

**الباب الثاني**  
**تحليل الرطوبة**

أ.د/ إبراهيم محمد حسن  
أستاذ علوم وتكنولوجيا الأغذية  
كلية الزراعة جامعة عين شمس

## الباب الثاني 2. تحليل الرطوبة والمواد الصلبة

يوجد الماء على سطح الكرة الأرضية في ثلاث صور طبيعية متباينة ، الصورة السائلة الشائعة (في البحار ، والأنهار ، والأمطار) ، والصورة الصلبة النقية ، والصورة المختلطة بين الجليد والثلج . ويعتبر الماء أساس الحياة ، وصدق الله العظيم " وجعلنا من الماء كل شيء حي " . والماء هو المكون الرئيسي في أغلب أنواع المواد الغذائية والتي تتميز كل منها بمحتوى رطوبي مميز لها . ويحمل الماء العناصر الغذائية الأخرى ويساهم في تخليقها ، كما يحمل المخلفات ، ويعتبر وسط للتفاعلات البيوكيميائية في الأنسجة الحيوية ، وكمثبت للبوليمرات الحيوية ، وكمقدر لنشاط البروتين ، ولوظائف أخرى لم يحدد كنهها بعد . ويوضح جدول (1.2) المحتوى الرطوبي (%) للماء في مختلف أنواع الأغذية . وتتناسب نسبة المواد الصلبة الكلية تناسباً عكسياً مع المحتوى الرطوبي في الأغذية .

جدول (1.2) : المحتوى الرطوبي في مختلف أنواع الأغذية

المحتوى الرطوبي %	نوع المادة الغذائية	المحتوى الرطوبي %	نوع المادة الغذائية
13 - 10	<b>منتجات الحبوب :</b> • حبوب الكاملة الجافة ، منتجات الحبوب المطحونة	60 - 55	<b>اللحوم Meat :</b> • لحم الخنزير ، لحم الخنزير الخام ، بعض قطع لحم الخنزير الحمراء . • لحم بقرى ، لحم بقرى خلم ، قطع لحم بقرى
9 - 4	• منتجات حبوب الإطبار ، السكوبيت المش ، لبسكوبيت الصلب المملح ، المكرونة .	70 - 50	• الدواجن ، كل أنواعها (دجاج ، بط ، رومي...إلخ) ، لحم خلم بدون طبقة جلد .
53 - 35	• الفطائر المغلفة ، الخبز الطري بأنواعه .	74	• السمك ، بروتينات المضلات
	<b>منتجات الحلوى :</b>	81 - 65	<b>الفواكه Fruits</b>
1 أو أقل	• السكر ، الحلوى الصلبة ، الحلوى المغلفة ، الشوكولاتة المائدة .	85 - 80	• التوت ، الكريز ، الكمثرى
35 - 30	• المربى ، والجيلي ، والمرملاذ	90 - 85	• التفاح ، البرتقال ، البرقوق ، لجريب فروت .
40 - 20	• أنواع شراب السكريات المختلفة	95 - 90	• الفراولة ، الطماطم ، التوت الجبلي
	<b>المنتجات اللبنية :</b>		<b>الخضروات Vegetables</b>
91 - 87	• منتجات اللبن المسال (لبن كامل ، لبن منزوع الدسم ، لبن نصف دسم).	80 - 74	• الموز ، البصلة الخضراء
5 - 3	• منتجات اللبن المجفف .	90 - 80	• البنجر ، الجزر ، البطاطس
75 - 40	• أنواع الجبن المختلفة .	95 - 90	• الأسبراجي ، القاصوليا الخضراء ، الكرنب ، الطليبط ، الخس ، الخيار
16 - 15	• الزبدة		
70 - 60	• القشدة والمثلوجات اللبنية .		

## 1.2. الثوابت الطبيعية للماء والتلج *Physical constant of water and ice* :

من الأهمية بماكان التعرف على بعض الصفات الطبيعية للماء ، فبمقارنة الصفات الطبيعية للماء بمركبات كيميائية أخرى يقترب وزنها الجزيئى من مثيله للماء (مثل  $\text{CH}_4$  ،  $\text{NH}_3$  ،  $\text{HF}$  ،  $\text{H}_2\text{S}$  ،  $\text{H}_2\text{Se}$ ) نجد أن هناك إختلافا كبيرا فى الصفات بينهم . فللماء قيم لنقطة الإنصهار ، ونقطة الغليان ، والجذب السطحى ، وثابت ثنائى القطبية ، والسعة الحرارية ، حرارات الإنصهار ، التبخر والتسامى أعلى بكثير من المواد الأخرى المشار إليها بين القوسين . كما أن للماء كثافة غير عادية عند درجة حرارة  $3.98^\circ\text{C}$  . كذلك فإن التوصيل الحرارى للماء يكون كبيرا عند مقارنته بالسوائل الأخرى ، كما يكون التوصيل الحرارى للتلج كبيرا أيضا بمقارنته بالمواد الصلبة اللافلزية. ويبلغ التوصيل الحرارى للتلج على صفر $^\circ\text{C}$  4 مرات تقريبا قدر التوصيل الحرارى للماء عند نفس درجة الحرارة ، ناهيك عن أن التلج موصل جيد للطاقة الحرارية وبمعدل أسرع كثيرا من الماء السائل (كما فى الأنسجة) ، كما يبلغ الإنتشار الحرارى *Thermal diffusivity* للتلج 9 مرات تقريبا قدر الإنتشار الحرارى للماء . ويفسر هذا الفرق فى التوصيل الحرارى بين التلج والماء ، لماذا يتجمد الماء فى الأنسجة بدرجة أسرع كثيرا من إنصهار التلج عند نفس الفرق فى درجات الحرارة . ويبين جدول (2.2) بعض الثوابت الطبيعية للماء والتلج .

جدول (2.2) : بعض الثوابت الطبيعية للماء والتلج .

18.01534	الوزن الجزيئى
	صفات إنتقال الأطوار <i>Phase transition properties</i> :
0.000	• نقطة الإنصهار على 1 ضغط جوى ( $^\circ\text{C}$ )
100.000	• نقطة الغليان على 1 ضغط جوى ( $^\circ\text{C}$ )
374.15	• درجة الحرارة الحرجة ( $^\circ\text{C}$ ) <i>Critical temperature</i>
218.6	• الضغط الحرج (ضغط جوى)
0.0099	• النقطة الثلاثية <i>Triple point</i> ( $^\circ\text{C}$ )
1.436 كيلوكالورى/مول ; 79.71 كالورى/جم	• حرارة الإنصهار <i>heat of fusion</i> على صفر $^\circ\text{C}$
9.705 كيلوكالورى/مول ; 538.7 كالورى/جم	• حرارة تبخر <i>Heat of vaporization</i> على $100^\circ\text{C}$
12.16 كيلوكالورى/مول ; 674.98 كالورى/جم	• حرارة لتسامى <i>Heat of sublimation</i> على صفر $^\circ\text{C}$

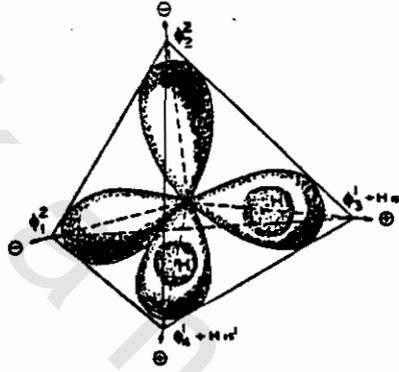
## تابع جدول (2.2)

°20- (ثج)	°0 (ثج)	°0	على °20	
0.9193	0.9168	0.999841	0.998203	الكثافة (جم /سم <sup>3</sup> )
-	-	1.787	1.002	اللزوجة (سنتيبواز)
-	-	75.60	72.75	الجنب العسقى (مقابل الهواء) بالداين/سم
0.776	4.579	4.579	17.535	الضغط البخارى (سم زئبق)
0.4668	0.5018	1.00738	0.99883	السعة الحرارية (كالورى/جم°م)
(-20.8°)	(-2.2°)			
5.81	5.35	1.384	1.429	التوصيل الحرارى [كالورى/(ثانية)(م <sup>2</sup> /م°م)]
0.011~	0.011~	0.001	0.0014	الانتشار الحرارى (سم <sup>2</sup> /ث)
				ثابت ثنائى القطبية :
98	91	88.00	80.36	• فى حالة السكون Static
3.2	-	80.5	76.7	• 3 x 10 <sup>9</sup> هرتز Hz
(-°12)		(°1.5)	(°25)	

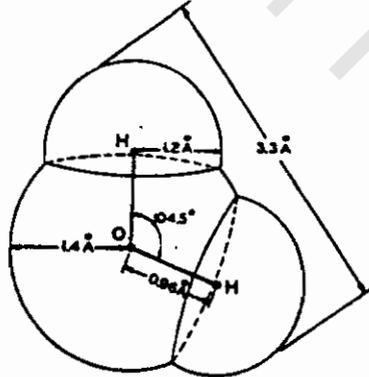
## 2.2. جزيء الماء Water molecule

تدل الصفات غير العادية للماء على وجود قوى جذب كبيرة بين جزيئاته ويمكن تفسير أسباب ذلك بدراسة تركيب جزيء ماء منفرد ، ثم مجموعة الجزيئات المرتبطة مع بعضها وتوضيح أسباب ذلك . فلكى يتكون جزيء ماء تقترب نرتى هيدروجين من مدارى الارتباط  $SP^3$  للأكسجين ( $O_3$  ،  $O_4$ ) وتتكون رابطتان إشتراكيتان بين نرتى الهيدروجين والأكسجين من نوع الرابطة  $\sigma$  (والتي تشكل الصفات الأيونية فيها 40 %) ويكون لكل رابطة من الرابطتين السابقتين طاقة إنقسام تساوى 110.2 كيلوكالورى/مول . وتظل المدارات الجزيئية موجهة فى موضعها بشكل متماثل حول محاور المدارات الأصلية مما يكون تركيبا ، تقريبا ، بشكل الهرم الرباعى .

