استخدام قيم HMF في الكشف عن تواجد الحليب المجفف في الحليب السائل

موفق محمد علي خزعل شعبان عبد الله محمد سعدي توفيق
كلية الزراعة والغابات /جامعة الموصل مؤسسةألمعاهد ألفنية /ألمعهد ألتقني / ألحويجه

ألخلاصة

لغرض أيجاد طريقة سريعة وبسيطة لمعرفة غش الحليب الخام السائل بإضافة الحليب المجفف، فقد اعتمدت طريقة تقدير مركب الهدروكسي ميثايل فورفورال (HMF) ألناتج من تفاعل ميلارد في ألكشف عن هذا ألنوع من ألغش.حيث كانت قيم HMF في الحليب الخام ألبقري ٦.٦٩ ميكرومول/لتر بينما تراوحت في حليب UHTوالمعقم ١٢.٤٨ و ١٣.١٢ مايكرومول/لتر، على التوالي .في حين كانت القيم في الحليب المجفف (المسترجع بنسبة ١٥ غم حليب + ٨٥ مل ماء) ٣٢.٤٠ مايكرومول / لتر.لذلك فقد تبين أن قيمHMF يمكن استخدامها في ألكشف عن غش ألحليب ألخام وحليب UHT والمعقم باستخدام الحليب المجفف ألمسترجع.

ألمقدمة

يستخدم الحليب المجفف ألفرز والكامل الدسم في الكثير من ألمنتجات الغذائية سواء منتجات لبنية أو غير لبنية ، فقد استخدم الحليب المجفف مثلا في صناعة اليوكرت والمثلجات اللبنية .وا جري الكثير من الدراسات في استخدام الحليب المجفف في صناعة أنواع مختلفة من الجبن ومنها الجبن الطري .أن إضافة الحليب المجفف الكامل الدسم أوألفرز المسترجع في صناعة الحليب المبستر والمعقم بالحرارة الفائقة وبعض المنتجات اللبنية الأخرى، يعد نوع من أنواع الغش كما هو الحال عند إضافة الماء أو النشا أو الجيلاتين وقد يضاف كوسيلة للغش من قبل المزارع مع الحليب الخام. وذلك للعيوب التي قد تظهر كالطعم المطبوخ، واللون البني، أو اختزال قابلية هظم البروتين (Mckenzie، ١٩٧١) . بالإضافة إلى تاثر القيمة الغذائية، كالنقص في بعض المعادن والفيتامينات (Burton، ١٩٨٤). قد تتعمق ألمشكلة في استخدام ألحليب ألمضاف إلية الحليب المجفف عند إنضاج القشده المعده لصناعة الزبد (Macedo وآخرون، ١٩٩٧).

أن السلبيات ألناتجة عن إضافة ألحليب ألمجفف تتفاوت حسب نوع الحليب المجفف وطريقة صناعته من ناحية الحرارة والوقت المستعمل في صناعة الحليب المجفف ومدى حدوث تفاعل ميلارد وتكون اللون البني كنتيجة للتفاعل بين سكر اللاكتوز والحامض الاميني اللايسين (Van Boekel و Rehman، ١٩٨٧). كنتيجة لهذا التفاعل تتكون مادة هدر وكسي ميثايل فورفورال HMF (Fernande وآخرون، ١٩٩٢). وهذا يعتمد على درجة حرارة وزمن التجفيف، وان العلاقة طردية بين إنتاج HMF وزيادة حرارة وزمن التجفيف. كما إن تاثرالمعادن والفيتامينات والقيمة الغذائية كذلك تعتمد على حرارة وزمن التجفيف وبالتالي فان القيمة الغذائية للحليب المجفف أقل منها في الحليب الطازج (Mauron، ١٩٨١). تطور الطعم المطبوخ واختزال قابلية هظم البروتين جميعها تؤدي إلى التقليل من نوعية الحليب الطازج المغشوش بإضافة الحليب المجفف (Macedo وآخرون ١٩٩٧). هذه السلبيات والمشاكل تؤدي إلى ضرورة البحث لإيجاد طريقة للكشف عن وجود الحليب المجفف المضاف إلى الحليب الطازج.

