

المحاضرة الاولى :: تحليل الاغذية : الجزء العملي : المرحلة الرابعة

م.م. عمر صلاح المحارب

تحضير المحاليل القياسية

المحلول القياسي (بالإنجليزية: standard solution)

هو المحلول الذي يحتوي حجم معين منه على وزن معلوم من المادة المذابة (صلبة او سائلة ,) اي هو المحلول المعلوم التركيز وبأي صيغة من صيغ التركيز .



يمكن تحضير المحلول القياسي من خلال اتباع الخطوات الآتية :

اولاً : التحضير بطريقة الوزن:

- 1- حساب وزن كتلة المذاب المراد تحضير محلول له.
- 2- إذابة المذاب في الماء المقطر في دورق. نقل المحلول إلى دورق حجمي
- 3- إضافة الماء المقطر حتى يصل إلى الحجم المطلوب، ثم يتم تحريكه بالهزّ.

مثال للتوضيح: عند تحضير محلول تركيزه 1 مولاري من كلوريد الصوديوم (NaCl)، وحجمه 1 لتر، يتم اتباع الخطوات الآتية:

حساب الكتلة المولية لكلوريد الصوديوم؛ والتي تساوي مجموع الكتلة المولية للصوديوم، والكتلة المولية للكلور كما يأتي: $58.44 = 35.45 + 22.99$ غ/مول.
(مجموع الاوزان الذرية)

بما أن التركيز المطلوب تحضيره هو 1 مولاري (مول /لتر)، والحجم 1 لتر، فإن عدد المولات يساوي 1 مول .

بما أن عدد المولات = الكتلة /الكتلة المولية فإن الكتلة في هذه الحالة تساوي الكتلة المولية وتساوي 58.44. وزن 58.44 غ من كلوريد الصوديوم، ثم تذويبها في الماء ونقلها إلى دورق حجمي سعته 1 لتر.



ثانياً : التحضير بطريقة التخفيف

التخفيف هو إضافة مذيب إلى المحلول المراد تخفيفه لتحضير محلول أقل تركيزاً

مثال في الشكل المقابل لديك محلول تركيزه 1M من كبريتات النحاس II كيف يمكنك تحضير 100 mL من محلول تركيزه 0.1 M من نفس المحلول ؟

اضافة 10 ml من المحلول القياسي

اضافة 90 ml من الماء

محلول قياسي قبل التخفيف 1 M

محلول بعد التخفيف تركيزه 0.1 M

لحساب الكمية المطلوب أخذها من المحلول القياسي نستخدم العلاقة التالية

بعد التخفيف $M \times V = M \times V$ قبل التخفيف

$1 \times V = 0.1 \times 100$

$V = \frac{0.1 \times 100}{1} = 10 \text{ ml}$ حجم الماء اللازم إضافته $V = 100 - 10 = 90 \text{ mL}$

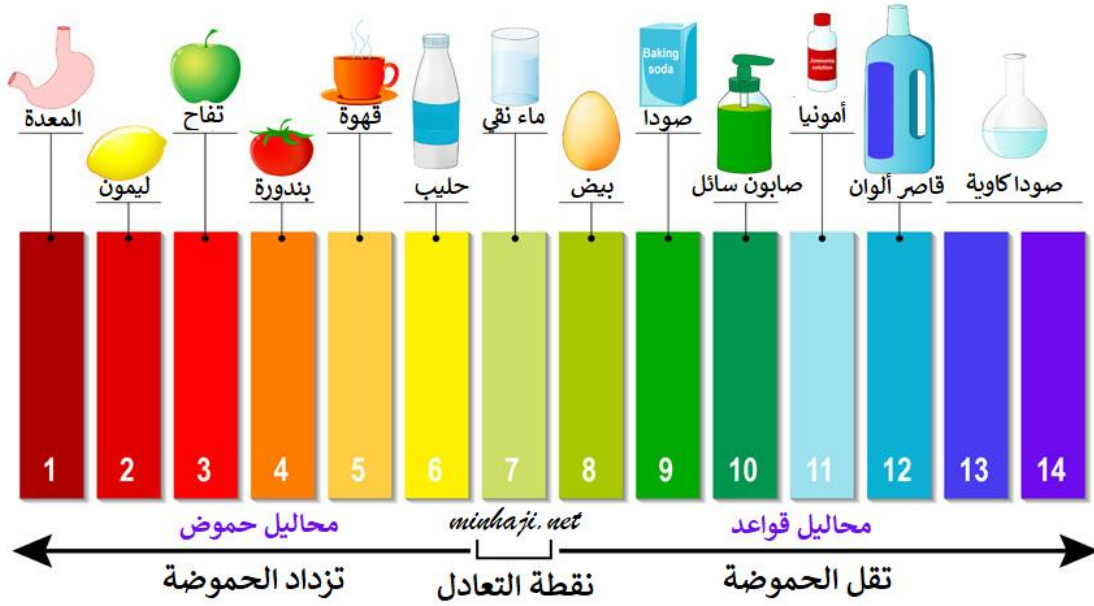
ملاحظات :

- استخدام أنبوب مدرج خاص بسحب السوائل (بالإنجليزية Volumetric pipette) وذلك لسحب كمية محددة من المحلول ووضعها في دورق حجمي.
- تخفيف المحلول باستخدام مذيب مناسب مثل الماء، حتى يصل إلى الحجم المطلوب.

ملاحظة: إذا كان المحلول المراد تخفيفه يحتوي على حمض مركز فإنه يجب مراعاة تجنب إضافة الماء على الحمض، وذلك لأن التفاعل يكون طارداً للطاقة وقد يسبب تناثر الحمض خارج الوعاء، مما قد يسبب ضرراً، والصحيح هو إضافة الحمض على الماء.

ضبط حموضة المحاليل

التحكم في درجة الحموضة في بعض الأحيان يكون من الضروري ضبط درجة الحموضة (بالإنجليزية: PH) عند تحضير المحلول، وذلك يكون بإضافة حمض كحمض الهيدروكلوريك (HCl) للحوامض، أو قاعدة كهيدروكسيد الصوديوم (NaOH) للقواعد، وذلك للوصول إلى درجة الحموضة المطلوبة.



شروط المادة القياسية الأولية

- 1- ذات تركيب معروف، ويسهل الحصول عليها بدرجة عالية من النقاوة (99%) أو من السهل تنقيتها بعد الكشف أو معرفة الشوائب التي تتبغى أن تتجاوز 0.2% كما يسهل تجفيفها ($100-120\text{ C}^{\circ}$) وحفظها في حالة نقية. ومن الصعب أن تتوفر هذه المميزات في المواد المائية.
- 2- أن تكون المادة غير متميعة Non hydroscopic كما يجب ان لا تكون قابلة لأي تغير فيها في أثناء عملية الوزن .
- 3- يجب ان يكون وزنها المكافئ كبيراً حتى تصبح أخطاء الوزن في حدود الإهمال.
- 4- يجب أن تكون المادة سهلة الذوبان في الماء تحت الظروف التي تستعمل فيها
- 5- أن يكون التفاعل مع المادة القياسية من التفاعلات التي تظهر تماماً عند نقطة التكافؤ وأن يتم بسرعة.
- 6- يجب أن لا يكون محلول المادة القياسية الأولية ملوناً قبل انتهاء عملية المعايرة أو بعدها. منعاً لتداخل لونها مع لون الدليل المستعمل لإيجاد نقطة انتهاء التفاعل.

7- يجب أن لا تتأثر بالضوء ودرجات الحرارة والغبار والمواد العضوية

أمثلة على المواد القياسية الأولية

- كاربونات الصوديوم Na_2CO_3
- كلوريد الصوديوم NaCl
- اوكسالات الصوديوم $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$
- حامض الاوكساليك $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$

مواصفات المحلول القياسي:

1. يبقى التركيز ثابت لعدة أشهر
2. تفاعل المحلول القياسي مع المادة المراد تقديرها تفاعل سريع وأني وتأم وغير عكسي للحصول على نقطة تكافؤ واحدة
3. يمكن التعبير عن التفاعلات بالمعادلات الكيميائية الموزونة
4. ان يعطي كاشف المحلول القياسي نقطة تكافؤ واضحة.

طرق التعبير عن تراكيز المحاليل :

- 1- المحاليل المئوية : يعبر عن تركيز المادة على اساس انها تؤخذ وزنا او حجماً ثم تتم اذابتها في المحلول ويستكمل الى العلامة 100 وزنا او حجماً
أ- W/W وزن / وزن : 3 غم / 100 غم محلول
ب- W/V وزن / حجم : 3 غم / 100 مل محلول
ت- V/V حجم / حجم : 3 مل / 100 مل محلول .
- 2- المحاليل العيارية : يعبر عن تركيز المادة على اساس كمية المواد المتفاعلة وزناً ثم يتم اذابتها في المحلول ويستكمل الى العلامة 1000 وزناً او حجماً .
أ- المحلول المولالي
عبارة عن الوزن الجزيئي للمادة بالغرامات او اجزاءه او مضاعفاته مذاب لوزن لتر من المحلول.
ب- المحلول المولاري : عبارة عن الوزن الجزيئي للمادة بالغرامات او اجزاءه او مضاعفاته مذاب لحجم لتر من المحلول .
ت- المحلول العياري : عبارة عن الوزن المكافئ بالغرامات او اجزاءه او مضاعفاته مذاب لحجم لتر من المحلول .

تحضير محلول قياسي اولى من كاربونات الصوديوم

المواد والادوات المستخدمة في التجربة .

1- بيكر Beaker

2- محرك زجاجي Stirrer

3- قنينة حجمية Volumetric flask

4-كاربونات الصوديوم اللامائية Na_2CO_3

طريقة العمل

1-توزن بالضبط (0.2-0.3 gm) من كاربونات الصوديوم اللامائية النقية في بيكر نظيف وجافة .

2- تنقل المادة الصلبة كليا الى القنينة الحجمية وذلك بعد ان يضاف حوالي (5-10 ml) من الماء المقطر باستخدام محرك زجاجي لاذابة المادة الصلبة بشكل تام .

3- ينقل المحلول من البيكر الى القنينة حجمية سعتها (50ml) ويراعى غسل البيكر عدة مرات بقليل من الماء المقطر وسكب ماء الغسل داخل القنينة الحجمية (لكي نضمن نزول المادة المذابة الى داخلها) وكذلك يغسل المحرك الزجاجي في كل مرة

4-يضاف الماء المقطر الى القنينة الحجمية الى حد العلامة في عنق القنينة الحجمية

5-يحكم سد الفوهة القنينة الحجمية بسداد مناسب وتقلب عدة مرات ليتجانس المحلول داخل القنينة



خطوة 3 يضاف الماء المقطر إلى المذاب حتى يصل مستوى المحلول إلى العلامة المحددة على القارورة.



خطوة 2 يذاب المذاب في قارورة حجمية مناسبة في أقل كمية من المذيب.



خطوة 1 تقاس كتلة المذاب وتضاف إلى قارورة حجمية مناسبة.

تحضير محلول قياسي ثانوي من مادة سائلة

تسمى المحاليل قياسية ثانوية عندما تكون المادة المذابة (مادة سائلة) وذلك لعدم إمكانية ضبط التراكيز بسبب :

1- ان الحجم يؤخذ بالاسطوانة المدرجة وهي ليست من الادوات القياسية (الادوات القياسية هي السحاحة والماصة والقنينة الحجمية)

2- عند فتح قنينة المادة السائلة تتبخر المادة وهذا يؤثر على التراكيز .

3- يتم استخدام المحاليل القياسية الثانوية في حالة عدم توفر المادة القياسية الأولية .

معلومة :

يمكن حساب عيارية ومولارية محلول اذا عُلم منه :

1- الوزن النوعي أو الكثافة غم / سم³ Specific gravity or density

2- النسبة المئوية % Percentage

3- الوزن الجزيئي Molecular weight

عفاتكلاوا يعونلا نزولا X عيويئلا قنسنلا 1000X

عيراي علا (N) =

الوزن المكافئ

تفاتلكل اواي عونلا نزولا X ةيويءلما ةبسزلا 1000X

ةيراي علما (M) =

الوزن الجزيئي

(تحضير محلول لحامض الهيدروكلوريك بتركيز مختلفة)

المواد والادوات المستعملة في التجربة

1-حامض الهيدروكلوريك المركز Concentrate Hydrochloric acid

2-قنينة حجمية سعة (50ml) Volumetric Flask

3- قذح زجاجي Beaker

4- اسطوانة مدرجة Graduated Cylinder

5- قمع زجاجي Funnel

6- محرك زجاجي Stirrer

7- ماء مقطر Distil Water

طريقة العمل :

1-باستخدام الاسطوانة المدرجة جافة يتم قياس (0.8 ml) من حامض الهيدروكلوريك المركز .

2- ضع كمية من الماء المقطر في القنينة الحجمية (10ml) .

3-ثبت القمع الزجاجي فوق القنينة الحجمية ثم اسكب من خلاله الحامض .

4- اكمل الحجم في الاسطوانة لحد العلامة بالماء المقطر ثم اغلقها بالسداد.

6-قم برج المحلول في القنينة بشكل عمودي عدة مرات.

الحسابات :

1-يحسب الوزن الجزيئي للحامض من مجموع الاوزان الذرية لمكوناته ، اي يساوي 36.5غم/مول .

2-تحسب عيارية الحامض الاصلية من القانون

$$\text{عيارية الحامض (N)} = \frac{\text{مفاتيح اواي عون ل نزل ا X عيوي ل قيس ل 1000X}}{\text{الوزن المكافئ}}$$

أمثلة :

تحضير 0.1N من حامض (HCl) من الحامض الوزن النوعي له 1.18 والنسبة المئوية 35% والوزن المكافئ 36.5 ؟

حسب القانون

$$\text{عيارية الحامض (N)} = \frac{\text{مفاتيح اواي عون ل نزل ا X عيوي ل قيس ل 1000X}}{\text{الوزن المكافئ}}$$

$$N = \frac{1000X \times \frac{35}{100} \times 1.18}{36.5}$$

$$12 = N$$

تحضير حامض تركيزه 0.1N من حامض تركيزه 12N في قنينة حجمية سعة 100ml

$$N_1XV_1 = N_2XV_2$$
$$12 \times V_1 = 0.1 \times 100 \text{ ml}$$
$$V_1 = 0.83 \text{ ml}$$

م.م. عمر صلاح المحارب

المصادر

- 1- دلالي ، باسل كامل و صادق حسن الحكيم . كتاب تحليل الاغذية . كلية الزراعة . جامعة الموصل
- 2- المحاليل القياسية Standard solutions الباب الرابع / أساسيات التحليل الحجمي Principles of Volumetric analysis من كتاب أسس الكيمياء التحليلية (التحليل الوصفي والكمي والآلي) للمؤلف / محمد مجدي عبدالله واصل
- 3- Anne Marie Helmenstine, Ph.D (2018) . "How to Prepare a Solution

المحاضرة الثانية / تحليل الاغذية / الجزء العملي

إعداد : م.م. عمر صلاح المحارب

تقدير الرطوبة

الرطوبة Moisture

تعريفها: هي كمية الماء التي تفقد من المادة الغذائية بعد تجفيفها في فرن التجفيف وحتى ثبات الوزن.

المادة الجافة Dry matter

تعريفها: هي المادة أو الجزء المتبقي من المادة الغذائية بعد طرد الرطوبة منها تمامًا في فرن التجفيف وهي تشمل سائر مكونات العينة الأخرى.

الفكرة الأساسية للتقدير Principle

تجفف العينة الغذائية في فرن التجفيف إما على درجة 105 م° لمدة 6 ساعات أو على درجة 135 م° لمدة ساعتين.

وتستخدم الطريقتين في مواد العلف الأكثر من 88% مادة جافة وتستخدم الطريقة الأولى في العينات التي يوجد بها مواد طيارة ويخشى فقدانها مع الرطوبة إذا ارتفعت درجة الحرارة. أو على درجة حرارة 60-70 م° في المواد المحتوية على رطوبة عالية أقل من 88% مادة جافة وحتى ثبات الوزن والفقء في الوزن نتيجة التجفيف عبارة عن كمية الرطوبة.

حساب الرطوبة والمادة الجافة:

النسبة المئوية للرطوبة = (وزن الرطوبة ÷ وزن العينة الطبيعية) × 100

النسبة المئوية للمادة الجافة = (وزن العينة الجافة ÷ وزن العينة الطبيعية) × 100

وزن العينة الجافة = وزن العينة الطبيعية × (نسبة المادة الجافة ÷ 100)

أهمية تقدير الرطوبة في المواد الغذائية:

1- معرفة مدى تحمل المادة الغذائية لعملية الحفظ والتخزين، حيث كلما زادت الرطوبة زادت قابلية المادة للعفن.

2- نسبة الرطوبة تدل على قيمة المادة الغذائية.

3- تحدد نسبة المادة الجافة لأن التعبير عن النتائج دائماً على أساس المادة الجافة وذلك لكل مكونات المادة الغذائية.

أشكال الماء في الاغذية :

يتواجد الماء بثلاث حالات مختلفة وهي :

اولاً : الماء الحر Free water

يملاً الفجوات الغذائية ويحتفظ بصفاته الفيزيائية من حيث كونه مذيباً للسكريات والاملاح والحوامض ذات الوزن الجزيئي الصغير .

ثانياً : الماء المدمص Absorbed water

يتواجد بشكل طبقة رقيقة جداً في داخل وخارج سطوح المواد الصلبة كالنشا والبكتين والبروتين مرتبطاً معها بقوى جذب هيدروجينية تسمى قوى فاندرفال . Vander waals forces .

