

المحاضرة العاشرة

المواد الحافظة

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 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

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 لتخرّب الأغذية:		
الإنزيم	الغذاء	فعل التخریب
Ascorbic acid oxidase	الخضار	أكسدة (تخریب) الفيتامين C
Lipase	الحليب، الزيت	حلقة الدسم (التزنج)
Lipoxygenase	الخضار	الأكسدة والتزنج الدسم، تخریب الفيتامين A
Pectic enzymes	الفواكه	تخریب (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، lobster، الطحين flour	تقليل عمر الرف، فرط رقة اللحم overtenderization تخفيف تشكّل شبكة الغلوتين
Thiaminase	اللحم، السمك، الشوندر	تخریب التيامين (فيتامين B1)

مبادئ حفظ الأغذية

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

1. بمنع التخرّب 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 التخرّب الذاتي للغذاء:

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

(b) تأخير التفاعلات الكيميائية (بمضادات الأكسدة).

التخرّب 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. من حيث درجة الحرارة:
 - درجة الحرارة المعتدلة هي درجة الحرارة الملائمة لنمو معظم الأحياء الدقيقة ولذلك يعد المجال من 005 - 01 هو الهامش الحراري الخطر Danger zone بالنسبة للإنسان.
 - أما بالنسبة إلى انخفاض درجة الحرارة فلا تتحمل الجراثيم درجات الحرارة المنخفضة إلى (04 درجة حرارة البراد) باستثناء جراثيم تدعى الجراثيم القوية (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 تخربه بالرغم من انخفاض الحرارة، والجراثيم القوية هي المسؤولة عن هذا حيث بهذه الدرجة تنتشط 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 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

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 لتثبيط 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. من حيث درجة الحموضة: pH

إن درجة الحموضة الملائمة لنمو الأحياء الدقيقة هي الدرجة المعتدلة 7 ، و عليه فإنه لحفظ المادة الغذائية يتعين 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 ال 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 احتوائه 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 للاسمرار، كتفوير الأرضي شوكي (الإنغار) 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، فطعم 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.

نوعية الماء النقي لبقاها	الأحياء الدقيقة
0.86	بكتيريا العنقويات الذهبية Stop. Aureus
0.75	البكتيريا اليقة الملح halophilic bacteria
0.61 - 0.69 - 0.78	العفنات Molds
0.83-0.80 -0.70 -0.62	الخمائر Yeasts

8. 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 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 تقتل العضويات الدقيقة إنما تثبط نموها.

اختيار المادة الحافظة المناسبة

يتم الاختيار بناءً على:

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 الفعال، 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:

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

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

أي تكون 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 يشكّل دوماً حداً يقنن إضافة المادة الحافظة.

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

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

وبفرض أن كامل المادة الحافظة 100 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 الفعّال 9٪ ونسبة الشكل غير الفعّال 91٪.

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

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 الفعّال 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 الـ 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

يعبّر معامل التوزع عن تركيز (انحلالية) المادة في الطور العضوي مقسوماً تركيزها (انحلاليتها) في الطور المائي:

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

- إذا كانت قيمة معامل التوزع عالية المادة تميل لتكون منحلّة 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 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 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 خطأً للغذاء (في المصانع).

وتتضمن الطرق العامة لتحري المواد الحافظة الطريقتين الآتيتين:

(a) تعديل استقلاب الخمائر Modification of metabolism of yeasts

لنتذكر في البدء أنه عند ترك خليط العجين مضافاً إليه الخميرة لفترة كافية فإنه ينتفخ بفضل إنتاج الخميرة أثناء نموها غاز ثاني أكسيد 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 +) والأسبارجين (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 السكرياء 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.

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:

(b) 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 مغد، ومشعر كلوريد تري فينيل التيترازوليوم.

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

✓ الإشريشيا القولونية. *Escherichia coli* (Ecoli)

✓ السرّاتية الذابلة. *Serratia Maresceus*

✓ المكورات العنقودية. *Staphylococcus*

✓ العصوية الرقيقة. *Bacillus subtilis*

ويتم زرع الأطباق الأربعة الثانية بأنواع مختلفة من الفطور هي:

✓ السُّكيراء الجعوية (خميرة *Saccharomyces cervisiea* .)

✓ 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 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 وتغطي 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 نوات أقطار مشابهة لأقطار مستعمرات المجموعة الشاهدة، أما إن احتوت مواد حافظة فلن تظهر مستعمرات أصلاً أو أنها ستتنمو ولكن بمستعمرات نوات 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 يخلص 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 و ذبحت أو حلبت قبل تخلص 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.

