كيمياء البان نظري

تركيب الحليب

الحليب الخام : هو الافراز اللبني الطازج الذيل يحصل علية من الحليب الكامل لحيوان سليم الخالي من اللبأ والمأخوذ خلال 5 ايام بعد الولادة و15 يوما قبل الولادة . ويعتبر من المواد الغذائية الأساسية لاحتوائه على العديد من المكونات الغذائية بكميات ونوعيات مختلفة والذي تتأثر مكوناته نتيجة العديد من العوامل الوراثية والبيئية المحيطة بالحيوان . ويعد الحليب وسطاً غذائياً جيدا لنمو الاحياء المجهرية التي تدخل اليه من خلال مراحل الانتاج والتصنيع والتعبئة والخزن والتسويق . وتعد بكتريا حامض اللاكتيك من اكثر الاحياء المجهرية التي لها القابلية للنمو جيدا في الحليب ومشتقاته لذا تتطور حموضة الحليب بعد عملية الحلب .

مكونات الحليب الرئيسية

1- الماء

الحليب هو الغذاء السائل الذي يحتوي على نسبة عالية من الماء تبلغ 87% وهو الوسط الذي تنتشر فيه مكونات الحليب الاخرى تكون اما مذابة او معلقة

اهمية الماء في الحليب

1- اظهار الحليب بالمظهر السائل وهذا له اهمية في التغذية بالنسبة للرضع حتى يسهل العمليات الهضمية .
2- يعتبر كوسط رئيسي ومهم في العمليات التصنيعية للإلبان مثلاً في صناعة الجبن ويسهل نقل انزيم الرنين لكافه بروتين الحليب مما يسهل عملية تجبنه
3- اكساب منتجات الالبان الصفات المطلوبة مثلاً في صناعة الجبن يعتمد قوام وتركيب الجبن على نسبة الماء الموجودة فيه .
4- الماء يعتبر البيئة المناسبة للتغيرات المايكرو بيولوجية والحيوية . فالبكتريا تحتاج الى وسط مائي للنمو لهذا فان الحليب يعتبر من انسب البيئات لنمو وتكاثر الميكروبات
5- مدة حفظ منتجات الالبان تعتمد على نسبة الماء فيها

الناتج	نسبة الرطوبة

القشطة	25 – 75%
الجبن	30 – 70 %
الزبدة	16 – 18 %
الحليب المجفف	3 – 5%
الدهن الحر	0.3 – 0.5 %

دهون الحليب : يعتبر دهن الحليب اهم مكوناته فهو يلعب دوراً اساسياً في الحليب ومنتجاته المختلفة واهم هذه الادوار ...

1- من الناحية الاقتصادية

يتم تحديد سعر الحليب على محتوياته من الدهن

2- الناحية التغذوية

يعتبر دهن الحليب كأي دهن اخر مصدر غني بالطاقة فالغرام الواحد يعطي 9 kilo calories . كمنا ان الدهن يحمل الفيتامينات الذائب فيه A D E K وايصالها للجسم للاستفادة منها في الاعمال الحيوية والنمو كما يحتوي دهن الحليب على كميات لابأس فيها من الاحماض الدهنية الاساسية هي الاحماض الدهنية غير المشبعة التي لا يستطيع الجسم تصنيعها واهمها حامض Linoleic C18 : 2 وحامض Linolenic C18 : 3 وحامض Arachidonic C20 : 4

3- النكهة

يلعب دهن الحليب دور مهم في نكهة وقوام منتجات الالبان مثل الزبدة والمثلجات و اللبنية و القشطة . كما وان من الناحية العملية تعتبر دهون الحليب الاساس في ظهور بعض النكهات غير المقبولة في الحليب ومنتجاته مثل التزنخ Rancidity والتزنخ التأكسدي Oxidative deterioration

4- الناحية الفزيائية

لدهن الحليب تأثيرات واضحة على الخواص الفزيائية للحليب ومنتجاته اذ يعمل على اكساب الصفات الفزيائية المرغوبة لمنتجات الالبان المختلفة مثلاً الاجبان المصنعة من الحليب الكامل الدسم او المعدل تتصف بقوام ونسجه جيدتين مقارنة مع مثيلاتها القليلة او الخالية من او تكون ذات قوام مطاطي خشن وقابل للتكسير في بعض الاحيان .

التسميات والتعاريف لدهن الحليب

اختلفت اراء المختصين بمجال او حقل دهن الحليب بالتسميات الخاصة به فعلى العموم تعرف الدهون
الدهون lipids بأنها استرات للحوامض الدهنية ومشتقاتها وهنالك تسميات اخرى للدهون وتعطي نفس المعنى السابق مثل fat , lipins , lipor وتمتاز اللبيدات بقابليتها للذوبان في المذيبات العضوية مثل الايثر الاثيلي والايثر النفطي وعدم قابليتها للذوبان او الامتزاج بالماء.

وتصنف الدهون بشكل عام الة ثلاثة اصناف وهي ..

1- الدهون البسيطة **Sample lipid**

وهي استرات الاحماض الدهنية مع كحولات مختلفة وهي تشمل الدهون **fat** والشموع **waxes** .

فالدهون هي عبارة عن استرات الاحماض الدهنية مع كليسرول تكون الاكثر انتشراً في دهن الحليب .

اما الشموع **Waxes** فهي استرات الاحماض الدهنية المشبعة او غير الشبعة طويلة السلسلة اذ تمتلك ذرات كاربون من (**14 - 36**) مع كحولات طويلة السلسلة من (**16 - 22**) ذرات كاربون وتوجد بكيمات قليلة جداً في الحليب .

2- الدهون المركبة **Compound lipids**

تتشابه الدهون البسيطة في تركيبها فيما عدا احتوائها على مركبات اخرى بالإضافة الى الكليسرول والاحماض الدهنية وتشمل **Phospholipids** و **glycolipids**

3- الدهون المشتقة

عبارة عن مواد يتم الحصول عليها من الدهون البسيطة او الدهون المركبة والتي تتصف بالصفات العامة للدهون وتشتمل هذه المجموعة من الدهون الحوامض الدهنية والكحولات والمواد الهيدروكاربونية وبعض القواعد النتروجينيه .

كذلك برز في حقل دراسة الدهون تسمية **fats** و **oils** والاستدلال الرئيسي بين هاتين التسميتين انهما دهون تتواجد بشكل طبيعي متصلب (شحوم) في درجة حرارة الغرفه او بشكل سائل (زيت) تحت نفس الظروف الحرارية الأن التمييز بين النوعين تمييز نسبي اذا ان غالبية الشحوم عبارة عن كتل لدنية **plastic masses** وان صلادة هذه الشحوم يعتمد على مدى احتوائها على الاحماض

الدهنية ذات درجة الغليان الواطئة بالإضافة الى تأثرها بدرجة حرارة المحيط فكل شحم يمكن ان يتحول الى زيت والعكس صحيح وان تعبير الزيت يشمل الزيوت النفطية والزيوت المعدنية وزيوت التزيين وزيت الوقود .

بالاضافة الي ذلك توجد العديد من المصطلحات الاخرى والتي لها علاقة بدهن الحليب مثل **Butter fat** والزبد السائحة **Butter oils** و **Milk fat** ودهن الحليب المجفف **Dry milk fat** و دهن الحليب المجفف اللامائي (السمن)

Anhydrous milk fat الان التسمية الشائعة والمفضل استخدامها دهون الحليب **Milk fat** او **Milk lipids**

تركيب دهن الحليب **Composition of milk fat**

الدهن في الحليب يتواجد بشكل حبيبات كروية صغيرة الحجم معدل قطره يتراوح بين **5 – 2** مايكرون اعتماد على صنف الحيوان . تتواجد هذه الحبيبات الدهنية بحالة مستحلب الدهن في الماء **Oil in water emulsion** وان سطح الحبيبات الدهنية مغطى بطبقة مدمصة **Adsorbed layer** تعرف بالغشاء المغلف للحبيبة الدهنية **Fat globule membrane** ويسمى غلاف بغلاف الحبيبة الدهنية وهذا الغشاء يحتوي على الفوسفولبيدات والبروتينات بشكل مرتبط ومعقد **lipoprotein complex** وهذا المعقد يساعد على تثبيت حالة الاستحلاب للدهن في الحليب وقيامه على الحفظ على فردية الحبيبات الدهنية وعلى هذا يتواجد دهن الحليب بثلاث حالات رئيسية مختلفة في الحليب وهي الحبيبات الدهنية والغشاء المغلف للحبيبات الدهنية ومصل الحليب

هنالك العديد من العوامل التي تؤثر على حجم الحبيبة الدهنية منها .. نوع الحيوان اذ يبلغ حجم الحبيبات الدهنية في حليب الجاموس 4.4 مايكرون والابقار 0,2 مايكرون حليب الجاموس المتوسط 3.9 – 5 مايكرون اما في حليب الابقار 4 – 3.3 M وحليب الماع 3.5 – 2.2 مايكرون

2 – السلالة مثلا ابقار الجرنسي حجم الحبيبات الدهنية اكبر من ابقار الجرسي

3 – العليقة والتغذية : العليقة الخضراء وكذلك العليقة المحتوية نسبة من الكسبة تعطي حليب يحتوي على حبيبات دهنية اكبر

4 – فصل الحليب (مرحلة الحلب) : مع تقدم مرحلة الحلب يقل حجم الحبيبات الدهنية

التركيب الكيميائي لدهن الحليب

1- المواد المتصوبنه Saponifiable matter

من الطرق السهلة المستعملة في تصنيف الدهون هي تلك التي تعتمد على قابلية المكونات على التصبن من عدمه .