ثالثاً : الماء المتحد Combined water

ويكون جزء منه متحد كيميائياً مع بعض المركبات مثل الكلوكوز والمالتوز وكذلك بعض الاملاح مثل نترات البوتاسيوم ويسمى بماء الهدرته Hydration water

تقدير الرطوبة في الاغذية

هنالك طرق عديدة لتقدير الرطوبة يمكن جمعها حسب الاسس التالي :

- 1- الطرق التي تعتمد على فصل الماء من الغذاء او تقدير كميته بمقدار الفقد بالوزن كالطرق الحرارية كالافران الهوائية والمفرغة والطرق التقطيرية .
- 2- الطرق التي تعتمد على قياس خاصية فيزيائية للمنتوج والتي تتغير بتغيير الرطوبة كمعامل الانكسار والتوصيل الكهربائي والضغط البخاري والكثافة النوعية ... الخ
- 3- الطرق التي تعتمد على الفاعلية الكيميائية للماء حيث تؤدي الى قياس اللون المتغير او الحرارة الناتجة كما في الطرق الكيميائية .

الطرق الحرارية

تقدير الرطوبة بطريقة التجفيف بالفرن

الأساس العلمي :

يتم حساب % للرطوبة بالمنتجات الغذائية بتبخير الرطوبة من المادة الغذائية على درجة حرارة محددة وضغط محدد ولمدة محددة حسب طبيعة المادة.

وبالتالي بالفرق بين وزن المادة قبل وبعد تجفيفها مقسوماً على وزن العينة الاصلية $100 \times$ نستطيع حساب % للرطوبة.



الخطوات العملية لتقدير نسبة الرطوبة

1. يتم تنظيف طبق الالومنيوم بالغطاء الخاص به جيدا بالماء والصابون ثم الشطف بالماء جيدا وتجفيفه في فرن التجفيف على درجة حرارة 105 درجة مئوية لمدة ساعة ثم يوضع في مكان جاف desiccator حتى يبرد.
2. يوزن الطبق بالغطاء على ميزان حساس لاربعة ارقام عشرية ثم يوزن بداخله العينة في حدود 3-5 جرام ويراعى توزيع العينة داخل الطبق بعد تجهيزها.
3. يتم نقل الطبق إلى فرن التجفيف Oven وضبط درجة الحرارة ولا تحسب درجة الحرارة الا بعد وصولها داخل الفرن للدرجة المطلوبة كما يلي:
 - الحبوب ومنتجاتها تجفف على درجة حرارة 130 درجة مئوية لمدة ساعة تحت الضغط الجوي العادي 760 ملم زئبق.
 - الفاكهة والمنتجات المرتفعة في نسبة السكر تجفف على درجة حرارة 60 درجة مئوية حتى ثبات الوزن تحت ضغط 100 ملم زئبق (تحت تفريغ).

- اللحوم ومنتجاتها تجفف على درجة حرارة 98 درجة مئوية حتى ثبات الوزن تحت ضغط 25 ملم زئبق (تحت تفريغ).

- المنتجات الغذائية بشكل عام تجفف على درجة حرارة 105 درجة مئوية حتى ثبات الوزن (ثبات للرقم العشري الثالث) تحت الضغط الجوي العادي 760 ملم زئبق

4. يراعى تبريد الطبق في ال desiccator قبل الوزن.

5. تحسب النسبة المئوية للرطوبة

$$\text{النسبة المئوية للرطوبة} = \frac{\text{وزن الطبق بالعينة قبل التجفيف} - \text{وزن الطبق بالعينة بعد التجفيف}}{\text{وزن العينة}} \times 100$$



العوامل المؤثرة على ضبط نتائج التحليل Precision

- 1- درجة حرارة الفرن
- 2- الرطوبة النسبية
- 3- حركة الهواء داخل الفرن
- 4- مقدار التفريغ
- 5- حجم دقائق العينة وعمقها ومساحتها السطحية
- 6- عدد العينات ومواقعها داخل الفرن .

العوامل المؤثرة على دقة نتائج التحليل Accuracy

- 1- التكلسات السطحية للأغذية الغنية بالسكريات (تؤدي الى منع فقدان الرطوبة وحلها يكون بمزج العينة بالاسبست او الرمل لزيادة المساحة السطحية وسهولة تبخر الماء .
- 2- فقدان الماء بسبب التفاعلات الكيماوية مثل التحلل المائي للبروتين والسكريات وحلها يكون بتخفيض درجات الحرارة حيث يتم التجفيف على حرارة واطئة في البداية للتخلص من الرطوبة الزائد ثم بعدها يتم رفع الحرارة الى الدرجة التي يتم من خلالها التخلص من الرطوبة بشكل نهائي .
- 3- زيادة وزن العينة بالنسبة للحوامض الدهنية غير المشبعة (بسبب امتصاصها للاوكسجين) والتانينات والمركبات الفينولية وحل هذه المشكلة يكون باجراء التجفيف في فرن مفرغ من الهواء .

من الامثلة على الافران الحرارية الهوائية :

- 1- جهاز البرابندر النصف اوتوماتيكي Brabender moisture tester يحتوي على ميزان يقيس الوزن اوتوماتيكياً كل فترة زمنية لحين ثبات الوزن .
- 2- جهاز كارتر سيمون Carter-Simon

معلومة / تعتبر الافران الحرارية المفرغة هي الافضل والادق في تجفيف العينات لانها تستهلك وقت اقل وتقل فيها المشاكل المرافقة لعمليات التجفيف من التكلسات السطحية للاغذية وتطاير المواد وامتصاص الحوامض غير المشبعة للاوكسجين وبالتالي تخلخل الوزن الاخير للعينات المفحوصة . ولاننسى انها تستخدم حرارة اقل وبالتالي تحافظ على اغلب المكونات الغذائية .

الطريقة التقطيرية

طريقة تقدير الرطوبة بواسطة التقطير بالتولوين

يمكن تقدير رطوبة المواد الغذائية بالتقطير المباشر للماء. حيث يتم فصل الماء عن المادة الغذائية وتقاس كميتها. والطريقة الشائعة الاستعمال هي التقطير مع مذيب لا يمتزج بالماء Immiscible solvent بواسطة مكثف رجوع Refluxing condenser. ولكن هذه الطريقة يلجأ إليها في حالة عدم توفر أدوات طرق التجفيف بالفرن.

الطريقة:

[ملحوظة قبل البدء في التحليل من المهم جداً التأكد من أن المكثف وأنبوبة التجميع ودورق التقطير جميعها نظيفة ومجففة جيداً]

1- تخلط المادة جيداً ثم يؤخذ منها عينة وتقرم ثلاث مرات مع مزج العينة ببعضها بعد كل مرة.

2- يوزن بعد ذلك 25 جم من العينة مع مراعاة دقة الوزن إلى 0.1 من الجرام وتفرش على سطح ورقة ترشيح ثم تشكل على هيئة أسطوانة رفيعة وتقطع إلى أجزاء لا يزيد طول كل منها عن 1 سم بواسطة مقص، ويفضل إجراء ذلك فوق فوهة الدورق مباشرة.

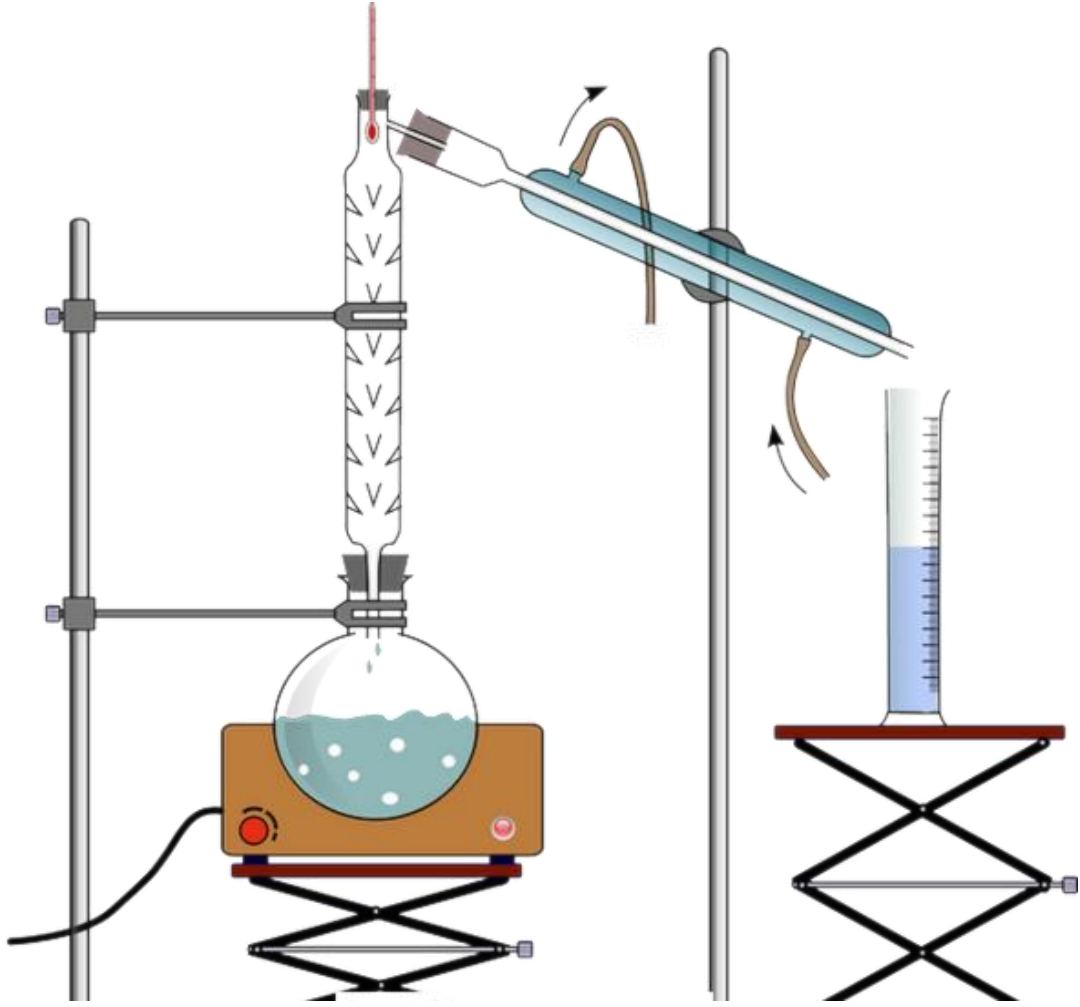
3- يضاف 200 مل من التولوين إلى محتويات الدورق وتثبت أجزاء الجهاز إلى بعضها مع استخدام صمامات من المطاط منعاً لتسرب الأبخرة للخارج.

4- يمرر تيار من الماء البارد بسرعة كبيرة في المكثف ثم يسخن بعد ذلك لدرجة الغليان (114°م) ثم يترك التولوين ليغلي لمدة نصف ساعة بالضبط من بداية الغليان مع حفظ درجة الحرارة ثابتة خلال فترة الغليان.

5- يوقف التسخين ويترك الجهاز ليبرد عدة دقائق حتى يتجمع السائل المتكثف داخل أنبوبة التجميع، وتسمح الجدران الداخلية لأنبوبة المكثف بسلك رفيع ينتهي طرفه بقطعة صغيرة من المطاط حتى يتم جمع بقايا السائل العالق بها.

6- يقرأ حجم الماء المتكثف تحت سطح انفصال السائلين المتكثفين (الماء والتولوين) بواسطة التدريج المبين على مجمع التقطير وتضرب قيمة الناتج $\times 4$ وحاصل الضرب هو النسبة المئوية للرطوبة في العينة مباشرة (على أساس أن الوزن المستعمل من العينة هو 25 جم).

معلومة: كن حذراً مع التولوين ... لا تقربه من اللهب المفتوح لسرعة اشتعاله، ولا تستنشق أبخرته لأنها سامة .



الطريقة الكيمياوية

كارل فيشر التسحيحية Karl Fischer Titration

تستخدم هذه الطريقة مع الاغذية التي تعطي نتائج متذبذبة بالطرق الحرارية خصوصا الاغذية الغنية بالسكريات والبروتينات والفواكه والمعجنات .

تعتمد هذه الطريقة على اختزال اليود بواسطة ثاني اوكسيد الكبريت بوجود الماء .

يتم تحضير محلول كارل فيشر تجارياً بإذابة اليود في الميثانول وثاني اوكسيد الكبريت في البايридиين فعند تقدير الرطوبة هنالك طريقتان في استعمال هذه المركبات :

الاولى / تؤخذ العينة ويُضاف لها البايридиين والميثانول وثاني اوكسيد الكبريت ثم يتم تسخينها تحت التقطير المعاكس Reflux لغاية الغليان من اجل انتزاع الرطوبة منها ثم تسحح باليود الة نقطة النهاية .

الثانية / تؤخذ العينة ويضاف لها جميع المركبات بعد الغليان ثم يتم عمل التسحيح الخلفي بواسطة الماء القياسي لمعادلة اليود الفائض عن التفاعل الى نقطة النهاية .



التداخلات والمشاكل التي تواجه طريقة كارل فيشر :

- 1- تداخل فيتامين C والالديهيدات والكيونات وتعطي قيمة عالية للرطوبة ولحل هذه المشكلة تتم اضافة سيانيد الصوديوم لينتج سيانوهدرين الذي لايتفاعل مع محلول كارل فيشر وبالتالي يقف التفاعل .
- 2- تداخل المركبات الامينية والكحول الاميني لتعطي قيمة عالية للرطوبة ولحل هذه المشكلة يتم اضافة حامض الخليك الثلجي .

طريقة العمل :

- 1- أوزن 5 – 20 غم من العينة الغذائية ووضعها في ورق زجاجي .

- 2- اصف 25 مل من محلول البايридиين والميثانول وثاني اوكسيد الكبريت الى الدورق وتمزج جيداً (اذا كانت العينة حاوية على دهن فنتم اضافة 50 مل من الكلوروفورم)
- 3- التسخين برفق لحد الغليان تحت تكثيف معاكس .. ثم قم بتبريد الدورق .
- 4- مسح المحتويات بواسطة محلول اليود – ميثانول الموجود بالسحاحة وصولاً الى نقطة النهاية والتي يتحول فيها لون المحلول من اللون الاصفر الى الاحمر .
- 5- اعمل تجربة مقارنة (Blank) باستعمال 25 من محلول البايридиين – ميثانول – ثاني اوكسيد الكبريت و مسح الى نقطة النهاية كما تم ذكره سابقاً للحصول على نتيجة مؤكدة .
- 6- الحسابات :

$$\text{نسبة الرطوبة (\% وزن)} = \frac{\text{ح} - \text{خ}}{\text{م}} \times 100 \text{ X}$$

و 1000 X

حيث إن :

ح = مليلتر من محلول كارل فيشر للعينة

خ = مليلتر من محلول كارل فيشر الخالي

م = معامل الماء القياسي

و = وزن العينة

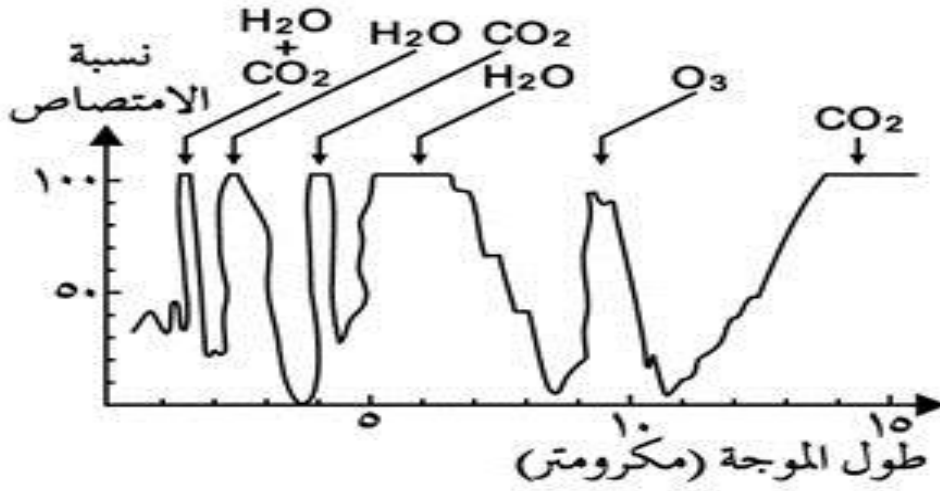
الطرق الفيزيائية

استخدام طريقة امتصاص الاشعة تحت الحمراء لتقدير الرطوبة

Near infrared spectroscopy

تعتمد هذه الطريقة على قياس الامتصاص على طول الموجات المعينة الخاصة بذبذبة جزيئات الماء وتكون حساسة جداً حتى يمكنها قياسها اجزاء من المليون من الماء وتعتبر هذه الطريقة سريعة ودقيقة في قياس رطوبة الخضراوات والتوابل مقارنة مع طريقة الفرن المفرغ .

افضل واكثر الموجات فائدة هي 0.3 - 6.1 مايكرون لمعظم الاغذية . اما في الفستق والمكسرات فتقاس على موجات 0.97 . وفي الحبوب والبنور تقاس على موجات 0.7 – 2.4 مايكرون .



