البـــــــاب الأول

العينـــــــات *Samples*

أ.د/ رمضان محمد محمود
أستاذ علوم وتكنولوجيا الأغذية
كلية الزراعة جامعة عين شمس

البـــــــاب الأول

1- العـينات *Samples*

1.1. مقدمـــــة :

يعتبر تقدير تركيب الأغذية أساسيا للبحوث النظرية والتطبيقية فى علوم وتكنولوجيا الأغذية وأحيانا كأساس لتقدير القيمة الغذائية والقابلية من وجهة نظر المستهلك بصفة عامة قد يشمل التحليل تحديد كمية مكون أو عدة مكونات من التركيب الكلى ***Overall composition*** وقد تكون المكونات التى يجرى تقديرها فى تحليل الأغذية عبارة عن عنصر ***element*** أو مجموعة متصلة ***radical*** أو مجموعات وظيفية ***functional groups*** أو مجموعة من المركبات معا أو أوجه ***phases*** .

وغالبا ما يكون محلل الأغذية ملما بالخواص الكيميائية والطبيعية والفيزيوكيميائية والطرق المستعملة فى تحليلها ومثل هذه المعلومات لازمة لإختيار وتطوير طرق التحليل للوصول للإحتياجات المطلوبة من السرعة والدقة ، وعادة ما يكون محلل الأغذية على معرفة مسبقة للتركيب الوصفى ***qualitative composition*** للعينة المراد تحليلها وأحيانا يكون ملما أيضا بالمدى التقريبى للمكونات تحت التقدير وفى مثل هذه الحالة ليس من الضرورى إجراء التقدير الوصفى ***qualitative analysis*** ، وفى حالات نادرة قد يطلب من محلل الأغذية تحليل عينة غير معروفة التركيب تماما أو مدى محتوياتها غير معروف وفى مثل هذه الحالات يكون من الضرورى إجراء الإختبارات الوصفية .

عند تقدير التركيب الكيماوى العام لعينة غذائية أو محتواها من مركب معين فهناك أربعة خطوات : **الخطوة الأولى** : هى الحصول على العينة ، **الخطوة الثانية** : تحويل المركب أو المركبات إلى الصورة المناسبة للتقدير ، **والخطوة الثالثة** : التقدير ***assay*** ، **والخطوة الرابعة** : الحسابات وتفسير النتائج ***interpretation*** .

2.1. أخذ العينات *Sampling* :

تعتمد صلاحية الإستنتاجات المتحصل عليها من تحليل الأغذية بين أشياء أخرى على طريقة التحليل ومدى تمثيل العينة فأخذ العينة والخطوات التى تليها قد تمثل مصدرا كبيرا

للخطأ فى تحليل الأغذية. والعينة المثالية ***ideal sample*** تكون مماثلة فى جميع خواصها للمادة الأم ***bulk*** التى أخذت منها وعمليا تعتبر العينة مرضية إذا كانت الخواص تحت الدراسة مشابهة لتلك الموجودة فى المادة الأساسية .

1.2.1. العـينات *Samples* :

يجب أن تكون كمية العينة كافية لجميع التقديرات وبصفة عامة فإن 250 جم (مل) من العينات المتجانسة تعتبر كافية . وقد تكون العينة محددة لـ 100 جم فى عينات التوابل ***spices*** أو تزيد إلى واحد كيلو جرام فى حالة الخضر والفاكهة ويجب أن تعبأ العينات وتخزن بحيث لا يحدث لها تغيرات معنوية من لحظة أخذ العينة حتى إجراء التحليل . والعينة الرسمية ***Official*** والقانونية ***legal*** يجب أن تكون مبرشمة ***sealed*** . وهناك عدة مصطلحات يجب الإلمام بها وهى :

1.1.2.1. العـــينة *Sample* : هى جزء من مادة أخذت بطريقة تضمن إحتواءها على الخواص المميزة للمادة الأم ***bulk*** .

2.2.1. طريقة أخذ العينة *Sampling procedure* : تتبع الخطوات اللازم إتباعها لضمان شمول العينة على جميع الخواص المميزة للمادة الأم .

3.2.1. وحدة أخذ العينة *Sampling unit* : أقل حجم للعبوة ***minimum – sized packages*** التى قد تشملها العينة .

4.2.1. *Increment* : كمية معلومة من المادة والتى تؤخذ من وحدة العينة ***sampling unit*** .

5.2.1. العينة الشاملة *Gross sample* : وهى العينة المجهزة من خلط الـ ***increment*** .

6.2.1. *Subsample* : وهى عينة أصغر تنتج عن تجزأة العينة الكلية أو العينة الشاملة ولها نفس الخواص المميزة للعينة الشاملة .

