المواد الحافظة
Anti-Microbial Agents (AMA)

أ . د . زيد العساف

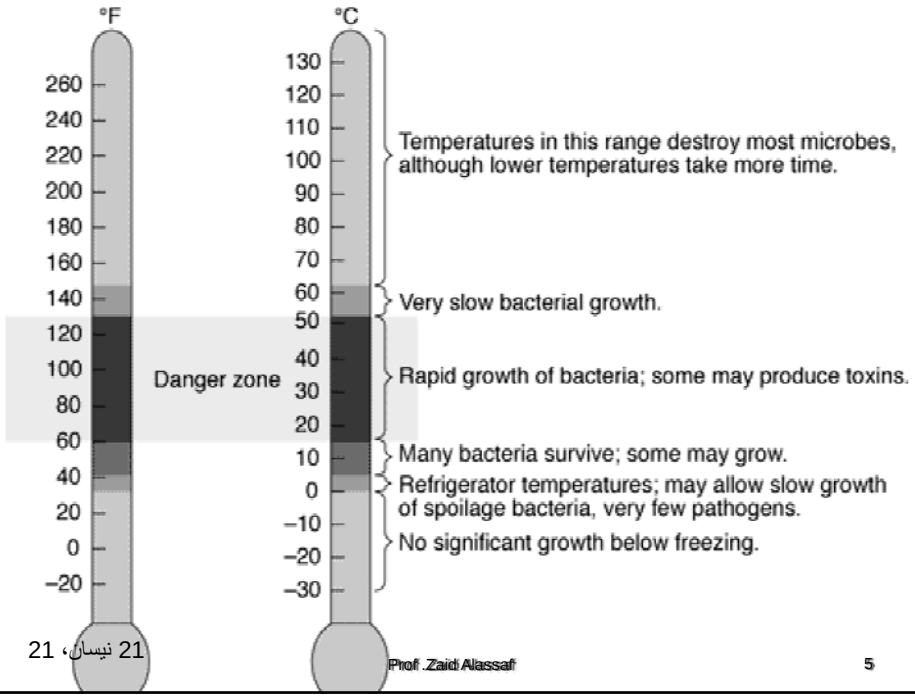
EEC numbering system

أسباب تخرب الأغذية

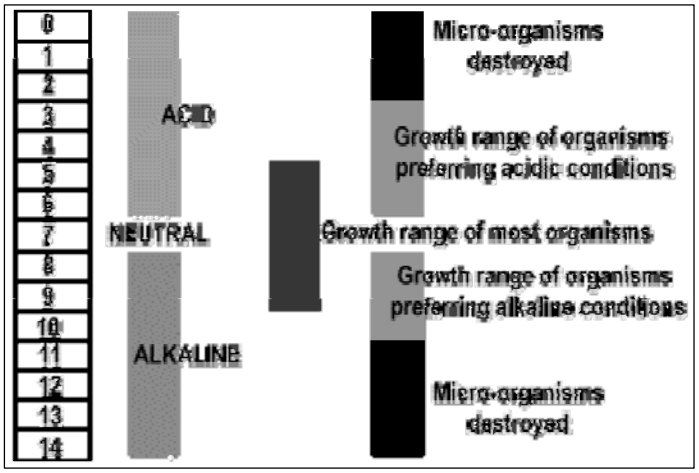
- 1- الكائنات الحية الدقيقة: البكتيريا والخمائر والقوالب
  Microorganisms: Bacteria, yeasts, molds
  2- إنزيمات
  Enzymes
  3 - أسباب إضافية: الأكسدة
  Additional causes: Oxidation

مبادىء حفظ الأغذية

- 1- الوقاية من التحلل الميكروبي
  أ- من خلال عرقلة نمو ونشاط الكائنات الدقيقة (درجة حرارة منخفضة ، تجفيف ، مواد كيميائية)
- ب- عن طريق قتل الكائنات الدقيقة (الحرارة ، الإشعاع)
- 2- الوقاية من التحلل الذاتي للغذاء.
  أ- تخريب أو تعطيل الأنزيمات الغذائية (التبيض)
  ب- تأخير التفاعل الكيميائي (مضادات الأكسدة)

