-3 .

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

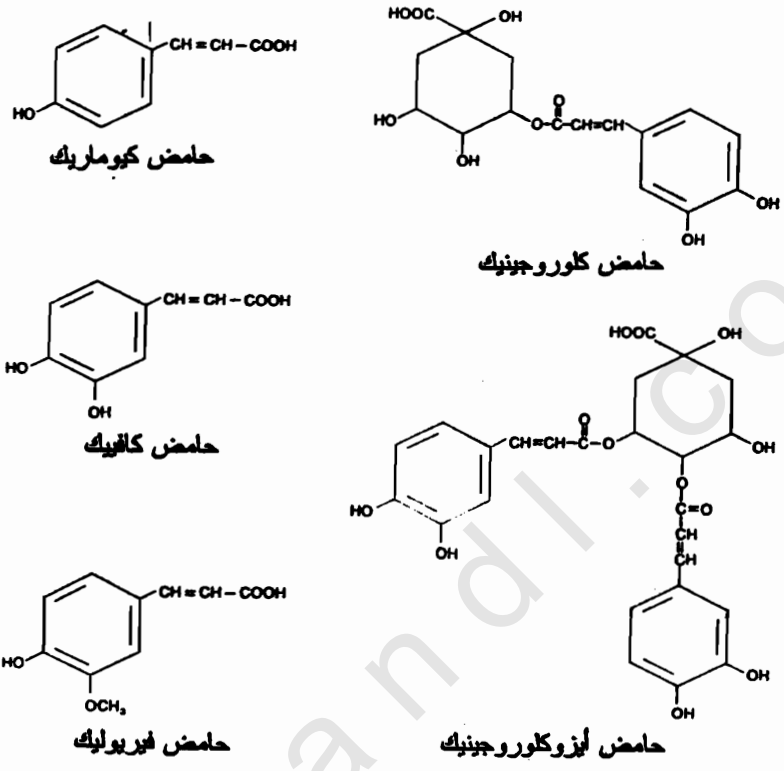
تأثراً بتلك المركبات . ويكون التأثير المثبط لتلك المركبات عند إستخدامها بتركيزات فى المدى 1-100 µg /مل .



شكل 19-3 : تركيب الهيوميولونات واللييبولونات المسئولة عن الطعم المر فى الجعة ولها تأثير مضاد للنشاط الميكروبى .

المصدر : Larry and Goldin (1989) .

obeikandl.com



شكل 19-4 : تركيب بعض مشتقات حامض هيدروكسى سينامك التى لها تأثير مضاد للنشاط الميكروبى .

المصدر : Larry and Goldin (1989) .

19-3-1-6 حامض هيدروكسيل السينامك ومشتقاته

توجد مشتقات حامض هيدروكسيل السينامك بكثرة فى النباتات الراقية وأجزائها بما فى ذلك العديد من الخضروات ، الفواكه ، الحبوب ، المكسرات . شكل 19-4 يوضح التركيب البنائى لبعض تلك المركبات التى لها تأثير مضاد للنشاط الميكروبى وهى أحماض الكافييك ، الكلوروجينيك ، الكوماريك ، الأيزوكلوروجينيك، الفيروليك . يختلف تركيز بعض من هذه المركبات فى الأنواع النباتية المختلفة وهى تعمل على تأخير إنتشار الميكروبات وتلف الفواكه الناضجة بفعل البكتيريا G^+ , G^-، الخمائر، الفطريات التى تعتبر حساسة لمشتقات حامض السينامك .

بعض التانينات وهى مركبات عديدة الفينول موجودة فى الفراولة ، 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 الكافييك إلا أنه لا توجد به مجموعتا الأرثو-هيدروكسيل .

19-3-1-7 الأوليوروبين

يوجد على الأقل ستة مركبات فينولية رئيسية فى مستخلص خلات الإيثايل للزيتون الأخضر ، من تلك المركبات (جلايكوسيد الفينول) الأوليوربين ، أجليكون الأورليوروبين 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 بالغمر لمدة قصيرة قبل التمليح فى محلول قلوى ساخن مما يعمل على الخفض من النشاط المضاد لتكون حامض اللاكتيك minimizes antilactic activity خلال عملية التمليح 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 للزانثين حيث أن

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

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

مشروب الشاى سريع التحضير بتركيز 2٪ له تأثير مهلك على بكتيريا التسمم الغذائى والممرضة بالأغذية الحاملة للمرض مثل بكتيريا :

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

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

عرف الكافيين كمثبط للميكروبات وبذا فإن وجوده فى 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 ، ستيرجماتوكسين، ستيرنين، باتيولين بواسطة بعض سلالات الفطر تتأثر وتقل بشدة بفعل الكافيين . ويعتقد أن تأثير الكافيين على الفطريات يرجع إلى خلل فى ميتابولزم البيورين ومدى الإستفادة من الجلوكوز . يؤثر الكافيين على بعض أنواع البكتيريا التى تسود فى مشروبات القهوة مثل القهوة سريعة التحضير حيث يؤثر على بكتيريا *L. plantarum* والتى يتم تثبيطها تماماً فى وجود تركيز 15 مجم كافيين نقى/مل . كما يعمل الكافيين بتركيز 2٪ (وزن/حجم) فى 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 الأساسى .

19-3-1-9 الأليكسينات النباتية Phytolaxins

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

وتنتج تلك المركبات فى نباتات مختلفة وفى أنسجة عديدة مثل الجذور، الدرنات ، السيقان ، الأوراق ، الزهور ، الثمار .

وقدحظيت تلك المركبات فى البقوليات قدراً من الدراسة . وأول ما عرف منها هو الفاصولين Phaseollin 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 ألكسينات نباتية أخرى فى بعض البقوليات الأخرى مثل اللوبيا، الحمص، الفول السودانى ، الفول منها كوميسترول Coumestrol ، كيفيتون Kievitone ، جينستين Genestein ، وغيرها من الأيزوفلافونويدات Isoflavonoids . كما عرفت الألكسينات 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 الفانيليـــن

تضاف الفانيليا كمادة مكسبة للنكهة فى العديد من المنتجات الغذائية خاصة الحلوى والعجائن التى تحتوى على البيض ، وترجع النكهة أساساً إلى الفانيلين كمركب رئيسى فى الفانيليا وتركيبه البنائى يختلف فى الفانيليا الطبيعية عن الفانيليا المشيدة صناعياً حيث يسمى فى الأخيرة فانيبنول وتركيبه إيثايل فانيلين ويصنع من مخلفات صناعة الورق ، أو السافرول 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 B_1 & G_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 والكبريتييت

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.

أستخدم 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 والتى منها تفاعل ميارد خلال تجفيف وتخزين الأغذية المجففة .

تستخدم أبخرة SO_2 الناجمة عن حرق الكبريت فى الهواء فى تبخير الفواكه والمنتجات النباتية المجففة بنجاح كبير حيث يؤدى 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 19-6 كمية SO_2 الفعالة فى مركبات الكبريت التى تستخدم عادة فى مجال التصنيع الغذائى .

إسم المركب	الرمز الكيميائى	نسبة SO_2 الفعالة ٪
ثانى أكسيد الكبريت	SO_2	100.0
كبريتيت الصوديوم اللامائية	Na_2SO_3	50.8
كبريتيت الصوديوم المائية	$Na_2SO_3.7H_2O$	25.41
كبريتييت الصوديوم أحادية الأيدروجين	$NaHSO_3$	61.56
أندريد كبريتيت الصوديوم	$Na_2S_2O_5$	67.39
أندريد كبريتيت البوتاسيوم	$K_2S_2O_5$	57.67
كبريتيت الكالسيوم	$Ca(SO_3)_2$	64.00

المصدر Lueck (1980)

معاملة الفواكه المعدة للتجفيف يمكن أن تتم بالغمر حيث تستخدم أملاح الكبريتيت فى صورة محلول مائى مخفف بتركيز 0.1-0.2٪ تغمر به المنتجات المراد معاملتها بثانى أكسيد الكبريت وذلك عند تركيز معين، ولمدة محددة تبعاً لدرجة الحرارة ونوع المنتج الغذائى المزمع تصنيعه . ويختلف الحد الأعلى المسموح به من SO_2 تبعاً للقوانين المنظمة لذلك فى الدول المختلفة وعادة لا يتعدى التركيز 100 مجم/كجم ، واستخدام تركيز 50-100 جزء فى المليون من كبريتيت الصوديوم يعادل 25-50 جزءاً فى المليون من SO_2 ويوضح جدول 19-6 كمية SO_2 الفعالة فى مركبات الكبريت الأكثر إستخداماً فى مجال التصنيع الزراعى .