7.2.1. عينة التحليل *Analysis sample* : وهى كمية العينة المعملية ***laboratory sample*** والتى تؤخذ بواسطة الشخص الذى يجرى التحليل وهذه العينة يجب أن تكون متجانسة وتشمل جميع الخواص المميزة للمادة الأساسية ***bulk*** التى تمثله .

وعادة ما تتوقف العوامل المحددة لإختيار طريقة أخذ العينة على ما يلى :

* الغرض من التحليل : قبول ***acceptance*** أو رفض ***rejection*** أو متوسط الجودة ***average quality*** .
* طبيعة الشحنة ***Nature of lot*** : الحجم ، التقسيم إلى ***sublots*** والتحميل ***loading*** .
* طبيعة المادة المختبرة ***nature of test material*** ، ومدى تجانسها وحجم الوحدة منها ***unit size*** .
* طبيعة الإختبار ***Nature of test procedure*** .

وفى حالة المواد المتجانسة مثل السوائل أو المساحيق يجب أن تخلط جيدا مثل أخذ العينات مباشرة ***subsamples*** ويمكن خلط الكميات المحددة من المساحيق أو المحاليل بالرج مع الدوران ***rotating and shaking*** فى إناء محكم القفل حجمه على الأقل ضعف حجم العينة أو عن طريق صبه لعدة مرات من إناء إلى آخر . والعينة المعملية يمكن أخذها من المسحوق أو المجروش عادة عن طريق تجزأتها إلى أربعة أجزاء وإبعاد الربعين المتقابلين وإعادة خلط المادة المتبقية . وتكرار هذه العملية حتى نصل إلى الحجم المطلوب .

وهناك معدات يمكنها إجراء هذه العملية ***sample divider*** تستطيع بطريقة ميكانيكية خلط وتقسيم المسحوق أو المجروش ، ومن أمثلتها ***Boerner sampler*** ويستعمل فى حالة الحبوب وفيه توضع العينة فيما يشبه القمع وتترك لتمر إلى أسفل على جوانب المخروط ودخول قاعد المخروط الذى يوجد به ثلاث جيوب أو فتحات ، فالحبوب أو العينات الساقطة إلى أسفل جوانب المخروط تجزأ ***cut*** إلى 36 مسار تتجمع فى مسارين

يفرغا فى إناتين . وهناك عدة أدوات لأخذ العينات المختلفة لا مجال هنا لذكرها بالتفصيل.

3.1. تجهيز العينات *Preparation of samples* :

الغرض من تجهيز العينة هو خلط العينة فى المعمل وإختزال العينة المتجانسة فى الحجم والكمية تمهيدا لعملية التحليل وتستخدم عادة طاحونات ***mills*** لإختزال حجم المواد الجافة ومن أمثلة هذه الطاحونات ***Wily mills , hammer mills chopper*** .

أما بالنسبة للمواد الرطبة ***wet materials*** فيستخدم ***food chopper, blender , high-speed mixers*** ، والمشكلة التى تواجه المحلل فى تجهيز العينات غالبا ما تكون ممثلة فى الفقد فى المادة والتغيرات الإنزيمية خلال التحليل والتغيرات فى التركيب خلال الجرش ***grinding*** والتلوث بالمعادن خلال الجرش والتغير فى المركبات (الكلوروفيل ، الأحماض الدهنية غير المشبعة) .

ويجب الأخذ فى الإعتبار كلا من طبيعة المادة الغذائية وطريقة التحليل عند إختيار المعدات المستعملة فى الجرش ، وعمليا توجد عدة معدات متوفرة يمكن إستخدامها لتجهيز العينات .

وعند تقدير الرطوبة والبروتين والمعادن فإنه عادة يجرى جرش المادة الجافة لتمر خلال منخل ***20-mesh*** (فتحة/بوصة طولية) ، وفى حالة التحليل الذى يشمل على إستخلاص ***extraction*** (الليبيدات والكربوهيدرات وبعض الفيتامينات) فإنه يجب طحن العينات لتمر خلال منخل ***40-mesh*** .

1.3.1. المعاملات الكيميائية والإنزيمية ***Enzymic and chemical treatments***:

بالإضافة إلى الطرق الميكانيكية لتجزأة المادة فإنه يمكن إستعمال طرق كيميائية أو إنزيمية . حيث يستخدم السليلوز النقى فى إختبار المواد النباتية الأصل ، وتستخدم إنزيمات الـ ***proteases , carbohydrases*** فى إذابة مكونات المادة الغذائية ذات الوزن الجزيئ العالى . .

كما أمكن إستخدام ***Dimethylformamide , urea , pyridine , phenol , dimethyl sulfoxide , reducing agents*** فى كسر الرابطة الببتيدية كمثال للمواد الكيميائية التى يمكن أن تستخدم بنجاح فى إنتشار ونوبان مادة غذائية أو مكوناتها للتحليل.