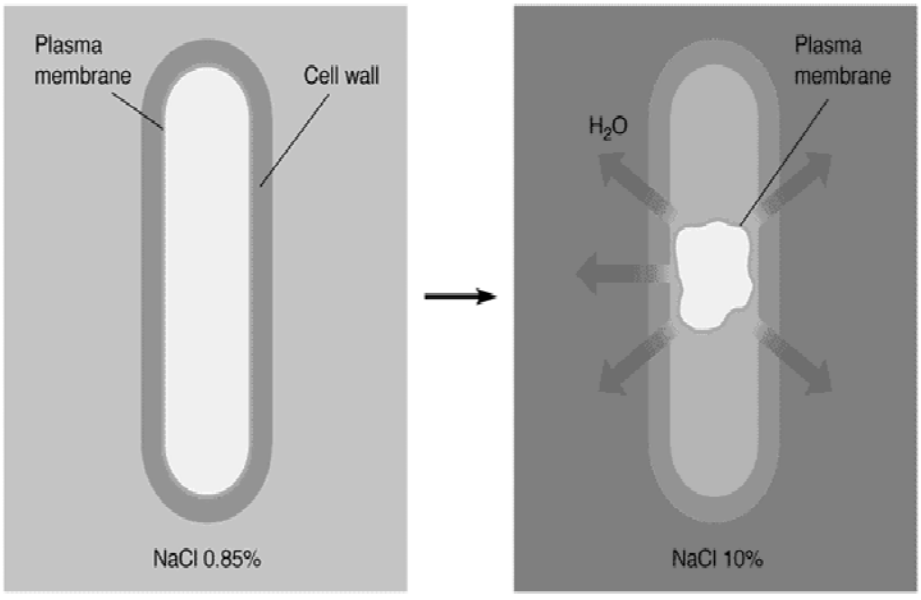


درجة الحموضة المناسبة لنمو الأحياء الدقيقة



تقانات الحفظ

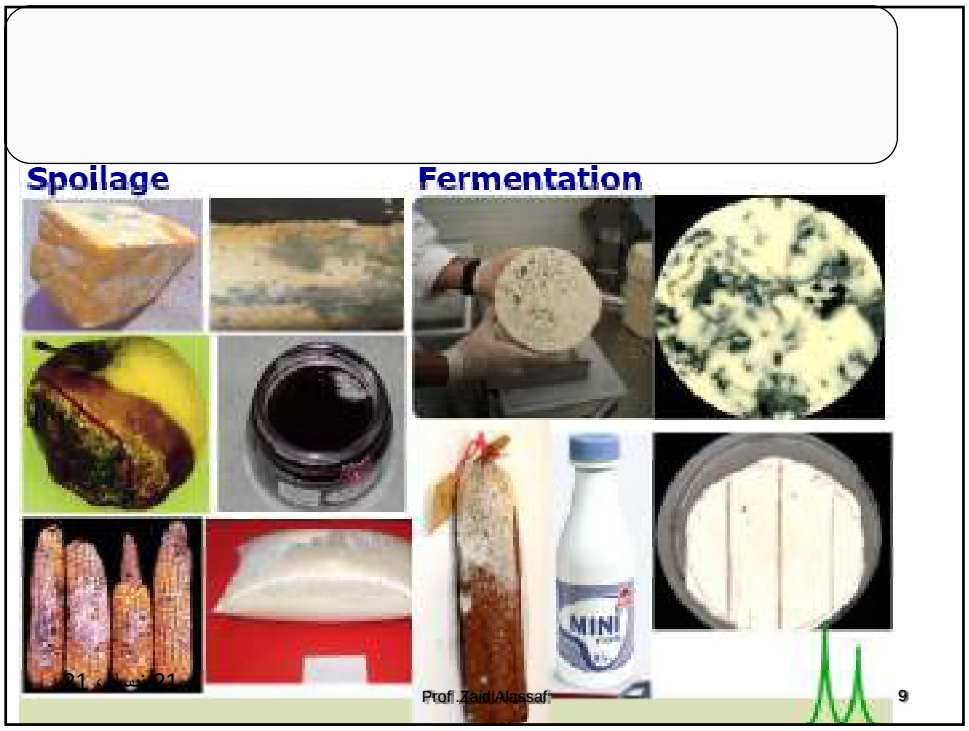
- Blanching — التبييض
- Refrigeration and Freezing — التبريد والتجميد
- Dehydration — التجفيف
- Pasteurization — البسترة
- Canning — التعليب
- Irradiation — التشعيع
- Preservation by using high concentration of salt — الحفظ باستخدام نسبة عالية من الملح
- Preservation by preservatives — الحفظ باستخدام المواد المضادة لنمو الأحياء الدقيقة



Normal cell in isotonic solution

Plasmolyzed cell in hypertonic solution

© BENJAMIN/CUMMINGS


Spoilage
Fermentation
MINI
Prof. Zaid Alassaf
9

Food Quality and Safety Needs
Food Safety Aspects
Per Væggemose Nielsen
Center for Microbial Biotechnology
Prof. Zaid Alassaf

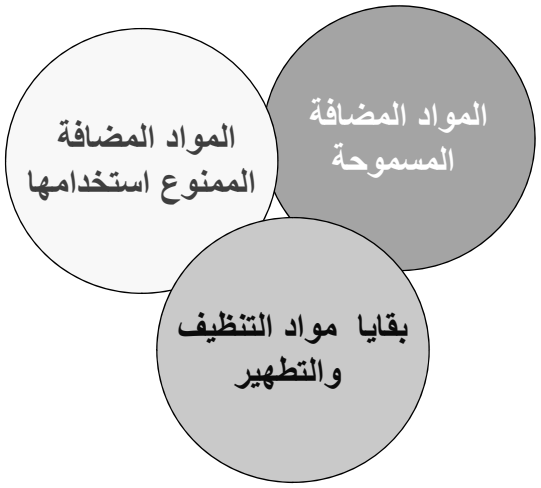
Antimicrobial Agents (AMA)

Anti-Microbial Agents (AMA)

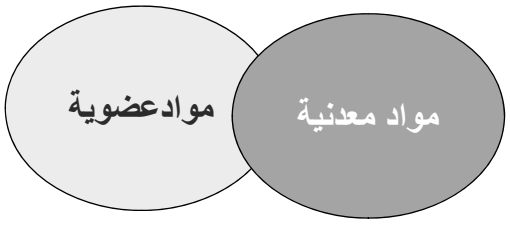
العوامل المضادة للجراثيم

- **تعريف**: مجموعة من المواد تضاف للغذاء لمنع نمو وتكاثر الجراثيم والفطور ..... وبالتالي منع فساد الغذاء بفعل الأحياء الدقيقة . **معظمها موقف لنمو الجراثيم وليست قاتلة وغالبيتها حامضي التفاعل.**

المواد ذات التأثير المضاد لنمو الأحياء الدقيقة



أنواع المواد الحافظة



العوامل المؤثرة في اختيار المضاد الجرثومي

- الفاعلية المضادة لمختلف الأحياء الدقيقة
- المحمول الجرثومي للغذاء
- pKa للمضاد الجرثومي
- pH الطعام
- تركيب الغذاء
- شروط التصنيع والتخزين
- الانحلالية
- الرائحة والطعم

Modified Henderson-Hasselbach

- pH = pKa + log ([ineffective form]/[effective form])
- pH = pKa + log ([ionized form]/[unionized form])
- pH - pKa = log ([ineffective form]/[effective form])
- pH - pKa = log ([ionized form]/[unionized form])

- **If pH is greater (Higher) than pKa, more of the acid is going to be in the ineffective form.**

How much is effective?

When pH = pKa then pH - pKa = 0.

The log of 1 = 0, thus [ineffective form]/[effective form] = 1

This means that 50% is in the effective form (when the pH = pKa).

When pH - pKa = 1 then [U]/[A]=10 or 9.09% is effective.

