

تقدير تركيز برومات البوتاسيوم المضافة والمتبقية في بعض منتجات الخبز والخبيز في أسواق بلدية براك الشاطئ

علي محمد الشريف^{1,3}, الفتحي ابوبكر البركولي¹, خالد ابوبكر الغناني², ناصر سالم الرويق⁴, مروة عبدالقادر محمد¹, وجدان عبدالقادر محمد¹.

ARTICLE INFO

Vol. 5 No2 December, 2023

PagesA (6 - 13)

Article history:

Revised form 07 October2020

Accepted 31 October2020

Authors affiliation

1-Department of Food Quality and
 Safety, Faculty of Food Sciences, Wadi
 Al-Shati University

2- Department of Biology, Faculty of
 Education, Wadi Al-Shati University

3- The Libyan Center for Desert
 Research and Development of Sahrian
 Communities. Marzq

4- Department of Botany, Faculty of
 Science, Sebha University

alshariiiiif@yahoo.com

**Keywords: Bakry Products,
 Potassium bromate , EDXRF,
 Spectroscopic method**

المخلص

برومات البوتاسيوم كمضاف غذائي استعملت على نطاق واسع في معظم منتجات الخبز والخبيز لما لها من فوائد في تحسين صفات المنتج النهائي، إلا أنه تم حضر اضافتها الى هذه المنتجات لما لها من اضرار على المستهلك كما أشارت الوكالة الدولية للأبحاث السرطان، تتنوع التقنيات في قياس كمية البرومات المضافة و المتبقية في المنتج والتي لم تتحول الى الصورة الامنة من البروم وهي بروميد البوتاسيوم. في هذه الدراسة تم استخدام الطريقة اللونية لاختزال صبغة البلورات البنفسجية لتقدير البرومات المتبقية وأيضاً استخدام طريقة أجهزة قياس ومضان الاشعة السينية (EDXRF) لتقدير كمية البروميد الموجود كمؤشر على كمية البرومات المضافة اثناء تصنيع المنتج. اشارت النتائج الى وجود تركيزات من متبقيات برومات البوتاسيوم في الخبز الفرنسي، الخبز البلدي، الكرواسان والتوست، أوضحت الدراسة ان البرومات أيضا تأتي من الدقيق المستعمل والتي تضاف الى الدقيق كعامل قصر للون البني الطبيعي للقمح وتحويله الى لون ابيض ناصع. تركيز البرومات المتبقية في عينات الدراسة كانت كالتالي، في الخبز الفرنسي تراوح من 2.22 إلى 17.30 مج/كجم، في الخبز البلدي (خبز التنور) تراوح ما بين 3.70 و 19.36 مج/كجم كم، في عينات الريوش تراوح من 1.52 إلى 19.63 مج/كجم، بينما في خبز التوست تبين أن اقل تركيز كان 2.61 و اعلى تركيز كان 7.91مج/كجم وكذلك في الدقيق تراوحت من 4.93 إلى 13.92مج/كجم، بخصوص متوسط تركيز البرومات المضافة كانت 11.35، 11.71، 13.71، 62.7، 11.85 مج/كجم في عينات الخبز الفرنسي، الخبز البلدي، الريوش ومن تم التوست على التوالي، برومات البوتاسيوم لازالت تستخدم في الكثير من الخبز والخبيز حتى تاريخ اجراء هذه الدراسة بالرغم من الحضر المحلي والدولي لاستخدامها مما يشكل خطر على صحة المستهلك، لذلك يجب توعية العاملين على تصنيع هذه المنتجات على خطر إضافة هذه المادة على صحة المستهلك وارشادهم الى استخدام مواد محسنة امنة الاستخدام.

Estimating the concentration of added and residual potassium bromate in some bread and baking products in the markets of the municipality of Brak Al-shati.

Ali Mohamed Ali Alsharif^{1,3}, Alfathe Abobakar Elbarkoli¹, Khalid Abobakar Alghannay², Nasser Salem Mohamed Alrawiq⁴, Marwa Abdolkader Mohammed¹, Wejdan Abdolkader Mohammed¹.

Potassium bromate as a food additive has been widely used in most bread and baking products due to its benefits in improving the quality of the final product. However, the International Agency for Research on Cancer (IARC) has banned it as a food additive. Various methods have been used to measure the amount of added and bromate residues in a product that has not been completely converted to potassium bromide. In this study, the spectroscopic method of reducing the crystal violet dye was used to estimate the bromate residues, and the energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF) method was used to estimate the quantity of pre-baking

© 2023

Content on this article is an open access licensed under creative commons CC BY-NC 4.0.



potassium bromate. The results indicated the presence of concentrations of potassium bromate residues in the products studied. The study also showed that the added bromate comes from the used flour, which is added to the flour as a bleaching agent to change the natural wheat brown colour into a white colour. The concentration of residual bromate in the studied samples ranged from 2.22 to 17.30 mg/kg in French bread, 3.70 to 19.36 mg/kg in local bread (tandoor bread), and from 1.52 to 19.63 mg/kg in croissant samples, while in toast bread the concentration levels were from 2.61 to 2.22 mg/kg. Moreover, the average concentration of the added bromate was 11.35, 13.71, 7.62, and 11.85 mg/kg in samples of french bread, local bread, brioche, and toast, respectively. Although local and international bans on the use of potassium bromate as a food additive, it is still used in many countries, which is likely to be dangerous to consumers. Therefore, bread product manufacturers must be educated about the health problems of adding potassium bromate to consumer health and directed to use substituted additives that are safer than potassium bromate.