2.3.1. تثبيط الإنزيمات *Enzyme inactivation* :

ومن المشاكل التى تواجه محلل الأغذية التغيرات الإنزيمية التى تلى أخذ العينات أو خلال تجهيز العينات للتحليل وبصفة عامة فإنه فى حالة تقدير المحتوى الكلى لمكون معين (مثل المعادن ، الكربوهيدرات ، البروتين) فإن تثبيط الإنزيمات غير ضروريا ، ولكن فى حالة تقدير عدة صور لمركب (السكريات ، الصورة المرتبطة والمنفردة للدهون ، مجاميع البروتين) فإنه يجب تثبيط الإنزيمات بطريقة ما .

وللمحافظة على الصورة الأصلية للمكونات فى الأنسجة الحية فإن هناك عدة طرق لتثبيط الإنزيمات يمكن إستخدامها ، ومدى المعاملة المطلوبة لتثبيط الإنزيمات يتوقف على حجم الغذاء وتركيبه والإنزيمات الموجودة به والتقديرات المطلوبة . وإنزيمات الأميليز الفطرية ***fungal amylases*** بصفة عامة حساسة للحرارة ***heat labile*** ويمكن تثبيطها عند درجة حرارة منخفضة نسبيا ، بينما بعض الأميليز البكتيرية ***bacterial amylases*** تكون على درجة عالية من المقاومة للحرارة فتتحمل درجات حرارة الخبيز ، وكذلك الحال عند إستخلاص حامض الكلوروجينيك ***chlorogenic acid*** من البذور أو الأنسجة الجافة فإنه يحتاج إلى التسخين إلى 90 – 100°م لمدة ساعة لتثبيط إنزيمات الـ ***polyphenolase*** .

ويجب أن تجفف العينات بسرعة عند درجات حرارة منخفضة بقدر الإمكان وبصفة عامة فإنه ينصح بتجفيفها عند درجة حرارة 60°م تحت تفريغ ، ولكن إذا ما كانت العينة خالية من المركبات الحساسة للحرارة أو الطيارة فإنه ينصح بالتسخين إلى 70 – 80°م لبضع دقائق . ومثل هذا التسخين يعمل على تثبيط معظم الإنزيمات ويساعد على سرعة تجفيف العينة . وخلال التجفيف فإن بعض المركبات تتهدم (الإنزيمات ، الفيتامينات) ، وبعضها يحدث له تغيير (البروتينات والدهون) وبعض مركبات النكهة تتطاير. وإذا ما

أجريت عملية التجفيف بدون عناية فقد يحدث كرملة للسكر وعملية تحول ***inversion*** فى الأغذية الحامضية .

ومن الصعوبات التى تواجه عملية تجفيف العينات النباتية هو الفقد فى البيريدوكسال ***pyridoxal*** وحامض البانتوثينيك ***pantothenic*** . و بعض المواد النباتية يمكن تخزينها عند – 20 إلى – 30°م ، وعلى الرغم من ذلك فإن إنزيم الـــ ***phosphatase*** يظل يعمل عند – 28°م على الحالة المجمدة . وفى 40 % من كحول ميثيلى ومعظم الأغذية يمكن حفظها بالتجميد ولكن التجميد بمفرده على حدة لا يوقف نشاط الإنزيمات .

ومعظم الإنزيمات يمكن تثبيطها بمركبات غير عضوية أو بواسطة التغير فى الـــ pH ، ومعظم الطرق المستخدمة لتثبيط الإنزيمات هى المعاملة بواسطة 80 % كحول ميثانول أو إيثانول أو مخلوط من الميثانول والكلوروفورم ، وحامض الفورميك بنسبة 15 :5: 3 .

وفى بعض الأحيان يجرى طحن العينات فى وجود عوامل مختزلة (***bisulfite , dithiothreitol***) للحد من الأكسدة ، ولإستخلاص حامض الأسكوربيك ينصح بإستخدام 2 % من حامض ميتافوسفوريك أو مخلوط من حامض الخليك 10 % ، حامض أكساليك 5 %.

3.3.1. تقليل التغيرات فى الدهون ***Minimizing lipid changes*** :

الطرق الشائعة لتجهيز العينات قد تؤثر على تركيب الدهون . ولذا يجب تبريد العينات بسرعة قبل الإستخلاص أو تجميدها . وقد يترك الإستخلاص الغير تام للدهون كمية أكبر من الليبيدات القطبية ***polar lipids*** عن الغير قطبية ***nonpolar*** ويؤدى تخزين الدهون وخاصة المحتوية على أحماض دهنية غير مشبعة لعدة مشاكل وتتوقف عملية الأكسدة للأحماض الدهنية غير المشبعة على درجة عدم التشبع والمعدل الأقصى لأكسدة الـــ ***linoleate*** الذى يعادل تقريبا عشرين مرة لتلك التى تحدث فى الـــ ***oleate***، وكل رابطة زوجية زيادة فى جزئ الحامض الدهنى الغير مشبع يصاحبها زيادة فى معدل أكسدة العينة .