يتمتع ذبح الحيوان أو حلبه قبل مضي 10 أيام من تاريخ انتهاء معالجته بدواء ما.

تصنيف المواد الحافظة

• المواد الحافظة اللاعضوية Inorganic Preservatives

1. غاز ثاني أكسيد الكربون: 2CO

يقتصر استخدام غاز ثاني أكسيد الكربون على المشروبات الم كربنة (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 يحسن الطعم ويولد 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 أكسيد الكربون، وعليه فإن فاعلية CO₂ تزداد في درجات الحرارة المنخفضة، حيث تتم العملية بتبريد المشروب الذي يحوي كمية كبيرة من السكر بالإضافة للون 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 أذو وكانت انحلالية CO₂ فيه أكبر، والعكس صحيح في قساوة الماء المرتفعة، لذلك تتطلب صناعة المشروبات الغازية ماء ذا قساوة منخفضة.

معايرة CO₂ في المنتجات الغذائية:

تتم باستخدام مقياس الضغط (*pressure gauge* المبين في الشكل) وهو عبارة عن مثقال موصول إلى نابض موصول إلى مؤشر، ومزود بإبرة *spike* في قسمه السفلي. يتم إدخال الإبرة في سدادة *cork* عبوة الشراب فيبدأ الغاز بالتححر منها، ليقاس 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 CO₂ غير كافية للحفظ، أو أن ثمة عدم تجانس أثناء التعبئة.

2. مركبات الفلور: Flouride 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 كمادة حافظة في الأغذية هو أن مقاديره الكبيرة تؤدي إلى تبقعات في الأسنان ومشاكل في العظام، وهو أمر لوحظ لدى سكان سوريا القاطنين في المناطق القريبة من حقول الفوسفات في تدمر كالسخنة والمخرم، والتي تحتوي مياهها بمقادير عالية من الفلور، إذ يعاني سكان تلك المناطق من تبقعات 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 إذا تأكدنا تماماً أن الماء الذي يشربونه لا يحوي على فلور.

معايرة مركبات الفلور في المنتجات الغذائية:

تُعاير مركبات الفلور حجماً 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 .

3. حمض البور: Boric acid

السبب في إيقاف استخدام حمض البور هو أنه يتراكم في النسيج الشحمية مسبباً التقيؤ وفقد الشهية، كما أنه يشكّل 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 تمكن معايرته مباشرة بطريقة حمض – أساس، ولذا كان لا بد من وسط لا مائي كالجليسرول 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 AlkyI

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

4. بلا ماء حمض الكبريتي SO₂ وأملاحه:

يستعمل SO₂ بالشكل الغازي أو بشكل أملاح بييسلفيت الصوديوم NaHSO₃ أو البوتاسيوم KHSO₃ أو أملاح ميتابييسلفيت الصوديوم 5O₂S₂Na أو البوتاسيوم K₂S₂O₃

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 والعفنت والبكتيريا.

يستخدم SO₂ في إنتاج الفواكه المجففة والخضار وعصائر الفاكهة، كما يضاف إلى النبيذ، كما أنه يمتلك العديد من الخصائص الأخرى:

محاسن استخدام: SO₂

1. يلعب دور عامل مضاد للأكسدة، ويمكن إضافته إلى المادة الغذائية على هذا الأساس.
2. يثبط تبدل لون discoloration المادة الغذائية بتثبيته المركبات التي تمتلك مجموعة كربونيل نشيطة، أي إنه يثبط الاسمرار غير الإنزيمي أو تفاعلات ميلارد.
3. يثبط تبدل لون المادة الغذائية بتثبيته 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.

مساوئ استخدام: SO₂

1. يخرب الفيتامين (B1 النيامين) من خلال شطر جسر الميتيلين 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 أو أكسيداز من المواد التي أُضيف 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: Organic Preservatives

1. حمض البروبيونيك وأملاحه: Propionic acid and its salts

يكون معظم فاعلية حمض البروبيونيك COOH₃CH₃CH 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.

2. حمض الخل: Acetic acid

يملك حمض الخل فائدتين معاً، الأولى أنه مادة حافظة، والثانية أنه يستخدم كعامل تنبيل seasoning agent .

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

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

3. حمض السوربيك: Sorbic acid

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.

يملك 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 يملك أية فاعلية مضادة للميكروبات، والذي قد يسهم في النكهة غير المستحبة off - flavor في الجبن.

حمض السوربيك غير فعّال 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.