ويوضح شكل (1.2) نظام مدارات جزئى الماء ، أما شكل (2.2) فيوضح قوى فاندرفالس *Van der waals* . وتبلغ زاوية الرابطة فى جزئى الماء الفردى (كما هو الحال فى الحالة البخارية)  $104.5^\circ$  وتكون هذه القيمة قريبة من قيمة زاوية الشكل الرباعى الهرمى لجزئى الماء والتي تبلغ  $109.28^\circ$  . وتبلغ المسافة بين نواتى ذرة الأوكسجين وذرة الهيدروجين فى جزئى الماء ( *intermolecular distance O-H* ) 0.96 أنجستروم وتصل بين قوى فاندرفالس القطرية للأوكسجين والهيدروجين 1.2 ، 1.4 أنجستروم على التوالي .



شكل (1.2): شكل تخطيطى لجزئى HOH فردى والوضع النسبى للذرات فى جزئى  $SP^3$



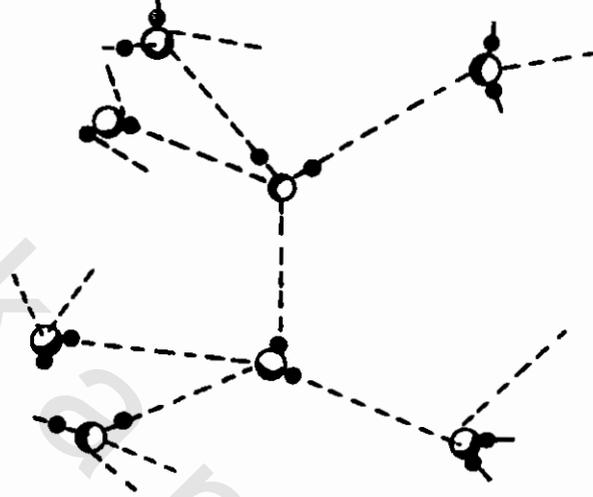
شكل (2.2): أقطار قوى فاندرفالس لجزئى HOH فى الحالة البخارية

### 3.2. ارتباط جزيئات الماء *Association of Water Molecules* :

يؤدى شكل جزئى الماء (على شكل حرف V) والطبيعة القطبية له لتوزيع الشحنات عليه بشكل غير متماثل وتكون صورته البخارية ثنائية القطبية ويبلغ ثابتها 1.84 (للماء النقى) . وتؤدى القطبية بهذه الصورة لحدوث قوى جذب داخلية فى الجزئ ولذلك ترتبط جزيئات الماء بشكل متماسك " *tenacity* ". ويمكن شرح قوى التجانب الجزيئية الداخلية للجزيئات على أساس قدرتها على ربط عديد من الروابط الهيدروجينية يهيئها الشكل الفراغى لجزئى الماء ثلاثى الأبعاد . وبمقارنة الروابط الإشتراكية (التي تبلغ طاقة قوة رابطتها 80 كيلوكالورى/مول) مع الروابط الهيدروجينية التي تعتبر ضعيفة نسبيا (تكون أقل من 10 كيلوكالورى/مول) وتكون أطوال الروابط الهيدروجينية أكبر وأكثر تباينا ، كما تبلغ طاقة تفكك الروابط الهيدروجينية من 3 - 6 كيلوكالورى/مول . وتساهم القوى الإلكتروستاتيكية بالقدر الأعظم فى طاقة الروابط الهيدروجينية .

وتؤدى الكهروسالبية العالية لجزئى الأكسجين لقدرته على سحب إلكترونين من نرتى هيدروجين كل على حدى ، مما يبعد هذين الإلكترونين عن نواتيهما فتكتسب نرة الهيدروجين فى تلك الحالة شحنة موجبة خفيفة ويكون مدار الإلكترون عندئذ أقل ما يمكن *minimal electron shield* . ويعنى ذلك أن كل نرة من نرتى الهيدروجين المرتبطتين فى جزئى الماء تصبحا كأنهما بروتونان منفصلان *bare proton* . وطالما أن مدارات رابطة O-H توجد على محورين تخيليين فى الشكل الهرمى الرباعى ، حينئذ يمكن التفكير بأن هذين المحورين يمثلان خطوطا موجبة القوة تعرف بجانب روابط الهيدروجين المعطية *hydrogen-bond donor* ويمكن تصوير زوجى مدارى الأكسجين بأنهما محوران تخيليان يمثلان خطوطا سالبة القوة تعرف بجانب روابط الهيدروجين المستقبلية *hydrogen-bond acceptor sites* . وبالتأكيد فإن الخطوط الوهمية لهذه القوى الأربعة تعنى أن لكل جزئى ماء القدرة على أن يرتبط بروابط هيدروجينية مع أربعة جزيئات ماء أخرى . ويبين ما سبق شرحه الشكل الهرمى الرباعى فى شكل (3.2). ويتميز جزئى الماء بعدد متساوى من جانبي الروابط الهيدروجينية (المعطية والمستقبلة) والتي تترتب لتسمح بتكوين التركيب ثلاثى الإتجاهات للروابط الهيدروجينية . هذا وقد تبين أن قوى الجذب بين جزيئات الماء كبيرة بصورة غير عادية

خاصة إذا ما قورنت بقوى الجذب في جزيئات أخرى (قريبة الوزن الجزيئي) ترتبط مع بعضها البعض بروابط هيدروجينية مثل  $NH_3$  ، فلوريد الهيدروجين إلا أنها تكون روابط هيدروجينية في اتجاهين فقط خلافا لما هو الحال في جزيئات الماء التي تكون روابط هيدروجينية في ثلاث اتجاهات . هذا وتعطى قدرة جزيئات الماء على تكوين روابط



شكل (3.2) : الروابط الهيدروجينية (تمثلها الخطوط المتقطعة) في جزيئات الماء بشكلها الهرمي الرباعي

هيدروجينية في ثلاث اتجاهات تفسيراً منطقياً لعدد من الصفات غير العادية للماء مثل القيمة العالية " لسعة الماء الحرارية " ، ونقطة إنصهاره " ، ونقطة غليظه " ، وجذبه المسطحى " ، وحرارة إنتشاره " ، وتبخيره " ، وتساميه " والتي يرتبط إرتفاع قيمها بالطاقة اللازمة لكسر الروابط الهيدروجينية الداخلية في جزيء الماء .

#### 4.2. تحليل الرطوبة في المواد الغذائية :

يعتبر تحليل الرطوبة أحد أهم التحليلات التي تجرى على المنتجات الغذائية وتتأتى صعوبته من صعوبة وضرورة حصول القائم بتحليل الأغذية على نتائج دقيقة ومؤكدة لتقدير الرطوبة . وسنتناول في هذا الجزء من الكتاب الطرق المختلفة لتحليل الرطوبة من

حيث الأساس العظمى ، والطرق المختلفة ، وتطبيقاتها ، وأهم الإحتياجات الواجب مراعاتها ، فلسفة إختيار الطريقة المطلوبة ، والصعوبات التى تواجه القائم بالتحليل .

## 5.2. أهمية تقدير الرطوبة :

توضح المعادلة التالية : المادة الغذائية = المحتوى من المواد الصلبة الكلية + المحتوى الرطوبى أهمية تحليل الرطوبة كتحليلا أساسيا فى كيمياء تحليل الأغذية وفيما يلى بعض الأمثلة على أهمية تحليل الرطوبة :

1- تعتبر الرطوبة أحد أهم عوامل جودة وحفظ بعض المنتجات الغذائية كما تؤثر فى درجة ثباتها ، وذلك على سبيل المثال لالحصر مثل : أ- الفواكه والخضروات المجففة . ب- الألبان المجففة . ج- مسحوق البيض المجفف . د- التوابل والأعشاب المنكهة .

2- تستخدم الرطوبة كمقياس لعوامل الجودة فى : أ- المربى والجيلي والمرملاد . ب- شراب السكر .

ج- منتجات الحبوب المجهزة .

3- يعتبر إنخفاض المحتوى الرطوبى ميزة نسبية فى المنتجات المعبأة وأثناء نقلها وتداولها مثل : أ- اللبن المكثف .

ب- شراب سكر القصب السائل (67 % مواد صلبة) وشراب الذرة (80 % مواد صلبة) .

ج- المواد الغذائية المجففة والتى تصعب عملية تعبئتها إذا ما زاد المحتوى الرطوبى لها عن حد معين كما أنها قد تتكتل

4- يعتبر المحتوى الرطوبى أو % للمواد الصلبة أحد أهم مواصفات ومقاييس جودة بعض الأغذية ، فعلى سبيل المثال :

أ- الجبن الشيدر : يجب ألا يزيد محتواها الرطوبى عن 39 % .

ب- الدقيق المدعم : يجب ألا يزيد محتواه الرطوبى عن 15 % .

ج- عصير الأناناس : يجب ألا تزيد المواد الصلبة الذائبة فيه عن 10.5 برقس .

د- شراب الجلوكوز: يجب ألا تقل المواد الصلبة فيه عن 70 %.

هـ- غالبا ما تحدد فى المواصفات القياسية لمنتجات اللحوم المصنعة (كاللانشون والسجق) نسبة الماء المسموح بإضافته أثناء التصنيع .

5- عند الرغبة فى حساب القيمة الغذائية يجب معرفة المحتوى الرطوبى بدقة .

6- تستخدم قيم المحتوى الرطوبى عندما يكون مطلوباً حساب % لى من مكونات الغذاء الأخرى على أساس الوزن الجاف *on dry weight basis* .

## 6.2. صور الماء فى الأغذية *Forms of Water in Foods*

تعتمد سهولة إزالة الماء من المادة الغذائية أثناء تقدير الرطوبة على الصور التى يوجد بها الماء فى الغذاء والتى قد تكون إحدى هذه الصور :

1- الماء الحر *Free water* : وهو الماء الذى يحتفظ بصفاته الطبيعية ويعمل كمادة إنتشار للغرويات ومذيباً للأملاح .