المقدمة

تعد الحبوب ومنتجاتها من أكثر الأغذية استهلاكاً في العالم حيث تشكل حوالي 85% من الإنتاج العالمي للغذاء حيث يعتبر القمح من الحبوب الأكثر إنتاجاً واستعمالاً. يدخل القمح في إنتاج الكثير من المنتجات الغذائية منها: الخبز بأنواعه والمعجنات مثل البسكويت والكيك والفطائر وغيرها والتي تنتج من القمح الغير صلب. أيضاً في صناعة العجائن مثل المعكرونة والشعيرية والنودلز والتي تنتج من القمح الصلب أو الديورم بالإضافة إلى الكثير من المنتجات الأخرى منها منتجات الأطفال. يعتبر الخبز من أكثر منتجات القمح استهلاكاً حيث تزود المستهلك بالقدرة الكبيرة من الطاقة بما يصل إلى 90% من السعرات الحرارية وتنتج من الدقيق دو الخصائص الجلوتينية الجيدة لما للشبكة الجلوتينية من دور هام في جودة الخبز المصنع (تعمل على حجز الغاز الناتج عن التخمر وإعطاء الحجم الجيد للرغيف). والخبز كأي مادة غذائية يجب أن يكون ذو مواصفات جودة عالية من حيث خلوه من كل المواد الغريبة والتي قد يكون لها بعض الأضرار الصحية على المستهلك مثل المبيدات والمواد الكيميائية الخطرة والسموم الفطرية والمعادن الضارة (Ibrahim and Abdullah, 2016).

وكمثال لهذه المشاكل الصحية والتي يمكن أن تصل المستهلك نتيجة لتناوله منتجات الدقيق عامة والخبز خصوصاً هو الضرر من وجود بعض الإضافات (الحسنات) والتي بعضها منها تم إيقاف استعمالها لتصنيفها من ضمن المواد المحظور استهلاكها، من هذه المركبات ما يسمى بالمركبات المألوجينية والتي بالرغم من وجودها في منتجات القمح بتركيزات ضئيلة طبيعياً إلا أنها تدخل السلسلة الغذائية كمواضع مضافة مثل برومات البوتاسيوم والتي تضاف إلى المخبوزات لتحسين صفات الجودة لها (Silva et al., 2017)، حيث من خصائص برومات البوتاسيوم أنها عامل مؤكسد بطيء يزيد من قوة العجين ويعمل على تحسين الجودة الظاهرية للمنتج وتعطي الخبز الخاصية الاسفنجية (زيادة ارتفاع، رقة، نعومة، ضخامة شكل الرغيف)، أيضاً مركب سام وتأتي سميته من شق البرومات (BrO_3^-) (Andersen, 1994).

تتحول البرومات مع درجات حرارة الخبز العالية حتى تمام النضج غالباً كلياً إلى البروميد وهي آمنة الاستعمال في حالة كانت الإضافة في الحدود المسموحة. ولكن لن تتحول كلياً إلى بروميد في حالة عدم استخدام درجات الحرارة العالية الكافية أو عدم استخدام الزمن الكافي للنضج، وأيضاً عند زيادة تركيز البرومات عن الحدود المسموح بها، وفي عام 1999 الوكالة الدولية لأبحاث السرطان وبعض من المنظمات المهتمة بالمشاكل الصحية المصاحبة لتناول الغذاء أجرت عدة دراسات للتقصي عن أضرار هذه المادة على صحة المستهلك و صنفت مادة البرومات

كمادة محتملة للتسبب بالسرطان (IARC, 1999). حيث نتج عنه في ملتقى برنامج المعايير الغذائية المشترك بين منظمة الأغذية والزراعة ومنظمة الصحة العالمية عدم السماح بإضافة مادة برومات البوتاسيوم للغذاء. أيضاً لم تشتمل لائحة الاتحاد الأوروبي لمضافات الخبز على مادة برومات البوتاسيوم من سنة 1995. ولكن في الولايات المتحدة الأمريكية فإن منظمة الغذاء والدواء سمحت بإضافتها بتركيز 50 ملج/كجم للدقيق (مايعادل 24 ملج/كجم بروميد بوتاسيوم) (Andersen, 1994)، على أن لا يتجاوز التركيز في المنتج النهائي أكثر من 0.02 ملج/كجم والذي يعتبر مؤشر للمخاطر السرطانية المحتملة (Nehal et al., 2015)، بالرغم من حظر مادة برومات البوتاسيوم دولياً، إلا أنها ومن خلال نتائج الدراسات المحلية والدولية مازالت تستخدم في عمليات تصنيع منتجات الدقيق وعلى نطاق واسع وفي معظم الدول التي تحرم إضافتها. وفي هذا الصدد أجريت الكثير من الدراسات لتقدير محتوى الكثير من منتجات الخبز والخبز من مادة برومات البوتاسيوم سواء على الصعيد الدولي والمحلي. على النطاق المحلي هنالك عدة دراسات استقصائية عن تواجد البرومات في المنتج النهائي نسرد بعضها منها، حيث أجرى السعيد صابر (2017) دراسة للكشف عن محتوى 22 عينة من بعض المنتجات الغذائية المحلية والمستوردة في أسواق وادي الشاطي لمادة برومات البوتاسيوم، و أشارت الدراسة احتواء أغلب العينات على أن تركيز برومات البوتاسيوم وصل إلى 77 ملج/كجم (السعيد صابر، 2017)، في دراسة أخرى أجراها السعيد وآخرون (2013) للكشف عن تركيز برومات البوتاسيوم في بعض المنتجات في المنطقة الجنوبية من ليبيا وجد أن محتوى الأغذية وصل إلى تركيزات كبيرة جداً حيث أوضحت النتائج أن تركيز البرومات تراوح ما بين 19.4 – 41.7 ملج/كجم للخبز، وما بين 0–555.6 ملج/كجم دقيق، من 22.2 إلى 278.3 ملج/كجم منتجات غذائية أخرى (السعيد وآخرون، 2013).

وفي عام 2020 أجرى الخناشي وآخرون دراسة لتقدير تركيز برومات البوتاسيوم في منتجات المخابز لمنطقة تاجوراء في مدينة طرابلس و أشارت الدراسة إلى أن تركيز البرومات وصل إلى حدود مرتفعة ما بين 6 إلى 80 ملج/كجم (Alhanash et al., 2020)، كل الدراسات التي أجريت محلياً تم استخدام الطرق اللونية للتقدير ولم يتم استخدام الطريقة الأخرى والأكثر دقة مثل أجهزة الكروماتوجرافيا وأجهزة قياس العناصر المختلفة، على الصعيد الدولي هنالك الكثير من الدراسات في أفريقيا وآسيا وأمريكا اللاتينية أجريت لتقدير تركيز برومات البوتاسيوم خلال العشر سنوات الماضية في منتجات الدقيق المختلفة تنوعت فيها الطرق المستخدمة وكذلك تباينت فيها التراكيز باختلاف الأماكن والمنتجات ومنها على سبيل المثال كما موضح في الجدول رقم (1) الذي يوضح أهم الطرق وتنوعها في تقدير مادة البرومات.

