الفصل الثالث

غش الحلـــيب

1-3 إضافة الماء
2-3 فرز الحليب
3-3 تطبيق الفرز وإضافة الماء
4-3 حساب النسبة المئوية للغش
5-3 البحث عن الفورمول
6-3 البحث السريع عن الماء الأوكسيجيني
7-3 البحث عن ثاني كرومات البوتاسيوم
8-3 البحث عن وجود الكربونات
9-3 البحث عن النشاء
10-3 تحديد درجة تسخين الحليب
11-3 البحث عن إضافة حليب الماعز إلى حليب الأبقار .

الفصل الثالث

غش الحلـــيب

3-1- إضافة الماء : Mouillage

تعتبر إضافة الماء إلى الحليب نوعاً من أنواع الغش حيث يؤدي ذلك إلى انخفاض في القيمة الغذائية إضافة إلى تشكل الخطر على النوعية الصحية للحليب عند إضافة الماء الملوث . ولكشف حالة الماء المضاف يمكن مقارنة قيم عينة الحليب المختبرة مع قيم الحليب الطبيعي المأخوذة كشاهد وتقارن القيم التالية :

- الكثافة
- المادة الدسمة
- المادة الصلبة اللادهنية
- المادة الصلبة الكلية

ويعتبر الحليب مغشوشاً عندما تكون مكوناته أقل من مثيلاتها في الحليب الطبيعي .

يعبر عن النسبة المئوية للماء المضاف بعدد أحجام الماء الموجودة في 100 حجم من الحليب المغشوش فعندما نقول لدينا حليب مضاف إليه الماء بنسبة 30% عندما يحتوي الحليب على 30 حجم من الماء وتكون كمية الحليب الحقيقية قبل إضافة الماء = 100 – 30 = 70 .

2-3 – فرز الحليب : Icrэmage du lait

يتعرض الحليب أحياناً إلى عملية فرز جزئية أو نزع جزء من مادة دسمه بطريقة الترقيد أو الفرز التلقائي ويعتبر فرز الحليب طريقة من طرق الغش التي تطبق على الحليب .

للكشف عن غش الحليب بفرزه يمكن مقارنة محتوى الحليب من المادة الدسمة مع محتوى الحليب الطبيعي من المادة الدسمة . عند تطبيق الفرز أو سحب جزء من المادة الدسمة تحدث التبدلات التالية :

- ارتفاع في كثافة الحليب .
- انخفاض في المحتوى من المادة الدسمة .
- انخفاض محتوى الحليب من المادة الصلبة الكلية .

3-3- تطبيق الفرز وإضافة الماء :

Mouillage et ϑcrϑmage combinϑs

عند إخضاع الحليب إلى الغش المضاعف بنزع المادة الدسمة وإضافة الماء تحدث التغيرات الآتية مقارنة مع الحليب الطبيعي :

- انخفاض أو ارتفاع أو ثباتية الكثافة وفقاً لنسبة الماء المضاف ونسبة المادة الدسمة المنزوعة .
- انخفاض في المحتوى من المادة الصلبة الكلية .
- انخفاض في المحتوى من المادة الصلبة اللادهنية .

يوضح الجدول (3-1) تأثير طرق الغش على مكونات الحليب :

الجدول (3-1) تأثير طرق الغش على مكونات الحليب

	الحليب	الكثافة	درجة الحموضة D^o	المادة الدسمة غ/اللتر	المادة الصلبة الكلية غ/اللتر	المادة الصلبة اللادهنية غ/اللتر
1	الحليب الطبيعي	1.030-1.028	18-16	36-28	130-115	90-85
2	إضافة الماء	تقل	تقل	تقل	تقل	تقل
3	نزع الدسم	تزداد	-	تقل	تقل	تزداد
4	الماء + نزع الدسم	تقل أو تزداد أو تبقى ثابتة	تقل	تقل	تقل	تقل
5	إضافة الحليب الفرز	تزداد	-	تقل	تقل	تزداد
6	إضافة الماء والحليب الفرز	تقل أو تزداد	تقل	تقل	تقل	تقل أو تزداد

4-3 – حساب النسبة المئوية للغش :

1-4-3 حساب النسبة المئوية للماء المضاف :

$$\text{النسبة المئوية للماء المضاف} = \frac{ESD_1 - ESD_2}{ESD_1} \times 100$$

حيث ESD_1 المادة الصلبة اللادهنية في الحليب الشاهد غ/اللتر
ESD_2 المادة الصلبة اللادهنية في عينة الحليب المختبر غ/اللتر .