2- الماء المدمص *Adsorbed water* : حيث يكون هذا الماء مرتبطاً ويحتجز فى جدر الخلايا أو البرتوبلازم وقد يرتبط بشدة بالبروتين .

3- ماء التآدرت *Water of hydration* : وهو نوع من الماء المرتبط كيميائياً مثل صورته فى اللاكتوز أحادى التآدرت أو فى الأملاح ككبريتات الصوديوم المائية  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  .

وطبقاً للصورة التى يتواجد عليها الماء فى الغذاء تتأثر النتيجة المتحصل عليها عند قياس المحتوى الرطوبى فقد تودى طريقة القياس للحصول على نتائج لقيم أقل أو أكبر من المحتوى الرطوبى الحقيقى . لذلك كانت هناك طرق عديدة لتقدير المحتوى الرطوبى تعتمد كل منها على طبيعة ونوع الغذاء وصور الماء فيه .

## 7.2. جمع وتداول العينات لتقدير محتواها الرطوبة:

### **Sample Collection and Handling :**

تعتبر طريقة جمع وتداول العينات لتقدير محتواها الرطوبى فى غلوة الأهمية لأنها المصدر الرئيسى لإحتمالات حدوث أخطاء تجريبية . ويجب إتخاذ كافة الإحتياطات لتجنب حدوث فقد أو إكتساب للرطوبة أثناء خطوات إعداد العينات للتحليل . وفيما يلى بعض الإعتبارات الواجب مراعاتها أثناء جمع وتداول العينات لتقدير محتواها الرطوبى :

1- يجب أن تكون فرصة تعرض العينات للجو أقل ما يمكن حتى لا يحدث فقد أو إكتساب رطوبة .

2- يودى طحن العينات أثناء إعدادها للتحليل لإنتاج حرارة نتيجة الإحتكاك فتؤثر على المحتوى الرطوبى للعينه ويجب تجنب ذلك قدر الإمكان .

3- يجب أن يكون الفراغ القمى فى أوعية حفظ العينات أقل حجم ممكن حتى لا يحدث فقد للرطوبة داخل الوعاء نفسه .

4- يجب توخى الدقة والحذر أثناء وزن العينات حيث يعتمد إحتمال فقد أو إكتساب رطوبة على الرطوبة النسبية فى الجو أثناء عملية الوزن .

## 8.2. طرق تقدير الرطوبة باستخدام أفران التجفيف *Oven drying methods* :

تعتمد طرق التجفيف فى أفران على تسخين العينات تحت ظروف خاصة ، وبحساب الفقد فى وزن العينه بعد إزالة الرطوبة منها يمكن تقدير المحتوى الرطوبى . وتعتمد قيمة المحتوى الرطوبى على نوع الفرن المستخدم ، وزمن ودرجة حرارة التجفيف . وفيما يلى بعض أهم الإعتبارات الواجب مراعاتها أثناء تقدير المحتوى الرطوبى للمواد الغذائية

### 1.8.2. إزالة الرطوبة *Removal of moisture* :

تصل نقطة غليان الماء النقى عند سطح البحر إلى حوالى 100°م . ويعتبر الماء الحر من أسهل صور الماء الثلاث التى تزال بالحرارة . وبإذابة 1 مول من مادة مذابة فى لتر من الماء ترتفع نقطة غليان الماء بمقدار 0.512°م . وبذلك أن معدل الإرتفاع فى نقطة غليان الماء يستمر أثناء عملية إزالة الماء بسبب كيز المواد الذائبة كلما

تبخر جزءا من الماء. ويؤثر على كفاءة ومعدل إزالة الماء أثناء التجفيف بالأفران لتقدير الرطوبة عوامل عديدة أهمها حجم جزيئات المادة الغذائية ، وتوزيعها ، وحجم العينة ، ومساحة سطح العينة أثناء التجفيف .

### 2.8.2. تحليل مكونات الغذاء الأخرى *Decomposition of other constituents* :

تعتبر عملية إزالة الماء من عينة المادة الغذائية أثناء التجفيف دالة للزمن ودرجة الحرارة . هذا وقد يحدث تحلل أو تطاير لبعض مكونات الغذاء إذا ما إمتد زمن التحليل أو ما إرتفعت درجة الحرارة . وتجدر الإشارة في هذا الصدد أنه يجب إزالة الماء من المادة الغذائية أثناء تقدير الرطوبة دون تحلل لمكونات أخرى من الغذاء قد تنطلق منها ماء . فعلى سبيل المثال تتحلل المواد الكربوهيدراتية على 100°م طبقا لما يوضحه التفاعل التالي :



وهذا الماء المتولد نتيجة تحلل الكربوهيدرات ليس هو الماء الذي نحن بصدد تقديره. وهناك أيضا المكونات الطيارة في المواد الغذائية مثل أحماض الخليك والبروبيونيك والبيوتيريك ، والكحولات ، والإسترات ، والألدهيدات ومكونات النكهة الأخرى والتي يؤدي تطايرها أثناء تقدير الرطوبة إلى خطأ معنوي في تقدير الرطوبة ، فيزداد المحتوى الرطوبي للغذاء عن المحتوى الرطوبي الحقيقي ، أما الدهون غير المشبعة فقد يزداد وزنها نتيجة أكسدتها فيقل المحتوى الرطوبي المقدر للغذاء عن المحتوى الرطوبي الحقيقي.

### 3.8.2. التحكم في درجة الحرارة *Temperature control* :

يجب أن يتم ضبط درجات حرارة وأزمنة تقدير الرطوبة بعناية بالغة بغية الحصول على نتائج صحيحة . وبوجه عام تستخدم ثلاث أنواع من الأفران لتقدير الرطوبة :

أ- الأفران العادية *Convection ovens* التي تعمل تحت ضغط جوى عادى ، ولا يفضل عادة إستخدامها في حالة الرغبة في الحصول على نتائج دقيقة ومؤكدة .

ب- أفران الهواء المدفوع *Forced draft ovens* : وتتميز هذه الأفران بفرق طفيف في درجات الحرارة بين العينات ودرجة حرارة الفرن (عادة لا تتجاوز 1°م). وعادة ما يكون إتجاه الهواء في تلك الأفران أفقيا ولا يؤثر درجة إمتلاء الفرن بالعينات على نقة النتائج عكس الحال في الأفران العادية .

ج- أفران تعمل تحت تفريغ *Vacuum ovens* وتستخدم في تقدير رطوبة المواد الغذائية التي لا تتحمل درجات الحرارة العالية .

## 9.2. أنواع أطباق تقدير الرطوبة :

تتباين أطباق تقدير الرطوبة في شكلها وقد يكون لها أو لا يكون لها غطاء . ويبلغ قطر طبق تقدير الرطوبة حوالي 5.5 سم ، ولا يجب مسك الأطباق باليد بل تستخدم مواسك خاصة لذلك . وتجفف الأطباق جيدا قبل وضع العينات فيها حيث تسخن لمدة 3 ساعات على 100°م في أفران تحت تفريغ أو قد تسخن لمدة تصل إلى 15 ساعة على 100°م إذا كانت الأفران عادية . وبعد تجفيف الأطباق توضع في مجففات *Dessicators* .

## 10.2. تجنب تكوين قشرة صلبة في بعض الأغذية:

### *Control of surface crust formation:*

تميل بعض أنواع الأغذية لتكوين قشرة صلبة منفذة نسبيا أو قد تلتصق جزيئاتها ببعضها البعض فتمنع خروج الرطوبة ، مما يؤدي لأخطاء في عملية القياس . ولتجنب تكوين هذه القشرة الصلبة تستخدم طريقة إضافة الرمل . حيث توضع في أطباق تقدير الرطوبة كمية من الرمل التنظيف الجاف مع قضيب زجاجي *موزون* لتفتيت المادة الغذائية مما يمنع تكوين القشرة الصلبة كما تزداد مساحة سطح العينة بخلطها مع الرمل بحيث يسهل خروج الرطوبة منها . وعادة ما تضاف كمية من الرمل في حدود 20 - 30 جم من الرمل (لكل 3 جم من العينة) لتعمل على نشر وتوزيع العينة وتمنع إحتجاز الرطوبة .

### \*طريقة حساب المحتوى الرطوبي:

$$\% \text{ للرطوبة (و/و) } = \frac{\text{وزن الماء في العينة}}{\text{الوزن الرطب للعينة}} \times 100$$

الوزن الرطب للعينة - وزن العينة الجافة 100 X

% للرطوبة (و/و) - الوزن الرطب للعينة

وزن العينة الجافة 100 X

% للمواد الصلبة الكلية (و/و) - الوزن الرطب للعينة

وفيما يلي بعض أهم الإعتبارات الواجب مراعاتها عند تقدير الرطوبة بطرق الأفران :

- يفضل عند تقدير الرطوبة إستمرار عملية التجفيف فى الأفران على درجة حرارة معينة (دون تحديد زمن مسبق لعملية التقدير) حتى ثبات الوزن لوزنتين متتاليتين يكون الفرق الزمنى بينهما 30 دقيقة على الأقل . وعادة ما يتراوح زمن تقدير الرطوبة ما بين 3 إلى 24 ساعة على 105°م فى الأفران العادية . هذا وقد تتراوح درجات حرارة تقدير الرطوبة طبقا لنوع الغذاء ما بين 70 إلى 155°م.
- عند إستخدام أفران الهواء المدفوع ، توزن العينة بسرعة فى أطباق تقدير الرطوبة لتجنب إكتساب أو فقد رطوبة أثناء الوزن ، وتتراوح فترة التجفيف بين 0.75 إلى 24 ساعة .
- قد يجرى تجفيف مبدئى لبعض عينات الأغذية السائلة فى حمام مائى على 100°م لتجنب حدوث طرشرة *spattering* إذا ما وضعت تلك العينات السائلة فى الأفران مباشرة ، وفى تلك الحالة يقل زمن التجفيف فى المرحلة التالية بالأفران ليصبح من 0.75 إلى 3 ساعات .
- يجب أن يؤخذ فى الإعتبار أن حدوث تلون باللون البنى أثناء تقدير الرطوبة بالأفران يعتبر دليلا على حدوث هدم لمكونات أخرى فى الغذاء وإحتمالات تطايرها مع الرطوبة مما يسبب أخطاء فى التقدير .
- عند تجفيف العينات مرتفعة المحتوى من السكريات كالفواكه والمنتجات الغذائية المرتفعة فى نسب السكريات ، تجفف عادة فى الأفران تحت تفريغ بحيث لا تزيد درجة الحرارة عن 70°م .

