كيمياء الأغذية ومراقبتها

المحاضرة الثالثة

المعادن والترميد في الغذاء

د. نور علي عشيش

مقدمة:

تعتبر المعادن إحدى المكونات الأساسية التي تدخل في بنية جميع الخلايا الحيوانية والنباتية، تقوم العناصر المعدنية بدور رئيسي في التفاعلات والتأثيرات المختلفة والمتنوعة في جسم الإنسان، كما أنها تشكل جزءاً من جسم الإنسان:

- تدخل في تركيب البروتوبلازما وتتواجد في سوائل كل الأنسجة مثلاً يتواجد الصوديوم في السائل خارج الخليوي بينما يتواجد البوتاسيوم في السائل داخل الخليوي.
- تعتبر جزءاً من مكونات البروتينات (السيستئين يحوي الكبريت).
- تدخل المعادن بتكوين العظام والأسنان.
- تدخل في تركيب المركبات العضوية المعقدة كالهيموغلوبين والهرمونات والإنزيمات (يمكن أن يحوي المركز الفعال للإنزيم على معدن).

لذلك يجب معرفة مستويات المعادن لأنها ذات أهمية تغذوية ووظيفية

تقسم المعادن إلى:

١- **المعادن الأساسية** في الحميات الغذائية حيث يحتاجها البالغ بكميات أكثر من ١١ مغ/اليوم مثل (الكالسيوم، الفوسفور، الصوديوم، البوتاسيوم، المغنيزيوم، الكلور والكبريت)

٢- **معادن Trace Minerals** تكون الحاجة إليها من رتبة الميلغرام أو الميكروغرام في اليوم مثل(الحديد، اليود، الزنك، النحاس، الكروم، المنغنيز، الفلور، السيلينيوم وغيرها).

٣- **معادن سامة للجسم** مثل (الرصاص والزئبق ولذلك يجب تجنب وجودها في النظام الغذائي)

- **الأهمية التغذوية للمعادن:**

الكالسيوم: يشكل الكالسيوم حوالي (١-١.٥) كغ من وزن الشخص البالغ.

٩٩% من الكالسيوم يدخل في تركيب العظام والأسنان، يلعب الكالسيوم دوراً هاماً في معظم الأنشطة الحيوية مثل نقل النبضات العصبية وتخثر الدم.

مصادر الكالسيوم: الحليب، الأجبان، البيض، عظام السمك.

الفوسفور: يحتوي الجسم حوالي ٩٠٠ غ فوسفور فهو المعدن الثاني في الجسم من حيث الكمية، يرتبط معظم الفوسفور في الجسم مع الكالسيوم في العظام والأسنان. وهو يعتبر من مكونات الخلايا كما يلعب دوراً في تحرر الطاقة من الكربوهيدرات والدسم.

مصادر الفوسفور: يتم الحصول عليه بالأطعمة الغنية بالبروتين مثل اللحوم والسمك والدواجن والبيض والحليب.

الحديد: يدخل بتركيب جزيئة الهيموغلوبين التي تدخل بدورها بتركيب الكرية الحمراء، كمية الحديد في جسم الإنسان حوالي ٤ غرام يخزن منه (٠.٥-١) غرام في الفريتين و الهيموسيديرين.

مصادر الحديد: مصدر حيواني للحديد (الحديد الهيمي)، مصدر نباتي للحديد (لاهيمي) حيث يكون الحديدي بشكل أملاح ومعقدات ولذلك الاستفادة منه أقل من الحديد ذو المصدر الحيواني.

اليود: عنصر ضروري جداً لإنتاج هرمونات الغدة الدرقية (T4, T3) تقدر الحاجة اليومية من اليود ب ١٥٠ ميكروغرام.

المصادر اليود: الأسماك البحرية ،ويتم إضافة اليود لملح الطعام لضمان الحصول الكاف عليه.

الصوديوم: للصوديوم دور هام في الحفاظ على الضغط الأوسموزي، كما يلعب دوراً في نقل النبضات العصبية وتقلص العضلات ونقل المواد داخل وخارج الخلايا.

مصادر الصوديوم: المصدر الأساسي هو ملح الطعام، كما يوجد بكميات زهيدة في الحليب والأجبان واللحوم.

البوتاسيوم: يلعب دوراً هاماً بالعديد من التفاعلات الحيوية مثل المحافظة على الضغط الحلولي ونقل النبضات العصبية واصطناع البروتين والمحافظة على ضغط الدم، لذلك ينصح به لمرضى الأمراض القلبية الوعائية.

مصادر البوتاسيوم: يتواجد في الخضار والفاكهة وبشكل كبير في الموز.

المغنيزيوم: يمتلك المغنيزيوم العديد من الوظائف في الجسم فهو ضروري لعمل بعض الإنزيمات، وله دور في استرخاء العضلات.

