

كلية الصيدلة
السنة الرابعة

المواد الحافظة

د.لينا صبح

Food Chemistry | كيمياء الأغذية

نظري

168

48

Rx10

RB Pharmac

فريق الكليات الحمراء التطوعي

السلام عليكم ورحمة الله وبركاته

تطرقنا في المحاضرة الماضية لأول نوع من المضافات الغذائية وهي مضادات الأكسدة وسنكمل مع أنواع أخرى أولها المواد الحافظة.

- تخرب الأغذية
- تقنيات حفظ الأغذية
- بعض الصادات الحيوية المستعملة كمواد حافظة
- مصادر النتريت والنترات في الجسم البشري
- التأثيرات السمية للنتريت والنترات
- معايرة النتريت والنترات
- أنواع أخرى من المضافات الغذائية



مقدمة

- بداية يمكن أن نصنف الأغذية من حيث قابلية التخرّب (الفساد spoilage) إلى:
- أغذية سريعة التخرّب Highly Perishable وذلك لامتلاكها فاعلية ماء عالية كالحليب-اللحوم-البيض-الفواكه-الخضراوات.
 - أغذية متوسطة معدل التخرّب Semi perishable كالطحين والمكسرات.
 - 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 تخرّب الأغذية:

- ظهور الرائحة أو الطعم غير المستحبين Unpleasant smell and taste.
- التغيّر في اللون: كالاسمرار مثلاً.
- التغيّرات في القوام Texture changes.
- ظهور العفن Mouldy.

أسباب تخرّب الأغذية causes of food spoilage

- ١ - أسباب فيزيائية physical: كتأثير الضوء أو الحرارة أو الضغط، كما رأينا في تفاعلات الأكسدة في المحاضرة السابقة التي يتم قدحها بتأثير الضوء.
- ٢ - أسباب كيميائية Chemical: كتفاعلات الحلمة وتفاعلات ميلارد والتفاعلات الإنزيمية وتفاعلات الزنخ Rancidity التي تطرأ على الأغذية.
- ٣ - العضويات الدقيقة: كالبكتيريا والخمائر Yeast و الفطور Molds.
- ٤ - عوامل أخرى كالحشرات والقوارض والطيور.





الإنزيمات المسببة لتخرّب الأغذية:

الإنزيم	الغذاء	فعل التخریب
Ascorbic acid oxidase	الخضار	أكسدة (تخرّب) الفيتامين C
Lipase	الحليب، الزيت	حلمة الدسم (التزنج)
Lipoxygenase	الخضار	الأكسدة والتزنج الدسم، تخرّب الفيتامين A
Pectic enzymes	الفواكه	تخریب (حلمة و حل) المواد البكتينية، لها دور في قوام المادة 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	تخریب التيامين (فيتامين B1)





مبادئ حفظ الأغذية

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

١ - بمنع التخرب الميكروبي للغذاء:

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

ب - بقتل الأحياء الدقيقة (بالحرارة، بالإشعاع).

٢ - بمنع التخرب الذاتي للغذاء:

أ - بتخريب إنزيمات الغذاء أو تعطيلها (بالتفوير blanching).

ب - بتأخير التفاعلات الكيميائية (بمضادات الأكسدة).

التخرب 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:

١ - من حيث درجة الحرارة:

➤ درجة الحرارة المعتدلة هي درجة الحرارة الملائمة لنمو معظم الأحياء الدقيقة ولذلك يعد المجال من $10^{\circ} - 50^{\circ}$ هو الهامش الحراري الخطر Danger zone بالنسبة للإنسان.

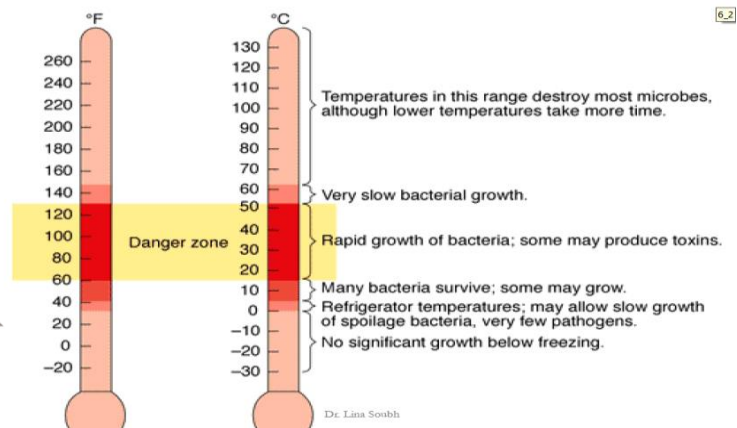




- أما بالنسبة إلى انخفاض درجة الحرارة فلا تتحمل الجراثيم درجات الحرارة المنخفضة إلى 4° (درجة حرارة البراد) باستثناء جراثيم تدعى الجراثيم القوية (أي المحبة للبرودة) التي يمكنها تحمل هذه الدرجة من انخفاض الحرارة، ولذلك فإننا نلاحظ أن ترك الغذاء فترة طويلة (حوالي 4 أيام) في البراد يؤدي إلى تخرّبه بالرغم من انخفاض الحرارة، والجراثيم القوية هي المسؤولة عن هذا حيث بهذه الدرجة تثبّط الجراثيم لمدة يومين، وقد يصل التثبيط 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 تثبّطت 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 الممرضة 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 لتثبيط الجراثيم الممرضة، ولذلك تكون درجة حفظ المواد (المبسترة أقل من درجة حفظ المواد (المعقمة، أما التعقيم Sterilization 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.



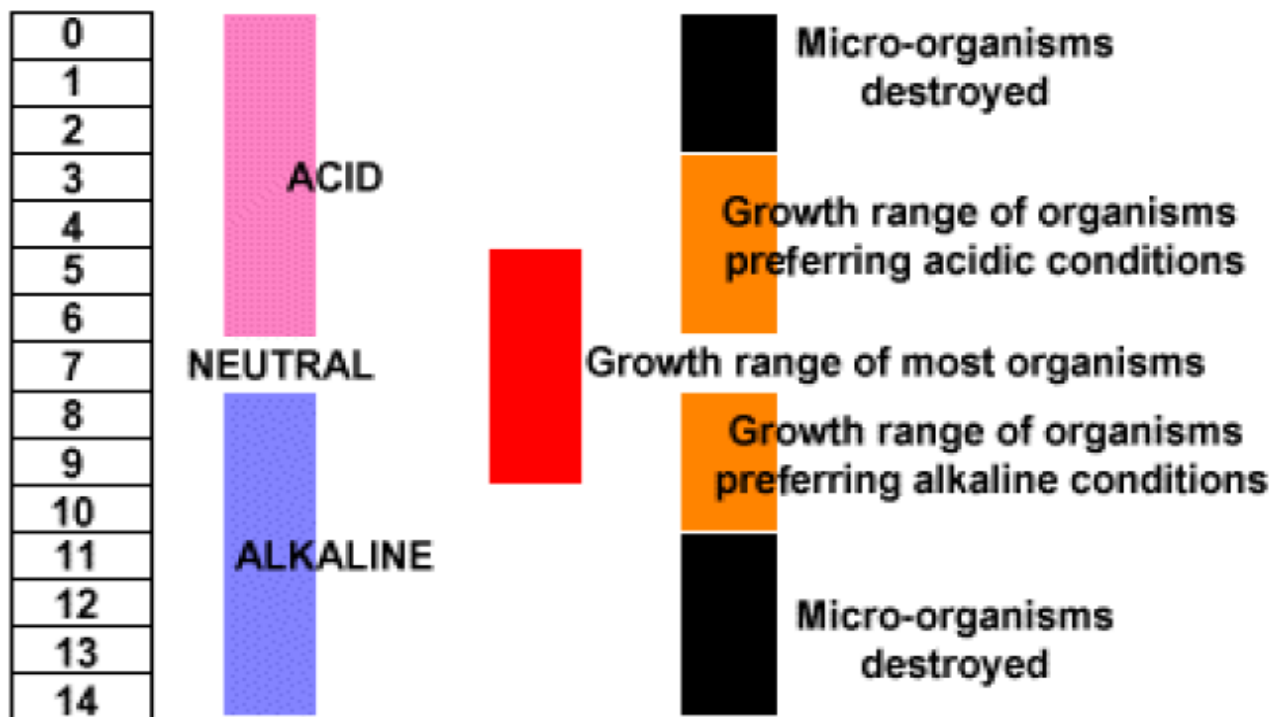
Dr. Lina Sobh





٢- من حيث درجة الحموضة pH:

إن درجة الحموضة الملائمة لنمو الأحياء الدقيقة هي الدرجة المعتدلة 7، وعليه فإنه لحفظ المادة الغذائية يتعيّن إما الحفظ 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 الـ pH للحوم والحليب قريبة من الاعتدال (6.4) ولهذا فهي تشكل 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

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

الأحياء الدقيقة	فاعلية الماء الدنيا لبقائها
بكتيريا العنقوديات الذهبية Stap. 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

٨. الحفظ باستخدام المواد الحافظة preservatives.

والآن سنبدأ بتعريفها ودراساتها...





المواد الحافظة Preservatives

هي عوامل كيميائية تلعب دوراً هاماً في منع فساد الكثير من الأغذية، غالباً ما تكون حموضاً ضعيفة (تخفض PH الغذاء)، تضاف 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 بالمأخذ 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 تقتل العضويات الدقيقة إنما تثبط نموها.

اختيار المادة الحافظة المناسبة

يتم الاختيار بناءً على :

١ - 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 منه 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 CH_3COOH 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 الفعال [e] و الشكل غير الفعال [ine]

↪ إذا تساوى pH الوسط مع pKa المادة الحافظة:

$$PH = Pka \Rightarrow PH - Pka = 0 \Rightarrow \log \frac{[ine]}{[e]} = 0 = \log 1 \Rightarrow \frac{[ine]}{[e]} = 1 \Rightarrow [ine] = [e]$$

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

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

↪ إذا كانت قيمة الـ pH تزيد واحداً على قيمة pKa فإننا نجد:

$$PH - Pka = 1 \Rightarrow \log \frac{[ine]}{[e]} = 1 = \log 10 \Rightarrow \frac{[ine]}{[e]} = 10$$

و بفرض أن كامل المادة الحافظة ١٠٠ و الشكل الفعال هو x فإن غير الفعال 100-x فيكون:

$$= 10 \Rightarrow 100 - x = 10x \frac{100-x}{x}$$

$$100 = 11x \Rightarrow x = \frac{100}{11} = 9.09$$

فتكون نسبة الشكل الفعال 9% ونسبة الشكل غير الفعال 91%.

↪ وب نفس الطريقة لو أن قيمة الـ pH تزيد اثنين على قيمة pKa فإننا نجد أن نسبة الشكل الفعال

ستكون 0.99% فقط:

$$101x = 100 \Rightarrow x = \frac{100}{101} = 0.99$$

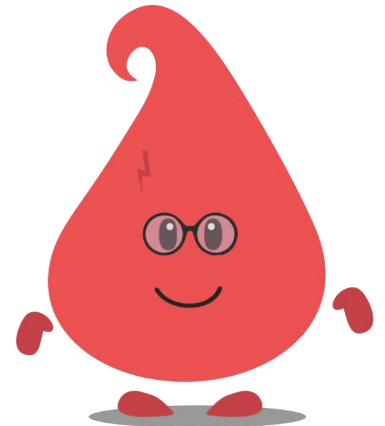
↪ من أجل قيمة pH تنقص اثنين عن قيمة pKa نجد:

$$-2 = \log \frac{[ine]}{[e]} \Rightarrow \log \frac{[ine]}{[e]} = \log 0.01$$

$$0.01 = \frac{100-x}{x} \Rightarrow 0.01x = 100 - x$$

$$1.01x = 100 \Rightarrow x = \frac{100}{1.01} = 99$$

فتصبح نسبة الشكل الفعال هي 99%.