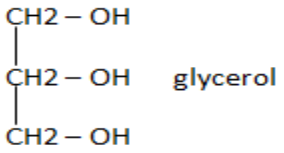
وتشمل الكليسيريدات الثلاثية والفوسفولبيدات وكذلك استرات الكلوليسترول cholesterol estrol وكذلك الحوامض الدهنية المرتبطة بالقاعدة تحسب من ضمن المواد المتصبنة

1 – الكليسيريدات الثلاثية وحوامضها الدهنية

Triglycerides _ fat acidc (Acylglycerol)

الكليسيريدات هي استرات الحوامض الدهنية مع الكليسيرول

الكليسيرول : هو عبارة عن كحول ثلاثي الهيدوركسيل يكون سائلاً زيتي القوام قابلا للامتزاج بالماء والكحول ويكون حلو المذاق وبتفاعله مع HNO3 او H2so4 المركزين يتحول الى كليسيرين (يستعمل في علاج امراض الشرايين والدورة الدموية)



اما بالنسبة للأحماض الدهنية الموجودة في دهن الحليب فتكون

1- الاحماض الدهنية المشبعة Saturated fatty acids

وهي سلاسل هايدروكاربون مستقيمة السلسلة غير متفرعة تنتهي بمجموعة كاربوكسل وتقسم الى ..

1- الاحماض الدهنية قصيرة السلسلة C4 – C6

2- الاحماض الدهنية متوسطة السلسلة C8 – C12

3- الاحماض الدهنية الطويلة السلسلة C14 – 18

وتمتلك الاحماض الدهنية قصيرة السلسلة طعم مميز وقوي عندما تتحرر بفعل انزيم اللايبيز في الحليب ومنتجات الالبان مسببة التزنخ التحللي . كما ترتفع الاحماض الدهنية القصيرة السلسلة في حليب المجترات مقارنة مع الحيوانات غير المجترة ارتفاع مستويات الاحماض الدهنية المشبعة قصيرة السلسلة في دهن الحليب وهو صفة مميزة له بينما الزيوت والدهون النباتية تحتوي على نسبة قليلة جداً منها

جدول (1) الحوامض الدهنية المشبعة الرئيسية في دهن الحليب

الحامض الدهني	الصفة التركيبية	نسبة	سائل يتطاير يذوب بالماء
Butyric	CH3(CH2)2COOH C4:0	3.6	سائل يتطاير يذوب
Caproic acid	CH3(CH2)4 COOH C6:0	2.3	سائل يتطاير قليل الذوبان
Caprylic acid	CH3(CH2)6 COOH C8:0	1.1	صلب قليل الذوبان والتطاير
Capric acid	CH3(CH2)8 COOH C10:0	3.1	
Lauric acid	CH3(CH2)10 COOH C12:0	2.9	
Myristic acid	CH3(CH2)12 COOH C14:0	0.06	
Palmitic acid	CH3(CH2)14 COOH C16:0	0.8	
Stearic acid	CH3(CH2)16 COOH C18:0	11.2	

2- الحوامض الدهنية غير المشبعة Unsaturated fatty acids

وهي الاحماض الدهنية التي تحتوي عل اصرة مزدوجة واحدة او اكثير وان عدم التشبع يؤدي الى خفض درجة الانصهار لذا تكون جميع الاحماض الدهنية غير المشبعة سائلة على درجة حرارة الغرفة ويؤدي ادخال الاصرة المزدوجة في تركيب الحامض الدهني الى ايجاد احتمالين للتشابة اوالتناظر isomerism هما Cis (متناظر) او trans(متقابل) بالنسبة للاحماض الدهينة فان Cis هو الشائع في الطبيعة

وفي حالة وجود اكثر من اصرة مزدوجة واحدة

ففي حالة عدم وجود مجموعة مثلين CH3 تفصل بين اصرة مزدوجة واخرى يطلق على الاصرة المزدوجة Conjugated double bound

CH = CH – CH = CH

اما اذا كانت مجموعة المثلين تفصل بين اصره واخرى فيطلق عليها الاصره المزدوجة non – conjugated double bound

جدول (2) الاحماض الدهنية غير المشبعة الرئيسية في دهن الحليب

الحامض الدهني	الصيغة التركيبية	النسبة
Olic acid	CH3 – (CH2)7 – CH = CH – (CH2)7 COOH	C18 : 1 29.8

C18 : 2 2.4	CH3 (CH2) CH = CH – CH2 CH = CH – (CH2)7 COOH	Linoleic acid
C18 : 3 0.8	CH = CH – (CH2)7 COOH CH3 – CH – CH = CH – CH3 – CH = CH – CH3 – CH = CH – (CH2)7 - COOH	Linolenic acid

جميعها توجد بحالة سائلة وغير قابلة للتطاير او الذوبان بالماء . تشكل الاحماض الطيارة 12.875 % من مجموع كليسيريدات الحليب ولها اهمية في نكهة وطعم منتجات الالبان ومن العوامل التي تؤثر على الاحماض الدهنية في الحليب هي تغذية الحيوان وطبيعة الغذاء المقدم للحيوانات . فاذا احتوت العليقة على نسبة عالية من الاحماض الدهنية فان نسبة هذه الاحماض ترتفع في الحليب . اما اذا كانت الابقار بحالة تغذية سيئة بحيث لا تفي العليقة باحتياجات البقرة لغرض الادامة والانتاج فأنها تستعين بالشحوم المترسبة في اجسامها لغرض تخليق دهن الحليب المنتج مما يؤدي الى انخفاض ملموس في نسبة الاحماض الدهنية القصيرة السلسلة والطيارة وزيادة في نسبة الحوامض الدهنية الطيارة اضافة الى زيادة حالة عدم التشبع في الدهن كذلك من العوامل التي تؤثر على خواص دهن الحليب

1- جنس الحيوان

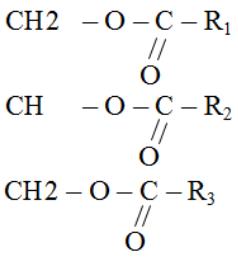
يختلف تركيب الدهن وخواصه من حيوان الى اخر فأبقار الجرسي يحتوي حليبها على نسبة عالية من الاحماض الدهنية الطيارة الذائبة بالماء مقارنة مع ابقار الفريزيان او الايرشاير

2 – دروة الحلب Lactation period

في بداية فصل الحليب ترتفع نسبة حامض البيوتريك بعدها تبدأ بالانخفاض التدريجي وعلى العكس وعليه فان درجة انصهار دهن الحليب تكون منخفضة في بداية دورة الحلب وبعدها تزداد تدريجياً هذا بالإضافة الى تأثير كمية الغذاء ونوع العليقة (قد ذكرت سابقاً)

الكليـــــسيريدات الثلاثية

تمثل 97 – 98 % من اللبيدات الكلية في حليب معظم اجناس اللبائن وهي استرات ثلاثية للاحماض الدهنية مع الكليسيرول . وممكن ان تكون جميع الاحماض الدهنية المؤسترة مع الكليسيرول متشابهة او اثنان منها متشابهة او واحد فقط غير متشابهة . وتكون الاحماض الدهنية مشبعة او غير مشبعة



هنالك انواع مختلفة من الكليسيريدات الثلاثية اعتماد على كثافة وموقع الاحماض الدهنية المؤسترة مع الكليسيرول . ففي حالة وجود نوع واحد من الاحماض الدهنية في المواقع الثلاثية تعرف بالكليسيريدات الثلاثية البسيطة simple triglycerides مثل Tributyrin او كليسيريدات ثلاثية مختلطة mixed triglycerides بسبب وجود انواع مختلفة من الاحماض الدهنية المختلفة في اطول السلسلة ودرجة عدم التشبع . وتتركب الكليسيريدات الثلاثية من 12.5 % كليسيرول و 85 % احماض دهنية . وعادة توجد الاحماض الدهنية المشبعة في الموقع الاول بينما غير المشبعة في الموقع الثاني والثالث وكذلك الاحماض الدهنية قصيرة السلسلة في الموقع الاولى والثالث مما يسهل مهاجمتها بواسطة انزيم اللايبيز .

