

جامعة حماه
كلية الصيدلة
كيمياء الأغذية و مراقبتها

عبدالكريم مغمومه

المواد الحافظة

المحاضره (9)

أنواع المضافات الغذائية



مقدمة

بداية يمكن أن نصنف الأغذية من حيث قابلية التخرّب (الفساد) spoilage إلى:

1. أغذية سريعة التخرّب Highly Perishable وذلك لامتلاكها فاعلية ماء عالية كالحليب- اللحوم- البيض- الفواكه- الخضراوات.
2. أغذية متوسطة معدل التخرّب Semi perishable كالطحين والمكسرات.
3. أغذية ثابتة Stable وهي المواد ذات المحتوى القليل من الماء مثل الأرز والفاصولياء الجافة (إذ يمكن أن تبقى سنتين أو ثلاثاً دون أن تتخرّب).

مظاهر تخرب الأغذية:

- ظهور الرائحة أو الطعم غير المستحيين. Unpleasant smell and taste
- التغير في اللون: كالاسمرار مثلاً.
- التغيرات في القوام. Texture changes
- ظهور العفن. Mouldy

أسباب تخرب الأغذية causes of food spoilage

1. أسباب فيزيائية : physical كتأثير الضوء أو الحرارة أو الضغط، كما في تفاعلات الأكسدة
2. أسباب كيميائية : Chemical كتفاعلات الحلمهة وتفاعلات ميلارد والتفاعلات الإنزيمية وتفاعلات الزنخ Rancidity التي تطرأ على الأغذية.
3. العضويات الدقيقة: كالبكتيريا والخمائر Yeast و الفطور. Molds
4. عوامل أخرى كالحشرات والقوارض والطيور.

الإنزيمات المسببة لتخريب الأغذية:

الإنزيم	الغذاء	فعل التخريب
Ascorbic acid oxidase	الخضار	أكسدة (تخريب) الفيتامين C
Lipase	الحليب، الزيت	حلقة الدسم (التزنج)
Lipoxygenase	الخضار	الأكسدة والتزنج الدسم، تخرب الفيتامين A
Pectic enzymes	الفواكه	تخريب (حلقة و حل) العواد البكتينية، لها دور في قوام العادة الغذائية (طراوة التفاح بعد تركها لفترة)
Peroxidases	الفواكه	الاسمرار
Polyphenoloxidase	الفواكه والخضار	الاسمرار، ظهور الرائحة غير المستحبة، فقد الفيتامين.
Proteases	البيض، السلطعون، carb، سرطان البحر، lobster، الطحين flour	تقليص عمر الرف، فرط رقة اللحم overtenderization تخفيف تشكّل شبكة الغلوتين
Thiaminase	اللحم، السمك، الشوندر	تخريب التيامين (فيتامين B1)

مبادئ حفظ الأغذية

بما أن الغذاء يتخرب إما ميكروبياً أو إنزيمياً أو بشكل كيميائي فإن سبل حفظه تنطوي على الخيارات الآتية:

1. بمنع التخرب الميكروبي للغذاء:

(a) بإعاقة hindering نمو الأحياء الدقيقة ونشاطها (تثبيطها) وذلك (بخفض الحرارة، أو بإضافة مواد كيميائية).

(b) بقتل الأحياء الدقيقة (بالحرارة، بالإشعاع).

2. بمنع التخرب الذاتي للغذاء:

(a) بتخريب إنزيمات الغذاء أو تعطيلها (بالتفوير). blanching

(b) تأخير التفاعلات الكيميائية (بمضادات الأكسدة).

التخريب الميكروبي للأغذية

- يتضمن التخرب الميكروبي للأغذية كلاً من تخربها بالبكتيريا أو الخمائر أو العفن (الفطور).
- تمتلك الأحياء الدقيقة شروطاً خاصة للحياة، كأن يكون لها درجة حرارة ملائمة أو درجة رطوبة ملائمة، أو وسطاً هوائياً أو غير هوائي حسب نوعها، كما أنها جميعها بحاجة إلى الغذاء، وهو هنا المادة الغذائية.
- لا يمكن إيقاف إصابة الأحياء الدقيقة للمادة الغذائية فهي موجودة في كل مكان، وعليه فإن السبيل الوحيدة إلى إيقاف تخريبها للأغذية هي بالتحكم بالشروط اللازمة لحياتها كما يلي:

1- درجة الحرارة

- درجة الحرارة المعتدلة هي درجة الحرارة الملائمة لنمو معظم الأحياء الدقيقة
- أما بالنسبة إلى انخفاض درجة الحرارة فلا تتحمل الجراثيم درجات الحرارة المنخفضة إلى (٥4 درجة حرارة البراد) باستثناء جراثيم تدعى الجراثيم القرية (أي المحبة للبرودة) التي يمكنها تحمّل هذه الدرجة من انخفاض الحرارة، ولذلك فإننا نلاحظ أن ترك الغذاء فترة طويلة (حوالي 4 أيام) في البراد يؤدي إلى تخرّبه بالرغم من انخفاض الحرارة، والجراثيم القرية هي المسؤولة عن هذا حيث بهذه الدرجة تنتشط الجراثيم لمدة يومين، وقد يصل التنشيط لمدة أسبوع على الأكثر.
- أما درجات الحرارة دون الصفر وصولاً إلى (18- درجة حرارة الثلاجة) freezers فهي تؤدي إلى تثبيط كافة أنواع الأحياء الدقيقة عن النمو، ولذلك نلاحظ أنه يمكن حفظ اللحوم وغيرها فترات طويلة تصل إلى سنة في الثلاجة، ننتبه هنا أن الجراثيم لم تمت وإنما تثبتت لذلك إذا أخرجنا قطعة لحم من الثلاجة ثم أعدناها نلاحظ بإخراجنا لها حفزنا الجراثيم على النمو من جديد فيفضل دائماً تقطيع اللحم لقطع صغيرة بحيث تستهلك كاملة ولا تعاد إلى الثلاجة.
- عند رفع الحرارة لدرجة البسترة أي التعريض لدرجة حرارة 63 لمدة ربع ساعة، أو لدرجة 72 لعدة ثوان مع الاتباع بالتبريد الشديد المباشر. نلاحظ أن بعض الأحياء الدقيقة