When pH - pKa = 2 then [U]/[A]=100 or 0.99% is effective.

pH vs Effectiveness

pH –pKa	log [U]/[E]	Ineffective]/[Effective]	% Effective
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
1.00	1.00	10	9.09
0.70	0.70	5	16.67
0.40	0.40	2.5	28.57
0.00	0.00	1	50.00
-0.30	-0.30	0.5	66.67
-0.40	-0.40	0.4	71.43
-1.00	-1.00	0.1	90.91
-1.40	-1.40	0.04	96.15
-1.70	-1.70	0.02	98.04
-1.88	-1.88	0.01	98.68

معامل التوزع
Distribution Coefficients

Distribution coefficient =

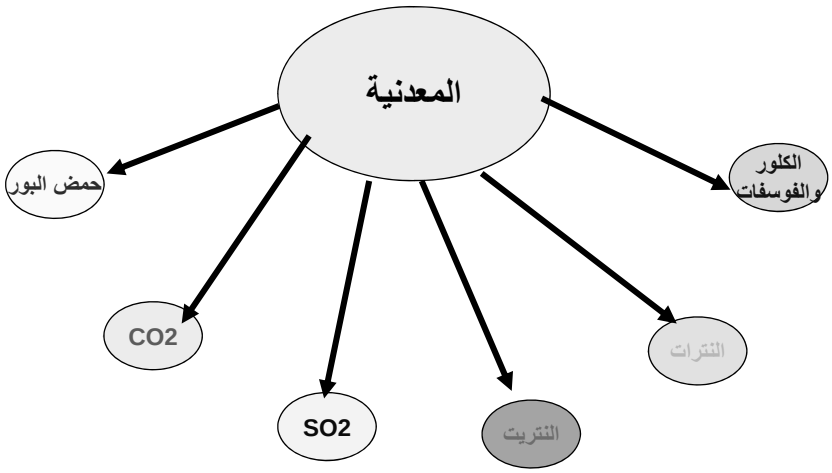
[Organic phase] /[Aqueous phase]

تركيز المادة في الطور العضوي مقسوماً على تركيز المادة في الطور المائي

معامل التوزع
Distribution Coefficients

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

المواد الحافظة المعدنية



الكلور والفوسفات

- كلور الصوديوم
- متعددات الفوسفات

المركبات الكبريتية

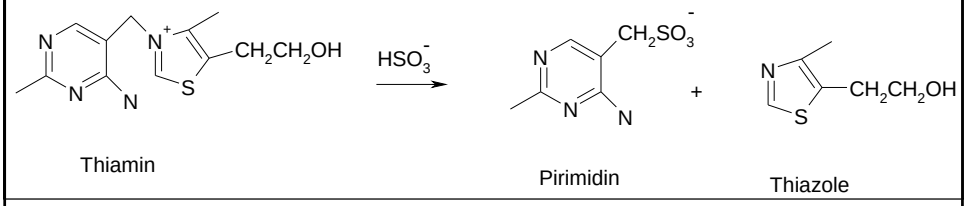
- بلا ماء حمض الكبريتي
- سلفيت الصوديوم
- بيسلفيت الصوديوم
- ميتا بيسلفيت الصوديوم
- سلفيت الكلسيوم

- SO_2 E 220
- Na_2SO_3 E 221
- $NaHSO_3$ E222
- $Na_2S_2O_5$ E223
- $CaSO_3 , 2H_2O$ E226

الصفات العامة

- ADI = 0.7 مقدرة في SO2
- يستخدم في الفواكه المجففة والعصائر والنبيذ.
- يستقلب تحت تأثير السلفيت أوكسيداز والسلفيت ده هيدروجيناز على شكل كبريتات تطرح باليول.
- يتفاعل بالعضوية بحال الاستعمال المديد ويشكل عدة مركبات مثال : تحت كبريتات , تشكيل S سلفونات (بروتين S سلفونات)
- يتداخل مع التيامين.
- يملك تأثيرا على الجراثيم والعفنات ضعيف على الخمائر.
- يملك تأثيرا قاصرا للون ومضادا للتأكسد.

تأثير مركبات الكبريت على Vit B1



Thiamin | Pirimidin | Thiazole

المعايرة

- تعتمد على تحول الـ pH بعد المعاملة بالماء الأوكسجيني

CO 2 E 290

- يتم استخدامه في المشروبات الغازية للحفاظ عليها من نمو البكتيريا، يعزز ثاني أكسيد الكربون النكهة ، ويعطي تأثيرا واخزا على اللسان ومظهرا فوارا للمشروبات.
- تثبيط نمو الهوائيات
- درجات الحرارة المنخفضة (4 درجة مئوية) والضغوط المرتفعة تزيد قابلية ثاني أكسيد الكربون للذوبان.
- يجب ألا تقل كمية ثاني أكسيد الكربون المستخدم عن 6g / L وفقًا للمواصفات السورية.
- فعال بشكل جيد على العفنات يثبط فعالية نازعات الكربوكسيل

E284 حمض البور

- استخدم للحفاظ على الزبدة والسمن ، ويستخدم في الوقت الحاضر في الكافيار. يتراكم في الأنسجة الدهنية ويسبب الإقياء ، وفقدان الشهية.
- يشكل معقدا مع فيتامين B6
- المعايرة: حمض البوريك هو حمض ضعيف. يمكن معايرته بإضافة الجلسرين. العديد من الأحماض العضوية تتداخل في هذه الطريقة.

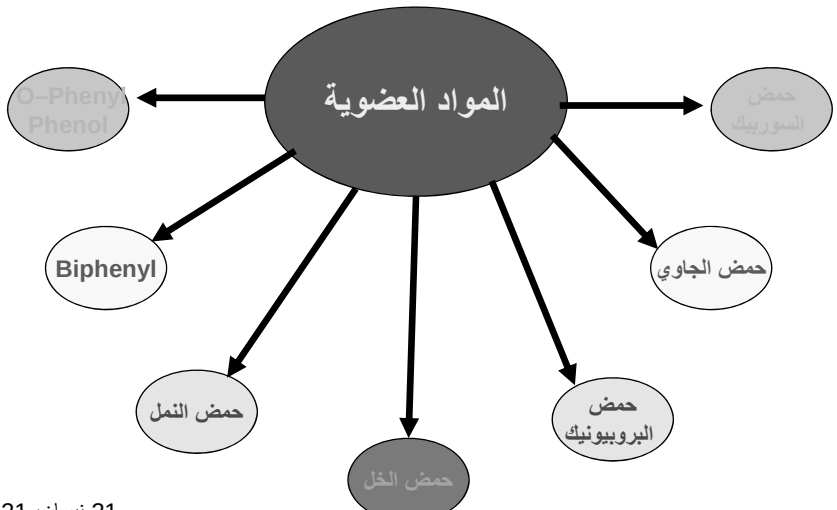
الطريقة المثالية تتضمن: - ترميد العينة

- استخلاص بالميتانول
- تشكيل مركب مع alkyl alizarin
- قياس الامتصاص spectrophotomete