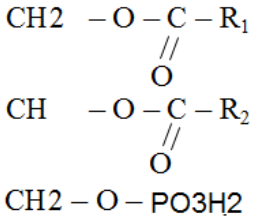
الكليسيريدات الثنائية Diglyccrndey

تتراوح نسبتها في دهن الحليب من 4.9 – 0.3 . وتكون ناتجة من التخليق غير الكامل للبيدات في داخل الضرع او نتيجة التحليل الجزئي للكليسيريدات الثلاثية .

الكليسيريدات الاحادية :- نسبتها 0.04 % في دهن الحليب وتحتوي على جزئية واحدة من A.A مرتبطة مع الكليسيرول ويزداد امتصاص الاحماض الدهنية القصيرة او المتوسطة السلسلة بفعالية اكبر عندما تكون بشكل كليسيريدات احادية مقارنة بالإحماض الدهنية الحرة . وهذا مهم في هضم اللبيدات من قبل الاطفال الرضع اللذين لهم قابلية محددة في هضم اللبيدات بسبب غياب الاملاح الصفراء .

الفوسفولبيدات Phospholipids

تمثل اقل من 1% من اللبيدات الكلية في الحليب وهي تلعب دوراً مهما في غلاف حبيبة الدهن . ولها وظائف بنائية ولا تخزن كميات كبيرة وتسمى بهذا الاسم



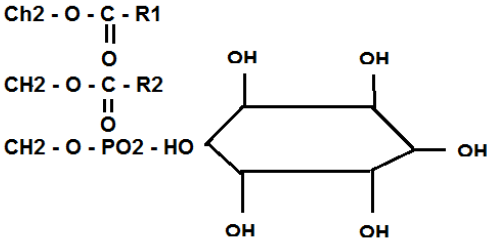
لاحتوائها على عنصر الفوسفور الذي يوجد على هيئة حامض الفوسفوريك وتحتوي على حامضين دهنيين مرتبطين بواسطة اواصر استيرية بجزيئة كليسيرول يكون الحامض الدهني على ذرة الكاربون الاولى مشبع ($C_{18} - C_{16}$) اما الحامض الدهني على ذرة الكاربون الثانية يكون غير مشبع عادة يكون Oleic C_{18} : 1 اما مجموعة الهيدروكسيل على ذرة الكاربون الثالثة ترتبط بها حامض الفوسفوريك لينتج منه حامض phosphatidic وعلى الرغم من وجودها بنسب قليلة في الحليب الانها تلعب دوراً مهما في دهن الحليب وتوجد بشكل اساسي في غلاف حبيبة الدهن وهي مسؤولة عن الطعم المتأكسد في الحليب ومنتجاته وهي مصدر جيد لخزن الاحماض الدهنية والكولين المهم في الجهاز العصبي ولها اهمية صناعية في تكوين الرغوة عند فرز الحليب كما تمنع انفصال الدهن اثناء الخفق وذلك لأنها ذائبة في الماء والدهن لذا تعتبر ذات خاصية مهمة في قابلية ثبات مستحلب الدهن وان نسب وجود الفوسفولبيدات يختلف بحسب المنتج اذ يوجد 33% من الفوسفولبيدات في الحليب الفرز بينما 66 % من الفوسفولبيدات في القشطة الا ان النسبة الاعلى تكون في الحليب الخض الذي يعطي الطعم المرغوب لهذا المنتج وتشمل ..

1- اللسيثينات Lecthins

يعرف بالفوسفاتيدل كولين Phosphatidyl cholins اذ ترتبط به القاعدة النتروجينية Choline $HO - CH_2 - CH_2 - N^+ (CH3)3$ وهو عبارة عن مادة شمعية بيضاء وهو سريع التأكسد عندما يتعرض للضوء او الهواء ويصبح لونه اسمر ويذوب بالمذيبات العضوية وغير ذائب في الاسيتون . ويوجد بكميات قليلة جداً في الحليب ويتوزع بشكل متجانس بين الدهن والحليب الفرز وهو المسؤول عن الطعم المميز للحليب الخض . كما يكون مسؤول عن الطعم السمكي الذي يلاحظ في بداية مرحلة اكسدة الدهن في الزبدة او الحليب الكامل الدسم المجفف بسبب التحلل والاكسدة .

الفوسفو تيديل اينوسيتول Phosphatidyl Inositol

يوجد بكميات قليلة في الحليب وفيه مجموعة Inositol تتأستر مع حامض الفوسفوريك في ذرة الكاربون الثالثة من الكليسرول ويوجد في معقد الفوسفولبيدات ما يزيد من قابلية ذوبان الفوسفاتيديل ايثانول امين ووجود الاحماض الدهنية غير المشعبة يزيد من حساسيتها للأكسدة .



السفينجوميلينات Sphingomyelins

تحتوي على حامض الفوسفوريك وتحتوي على مركب سفنكو سين Sphingosine وكذلك يسمى 4- Sphingenine ولا تحتوي على الكليسرول ويوجد كذلك في الدماغ والانسجة العصبية وكذلك في اغشية الخلايا النباتية والحيوانية .

$$CH3 – (CH2)12 – CH = CH – CHOH – CH (NH2) CH2OH$$

Sphingosine

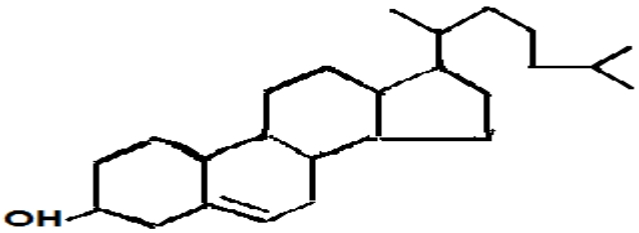
المواد غير المتصبنة :

وهي تلك المواد التي لا يمكن تصبنها بالقلوي ألانها تكون ذائبة في الايثر والايثر الابترولي . لا الصابون لا يكون ذائب بالايثر ويمكن فصلها من خليط الدهن بواسطة الاستخلاص مع المذيبات العضوية بعد التصبن للدهن وهي تشمل الكيتونات ، الهيدروكاربونات ، والكحولات ، السيترولات ومنها الكولسترول والفيتامينات

الذائبة بالدهن واهمها هي الستيرولات .

ستيرولات الحليب Milk sterols

يعتبر الكولسترول Cholesterol الستيرول الرئيسي في الحليب وصيغته التركيبية (C22H45OH) وتركيبة الكيمياوي



ويوكون محتواه من الحليب منخفض به مقارنة بالأغذية الاخرى مع ذلك يعتبر من المركبات الاساسية لدهن الحليب ويقع عادة في غلاف حبيبة الدهن ويكون اما بشكل حر او مؤستر اذ يشكل 85 – 90 % منه بشكل حر اما الجزء المتبقي يكون بشكل مؤستر وان اهم وظائفه الفسلجية كونه عامل واقي لمادة العصب كما يعتبر مصدراً للاحماض الصفراء Bileacid وبعض الهرمونات ومنها الجنسية كما يعتبر مصدراً لفيتامينات D3 .

1 - وان تعرض الحليب للأشعة فوق البنفسجية وبكمية مناسبة يؤدي الى زيادة ملحوظة في فيتامين D3 وذلك عند تعرض الجلد لأشعة الشمس وهو ضروري لانه يساعد على امتصاص الكالسيوم والفسفور .

الفيتامينات الذائبة بالدهن

2 - فيتامين A : يختلف محتوى الحليب بفيتامين A اذ يقل في الحليب الفرز مقارنة مع الحليب الكامل الدسم كما تزداد نسبته خلال مرحلة اللبأ 30 مرة اكثر من الحليب الطازج كما يتأثر بواسطة انواع العلف حيث يزداد بتناول العلف الاخضر او السايح في الشتاء كما تزداد نسبته في الصيف مقارنة بحليب الشتاء .

وهنالك نوعين من فيتامين A في الحليب هي Retionl A1 و Dehyolro A2 retionol

ويشتق فيتامين A من المركب المسمى ببيتا كاروتين (حامل فيتامين A) وهي المسؤولة عن اللون الاصفر لدهن الحليب .

3 - فيتامين E التوكوفيرولات tocopherol

يوجود بنسبة اعلى في حليب الابقار مقارنة مع حليب الام وكذلك يزداد تركيزه في حليب الصيف مقارنة مع حليب الشتاء كذلك في اللبأ يكون اكثر في الحليب الاعتيادي ويعتبر مانع اكسدة قوي .

4 - فيتامين K : تكون نسبته منخفضة في كل من حليب الام والابقار ويلعب دور مهم في التغذية ويوجد على نوعين K1 و K1 .

الخواص الطبيعية لدهن الحليب

1 – ان درجة انجماد دهن الحليب تتراوح ما بين ١٥ – ١٩ م بينما درجة الانصهار تكون ما بين 28 – 36 م .