- عند تجفيف عينات المواد الغذائية تحت تفريغ لتقدير رطوبتها بتراوح الضغط بين 25 - 100 مم زئبق على درجة حرارة تتراوح بين 98 - 102°م لفترة تتراوح بين 3 - 6 ساعات . ويجب ألا تزيد درجة حرارة الأفران عن 70°م عند تقدير المحتوى الرطوبي للأغذية المرتفعة في نسبة السكريات خاصة سكر الفركتوز الحساس للحرارة العالية .
- إذا كان المنتج الذي يتم تقدير رطوبته به نسبة مرتفعة من المواد الطيارة *volatiles* يجب استخدام معامل تصحيح لتعويض هذا الفقد في الوزن .
- تؤدي عملية أكسدة الليبيدات غير المشبعة في المواد الغذائية لزيادة في وزن العينة وذلك لتشبع الروابط الزوجية بالأكسجين ، وتحدث هذه الظاهرة خاصة في أفران الهواء المدفوع .
- يجب أن يعلم القائم بالتحليل أنه في حالة تجفيف العينات الغذائية في أفران تحت التفريغ لا يحدث توصيل جيد للحرارة لذلك يجب أن توضع أطباق العينات على الرفوف المعدنية مباشرة لتصين التوصيل الحرارى .
- تعتبر عملية تبخر الرطوبة من المواد الغذائية عملية إمتصاص حرارى *Endothermic* لذلك قد يحدث تبريد للمواد الغذائية أثناء تصاعد الرطوبة منها خلال عملية التجفيف ، ولا يفضل رفع درجة الحرارة لتعويض هذا التأثير التبريدى وإلا فستعرض عينات المواد الغذائية أثناء مراحل التجفيف الأخيرة لحرارة زائدة .
- يعتمد الزمن اللازم لإتمام عملية التجفيف على طبيعة الغذاء ، مساحة السطح لكل وحدة وزن ، هل يستخدم الرمل لتوزيع الحرارة وتفتيت العينة ، التركيز النسبى للسكريات ، تركيز المواد القادرة على الإحتفاظ بالرطوبة ، أو التحلل ، أو التطاير .

## 11.2. تقدير المحتوى الرطوبي بالأفران الميكروويف *Microwave oven* :

تعتبر طريقة تقدير المحتوى الرطوبي باستخدام أفران الميكروويف من الطرق القيمة والمریعة . وتتميز طريقة التجفيف بالأفران الميكروويف بالدقة الكافية لإستخدامها كطريقة

روتيئية وسريعة لتقدير المحتوى الرطوبى للأغذية . هذا وقد إعتبرت هذه الطريقة من طرق التحليل الرسمية ونشرت فى الـ *AOAC* . ومن طرق تقدير الرطوبة طريقة إستخدام أفران الميكروويف من نوع الـ *CEM* وتتلخص فى الخطوات التالية:

- 1- يضبط خروج الميكروويف بوضع جهاز التحكم فى التشغيل عند أقصى قوة .
- 2- يعادل وزن الميزان الداخلى فى الفرن بواسطة وضع وسادتين من الصوف الزجاجى على الميزان ثم يضبط مؤشر الميزان على الصفر .
- 3- توضع عينة المادة الغذائية بأسرع ما يمكن فى منتصف وسادتى الصوف الزجاجى وتوزن فينتج وزن المادة الغذائية الرطبة فقط .
- 4- يضبط زمن التحليل بإستخدام جهاز حاسب آلى ، ويكون فى حدود 10 دقائق .
- 5- بعد مرور زمن التحليل تسجل على شاشة الحاسب الآلى % للرطوبة فى العينة مباشرة .

ويجب عند إستخدام تلك الطريقة فى تقدير المحتوى الرطوبى للأغذية أن توضع عينة المادة الغذائية فى مركز وسادة الصوف الزجاجى تماما كما يجب توزيعها بتجانس فى دائرة حتى لا يحدث إحتراق لبعض أجزاء العينة أولا تجف أجزاء أخرى من العينة . وإذا لم يتم وضع الوزن المناسب من العينة بين الوسادتين بسرعة كبيرة فإن ذلك يؤدى لفقد كمية كبيرة من الرطوبة قبل وزن العينة .

وهناك أنواع من أفران الميكروويف التى تستخدم فى تقدير الرطوبة تعمل تحت تفرغ ، وكافئ وضع عينات المواد الغذائية فى تلك الأفران مدة 10 دقائق فقط زمنا قدره 5 ساعات على 100م° فى لأفران التجفيف تحت تفرغ حيث تزال فى كلتا الحالتين نفس كمية الرطوبة من المادة الغذائية .

## 12.2. تقدير المحتوى الرطوبى بالأشعة تحت الحمراء *Infrared Drying* :

عند تقدير المحتوى الرطوبى بإستخدام الأشعة تحت الحمراء تتخلل الحرارة العينة المراد تجفيفها فتبخر الرطوبة منها بالكامل فى زمن قصير يتراوح بين 10 إلى 25 دقيقة . ويكون المصدر الحرارى عبارة عن لمبة أشعة تحت حمراء تصل درجة حرارة خيطها

الحرارى إلى 2000 - 2500 كالفن . ومن أهم العوامل التى يجب التحكم فيها أثناء تقدير المحتوى الرطوبى بالأشعة تحت الحمراء ، المسافة بين مصدر الأشعة تحت الحمراء والمادة التى يتم تجفيفها ، سمك العينة . ويجب أن يتيقن القائم بالتحليل من أن العينات لن تحترق أو يحدث لها جفاف سطحى *Case harden* أثناء التجفيف . وقد تزود أجهزة التجفيف بالأشعة تحت الحمراء بدورة هواء مدفوع لإزالة الهواء الرطب ، وميزان تحليلى لقراءة المحتوى الرطوبى مباشرة . هذا ولم تصدر موافقة أو اعتماد من هيئة المحللين الكيمائيين الرسمية *AOAC* لتقدير الرطوبة بهذه الطريقة حتى الآن . ولسرعة تقدير الرطوبة بهذه الطريقة يمكن إستخدامها فى التحليل الوصفى السريع لمكونات المنتج الغذائى أثناء مراحل تصنيعه .

ويمكن كذلك تقدير المحتوى الرطوبى للأغذية بإستخدام الأشعة تحت الحمراء اعتمادا على قياس صفات إمتصاص الأطوال الموجية للتردد الجزئى فى الماء . ومن أطوال الموجات الضوئية المستخدمة لتحقيق هذا الغرض تلك التى تتراوح بين 3.0 ، 6.1 ميكرومتر (وهو التردد الأساسى لجزئ الماء) ، 1.93 ميكرومتر (وهى منطقة الإمتصاص المختلطة) ، 1.45 ميكرومتر (التردد الأولى لرابطة O-H فى حالة الإمتطاط *stretching* ) . وتتميز هذه الطريقة بالحساسية العالية التى تصل دقتها لبضعة أجزاء فى المليون . وعادة ما تستخدم لمبة تتجستن *Tungston* وكشاف *detector* من سلفيد الرصاص مع دائرة إلكترونية مصممة بعناية وتفصل مناطق الأطوال الموجية عن بعضها البعض بإستخدام مرشحات لمنع تداخل الموجات وعادة تستخدم مناطق إمتصاص على أطوال موجية 1.45 ، 1.91 ، 2.83 ميكرومتر لتحليل الماء بحساسيات تتراوح بين 1 - 5 أجزاء فى المليون حتى عدة مئات فى المليون .

### 13.2. تكنولوجيا الطرق السريعة لتقدير الرطوبة :

#### ***Rapid moisture analyzer technology:***

أصبحت هناك عدة طرق سريعة لتقدير الرطوبة و/أو المواد الصلبة ويتم إستخدامها فى الصناعة . فبالإضافة للطرق التى تعتمد على الأشعة تحت الحمراء أو الميكروويف ، والتى سبق تناولها ، فهناك أجهزة متكاملة تعتمد على إستخدام درجات الحرارة العالية

(من 25 - 275°م) ومزودة بميزان حساس رقمي ليعطى مباشرة % للرطوبة أو المواد الصلبة في العينة الغذائية . ويستغرق تقدير الرطوبة بهذه الطريقة عدة دقائق حيث توضع العينة المختبرة في طبق ألومينيوم أو على ورقة ترشيح ثم ترفع درجة الحرارة تدريجيا من 25 إلى 275°م بمعدل تقريبي حوالى 25°م/دقيقة ، ونتيجة لذلك تتبعت الرطوبة من العينة المختبرة ويزن الميزان العينة المختبرة أثناء مراحل جفافها أوتوماتيكيا ويعطى قراءات مباشرة للنسبة المئوية للرطوبة أو النسبة المئوية للمواد الصلبة .

