الكشف النوعي للفورمالين في الحليب ومنتجاته المحلية والمستوردة

عصام شاكر حمزة تغريد خالد شريف سهى محمد ابراهيم هيام عصام شاكر
فرقد فرحان عبد الحميد اميرة حسين حمد
وزارة العلوم والتكنولوجيا / دائرة البيئة والمياه
بغداد – العراق

الخلاصة

يستخدم بعض مصنعى الألبان مواد حافظة غير مصرح بها وذلك للتغلب على انخفاض جودة المنتجات دون مراعاة للتلف الغذائي والمخاطر الصحية على الإنسان. ومن بين اكثر المواد المضافة خطورة هو الفورمالين.
يهدف البحث الى الكشف النوعي لوجود الفورمالين في عينات الحليب ومنتجاته والتي سحبت من الاسواق المحلية لمدينة بغداد حيث شمل البحث فحص وتحليل 76 عينة من منتجات الالبان المحلية والمستوردة. استخدمت طرق مرجعية باستخدام حامض الكبريتيك المركز وحسب طريقة اختبار هنر لتهيئة العينات للكشف والتحليل .
اظهرت نتائج التحليل النوعي تلوث 30 عينة حليب وجبن بالفورمالين، وتم التأكد من وجوده باستخدام تقنية كروماتوغرافيا الغاز – مطياف الكتلة GC–Mass.

الكلمات المفتاحية : حليب ومنتجاته ، فورمالين ، كروماتوغرافيا الغاز ومطياف الكتلة .

Qualitative Identification of Formalin in Local and Imported Milk and it's Products

Isam Shaker Hamza Taghreed Khalid Sharif Suha Mohammed Ibrahim
Hiam Shaker Hamza Farqad Farhan Abdulameed Amera Hussien Hamd
Ministry of Science and Technology/Environment and Water Directorate
Baghdad-Iraq

E-mail: isamhamzash@yahoo.com

Abstract

Dairy manufacturers used unauthorized preservatives to overcome the reduction in the quality of the products without taking into account damage to it and risks to human health. The most dangerous additive is formalin. The objective of this study is to identify the presence of formalin in the local and imported dairy products. Several samples were collected from local markets in a total of seventy-six (milk, cheese and cream) and underwent disclosed descriptive and qualitative process using concentrated sulfuric acid allowing Hehner test. The results confirmed the presence of formalin using gas chromatography mass spectrum technique. The results of qualitative analysis showed 30 sample of milk and cheese, were polluted with formalin using the above mentioned technique.

Key Word: Milk and Dairy Products, Formalin GC and GC-Mass.

المقدمة

يعد الحليب غذاءاً ذو قيمة غذائية عالية للانسان والحيوان على حد سواء وذلك لاحتوائه على اهم عناصر النمو الا انه في نفس الوقت يعد وسطاً جيدا لنمو الاحياء المجهرية، اذ يعد الحليب من الاغذية سريعة التلف والتلوث بالاحياء المجهرية لاحتوائه على عناصر النمو لتلك الكائنات، يحتوي الحليب على 86% ماء و5% سكر و4% مواد دهنية 5% مواد بروتينية ومعدنية وفيتامينات (Jensen, 1995).

ان مواد الغش والمواد الحافظة التي تضاف الى الحليب تمثل نسبة الخطر على صحة المستهلكين وخصوصاً الاطفال، تستخدم المواد الحافظة لغرض حفظ الحليب واطالة عمر صلاحيته (TeMana,1995).

ان اخطر المواد الحافظة التي تضاف الى الحليب هي مادة الفورمالين التي تستخدم من اجل اطالة عمر الحليب وان اضافة الفورمالين بتركيز 0.1% يمنع تخثر الحليب لمدة عشرة ايام وعند اضافته بتراكيز 0.2-0.4% تختفي البكتريا المتجرثمة وبكتريا مجموعة القولون بعد 6-12 ساعة على التوالي (Neelam *et al.*, 2014).