2- معامل الانكسار

ان المبدأ الاساس في تقدير معامل الانكسار يعتمد على اساس ان السوائل الشفافة لها القابلية على انحراف الموجات الضوئية وان مقدار الانحراف عبارة عن خاصيه ثابته لذلك السائل او تلك المادة الصلبة ويقدر معامل الانكسار باستعمال Abbe Rafractometer ويكون مقدار معامل الانكسار على درجة حرارة 40 م هو 1.4578 وهذا الرقم اقل مما تتصف فيه الشحوم والزيوت الاخرى .

3 – رقم التصنبن Saponification number

هو عدد ملغرامات KOH اللازمة لتصبن غم واحد من الدهن ويتراوح هذا الرقم بين 22 – 242 متوسط 228 .

4 – الرقم اليودي Iodine number

عدد غرامات اليوم التي تمتص من قبل 100 غم من الدهون تحت ظروف معينة . ويستخدم هذا الرقم لقياس كمية الاحماض الدهنية غير المشبعة او قياس درجة عدم التشبع ويبلغ في دهن الحليب 26 – 38 % متوسط 33 % .

5 – رقم ريجارت – ميشيل Reichert Meissl number

عدد مليليترات من محلول قاعدي 0,1 ع اللازمة لمعادلة الاحماض الدهنية الطيارة القابلة للذوبان في الماء .

وهذا الثابت يكون عالي نسبيا اذا يقوم هذا الثابت بتقدير حامض البيوتريك بشكل رئيسي مع شيء من حامض Caproic (CO) ويتروح بين 17 – 35 .

6 – رقم بولنسكي Polenske number

عدد مليلترات من محلول قاعدي 0.1 ع اللازمة لمعادلة الاحماض الدهنية الطيارة غير القابلة للذوبان في الماء وهذا الرقم يقوم بقياس الحوامض الدهنية C8 - C10 والتي تكون غير قابله للذوبان بالماء نسبيا. ويتراوح الرقم ما بين 1.2 – 2.4.

التلف Deterioration

1 – التزنخ Rancidity

تتعرض دهون الحليب الى بعض التغيرات منتجة طعوم ونكهات غير مرغوبة وسبب هذه التغيرات هو تأثير الانزيمات المتخصصة بتحليل الدهون مائياً وظهور النكهة التزنخيه Rancidity flaver نتيجة لتراكم بعض انواع الحوامض الدهنية الحرة بتراكيز كافية . وهذه التفاعلات البايوكيماوية تنتج في العادة نتيجة افعل نظام اللايبيز Lipase system في الحليب وهذا الاصطلاح يدل على وجود اكثر من انزيم لايبيز في الحليب او ما يسمى lipase Multiplicity وعادة ظهور النكهة المتزنخة تغير صفه غير مرغوبة في بعض منتجات الالبان وتقلل من القيمة الاقتصادية للمنتج في حين بعض منتجات الالبان مثل الاجبان وبعض الحلويات التي تحتوي على الحليب تتميز صفاتها المرغوبة باحتوائها على الطعم المتزنخ

ان التحلل الدهني Lipolysis يحدث على الطبقة السطحية لمستحلب الدهن في الماء oil / water inter face ان هذه الحالة الفريدة من نوعها تعني وجود عوامل اخرى مهمه في فعالية نظام اللايبيز .من هذه العوامل

. مقدار المساحة السطحية المتوفرة

. مقدار نفاذية المستحلب

. نوعية الكلسيريدات المستعملة

. الحالة الفزيائية للمادة الاساس Substrate (صلده ، سائلة او سائلة صلدة)

. اضافة لدرجة الرج لوسط التفاعل

بعض العوامل الحقلية وتطور طعم التزنخي

1 – التزنخ السريع Spontanians rancidity

لوحظ بان حليب افراد بعض قطعان الماشية يكون اكثر عرضة للتزنخ بشكل سريع ويسمى هذا الحليب بانه حليب متزنخ طبيعياً او الحليب سريع التزنخ . اذ ان الحليب الطبيعي تكون عملية التحلل الدهني بطيئة حتى لو حضن لفترة طويلة مالم يعرض الى بعض المعاملات الفزيائية

او الميكانيكية التي تعمل على تنشيط اللايبيز فيه

. اما الحليب السريع التزنخ فلا يحتاج الى مثل هذه المعاملات . ان عملية تبريد الحليب الى ١٥ – 20 م بعد عملية الحلب مباشرة يؤدي الى سرعة تزنخ الحليب وان التبريد الى 3 – 7 م او رفع درجة الحرارة الى 30 – 37 م لا توقف عملية التزنخ وتعتبر هذه الصفة في انتاج الحليب صفة وراثية ولتخفيف هذه الظاهرة يخلط الحليب السريع التزنخ بالحليب الطبيعي بنسبة 1 : 5

2 – الغذاء Food : لغذاء الحيوان تأثير مهم من الناحية العملية على تزنخ الحليب فقد وجد ان العلف الاخضر المرعي يؤدي الى مقاومة الحليب للتزنخ في حين ان العلف الجاف وكذلك العليقة المركزة ذات النوعية الرديئة (التي لا تفي باحتياجات الجسم من الطاقة) وكذلك العلائق التي تحتوي على نسبة عالية من الكاربوهيدرات تساعد على ابراز هذه الصفة (التزنخ)

3 – فترة الحلب Lactaion period

في مرحلة الحلب المتقدمة غالبية الابقار تعطي حليباً ذو صفة تزنخية خاصة في حالة الابقار ذات الفترة الانتاجية الطويلة . كما ان حلب الحيوانات ذات الانتاج المنخفض يكون اكثر حساسية للتحلل التلقائي مقارنة مع حلب الحيوانات ذات الانتاجية العالية .

4 – مرض التهاب الضرع Mastitis

الاصابة بهذا المرض يزيد من قابلية الحليب للتزنخ

5 – دورة الشبق Estrous cycle

يزداد نشاط انزيم اللايبيز خلال هذه الفترة بسبب التخلخل في التوازن الهرموني (يزداد هرمون الاستروجين)

6 – مكائن الحلب الانبوبية Pipeline milkers

استخدام مكائن الحلب الانبوبية الاتوماتيكية تزيد من صفة التزنخ بسبب تكوين رغوه نتيجة تحريك الحليب بالأنابيب ودمجه مع الهواء مما يعجل عملية التزنخ

توزيع نظام اللايبيز في الحليب Distribution of milk lipases

توصلت البحوث بصورة لا تقبل الشك الى وجود اكثر من انزيم لايبيز في الحليب . وان معظم انزيمات اللايبيز المتحررة من الخلايا cell Free liposes تتواجد بشكل مرتبط بجزيئات معقد الكازين اذ تكون مرتبطة بأجزاء من α – casein و B K – casein, – casein ويعتقد ان انزيمات اللايبيز يرتبط بجسيمات الكازين Casein micellco وكذلك مع الكازين الذائب Soluble casein وهذا الترابط يعطي حالة من الثبات للانزيمات . وقسم من انزيمات اللايبيز يكون مرتبط ببقايا الخلايا الحية Cell debris . وتكون انزيمات اللايبيز في كلا نوعي الارتباط مختلفة عن بعضها . كما يوجد جزء من اللايبيز مرتبط lipoprotein ويسمى Lipoprotein lipase وليس له اهمية في ظهور صفة التزنخ

تنشيط نظام اللايبيز في الحليب Activation of milk lipase

1 – التحريك agitation

تحريك الحليب يزيد من سرعة تحليل الدهن في الحليب مثل الاهتزاز الخض , الضخ , الخفق كما ان تكوين الرغوة بسبب التحريك يحفز تحلل الدهون مائيا بسبب تحطم الحبيبات الدهنية وزيادة المساحة السطحية ثم دنترة مواد الغلاف . كما يحدث التصاق وثيق بين نظام اللايبيز والمادة الاساس المنشطة كما ان عملية الرج والتحريك تؤديان الى نفاذ Diffusion الانزيمات الى المنطقة الوسطية بين الدهن والماء Oil / water inter face وبالنتيجة مهاجمة الدهن محررة الحوامض الدهينة التي تغادر المنطقة بمجرد تحررها .

2 – التجنيس Homogenizations

2 – تأثيره اشد من عملية التحريك والرج اذ ان تجنيس الحليب على درجة 37.7 او 54.4 م (يكون الدهن بحالة سائلة) يؤدي الى تزنخ الدهن الحليب خلال الخزن لفترة قصيرة جداً كما ان لفترة التجنيس والضغط المستخدم من العوامل التي تساعد على زيادة نشاط انزيم اللايبيز بسبب تحطم الحبيبات الدهنية وزيادة المساحة السطحية التي تزيد من تعرض الدهن لنشاط الانزيم

3 – التذبذبات في درجات الحرارة Thermal manipulation

يحدث تنشيط لانزيم اللايبيز عند الارتفاع و الانخفاض بدرجة الحرارة وكثرا ما تحدث هذه الظاهرة بشكل عفوياً عند اضافة حليب الصباح الدافي (30 م) الى الحليب المسائي المبرد من اليوم السابق ونبريد الخليط مجدداً قبل ارساله الى معامل الالبان . وبهذا يتزنخ الحليب قبل المباشرة بتصنيعه . وهنالك نظريات تفسر كيفية تنشطها .