إن تكون اللون البني عن طريق تفاعل ميلارد بين سكر اللاكتوز واللايسين يعطي مركب الهايدروكسي ميثايل فورفورال (HMF). يعتمد مستوى HMF المتكون يعتمد على كمية الحليب المجفف المستخدم وعلى حرارة وزمن التصنيع .لذلك فان قياس مستوى HMF في المنتج اللبني يعطي فكرة عن مدى غش الحليب الطازج بالحليب المجفف ونوعيته .

تاريخ تسلم البحث ٢٠٠٥/١١/٢٧ وقبوله ١٥ / ٣ /٢٠٠٦

مواد البحث وطرائقه

ألعينات :

١-أخذت عشرة عينات من حليب ألأبقار والجاموس والأغنام والماعز الطازج، من المصدر مباشرة وتم تحليل مكوناته .

٢-خففت عينات الحليب الطازج بالماء وبنسبة ٢٥ و ٥٠ و٧٥ % (ح/ح)، وقدرت مكوناتها.

٣- أضيف لعشرة عينات من الحليب ألبقري الحليب المجفف الكامل الدسم (المسترجع بنسبة ١٥ % وزن/حجم) وبنسبة ٢٥%، وعومل على درجة حرارة ١٠٠ °م لمدة ١٠ دقائق.وحسبت قيم HMF ونسبة اللاكتوز فيه.

٤-أخذت عينات من الحليب المجفف كامل الدسم من السوق المحلية وهي من نوع صفا والمستورد من الأمارات العربية المتحدة – دبي.وعينات من الحليب الفرز المجفف من السوق المحلية وهو من أنتاج تعاونيات منتجي الألبان الكندي Dairy producer Co.LTD Canada وتم ألاسترجاع بالماء وبنسبة ١٠غم حليب /٩٠ مل ماء ،و١٥ غم حليب /٨٥ مل ماء ،و٢٠ غم حليب / ٨٠ مل ماء (وزن/حجم) . وتم تقدير مكوناتها ومحتواه من HMF .

٥-جمعت عشرة عينات من الحليب المعقم المصنع من قبل معمل ألبان الموصل.وعشرة عينات من الحليب المعامل بالحرارة الفائقة UHT من نوعPinar والمستورد من تركيا والمعبئ بعبوات كارتونية . وجرى تقدير نسبة اللاكتوز و قيم HMF عليها.

تقديرات مكونات الحليب: تم تقدير نسبة البروتين بطريقة كلداهل وكما مبين في AOAC (١٩٩٠). ، تم تقدير نسبة سكر اللاكتوز باستخدام جهاز المطياف الضوئي (السبكتروفوتوميتر) على طول موجي ٣٧٠ nm وذلك باستخدام محلول الفينول وحسب الطريقة الموصوفة في Ali (١٩٨٩) .أما نسبة الدهن فقد قدرت بطريقة كيربر والموصوفة في Ling (١٩٦٣). عند تقدير قيم الهدروكسي ميثايل فورفورال (HMF) أتبعت طريقة Keeney و Basette (١٩٥٩) والمحورة من قبل Rehman وآخرون (١٩٩٩). وذلك بخلط ٥ مل من عينة الحليب مع ٢.٥ مل من ٠.٣ عياري حامض الاوكزالك oxalic acid في أنبوبة اختبار مقفلة وسخنت العينات حتى الغليان في حمام مائي لمدة ساعة. بعد تبريد المزيج أضيف ٢.٥ مل من ٤٠ % حامض ألخليك الثلاثي وخلط المزيج جيدا. رشح المزيج وأخذ ٢ مل من الراشح وخلط مع ٠.٥ مل من حامض ثايو باربتيورك thiobarbituric acid (٠.١٨ غم /٢٥ مل) وسخن في حمام مائي على ٤٠ °م لمدة ٣٠ دقيقة .برد المزيج وتمت قراءة الكثافة الضوئية باستخدام جهاز المطياف الضوئي على طول موجي٤٤٣ nm.وقد كررت كل معاملة ثلاثة مرات.