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

٢ - معامل التوزّع distribution coefficient:

يعبّر معامل التوزّع عن تركيز (انحلالية) المادة في الطور العضوي مقسوماً تركيزها (انحلاليها) في الطور المائي:

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

- ❖ إذا كانت قيمة معامل التوزّع عالية \leftarrow المادة تميل لتكون منحلة في الطور العضوي.
 - ❖ إذا كانت قيمة معامل التوزّع منخفضة \leftarrow المادة تميل لتكون منحلة في الطور المائي.
- ويتم اختيار المادة الحافظة بناءً على طبيعة المادة الغذائية، فإذا كانت المادة الحافظة دسمة (فعالية الماء منخفضة) تعيّن اختيار مادة حافظة ذات معامل توزّع مرتفع، والعكس بالعكس.





مثال: صل المادة الغذائية بالمادة الحافظة المناسبة لها:

مادة غذائية فعالية الماء فيها ٠,٢ ← مادة حافظة لها معامل التوزع ٠,٦
مادة غذائية فعالية الماء فيها ٠,٩ ← مادة حافظة لها معامل التوزع ١٠

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.

لاحظ الجدول الآتي:

يبلغ معامل توزع حمض البروبيونيك 0.17 فهو بالتالي محب للماء بشكل كبير، أما معامل توزع الإستر البروبيلي لبارا هيدروكسي حمض البنزويك فيبلغ 87.5 مما يشير إلى محبته الكبيرة للدهن، رغم معامل التوزع الكبير لهذا المركب فإنه يستخدم كمادة حافظة.

Compound	Distribution Coefficient
Propionic acid	0.17
Sorbic acid	3.0
Benzoic acid	6.1
p-hydroxybenzoic acid methyl ester	5.8
p-hydroxybenzoic acid ethyl ester	26
p-hydroxybenzoic acid propyl ester	87.5

٣ - طيف التأثير:

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





تحري وجود المواد 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 تمكّننا 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:

- تعديل استقلاب الخمائر.
- الانتشار على وسط زرع الجيلوز.

تعديل استقلاب الخمائر Modification of metabolism of yeasts

- لتتذكر 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.
- يُضاف إلى كلا الأنبوبين فطر خميرة البيرة (خميرة الخبازين أو فطر السكيراء 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 يدعى أنها خالية من المواد الحافظة. يكون الأنبوبان مدرجين ومزودين بغشاء قابل للتحرك، ويحضنان فترة مناسبة (لـ 24 ساعة وفي درجة حرارة 25°).



- عند نمو الفطر في الأنبوب الشاهد فإنه -وكما يفعل في العجين- سوف ينتج غاز CO_2 ، والذي سيتصاعد ليرفع معه الغشاء القابل للتحرك، ولأن الأنبوبيين مدرجان يشير الغشاء المتحرك إلى قيمة معينة.
- وبالانتقال إلى أنبوب الاختبار، فإذا حُلّت المادة الغذائية من المواد الحافظة فإنه من المفترض أن تنمو الخميرة و تنتج CO_2 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:

الانتشار على طبقة من الجيلوز Diffusion on gelose culture medium

- 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:

- السُّكيراء الجعوية (خميرة) *Saccharomyces cervisiae*.

- المكنسية الزرقاء *Pencillium glaucum*.

- الرشاشية السوداء *Aspergillus niger*.

- فطر ارمداد العنب *Oidium*.

ثم تتم إضافة الماء المعقم إلى هذه الأطباق.





- أما بالنسبة إلى مجموعة الاختبار فتزرع بنفس الأنواع السابقة من الجراثيم والفطور بيد أنه تتم إضافة معلّق المادة الغذائية إليها بدلاً من الماء المعقم، ثم يتم حضن 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 ستتنمو 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 تأثير تحديداً وذلك حسب نوع الأحياء المثبطة بدلالة اختفاء مستعمراتها.

- ❖ قد يخلّص اختبار تحري وجود المواد الحافظة على أن المادة الغذائية تحتوي عليها، وعند زيارة المعمل يجد المراقبون أن المعمل بالفعل لا يضيف أية مادة حافظة إلى منتجه، فما السبب؟؟؟
- ❖ قد يعزى السبب في هذا إلى أن المنتج قادم من حيوانات عولجت في فترة قريبة بالمضادات الحيوية وذُبحت أو حُلِبَت قبل تَخَلُّص جسم الحيوان منها، فتبقت آثار منه في المنتج وهو ما أثر على نتيجة الاختبار.
- ❖ نتذكر أن وجود بقايا من المضادات الحيوية في المنتجات الحيوانية أمر غير جيد، إذ إن تناول كميات معتبرة منها سوف ينشئ مقاومة لها عند الإنسان أو يثير التحسس لدى بعض الأفراد المتحسسين لها.
- ❖ يمنع ذبح الحيوان أو حلبه قبل مضي 10 أيام من تاريخ انتهاء معالجته بدواء ما.



تصنيف المواد الحافظة

المواد الحافظة اللاعضوية Inorganic Preservatives

١- غاز ثاني أوكسيد الكربون CO_2 :

- 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 الناصر tingling effect على اللسان ويعطي مظهر الفوران sparkling effervescent .
- يجب ألا تكون كمية CO_2 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 O_2 .
- يتم إجراء عملية الكربنة Carbonation غالباً عند درجات حرارة منخفضة (4° س) وضغط مرتفع من أجل زيادة انحلالية ثاني أوكسيد الكربون، وعليه فإن فاعلية CO_2 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 والمغنيزيوم أقل) كان طعمه ألذ وكانت انحلالية CO_2 فيه أكبر، والعكس صحيح في قساوة الماء المرتفعة، لذلك تتطلب صناعة المشروبات الغازية ماء ذا قساوة منخفضة.

معايرة CO_2 في المنتجات الغذائية:

تتم باستخدام مقياس الضغط pressure gauge (المبين في الشكل) و هو عبارة عن مثقال موصول إلى نابض موصول إلى مؤشر، ومزوّد بإبرة spike في قسمه السفلي. يتم إدخال الإبرة في سُدادة cork عبوة الشراب فيبدأ الغاز بالتححر منها، ليقيس الجهاز حجم الغاز المتحرر مباشرة ويعطي قراءة وفقاً للمؤشر.





لإجراء هذا الاختبار يتم أخذ عينتين من طبخة واحدة بعد التعليب مباشرة، يعاير الغاز في الأولى مباشرة ويحتفظ بالثانية ليكرر الاختبار عليها بعد 48 ساعة.
يجب ألا يزيد الفرق بين قراءة العينة الأولى والثانية عن 1٪، فإذا زاد دل ذلك على أحد أمرين، إما ثمة عدم إحكام في الإغلاق وتسريباً للغاز من العبوات وهذا يجعل كمية CO_2 غير كافية للحفظ، أو أن ثمة عدم تجانس أثناء التعبئة.

٢ - مركبات الفلور Fluoride compounds:

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

معايرة مركبات الفلور في المنتجات الغذائية:

تعاير مركبات الفلور جميعاً بتحويل الفلور إلى حمض فلور الماء HF الذي يعاير باستخدام نترات الثوريوم $thorium\ nitrate$ في ظل وجود مشعر هو أليزارين سلفونات الصوديوم $Sodium\ alizarin\ sulfonate$.





٣ - حمض البور Boric acid:

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 كالغليسرين 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.

٤ - بلا ماء حمض الكبريتي SO₂ وأملاحه: (الأهم)

- ✓ يستعمل SO₂ بالشكل الغازي أو بشكل أملاح بيسلفيت الصوديوم NaHSO₃ أو البوتاسيوم KHSO₃ أو أملاح ميتابيسلفيت الصوديوم Na₂S₂O₅ أو البوتاسيوم K₂S₂O₅.
- ✓ عند إضافة SO₂ فإن جزءاً منه يقترن 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 SO₂ ليشمل الخمائر والعفونات والبكتيريا.
- ✓ يستخدم SO₂ في إنتاج الفواكه المجففة والخضار وعصائر الفاكهة، كما يضاف إلى النبيذ، كما أنه يمتلك العديد من الخصائص الأخرى:



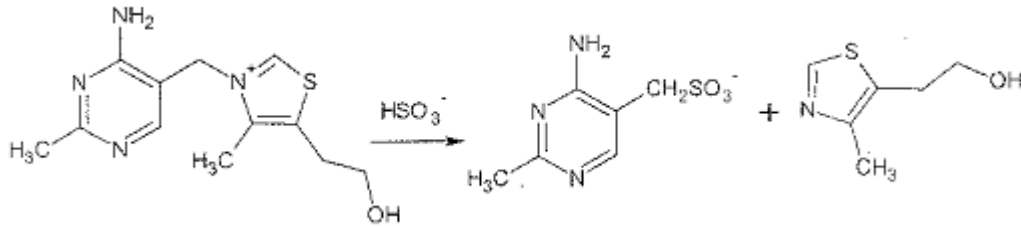


■ محاسن استخدام SO₂:

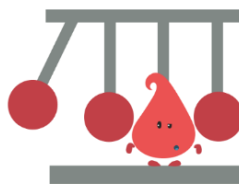
- يلعب دور عامل مضاد للأكسدة، ويمكن إضافته إلى المادة الغذائية على هذا الأساس.
- يثبط تبدل لون discoloration المادة الغذائية بتثبيطه المركبات التي تمتلك مجموعة كربونيل نشيطة، أي إنه يثبط الاسمرار غير الإنزيمي أو تفاعلات ميلارد.
- يثبط تبدل لون المادة الغذائية بتثبيطه أكسدة الفينولات بإنزيمات الفينول أوكسيداز، أي إنه يثبط أيضاً تفاعلات الاسمرار الإنزيمي.
- 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.

■ مساوئ استخدام SO₂:

- يخرب الفيتامين B1 (التيامين) من خلال شطر جسر الميثيلين وتتشكل نواة التيازول لذلك لا تفضل إضافته إلى الأغذية التي تعد مصدراً له (مضاد تغذية).



- 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.
- يستقلب SO₂ ومشتقاته عموماً إلى السلفات ويُطرح في البول، ويتحسس الأشخاص الذين لديهم عوز في إنزيم السلفيت أوكسيداز من المواد التي أضيف إليها SO₂ لأنهم لا يكونون قادرين على استقلابه فيتراكم في الجسم.
- 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 عيتين.

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 Organic Preservatives :

1- حمض البروبيونيك وأملاحه Propionic acid and its salts:

- ✓ يكون معظم فاعلية حمض البروبيونيك CH₃CH₃COOH ضد الفطريات molds، ويمتلك فاعلية أقل تجاه البكتيريا.
- ✓ يستخدم حمض البروبيونيك و أملاحه كمضافات في المنتجات المخبوزة backed products لتثبيط الفطريات ومنع تخيُّط ropiness (تعفن) الخبز المسبب بفعل العصويات المساريقية Bacillus mesentericus، حيث يضاف بتركيز 0.2٪ إلى الطحين.
- ✓ تستخدم كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة TLC لتحريه ومعايرته.

