Preservative agents المواد الحافظة

يكمن عمل المواد الحافظة في تأخير او أعاقة حدوث التغيرات غير المرغوبة في الاغذية. وقد تحدث هذه التغيرات بفعل الأحياء المجهرية او الانزيمات الموجودة بالغذاء . وقد تحدث بسبب تفاعلات كيميائية صرفة. ويعتبر تثبيط نمو الأحياء المجهرية وإعاقة نشاطها احد الأهداف الرئيسية التي تستخدم من اجلها المواد الحافظة. تكون المواد الحافظة أما موجودة بصورة طبيعية ضمن مكونات بعض الاغذية كمواد مثبطة لنمو المايكروبات قد تضاف الى الغذاء أثناء عملية الإنتاج والتصنيع والخزن او تصل الى الغذاء عن طريق الصدفة مثل المبيدات آو مواد الغسيل والخ .

تأثير المواد الحافظة على الميكروبات Preservative effect on microbes :

1. تحلل الجدار الخلوي
2. تكتل بروتينات الخلية وتثبيط الانزيمات الخلوية.
3. تغيير طبيعة ونفاذية الغشاء السايتوبلازمي.
4. تغيير في العوامل النووية الوراثية في الخلية .
5. تقليل المحتوى المائي أي كمية الماء الحر المتيسر لنمو المايكروبات ولاسيما عند استخدام السكر والملح
6. زيادة تركيز بعض المواد في الغذاء وتكون وسط اوزموزي عالي يؤدي الى بلزمة الخلايا الميكروبية بخروج الماء الى الوسط الخارجي وتوقف نشاطها وهلاكها (خاصة عند استخدام الملح والسكر).
7. خفض الأس الهيدروجيني الى مدى لا يسمح بنمو المايكروبات في الاغذية خاصة عند استخدام الأحماض
8. بعض المواد الحافظة تعمل على معادلة حموضة الغذاء لمنع نمو الفطريات.
9. تكوين طبقة واقية لعزل الغذاء عن المايكروبات.

- كما تعمل المواد الحافظة على منع أكسدة بعض مكونات الغذاء مثل الدهون غير المشبعة .
- او تعمل كمثبتات Stabilizers لمنع حدوث التغيرات الفيزيائية في الغذاء.

الصفات الواجب توفرها في المواد الحافظة Characteristics that should be available in preservatives :

1. أن تكون مثبطة او قاتلة للميكروبات.
2. توقف او تثبيط النشاط الكيميائي في الغذاء والذي يؤدي الى تلف الاغذية مثل التحلل الذاتي والأكسدة وغيرها.
3. آن لا يكون لها تأثير سام على الإنسان .
4. ان تكون سهلة التحضير والاستخدام.
5. ان تكون متوفرة ومنخفضة الأسعار.
6. لا تتحول او تتغير او تتفاعل داخل الغذاء وتكون مواد سامة او نكهة غير مرغوبة.
7. ان لا يتأثر مفعولها بمكونات الغذاء.
8. ان لا تكون محفزة لزيادة مقاومة المايكروبات

* العوامل المؤثرة على فعالية المواد الحافظة Factors affecting on the effectiveness of preservatives:

1. تركيز المادة الحافظة ونوعها.
2. نوع وعدد وعمر خلايا المايكروبات الملوثة للغذاء.
3. ظروف الغذاء من حيث الرطوبة والحامضية.

4. درجة حرارة الوسط الغذائي
5. صفات ومكونات الغذاء من حيث احتوائه على مواد هلامية او حامضية او دهنية التي تحيط بالبكتريا وتعيق المادة الحافظة من الوصل اليها.

يمكن وضع المواد الحافظة في ثلاثة مجاميع Can be placed preservative in three groups:

أولا المواد الحافظة اللاعضويةFirst inorganic preservatives ..
ثانيا المواد الحافظة العضويةSecondly, organic preservatives .
ثالثا المواد الحافظة الطبيعيةThird, natural preservatives .

