LJEEST
ISSN 2710-5237
www.srcest.org.ly/jou

المجلة الليبية لعلوم وتكنولوجيا البيئة

Libyan Journal of Ecological & Environmental Sciences and Technology(LJEEST)

http://aif-doi.org/LJEEST/050211

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

علي محمد الشريف[1.3], الفتحي ابوبكر البركولي [1],خالد ابوبكر الغناي[2] ,ناصر سالم الرويق [4],مروة عبدالقادر محمد [1], وجدان عبدالقادر محمد [1].

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

alshariiiif@yahoo.com

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

الملخص

بروميت البوتاسيوم كمضاف غذائي استعملت على نطاق واسع في معظم منتجات الخبز والخبيز لما لها من فوائد في تحسين صفات المنتج النهائي، الا انه تم حضر اضافتها الى هذه المنتجات لما لها من اضرار على المستهلك كما أشارت الوكالة الدولية لأبحاث السرطان, تتنوع التقنيات في قياس كمية البروميت 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 البروميت المتبقية وأيضا استخدام طريقة أجهزة قياس ومضان الاشعة السينية (EDXRF) لتقدير كمية البروميد الموجود كمؤشر على كمية البروميت المضافة اثناء تصنيع المنتج .اشارت النتائج الى وجود تركيزات من متبقيات بروميت البوتاسيوم في الخبز الفرنسي ,الخبز البلدي ,الكرواسان والتوست , أوضحت الدراسة ان البروميت أيضا تأتي من الدقيق المستعمل والتي تضاف الى الدقيق كعامل قصر للون البني الطبيعي للقمح وتحويله الى لون ابيض ناصع . تركيز البروميت 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 البريوش تراوح من 1.52 إلى 19.63 مج/كجم, بينما في خبز التوست تبين أن اقل تركيز كان 2.61 واعلى تركيز كان 7.91مج/كجم وكذلك في الدقيق تراوحت من 4.93 إلى 13.92مجم/كجم, بخصوص متوسط تركيز البروميت المضافة كانت 11.35, 13.71, 62.7و11.85 مج/كجم في عينات الخبز الفرنسي، الخبز البلدي ,البريوش ومن تم التوست على التوالي, بروميت 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 Elbarkoli[1], Khalid Abobakar Alghannay[2], Nasser Salem Mohamed Alrawiq[4], Marwa Abdolkader Mohammed[1], Wejdan Abdolkader Mohammed[1].

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

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.

© 2023 LJEEST. All rights reserved. Peer review under responsibility of LJEEST

المقدمة

تعد الحبوب ومنتجاتها من أكثر الأغذية استهلاكاً في العالم حيث تشكل حوالي 85% من الإنتاج العالمي للغذاء حيث يعتبر القمح من الحبوب الأكثر إنتاجا واستعمالا. يدخل القمح في إنتاج الكثير من المنتجات الغذائية منها: الخبز بأنواعه والمعجنات مثل البسكويت والكيك والفطائر وغيرها والتيُ تنتج من القمح الغير صلب. ايضا في صناعة العجائن مثل المعكرونة والشعرية والنودلز والتي تنتج من القمح الصلب أو الديورم بالإضافة الى الكثير من المنتجات الأخرى منها منتجات الأطفال. يعتبر الخبز من أكثر منتجات القمح استهلاكا حيث تزود المستهلك بالقدر الكبير 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 التخمير وإعطاء الحجم الجيد للرغيف). والخبز كأي مادة غذائية يجب أن يكون دو مواصفات جودة عالية من حيث خلوه من كل المواد الغريبة والتي قد يكون لها بعض الاضرار 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 خصوصا هو الضرر من وجود بعض الإضافات (المحسنات) والتي بعضا منها تم إيقاف استعمالها لتصنيفها من ضمن المواد المحظور استهلاكها, من هذه المركبات ما يسمى بالمركبات الهالوجينية والتي بالرغم من وجودها في منتجات القمح بتركيزات ضئيلة طبيعيا الا انها تدخل السلسلة الغذائية كمواد مضافة مثل برومات البوتاسيوم والتي تضاف الى المخبوزات لتحسين صفات الجودة لها (Silva *et al.*, 2017), حيث من خصائص برومات البوتاسيوم انها عامل مؤكسد بطيء يزيد من قوة العجين ويعمل على تحسين الجودة الظاهرية للمنتج وتعطي الخبز الخاصية الاسفنجية (زيادة ارتفاع، رقة ،نعومة، ضخامة شكل الرغيف) , أيضا مركب سام وتأتي سميته من شق البرومات (BrO^{-3}) (Andersen, 1994).