جدول رقم (1) يوضح بعض الدراسات العالمية لتقدير البروميد و برومات البوتاسيوم في الخبز

المنتج	الطريقة	التركيز (مجم/كجم)	الدولة	المراجع
الخبز	Potassium Iodide	4.82–11.76	نيجيريا	(Shemishere et al., 2020)
الخبز	andAOAC WDXRF	3 – 28	الأرجنتين	(Perez and Leon, 2010)
الخبز	Promethazine	5.95 – 49.31	تونس	(El Ati-Hellal et al., 2018)
أغذية مختلفة	FPXRF	2.22–18.98	امريكا	(Anderson, 2009))
دقيق	ICP-MS	0.05–8.27	البرازيل	(Silva et al., 2017))
الخبز	Potassium Iodide	5.615–9.974	أثيوبيا	(Ergetie and Hymete, 2012)

لتقدير تركيز البروميد في أنواع مختلفة من الدقيق (Silva et al., 2017). ويعتبر جهاز دو حساسية عالية ولكنه كما في الأجهزة الأخرى المقرونة بمطياف الكتلة يحتاج الى تكلفة تشغيل عالية إضافة الى سعر شرائه المرتفع . لذلك فان اختيار الطرق المناسبة لتقدير البرومات والتي تعطي التراكيز الحقيقية تعتبر من الأمور الأساسية في جودة التقدير مع مراعاة تقليل زمن و تكلفة التحليل وكذلك تقليل اثر استخدام هذه الطرق على البيئة نتيجة لاستخدام المواد الكيميائية المختلفة . عليه في هذه الدراسة , تم تقدير برومات البوتاسيوم المتبقية في المنتجات والتي لم تتحول الى بروميد البوتاسيوم باستخدام اختزال صبغة البلورات البنفسجية في عديد من منتجات الدقيق في بلدية براك الشاطيء. هذه الطريقة لها استخدامات عديدة في تقدير برومات البوتاسيوم في الدقيق ومنتجات الدقيق المخبوزة، حيث اشارت الكثير من الدراسات الى جودة النتائج المتحصل عليه بهذه الطرق مقارنة الى طرق اخرى .ايضا تم استخدام احدي التقنيات الحديثة في تقدير العناصر وهي تقنية فلورة الأشعة السينية (EDXRF) لتقدير البروميد في منتجات الخبز كمؤشر على كمية البرومات المضافة في الخبز بدلالة محتوى الدقيق من البروميد. حيث اشارت بعض الدراسات السابقة الى ميزة استخدام هذه الطريقة مباشرة على عينات الغذاء (المجفف والمطحون) مباشرة دون الحاجة الى تجهيز العينات بالطرق الكيميائية المكلفة والتي يمكن ان يكون لها تأثير على البيئة.

المواد والطرق:

المواد المستخدمة:

تم تجميع حوالي 54 عينة من منتجات الدقيق المختلفة من المخازن والمتاجر المنتشرة في بلدية براك (الخبز الفرنسي، الخبز البلدي، البريوش، خبز التوست، فطائر، دقيق) خلال 2021-2022. جميع العينات قطعت الى شرائح رفيعة وجففت في أطباق زجاجية حتى تبات الوزن وضمان نزع الرطوبة تم طحنت للحصول على قوام ناعم باستخدام الهاون والمدق وحفظت في عبوات بلاستيكية مغلقة منعاً لامتصاص الرطوبة.

صناعة الخبز معملياً

تم شراء القمح المحلي وتنظيفه وطحنه في المنزل باستخدام المطحن الكهربائي حتى الحصول على دقيق ناعم ويحفظ في عبوات تغليف بلاستيكية حتى موعد الاستخدام , تم إضافة جميع المواد الحافظة في وعاء العجانة وتم إضافة نصف كمية الماء في البداية و تم إضافة الكمية المتبقية تدريجياً أثناء العجن، استمرت عملية العجن 10 دقائق تقريباً , وتم تخمير العجين لمدة 30 دقيقة بعدها تم تشكيل العجين وخبزها على درجة حرارة 240°م لمدة 30 دقيقة حيث استخدم الدقيق و الخبز كتحجيرة شاهد (Blank) .

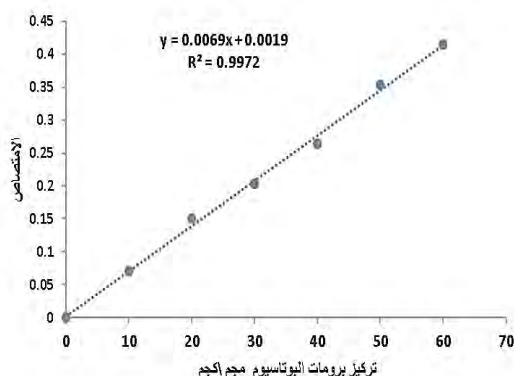
تقدير تركيز برومات البوتاسيوم

استخدمت الطريقة المنشورة بواسطة اوجيكا وآخرون مع بعض التغيرات، حيث اخذ 2جرام من مسحوق العينة الجافة (ثلاثة مكررات) تذاب في 50 مليلتر ماء خالي من الايونات وحفظ في درجة حرارة 28 مئوية تم رشح باستخدام ورقة ترشيح. اخذ 4 مليلتر من المحلول الرائق الى دورق مخروطي سعة 25 مليلتر وأضيف إليه 5 مليلتر من محلول البلورات البنفسجية تم 10 ملي من حمض الهيدروكلوريك (2 مولاري). أيضاً تم عمل تخفيفات متسلسلة من مادة برومات البوتاسيوم تراوحت من 0 إلى 60 مجم/كجم و تم قياس الامتصاص باستخدام جهاز مطياف الاشعة المرئية فوق البنفسجية (Jenway

هنالك طرق متعددة لتقدير تركيز البروميد و برومات البوتاسيوم في الأغذية خلاف الطرق اللونية وكلاهما ميزتا ولها عيوب. من هذه الأجهزة ما يعرف أجهزة قياس ومضان الاشعة السينية (XRF) لتحليل مجموعات من العناصر في وقت واحد. يقوم هذا النوع من الأجهزة بفصل الأشعة السينية المميزة للعناصر المختلفة إلى طيف طاقة فلورية كامل ويتم معالجته بعد ذلك للتحليل النوعي او الكمي تستخدم المرشحات الموضوعة بين العينة والكاشف لتحسين الإشارة وتقليل الخلفية والتركيز على مناطق معينة من الأطياف (Marguét al., 2022). تمتاز هذه الطريقة بالحساسية الجيدة حيث تستطيع أن تقدر آثارا من برومات البوتاسيوم بتركيز ضئيلة مقدرة كبروميد كلي في العينة (Perez and Leon, 2010).