مركبات الفلور

- الشكل الأكثر استعمالا فلور الصوديوم NaF
- يستعمل حاليا في معاجين الأسنان والعلكة
- يعاير بوساطة قطب نوعي
- تعاير مركبات الفلور بتحويلها إلى حمض الفلور
  - تعامل مع نترات التوريوم بوجود أليزارين سولفونات الصوديوم كمشعر

المواد الحافظة العضوية



حمض السوربيك وأملاحه Sorbic acid

$CH_3 - CH = CH - CH = CH - COOH$

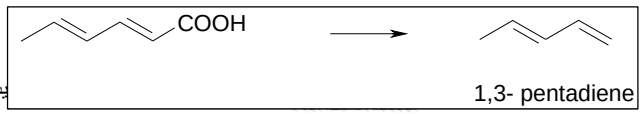
- حمض السوربيك E 200
- سوربات الصوديوم E 201
- سوربات البوتاسيوم E 202
- سوربات الكلسيوم E 203

حمض السوربيك وأملاحه

- سوربات الصوديوم والبوتاسيوم حلولان في الماء
- الملح الصودي أقل ثباتاً من البوتاسي
- المقدار المقبول 0.25 للحمض 2.5 للأملاح
- فعال على الخمائر والعفنات وبشكل أقل على الجراثيم
- الـ pH المناسب 6.5

الاستقلاب والسمية

- طريق الـ β Oxydation
- المقادير الكبيرة تؤدي فرط تصنيع بالكبد والكليتين
- حمض ايتيل نتروليك & 1 – 4 Dinitro 2 – methyl pyrol
- يستحسن عدم مشاركته مع مركبات الكبريت
- 0.5 % من سوربات البوتاسيوم يثبط انتاج الهيستامين من المتقلبات والكلبسيلات
- بعض الكائنات الحية الدقيقة مثل Pencillium roqueforti لديها القدرة على إزالة الكربوكسيل من حمض السوربيك وبالتالي تحويله إلى 1،3-بنتادين الذي لا يوجد لديه نشاط مضاد للميكروبات ويمكن أن يسهم في خلل في الجين.



يسان، 21

33

Sorbic acid

- تؤثر بكتيريا حمض اللبن الموجودة في النبيذ وترجع حمض السوربيك إلى sorbyl alcohol الذي يعطي بالنهاية ethoxylated hexadiene ، ذو الرائحة المميزة (أوراق الخبيزة)

Sorbic acid + EtOH, H+
(2, 4-hexadienoic acid) -------» Ethyl sorbate
Lactic acid bacteria
(EtOH)
Sorbyl alcohol ---------» Ethyl sorbyl ether
(2, 4 - hexadien - 1 - 01)
rearrangement, H+
(EtOH)
3,5- Hexadien -2-01 ~ 2, ethoxyhexa-3,5 diene

المعايرة

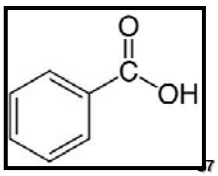
- المبدأ : تحويل حمض السوربيك إلى ألدهيد مالونيك

الحموض الدسمة المشبعة وأملاحها
الصودية والبوتاسية والكلسية

- حمض النمل , حمض الخل والخلات الثنائية , حمض البروبيونيك , حمض الكابريليك
- تضاف للغذاء أو تنتج أثناء التخمرات
- حمض الخل لا يؤثر في الفطور بعكس ثنائي خلات الصوديوم
- حمض البروبيونيك وأملاحه فعالة في الفطور
- حمض البروبيونيك فعال في الليستريا

حمض الجاوي وأملاحه
Acide Benzoique E210

- فعال على العفنات والجراثيم في pH < 4
- يثير حساسية عند الربويين وقليلي التحمل للأسبرين
- يوصى بأخذ الحذر عند استخدامه
- يشارك مع حمض السوربيك
- يسبب عوز Vit A
- يستعمل في المشروبات غير الكحولية بواقع 150ملغ / لتر والأغذية الحامضة



Sodium benzoate E211

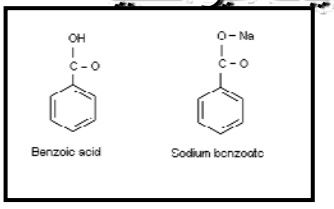
- بنزوات الصوديوم (mw = 144)
- مادة حافظة تضاف للغذاء ، مضادة للجراثيم والفطريات. تستخدم على نطاق واسع في الأطعمة الحمضية مثل المشروبات الغازية (حمض الكربونيك) والمربيات وعصائر الفاكهة والمخللات (الخل).
- كما تستخدم كمادة حافظة في الأدوية
- عندما تضاف بتركيز عال فإنه تؤثر في طعم العصير عادة ما يُسمح ببنزوات الصوديوم بتركيز يصل إلى 1.3 غ /ل من العصير.(لا يتجاوز 0.13 ٪)

الكشف

- الرائحة النوعية
- نقطة الانصهار 122C
- وسط الاستخلاص الكلوروفورم والإيتر الإيتلي

المعايرة

- شاردة البنزوات غير قابلة للذوبان في المذيبات غير القطبية بسبب شحنته السلبية.
- ومع ذلك ، في محلول حمضي ، يتم تشكيل حمض البنزويك. هذا محايد وغير قطبي تمامًا. علاوة على ذلك ، فهو قابل للذوبان في المذيبات غير القطبية



Nonpolar (dissolve organic solvent)

Polar (dissolve in water)

المعايرة

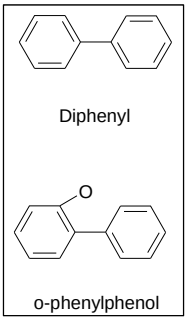
- يتم فصل حمض البنزويك عن كمية معروفة من العينة عن طريق الاشباع بالـ Nacl ومن ثم التحميض باستخدام HCl الممدد واستخلاص الكلوروفورم.