يتسبب الفورمالين في العديد من الاثار الصحية الضارة على الجسم وينتشر بسرعة في العديد من الاعضاء مثل الدماغ، الكبد، الخصيتين ويمتص بسرعة في القناة الهضمية عند تناوله عن طريق الجهاز الهضمي او استنشاقة عن طريق الجهاز التنفسي لذا يعتبر من المواد الكيميائية الخطرة عند استخدامه كمادة حافظة. الفورمالين مادة شديدة السمية ويعتبر من المواد المسرطنة ويسبب ايضاً اضرار في الجلد وتصاب العين بنوع من الحساسية عند التعرض له بشكل مباشر ويؤدي استنشاقه الى تهيج الاغشية المخاطية للانف والتهاب في القصبة الهوائية وضيق في التنفس (Conolly, 2002). وقد حددت المواصفة القياسية العراقية المرقمة 608/3/2013 ان يكون الحليب ومنتجاته نظيفة وخالية من الفورمالين.

هناك عدة طرق تستعمل في الكشف عن الفورمالين في الحليب كاستخدام الحوامض او الكواشف اللونية ، إذ استخدم Harold (Harold and Kirk, 1981) طريقة الكاشف اللوني حامض الكروموتروبك (Chromotrobic acid) بمزجه مع ناتج تقطير الحليب تحت ظروف معينة والذي يعطي اللون البنفسجي الدال على وجود الفورمالين في الحليب. كما استخدمت طريقة مفاعلة الفورمالين مع محلول الايودين(I_2) المحضر بدقة وتسحيح وفر الايودين مع كميات معلومة من الكبريت ومن خلالها يحسب العدد الاصلي لمولات الفورمالين CH_2O في الحليب(Manual of Methods of Analysis of foods, 2015).

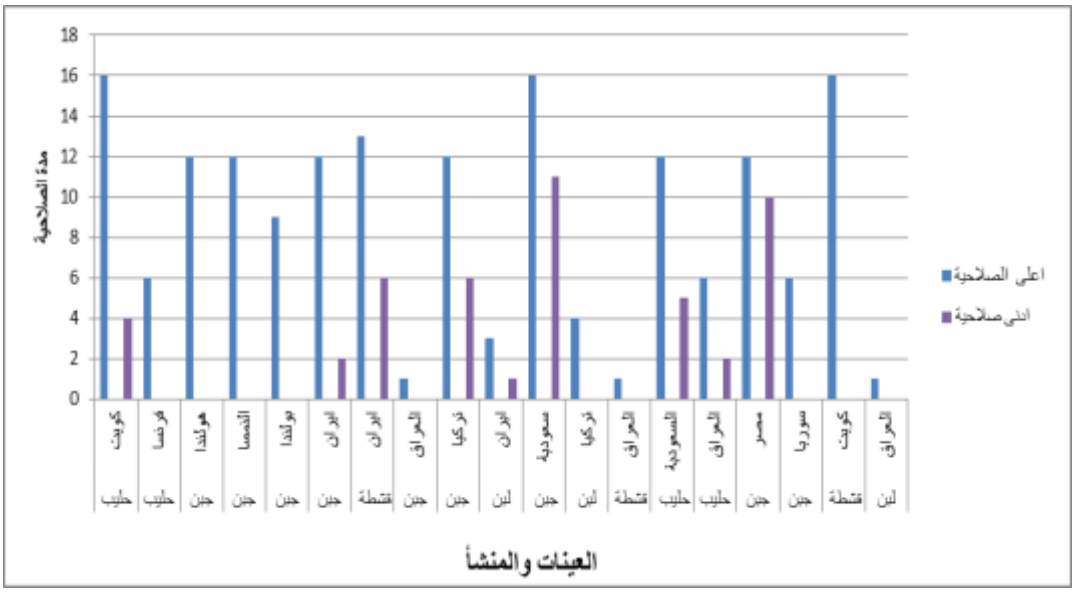
اما طريقة Hehner (Manual of Methods of Analysis of foods, 2012) فأعتمدت استخدام حامض الكبريتك الذي يعطي اللون البنفسجي عند تفاعله مع الفورمالين الموجود في الحليب حيث اعتمدت هذه الطريقة في هذا البحث وذلك لانها اعطت نتائج اكثر دقة بتطبيقها على العينات . يهدف البحث الى الكشف النوعي لوجود الفورمالين في عينات الحليب ومنتجاته والتي جمعت من الاسواق المحلية لمدينة بغداد حيث شمل البحث فحص وتحليل 76 عينة من الحليب ومنتجاته المحلية والمستوردة .