تتحول البرومات مع درجات حرارة الخبز العالية حتى تمام النضج غالبا كليا إلى البروميد وهي آمنة الاستعمال في حالة كانت الإضافة في الحدود المسموحة. ولكن لن تتحول كليا إلى بروميد في حالة عدم استخدام درجات الحرارة العالية الكافية أو عدم استخدام الزمن الكافي للنضج، وأيضا عند زيادة تركيز البرومات عن الحدود المسموح بها, وفي عام 1999 الوكالة الدولية لأبحاث السرطان وبعض من المنظمات المهتمة بالمشاكل الصحية المصاحبة لتناول الغذاء اجرت عدة دراسات للتقصي عن اضرار 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. أيضا لم تشتمل لائحة الاتحاد الأوربي لمضافات الخبز على مادة برومات البوتاسيوم من سنة 1995. ولكن في الولايات المتحدة الأمريكية فأن منظمة الغذاء والدواء سمحت بإضافتها بتراكيز 50 ملج/كجم للدقيق (مايعادل 24 مج/كجم بروميد بوتاسيوم)(Andersen, 1994)، على ان لا يتجاوز التركيز في المنتج النهائي اكثر من 0.02 مج/كجم والذي يعتبر مؤشر للمخاطر السرطانية المحتملة (Nehal *et al.*, 2015), بالرغم من حضر مادة برومات البوتاسيوم دوليا, 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 والخبيز من مادة برومات البوتاسيوم سواء على الصعيد الدولي والمحلي. على النطاق المحلي هنالك عدة دراسات استقصائية عن تواجد البرومات في المنتج النهائي نسرد بعضا منها، حيث أجرى السعيدي وصابر (2017) دراسة للكشف عن محتوى 22 عينة من بعض المنتجات الغذائية المحلية والمستوردة في أسواق وادي الشاطئ لمادة برومات البوتاسيوم, و أشارت الدراسة احتواء اغلب العينات على ان تركيز برومات البوتاسيوم وصل إلى 77مج/كجم (السعيدي وصابر,2017), في دراسة أخرى أجراها السعيدي وآخرون (2013) للكشف عن تركيز برومات البوتاسيوم في بعض المنتجات في المنطقة الجنوبية من ليبيا وجد أن محتوى الأغذية وصل إلى تركيزات كبيرة جدا حيث أوضحت النتائج ان تركيز البرومات تراوح ما بين 19.4 – 41.7 مج/كجم للخبز, وما بين 0-555.6 مج/كجم دقيق, من 22.2 الى 278.3 مج/كجم منتجات غذائية أخرى (السعيدي واخرون.2013).

وفي عام 2020 أجرى الحناشي واخرون دراسة لتقدير تركيز برومات البوتاسيوم في منتجات المخابز لمنطقة تاجوراء في مدينة طرابلس و أشارت الدراسة الى أن تركيز البرومات وصل الى حدود مرتفعة ما بين 6 الى 80 مج/كجم (Alhanash *et al.*, 2020), كل الدراسات التي أجريت محليا تم استخدام الطرق اللونية للتقدير ولم يتم استخدام الطرقة الأخرى والأكثر دقة مثل أجهزة الكروماتوجرافيا وأجهزة قياس العناصر المختلفة, على الصعيد الدولي هنالك الكثير من الدراسات في أفريقيا واسيا و أمريكيا 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 اهم الطرق وتنوعها في تقدير مادة البرومات .