اولاً: المواد الحافظة اللاعضوية:

1. SO_2:

يستخدم كغاز metabisulfite (S_2O_5) او املاحه Sodium or potassium sulfite(SO_3) او مذاب في الماء مكون حامض الكبريتوز H_2SO_3 والذي يتحلل بدوره الى ماء و SO_2.
يتميز بفعاليته الشديدة ضد الأحياء المجهرية لاختزاله رابطة الكبريت الثنائية (H-S-H) وتكوين مركبات الكاربونيل Carbonyl compounds والتي تتفاعل من الكيتونات فتتوقف عملية التنفس في الخلية. ويكون فعال في الوسط الحامضي وغير فعال في الاغذية المتعادلة .
يستخدم كعامل معقم في مصانع الاغذية برشة على الجدران والأرضية والتربة المحيطة بالمعمل. كما يستخدم في حفظ الفواكه والخضر المجففة والأسماك المدخنة وللمحافظة على ألوانها الطبيعية.

2.النتريت والنترات Nitrates & Nitrites:

فعالة جداً ضد البكتريا خاصة البكتريا المسببة للتسمم الغذائي وتستخدم في معليات اللحوم لمنع نمو البكتريا *Clostridium botulinum*. وتضاف عادة عند تصنيع منتجات اللحوم للمحافظة على اللون الأحمر وذلك بتكوينها لمادة Nitrosomyoglobin . لكن فيها محاذير حيث أنها في الوسط الحامضي قد تتفاعل مع الأمينات الثانوية لتكو مركبات Nitrosamine المسببة للسرطان.

Fe-N4-H2O-globin(myoglobin) +NO →Fe-N4-NO+H2O (Nitrosomyoglobin)

3. CO_2 :

يستخدم في غرف تبريد الاغذية كاللحوم والدواجن والفواكه والخضر. حيث يثبط الأحياء المجهرية من خلال إحلاله محل الهواء وتوفير ظروف لاهوائية والتي بدورها تعيق نمو الأحياء المجهرية المجبرة الهوائية . كما يعتقد ان التأثير التثبيطي له علاقة بخفض الاس الهيدروجيني للخلايا وتثبيط التفاعلات الإنزيمية والتداخل مع المنشية الخلايا والذي بدوره يعطل نقل السوائل.

4. بيرو كسيد الهيدروجيني H_2O_2 :

عامل مؤكسدة قوي يستخدم على نطاق واسع في حفظ الحليب على ان يضاف انزيم الكاتاليز فيما بعد للتخلص من بقاياه حيث يتحلل بفعل هذا الأنزيم ويؤدي O_2 المتحرر الى قتل خلايا البكتريا . كما يمكن ان يتفاعل بيرو كسيد الهيدروجين مع البيروكسيديز Peroxides الموجودة في الحليب الخام لتكوين العديد من المركبات التي لها دور في تثبيط الأحياء المجهرية المسببة للتلف.

5. الهالوجينات Halogens:

تستخدم في معالجة المياه المستخدمة في مصانع الاغذية لقتل البكتريا التي قد تلوث الاغذية ويكون لايونات الهايبوكلور OCl^- التأثير القاتل للبكتريا. كما يعود تأثير الهالوجينات الى التدخل في عمليات الأكسدة وأيضا

إصابة الغشاء السايتوبلازمي وتلف بروتين خلايا المايكروبات . وتستخدم الهالوجينات أيضاً في غسل الفواكه والخضروات قبل عمليات التصنيع فضلاً عن المعدات المستخدمة في هذا المجال.

$Cl2+H2O \rightarrow HOCl + H^+ + Cl^-$

$HOCl \rightarrow H^+ + OCl-$

6.مركبات الامونيوم Ammonium compounds :
يكون لها تأثير فعال جداً ضد الفطريات والخلايا الخضرية للبكتريا. تستخدم لتعقيم الأدوات والقناني في معامل الاغذية وفي غسل البيض لأزاله المايكروبات من سطحه.