تركيز ثانى أكسيد الكبريت فى مركزات وعجائن الفواكه قد يصل إلى ألفين جزء فى المليون 2000 ppm إلا أن هذا التركيز يقل بمعدل كبير خلال التخزين مع طول المدة خاصة عند درجات الحرارة العالية وعند الغليان والطهى حيث يتطاير ثانى أكسيد الكبريت مع البخار عند إعادة تبليل المنتجات المجففة سواء خلال النقع أو الطهى فى الماء ، ويضاف أيضاً SO_2 فى مهروس الفواكه أو أجزائها المخزنة نصف المجهزة المعدة للتصنيع حيث يفقد جزء كبير منه خلال عملية التصنيع بحيث يكون المتبقى من SO_2 فى المنتج النهائى متمشياً مع المواصفات القياسية بالنسب المصرح بها.

ولاستخدام SO_2 أهمية كبيرة فى مراحل تصنيع النبيذ لتثبيط الميكروبات التى تؤثر على جودة النبيذ كما يستخدم في تطهير البراميل والعبوات المستخدمة فى بعض مراحل الإنتاج والتخزين، وذلك نظراً لأن SO_2 له تأثير سام على الفطريات والبكتيريا أكثر من الخمائر لذا فإنه يستخدم على نطاق كبير فى 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 فى 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 فى المطاعم ومحال عرض الأغذية خاصة غير المصنعة ولقد أنتجت الولايات المتحدة الأمريكية شرائط Strips لهذا الغرض مغمورة سلفاً فى محلول من مخلوط الأملاح التالية : نيتروبروسيد الصوديوم Sodium nitroprusside ، سداسى سيانو-حديدات البوتاسيوم Potassium hexacyanoferrate ، كبريتات الزنك حيث أنه فى وجود الكبريت يتكون لون أحمر من Sulphitonitroprusside .

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

كما يوضح جدول 19-8 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 19-7 الحد المسموح به من ثانى أكسيد الكبريت فى بعض المنتجات الغذائية.

المنتج الغذائـــــى	الحد المسموح به من SO_2 ppm	المنتج الغذائـــــى	الحد المسموح به من SO_2 ppm
السجقات، مخاليط اللحوم	450	شراب الذرة	450
الجيلاتيـــــن	1000	نشا الذرة، أنواع النشا المشابهة	100
الخضروات المجففة ومنتجاتها	2000-600	الحلـــــوى	350
الفواكه ومنتجاتها	2000-600	السيـــــدر	200
الفواكه المجففة	2000-750	الشراب ، الحلوى	350
الفواكه ، القشور المسكرة	350-150	المياه المحلاة، المشروبات	70
المربي ، المرملاد ، الجيلـــى	40	المظلات	100
السكر النقي ، المكعبات	70-40	الشوربات المجففة	1500

المصدر معدل من Mahindru (2000) .

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

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

المصدر : Leuck Erisk (1987) .

19-3-2-2 ثانى أكسيد الكربون

يعمل غاز ثانى أكسيد الكربون على تثبيط نمو الفطريات والخمائر عند إستخدامه بالتركيز الملائم أما البكتيريا الإختيارية فقد تتأثر أولا تتأثر بالغاز، وعامة فإن البكتيريا اللاهوائية لا تتأثر بالغاز وكذا بكتيريا حامض اللاكتيك .

تخزين اللحوم فى جو من ثانى أكسيد الكربون يؤخر من نمو البكتيريا الهوائية والخمائر على سطح اللحم بينما لا تتأثر بذلك البكتيريا اللاهوائية إن وجدت ملوثة لأجزاء اللحم الداخلية ، وعامة فإن تركيز 10٪ من غاز ثانى أكسيد الكربون يضاعف من فترة تخزين اللحم عند درجة حرارة صفر°م (32 °ف) . ويقف نمو الفطريات على سطح اللحوم المبردة عند نفس درجة الحرارة المذكورة عند زيادة تركيز غاز ثانى أكسيد الكربون إلى 40٪ ,

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

الجدير بالذكر أن الحفظ فى جو من غاز ثانى أكسيد الكربون بتركيز أكثر من 20٪ يؤدى إلى تكون صبغة الميتميون جلوبين بسرعة فى الأجزاء السطحية المعرضة من اللحم ، مع فقد اللحم لخاصية البريق bloom فى الأنسجة والدهن . أما منتجات اللحوم المعاملة بالأملاح فيمكن زيادة قدرتها الحفظية باستخدام تركيز من ثانى أكسيد الكربون قد يصل إلى 50٪ .

تزداد فاعلية غاز ثانى أكسيد الكربون كمادة حافظة للأغذية عند استخدامه مع مخاليط الغازات الأخرى مثل النيتروجين، فيما يسمى بالجو المعدل Controlled atmospher (modified) الذى يستخدم بكثرة فى 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 فى الجو المعدل إلى إزاحة كل من

النيتروجين وثانى أكسيد الكربون للأكسجين اللازم لنمو الأحياء الدقيقة الهوائية والإختيارية ، 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 فى الأغذية من منطلق أنه أحد المكونات الناتجة من خلال عملية التخمر بواسطة بكتيريا حامض اللاكتيك حيث يتجمع فوق أكسيد الأيدروجين فى وسط النمو نظراً لأن تلك البكتيريا لا تحتوى على الكتاليز والمعادلات التالية توضح ميكانيكية تكون هذا المركب تبعاً لما ذكر بواسطة Daeschel (1989) .

$$\text{Pyruvate} + O_2 + PO_4^{3-} \xrightarrow{\text{Pyruvate oxidase}} \text{acetyl phosphate} + CO_2 + H_2O_2$$

$$\text{Lactate} + O_2 \xrightarrow[\text{L-Lactate oxidase}]{} \text{Pyruvate} + H_2O_2$$

$$\text{Lactate} + O_2 \xrightarrow[\text{L-Lactate dehydrogenase}]{\text{NAD-independent}} \text{Pyruvate} + H_2O_2$$

$$NADH + H^+ + \bar{O}_2 \xrightarrow[\text{NADH oxidase}]{} NAD + H_2O_2$$

وقد عرف التأثير المضاد للنشاط الميكروبى لفوق أكسيد الأيدروجين حيث أن تراكمه فى 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 فى المناطق النائية التى لا تتوافر فيها وسائل التبريد خاصة عند النقل . حيث يتفاعل فوق أكسيد الأيدروجين مع مركب الثيوسيانات الموجودة طبيعياً باللبن وبمساعدة إنزيم لاكتوبيروكسيديز تتكون مركبات أكسدة مثبطة للميكروبات ويطلق على تلك الميكانيكية مسمى نظام اللاكتوبيروكسيديز المضاد للبكتيريا "Lactoperoxidase antibacterial system" وبذلك فإن صناعة الحليب فى الدول النامية تحتاج إلى طريقة غير التبريد لزيادة القدرة الحفظية للبن الخام حيث يتم نقل الحليب وتجميعه من المزارع فى 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 اللبن مع فوق أكسيد الأيدروجين بتركيز 8.5 ppm يحفز نشاط إنزيم لاكتوبيروكسيديز الموجود طبيعياً به مما يزيد القدرة الحفظية للبن الخام إلى 6-9 ساعات عند درجة حرارة 30°C (86 °F) ، ولمدة 5-6 أيام مبرداً عند درجة حرارة الثلاجة بينما الحماية الطبيعية للبن 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 الكتاليز 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 إستخدام فوق أكسيد الأيدروجين كوسيلة لحفظ العديد من الأغذية إلا أنه من التطبيقات الهامة التى لاقت نجاحاً كبيراً إستخدام 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 الهيبوكلوريدات

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 الميكروبى ، 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 الهيبوكلوروز، الهيدروكلوريك والأكسجين النشط تبعاً للتفاعلات التالية :

$$Cl_2 + H_2O \rightarrow HCl + HOC$$

$$HOCl \rightarrow HCl + O^-$$

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

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

يتحول هيبوكلوريت الصوديوم فى الماء إلى حامض الهيبوكلوروز وصودا كاوية كما يلى :

$$NOCl + H_2O \rightleftharpoons HOCl + NaOH$$

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

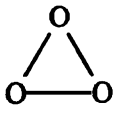
$$HOCl \rightleftharpoons H^+ + OCl^-$$

$$HOCl \longrightarrow H^+ + Cl^- + O^-$$

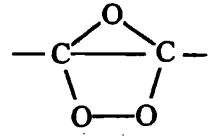
كل من المركبات $HOCl, OCl^-, O^\bullet$ يكون له تأثير قاتل على الميكروبات ويزداد التأثير المهلك للميكروبات لمركب HOCl فى الوسط الحامضى الضعيف والمتعادل أكثر من الوسط القلوى ، ويزداد التأثير بزيادة درجة الحرارة .