1- درجة الحرارة

المرضة تموت وبعضها يبقى على قيد الحياة (لذلك لا يمكن حفظ الحليب المبستر لأكثر من شهر).

- عند رفع الحرارة جداً (درجة حرارة التعقيم فوق 100 نصل للحرارة القاتلة لمعظم الأحياء الدقيقة. نتيجة: البسترة لا تسبب التعقيم، لكنها كافية لتنشيط الجراثيم الممرضة، ولذلك تكون درجة حفظ المواد المبسترة أقل من درجة حفظ المواد المعقمة، أما التعقيم فهو التعريض لدرجات حرارة عالية لعدة دقائق، لكن قد يترتب على التعقيم أن يفقد الغذاء قيمته الغذائية أو طعمه.

وبناء على ما سبق، فإن حفظ الأغذية يتم بوضعها إما في درجات الحرارة العالية جداً (غلي وتعقيم) أو المنخفضة جداً (تجميد) وذلك حسب رغبة المستهلك.

2- درجة الحموضة

إن درجة الحموضة الملائمة لنمو الأحياء الدقيقة هي الدرجة المعتدلة 7 ، وعليه فإنه لحفظ المادة الغذائية يتعين إما الحفاظ في pH منخفضة أو pH مرتفعة ، حيث إن العضويات الدقيقة تتخرب في الدرجات العالية من الحموضة أو القلوية كما هو مبين في الشكل الآتي:

- درجة ال pH للحوم والحليب قريبة من الاعتدال (6.4) ولهذا فهي تشكّل بيئات ملائمة جداً لتكاثر الأحياء الدقيقة، ولذلك لا يبقى اللحم سليماً خارج البراد مدة تزيد عن ساعات قليلة، أما الحليب فيفرط في غضون يوم، حيث يتضافر فيه عاملان، الأول احتواؤه ماءً كثيراً، والثاني درجة حموضته المعتدلة تقريباً.
- بالمقابل، فإن درجة pH الليمون تناهز 2.4 ، لذلك فإن من الصعب جداً أن نجده متلوثاً بالجراثيم، لكننا نجد أن العفن ينمو عليه، وذلك لأن العفن يتحمل شروطاً قاسية من درجات الحموضة المنخفضة أكثر من الجراثيم.
- أما درجة حموضة الصابون فهي تقارب 10 ، ولذلك فهو غير صالح لنمو الأحياء الدقيقة ولذلك نستخدمه للتنظيف.

تقنيات حفظ الأغذية

1. التفوير (blanching : أو التبييض بمعنى قصر اللون وليس جعل الغذاء أبيض)
وتهدف هذه العملية إلى التخلص من الإنزيمات المسببة للأسمرار ، كتفوير الأرضي
شوكي (الإنغثار) قبل حفظه.
2. التبريد efrigerationR والتجميد. Freezing
3. التجفيف Dehydration ، كتجفيف البامياء لتقليل المحتوى المائي وخفض فعالية الماء.
4. البسترة. Pasteurization
5. التعليب (Canning التعقيم)، ومشكلته أنه يؤثر على الطعم، قطع البازلاء الطازجة
أو المجمدة مختلف بشكل كبير عن طعم البازلاء المعلبة، ولذلك فإن العديد من الأشخاص
لا يفضلون الأغذية المعلبة.
6. التشعيع : Irradiation كأشعة غاما التي تستخدم للتخلص من الأحياء الدقيقة حيث نعقم
بالأشعة البهارات التي من الممكن أن تحتوي على الأبواغ.
7. الحفظ في تراكيز عالية من الملح أو السكر ، كحفظ المخللات أو المرببات ويقوم مبدأ هذه
الطريقة على تقليل فاعلية الماء.

الأحياء المتبقية	فاعلية الماء المتبقية
بكتيريا العقنوجيات الذهبية Stop. Aureus	0.86
البكتيريا أليفة الملح halophilic bacteria	0.75
العفنات Molds	0.61 – 0.69 – 0.78
الخمائر Yeasts	0.83-0.80 -0.70 -0.62

8. الحفظ باستخدام المواد الحافظة. preservatives

المواد الحافظة

هي عوامل كيميائية تلعب دوراً هاماً في منع فساد الكثير من الأغذية، غالباً ما تكون حموضاً ضعيفة (تخفض PH الغذاء)، تُضاف إلى الأغذية السليمة unimpaired حصراً، إذ لا يجدي إضافة المادة الحافظة إلى مادة غذائية ملوثة أصلاً بالجراثيم، والسبب في ذلك أنه كلما ازداد الحمل الجرثومي في المادة الغذائية كانت هناك حاجة إلى إضافة كميات أكبر من المادة الحافظة وهذه الإضافة مقيدة بالمأخوذ اليومي المقبول من المادة acceptable daily intake يجب عدم تخطيه، وعليه فإن القاعدة الأولى في إضافة المواد الحافظة هي أن تكون المادة الغذائية سليمة من الناحية الجرثومية، وبالتالي يكون هدف إضافة المادة الحافظة هو منع تلوثها لاحقاً. هذه المواد لا تقلل العضويات الدقيقة إنما تثبط نموها.