7. كلوريد الصوديوم NaCL:
يعتبر ملح الطعام أوسع مادة حافظة تستخدم مع الاغذية حيث تعمل على تثبيط غالبية المايكروبات . ويكون المحلول الملحي brine اكثر تأثيرا من الملح الجاف في حفظ الاغذية لان المحلول يدخل الى داخل الغذاء ويؤثر على المايكروبات الموجدة في داخله. ان زيادة. تركيز الملح في الوسط الغذائي تؤدي الى خفض رطوبة الوسط وبالتالي حصول البلزمة في خلايا المايكروبات موتها.

ويكون تأثير إضافة الأملاح في الوسط الغذائي كالآتي The effect of added salt in the food medium as follows:

1. تأين الأملاح وتحرير ايون (Cl^-) ذو التأثير السام على الأحياء المجهرية.
2. يقلل من ذوبان O_2 في الماء في الوسط الغذائي فيؤثر سلباً على نمو الأحياء المجهرية الملوثة للغذاء.
3.يسهل تأثير الانزيمات المحللة للبروتين.

ويستخدم الملح عادة في حفظ الخضروات والمخللات واللحوم والأسماك , ويكون له دور فعال في منع نمو البكتريا المرضية وخصوصاً بكتريا *Cl. botulinum* .

ثانياً : المواد الحافظة العضوية

1.الحوامض العضوية وأملاحها Organic acids and their salts: - وهي أما موجودة طبيعياً في الغذاء لتحفظه كمواد داخلة في تركيب الغذاء مثل وجود حامض البنزويك والستريك في الفواكه. او تنتج بفعل نشاط ميكروبي مثل حامض اللاكتيك في الحليب والخليك في المخللات والبروبيونيك في الاجبان. او تضاف الى الغذاء.
ويعود التأثير التثبيطي للحوامض العضوية تجاه الأحياء المجهرية الى دورها في خفض الأس الهيدروجيني فضلاً عن دور الجزيئات غير المتأينة التي تؤثر على مركبات الخلية الميكروبية وتثبيط الانزيمات.

وفيما يلي اهم الحوامض العضوية الشائعة الاستخدام

-Sorbic acid→ Sorbate (Sodium & Potassium sorbate)
تستخدم في صناعة الجبن والمعجنات والمشروبات الغازية وهي تثبط الخمائر والاعفان. وهي ذات تأثير ضد الاعفان.

-Benzoic acid → Benzoate (Sodium & Potassium benzoate)
تستخدم في صناعة المربيات والجلي والمخللات والمشروبات الغازية وهي تثبيط الخمائر والاعفان .

-Propionic acid → Propionate (Calcium & sodium propionate)
تستخدم في صناعة الخبز والمعجنات والاجبان وهي عموماً تثبط الاعفان وبدرجة اقل البكتريا والخمائر.

-Lactic acid → lactate (Potassium & Sodium Lactate)

وتضاف لإعطاء نكهة وطعم مميز كما في بعض المخللات ومنتجات الألبان فضلاً عن استخدامها كمادة حافظة لدورها في تثبيط البكتريا ولاسيما المحبة للبرودة.

Acetic acid → Acetate
تستخدم في المخللات ضد البكتريا والخمائر وبدرجة اقل ضد الاعفان.
Citric acid → Citrate
تستخدم في المربيات والمشروبات الغازية.

2. اكاسيد الاثيلين والبروبلين
تعد هذه المركبات عوامل مؤكسدة Oxidizing agents وتستخدم على نطاق ضيق وتتميز اكاسيد الاثيلين والبروبلين بقاعديتها القوية وقدرتها على الاتحاد مع H_2 , لذلك تستخدم في إبادة جميع الأحياء المجهرية , وتستخدم في تعقيم المواد المستخدمة في التغليف وفي تعقيم صناديق الفواكه والخضر وكذلك في عملية التبخير للخميرة الجافة والحبوب والتمور والفواكه المجففة .