حمض الخل البرومي Bromide acetic acid

يتم استخدامه في بعض الأطعمة الخاصة (البيرة) وتتم مقايسته بتحديد البروم باستخدام كاشف sulfophochine الذي يعطي مركبا برتقاليا.

Diphenyl and o-phenylphenol
E230 – E 235

- فعالان في منع نمو العفنات على قشور الحمضيات (الليمون والبرتقال) تطبق عن طريق غمس الثمار في محلول 0.5-2٪ عند pH = 11.7
- المقايسة :



o-phenylphen: - التقطير في وسط حمضي
- استخلاصه بوساطة

di iso pentyl ether

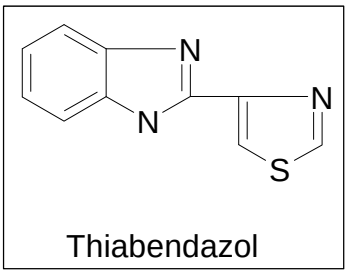
- تشكيل معقدة مع 4- امينوفينازون
- مقياس الطيف الضوئي 510 نم

diphenyl:

- TLC مكشاف الأشعة فوق البنفسجية

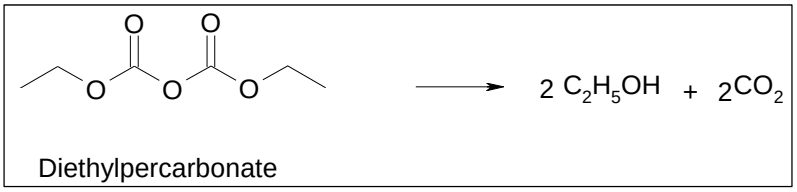
ثيابندازول

- فعال ضد العفنات التي تسبب العفن الأزرق على سبيل المثال.
  Penicillium italicum)
  (Pencillium digitatum
  يستخدم على سطوح قشور الحمضيات والموز.

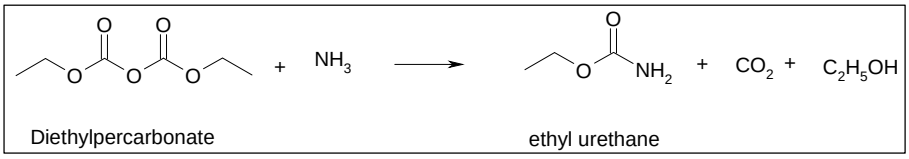


Diethyl (dimethyl) pyrocarbonate(DEPC, DMPC)

ديثيل (داي ميثيل) بيروكربونات (DEPC، DMPC)
نشاطها المضاد للميكروبات يغطي الخمائر والبكتيريا والعفنات
ثنائي إيثيل يتحلمه و يتحلل لغاز ثاني أكسيد الكربون والإيتانول



- في وجود أملاح الأمونيوم يمكن أن يتشكل ethyl urethane



- الإيثيل يوريثان هو مادة مسرطنة لم يعد مسموحًا استعمال DEPC في الأطعمة.
يجب استبداله ب DMPC لأن ميثيل اليوريثان ليس مسبباً للسرطان
يستخدم كلا المركبين في عصائر الفاكهة ، والنبيذ .

بعض الصادات Some antibiotics

E 235 Natamycin - ينشط ضد الخمائر والعفنات ويستخدم في معالجة سطوح الجبن والنقانق النيئة.

Nicin- E 234 : مضاد حيوي عديد الببتيد. فعال ضد الكائنات الحية ايجابية الجرام والأبواغ. يستخدم في الجبن والحليب المكثف.

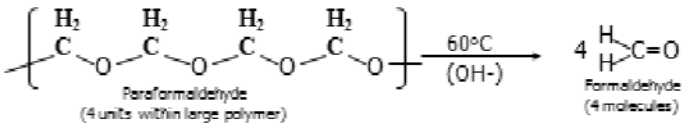
المواد المستخدمة في التعقيم والتطهير

الفورمول

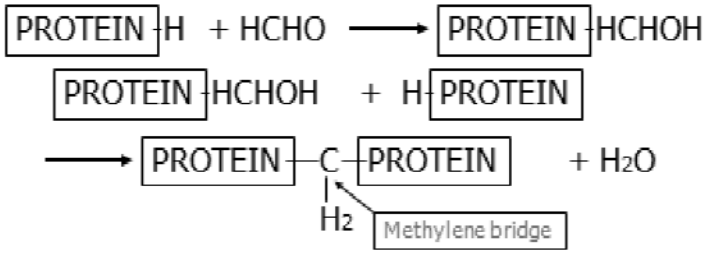
- محلوله المائي 30 % يدعى فورمالين
- واسع الطيف المضاد للجراثيم (الجراثيم , الخمائر , العفنات)
- يتطاير
- مخرش
- يملك تأثير مساندة مع مركبات الأمونيوم الرباعية
- صعب التخلص منه
- يتفاعل مع البروتين الخلوي للعضويات الدقيقة

Fixative mechanism.

Step 1: depolymerization of paraformaldehydes



Step 2: cross-link formation

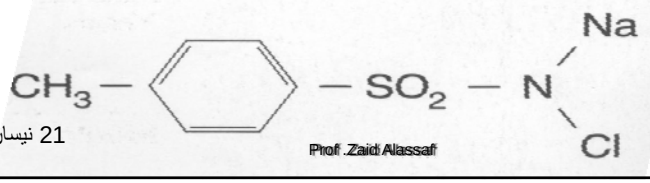


كشف الفورمول

- الفورمول + حمض الكروموتروبيك بوجود حمض الكبريت لون بنفسجي
- المعاملة مع 2 -4 دي نتروفينيل هيدرازين
- رشاحة + فينول مئوي + حمض الكبريت تعطي طبقتين

Active Chlorine

$$NaOCl \longrightarrow NaCl + 1/2O_2$$



الكلورين الفعال

- مضاد جرثومي واسع الطيف في pH مابين 5 – 7
- فعال على الجراثيم والخمائر والفطور
- فعاليته المضادة للجراثيم تزداد في pH قلوي
- سيء الرائحة
- صعب الإزالة
- يملك تأثير مؤكسد غير عكوس

