

الفينولات الطبيعية كنز المضافات الغذائية متعددة الوظائف

د | محمود عمار محمد عمار^١ د | أسماء محمد حنيت^٢

١- باحث أول بمركز البحوث الزراعية - معهد بحوث الصحة الحيوانية بأسيوط

٢- باحث مساعد بمركز البحوث الزراعية - معهد بحوث الصحة الحيوانية بأسيوط

تظل سلامة الغذاء أهمية قصوى للمنتجين والمستهلكين على السواء، حيث يهتم كلاهما بتلافي المخاطر التي قد تنتج عن طريق الغذاء الغير مأمون. علاوة على ذلك، فإن صناعة الأغذية والطلب المتزايد على تخزين المواد الغذائية والحفاظ عليها على المدى البعيد قد خلق الحاجة إلى تطوير طرق يمكنها بسهولة الحفاظ على الأغذية وسلامتها خلال رحلتها من الإنتاج إلى المائدة. لذلك توجد دائما هناك حاجة ملحة إلى مواد طبيعية تتميز بكونها صديقة للبيئة، اقتصادية التكلفة وصحية و لها خصائص مضادة للميكروبات الممرضة. في الآونة الأخيرة سجلت الدراسات ازدياد مقاومة البكتريا للمواد الحافظة التقليدية، وقد اعزى الباحثون ذلك إلى زيادة قدرة البكتريا على تحطيم المضادات البكتيرية عن طريقة تنشيط بعض الإنزيمات التي تعمل على تقليل أو تغيير نفاذية غشاء جدار الخلية البكتيرية للمضاد البكتيري، كما تعمل بعض أنواع البكتريا على عمل تغيير أو تعديل في البروتين الذي يمثل في اغلب الأحيان الهدف الرئيسي للمضادات البكتيرية وبالتالي فشل عملها. والجدير بالذكر أيضا أن المواد الحافظة التقليدية تعتبر مواد كيميائية لها آثار سلبية على صحة المستهلك على المدى البعيد، لذلك تزايد الاهتمام بالمركبات الطبيعية المستخلصة من النباتات ومنها القلويدات و الفينولات التي تمتاز بفاعلية بيولوجية عالية، حيث أن لها تطبيقات متنوعة وخاصة في تحسين جودة الغذاء وحفظ الأغذية والتي يمكن أن تساهم في منع الخسائر الاقتصادية الناتجة عن فساد وهدر الأغذية.

١- الفينولات الطبيعية و مصادرها

تعتبر الفينولات نواتج الأيض الثانوية للنباتات، الأساسية لاستجابة دفاع النبات ضد الضغوط الحيوية وغير الحيوية، فهي تعمل كمضادات للميكروبات، مبيدات للآفات الطبيعية، مواد الإشارة، جاذبات الملقحات، عوامل الحماية ضد الأشعة فوق البنفسجية للأحيائية والمواد العازلة ومكونات جدار الخلية وبالتالي فهي تشكل أكثر مجموعة من المواد الكيميائية الحيوية وفرة في الأطعمة النباتية، لذلك فهي تختلف اختلافاً كبيراً في التركيب الكيميائي والوظيفة اعتماداً على نوع النبات، وهذا يجعلها مفيدة لوظائف متعددة. لا توفر الفينولات الحماية الحيوية فحسب، بل تساعد أيضاً في مواجهة التدهور الكيميائي الحيوي والفيزيائي للأغذية وتعزيز مدة الصلاحية والجودة الغذائية. ومن أمثلة الفينولات: ريسفيراترول المتوفر في العنب والنبيذ الأحمر وحمض الإيلاجيك ومشتقاته من التوت، والكرمين من الكركم، وأحماض الروزمارينيك والإيلاجيك من الأعشاب والتوابل. كما تعتمد النكهة واللون والجودة الغذائية للأطعمة إلى حد كبير على تركيباتها الفينولية وتحولات مختلفة للمركبات الفينولية خلال مراحل ما بعد الحصاد. هناك ما يقرب من ٨٠٠٠ مركب فينولي وبولي فينولي معروف حالياً بسمات هيكلية فينولية نموذجية. ومع ذلك، فإن مصطلح البوليفينول يستخدم مع مجموعات فرعية مختلفة من الأحماض الفينولية والفلافونويدات التي تختلف اختلافاً كبيراً في البنية والاستقرار والتوافر البيولوجي والوظائف الفسيولوجية المتعلقة باستجابة دفاع النبات وربما على صحة الإنسان. تتרכب الفينولات من حلقة عطرية متصل بها مجموعة على الأقل من الهيدروكسيل