اختيار المادة الحافظة المناسبة

1. pH المادة الغذائية و pKa المادة الحافظة:

بما أن المواد الحافظة ذات طبيعة حمضية فيجب أن تكون لها قيمة pKa تلائم المادة الغذائية،
نعلم جيداً علاقة هندرسون هاسلباخ:

$$pH = pKa + \log\left(\frac{base}{acid}\right)$$

ولو فرضنا أن المادة الحافظة المرادة إضافتها هي حمض الخل، فنجد أن الشكل الحمضي منه هو CH_3COOH وأن الشكل الأساسي من CH_3COO^- ، وبما أن على المادة الحافظة أن تكون بالشكل غير المتشرد لكي يكون بمقدورها عبور الأغشية الخلوية في العضويات الدقيقة فإننا نجد أن الشكل الحمضي من حمض الخل $COOH_3CH$ هو الشكل الفعّال، وعليه نعمم:

$$pH = pKa + \log \frac{[ineffective form]}{[acid effective form]}$$

$$pH - pKa = \log \frac{[ineffective form]}{[acid effective form]}$$

نرمز اختصاراً للشكل الفعّال [e] و الشكل غير الفعّال [ine]

✍ إذا تساوى pH الوسط مع pKa المادة الحافظة:

$$pH = pKa \iff pH - pKa = 0 \iff \log \frac{[ine]}{[e]} = 0 = \log 1 \iff \frac{[ine]}{[e]} = 1 \iff [ine] = [e]$$

فتكون نسبة الشكل الفعّال [e] = نسبة الشكل غير الفعّال [ine] = 50%

أي نكون عندها قد استفدنا من نصف كمية المادة الحافظة فقط، فإذا كان الغذاء يتطلب 1 غ من المادة الحافظة ، يجب إضافة 2 غ لأن نصفها فقط سيكون فعالاً وهذا أمر غير مجدي عملياً لأن المأخوذ اليومي المقبول يشكل دوماً حداً يقنن إضافة المادة الحافظة.

نستنتج أنه كلما كانت قيمة الـ pH أعلى من قيمة pKa كانت نسبة الشكل الفعّال أقل، و لتكون المادة الحافظة فعّالة يجب أن تكون قيمة pKa المادة الحافظة أعلى من قيمة pH المادة الغذائية.

يوضّح الجدول الآتي نسبة الشكل الفعّال من المادة الحافظة عند قيم مختلفة من فرق pH عن pKa :

pH – pKa	$\log \frac{[ine]}{[e]}$	$\frac{[ine]}{[e]}$	[e]%
2.00	2.00	100	0.99
1.88	1.88	75	1.32
1.70	1.70	50	1.96
1.40	1.40	25	3.85
1	1	10	9.09
0	0	1	50
-1.88	-1.88	0.01	98.68

2. معامل التوزع: distribution coefficient

يعدّ معامل التوزع عن تركيز (انحلالية) المادة في الطور العضوي مقسوماً تركيزها (انحلاليته) في الطور المائي:

$$\text{Distribution coefficient} = [\text{organic phase}] / [\text{Aqueous phase}]$$

- إذا كانت قيمة معامل التوزع عالية المادة تميل لتكون منحلة في الطور العضوي.
 - إذا كانت قيمة معامل التوزع منخفضة المادة تميل لتكون منحلّة في الطور المائي.
- ويتم اختيار المادة الحافظة بناء على طبيعة المادة الغذائية، فإذا كانت المادة الحافظة دسمة (فعالية الماء منخفضة) تعيّن اختيار مادة حافظة ذات معامل توزع مرتفع، والعكس بالعكس.
- عموماً فإن المواد الحافظة تكون في الغالب ذات معامل توزع منخفض لأن الجراثيم تفضل الطور المائي لكي تنمو وتتكاثر، ولذا يجب أن تكون المادة الحافظة محبة للماء.

3. طيف التأثير:

لا بد لدى اختيار العامل من معرفة العضويات الدقيقة التي يؤثر عليها، هل هي الجراثيم أم فطور العفن أم الخمائر.

تحري وجود المادة الحافظة

جميعنا نفضل الأغذية التي لا تحتوي مضافات ومن بينها المواد الحافظة وكثيراً ما تزعم الدعايات أن الغذاء الفلاني خال من المواد الحافظة، ولذلك تحتم وجود طرق تمكّنا من كشف وجود المواد الحافظة في غذاء ما. يتضمن تحري المواد الحافظة ما يلي:

- تحري وجود العوامل المسموحة.
- تحري وجود العوامل الممنوعة.
- تحري وجود آثار من العوامل المستخدمة في التعقيم ووصلت خطأ للغذاء (في المصانع).

وتتضمن الطرق العامة لتحري المواد الحافظة الطريقتين الآتيتين:

1- تعديل استقلاب الخمائر

لنتذكر في البدء أنه عند ترك خليط العجين مضافاً إليه الخميرة لفترة كافية فإنه ينتفخ بفضل إنتاج الخميرة أثناء نموها غاز ثاني أوكسيد الكربون الذي يُحتجز في شبكة الغلوتين في القمح مؤدياً إلى هذا الانتفاخ المرغوب.