معايرة حمض السوربيك:

نعلم أن الحموض الدسمة حينما تتأكسد تعطي في المراحل النهائية ألدهيدات، وبما أن حمض السوربيك يشبه في صيغته الحموض الدسمة فإن أكسدته 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 المالون 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 المالون 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 القلويّ (بنزوات الصوديوم) لأن انحلالية الحمض الحر منخفضة.

يُطرح حمض البنزويك بالإفراز في البول بشكل حمض الهيوريك. 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 تغيير في النكهة، وخصوصاً في منتجات الفواكه كنتيجة لمتواليات 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 الكربنة منها) والبيرة والزيتون.

تختلف هذه المركبات عن بعضها بطول السلسلة وكلما ازداد حبهما 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 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.

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 بمركب دي إيزوبنتيل إيتير، ثم تشكيل معقد مع 4 أمينوفينازون ويُقرأ اللون بمقياس الطيفي الضوئي، أما الديفينيل فيعاير بال TLC و. UV

7. **التيايبيندازول: Thiabendazole**

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

تسمى المركبات الثلاثة (الديفينيل والأورتو – فينيل فينول والتيايبيندازول) 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 المعايرة يجب ألا يعثر على أثر للمادة الحافظة في الثمرة، بل على القشرة فقط.

8. **حمض الخل البرومي Bromide acetic acid**

- حمض الخل البرومي هو أشيع أنواع حمض الخل المهلجن (باستبدال هالوجين بهيدروجين).
CH₂-COOH - Br

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.

يتحلّمه دي إيتيل بيروكربونات DEPC معطياً CO₂ والإيتانول، ويتحلّمه دي ميتيل بيروكربونات DMPC معطياً CO₂ والميتانول

يمكن ل DEPC في ظلّ وجود أملاح الأمونيوم (ضمن الغذاء) أن يشكّل 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.

بعض الصادات الحيوية المستعملة كمواد حافظة:

1. الناتاميسين (البيماريسين): (Natamycin (pimaricin)

النتاماميسين فعّال 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.

2. الناييسين: Nicin

النايسين هو عديد ببتيدي مضاد جرثومي، فعّال ضد إيجابيات الغرام وجميع البذيرات. spores يستخدم في الجبنة والحليب المكثف.

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 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 ionQuaternary ammonium chloride combinat

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 فتلونّه 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، وسنفرّد لكل منهما كلاماً مفصلاً نظراً لأهميتهما.

*النترتيت No_2 والنترات No_3

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 No_2 بالأكسدة تعطي No_3 وال No_3 بالإرجاع تعطي No_2 .

مصادر النترتيت والنترات في الجسم البشري

1. مياه الشرب:

يمكن للمياه الجوفية ground water أن تحتوي شوارد النترات $3No$ 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 النترتيت، ويسمح بوجود النترات في المياه إلى حد 50 ملغ/ل ويمكن أن يعزى وجوده مثلاً إلى النبات، أما وجود النترتيت في المياه فهو حتماً دليل تلوث جرثومي لأن الجراثيم تحوّل النترات إلى نترتيت.

النترتيت ممنوع تواجدته بالمياه بكل النسب.

2. 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.

• التركيب الضوئي:

تتحول النترات بفعل التركيب الضوئي إلى مركبات نيتروجينية أخرى، وبالتالي فإن كمية النترات تختلف وفقاً للنمو ولفصل الزراعة، فكلما كان التعرض للشمس أكبر كانت كمية الطاقة المقدمة أكبر، وكان تحول النترات والنترتيت إلى أحماض أمينية و بروتينات أكبر، وكلما قلّ التعرض للشمس قلّت الطاقة وقلّ التحول إلى بروتينات وتراكم النترات والنترتيت.

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 بالألا 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 والزعر الأخر.

• الدوريات الزراعية:

إن زرع البقول legumes يؤدي إلى إغناء التربة بالنتروجين 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 (مثل اليوريا).

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

• التخزين:

إن عايرنا نباتاً ما فوجدنا محتواه من النترات مرتفعاً ووجدنا محتواه من النترت صفرأ فإن هذا يعد أمراً جيداً بما أننا قلنا إن النترات لا تشكّل خطراً كبيراً بحد ذاتها على الصحة، وإذا تركنا بالنبات نفسه أسبوعاً مثلاً ثم أعدنا المعايرة ثانية نجد أن محتوى النترات انخفض ومحتوى النترت ازداد.

إن التخزين غير المناسب يؤدي إلى تحوّل النترات إلى نترت بسبب التلوّث بالعضويات الدقيقة أو كنتيجة لنشاط النترات ريدوكتاز.