وعينة الدهن الجافة يجب تخزينها فى جو من النيتروجين حيث أن إذابتها فى الإيثير البترولى ***petroleum ether*** وتخزينها فى الإيثير غير مرغوب لأنه يميل إلى تكوين ***oxidative peroxides*** ومعدل الأكسدة يتوقف على الحرارة ***temperature-dependant*** ، فعند – 20°م فإن معدل الأكسدة يمثل حوالى 16/1 من معدلها على درجة حرارة الغرفة . وإضافة مضادات الأكسدة ***antioxidants*** (مثل ***propylgalate*** بنسبة 0.01 إلى 0.05 %) له تأثير فعال إذا لم يتداخل ***interfere*** مع التقدير نفسه . كما أن الضوء خاصة الـ ***fluorescent light*** ينشط الأكسدة كما أن الأحماض الدهنية الغير مشبعة تكون أقل تأثيرا عند تخزينها فى صورة مجمدة (– 20°م) فى الأنسجة السليمة عما هو فى مستخلص الأنسجة .

4.3.1. التحكم فى الإصابة الميكروبية *Controlling microbial attacke* :

لتقليل أو إستبعاد الإصابة الميكروبية هناك عدة طرق يمكن إستخدامها وتشمل التجميد والتجفيف وإستعمال المواد الحافظة . ويتوقف إختيار طريقة الحفظ المناسبة على طبيعة المادة الغذائية والتلوث المتوقع ***expected contamination*** ، ومدة التخزين وظروفه والتحليلات التى ستجرى على العينات .

4.1. تدوين النتائج ومدى الإعتماد على التحليل :

***Reporting results and reliability of analysis*:**

تؤدى عملية التحليل أساسا لتقدير وزن ***weight*** مكون ما فى العينة والنتائج الرقمية تحسب على هيئة نسبة مئوية ***percentage*** أو فى صورة أخرى فى الحقيقة تكون مكافئة ***equivalent*** للوزن أو الكتلة . وكتلة أو وزن مكون ما فى عينة غذائية ***food sample*** تحسب من تقدير مقياس ***parameter*** أو صفة فى الحقيقة هى ناتجة عن وزن هذا المكون فى العينة .

وتعتمد بعض الخواص مباشرة على الكتلة ***mass-dependant*** ، فإمتصاص ***absorption*** الضوء أو مصادر أخرى من الطاقة هى فى الواقع نتيجة لتأثير عدد جزيئات وذرات أو الأيونات فى المادة ، وللتقدير الكمى تجرى عملية التقدير أو القياس فى محلول ذا عمق معين يحتوى على تركيز معين من المواد الذائبة ، ومن جهة أخرى

فإن بعض الخواص الأخرى مثل الكثافة النوعية ***specific gravity*** ومعامل الإنكسار ***refractive index*** تعتبر فى الحقيقة غير معتمدة على الكتلة ***not-mass dependant*** ولكن يمكن إستخدامها بطريقة غير مباشرة لتقدير الكتلة أو الوزن لمكون معين ، فتقدير تركيز الكحول فى المحلول المائى يجرى عادة بتقدير الكثافة ***density*** وعلى الرغم من ذلك فإن معامل الإنكسار ***refractive index*** يستخدم بصفة روتينية لتقدير الذوائب (أساسا السكريات) فى الشراب والمربات .

وبعض الخواص التى تعتمد على الكتلة تستخدم لتقدير معين مثل إمتصاص الضوء ***light absorption*** والإستقطاب ***polarization*** والإشعاع ***radioactivity*** وبعض الخصائص التى لها كلا من العمومية ***magnitude*** والتخصص ***specifity*** (***nuclear magnetic resonance , infrared, spectroscopy***) ، ومثل هذه الخصائص لها قيمة عظيمة تمثل أساسا لتقدير العديد من المواد .