نظام اللايبيز في الحليب نتيجة التغاير (التذبذب) بدرجات الحرارة منها .

أ – الحصول على نسبة مناسبة من الكليسيريدات الذائبة والكليسيريدات الصلبة .

ب – زيادة في نفاذية غلاف الحبيبة الدهنية مهيئة الظروف للانزيمات لغرض الوصول الى المادة الاساس

ج – اعادة توزيع الكليسيريدات في الحبيبة الدهنية بحيث تتجة الكليسيريدات القابلة للتحلل المائي الى الطبقة الوسطة بين الدهن والماء Oil / water inter face اضافة الى ذلك فان تجميد الحليب الخام ورفع حرارته الى ٤ م يؤدي الى تنشيط الانزيمات المحللة للدهن و ان مقدار النشاط يزداد بتكرار هذه العملية اكثر من مرة . و ان التجميد البطيء يؤدي الى زيادة نشاط نظام اللايبيز مقارنة بالتجميد السريع .

٤– التنشيط الكيمياوي Chemical Activation

لغرض الحصول على فعالية لأنزيمات اللايبيز يتطلب وجود ايونات موجبة ثنائية Bivalent cations فقد وجد ان اضافة cacl2 يزيد من التحلل الدهني كما وجد ان

هرمون بيتوسين Pitosinيزيد من نشاط اللايبيز . وكذلك هرمون داي اثيل ستلبسترول Diethyl stilbesterol

وكذلك وجود بعض البروتينات مثل Pesudoglobulin و Euglobulin و Lactalbumin و Blood serum albumin وكذلك Bovine plasma albumin وكلوريد الزئبق جميعها تسبب في تنشيط نظام اللايبيز

تثبيط نشاط نظام اللايبيز Inhibition of lipase

1 – المعاملات الحرارية : من العوامل الرئيسية لتثبيط نشاط الانزيم فالعلاقة بين الوقت ودرجة الحرارة من العوامل الاساسية لتثبيط كامل للانزيم . فقد وجد ان تسخين الحليب على 80 م لمدة 20 ثانية كافية للقضاء على نشاط انزيم اللايبيز في الحليب .

في حين ان معاملة الحليب على 68 م لمدة 20 ثانية لوحظ ان الانزيم يستعيد نشاطة بعد 3 ساعات من الخزن (درجة اقل من 60 م) وان البسترة تثبط فعالية نظام اللايبيز بنسبة 90 % كما ان لنسبة الدهن في الحليب تأثير واقي نسبياً في حماية اللايبيز حيث وجد ان الحليب الكامل يتطلب معاملة حرارية اكبر من الحليب الفرز لغرض الوصول الى نفس النسبة في التثبيط

الدرجة المثلى بنشاط الانزيم 40 – 50 مْ

2 – التثبيط بواسطة الضوء والاشعاع الايوني

Inhibition by light and Ionizing Irradiation

نظام اللايبيز حساس للضوء اذ وجدا ان تعرض الحليب الى ضوء الشمس لفترة 10 دقائق تثبيط اللايبيز بنسبة 40 %

وان تعرض الحليب الى الاشعة فوق البنفسجية ultraviolet يؤدي الى تثبيط نظام اللايبيز فيه .

وان موجة الاشعاع الطيفي القصيرة (4300 A انكستروم)

والاشعاع الايوني Ionizing Irradiation بمقدار 6,6 * 10^4 كان لها تأثير كبير في تثبيط نشاط اللايبيز مقارنة بالمعاملات الحرارية .

3 – التثبيط الكيمياوي Chemical inhibition

المعادن الثقيلة لها تأثير مثبط لنشاط انزيم اللايبيز مثل الحديد النحاس والكوبلت النيكل الكروم المغنيسيوم المنغنيز وقت معاملة الحليب الفرز الخام مع 4 – 20 جزء بالمليون من النحاس لمدة 15 دقيقة بدرجة حرارة الغرفة يسبب فقد 7 17 % اما نشاط الانزيم اما 5 جزء بالمليون بدرجة 37 % لمدة ساعة واحدة يفقد الانزيم 99 % .

4 – Ph : الاس الهيدروجيني الامثل للانزيم 7 – 8 وان الزيادة او النقصان يؤدي الى التأثير على فعالية الانزيم .

خصائص نظام اللايبيز Properties of milk lipase

صفات لايبيزات الحليب

1 – التخصص Specificity

هنالك اربعة انواع من التخصص

A – الصفة التخصصية بين الكليسيريدات Intermolecular specificity

B – التخصص بين الاحماض الدهنية المختلفة في نفس الموقع من اكليسيريد (1 او 3)

C – التخصص الموقعي (للموقع 2 او الموقع 3)

مثلا التخصص للموقع الثاني مقارنة بالموقع (1) و (3) والعكس صحيح

D – الصفة التخصصية النوعية Stereospecific specificity

وهي امكانية نظام اللايبيز التفضيلية في التفريق بين الموقع الاول والثالث عندم يرتبطان بنفس الحامض الدهني .

2 – Ph الامثل ph optimum

الانزيمات المختلفة تتصف بنشاط اكبر ضمن حدود Ph معين وان هذا النشاط الاقصى ضمن حدود هذا الـ Ph او في هذه المنطقة يسمى بالحالة المثلي للاس الهيدروجيني Ph optimum

ويكون Ph الامثل 7 – 8 . وان انزيمات اللايبيز حساسة بشكل كبير للتطرف في قيم Ph وحتى بالنسبة للمدى الذي يقع فيه Ph الامثل والتي يفترض ان تكون فيه الانزيمات اكثر ثباتاً الا ان فترة الحضن والظروف التي يمر بها الانزيم اثناء

العمليات التحضيرية قد تؤثر على نشاط الانزيم تحت ظروف Ph كما لوحظ ان حضن الانزيم على Ph معين مع فقدان المادة المتفاعلة Substrate قد يؤدي الى اتلاف الانزيم او فقدان نسبة من فعاليته .

3 – الحرارة الظاهرية الملائمة

الانزيمات هي عوامل مساعدة بايوكيمياوية تشترك في التفاعلات الكيمياوية وان رفع درجة الحرارة يساهم بطريقتين اما يسرع في التفاعلات او يثبط من فعل الانزيم . اذا ان درجة الحرارة المثلي تتغير نتيجة عوامل معينه منها نوع المحلول النظم وتركيزه Type and strength of buffer القوة الايونية نوع المادة الاساس Substrate .

مثلاً ان الدرجة المثلى الظاهرية انظام اللايبيز في الحليب هي بحدود 37 م لدهن الحليب و الكليسيريد الثلاثي tributyrin . فقد وجد انه في حالة دهن الحليب فان هذه الدرجة 37 م تكون مناسبة عن Ph 8.9 و 6.6 اما بالنسبة Tributyrin تكون مناسبة عن Ph 8 و 6.6 .

4 – ثباتيه الانزيم Stability of lipase

ثباتيه الانزيم تتأثر بعدة عوامل منها الـPh ودرجة الحرارة مقدار المادة الاساس فترة الخزن .

الاكسدة الذاتية للدهون Autoxidation Of Milk Fat

الاحماض الدهنية غير المشبعة تكون مركز تفاعلات تأكسدية مما يسبب انتاج طعم زيتي , معدني , شحمي . حيث ان الاصرة المزدوجة من الاحماض الدهنية غير المشبعة هي مركز تلك التفاعلات مما ينتج بيروكسيد الذي عندما يتحلل يعطي الديهايدات وكحولات وهذه الالديهايدات تعطي كيتونات هيدروكسيلية .

$$CH = CH + O_2 \longrightarrow CH - CH \longrightarrow 2H - C = O$$

ميكانيكية الاكسدة الذاتية Mechanism Of Autoxidation

الخطوة الاولى في الاكسدة الذاتية للحوامض الدهنية غير المشبعة واستراتها هي تكوين الجذر الحر Free radical . وان الجذر الناتج هو الاساس في سلسلة التفاعلات اللاحقة في استمرارية الاكسدة الذاتية . اذ يبدأ التفاعل بسلب ذرة

هيدروجين H من مجموعة α-methylene المانحة للأصرة غير المشبعة (معادلة 1) .

$$CH_2 - CH = CH - CH_2 \xrightarrow{-H} CH^{\cdot} - CH = CH - CH_2 \longleftrightarrow CH_2 - CH = CH - CH^{\cdot}$$

(معادلة 2)

ان الجذر الحر الناتج يكون قلقا ويتم تثبيته ذاتيا بالرزونانس Resonance (اي بان جزيئة الجذر الحر يكون اكثر من مركب واحد نتيجة لتوزيع الالكترونات على ذرة الكاربون) وان هذا الجذر الحر يتفاعل مع O_2 مكونا جذور حرة تحتوي على البيروكسيد (2) . (المعادلة 2)

$$CH^{\cdot} - CH = CH - CH_2 \xrightarrow{+O2} CH(oo^{\cdot})\ CH = CH - CH_2 .....$$

$$CH = CH - CH - CH_2 \xrightarrow{+O2} CH = CH - CH\ (oo^{\cdot}) - CH_2$$

ان هذه البيروكسيدات المتكونة ذات قابلية للتفاعل مع حوامض دهنية غير مشبعة اخرى لتشبيع البيروكسيدات وتكوين الهيدروبيروكسيد وان ذرة H المستعملة في الهايدروبيروكسيد تسلب من مجموعة α-methylene المتاضمه للأصرة غير المشبعة في حامض دهن ي اخر وبذلك تكون قد كونت جذور حرة جديدة كما هو الحال في المعادلة التالية (معادلة 3) .