في طريقة تعديل استقلاب الخمائر يتم جلب أنبوبين يحتويان وسطي زرع متشابهين، في كل منهما: الغلوكوز (سكر +) (الأسبارجين) (حمض أميني +) فوسفات أحادية البوتاسيوم وكبريتات المغنيزيوم (ملحان)، وهي عناصر تشكل وسطاً مغذياً ملائماً لنمو فطر الخميرة.

يضاف إلى كلا الأنبوبين فطر خميرة البيرة (خميرة الخبازين أو فطر السكراء الجعوية *Sacharomyces* علمياً) محلولاً بالماء المقطر.

يسمى أحد الأنبوبين شاهداً ويضاف إليه ماء معقم ، والثاني أنبوب اختبار يضاف إليه بدل الماء المعقم معلق معمول من المادة الغذائية التي يُدعى أنها خالية من المواد الحافظة. يكون الأنبوبان مدرجين ومزودين بغشاء قابل للتحرك، ويحضنان فترة مناسبة (ل 24 ساعة وفي درجة حرارة 25

عند نمو الفطر في الأنبوب الشاهد فإنه—وكما يفعل في العجين—سوف ينتج غاز $2CO$ ، والذي سيتصاعد ليرفع معه الغشاء القابل للتحرك، ولأن الأنبوبين مدرجان يشير الغشاء المتحرك إلى قيمة معينة.

1- تعديل استقلاب الخمائر

وبالانتقال إلى أنبوب الاختبار، فإذا خَلَّت المادة الغذائية من المواد الحافظة فإنه من المفترض أن تنمو الخميرة و تنتج $2CO$ و بالتالي يرتفع الغشاء إلى نفس المسافة ويشير إلى نفس القيمة التي أشار إليها في الأنبوب الشاهد، أما إن احتوت المادة الغذائية مواد حافظة فإن ذلك سيثبط نمو الفطر، فلا ينطلق الغاز أو ينطلق بمقدار أقل، وبالتالي فإن الغشاء لن يرتفع أو سيرتفع ليشير إلى قيمة أقل من تلك التي أشار إليها في أنبوب الشاهد.

- تكشف هذه الطريقة فقط وجود المادة الحافظة أو عدمه، ولا يمكن من خلالها معرفة ماهية المادة الحافظة، ولمزيد من التخصيص يتم اللجوء بعد ذلك إلى الطريقة الثانية:

2- الأنتشار على طبقة من الجيلوز

في هذه الطريقة يتكرر مبدأ الطريقة السابقة نوعاً ما، إذ يتم العمل على مجموعتين من أطباق البتري، مجموعة شاهدة وأخرى للاختبار حيث تضم كل مجموعة منهما ثمانية أطباق، تقسم أيضاً إلى مجموعتين من أربعة أطباق، وجميع هذه الأطباق تحتوي سكر الجيلوز كوسط مغذٍ، ومشعر كلوريد تري فينيل التيترازوليوم.

يتم في مجموعة الشاهد زرع الأطباق الأربعة الأولى بأنواع مختلفة من الجراثيم هي:

✓ الإشريشيا القولونية. *Escherichia coli* (Ecoli)

✓ السراتية الذابلة. *Serratia Maresceus*

✓ المكورات العنقودية. *Staphylococcus*

✓ العصوية الرقيقة. *Bacillus subtilis*

ويتم زرع الأطباق الأربعة الثانية بأنواع مختلفة من الفطور هي:

✓ السكيراء الجعوية (خميرة *Saccharomyces cervisiea* .)

✓ المكنسية الزرقاء. *Pencillium glaucum*

✓ الرشاشية السوداء. *Aspergillus niger*

✓ فطر ارمداد العنب. *Oidium*

ثم تتم إضافة الماء المعقم إلى هذه الأطباق.

2- الأنتشار على طبقة من الجيلوز

أما بالنسبة إلى مجموعة الاختبار فتزرع بنفس الأنواع السابقة من الجراثيم والفطور بيد أنه تتم إضافة معلق المادة الغذائية إليها بدلاً من الماء المعقم، ثم يتم حضان جميع أطباق الجراثيم في درجة 37° يوماً كاملاً، وجميع أطباق الفطور تحضن في درجة 25° مدة أربعة أيام أو خمسة.

بما أن وسط الجيلوز يمثل وسطاً مغذياً فإن جميع الأنواع الحية السابقة في مجموعة الشاهد تنمو عليه وتعطي مستعمرات، ويفيد المشعر في تظهيرها بشكل بقع أو دوائر واضحة بلون أبيض مصفر، أما فيما يخص أطباق مجموعة الاختبار فإذا كانت المادة الغذائية خالية من المواد الحافظة

فإن من المفترض أن تكون المستعمرات ذوات أقطار مشابهة لأقطار مستعمرات المجموعة الشاهدة، أما إن احتوت مواد حافظة فلن تظهر مستعمرات أصلاً أو أنها ستتمو ولكن بمستعمرات ذوات أقطار أصغر من المجموعة الشاهدة.

بهذه الطريقة أمكننا التوجه نحو تحديد طبيعة المادة الحافظة، هل هي مضادة للجراثيم أم مضادة للفطور وعلى أي نوع تأثر تحديداً وذلك حسب نوع الأحياء المثبتة بدلالة اختفاء مستعمراتها.