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

المنتج	الطريقة	التركيز (مج/كجم)	الدولة	المرجع
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**	امريكيا	(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)

هنالك طرق متعددة لتقدير تركيز البروميد و بروميد البوتاسيوم في الأغذية خلاف الطرق اللونية وكلا لها ميزات 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 وتتم معالجته بعد ذلك للتحليل النوعي او الكمي تستخدم المرشحات الموضوعة بين العينة والكاشف لتحسين الإشارة وتقليل الخلفية والتركيز على مناطق معينة من الأطياف (Marguí *et al.*, 2022). تمتاز هذه الطريقة بالحساسية الجيدة حيث تستطيع أن تقدر أثارا من بروميد البوتاسيوم بتراكيز ضئيلة مقدرة كبروميد كلي في العينة (Perez and Leon, 2010).

وبما ان البروميد تتحول كليا الى بروميد اذا ما توفرت الظروف المناسبة لذلك من درجة حرارة وزمن خبز, عليه يمكن استخدام تقدير تركيز البروميد كمؤشر على كمية البروميد 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 مج/كجم) , بينما يزداد تركيز البروميد عند استخدام هذه المبيدات (مثلا بروميد الميثيل) الى تراكيز تعتمد على كمية المبيد المستخدم وزمن التعرض ومعدل التهوية (IPCS, 1995).حاليا معظم المنظمات المحلية والدولية اتجهت الى إيقاف والحد من استعمال بروميد الميثيل في عملية مقاومة الحشرات للنباتات حقليا او المنتجات المخزنة وبالتالي ان تركيز البروميد في منتجات القمح يفترض ان تكون ضئيلة جدا 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).

أيضا استخدمت الكروماتوجرافيا الأيونية في تقدير البرومات ولكن يعيبها قلة الحساسية وأيضا 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 بروميد البوتاسيوم ولو قل تركيزه إلى تركيز جزء في التريليون (نانوجرام/كجم). ولكن هذه الطريقة مثل الطرق الكروماتوجرافيا المقترنة بمطياف الكتلة يعيبها ارتفاع سعر شراءها وكذلك ارتفاع تكلفة تشغيلها. مطياف الكتلة البلازمية المقرونة بالحث أيضا تم استخدامه من قبل سيلفا واخرون لقدير تركيز البروميد في أنواع مختلفة من الدقيق (Silva *et al.*, 2017). ويعتبر جهاز دو حساسية علية ولكنه كما في الأجهزة الأخرى المقرونة بمطياف الكتلة يحتاج الى تكلفة تشغيل علية إضافة الى سعر شرائه المرتفع . لذلك فان اختيار الطرق المناسبة لتقدير البرومات والتي تعطي التراكيز الحقيقة 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 بروميد 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 الطريق مقارنة الى طرق اخرى .ايضا تم استخدام احدى التقنيات الحديثة في تقدير العناصر وهي تقنية فلورة الأشعة السينية (EDXRF) لتقدير البروميد في منتجات الخبيز كمؤشر على كمية البرومات المضافة في المخبز 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 المخابز 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 منعا لامتصاص الرطوبة.

صناعة الخبز معمليا

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 الجافة في وعاء العجانة وتم إضافة نصف كمية الماء في البداية وثم إضافة الكمية المتبقية تدريجيا أثناء العجن, استمرت عملية العجن 10 دقائق تقريبا , وتم تخمير العجين لمدة 30 دقيقة بعدها تم تشكيل العجين وخبزها على درجة حرارة 240°م لمدة 30 دقيقة حيث استخدم الدقيق و الخبز كتجربة شاهد (Blank) .