وفى هذا الجزء سنضيف الطرق المستخدمة للتعبير عن النتائج المتحصل عليها من التحليل كما يلى :

1.4.1. تدوين النتائج ***Repoting results*** :

عند تدوين نتائج التحليل يجب أن يؤخذ فى الإعتبار كلا من المرجع ***reference*** والوحدة المستخدمة للتعبير عن النتائج وقد تدون النتائج على أساس الوزن الأساسى للمادة ***as-is basis*** أو على أساس الوزن الجاف فى الهواء ***air- dry basis*** أو على أساس الوزن الجاف ***dry matter basis*** أو على نسبة معينة من الرطوبة (مثل 14 % فى الحبوب) .ولتحويل المكونات (%) لمكون ***Y*** من نسبة على أساس ***oven dry*** لنسبة فى المادة الأصلية ***as-received basis*** تستخدم المعادلة الآتية :

$$\%\ Y_{OD} = \frac{\%\ Y_{AR} \times 100}{(100 - \%\ _{OD}Loss)}$$

$$\%\ Y_{AR} = \frac{\%\ Y_{OD}\ (100 - \%\ _{OD}LOSS)}{100}$$

حيث أن :

as received = AR ، Oven dry = OD

وإذا أريد التعبير على أساس نسبة معينة من الرطوبة ***arbitary moisture*** (مثل 14 % فى الحبوب) نستخدم المعادلة الآتية :

$$\% Y = \frac{\% Y_{AR} (100 - \text{arbitary moisture})}{100 - \text{AR Moisture \%}}$$

ولإيجاد وزن العينة على أساس رطوبة معينة نستخدم المعادلة الاتية :

$$\text{Sample weight} = \frac{\% \text{ dry matter AM}}{\% \text{ dry matter AR}} \text{ X required sample weight}$$

حيث أن : Arbitary moisture basis = AM

وللحصول على النسبة المئوية للمادة الجافة (***% dry matter***) تطرح النسبة المئوية للرطوبة من 100 . وعند تقدير الرطوبة على مرحلتين ***two stages*** (تجفف فى الهواء ثم تجفف فى الفرن) فإن نسبة الرطوبة الكلية فى العينة كالآتى :

$$TM = A + \frac{(100 - A) \times B}{100}$$

حيث أن : TM = % المئوية للرطوبة الكلية .

A = % للرطوبة بعد التجفيف الهوائى .

B = % للرطوبة بعد التجفيف فى أفران التجفيف .

وقد يتوفر هناك الآلات الحاسبة أو المنحنيات أو جداول خاصة لتبسيط العمليات الحسابية للتعبير عن النتائج على أساس معين ***given basis*** أو لوزن العينات على أساس رطوبة ثابتة ***fixed moisture*** (مثل 14 % فى الدقيق ، 20 % فى الفواكه المجففة ***dry fruits***) . ونظرا للإختلاف الشائع فى رطوبة المواد الغذائية المختلفة فإن نتائج

التحليل ***analytical results*** تكون أحيانا عديمة المعنى ما لم يعرف أساس التعبير عن النتائج .

والتعبير عن النتائج فى صورة ***as-is basis*** يلاقى العديد من الإعتراضات حيث يكون هناك من الصعب تلاشى أو إستبعاد التعبير فى الأغذية النباتية الطازجة ***fresh plant materials*** . ويتغير المحتوى الرطوبى لقصرة الخبز ***crust*** ولبابته ***crumb*** من لحظة خروجه من الفرن كنتيجة لهجرة الرطوبة وتبخيرها . كما أن إمتصاص الرطوبة فى بعض الأغذية شائع أيضا .

ويعبر عادة عن المكونات الأساسية على أساس النسبة المئوية بالوزن أو الحجم فى الأغذية السائلة والمشروبات قد يعبر عنها بالجم /100 مل ، أما المكونات الصغرى ***minor components*** فيعبر عنها فى صورة مجم /كجم أو لتر (***mg/Kg or liter***) . أما الفيتامينات فيعبر عنها بـــ ***µg*** أو بالوحدة الدولية ***IU*** لكل 100 جم أو 100 مل . أما آثار المبيدات فى الأغذية فيعبر عنها بالجزء فى المليون ***ppm*** .

عند حساب كمية البروتين فى الغذية فإنه يفترض دائما أن البروتين يحوى على 16 % نيتروجين ، وبالتالى لتحويل النيتروجين العضوى المقدر بواسطة كلداهل أو أى طريقة أخرى إلى بروتين يستخدم العامل 6.25 = 100/16 . ولكن فى بعض الأغذية الخاصة المعروفة بإحتواءها على تركيز مختلف من النيتروجين فى بروتينها فإن هناك عوامل أخرى للتحويل تستعمل (كالعامل 5.7 فى الحبوب ، 6.38 فى اللبن) .

وفى الأغذية التى تحتوى على مخلوط من الكربوهيدرات فإن السكريات والنشا يعبر عنها فى صورة دكستروز ***dextrose*** .

أما فى حالة تحليل الليبيدات ***lipid analysis*** (الأحماض الدهنية الحرة أو الليبيدات الكلية) فإن الحسابات تعتمد على إفتراض أن الـــ ***oleic acid*** هو الحامض الدهنى الغالب ***predominant F.A*** . أما الأحماض العضوية فتحسب على أساس أحماض الستريك أو الماليك أو اللاكتيك أو الأسيتيك طبقا للحامض السائد فى المادة المحللة .