تصنيف المواد الحافظة

- المواد الحافظة اللاعضوية
- المواد الحافظة العضوية
- الصادات الحيوية

المواد الحافظة اللاعضوية

1- غاز ثاني أوكسيد الكربون CO2

يقتصر استخدام غاز ثاني أوكسيد الكربون على المشروبات المكرّبة (المشروبات الغازية أو المياه الغازية) لحفظها من نمو البكتيريا، حيث إنه يحرم الجراثيم الهوائية من الأوكسجين لأنه يحل محله (فهو فعال ضد الهوائيات فقط)، وعلاوة على ذلك فإنه يحسّن الطعم ويولّد التأثير الناخر tingling effect على اللسان ويعطي مظهر الفوران. sparkling effervescent

يجب ألا تكون كمية CO2 المستعملة أقل من 6 غ/ل وفقاً للمواصفات السورية، إذ أنه لا يؤمن ضغطاً جزيئياً كافياً لحفظ المادة الغذائية إذا كان بتركيز أقل من ذلك، فهو يؤثر على الجراثيم الهوائية حيث يحرمها من غاز O2

يتم إجراء عملية الكربنة Carbonation غالباً عند درجات حرارة منخفضة 4 م وضغط مرتفع من أجل زيادة انحلالية ثاني أوكسيد الكربون، وعليه فإن فاعلية CO2 تزداد في درجات الحرارة المنخفضة، حيث تتم العملية بتبريد المشروب الذي يحوي كمية كبيرة من السكر بالإضافة للملون و المنكه والحموض وبإمرار الغاز على مبردات ثم إضافة الغاز إلى المشروب وكلاهما باردان.

كلما كانت قساوة الماء المستخدم بالمشروب الغازي أقل (أي محتواه من الكالسيوم والمغنسيوم أقل) كان طعمه ألذ وكانت انحلالية CO2 فيه أكبر، والعكس صحيح في قساوة الماء المرتفعة، لذلك تتطلب صناعة المشروبات الغازية ماء ذا قساوة منخفضة.

2- مركبات الفلور

أكثر مركبات الفلور شيوعاً كمادة حافظة هو فلوريد الصوديوم NaF ، وقد كان يُضاف في الماضي إلى النبيذ واللحم، غير أن استعمال مركبات الفلور في المواد الغذائية انتهى ولم تعد تضاف إلا إلى معاجين الأسنان وأحياناً إلى العلكة.

السبب في إيقاف استخدام مركّبات الفلور كمّواد حافظة في الأغذية هو أن مقاديره الكبيرة تؤدي إلى تبقّعات في الأسنان ومشاكل في العظام، وهو أمر لوحظ لدى سكّان سوريا القاطنين في المناطق القريبة من حقول الفوسفات في تدمر كالسخنة والمخرّم، والتي تحتوي مياهها مقادير عالية من الفلور، إذ يعاني سكان تلك المناطق من تبقّعات في الأسنان وآلام في المفاصل بسبب هذا، ولذا يقتصر استخدام مركّبات الفلور اليوم على معاجين الأسنان، لفترة التماس معها قليلة، والكمية المبتلعة – إن ابتُلعت – تكون زهيدة جداً، وقد يعطى للأطفال اذا تأكّدنا تماماً أن الماء الذي يشربونه لا يحوي على فلور.

معايرة مركبات الفلور في المنتجات الغذائية:

تُعاير مركبات الفلور حجمياً بتحويل الفلور إلى حمض فلور الماء HF الذي يعاير باستخدام نترات الثوريوم thorium nitrate في ظلّ وجود مشعر هو أليزارين سلفونات الصوديوم Sodium alizarin sulfonate .

3- حمض البور

السبب في إيقاف استخدام حمض البور هو أنه يتراكم في النسيج الشحمية مسبباً التقيؤ وفقد الشهية، كما أنه يشكل معقدات مع الفيتامين B6 مؤدياً إلى حرمان الجسم منه (مضاد تغذية)، وخصوصاً عند الأطفال، الأمر الذي قد ينتهي بالتهاب في الأعصاب (لذلك يعتبر مضاد تغذية).

معايرة حمض البور في المنتجات الغذائية:

حمض البور حمض ضعيف لا يمكن معايرته مباشرة بطريقة حمض – أساس، ولذا كان لا بد من وسط لا مائي كـالغليسرين لإظهار صفاته الحمضية، غير أن هذه الطريقة غير دقيقة في كشف مقاديره القليلة في المنتجات الغذائية، كما أن العديد من الحموض العضوية تتداخل في هذه الطريقة.

أما الطريقة المثلى لمعايرته فهي الترميد incineration فتحترق المواد العضوية وتبقى المواد اللاعضوية، ثم يتم استخلاص معدن البور بالميتانول ويضاف الكيل الأليزارين Alkyl

alizarin ليشكل معقداً لونياً أحمر معه يتم قياس امتصاصه بمقياس الطيف الضوئي spectrophotometer .

4- بلاماء حمض الكبريت وأملاحه

يستعمل SO_2 بالشكل الغازي أو بشكل أملاح بيسلفيت الصوديوم $NaHSO_3$ أو البوتاسيوم $KHSO_3$ أو أملاح ميتابيسلفيت الصوديوم $Na_2S_2O_5$ أو البوتاسيوم $K_2S_2O_5$.

عند إضافة SO_2 فإن جزءاً منه يقترب مع السكاكر والإيتانول وبعض المواد الملونة ويفقد فاعليته الحافظة، أما القسم الحر المتبقي فهو الذي تعزى إليه الفاعلية المضادة للميكروبات antimicrobial activity وهو الذي يعطي الرائحة النمطية للطعام، يمتد طيف SO_2 ليشمل الخمائر والعفونات والبكتيريا.

