جامعه حماه
كليه الصيدله
كيمياء الأغذيه و مراقبتها

عبدالكريم مغمومه

تحديد محتوى الرماد والعناصر المعدنية في المواد الغذائية

المحاضره 3

تحديد محتوى الرماد والعناصر المعدنية في المواد الغذائية

- **الرماد:** هو مقياس لكمية المعادن الإجمالية الموجودة في المواد الغذائيه.
- **المحتوى المعدني:** هو مقياس لكمية المكونات غير العضوية الموجودة ضمن المواد الغذائية مثل:

  الكالسيوم والبوتاسيوم والصوديوم والكلور .

أهمية تحديد الرماد والمعادن في المواد الغذائية

1. **عنونة المواد الغذائية**: يجب أن تحتوي بطاقه البيان على تركيز المعادن الموجودة في المواد الغذائيه ونوعها .
2. **الجودة:** تعتمد الجودة، الملمس، المظهر، الثبات والطعم للكثير من المواد الفذائية على تركيز المعادن التي تحتويها ونوعها .
3. **الثبات الميكروبيولوجي**: قد تستخدم تراكيز معدنية عالية لإعاقة نمو بعض الكائنات الحية الدقيقة في المواد الغذائيه
4. **التغذية**: إن بعض المعادن ضروريه للنظام الغذائي الصحي (مثل: الكالسيوم والفوسفور والبوتاسيوم والصوديوم) وبعضها الآخر سام (مثل: الرصاص والزئبق والألمنيوم) .
5. **عمليات التصنيع**: من المهم معرفة المحتوى المعدني للأطعمه أثناء معالجتها لأن هذا يؤثر في خصائصها الفيزيائية .

دور المركبات المعدنية في الجسم

تعتبر المركبات المعدنية التي تكون على شكل أملاح أو شوارد أو معقدات إحدى المكونات الأساسية التي تدخل في بنية جميع الخلايا الحيوانية والنباتية ، ويوضح الجدول (1) محتوى المركبات المعدنية في المنتجات الغذائية الرئيسية المستخدمة في الوجبة الغذائية اليومية للإنسان .

تقوم العناصر المعدنية بدور رئيسي في جميع الخلايا الدقيقة والتأثيرات المختلفة والمتنوعة في جسم الإنسان ، فهي تدخل في تركيب البروتوبلازما وتدخل في تركيب المركبات العضوية المعقدة كالهيموغلوبين والهرمونات والأنزيمات .

الجدول رقم(1) المحتوى المعدني للمنتجات الغذائية الرئيسية

المنتج الغذائي	(Macroelements)، mg							(Microelements)، mg							
	بوتاسيوم K	كالسيوم Ca	ماغنزيوم Mg	صوديوم Na	كبريت S	فوسفور P	كلور Cl	الحديد Fe	اليود I	الكوبالت Co	المنغنيز Mn	النحاس Cu	الفلور F	الكروم Cr	التوتياء Zn	موليبدنيوم Mo
الخبز	245	35	47	610	52	158	980	3900	5.6	–	1610	220	35	2.7	1210	8
حليب خام	146	120	14	50	29	90	110	67	9	0.8	6	12	20	2	400	5
جبن قشقوان	116	1000	50	820	–	540	–	1100	–	–	–	50	–	–	3500	–
لحم الغنم	329	9. 8	25.1	101	165	168	83.6	2090	2.7	6	35	238	120	8.7	2820	9
لحم البقر	355	10.2	22	73	230	188	59	2900	7.2	7	35	182	63	8.2	3240	11.6
لحم الخنزير	316	8	27	64.8	220	170	48	1940	6.6	8	28,5	96	69	13. 5	2070	13
سمك نهري	265	35	25	55	180	210	55	800	5	35	150	130	25	55	2080	4
سمك بحري	340	25	30	100	200	210	165	650	135	30	80	150	700	55	1020	4
ملفوف	185	48	16	13	37	31	37	600	3	3	170	75	10	5	400	10
بطاطا	568	10	23	28	32	58	58	900	5	5	170	140	30	10	360	8
جزر	200	51	38	21	6	55	63	700	5	2	200	80	55	3	400	20
خوخ	214	20	9	18	6	20	1	500	4	1	110	87	2	4	100	8
تفاح	278	16	9	26	5	11	2	2200	2	1	47	110	8	4	150	6

وفقاً للمعايير الأمريكية فإنه الوارد المعدني اليومي مع الوجبة الغذائية إلى جسم الإنسان يجب أن يكون مُحدداً كما هو مبين في الجدول رقم(2) .