19-3-2-5 الأوزون

يستخدم غاز الأوزون كمادة مطهرة للتأثير على الميكروبات المعلقة 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 ويصاحب ذلك تغيرات غير مرغوبة فى لون اللحم الطازج كما يتأكسد الدهن وتتكون مشتقات متأكسدة مثل الأوزونيدات إذا تعدت فترة التخزين أياماً قليلة .



الأوزون O_3



مشتقات الأوزونيدات Ozonides

يستخدم الأوزون بكفاءة فى تطهير المياه وتسمح القوانين بذلك ، كما أن هناك إتجاهاً لزيادة تطبيق إستخدام الأوزون فى معالجة مياه الشرب بدلاً من الكلور الذى تمثل مشتقاته العضوية مثل الكلورامينات خطورة عند تفاعل الكلور مع المكونات العضوية التى 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 فى الخلايا الميكروبية مما يؤثر على النشاط الإنزيمى بصفة خاصة مما يحدث خللاً غير عكسياً بالخلايا ويكون التأثير على البكتيريا الموجبة لصبغة جرام أكبر منه على البكتيريا السالبة لصبغة جرام .

يستخدم الأوزون فى تعقيم مياه الشرب بتركيزات تتراوح بين 1-5 مجم /لتر من الماء ، كما يستخدم فى تطهير الهواء ، الثلاجات ، المجمدات ، حجرات التخزين المبرد المستخدمة فى 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 نتريت الصوديوم أو البوتاسيوم فى صورة نقية أو فى صورة مخلوط تجارى يعرف بملح البارود أى ملح سالبتير Saltpetre وذلك فى حفظ منتجات اللحوم المعالجة بالأملاح Cured meat products حيث أن إستخدام ملح الطعام بمفرده يعطى اللحم لوناً رمادياً غير مرغوب . كما أن استخدام ملح الطعام فقط كمادة حافظة يحتاج إضافة كميات كبيرة من الملح مما يؤدى إلى خروج كميات كبيرة من سوائل اللحم من النسيج العضلى بالإضافة إلى إرتفاع تركيز الملح فى اللحم، أما إضافة أملاح النترات والنتريت فإنها تساعد على زيادة القدرة الحفظية للحوم مع إستخدام 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 هى النيتروزهيموكروم .

ومن الجدير بالذكر أن وجود أيون النتريت فى بعض البيئات يخفض من مقاومة جراثيم البكتيريا المسببة للتسمم البتيولونى وهى *Clostridium botulinum* فيما يعرف باسم Perigo factor . ونظراً لأن أيون النيتروز فى وجود البروتينات والمركبات الأمينية يمكنه عند التسخين الإتحاد مع الأمينات مكوناً مشتقات النيتروز أمين وهى من المركبات المسرطنة فإن هناك إتجاهاً نحو خفض التركيزات المستخدمة من النترات والنتريت من منتجات اللحوم المعلبة إلى 50 جزء فى المليون وفى 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 هى التى لها تأثير مثبط لنمو البكتيريا ويتم ذلك من خلال عوامل الإختزال فى الوسط والميكروبات الموجودة طبيعياً .

(ب) إختزال النترات إلى النتريت يؤدى إلى تكون مركب وسطى هو هيدروكسيل الأمين الذى يثبط إنزيم الكتاليز مما يؤدى إلى تراكم فوق أكسيد الأيدروجين الذى له تأثير فعال فى تثبيط نمو الميكروبات .

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

(أ) التدخل فى التفاعلات المرتبطة بالكبريت ، الإنزيمات الكبريتية .
(ب) الإرتباط مع مجموعة الأمين فى الأحماض الأمينية .
(ج) التفاعل مع مجاميع الفينول الأحادية كما فى التيروسين .
(د) التفاعل مع مجموعة الهيم فى الكتاليز ، السيتوكرومات .

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

Clostridium,	*Salmonella,*	*Staphylococcus.*
Bacillus,	*Lactobacillus,*	*Streptococcus*
Escherichia,	*Shigella,*	

19-3-3 المواد الحافظة الكيماوية العضوية

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

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

أ- خفض رقم الـ pH فى الوسط الموجودة به المحيط بالميكروبات .

ب- التأثير على الـ pH فى داخل الخلايا الميكروبية .

ج- إحداث خلل فى نقل المركبات نتيجة التأثير على نفاذية Permeability الجدار الخلوى .

د- منع الأكسدة NADH oxidation بما يحد من وجود مصادر العوامل المختزلة اللازمة لنظم 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 فى أعلى كفاءة لها كمادة حافظة فى الوسط المنخفض فى 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 كأحماض عضوية لها تأثير مهلك على الميكروبات المسببة للفساد بالإضافة إلى إعطاء الطعم المرغوب والمميز للمخللات. ينتج الخل صناعيا فى صورة حامض خليك مركز يتم تخفيفه أو طبيعياً بتكنولوجيا التخمرات الحيوية وعادة ما يسمى الخل منسوباً إلى المادة الخام الأساسية المستخدمة فى 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 والتى تقع تحت مضافات الأغذية الآمنة .

Generally Regarded as Safe (GRAS):

يستخدم الذا فى حفظ العديد من المنتجات الغذائية سواء مباشرة أو بمساعدة مواد أخرى أو مع طرق حفظ أخرى مثل البسترة والتبريد كما فى متبلات السلطات والمايونيز وبعض منتجات الأسماك المخللة . كما تضاف ثنائى خلات الصوديوم إلى الدقيق بنسبة 0.2-0.4٪ فى بعض المخبوزات حيث أن البكتيريا المكونة للخيوط فى العجين Bacillus mesentericus يثبط نموها بواسطة الحموضة كما تقل مقاومة البكتيريا للحراره 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 دنترة 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 ثانى 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 المخللات 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

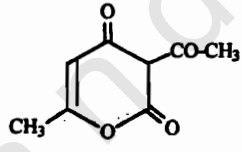
يستخدم مركب حامض الخليك منزوع الأيدروجين (شكل 19-4) فى صورة الحامض أو ملح الصوديوم له فى حفظ الأغذية ولكن يحد من ذلك سميته ، ولا يستخدم فى العديد من الدول ولكن يصرح باستخدامه فى الولايات المتحدة الأمريكية لمعاملة

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

التركيز الفعال لحامض ديهايدرو 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
Bacillus
Escherichia
Lactobacillus
Pseudomonas
Salmonella
Staphylococcus
Streptococcus
Aspergillus
Penicillius
Rhizopus
Saccharomyces



الصيغة البنائية لديهيدرو حامض الخليك

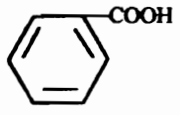
19-3-3-3 ثنائى خلات الصوديوم: Sodium diacetate (SDA)

ثنائى خلات الصوديوم تسمى أيضا Dykon ملح أبيض ، يتحطم عند 150°م (302°ف) ، يذوب فى الماء حيث ينفرد منه حامض خليك بنسبة 42.25٪.