1- $CH(oo^{\cdot})CH = CH - CH_2 + CH_2 - CH = CH - CH_2$ $CH(ooh) - CH = CH - CH_2 + CH^{\cdot} - CH = CH - CH_2$

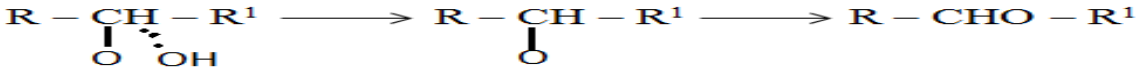
2- $CH = CH - CH(oo^{\cdot}) - CH_2 + CH_2 - CH = CH - CH_2$ $CH = CH - CH(OOH) - CH_2 + CH^{\cdot} - CH = CH - CH_2$

وهذه المعادلات تتعلق بحامض Oleic ونلاحظ ان الحامض له مجموعتين من α-methylene متاضمتين للأصرة المزدوجة غير المشبعة تنتج جنائس (نظائر)

مختلفة للهايدروبيروكسيدات اما في حالة الحوامض غير المشبعة ذات الاواصر المتعددة وغير المترافقة فأن هناك افضلية لمجموعة α-methyl التي تقع في الموقع الوسطي مابين الاواصر غير المشبعة . ونلاحظ ان حامض Linoleic يعطي ثلاث جنائس للهايدروبيروكسدات في حين ان حامض Linolenic يعطي ستة جنائس للهايدروبيروكسيدات وذلك نتيجة مهاجمة ذرة الكاربون (11) و (11 و 14) في الحامضين المتكونين وعلى التوالي

نواتج عملية الاكسدة :-

ام الهايدروبيروكسيدات المتكونة عبارة عن مركبات قلقه و سريعة التحلل . ونواتج تحللها هي الالديهايدات Aldeyhed المشبعة وغير المشبعة وان الميكانيكية المقترحة تتضمن شق الهايدروبيروكسيدات وتكوين الجذر الالكوكسيلي alkoxyl radical والذي ينشطر عن طريق Carbon to carbon fission مكون الالديهايدات .



(1) (2) (3)

ومن النواتج الاخرى التي تم التعرف عليها هي بعض الكيتونات غير المشبعة وبعض الكحولات المشبعة وغير المشبعة وبعض الهايدروكاربونات المشبعة وغير المشبعة اضافة الى شبيهات الالديهايدات Semidalhydes .

مضادات الاكسدة Antioxidants :-

هي جزيئات ترتبط بسهولة مع ذرة H الذي تهبها الى الجذور الحرة للأحماض الدهنية او جذور البيروكسي الحامض الدهني والذي يطرد الهيدروجين من الاحماض الدهنية الاخرى لتكوين جذور حرة اخرى والجزيئات المضادة للأكسدة ثابتة ويحتوي الحليب ومنتجاته العديدة من مضادات الأكسدة . ومن هذه المواد التوكوفيرولات او مايطلق عليها فيتامين E وكذلك بروتينات الحليب مثل الكيزين مضاد فعال للأكسدة من خلال ربطة مع النحاس وكذلك حامض الاسكوربيك الذي يوجد بتركيز منخفض في الحليب . اذا كان بتركيز عالي مع النحاس ويحول النحاسيك cu^{+3} الى نحاسوز مما يختزل O الجزيئي الى بيروكسيد الهيدروجين مما يؤكسد اللبيدات في غلاف الحبيبة الدهنية . كذلك مجاميع (-SH) الناتجة في المعاملات الحرارية للحليب وهناك مضادات اكسدة صناعية مثل

Butylated , B-hydroxy anisole , hydroxy toluene

تضاف الى منتجات الالبان ضمن تحديدات قانونية .

البروتينات

تعتبر البروتينات في الاغذية بشكل عام المصدر الرئيسي للحوامض الامينية التي تحتاجها الخلية لغرض النمو و الاستمرارية في الحياة .

وتعرف البروتينات بانها عن مواد نتروجينية معقدة التركيب وذات اوزان جزيئية عالية تحتوي على عنصر (O_2 , N , H , C) وفي بعض الاحيان الكبريت والفسفور . وتعتمد القيمة الغذائية للمادة البروتينية على مصدر ذلك البروتين . ويحد ذلك من محتواه من الاحماض الامينية الاساسية essential amino acid فالبروتينات الحيوانية تعتبر غنية بالإحماض الامينية الاساسية مقارنة بالبروتينات النباتية التي ينقصها في كثير من الاحيان حامض اميني واحد او اكثر .

الاحماض الامينية الاساسية :-

(Leucine , valine , phenyl alanine , threonine , tryptophane , Lysine , methionine isoleucine)

وهذه الصفة تجعل الحليب مادة لتدعيم مصادر الحبوب وتحسين قيمتها الغذائية .

نقسم الاحماض الامينية حسب المجموعة الطرفية R-group الى احماض فعالة واحماض غير فعالة .

Hydrophobic

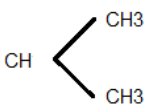
nonpolarكارهه للماء

Glycine

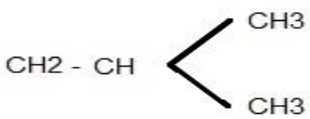
H

Alanine

CH_3

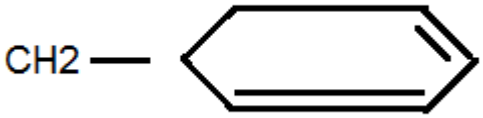


Valine

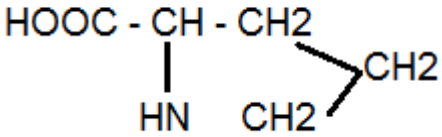


Leucine

Phenyl alanine



Proline



Hydrophilic

polar

Cysteine

$CH_2 – CH_2$

Cystine -

$CH_2 – S$

-

CH_2 S

Methionine CH_2

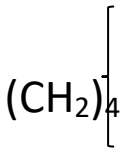
$– CH_2 – S – CH_3$

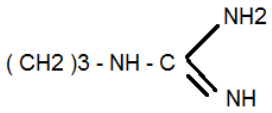
Serine CH_2

– OH

Threonine

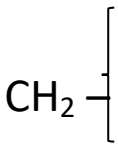
Lysine





Arginine

Aspartic acid



Glutamic

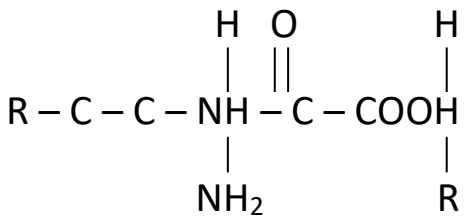
وتسلك الاحماض الامينية سلوك امفوتيري حيث تسلك مجموعة الكاربوكسيل كحامض ومجموعة الامين كقاعدة .

واهب – كحامض

مستقبل – كقاعدة

يحتوي مجموعة امينية واحدة ومجموعة كاربوكسيلية واحدة ويطلق علية ثنائي البروتونات ثنائية القطب diprotic بسبب ان في حالة تشبع .

بالبروتونات فأنه لا يستطيع ان يأخذ اكثر من بروتين لتشبعه اي المجموعة الامينية تأخذ بروتون و المجموعة الكاربوكسيلية تأخذ البروتون الاخر .



وترتبط الاحماض الامينية مع بعضها لتكوين الاصرة الببتيدية

مثال ارتباط اربعة احماض امينية مع بعضها

Giy , Alanine , Ser , Phe

كازينات الحليب

تعتبر الكازينات البروتينات الرئيسية في الحليب حيث تكون 80% من مجموع المركبات البروتينية في الحليب . وتتواجد بشكل معقد داخل جسيمات تدعى بالجسيمات الكازينية Casein micelle وتتكون هذه الجسيمات من وحدات بروتينيه عديدة مرتبطة بالكالسيوم على شكل كازينات الكالسيوم اضافه الى وجود فوسفات الكالسيوم . فوسفات المغنيسيوم وايونات السترات .

واهم مكونات الكازين هي ..