2-4-3 حساب عملية الفرز :

$$\text{النسبة المئوية للفرز} = \frac{MG_1 - MG_2}{MG_1} \times 100$$

حيث MG_1 محتوى الحليب الطبيعي من المادة الدسمة غ/اللتر
MG_2 محتوى الحليب المختبر من المادة الدسمة غ/اللتر

أمثـلة :

1 – إذا كان لدينا عينة حليب مختبرة فيها المادة الصلبة اللادهنية 72غ في اللتر، احسب النسبة المئوية للماء المضاف علماً بأن المادة الصلبة اللادهنية للشاهد 90غ في اللتر .

$$\text{النسبة المئوية للماء المضاف} = \frac{90-72}{90} \times 100 = 20\% \ .$$

2 – إذا كان لدينا عينة حليب مختبرة فيها المادة الدسمة 28غ/اللتر . احسب النسبة المئوية للمادة الدسمة المحسوبة علماً بأن محتوى الحليب الطبيعي من المادة الدسمة 35غ /اللتر .

$$\text{النسبة المئوية للمادة الدسمة المحسوبة} = \frac{35-28}{35} \times 100 = 20\%$$

3 – إذا كان لدينا عينة محتواها من المادة الصلبة الكلية 88 غ/اللتر والمحتوى من المادة الدسمة 16 غ/اللتر . احسب النسبة المئوية للماء المضاف والمادة الدسمة المحسوبة علماً بأن محتوى الحليب الطبيعي من المادة الصلبة الكلية 125 غ/اللتر ، والمحتوى من المادة الدسمة 35 غ/اللتر .

محتوى الحليب الطبيعي من المادة الصلبة الكلية اللادهنية يساوي 90 =35-125
محتوى الحليب المختبر من المادة الصلبة اللادهنية يساوي 72=76-88

$$\% \text{ للماء المضاف } \frac{90-72}{90} \times 100 = 20\%$$

محتوى الحليب المختبر من المادة الدسمة قبل إضافة الماء يساوي غ/اللتر

$$\frac{16}{80} \times 100 = 20$$

$$\text{النسبة المئوية للمادة الدسمة المسحوبة} = \frac{35-20}{35} \times 100 = 42.85\%$$

إذاً لقد خضع الحليب إلى عملية غش مضاعفة بإضافة الماء 20% وسحب المادة الدسمة بنسبة 42.85% .

3-4-3 حساب النسبة المئوية للماء المضاف بقياس نقطة تجمد الحليب :

$$\% \text{ للماء المضاف} = \frac{N_1 - N_2}{N_1} \times 100$$

حيث N_1 نقطة تجمد الحليب الطبيعي -0.55 ^{o}م

N2 نقطة تجمد عينة الحليب المختبر .

مثال : إذا كانت نقطة تجمد عينة حليب -0.495 ^{o}م احسب النسبة المئوية للماء المضاف :

$$\frac{-0.55-(-0.495)}{-0.55} \times 100 = 10\%$$

4-4-3 تقدير معامل الانكسار :

Dϑtrmination de l'indice de rϑfraction

يتوقف معامل الانكسار للضوء خلال السائل على طبيعة المواد الموجودة فيه وعلى درجة ذوبانها وتركيزها ونوعيتها والانكسار الكلي لمحلول ما هو مجموع الانكسارات الناتجة عن المكونات الموجودة في المحلول . إن معامل انكسار الحليب هو معامل انكسار الحليب بالإضافة إلى معامل انكسار المواد الذائبة . يقدر معامل الانكسار باستخدام مصل الحليب الناتج بعد تخثر الكازئين ويقدر معامل الانكسار بجهاز رافراكتومتر Refracto mϑter .