الجدول رقم(2) الوارد اليومي من العناصر الكيميائية إلى جسم الإنسان،mg

العنصر	اليافعين	الأطفال	العنصر	اليافعين	الأطفال
K	2500-2000	530	Cr	0.2-0.05	0.04
Na	3300-1100	260	Co	حوالي 0.2	0.001
Ca	1200 –800	420	Cl	3200	470
Mg	400 –300	60	PO_4^{-3}	1200–800	210
Zn	15	5	I	10	–
Fe	15 – 10	7	Se	0.15	0.07
Mn	5.0 – 2.0	1.3	F	0.07–0.05	–
Cu	3.0 – 1.5	1	SO_4^{-2}	4.0–1.5	0.6
Mo	0.25–0.075	0.06			

تحديد محتوى الرماد في المواد الغذائية

تعتمد معظم التقنيات التحليلية على إمكانية تمييز المعادن المراد تحليلها بطريقة قابلة للقياس عن جميع العناصر الأخرى ضمن المواد الغذائية. إن تحمل المعادن الجيد للحرارة و قابليتها المنخفضة للتطاير عند التسخين بالمقارنة مع غيرها من المكونات الغذائية هو المبدأ الذي تستند عليه الطرق التحليلية الرئيسية الثلاثة المستخدمة لتحديد محتوى الرماد في الأغذية:

- الطريقة الجافة للترميد dry ashing
- الطريقة الرطبة للترميد wet ashing
- الطريقة الجافة للترميد بالبلازما ذات درجة الحرارة المنخفضة low temperature plasma dry ashing

يعتمد اختيار أحد هذه الطرق على الهدف من التحليل وعلى نوع الغذاء المدروس والمعدات المتوفرة. يستخدم الترميد كخطوة أولى لإعداد العينات من أجل تحليل المعادن بطريقة التحليل الطيفي الذري أو غيرها من الأساليب التقليدية المبينة لاحقاً. نادراً ما تتجاوز كمية الرماد في المواد الغذائية الطازجة 5 ٪، بينما قد تصل نسبته في بعض الأغذية المصنعة إلى 12 ٪ (لحم البقر المجفف).

تحضير العينه

يجب اختيار العينة بعناية بحيث تمثل الغذاء المراد تحليله مع مراعاة عدم تغيير تكوينها قبل التحليل. يتراوح عادة وزن عينات تحليل محتوى الرماد من 1–10 غرام. يجب طحن الأغذية الصلبة ومزجها بعناية قبل اختيار العينة التي تمثل المادة الغذائية جيداً. يتم تجفيف العينات عالية الرطوبة قبل ترميدها لمنع تناثر الغذاء خلال الترميد، أما العينات عالية المحتوى من الدسم فيتم نزع الدسم بواسطة المذيبات العضوية مما يسهل عملية نزع الرطوبة ويمنع التناثر، كما يستعمل الماء المنزوع الأيونات عند إعداد العينات لتلافي المشاكل المحتملة بتلوث العينات بالمعادن عند ملامستها الأواني الزجاجية، المطاحن أو البوتقات خلال التحليل.

الترميد الجاف

يستخدم في الترميد الجاف أفران ذات درجات حرارة عالية تتراوح بين 500–600 مئوية وثابتة لمدة 24 ساعة عادة. يتبخر ضمن هذه الظروف الماء والمواد المتطايرة الأخرى ويتم حرق المواد العضوية بوجود الأكسجين في الهواء معطياً CO_2 و H_2O و N_2. كما تتحول معظم المعادن إلى أكاسيد الكبريتات والكلوريدات والفوسفاتات أو السيليكات. بالرغم من ثبات معظم المعادن في درجات الحرارة العالية إلا أن بعضها قد يفقد جزئياً كالحديد والرصاص والزئبق، لذا يجرى تحليل هذه المعادن عادة باستخدام طرائق ترميد بديلة وبدرجات حرارة منخفضة.