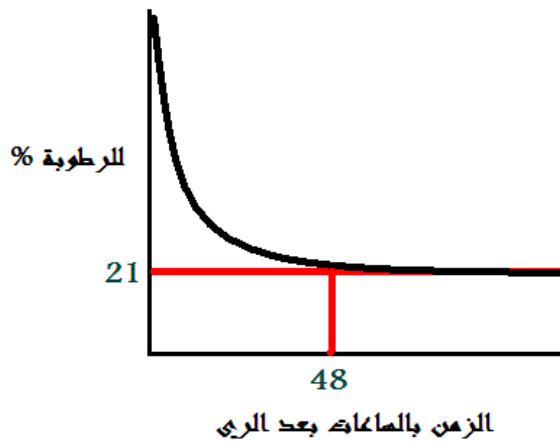
الطرق الكهربائية :

طريقة التوصيل الكهربائي لتقدير الرطوبة :

تتم العملية بقياس المقاومة الكهربائية Electrical resistance للتيار الكهربائي المار في داخل العينة الغذائية . فكلما قلت المقاومة الكهربائية زادت الرطوبة مع الاخذ بعين الاعتبار ان المقاومة تقل بزيادة درجة الحرارة .

من الاجهزة المعروفة في قياس الرطوبة بهذه الطريقة هي :

- 1- Universal moisture meter
 - 2- Marconi moisture meter
 - 3- Tag-Heppentall moisture meter
- يعتبر الافضل لسرعته ودقته حيث يستطيع تقدير الرطوبة في غضون 10 – 20 ثانية .



أدناه جميع الطرق المستخدمة في تقدير الرطوبة في الاغذية

اولاً / الطرق الحرارية

- 1- الفرن الحراري الهوائي
- 2- الفرن الحراري المفرغ
- 3- الأشعة الحمراء

ثانياً / الطرق التقطيرية

- 1 - التقطير بالتولوين

ثالثاً / الطرق الكيماوية

- 1- كارل فيشر
- 2- الصوديوم مع الماء
- 3- كاربيد الكالسيوم
- 4- بروميد الكوبلت
- 5- ورقة كلوريد الكوبلت
- 6- حامض الكبريتيك
- 7- خماسي اوكسيد الفسفور

رابعاً / الطرق الفيزيائية

- 1- امتصاص الاشعة تحت الحمراء
- 2- الكروماتوغرافي الغاز / السائل GLC
- 3- ن . م . ر Nuclear magnetic Resonance
- 4- الرفراكتوميتر (قياس معامل الانكسار)

خامساً / الطرق الكهربائية

- 1- التوصيل الكهربائي
- 2- الحاجز الكهربائي

المصادر

4- دلالي ، باسل كامل و صادق حسن الحكيم . كتاب تحليل الاغذية . كلية الزراعة . جامعة الموصل

5- المحاليل القياسية Standard solutions الباب الرابع / أساسيات التحليل الحجمي Principles of Volumetric analysis من كتاب أسس الكيمياء التحليلية (التحليل الوصفي والكمي والآلي) للمؤلف / محمد مجدي عبدالله واصل

6- Anne Marie Helmenstine, Ph.D (2018) . "How to Prepare a Solution

المحاضرة الثالثة / تحليل الاغذية / الجزء العملي / المرحلة الرابعة / علوم الاغذية

م.م. عمر صلاح المحارب

تقدير الرماد Ash Determination

الرماد هو البقايا غير العضوية بعد حرق المادة العضوية في الغذاء على درجة حرارة عالية تتراوح بين ٥٠٠ – ١٠٠ م. اما المعادن المكونة لهذه البقايا غير العضوية فهي موجودة بشكل أوكسيدات وسلفات وفوسفات وسيليكات وكلوريدات وهذه تتوقف على تركيب الغذاء وظروف الحرق . أما المركبات المعدنية للرماد فتشمل على البوتاسيوم والصوديوم والكالسيوم والمغنيسيوم وهي موجودة بكميات كبيرة بينما المعادن الموجودة بكميات قليلة فهي الألمنيوم والحديد والنحاس والمغنيز والزنك والزرنيخ والفلور واليود . هناك معادن اخرى موجودة في الأغذية ولكنها قليلة جدا وعلى شكل اثار وهناك ايضا معادن سامة كالرصاص

والزئبق فقد يحتويها النموذج في حالات وظروف خاصة ومصادرها اما من التربة أو المبيدات الحشرية أو مصادر أخرى .



الهدف من تقدير الرماد الكلي :

- 1 (يعد مؤشرا جيدا لدرجة نقاوة بعض المنتجات كالبكتين والنشأ ووجوده يؤثر سلبا على درجة تبلور وقصر لون السكر في اثناء عمليات تنقيته .
- 2 (يعتمد على كمية الرماد في تتبع العمليات الحيوية للخميرة ومقدار تكاثرها ونتاجها .
- 3 (تعتبر كمية الرماد في الطحين دليل على جودته .
- 4 (تقدير الرماد مهم جدا لمعرفة المواد الداخلة في تركيب العلائق للدواجن والابقار
- 5 (تقدير كمية الرماد وتركيبه في الجلي والمرملاد يعطي فكرة عن النسبة المئوية للفواكه المستعملة في تصنيعها و احيانا يؤخذ الرماد الذائب بالماء كمؤشر لتقدير كميات الفاكهة الداخلة في التصنيع .
- 6 (كمية الرماد الكلي ودرجة قاعديته تميز بسهولة بين الخل الطبيعي المستخلص

من الفواكه والخل الاصطناعي

7) اذا كانت كمية الرماد غير الذائب بالحامض عالية فهذا يدل على وجود الاوساخ والرمل ويستعمل هذا الفحص لمعرفة كمية الغش في التوابل .



طرق الترميد تشمل :

اولاً : الترميد الجاف

ثانياً : الترميد الرطب

معلومات يجب معرفتها عن الاغذية قبل اجراء عملية الترميد .

- 1- اذا كانت النماذج سائلة فيجب تجفيفها بفرن حراري او حمام مائي قبل وضعها في فرن الترميد .
- 2- المواد الغنية بالزيوت الطيارة كالتوابل يجب تسخينها بحذر وعلى درجات حرارية واطنة للتخلص من التوغيغ .
- 3- الاغذية البحرية والغنية بالدهن يجب تسخينها على لهب لتبخير الدهن منها .
- 4- الجبن الغني بالدهن تضاف اليه خيوط من القطن ويسخن .
- 5- الاغذية الغنية بالسكريات يجب تجفيفها بدرجة حرارة 100 م في فرن حراري للتخلص من الماء ثم تضاف قطرات من زيت الزيتون وتسخن بلطف للتخلص من الانتفاخات والتوغيغ .

6- الاغذية الاخرى الحاوية على سكريات وبروتين من الممكن زيادة سرعة تجفيفها باضافة كمية قليلة من الكليسيرين النقي او الكحول او بيروكسيد الهيدروجين H2O2 او كربونات الامونيوم .

معلومات يجب معرفتها عن الاوعية قبل اجراء عملية الترميد .

- 1- تفضل الاوعية العريضة والمسطحة القعر عن اجراء الترميد على الاغذية الكسرية لانها تنتفخ وتتوغل .
- 2- جفئات الكوارتز المقاومة للحوامض بكل التراكيز (باستثناء الفسفوريك) . مشكلتها انها غير مقاومة للاغذية القاعدية .
- 3- جفئات البورسيلين مشابهه لصفات جفئات الكوارتز لكنها ايضا غير مقاومة للقواعد .
- 4- الاوعية الفولاذية Steel كبيرة الحجم وتستعمل لترמיד الاغذية ذات الكميات الكبيرة الوزن والحجم .
- 5- النيكل Nickel قليلة الاستعمال لسرعة تدهورها بتكون الكربونيل .
- 6- الاوعية البلاتينية Platinum افضل الانواع المستعملة لخمولها كيميائياً وتحملها لدرجات حرارة تصل الى اكثر من 1700 م° لكنها غالية الثمن .
- 7- جفئات الذهب مع البلاتين Gold-Platinum Alloy بنسبة 90 ذهب و 10 بلاتين هي الافضل على الاطلاق بسبب تحملها للحوامض بكافة انواعها وكذلك القواعد وتحمل درجات حرارة 1100 م° .

معلومة /

يتم قياس المركبات المعدنية (الصوديوم – المنغنيز – الرصاص – الكاديوم – البوتاسيوم – الكالسيوم – الباريوم) على شكل مركبات سلفاتية Sulfates
يتم قياس مركبات (الحديد – الالومنيوم – النحاس – القصدير – السليكون – المغنسيوم) على شكل اوكسيدات Oxides

الترميد الجاف

الرماد هو المواد غير العضوية Inorganic المتبقية بعد حرق المادة العضوية Organic في الغذاء على درجة حرارة عالية تتراوح بين 500 و 550م وقد تصل الى 600 م للحبوب ومنتجاتها .

أما المعادن المكونة لهذه البقايا غير العضوية فهي موجودة في شكل أوكسيدات وسلفات وفسفات وسيليكات وكلوريدات (وتسمى الرماد الأيوني) وهي تتوقف على تركيب الغذاء وظروف الحرق.

وأما المركبات المعدنية للرماد فتشتمل على البوتاسيوم - الصوديوم - الكالسيوم - المغنسيوم وقليل من الألمونيوم والحديد والنحاس والزنك وآثار من الرصاص والزنبق.. وتوجد تحت ظروف خاصة (وكل هذه تسمى الرماد الكاتيوني).

=====

المعدات والأجهزة Apparatus:

- 1- فرن ترميد Muffle Furnace
- 2- بواتق من الصيني أو السيليكا أو البلاتين Porcelain, Silica or Platinum Crucible
- 3- ميزان حساس

خطوات العمل Procedure:

- 1- يوزن بدقة اثنين من بواتق الصيني سبق تسخينها على درجة حرارة الترميد وتبريدها في المجفف.
- 2- توزن بدقة عينة من المادة الغذائية متجانسة ومخلوطة جيداً
- 3- كثير من المواد الغذائية تحوي نسبة من الرطوبة يجب نزعها قبل عملية الترميد: بعد وزن العينة تجفف على درجة حرارة 100-105م في فرن تجفيف أو على حمام مائي.
- 4- المواد الغذائية الغنية بالدهون تتطلب خطوة إضافية: بعد نزع الرطوبة على درجة حرارة 100م تسخن محتويات البوتقة بحذر على موقد بنسن Bunsen Burner حتى يشتعل الدهن ويحترق تماماً.

5- تنقل العينة (في بوتقتها) إلى فرن الترميد على درجة حرارة لا تزيد عن 425م ثم ترفع درجة الحرارة إلى الدرجة المطلوبة لكل مادة غذائية:

المادة الغذائية ودرجة حرارة الترميد الملائمة :

الزبد والمرجرين 500م

منتجات الفواكه 525م

منتجات اللحوم 525م

منتجات السكر 525م

منتجات الألبان 550م

منتجات الأسماك 550م

الحبوب 600م

6- تترك العينة في فرن الترميد حتى يصير لون الرماد المتكون أبيضاً White أو رمادياً فاتحاً Light Gray (في حالة الفصل الحالي تترك العينات في الفرن طوال الليل overnight ثم تخرج البواتق في الصباح التالي).

7- تخرج البوتقة من الفرن بحذر (لأن البواتق تكون على درجة عالية من الحرارة ويكون الرماد خفيفاً جداً fluffy) وتنقل إلى المجفف لتبرد إلى درجة حرارة الغرفة ثم توزن.

8- تحفظ العينات في بواتقها في المجفف لاستخدامها في تقديرات الرماد الذائب بالماء أو الرماد غير الذائب بالحامض وتقديرات بعض العناصر المعدنية .

معلومة / يمكن استخدام الأوزان التالية للعينة:

=====

الأسماك 2جم

الحبوب/منتجات الألبان 3-5جم

منتجات السكر 5-10جم

الرماد الذائب بالماء: water soluble ash

=====

يُعد الرماد الذائب بالماء مؤشراً لتقدير كميات الفاكهة الداخلة في تصنيع الشراب والجلي والمرملاذ.

خطوات العمل procedure

=====

- 1- يضاف 25 مل من الماء المقطر إلى الرماد وتغطي البوتقة بغطاء زجاجة الساعة watch glass وتغلى المكونات لمدة خمس دقائق.
- 2- ترشح المكونات خلال ورقة ترشيح خالية من الرماد Ashless filter- paper
- 3- يغسل المتبقي على ورقة الترشيح بواسطة كمية من الماء الساخن.
- 4- ترجع ورقة الترشيح مع محتوياتها إلى البوتقة وتوضع في فرن الترميد ثانية لحرق المحتويات ثم تبرد في المجفف وتوزن للحصول على الرماد غير الذائب بالماء
- 5- تحسب كمية الرماد الذائب بالماء من الفرق بين الوزنتين:
الرماد الذائب = الرماد الكلي - الرماد غير الذائب بالماء.

الرماد غير الذائب بالحامض: Acid Insoluble Ash

بعد الرماد غير الذائب بالحامض مقياساً لكمية الرمل sand والأوساخ dirt المتواجدة في المواد الغذائية مثل الأعشاب والتوابل.

طريقة العمل: procedure

1- يرطب الرماد المتحصل عليه في (I) أو (II) بحامض الهيدروكلوريك المركز وتغطي البوتقة بزجاجة الساعة ثم تسخن على لهب منخفض حتى جفاف العينة.

2- يستخلص الرمل (عدة مرات) بواسطة حامض الهيدروكلوريك الساخن المخفف (25%).

3- يرشح المخلوط على ورقة ترشيح خالية من الرماد Ash less

4- تغسل محتويات ورقة الترشيح بماء ساخن ثم تحرق في فرن الترميد ثم تبرد في المجفف وتوزن.

5- يحسب المتبقي في البوتقة كنسبة مئوية من العينة الأصلية وتسجل النتيجة "كرماد غير ذائب بالحامض" أو "كرممل ومواد سيليكونية أخرى".

الترميد الرطب

بالنسبة للترميد الرطب فهو يستخدم لاختصار الوقت لكن ترافقه عدد من المشاكل ابرزها هو انك لاتستطيع اتمام اكثر من عينة او نموذج في وقت واحد اضافة الى استخدام مزيج من الحوامض المركزة الخطرة وصعوبة ضبط التجربة .. لكن احياناً يفضل استخدامه عن الترميد الجاف للأسباب التالية :

- 1- لاتحدث فيه عمليات تطاير للكوريدات والرماد بشكل كبير لخفة وزنه .
- 2- لا يحدث فيه امتصاص رطوبة من قبل الرماد
- 3- عملية الاكسدة تكون سريعة
- 4- درجات الحرارة قليلة نسبياً مقارنة بالترميد الجاف .

في الترميد الرطب تستخدم مزيج من الحوامض المركزة لاختصار الوقت وسهولة تشرب اجزاء الغذاء وتحللها .. وابرز الحوامض الممزوجة هي :

حامض الكبريتيك + حامض النتريك (حيث تتم اضافة الكبريتيك والانتظار لفترة حتى يتشرب الغذاء ثم التسخين ببطيء و اضافة حامض النتريك على دفعات)

حامض البيروكلوريك تركيز 70 % + حامض النتريك (حيث يمكن انجاز هذه التجربة خلال 10 دقائق بدلا من 8 ساعات لكن يجب اجراءها في الهود لخطورتها ..

حامض الكبريتيك + حامض البيروكلوريك (حيث تتم اضافة الكبريتيك وتسخين العينة ولحين انتهاء التوغيف والتبريد للعينة يتم اضافة حامض البيروكلوريك ثم التسخين مرة اخرى بحذر ويتم استمرار الهضم لحين الحصول على محلول رائق).

إعداد

م.م. عمر صلاح المحارب

المصادر :

Wichmann, H.J. (1940, 1941) .(Ash Determinations in Foods with An Alkaline Balance . J. Assoc. Offic. Chemists 23, 680-687. 24, 441-454.

W.E., and Ragland, J.L. (1964) .(Technique for Rapid Analyses of Corn Leaves for Eleven Elements.

7- دلالي ، باسل كامل و صادق حسن الحكيم . كتاب تحليل الاغذية . كلية الزراعة . جامعة الموصل

المحاضرة الرابعة – تحليل الاغذية – الجزء العملي

تقدير الدهن Fat determination

إعداد م.م. عمر صلاح المحارب

الدهون

هي استرات من بعض الأحماض الدهنية مع الجلسرين وتعرف باسم الجليسيريدات .. هذه الأحماض قد تكون مشبعة أو غير مشبعة، ويغلب أن تتكون الدهون التي نأكلها من سلاسل من الكربون تحتوي على أربع ذرات منها أو على عشرين ذرة على الأكثر. وعادة ما تكون الجليسيريدات الناتجة من اتحاد أحماض دهنية غير مشبعة أو بها عدد قليل من ذرات الكربون على هيئة زيوت في درجات الحرارة العادية. وبصفة عامة يغلب أن تكون الدهون الحيوانية مشبعة لذلك فهي أصعب في الهضم من الزيوت النباتية .. تتكون الدهون من كربون وهيدروجين وأكسجين . ولا تذوب الدهون والزيوت في الماء لكنهما يذوبان في الكحولات والأثير والكلورفورم والبنزين.

يتم استخلاص الدهون اعتيادياً من الاغذية بواسطة الايثر الايثيلي الجاف أو الايثر النفطي .. ويعد الايثر الايثيلي افضل واكثر استخداماً في عملية الاستخلاص لكن يجب ان يكون خالي تماماً من الماء لذلك يجب تجفيفه بواسطة سلك من الصوديوم للتخلص من اثار الرطوبة . او يتم تجفيفه بواسطة كلوريد الكالسيوم او سلفات الصوديوم ..