لذلك يفضل تناول النباتات طازجة، وإن كانت ستُخزّن ولا بد فيجب أن تُخزن في البرادات لأن الحرارة المرتفعة تعين على تكاثر الجراثيم التي تحوّل النترات إلى نترت، بالإضافة إلى أن درجة حرارة الطهي تساهم في تحول النترات لنترت لذلك يفضل سلق الخضراوات بدلا من طبخها بالزيت لأن النترات والنترت تستخلص وتبقى في مياه السلق.

3. الاصطناع داخلي المنشأ في الجسم: Endogenous synthesis

لقد تبين أن الحمض الأميني - L الأرجينين ينزع منه NO إنزيمياً ب NO synthase والذي يتأكسد عن النترت فالنترات، ويتحوّل الأرجينين إلى سيترولين.

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

4. عبر المنتجات التي أضيف لها النترات والنترت عمداً:

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

- يلعب هذان المركبان دور مادة حافظة تثبط العضويات الدقيقة، وخصوصاً الجراثيم اللاهوائية والمطثيات الوشيقية 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 التلوّث الجرثومي وحده، لكن لا يمكن استبعاد احتمال التلوّث الجرثومي (أبداً).

إن تلوث المعلبات بالمطثيات الوشيقية ينتج سمّ البوتولينيوم الذي يسبب تسممً وشيقياً يبدأ بالأم البطن واضطرابات هضمية ولكنه حقيقة سم عصبي يسبب شللاً في عضلات التنفس، وينتهي بالوفاة ذيفان هذه الجراثيم هو نفسه البوتكس المستخدم في عمليات التجميل (بكميات مدروسة) حيث يشل العضلة فترتخي وتزول التجاعيد.

- b. لتطوير نكهات مميزة في اللحم المقدد، (عامل منكه) فلا يمكن الحصول على نكهة السجق والمرديلا المعروفتين من دون النتريت.
- c. لتطوير اللون الأحمر في اللحم وتثبيته، وما من بديل للنتريت في تحقيق هذا الأمر حتى الآن (لذلك حتى لو تركنا علبة المرديلا شهر بالبراد نرى لونها يبقى أحمر الى زهر بغض النظر عن العفن).

التأثيرات السمية للنتريت والنترات

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 الهيموغلوبيين $2+Fe$ و إرجاعه إلى ميتهموغلوبيين $3+Fe$ ، عند الأشخاص الطبيعيين يُرجع إنزيم الميتهموغلوبيين ريدوكتاز الميتهموغلوبيين إلى هيموغلوبيين، ولكن إذا كانت كمية النتريت كبيرة فإن ذلك سيؤدي إلى نفاذ الإنزيم وازدياد تركيز الميتهموغلوبيين في الدم، والذي لا يستطيع ربط الأوكسجين وحمله إلى خلايا الجسم.

سريرياً فإن الأعراض الناتجة عن ذلك تتضمن الزُّراق (cyanosis نقص أكسجة) حينما تصبح نسبة الميتهموغلوبيين % 10

تزداد الأعراض حينما يصل الميتهموغلوبيين إلى % 20 وينتج بالتالي الصداع والضعف والدوخة وتسرع القلب tachycardia ليعاوض نقص الأوكسجين.

حينما يصل تركيز الميتهموغلوبيين إلى % 70 تحدث ميتهموغلوبيينية الدم (methemoglobinemia حالة خضاب الدم المتبدل) وتترافق مع وذمة رئوية، يكون لون

الدم في هذه الحالة بنياً، وقد تنتهي بالوفاة، ولإنقاذ المصاب يجب إسعافه وإعطائه الأوكسجين ومادة ترجع الميتهيموغلوبيين إلى هيموغلوبيين، كحقن الفيتامين C وريدياً.

الأطفال أكثر عرضة لميتهيموغلوبيينية 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 الهيموغلوبيين الجنيني fetal hemoglobin الضعيف والذي يمكن أن يتأكسد إلى ميتهيموغلوبيين بشكل أسرع من الخضاب العادي.

-تكون قيمة pH معدة الأطفال أعلى قليلاً من البالغين، ومناسبة أكثر لإرجاع النتريت إلى نتريت.

-ضعف المناعة يسبب التهاب الأمعاء enteritis كنتيجة لوجود العضويات الدقيقة والتي تحوّل النتريت إلى نتريت.

حيث تسبب ميتهيموغلوبيينية الدم عند الرضع متلازمة الطفل الأزرق.

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

أما البالغون فيكونون عرضة لميتهيموغلوبيينية الدم في الحالات الآتية:

- ارتفاع pH المعدة نتيجة الاستخدام الطويل لمضادات الحموضة (حالة لاكلوريدية معدية)
- عوز بعض الإنزيمات (مثل G6PD في الفوال).
- الحمل والكبر في السن.
- الإنتانات الجرثومية.