#### 14.2. تقدير الرطوبة بطرق التقطير *Distillation Procedures* :

تعتمد طرق تقدير الرطوبة بعملية التقطير على خلط عينة المادة الغذائية مع مذيب لا يختلط بالماء ونقطة غليانه أعلى من الماء وتجرى عليهما عملية تقطير مشترك للمذيب والماء بالمادة الغذائية ويجمع مخلوط الماء والمذيب المتقطران في أنبوبة مدرجة فيقاس حجم الماء بعد إنفصاله عن المذيب ليعبر عن % للرطوبة . وهناك طريقتان تستخدمان عادة في التقطير ألا وهما الطريقة المباشرة ، وطريقة التقطير العاكس *Reflux distillation* ويمكن إستخدام أنواع عديدة من المذيبات ففي طريقة التقطير المباشر تخلط العينة مع مذيب لا يختلط بالماء وله نقطة غليان أعلى من الماء ، تسخن العينة في وسط تسخين من زيت معدني أو سائل له درجة حرارة غليان أعلى من نقطة غليان الماء . ويمكن كذلك إستخدام أنواع أخرى من السوائل التي لا تختلط بالماء وتكون نقطة غليانها أعلى قليلا من مثيلتها للماء مثل التولوين ، والزيلين ، والبنزين . ويعتبر التولوين أكثرها شيوعا وإستخداما في تقدير الرطوبة . هذا وقد إعتمدت هيئة المحللين الكيميائيين الرسمية *AOAC* طريقة التقطير كطريقة رسمية لتقدير المحتوى الرطوبي في *التوابل* (طريقة *AOAC* برقم 986.21) ، وفي الجبن (طريقة *AOAC* برقم 969.19) ، للعلائق الحيوانية (طريقة *AOAC* برقم 925.04) . ويمكن كذلك إستخدام هذه الطريقة في تقدير المحتوى الرطوبي في *النقلبات والزيت والصابون والشموع* . وتتميز طرق التقطير بأنها تعطى نتائج دقيقة ومؤكدة ، كما أن درجة التحلل الحراري لعينات الأغذية أثناء عملية التقطير تكون أقل من طرق إستخدام الأفران . هذا ويمكن خفض معدل التفاعلات غير المرغوبة بإستخدام مذيبات ذات نقطة غليان أقل ، إلا أن ذلك بدوره يزيد من زمن التقطير . وفي طرق التقطير بوجه عام يقاس حجم الماء مباشرة ليعبر عن

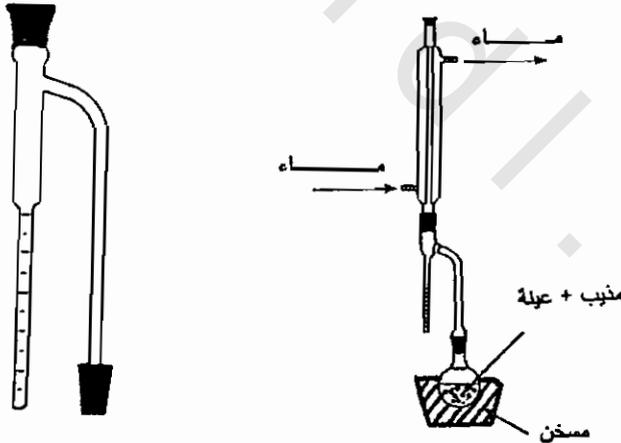
النسبة المئوية للرطوبة بدلا من تقدير الفقد في وزن العينة كما في الطرق السابق تناولها ، إلا أن قراءة حجم الماء في أنبوبة الإستقبال قد يكون أقل دقة عما هو الحال عند تقدير الفقد في الوزن.

1.14.2. تقدير المحتوى الرطوبي باستخدام التقطير العاكس ومذيب لا يختلط بالماء:

#### *Reflux distillation with immiscible solvent:*

قد يستخدم في التقطير العاكس ، إما مذيب أقل كثافة من الماء مثل التولوين (نقطة غليانه  $110.6^{\circ}\text{M}$ ) أو الزيلين (وتتراوح نقطة غليانه بين  $137 - 140^{\circ}\text{M}$ ) أو مذيب كثافته أعلى من الماء مثل التتراكلوروايثيلين (نقطة غليانه  $121^{\circ}\text{M}$ ) ، ويتميز المذيب الأخير (تتراكلوروايثيلين) بأن المادة الغذائية يتم تجفيفها وهي طافية فوق سطح المذيب لذلك فلا يخشى عليها من التخم *char* أو الإحترق *burn* ، وبالإضافة لذلك فلا يخشى من مخاطر حدوث حرائق من المذيب .

وهناك وحدة في جهاز تقدير الرطوبة تعمل كمصيدة للرطوبة *trap* تعرف بإسم *Bidwell-Sterling* تستخدم مع مذيب أقل كثافة من الماء . ويمكن شرح خطوات هذه الطريقة في الشكل التخطيطي رقم (4.2) . حيث أنه بمجرد بدء التولوين في الغليان ، يلاحظ



شكل (4.2): مصيدة *Bidwell-Sterling* وتستخدم لتقدير الرطوبة بطريقة التقطير

القائم بالتحليل سحباً ضبابية ترتفع في دورق التقطير عبارة عن خليط بخار المذيب والماء المنبعث معه من العينة ، وعندما ترتفع الأبخرة ويسخن الدورق ، ثم مصيدة -*Bidwell* *Sterling* ، فقاع المكثف ، يبدأ حدوث التكثيف كما يكتسب السطح البارد للمكثف شكل الضباب وتبدء نقاط الماء أن تصبح مرئية ، وتبدأ في الانفصال عن التولوين ويزداد معدل هذا الانفصال بالتبريد . وبوجه عام هناك ثلاثة مصادر أساسية للأخطاء يجب تجنبها عند تقدير الرطوبة بهذه الطريقة نوجزها فيما يلي :

1- يتكون شبه مستحلب بين التولوين والماء المتكثف ويمكن تجنب ذلك بتبريد الجهاز وأنبوية الإستقبال (المصيدة) بصفة خاصة قبل قراءة كمية الرطوبة .

2- إتصاق قطرات من الماء بالجهاز عندما يكون غير نظيفاً ، لذلك يجب أن تكون كل الأجهزة الزجاجية نظيفة تماماً ، ولو أن هناك احتمال بالإتصاق قطرات طفيفة من الماء مع أجزاء جهاز التقطير حتى لو كان نظيفاً . هذا ويفضل إستخدام فرشاة سحاحة بنهاية مسطحة بحيث تمرر من خلال المكثف لإزاحة قطرات الماء المتكثفة على جداره .

3- تحلل مكونات الغذاء وإنتاج ماء كنتائج للتحلل يتداخل مع نتيجة التقدير، ويحدث ذلك بصفة أساسية أثناء تحلل الكربوهيدرات

$$(C_6H_{12}O_6 \longrightarrow 6C + 6H_2O)$$

وفى تلك الحالة يفضل إستخدام طريقة بديلة لتقدير الرطوبة .

يوضح الشكل التخطيطي رقم (5.2) خطوات التقطير العاكس بالتولوين بإستخدام مصيدة *Bidwell-Sterling* موضحة بها كيفية التخلص من قطرات الماء المكثفة على أجزاء الجهاز .

## التقطير العاكس *Reflux Distillation*

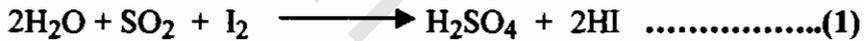
- ضع العينة في دورق التقطير وغطها تماما بالمذيب
- املا أنبوبة الإستقبال (مصيدة *Bidwell-Sterling*) بالمذيب بصبه فيها من خلال قمة المكثف
- سخن الدورق حتى يغلي المذيب ويتقطر ببطئ أولا ثم زد معدل التسخين فيزداد معدل التقطير
- بعد حوالي ساعة من بدء التقطير استخدم فرشاة مسحاة لمنع التصاق الماء على المكثف والأجزاء العلوية من مصيدة *Bidwell-Sterling*
- إرفع قطرات الماء المتكثفة في الجزء العلوي من المكثف فوق منطقة تكثيف البخار
- إغمس الفرشاة والسلك في كمية ضئيلة من التولوين لمنع التصاق الماء على جدر المكثف
- إذا ما تكثف الماء على جدر الأنبوبة المدرجة ، استخدم سلك مستقيم لإزاحة هذا الماء حتى يتجمع في قاع الأنبوية
- أعد السلك إلى نقطة فوق مناطق التكثيف وإغمسه في كمية قليلة من التولوين
- بعد ما يتوقف تقطير الماء من العينة وتزال رطوبتها تماما ، أعد استخدام الفرشاة والسلك لإزالة قطرات الماء المتكثفة
- إغمس الفرشاة والسلك في طبقة التولوين قبل إزالة المكثف
- إترك الجهاز يبرد حتى درجات حرارة الغرفة قبل قياس حجم الماء في المصيدة
- % للرطوبة = حجم الماء X 2 (لعينة وزنها 50 جم)

شكل (5.2): طريقة التقطير العاكس بالتولوين عند استخدام مصيدة *Bidwell-Sterling* موضحا بها خطوات إزالة قطرات الماء المتكثف على وحدات الجهاز.