لم تركز الدكتور على ذكر نوع الغذاء الخاص بكل مادة حافظة إنما المهم هو نوع الأحياء الدقيقة المتأثرة (المثبطة)





2- حمض الخل Acetic acid:

- ✓ يمتلك حمض الخل فائدتين معاً، الأولى أنه مادة حافظة، والثانية أنه يستخدم كعامل تثبيط seasoning agent.
- ✓ حمض الخل أكثر فاعلية ضد البكتيريا منه ضد الفطور (العفن)، ولذلك نلاحظ أنه يمكن أن تنمو على الخل والمخللات (التي يضاف إليها روح الخل) طبقة من العفن.
- ✓ يستخدم حمض الخل في حفظ الكتشب والمايونيز والحمض والخضار المخللة pickled vegetables والخبز.

3- حمض السوربيك Sorbic acid:

- ✓ من أشهر المواد الحافظة وأوسعها استعمالاً.
- ✓ فاعلية حمض السوربيك هي بشكل رئيس ضد الفطور والخمائر، وبشكل أقل تجاه البكتيريا.
- ✓ تعتمد فاعلية حمض السوربيك على الـ 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 β - 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 فعال تجاه العصيات اللبنية، وبالتالي فإن هذا الأمر مفيد في حفظ الحليب والجبن لأن القضاء على العصيات اللبنية سيفقدنا القدرة على تحويل الحليب إلى أي منتج من منتجاته.
- ✓ يستخدم حمض السوربيك في المنتجات المخبوزة، الأجبان، المشروبات (عصائر الفاكهة)، حلوى الجيلي، المارجرين.



للاطلاع

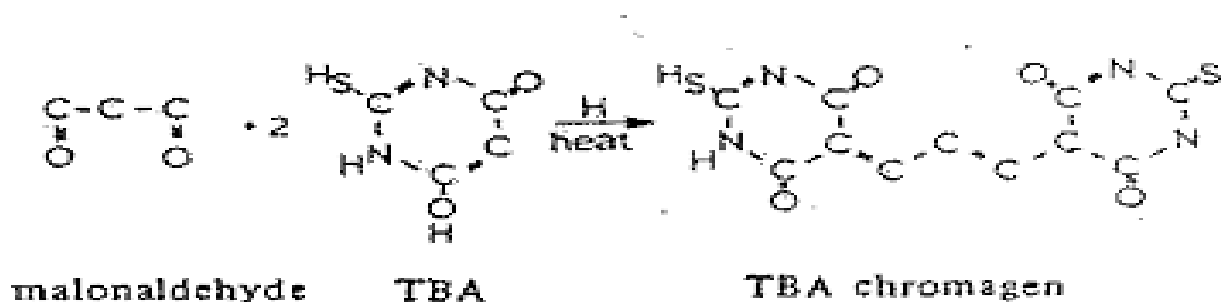
لا تجوز مشاركة حمض السوربيك مع SO_2 حيث يؤدي إلى انقسام لا نوعي للخلايا وتأثير مشوّه للأجنة.

كما لا تجوز مشاركته مع NO_2 بدرجة حرارة 70°C - 100°C حيث يؤدي إلى تشكيل مركبات مسرطنة (إيتيل حمض النتروليك، ٤،١ دي نيترو ميتيل بيرول

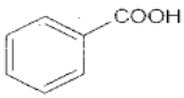
✓ معايرة حمض السوربيك:

نعلم أن الحموض الدسمة حينما تتأكسد تعطي في المراحل النهائية ألدهيدات، وبما أن حمض السوربيك يشبه في صيغته الحموض الدسمة فإن أكسده تعطي أيضاً ألدهيداً تتم هذه العملية بإضافة كميتين متساويتين من ديكرومات البوتاسيوم 0.01 ن وحمض الكبريت 0.3 ن (مؤكسدات قوية) إلى عينة الغذاء لتشكيل المألون دي ألدهيد.

نتذكر أننا قمنا بقياس الزنخ بعدة طرق منها قرينة التيوباربيتوريك، وسنستعمل هذه الطريقة نفسها في تحديد حمض السوربيك، حيث نضيف حمض التيوباربيتوريك والذي يشكّل مع المألون دي ألدهيد معقداً ملوناً يقرأ بمقياس الطيف الضوئي عند طول موجة 532 نم.



4- حمض الجاوي أو حمض البنزويك Benzoic acid:



✓ يستخدم هذا الحمض بشكل ملحه القلوي (بنزوات الصوديوم) لأن انحلالية الحمض الحر منخفضة.

✓ يطرح حمض البنزويك بالإفراز في البول بشكل حمض الهيبيريك hippuric acid.

✓ يستخدم في حفظ الأطعمة الحامضة Sour (حيث الـ pH تساوي 4 – 4.5 أو أقل)، وفي حفظ المشروبات، الفواكه، مربى البرتقال marmalades.

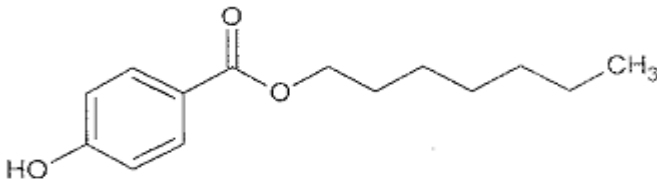
✓ قد يحدث تغير في النكهة، وخصوصاً في منتجات الفواكه كنتيجة لمتوالية من عمليات الأسترة على حمض البنزويك.

✓ 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.

5 - إسترات بارا هيدروكسي حمض البنزويك PHB – Esters:



✓ تستخدم الإسترات الألكيلية لبارا

هيدروكسي حمض البنزويك

(البارابينات) كمواد حافظة في البضائع

المخبوزة والمشروبات والمشروبات اللينة soft drinks (أي غير الكحولية، خصوصاً المكرينة منها) والبيرة والزيتون.

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

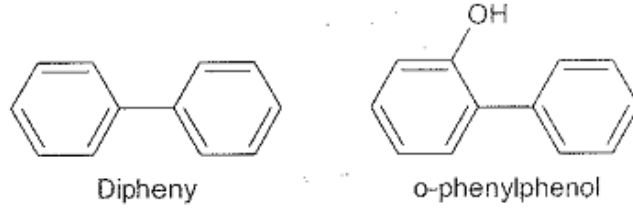
✓ تستخدم هذه الإسترات بشكل واسع كعوامل مضادة للفطريات antifungal، وهي فعالة أيضاً ضد الخمائر، لكنها أقل فاعلية ضد الجراثيم.

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

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

6- الدي فينيل والأورتو – فينيل فينول Diphenyl & o – phenylphenol:

✓ يستخدم هذان المركبان كمضادات تعفن على السطوح لمنع نمو الفطريات على قشور peels الحمضيات (الليمون والبرتقال).

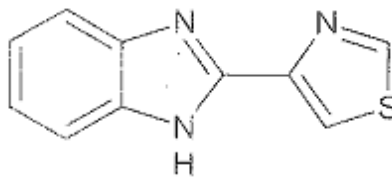


معايرة الديفينيل وأورتو – فينيل فينول:

يعاير الأورتو – فينيل فينول بتقطير المادة الغذائية في وسط حمضي ثم الاستخلاص بمركّب دي إيزوبنتيل إيتير، ثم تشكيل معقد مع 4 – أمينوفينازون ويُقرأ اللون بمقياس الطيفي الضوئي، أما الديفينيل فيعاير بالـ TLC و UV.

7- الثيابيندازول Thiabendazole:

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



تسمى المركبات (الثلاثة) (الديفينيل والأورتو – فينيل فينول) (التيابيندازول) 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 معلّق المادة الحافظة (فلا تتغلغل في الثمرة، فهذه العملية تهدف إلى تجنّب تعفن السطح الخارجي للفاكهة، وعند المعايرة يجب ألاّ يعثر على أثر للمادة الحافظة في الثمرة، بل على القشرة فقط.

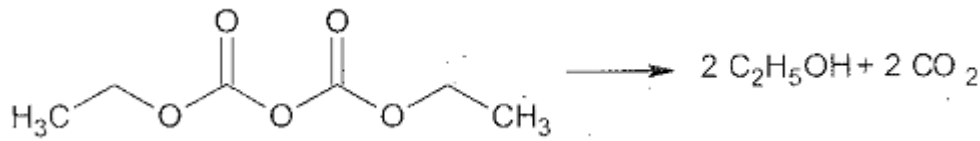


8- حمض الخلّ البرومي Bromide acetic acid

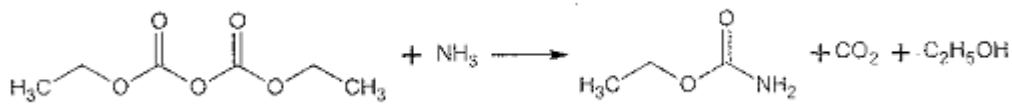
- ✓ حمض الخل البرومي هو أشيع أنواع حمض الخل المهلجن (باستبدال هالوجين بهيدروجين).
- ✓ $\text{Br-CH}_2\text{-COOH}$
- ✓ يستخدم في بعض الأغذية الخاصة كالبيرة.
- ✓ يُحدد بمعايرة البروم، وذلك بتحريره باستخدام كربونات الكالسيوم ثم إضافة كاشف السلفوفوشين sulfophochine الذي يعطي معه معقداً برتقالياً.

9 - دي إيتيل ودي ميتيل بيروكربونات Diethyl (dimethyl) pyrocarbonate (DEPC, DMPC)

- ✓ مركبان ذوا فاعلية مضادة للميكروبات تغطي الخمائر والعفونات والجراثيم.
- ✓ يتحلله دي إيتيل بيروكربونات DEPC معطياً CO_2 والإيتانول، ويتحلله دي ميتيل بيروكربونات DMPC معطياً CO_2 والميتانول



- ✓ يمكن لـ 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 بـ DMPC لأن ميتيل الأوريتان غير مسرطن.
- ✓ كلا المركبين يستخدمان في حفظ عصائر الفاكهة والنيبيذ والبيرة.





بعض الصادات الحيوية المستعملة كمواد حافظة:

١ - الناتاميسين (البيماريسين) (Natamycin (pimaricin):

* الناتاميسين فعال ضد الفطريات.

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

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

٢ - النيسين Nicin:

* النيسين هو عديد ببتيد مضاد جرثومي.

* فعال ضد إيجابيات الغرام وجميع البذيرات spores.

* يستخدم في الجبنة والحليب المكثف.

عوامل أخرى مضافة 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 أوكسيد 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.





✓ أملاح الأمونيوم الرباعية Quaternary ammonium chloride combination

وهي مركبات 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 فتلونه بالأزرق، أما في حال عدم وجود أملاح الأمونيوم الرباعية فلن تنتقل الزرقة إلى ثاني كلور الميثان (فلا يتلون) وستبقى في المادة الغذائية.

من المواد الحافظة اللاعضوية الأخرى النتريت والنترات، وسنفرد لكل منهما كلاماً مفصلاً نظراً لأهميتهما.

*النتريت No2 والنترات No3

هما من المواد الحافظة اللاعضوية نهتم بها ليس فقط لأنها مواد حافظة بل لأنها أيضاً تتواجد بكثرة في الأغذية كما أنها تضاف لبعض الأغذية للعديد من الأغراض..
وهما مادتان مترافقتان مع بعضهما فال No2 بالأوكسدة تعطي No3 والNo3 بالإرجاع تعطي No2.

مصادر النتريت والنترات في الجسم البشري

١ - مياه الشرب:

يمكن للمياه الجوفية ground water أن تحتوي شوارد النترات No3 كنتيجة لاستخدامها في الصناعة كما في صناعة الدهانات والأسمدة أو كنتيجة لاستخدامها كأسمدة، ثم إلقاءها في المياه أو تسربها إليها.