يتم وزن العينة الغذائية قبل وبعد الترميد لتحديد تركيز الرماد، ويمكن التعبير عن محتوى الرماد على أساس إما الكتلة الجافة أو الكتلة الرطبة:

$$\text{Ash (dry basis)} = M_{ash} / M_{DRY} \times 100$$

$$\text{Ash (wet basis)} = M_{ash} / M_{wet} \times 100$$

حيث: M_{ash} كتلة الرماد في العينة

M_{DRY} كتلة العينة المجففة

M_{wet} كتلة العينة الأصلية الرطبة

إيجابيات وسلبيات الترميد الجاف

- **الإيجابيات:** الترميد الجاف طريقة آمنة، كواشفه المطلوبة قليلة، سهل العمل، يمكننا من تحليل عينات كثيرة في وقت واحد، كما يمكن تحليل الرماد من أجل محتوى معدن محدد.

- **السلبيات:** يستغرق وقتاً طويلاً لإجراء التحليل، كما أن تكاليف أفران الترميد مرتفعة بسبب استهلاكها الكبير من الكهرباء، قد يحدث فقدان للمعادن الطيارة في درجات الحرارة العالية مثل: النحاس، الحديد، الرصاص، الزئبق، النيكل والزنك.

الترميد الرطب

يستخدم الترميد الرطب في المقام الأول لإعداد عينات الأغذية الحاوية على معادن طيارة وكذلك عندما يراد تحليل لاحق لمعادن معينة. يزيل الترميد الرطب كل المواد العضوية المحيطة بالمعادن في العينة ويبقيها منحلة في المحلول المائي بينما تشكل طبقة منصهرة حول العينة عند استخدام الترميد الجاف. يتم العمل بوزن العينة الغذائية المجففة والمطحونة في قارورة تحتوي على أحماض قوية وعناصر مؤكسدة (nitric, perchloric and/or sulfuric acids) ثم تسخينها. تستمر عملية التسخين حتى تتهضم المواد العضوية تماماً ولا يبقى سوى أكاسيد المعادن في المحلول. تعتمد درجة الحرارة والوقت المستخدم على نوع الأحماض والعناصر المؤكسدة المستخدمة. تستغرق عملية الهضم نموذجياً من 10 دقائق لبضع ساعات عند درجة حرارة حوالي 350 م°، يتم بعد ذلك تحليل المعادن المطلوبة في المحلول.

إيجابيات وسلبيات الترميد الرطب

- **الإيجابيات:** فقدان جزء أقل من المعادن الطيارة بسبب انخفاض درجات الحرارة المستخدمة، أسرع من طريقة الترميد الجاف.

- **السلبيات:** كثافة العمل المخبري، تتطلب هذه الطريقة استخدام ساحبات دخان خاصة، استخدام حمض البيكريك perchloric acid ذي الطبيعة الخطرة، انخفاض إنتاجية العينة.

الترميد البلازمي منخفض درجه الحراره

توضع العينة في مخلية زجاجية ويفرغ الهواء باستخدام مضخة تفريغ. يتم بعدها ضخ كمية صغيرة من الأوكسجين في المخلية مع تطبيق حقل ترددات الراديو الكهرومغناطيسية، مما يسبب انقسام الأوكسجين إلى الأوكسجين الوليد.

$$O_2 \longrightarrow 2O^{\circ}$$

تتأكسد المواد العضوية في العينة بشكل سريع بوجود الأوكسجين الوليد وتتبخر الرطوبة بسبب الحرارة. تؤدي درجات الحرارة المنخفضة نسبيا (< 150 مئوية) المستخدمة في هذه الطريقة إلى فقدان أقل للمعادن الطيارة بالمقارنة مع الطرق الأخرى.

إيجابيات وسلبيات الترميد البلازمي

- **الإيجابيات:** فقدان جزء أقل من العناصر النادرة الطيارة.
- **السلبيات:** معداتها باهظة الثمن نسبياً، وانخفاض إنتاجية العملية.

تحديد الرماد الذواب وغير الذواب في الماء

يمكن بالإضافة إلى تحديد محتوى الرماد الكلى تحديد نسبة الرماد القابل للذوبان فى الماء، إلى نسبة الرماد غير القابل للذوبان في الماء. يعطي هذا التناسب مؤشرا مفيدا عن جودة بعض الأغذية، مثال: محتوى الفاكهة من المواد الحافظة والهلام.