(OH)، وتنقسم حسب عدد هذه الأخيرة إلى: فينولات أحادية تحتوي مجموعة هيدروكسيل واحدة أهمها: حامض الكيمورك والسالسليك، فينولات ثنائية بها مجموعتين من الهيدروكسيل أهمها حامض الكافيك وحامض الجنتستك، فينولات عديدة وهي تمثل الجليكوسيدات، مركبات التينينات، ومركبات اللجنينات وحامض الجاليك. تتراوح هذه المركبات من الناحية الهيكلية من جزيء الفينول البسيط إلى البوليمرات المعقدة عالية الوزن الجزيئي. أكثر مجموعات الفينولات شيوعاً وتوزيعاً هي الأحماض الفينولية والفلافونويدات، والتي تستخدم في حفظ الأغذية وإدارة الأمراض البشرية المحتملة، مما جعل للفينولات دور مهم في تطوير الأطعمة الوظيفية وجعلها تعمل كاستراتيجية تكميلية للأدوية الصيدلانية لإدارة المراحل المبكرة من الأمراض المزمنة الرئيسية مثل أمراض القلب والأوعية الدموية والسكري والسرطان، وبذلك أصبحت الفينولات مصادر وقاية من هذه الأمراض وساهمت في توفير بدائل منخفضة التكلفة للأدوية في مراحل لاحقة من المرض غير ميسورة التكلفة في العديد من البلدان الأقل نمواً. تشمل الأحماض الفينولية نوعين رئيسيين، حمض البنزويك ومشتقات حمض السيناميك. فمشتقاتها هي الأحماض الفينولية السائدة في النباتات. هناك العديد من الفينولات الحرة والمقيدة، والتي يمكن إطلاقها بواسطة التحلل المائي الحمضي أو القلوي أو الإنزيمات. تم تحديد أكثر من ٢٠٠٠ من مركبات الفلافونويد وتم تمييزها في مجموعات فرعية مختلفة مثل الأنثوسيانين والفلافان-٣-أولس والفلافون، الفلافانول، والفلافونول.

تعتبر المصادر النباتية هي خزانات هذه المواد الفينولية حيث تحتوي على الفينولات الطبيعية داخل خلاياها وأنسجتها المختلفة حيث تتركز في الأوراق، الأزهار، الثمار والجذور، كما توجد في الأعضاء الساقية المتحورة من أجل التخزين والمطمورة في التربة الزراعية. يتم استخلاص الفينولات وتنقيتها بطرق المعالجة المناسبة والتقنيات الحديثة من مصادرها الخام أو تصنيعها كيميائياً. ولما تمتلك تلك المواد من الوظائف البيولوجية والكيميائية يمكن الاستفادة بها كمضادات لبعض البكتيريا الممرضة، كما يمكن تحفيز تأثيرها ضد البكتيريا الممرضة بإضافة بعضها إلى بعض.

٢- الفينولات في غذائنا

لا تستطيع الحيوانات، أو البشر، تخليق الفينولات في أنسجتها ولذلك لا تستمدّها إلا من استهلاك نظام غذائي نباتي أو إضافتها إلى نظام غذائي ذي أصل حيواني. إلا أنه يمكن اعتبار المركبات الفينولية جزءاً لا يتجزأ من النظام الغذائي للإنسان نظراً لانتشارها على نطاق واسع في كل أنسجة المملكة النباتية، بما في ذلك الفواكه، الخضروات، الحبوب، البقوليات كما تتوفر بتركيزات مرتفعة في الشاي الأخضر، الردة (الناتجة من الحبوب الغذائية وبعض البذور الزيتية والخضروات)، وكذلك حبوب القهوة وحبوب الكاكاو وتعد المستحضرات الطبية حالياً أحد مصادر الفينولات. يبلغ متوسط ما يتناوله الفرد يومياً من المركبات الفينولية نحو جرام (١)، ويتم أيضاً معظم الفينولات النباتية عن طريق ميكروبات القولون قبل الامتصاص، ولكن يمكن امتصاص كمية أقل مباشرة في الجزء العلوي من الجهاز الهضمي. كما تعدل بكتيريا الأمعاء النشاط البيولوجي للفينولات الغذائية من خلال آليات مختلفة، وهذه العملية الأيضية هي شرط أساسي للامتصاص. وتعتمد طريقة العمل والتأثيرات النظامية من الفينولات الغذائية إلى حد كبير على العمل التآزري وتتأثر بعوامل أخرى موجودة في النظام الغذائي.