يمكن الحصول على المصل وفق إحدى الطريقتين الآتيتين :

1 – ترسيب الكازئين بكبريتات النحاس :

- يضاف جزء من كبريتات النحاس 7.15% إلى أربعة أجزاء من الحليب مع التحريك والمزج .
- يرشح المصل الناتج ويتم الحصول على مصل رائق أزرق اللون ، ويتم قياس معامل الانكسار للمصل الناتج . إن معامل انكسار مصل الحليب بطريقة الكبريتات يساوي 36 على درجة حرارة 20^{o}م

2 – الترسيب بإضافة حمض الخل :

- يضاف 2 مل من حمض الخل 25% إلى 100مل من الحليب ضمن دورق مع التحريك والمزج .
- يوضع الدورق في حمام مائي على درجة حرارة 70^{o}م حتى يترسب الكازئين.
- ترشيح المصل .
- يقدر معامل انكسار المصل علماً بأن معامل انكسار المصل الناتج عن حمض الخل لا يقل عن 40 على درجة حرارة 20^{o}م .

يبلغ انكسار الضوء في الماء 1.33 في حين انكسار الضوء في الحليب 1.35 ولذلك إن إضافة الماء تؤدي إلى انخفاض معامل الانكسار .

5-3 – البحث عن الفورمول : Recherche du formol

1-5-3 – الهدف : كشف وجود الفورمول المستخدم كمادة حافظة .

2-5-3 – المبدأ : الحصول على اللون البنفسجي في وجود حمض كلور الماء ووجود كلور الحديد والفورمول نظراً لوجود نواة الأندول (تريبتوفان) في بروتينات الحليب .

3-5-3 – المواد اللازمة :

1- حمض كلور الماء كثافته 1.19 1000مل .

2- محلول كلوريد الحديديك 26% 0.2مل .

4-5-3 – الأجهزة :

- حمام مائي على درجة حرارة 40°م .
- أنابيب اختبار .

5-5-3 – طريقة العمل :

1- أدخل 2مل من العينة ضمن أنبوب اختبار .

2- أضف 10مل من مادة التفاعل .

3- حرك .

4- ضع الأنابيب في الحمام المائي واتركه مدة عشر دقائق .

6-5-3 – التعبير عن النتائج :

يتميز وجود الفورمول بتشكل حلقة بنفسجية اللون . في الحالة التي يكون فيها اللون بنياً يدل على وجود محتوى مرتفع من الفورمول مما يتطلب البداية بإجراء بتمديدات 10/1 أو 100/1 باستخدام حليب لا يحتوي على فورمول . إن حساسية الاختبار حوالي 1مغ من الفورمول/ في لتر من الحليب .

6-3 – البحث السريع عن الماء الأوكسيجيني :

Recheche rapide de l'eau oxyg9n9e

1-6-3- الطريقة الكيميائية :

1- الهدف : الكشف عن وجود الماء الأكسيجيني المستخدم كمادة حافظة وتطبق الطريقة على الحليب الخام أو الحليب المبستر غير المحتوي على الفورمول أو ثاني كرومات البوتاسيوم .

2 – المبدأ : تفكك يوديد البوتاسيوم بفعل الماء الأكسيجيني في وجود حمض ممدد ويعطي اليود المتحرر اللون الأزرق في وجود النشاء .

3 – المواد اللازمة :

1 – محلول حمض كلور الماء 1غ في 100مل .
2- محلول يوديد البوتاسيوم 10غ في 100مل .
3- محلول النشاء 1غ في 100مل .

4 – الأجهزة والأدوات :

1- حمام مائي
2- أنابيب اختبار

5 – طريقة العمل :

1- ضع 2 مل من عينة الحليب ضمن أنبوب اختبار .
2- أضف 2 مل من المحلول الحامضي .
3- أضف 2 مل من المحلول اليودي .
4- حرك .
5- ضع الأنابيب في حمام مائي مغلي .
6- أترك الأنابيب في الحمام المائي لمدة دقيقة واحدة .
7- برد بسرعة .
8- أضف 2 مل من محلول النشاء .
9- حرك .