ألنتائج والمناقشة

تركيب وقيم HMF في الحليب الطازج : يوضح الجدول (١) نسبة البروتين واللاكتوز والدهن وقيم HMF في حليب الأبقار والجاموس والأغنام والماعز الطازج.كانت نسبة البروتين واللاكتوز والدهن مشابهة للنسب التي وجدها الكثير من الباحثين ومنهم Webb وآخرون (١٩٧٤) واقل مما وجده Rehman وآخرون (١٩٩٩).ويعتمد ذلك على عوامل مختلفة حسب نوع الحيوان وفصيلته وفصل وفصول السنة ونوع التغذية وطبيعة ظروف مزارع الحليب ووسائل اخذ العينات. أن قيم HMF في حليب الأبقار والجاموس والأغنام والماعز كانت ٦.٦٩ و ٧.٧٦ و ٥.١٣ و٤.٩٠ مايكرومول ،على التوالي.يحتمل أن تكون هذه القيم متناسبة مع نسبة اللاكتوز في حليب الحيوانات المدروسة.

ألجدول (١): تركيب وقيم HMF في ألحليب ألطازج لحيوانات الحليب المختلفة

التركيب	الأبقار	ألجاموس	ألأغنام	ألماعز
ألبروتين %	٣.٢٠	٣.٢٥	٣.٤١	٣.٣٣
اللاكتوز%	٤.٣٦	٥.٦٦	٤.٦٠	٤.١٠
الدهن%	٣.٥٠	٥.٢٥	٥.٠٠	٤.١٩
HMF مايكرومول	٦.٦٩	٧.٧٦	٥.١٣	٤.٩٠

حيث أن القيمة العالية لـ HMF في حليب الجاموس كانت لها علاقة بالنسبة العالية للاكتوز في الحليب ألجاموسي، بينما النسبة المنخفضة لقيم HMF في حليب الماعز كانت متناسبة مع النسبة المنخفضة لسكر اللاكتوز فيه، لعل السبب يعود إلى أن تكون HMF يعتمد على تركيز اللاكتوز (Gothwal و Bhavadasan، ١٩٩٢). أن قيم HMF في حليب كل من الأبقار والجاموس والأغنام والماعز مشابهة لما وجده Fink و Kessler (١٩٨٦)عند دراستهم على الحليب الطازج .

تركيب وقيم HMF لحليب المخفف بالماء :وضحت قيم HMF ونسبة كل من البروتين واللاكتوز والدهن للحليب المخفف بالماء بنسبة ٢٥ و ٥٠ و ٧٥ % في حليب كل من الأبقار والجاموس والأغنام والماعز موضحة في الجدول (٢)، ومن الطبيعي وجود انخفاض واضح في نسب جميع المكونات المدروسة، ويزداد هذا الانخفاض تبعا لزيادة نسبة الماء المضاف.عند أجراء المقارنة بين قيم HMF واللاكتوز لوحظ وجود علاقة طردية، فعند انخفاض نسبة اللاكتوز في الحليب كنتيجة للتخفيف بالماء يؤدي إلى حدوث انخفاض في قيم HMF، وهذا مشابه لما وجده Rahman وآخرون (١٩٩٩) عند دراستهم على حليب الجاموس المخفف بالماء بنسب ١:٠.٥ و ١:١ و ١: ٢ (حليب: ماء) .كما يلاحظ أن تأثير التخفيف بالماء على HMF لحليب الابقار كان أكثر وضوحا من انواع الحليب الاخرى وقد يدل ذلك على ملائمة هذه الطريقة لحليب الابقار اكثر من غيره.