٣- الفينولات كمضادات الأكسدة

ترجع العديد من التأثيرات الوقائية الصحية للمركبات الفينولية إلى خصائصها المضادة للأكسدة ، الفيروسات ، البكتيريا ، الفطريات وتضادها للسرطان ولالتهابات، بالإضافة خواص بيولوجية أخرى. كما يمكن للفينولات القيام بأدوار وظيفية عديدة عند إضافتها للأغذية . فبالإضافة إلى تعزيز القيمة الغذائية للأطعمة حيث تعد مصادر هامة للأحماض الفينولية ، والفلافونويد، والكومارين فإن نشاطها المضاد للأكسدة يؤخر ترنخها وبالتالي تقلل تكوين منتجات الأكسدة السامة ، وتحافظ على الجودة الغذائية ، وتطيل العمر الافتراضي للمنتجات. فقد أصبحت مضادات الأكسدة الطبيعية التي يتم الحصول عليها من المواد الصالحة للأكل والمنتجات الثانوية الصالحة للأكل محل اهتمام متزايد نظراً لمخاوف السلامة والقيود المفروضة على استخدام مضادات الأكسدة الاصطناعية. تعمل الفينولات كمضادات للأكسدة عن طريق كسح الأكسجين المفرد أو الشوارد الحرة (Free radicals) في الخلايا. كما تختلف إمكانات مضادات الأكسدة بشكل كبير بين الفينولات بسبب تركيبها الكيميائي، فالأحماض المختلفة لها أنشطة مختلفة مضادة للأكسدة. تعود الخصائص المضادة للأكسدة للفينولات أساساً إلى قدرتها على التبرع بالهيدروجين من مجموعات الهيدروكسيل الموضوعة على طول الحلقة العطرية وهو ما يعرف بتنظيف الشوارد من أجل إنهاء أكسدة الشوارد الحرة (Free radicals) للدهون والجزينات الحيوية الأخرى. الفينولات الأحادية أقل فاعلية من كاسحات الشوارد التي تتبرع بالهيدروجين من البوليمر. تحارب الفينولات أيضاً الشوارد الحرة من خلال تحفيز استجابات إنزيم مضادات الأكسدة، لذلك تتلقى الفينولات النباتية اهتماماً متزايداً بتصميم أغذية وظيفية لمكافحة البيئة والأمراض المرتبطة بالأكسدة التي يسببها نمط الحياة.

٤- الفينولات كمضادات ميكروبية

يُعزى تأثير المركبات الفينولية المضاد للميكروبات إلى الأضرار الهيكلية والوظيفية التي تحدثها هذه المركبات في الغشاء السيتوبلازمي للميكروبات (٢ و ٣) وذلك عن طريق التأثير على جدار الخلية و اختراقها و بالتالي أحداث أضرار في السيتوبلازم و موت الخلية . ففي دراسة بقسم العلوم الإحيائية بجامعة بغداد وجد أن الفينولات لها تأثيراً تثبيطياً ضد الاستاف اورييس Staph. aureus ، السالمونيلا تيفي Salmonella typhi ، الباسيلس سبتيلس Bacillus subtilis أعلى مما أحدثه المضادات الحيوية الضابطة للتجربة . كما ثبت أن بعض المركبات الفينولية الموجودة في بعض النباتات التي تستخدم كتوابل لها تأثير مضاد للميكروبات مثل بيتا كيو مورك p-coumaric الذي يضاد ميكروبات الباسيلس سيرس، الاستاف اورييس والأشيريشيا كولاي E. coli, Staph. aureus, Bacillus cereus ، كما وجد أن حمض السيناميك والهيدروكسي سيناميك هما العاملان الفعال الذي يؤخر التدهور الجرثومي للمنتجات الطازجة و ان تلك الفاعلية تضاد البكتريا سالبة وموجبة الجرام. من المركبات الفينولية الأخرى التي لها تأثير مضاد للميكروبات، التانينات وحمض التانيك والذي يثبط سالمونيلا انترتيدس وليستريا مونوسيتوجينس (٤) في دراسة لفريق بحثي(٥) تبين أن الاستخدام المباشر للفينولات بتركيز ١١٠٠ ميكروجرام/مللى يثبط سالمونيلا تيفيموريوم، وتبين أيضاً في هذه الدراسة أن البكتريا موجبة الجرام (الليستريا) أكثر حساسية للفينولات من البكتريا سالبة الجرام (سالمونيلا تيفيموريوم). كما أجريت عدة دراسات على