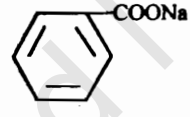
يمنع ملح SDA نمو الفطريات فى شراب المولت عند إضافته بتركيز 0.5٪، فى أنواع الجبن القابل للفرد عند تركيز 0.15٪ تقريباً . كما أن له أهمية فى المخبوزات حيث أن له تأثير مثبط قوى ضد الفطريات والبكتيريا المنتجة للمواد المخاطية rope بينما لا يؤثر على خميرة الخبيز ، يضاف فى الخبز والكيك بتركيز 750± 3250 جزء فى 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 ، البرقوق ، 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 .



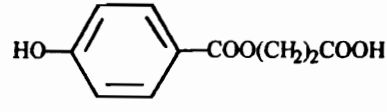
حامض البنزويك E210



بنزوات الصوديوم (E211)
بنزوات البوتاسيوم (E212)
بنزوات الكالسيوم (E213)

ميثايل بارابين

Methylparaben (E218)
ميثايل بارا-هيدروكسى بنزوات



بروبايل بارابين

Propylparaben (E216)
بروبايل-باراهيدروكسى بنزوات

شكل 19-5 : الصيغ البنائية لحامض البنزويك وبعض مشتقاته

يمر حامض البنزويك غير المتأين خلال غشاء الخلية الميكروبية حيث يتاين 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.

obeikandl.com

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

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

ثابت 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-هيدروكسى البنزويك

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

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

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

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

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

الأسترات أيضاً بتركيزات 0.05-0.1٪ لحفظ أغلفة السجقات 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 فى الذائبية . وفيما يلى مقارنة توضح مدى فاعلية بعض البارابينات التى تضاف فى حفظ الأغذية والمستحضرات الطبية وتلك المستخدمة فى التجميل مقارنة بالفينول مع إعتبار أن التأثير الضار للفينول ضد الميكروبات يساوى رقم 1 .

إستر ميثايل بارا -هيدروكسى حامض البنزويك	التأثير الضار على الميكروبات مقارنة بالفينول
الفينـــول	1
إستر الميثايل	4-3
إستر الإيثايل	7-5
إستر البروبايل	25-17
إستر البيوتايل	40-30

تعمل أسترات باراهيدروكسى حامض البنزويك على تحطيم جدر الخلايا الميكروبية ، وتؤثر على بروتينات الخلايا والنشاط الإنزيمى ، وذلك لا يتوقف على رقم حموضة الوسط وهو ما يميزها عن حامض البنزويك الذى يكون أكثر فاعلية فى الوسط الحامضى عند رقم pH 4.0 أو أقل بينما تعمل أسترات بارا-هيدروكسى حامض البنزويك فى مدى واسع من الـ pH الذى يسود فى أغذية متعددة حيث تعمل بكفاءة فى مدى pH 7-3 حيث تثبط أسترات الإيثايل ، البروبايل العديد من الأحياء الدقيقة المسببة للفساد و/أو التسمم الغذائى مثل :

الخمـــائر : *Candida Torula, Saccharomyces cerevisiae*

الفطريات : *Aspergillus, Penicillium Rhizopus*

البكتيريا : *Escherichria coli, Pseudomonas, Bacillus cereus, Salmonella Lactobacillus, Streptococcus*

وجود المجموعة الفينولية فى البارابينات تجعل تلك المركبات أكثر فاعلية عن حامض البنزويك فى تأثيرها على البكتيريا بوجه عام ، البكتيريا G^+ بوجه خاص ويكون الحد الأدنى للتركيز المثبط المؤثر على البكتيريا ، الفطريات المختلفة عند رقم pH 1±6 يتراوح بين 12 إلى 400 جزء فى المليون ، تصرح الهند بإضافة مشتقات CH_3-, C_3H_7- أى الميثايل - والبروبايل بارابين فقط بتركيزات لا تتعدى 500 جزء فى المليون فى المخبوزات ، وفى الولايات المتحدة الأمريكية ، المملكة المتحدة يسمح باستخدام إستر C_2H_2- المعروف باسم Nipagin وذلك بتركيز 1000 جزء فى المليون حيث يستخدم بصفة خاصة فى حفظ السجقات ، المستحضرات التى تحتوى جيلاتين التى تستخدم فى تغطية منتجات اللحوم ، كما تضاف إلى منتجات الأسماك المتبلة Fish marinades مع حامض السوربيك ، حامض البنزويك . كما تستخدم محاليل تلك الأسترات فى الكحول عادة فى حفظ الجبن ، حشوات الحلوى لوقف النمو الميكروبى ، كما يستخدم إستر C_2H_{15}- كعامل ممتاز فى حفظ البيرة حيث صرح باستخدامه فى الولايات المتحدة الأمريكية . ونظراً لتميز البارابينات كعوامل حفظ فى الوسط الحامضى الضعيف والقريب من التعادل فإنها لاقت نجاحاً كبيراً فى حفظ مستحضرات التجميل ، وبعض المستحضرات الصيدلية pharmaceuticals .

19-3-3-6 حامض الستريك

يوجد حامض الستريك طبيعيا فى بعض الخضروات والفواكه خاصة الموالح، الطماطم، والتوتيات . وحامض الستريك له تأثير حافظ يفوق تأثير حمضى الخليك، واللاكتيك على البكتيريا المحبة للحرارة المرتفعة وبذا فإن له تأثيراً مثبطاً للبكتيريا المسببة للفساد الحمضى غير المسبب لانتفاخ الطب Flat-sour فى عصير الطماطم والذى يسبب مشاكل فى منتجات الطماطم المعلبة . كما أن حامض الستريك كمادة حافظة طبيعية له تأثير مثبط على السالمونيللا فى لحم الدواجن يفوق تأثير حمضى اللاكتيك والأيدروكلوريك حيث أن إستخدام حامض الستريك بتركيز 0.3٪ كان له تأثير فعال فى خفض العد الكلى للخلايا الحية للسالمونيللا فى لحم الدجاج المجهز للطهى . كما أن حامض الستريك أستخدم بكفاءة فى خفض العد البكتيرى فى البيض المطهى hard-cooked eggs .

ومن الجدير بالذكر أن مخلوط حامضى الستريك والأسكوربيك كمواد طبيعية تثبط نمو وتكون سموم بكتيريا الكوليستريديوم *C. botulinum* type B فى البطاطس المطهية المعبأة تحت تفريغ .

تأثير حامض الستريك المضاد لنمو الميكروبات قد يرجع إلى :

أ- خلب الأيونات المعدنية الضرورية لنمو الميكروبات .

ب- التدخل مع إستخدام الجلوكوز كما فى 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 فى الأغذية ، إلا أنه يتكون خلال التخمر كما فى الكرنب المخلل sauerkraut ، المخللات ، الزيتون ، بعض منتجات اللحوم، الجبن ، بعض منتجات الألبان بفعل بكتيريا حامض اللاكتيك .

يثبط 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 التى قام بها El-Gazzar *et al* (1987) أوضحت أن حامض اللاكتيك المضاف بتركيز يصل إلى 2٪ فى 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 هى 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 ,	*Lactococcsu*
Leuconostoc ,	*Pediococcus*

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

يرجع عامل الحفظ إلى إنخفاض رقم الـ pH ونقص كمية السكريات التى تم تخمرها وتحولها إلى أحماض لاكتيك وخليك إلى جانب تركيزات قليلة من مركبات أخرى مثل فوق أكسيد الهيدروجين ، ثنائى الأسيتايل ، بكتيريوسينات Bacteriocins، الهيبوثيوسيانات التى تتكون بفعل إنزيم لاكتوبيروكسيديز على فوق أكسيد الأيدروجين والثيوسيانات وقد لاقت مثل تلك المركبات إستخدامات فى 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 تعرّف بأسماء عدة تختلف من دولة إلى أخرى مثل:

الدولـــــــــة	إسم المنتج اللبنى المتخمر	
تركستـــان	بوسا	Busa
إيطاليـــا	سيدو	Cieddu
الهنـــد	داهدى	Dadhi
روسيـــا	كوميس	Kumiss
المملكة العربية السعودية	لبـــن	Laban
مصـــــر	لبن زبادى	Laban Zabadi
أرمينيـــا	مـــازوم	Mazum
شمال أوروبا	تايتـــل	Taettle
جنوب أفريقيا	مـــافى	Mafi
أيسلنـــدا	سكيـــر	Skyr
إيـــران	ناســـى	Nasy
إسكتلنـــدا	كروديس	Crowdies

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

وإستخدام بكتيريا حامض اللاكتيك سواء كبادىء أو طبيعياً فـى 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 لايمنع 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

الغذائية 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 المعتاد فمثلاً يوجد فى الجبن السويسرى بتركيزات تصل إلى 1٪ حيث تنتجه بكتيريا *Propionibacterium shermanii* .