الجدول(٢) تاثير التخفيف على بعض نسب مكونات الحليب وقيم HMF

نوع الحيوان	% ألتخفيف	البروتين %	اللاكتوز %	ألدهن %	HMF مايكرومول
ألأبقار	صفر	٣.٢٠	٤.٣٦	٣.٥٠	٦.٦٩
	٢٥	٣.٠٠	٤.٠١	٣.٠٠	٤.٢٨
	٥٠	٢.٦٨	٣.٧٩	٢.٨٥	٣.٧٦
	٧٥	٢.٣٥	٣.٢٠	٢.٦٢	٣.١١
ألجاموس	صفر	٣.٢٥	٥.٦٦	٥.٢٥	٧.٧٦
	٢٥	٢.٩٨	٣.٩٨	٤.٨٢	٦.٢٨
	٥٠	٢.٦٤	٣.٠٦	٤.٠١	٥.٧٧
	٧٥	٢.٥٢	٢.٧٦	٣.١١	٥.٠٢
ألأغنام	صفر	٣.٤١	٤.٦٠	٥.٠٠	٥.١٣
	٢٥	٣.١٢	٤.٠٠	٤.٧٣	٤.٧٣
	٥٠	٢.٨٥	٣.٥٢	٤.٢٤	٤.١٣
	٧٥	٢.٠٦	٣.١٢	٣.٨٧	٣.٩٨
ألماعز	صفر	٣.٣٣	٤.١٠	٤.١٩	٤.٩٠
	٢٥	٣.٠٢	٣.٨٢	٤.٢٣	٤.٢٨
	٥٠	٢.٣٢	٣.٠٦	٣.٧٦	٣.٧٣
	٧٥	٢.٠٤	٢.٨٢	٣.١٢	٣.٢٧

تركيب وقيم HMF الجفف الكامل الدسم والفرز : من خلال الجدول(٣) ألذي يبين تركيب وقيم HMF للحليب المجفف كامل الدسم والفرز المجفف والمسترجع بنسب ماء مختلفة،حيث ظهرارتفاع نسب البروتين واللاكتوز في الحليب الفرز المجفف مقارنة بالحليب الكامل الدسم وانخفاض نسبة الدهن .كانت قيم HMF في الحليب ألفرز ألمجفف أعلى بكثير مما هو عليه في الحليب المجفف كامل الدسم المسترجع بنسب مختلفة ، أن هذه العلاقة كانت مطابقة لما وجده Zadow (١٩٧٠) و Rehman وآخرون (١٩٩٩). أن هذه ألمقارنة مع ألحليب ألطازج وخصوصا الحليب ألبقري والذي كانت نسبة أللاكتوز فيه ٤.٣٦% (الجدول ١) كانت مشابهه تقريبا مع ٤.٤٠% (جدول ٣) ، عند ألاسترجاع للحليب المجفف كامل

ألجدول(٣):تركيب وقيم HMF للحليب المجفف كامل الدسم والفرز المسترجع بنسب مختلفة

ألتركيب	نسب ألاسترجاع					
	١٠%	و/ح	١٥ %	و/ح	٢٠ %	و/ح
	كامل	فرز	كامل	فرز	كامل	فرز
ألبروتين%	٣.٠٠	٤.٦٩	٣.٥٢	٥.١١	٤.٤٠	٧.٩٨
أللاكتوز%	٣.٩١	٤.٨٢	٤.٤٠	٦.٠٣	٥.٨٤	٩.٢٦
ألدهن%	٣.٢٣	٠.٢٤	٣.٥٢	٠.٢٨	٤.٠٠	٠.٣٣
HMF	١٠.٦٨	١٩.٢٨	٣٢.٤٠	٤٨.٧١	٥٢.٦٤	٦٢.٥٥