6 – تفسير النتائج :

يتميز وجود الماء الأوكسيجيني باللون الأزرق ، تختلف شدته وفقاً لتركيز المادة الحافظة المستخدمة .
إن حساسية التفاعل الدنيا من 0.1 إلى 0.2 من الماء الأوكسيجيني (10-12 حجم) في لتر من الحليب .

7-3 – البحث عن ثاني كرومات البوتاسيوم :

Recherhe du dichromate de potassium

1-7-3 – الهدف : كشف وجود ثاني كرومات البوتاسيوم في الحليب المستخدمة كمادة حافظة بغية تحليل العينة لاحقاً .

2-7-3 – المبدأ : الحصول على اللون الأصفر البرتقالي الناتج عن ثاني كرومات البوتاسيوم في وجود نترات الفضة .

3-7-3 المواد اللازمة : محلول نترات الفضة 1غ في 100مل من الماء المقطر .

4-7-3 الأدوات : - أنابيب اختبار .
- ماصة 10 مل .

5-7-3 – طريقة العمل :

1- أدخل ضمن أنبوب اختبار 2 مل من الحليب .
2- أضف 10مل من محلول نترات الفضة .

6-7-3- تفسير النتائج :

يتميز وجود ثاني كرومات البوتاسيوم باللون الأصفر البرتقالي بالمقارنة مع لون الحليب الأساسي .
تقدر الحدود الدنيا لحساسية التفاعل بحوالي 0.5غ من ثاني كرومات البوتاسيوم في لتر من الحليب .

8-3– البحث عن وجود الكربونات :

Recherche des carbonates

1-8-3 – الهدف : البحث عن وجود كربونات الصوديوم أو البوتاسيوم المضافة للحليب .

2-8-3 – المبدأ : استخدام حمض روزليك كدليل مشعر يعطي اللون الوردي في وجود الكربونات .

3-8-3 – المواد اللازمة : - كحول اتيلي 95% .
- محلول حمض الروزليك Rosolic acide 1%.

4-8-3 – الأدوات اللازمة : - أنابيب اختبار .

5-8-3 – طريقة العمل :
1- ضع في أنبوب اختبار 10مل من الحليب .
2- أضف إليها 10مل من الكحول الإتيلي .
3- أضف نقطتين من محلول حمض الروزليك .
4- حرك الأنابيب .
5- لاحظ تشكل اللون الوردي .

6-8-3 – تفسير النتائج :
ظهور اللون الوردي دليل وجود الكربونات في الحليب . يتغير لون المشعر وفقاً لرقم الحموضة فعند إضافة الكربونات إلى الحليب ترتفع قلويته ويصبح لون المشعر ورديا وتزداد شدة اللون مع زيادة تركيز الكربونات المضافة .

9-3 – البحث عن وجود النشاء :

1-9-3 – الهدف : الكشف عن وجود النشاء المضاف إلى الحليب لرفع لزوجته .

2-9-3 – المبدأ : استخدام يود في يوديد البوتاسيوم كدليل يعطي اللون الأزرق في وجود النشاء .

3-9-3 – المواد اللازمة : يود في يوديد البوتاسيوم .

4-9-3 – الأدوات اللازمة : أنابيب اختبار .

5-9-3 – طريقة العمل :
1 – ضع في أنبوب اختبار 5مل من الحليب .
2 – أضف إلى الأنبوب 1مل يود في يوديد البوتاسيوم .
3 – امزج جيداً ولاحظ تشكل اللون .

6-9-3 – تفسير النتائج :
وجود اللون الأزرق يدل على إضافة النشاء إلى الحليب .

10-3 – تحديد درجة تسخين الحليب :

Dϑtermination du degrϑ de chauffage du lait

1-10-3 – الطريقة الأنزيمية :

يحتوي الحليب على أنزيمات عديدة ويمكن الكشف عن بعضها بسهولة وخاصة الأنزيمات الحساسة لدرجات حرارة التسخين المختلفة . تعتمد مراقبة صحة تطبيق بسترة الحليب في البحث عن بعض الأنزيمات مثل الفوسفاتاز القلوي والبيرواكسيداز .