76 عينة من منتجات الالبان المحلية والمستوردة.

المواد وطرائق العمل

النمذجة

شمل البحث (76) عينة (حليب وأجبان) سحبت من الاسواق المحلية لمدينة بغداد للفترة من 4 –6 اشهر/2015 اعتماداً على المنشأ، غطت النمذجة جميع المناشيء المحلية والعالمية المتوفرة في الاسواق شكل (1) يوضح معلومات مفصلة عن العينات.



شكل (1) عدد العينات المحلية والمستورد

طريقة العمل

استخدمت طريقة **Hehner** (Manual of Methods of Analysis of foods 2012) في الكشف النوعي لوجود الفورمالين في الحليب. اخذ 2 مليلتر من الحليب في انبوبة اختبار واضيف اليه 2 مليلتر من حامض الكبريتيك H_2SO_4 (90%) الحاوي على كميات قليلة من كلوريد الحديديك بصورة بطيئة على جدار الانبوبة. و من ثم لوحظ تغير اللون وتثبيت النتائج.

كما استخدمت تقنية كروموتوغرافيا الغاز مطياف الكتلة GC-Mass لتأكيد الكشف النوعي لمادة الفورمالين في العينات بعد تهيئة العينة للفحص والتحليل وفق الظروف التحليلة الاتية:

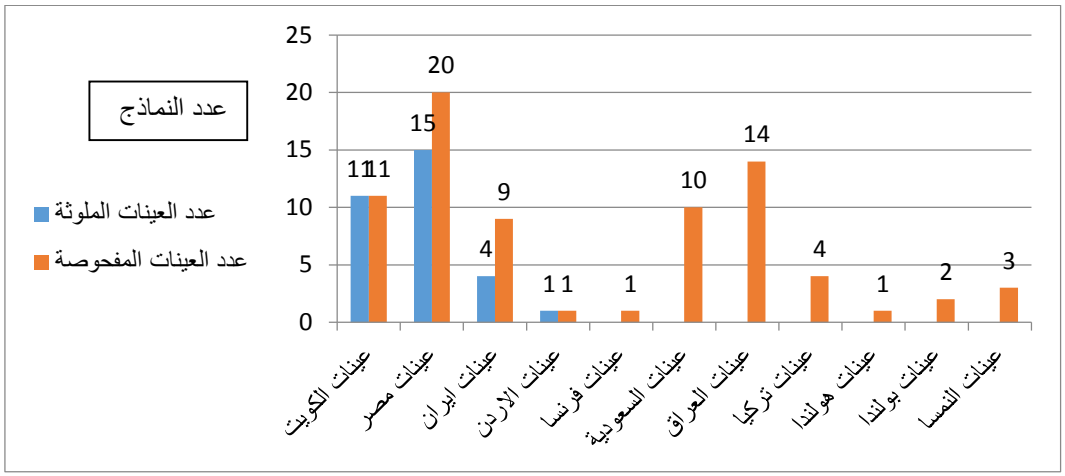
- Column : medium non-polar/ icn source 200 / transfer 250
- DB-5 ms
- Column oven: 30 – 80 / 0.5 C/min
- Injection Temp. : 250 ˚C