يستخدم SO_2 في إنتاج الفواكه المجففة والخضار وعصائر الفاكهة، كما يضاف إلى النبيذ، كما أنه يمتلك العديد من الخصائص الأخرى:

محاسن استخدام SO_2 :

1. يلعب دور عامل مضاد للأكسدة، ويمكن إضافته إلى المادة الغذائية على هذا الأساس.
2. يثبط تبدل لون discoloration المادة الغذائية بتثبيطه المركبات التي تمتلك مجموعة كربونيل نشيطة، أي إنه يثبط الاسمرار غير الإنزيمي أو تفاعلات ميلارد.
3. يثبط تبدل لون المادة الغذائية بتثبيطه أكسدة الفينولات بإنزيمات الفينول أوكسيداز، أي إنه يثبط أيضاً تفاعلات الاسمرار الإنزيمي.
4. يعمل كعامل مرجع يزيل حوامل اللون chromophores من بُنى الميلانويدين melanoidin مؤدياً إلى تأثير قاصر للون في الأصبغة والأغذية إذ تمكن إضافته إلى الطحين الأسمر لجعله أبيض.

1. يخرّب الفيتامين (B1 التيامين) من خلال شطر جسر الميثيلين وتتشكل نواة التيازول لذلك لا تفضل إضافته إلى الأغذية التي تعد مصدراً له (مضاد تغذية).
2. يعطي تأثيراً تآزرياً لدى الكحوليين، فالكحول بذاته يعيق امتصاص الفيتامين B1 وعند إضافة SO₂ إلى النبيذ كمادة حافظة فإن الكحوليين يصبحون أكثر عوزاً بالفيتامين ويصابون بمتلازمة فيرنيكه – كورساكوف Wernicke – Korsakoff syndrome من أعراضها الدوخة وفقدان الوعي.
3. يستقلب SO₂ ومشتقاته عموماً إلى السلفات ويُطرح في البول، ويتحسّس الأشخاص الذين لديهم عوز في إنزيم السلفيت أوكسيداز من المواد التي أضيف إليها SO₂ لأنهم لا يكونون قادرين على استقلابه فيتراكم في الجسم.
4. لا يضاف SO₂ إلى مادة مرتفعة الحرارة لأنه يتبخر.

معايرة بلا ماء حمض الكبريتي: SO₂

أبسط طرق المعايرة تتضمن استخلاص عينة المادة الغذائية بالماء SO₂ (ينحل بالماء)، ثم قسمها إلى عينتين.

تتم معايرة العينة الأولى بالصود مباشرة وبوجود مشعر الفينول فتالئين فنكون بذلك عايرنا الحموضة بالغذاء بشكل عام، أما العينة الثانية فيضاف إليها قطرات من الماء الأوكسجيني الذي يحفز أكسدة SO₂ إلى حمض الكبريت H₂SO₄ ، ثم نعيد معايرة الحموضة مجدداً و بنفس الخطوات ونحسب المصروف الجديد (أي هنا عايرنا كل الحموض بالإضافة إلى H₂SO₄) بما أن أكسدة SO₂ أضافت إلى الوسط حموضة إضافية فإن فارق المصروفين يدل على مقدار حمض الكبريت المتشكّل حديثاً، وهو بدوره يدل على مقدار SO₂ الموجود.

المواد الحافظة العضوية

1- حمض البروبيونيك و أملاحه

يكون معظم فاعلية حمض البروبيونيك $\text{COOHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ضد الفطريات molds ، ويمتلك فاعلية أقل تجاه البكتيريا.

يستخدم حمض البروبيونيك و أملاحه كمضافات في المنتجات المخبوزة *backed products* لتثبيط الفطريات ومنع تخرّب (ropiness تعفن) الخبز المسبب بفعل العصويات المساريقية *Bacillus mesentericus*، حيث يضاف بتركيز % 0.2 إلى الطحين.

تستخدم كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة TLC لتحريه ومعايرته.

2- حمض الخل

حمض الخل أكثر فاعلية ضد البكتيريا منه ضد الفطور (العفن)، ولذلك نلاحظ أنه يمكن أن تنمو على الخلّ والمخلّلات (التي يضاف إليها روح الخل) طبقة من العفن.

يستخدم حمض الخل في حفظ الكتشب والمايونيز والحمض والخضار المخلّلة pickled vegetables والخبز.

3- حمض السوربيك

من أشهر المواد الحافظة وأوسعها استعمالاً.

فاعلية حمض السوربيك هي بشكل رئيس ضدّ الفطور والخمائر، وبشكل أقلّ تجاه البكتيريا.