أما فى حالة تقدير المعادن فإنها تحسب على أساس النسبة المئوية للوزن الجاف أو الرطب أو كنسبة مئوية للرماد . وفى أى الأحوال يمكن أن تحسب على أساس المعدن نفسه ***element*** أو فى صورة الأكسيد ***oxide form*** .

ويعبر عن الأحماض الأمينية ***amino acid composition*** فى عدة صور :

Gm amino acid / 100 g sample.

Gm amino acid / 100 g protein.

Gm amino acid / 100 g amino acid.

5.1. مدى الإعتماد على التحليل

Reliability of Analysis

عند قياس أى خاصية لا بد أن يكون هناك خطأ محتمل فى قياسها ويمكن تقليص هذا الخطأ إلى حد معقول ولكن لا يمكن تلافيه تماما ، وسوف نناقش أنواع هذه الأخطاء والطرق المتبعة للتعرف على مقدارها وسنبدأ بإعطاء بعض التعاريف ذات العلاقة فى هذا المجال .

1.5.1. المتوسط (*Average*) *Mean* : عند تكرار تجربة ما لتقدير نفس الكمية من عنصر ما فإن نتائج التحليل بطبيعة الحال لن تكون متساوية نظرا لوجود أخطاء غير ثابتة ، لذا نلجأ لحساب المتوسط بجمع نتائج التجارب وقسمتها على عددها .

2.5.1. الـدقـــة *Precision* : وهو تعبير يستخدم لوصف تكرارية النتائج أو لوصف مدى تضارب النتائج المكررة مع بعضها البعض ويمكن التعبير عن دقة النتائج بعدة طرق منها ما يسمى بالحيود عن المتوسط ($x_1 - \bar{x}$) حيث أن :

المتوسط = $\varepsilon\, x_1/n$ ، ومعدل الحيود أو متوسط الحيود = $\varepsilon\,(x_1 - \bar{x})/n$

حيث أن x_1 = مجموع المكررات ، $\bar{x}$ = متوسط النتائج ، n = عدد المكررات

ومعدل الجيود أو متوسط الجيود يعبر عن مدى تقارب النتائج المكررة .

ويمكن وصف الدقة عن طريق حساب إنتشار ***spread*** النتائج أو مداها ***range*** وذلك بطرح أصغر نتيجة من أكبر نتيجة . وكلما صغر الإنتشار كلما كانت النتائج أكثر دقة ويمكن التعبير عن الدقة بشكل أفضل مما سبق بإستخدام الإنحراف المعيارى أو التعبير ***variances*** :

$$S = \sqrt{\frac{\varepsilon (x - \bar{x})^2}{n-1}}$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{\varepsilon (x - \mu)^2}{n}}$$

حيث أن :

μ = تمثل القيمة الحقيقية ، S = الإنحراف المعيارى ***Standard deviation***

σ = الجيود القياسى والإنحراف

فكلما إقتربت قيمة S من قيمة σ كلما زاد عدد النتائج ، ويمكن التعبير عن الدقة ***precision*** كنسبة مئوية

$$C.V.= \frac{S \times 100}{\text{Amount present}}$$

3.5.1. *Specificity* : تتأثر أساسا بوجود مواد غريبة ***interfering substances*** تعطى قياس مشابه للعينة المختبرة ، وفى كثير من الحالات فإن تأثير المواد الغريبة قد يوخذ فى الإعتبار .

4.5.1. المصداقية *Accuracy* : دقة طريقة التحليل تعرف على أنها الدرجة التى عندها يمثل المتوسط ***mean*** التقدير الحقيقى للمادة المحللة . ولتقدير دقة التحليل فإنه من المهم

تقدير إنحراف ***deviation*** الطريقة المستخدمة عن الحالة المثلى ***ideal one*** وهذا الإنحراف قد يعود إلى عدم دقة موروثة فى الطريقة ***inaccuracy inherent in the procedure*** أو إلى تأثير المواد خلاف المادة تحت التحليل فى المادة الغذائية وكذا إلى التغيرات فى المادة المحللة خلال عملية التحليل ، وتقدر دقة طريقة التحليل بطريقتان :

* **الطريقة الأولى *Absolute method***: وفيها يستخدم عينة تحتوى على كمية معلومة ***known amounts*** للمكونات المراد تحليلها .

* **الطريقة الثانية *Comparative method*** : وفيها تقارن النتائج بالنتائج المتحصل عليها بالطرق الأخرى التى قد ثبت دقتها .

والطريقة الأولى صعبة أو عمليا مستحيل تطبيقها وخصوصا للأغذية المنتشرة طبيعيا ، ولكن فى بعض الحالات حينما تجهز الأغذية بعمليات خلط مجموعة من المركبات ، فإذا شابه المخلوط تماما تركيب المنتج الطبيعى فإن المعلومات المتحصل عليها ستكون ذات قيمة .