α_s - casein	% 55 – 50
B - casein	% 30 – 25
K - casein	% 15 – 12
ɣ – casein	%3

وتعرف الكازينات

عباره عن مجموعة البروتينات التي تحتوي على مركبات فوسفورية ويترسب عند اضافة الحامض الى الحليب الفرز في Ph. 4.6 وعلى درجة حرارة 20م.
ويمكن ان تترسب الكازينات على درجة اقل من 20 م لكن لا يحصل الترسيب بصورة كاملة . وان اضافة الحامض تؤدي الى تحول ايونات الكالسيوم المرتبطة بالكازينات وفوسفات الكالسيوم الغروية الداخلة في ارتباط الكازينات مع بعضها البعض الى الحالة المتأينة وبشكل ذائب تنفصل عن البروتينات التي تترسب بدورها بسبب حصول حالة التعادل الايوني لجزيئاتها isoelectric point حيث ان محصلة الشحنة التي تحملها كازينات الحليب وفي Ph الطبيعي للحليب 6.8 هي الشحنات السالبة والتي تتعادل بإضافة كمية معينة من حامض HCL

وتقسم الكازينات الى ..

1- كازينات الفا اس α_s – casein

وتعتبر البروتين الرئيسي في الحليب حيث تكون 55% من مجموع الكازين الكلي . وتتكون من سلسلة ببتيدات معقدة . وتتألف من 199 حامض اميني وزنها الجزيئي 23.600 دالتون

وتحتوي الجزيئة على ثماني مجاميع فوسفاتية تتواجد كليا على شكل phosphomonoesters مرتبطة بالحامض الاميني Serine في الجزيئة وتتركز سبعة منها في المنطقة التي تتصف بالصفة الحامضية وهي المنطقة الواقعة بين الحامض الاميني 42 و 80 وتعتبر هذه المنطقة اكثر المناطق احتواء على شحنات سالبة . ومن الصفات المهمة الاخرى لهذا الجزء الكازيني احتواء الجزيئة البروتينية على نسبة ٩% من مجموع ١٩٤ A.عالية من الحامض الاميني Proline موزعة بشكل متجانس على طول السلسلة البروتينية وله دور كبير في منع تكوين الهيئة الحلزونية للجزيئات البروتينية اي تمنع تكوين

α – helix ومن الخواص الاخرى لهذا الجزء الكازيني هو افتقاده للحامضين الامينيين cysteine (SH) و cysteine (-S-S)

ومن الجدير بالذكر هنالك اربعة بروتينات من الكازينات α_s تختلف عن بعضها في منشأها الجيني تسمى ..

α_s – casein A , α_s – casein B , α_s – casein C , α_s – casein D

تختلف عن بعضها في محتواها من الاحماض الامينية . ومن اهم صفات - α_s casein حساسيتها العالية للترسيب بوجود تراكيز قليلة من أيونات الكالسيوم (10 – 20 مليمول G كالسيوم)

ومن الطرق الاخرى التي تؤدي الى ترسيب كازينات الحليب اذ يمكن ترسيب الجسيمات الكازينية بأكملها مع محتوياتها من الكالسيوم والفوسفات والاملاح الاخرى وذلك بتعريض الحليب الى قوة الطرد المركزي العالي وفي درجة حرارة 37م وفي هذه الحالة تبقى نسبة من لكازين غير الجسيمي (الذائب) في الوسط دون ان تترسب وتقدر نسبتهُ بحوالي 5 – 20 % من الكازين الكلي

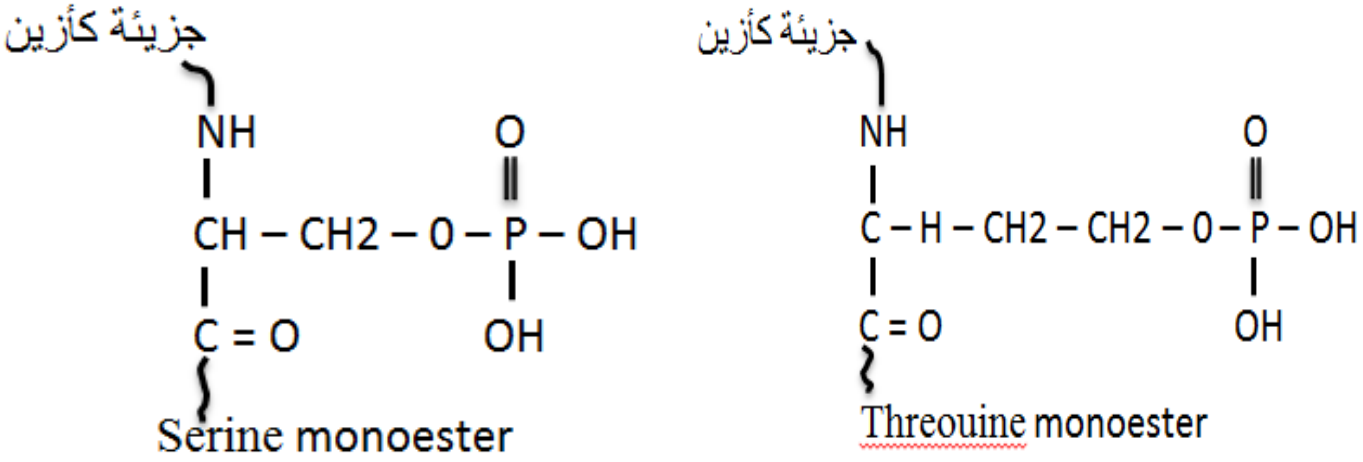
كذلك يمكن ترسيب كازينات الحليب بطريقة استخدام الترسيب الملحي Salting out وفي درجة 2 م ومن عيوب هذه الطريقة انها تسبب في ترسيب نسبة ضئيلة من بروتينات الشرش مع الكازين . وهنالك الطريقة الانزيمية التي يمكن ان يحضر بها الكازين بإضافة انزيم الرنين وما شابة من الانزيمات . ويحصل في هذه الطريقة على كازين متصلب ويعتبر من اصعب انواع الكازينات اذابة في الماء من الناحية الصناعية

وتتصف الجزيئات الكازينية باحتوائها على نبسه عالية من الحماض الاميني proleine مقارنة بالبروتينات الاخرى

الفوسفات في الجزيئات الكازينية :

تتواجد الفوسفات في الجزيئات الكازينية بشكل مرتبط عن طريق اواصر الاسترات ester linkages مع مجاميع OH . التابعة للحوامض الامينية Threonine , serine وان هذه الاسترات يمكن ان تكون على شكل O- monoester كما هو الحال في الاواصر التي تربط الفوسفات بجزيئة α_s – casein او Diester كما هو الحال في الاواصر التي تربط الفوسفات بجزيئات B – casein

الاواصر الفوسفاتية في الجزيئات الكازينية



المواد الكاربوهيدراتية في الجزيئات الكازينية

الكازين الكلي يحتوي على نسبة قليلة من المواد الكاربوهيدراتية تقدر بـ 0.31% ومصدر هذه المواد الكاربوهيدراتية glucasamine galaetose و

Sialic acid (N – acetyl meuramic acid) وتتركز المواد الكاربوهيدراتية كلياً في K – casein وتبلغ نسبتها 2 % من وزنه

المواد الكبريتية في الجزيئات الكازينية

تبلغ نسبة المواد الكبريتية 0.87 % في كازينات الحليب ويعتبر الحامض الاميني methionine هو المصدر الرئيسي للمواد الكبريتية في الكازينات يلية cysteine

ولا يوجد cysteine في الكازينات تحت الظروف الاعتيادية .

ويعتبر K – casein البروتين الرئيسي الذي يجهز هذا الحامض الاميني لكازينات الحليب

كازينات بيتا B-casein

تبلغ نسبته 30 – 35 % من الكازين الكلي في الحليب ويعتبر ايضاً من مجموعة phosphoprtotein . وبالرغم من كونه حساس لأيونات ca الانه لا يترسب كلياً في تركيز ca الذي يترسب فيه α_s – casein ويتكون في سلسله ببتيدات واحدة ويحتوي 209 حامض امين ويحتوي على 5 اجزاء من الفوسفات (استرات Serine)

وزنه الجزئي 24,500 دالتون وهو غير ذائب بدرجة حرارة الغرفة في وجود ايونات الكالسيوم . ولكن ترسيبه يعتمد على درجة الحرارة (بعكس α_s – casein). B-casein اذ يذوب في درجة 1 م حتى في تركيز اعلى من 400 مليمول من الكالسيوم الايوني

كابا كازين K – casein

يشكل هذا البرونين 13 % من الكازين الكلي في الحليب . وله دور كبير في استقرار الجي الكازينيه ومن اهم صفاته .