3. المضادات الحياتية Antibiotics:
تضاف عادة المضادات الحياتية الى الماء المستعمل في تغطيس اللحوم والدواجن والأسماك وكذلك الاجبان, لكن بسبب ظهور اثار جانبية على المستهلك وظهور سلالات مقاومة للمضادات يصعب القضاء عليها عند إصابتها للإنسان فضلاً عن قضاءها على الفلورا الطبيعية في الأمعاء فقد منع استخدامها الا في حدوث ضيقة وتم تحديد أنواع معينة من المضادات الحياتية مازالت تستخدمها بعض الدول في هذا المجال . ومن أهم الأنواع المستخدمة لهذا الغرض : -
Nisin : ينتج من قبل البكتريا *Lactococcus lactis* وهو فعال قوي ضد البكتريا ولاسيما *Cl.botilinum* لذا يستخدم في معلبات اللحوم وكذلك يستخدم في حفظ الاجبان .
Neomycin : يستخدم في حفظ الاجبان
Subtilin &Tylosine : تستخدم في حفظ اللحم والدواجن
Polymxin : يستخدم في حفظ الاجبان
Natamycin : يستخدم في حفظ الاجبان

4. السكروز Sucrose: ويستخدم في حفظ الحليب والمربى والجلي والحلويات , ويكون تأثيره في خفض المحتوى المائي وتكوين وسط اوزموزي يمنع نمو الأحياء المجرية في الغذاء.

هناك طرق أخرى محلية تستخدم لحفظ بعض الاغذية وخاصة اللحوم والأسماك ومنها طريقة التدخين حيث يتم استخدام تيارات هواء ساخنة محملة بالغازات الكربونية المتكونة من حرق الأخشاب في حيز شبه مغلق وتسمى هذه الطريقة ب Wood smoking , حيث يعرض الغذاء المراد حفظة بهذه الطريقة الى التيارات الساخنة لعدة ساعات او عدة ايام حسب الحاجة , وتكون درجة الحرارة (40-70) م ويؤدي ذلك الى شواء الغذاء مع إعطائه نكهة مميزة وبقاء لونه داكنا . ان طريقة التدخين هذه تحفظ الغذاء من البكتريا وسبورات الأحياء المجهرية المختلفة من خلال تكوين طبقة واقية تحيط بالغذاء تنشأ من تراكم جزيئات المواد المحترقة والمحمولة بالتيارات الساخنة المذكورة أعلاه, وتحتوي أدخنة حرق الأخشاب على مواد منها , Phenol Formaldehyde, Aldehyde , Ketone , alcohol , Organic acid وغيرها.

ثالثاً: المواد الحافظة الطبيعية:

وتشمل استخدام العديد من المواد النباتية كالتوابل, ويكون للتوابل تأثير مضاد للأحياء المجهرية , وهذا التأثير غير واضح ومميز عند استخدامها بالتراكيز الاعتيادية في الغذاء , ولكن يكون التأثير واضح أكثر للزيوت الطيارة لتلك التوابل , ومن التوابل ذات التأثير الكبيرة على الأحياء المجهرية مايلي:

الخردل Mustard: يحوي على زيوت طيارة ذات فعالية ضد الخمائر.
القرنفل Cloves: يحوي على ايثرات, فعال جداً ضد البكتريا.
الدارسين Cinnamon: يحوي على الديهايدات فعالة جداً ضد البكتريا.
مستخلصات البصل onion والثوم garlic :تحوي على مواد كبريتية قاتلة للعديد من البكتريا والخمائر وهناك مستخلصات لنباتات وتوابل أخرى مثل الفجل والرشاد والفلفل الحار والكرفس وغيرها .