وبما ان البرومات تتحول كلياً الى بروميد اذا ما توفرت الظروف المناسبة لذلك من درجة حرارة وزمن خبز، عليه يمكن استخدام تقدير تركيز البروميد كمؤشر على كمية البرومات المضافة في كل مرحلة من مراحل الإنتاج بداية من انتاج القمح الى المنتج النهائي .حيث ان تركيز البروميد في دقيق القمح الطبيعي والذي لم يتعرض الى معالجة بالمبيدات الحشرية سواء في الحقل او في مخازن الحبوب لا تتعدى تراكيز ضئيلة (4 مجم/كجم) , بينما يزداد تركيز البروميد عند استخدام هذه المبيدات (مثلا بروميد المثيل) الى تراكيز تعتمد على كمية المبيد المستخدم وزمن التعرض ومعدل التهوية (IPCS, 1995). حالياً معظم المنظمات المحلية والدولية اتجهت الى إيقاف الحد من استعمال بروميد المثيل في عملية مقاومة الحشرات للنباتات حقلياً او المنتجات المخزنة وبالتالي ان تركيز البروميد في منتجات القمح يفترض ان تكون ضئيلة جداً باستثناء التراكيز التي يمكن ان يمتصها النبات من التربة الطبيعية (IPPC, 2017), و تمتاز طريقة فلورية الأشعة السينية (XRF) بالسرعة وعدم استخدام المواد الكيميائية في تجهيز العينات ,انما يستعاض عنها بالتجفيف والطحن الجيد للحصول على حبيبات متجانسة في الحجم (Perez and Anderson, 2009, Leon, 2010).

أيضاً استخدمت الكروماتوجرافيا الأيونية في تقدير البرومات ولكن يعيبها قلة الحساسية وأيضاً تتأثر بمحتوى الكلوريد في العينة. للتغلب على هذه العيوب تم ربط الكروماتوجرافيا الأيونية مع مطياف الكتلة حيث تعتبر هذه الطريقة من الطرق الحساسة لتقدير المتبقي من برومات البوتاسيوم ولو قل تركيزه إلى تركيز جزء في التريليون (نانوجرام/كجم). ولكن هذه الطريقة مثل الطرق الكروماتوجرافيا المقترنة بمطياف الكتلة يعيبها ارتفاع سعر شرائها وكذلك ارتفاع تكلفة تشغيلها. مطياف الكتلة البلازمية المقرونة بالحث أيضاً تم استخدامه من قبل سيلفا وآخرون



الشكل رقم (1) منحني المعايير للطريقة الطيفية لتقدير متبقيات برومات البوتاسيوم

حساب حدود التقدير للطريقة (LOQ) = هو اقل تركيز من المادة المستهدفة يمكن قياسه مع درجة دقة ونسبة استخلاص عالية، وتم تقديره من خلال المعادلة رقم (2).

$$LOQ = 10 \times \text{Standard Dev} / \text{Slope} \dots \dots \dots (2)$$

حيث أن:

(LOD) = حدود الكشف للطريقة، (LOQ) = حساب حدود التقدير للطريقة، Standard Deviation = الانحراف القياسي للقراءات Slope = ميل المنحنى القياسي.

حساب الدقة (Precision) = تم بحساب نسبة الاتفاق بين نتائج الاختبار المستقلة التي تم الحصول عليها من مادة الاختبار المتجانسة في ظل شروط الاستخدام المنصوص عليها.

حساب قابلية التكرار للنتائج في نفس اليوم وتسمى (Intra-day precision) وقابلية تكرار نفس النتائج في عدة أيام مختلفة وتسمى (Inter-day precision)، وتكون نسبة اقل من 20% مقبولة وكلما قلت إلى قرب الصفر تكون الأفضل.

حساب الانضباطية (Accuracy) = تم حسابه بتقدير نسبة الاتفاق بين القيمة الحقيقية لتركيز المادة المستهدفة ومتوسط النتائج المتحصل عليها من خلال تطبيق التجربة. وعادة النسبة التي تكون ما بين 70-120 % تكون مقبولة (EMEA, 2009).

النتائج والمناقشة:

تقدير تركيز برومات البوتاسيوم بالطريقة اللونية

أكسدة صيغة الكريستال البنفسجية يتم بواسطة البرومات مع في وجود حمض الهيدروكلوريك حيث يكون فيه البرومات مؤكسد قوي كما في المعادلة التالية:

$$KBrO_3 + 6H + 6e \longrightarrow Br + 3H_2O$$

Ojeka et al.,) على الطول الموجي المحدد وهو 485 نانومتر. (2006).

تقدير تركيز البروميد باستخدام جهاز EDXRF

حيث تم تقدير تركيز محتوى العينات من البروميد الكلي (ثلاثة مكررات) والذي يتجاوز التركيز الطبيعي للبروميد في الدقيق واعتبار هذا التركيز من البروميد مصدره الأصلي هو برومات البوتاسيوم المضافة أثناء العجن و برومات البوتاسيوم المضافة أثناء تصنيع الدقيق. تم إجراء قياسات ومضان الأشعة السينية على مطياف EDXRF (Rigaku) موديل نيكس كيو سي كوانتر (NEX QC QuantEZ). مثنياً باستخدام أنبوب الأشعة السينية 50k V X-ray tube وكاشف الانحراف السيليكوني المبرد (SDD detector).