إن وجود الماء في المذيب يؤدي الى ذوبان السكريات المنفردة والبروتينات والاملاح وبالتالي تكوين البيروكسيدات .

للتأكد من عدم وجود البيروكسيدات نقوم بالاختبار التالي :

نأخذ 10 مل من الايثر ونضعه في اسطوانة زجاجية مدرجة ونظيفة ونضيف لها 1 مل من يوديد البوتاسيوم KI (10%) تم تحضيره حديثاً .. نرج المزيج ونتركه لمدة دقيقة واحدة ____ إذا تكون اللون الاصفر فهذا دليل على وجود البيروكسيد .

معلومة / احيانا يتم استخدام مزيج من الايثر الايثيلي و الايثر النفطي لكن المشكلة المرافقة لهذا المزيج هو احتمالية استخلاص المواد غير الدهنية من النموذج لذلك يجب تنقيته للتخلص منها .

تعتبر الدهون احد المكونات الاساسية الكبرى في الاغذية والتي يمكن تقديرها بطرق عدة وكذلك تقدير صفاتها، وتوجد الدهون في جميع انواع الاغذية بنسب متفاوتة من الاغذية المنخفضة في نسبة الدهن والتي لا تتجاوز 1% حتى بعض الاغذية التي تصل نسبة الدهن فيها اكثر من 80%، وترجع اهمية الدهن الى الخصائص الحسية والتكنولوجية التي

يضيفها للمنتجات بالإضافة الى الخصائص التغذوية التي تعود على جسم الانسان عن تناول الدهون بالشكل المعتدل.

طرق استخلاص وتقدير الدهن

يعتمد تقدير الدهن على استخلاص الدهن باستخدام مذيب غير قطبي مناسب مثل (الهكسان - ايثر البترول - الايثر) والحصول على المزيج (مذيب + دهن) ثم تبخير المذيب والحصول على وزن الدهن في العينة.

إعداد العينة:

قبل البدء في التقدير يجب اعداد العينة لكي تصبح بالشكل اللازم لاجراء عملية التقدير حتى يتم تقدير نسبة الدهن بطريقة صحيحة ولا تحدث اي مشكلات.

1- يجب ان تكون العينة ممثلة للأصل المأخوذة منه ويراعى العشوائية في أخذ العينة.

2- يجب ان تكون العينة جافة نسبة الرطوبة بها أقل من 10% و اذا كانت الرطوبة اعلى من هذه النسبة فيجب تجفيفها قبل البدء في التقدير وفي ادناه درجات الحرارة المناسبة لمعظم الاغذية :

-اللحوم ومنتجاتها تجفف على 60 درجة مئوية تحت تفرغ حتى ثبات الوزن - لمراعاة عدم احتراق الدهن بالحرارة العالية.

-الفاكهة و منتجاتها تُجفّف على 60 - 70 درجة مئوية تحت تفرغ .

بعد تمام التجفيف والوصول الى نسبة رطوبة اقل من 10% تصبح العينة جاهزة.

3- يجب ان تكون العينة مطحونة لزيادة مساحة السطح المعرض للاستخلاص وبالتالي تزيد كفاءة عملية الاستخلاص.

ومن ابرز طرق استخلاص الدهون من الاغذية :

اولاً / الاستخلاص المستمر وتتمثل بطريقة جولد فيش Goldfisch

تستند على استخلاص الدهن بطريقة مستمرة من العينة بواسطة نزول المذيب عليها بعد تكثيفه من الحالة البخارية .. فعند ملامسة المذيب للعينة يتم استخلاص الدهن تدريجياً وبشكل مستمر ويتم تجميعه في اسفل الدورق الذي يتبخر منه المذيب مرة اخرى .

طريقة العمل :

1. يوزن عينة في حدود 3 - 5 جرام وتوضع في الكشتبان الخاص بالجهاز وتركب في الجزء الخاص بالجهاز.
2. يتم ملء الكأس الى ثلثيه بالمذيب ويتم تركيبه في الجهاز.
3. يتم ضبط البرنامج الخاص بالمذيب وضبط درجة الحرارة حيث انه مدون على الجهاز درجة الحرارة لكل نوع مذيب.
4. يتم تشغيل ماء التبريد وبدء تشغيل الجهاز.
5. الخطوة الاولى هي خطوة الغمر Immersion وتستمر لمدة ساعة يتم فيها استخلاص الدهن من العينة وهي مغمورة تماما داخل المذيب الذي يغلي بسبب الحرارة العالية.
6. الخطوة الثانية بعد انتهاء الساعة الاولى يتم رفع الكشتبان بالعينة لأعلى لبدء خطوة الغسيل Washing وتستمر نصف ساعة لغسل الدهن من العينة بواسطة المذيب المتكثف.
7. الخطوة الثالثة وتسمى خطوة استعادة المذيب Recovery وفيها يتم اغلاق الصنبور الخاص باستعادة المذيب لأسفل وبالتالي يتم حجز المذيب المتبخر بالاعلى حتى يصبح الكأس فارغ تماما من المذيب ولا يحتوي الا على الدهن المستخلص.

8. يوزن الكأس ومن ثم يتم احتساب وزن الدهن عن طريق طرح وزن الكأس فارغاً من وزن الكأس بالدهن بعد الاستخلاص.

9. احتساب نسبة الدهن = (وزن الدهن / وزن العينة) * 100

10. يتم وضع كأس نظيف في الجهاز بعد ازالة العينة وفتح الصنبور لنزول المذيب الى الكأس مرة اخر ويمكن استخدامه في الاستخلاص مرة اخرى.

ثانياً / الاستخلاص المتقطع وتتمثل بطريقة السوكسلت Soxhlet method

يتكون الجهاز من 3 أجزاء رئيسية من الاسفل دورق دوراني ثم الوحدة الوسطية ثم المكثف.

تتميز هذه الطريقة بأن المذيب الموجود حول العينة يكون بارداً وان العينة متشربة جيداً بالمذيب الذي يمكث لفترة اطول ملامس للعينة . لكن المشكلة هي أن المذيب يتشبع بتركيز عالي من الدهن ولهذا قد لايتشرب مع العينة الا بعد دورة تفريغ كاملة .

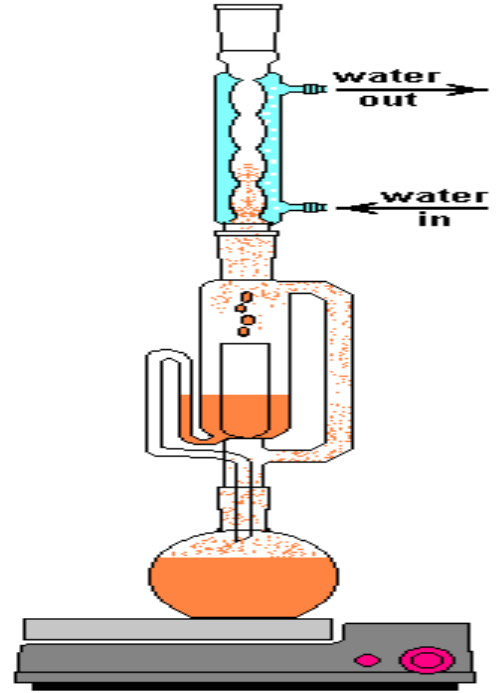


طريقة العمل :-

1- توزن عينة 3 - 5 جرام وتوضع في ورق ترشيح ثم توضع في الكشتبان او توضع في الكشتبان مباشرة وتغلق من الاعلى بقطن للحفاظ على العينة من الخروج من الكشتبان ويوضع الكشتبان في الوحدة الوسطية.



- 2- يتم تركيب الوحدة الوسطية على الدورق ويتم ملء مقدار 1 سيفون ونصف من المذيب أي تملء الوحدة الوسطية بالمذيب حتى بدء نزول المذيب الى الدورق ثم الانتظار حتى فراغ الوحدة الوسطية وملئها بنصف سيفون اخر.
- 3- يتم تركيب المكثف على الوحدة الوسطية وتثبيت الجهاز وتوصيل المكثف بالماء ويراعى ان يكون دخول الماء في المكثف من اسفل لأعلى لضمان كفاءة عملية التبريد.



4- يتم بدء تشغيل السخان الكهربى ومتابعة معدل التبخير والتكثيف وضبط المعدل حتى يكون معدل تكثيف بخار المذيب الذى يتكثف وينزل من المكثف 150 نقطة لكل دقيقة ويمكن ضبط معدل التكثيف برفع او خفض درجة الحرارة وكذلك بزيادة معدل دخول وخروج الماء الى المكثف ويراعى عدم ارتفاع درجة الحرارة عن اللازم.

5- تستمر عملية الاستخلاص لمدة تصل الى 6 - 12 ساعة حسب طبيعة العينة ونسبة الدهن فيها وحتى متابعة ان المذيب فى الوحدة الوسطية يظل شفافا اثناء فترة ملاسته للعينة وبالتالي لا يوجد دهن وقد تم استخلاص كل كمية الدهن.

6- يتم اغلاق المسخن الكهربى واخراج الدورق ووضعها فى حمام مائى بدرجة حرارة مناسبة حسب درجة حرارة غليان كل مذيب (مثال الايثير درجة غليانه 34 - 36 درجة مئوية فيمكن وضع الدورق على حرارة 40 درجة مئوية) حتى تمام تطاير المذيب ثم يوزن الدورق بما فيه من دهن .

7- يتم معرفة وزن الدهن بطرح وزن الدورق فارغا من وزن الدورق بالدهن بعد عملية الاستخلاص.

8- تحسب النسبة المئوية للدهن عن طريق = (وزن الدهن / وزن العينة) * 100

ملاحظات مهمة :

1- إذا تطاير جزء من المذيب اثناء عملية التقدير خارج وحدة سوكلت فيجب الاسراع من اضافة مذيب من الاعلى فتوجد فتحة علوية فى المكثف يمكن من خلالها اضافة مذيب وذلك لاستكمال دورة الاستخلاص.

2- يمنع تماما استخدام اللهب المباشر فى عملية التسخين وانما يجب استخدام سطح ساخن لتسخين الدورق لان المذيب يشتعل فى وجود اللهب المباشر.

3- اذا تم فقد جزء من المذيب واستمرار التسخين لمدة سوف يحترق الدهن المستخلص في الدورق وبالتالي هناك خطأ في التقدير ولكن يمكن تجاوز ذلك عن طريق وضع المزيد من المذيب من اعلى المكثف والاستمرار في عملية الاستخلاص والتقدير ولكن يتم حساب وزن الدهن عن طريق وزن العينة بعد استخلاص الدهن منها (الكسب) ولا يوزن الدورق في هذه الحالة حيث ان جزء من الدهن قد احترق بالفعل.

ثالثاً / الاستخلاص بالهضم Digestion Extraction

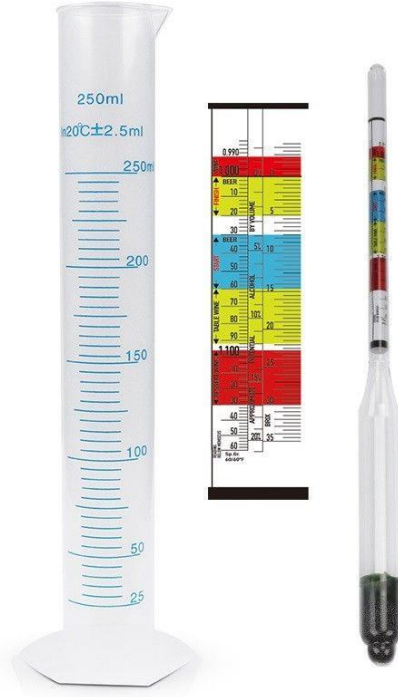
يستخدم جهاز الماجونير Majonnier لاستخلاص الدهن من منتجات الالبان وعدد كبير من الاغذية .. مبدأ الاستخلاص يستند على (الاستخلاص السائل – السائل) حيث يؤخذ 2 غم من الغذاء ويضاف اليه 2 مل من الايثانول لتجنب التكتل عند اضافة حامض الهيدروكلوريك والذي يضاف بحجم 10 مل .. تهضم العينة على درجة حرارة 70-80 م بواسطة حمام مائي لمدة 30 – 40 دقيقة . ثم يضاف الايثانول بحجم 10 مل ويبرد .. يتم الاستخلاص لمدة 30 مرات بواسطة الايثر في جهاز الماجونير ثم يتم جمع المستخلصات وترشح .. بعدها يبخر المذيب ويوزن الدهن المستخلص .



رابعاً / الكثافة النسبية ومعامل الانكسار

Specific gravity and Refractive index

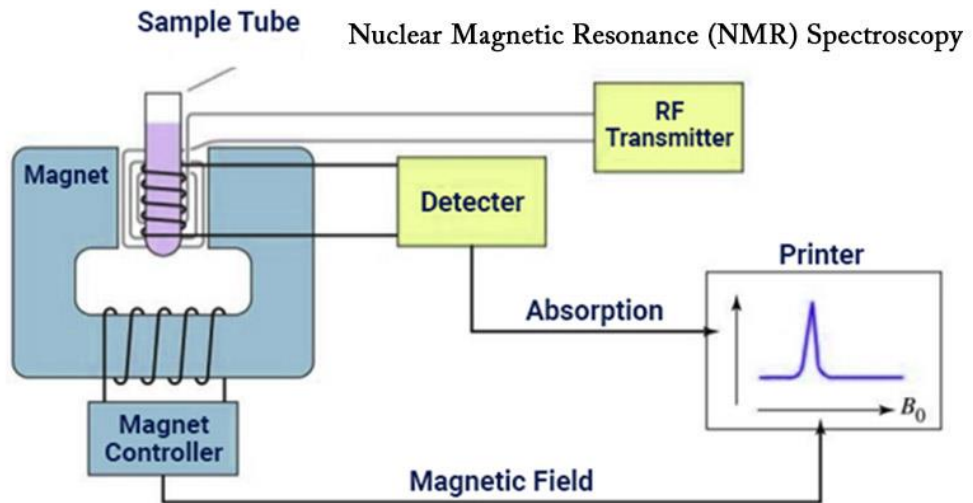
تتم قراءة الكثافة النسبية للنموذج بواسطة الهيدروميتر المدرج او بواسطة ميزان ويستفال وعن طريق جداول خاصة يمكن معرفة نسبة الدهن في النموذج .. مع الاخذ بنظر الاعتبار أنه كلما زادت نسبة الدهن قلت الكثافة النسبية للمزيج الدهن . حيث يتم قياس كثافة الدهن باستخدام المذيب الكيمياوي ومثال عليه الداى كلورو اثيلين Dichloroethylene و التراي كلورو اثيلين Trichloroethylene و التترا كلورو اثيلين Tetrachloroethylene .



خامساً / جهاز الرنين المغناطيسي النووي (ن. م. ر.)

Nuclear Magnetic Resonance

تعتبر هذه الطريقة سريعة جدا مقارنة بالطرق الاخرى في قياس كمية الدهون في الاغذية وتعتمد على كمية الهيدروجين الموجود في الجزء الدهني في الاغذية وليس لها علاقة بالجزء غير الدهني .. وتستخدم اغلب الاحيان في قياس نسبة الدهون للبذور الزيتية .



سادساً / السبكتروفوتوميتر Spectrophotometer

تعتبر من الطرق السريعة جدا في قياس نسبة الدهن في الحليب ومنتجاته .. حيث تقيس درجة نفاذية الضوء Transmission ثم تقرأ النتيجة بواسطة جداول خاصة مثبتة عليها نسبة الدهن المقابلة للقراءة . وتعتبر هذه الطريقة دقيقة في قياس نسبة الدهن من صفر الى 4 % ولا تتأثر بنسبة المواد الحافظة الموجودة في الحليب .



المصادر

- 1- Soxhlet, F. Die gewichtsanalytische Bestimmung des Milchfettes, Polytechnisches J. (Dingler's) 1879, 232, 461
- 2- *The Origin of the Soxhlet Extractor.* William B. Jensen Vol. 84 No. 12 December 2007 • [Journal of Chemical Education](#) 1913
- 3- دلالي ، باسل كامل و صادق حسن الحكيم . كتاب تحليل الاغذية . كلية الزراعة . جامعة الموصل

المحاضرة الخامسة - تحليل الاغذية – الجزء العملي - رابع علوم الاغذية

إعداد م.م. عمر صلاح المحارب

تقدير البروتين Protein determination

البروتينات هي مركبات عضوية معقدة التركيب ذات وزن جزيئي عالٍ تتركب من الاحماض الامينية، تتواجد في تركيب كل المخلوقات الحية والفايروسات والاعذية المختلفة مع اختلاف نسب تراكيذها واماكن وجودها ..

تؤثر البروتينات الموجودة في المحاليل الغذائية على الصفات الريولوجية لتلك المحاليل وخاصة صفة القوام والطراوة وكذلك النكهة .

يتم استخلاص البروتينات من مصادرها ايا كانت لإغراض شتى مثل:-

1- تنقيتها وفصلها كل على انفراد لغرض تشخيصها وتقدير كميتها.

2- دراسة الخواص البايولوجية والكيميائية والفيزيائية للبروتينات لغرض استنباط علاقة التركيب بالوظيفة

3-مقارنة البروتينات المستخلصة من نماذج مختلفة لغرض استنتاج علاقات مفيدة في الاغراض الدراسية المقارنة.