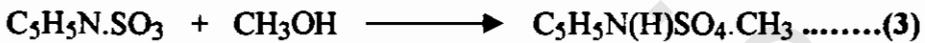
## 15.2. أهم الطرق الكيميائية لتقدير الرطوبة - المعايرة بطريقة كارل فيشر:

### **Karl Fischer Titration:**

هناك بعض منتجات الأغذية التي يؤدي تقدير الرطوبة فيها بطرق التسخين سواء تحت الضغط الجوي العادي أو تحت تفريغ إلى الحصول على نتائج غير دقيقة ، وعندئذ يفضل تقدير رطوبة هذه المنتجات الغذائية بالمعايرة بما يعرف بطريقة كارل فيشر . وعادة تستخدم هذه الطريقة في تقدير المحتوى الرطوبي للأغذية منخفضة الرطوبة مثل الفواكه والخضروات المجففة (طريقة AOAC برقم 977.19EG) ، والحلوى والشوكولاتة (طريقة AOAC برقم 977.10) ، والبن المحمص والزيوت والدهون (طريقة AOAC برقم 984.20) ، ويمكن كذلك إستخدامها في أى منتجات غذائية منخفضة المحتوى الرطوبي ومرتفعة في نسب أى من الكربوهيدرات أو البروتين . وتتميز هذه الطريقة بالسرعة ، والحساسية ، والدقة كما لا تستخدم فيها أى معاملة حرارية. ويعتمد الأساس العلمي لهذه الطريقة على تفاعل أساسى وصفه العالم *Bunsen* منذ زمن طويل (1853م) ، حيث يختزل اليود بواسطة ثانى أكسيد الكبريت ( $SO_2$ ) فى وجود الماء كما هو موضح فى المعادلة التالية:

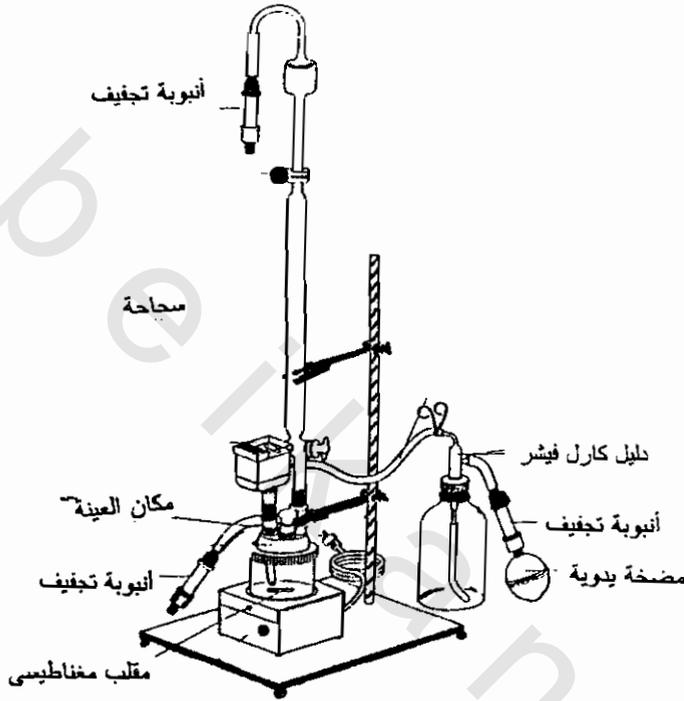


هذا وقد تم تعديل هذه الطريقة لزيادة الدقة والحساسية بإستخدام الميثانول والبيريدين لإذابة اليود وثانى أكسيد الكبريت أى فى نظام من 4 مكونات كالتالى :



ويستخدم فى إتمام التفاعل السابق كل من المكونات الآتية : 1 مول ماء ، 1 مول يود ، 1 مول ثانى أكسيد الكبريت ، 3 مول بيريدين ، 1 مول ميثانول . وعادة يحتوى محلول الميثانول على اليود ، ثانى أكسيد الكبريت والبيريدين بنسب 1 : 3 : 10 على التوالى ، وبتركيز يجعل كل 3.5 مجم من الماء = 1 مل من هذا الجوهر الكشاف .

ويوضح شكل (6.2) جهاز كارل فيشر لمعايرة الماء .



شكل (6.2) : وحدة كارل فيشر للمعايرة

وفيما يلي بعض أهم الإعتبارات الواجب مراعاتها عند تقدير المحتوى الرطوبي للأغذية بطريقة كارل فيشر :

- 1- عند إجراء تقديرا للرطوبة بطريقة كارل فيشر بطريقة المعايرة الحجمية (شكل 6.2) يضاف اليود وثاني أكسيد الكبريت (بالصورة المناسبة) للعينة في غرفة مقللة حتى لا تؤثر رطوبة الهواء الجوي على نته التقييم .
- 2- يمكن تقدير نقطة الإنتهاء بمجرد النظر حيث تتميز بلون بني- محمر غامق *Dark-red-brown* حيث تعطى النقطة الزائدة من اليود والتي لا تستطيع التفاعل مع الماء بعد إنتهائه هذا اللون .

3- يمكن تقدير نقطة الإنتهاء *End point* بقياس فرق الجهد إلكترونيا وبذلك تزداد حساسية طريقة التقدير .

4- تتاسب طريقة المعايرة الحجمية السابق وصفها (شكل 6.2 ) العينات ذات المحتوى الرطوبى الأعلى من 0.03 % . أما طرق المعايرة الكهربائية فتصلح بدرجة كبيرة للمنتجات ذات المحتوى الرطوبى الأقل من 0.03 % . وفى هذه الطريقة يتم توليد اليود إلكترونيًا لمعادلة الماء ، وتقدر كمية اليود اللازمة لمعادلة الماء بالتيار اللازم لتوليد اليود .

5- يضاف دليل كارل فيشر " *KFR* " مباشرة كمادة معايرة فى طريقة المعايرة الحجمية إذا كان الماء فى عينة المادة الغذائية سهل المنال . أما إذا ما كان الماء صعب الحصول عليه فى عينة غذائية صلبة فإنه يفضل فى تلك الحالة إستخلاص الماء بمنزيب مناسب مثل " الميثانول " . وبطبيعة الحال يؤثر حجم جزيئات العينة تأثيرا مباشرا على كفاءة الإستخلاص وبعد الإستخلاص يعاير مستخلص الميثانول بواسطة دليل كارل فيشر *KFR* .

6- تؤدى الرائحة الكريهة والنفاذة للبيريدين وما يمثله من خطورة على الصحة العامة لعزوف الباحثين عن إستخدامه ولذلك إتجهت الأبحاث لإستخدام مركبات بديلة قادرة على إذابة اليود وثانى أكسيد الكبريت . ومن أهم هذه المركبات البديلة الأمينات الأليفاتية وبعض المركبات الحلقية حيث وجد أنها تؤدى نفس وظيفة البيريدين . وقد يكون الدليل المستخدم فى هذه الطريقة مكونا من كل مكون على حدى (كلا من المنزيب ، مادة المعايرة منفصلان) أو قد يكون مكونا واحدا (المنزيب ومادة المعايرة سويا) . وعادة ما يكون الدليل المختلط أسهل فى الإستخدام ، أما الدليل الذى يكون كل مكون فيه على حدى فيكون ثباته التخزينى أعلى .

7- قبل تقدير كمية الماء الموجودة بالغذاء يجب تقدير مكافئ دليل كارل فيشر *Karl Fischer Reagent equivalence (KFReq)* ) والذى يمثل الكمية من الماء والتي تتفاعل مع 1 مل من دليل كارل فيشر *KFR* . هذا ويجب معايرة الدليل دائما قبل إستخدامه لحدم ثباته التخزينى .

8- يمكن تقدير مكافئ دليل كارل فيشر  $KFReq$  إما بالماء النقي ، أو بمحلول قياسي من الماء والميثانول ، أو بطرطرات الصوديوم ثنائي الهيدرات  $Sodium\ tartarate\ dihydrate$  . ويصعب استخدام الماء النقي بسبب عدم الدقة في قياس الكميات الصغيرة المطلوبة من الماء أما المحلول القياسي للماء في الميثانول فيعيبه احتمال تغير تركيبه بطول فترة التخزين لإمتصاصه رطوبة من الهواء الجوى . لذلك يفضل فى أغلب الأحيان استخدام مادة طرطرات الصوديوم ثنائي الهيدرات  $(Na_2C_4H_4O_6 \cdot 2H_2O)$  فى تقدير مكافئ دليل كارل فيشر نظرا لثباتها التخزينى . ويمكن حساب مكافئ دليل كارل فيشر  $KFReq$  عند استخدام طرطرات الصوديوم كما يلى :

36 جم ماء/مول طرطرات الصوديوم ثنائي الهيدرات X S X 1000

$$KFReq \text{ (مجم ماء/مل)} = 230.08 \text{ جم/مول} \times A$$

حيث  $KFReq$  = مكافئ الماء لدليل كارل فيشر .

$$S = \text{وزن طرطرات الصوديوم ثنائي التآدرت (جم)} .$$

$A$  = عدد ملليترات دليل كارل فيشر اللازمة لمعادلة طرطرات الصوديوم ثنائية التآدرت .

وطالما تمت معرفة مكافئ دليل كارل فيشر يمكن حساب المحتوى الرطوبى فى العينة حيث يساوى :

$$\% \text{ للمحتوى الرطوبى} = \frac{100 \times Ks \times KFReq}{S}$$

S

حيث  $KFReq$  = المكافئ المائى لدليل كارل فيشر .

$$Ks = \text{عدد ملليترات دليل كارل فيشر اللازمة لمعايرة العينة} .$$

$$S = \text{وزن العينة} .$$

ومن أهم صعوبات التحليل ومصادر الخطأ فى طريقة كارل فيشر لتقدير المحتوى الرطوبى ما يلى :

1- الإستخلاص غير الكامل للماء من العينة : لذلك يجب طحن وتفتيت العينة لجزيئات غاية فى الدقة .

2- رطوبة الهواء الجوى : يجب ألا يسمح ، على وجه الإطلاق ، بِنفاذ الهواء الجوى الرطب لداخل غرفة التفاعل .

3- وجود آثار رطوبة على الجدر الداخلية لوحدة التفاعل : لذلك يجب دائما تجفيف كل الأجزاء الزجاجية والأدوات التى تستخدم فى التقدير بعناية بالغة .

4- قد يحدث تداخل لبعض مكونات الغذاء فى التفاعل مما يؤثر فى النتائج المتحصل عليها : وذلك مثل : حامض الأسكوربيك (فيتامين C) والذى يتحول بواسطة دليل كارل فيشر *KFR* إلى حمض الديهيدروالأسكوربيك وبذلك تكون النتيجة أعلى من الحقيقة ، كذلك تتفاعل مركبات الكربونيل مع الميثانول فتتكون أسيتالات وينتج ماء ، وهكذا تصبح النتيجة النهائية للتقدير أعلى من الحقيقة ، وعلى نفس المنوال يمكن أن يتفاعل اليود مع الأحماض الدهنية غير المشبعة فتستهلك فى التفاعل كمية أكبر من اليود مما يعطى تقديرا للمحتوى الرطوبى فى العينة أعلى من التقدير الحقيقى .