تم إجراء القياس الكمي للعنصر في عينات منتجات الدقيق باستخدام طريقة المتغيرات الأساسية الأصلية (Fundamental Parameters) والتي اعتمدت على العلاقة النظرية بين شدة الأشعة السينية المقاسة وتركيز العنصر في العينة. يأخذ التقدير الكمي الحدود باستخدام المتغيرات الأساسية في الاعتبار العديد من الحدود في الحسابات مثل التفاعل والامتصاص بين الفوتونات والذرات، وسمك الطبقة الذرية، والتركيبات الأولية. حيث يحتوي البرنامج الخاص بالجهاز على خوارزمية قوية تسمى Rigaku Profile Fitting Spectra Quant X (RPF-SQX) والتي تتيح تحقيق تحليل غير قياسي حيث تستند جميع المعلومات إلى المعادلات النظرية وقاعدة بيانات المعلومات الأساسية والنمذجة الدقيقة للكاشف وأنبوب الأشعة السينية، والهندسة الآلية. (Yatkin et al., 2011).

الحسابات الإحصائية

حساب الانحراف القياسي للقراءات لحساب حساسية الطريقة وأيضاً الانحراف القياسي النسبي لتقدير الانضباطية ودقة الطريقة باستخدام نظام الإكسيل 2016 استناداً إلى المعايير الدولية. ولتفادي الخطأ في التقدير تم عمل مكررات (ثلاثة مكررات) لكل خطوة في التحليل الكيميائي سواء لتقدير برومات اوبروميد البوتاسيوم ومن تم إيجاد المتوسط والانحراف القياسي.

حساب كفاءة الأداء للطريقة اللونية (Method Performance):

حساب (R²) Linearity = إنشاء منحني معايرة يتم فيه تقييم العلاقة التناسبية المباشرة عبر نطاق تركيزات المادة المراد تحليلها واستجابة الطريقة المقابلة لكل تركيز ويستخدم معامل الارتباط (R²) كمعيار للخطية. وكلما كانت قيمة معامل الارتباط قريبة من 1 تكون الأفضل (Dotzert, 2022).

حساب حدود الكشف للطريقة (LOD) = حساب أصغر تركيز يُقاس يمكن من خلاله استنتاج وجود المادة المستهدفة في عينة الاختبار، وتم حسابه من خلال المعادلة رقم (1).

$$LOD = 3 \times \text{Standard Dev} / \text{Slope} \dots \dots \dots (1)$$

دول رقم (3): تركيز برومات البوتاسيوم في عينات الخبز الفرنسي (مجم/كجم) على أساس الوزن الجاف

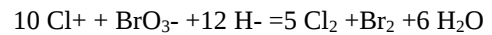
رقم العينة	برومات البوتاسيوم مجم/كجم	البروميد الكلي مجم/كجم	البرومات المضافة مجم/كجم
1	3.81±0.185	27.53±1.19	22.97±2.47
2	12.36± 2.66	21.2±0.71	9.66±1.47
3	2.22±0.36	22.73±1.36	12.98±2.83
4	7.14(0.57)	23.53(0.92)	14.65(1.91)
5	6.82(0.61)	18.6(0.5)	4.21(1.04)
6	3.6(1.4)	19.23(1.17)	5.69(2.43)
7	4.33(0.72)	24.46(0.51)	16.46(1.06)
8	17.06(1.64)	21.13(1.02)	9.52(2.13)
9	7.61(5.22)	21.73(0.73)	10.77(1.52)
10	2.84(2.5)	20.8(1.21)	4.24(2.52)
11	9.38(3.43)	19.7(0.34)	8.83(0.71)
12	9.86(5.90)	27.43(1.33)	22.64(2.77)
13	12.53(8.0)	18.5(1.21)	4.04(2.52)
14	17.30(2.13)	24.43(0.55)	16.40(1.15)
15	3.83(1.13)	20.03(2.26)	7.15(4.71)
الشاهد	تحت حدود التقدير	تحت حدود التقدير	تحت حدود التقدير
المتوسط	8.05 (2.43)	22.07(0.77)	11.35(2.08)

في جدول (6) تركيز البرومات المتبقية تناقص في خبز التوست مقارنة بالمنتجات الأخرى حيث أن أقل تركيز كان 2.61 وأعلى تركيز كان 7.91 مجم/كجم باستثناء عينة رقم 5 لم تعطى أي تركيز نتيجة لخلو العينة من متبقيات برومات البوتاسيوم أو أنها تحت حدود التقدير للطريقة . وهذا يمكن تفسيره بأن ظروف الخبز لهذا النوع من الخبز تختلف عنه في أنواع الخبز الأخرى مثل أنواع الأواني التي تستخدم وهي من النوع المغلق وهذا يتماشى مع ما ذكره ناكامورا وآخرون (Nakamura et al., 2006).

جدول رقم (4): تركيز برومات البوتاسيوم في عينات الخبز البلدي (التور) (مجم/كجم) على أساس الوزن الجاف

رقم العينة	برومات البوتاسيوم مجم/كجم (±)	البروميد الكلي مجم/كجم (±)	البرومات المضافة مجم/كجم (±)
1	7.35±1.10	26.8±1.7	21.33±3.54
2	5.95±1.15	20.03±1.45	7.23±3.02
3	11.09±5.01	23.23±1.95	13.9±3.44
4	4.98±1.58	35.53±0.53	39.5±1.10
5	7.93(4.85)	24.3±2.10	16.13± 4.38
6	19.36±0.96	20.3±1.51	7.80±3.14
7	6.53±3.28	20.13±1.97	7.43±4.10
8	3.70±2.35	23.3±0.70	14.16±1.45
9	5.37±0.20	21.05±1.34	9.47±2.80
10	6.75±6.25	20.86±1.46	9.48±3.04
11	2.3.85±1.13	1.23 ±0.28)	14.27±0.58
12	10.39±1.08	20.1±0.56)	7.38±1.17
13	16.00±1.97	23.87±2.41	15.23±5.02
المتوسط	8.40±2.38	23.3±1.32	13.71±2.83

هذه الأكسدة غير رجعية وكمية البرومات التي تتفاعل مع الصبغة صغير جدا وبوجود تركيز ضعيف من حمض الهيدروكلوريك يتغير لون البلورات إلى الأبيض ومن ثم لارتفاع حموضة الوسط إلى اللون الأخضر بفعل تأثير تركيز البرومات الموجود في وسط التفاعل ومن بعده اللون الأصفر.