تأثير حامض البروبيونيك أساسا مثبط لنمو الفطريات ، البكتيريا، ونظراً لأن الخميرة لا تتأثر به ، لذا يمكن إضافته إلى عجين 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 (الفرد) 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 القوانين بالمملكة المتحدة بإضافة الحامض وأملاحه إلى الدقيق بتركيزات تصل إلى 3000 جزء فى المليون .

ميكانيكية التأثير :

تتشابه 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 الألانين وبعض الأحماض الأمينية الضرورية لنمو الميكروبات وما يرجح هذا الرأى أن تأثير بروبيونات الصوديوم على تثبيط بكتيريا *E. coli* ينخفض بإضافة الألانين مما يشير إلى أن خفض التأثير قد يرجع إلى خلل فى تخليق بيتا-ألانين . كما أن جزىء 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

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

19-3-3-9 حامض السالسيليك Salicyclic acid

إستخدام حامض السالسيليك 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 السالسيليك كمادة حافظة للأغذية حالياً سميته بالإضافة إلى إستبداله ببعض الأحماض العضوية غير السامة والتى لها إستخدامات كثيرة كمادة حافظة للأغذية مثل حامض السوربيك.

19-3-3-10 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 تمليحاً 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 .

19-3-3-11 حامض السكسينيك

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

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

19-3-3-12 حامض الماليك

يوجد حامض الماليك فى العديد من الفواكه والخضروات ، وهو مثبط 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 .

19-3-3-14 حامض السوربيك Sorbic acid

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

$$CH_3–CH=CH–CH=CH–COOH$$

ونظراً لإحتوائه على ستة ذرات كربون ورابطتين 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 ذوبان 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 التوتيات berries of the mountain ash أو يشيد كيماوياً 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 والتى تتراوح بين 0.003-1.6٪ من السوربيك، سوربات البوتاسيوم حيث أن الحامض يستخدم بالتركيزات المنخفضة نظراً لأنه شحيح الذوبان فى الماء ويوضح جدول 19-9 بعض التركيزات المقترح 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 الغذائيـــــة	التركيز ٪
مساحيق الخبيز	0.2 - 0.1
دقيق الشوفان	0.2 - 0.1 خاصة ضد فطر : *Trichosporon variabile*
المخبوزات	0.23 - 0.10
المارجرين	0.1 - 0.05
الجبن الطازج والمطبوخ	0.07 - 0.05
أنواع مختلفة من الجبن	0.3 - 0.10
سطح الجبن أثناء التسوية	0.4 - 0.1 جم/ديسيمتر مربع
مواد تعبئة وتغليف الجبن	4 - 2 جم/متر مربع
المخللات (خيار ، زيتون)	0.2 - 0.1
عصائر الفواكه	0.2 - 0.05
عجائن الفواكه	0.13-0.1 في وجود تركيزات من SO_2
مياه غازيـــــة	0.02 - 0.003
مشروبات غير كحولية	0.1
حشوات حلوى ، منتجات شيكولاته	0.2 - 0.05
حلوى طريـــــة	1.4
صلصات حلوة، منتجات جيلاتين، بودنج.	0.8 - 0.7
مربى ، جيلـــى	0.05 في وجود تركيز عالى من السكر
قراصيـــــــا	0.05
زيوت ودهون	1.6 - 0.05
أغذية مختلفة	0.2 - 0.12

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،

الجيلى ، السلطات ، الزبادى ، ويفضل إضافة السوربات فى سيدر التفاح عن البنزوات حيث تعطى الأخيرة طعما محروقاً لايقبله المستهلكون . كما أن حامض السوربيك له تاثير فعال فى زيادة القدرة الحفظية للسجق المتخمر 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 .

والجزىء غير المتأين ضرورى للنشاط المضاد للميكروبات ، وهذا ما يفسر إرتباط 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 المساواه 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 ميكروبى كبيراً جداً حيث أن بعض الفطريات يمكنها النمو فى وجود تركيزات أعلى من 5300 جزء فى المليون من حامض السوربيك الذى يتحول إلى مركب 1,3-pentadiene .

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

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

Salmonellae	*Rhizopus*	*Saccharomyces*
Streptococci	*Penicillium*	*Torula*
E. coli	*Aspergillus*	*Candida*
Staphylococci	*Fusarium*	

لكنها لا تؤثر على الكوليستريديوم وتفسير ذلك أن الكوليستريديوم بكتيريا لا هوائية لاتحتوى الإنزيمات المحفزة للتفاعلات النازعة للهيدروجين وهى الموجودة بالفطريات المعروفة بأنها ميكروبات هوائية . إلا أن مخاليط معالجة اللحوم المحتوية على أملاح النيترات ، 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 النيترات فى مخاليط أملاح معالجة اللحوم ساعد على خفض التركيز المستخدم من النيترات للحد من المخاطر الصحية الناجمة عن إضافة تركيزات كبيرة من النيترات فى تلك المنتجات والحد من تكون مشتقات النيتروزأمين.

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 يلى :

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

(ب) إرتباط 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٪ أخّر معدل النمو ، فى حين أن تركيز 0.025٪ أدى إلى تكون الأفلاتوكسينات بمعدل أكبر فى بعض المنتجات مقارنة بالنتائج المتحصل عليها فى 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 ـ متوسطة السلسلة

الأحماض الدهنية الأكثر فاعلية كمضادات لنمو الميكروبات هى الأحماض متوسطة السلسلة المحتوية على 12-18 ذرة كربون . ورغم أن بعض الميكروبات قد تهلك بفعل الأحماض الدهنية حيث أن التأثير الأساسى لتلك الأحماض يعتبر مثبطاً static أكثر منه مهلكاً cidal ، فأحماض اللوريك C_{12} ، الميريستيك C_{14}، البالميتيك 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 السالبة 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 الفراغى ، طول السلسلة ، حيث يزداد التأثير المثبط بزيادة عدد الروابط المزدوجة بالحامض . إدخال رابطة مزدوجة فى المشابه الهندسى سيس *cis* للأحماض C_{18}, C_{16}, C_{14} تزيد قيم التأثير المضاد للنشاط الميكروبى بينما المشابه الهندسى ترانس *trans* لا يكون له فاعلية . وزيادة رابطة ثانية *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 البالميتوأوليك $C_{16:1}$، وعديدة عدم التشبع للينوليك $C_{18:2}$.

الصورة غير المتأينة للأحماض هى المسئولة عن التأثير المضاد للنشاط الميكروبى وبذا فهى تتأثر برقم pH الوسط كما هو الحال مع الأحماض العضوية. وتؤثر الأحماض على فاعلية ونفاذية الجدار الخلوى فى تبادل المغذيات مما يحدث خللاً فى إحتياجات الخلية كما يقل أخذ الأكسجين بواسطة الخلايا الميكروبية حيث أن

الجدار الخلوى الخارجى ترتبط به الإنزيمات المسئولة 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 اللبيدات فى جدار الخلية تحمى الغشاء الخلوى من فعل الأحماض الدهنية . كما تضفى طبقة اللبيدات 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 الميكروبى مثل ألبيومين السيرم، النشا ، الكوليستيرول .

19-3-3-16 إسترات الأحماض الدهنية

أسترات الأحماض الدهنية مع السكروز والكحولات 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 5µg/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*

obeikandl.com

19-3-4 المواد الحافظة الحيوية

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

تطلق كلمة بكتريوسينات أى المواد القاتلة للبكتيريا على مجموعة من المركبات لها تأثير مهلك قوى على البكتيريا تنتجه مجموعة كبيرة متباينة من أنواع البكتيريا وتتضمن مجموعة غير متجانسة من حيث عوامل عديدة منها ما يلى :

أ- البكتيريا المنتجة لها .