*اضافة الى الطرق التي ذكرت اعلاه هناك طريقة اخرى لحفظ الاغذية وهي طريقة الحفظ الحيوية Biopreservatives , وتتضمن عملية حفظ الغذاء بهذه الطريقة اضافة الاحياء المجهرية المنتجة للمواد المثبطة ومنها البكتريوسين الى الاغذية . ويعد التخمر واحد من اهم الطرق الفعالة في حفظ الاغذية وتلعب النواتج الايضية لبكتريا حامض اللاكتيك دوراً مهماً في تثبيط نمو العديد من الأحياء المجهرية اضافة الى اطالة العمر الخزني للأغذية بشكل يضاهي استخدام المواد الحافظة الكيماوية.
* **البكتريوسينات** Bacteriocins: مواد بروتينية مضادة للبكتريا وتكون فعالة ضد الأنواع القريبة من البكتريا ألمنتجة

الإحياء المجهرية في الحليب ومنتجاته

يعد الحليب وسط مثالي جداً لنمو العديد من الأحياء المجهرية , لكونه غني بالبروتينات والدهون والكاربوهيدرات والمعادن والفيتامينات المهمة بالإضافة الى وسطه المتعادل ورطوبته الملائمة للنمو الميكروبي
تتضمن مكونات الحليب مايأتي :
ماء87% , بروتين 3.4% , دهون 3.8% , لاكتوز 4.7% , عناصر معدنية 0.8% , فيتامينات ومواد اخرى 0.3% .
البروتين الرئيسي في الحليب هو الكازين Casein والذي يترسب بدرجة حرارة الغرفة وفي pH = 4.6 او عند أضافه الرنين Rennin. أما البروتينات الأخرى فهي Lactalbumin و Globulin
أما دهن الحليب فهو خليط من الأحماض الدهنية ,وسكر الحليب هو اللاكتوز . ويحتوي الحليب ايضاً على فيتامينات A ومجموعة B وجميع هذه المكونات تشجع نمو الأحياء المجهرية في الحليب .
يتلوث الحليب حال خروجه من الحيوان بالأحياء المجهرية, اذا كان الحيوان سليماً اما اذا كان مريضاً فعندها يكون الحليب ملوثاً بتلك العوامل المرضية كما في حالة الاصابه بالسل الرئوي وحمى مالطا.

ان المصادر الرئيسية للتلوث الميكروبي للحليب ثلاثة:
1.من داخل الضرع Udder (ميكروبات أمراض الضرع)
2. من خارج الضرع (جسم الحيوان او ايدي العاملين).
3. أدوات تداول وجمع وخزن الحليب.

- **الاحياء المجهرية الشائعة في الحليب:**

1. Mesophilic Microorganisms

- **Lactic acid Bacteria :**
* *Lactocci : Lactococcus lactis , Lactococcus cremoris*
* *Lactobacilli : Lactobacillus casei , L.lactis , L.bulgaricus …. etc*

* *Leuconostoc*

-**Gve+ cocci group**
Micrococcus , Staphylococcus , Enterococcus (fecal)

-**Gve+ Rods group**
Microbacterium , Corynebacterium , Arthrobacter

-**Spore formers group**
Bacillus , Clostridium
-**Gve- Rod group**
Pseudomonas , Acinetobacter , Flavobacter , Enterobacter , Klaebsiella , Aerobacter ,Escherichia , Serratia , Alcaligenes
-***Streptomycetes***

-Molds

-Yeasts

2. Thermoduric M.O :

A. *Microbacterium ,Micrococcus , Bacillus spores , Alcaligenes*
تبقى هذه المجموعة من البكتريا حية بعد التسخين بدرجة 63 م لمدة 30 دقيقة .

B. Corynebacterium , lactobacillus , Streptococcus
تقاوم هذه المجموعة من البكتريا التسخين وتبقى حية بدرجة 60 م لمدة 20 دقيقة ونسبة قليلة فيه تصل 1% تتمكن من البقاء بدرجة 63 م لمدة 30 دقيقة .