كشف الكلورين

- تفكيك يودور البوتاسيوم وتحرير اليود
- المعاملة بدرجة حرارة 5 م مع حمض الكبريت الحاوي على كلور القصديري

(حمض كبريت ممدد 75 % & 0.025 % كلور القصديري)

تبدي الطبقة العلوية عندما تتعرض للأشعة فوق البنفسجية تألقاً أخضراً

Hydrogen Peroxide

$$H_2O_2 \longrightarrow H_2O + 1/2O_2$$

$$1/2O_2 + H_2O \longleftarrow H_2O_2$$

$$\downarrow$$

$$O_2$$

$$H_2O_2 \longrightarrow H_2O + O$$

$$H_2O_2 \longrightarrow H_2O + O$$

الماء الأوكسجيني

- يستعمل لتطهير عبوات الحليب المستعملة في UHT
- يخرب العصيات والأبواغ
- تراكيزه المستخدمة ما بين 25 – 50 %
- يؤكسد الأجهزه الحيوية الفعالة للخلايا الجرثومية

كشف الماء الأوكسجيني

محلول لأحد أملاح التيتان

+

هلامة النشا

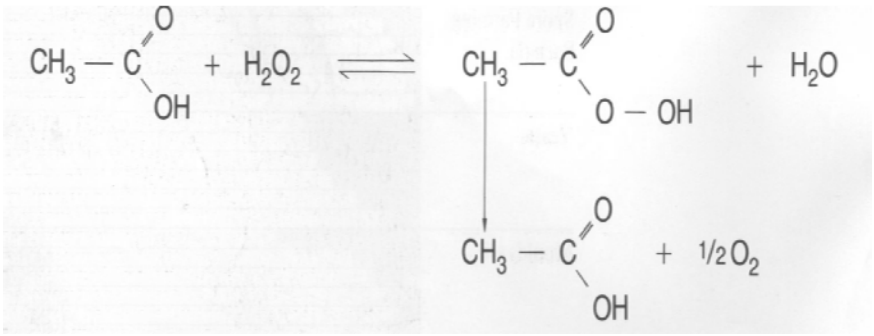
+

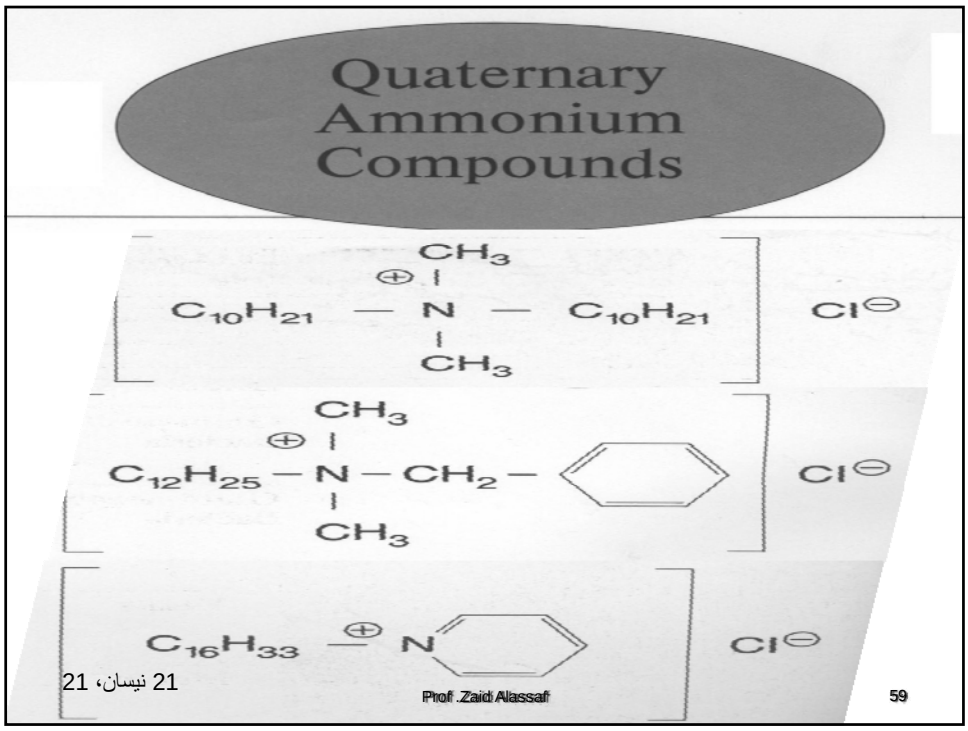
الماء الأوكسجيني

↓

معقد أصفر 415 نم

Peracetic Acid





مركبات الأمونيوم الرباعية

- فاعلة على سلبية الغرام بتراكيز عالية وعلى الايجابية بتراكيز أقل .
- لا تؤثر على الأبواغ
- ليس لها رائحة مخرشة ولكنها مخرشة للجلد
- لا تأثير مخرش على المعادن والبلاستيك
- تترسب على السطوح
- تستخدم في مجال من الـ pH بين 4 – 8
- خافضة للتوتر السطحي , تملك فعالية مثبطة للأنزيمات , ماسخة للبروتين الخلوي تؤدي لتحرر مكونات الخلية

كشف مركبات الأمونيوم الرباعية

تمزج الأخيرة بزرقة البروموفينول

+

استخلاص بوساطة مزيج أسيتون ماء

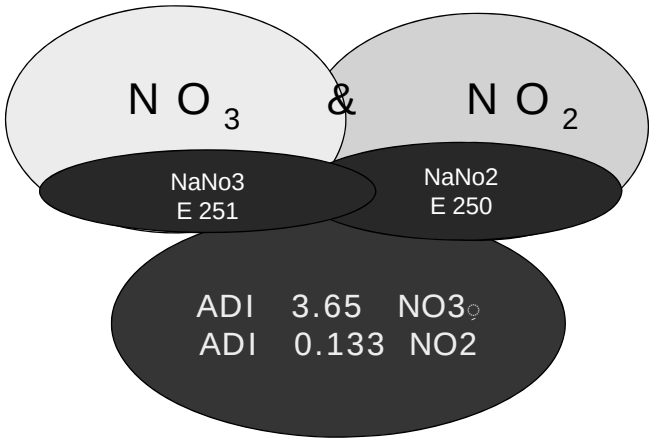
+

استخلاص بثاني كلور الميتان

↓

لون أزرق 608 م

النترات والنتريت



تواجد ومصادر المركبات النترية

- تواجد النترات في بعض الأغذية

البندورة	150 - 300	ملغ / كلغ
السبانخ	1000 – 4000	= =
الجزر	1000 - 2000	= =
الفجل	يصل إلى 9000	= =
الفواكه ذات النوى	5	= =
البقوليات	< 4000	= =