مصادر المغنيزيوم: أفضل مصادر المغنيزيوم الخضار الخضراء كما تعتبر الأحشاء والعضلات وكذلك المكسرات والشوكولا من المصادر الجيدة.

الزنك: تحتاجه العديد من الإنزيمات الخلوية التي تشترك في عملية التمثيل الغذائي للكربوهيدرات والبروتين والدهون وتركيب البروتين و DNA كما أن له دور في التئام الجروح.

مصادر الزنك : المنتجات الحيوانية مثل اللحوم والدواجن والكبد والحبوب الكاملة والبقول.

إضافة المعادن للأغذية:

١- لرفع القيمة التغذوية:

يمكن أن يتم تدعيم القمح و الحبوب لبعض الأغذية بالمعادن كالكالسيوم، الحديد والزنك وذلك بهدف رفع القيمة التغذوية أو تدعيم الملح باليود الذي ساهم للحد من انتشار تضخم الغدة الدرقية.

٢- غايات تقنية بالصناعة الغذائية:

يضاف الملح (NaCl) للنكهة أو كمادة حافظة، يمكن إضافة الكالسيوم لتحفيز تهلم البروتينات والعلكة.

التأثيرات غير المرغوبة للمعادن في الأغذية:

- يمكن أن تسبب تلون الخضار والفواكه.
- يمكن أن تسبب خسارة بعض المغذيات عبر تفاعلات متواسطة بالمعادن مثل حمض الأسكوربيك.
- يمكن أن تكون هذه المعادن مسؤولة عن طعم أو رائحة غير مرغوبة (التزنخ كنتيجة لأكسدة الدسم) حيث يؤدي وجود بعض المعادن ولو بكميات ضئيلة كالحديد والنحاس إلى حدوث عمليات أكسدة للمنتجات الغذائية كالزيوت والمواد الدسمة.

الترميد:

يستخدم كخطوة أولى لإعداد العينات من أجل تحليل المعادن بطريقة التحليل الطيفي الذري أو غيرها من الأساليب التقليدية وتحمل المعادن الجيد للحرارة وقابليتها المنخفضة للتطاير عند التسخين بالمقارنة مع غيرها من المكونات الغذائية هو المبدأ الذي تستند عليه الطرائق التحليلية المستخدمة لتحديد محتوى المعادن في الأغذية

الرماد :

عبارة عن القسم المتبقي عن عملية الحرق الكاملة للمواد العضوية الداخلة في تركيب الغذاء ويعبر عن كمية المواد المعدنية في المواد الغذائية ، نادراً ما يتجاوز كمية الرماد في المواد الغذائية الطازجة ٥% بينما في الأغذية المصنعة قد تصل إلى ١٢%.

أهمية تحديد الرماد في تحليل الأغذية:

١- تحديد القيمة البيولوجية والغذائية للمنتج.

٢- عنونة المواد الغذائية: يجب أن تحتوي بطاقة البيان على تراكيز المعادن الموجودة في المواد الغذائية ونوعها.

٣- الثبات الميكروبيولوجي: تستخدم بعض المعادن بتراكيز عالية لإعاقة نمو بعض الكائنات الحي في الغذاء.

٤- عمليات التصنيع: من المهم معرفة المحتوى المعدني لغذاء أثناء معالجته لأنه يؤثر على خصائصها الفيزيولوجية.

٥- الجودة: تعتمد الجودة، الملمس، المظهر، الثبات والطعم للكثير من المواد الغذائية على تركيز المعادن التي تحتويها ونوعها.

محتوى الرماد في بعض الأغذية:

يمكن التعبير عن محتوى الرماد في الأطعمة إما بالوزن الرطب كما هو أو على أساس الوزن الجاف.

- نسبة الرماد لمعظم الأطعمة الطازجة من النادر أن تتجاوز ٥%
- نسبة الرماد في الزيوت والدهون ٤.١ %
- نسبة الرماد في منتجات الأجبان ٠.٥-١.٥%
- تحتوي الفواكه على ٠.٢-٠.٦% من الرماد بينما تحتوي الفواكه المجففة على نسبة أعلى ٢.٤-٣.٥%
- نسبة الرماد في الجوز والمكسّرات ٠.٣-٣.٤ %
- نسبة الرماد في اللحوم والدواجن والمأكولات البحرية ٠.٧-١.٣%.

طرائق تحديد الرماد:

- الترميد الجاف.
- الترميد الرطب بإضافة المسرعات.
- الطريقة الجافة للترميد بالبلازما ذات درجة الحرارة المنخفضة.
- الترميد بالميكروويف.