العلاج بفيتامين c وريديا

- الآثار المزمنة:

وتتجم عن تفاعل النتريت والنتريت مع الأمينات كما يلي:

الأمينات الثانوية: تبين أن شاردة النتريت 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 النتريزة كما سبق.

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

الأميدات تشكل أيضاً مع النتريت النتروزاميدات، وهي مسرطنة أيضاً.

العوامل المؤثرة على تفاعل النتريزة:

تسرّع شوارد النيتوسيانات التي توجد في لعاب المدخنين تفاعل النتريزة خمسة إلى عشرة أضعاف.

كما يسرّع التفاعل ارتفاع pH المعدة (نتيجة لأخذ مضادات حموضة بشكل مستمر).

وتزداد احتمالية تشكل النتروزامينات مع الأخذ المتزامن للطعام المحتوي على النتريت مع الأدوية المحتوية على الأمينات الثانوية مثل الأمينوفينازون والأنتازولين والأمينوبيرين والأنتي بييرين ومضادات الاكتئاب.

أهم النتروزامينات في الأغذية

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

حددت منظمة الصحة العالمية WHO ومنظمة الأغذية والزراعة Food and agriculture organization (FAO) المأخوذ اليومي المقبول ADI من النتريت 2NO ب 0.133 ملغ/كغ من وزن الجسم في اليوم ومن النترات 3NO ب 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 $70 \times 3.65 = 255.5 \text{ mg}$ 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 وعايرنا فيها كمية النترت ثم قمنا بطبخها نجد أن كمية النترت ازدادت بشكل ملحوظ فالحرارة تحرض تحول النترات إلى نترت.

فما الحل إذ؟

1. يمكن اتقاء الخطر بعصر الليمون مثلاً، فهو يخفض pH المعدة، كما يُنصح بعدم تسخين السبانخ مراراً وتكراراً وذلك يزيد من محتواها من النترت، وينصح بشرب فنجان من الشاي الأخضر بعدها لغناه بمضادات الأكسدة التي تثبّط تفاعل النترزة.
2. يجب عدم تناول الأدوية الحاوية على أمينات ثانوية مع أغذية حاوية على نترت مثل الأمينوفينازول، الأنتي بيرين، الأنتي زولين.
3. أيضاً عدم تناول مضادات الحموضة ترفع ال PH مع أغذية حاوية على نترت.
4. يمكن كذلك الأمر تثبيط تفاعل النترزة باستخدام حمض الأسكوربيك، التوكوفيرولات، حمض الغاليك وبعض عديدات الفينول (في الشاي الأخضر الميرمية وكل الأغذية الحاوي على أنتوسيانات بكمية جيدة).

معايرة النترت والنترات

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

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

• معايرة النترت:

A. تفاعل الديأزة:

الطريقة التقليدية لمعايرة النترت في الطعام هي تفاعل ديأزة يستند إلى قدرة النترت على تحويل الأمينات العطرية (مثل حمض السلفانيلي، السلفانيلاميد) في وسط حمضي إلى أملاح ديازونيوم (غير ملونة)، والتي بدورها تقترن بمركب عطري آخر NED (، نفتلين

ديهيدروكلورايد، ألفا نفتول، فينول) لتولد مركب دي آزو ملوناً (يختلف لونه باختلاف المركب العطري المختار) يقاس بمقياس الطيف الضوئي السبكتروفوتومتر:

B. تفاعل غريس Griess

هي أشهر طريقة وأكثرها حساسية استخدمنا فيها أفضل الأمينات العطرية المختارة من حيث الحساسية هو السلفانيلاميد، وأفضل المركبات العطرية التي تختار في المرحلة الثانية هو N - نفتيل إيتيلين ديامين هيدروكلوريد EDN ،

C. طريقة زامبيلي:

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

D. التفاعل مع 4 هيدروكسي الكومارين:

من الطرق الأخرى للمعايرة التي لا تعتمد تفاعل الديازرة، حيث تتفاعل شوارد النتريت مع 4 هيدروكسي الكومارين وتشكل 3 نترزو - 4 هيدروكسي الكومارين الذي يمتلك لوناً مميزاً يقاس بالسبكتروفوتومتر.

E. التفاعل مع 4 النيتروأنيلين:

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

F. التفاعل مع التيروزين:

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

معايرة النترات

لمعايرة النترات نقوم أولاً بإرجاعها إلى نترت 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.

● 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 راكميه:

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

نهاية المحاضرة العاشرة