طريقة العمل :

يتم تمديد الرماد بالماء المقطر ثم يسخن إلى ما يقارب الغليان ويرشح المحلول الناتج بعد أن يبرد. تحدد كمية الرماد القابلة للذوبان في الماء بتجفيف الرشاحة ووزن الناتج المتبقي أما الرماد غير القابل للذوبان في الماء فيحدد بغسل ورقة الترشيح وتجفيفها وترميدها ثم يوزن الباقي.

تحديد محتوى الرماد من العناصر المعدنيه

- إن معرفة نوع وتركيز المعادن الموجودة في المنتجات الغذائية ذو أهمية كبيرة في صناعة المواد الغذائية. إذ تستخدم خصائص المعادن الفيزيائية الرئيسية لتمييزها عن مكونات الغذاء الأخرى، نذكر من هذه الخصائص: تطايرها القليل، قدرتها على التفاعل مع كواشف كيميائية وإحداث تغييرات محددة قابلة للقياس، امتلاكها لطيف كهرومغناطيسي فريد من نوعه.
- يستخدم مطياف الامتصاص أو الانبعاث الذري لتحديد نوع وتركيز المعادن في الأغذية لأنها من أكثر الوسائل فعالية. ويمكن استخدام الأجهزة التي تستند إلى هذا المبدأ لتحديد مجموعة المعادن الموجودة في الأغذية وبتراكيز منخفضة.

تحضير العينه

- تشترط معظم الطرق التحليليه المستخدمه لتحديد المحتوى المعدني في الأغذيه أن يتم حل المعادن في محلول مائي. لهذا يجب عزل المعادن من المكونات العضوية المحيطه قبل التحليل وذلك من خلال ترميد العينة باستخدام أحد الطرق المذكورة سابقا. يجب التأكد من أن عملية الترميد لا تسبب تتطاير المعادن ولا تغير من تركيزها في الغذاء.
- يعد تداخل الملوثات الموجودة في الكواشف أو الماء أو الزجاجيات مصدراً آخراً للخطأ في تحليل المعادن.
- لتلافي هذه المشكلة يجب استخدام الماء والكواشف عالية النقاوه ويجب تحليل الشاهد blankفي الوقت نفسه الذي يجري فيه التحليل للعينة. يستخدم في عينة الشاهد الأدوات الزجاجية والكواشف نفسها المستخدمة في تحليل العينة لنحصل على التركيز نفسه من الملوثات ثم يطرح تركيز المعادن في تجربة الشاهد من القيمة المقاسة للعينة. ينبغي إزالة المواد التي قد تتعارض مع تحليل المعادن قبل التحليل ويتم مراعاتها عند تفسير النتائج والحسابات.

التحليل الوزني

- يعتمد التحليل الوزني للعناصر المعدنية على إضافة كاشف معين يشكل مع العنصر المعدني معقداً غير قابل للذوبان وذا صيغة كيميائية معروفة.
- يفصل الراسب بالتريشح ويفسل بالماء ، ثم يجفف ويوزن ويحسب منه تركيز المعدن، حيث يحدد تركيز المعدن في العينة الأصلية من معرفة الصيغة الكيميائية

للراسب المتشكل.

- مثال: يمكن تحديد كميه الكلور في المحلول من خلال إضافة كمية زائدة من أمونات الفضة لتشكل راسب كلوريد الفضة.

الطرق اللونيه

- تعتمد الطرق اللونية على **تغير لون المحلول** عندما يتفاعل الكاشف المضاف مع المعدن المطلوب.
- يتم التحديد الكمي عن طريق قياس الامتصاصية للمحلول عند طول موجة محدد باستخدام مقياس الطيف الضوئي.
- تتوافر كواشف مختلفة لتحديد تركيز معادن مختلفة بالطرق اللونية متل: كاشف أزرق المولبيديوم لتعيين الفوسفور، وكاشف ثنائي بيريديل لتعيين الحديد.

طرائق المعايره

يندرج ضمن مبدأ المعايرات مجموعة واسعة من الطرائق نذكر منها:

- **المعايرة بتشكيل معقدات مع EDTA:**

يعد EDTA من الكواشف الكيميائية التي تشكل معقدات قوية ملونة مع شوارد معدنية عديدة. يستخدم عادة ملح EDTA ثنائي الصوديوم لتوافره بدرجة نقاء عالية.