ب- شدة تأثيرها المهلك على البكتيريا .

ج- نوعية تأثيرها .

د- خواصها الكيماوية .

وقد عرفها Tagg *et al* (1976) تاج وآخرون بأنها "مجموعة مركبات كبيرة الوزن الجزيئى تحتوى 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 ، التنقية، 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 كبادىء 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 فى حفظ الأغذية فى الولايات المتحدة الأمريكية .

19-3-4-2 ثنائى الأسيتايل (الداى 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 إستخدام 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 عالى الجودة يتم تخمره بواسطة بكتيريا *Propionibacterium shermanii* قبل بسترته . أظهرت نتائج بعض الدراسات المبدئية 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 إستخدام هذا اللبن فى صناعة الجبن القريش فى الولايات المتحدة الأمريكية عام 1988 إلى أن 30٪ من الجبن يحتوى على لبن ميكروجارد مضاف إليه .

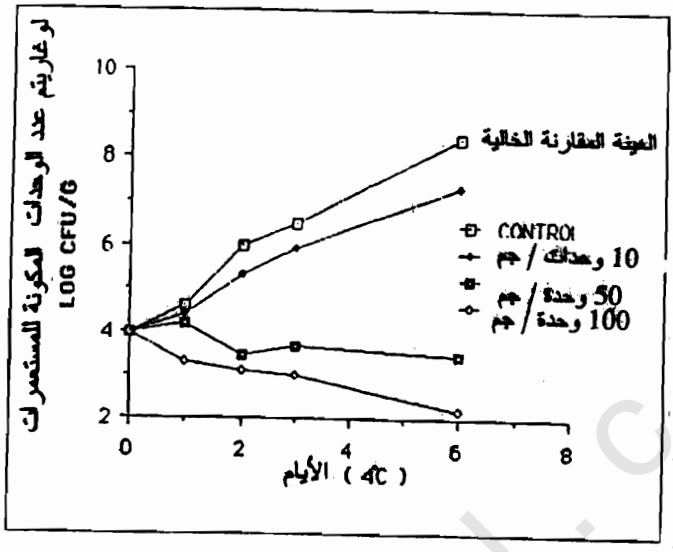
ويعتبر لبن ميكروجارد ذا تأثير مضاد لمعظم البكتيريا G^- ، بعض الخمائر والفطريات ، لكن ليس له تأثير على البكتيريا G^+ ويرجع تأثير ميكروجارد المضاد للبكتيريا إلى وجود حامض البروبيونيك ، داى أسيتايل ، حامض الخليك ، حامض اللاكتيك . أما المثبط الأساسى به فهو مركب له وزن جزيئى 700 ، ثابت ضد الحرارة ، ذو طبيعة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

19-3-4-4 الريوتيرين Reuterin

الريوتيرين مركب منخفض الوزن الجزيئى ، غير بروتينى ، له ذائبية عالية، متعادل فى رقم الـ pH تنتجه البكتيريا متغايرة التخمير من أنواع *Lactobacillus reuterii* . ويعتبر ريوتيرين مضاداً ميكروبياً واسع المدى ضد بعض أنواع البكتيريا G^- و G^+ ، الخمائر ، الفطريات ، البروتوزوا ، من أنواع الميكروبات والكائنات الحية التى لها علاقة بالصحة العامة والتى يؤثر عليها ريوتيرين الأجناس :

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

وهناك إتجاه إلى إمكانية إستخدام الريوتيرين أو بكتيريا حامض اللاكتيك المنتجة له فى حفظ أغذية الإنسان والحيوان عن طريق خفض عدد الميكروبات الممرضة والمسببة للتلف كما يتضح من شكل 19-5 الذى يوضح أنه بزيادة تركيز ريوتيرين يثبط ويقل نمو وتكاثر بكتيريا القولون فى اللحم البقرى المفروم المبرد المخزن عند 4°C (39°ف) .



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

المصدر : Dobrogosz (1988) .

19-3-4-5 النيسين Nisin

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

النيسين له رمز كيماوى $C_{143}\ H_{230}\ N_{42}\ O_{37}\ S_7$ ، 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 بذوبانه 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 ، بذا 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 للمعلبات ، وتجدر الإشارة إلى أن إستخدام النيسين كعامل مساعد للتعقيم فى حفظ الخضروات والفواكه المعلبة لا يكون له تأثيرا فعالاً كبيراً بالمقارنة باستخدام النيسين على المستوى العالمى فى حفظ الجبن المطبوخ حيث يكون تأثيره أساساً على الميكروبات المكونة للجراثيم خاصة الكوليستريديا ، والأنواع المنتجة لحامض البيوتريك .

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

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

حاليا 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 التعقيم التجارى.

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

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

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

ونظراً لأن بكتيريا *Clostridium botulinum* تمثل خطورة كبيرة فى الأغذية المعلبة فإن إستخدام النيسين لخفض الجرعة التعقيمية للمعلبات يمثل خطورة شديدة حيث لا تتأثر به المقاومة الحرارية للكوليستريديوم ولذا لا ينصح باستخدامه إلا فى الأغذية التى لها رقم أس أيدروجينى أقل من 4.5 مع إستخدام الجرعات الحرارية اللازمة . يعتبر المضاد الحيوى تيسلوسين أكثر فاعلية عن النيسين فى هذا الشأن خاصة فى منتجات اللحوم المعلبة .

يعتبر النيسين من أول المضادات الحيوية التى صرح باستخدامها فى الأغذية عام 1954 لمنع نمو الكوليستريديوم فى الخبز ، الجبن ثم تلى ذلك إستخدام التيلوسين، بعض المضادات الحيوية الأخرى مثل مشتقات الكلورو- ، الأكسى تتراسيكلين ، البولى مكسين Polymyxin B ، الستيلين subtilin خاصة فى حفظ الدواجن المجهزة المعدة للطهى ، الأسماك سواء مباشرة بالغمر فى محاليل مضادات الحيوية أو إضافتها مع الثلج المستخدم للتبريد .

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

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

الـــــدول	الأغذيـــــــة *	الحد الأقصى لتركيز النيسين IU/g وحدة دولية /جم
أوظبى، أستراليا، البحرين، المملكة العربية السعودية، المملكة المتحدة، بوليفيا، بـــــيرو، ترينـــــداد، تشيكوســـلوفاكيا، دبـــى، قبرص، قطر، ســنجابور، كوستاريكا، مالطا، ماليزيا، هونج كونج.	الجبن المطبـوخ، الجبـن، اللبـن المبسـتر، اللبـن المعقـم، اللبـن بالنكهات، منتجـات ألبـان أخرى، بعض الأغذيـة المعبأة، مهروس ومعجون الطماطم، الشـوربات، المخبوزات وحشواتها، المايونيز، أغذية لأطفال محتوية على لبن ، خضروات.	بدون حد (No limit) .
بلجيكـــــا	الجبـــــن	100
الأردن ، مصر	الجبن المطبوخ	500
إيطاليا ، السويد ، بلغاريا، فرنسا ، فنلنـــــدا .	الجبن المطبوخ، الجبن، كريمات الحلوى، خضروات معلبة .	500
إسبانيا، الأرجنتين، البرتغـال، جنـوب أفريقيـا، كولومبيـــا، نيوزيلندا.	الجبن المطبوخ ، الجبن	500
المكسيك	مصرح به كمادة مضافة للأغذية	500
هولنـــــدا	الجبن المطبوخ وبعض أنواع الجبن. مسحوق الجبن	500 800
الهند ، تايوان	الجبن المطبوخ ، الجبن	1000
الكويت، أورجواى، الفلبين، بولنـــدا، تـــايلاند، تركيـــا، شيلي.	الجبن المطبوخ ، الجبن المخزن	4000
الإتحاد السوفييتى (سابقا)	الجبـــن المطبـــوخ، منتجـــات خضروات معلبة .	8000-4000
الولايات المتحدة الأمريكية	بعض أنواع الجبن المبستر.	10000

* هناك أغذية محددة فقط من مجموع الأغذية المذكورة تختلـف مـن دولـة إلـى أخرى من الدول المشار إليها فى كل مجموعة مع إختلاف الحد الأقصى للتركيز.