صبغة البلورات البنفسجية هي صبغة ثلاثية الميثان وهي صبغة لوغها يعتمد على درجة الوسط الحامضي، عند درجة حموضة +1.0 pH، تكون الصبغة خضراء مع أقصى امتصاص عند 420 نانومتر و 620 نانومتر، بينما في محلول حمضي قوي تكون الصبغة صفراء مع أقصى امتصاص عند 420 نانومتر (Ojeka et al., 2006). اختلاف الألوان هي نتيجة للحالات المختلفة للشحنات لجزء الصبغة. ففي اللون الأصفر، تحمل ذرات النيتروجين الثلاث شحنة موجبة، اثنتان منها بروتونات، بينما في اللون الأخضر للصبغة تكون اثنتين من ذرات النيتروجين موجبة الشحنة. عند درجة الحموضة المحايدة، يتم فقد كلا البروتونات الزائدة في المحلول، تاركة واحدة فقط من ذرات النيتروجين موجبة الشحنة (Mani and Bharagava, 2016).

لاستعمال هذه الطريقة لتقدير البرومات في العينات المجمعة، فإنه تم إجراء بعض من الاختبارات لتقدير كفاءة الطريقة لإعطاء النتائج المرجوة. حيث أشارت النتائج إلى كفاءة جيدة عند استخدام الطريقة في تقدير البرومات. حيث أن قيمة معامل الارتباط (R^2) كانت 0.9972 توضح الخطية الجيدة لمنحنى المعاير لحدود التراكيز المستخدمة من 10 إلى 60 مجم/لتر من مادة برومات البوتاسيوم كما في الشكل رقم (1). وأشارت نتائج حدود الكشف وحدود التقدير إلى درجة حساسية جيدة للطريقة مع دقة أقل من 20% كإخفاة قياسي نسبي وانضباطية بمقدار 88% كما موضح في جدول (2). وهي مقاييس تتوافق مع مانتص عليه معايير المنظمات الدولية بخصوص معايير جودة نتائج طرق التحليل الكيميائية (Rao, 2018; Riley and Rosanske, 1996).

جدول رقم (2) يوضح مقاييس الأداء الطريقة المستخدمة في تقدير برومات البوتاسيوم

R2	حدود الكشف مجم/كجم	حدود التقدير مجم/كجم	الدقة (%)		الانضباطية (%)
			خلال اليوم	خلال أيام	
0.9972	0.601	0.953	4.84	18.13	88

في تقدير تركيز البرومات المتبقية في المنتج النهائي والتي لم تتحول كلياً إلى بروميد كما في الجدول رقم (3)، حيث نلاحظ وجود آثار متبقية من مادة برومات في الخبز الفرنسي المصنع محلياً في مخازن بلدية براك أو المناطق المجاورة لها والتي تورد كميات من هذا المنتج إلى الأسواق بالبلدية حيث كان تركيز البرومات المتبقية تراوح من 2.22 إلى 17.30 مجم/كجم. بينما في الخبز البلدي (خبز التور)، نجد أن تركيز برومات البوتاسيوم تراوح ما بين 3.70 و 19.36 مجم/كجم كما موضح بالجدول رقم (4). في عينات الكرواسون (البريوش) كما في جدول 5، نجد أن تركيز البرومات تراوح من 1.52 إلى 19.63 مجم/كجم.

المنتج. لمعرفة ذلك تم قياس تركيز البروميد في عينات الدقيق وعينات منتجات الخبز والخبيز المختلفة التي جمعت من مخازن ومحلات المواد الغذائية المختلفة في بلدية براك الشاطئ. النتائج في الجداول (3-7). تشير إلى احتواء العينات على تراكيز مختلفة من البروميد يتراوح من 18.5-27.53 مج/كجم للخبز الفرنسي 16.2-30.03 مج/كجم للبريوش (كرواسون)، 20.1-35.53 مج/كجم للخبز البلدي و 19.4-32.6 مج/كجم لخبز التوست و 11.10-25.33 مج/كجم للدقيق.

جدول رقم (6): تركيز برومات البوتاسيوم في عينات الخبز التوست (مجم/كجم) على أساس الوزن الجاف.

رقم العينة	برومات البوتاسيوم مجم/كجم	البروميد الكلي مجم/كجم	البرومات المضافة مجم/كجم
1	3.99±2.35	29.7±1.55	13.14±3.22
2	2.61±3.69	32.6±5.42	16.04±11.30
3	7.91±4.01	29.85±0.21	13.29±0.44
4	4.21±2.05	29.96± 2.15	13.96±4.48
5	تحت حدود التقدير	19.4±1.53	2.84±3.18
المتوسط	3.74±2.85	28.30±2.17	11.85±4.52

بينما في عينات الشاهد (عينة قمح طحنت في المعمل، عينة خبز فرنسي صنعت في المعمل من الدقيق المطحون معملياً) لم تستطع الطريقة إظهار أي تركيز للبروميد لأنه إما أن العينات لا تحتوي بروميد أو أن التركيز كان تحت حدود التقدير للطريقة. فبعد طرح متوسط كمية البروميد الكلي في العينات (الخبز الفرنسي، الخبز البلدي، كرواسان، والتوست من متوسط كمية البروميد في الدقيق فإنه يمكن تقدير كمية البرومات المضافة في مرحلة عجن مكونات الخبز، حيث وجد أن متوسط كمية البرومات المضافة كانت 11.35، 13.71، 7.62 و 11.85 مج/كجم في عينات الخبز الفرنسي، الخبز البلدي، الكرواسون ومن تم التوست على التوالي كما موضح في الجداول (3-6)، وهذا الأمر يتعارض على ما تنص عليه مواصفات الخبز والمخبوزات في ليبيا التي تحضر إضافة برومات البوتاسيوم (ابوشهوة، 2023). وهذه التراكيز تعتبر مصدر خطر على المستهلك وتزيد من احتمالية تعرضه إلى المخاطر التي أشار إليها المركز الدولي لأبحاث السرطان والتي صنف فيها هذه المادة على أنها سبب محتمل للسرطان. أشارت النتائج إلى وجود مادة البرومات في المنتج النهائي مسؤولية مشتركة ما بين مصنعي الدقيق الخام وكذلك الخباز في المخبز، وتطابقت نتائج هذه الدراسة مع الدراسات السابقة (Anderson, 2009; Perez and Leon, 2010) حول إمكانية استخدام طريقة مطياف الأشعة السينية الفلورية (XRF) في تقدير كمية البرومات المضافة في كلا المرحلتين .