4- استخلاصها للإغراض التجارية حيث تدخل في العديد من الصناعات الدوائية والغذائية

هنالك طرق مختلفة لتحضير النموذج الغذائي للتحليل ومنها عملية الهرس بالهاون والطواحين واجهزة التجنيس او استعمال اجهزة ومعدات اخرى لعملية تفكيك الخلايا والانسجة كالتجميد والانصهار ... الخ

تقدير البروتين الكلي :

هنالك طرق عديدة مستخدمة لتقدير البروتين الكلي للغذاء بغذ النظر عن كون هذا البروتين هو من نوع واحد او من انواع مختلفة :: وفيما يلي طرق تقدير البروتين الكلي :

اولاً // طريقة تقدير النايتروجين البروتيني وتشمل :

أ- طريقة دumas

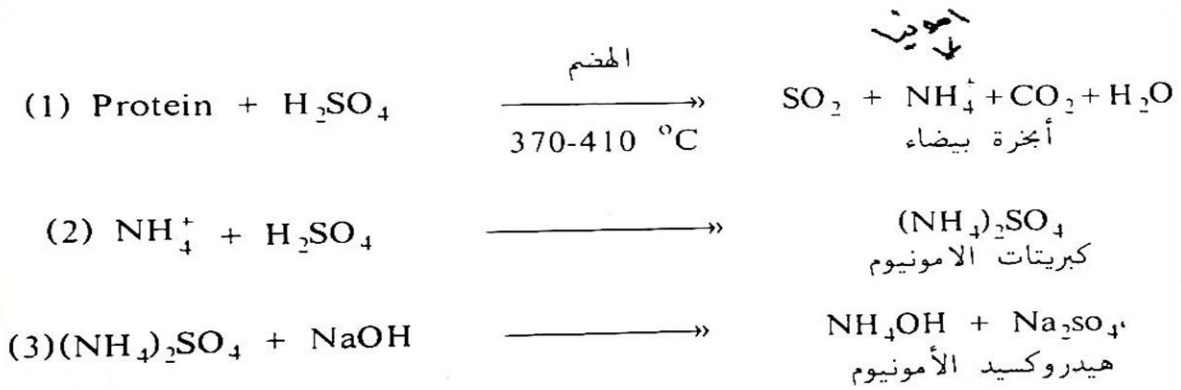
تعتمد على تحطيم النموذج الغذائي مع اوكسيد النحاس بدرجة حرارة 700 - 750 م° والحصول على النايتروجين المتحرر والذي يمكن قياس حجمه بواسطة جهاز النايتروميتر

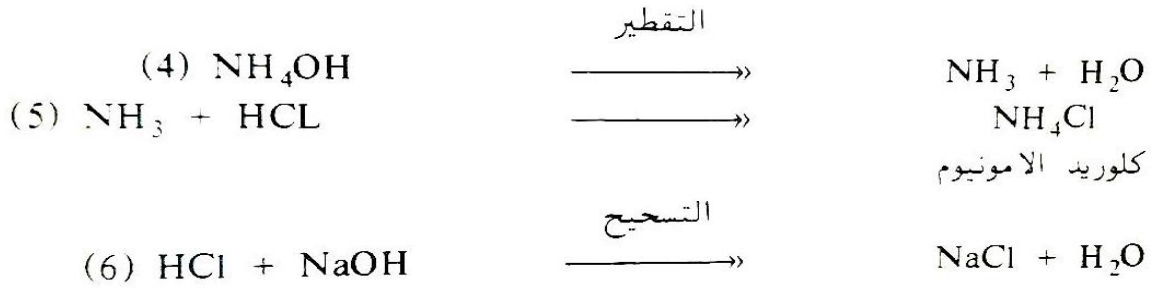


ب- طريقة كلدال Kjeldahl



بشكل عام تتلخص بثلاث خطوات وهي الهضم والتقطير والتسحيح .. حيث تعتمد طريقة كلدال على تحويل النايتروجين البروتيني الى املاح الامونيا ويتم ذلك بواسطة تسخين النموذج مع حامض الكبريتيك المركز حيث يتحول الكربون والهيدروجين خلال عملية الهضم الى ماء وثاني اوكسيد الكربون وبنفس الوقت يتم اختزال جزء من الحامض الى ثاني اوكسيد الكبريت الذي يقوم باختزال المركبات النايتروجينية الموجودة في الغذاء البروتيني ويحوله الى امونيا والتي تتفاعل بدورها مع حامض الكبريتيك المتبقي مكونة كبريتات الامونيوم .. وبعد اضافة هيدروكسيد الصوديوم المركز سوف تتحرر الامونيا ويتم تقطيرها في حجم معلوم من حامض معلوم العيارية .. بعدها يقدر الحامض الفائض عن التفاعل بواسطة التسحيح مع قاعدة معلومة العيارية .. ومن هذه المعلومات يتم حساب كمية النايتروجين ومنها كمية البروتين .

ويمكن تلخيص ذلك بالمعادلات التالية :





معلومة / تصلح طريقة كلدال في تقدير النايتروجين من البيروتينات والحوامض الامينية بشكل عام لكنها لاتصلح في تقدير النايتروجين من المركبات التالية

التركيب الكيميائي	المجموعة النايتروجينية
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{N}-\text{O} \end{array}$	Nitro
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{N}- \end{array}$	Nitroso
$-\text{N}\equiv\text{N}-$	Azo Hydrozine
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2 \\ \\ \text{N}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{N} \end{array}$	Cyanogen
	Pyridine
	Quinoline
NO_2	Nitrite
NO_3	Nitrate

ت- طريقة التنشيط النيوتروني Neutron activation

تمتاز بسرعتها في تقدير النايتروجين في الغذاء فلا تستغرق سوى 5 دقائق لكن المشكلة ان تكلفة الاجهزة المستعملة فيها عالية .

ثانياً // طريقة البايوريت Biuret

تعتمد على ان المركبات التي تحتوي على اواصر ببتيديية (2 او اكثر) تستطيع تكوين معقد لونه ارجواني او بنفسجي عندما يتحد مع املاح النحاس في محيط قاعدي ويمكن قياس اللون الناتج بواسطة جهاز المطياف colorimeter من خلال المقارنة بجداول مثبت فيها الالوان القياسية ومايقابلها من نسب

البروتين لكن مشكلة هذه الطريقة هي انها لاتستطيع تقدير الاحماض الامينية لعدم وجود الاواصر البيتيديية .

ثالثاً // الطريقة السبكتروفوتومترية Spectrophotometric

تعتمد على قابلية البروتينات في امتصاص الاشعة فوق البنفسجية UV على طول موجي قدره 280 نانومتر وهذا يعتمد على محتوى البروتين من الاحماض الامينية كالتايروسين والتربتوفان والفينيل الانين في المحلول البروتيني القاعدي .. وبما أن الاختلافات قليلة جداً في كمية هذه الحوامض لغالبية البروتينات ولهذا استخدمت هذه الطريقة بنجاح في تقدير البروتينات في الاغذية .

رابعاً // طريقة المحلول الفينولي Phenol – Reagent

تعتمد هذه الطريقة على تفاعل البروتين في المحيط القاعدي مع المركب الفينولي والنحاس واللون الازرق الناتج هو بسبب اكسدة الحوامض الامينية الحلقية كالتايروسين والتربتوفان والموجودة في اغلب البروتينات .. وكلما زادة شدة اللون الازرق كلما زادت كمية هذه الحوامض في البروتين . لكنها تتأثر بوجود التركيزات العالية من السكريات في المحلول .

خامساً // الطرق التعكيرية أو الترسيبية Turbidimetric

وتعتمد على اضافة مادة مرسبة الى المحلول البروتيني لينتج عنه عكارة او راسب بروتيني بفترة لاتتجاوز ال10 دقائق ... كمية الراسب المتكون تتناسب مع تركيز البروتين في هذا المحلول ...

ومن ابرز المواد المرسبة المستخدمة هي : - Trichloro Acetic Acid و Sulfosalisylic Acid Potassium ferricyanide

سادساً // طرق الارتباط بالاصباغ Dye- Binding

تعتمد على مزج البروتين مع صبغة Acid Orange 21 ليتكون راسب يتم فصله بالترشيح او بالطرد المركزي .. والجزء المتبقي من الصبغة (غير المتحد مع البروتين) يتم قياس تركيزه بواسطة جهاز المطياف colorimeter

وبالتالي يمكن معرفة كمية الصبغة المتربطة مع البروتين وبعدها يتم العودة الى الجداول القياسية لاجراء المقارنة .

• اكثر الطرق استخداماً في تقدير البروتين هي كلدال :

ادناه الخطوات التفصيلية لعملية تقدير النايتروجين ومنها يمكن معرفة كمية البروتين في الغذاء وذلك بواسطة طريقة كلدال .

1- اوزن عينة من الغذاء بحدود 0.7 – 2.28 غم او حسب اعتقادك ما يحتويه الغذاء من النايتروجين

2- انقل العينة الى دورق الهضم الزجاجي ذو العنق الطويل

3- اوزن 18 غم من كبريتات البوتاسيوم او الصوديوم مع 1 غم من كبريتات النحاس البلورية مع 25 مل من حامض الكبريتيك المركز .. مع ضرورة زيادة 10 مل من الكبريتيك لكل زيادة 1 غم من الزيادة في وزن العينة .

4- سخن المزيج في دورق الهضم تحت نقطة الغليان لحين اختفاء الرغوة .. ويمكن اضافة البارافين لتقليل الرغوة المتكونة . استمر في الغليان المتوسط لحين صفاء المحلول (تحتاج عملية الهضم ساعة ونصف الى ساعتين)

5- برد الدورق ثم اصف اليه 200 مل ماء مقطر

6- اصف 70 – 75 مل من هيدروكسيد الصوديوم المركز (تفضل الاضافة على الجدار الداخلي لمنع اصطدام الحامض والقاعدة بشكل مباشر .

7- اوصل دورق التقطير الى المكثف بواسطة بصلة كلدال .

8- ابدأ بالتقطير لحين خروج الامونيا من دورق التقطير وانتقالها الى دورق الاستلام . (تحتوي اول 150 مل على جميع الامونيا المقطرة لذا يجب الحفاظ على دورق الاستلام بشكل بارد)

9- سح المحلول الموجود في دورق الاستلام مع هيدروكسيد الصوديوم القياسي (0.1 عياري) بعد اضافة دليل الاحمر المثلي الى المحلول .

10- قم بعمل نموذج خالي وكرر الخطوات نفسها لكن بدون العينة البروتينية .

11- قم بغسل جهاز التقطير مباشرة بعد رفع دورق الاستلام وذلك بوضع دورق استلام آخر يحتوي على الماء المقطر فقط .

12- الحسابات

$$\text{كمية النيتروجين (\%)} = \frac{\text{كمية النيتروجين في العينة (مل حامض للخالي)} \times \text{العيارية} \times \text{مليمكافية النيتروجين}}{\text{وزن النموذج (غم)}} \times 100$$

كمية البروتين = كمية النيتروجين (%) × معامل بروتين الغذاء

مليمكافية النيتروجين = 0.014

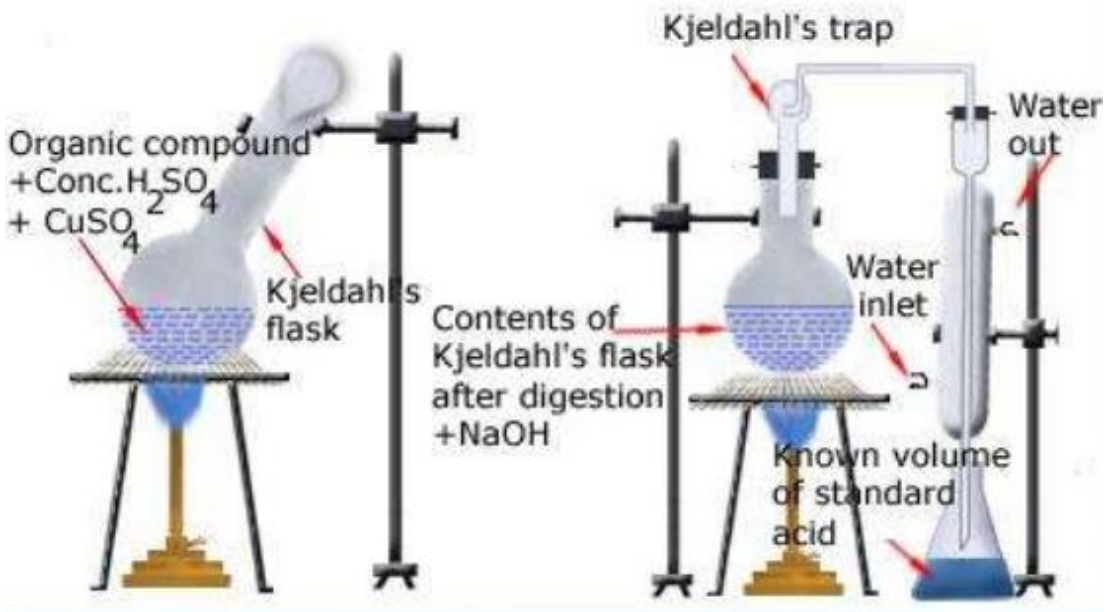
معامل البروتين العام = 6.25

معامل البروتين للحبوب = 5.70

معامل البروتين للحليب = 6.38

معامل البروتين للبيض = 6.68

معامل البروتين للجيلاتين = 5.55



إعداد

م.م. عمر صلاح المحارب

المصادر

دلالي ، باسل كامل و صادق حسن الحكيم . كتاب تحليل الاغذية . كلية الزراعة . جامعة الموصل

Julius B. Cohen (2017). Practical Organic Chemistry .

المحاضرة السادسة - تحليل الاغذية – الجزء العملي - رابع علوم الاغذية

م.م. عمر صلاح المحارب

تقدير الحموضة والحوامض العضوية

DETERMINATION OF ACIDITY AND ORGANIC ACIDS

الرقم الهيدروجيني (pH)

يلعب قياس الرقم الهيدروجيني دورا مهما في استعمالاته المتعددة في البحوث وعمليات السيطرة على النوعية كترويق عصير الفواكه والخضراوات وفي منتجات الفواكة والحبوب المتخمرة وكذلك في عمليات انتاج جلي الفواكه حيث يلعب دورا في السيطرة على سرعة تكون الجلطنة بين السكر والحامض والبكتين .

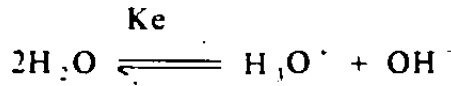
إن أهمية هذا القياس تبرز ايضا في السيطرة على العمليات الانتاجية التي تدخل فيها بعض الكائنات الحية والانزيمات وكذلك في السرعة التي يترسب بها الكازين من منتجات الحليب .

يتراوح تركيز ايون الهيدروجين للفواكة الحامضية من 2.5-3.5 والمتوسطة الحموضة من 3.5-4.5 والخضراوات من 5 – 6.

من الناحية البيولوجية لا يعتبر الرقم الهيدروجيني مهما بقدر أهمية الفعل المنظم (Buffer Action) وهو قابلية النظام الحيوي مقاومة أي تغيير في الرقم الهيدروجيني من خلال اضافة او فقدان قاعدة او حامض . فطبيعة تركيز مركبات المحلول المنظم (Buffer solution) هي التي تؤثر على الفعاليات الانزيمية . اما بالنسبة للعصير المستخلص من النباتات فهو يملك القابلية على مقاومة التغيير الذي يحصل على الرقم الهيدروجيني عند اضافة حوامض وقواعد قوية ويعزى سبب هذه السعة التنظيمية (Buffer capacity) الى الحوامض العضوية والبروتينات والغرويات الاخرى الموجودة .

تمتاز المحاليل المائية بأنها تحتوي على ايونات الهيدروجين (H^+) أو ايونات الهيدروكسيل (OH^-) فالمحلول يكون متعادل اذا كانت الأيونات متساوية وحامضى اذا كانت ايونات الهيدروجين موجودة بكثرة . اما تركيز ايونات الهيدروجين من الحامض المتأين فلا يمكن قياسها بصورة مباشرة بل تحسب من الصفات العامة الأخرى لهذه المحاليل كالضغط البخاري والهبوط في نقطة الاتحاد والارتفاع في نقطة الغليان ومقدار التوصيل الكهربائي .

يعتبر الماء مادة ضعيفة التآين ويسلك السلوك الحامضي والقاعدي في الوقت نفسه (Amphiprotic) .



ف عند نقطة التعادل تصبح العلاقة كما يأتي (مول / لتر)

$$K_e = \frac{(H_3O^+) (OH^-)}{(H_2O)^2}$$

جدول 1 يوضح الرقم الهيدروجيني (pH) لبعض الحوامض والقواعد والسوائل البيولوجية على درجة 25 م.