- **تفاعلات الأكسدة والإرجاع:**

يلجأ المحللون إلى استخدام نظام مقترن أي يقترن تفاعل أكسدة مع تفاعل إرجاع بحيث يؤدي أحد اطراف التفاعل على الأقل إلى تغير ملموس قابل للقياس بسهولة (كتغير اللون مثلاً) ويمكن اعتباره نقطة انتهاء المعايرة، مثال : تحديد الحديد أو الكالسيوم في الغذاء بالمعايرة بالبرمنغنات.

- **المعايرة بالترسيب:**

هي المعايرة التي يكون على الأقل من نواتجها راسباً غير قابل للذوبان. مثال: طريقة مور لتحليل الكلور.

التحليل الطيفي الذري

- تعد هذه الطريقه لتحديد نوع وتركيز المعدن أكثر حساسيه وانتقائيه وأسرع من الطرائق الكيميائيه الرطبة التقليدية.
- لهذا السبب حلت إلى حد كبير محل الطرائق التقليدية في المختبرات التي يمكنها دفع تكاليف الشراء والمخابر التي تقوم بالتحليل الروتيني المتكرر للمعادن.

محتوى المعادن والمركبات المعدنيه خلال عمليات تصنيع المواد الغذائية

- يتم عادة عند التصنيع الغذائي للمواد الأولية انخفاض كمية المركبات المعدنية في المنتج النهائي (يستثنى من ذلك المنتجات التي يضاف إليها ملح الطعام). عند تصنيع المواد الأولية النباتية يفقد قسم كبير من هذه المركبات في المنتجات الثانوية
- وكمثال على ذلك عندما يتم الحصول على الدقيق من الحبوب فإن معظم المركبات المعدنية تفقد مع القشرة والجنين.
- يفقد عند تنظيف الخضار والبطاطا من 10وحتى 30بالمئه من المركبات المعدنية وإضافة لذلك يفقد عند المعاملة الحرارية من 5 وحتى 30 % من هذه المركبات .
- يفقد كمية كبيرة من الكالسيوم والفوسفور عند تصنيع اللحوم والأسماك ولحوم الطيور وذلك عندما يتم فصل اللحم عن العظم .

- يمكن أن تنتقل كمية من المركبات المعدنية الموجودة في التجهيزات التكنولوجية (إذا كانت هذه التجهيزات مصنعة بشكل سيئ) إلى المنتجات الغذائية أثناء عمليات التصنيع فمثلا عند تحضير العجين في صناعة الخبز ينتقل عنصر الحديد من العجانات المصنوعة من هذا المعدن إلى العجين وهذه الظاهره غير مرغوب بحدوثها .
- عند تعليب الخضروات والفواكه في عبوات معدنية ذات نوعية سيئة يمكن أن تنتقل إلى هذه المنتجات بعض المعادن السامة كالرصاص والكادميوم وأحياناً القصدير

- يؤدي وجود بعض المعادن ولو بكميات ضئيلة كالحديد والنحاس إلى حدوث عمليات أكسده للمنتجات الغذائية ، كالزيوت والمواد الدسمه الأخرى .
- عند تخزين الزبده الحيوانية والنباتة التي تحتوي على الحديد بكمية أعلى من 1.5 مغ/ كغ وعلى النحاس بكمية 0.4 مغ /كغ لفترة طويلة تتزنخ هذه المنتجات ، كما يلاحظ أيضآ عند تخزين بعض المشروبات التي تحتوي على الحديد بكمية أكثر من 5 مغ/ ليتر وعلى النحاس بكمية مغ/ ليتر اسمرار وتلون هذه المنتجات .
- يؤدي التركيز المرتفع لشوارد الكالسيوم في المياه المستخدمة في مصانع التعليب إلى اتحاد هذه الشوارد مع المواد البكتينية الموجودة في قشور البازلاء والفاصولياء أثناء عمليات التصنيع مما يسبب زيادة في صلابة قوام هذه المواد وهذا أمر غير مرغوب فيه
- يستعمل ملح كلور الصوديوم كعامل خفض للنشاط المائي للأغذية منذ القديم حيث يؤدي إلى ثبات كثير من المنتجات الغذائية (الزبدة ، الأجبان، اللحوم ، الأسماك والخضار) وذلك بإضافته بكميات محدودة.