## 16.2. بعض الطرق الكيميائية الأخرى لتقدير الرطوبة :

1.16.2. عند خلط المادة الغذائية بمسحوق كربيد الكالسيوم يتفاعل مع الماء الموجود فى المادة الغذائية منتجا غاز الأستيلين . ويمكن بقياس كمية غاز الأستيلين سواء بحساب الفقد فى وزن المخلوط ، أو بتقدير ضغط وحجم الغاز الناتج فى نظام مقفل، وتقدير المحتوى الرطوبى . وتعتمد دقة التقدير بهذه الطريقة على درجة نعومة الجزيئات المختلفة للمادة الغذائية بعد طحنها .

2.16.2. ينتج عن خلط حامض الكبريتيك المركز مع المادة الغذائية المطلوب تقدير الرطوبة فيها ، كمية من الحرارة ، وتناسب الزيادة في درجة الحرارة طرديا مع المحتوى الرطوبي للمادة الغذائية .

3.16.2. يمكن أيضا تقدير الرطوبة ، خاصة في المواد غير العضوية غير السائلة ، بأكسنتها بمحلول ثنائي الكرومات *dichromate solution* في حامض الكبريتيك ويقاس المحتوى الرطوبي بالفرق في الوزن . وتتميز تلك الطريقة بسرعة الإجراء وبساطتها النسبية ، ويعيبها استخدام مواد تسبب تآكل *corrosive* مما قد يسبب خطورة على القائم بالتحليل .

17.2. إلقاء الضوء على بعض الطرق الطبيعية *Physical methods* لتقدير الرطوبة

1.17.2. الطرق الكهربائية *Electrical Methods* :

1.1.17.2. طريقة ثابت الداي إلكترىك *Dielectric constant* :

يقدر المحتوى الرطوبي لبعض الأغذية بقياس مقدار التغير في السعة الكهربائية ، أو بمقدار مقاومة مرور التيار الكهربائي خلال العينة . وللحصول على نتائج دقيقة باستخدام أجهزة قياس ثابت الداي إلكترىك يجب معايرة هذه الأجهزة بعينات غذائية معروفة المحتوى الرطوبي (سبق تقدير محتواها الرطوبي باستخدام طرق قياسية) . ويؤثر على دقة وصحة نتائج هذا الإختبار كثافة العينات موضع التحليل ودرجة حرارتها . وتكمن أهمية هذه الطريقة من طرق تقدير الرطوبة في سرعة الحصول على النتائج وبذلك يمكن إستخدامها في رقابة عملية الإنتاج المستمر دون الحاجة لأى توقف لخطوات الإنتاج لتقدير الرطوبة . ولا يفضل إستخدام هذه الطريقة عندما يقل المحتوى الرطوبي للمواد الغذائية عن 30 - 35 % .

ويعتمد الأمامس العظمى لأجهزة قياس ثابت الداي إلكترىك على حقيقة أن ثابت الداي إلكترىك للماء يساوى 80.37 على 20°م وهو بذلك أعلى من مثيله لمعظم المذيبات . هذا وقد نجح إستخدام هذا الإختبار بكثرة في منتجات الحبوب وذلك لأن ثابت الداي إلكترىك للماء ، كما سبق ذكره 80.37 ، بينما للنشا والبروتين في الحبوب فإنه يكون 10 فقط . وبالتقدير الدقيق على نوع معين من الحبوب فإنه يمكن بجهاز قياس ثابت الداي إلكترىك

حساب % للرطوبة مباشرة وذلك بعد بناء منحنيات قياسية في الحاسب الآلى المتصل بالجهاز لنوع معين من منتجات الحبوب يوضح العلاقة بين ثابت الداى إلكتروك ، % للرطوبة في هذا المنتج .

#### 2.1.17.2. طرق التوصيل الكهربى *Conductivity Methods* :

تعتمد طرق التوصيل الكهربى على الحقيقة العلمية بأن قدرة عينة المادة الغذائية على توصيل التيار الكهربى يزداد مع زيادة محتواها الرطوبى . ويتميز هذا الإختبار بالدقة وسرعة الإجراء خاصة عند قياس المقاومة *resistance* حيث ينص قانون أوم *Ohm's law* على أن شدة التيار الكهربى تساوى القوة الدافعة الكهربية مقسومة على المقاومة . فعلى سبيل المثال تبلغ المقاومة الكهربية لقمح محتواه الرطوبى 13 % سبع مرات ، خمسين مرة قدر المقاومة الكهربية لقمح محتواه الرطوبى 14% ، 15 % ، على التوالى . ويجب المحافظة على درجة الحرارة ثابتة أثناء هذا التقدير وأن يستغرق إجراء التقدير دققة كاملة .

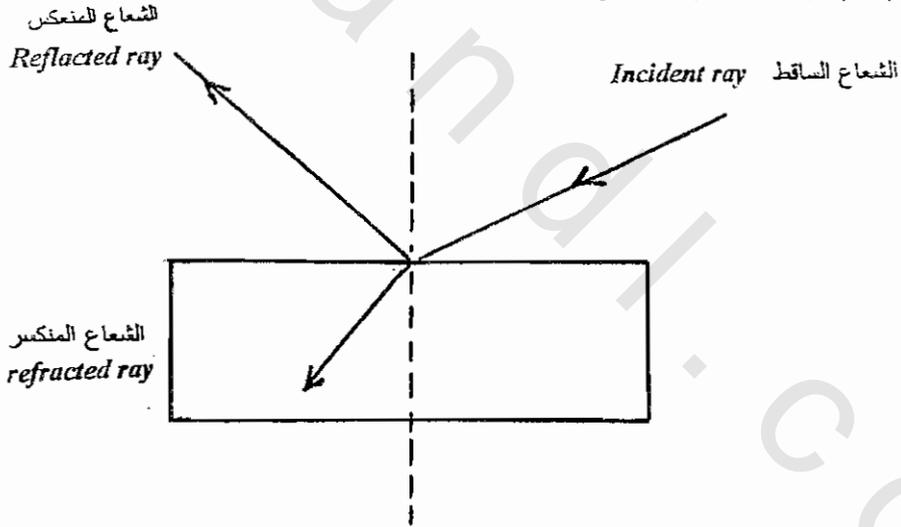
#### 2.17.2. التقديرات الهيدرومترية *Hydrometry* :

تعتبر القياسات الهيدرومترية علم قياس الوزن النوعى أو الكثافة ويمكن إجراء هذه القياسات بإستخدام مبادئ علمية وأجهزة عديدة . ورغم إعتبار القياسات الهيدرومترية من القياسات القديمة فى كثير من المراجع العلمية إلا أنها لا زالت تستخدم كثيرا فى التقديرات الروتينية فبإجرائها بطريقة صحيحة تعطى نتائج دققة ومؤكد . وتعتبر قياسات الوزن النوعى بالبيكنوميتر *Pycnometer* ، والهيدرومترات ، وميزان وستفال من القياسات شائعة الإستخدام لقياس الرطوبة أو المواد الصلبة لعديد من المواد الغذائية السائلة مثل المشروبات الغازية ، والمحاليل الملحية ، والمحاليل السكرية . هذا وقد سبق شرح هذه الأجهزة بالتفصيل وطرق إستخدامها فى مقررى أساسيات علوم الأغذية وأسس حفظ الأغذية . ونود أن نضيف فى هذا الصدد أن بعض طرق التقديرات الهيدرومترية ، ورغم بساطتها تعتبر طرقا رسمية ، فعلى سبيل المثال يستخدم البيكنوميتر فى تقدير محتوى المشروبات الكحولية من الكحول (طريقة *AOAC* برقم 930.17) ،

وتقدير المواد الصلبة في اللبن (طريقة AOAC برقم 925.22) . كما يستخدم الهيدرومتر في قياس % للكحول في الكحول المتقطر (طريقة AOAC برقم 957.03) .

### 3.17.2. القياسات الرفراكتومترية *Refractometry* :

يمكن تقدير الرطوبة في منتجات المحاليل السكرية المختلفة ، واللبن المكثف باستخدام هيدرومتر البوميه *Baume* (لتقدير المواد الصلبة) ، هيدرومتر البركس *Brix* (لتقدير % للسكريات) ، ووسائل الوزن النوعي *gravimetric* أو باستخدام الرفراكتومترات *Refractometers* . وإذا ما أجرى القياس الرفراكتومتري بطريقة سليمة ، ولم تكن هناك أي رواسب صلبة على المنشور الزجاجي فإن هذه الطريقة تعطي نتائج سريعة وبدرجة دقة مذهلة (طريقة AOAC برقم 932.14C -لتقدير المواد الصلبة في المشروبات). كما يمكن تقدير المواد الصلبة الذاتية في الفواكه ومنتجاتها باستخدام الرفراكتوميتر (طرق AOAC بأرقام 932.12 ، 976.20 ، 983.17) . ويبين شكل (7.2) الإنعكاس والانعكاس في القياسات الرفراكتومترية .



شكل (7.2): الإنعكاس والانعكاس في القياسات الرفراكتومترية

هذا وننصح بمراجعة القياسات الرفراكتومترية في مقرري أساسيات علوم الأغذية ، أسس حفظ الأغذية .