٤.٣٦% (جدول ١) كانت مشابهه تقريبا مع ٤.٤٠% (جدول ٣) ، عند ألاسترجاع للحليب المجفف كامل الدسم بنسبة ١٥ % (و/ح)، وعند ألمقارنة بقيم HMF للحليب ألبقري ألطازج في جدول (١) والتي كانت ٥.١٩ مايكرومول /لتر مع قيم HMF للحليب المجفف كامل الدسم المسترجع بنسبة ١٥% (جدول ٣)والتي كانت ٣٢.٤٠ مايكرومول/لتر [أي أن قيم MHF في الحليب المجفف ألكامل الدسم أعلى بمقدار ٤.٥ مره عنه في الحليب ألبقري الطازج]، ألا أن نسبة اللاكتوز كانت مشابهه تقريبا في نوعي ألحليب ألبقري والمجفف كامل الدسم ويعزى السبب الى المعاملة الحرارية للحليب عند التجفيف وكذلك عند البسترة او التعقيم .وتعد هذه ألعلاقة مهمة في الكشف عن غش الحليب ألطازج بالحليب المجفف الفرز أو كامل الدسم ، بحيث لايلاحظ تغير في نسبة سكر اللاكتوز ، لذلك فان اعتماد قيم HMF يعد من الاختبارات التي من الممكن اعتمادها في معرفة هذا ألنوع من ألغش .

تركيب وقيم HMF للحليب ألمعقم : يصنع ألحليب ألمعقم من ألحليب ألطازج ألخام، إلا أن إضافة أي نسبة من ألحليب ألمجفف ألمسترجع يعد غشا.يبين الجدول (٤) يبين ألعلاقة بين قيم HMF ونسبة سكر اللاكتوز في ألحليب ألبقري ألخام الطازج وخليط الحليب المضاف له حليب مجفف والمعامل بالحرارة بالاضافة الى الحليب ألمعقم وحليب UHTالمسوق محليا، حيث يلاحظ أن قيم HMF كانت ٦.٦٩ و ٢٣.٥٢ و ١٣.١٢ و ١٢.٤٢ ،على ألتوالي بينما كانت نسب سكر اللاكتوز ٤.٣٦ و ٤.٤٨ و ٤.٦٣ و ٤.٤٢، على ألتوالي . يلاحظ أن نسبة سكر اللاكتوز مشابهة في جميع ألمعاملات تقريبا ، في حين أن قيم HMF اختلفت بين ألمعاملات ،حيث أن أعلى نسبة كانت في ألحليب ألطازج ألمضاف أليه حليب مجفف كامل ألدسم والمسترجع بنسبة ١٥% ومعامل على حرارة ١٠٠ م /١٠ دقائق ، (٢٣.٥٢ مايكروغرام/لتر)، مقارنة بقيمة HMF ٦.٦٩ مايكروغرام /لتر في ألحليب ألبقري ألطازج .أن هذا

ألفرق في قيم HMF يعود إلى تحرر HMF بسبب تفاعل ميلارد في ألعينات ألمعاملة بالحرارة والمضاف أليها حليب مجفف العالي في قيم HMF بالرغم من أن نسب اللاكتوز كانت متقاربة.

تبين النتائج الموضحة في نفس ألجدول أن ألمعاملة ألحرارية ألعالية، تؤثر على قيم HMF ولكن بدرجة أقل. من هذه ألنتائج يمكن ألاستنتاج بان كل من سكر اللاكتوز والبروتين والحرارة وزمن التعرض للحرارة له تأثيرفي قيم HMF من خلال تفاعل ميلارد.أن قيم HMF في الحليب ألمجفف والحليب الخام ألمضاف إليه حليب مجفف كانت عالية بحيث يمكن ألقول أن قيمة HMF إذا زادت عن ١٥.٠٠ مايكروموول /لتر توحي باحتمال غش ألحليب بإضافة حليب مجفف، وان قيمة HMF تزداد بزيادة نسبة ألغش. علية نوصي بأجراء ألمزيد من الدراسات حول ألموضوع وخصوصا تأثير المواد ألصلبة الكلية على قيم HMF.