الثيمول وأظهرت أن هذا المنتج الفينولي يظهر نشاطاً مضاداً للميكروبات ضد طيف واسع من البكتيريا سالبة وموجبة الجرام (٦,٧,٨). وفي إحدى الدراسات الحديثة (٩) وجد أن الحد الأدنى للتركيز المثبط (MIC) من الثيمول ضد *S. Typhimurium* كان ٧٥٠ مجم / لتر ، ان اختلال سلامة الغشاء السيتوبلازمي للبكتيريا هي الآلية التي يعمل الثيمول ضد *S. Typhimurium*. في حين ان دراسة أخرى (١٠) أظهرت أن ٥ مركبات عضوية طبيعية كانت فعالة ضد البكتيريا سالبة الجرام *E. coli* و *S. Typhimurium* بكفاءة بالترتيب التالي

thymol > carvacrol > eugenol > cinnamic acid:

حديثاً ، درس فريق من الباحثين (١١) النشاط المضاد للميكروبات لمكونات الزيت العطري ضد بعض أنواع البكتيريا، وتبين أن أكثر مكونات الزيت فعالية هي الثيمول (تأثيره المميت للجراثيم بنسبة ١٠٠ جزء في المليون). كما وجد آخرون (١٢) أنه عندما يعالج وسط نمو البكتيريا بالثيمول ، فإن ٠,٣ ملي مولار من الثيمول يوقف نشاط بكتيريا الليستريا مونوسيتوجينز *L. monocytogenes* خلال أول ٢٠ دقيقة من التعرض له ، وكان وقت تعطيل الدورة اللوغاريتمية الأولى للتعداد الميكروبي ١٥,٥٨ دقيقة. وفي الوقت نفسه ، كما أفادت دراسة حديثة (١٣) أن قيم MIC للمواد الطبيعية (حمض الجاليك ، ميثيل جاليت ، إيثيل جالات ، بروبيل جاليت ، أوكثيل جاليت ، كارفاكرول ، ثيمول ، ويوجينول) ضد السيدوموناس إيرجينوزا *P. aeruginosa* تتراوح من ٣٠٠ إلى ٢٤٠٠ ميكروجرام / مل.

في دراسة أخرى في ذات الصدد (١٤) تبين أن النشاط المضاد للميكروبات للكارفاكرول والثيمول المغلفان بالكبسولات الميكرونية ، وهما مركبات فينولية تعد مكونات رئيسية للزيوت الأساسية ذات نشاط معروف كمضاد للميكروبات، من خلال إنشاء مستحلبات من المركبات وتطبيقها على فيلم بوليمر. كان الحد الأدنى للتركيز المثبط (MIC) من الثيمول ١٢٥-٢٥٠ جزء في المليون وكان MIC للكارفاكرول ٧٥-٣٧٥ جزء في المليون ضد *E. coli* O157: H7 ، *Staph. aureus* و *L. innocua* و *Saccharomyces cerevisiae* و *Aspergillus niger*. بينما في عمل بحثي لفريق آخر (١٥) تبين ان الحد الأدنى MIC50 كان (300 جزء في المليون) للكارفاكرول والثيمول ضد *Salmonella spp.*

مما سبق يمكن القول ان الفينولات الطبيعية يمكن ان تصبح في الغد القريب مضافات غذائية متعددة الوظائف لتحل محل المضافات الصناعية ذات الاثار السلبية على الصحة العامة ، الأمر الذي يتطلب العمل البحثي الدؤوب لوضعها حيز التطبيق.