النتائج والمناقشة

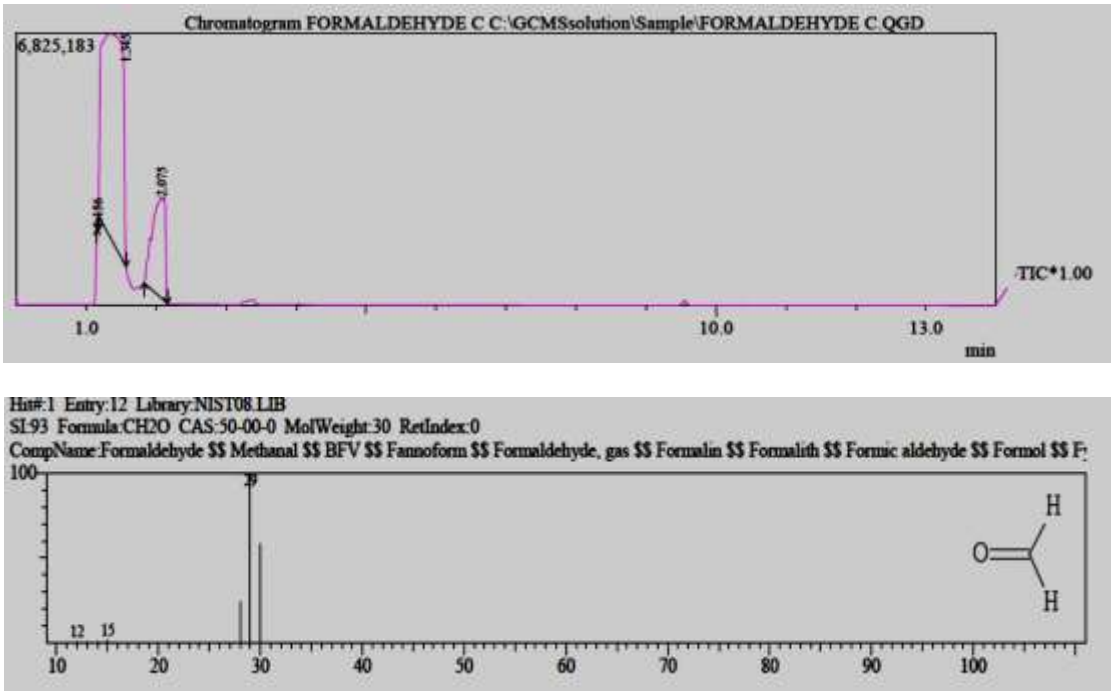
اشارت نتائج استخدام حامض الكبريتيك الى ظهور حلقة بنفسجية وهذا يدل على ان الاختبار موجب مقارنة مع ضابط السيطرة شكل (2). تعتبر هذه الطريقة حساسة جدا للتراكيز الواطئة من الفورمالين و لا يمكن استخدامها للكشف عن التراكيز العالية من الفورمالين.

أظهرت نتائج التحليل الموضحة في الشكل (3) تلوث 11 عينة حليب ذات منشأ كويتي و 19 عينة جبن ذات منشأ مصري و ايراني واردني بمادة الفورمالين، إذ يبين المخطط البياني ان أعلى نسبة تلوث كانت في عينات الجبن ذات منشأ مصري ، كما بينت النتائج تلوث عينة قشطة واحدة ايرانية المنشأ بمادة الفورمالين. اما نتائج تحليل الكشف النوعي باستخدام تقنينة GC–Mass فبينت وجود مادة الفورمالين في العينات الملوثة وشكل (4) يبين طيف GC–Mass لاحد النماذج الملوثة ، (المواصفة العراقية ،2013).

شكل (2) دليل الاختبار الموجب للعينات الملوثة مقارنة مع ضابط السيطرة



شكل (3) مخطط بياني يوضح العينات الملوثة بمادة الفورمالين حسب المنشأ



شكل (4) كروموتوغرام الغاز-مطياف الكتلة GC-Mass للفورمالين في عينة جبن مصري

ان وجود مادة الفورمالين في عينات الحليب ومنتجاته دليل على اضافة هذه المادة للاغراض التجارية والوصول الى أطول فترة نفاذ للصلاحية بالاضافة الى عدم جودة ونوعية الحليب او الاجبان من الناحية البيولوجية. هناك منتجات تثبت فترة صلاحيتها بين 6 – 12 شهر هذا مؤشر على ان طول مدة صلاحية المنتوج دليل على اضافة مادة الفورمالين لاطالة صلاحيته ووصوله الى المستهلك دون ان يتعرض للتلف.

عند اضافة حامض الكبريتيك لعينة الحليب الملوثة بالفورمالين فان الكازائين واللاكت البومين يعطي لون بنفسجي ،وذلك من خلال ظهور حلقة بنفسجية كدلالة على الاختبار الموجب مقارنة مع ضابط السيطرة شكل (2) ان نجاح هذه الطريقة تعتمد على وجود هاتين المادتين في الحليب اضافة الى ان هناك نوع من العلاقة الكمية بين كثافة اللون وكمية الكازائين واللاكت البومين في الحليب اضافة الى كمية الفورمالين الموجودة في الحليب.تعتبر طريقة هنر ذات خصوصية عالية اذ ان مادة الفورمالين هي الوحيدة التي تعطي اللون البنفسجي عند تفاعله مع حامض الكبريتيك وعدم تكون اللون البنفسجي مع باقي المواد مثل (AcetaldehydeParaldehyde , Benzaldehyde,) باستثناء مادة Vanillin التي تعطي لون بنفسجي مع الحليب وحامض الكبريتيك. اللاكتوز والكلوكوز والسكروز والنشأ وغيرها من العناصر المكونة للحليب لاتعطي ادنى استجابة لاختبار هنر.