الرقم الهيدروجيني (pH)	العيارية	نوع المادة
0.1	1	حامض الهيدروكلوريك
0.3	1	حامض الكبريتيك
2.2	0.1	حامض الستريك
2.4	0.1	حامض اللاكتيك
14	1	هيدروكسيد الصوديوم

7.5-7.3	-	الدم
8.4-4.8	-	البول

جدول 2 يوضح الرقم الهيدروجيني (pH) لبعض الاغذية على درجة 25 م

الغذاء	pH
التفاح	3.3-2.9
البرتقال	4.0-3.0
التمر	6.4-6.3
الليمون	2.4-2.2
البطاطا	6.0-5.6
الطماطم	4.4-4.0
الحليب البقري	6.6-6.3
حليب المرأة	6.7-6.6
الزبد	6.4-6.1
الجبن	6.4-4.8
البيض	8.0-7.6
الطحين	6.5-5.5
اللحم	5.0-4.0
الخل	3.4-2.4
ماء الشرب	8.0-6.5

بما أن تركيز جزيئات الماء في الماء النقي وفي المحاليل المائية المخففة عالية جدا (55 مول / لتر) ففي الحالة نضع k_w او الناتج الايوني (Ionic product) بدلا من ثابت التوازن $K_e(H_2O)$ فتصبح كما يأتي :

$$K_w = (H_3O) (OH)$$

وبما أن قيمة K_w تساوي $10^{14} \times 1$ على درجة 25 م فبذلك تصبح قيمة كل من ايونات الهيدروجين والهايدروكسيل هي $10^7 \times 1$ على التوالي. فعند اضافة حامض الخليك الى الماء تزداد ايونات الهيدروجين الى اكثر من $10^7 \times 1$ وايونات الهيدروكسيل تصبح اقل من $10^7 \times 1$ بحيث يبقى الناتج الأيوني يساوي $10^{14} \times 1$

اما عند اضافة قاعدة مثل الامونيا الى الماء فسوف تقل أيونات الهايدروجين الى اقل من $10^7 \times 1$

فلسهولة التعبير خاصة وإنما نتعامل مع تركيزات قليلة من الايونات ومن اجل تسهيل المقارنة بين مختلف درجات فتتم الاشارة الى تركيز ايونات الهايدروجين باللوغارتم أي بواسطة الأس الايوني لرقم 10 عندئذ يصبح الرقم الهايدروجيني (pH) عبارة عن سالب اللوغاريتم لتركيز ايون الهايدروجين .

ففي الماء النقي يقدر تركيز ايونات الهايدروجين $10^7 \times 1$ وهذا يعني أن الرقم الهايدروجيني (pH) هو (7) بينما المحلول الحامضى اقل من (7) والقاعدي أكثر من (7). أما اذا توفرت قراءة الرقم الهايدروجيني فمن الممكن حساب تركيز أيونات الهايدروجين بالعلاقة التالية :

$$H_3O = 10^{-pH}$$

مثال

لو كان تركيز حامض الهايدروكلوريك 0.008 مول فما هو الرقم الهايدروجيني لهذا الحامض

$$PH = -\log (H_3O)$$

$$PH = -\log (8 \times 10^{-3})$$

$$pH = -\log 8 - \log 10^{-3}$$

$$pH = -0.9 + 3 = 2.1$$

الحوامض العضوية

يعتبر تقدير الحموضة الكلية (Total titratable Acidity) والحوامض العضوية من النشاطات المهمة في مختبرات التحليل في مصانع الأغذية حيث تؤثر الحوامض العضوية بصورة مباشرة على نكهة وثنائية الغذاء بالاضافة الى الدور المهم الذي تلعبه في حفظ التوازن بين القواعد والحوامض في الجسم. تتراوح الحموضة الكلية

من 0.27% في الموز الى 6% في الليمون الحامض . ويمتاز حامض الستريك (Citric) بأنه يؤلف حوالي 60% من مجموع المواد الصلبة الذائبة في الليمون . اما الخضراوات عدا الطماطم فتمتاز بأنها قليلة الحموضة وتتراوح بين 0.07% في الخيار الى 0.43% في البروكلي . اما الاغذية البحرية والاسماك والدجاج واللحوم فتمتاز بأنها قليلة الحموضة وحامض اللاكتيك (Lactic) هو السائد . هذا وإن الحموضة الكلية الى مجموع السكر في الحمضيات والعنب يعتبر مؤشراً جيدة في تحديد درجة النضج .

لقد وجد بأن الطعم الحامض يتأثر بمقدار الحموضة الكلية بدلا من الرقم الهيدروجيني (pH) وخاصة في النبيذ وقد وجد أيضا أن الحامض غير المتأين على أي رقم هيدروجيني هو الذي يحدد الطعم الحامض وخاصة بالنسبة الى حوامض الستريك واللاكتيك والماليك (Malic) والتارتاريك (Tartaric) بتركيزاتها الاعتيادية الموجودة طبيعياً .

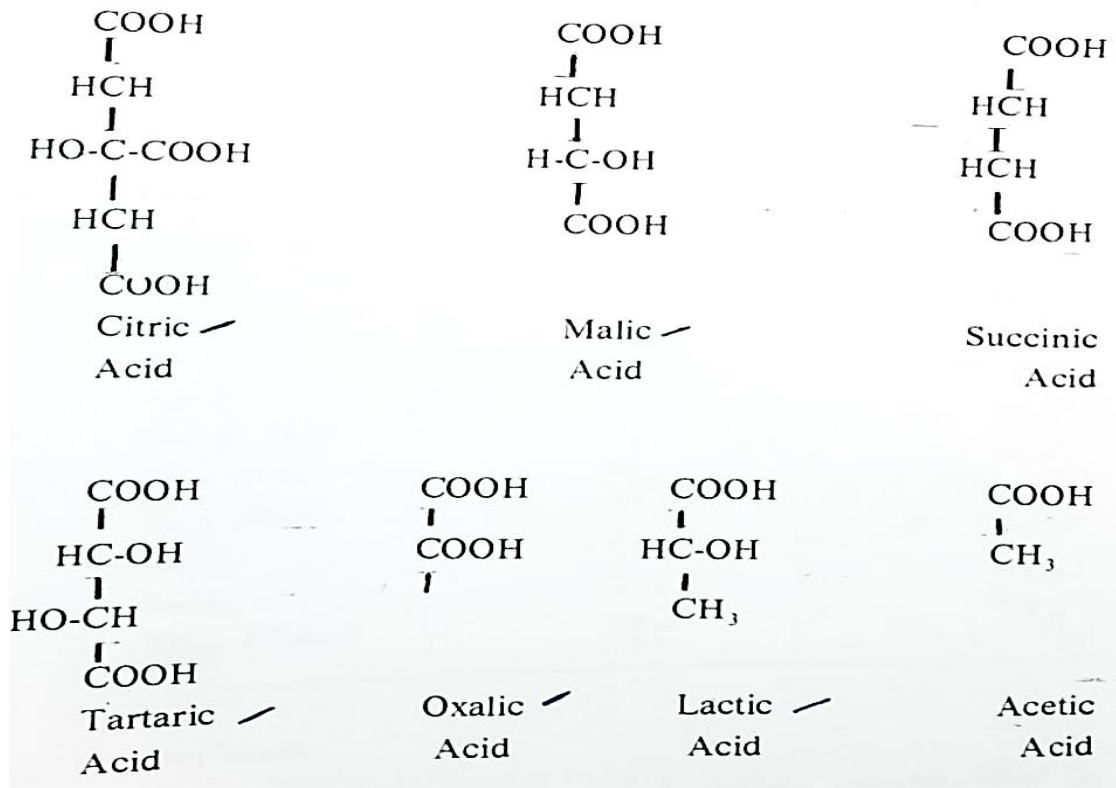
تتلف المواد الغذائية أثناء عمليات التخمر نتيجة تراكم بعض الحوامض العضوية فالخمائر التي تنتج النبيذ يصحبها تكون كمية معينة من حامض الخليك (Acetic) وخاصة في المراحل الأولى من التخمر فاذا تجاوزت هذه الكمية 0.1% يعتبر دليلاً على تلف المنتج وكذلك بالنسبة لحامض اللاكتيك فاذا تكون بكميات عالية في الحليب ومنتجاته وفي الطماطة والنبيذ والبيرة يعتبر علامة واضحة على تلف هذه المنتجات بواسطة بكتريا حامض اللاكتيك . اما بالنسبة للأسماك المعلبة كالتونة والسلمون والسردين فقد وجد أن كمية الحوامض الدهنية المتطايرة هي الأساس في التلف وخاصة الفورميك (Formic) المتكون بواسطة بكتريا حامض الفورميك . أما بعض الفواكه كالتفاح والشليك والحمضيات و المشمش والخوخ فقد تتلوث بالفطريات مما تؤدي الى تحلل البكتين بواسطة أنزيم (Polygalacturonidase) منتجاً حامض الكالاجكترونيك الحر (Free Galacturonic Acid)

تتكون الاحماض الدهنية الحرة (Free Fatty acids) نتيجة تحلل الجزيئات الكليسيريدية في الزيوت والدهون في الأغذية الغنية بالزيت كثمار الزيتون والجوز واللوز والبذور الزيتية. أما سبب تكون هذه الحوامض فيرجع الى التحلل المائي او بواسطة أنزيم اللابيس (Lipase) الذي تنتجه الفطريات التي تنمو على هذه الأغذية في المخزن .

توجد الاحماض العضوية طبيعية في النباتات ومنها الستريك والمالك والتارتاريك والسكسينيك (Succinic) والاكساليك (Oxalic) والفيومارك (Fumaric) وكذلك

الحوامض الأروماتية (Aromatic Acids) كالبنزويك (Benzoic) والكينيك (Quinic) والشيكيمك (Shikimic) والكافيك (Caffeic) والسيناميك (Cinnamic) والكلوروجينيك (Chlorogenic). اما الحوامض التي تنتجها عمليات التخمير فهي الفورميك والخليك والبروبيونيك (Propionic) واللاكتيك والفيومارك .

التركيب الكيميائي لبعض هذه الحوامض العضوية المهمة فهي كما يلي :



الاجهزة والمواد المطلوبة

أدوات التسحيح ، (pH - Meter) ، محلول هيدروكسيد الصوديوم ، دليل الفينول
فثالين (0.5غم في 100 مل من 95 % من الكحول الايثيلي). أما الأغذية فهي
الحليب والخيار وسفن آب وبصل ولحم وخل او عصير برتقال وعصير ليمون
وقنينة عصير عنب وخس وتفاح وصمون وطماطه و كوكاكولا وماء الشرب .

طريقة العمل

أ- قياس الرقم الهيدروجيني (pH)

1 - يجب تعيير جهاز قياس الرقم الهيدروجيني (Meter -pH) بواسطة محلول
منظم (Buffer) ذو رقم هيدروجيني (4) .

2. حضر نماذج الاغذية للقياس كلا حسب نوعه :

أ- عصير الفواكة والخضراوات والحليب والخل والمشروبات الكحولية والغازية لا
تحتاج الى معاملات خاصة لأخذ القراءة مباشرة

ب - الحبوب ومنتجاتها (الخبز ، معكرونة ، شعرية الخ) تؤخذ 10 غم

عينة / 100 مل من الماء المقطر وتمزج بعد الهرس ويؤخذ السائل العلوي
منها للقياس .

ج - المحاصيل الجذرية والورقية أو الفواكه غير العصيرية فتهرس بالخلاط ثم
تعصر و ترشح وتقاس .

د - اللحوم والأسماك والدجاج يؤخذ 100 غم + 100 غم ماء مقطر تهرس
بالخلاط وتقاس .

3 - احسب تركيز ايون الهيدروجين (Hydrogen ion concentration) من
الرقم الهيدروجيني

4 - قارن نتائجك مع جدول 2.

ب - قياس الحموضة الكلية بالطريقة الالكترومترية (Electrometric method)

1. تصلح هذه الطريقة للعينات الداكنة اللون .

2. اوزن من 30 - 50 مل من العينة وضعها في دورق زجاجي مع مراعاة
تخفيف العينات ذات الحموضة العالية. غطس في هذا الدورق الزجاجي

القطب الزجاجي للجهاز وبعدها استكمل نصب السياحة على الحامل
والمحتوية على هيدروكسيد الصوديوم المعلوم العيارية مع مراعات وجود
الدورق الزجاجي تحت السحاحة

3. سحح بصورة متقطعة بإضافة 1 مل من القاعدة الى الدورق مع تسجيل الرقم
الهيدروجيني (pH) في البداية واثناء التسحيح الى أن تصل الرقم (6) بعدها
استمر بإضافة القاعدة بمقدار 0.1 مل بصورة متقطعة ايضا مع تسجيل الرقم
الهيدروجيني بعد كل اضافة الى ان تصل الرقم 9. علما بأن الإضافات
الأخيرة يجب أن تكن ببطيء وخاصة في منطقة التعادل Inflection Point
مع الانتظار نصف دقيقة بعد كل إضافة للتأكد من أن التفاعلات الكيميائية
وصلت حد الانتهاء .

4. اعمل خطا بيانيا على ورقة بيانية خاصة مؤشرا عليها نتائج الرقم
الهيدروجيني على الخط العمودي وكمية القاعدة المستعملة على الخط الافقي
5. اقرأ كمية القاعدة بما تقابل الرقم الهيدروجيني (8.1) مع الاخذ بنظر
الاعتبار التخفيفات السابقة للعينة

6. احسب العيارية للعينة (Normality)

مل قاعدة × عيارية القاعدة = مل عصير × عيارية العصير

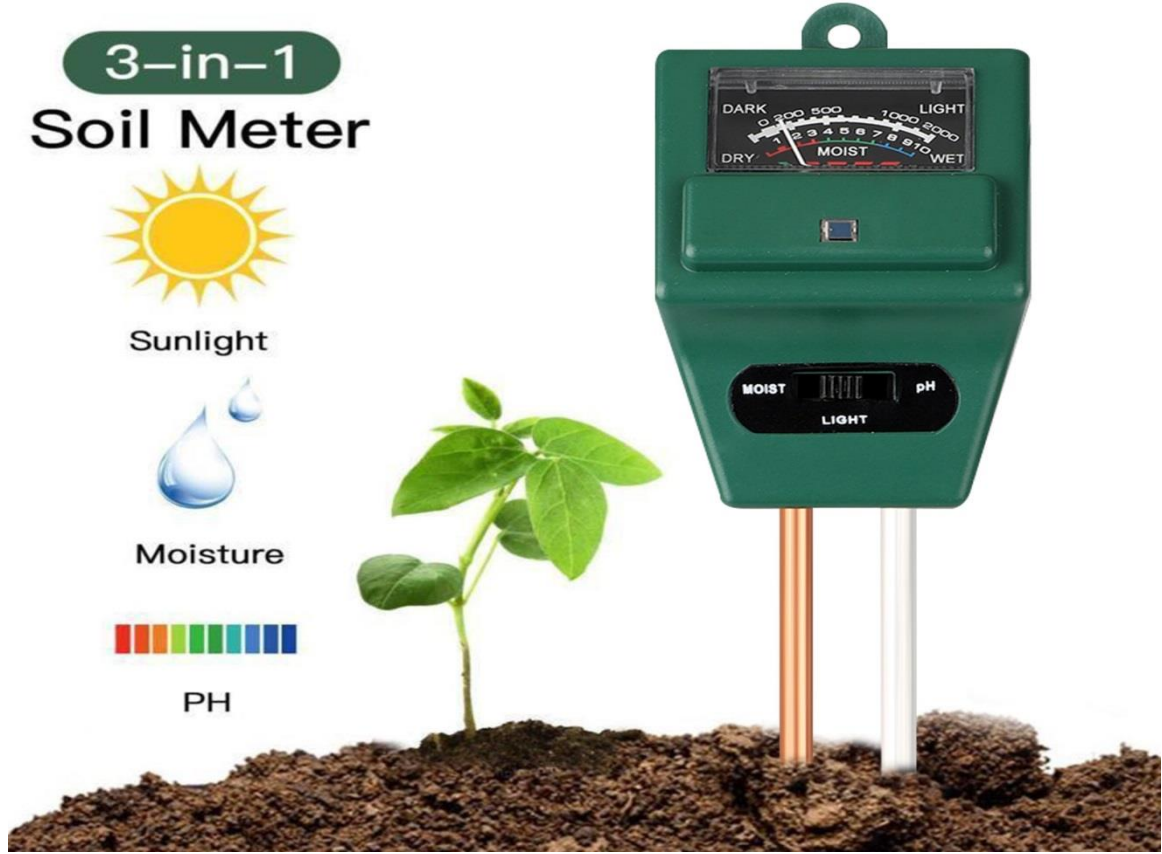
7. احسب كمية الحموضة الكلية (Total titratable Acidity)

$$\text{الحموضة الكلية (\%)} = \frac{\text{مل قاعدة} \times \text{ع} \times \text{الوزن المليمكافىء للحامض}}{\text{وزن العينة (غم)}} \times 100$$

إذا كان هناك تخفيف للعينة فيستعمل القانون التالي

$$\text{الحموضة الكلية (\%)} = \frac{\text{مل قاعدة} \times \text{ع} \times \text{الوزن المليمكافىء للحامض} \times \text{الحجم الكلي}}{\text{وزن العينة} \times \text{الحجم المسح}} \times 100$$

الوزن المكافىء لحامض الخليك	=	0.06005
الوزن المكافىء لحامض الستريك	=	0.06404
الوزن المكافىء لحامض التارتاريك	=	0.07505
الوزن المكافىء لحامض المالك	=	0.06700
الوزن المكافىء لحامض اللاكتيك	=	0.09008
الوزن المكافىء لحامض الفوسفوريك	=	0.03267



ج - قياس الحموضة الكلية بالطريقة التسحيحية (Titration Methos)

تصلح هذه الطريقة للعينات الفاتحة اللون

1. اوزن من 30 - 50 مل من العينة وضعها في دورة مخروطي مع مراعاة

تخفيف العينات ذات الحموضة العالية .

2. اضف بضع قطرات من دليل الفينولفثالين .

3. سح بواسطة هيدروكسيد الصوديوم المعلوم العيارية والموجود بالسحاحة مع

الرج والتحريك للدورق لحين تغير اللون .