المراجع

- ١- ا.د. محمد كمال السيد يوسف و زينب هارون محمد التارقي : دور المواد المضادة للتغذية في تغذية الإنسان - مجلة أسيوط للدراسات البيئية - العدد الثامن والعشرون- يناير ٢٠٠٠ - ص ٥٥ : ٨٨
- ٢- مثنى جاسم محمد :دراسة التأثير البايولوجي للقلويدات والفينولات المفصولة من نبات السذاب على عدد من الجراثيم السالبة والموجبة لصبغة الجرام - مجلة تكريت للعلوم الصرفة - مجلد 11 - عدد (١) - ٢٠٠٦

- 3- Sikkema, J.; De Bont, J. A. M. and Poolman, B. (1995): Mechanisms of membrane toxicity of hydrocarbons. Microbiol. Rev. 59: 201–222.
- 4- Beuchat, L. R. (2001): Control of foodborne pathogens and spoilage microorganism by naturally occurring antimicrobials. In Microbial Food Contamination C. L. Wilson and S. Droby eds. (CRC Press. London), pp. 149-169.
- 5-Ravichandran, M.; Hettiarachchy, N. S.; Ganesh, V.; Ricke, S. C. and Singh, S. (2011): Enhancement of antimicrobial activities of naturally occurring phenolic compounds by nanoscale delivery against *Listeria monocytogenes*, *Escherichia coli* O₁₅₇: H₇ and *Salmonella* Typhimurium in broth and chicken meat system. J. Food Safety. 31(4) 462–471.
- 6-Singh, B.; Falahee, M. B. and Adams, M. R. (2001): Synergistic inhibition of *Listeria monocytogenes* by nisin and garlic extract. Food Microbiology. 18: 133–139.
- 7-Burt, S. A. and Reinders, R. D. (2003): Antibacterial activity of selected plant essential oils against *Escherichia coli* O₁₅₇:H₇. Letters in Appl. Microbiology, 36: 162–167.
- 8-Gaysinsky, S.; Davidson, P. M.; Bruce, B. D. and Weiss, J. (2005): Growth inhibition of E. Coli O157:H7 and *Listeria monocytogenes* by carvacrol and eugenol encapsulated in surfactant micelles. J. Food Protect. 68:2559–2566.
- 9-Chauhan, A. K. and Kang, S. C. (2014): Thymol disrupts the membrane integrity of *Salmonella* ser. Typhimurium in vitro and recovers infected macrophages from oxidative stress in an ex vivo model. Res. Microbiol. 165 (7): 559-65.
- 10-Olasupo, N. A.; Fitzgerald, D. J.; Gasson, M. J. and Narbad, A. (2003): Activity of natural antimicrobial compounds against *Escherichia coli* and *Salmonella enterica* serovar Typhimurium. Letters in Appl. Microbiology. 37 (6) 448–451.
- 11-Silva-Angulo, A. B.; Zanini, S. F.; Rosenthal, A.; Rodrigo, D.; Klein, G. and Martínez, A. (2015): Comparative study of the effects of citral on the growth and injury of *Listeria innocua* and *Listeria monocytogenes* Cells. PLoS ONE 10: e0114026.

- 12- Mazurova, J.; Kukla, R.; Rozkot, M.; Lustykova, A.; Slehova, E.; Sleha, R.; Lipensky, J. and Opletal, L. (2015): Use of natural substances for boar semen decontamination. *Vet. Med.* 60:235–247.
- 13-Guevara, L.; Antolinos, V.; Palop, A. and Periago, P. M. (2015): Impact of moderate heat, carvacrol, and thymol treatments on the viability, injury, and stress response of *Listeria monocytogenes*. *BioMed Res. Internat.* Article ID 548930, 10 pages [<http://dx.doi.org/10.1155/2015/548930>.]
- 14-Guarda, A.; Rubilar, J. F.; Miltz, J. and Galotto, M. J. (2011): The antimicrobial activity of microencapsulated thymol and carvacrol. *International J. of Food Microbiology.* 146 (2) 144–150.
- 15-Gómez-García, M.; Sol, C.; de Nova, P. J. G.; Puyalto, M.; Mesas, L.; Puente, H.; Mencía-Ares, Ó.; Miranda, R.; Argüello, H.; Rubio, P. and Carvajal, A. (2019): Antimicrobial activity of a selection of organic acids, their salts and essential oils against swine enteropathogenic bacteria. *Porc. Health Manag.* 5: 32 [<https://doi.org/10.1186/s40813-019-0139-4>.]