النترات عموماً أقل خطورة من النتريت، ويسمح بوجود النترات في المياه إلى حد 50 ملغ/ل ويمكن أن يعزى وجوده مثلاً إلى النبات، أما وجود النتريت في المياه فهو حتماً دليل تلوث جرثومي لأن الجراثيم تحول النترات إلى نتريت.

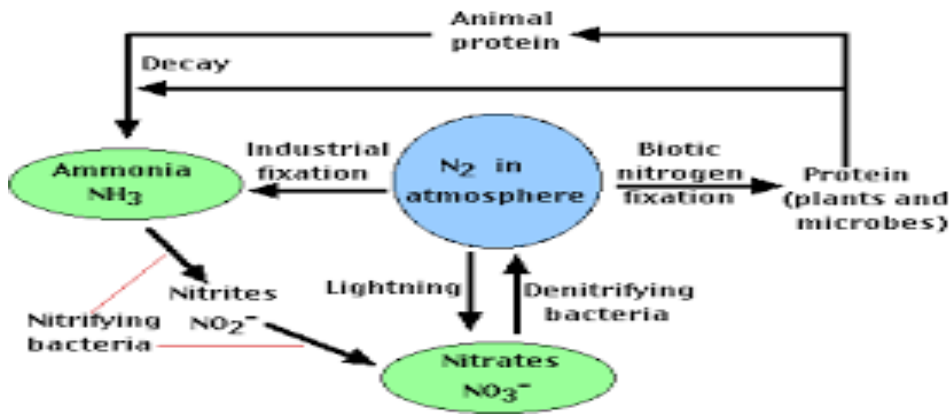
النتريت ممنوع تواجده بالمياه بكل النسب.



٢ - الخضار الورقية:

الخضار مصدر رئيسي للنترات، إذ توجد هذه الشوارد في الطبيعة (التربة soil، الهواء، الماء) وتنتقل بذلك إلى النبات، عن طريق ريّ النبات بمياه تحتوي عليهما، أو بكون التربة التي زرع فيها النبات مستمدة بأسمدة تحتوي عليهما.

وعلى سبيل المثال أيضاً فإن البرق lightning (الشحنات الكهربائية القوية) يؤدي إلى اقتران الأوكسجين مع النيتروجين ويعطي NO، والذي يتأكسد إلى NO₂ و NO₃ ينحل بالأمطار ويعود إلى التربة.



كما أن تفسخ المواد العضوية (أوراق شجر متساقطة، حيوانات نافقة، أرواث) تتحول جميعها في النهاية إلى آزوت مما يؤدي إلى إغناء التربة بالآزوت.

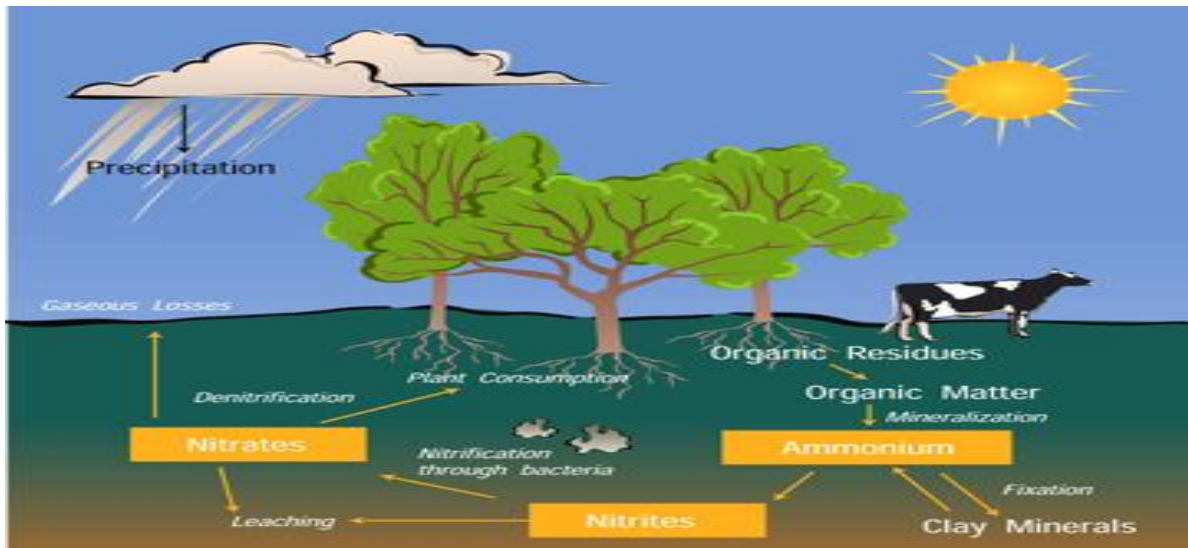


Diagram illustrating the reduction pathways of nitrogen compounds:

Top pathway (Nitrogen cycle):

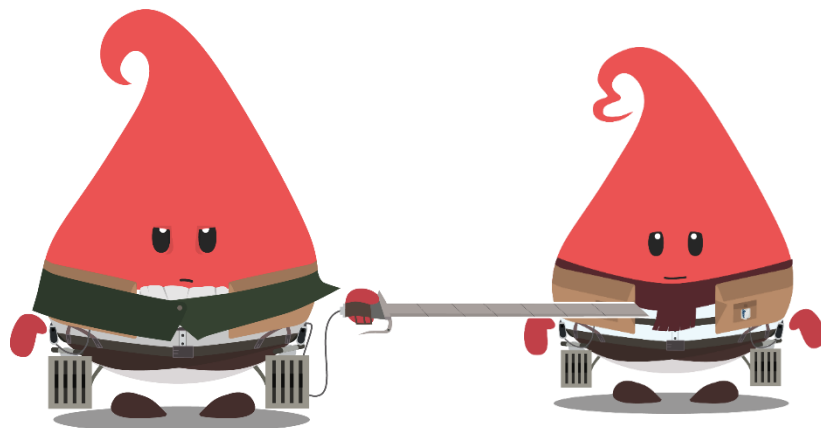
$(\text{NOH})_2$ $\xleftarrow{\text{Nitrite oxidoreductase}}$ NO $\xleftarrow{\text{Nitrite reductase}}$ NO_2 $\xleftarrow{\text{Nitrate reductase}}$ NO_3

Bottom pathway (Hyponitrite reduction):

NH_2OH $\xrightarrow{\text{Hydroxylamine reductase}}$ NH_4OH \longrightarrow Amino acids \longrightarrow Proteins

Ammonium

ذلك بسبب تراكم النترات والنترت بعد أن يكون النبات قد امتص حاجته من المركبات الآزوتية





العوامل التي تؤثر على تراكم النترات والنترت في النبات

التركيب الضوئي:

تتحول النترات بفعل التركيب الضوئي إلى مركبات نتروجينية أخرى، وبالتالي فإن كمية النترات تختلف وفقاً للنمو ولفصل الزراعة، فكلما كان التعرض للشمس أكبر كانت كمية الطاقة المقدمة أكبر، وكان تحول النترات والنترت إلى أحماض أمينية و بروتينات أكبر، وكلما قل التعرض للشمس قلت الطاقة وقل التحول إلى بروتينات وتراكم النترات والنترت.

وبذلك نجد أن النباتات المزروعة في الشتاء تراكم النترات والنترت أكثر من تلك المزروعة في الصيف، كما أن النباتات المقطوفة صباحاً تحوي نترات ونترت أكثر من تلك المقطوفة عقب الظهيرة نتيجة لزيادة فترة التعرض للشمس.

نوع النبات:

بعض النباتات تمتص كميات كبيرة من النترت والنترات حتى لو لم تقدر على تحويلها كاملة إلى حموض أمينية وبروتينات، وتدعى هذه النباتات بالنباتات (الشبهة) المحبة للنترات **nitrophilic plants** (كالسبانخ **spinach**، الجزر **carrot**، الفجل **radish**، الخس **lettuce**، الشمندر **beet**، بقلة الملك **fumitory** والسلق **chard**).

إن تراكم هذه الكميات الكبيرة من النترات في هذه النباتات يثير القلق، وخصوصاً في أغذية الرضع المحضرة من هذه النباتات، لذا يجب توخي الحذر ألا يجمع في طعام طفل صغير نباتان من النباتات المحبة للنترات، وسنتعرف على أسباب هذا عما قريب.

بالمقابل ثمة نباتات قليلة المحتوى من النترات والنترت مثل النعنع والطرخون والبقدونس والكزبرة والزعرير الأخضر.

الدوريات الزراعية:

إن زرع البقول **legumes** يؤدي إلى إغناء التربة بالنيتروجين لاحتواء جذورها عقداً آزوتية فيكون المحصول المزروع بعدها وفيراً، وبالتالي فإن زرع هذه المحاصيل يجب أن يتم بالتناوب، فيقوم المزارعون مثلاً بزرع البقول سنة، ثم القمح سنة ثم أحد الخضار سنة أخرى.

أما إن زُرعت تربة ما عدة سنين متتالية بالبقول فإن المحصول الذي يزرع بعدها (خضار أخرى) سيكون غنياً للغاية بالنترت والنترات، وهو أمر غير مفيد.



نوع الأسمدة عضوي أم كيميائي:

إن نوع الأسمدة يلعب دوراً كبيراً في تراكم المركبات النتروجينية في النباتات، وإن الأسمدة الكيميائية (نترات الصوديوم أو البوتاسيوم) تسبب إدخالاً سريعاً للنتروجين إلى نسج النباتات والحصول على تراكيز عالية منه فيها فلا يجد النبات الوقت الكافي لتحويلها كلها إلى بروتينات وحموض أمينية فتتراكم، في حين أن الأسمدة العضوية تحرر النتروجين ببطء (بالتحلل) وبالتالي فإن تأثيرها على النبات يكون صغيراً بخلاف سابقتها لأن النبات يجد الوقت الكافي لتحويلها إلى حموض أمينية وبروتينات (مثال اليوريا).

كما لنوع التربة ودرجة الرطوبة ومياه الري أثراً في المحتوى من النترات والنتريت.

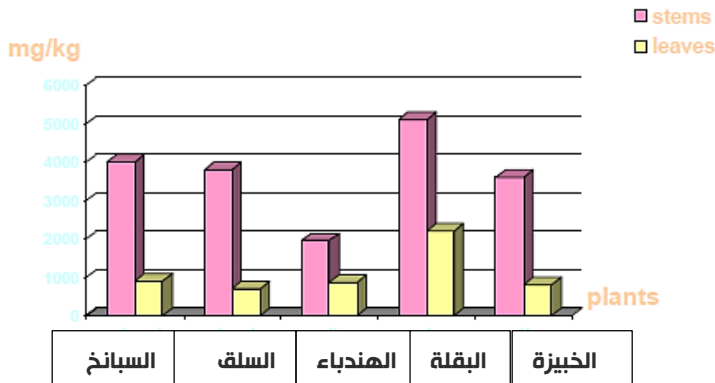
التخزين:

إن عايرنا نباتاً ما فوجدنا محتواه من النترات مرتفعاً ووجدنا محتواه من النتريت صفراً فإن هذا يعد أمراً جيداً بما أننا قلنا إن النترات لا تشكل خطراً كبيراً بحد ذاتها على الصحة، وإذا تركنا بالنبات نفسه أسبوعاً مثلاً ثم أعدنا المعايرة ثانية نجد أن محتوى النترات انخفض ومحتوى النتريت ازداد. إن التخزين غير المناسب يؤدي إلى تحول النترات إلى نتريت بسبب التلوث بالعضويات الدقيقة أو كنتيجة لنشاط النترات ريدوكتاز.