4. سجل كمية القاعدة المطلوبة للوصول الى نقطة النهاية مع الاخذ بنظر الاعتبار

أي تخفيفات سابقة للعينة .

5. احسب العيارية للعينة

6. احسب كمية الحموضة الكلية باستعمال القوانين السابقة .

د- قياس الحوامض العضوية (Organic Acids)

أ- تقدير حامض الستريك (Citric Acid).

- 1- اوزن 25 مل من عصير الليمون الحامض أو النارنج المحضر واطفء اليه 25 مل من الماء المقطر بعدها رشح من خلال قطعة قماش .
- 2- سخن الى أن تصل نقطة الغليان وبعدها اطفء بجزر مسحوق كربونات الكالسيوم (CaCO_3) من اجل التعادل التام . (استعمل ورقة زهرة الشمس). ثم رشح الراسب المتكون من سترات الكالسيوم من خلال قمع بخنر (Buchner Funnel) واغسله بماء مقطر حار بعد ذلك.
- 3- خذ ورقة الترشيح والراسب عليها وضعها في دورق زجاجي بعدها جفف في فرن حراري على درجة 90 م لمدة 2 - 3 ساعات.
- 4- أضف حامض الكبريتيك المخفف والمحسوبة كميته لتكوين حامض الستريك من استرات الكالسيوم (1 غم من سترات الكالسيوم تكافيء 8 مل من 2ع من حامض الكبريتيك) .
- 5- رشح المزيج لازالة الراسب المتكون وهو كبريتات الكالسيوم (CaSO_4) بعدها بخر الراشح على حمام بخاري في دورق زجاجي معروف وزنه الى حجم قليل قريب من الجفاف .
- 6- اترك الدورق ليصفى بالهواء وتكوين بلورات حامض الستريك بعدها أوزن الدورق.
- 7- احسب وزن البلورات الحامض الستريك لكل 100 مل أو لكل 100 غم من العصير .

المصادر :

1. Covington, A. K.; Bates, R. G.; Durst, R. A. (1985). "Definitions of pH scales, standard reference values, measurement of pH, and related terminology" .
2. Jens G. Nørby, *The origin and the meaning of the little p in pH*, Trends in Biochemical Sciences, 25 (2000), 36-37.
3. *Pschyrembel Klinisches Wörterbuch*, 258. Aufl., de Gruyter, Berlin, 1998.

4. دلالي ، باسل كامل و صادق حسن الحكيم . كتاب تحليل الاغذية . كلية الزراعة . جامعة . الموصل

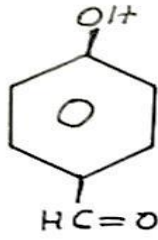
المحاضرة السابعة – تحليل الاغذية – الجزء العملي

م.م. عمر صلاح المحارب

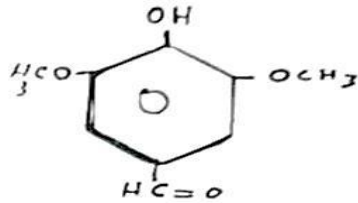
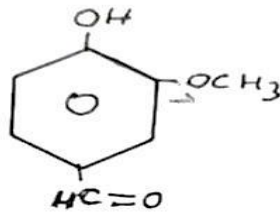
تقدير الالياف (Fiber determination)

إن معاملة بعض المواد الغذائية كالبقوليات والحبوب والتوابل مثلاً بحامض ضعيف وقاعدة ضعيفة ينتج عنه ذوبان المكونات البروتينية والسكرية تاركاً وراءه الجزء غير الذائب والمتكون من السليلوز واللكتين (Lignin) بنسبة 97% من تركيبه ويدعى الجزء غير الذائب هذا بالالياف الخام (Crude Fiber) . أما السليلوز وحده في الالياف الخام فتتراوح نسبته ما بين 60 - 80 % واللكتين من 4-67 % وإن هذه الكمية تتأثر كثيراً بتركيز الحامض والقاعدة المستعملة في التحليل وفي الوقت نفسه قد يحصل تحلل مائي وتأكسدي للسليولوز مصحوباً بتغيرات كثيرة لمادة اللكتين .

يتكون السليلوز من جزيئات سكرية احادية تسمى الكلوكوز (Glucose) وهي متصلة بعضها بعضاً برابطة بيتا (Beta - Linkage) أما في النشاء فترتبط هذه الوحدات السكرية بعضها مع بعض برابطة الفا (Alpha - Linkage) وعندما يتعرض السليلوز الى ظروف تحلل مائي كامل (Complete Hydrolysis) ينتج عنه في النهاية سكر الكلوكوز . واذا كان التحلل جزئياً (Partial Hydrolysis) فينتج عنه سكر ثنائي وهو السليبيايوز (Celibiose) . اما اللكتين فهو مادة غير سكرية متبلمرة (Polymer) وذات تركيب كيميائي لم يحدد بعد لكن يُعتقد بأن المركب (P -Hydroxyphenyl Propane) يمثل الوحدة الأساس لجزيئة اللكتين المتبلمرة هذا وقد وجد بأن اللكتين المحضر من الحنطة بعد تأكسده بالنايتروبنزين (Nitrobenzene) في وسط محلول قاعدي تنتج عنه المركبات الكيميائية التالية :



p-HYDROXY- VANILLIN
BENZALDEHYDE



5-HYDROXY-2-METHOXYBENZALDEHYDE

أهمية تقدير الألياف :

تقدر كمية الألياف في الاغذية وخاصة السليلوزية منها للاسباب التالية :

- 1 - تعتبر نسبة الألياف الواطئة في علائق الدجاج وبعض الحيوانات الأخرى مؤشر جيد لمستوى القيمة الغذائية لهذه الاعلاف . فالبذور العالية في نسبة الالياف تكون واطئة في القيمة الغذائية . أما الانسان والحيوانات الأكلة للحوم غير قادرة على هضم سليلوز الالياف في جهازها الهضمي لأنها لا تملك أنزيم Cellulase الضروري لعملية الهضم ، هذا وقد وجد مؤخره بأن الالياف ضرورية للانسان لأنها قد تمنع بعض أمراض القولون من جهازه الهضمي . أما الحيوانات المجتررة Ruminants فتملك القدرة على الاستفادة من السليلوز لوجود الكثير من الكائنات الحية الدقيقة والبروتوزوا (Protozoa) في جهازها الهضمي والتي تعمل على افراز هذه الانزيمات الضرورية العملية الهضم . اما اللكتين فلا تستفيد منه كلا المجموعتين السابقتين .
- 2 - تقدر الالياف من اجل التأكد من عدم غش الاغذية ومنتجاتها مضافات او بدائل غذائية أخرى .
- 3 - تقدر الالياف في الأغذية لمعرفة مقدار مطابقة هذه التقديرات مع الجودة المعمول بها على هذه الأغذية ومواصفاتها .
- 4- يعتبر تقدير الالياف مؤشر جيد على مقدار طراوة بعض الأغذية كالخضراوات وخاصة الورقية منها حيث الزيادة في عمرها وكثرة نضجها (Over mature) تؤدي الى زيادة نسبة الألياف فيها .
- 5- تقدير الالياف يكشف عن مقدار كفاءة عزل القشور على الحبوب (Milling) أي فصل النخالة عن الأندوسبيرم النشوي .
- 6 - تقدير الالياف يعني المؤشر الحقيقي لنقاوة الطحين .

تعتمد الطريقة الرسمية المتبعة حالياً في تقدير الألياف بصورة الطريقة التي وضعها سنة 1894 الباحثون الا ان الاوائل وهم (Henneberg ، Stohmann and Rautenberg) في محطة الأبحاث الزراعية الواقعة في (Weende) في المانيا ومنذ ذلك الحين لم يطرأ على هذه الطريقة أي تغيير جوهرى على الرغم من نشر ما يقارب 100 تحوير على الطريقة الا أن الخطوط الاساسية للطريقة الأصلية بقيت كما هي وتتخلص باستخلاص الدهن من النموذج اولا ويغلي مع حامض الكبريتيك ثم **يرشح** ويغلى ثانية مع هيدروكسيد الصوديوم ثم **يرشح** مرة أخرى بعدها تجفف بالفرن الحراري ثم يحرق ويوزن والفقدان بالوزن عبارة عن كمية الألياف الموجودة في الغداء. لقد درس كل (Entwistle and Hunter) بعض التحويرات التي أجريت على هذه الطريقة ومن نتائج هذه الدراسة التي تمت في سنة 1949 توصلنا الى أن الزيادة في تركيزات الحامض والقاعدة المستعملة في الطريقة أدت الى تقليص الوقت الى أقل من 30 دقيقة وهو الوقت اللازم لعملية الهضم الاعتيادية ومعنى آخر أنه لو ارتفعت عيارية حامض الكبريتيك من 0.250 الى 0.640 وهيدروكسيد الصوديوم من 0.312 الى 0.780 أصبح الوقت اللازم لعملية الهضم ١٠ دقائق .

وفي دراسة أخرى للباحثين (Van De Kamer and Van Ginkel) التي أنجزت في سنة 1953 وجدا طريقة سريعة لتقدير الألياف الخام في الحبوب وذلك بهضم النموذج المطحون لفترة 30 دقيقة في محلول مركب يتكون من ثلاثي كلورين حامض الخليك / حامض النتريك / حامض الخليك / Acetic/Trichloroacetic Nitric حيث يعمل هذا المزيج الكيماوي على ذوبان النشأ والبروتين واللكتين وغالبية البنتوزان (Pentosans) وفي الوقت نفسه لا يؤثر على المحتويات الأخرى المكونة من الدهن والسليولوز وبعد عملية التبريد يستخلص الدهن بواسطة الايثر الايثيلي اما الألياف الخام المترسبة فتفصل بالترشيح بعدها تذوب بحامض الكبريتيك المركز ثم تؤكسد بمحلول الدايكرومات لتقدير كميتها . تتميز هذه الطريقة بأنها أسرع من طريقة محطة أبحاث (Weende) وفي الوقت نفسه تعطي نتائج مشابهة لها عند تقدير الألياف في طحين الحنطة والنحالة وتعتبر مثالية لتقدير الألياف في أغذية الأطفال .

الأجهزة والمواد المطلوبة

مكثف عاكس ، اسبستوس معامل ، قماش ناعم الثقوب من الكتان (40 خيط / إنج) أو عدة طبقات من قماش الململ (Cheese cloth) ، ورقة عباد الشمس ، بوتقة كوج ، الايثر النفطي ، الكحول الإيثيلي (95 %) ، فرن الترميد ، سكينه قشط ، المحاليل العياريه .

بالنسبة لـ **الاسبستوس (Asbestos)** : يتم هضم الاستبسوس مع 5% محلول هيدروكسيد الصوديوم لمدة 8 ساعات بعدها يغسل بالماء الحار ثم يهضم ثانية مع حامض الهيدروكلوريك (1 : 3) لمدة 8 ساعات أيضا بعدها يغسل بالماء الحار ثم يجفف ويحرق على وهج حراري أحمر .

المحاليل العياريه : يحضر حامض الكبريتيك بعياريه 0.255 بطريقة التسحيح أو بوزن 1.25 غم من الحامض / 100 مل من الماء . أما هيدروكسيد الصوديوم فيحضر بعياريه 0.3125 بطريقة التسحيح أو بواسطة وزن 1.25 غم منه / 100 مل من الماء.

المواد :

خيار ، جزر ، سبانغ ، سلق ، بنجر المائدة ، كاكاو ، عرموط ، شعرية ، معكرونة

خطوات العمل:

- 1 - استخلص الدهن من 2غم من المادة الغذائية بواسطة الايثر النفطي .
- 2 - أمزج العينة مع 5 غم من الاسبستوس المعامل من أجل زيادة كفاءة الترشيح بزيادة المساحة السطحية للمحتويات أثناء الهضم . ضع المزيج في دورق مخروطي سعته تتراوح ما بين 700 - 750 مل.
- 3- أضف 200 مل من حامض الكبريتيك المغلي من أجل تحلل البروتين . أوصل المكثف العاكس (Reflux condenser) ثم ابدأ بالتسخين بحيث يبدأ الغليان بعد دقيقة واحدة . يضاف عدد من الكرات الزجاجية لتنظيم الغليان ..استمر بالغليان لفترة 30 دقيقة فقط مع مزج العينة جيدا أثناء الغليان و ذلك بتحريك الدورق كل خمس دقائق لمنع التصاق محتويات الدورق على الجدار الداخلي
- 4- رشح المحلول فوراً من خلال قطعة من الململ الناعم في داخل قمع ترشيح (Fluted Funnel) للتخلص من البروتينات والسكريات . بعدها اضف ماء مغلي لازالة بقايا الحامض وحتى يصبح الراشح عديم الحموضة تماما مستعيناً بورقة عباد الشمس للتأكد من ذلك .

- 5 - انقل الراسب المتخلف على القمع كميّاً الى نفس الدورق الذي استعملته للغليان مع الحامض مع غسل قطعة القماش بواسطة 200 مل من هيدروكسيد الصوديوم المغلي
- 6 - اغل محتويات الدورق لمدة 30 دقيقة فقط بعد نصب المكثف العاكس وذلك لصوبنة الدهن المتبقي
- 7 - رشح من خلال بوتقة كوج (Gooch) المحتوية على طبقة رقيقة من الاسبستوس المعامل بعدها استعمل ماء مغلية للنقل الكامل الى هذه البوتقة .
- 8 - اغسل بالماء المغلي جيدة وبعد ذلك بمقدار 15 مل من الكحول الايثيلي (95%) لازالة المواد الذائبة في كل منهما .
- 9- جفف البوتقة ومحتوياتها في الفرن الحراري على درجة 110⁰ م حتى الحصول على وزن ثابت وبعدها اوزن البوتقة بعد تبريدها .
- 10 - احرق محتويات البوتقة في فرن الترميد (Muffle furnace) على درجة حرارة 600⁰ م لفترة 30 دقيقة حتى يتم حرق جميع المادة العضوية . اتخذ اللون الاحمر المتكون دليلاً لتمام الحرق .
- 11 - برد البوتقة في مجفف ثم سجل وزنها ثانية
- 12 - احسب نسبة الألياف المشوية من الفرق في الوزن قبل الحرق وبعده .

$$\text{الالياف الخام (\%)} = \frac{\text{كمية الفقد في الوزن (غم)}}{\text{وزن النموذج (غم)}} \times 100$$

تتأثر نتائج هذه الطريقة في تقدير نسبة الألياف في الأغذية بعدة عوامل منها درجة نعومة النموذج ، طريقة التسخين المتبعة للوصول بالمزيج الى نقطة الغليان ، سرعة الغليان وكذلك طريقة المعاملة أثناء الغليان ، حيث وجد من النتائج المخبرية بأن النماذج المطحونة كثيراً تعطي نتيجة قليلة الالياف بينما يؤدي عدم الاستخلاص الكامل للدهن الى زيادة النتيجة . كذلك التصاق جزء من النموذج في الجدار الداخلي لدورق الهضم أو صعود جزء من العينة في اثناء الفوران الى المكثف العاكس ، فإن هذا الفقد في النموذج يسبب اعطاء نتيجة واطئة وفي الوقت نفسه يعطي عدم التخلص من الحامض نتيجة عالية بينما زيادة مدة التسخين أو التأخير في الترشيح يعطي أيضاً نتائج واطئة . تعتبر عملية الترشيح من العمليات المهمة في طريقة العمل للأغذية عموماً والأعلاف الحيوانية (Feeds) بصورة خاصة بعد معاملة هذه الأعلاف

بالحامض والقاعدة تتكون محاليل يصعب ترشيحها من خلال ورقة الترشيح الاعتيادية خاصة اذا كانت تحتوي على نسبة عالية من البروتين كبدور الكتان والقطن وفول الصويا والسمسم وهذا ما أدى الى استعمال قماش الكتان لتسهيل عملية الترشيح ، أما حديثاً فقد استعملت الانزيمات المحللة للبروتين بعد اضافتها الى النموذج قبل عملية الهضم وهذه الطريقة أدت بالتالي الى الاسراع في عملية الترشيح . تصطب عمليات غليان المزيج في طريقة تقدير الالياف الى الفقد بالتبخير ونتيجة لذلك تطرأ بعض التغييرات في تركيز محاليل الهضم المستعملة ولهذا السبب فقد صمم جهاز خاص لتقدير الالياف (Crude Fiber Apparatus)



المصادر

Katch F.I. and Mcardle W.D. , 1993, Introduction to Nutrition, Exercise, and Health, 4th Edition, Lea and Febiger, Philadelphia- London.

Whitney E.N. , Hamilton E.M.N., and Rolfes S.R., 1990, Understanding Nutrition, 5th Edition, West Publishing Company, U.S.A.

دلالي ، باسل كامل و صادق حسن الحكيم . كتاب تحليل الاغذية . كلية الزراعة . جامعة الموصل

المحاضرة الثامنة - تحليل الاغذية - الجزء العملي - رابع علوم الاغذية

م.م. عمر صلاح المحارب

تقدير المضافات الكيميائية

Chemical additives estimate

تحتل المضافات الكيماوية موقعا مهما في تصنيع الاغذية وهي لهذا تثير اهتمام الحكومات والمستهلكين واصحاب المعامل على السواء خشية من سوء استعمال هذه المواد لعلاقتها المباشرة بالصحة العامة . وفي السنين الأخيرة اخذت بعض المنظمات الدولية تهتم بوضع المواصفات العامة لاستعمال المضافات الكيماوية وتتابع المؤسسات التجارية العالمية باهتمام قضايا استيراد وتصدير الاغذية المحفوظة من ناحية عدم وجود اي تناقض بين المضافات المستعملة وقوانين هذه الدولة أو تلك .