جدول رقم (7) : تركيز برومات البوتاسيوم في عينات الدقيق (مجم/كجم) على أساس الوزن الجاف.

رقم العينة	برومات البوتاسيوم مجم/كجم	البروميد الكلي مجم/كجم	البرومات المضافة مجم/كجم
1	10.59±0.82	20.23±0.40	42.15±0.83
2	3.43±1.84	11.1±0.45	23.13±0.94
3	4.93±2.66	14.8±0.34	30.83±0.7
4	9.96±2.15	11.36±1.33	23.66±2.77
5	13.92±0.05	25.33±0.41	52.77±0.85
الشاهد	تحت حدود التقدير	تحت حدود التقدير	تحت حدود التقدير
المتوسط	8.57±1.50	16.56±0.59	34.50±1.2

إشارات النتائج أيضاً إلى وجود تراكيز متنوعة من مادة برومات البوتاسيوم في الدقيق الخام كما في الجدول رقم (7) تتراوح من 4.93 إلى 13.92 مج/كجم، وهو يعد مؤشر على أن كمية البرومات الموجودة في الخبز بعضها منها يأتي من الدقيق المستعمل وليست كلها تضاف من قبل الخباز حيث تشير بعض الدراسات إلى استخدام برومات البوتاسيوم كمادة لتبيض الدقيق بعد طحن حبوب القمح (Yan et al., 2016). ولتوضيح الأمر تم إجراء تقدير تركيز برومات البوتاسيوم في عينات الشاهد (blank) لعينات الدقيق والخبز المصنع من القمح المحلي حيث لم يحصل أي اختزال لصيغة البلورات البنفسجية وهو دلالة على عدم احتواء هذه العينات على أي تراكيز من البرومات أو ان تركيز البرومات في هذه العينات تحت حدود التقدير للطريقة.

تقدير كمية البرومات المضافة بطريقة EDXRF

تبدأ عملية الاختزال لبرومات البوتاسيوم إلى بروميد البوتاسيوم من بداية عملية العجن لمكونات الخبز المتنوعة نتيجة لخصائص العجن الاختزالية وتستمر حتى إتمام عملية الخبز. فبعد إضافة مادة البرومات إلى العجن فإن تركيز البروميد (Br) سوف يتصاعد بزيادة كمية البرومات المستخدمة. حيث أن تركيز البروميد في الدقيق كما ذكرنا سابقاً يكون ضئيل جداً (ينتج أحياناً من معامل القمح بالمليد بروميد الميثيل، أو يأتي من بعض المكونات الأخرى مثل الملح البحري) أو يكاد يكون معدماً (Cunningham and Warner, 2000).

جدول رقم (5): تركيز برومات البوتاسيوم في عينات البريوش (كرواسون) (مجم/كجم) على أساس الوزن الجاف.

رقم العينة	برومات البوتاسيوم مجم/كجم	البروميد الكلي مجم/كجم	البرومات المضافة مجم/كجم
1	5.11±0.24	30.03±1.45	34.31±3.02
2	2.58±0.04	23.3±0.70	14.04±1.46
3	9.79±1.32	26.85±4.17	10.29±8.70
4	1.52±0.87	20.55±0.07	3.99±0.14
5	4.92± 0.50	16.2±0.28	0
6	6.17±1.73	21.36±1.28	4.8±2.66
7	5.23±0.50	21.63±1.13	5.07±2.35
8	1.81±0.28	25.33±3.5	8.77±7.30
9	7.83±3.14	19.16±0.75	3.6±1.51
10	14.32±0.09	25.15±2.05	8.59±4.27
11	12.94±8.81	19.43±0.20	2.87±0.04
12	19.63±4.50	23.73±2.47	7.17±5.15
13	10.11± (3.93)	18.8±2.35	2.24±2.1
14	3.44±4.87	17.43±0.85	0.87±0.45
المتوسط	7.53±2.20	22.07±1.51	7.62±1.8

عليه اعتبار أن مصدر البروميد لمنتجات الخبز والخبيز من غير البرومات المضافة يكاد يكون غير مقبول إلا في حالة معالجة نبات القمح حقلياً أو محاربة الحشرات التي تتلف القمح أثناء تخزينه بالمبيدات الحشرية (بروميد الميثيل) وهذه المعاملة حالياً تعتبر موقوفة ومحرمة دولياً وتوقفت معظم الدول عن استخدامها والاستعاضة عنها بالبدايل المسموحة نتيجة للتأثير السلبي على المستهلك والبيئة (Hamel et al., 2020). عليه فإنه يمكن اعتبار قياس تركيز البروميد كمؤشر على نسبة الإضافة من برومات البوتاسيوم إلى

Regulated Foods with a Field-Portable X-Ray Fluorescence Analyzer. *Journal of AOAC International*, 92(2).

الخلاصة

Cunningham, W. C., and Warner, C. R. (2000). Br concentration as an indication of pre-baking bromination of bread products. *Food Additives and Contaminants*, 17(2), 143-148.

Dotzert, M. (2022). How to Make a Calibration Curve, A step-by-step guide. Retrieved from <https://www.labmanager.com/how-to-make-a-calibration-curve-28411>

El Ati-Hellal, M., Doggui, R., Krifa, Y., and El Ati, J. (2018). Potassium bromate as a food additive: a case study of Tunisian breads. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(3), 2702-2706.

EMEA. (2009). Guidelines for the validation of analytical methods used in residue depletion studies. *Vet. Med. Insp. Eur. Med. Agency*.

Ergetie, Z., and Hymete, A. (2012). Determination of potassium bromate in bread samples from five bakeries in Addis Ababa, Ethiopia. *International Journal of Pharmacy and Industrial Research*, 2(4), 397-399.

Hamel, D., Rozman, V., and Liška, A. (2020). Storage of Cereals in Warehouses with or without Pesticides. *Insects*, 11(12), 846.