لذلك يفضل تناول النباتات طازجة، وإن كانت ستخزن ولا بد فيجب أن تخزن في البرادات لأن الحرارة المرتفعة تعين على تكاثر الجراثيم التي تحول النترات إلى نتريت، بالإضافة إلى أن درجة حرارة الطهي تساهم في تحول النترات لنتريت لذلك يفضل سلق الخضراوات بدلا من طبخها بالزيت لأن النترات والنتريت تستخلص وتبقى في مياه السلق.

يبين الشكل التالي أن محتوى النترات

والنتريت يختلف بين أجزاء النبات نفسه، فهو في السوق أعلى منه في الأوراق بكثير، فنجد أن محتوى أعواد البقدونس من النترات والنتريت أعلى من محتوى أوراقه، ومحتوى الجزء الأبيض من الخس (الأرمية) العصب الأصلي من النترات والنتريت أعلى منه في الأوراق (الساق < الأوراق).

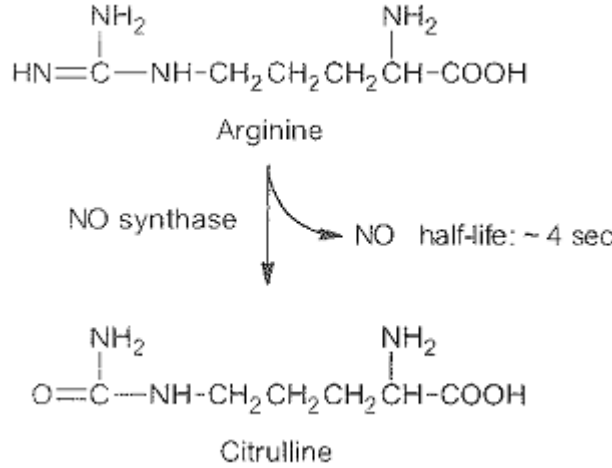




٣ - الاصطناع داخلي المنشأ في الجسم Endogenous synthesis :

لقد تبين أن الحمض الأميني L - الأرجينين ينزع منه NO إنزيمياً بـ NO synthase والذي يتأكسد عن النتريت فالنترات، ويتحول الأرجينين إلى سيترولين.

لكن يمكن اعتبار هذه الطريقة مهمة نسبياً، إذ إن العمر النصفى لـ NO الناتج لا يتعدى 4 ثوان.



٤ - عبر المنتجات التي أضيف لها النترات والنتريت عمداً:

يُضاف النترات والنتريت في الغذاء وخصوصاً للأجبان و اللحم المعلب بهدف:

(a) يلعب هذان المركبان دور مادة حافظة تثبط العضويات الدقيقة، وخصوصاً الجراثيم اللاهوائية والمطثيات الوشيكية Clostridium botulinum، والتي كثيراً ما تنمو في الأغذية المعلبة بسبب الوسط اللاهوائي، وبنموها تنتج غازاً، لذا نجد أحياناً أن علب الأغذية المعلبة تكون منتفخة، وهي غير قابلة للاستهلاك قطعاً (لا يعزى الانتفاخ إلى التلوث الجرثومي وحده، لكن لا يمكن استبعاد احتمال التلوث الجرثومي أبداً).

إن تلوث المعلبات بالمطثيات الوشيكية ينتج سمّ البوتولينوم الذي يسبب تسممً وشيقياً يبدأ بالآلام البطن واضطرابات هضمية ولكنه حقيقة سم عصبي يسبب شللاً في عضلات التنفس، وينتهي بالوفاة

ذيفان هذه الجراثيم هو نفسه البوتكس المستخدم في عمليات (التجصيل) بكميات مدروسة حيث يشل العضلة فترخي وتزول التجاعيد.



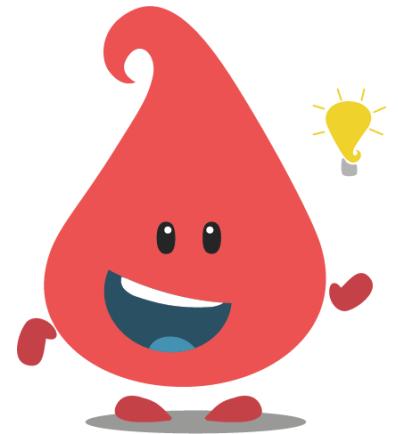
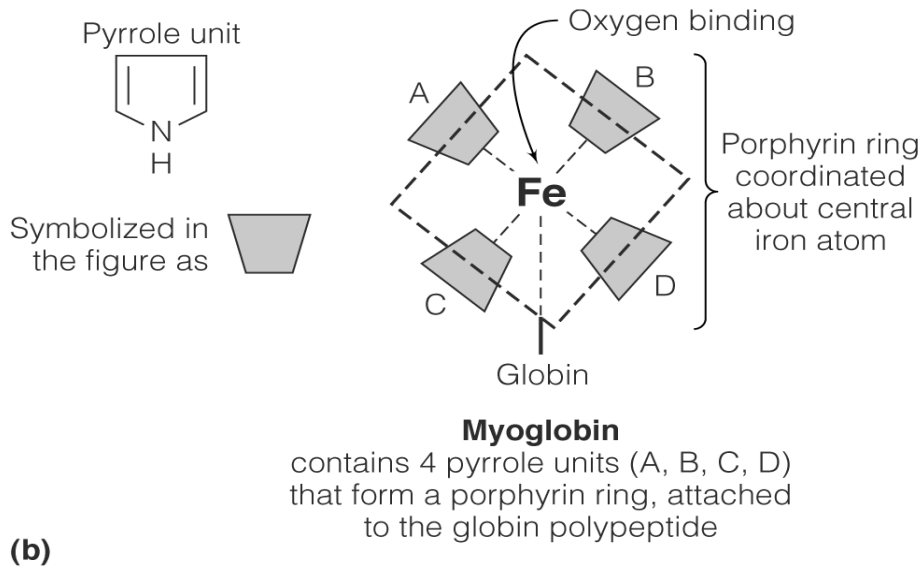


(b) لتطوير نكهات مميزة في اللحم المقدد، (عامل منكه) فلا يمكن الحصول على نكهة السجق والمرديلا المعروفتين من دون التثريت.

(c) لتطوير اللون الأحمر في اللحم وتثييته، وما من بديل للتثريت في تحقيق هذا الأمر حتى الآن (لذلك حتى لو تركنا علبة المرديلا شهر بالبراد نرى لونها يبقى أحمر الى زهر بغض النظر عن العفن).

التفسير العلمي: نعلم أن نسيج اللحم تحتوي الميوجلوبين الذي يعطي اللحم لوناً أحمر بنفسجياً و يوضّح الشكل الآتي بنية الميوجلوبين:

نلاحظ أنه يشبه الهيموجلوبين باحتوائه ذرة حديد ثنائي محاطة بأربع نوى من البيروول بالإضافة إلى سلاسل الغلوبين و يختلفان عن بعضهما بسلاسل الغلوبين (نوع البروتين) فقط حيث تكون سلسلة ببتيدية واحدة في الميوجلوبين أما الهيموجلوبين تكون ٤ سلاسل ببتيدية.



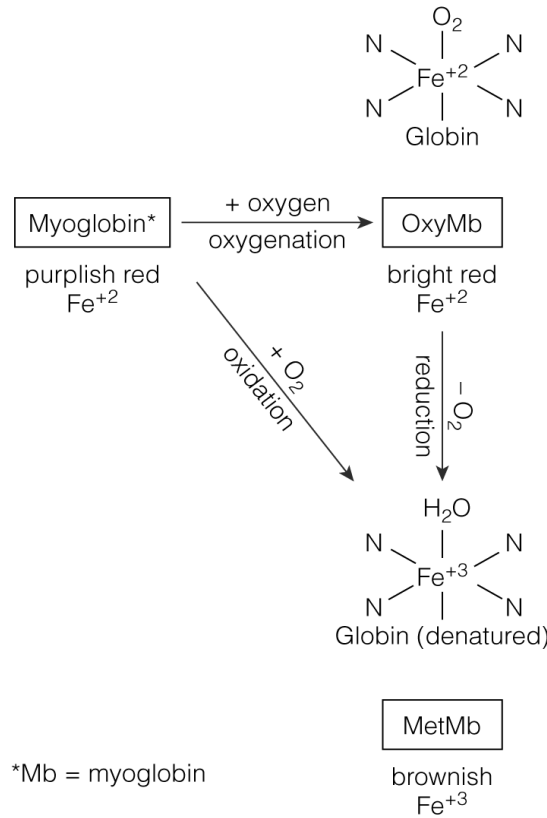
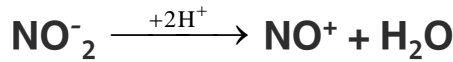
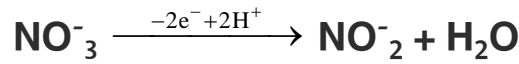
في الحالة الطبيعية:

يتأكسد الميوجلوبين بأوكسجين الهواء معطياً الأوكسي ميوجلوبين (يرتبط معه O_2 والحديد Fe²⁺) الذي يُرجع فيحل H_2O محل O_2 وتتحوّل شاردة الحديد (Fe²⁺) إلى الحالة الثلاثية (Fe³⁺) معطياً الميتميوجلوبين MMB ذا اللون الأحمر البتي غير المرغوب .



عند إضافة النتريت (المعادلات أدناه):

يتحول NO_3^- إلى NO^+ الذي يقوم بالارتباط مع الميوغلوبين (Fe^{++}) لتوليد ميوغلوبين أوكسيد النتريك MbNO_2 والذي يعرف أيضاً بالنتروزو ميوغلوبين (Fe^{+++}) وهو مركب يمتلك لوناً أحمر ساطعاً وغير ثابت، وبالمزيد من الحرارة تنفصل عنه سلاسل الغلوبين (فيعود تكافؤ الحديد 2) ويسمى النتروزوهيم (Fe^{++}) وهو مركب الثابت، وهذا المركب هو الذي يسفر عن اللون الوردي المرغوب للحم المقدد.



من خلال التجارب التي أجريت تم إيجاد مواد تحل محل النتريت كمادة حافظة لكنها لم تعطِ النكهة واللون للحم المقدد فاستمروا باستخدامه ولم يتمكنوا من الاستغناء عنه على الرغم من مضاره.





ويبين الجدول الآتي العلاقة بين نسلة الميثيموغلوبين ولون اللحم: (الأرقام ليست للحفظ)

المحتوى من الميثيموغلوبين %	لون اللحم
$30 \geq$	أحمر خفيف
30 – 50	أحمر
50 – 60	أحمر بُتي
60 – 70	بُتي محمر
$70 \leq$	بُتي

تبقى الخضار هي المصدر الأساسي لدخول النتريت والنترات إلى جسم الإنسان، ويزداد هذا الأمر لدى النباتيين.

التأثيرات السمية للنتريت والنترات

Toxic effects of nitrite and nitrate

وتقسم إلى حادة ومزمنة:

الآثار الحادة:

تظهر عند دخول كميات كبيرة من النتريت والنترات (النتريت خاصة) إلى جسم الإنسان دفعة واحدة وغالباً لا تحصل نتيجة الطعام إنما نتيجة لتلوث المياه.

❖ إن إرجاع النترات إلى نتريت من قبل بكتيريا الأمعاء يمكن أن يسبب اتحاد النتريت مع الهيموغلوبين Fe^{+2} و إرجاعه إلى ميثيموغلوبين Fe^{+3} ، عند الأشخاص الطبيعيين يُرجع إنزيم الميثيموغلوبين ريدوكتاز الميثيموغلوبين إلى هيموغلوبين، ولكن إذا كانت كمية النتريت كبيرة فإن ذلك سيؤدي إلى نفاد الإنزيم وازدياد تركيز الميثيموغلوبين في الدم، والذي لا يستطيع ربط الأوكسجين وحمله إلى خلايا الجسم .