من الشروط المفروضة على مقدم الطلب باستعمال مادة مضافة جديدة هي ان يقدم الدليل المقنع على أنها آمنة (Safe) ضمن حدود التركيزات المقترحة استعمالها في الغذاء وان استعمالها لا يضل المستهلك وفي الوقت نفسه توفر الطريقة التحليلية المتابعة التركيزات المستعملة في حفظ لذاء .

ان الطرق التحليلية الجديدة أو المحورة غالبا ما تكشف لنا اشياء جديدة بين وقت واخر ما يخص الاستعمال الأمثل للمضافات الكيماوية ومقدار التأثير الصحي للتركيزات المستعملة وكذلك الكشف عن نوع المركبات العرضية الناتجة من استعمالها ومدى تأثير هذه النواتج على سلامة الغذاء والانسان .

اما عند اكتشاف حالات مرضية اكيده بسبب استعمال مادة في الغذاء فيجب على الجهات الصحية تحريم استعمالها ثانية مع مصادرة كل ما هو معروض منها في الاسواق التجارية ولهذا السبب نلاحظ أن استعمالات المضافات الكيماوية هي في حركة تغيير مستمرة حيث يختفي واحدة منها ليحل محله آخر... وان بعض ما يعتبر امينٌ هذا اليوم لربما سيحرم استعماله غدا .

تقسم المضافات الكيماوية على اساس الفرض من استعمالها الى ما يلي :

١. الإضافات المحسنة للجودة وتشمل على المجاميع التالية : -

مضادات الأكسدة ، مضادات الاسمرار ، المواد التي تعطي صلابة للقوام ،
المواد المشعة والملمعة ، المواد المثبتة ، المواد المانعة للالتصاق والتكتل ، المواد
الملونة مواد النكهة ، المواد المعادلة للقاعدية والحموضة ، المواد المحلية و المواد
المتخنة ، المواد المغذية كالمعادن والفيتامينات والمواد المستحلبة وكذلك الانزيمات .

2- الإضافات الحافظة من التلف المايكروبي وتقسم هذه المجموعة الى قسمين :

أ. الإضافات غير العضوية

ثاني اوكسيد الكربون ، الكلورين ، حامض البوريك ، بيروكسيد الهيدروجين ،
ثاني اوكسيد الكبريت النترات والنترينات .

ب. الإضافات العضوية

الفورمالديهايد ، حامض الساليسيليك ، حامض البنزويك حامض الفورميك ،
حامض البروبيونيك ، حامض السوربيك الكلايكولات ، البروميد المثلبي ،
المضادات الحيوية .

تقدير بنزوات الصوديوم (Sodium benzoate)

يعتبر حامض البنزويك (C_6H_5COOH) وملحه بنزوات الصوديوم
(C_6H_5COONa) من اكثر المواد الحافظة المستعملة ضد التلف المايكروبي لكثير
من المواد الغذائية وخاصة المشروبات الغازية والنبيد وعصائر الفواكه والمربيات
والكجب والمرجرين وكذلك الاسماك المجففة والمملحة . هذا وان أفضل رقم
هايروجيني (pH) مناسب لنشاط حامض البنزويك والذي يرجع اليه فعل عملية
الحفظ هو ما بين 2.5 - 4 مما يجعله ملائما جدا للاغذية الحامضية بصورة خاصة
كالعصائر والمخللات والمشروبات .

من الخصائص المفيدة أن البنزوات المأخوذ مع الغذاء يطرح خارج الجسم
عن طريق اتحاده مع الحامض الاميني الكلايسين (Glycine) في داخل الكبد مكونا
مركبة جديدة يسمى حامض الهيپوريك (Hippuric acid). في السنين الاخيرة
طرحت بعض التساؤلات على استعمال هذه المادة في حفظ الأغذية حيث بادرت
الولايات المتحدة الامريكية على تحريم استعمالها في مصانع الاغذية لتوفير بعض

المعلومات لديها عما تسببه من بعض الاخطار الصحية ومع كل هذا فلا يوجد إجماع دولي على عدم إستعمال هذه المادة في حفظ الأغذية .

طرق تقدير حامض البنزويك (Benzoic acid)

آ. الطريقة التسحيحية (Volumetric method)

يعتمد الأساس في هذه الطريقة على استخلاص البنزوات من الغذاء بواسطة هيدروكسيد الصوديوم بعدها يحول البنزوات الى حامض البنزويك بواسطة الحامض ، ويستخلص حامض البنزويك بالكلوروفورم بعدها يبخر هذا المذيب ثم يذوب حامض البنزويك بالكحول ويسحح مع قاعدة قياسية.

المواد الغذائية : -

1. الكجب ، المشروبات الغازية ، انواع الشريت .
2. اضافة نسب قليلة من بنزوات الصوديوم للاغذية ثم العمل على تحليلها

طريقة العمل

1. امزح النموذج جيداً إذا كان سائلاً أو يهياً بالتنعيم أو السحق اذا كان صلباً او بالخلط الكهربائي اذا كان مزيجاً من الصلب والسائل .
2. اوزن 50 مل أو 50 غم وضعها في دورق حجمى سعة 500 مل .
3. أضف كمية كافية من ملح كلوريد الصوديوم النقي (NaCl) لتثبيح الماء الموجود في النموذج (قدر كمية الرطوبة في الغذاء)وتم يشبع هذا الماء بالملح علماً بان 26.5% هي الدرجة القصوى للاشباع على درجة 20 م
4. إعمل المزيج قاعدي بواسطة اضافة حوالي 10 مل من 10% هيدروكسيد الصوديوم واختبر هذه القاعدة بواسطة ورقة عباد الشمس (لون الورقة احمر في الحامض وازرق في القاعدة)
5. خفف الى 400 مل بواسطة المحلول الملحي المشبع من كلوريد الصوديوم النقي
6. اترك الدورق لمدة ساعتين مع الرج بين فترة واخرى .
7. اكمل الحجم الى العلامة 500 مل بالمحلول الملحي المشبع . امزج وبعدها رشح بواسطة ورقة ترشيح رقم 4 واستلم الراشح في قده زجاجي حجم 600 مل .

8. انقل 100 مل من الراشح الى الدورق الفاصل (Seperatory Funnel) سعة 200 - 300 مل .
9. عادل المحلول بواسطة حامض الهيدروكلوريك (1 حامض + 3 ماء) وذلك بإضافة حوالي 3 مل مع استعمال ورقة عباد الشمس . بعد التعادل اصف زيادة 5 مل من الحامض .
10. استخلص حامض البنزويك بكميات متعاقبة من 30 و 40 و 50 و 70 مل من الكلورفورم ($CHCl_3$) وفي كل مرحلة من مراحل الاستخلاص يراعي عدم تحريك الدورق بعنف بل بصورة رحوية لتجنب الرغوة مع فتح الفوهة بعد كل عملية تحريك للسماح للضغط المتجمع بالتسرب للخارج واذا ما تكونت الرغوة فيمكن تكسيدها بقضيب زجاجي او بنقل المزيج الى دورق فاصل آخر مع الرج بقوة أو باستعمال الطرد المركزي.
11. اترك الدورق الفاصل جانبا لعدة دقائق بعد كل عملية استخلاص بعدها اعزل الطبقة السفلى للكلور فورم واجمعها مع المستخلصات الأخرى في قرح زجاجي ثم رشحها واستلم الراشح في قرح زجاجي
12. بخر الراشح بترك القرح يتبخر منه الكلوروفورم بدرجة حرارة المختبر او بمساعدة حمام بخاري او حمام مائي الى حد الجفاف في كابينة التبخير (Hood)
13. اذب الراسب المتبلور في 50 مل من الكحول الإيثيلي (1+4) المتعادل . (يعادل الكحول الإيثيلي بواسطة القاعدة وبوجود دليل الفينولفثالين).
14. اصف 50 مل من الماء المقطر مع عدة قطرات من دليل الفينولفثالين .
15. سحح بواسطة محلول هيدروكسيد الصوديوم (0.05 عياري) الموجود بالسياحة .
16. اعمل نموذجاً خالياً
17. الحسابات :

المعامل (١) : ١ مل من ٠,٠٥ عياري هيدروكسيد الصوديوم = ٠,٠٠٧٢ غم بنزوات الصوديوم ..
 المعامل (٢) : ١ مل من ٠,٠٥ عياري هيدروكسيد الصوديوم = ٠,٠٠٦١ غم حامض البنزويك .

$$\text{بنزوات الصوديوم (\%)} = \frac{\text{هيدروكسيد الصوديوم (مل)} \times \text{العيارية} \times \text{المعامل} \times \text{التخفيف}}{\text{وزن النموذج (غم)} \times \text{عياري}} \times 100$$

$$\text{بنزوات الصوديوم (\%)} = \frac{\text{هيدروكسيد الصوديوم (مل)} \times \text{العيارية} \times 0.0072 \times 500 \times \text{مل}}{50 \text{ (غم)} \times \text{عياري} \times 100 \times \text{مل}} \times 100$$

ب- الطريقة السبكتروفوتومترية (Spectrophotometri Method)

يعتمد الأساس في هذه الطريقة على تشبيح النموذج بمحلول ملح الطعام ثم يعمل المحلول حامضي بواسطة حامض الهايدروكلوريك بعدها يستخلص المزيج بعدة دفعات من الايثر الايثيلي ويغسل هذا المستخلص عدة مرات بالماء المحمض قليلا ثم يقاس مقدار الامتصاص في الجهاز على ثلاث موجات والكمية تؤخذ من خط بياني لحامض البنزويك النقي .

الاجهزة والمواد المستعملة

جهاز السبكتروفوتومتر ، محلول كلوريد الصوديوم المشبع ، حامض الهايدروكلوريك ، ورقة عباد الشمس . الايثر الايثيلي ، قضيب زجاجي ، حامض بنزويك نقي للخط البياني .

المواد الغذائية : -

- 1- الكجب ، المشروبات الغازية ، انواع الشراب .
- 2- اضافة نسب قليلة من بنزوات الصوديوم للاغذية ثم العمل على تحليلها .

تحضير الخط البياني القياسي (Standard curve)

- 1- حضر محلولاً من حامض البنزويك النقي في الايثر بمقدار 50 ملغم / لتر ، ثم اوجد مقدار الامتصاص (A) لهذا المحلول في جهاز السبكتروفوتومتر على كل طول موجي ما بين 265 - 280 نانومتر .

2- ارسم خط بياني يربط العلاقة بين مقدار الامتصاص على الخط العمودي والموجات على الخط الأفقي ومن هذه العلاقة ستظهر نقطتان ذواتا امتصاص منخفض ونقطة ثالثة ذات امتصاص عال واذا كان العمل دقيقاً فالاطوال الموجية 267.5_ 276.5 نانوميتر مثل عندها الامتصاص المنخفض و 272 نانوميتر تمثل الامتصاص العالي. فلترمز (أ) و (ب) و (ج) للاطوال الموجية 267.5 و 273 و 276.5 نانوميتر على التوالي.

3- تعمل تركيزات مختلفة من حامض البنزويك النقي في الايثر مقدار 20 و 40 و 60 و 80 و 100 و 120 ملغم / لتر وعلى كل تركيز من هذه التركيزات تحدد نقاط الامتصاص على (أ) و(ب) و (ج) ثم يؤخذ المعدل من (أ) و (ج) ثم يطرح من (ب) لكل تركيز لكي نحصل على عدة ارقام اللامتصاص. لمختلف التركيزات .

4- يعمل خط بياني للامتصاص على الخط العمودي ومقدار التركيزات على الخط الأفقي ونرسم خطا مستقيما ما بين النقاط لنحصل على الخط البياني القياسي

طريقة العمل

1. خذ 10 غم أو 10 مل من نموذج متجانس وضعه في دورق فاصل

(seperatory funnel) ثم خفف الى حجم 200 مل باضافة محلول مشبع

من ملح الطعام

2. اضف كمية من حامض الهيدروكلوريك المركز الى ان يصبح المحلول حامضية لورقة عباد الشمس .

3. استخلص المحلول بكميات متعاقبة من 70 و 50 و 40 و 30 مل من الايثر الايثيلي . امزج جيدا في كل مرة لضمان الاستخلاص الكلي واذا ما تكونت الرغوة فيمكن ازالتها بالركود او الخلط بقضيب زجاجي او بالطرد المركزي .

4. اغسل مستخلصات الايثر بكميات متعاقبة من 50 و 40 و 30 مل من الماء المقطر يحتوي على 3 قطرات من حامض الهيدروكلوريك المركز (أي بنسبة 1 حامض + 1000 ماء).

5. خفف المستخلص الكلي الى 200 مل بواسطة الايثر

6. خذ قراءة الامتصاص (A) في جهاز السبكتروفوتومتر على ثلاث موجات (أ) و (ب) و (ج).

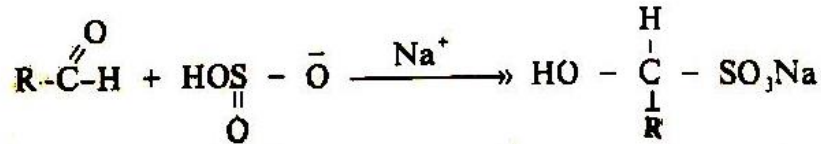
7. اعمل نموذجا خاليا على الكيمياويات فقط

تقدير ثاني اوكسيد الكبريت (SO₂)

يستعمل ثاني اوكسيد الكبريت منذ مئات السنين في حفظ النبيذ وإن أفضل رقم هايدروجيني (pH) هو من 2 - 3 لنشاط هذه المادة الحافظة حيث عندها يوجد ثاني اوكسيد الكبريت بحدود 6 - 35% بشكل H₂SO₃ ومن 60 - 94% يشكل أيونات HSO₃، وبكميات قليلة بشكل ايونات SO₃ أما نشاطه فهو بصورة رئيسية ضد الفطريات والبكتريا وبدرجة قليلة ضد الخمائر ، وهو لهذا السبب يستعمل ضد النمو البكتيري أثناء عملية تخمر النبيذ.

يستعمل ثاني اوكسيد الكبريت بتركيز 350 ملغم/ كغم (جزء من مليون) في النبيذ أما في الفواكه المجففة فيرتفع التركيز الي 2000 ملغم / كغم ، بما أن ثاني اوكسيد الكبريت مادة متطايرة فإن ما يتبقى على الغذاء أقل بكثير مما يضاف بالبداية . والمسموح باستهلاكه أن لا يتجاوز 1.5 ملغم / كغم من وزن الانسان .

تستعمل المصادر الكبريتية في جدول (1) ليس فقط ضد البكتيريا وإنما تستعمل أيضا كمواد قاصرة للون ومضادات للاكسدة ومانعة للاسمرار الانزيمي وغير الانزيمي وتمتاز جميعها بفاعليتها على رقم هايدروجيني واطيء يمتاز الحامض ، H₂SO₃ واملححه بأنها تتفاعل مع محتويات الأغذية التي تحتوي على مجاميع الدها يديية او كيتونية أو أمينية او اواصر كاربونية غير مشبعه وهذا الجزء المرتبط من ثاني اوكسيد الكبريت يعتبر غير متوفر ليعمل مفعوله ضد الكائنات الحية لتعطيل نشاطها وابدتها وهو يقل كلما قل الرقم الهايدروجيني للغذاء .



اما الجزء الفعال فهو فقط الجزء الحر أو غير المرتبط من ثاني اوكسيد الكبريت .

طرق تقدير ثاني اوكسيد الكبريت (SO₂)

هناك طرق معتمدة في تقدير ثاني اوكسيد الكبريت نذكر منها :

الطرق اللونية (Colorimetric methods)

يوزن النموذج من الفواكه المجففة ثم يفرم ناعم بالخلط الكهربائي ويوضع في ورق حتمي يحتوي على محلول هيدروكسيد الصوديوم (0.05 عياري) وبعد المزج لعدة ثواني يضاف اليه حامض الكبريتيك (0.5 عياري) وكمية من مادة (Sodium tetrachloro mercurate) بعدها تؤخذ كمية من هذا المحلول وتوضع في قنينة اختبار تحتوي على الباراروازانيلين (P-) Rosaniline ويضاف محلول الفورمالديهايد ثم تمزج القنينة وبعدها يقاس الامتصاص (A) في المطياف للون الأرجواني المتكون على طول موجي قدره 550 نانوميتر ومنها يتم معرفة كمية ثاني اوكسيد الكبريت بالرجوع الى الخط البياني القياسي للتركيزات المختلفة لمحلول ثاني اوكسيد الكبريت . جدول (1) : ثاني اوكسيد الكبريت في مختلف المصادر الكبريتية .

المصدر الكبريتي	الصيغة الكيميائية	SO ₂ (%)
Liquid sulfur Dioxide	SO ₂	100
Potassium sulfite	K ₂ SO ₃	33
Sodium sulfite	Na ₂ SO ₃	50,8
Potassium bisulfite	KHSO ₄	53,3
Sodium Bisulfite	NaHSO ₃	61,6
Potassium metabisulfite	K ₂ S ₂ O ₅	67,4
Sodium metabisulfite	Na ₂ S ₂ O ₅	57,7

المصادر :

LDLP - Librairie Du Liban " 2012 . Food chemicals analysis Publishers

دلالي ، باسل كامل و صادق حسن الحكيم . كتاب تحليل الاغذية . كلية الزراعة . جامعة الموصل