المصدر : معدل من Delves - Broughton (1990).

19-3-4-6 الليسوزيم Lysozyme

الليسوزيم إنزيم يهضم الكربوهيدرات ذات الوزن الجزيئى العالى ويوجد طبيعياً فى اللبن وبياض 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 دائما 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 إستخدامات 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 .

19-3-4-7 اللاكتوبيروكسيديز Lactoperoxidase

يوجد إنزيم لاكتوبيروكسيديز طبيعياً فى اللبن البقرى بتركيز 30 مجم/مل وعند وجوده مع الثيوسيانات -SCN وفوق أكسيد الأيدروجين H_2O_2 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-ml . أما H_2O_2 فإنه لايوجد طبيعيا فى اللبن لكن تنتجه البكتيريا التى ليس لها نشاط للكتاليز Catalase-negative مثل بكتيريا *Lactobacilli* . أو قد يضاف من مصدر خارجى لإتمام ميكانيكية التفاعل .

يعتبر نظام التثبيط بواسطة لاكتوبيروكسيديز فعالاً أساساً ضد البكتيريا المنتجة لمركب H_2O_2 مثل أنواع لاكتوباسيلاس ، ستربتوكوكاس *Lactobacillus* and *Streptococcus* spp. . رغم أنه قد يؤثر على بعض البكتيريا G^- الموجبة لإنتاج الكتاليز 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، الببتيدات العديدة من الخلايا . ومن الجدير بالذكر أن خلايا الثدييات لا تتأثر بنشاط هذا الإنزيم مما يشجع الإتجاه إلى إستخدامه فى حفظ الأغذية والذى 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 سكر ثنائى ، غير سام ، يتكون من جزيئين من الجلوكوز، خلال ذرتى الكربون الأول α-D-glucopyranoside α-D-glucopyranosyl وهو سكر ثابت جداً ، غير مختزل .

أشتق إسم 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 والتى 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 والتى أطلق عليها

anhydrobiotic أو cryptobiotic organisms وهى موجودة فى كل من المملكة النباتية ، الحيوانية ، الخمائر ، أمكن التعرف على خواصها المميزة لها والتى 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 والتى كانت تخزن عند -20°م (°ف) وتنقل مبردة ولكن بإضافة التريهالوز أمكن حفظ تلك المستحضرات فى أفران عند درجة حرارة 55-70°م (131-161 °ف) ودراسة ثباتها مع وجود ذنبة فى درجة حرارة التخزين . وكان ثبات تلك المستحضرات الحيوية الحساسة عند درجات الحرارة العالية يرجع إلى سكر التريهالوز دون غيره حيث قورن مع اللاكتوز ، المالتوز ، السكروز، بعض الكحولات 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 التريهالوز 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 تبليلها 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 Minimally processed foods، الأغذية المصنعة جزئياً Partially processed foods

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

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

نظرية حفظ الأغذية التى 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 hurdles concept التى يكون لها أثرها على إجهاد الخلية الخضرية للميكروب من حيث مقدرته على توليد الطاقة ، مع زيادة إستنفاذ الطاقة التى بالخلية الميكروبية وبالجراثيم 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 يلى 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 ثانى 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 الميكروبى .

(ب) الجو المعدل يثبط نمو البكتيريا الهوائية التى تعتبر دالة للتلف .

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 كعوائق لنمو الميكروب فى الأغذية محدودة التصنيع ما يلى :

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

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

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

19-3-5-4 الضغط الهيدروستاتيكى المرتفع

High hydrostatic pressure

الضغط الهيدروستاتيكى وسيلة إستخدام الضغط المتعلق بتوازن الموانع 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 باستخدام تلك الطريقة وهنا يكون لذلك ميزة إمكانية تعبئة الغذاء قبل حفظه مما يمنع عدم إعادة التلوث الميكروبى عند التعبئة .

19-3-5-6 الومضات الضوئية Pulsed light

إستخدمت تكنولوجيا الحفظ بالومضات الضوئية فى بادىء الأمر فى بسترة سطح اللحوم، الأسماك ، الخضروات ، الفواكه ، المخبوزات ، ومنتجات الألبان الصلبة، تعقيم السوائل المتجانسة غير المعتمة ، تعقيم مواد التعبئة المستخدمة فى طرق التعبئة تحت ظروف معقمة Aseptic processing وتساعد تلك الطريقة فى 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 القدرة الحفظية للأغذية محدودة التصنيع . ومن الجدير بالذكر أن تأثير النبضات الكهربية 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 إستخدام الحرارة إعتماداً على عوامل مساعدة مثل التبريد ، المواد الحافظة الطبيعية والمضافة .

عصير التفاح : أمكن حفظ عصير التفاح المحتوى على نسبة 11٪ مواد صلبة ذائبة 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 باللب عند درجة حرارة 4°م (39°ف) لمدة عشرة أيام باستخدام قوة كهربية 35 KV/cm حيث بقى العصير مقبول اللون ، الطعم بالمعاملة الكهربية 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 الكهربية عند 40 KV/cm ولم تسفر الإختبارات الحسية عن التفريق بين مطهى البيض السائل المعامل كهربياً وغير المعامل . وتجدر الإشارة بأن المعاملة الكهربية وإن لم تظهر فروقاً حسية بين البيض السائل المعامل كهربياً وغير المعامل بعد طهى البيض Scrambled eggs إلا أن المعاملة الكهربية أدت إلى نقص لزوجة البيض ، مع إعطاء لون غامق ولذا فإنه يمكن زيادة القدرة الحفظية للبيض المعامل بالنبضات الكهربية 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 الكهربية بقوة 40 KV/cm وذلك بالحفظ لمدة عشرة أيام عند 4°م (39 °ف) .

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

مزايا طريقة النبضات الكهربية : تشير النتائج سالفة الذكر للدراسات التى أجريت بجامعة ولاية واشنطن بالولايات المتحدة الأمريكية والتى تم تلخيصها وعرضها فى جدول 19-11 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 وللفولت ، 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 .

obeikandl.com

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

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

19-3-5-8 مزايا تكنولوجيا معوقات النمو

إزدهرت حقبة التسعينات بـالعديد من البحوث الـى تمت ونشرت فـى مجـال طرق حفظ الأغذية على أساس إستخدام تكنولوجيا الضغوط والمعوقات وذلك فى الفترة من عام 1992-19^8 وتتضمن تلك التكنولوجيـا عوامـل ضغـط ، معوقـات تسـتخدم منفردة أو بأكثر مـن طريقـة معـاً بهدف إحداث خلل فـى تركيب الخليـة الميكروبيـة، الإنزيمات، مصادر الطاقة بها بدون إستخدام الحرارة بما يحفظ الغذاء أقرب مـا يكـون 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 الهيدروستاتيكى المرتفع .
(8) نبضات المجال المغناطيسى المتذبذب .
(9) الومضات الضوئية .
(10) النبضات المكثفة لمجال كهربى قوى .
(11) التشعيع بجرعات منخفضة .