تقدير تركيز برومات البوتاسيوم

استخدمت الطريقة المنشورة بواسطة اوجيكا واخرون 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). أيضا تم عمل تخفيفات متسلسلة من مادة برومات البوتاسيوم تراوحت من 0 إلى 60 مج/كجم و تم قيس الامتصاص باستخدام جهاز مطياف الاشعة المرئية وفوق البنفسجية (Jenway

6300) على الطول الموجي المحدد وهو 485 نانومتر. (Ojeka *et al.*, (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 كوانتز (NEX QC QuantEZ). مثبتًا باستخدام أنبوب الأشعة السينية V X-ray tube 50k وكاشف الانجراف السيليكوني المبرد (SDD detector).

تم إجراء القياس الكمي للعنصر في عينات منتجات الدقيق باستخدام طريقة المتغيرات الأساسية الاصلية (Fundamental Parameters) والتي اعتمدت على العلاقة النظرية بين شدة الأشعة السينية المقاسة وتركيز العنصر في العينة. يأخذ التقدير الكمي الحدود باستخدام المتغيرات الاساسي 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 المعلمات إلى المعادلات النظرية وقاعدة بيانات المعلمات الأساسية والنمذجة الدقيقة للكاشف وانبوب الأشعة السينية، والهندسة الآلية. . (Yatkin *et al.*, 2011)

الحسابات الإحصائية

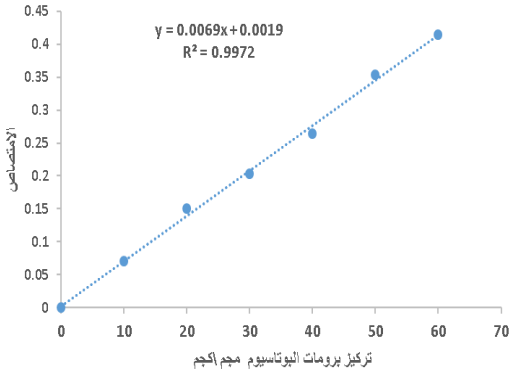
حساب الانحراف القياسي للقراءات لحساب حساسية الطريقة وأيضا الانحراف القياسي النسبي لتقدير الانضباطية ودقة الطريقة باستخدام نظام الإكسيل 2016 استنادا إلى المعايير الدولية. ولتفادي الخطاء في التقدير تم عمل مكررات (ثلاثة مكررات) لكل خطوة في التحليل الكيميائي سواء لتقدير برومات اوبروميد البوتاسيوم ومن تم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

حساب كفاءة الأداء للطريقة اللونية (Method Performance):

حساب Linearity(R^2) = إنشاء منحنى معايرة يتم فيه تقييم العلاقة التناسبية المباشرة عبر نطاق تركيزات المادة المراد تحليلها واستجابة الطريقة المقابلة لكل تركيز ويستخدم معامل الارتباط (R^2) كمعيار للخطية. وكلما كانت قيمة معامل الارتباط قريبة من 1 تكون الأفضل ((Dotzert, 2022).

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

LOD =3 x Standard Dev /Slope……..(1)



الشكل رقم (1) منحنى المعاير 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 x Standard Dev /Slope……(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 صبغة الكريستال البنفسجية يتم بواسطة البرومات مع في وجود حمض الهيدروكلوريك حيث يكون فيه البرومات مؤكسد قوي كما في المعادلة التالية:

$$KBrO3+6H+6e \longrightarrow Br + 3H20$$

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

$$10\ Cl^- + BrO_3^- + 12\ H^- = 5\ Cl_2 + Br_2 + 6\ H_2O$$

صبغة البلورات البنفسجية هي صبغة ثلاثية الميثان وهي صبغة لونها يعتمد على درجة الوسط الحامضي، عند درجة حموضة +pH1.0، 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 لجزيء 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، فانه تم إجراء بعض من الاختبارات لتقدير كفاءة الطريقة لإعطاء النتائج المرجوة. حيث أشارت النتائج إلى كفاءة جيدة عند استخدام الطريقة في تقدير البرومات. حيث ان قيمة معامل الارتباط(R^2) كانت 0.9972 توضح الخطية الجيدة لمنحنى المعاير لحدود التراكيز المستخدمة من 10 الى 60 مج/لتر من مادة بروميد البوتاسيوم كما في الشكل رقم (1). واشارت نتائج حدود الكشف وحدود التقدير الى درجة حساسية جيدة للطريقة مع دقة اقل من 20% كانحراف قياسي نسبي وانضباطية بمقدار88% كما موضح في جدول (2).وهي مقاييس تتوافق مع ماتنص 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 ايام	خلال اليوم	
0.9972	0.601	0.953	18.13	4.84	88