1-1-10-3 – البحث عن البيرواكسيداز :

1- تفاعل Dupouy :

في هذا التفاعل يقدم الماء الأكسيجيني الأكسجين في حين تتأكسد مادة Gaicol (R6) .

1-1- طريقة العمل :

أدخل ضمن أنبوب اختبار :

-2 مل من عينة الحليب المراد فحصه .

-2 مل من محلول Gaicol (R6) .

- 1-2 نقطة من الماء الأكسيجيني .

1-2- تفسير النتائج :

- يتلون الحليب الخام مباشرة باللون الوردي البرتقالي المكثف .
- لا يعطي الحليب المتعرض إلى درجة حرارة أعلى من 80°م أي لون .
- الحليب المسخن على درجة حرارة أقل من 80°م يعطي اللون الوردي الخفيف .

2- تفاعل Storch :

في هذا التفاعل يتأكسد بارافينيلين داي أمين .

1-2- طريقة العمل :

أدخل ضمن أنبوبة اختبار على التسلسل .

- 5 مل من عينة الحليب المراد اختباره .
- نقطة من محلول بارا فينيلين داي أمين .
- نقطتين من محلول الماء الأوكسيجيني (R7) .

2-2- تفسير النتائج :

يمتاز لون الحليب المسخن على درجة حرارة أقل من 78°م باللون الأزرق الغامق أما الحليب المسخن على درجة حرارة أعلى من 80°م يكون لونه رمادياً بعد ثلاثين ثانية على الأقل .

3-10-2-1- البحث عن الفوسفاتاز القلوي :

3-10-2-1- اختبار Ashaffenburg et Muellen

1- طريقة العمل :

- يحضر الشاهد بتسخين 5مل من الحليب ضمن حمام مائي .
- أدخل 5 مل من مادة التفاعل ضمن اثنين من أنابيب الاختبار .
- ضع الأنابيب في الحمام المائي على درجة حرارة 37°م خلال حوالي دقيقتين.
- أضف إلى أحد الأنبوبين 1مل من الحليب الشاهد وإلى الثاني 1مل من الحليب المختبر ، سد الأنبوبين وحرك .
- ضع الأنبوبين في الحمام المائي على درجة 37°م خلال 30 دقيقة ثم استمر في الحضانة لمدة ساعتين .
- طبق القراءة الأولى بعد مضي ساعة والقراءة الثانية بعد ساعة ونصف .

2– تفسير النتائج :

- وجود اللون أو الصبغة الصفراء يدل على وجود الفوسفاتاز القلوي وتقدر شدة اللون بمقارنة اللون الناتج مع مقياس مقارن للألوان الذي يشتمل على قرص دوار للألوان كما يلي :
- يوضع الأنبوب المحتوي على الحليب المختبر بجانب الشاهد .
- يدور قرص الألوان حتى تظهر الألوان المتساوية بين ألوان الشاهد والحليب المختبر .
- انظر إلى الأرقام المرجعية للألوان والمحتوى من نتروفينول ميكروغرام/مل من الحليب وفق الأرقام التالية : 6 ، 10 ، 14 ، 18 ، 25 ، 42 ميكروغرام.

وتفسر النتائج كما يلي :

القراءة الأولى بعد نصف ساعة :
- 0 عدم وجود الفوسفاتاز .
- 6 تفاعل مشكول به .
- 10 وإلى الأعلى وجود الفوسفاتاز .

أما القراءة الثانية بعد ساعة ونصف :
- 0-10 عدم وجود الفوسفاتاز
- 10-18 تفاعل مشكول به .
- 18 وإلى الأعلى وجود الفوسفاتاز

3-10-2 – الطرق الفيزيائية والكيميائية :

3-10-2-1 تفاعل Schern – Gorli

1- المبدأ : يستخدم هذا الاختبار بالاعتماد على القدرة في تراص وتجمع وجود حبيبات المادة الدسمة . تتجمع حبيبات المادة الدسمة في الحليب الخام بسهولة وتأخذ معها المواد الغريبة إلى سطح الحليب مشكلة القشدة أما الحليب المسخن تكون القشدة المتكونة فيه قليلة السماكة وتوجد علاقة عكسية بين شدة المعاملة الحرارية وسماكة القشدة .