ويوضح جدول 19-12 بعـض عوامـل إجهـاد الميكروبـات المستهدف إعاقـة نموها فى العديد من المنتجات الغذائيـة الخـام والمصنعـة والتـى ينتشـر إسـتخدامها فـى مطاعم الأغذية السريعة ، المنازل، أغذية الجماعات بكميات كبيرة فى عصرنا الحـالى مثل اللحوم الطازجة والنصف مصنعة ، لحوم الدجاج ، الفواكـه والخضـروات. يتضـح من الجدول إستخدام أكثر مـن عـامل إجهـاد لتحقيـق هدف إجهـاد بعـض الميكروبـات خاصة تلك المسئولة عن التسمم الغذائى البكتيرى ، فساد الأغذية .

obeikandl.com

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

عوامل الضغط Stress factors	الأغذية التى درست	الميكروبات المستهدفة المسببة للتسمم الغذائى، التلف
التعبئة *SVP مع جرعة تشعيع منخفضة .	لحم صدور الدجاج	*Listeria monocytogenes*
التعبئة SVP + لاكتات الصوديوم	لحم بقرى، صدور دجاج، سالمون	*Clostridium botulinum* (non-proteolytic)
التعبئة SVP + خفض نشاط الماء Low a_w	إسباجيتى (مكرونة) صلصة اللحم	*Clostridium botulinum* A & B
حفظ تحت تفريغ + تعبئة SVP+ نترات الصوديوم+ كلوريد الصوديوم + pH	منتجات لحوم معاملة بالأملاح Cured	*Listeria monocytogenes*
موجات فوق صوتية + ضغط هيدروستاتيكى مرتفع+ حرارة منخفضة .	الماء، لحم دجاج خام مفروم .	*Bacillus subtilis* خميرة الخبيز
أملاح معاملة اللحوم + طهى + بديوسين أو *Pediococcus*	سجق، سجق متخمر	*Listeria monocytogenes*
خفض نشاط الماء + حامض سوربيك + باى- كبريتيت الصوديوم + pH	الفواكه	الخمائر، الفطريات، الميكروبات الهوائية .

* التعبئة أو الطهى فى ماء وخل أو فى النبيذ الأبيض فى 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 صناعى كبير على ضوء ما تم الحصول عليه من نتائج مبشرة فى منع نمو الميكروبات المسببة للتلف ، للتسمم الغذائى فى النطاق البحثى التجريبى فى بعض المنتجات الغذائية مثل اللحوم ، الدجاج ، المكرونة ، الماء ، الفواكه، العصائر ، الخضروات ، اللبن ، الزبادى ، كريم البسلة ، البيض السائل .

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

رغم مزايا تكنولوجيا معوقات النمو إلا أنه من الضرورى التنويه عن الأربعة مشكلات الرئيسية التى تواجه تطبيق تلك التكنولوجيا وهى :

(أ) **تأقلم الميكروبات** : يمكن لبعض الخلايا الميكروبية ، الجراثيم الميكروبية تغيير ميكانيكية (آلية) نموها وتصبح أكثر مقاومة لعوامل الضغط ، بل قد تتحمل ظروف أعنف منها وهو ما يمثل خطورة وعلى سبيل المثال فإن بكتيريا *Salmonella typhimurium* التى تم تعريضها إلى رقم حموضة 5.8 pH (pre-acid shock) قبل وضعها فى وسط برقم حموضة 3.3 pH (post-acid shock) تحملت إنخفاض الـ pH بدرجة كبيرة أكثر من تلك التى تنمو عند 7.7 pH ، كذلك بكتيريا *Listeria monocytogenes* L028 تحملت الحموضة فى الجبن عند تعرضها 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 فى التأثير على الميكروبات نتيجة عوامل عديدة منها ما يلى على سبيل المثال :

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

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

(3) التفاعل بين العوامل المضافة للحفظ ومكونات الغذاء مثل البروتينات والدهون حيث ينخفض تأثير النيسين على بكتيريا *Listeria monocytogenes* مع زيادة تركيز الدهن ، كما يقل تأثير النيسين كعامل حفظ فى وجود الأيونات الثنائية مثل الكالسيوم، الماغنسيوم وتقل كفاءته فى التأثير على البكتيريا الموجبة لصبغة جرام وقد عزى ذلك Abee *et al* 1995 إلى إنخفاض التداخل الإليكتروستاتيكى 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 تباين تأثيره على نمو وتكون الأفلاتوكسينات بواسطة فطر *Aspergillus paraciticus* كما يتضح من جدول 19-13 .

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

المركب المضاف ، الفطر	التركيز	التأثير على معدل النمو، تكون السموم
حامض السوربيك *Aspergillus flavus*	٪0.025 0.05 0.10	زيادة تكون الأفلاتوكسينات تأخر نمو الفطر تثبيط نمو الفطر تماماً
الفانيلين *Aspergillus paraciticus*	ppm 250 500 1500	قل نمو الفطر زيادة تكون أفلاتوكسينات B1, G1 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 وبالتالى فإن تطبيق تلك الطرق حالياً يكتفى بمواكبة المنتج الغذائى من حيث خواصه وصلاحيته إلى المواصفات القياسية ، المعايير الخاصة بالسلامة من قبل الهيئات المختصة ، وهى 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 الآمن 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 intolerence أو حساسية غذائية مناعية Food allergy .

مضافات الأغذية وأقسامها وأنواعها المختلفة يراعى فى إستخدامها الحد الآمن والتركيز الذى ليس له تأثير ضار على المستهلك no-effect dosage ويشمل ذلك أيضاً المواد الحافظة الكيماوية مع الوضع فى الإعتبار أن يكون ذلك التركيز محققاً للهدف من إضافته من حيث تثبيط النشاط الميكروبى، منع التغيرات الحيوية والكيماوية غير المرغوبة، مع المحافظة على الخواص الحسية للغذاء . ليس هذا فحسب بل إن التشريعات الغذائية تضمنت بنودها الحد اليومى المقبول لما يتم تناوله acceptable daily intake (ADI) من المواد الحافظة الكيماوية كأحد مضافات الأغذية فى أنواع الغذاء المتباينة التى يتناولها الإنسان فى مختلف وجباته اليومية ويوضح جدول 19-14 الحد اليومى 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 آمن لتناولها نظراً لأنها مكون طبيعى قد يكون بالغذاء أو يتكون خلال عمليات الأيض بالجسم وبالتالى يكون العامل المحدد لاستخدامها هو تأثيراتها الحسية عند إضافتها أو وجودها فى الغذاء بتركيزات عالية تؤثر على قابلية الغذاء كالطعم والرائحة كما فى حالة أحماض البنزويك ، اللاكتيك ، البروبيونيك وأملاحها ، ويمكن بطرق التحليل الوصفى والكمى التعرف على المواد المضافة ، المواد الحافظة بالأغذية FAO,1980.

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

المواد الحافظـــــــة	الحـد اليومـــى المقبـول ADI مجم/كجم من وزن الجسم / يوم
حامض الخليك وأملاحه Na, K	غير محدد
حامض اللاكتيك وأملاحه	غير محدد
حامض البروبيونيك 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 وإستراته	صفر - 10
سداسى الميثيلين - رباعى الأمين	صفر - 0.15
نترات الصوديوم ، البوتاسيوم	صفر - 5
نتريت الصوديوم ، البوتاسيوم	صفر - 0.2
ثانى 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 يلى :

(1) التعرف على التركيب الكيماوى .

(2) تحديد خواصها ، مدى نقاوتها وخلوها من الشوائب الضارة .

(3) إختبارات معملية لتحديد نوعية المخاطر والطفرات التى قد تنجم 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 والتشوهات .

obeikandi.com

(9) تحديد التركيزات الآمنة ، تحليل المزايا والمخاطر .

المواد الحافظة الكيماوية يكون لبعض منها تأثيرات صحية ضارة على بعض الأفراد خاصة الأطفال تظهر فى صورة أعراض مرضية فى الجهاز التنفسى مثل الكحة ، الأزما، إرتشاح الأنف والتهابات الأغشية المخاطية ، فى الجهاز المعدى المعوى مثل حدوث حالات إسهال ، إمساك ، آلام بالمعدة ، الجهاز العصبى مثل صداع، ثبات ، فقد التركيز والإنتباه ، النشاط الزائد لدى الأطفال أو أعراض على الجلد فى صورة أرتيكاريا، تهيج ، بقع حمراء إلى غير ذلك من الأعراض الأخرى التى 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 فى نطاق عدم التحمل Food intoleranece to أو الحساسية للغذاء Food allergy التى قد تسبب صدمات مميتة anaphylactic shock وتستوجب الحذر الكبير من الأمهات بالنسبة للأطفال فيما يتعلق ببعض مضافات الأغذية خاصة المواد الحافظة الكيماوية مثل ثانى أكسيد الكبريت، البنزوات ، السالبسيلات ، وغيرها .

obeikandl.com

References المراجـــــع

- 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. Dworscha'k. 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.
- Clemnensen, 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 Intoletrance 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.

owelkamal.com

- 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.