❖ سريراً فإن الأعراض الناتجة عن ذلك تتضمن الزُّراق cyanosis (نقص أكسجة) حينما تصبح نسبة الميثيموغلوبين 10٪.

❖ تزداد الأعراض حينما يصل

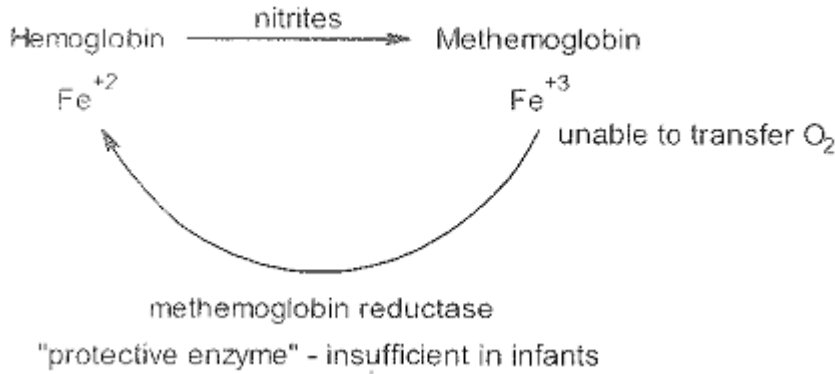
الميثيموغلوبين إلى 20٪

وينتج بالتالي الصداع

والضعف والدوخة وتسرع

القلب tachycardia

ليعاض نقص الأوكسجين.



❖ حينما يصل تركيز الميثيموغلوبين إلى 70٪ تحدث ميثيموغلوبينية الدم methemoglobinemia (حالة خضاب الدم المتبدل) وتترافق مع وذمة رئوية، يكون لون الدم في هذه الحالة بنيّاً، وقد تنتهي بالوفاة، ولإنقاذ المصاب يجب إسعافه وإعطائه الأوكسجين ومادة ترجع الميثيموغلوبين إلى هيموغلوبين، كحقن الفيتامين C وريدياً.

الأطفال أكثر عرضة لميثيموغلوبينية الدم من البالغين للأسباب التالية:

- قصور النظام الإنزيمي (أي لم تكتمل الأنزيمات لديه).
- وزن الطفل صغير مقارنة مع الكميات الكبيرة من النتريت التي يتعرض لها .
- وجود الهيموغلوبين الجنيني fetal hemoglobin الضعيف والذي يمكن أن يتأكسد إلى ميثيموغلوبين بشكل أسرع من الخضاب العادي.
- تكون قيمة pH معدة الأطفال أعلى قليلاً من البالغين، ومناسبة أكثر لإرجاع النترات إلى نتريت.
- ضعف المناعة يسبب التهاب الأمعاء enteritis كنتيجة لوجود العضويات الدقيقة والتي تحوّل النترات إلى نتريت.

حدود النترات في مياه الشرب هي 50 ملغ/ل للبالغين و 15 ملغ/ل للرضع، حيث تسبب ميثيموغلوبينية الدم عند الرضع متلازمة الطفل الأزرق blue baby syndrome.

ولنا أن نطرح هنا سؤالاً:

* يتحوّل كامل الخضاب الجنيني إلى الخضاب الطبيعي في غضون أربعة أشهر، ولن يتناول الطفل بالتأكد قبل هذه الفترة اللحوم المقددة كالمرتديلا وغيرها، فكيف سيتسم بالنتريت؟

حليب الأم لا يحتوي النتريت، لذا فإن المصدر الوحيد هو الماء الملوّث به، خصوصاً عند الإرضاع الصناعي الذي يتطلب إضافة الماء في كل مرّة.

كما تجدر الإشارة في جانب مشابه إلى أن كمية الماء المعطى للرضيع في اليوم تعد كبيرة بالنسبة إلى كتلته، فلو شرب بالغ يزن 50 كغ لترين من الماء في اليوم فلن يشكّل ذلك تلك النسبة الكبيرة، أما حينما يشرب رضيع عدّة زجاجات من الحليب يومياً وبالنظر إلى وزنه الذي لا يتجاوز 3 – 4 كغ فإن ذلك يضيف خطر الأحجام الكبيرة من السوائل بالنسبة إلى كتلته والتي كلّما ازدادت ازداد معها مقدار النترات الداخل إلى الجسم.

لذلك يجب الانتباه لغذاء الأطفال وعدم اعطاؤه نوعي غذاء يحتوي كمية كبيرة من النتريت مع بعض مثل الجزر والسبانخ فيجب اعطائه كل واحد لوحده وفي فترات متباعدة.

أما البالغون فيكونون عرضة لميتهيموغلوبينية الدم في الحالات الآتية:

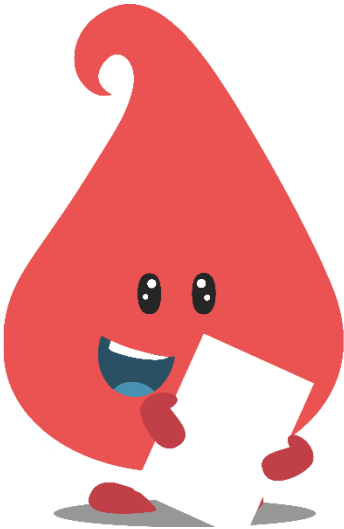
✓ ارتفاع pH المعدة نتيجة الاستخدام الطويل لمضادات الحموضة (حالة لاكلوريدية معدية)

✓ عوز بعض الإنزيمات (مثل G6PD في الفُوال).

✓ الحمل والكبر في السن.

✓ الإنتانات الجرثومية.

العلاج بفيتامين C وريدياً

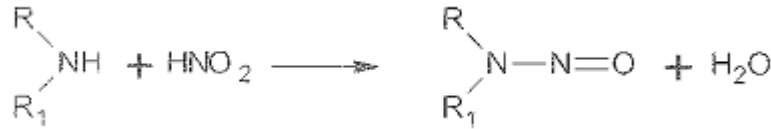


الآثار المزمنة:

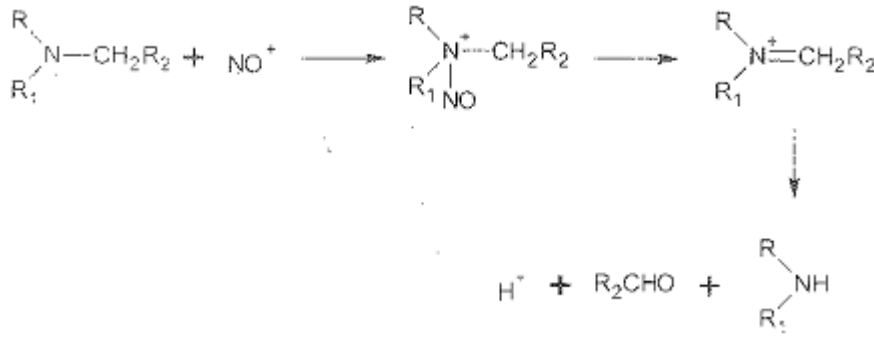
وتنجم عن تفاعل النترات والنترت مع الأمينات كما يلي:

➤ الأمينات الثانوية: تبين أن شاردة النترت تساهم في تشكيل النتروزامينات، حيث إن بإمكانها أن تتفاعل مع الأمينات وخصوصاً الأمينات الثانوية ليشكل N-نتروزامين، والذي قد يكون مسرطناً.

مصادر الأمينات الثانوية من الغذاء أو الأدوية



➤ الأمينات الثالثية: فيمكنها أيضاً تشكيل النتروزامينات ولكن بشكل غير مباشر، حيث تعطي مع NO مركباً وسطياً يعطي فيما بعد ألدهيداً وأميناً ثانوياً يدخل في تفاعل النتزة كما سبق.



➤ الأمينات الأولية فلا تشكل مركبات النتروزامين وإنما يشكل أملاح دي آزونيوم الآمنة .

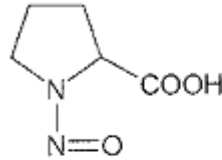
➤ الأميدات تشكل أيضاً مع النترت النتروزاميدات، وهي مسرطنة أيضاً.

العوامل المؤثرة على تفاعل النتزة:

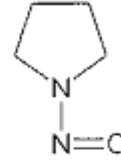
- تسرع شوارد التيوسيانات التي توجد في لعاب المدخنين تفاعل النتزة خمسة إلى عشرة أضعاف.
- كما يسرع التفاعل ارتفاع pH المعدة (نتيجة لأخذ مضادات حموضة بشكل مستمر).
- وتزداد احتمالية تشكل النتروزامينات مع الأخذ المتزامن للطعام المحتوي على النترت مع الأدوية المحتوية على الأمينات الثانوية مثل الأمينوفينازون والأنتازولين والأمينوبيرين والأنتي بيرين ومضادات الاكتئاب.

أهم النتروزامينات في الأغذية

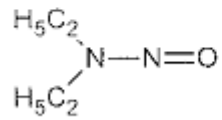
هي النتروزوبرولين، النتروزوبيروليدين، دي إيتيل النتروزامين، دي ميتيل النتروزامين، وقد عثر على هذه المركبات في اللحوم وفي البيرة خصوصاً، لأن الشعير الذي تصنع منه يجفف بغاز الآزوت الذي يتفاعل مع الأمينات فيها معطياً هذه المركبات.



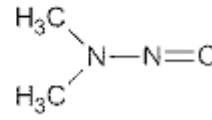
Nitrosoproline



Nitrosopyrrolidin



Diethyl nitrosamin



Dimethyl nitrosamin

حددت منظمة الصحة العالمية WHO ومنظمة الأغذية والزراعة Food and agriculture organization (FAO) المأخوذ اليومي المقبول ADI من النتريت NO_2 بـ 0.133 ملغ/كغ من وزن الجسم في اليوم ومن النترات NO_3 بـ 3.65 ملغ/كغ من وزن الجسم في اليوم.

ولكن ننتبه إلى الفكرة الآتية: يكون الحد الأعلى المسموح لشخص يزن 70 كيلوغراماً من النترات هو $255.5 \text{ mg} = 70 \times 3.65$ في اليوم، وإذا علمنا أن السبانخ وحدها تحتوي من النترات ما مقداره 3000 ملغ/كغ، فإذا تناول الفرد مقدار 100 ملغ من السبانخ يكون قد تناول ما لا يقل عن 300 ملغ من النترات في اليوم، وهي قيمة تتجاوز الحد المسموح مع العلم أن هذه الكمية تعادل فطيرتين أو ثلاثاً من السبانخ فقط، وسيكون الأمر أسوأ لو كانت عينة السبانخ تحتوي 9000 ملغ/كغ من النترات مثلاً، فلو أخذنا سبانخ وعائيرنا فيها كمية النتريت ثم قمنا بطبخها نجد أن كمية النتريت ازدادت بشكل ملحوظ فالحاررة تعرض تحول النترات إلى نتريت.

فما الحل إذا؟

١. يمكن اتقاء الخطر بعصر الليمون مثلاً، فهو يخفض pH المعدة، كما يُنصح بعدم تسخين السبانخ مراراً وتكراراً فذلك يزيد من محتواها من النتريت، وينصح بشرب فنجان من الشاي الأخضر بعدها لغناه بمضادات الأكسدة التي تثبّط تفاعل النترة.



٢. يجب عدم تناول الأدوية الحاوية على أمينات ثانوية مع أغذية حاوية على نترت مثل الأمينوفينازول، الأنتي بيرين، الأنتي زولين.