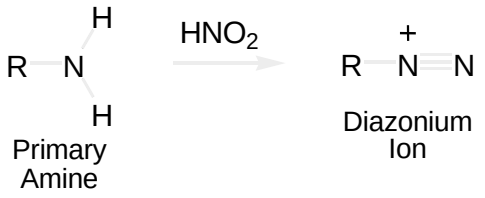
مصادر الوصول للغذاء

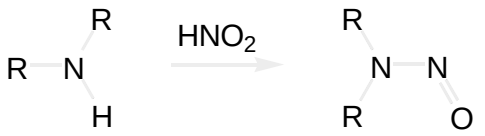
- التربة
- الأسمدة
- مياه الري

الدور الفيزيولوجي

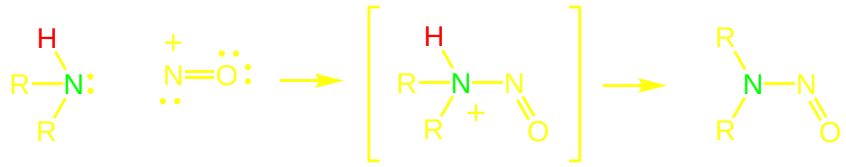
- تشكيل خضاب الدم المبدل **Methemeoglobinemies**
- تشكيل مركبات **N - Nitrosamines**

اتحاد النتريت مع الأمينات



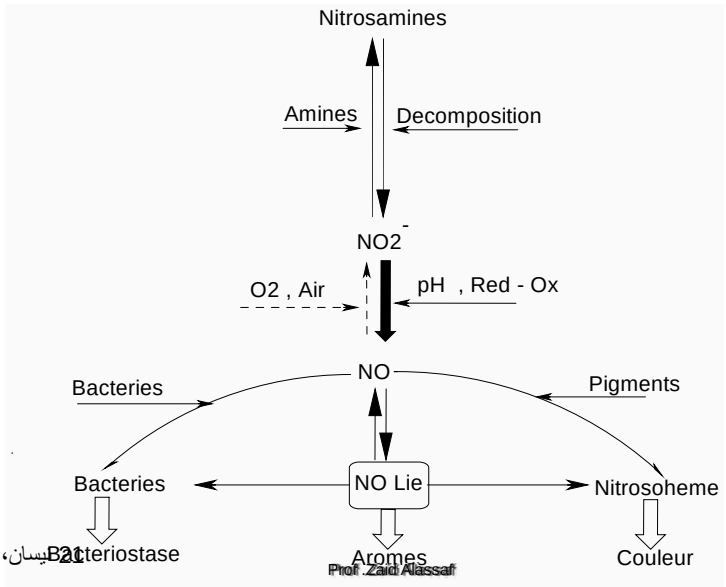


تشكيل نتروزأمين من أمين ثانوي



بعض المركبات النتروزية

الدور الصناعي



دور النتريت في لون اللحوم

$$NO_3^- \xrightarrow{-2e + 2H^+} NO_2^- + H_2O$$

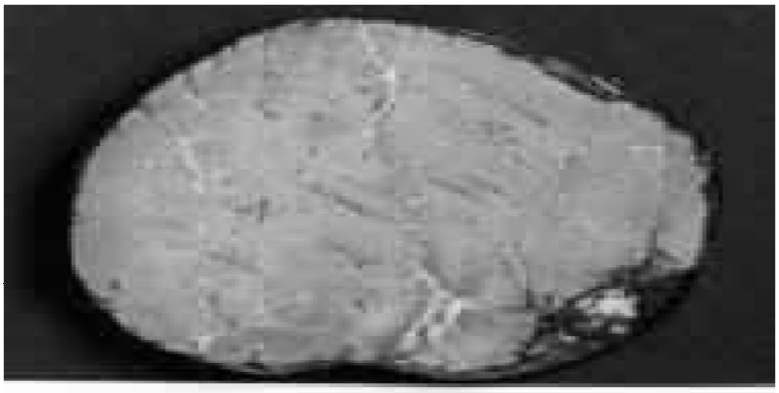
$$NO_2^- \xrightarrow{2H^+} NO^+ + H_2O$$

$$NO^+ + \text{Hemoglobine } Fe2 \longrightarrow \text{Nitrosohemoglobine } Fe3$$

$$\text{Nitrosohemoglobine } Fe3 \longrightarrow \text{Globine} + \text{Nitrosoheme}$$