تعتمد فاعلية حمض السوربيك على ال pH ، فيوصى باستخدامه في pH تساوي 6.5

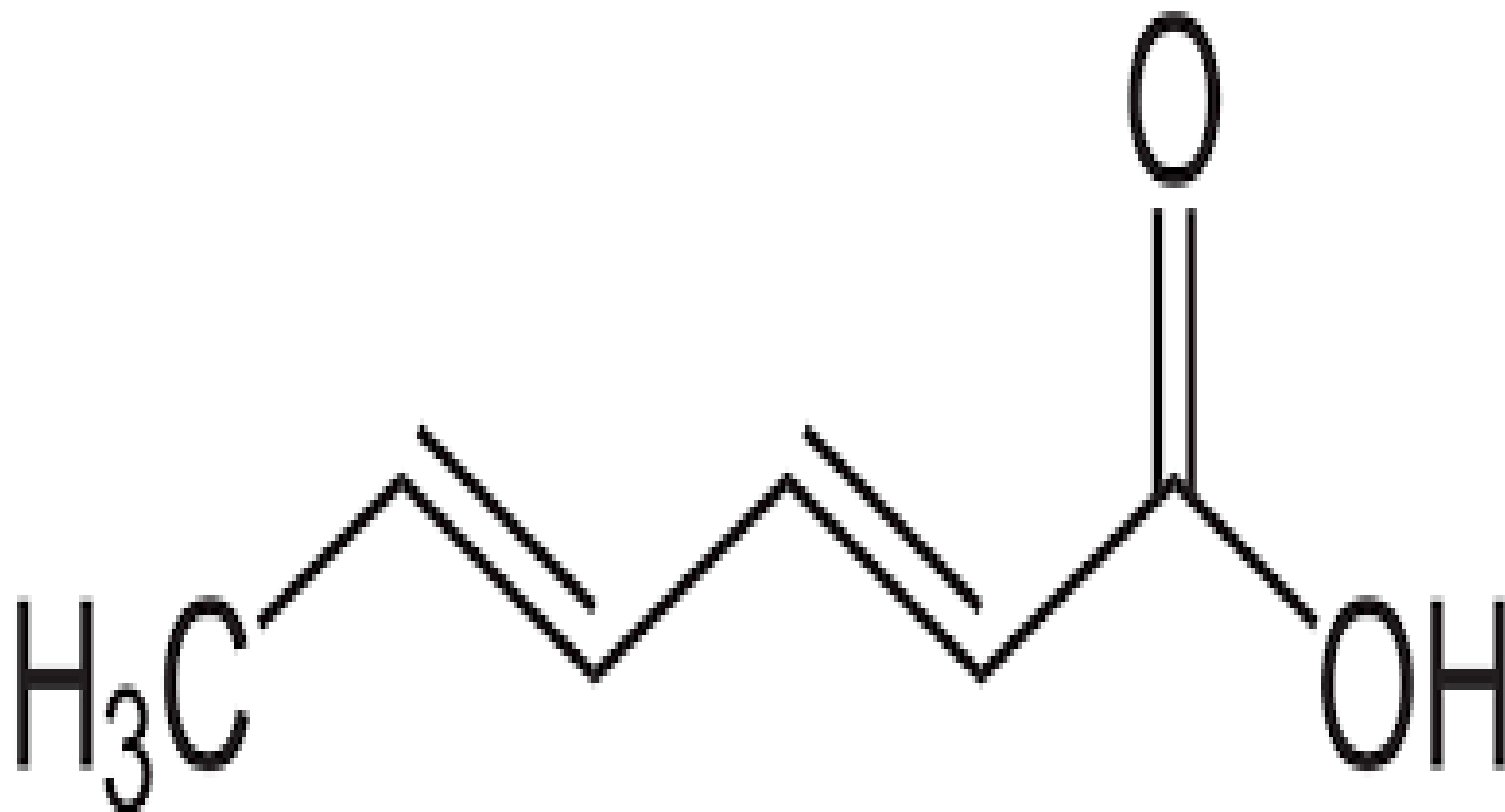
يمتلك حمض السوربيك صيغة تشبه صيغ الحموض الدسمة، ولذا فإنه يتدرّك كيميائياً كما تتدرّك الحموض الدسمة بآلية الأكسدة البائية. oxidation - □

تمتلك بعض العضويات الدقيقة مثل فطور *Penicillium roqueforti* القدرة على نزع الكربوكسيل من حمض السوربيك وتحويله إلى 1 – 3 بنتادين الذي لا يمتلك أية فاعلية مضادة للميكروبات، والذي قد يسهم في النكهة غير المستحبة off – flavor في الجبن.

حمض السوربيك غير فعّال تجاه العصيّات اللبنية، وبالتالي فإن هذا الأمر مفيد في حفظ الحليب والجبن لأن القضاء على العصيّات اللبنية سيفقدنا القدرة على تحويل الحليب إلى أي منتج من منتجاته.

يستخدم حمض السوربيك في المنتجات المخبوزة، الأجبان، المشروبات (عصائر الفاكهة)، حلوى الجيلي، المارجرين.

حمض السوربيك



4- حمض الجاوي (البنزويك)

يستخدم هذا الحمض بشكل ملح القلويّ (بنزوات الصوديوم) لأن انحلالية الحمض الحر منخفضة.

يطرح حمض البنزويك بالإفراز في البول بشكل حمض الهيپوريك. hippuric acid
يستخدم في حفظ الأطعمة الحامضة (Sour حيث ال pH تساوي 4 – 4.5 أو أقل)، وفي حفظ المشروبات، الفواكه، مربّى البرتقال. marmalades
قد يحدث تغيّر في النكهة، وخصوصاً في منتجات الفواكه كنتيجة لمتوالية من عمليات الأسترة على حمض البنزويك.

قد تؤدي زيادة استخدام حمض البنزويك إلى نقص في الفيتامين A.
قد يتحسس من حمض البنزويك الأشخاص الذين لديهم حساسية من الأسبرين، وقد يتحسس منه مرضى الربو.

يستخدم حمض البنزويك في الكتشب والصلصات وحلوى الجيلي وغيرها.

إسترات بارا هيدروكسي حمض البنزويك

تستخدم الإسترات الألكيلية لبارا هيدروكسي حمض البنزويك (البارابينات) كمواد حافظة في البضائع المخبوزة والمشروبات والمشروبات اللينة (soft drinks) أي غير الكحولية، خصوصاً المكربنة منها (والبيرة والزيتون).

تختلف هذه المركبات عن بعضها بطول السلسلة وكلما ازداد حجمها للدسم وأصبحت أقل انحلال بالماء.