Ibrahim, H. A., and Abdullah, B. Y. A. (2016). Study Content of Some Heavy Metals During Stages of Bread making. *Tikrit Journal for Agricultural Sciences*, 16(1).

IPCS, W. (1995). Environmental health criteria 166: Methyl bromide.

IPPC. (2017). Recommendation on: Replacement or reduction of the use of methyl bromide as a phytosanitary measure.

Mani, S., and Bharagava, R. N. (2016). Exposure to crystal violet, its toxic, genotoxic and carcinogenic effects on environment and its degradation and detoxification for environmental safety. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology Volume 237*, 71-104.

Marguí, E., Queralt, I., and de Almeida, E. (2022). X-ray

المجتمعات العربية وفي ليبيا خصوصا تستهلك يوميا الكثير من منتجات الدقيق على شكل خبز بأنواعه وغيره من المنتجات الأخرى. هذا الاستهلاك الكبير من منتجات الدقيق قد يكون له أثر سلبي على صحة المستهلك لما يحتويه من مواد مضافة وملوثات تتجاوز الحدود الآمنة المسموح بها وبالتالي تكون مصدر خطر. تم تقدير تركيز برومات البوتاسيوم المضافة للمنتج وكذلك تركيز البرومات المتبقية في المنتج النهائي باستخدام الطريقة اللونية وطريقة قياس الانبعاث الفلوري للأشعة السينية المميزة للعنصر (EDXRF) في العينات التي جمعت للدراسة. حيث اشارت النتائج الى وجود تركيزات مختلفة في هذه المنتجات مما يشكل خطرا على المستهلك بالرغم من حظر هذه المادة من الاستيراد والاضافة للأغذية في ليبيا. ايضا أوضحت النتائج إمكانية استخدام قياس الانبعاث الفلوري للأشعة السينية لغرض تقدير البرومات التي تم اضافتها الى المنتج خلال مراحل التصنيع المختلفة.

الشكر وتقدير

نشكر كلية علوم الأغذية جامعة وادي الشاطئ، كلية العلوم جامعة سبها والمركز الليبي لبحات الصحراء وتنمية المجتمعات الصحراوية على الدعم الكبير الذي قدموه لإتمام هذه الدراسة (توفير المتطلبات من أجهزة وأدوات ومواد كيميائية لإنجاز هذه الدراسة).

المراجع

ابوشهبوة، جواد (2021). الخبز والمحسّنات المسرطنة... حقيقة استخدام برومات البوتاسيوم في المخازن الليبية، موقع قناة ليبيا 218. تاريخ الاسترجاع 09 نوفمبر 2023. <https://www.218tv.net>

السعيد، محمد علي أمانة خير صابر. (2017). الكشف عن برومات البوتاسيوم في بعض المنتجات الغذائية المحلية والمستوردة في أسواق وادي الشاطئ ليبيا. المؤتمر السنوي الأول حول نظريات وتطبيقات العلوم الأساسية والحيوية.

السعيد، محمد علي، عبد القادر سليمان الحداد، مبركة يونس محمد. (2013). تواجد برومات البوتاسيوم في بعض منتجات المخازن بالمنطقة الجنوبية في ليبيا — مجلة جامعة سبها (العلوم البحثية والتطبيقية) مجلد (12) العدد (3).

Alhanash, H., Edriss, N., Ksheid, S., and Issa, R. (2020). Residual Bromate Assessment in Bread Samples from Tajoura city bakeries, Libya. *Academic Journal of Research and Scientific Publishing* Vol, 2(13).

Andersen, F. (1994). Final report on the safety assessment of sodium bromate and potassium bromate. *Journal of the American College of Toxicology*, 13(5), 400-414.

Anderson, D. L. (2009). Determination of Bromine in

- methods—A sampling of current approaches, 131-141.
- Riley, C. M., and Rosanske, T. W. (1996). *Development and validation of analytical methods*: Elsevier.
- Shemishere, U. B., Turaki, A. A., Anyebe, D. A., Bashir, Y. A., Ogundipe, E., and Tajudeen, Y. O. (2020). Estimation of the Potassium Bromate Content in Low and High Price Bread Sold in Birnin Kebbi. *FUW Trends in Science and Technology Journal*, Vol. 5 (2), 417 – 420.
- Silva, J. S., Diehl, L. O., Frohlich, A. C., Costa, V. C., Mesko, M. F., Duarte, F. A., and Flores, E. M. (2017). Determination of bromine and iodine in edible flours by inductively coupled plasma mass spectrometry after microwave-induced combustion. *Microchemical Journal*, 133, 246-250.
- Yan, Z., Zhang, Z., Yu, Y., Liu, Z., and Chen, J. (2016). Chemiluminescence determination of potassium bromate in flour based on flow injection analysis. *Food Chemistry*, 190, 20-24.
- Yatkin, S., Gerboles, M., Borowiak, A., Tanet, G., Pedroni, V., Passarella, R., and Lagler, F. (2011). Evaluation of EDXRF for the Determination of Elements in PM10 Filters. *EUR 24983 EN*, 1-81.
- fluorescence spectrometry for environmental analysis: Basic principles, instrumentation, applications and recent trends. *Chemosphere*, 303, 135006.
- Nakamura, M., Murakami, T., Himata, K., Hosoya, S., and Yamada, Y. (2006). Effects of reducing agents and baking conditions on potassium bromate residues in bread. *Cereal foods world*, 51(2), 69.
- Nehal, F., Abbo, M. A., and Omer, A. (2015). Measurement of bromate residues in some popular baked products produced in sudan by x-ray fluorescence (xrf). *International Journal of Recent Scientific Research*, 6(12), 7715-7717.
- Ojeka, E., Obidiaku, M., and Enukorah, C. (2006). Spectrophotometric determination of bromate in bread by the oxidation of dyes. *Journal of Applied Sciences and Environmental Management*, 10(3), 43-46.
- Perez, R. D., and Leon, A. E. (2010). Bromate determination by x-ray fluorescence (XRF) to identify pre-baking potassium bromate addition in bread. *International Journal of Food Properties*, 13(1), 167-175.
- Rao, T. N. (2018). Validation of analytical methods. *Calibration and validation of analytical*