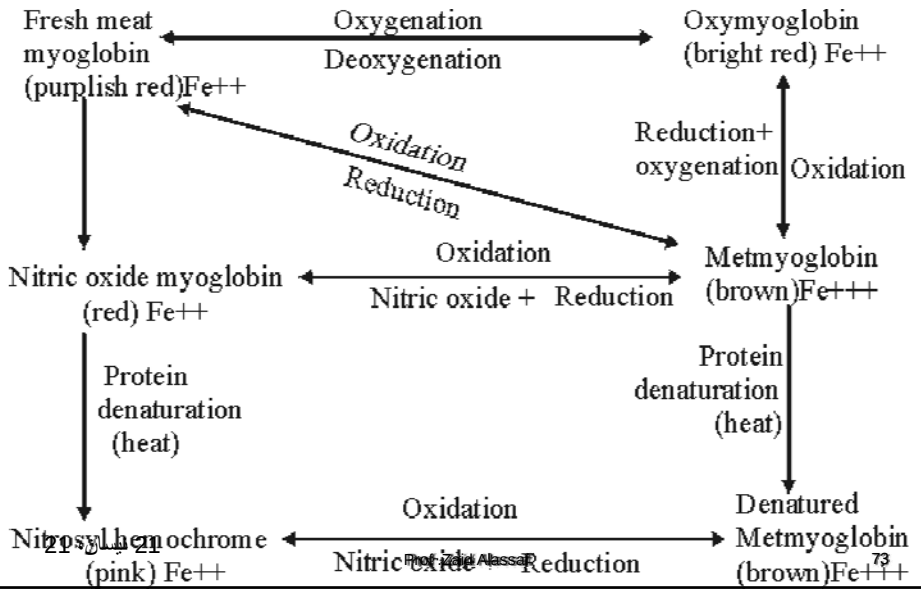
دور المركبات النترية في تطور لون اللحوم

دور النتريت في الحفاظ على لون اللحم

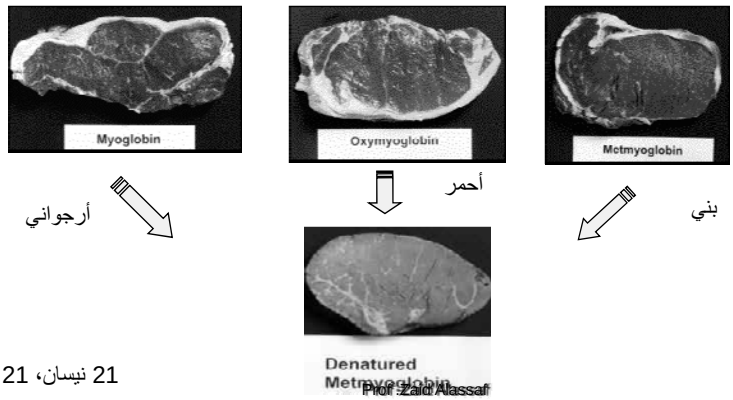


Nitrosylhemochrome

تحول لون اللحوم



تحولات الميوغلوبين



استخلاص النترات والنتريت

- لا يجوز الاستخلاص في pH > 5 يتطلب بين 9 – 10
- يستخدم البوراكس لتحقيق الـ pH المناسب

محاليل الاستخلاص

- محلول (1)

محلول بوراكس 5 % بورات الصوديوم المحتوية 10 جزيئات ماء

- محلول (2)

محلول مائي لفروسيانور البوتاسيوم 106 غ / لتر
$K_4[Fe(CN)_6].3H_2O$

- محلول (3)

خلات التوتياء 220 غ $Zn(CH_3COO)_2 , 2H_2O$
حمض الخل 30 مل
ماء حتى 1000 مل

مراحل الاستخلاص النترات والنتريت

يدخل في وعاء مخروطي التالي :
10غ أخيذة + 5 مل من محلول البوراكس
&
60 – 70 مل ماء بدرجة 70 – 80 م
2 مل فيروسيانور و 2 مل خلات التوتياء
يخلط المحتوى ويترك ليبرد
ينقل لبالون معاير100مل ويكمل الحجم بالماء المقطر
يرشح
الرشاحة تحوي النترات والنتريت

الكواشف المطورة للتفاعل الملون للنتريت

- محلول (1)

2 غ سلفانيلاميد 1000مل حمض كلور الماء 10 %

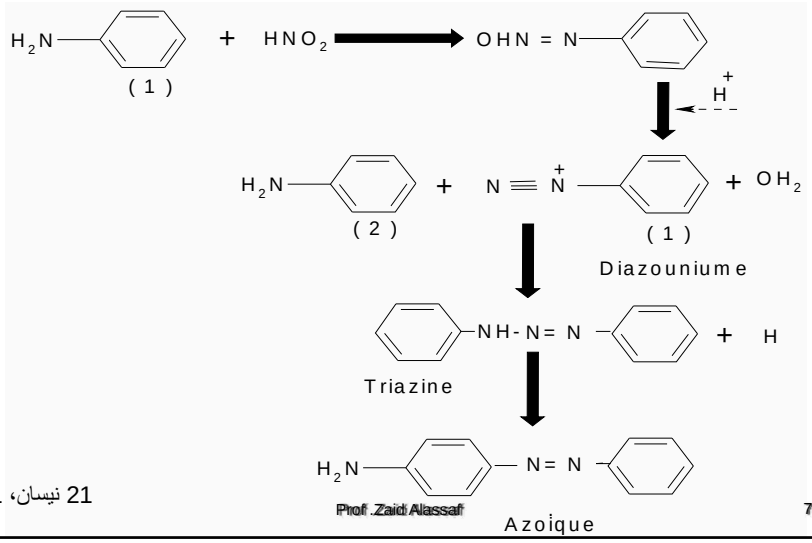
- محلول (2)

حمض كلور الماء 5 نظامي

- محلول (3)

100 ملغ من Chlorhydrate de N – naphtyl – ethylenediamine
في 100 مل ماء مقطر

معايرة النتريت



تطوير التفاعل الملون

يدخل في بالون معاير 100 مل أخيذة 10 من الرشاحة

+

60 مل ماء مقطر

+

10مل محلول سلفانيلاميد & 6 مل حمض كلور الماء

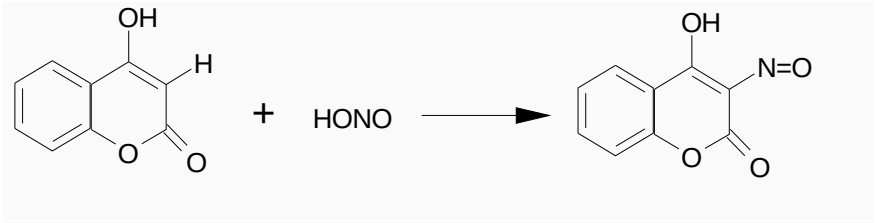
يمزج ويترك مدة 5 دقائق في الظلام

+

2 مل من محلول نفتيل إيثلين دي أمين

ويكمل الحجم بالماء وتقرأ الكثافة الضوئية طول موجة 538 نم

المعايرة باستخدام هيدروكسي 4 - كومارين



Nitroso - 3 Hydroxy - 4 Coumarine

معايرة النترات

- الارجاع إلى نتريت باستخدام الكادميوم المعدني

محلول الوقاء pH 9.6

20مل حمض كلور الماء في 500 مل ماء

&

10 غ EDTA

55 مل أمونيوم مركز

يكمل بالماء المقطر حتى لتر

شكراً

Thank You