طرائق تحديد الرماد:

١- الترميد الجاف : تعتمد هذه الطريقة على الحرق المباشر للمادة العضوية برفع درجة حرارتها إلى (٦٠٠-٥٠٠) درجة مئوية وتستمر عملية الترميد (٦-١٢) ساعات، يتم تبخير الماء والمواد المتطايرة، وحرق المواد العضوية في وجود الأكسجين إلى ثاني أكسيد الكربون وأكاسيد النتروجين.

يتم وزن العينة قبل وبعد الترميد لتحديد وزن الرماد ويمكن التعبير عن محتوى الرماد على أساس الكتلة الجافة أو الرطبة.

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

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

M_{ash} كتلة الرماد في العينة

M_{DRY} كتلة العينة المجففة

M_{wet} كتلة العينة الأصلية الرطبة

خصائص طريقة الترميد الجاف:

إيجابيات الترميد الجاف: تتميز طريقة الترميد الجاف التقليدي في أنها طريقة آمنة، ولا تتطلب أي كواشف مضافة، يمكن معالجة عدد كبير من البوتقات في وقت واحد، ويمكن استخدام الرّماد الناتج في تحليلات أخرى لمعظم العناصر الفردية.

سلبيات الترميد الجاف: تستغرق وقت طويل جداً لإجراء التحليل، وقد يحدث فقد لبعض المعادن الطيارة التي تتأثر بدرجات الحرارة المرتفعة مثل (الحديد – النحاس- النيكل –الزئبق).

٢- الترميد الرطب بإضافة المسرعات:

يحتاج ترميد الجزء العضوي من المادة الغذائية إلى درجة حرارة عالية، التي تؤدي إلى تشكيل كتلة منصهرة غير نفوذة للأوكسجين الضروري لعملية الترميد ولذلك تحترق المادة بشكل بطيء وغير كامل لهذا تستخدم الأحماض والعوامل المؤكسدة، وتستمر عملية الترميد بهذه الطريقة (١-٥.١) ساعة، لا يحدث تطاير للمعادن في هذه الطريقة، لذلك غالباً ما يكون الترميد الرطب أفضل من الجاف واستخدامه الأساسي هو التحضير لتحليل عنصر معدني محدد مثل (الحديد ،النحاس ،الزنك ،الرصاص) حيث لا يستخدم في مثل هذه الحالات التّرميد الجاف إذ يحدث خسارة في المعادن بسبب التطاير.

خصائص طريقة الترميد الرطب:

إيجابيات الترميد الرطب: خسارة ضئيلة أو معدومة للمعادن إذ لا تتطاير بسبب انخفاض الحرارة، وقت الأكسدة القصير للترميد.

سلبيات الترميد الرطب: من مساوئ الترميد الرطب أنه يتطلب انتباهاً شديداً من قبل الشخص الذي يقوم بالتجربة يمكن التّعامل مع عدد قليل من العيّنات في وقت واحد، من السيئات أيضاً أنه لا يكفي حمض واحد في التّرميد الرّطب لإعطاء أكسدة كاملة لذلك غالباً نستخدم مزيج من الأحماض ومن المحاليل الحمضية المستخدمة عادة: حمض الآزوت، حمض الكبريت، الماء الأوكسجيني.

٣- الطريقة الجافة بالبلازما ذات درجة الحرارة المنخفضة:

توضع العينة في مخلية زجاجية ويفرغ الهواء باستخدام مضخة تفريغ ويتم بعدها ضخ كمية صغيرة من الأوكسجين في المخلية مع تطبيق حقل ترددات الراديو الكهرومغناطيسية، مما يسبب انقسام الأوكسجين إلى الأوكسجين الوليد، فتتأكسد المواد العضوية في العينة بشكل سريع بوجود الأوكسجين الوليد وتتبخر الرطوبة بسبب الحرارة وتؤدي درجات الحرارة المنخفضة نسبياً (أقل من ١٥٠م) المستخدمة في هذه الطريقة إلى فقدان أقل للمعادن الطيارة بالمقارنة مع الطرق الأخرى.

إيجابيات الطريقة الجافة بالبلازما: فقدان جزء أقل من العناصر المعدنية الطيارة.

سلبيات الطريقة الجافة بالبلازما: معداتها باهظة الثمن نسبياً، وانخفاض إنتاجية العملية

٤- التّرميد بالميكروييف :

يمكن القيام بالترميد الرطب والترميد الجاف باستخدام الميكروييف حيث يختصر ذلك زمن تحضير العينات إلى دقائق مما يزيد معدّل الإنتاج بشكل كبير، وهذه الميزة فتحت مجال واسع لاستخدام التّرميد بالميكروييف سواء داخل المختبرات التحليلية أو مختبرات مراقبة الجودة داخل شركات الأغذية.