في تقدير تركيز البرومات المتبقية في المنتج النهائي والتي لم تتحول كليا الى بروميد كما في الجدول رقم (3) , حيث نلاحظ وجود اثار متبقية من مادة برومات في الخبز الفرنسي المصنع محليا في مخابز 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 مج/كجم. بينما في الخبز البلدي (خبز التنور)، نجد أن تركيز برومات البوتاسيوم تراوح ما بين 3.70 و 19.36 مج/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 مج/كجم.

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

رقم العينة	برومات البوتاسيوم مج/كجم	البروميد الكلي مج/كجم	البرومات المضافة مج/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 اقل تركيز كان 2.61 واعلى تركيز كان 7.91مج/كجم بأستثناء عينة رقم 5 لم تعطي أي تركيز نتيجة لخلو العينة من متبقيات برومات البوتاسيوم او انها تحت حدود التقدير للطريقة . وهذا يمكن تفسيره بان 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 ناكمورا واخرون ((Nakamura *et al.*, 2006).

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

رقم العينة	برومات البوتاسيوم مج/كجم (±)	البروميد الكلي (±)مج/كجم	البرومات المضافة (±)مج/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
3. 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

إشارات النتائج أيضا الى وجود تركيزات متنوعة من مادة بورومات البوتاسيوم في الدقيق الخام كما في الجدول رقم (7) تتراوح من 4.93 إلى 13.92مجم/كجم , وهو يعد مؤشر على أن كمية البورومات الموجود في الخبز بعضا منها يأتي من الدقيق المستعمل وليست كلها تضاف من قبل الخباز حيث تشير بعض الدراسات إلى استخدام بورومات البوتاسيوم كمادة لتبيض الدقيق بعد طحن حبوب القمح (Yan *et al.*, 2016). ولتوضيح الامر تم اجراء تقدير تركيز بورومات البوتاسيوم في عينات الشاهد (blank) لعينات الدقيق والخبز المصنع من القمح المحلي حيث لم يحصل أي اختزال لصبغة البلورات البنفسجية وهو دلالة على عدم احتواء هذه العينات على أي تراكيز من البورومات او ان تركيز البورومات في هذه العينات تحت حدود التقدير للطريقة.

تقدير كمية البورومات المضافة بطريقة EDXRF

تبدأ عملية الاختزال لبورومات البوتاسيوم إلى بروميد البوتاسيوم من بداية عملية العجن لمكونات الخبز المتنوعة نتيجة لخصائص العجين الاختزالية وتستمر حتى إتمام عملية الخبز. فعند إضافة مادة البورومات الى العجين فان تركيز البروميد (Br) سوف يتصاعد بزيادة كمية البورومات المستخدمة. حيث أن تركيز البروميد في الدقيق كما ذكرنا سالفا يكون ضئيل جدا (ينتج أحيانا من معامل القمح بالمبيد بروميد الميثيل, أو يأتي من بعض المكونات الأخرى مثل الملح البحري) أو يكاد يكون معدم(Cunningham and Warner, 2000).