ألجدول (٤) قيم HMF ونسبة اللاكتوز في ألحليب ألمعامل بالحرارة والحليب ألبقري ألطازج

ألتقديرات	حليب بقري طازج	حليب خام+مجفف معامل على ١٠٠ °م/١٠ د	حليب معقم	حليب UHT
اللاكتوز	٤.٣٦	٤.٤٨	٤.٦٣	٤.٤٢
HMF	٦.٦٩	٢٣.٥٢	١٣.١٢	١٢.٤٨

مجلة زراعة الرافدين (ISSN 1815 – 316X) المجلد (٣٤) العدد (١) ٢٠٠٦

USEING OF HMF VALUES TO DETECT DRY MILK IN LIQUID MILK

Mowafak.M.Ali Khazal.Sh.Abdullah Mohammad .S.Tawfeeq
MosulUniv.FoodSci.Dept.Mousl.Iraq. Technical Institute .Hawija

ABSTRACT

A simple and rapid method was performed to detect dulteration of liquid milk with dried milk powder .The method was based on the determination of hydroxymethylfurfural (HMF) produced from Meillard reaction .The HMF value in cow raw milk was 6.69 m.mole/l.while it was in the UHT milk 4and sterilized milk 12.48 and 13.12µ.mole/L, respectively .The HMF value in reconstituted(15% W/V) dried milk was 32.40µ.mole/L .On the basis of these HMF values it is possible to detect adulteration of raw, UHT milk and sterilized liquid milk with dried milk powder

ألمصادر

Ali,M.M.(1989).Studies on the detailed composition and properties of some constituents of buffaloes milk .Ph.D.thesis .Ain Shams Univ.,Egypt.

Association of Official Analysis Chemists(AOAC) (1990) .Official Method of Analysis . 15th Ed. Washinton .

Burton,H.(1984).Reviews of the progress of dairy Sci.The bacteriological chemical. biochemical and physical changes that occur in milk at temperatures of 100C – 150 C, J. Dairy Res. 51:341 – 363.

Fernandez, M.M..L.M.D.Ruiz and V.B.Garcia (1992). Determination of total solids in milk by microwave drying and its effect on hydroxy methyl furfural formation . Aust.J.Dariy Tech.47:56-71.

Fink,R.and H.G.Kessler (1986).HMF values in haet treated and stored milk . Milchwissenchaf 41:638-641.(C.F.Rehman , Z. U. EgyptionJ. Dairy Sci. 27:255 - 262 (1999)

Gothwal,P.P.and M.K.Bhavadasan (1992).Browning characteristics in milk as influenced by stage of lactation and composition .Indian J.Dairy Sci.45:93-96.

Keeney,M.and R.Basette(1959).Detection of intermediate compounds in the early stages of browning reaction in milk products. J.Dairy Sci.42:945-960.

Ling,E.R.(1963).A Text Book of Dairy Chemistry, Vol.II.practical 3rd ed..Chapman and Hall . London .

Macedo , R.O.O.M.deMoura .A.G. Desouza. And A.M.C. Macedo(1997) comparative studies on some analytical methods. Thermal decomposition of powder milk .J.Therm.Anal. 49:857-862.

Mauron,J.(1981).The Maillard reaction in food .A critical review from the nutritional standpoint. Prog-food Nutr-Sci.5:5-55.

Mckenzie,H.A.(1971).Milk Proteins Chemistry and Molicular Biology. Vol.2.Academic Press. NewYork.USA.

Rehman,Z.U.,A. Saeed and S.I.Zafar (1999).Detection of dried milk powder in liguid milk .Egyption J.Dairy Sci..27:255-262.

Van Boekel, M.A.J.S. and Z.U.Rehman (1987). Determination of hydroxy methyl furfural in heated milk by high performance liquid chemistry.Neth.milk Dairy J.41:297-306.

Webb,B.H.,A.H.Johnson and J.A.Alford (1974).Fundamentals of Dairy Chemistry .2nd ed. C B S publishers and distributors. Delhi. India.

Zadow,J.G.(1970).Ultra head treatment of milk.Measuement of the products of browning reaction as influenced by processing and storage.Aust.J.Dairy Technol.25:123-126.