2- طريقة العمل :

أدخل ضمن أنبوب اختبار على التسلسل :

- 5 مل من الحليب المختبر .
- نقطتين من محلول (R6) وامزج الحليب مع المحلول .
- ضع الأنبوب في حمام مائي على درجة حرارة 37°م لمدة ساعتين .

3- تفسير النتائج :

- في الحليب الخام يتشكل في القسم العلوي حلقة زرقاء واضحة ويكون قاع الأنبوب نظيفاً .
- في الحليب المسخن على درجة حرارة 72-75°م خلال عدة دقائق يتشكل على السطح حلقة بيضاء ويتجمع اللون في قاع الأنبوب ويصبح التفاعل واضحاً بعد مدة ساعة من الحضانة .
- في الحليب الخليط أي حليب خام مع حليب مسخن ، يعطي الحليب الخليط حلقتين متوضعتين فوق بعضهما ، العلوية بيضاء والسفلية لها لون أزرق غامق أو شريط أحمر .

3-10-2-2- اختبار Aschaffenburg : لتحديد العكارة يطبق هذا الاختبار لمعرفة درجة الحرارة التي تعرض إليها الحليب على درجة حرارة أعلى من 100°م أو الحليب المبستر .

1- طريقة العمل :

ضمن أنبوب اختبار ادخل على التسلسل :

- 20 مل من الحليب المختبر .
- 4 غ من كبريتات الأمونيوم .
- حرك وأذب على درجة الحرارة العادية .
- رشح على ورق الترشيح .
- خذ 5 مل من الرشاحة وضعها ضمن أنبوب اختبار .
- عرض الرشاحة إلى حمام مائي مغلي لمدة 5دقائق .
- برد .
- لاحظ مظهر السائل .

2- تفسير النتائج :
الحليب المبستر : الرشاحة متعكرة .
الحليب المسخن على درجة حرارة أعلى من 100°م ولمدة طويلة : الرشاحة رائقة .
الحليب المعقم بالمعاملة الحرارية فوق العالية UHT : الرشاحة متعكرة .

11-3 – البحث عن إضافة حليب الماعز إلى حليب الأبقار
Recherche du lait de chèvre dans lait de vache

1-11-3 – الهدف : كشف غش خلط حليب الماعز مع حليب الأبقار .

2-11-3- تشكل عكارة في المصل الناتج عن الحليب بعد إضافة كبريتات الأمونيوم والايتر .

3-11-3 – المواد اللازمة :
1- محلول كبريتات الأمونيوم كثافته 1.134 .
2- الإيتر .

4-11-3 الأدوات اللازمة :
1- كؤوس زجاجية وأنابيب اختبار .
2- حمام مائي .

5-11-3 – طريقة العمل :
- أضف 5 مل من الحليب إلى 10مل من الايتر . حرك جيداً .
- أضف 15 مل من محلول كبريتات الأمونيوم . حرك جيداً .
- انتظر مدة ربع حيث يلاحظ تشكل المصل .

6-11-3 – تفسير النتائج :

1 – إذا كان المصل رائقاً فيدل على وجود حليب أبقار فقط .

2 – إذا كان المصل متعكراً فيدل على حليب أبقار يحتوي على حليب أبقار يحتوي على حليب الماعز

ملاحظة : لا يمكن استخدام هذه الطريقة في كشف إضافة حليب الأبقار إلى حليب الماعز وكذلك لكشف إضافة حليب الأبقار إلى حليب الماعز يتم البحث عن الأحماض الدسمة الطيارة غير الذوابة وفق العلاقة التالية :

$$R = \frac{\text{الأحماض الدسمة الطيارة غير الذوابة} \times 100}{\text{الأحماض الدسمة من الطيارة الذوابة}}$$

حيث R تساوي 18.5 في حليب الأبقار مقابل 36.5-43.1 في حليب الماعز .