أن سمية الفورمالين باقية فى الحليب والأجبان حتى وان كانت نسبة إضافة الفورمالين إلى الحليب ضئيلة جدا ، فقد تبين أن للأجبان المصنعه من حليب ملوث بما لا يزيد عن 0.008% فقط من الفورمالين تبقى مصدر خطر لمدة أربعة أيام بعد التصنيع. وكذلك فليس هناك من أمل فى زوال الخطر من الاجبان المصنعة من حليب ملوث بتركيز لا يزيد عن 0.1 – 0.02% فورمالين قبل شهرين من تخزينها تحت شروط خاصة .

وقد اعزى الباحثون (Mohit *et al.*, 2014) التأثير التثبيطي للفورمالين يعود الى ان ميكانيكية التأثير التي تمر بمرحلتين الاولى تكون في البداية وهي مثبطة للاحياء المجهرية في حين ان المرحلة الثانية تكون مبيدة او قاتلة إذ ان الفورمالين يؤثر في تكوين الجدار الخلوي والغشاء السايتوبلازمي والمواد النووية ويؤدي الى موت الخلايا او قتلها ولكن لوحظ ايضاً انه في بعض الحالات قد تتمكن بعض الخلايا من انتاج بعض الانزيمات التي لها القدرة على تحليل الفورمالين وتحويله الى غاز ثاني اوكسيد الكاربون وبالتالي تسترجع الخلية قدرتها على النمو بشكل طبيعي وبهذا يمكن استخدام مثل هذه الانزيمات في تعطيل مفعول الفورمالين او ابطاله وهذا مفيد في حالة الرغبة في تحليل الفورمالين قبل وصول الحليب او المنتج اللبني الى المستهلك او قبل التصنيع مباشرة (Saba, 2003).

المصادر

المواصفة العراقية الصادرة من وزارة التخطيط / الجهاز المركزي للتقييس والسيطرة النوعية (2013) :منتجات الالبان (الحليب المبستر والمعقم).IQS:608/2/2013.

Conolly, R. B. **(**2002). Dose Response for Formaldehyde-Induced Cytotoxicity in the Human Respiratory Tract., RegulToxicolPharmacol. Feb, 35(1), 32-43.

Harold, R. S.; Kirk, R. S. (1981), Pearson's Chemical Analysis of Foods.

Jensen, R. G. (1995). Handbook of MilkComposition. San Diego, CA: Academic Press, Inc.. Pages: 54,55,82,83.

Neelam, U.; Ankit, G.; Anil, K.; Darshan, L. G. and Richa, S. (2014). Preservation of Milk and Milk Products for Analytical Purposes: A Review Food Reviews International National Dairy Research Inst - I C A R] Publisher: Taylor & Francis

Manual of Methods of Analysis of foods (Milk and Milk Product).(2012) Food Safety And Standards Authority of Ministry of Health and Family Welfare Government India New Delhi.

Manual of Methods of Analysis of foods (Milk and Milk Product).(2012) Food Safety And Standards Authority of Ministry of Health and Family Welfare Government India New Delhi.

Mohit, K.; Jyoti, S.; Komal, S. and Sharma, D.K. (2014). Milk

Adultration: Methods of Detection &Remedial Measures International Journal of Engineering and Technical Research ISSN: 2321-0869, Special Issue.

Saba, F.E. (2003). Effect of Formaldehyde Treatment of Dietary Protein on Milk Production and Composition. M.Sc., Thesis, Faculty. Agriculture. Mansoura University. Egypt.

TeMana, K. K. (2009). Microbiological Risk Assessment of Raw Cow Milk. Food Standard, Australia New Zealand, 9-17.