وهناك عدة طرق غير مباشرة ***indirect methods*** لتقدير الدقة ***accuracy*** فى التحليل ، وهو التحليل الكامل لعينة فإذا كان المجموع قريب من الـــ 100 يمكن الدلالة على درجة الدقة مع ملاحظة إن مثل هذه الحالة فإن الخطأ السالب فى التقدير سوف يتلاشى مع الموجب فى مركب آخر وعليه فإنه بالرغم من أن مجموع نسب المكونات لمادة معينة قد يكون قريب لـــ 100 % ، لكن قد يكون الدقة فى كل مكون محدودة للغاية.

وفى طريقة الـــ ***recovery*** فإن كمية معينة معروفة من المادة النقية تضاف إلى مجموعة من العينات من المادة المحللة وتجرى عملية التقدير لهذه العينات وتحسب الـــ ***recovery*** للمكون المضاف فى هذه الحالة .

5.5.1. الأرقام المعنوية *Significant numbers* :فى التعبير عن النتائج فإن عدد الأرقام المعطاة يجب أن يكتب بحيث يكون الرقم التالى للرقم الأخير مؤكد ***certain*** والرقم الأخير على درجة إحتمال عالية ***highly probable*** ولكن غير مؤكد ***not***

وعليه فإن 10 % ، 10.00 % تمثل إختلاف فى الــ ***precision*** ، والمثال التالى يوضح كيفية كتابة أرقام النتائج المتحصل عليها : ***certain***

إفترض أن نسبة الرطوبة فى السكر قدرت بثلاث مكررات ***triplicates*** وهى : 1.032 % ، 1.046 % ، 1.036 % ، والمتوسط 1.038 % ولكن الفرق بين 1.032 ، 1.046 أكبر من 0.010 وبالتالى فإنه يجب ألا يعبر عن النتائج بأكثر من رقمين بعد العلامة العشرية وعليه فإن 1.04 % يدل على أن الرقم الأول بعد العلامة مؤكد ***certain*** والرقم التالى محتمل ***probable*** ولكنه غير مؤكد ***not certain*** .

6.5.1. الحساسية *Sensitivity* : وهى طريقة تستخدم لتقدير كمية مكون معين ، وتعرف على أنها النسبة بين مضاعفات إستجابة الجهاز ***magnitude instrumental response*** وكمية المادة . ويمكن زيادة الحساسية بطريقتين:

- **الطريقة الأولى** : زيادة الإستجابة ***response*** لكل وحدة من المادة المحللة (فى الطريقة ***colorimetric*** بإستخدام ***color reagent*** له إمتصاص نوعى عالى)
- **الطريقة الثانية** :بواسطة تحسين القوة التفريقية للجهاز ***discrimination power*** .

مثال لبعض التطبيقات الإحصائية :

عند تقدير المحتوى الرطوبى لعينة هامبورجر غير مطبوخة وكانت النتائج المتحصل عليها كالتالى : 64.53 ، 64.45 ، 65.10 ، 64.78 % فعندئذ تكون قيمة المتوسط الحسابى لهذه النتائج :

$$\bar{X} = X1 + X2 + X3 + \dots + Xn / n$$

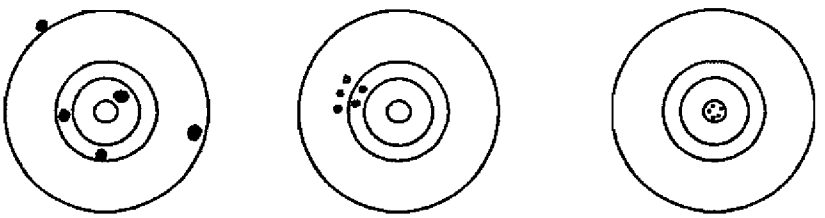
$$= 64.53 + 64.45 + 65.10 + 64.78 /4 = 64.72 \%$$

وتعتبر هذه النتيجة (64.72 %) أحسن تعبير عن المحتوى الرطوبى ، ولكنها لا تدل على مدى دقة أو صحة النتائج .

ومن أكثر المصطلحات التى نود أن نوضحها للطالب هما مصطلحى المصداقية ***accuracy*** : ويشير إلى أى مدى تقترب القيمة المقدرة فى التحليل الكيميائى من القيمة

الحقيقية . فعندما تم تحليل الرطوبة للهامبورجر غير المطبوخ كان المتوسط الحسابى للمكررات 64.72 % ... وإذا إفترضنا أن القيمة الحقيقية للرطوبة كانت بالفعل 65.05 ... فبمقارنة النتيجتين يمكننا التخمين بأن النتيجة التى حصلنا عليها (64.72 %) كانت مصداقيتها ***accurate*** عالية لأنها قريبة لحد كبير من القيمة الحقيقية .