٣. أيضاً عدم تناول مضادات الحموضة ترفع الـ PH مع أغذية حاوية على نترت.

٤. يمكن كذلك الأمر تثبيط تفاعل النترزة باستخدام حمض الأسكوربيك، التوكوفيرولات، حمض الغاليك وبعض عديدات الفينول (في الشاي الأخضر الميرمية وكل الأغذية الحاوية على أنتوسيانينات بكمية جيدة).

معايرة النترت والنترات

أولا الاستخلاص Extraction : معظم أملاح النترت والنترات منحلة في الماء، وبالتالي يتم استخلاص النبات المفروم بالماء الساخن (لزيادة الانحلال) بوجود البوراكس في درجة pH تعدل 9 – 10، كما تضاف خلاصات الزنك 30٪ وفروسيانور البوتاسيوم 15٪ بهدف التجريد من البروتينات (تترسب بشكل كتلة هلامية).

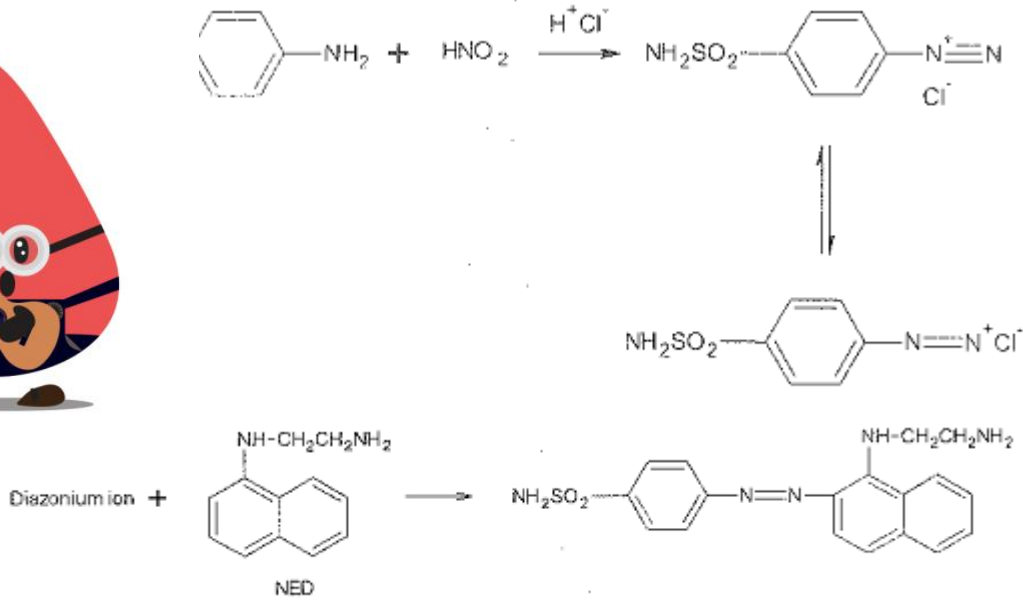
■ يضاف البوراكس لتثبيت شاردة النترت ومنع تحولها إلى نترات، ثم يجري الترشيح على بالون بسعة 100 مل للتخلص من كتل البروتينات، تحتوي الرشاحة كلاً من النترت والنترات.

١ - معايرة النترت:

A. تفاعل الديأزة:

الطريقة التقليدية لمعايرة النترت في الطعام هي تفاعل ديأزة يستند إلى قدرة النترت على تحويل الأمينات العطرية (مثل حمض السلفانيك، السلفانيلاميد...) في وسط حمضي إلى أملاح ديازونيوم (غير ملونة)، والتي بدورها تقترب بمركب عطري آخر (NED)، نفتلين ديهيدروكلورايد، ألفا نفتول، فينول) لتولّد مركب دي أزو ملوناً (يختلف لونه باختلاف المركب العطري المختار) يقاس بمقياس الطيف الضوئي السبكتروفوتومتر:





تفاعل غريس Griess

هي أشهر طريقة وأكثرها حساسية استخدمنا فيها أفضل الأمينات العطرية المختارة من حيث الحساسية هو السلفانيلازيد، وأفضل المركبات العطرية التي تختار في المرحلة الثانية هو N - نفتيل إيتيلين ديامين هيدروكلوريد NED، وهي الطريقة التي قمنا بها في العملي.

خطوات العمل: 1ml رشاحة + سلفانيلازيد + HCl ← انتظار 5min + NED ← مقعد بلون وردي نمدد بالماء المقطر حتى 100ml ونقرأ الامتصاص على السبيكتروفوتومتر.

ولحساب التركيز قمنا بتحضير سلسلة عيارية من محلول نتريت الصوديوم معلوم التركيز ثم رسمنا الخط البياني الذي يمثل العلاقة بين الامتصاص والتركيز لأنابيب السلسلة.

ثم بإسقاط امتصاص المجهول على الخط البياني استنتجنا تركيز النتريت في 1ml رشاحة نضرب ب ١٠٠ (التركيز في 100ml كامل الرشاحة) ثم نقسم على وزن العينة (التركيز g/g) ونضرب ب ١٠٠٠ للحصول على التركيز ب g/kg و الذي يمثل تركيز نتريت الصوديوم في العينة نحصل على تركيز النتريت من المعادلة: $\text{NaNO}_2 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{Na}$

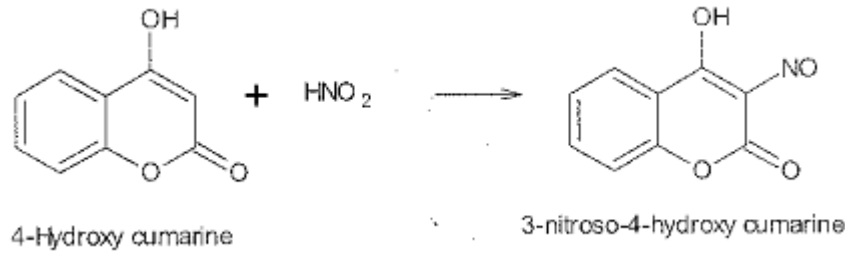


**B. طريقة زامبيلي:**

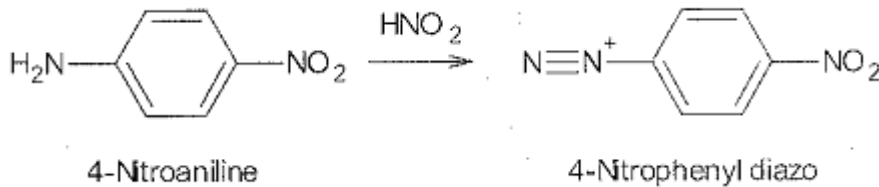
تستعمل لكشف شاردة النتريت في المياه باستخدام كاشف زامبيلي: حمض السلفانيلى (أمين عطري) + الفينول، وهو تفاعل ديازة حيث أن حمض السلفانيلى (أمين عطري) يتفاعل مع شاردة النتريت ويشكل ملح ديازونيوم يتفاعل مع الفينول في المرحلة الثانية ويعطي معقد أحمر.

C. التفاعل مع 4 – هيدروكسي الكومارين:

من الطرق الأخرى للمعايرة التي لا تعتمد تفاعل الديازة، حيث تتفاعل شوارد النتريت مع 4 – هيدروكسي الكومارين وتشكل 3 – نتروزو – 4 – هيدروكسي الكومارين الذي يمتلك لوناً مميزاً يقاس بالسبيكتروفوتومتر .

**D. التفاعل مع 4 – النيتروأنيلين:**

تتفاعل شوارد النتريت مع 4 – النيتروأنيلين ذي اللون الأصفر وتعطي مركباً غير ملوّن هو 4 – نيتروفينيل دي آزو (المرحلة الأولى فقط من تفاعل الديازة)، ويقاس في هذه الطريقة مدى نقصان اللون عند ازدياد النتريت:

**E. التفاعل مع التيروزين:**

كما تتفاعل شوارد النتريت مع التيروزين معطية مركباً متألقاً في وسط قلوي، فيقاس امتصاصه بمقياس التألق Spectrofluorometer.



معايرة النترات

لمعايرة النترات نقوم أولاً بإرجاعها إلى نتريت ثم معايرتها كما سبق.

✓ تفاعل غريس:

المبدأ: يُعاير النتريت أولاً في العينة بطريقة غريس السابقة ثم نقوم بإرجاع شوارد النترات إلى نتريت باستخدام الكادميوم الإسفنجي **spongy cadmium**، ثم نعاير النتريت مجدداً، ويكون تركيز النترات الناتجة عن النتريت هو الفارق بين القياسين ولكن بعد تحويله إلى نترات.

❖ علل استخدام الكادميوم كعامل مرجع؟

استخدم كل من الزنك، النحاس وسلفات الهيدرازين في الإرجاع غير أنه عثر على أن الإرجاع لا يتوقف عند النتريت NO_2 فيها بل يكمل إلى النشادر NH_3 ، لذلك فالكادميوم هو المرجع الأفضل. طريقة العمل : الرشاحة المستخلصة التي تحتوي النتريت والنترات + الكادميوم + وقاء من الأمونيوم وكلور الأمونيوم يعطي pH بحدود 9.6 – 9.7 لتثبيت النتريت، ويضاف محرّك مغنطيسي مدة 15 دقيقة، فيرجع كامل النترات إلى نتريت، ثم نعاير بطريقة غريس مرة أخرى.

وبذلك نحصل على تركيز النتريت ولكن نريد معايرة النترات كيف يتم التحويل؟
كل مول من جزيئات من النترات NO_3 يعطي مولاً من جزيئات النتريت NO_2
كل 62 غ نترات تعطي 46 غ نتريت
كل (X) غ نترات يعطي (مصرف) غ نتريت

✓ التفاعل مع الصفصافات:

كما يمكن معايرة النترات بالتفاعل مع الصفصافات لإنتاج بارا - نيترو صفصافات الصوديوم **p-nitro sodium salicilate**، المركب ذو اللون الأصفر ثم نقيس امتصاصه

✓ طريقة كارون راكيه:

تستخدم لكشف النترات في المياه منضيف كاشف كارون راكيه (حمض الصفصاف + صفصافات الصوديوم) التي تعطي مع النترات بارا - نيترو صفصافات الصوديوم ذا اللون الأصفر.



من المضافات الغذائية لدينا

معدّلات القوام

أ - العوامل الاستحلابية Emulsions:

✳ هي عبارة عن مواد تساعد في عملية امتزاج مادتين (أو أكثر) غير قابلتين للامتزاج عن طريق توزيع إحداهما في الأخرى توزيعاً متجانساً.

✳ من العوامل الاستحلابية المستخدمة في الأغذية نذكر:

✎ إسترات الحموض الدسمة مثل إسترات وحيادات الغليسريد وثنائيات الغليسريد مع الحموض العضوية (كحمض الخل أو حمض الليمون أو حمض اللبن)، وتستعمل في صناعة الخبز والمارجرين والمعلّبات.

✎ الليسيثينات (الفوسفوليبيدات): وهي عوامل استحلابية تسمح بمزج المواد الدسمة مع المواد الغذائية المحبّة للماء، وتستعمل في صناعة المايونيز الحليب المجفف والشوكولا والمارجرين والشوربات.

✎ يوجد الليسيثين بشكل طبيعي في صفار البيض، وهو إستر للغليسول مع حمضين دسمين هما حمض الزيت وحمض النخيل وهما يمثلان الطرف الكارهة للماء + وظيفة فوسفات مرتبطة إلى كولين (فوسفاتيديل كولين) هو الطرف المحب للماء، بذلك يمتلك الليسيثين جزءاً محباً للماء وآخر كارهاً له، وهو ما يعطيه خصائصه الاستحلابية.