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

رقم العينة	بورومات البوتاسيوم مج/كجم	البروميد الكلى مج/كجم	البورومات المضافة مج/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 البورومات المضافة يكاد يكون غير مقبول الا في حالة معالجة نبات القمح حقليا او محاربة الحشرات التي تتلف القمح اثناء تخزينه بالمبيدات الحشرية (بروميد الميثيل)وهذه المعاملة حاليا تعتبر موقوفة ومحرمة دوليا وتوقفت معظم الدول عن استخدامها والاستعاضة عنها بالبدائل المسموحة نتيجة للتأثير السلبي على المستهلك والبيئة (Hamel *et al.*, 2020), عليه فانه يمكن اعتبار قياس تركيز البروميد كمؤشر على نسبة الإضافة من بورومات البوتاسيوم إلى المنتج. لمعرفة ذلك تم قياس تركيز البروميد في عينات الدقيق وعينات منتجات الخبز والخبيز المختلفة التي جمعت من مخابز 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 بورومات البوتاسيوم في عينات الخبز التوست (مجم/كجم) على أساس الوزن الجاف.

رقم العينة	بورومات البوتاسيوم مج/كجم	البروميد الكلي مج/كجم	البورومات المضافة مج/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 معمليا) لم تستطيع الطريقة إظهار أي تركيز للبروميد لأنه إما أن العينات لا تحتوي بروميد او أن التركيز كان تحت حدود التقدير للطريقة. فعند طرح متوسط كمية البروميد الكلي في العينات (الخبزالفرنسي, الخبز البلدي, كرواسان, والتوست من متوسط كمية البروميد في الدقيق فانه يمكن تقدير كمية البورومات المضافة في مرحلة عجن مكونات الخبز, حيث وجد أن متوسط كمية البورومات المضافة كانت 11.35, 13.71, 7.62 و11.85 مج/كجم في عينات الخبز الفرنسي، الخبز البلدي ,الكرواسون ومن تم التوست على التوالي كما موضح في الجداول (من 3-6), وهذا الامر يتعارض على ما تنص عليه مواصفات الخبز والمخبوزات في ليبيا التي تحضر اضافة بورومات البوتاسيوم (ابوشهيوة, 2023). وهذه التراكيز تعتبر مصدر خطر على المستهلك وتزيد من احتمالية تعرضه الى المخاطر التي أشار اليها المركز الدولي لأبحاث السرطان والتي صنف فيها هذه المادة على انها سبب محتمل للسرطان .اشارت النتائج الى ان وجود مادة البورومات 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 امكانية استخدام طريقة مطياف الاشعة السينية الفلورية (XRF) في تقدير كمية البورومات المضافة في كلا المرحلتين .

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

رقم العينة	بورومات البوتاسيوم مج/كجم	البروميد الكلى مج/كجم	البورومات المضافة مج/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

الخلاصة

المجتمعات العربية وفي ليبيا خصوصا تستهلك يوميا الكثير من منتجات الدقيق علي شكل خبز بأنواعه وغيره من المنتجات الأخرى. هذا الاستهلاك الكبير من منتجات الدقيق قد يكون له ثر سلبي على صحة المستهلك لما يحتويه من مواد مضافة وملوثات تتجاوز الحدود الآمنة المسموح بها وبالتالي تكون مصدر خطر. تم تقدير تركيز بروميات البوتاسيوم المضافة للمنتج وكذلك تركيز البروميات 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 خطر 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 البروميات التي تم اضافتها الى المنتج خلال مراحل التصنيع المختلفة.

الشكر وتقدير

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

المراجع:

ابوشهيوة، جواد (2021). الخبز والمحسّنات المسرطنة... حقيقة استخدام بروميات البوتاسيوم في المخابز الليبية, موقع قناة ليبيا 218.تاريخ الاسترجاع 09 نوفمبر 2023. https://www.218tv.net

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

السعيدي، محمد علي،عبد القادر سليمان الحداد ،مبروكة يونس محمد.(2013). تواجد بروميات البوتاسيوم في بعض منتجات المخابز بالمنطقة الجنوبية في ليبيا – مجلة جامعة سبيا (العلوم البحتية 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 Regulated Foods with a Field-Portable X-Ray Fluorescence Analyzer. *Journal of AOAC International*, *92*(2).

Cunningham, W. C., and Warner, C. R. (2000). Br concentration as an indication of pre-baking bromation 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

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). Spectrophotometeric 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*