أما تعبير الدقة ***precision*** فهو أسهل فى الفهم والتناول حيث يعبر عن مدى قرب نتائج المكررات ***replicates*** من بعضها البعض . فإذا ما كانت نتائج المكررات الفردية متشابهة أو متساوية لحد كبير فإن ذلك يعنى أن دقة ***precision*** الإختبار جيدة . ويمكن من شكل (1.1) التمييز بين مصطلحى المصداقية ***accuracy*** ، الدقة ***precision*** ... فبفرض أنه تم التصويب بمسدس تجاه هذف يتكون من دوائر متداخلة فعندما تكون كل الطلقات قد أصابت الدائرة الداخلية فى منتصف الهدف فإن ذلك يعنى أن كلا من الـ ***accuracy*** ، الـ ***precision*** فى صورة جيدة ، وبطبيعة الحال تمثل مناطق الإصابة فى الهدف المكررات التحليلية المتبعة (شكل 1.1. أ) . أما فى الشكل (1.1.ب) فعندما



ج ب أ

تقترب مناطق الإصابة من بعضها البعض ولكنها تبتعد عن منتصف الهدف فإن ذلك يعنى أن المصداقية ***accuracy*** ضعيفة أما الدقة ***precision*** فهى جيدة (لأن المكررات التحليلية متشابهة فى قيمتها) . ويوضح الشكل (ج) أن كلا من الدقة ، المصداقية ضعيفتان ... أى أن المكررات بعيدة عن المتوسط وكذلك مختلفة لحد ما عن بعضها البعض .

وإذا عدنا للمثال السابق عن تقدير المحتوى الرطوبى فى عينات الهامبورجر الخام ، سنبين كيف يمكن تقدير قيمتى الإنحراف المعيارى ومعامل التباين .

جدول (1.1) : حساب قيمة الإنحراف المعيارى للنسبة المئوية للرطوبة فى عينات الهامبورجر .

المكررات	% للرطوبة	الإنحراف عن المتوسط	$(X_i - \bar{X})^2$
1	64.53	-0.19	0.0361
2	64.45	-0.27	0.0729
3	65.10	+0.38	0.1444
4	64.78	+0.06	0.0036
	Σx_i = 258.86		$\Sigma(x_i - \bar{x})^2$ = 0.257
$\bar{X}$ = 258.86/4 = 64.72			

$$SD = \sqrt{\frac{\Sigma(x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{0.257}{3}} = 0.2927 = 0.293$$

وتعنى قيمة معامل التباين أن قيمة الإنحراف المعيارى تمثل فقط 0.453 % من قيمة المتوسط الحسابى . وتؤكد القيمة السابقة (0.453 %) أن النتائج المتحصل عليها من طريقة التحليل المتبعة تدل على أن الدقة ***precision*** لطريقة التحليل عالية . وبوجه عام فإنه عندما تكون قيمة معامل التباين أقل من 5 % فإن ذلك يعنى أن نتائج التحليل ومكرراته مقبولة .

كذلك يمكن بمراجعة مقرر الإحصاء معرفة كيفية حساب حدود الثقة ***Confidence limit (or interval)*** والتى تساوى $\bar{X} \pm Z \times$ الإنحراف المعيارى $/ \sqrt{n}$

كما يمكن معرفة كيفية حساب الخطأ القياسى للمتوسط الحسابى للنتائج ويساوى SD $/ \sqrt{n}$

6.1. أســـــــئلة

1- إذا كانت هناك طريقتان لتقدير مركب معين وصفت الأولى بأنها كانت أكبر *specific* ، *accurate* عن الطريقة الثانية . فماذا يعنى ذلك ؟

2- إذا كنت بصدد تقييم طريقة تحليل جديدة لقياس المحتوى الرطوبى لمنتجات الحبوب فى المعمل . كيف يمكن تقدير الـــ *precision* لهذه الطريقة لمقارنتها بالطريقة القديمة ؟

3- قارن بين المصطلحات الإحصائية التالية : *Standard deviation* ، *Coefficient of variation* .

4- بين أهم العوامل المحددة لطريقة أخذ العينات .

5- وضح بمثال كيف يمكن كتابة أرقام النتائج المتحصل عليها ، ولماذا يكتفى فى بعض الأحيان برقمين عشريين فقط ؟

1 . 7 . المراجــــــع *REFERENCES*

Suzanne Nielson, S. 1998. Food Analysis . 2nd ed. An Aspen Publication, Aspen Publishers, Inc. Gaithersburg, Maryland, USA.

Pomeranz, Y. and Meloan, C.E. 1994. Food Analysis: Theory and Practice, 3rd ed. Champan and Hall, New York.