كيف نختار العامل الاستحلابي؟

نختار العامل الاستحلابي بناءً على قيمة توازن المائي الزيتي Hydrophilic – lipophilic (HLB) balance، فكلما انخفضت هذه القيمة (بين 2 و 8) كانت المادة منحلة في الدسم أكثر فتعطي مستحلبات ماء في زيت مثل المارغارين والزبدة، وكلما ارتفعت (بين 8 و 18) كانت منحلة في الماء أكثر فتعطي مستحلبات زيت في ماء مثل مايونيز -حليب -صوص الشوربة من أهم المستحلبات الغذائية الحليب والمايونيز.





(اضاءة):

هناك طرق كثيرة لحساب HLB منها نطبق القانون التالي :

$$HLB = \frac{\text{الوزن الجزيئي للعوامل المحبة للماء} \times 20}{\text{الوزن الجزيئي للمادة بأكملها}}$$

ب - المثبتات والمهملات والمثخنات (رافعات القوام):

وهي عبارة عن مواد تساعد على التوزيع التجانس لحبيبات المزيج فتثبت قوام المنتج الغذائي وتمنع انفصال مكوناته المختلفة، وأهمها (ذرتها الدكتورة بشكل عابر):

✍ خلاصات الطحالب والأشنيات :

- الكاراجينات: وهي كثيرات سكاكر مكبرته، تركيبها الأساسي وحدات من سكر الغالاكتوز، غير منحلة في الماء، لكنها تعطي هلامة عند التسخين فترفع القوام نحصل عليها من الأشنيات.
- الألجينات: وأهمها حمض الألجيني الذي يدخل حمض الغالاكتورونيك galacturonic acid في تركيبه، وهي أيضاً تعطي هلامات فترفع القوام.

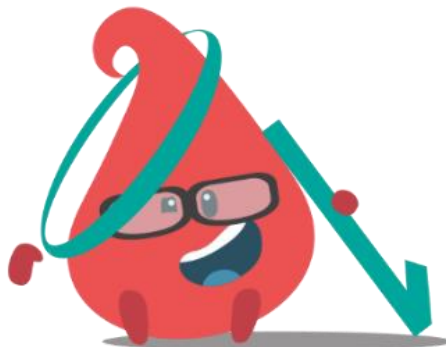
• الآغار.

✍ خلاصات النباتات: كالصمغ العربي.

✍ خلاصات الفواكه، كالبكتينات، فقد وجدنا أن التخلص من البكتينات يزيد مردود العصير فهو يرفع

القوام أصلاً (قلنا سابقاً أن البكتينات تنحل بالماء فترفع اللزوجة)

✍ مشتقات السيللوز، مثل ميتيل السيللوز وميتيل بروبيل السيللوز.





مبدلات درجة الحموضة PH

أ - الحموض:

حمض الليمون: يستعمل كمعدّل لدرجة الحموضة وكمكّنّه وخاصة في عصير الفواكه، كما يتدخل في تطوير رائحة الزبدة وإكسابها الرائحة النوعيّة الخاصة بها انطلاقاً من اللاكتوز، حيث تتشكّل مادة الذي أسيتيل المسؤولة عن إكساب الزبدة الرائحة العطرية.

حمض الطرطر: ويستعمل للأغراض نفسها، كتحميض النبيذ وعصير الفواكه والآيس كريم، كما أنّه يشكّل معقدات مع المعادن فيؤدي إلى تأثير مضاد للأكسدة. ومن الحموض المستعملة أيضاً حمض الفوسفور، حمض المالك، حمض الفورماريك، وغيرها.

ب - الأسس:

* يستعمل منها NaOH والعديد من الأملاح القلويّة مثل Na_2CO_3 و MgO و Na-Citrate و $\text{Ca}(\text{OH})_2$ و NaHCO_3 .

✓ تستعمل هذه الأسس لعدة أغراض، فمثلاً يُعامل الزيتون الناضج بمحلول 0.25 - 2% من NaOH للتخلص من الطعم المر ولتطوير اللون الأسود المرغوب وذلك بتطوير الاسمرار الإنزيمي الذي يقوم باستهلاك البولي فينولات فنتخلص من الطعم المر.

✓ يستعمل NaHCO_3 في صناعة الشوكولا لتعزيز تفاعلات ميلارد، مما يعطي اللون الغامق للشوكولا المرة.

✓ تستعمل في صناعة المعجنات وذلك لإعطاء اللون الأسمر عند الشي.

العوامل الاستخلابية (المخلّبات) chelating agent

وهي مواد تشكّل معقدات مع المعادن والشوارد المعدنية مما يؤدي إلى زيادة ثبات الغذاء، وأهمها الحموض العضوية (كحمض الليمون وحمض الطرطر وحمض السوكسينيك وحمض اللاكتيك حمض الفوسفور، و EDTA والغلوكونات والجليسين(حمض أميني).

بخلب هذه المركبات للمعادن فإنّها تسهم في كبح تفاعلات الأكسدة.





عوامل التبييض

- ✳ وهي مواد تدخل في صناعة الدقيق والخبز كمبيّضات لتخليص الدقيق من الأصبغة الكزانثينية (البيتا كاروتين) وإنتاج الدقيق الأبيض، كما إنها تؤثر في بنية الدابوق (الغلوتين) لإعطاء الخبز صفات محسنة أو لزيادة مقاومة الدقيق أثناء التخزين.
- ✓ من هذه المواد الكلور، ثاني أكسيد الكلور، فوق أكسيد البنزويل وبلا ماء حمض الكبريتي SO_2 والليبوكسيجيناز حيث يؤكسد البيتا كاروتين وبالتالي يحقق اختفاء اللون (وهي عوامل مبيضة)
- ✓ برومات البوتاسيوم وفوسفات وحيدة الكالسيوم وبلا ماء حمض الكبريتي SO_2 (وهي عوامل محسنة). يحسن برومات البوتاسيوم على سبيل المثال من قوام العجين فهو يضاف للمعجنات ويجعل قوامها اسفنجي ولكنه عامل مسرطن منع استخدامه في معظم الدول وإذا سمح باستخدامه يكون بكمية قليلة جداً.
- ✳ إذا أجرينا مسح للمعجنات يجب ألا لانجد برومات البوتاسيوم وأنه بالكميات القليلة المسموحة يتطاير ولا يبقى عند التسخين لكن للأسف عندما أجري بحث بالمنتجات المتواجدة بالسوق لدينا كانت جميعها تحتوي برومات بوتاسيوم ذلك بسبب إضافة كميات كبيرة لم تتخرب بالحرارة.

عوامل الترويق Clarifying agents

تستعمل عوامل الترويق في بعض أنواع عصائر الفواكه والبيرة والنبيذ مثل سيليكات الألومنيوم (تحل البكتين) والتانينات، حيث تقوم بترسيب البروتينات فيختفي عكر السائل.

المواد المانعة للتكتل Anti – caking agents

تستعمل المواد المانعة للتكتل لمنع تكتل بعض منتجات الأغذية مثل ملح الطعام ومساحيق الشوربات والفواكه وخميرة الخبز (Baking powder) حيث تقوم بامتصاص الرطوبة مباشرة، أو تقوم بتغطية الجزيئات بسطح منفّر للماء.

من هذه المواد سيليكات الكالسيوم $CaSiO_3 \cdot H_2O$ ، كربونات المغنيزيوم، تري كالسيوم فوسفات، بوتاسيوم هكساسيانوفيرات. ٣





بدائل الدسم Fat substituents

♥ نتجه عادة باتجاه الأغذية ذات الدسم القليل، ولكن الأطعمة ذات الدسم القليل غير لذيذة وقوامها غير محبب، لذلك أوجدت هذه المركبات لتحل محل الدسم في إعطاء القوام المرغوب والطعم المرغوب من دون إعطاء حريرات كالـدسم الحقيقية.

♥ لبدائل الدسم ثلاثة أنواع:

👉 **ذات أساس من الكربوهيدرات:** وهي تساعد في احتباس الرطوبة للحفاظ على العصيرية juiciness أو الدسامة creaminess التي تفقد لدى إرجاع الدسم، مثل الكاراجينان Carrageenan، هريس الفاكهة fruit puree، الجيلاتين، الصمغ gums، النشاء (وخصوصاً المعدل، حيث يكون صعب الهضم ويعطي كتلة هلامية شبيهة بالدسم مع حريرات أقل) بالإضافة إلى المنتجات المصنوعة من الألياف التي تمتص الماء و تطرح بدون أن تهضم.

👉 **ذات أساس من البروتين:** حيث تطبخ البروتينات وتخلط be blended لتشكّل أجزاء مدوّرة دقيقة (البروتين المنتفخ) تحتجز الماء لتحافظ على إحساس الدسم اللزج بالفم، مثل مركز بروتين المصل (Dairy – Lo) Whey protein concentrate، أو الحليب مع بروتين بياض البيض (Simplese).

هذه المنتجات تعطي مقداراً أقل من الطاقة أيضاً، فنذكر أن كل 1 غ بروتين يعطي 4 كيلو كالوري بخلاف الدسم الذي يعطي كل 1 غ منه 9 كيلو كالوري من الطاقة.

مثال: لو فرضنا 1g بروتين احتجز 2g ماء وانتبج فأصبح 3g وهو يعادل 4 كيلو كالوري أما 3g دسم فهي تعادل 27 كيلو كالوري (وهنا يكون الفرق بالطاقة)

👉 **ذات أساس دسم:** وهي إما دسم هضومة جزئياً أو غير قابلة للهضم كلياً وذلك لمنع امتصاص الدسم، مثل الكابرينين Caprinin (وهو بديل لزبدة الكاكاو في صناعة الحلوى)، السالاتريم Salatrim (ويوجد في رقائق الخبز قليلة الدسم)، والأوليسترا Olestra (وعادة ما توجد في رقائق البطاطا [الشيبس] الخالية من الدسم).





ما هي الأوليسترا؟

- تتألف الأوليسترا من سكروز (غلوكوز+فركتوز) ونؤستر وظائف OH مع ثمانية حموض دسمة تعطي القوام والطعم الدهني (الدسمي).
- غير قابلة للهضم من قبل أنزيم الليباز (ليست استرات مع الغليسرول) ولا من قبل أنزيم السكراز لأنها ليست سكريات.
- تقلل امتصاص الفيتامينات المنحلة في الدسم.

ما هو دواء الأوليستات؟

يرتبط الأوليستات (Orlistat (Xenical إلى الموقع الفعّال في ليباز الجهاز الهضمي ويحصر فاعليته، وبالتالي لا يمكن لليباز أن يحطم ثلاثيات الغليسيريد إلى مكوناتها الصغيرة، فتبقى ثلاثيات الغليسيريد غير قابلة للهضم وغير ممتصة فتطرح كما هي.

كلاهما يؤدي إلى نقص الفيتامينات الذوابة في الدسم لأنه لم يعد هناك مادة دسمة فانطرحت الفيتامينات معها خارج الجسم.

اختر الإجابة الصحيحة أو الخاطئة

١	يستعمل الكيل الأليزارين في معايرة:	A
٢	يطبق على سطوح الحمضيات:	B
٣	يملك تأثير مضاد تأكسد ثانوي:	C
٤	يستعمل كاشف سلفوفوشين في معايرة:	D
5	يعاير بتحويله إلى ألدهيد مالونيك:	C
6	يستخدم في منتجات الحليب كالأجبان:	C
	A. حمض البور. B. أورتو فينيل فينول. C. حمض السوربيك. D. حمض الخل وحيد البروم.	