تستخدم هذه الإسترات بشكل واسع كموامل مضادة للفطريات antifungal ، وهي فعالة أيضاً ضد الخمائر، لكنها أقل فاعلية ضد الجراثيم.

يمكن استخدام هذه المركبات ضمن مجال واسع من قيم ال pH لأن فاعليتها مستقلة تقريباً عن ال. pH

تؤمن الوظيفة الفينولية صفة حمضية ضعيفة لجزيئات هذا المركب، مما يعطيها تأثيراً بسيطاً غير مستحب على النكهة.

5- التيايندازول

التيايندازول قوي ضد الفطور التي تسبب العفن الأزرق (مثل جنس *Penicillium italicum*)، ويستخدم لحفظ قشور الحمضيات والموز.

تسمى المركبات الثلاثة (الديفينيل والأورتو – فينيل فينول والتيايندازول) بمضادات العفنات على السطوح (سطوح الحمضيات).

حينما نشاهد حمضيات معدة للتصدير وتكون كل قطعة ملفوفة بورقة وحدها فإن كل ثمرة تكون قد أضيف إليها واحد من تلك المركبات الثلاثة، أو يمكن الاستعاضة عن ذلك بغط *dipping* الفاكهة في معلق المادة الحافظة (فلا تتغلغل في الثمرة، فهذه العملية تهدف إلى تجنب تعفن السطح الخارجي للفاكهة، وعند المعالجة يجب ألا يعثر على أثر للمادة الحافظة في الثمرة، بل على القشرة فقط.

6- دي إيتيل ودي ميتيل بيروكربونات

(DEPC, DMPC)

مركبان ذوا فاعلية مضادة للميكروبات تغطي الخمائر والعففات والجراثيم.

يتحلله دي إيتيل بيروكربونات DEPC معطياً CO₂ والإيتانول، ويتحلله دي ميتيل بيروكربونات DMPC معطياً CO₂ والميتانول

يمكن ل DEPC في ظل وجود أملاح الأمونيوم (ضمن الغذاء) أن يشكل إيتيل الأوريتان (إيتيل كاربامات)

وبما أن إيتيل الأوريتان مسرطن فإن DEPC لم يعد مسموحاً به في الأغذية، ويجب أن يستبدل ب DMPC لأن ميتيل الأوريتان غير مسرطن.

كلا المركبين يستخدمان في حفظ عصائر الفاكهة والنبيد والبيرة.

7- حمض الخل البرومي

□ حمض الخل البرومي هو أشيع أنواع حمض الخل المهلجن (بإستبدال هالوجين بهيدروجين).



يستخدم في بعض الأغذية الخاصة كالبيرة.

يُحدد بمعايرة البروم، وذلك بتحريره باستخدام كربونات الكالسيوم ثم إضافة كاشف السلفوفوشين sulfophochine الذي يعطي معه معقداً برتقالياً.

بعض الصادات الحيوية المستعملة كمواد حافظة

1- الناتامايسين و الناييسين

النتامايسين فعّال ضد الفطريات.

يستخدم كمضاف غذائي في معالجة سطح الجبنة والنقائق الخام لكن المصنع إلى الآن لم يصرح عنه ضمن المنتجات.

النتامايسين هو صاد حيوي يملك فعالية لمعالجة الفطور الجلدية لكن لم يعد يستخدم فهو أكثر مأمونية كمضاد غذائي.

النايسين هو عديد بيتيد مضاد جرثومي، فعّال ضد إيجابيات الغرام وجميع البذيرات. spores

يستخدم في الجبنة والحليب المكثّف.

2- عوامل أخرى مضادة للميكروبات

وهي مطهرات لا تستخدم كمواد حافظة بل لتطهير أراضيات معامل الأغذية والأدوات المستعملة، وبناء على ذلك يجب ألا توجد في المواد الغذائية، ومن تلك العوامل نذكر:

- الأوزون Ozone ويستخدم في تعقيم المياه.
 - مركبات الكلور Chlorine dioxide مثل ثاني أكسيد الكلور (ماء جافيل)، ويستخدم في تعقيم المياه.
 - الفورمالين Formalin ويمتاز بأنه يطهر الأراضيات والجو معاً (كونه يتطاير)، كما يستخدم لحفظ الموتى.
- يجب تجنب وصول الفورمالين للمادة الغذائية نهائياً لأنه خطير ولا يكشف بسهولة فهو يشكل معقدات مع البروتينات وعند كشفه يظهر التفاعل سلبي مع أنه الفورمالين موجود ضمن المادة الغذائية، لذلك لمعايرته يجب تحريره من معقداته مع البروتينات ثم يعاير بكاشف - 4,2 دي نيترو فينيل هيدرازين أو باستخدام كلور الحديد.

3- أملاح الأمونيوم الرباعية

وهي مركّبات تخفض التوتر السطحي للجراثيم فتقتلها، تستخدم في التنظيف لذلك تصل آثار منها إلى المواد الغذائية.

تعاير أملاح الأمونيوم الرباعية باستخدام ثاني كلور الميثان وزرقة البروموفينول، حيث تضاف زرقة البروموفينول إلى المادة الغذائية ويجري الاستخلاص بثاني كلور الميثان فتقوم أملاح الأمونيوم الرباعية (بخفض التوتر السطحي) بسحب زرقة البروموفينول إلى ثاني كلور الميثان فتلوّنه بالأزرق، أما في حال عدم وجود أملاح الأمونيوم الرباعية فلن تنتقل الزرقة إلى ثاني كلور الميثان (فلا يتلون) وستبقى في المادة الغذائية.