أشكال الرماد:

١- الرماد الكربوناتي (الظاهري): الرماد المتشكل بطريقة الحرق المباشر للمادة الأساسية في تركيب الرماد وهي الكربونات والمعادن في الغذاء ترتبط مع الحموض العضوية ونتيجة عملية الحرق يتشكل حمض الكربون الذي ينحل بشكل كربونات.

٢- الرماد الحقيقي : الرماد الكربوناتي مطروحاً منه الشوائب (رمل ، طين)

٣- الرماد الكبريتاتي : الرماد الناتج عن عملية الترميد الرطب باستخدام حمض الكبريت المركز.

طرائق تحليل المعادن:

إن الهدف من تحليل المعادن هو تحديد نوعية المعادن وكميتها و يتضمن ذلك تحضيرات أولية لفصل المعدن مثل الترميد أو الاستخلاص الحمضي يلي ذلك طرائق تحليل المعادن مثل المعايرات اللونية، الأقطاب النوعية، الامتصاص الذري وغيرها.

طرائق تحليل المعادن:

- معايرات تشكيل المعقدات
- معايرات الترسيب
- المعايرات اللونية
- الأقطاب النوعية
- التحليل الطيفي الذري

المعايرة بتشكيل المعقدات باستخدام EDTA:

المبدأ:

يشكل EDTA(Ethylene Diamine Tetra Acetate) معقدات مستقرة مع العديد من أيونات المعادن بالتالي لهذا النوع من المعايرات تطبيقات واسعة في تحليل المعادن.

تتأثر هذه الطريقة بpH فعندما تنخفض pH توضع البروتونات على المواقع الممخلبة في EDTA بالتالي ينخفض التركيز الفعال منه لذلك عند تحديد قساوة الماء يجب أن تكون درجة ال pH=10 تحدد نقطة نهاية المعايرة باستخدام المشعرات اللونية مثل أسود الإيروكروم حيث يتغير لونها من الأزرق إلى الزهري عند نهاية المعايرة.

تطبيقات معايرات تشكيل المعقدات:

تحديد قساوة المياه وتحديد الكالسيوم في رماد الفواكه والخضار والأغذية الأخرى التي تحتوي على كالسيوم.

معايرات الترسيب:

المبدأ:

تفاعل ينتج عنه راسب واحد على الأقل غير قابل للذوبان وهناك طريقتين من معايرات الترسيب مستخدمة بشكل واسع في الصناعة الغذائية وهما:

- طريقة مور Mohr method، طريقة فولهارد Volhard method لتحديد الكلور

تطبيقات معايرات الترسيب:

يمكن تطبيقها في أي غذاء يحوي نسبة عالية من الكلوريدات بسبب ملح كلور الصوديوم المضاف إليها وخاصة في الأجبان واللحوم المعالجة إليها.

المعايرات اللونية:

المبدأ:

تعتمد الطرق اللونية على تغير لون المحلول عندما يتفاعل الكاشف المضاف مع المعدن المطلوب ثم التحديد الكمي عن طريق قياس الأمتصاصية للمحلول عند طول موجة محدد باستخدام مقياس الطيف الضوئي تتوافر كواشف مختلفة لتحديد تراكيز معادن مختلفة بالطرق اللونية مثل: كاشف أزرق الموليبيدنيوم لتعين الفوسفور وكاشف ثنائي بيريديل لتعيين الحديد وتتميز هذه الطرائق بانتقائية مع عدد كبير من المعادن.

من أهم التطبيقات الغذائية: تحديد كمية الحديد في اللحوم حيث يتم القياس عند طول موجة ٥٠٢ نانومتر ونحصل على تركيز الحديد في العينة عبر منحني المعايرة والمعادلة الخطية.

الأقطاب الانتقائية للأيون Ion-Selective Electrodes (ISEs)

المبدأ:

الأقطاب الانتقائية الأيونية هي مستشعرات أيونية كهروكيميائية تحول نشاط الأيون المستهدف إلى جهد كهربائي كإشارة قابلة للقياس.

تطبيقات الطريقة:

- الملح والنترات في اللحوم المعالجة
- المحتوى الملحي في الجبنة والزبدة
- الصوديوم في المثلجات منخفضة الصوديوم
- مستويات الصوديوم والبوتاسيوم في النبيذ
- النترات في الخضار المعلبة

التحليل الطيفي الذري

يستخدم تحليل الطيفي الذري لتحديد نوع وتركيز المعدن أكثر حساسية وانتقائية وأسرع من الطرائق التقليدية لهذه السبب حلت إلى حد كبير محل الطرائق التقليدية في المختبرات التي تقوم بالتحليل الروتيني للمعادن ومن هذه الطرائق :

١- مقياس الامتصاص الذري Atomic Absorbtion Spectrophotometry (AAS)

٢- مقياس الإصدار الذري (مقياس اللهب) Flame photometry