3. Psychrotrophic M.O.:
*Pseudomonas , Enterobacter , Flavabacter , Klebsiella , Aeromonas ,Acinetobacter,*Alcaligenes , Achromobacter , *Bacillus , Clostridium ,*Micrococcus *Microbacterium , *Corynebacerium , Escherichia & Citrobacter*
هذه الاجناس البكترية تكون :
. Psychrotrophic , Thermoduric

تنتج العديد من بكتريا Psychrotorophic أنزيمات مستقرة بالحرارة Heat stable enzymes وتتمكن هذه الانزيمات من الاستمرار بتحليل الحليب بعد معاملته بالحرارة بالرغم من غياب الخلايا البكترية الحية (التي تهلك بالحرارة العالية). مثالها
1. الانزيمات المحللة للبروتين الخارج خلوية المستقرة بالحرارة Heat stable extracellular والتي تنتجها *Pseudomonas fluorescence* و *P.fragi* و *Aeromonas* spp و *Acinetobacter* و *Flavobacterium* spp و spp
2. الانزيمات المحللة للدهون خارج خلوية المستقرة بالحرارة Heat stable extracellular lipases المسؤولة عن ظهور النكهة الزنخة للحليب Rancid Flavor والتي تنتجها كل من : *P .fluorescens* و *P .fragi* و *Achrobacter* spp و *Acinetobacter* spp و Alcaligenes viscolactis .

- ملاحظه تشكل بكتريا *Pseudomonas* spp 50% من ميكروبات Psychrotrophic المعزولة من الحليب الخام Raw milk

الأحياء المجهرية المرضية والأمراض التي تنتقل عبر الحليب ومنتجاته

البكتريا المرضيةPathogenic bacteria	المرضDisease
Bacillus cereus	Gastroenteritis التهاب المعدة والأمعاء
B.anthracis	Anthrax الجمرة الخبيثة
E.coli o157:H7	Gastroenteritis التهاب المعدة والأمعاءHemolytic uremic syndrome
Salmonella typhi	Typhoid fever الحمى التيفوئيدية
Pseudomonas aeruginosa	Gastroenteritis التهاب المعدة والامعاء
Shigella dysenteriae	Bacillary dysentery الزحار العصوي
Mycobacterium tuberculosis	Tuberculosis السل
Aspergillus spp (Molds)	Mycotoxicises
Hepatitis (virus)	Infections hepatitis التهاب الكبد الفيروسي

النشاط الميكروبي في الحليب الخام :

بعد عملية الحلب مباشرة تكون أعداد البكتريا في الحليب منخفضة وذلك بسبب احتواء الحليب على مواد مضادة للبكتريا مثل : Xanthine, Lysozyme , Lactoferrin , Lactoperoxidase .

ويكون هذا الانخفاض لفترة قصيرة وتسمى Bactericidal phase, وبعد انتهاء هذه الفترة القصيرة تنشط بكتريا *Streptococcus lactis* بسبب تفوقها على البقية بسرعة استغلالها لسكر اللاكتوز وإنتاج حامض اللاكتيك, وبالتالي خفض الأس الهيدروجيني للحليب من التعادل الى 4.6 وبنسبة حموضة 1% . بعدها يتوقف نمو مكورات الحليب لتنشط عصيات الحليب *Lactobacillus* spp والتي تكون أكثر مقاومة للحموضة . فتخمر المتبقي من سكر اللاكتوز وترفع بذلك حموضة الحليب بحيث تصل نسبة الحموضة الى 2% وفي مثل هذه الحموضية يتوقف نمو بقية فلورا الحليب. وعند انتهاء مرحلة تحول سكر اللاكتوز الى حامض اللاكتيك تبدأ مرحلة أكسدة هذا الحامض من قبل الاعفان والخمائر التي تتمكن من أكسدته وتحويله الى ماء و CO_2 مثل عفن الألبان *Geotrichum candidum* والخمائر الغشائية . تبعاً لذلك تنخفض الحموضة باختفاء حامض اللاكتيك عندها تنشط البكتريا المسببة لتلف وتزنخ الحليب, باستغلالها المتبقي في الحليب من بروتين ودهون مثل بكتريا *Psedomonas , Proteus , Achromobacter , Bacillus*

ان نوع وسرعة النشاط الميكروبي في الحليب يحدده عامل مهم جداً هو درجة حرارة التخزين بعد الحلب مباشرة. فكلما كانت درجة الحرارة اعلى كلما كان التلف اسرع في الحليب