#### 4.17.2. قياس نقطة التجمد *Freezing point measurement* :

عند إضافة الماء لأي منتج غذائي تتغير عديد من صفاته الطبيعية . وتعتمد بعض صفات المحاليل على عدد جزيئات المذاب فيها سواء أيونات أو جزيئات . ومن أهم تلك الصفات الضغط البخارى ، نقطة التجمد ، نقطة الغليان ، الضغط الأسموزى . ويمكن بقياس أى من تلك الصفات السابقة تقدير تركيز المواد المذابة فى المحلول إلا أن أكثر هذه الصفات إستخداما هو قياس نقطة التجمد . حيث تتراوح نقطة تجمد اللبن ، على سبيل المثال ، بين - 0.525 إلى - 0.565 °H . وتعتبر نقطة تجمد اللبن أكثر صفاته الطبيعية ثباتا ، ففى عملية إفرار اللبن من الغدد اللبنية ، يجب أن يحدث دائما إتران فى الضغط الأسموزى بين اللبن والدم . ولذلك ففى حالة حدوث أى نقص فى تخليق سكر اللاكتوز ، لأى سبب من الأسباب ، يحدث تعويض لذلك بزيادة تركيز أيونات الصوديوم  $Na^+$  ، الكلوريد  $Cl^-$  . وبالتالي يكون التباين فى نقطة تجمد اللبن ضئيلا جدا وتكون قيمة نقطة التجمد له شبه ثابتة.

هذا ويستخدم تقدير نقطة تجمد اللبن ، لكشف غشه بالماء ، ويمكن حساب % للماء المضاف من المعادلة الآتية :

$$\% \text{ للماء المضاف} = \frac{100 \times (T - 0.540)}{0.540}$$

حيث 0.540 = نقطة تجمد عينة اللبن الممثلة لكل اللبن الداخلى للمصنع بمقياس °H .

T = نقطة تجمد عينة اللبن المراد إختبارها بمقياس °H .

هذا وتجدر الإشارة إلى إحتمال تأثير نقطة تجمد اللبن بإصابة الحيوان بمرض التهاب الضرع *mastitis* ، أو الظروف البيئية والتغذوية أو مرحلة الطيب - وظروف التشغيل . ونظرا لحساسية هذا الإختبار يتميز الجزء الحساس ، فى جهاز قياس نقطة التجمد ، للتغير فى درجة الحرارة *Thermister* بقدرته على قياس أى تغير فى درجة حرارة حتى 0.001 م° .

\* °H هى درجة الحرارة مقاسة بالهورتت *Hortvet* ويمكن تحويلها إلى درجة حرارة مئوية ، والعكس ، بالمعادلة الآتية : °H - 0.0024 = °C ، °H = 1.03916 °C - 0.0025

## 5.17.2. النشاط المائى *Water activity* :

لايعتبر المحتوى الرطوبى بمفرده مقياسا حقيقيا لدرجة ثبات الغذاء حيث لوحظ أن الأغذية ذات نفس المحتوى الرطوبى قد تختلف فى درجة ثباتها التخزينى وسرعة فسادها. ويعزى ذلك إلى الإختلافات فى طرق ودرجة إرتباط الماء بالمكونات الأخرى فى الغذاء . فالماء المرتبط بمكونات أخرى فى الغذاء ، كالبروتين ، والكربوهيدرات ، يكون أقل إتاحة للنمو الميكروبي وكذلك التفاعلات الكيميائية التى تؤدى لتحلل وتدهور الغذاء . ولذلك فإن النشاط المائى *Water activity* يعتبر أحسن دليلا للتعبير عن درجة ثبات الغذاء ومدى سرعة تعرضه للفساد . كذلك تؤثر درجة النشاط المائى على الصفات الحسية للغذاء كالصلابة/ الطراوة ، الطحن بالأسنان ، والقابلية للمضغ. ويعرف النشاط المائى كما يلى:

$$a_w = P/P_0$$

$$a_w = ERH/100$$

حيث  $a_w$  = النشاط المائى ،  $P$  = الضغط الجزئى للماء فوق سطح العينة ،

$P_0$  = الضغط البخارى للماء النقى عند نفس درجة الحرارة .

$ERH$  = الرطوبة النسبية المتزنة المحيطة بالمنتج .

وهناك طرق عديدة لقياس درجة النشاط المائى " $a_w$ " . ومن أكثر هذه الطرق شيوعا ، الطريقة التى تعتمد على قياس كمية الرطوبة فى الفراغ القمى المتزن فوق عينة المادة الغذائية ، والتى ترتبط إرتباطا وثيقا ومباشرا بالنشاط المائى . ويتم التقدير بوضع عينة المادة الغذائية فى غرفة مغلقة عند درجة حرارة ثابتة ، ويستخدم جهاز حساس لقياس الرطوبة النسبية المتزنة فى جو العينة بعد الإتران . ومن الطرق البسيطة الحساسة والدقيقة لإجراء هذا الإختبار ، طريقة المرآة المبردة ، وفى تلك الطريقة يتكثف بخار الماء فوق سطح العينة فى الفراغ القمى على سطح مرآة تبرد بطريقة منتظمة ودقيقة . وتقدر نقطة الندى *dew point* عند درجة الحرارة التى يحدث عندها تكثيف للرطوبة ، وهذا بدوره يقدر الرطوبة النسبية فى الفراغ القمى . وهناك أيضا طريقتان لتقدير النشاط المائى وهما :

الطريقة الأولى : استخدام الإنخفاض فى نقطة تجمد العينة ومحتواها الرطوبى لحساب النشاط المائى "  $a_w$  " .

الطريقة الثانية : إجراء إتران للعينة فى غرفة رطوبتها النسبية ثابتة (مثل المحلول المشبع) ثم يستخدم المحتوى الرطوبى للعينة فى حساب النشاط المائى "  $a_w$  " .

## 18.2. بعض الأسئلة المختارة

1- ناقش خمسة أسباب يجب أخذها بعين الإعتبار عند إختيار طريقة معينة لتحليل الرطوبة .

2- لماذا يجب استخدام الطرق القياسية فى تقدير المحتوى الرطوبى للأغذية ؟

3- ما هى أهم المزايا التى يحققها استخدام طرق التجفيف فى الأفران تحت التفريغ عن استخدام أفران الهواء المدفوع ؟

4- وضح فى أى من الحالات التالية ، تكون قيمة المحتوى الرطوبى المقدر أعلى أو أقل من الحقيقة ؟ علل إجابتك .

1.4. تقدير الرطوبة بإستخدام أفران الهواء الساخن .

- حجم جزيئات العينة كبير .
- وجود نسب عالية من مكونات النكهة الطيارة فى العينة .
- حدوث أكسدة للبيبيدات .
- عينة هيجروسكوبية .
- حدوث تحلل للكربوهيدرات .
- تحلل السكروز
- حدوث طرطشة *spattering* للعينة أثناء التقدير .
- المجفف الذى وضعت به العينة قبل وزنها لم يحكم قفله .

2.4. تقدير الرطوبة بالتولوين .

- تكوين مستحلب لا ينفصل بين الماء والمنيب .
- إلتصاق الماء بجدر المكثف .

### 3.4. تقدير الرطوبة بطريقة كارل فيشر :

- وزن العينات تم في يوم رطب جدا .
  - الوحدات الزجاجية غير جافة .
  - العينة المطحونة خشنة .
  - غذاء مرتفع في فيتامين C .
  - غذاء مرتفع في محتواه من الأحماض الدهنية غير المشبعة .
- 5- إستقبلت في معملك جهاز جديد لتقدير الرطوبة بالأشعة تحت الحمراء صف الطريقة التي تستخدمها في معايرة هذا الجهاز للحصول على نتائج دقيقة .
- 6- تشرف على فني " تقدير رطوبة " لعينات مواد غذائية بطريقة كارل فيشر . وسألك الفنى ماذا يعنى مصطلح *KFReq* المستخدم فى معادلة حساب % للرطوبة فى العينة ، وما هى أهميته ؟ وكيف يمكنك تقديره ؟ فما هى إجابتك ؟
- 7- إستلمت عمالك فى مختبر كان متوفر به كل أجهزة تقدير الرطوبة سواء بالطرق الرسمية ، أو طرق التقدير السريعة . وضح فى المنتجات الغذائية التالية : الطريقة التى ستستخدمها ، الأساس العلمى لتلك الطريقة ، كيفية تصحيح نتائج الطريقة المستخدمة ، أهم المعايير التى تتبعها لحصولك على نتائج دقيقة . وكانت المنتجات:
- مخلوط ليس كريم (سائل) .
  - شوكولاتة باللبن .
  - توابل .
  - شراب خوخ معلب .
  - دقيق شعير .
  - عينة خبز .
  - عينة سجن .
  - مسحوق سمك .
  - مربى تفاح .

## 19.2 المراجعـــــــــع REFERENCES

- AOAC . 1995. *Official Methods of Analysis*, 16<sup>th</sup> ed . AOAC International , Gaithersburg, MD.
- Bernetti, R., Kochan, S.J. and Pienkowski, J.J. (1984). *Karl Fischer determination of water in oils and fats: International Collaborative Study. J. AOAC* 67, 299 – 301 .
- Czuchajowska, Z., Pomeranz, Y. and Jeffers, H.C. 1989. *water activity and moisture content in dough and bread . Cereal Chem.* 66 : 128 – 132 .
- Fennema, O.R. 1995. *Water and Ice . Ch.2 , in Food Chemistry , 3<sup>rd</sup> ed. O.R. Fennema (Ed), Marcell Dekker, Inc., USA.*
- Giese, J. 1993. *In-line sensors for food processing . Food Technology* 47 (5): 87 – 95 .
- Nelson, S.O. 1991. *Dielectric properties of agricultural products ; measurements and applications . IEEE Trans. Electr. Insulat.* 26: 845 – 869.
- Nieson, S.S. 1988. *Food Analysis. 2<sup>nd</sup> ed. An Aspen Publication . Aspen Publishers . Inc , Gaithersburg , Maryland.*
- Pomeranz, Y. and Melon , C. 1994 . *Food Analysis : Theory and Practice , 3<sup>rd</sup> ed . Champan & Hall , New York .*
- Wilson, R.H. and Kemsley, E.K. 1992. *On – line process monitoring using infrared techniques. In Food Processing Automation II. Processing of the American Society of Agriculture Engineers, Lexington, KY.*