1- يذوب بتراكيز عالية من الكالسيوم وفي الدرجات الحرارية الاعتيادية ولهذا يلعب دور في استقرار الجسيمة الكازينينه casein micelle
2- يعطي الثباتيه على الكازينات الاخرى الداخلة في تركيب الجسيمة الكازين ومنع ترسيبها بوجود ايونات الكالسيوم
3- يعتبر هذا الجزء الكازيني البروتين الرئيسي الحساس لعمل انزيم الرنين حيث يحتوي على اصره حساسة جداً (phe105 – 109 met) للتحلل الانزيمي يؤدي تحللها الى فقدان قابلية الجزيئة للمحافظة على ثبات الجسيمات الكازينية
4- هو الكازين الرئيسي الوحيد الذي يحتوي على اواصر كبريتية (cystrine – SH - cystine s – s) تقدر حوالي 2 مول
5- يعتبر هذا الكازين هو البروتين الوحيد الحاوي على مجموعة كاربوهيدراتيه تقدر نسبتها 2 % منه
6- يحتوي على بعض المجموعات الفوسفاتية وتقدر بمجموعتين ويوجد منه نوعين K – casein A و K – casein B

تحتوي جزيئة K – casein على 169 حامض اميني بوزن جزيئي 19,00 دالتون ان انزيم الرنين يؤدي الى تحلل الاصرة الببتيدية التي تربط الحامض الاميني phenylalanine (105) في الجزيئه الكازينية والحامض الاميني Methionine في الموقع (106) منتجة بذلك ما يلي

أ- Para – K – casein
هو الجزء الواقع بين الطرف الاميني (N - terminal) في جزيئة K – casein وحتى الحامض الاميني 105 (phenylalanic) وهو حساس للكالسيوم حيث يترسب بتراكيز ca الموجود طبيعياً في الحليب وزنه الجزيئي 12,27 دالتون

ب- Glycomacropeptide يقع بين الطرف الكاربوكسيلي (c - terminal)
في جزيئة K – casein ابتداء من الحامض met (106) وهي نهاية الجزيئة وهو غير حساس للكالسيوم وزنه الجزئي ٦,٨٠ دالتون ويحتوي على جزء كاربوهيدراتي يدعى sialic acid ولم يعرف دورة في عمل جزئية الكابا كازين . ولكن من المعروف انه يضف شحنات السالبة للجزيئة الكازينيه مسببا في ذلك زيادة الفه هذه الجزيئة للمحيط المائي Hydrophilicity

الجسيمات الكازينيه Casein micelle

ان حوالي 80 – 90 % من الكازينات تتواجد في الحليب على شكل جسيمات غروية معلقة كروية الشكل وزنها الجزيئي 30×10^7 او 10^9 . تتكون هذه الجسيمات من ارتباط عدد من كريات اصغر حجماً قطر الواحدة منها 10 – 20 مليمايكرون من خلال جسور فوسفات وسترات الكالسيوم الناتجة من تداخل وحدات كازينية يقدر عددها 25 – 30 جزيئة

اما الجزء المتبقي من كازينات الحليب (10 – 20 %) يدعى باكازين الذائب soluble casein التي توجد على شكل وحدات كازينية صغيرة احادية وتترسب الكازينات الذائبة اسوة بالجسيمات الكازينية بسبب وصولها الى نقطة التعادل الكهربائي

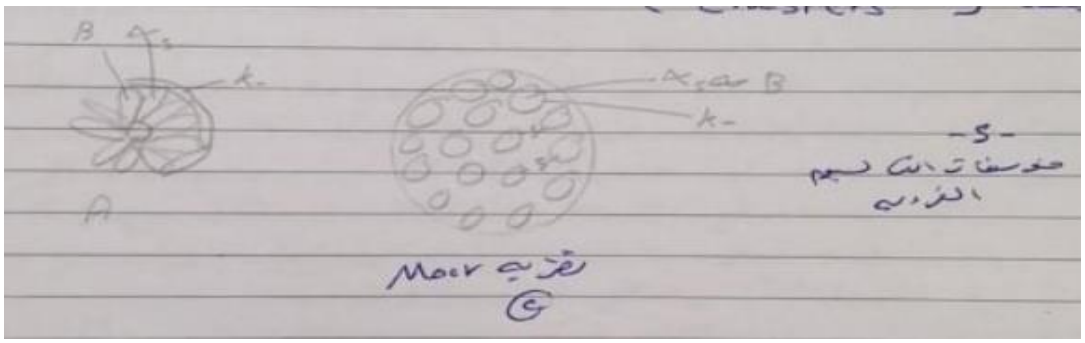
كما يتحول قسم من الكازين الجسيمي الى كازين ذائب خصوصاً B – casein و K – casein وعند درجة 8 م

وهنالك حالة من التعادل بين الكازين الغروي والكازين الذائب وتتأثر حالة التعادل بشكل ملحوظ بالتغيرات التي تحدث لأملاح الحليب اضافة الى تأثير درجة الحرارة . حيث تتغير النسب لكل نوع على حساب الجزء الاخر . بالإضافة الى ان زيادة ايونات الكالسيوم يؤدي الى زيادة نسبة الكازين الجسيمي وانخفاضه يؤدي الى العكس .

نظرية تركيب الجسيمة الكازينية

لقد افترضت نظريات عديدة لتركيب الجسيمة الكازينية وتصنف هذه النظريات بشكل عام الى نوعين

1- النظريات التي تعتمد في اساسها على ان الجسمية الكازينية تتكون من جزء مركزي (Core) والذي تكون منه جزيئات α_s – casein و B – casein متداخلة مع بعضها وبأبعاد متشابها وبشكل مستقر وتحيط بها جزيئات K – casein على شكل غطاء (coar) مكونه في النتيجة اشكال عنقودية او كروية مجتمعة مع بعضها البعض (Clusters)



2- النظريات التي تعتمد وجود الجسيمات الكازينية بشكل مفتوح ومكونة من وحدات ثانوية من كل الجزيئات الكازينية مجتمعة مع بعضها البعض ومثال عليها نظرية Moor .

ان ما يدعم النظرية الاولى هو تناسب كمية الكابا كازين العكسية مع حجم الجسيمة الكازينية حيث ثبت علمياً ان الجسميات الكازينية الصغيرة تكون فيها نسبة

$\frac{k-casein}{B-casein+ \alpha s - \text{casein}}$ اكبر من الجسيمات الاكبر حجما

هنالك ما يدعم النظرية الثانية والمثال على ذلك تأثير انزيم carboxypeptidase A (وزنة الجزيئي 40,00 الف دالتون)

على مكونات الجسمية الكازينية حيث ان لهذا الانزيم القابلية على تحليل الاحماض الامينية في الطرف الكاربوكسيلي (c - terminal) لكل انواع الكازينات في الجسيمة الكازينية دون حدوث اي تمزق او تغير في هيئة الجسمية الكازينية مما يؤكد انفتاح هذه الجسميات وسماح للأنزيم للدخول و العمل على المكونات الكازينية في الجسمية

عام 1973 جمع الباحثون Slattery و Evard اساس النظريتان اعلاه وقدما نظرية جديدة تعتمد على تكون الجسيمة الكازينية من وحدات كازينية ثانوية (subunits) تحتوي على خليط كل الكازينات بحيث يكون الجزء غير المحب للماء (apolar) في كل وحدة متجه لداخل الجسيمة الكازينية تاركه ورائها الجزء المحب للماء (polar) على الطبقة السطحية للجسيمة الكازينية

وعلى هذا الاساس تكون جزيئات كابا كازين K – casein مغطية لحوالي $\frac{1}{5}$ سطح الجسمية الكازينية على شكل يقع في وسط كل subunit على الجسيمة وتكون جزيئات α – casein و B – casein الجزء المتبقي من سطح الجسيمة الكازينية .

ونظراً لوجود مناطق محبة للماء في كل وحدة من الوحدات الكازينية subunit فان تكوين الجسيمة الكازينية لا يصبح متناسق باتجاه واحد ولهذا تتخلل هذه الوحدات المتداخلة المتقاربة فرغات تسمح لحركة جزئيات كازينية او انزيمات من خلالها

ان ظهور معظم K – casein على الجزء الخارجي من للجسيمة الكازينية في هذه النظرية هو الذي يعلل استقرار الجسيمات الكازينية وعدم تقارب هذه الجسيمات مع بعضها البعض مما يعطي نظاماً مستقراً في الحليب وذلك يسبب وجود مجاميع غير محبة للماء والتابعة K – casein على الطبقة الخارجية

والتي تمنع من تقاربها مع بعضها البعض ان هذه الوحدات الكازينية المتداخلة subunit تتخللها في الارتباط اواصر فوسفات وسترات الكالسيوم وبنسبة حوالي 8 % من وزن الجسيمة الكازينية والتي تعطي الجسمية ثباتاً واستقرار اكثر

بروتينات الشرش whey proteins

المقصود بالشرش هو الجزء المتبقي من الحليب بعد ازالة الكازين اما بالطريقة الحامضية فعند إذ يطلق علية بالشرش الحامضي acid whey او بالطريقة الانزيمية فعندها يطلق على الشرش بالشرش الحلو Sweet whey وهنالك اختلافات بين النوعين فالشرش الحلو يحتوي على نسبة اعلى من الاحماض الامينية وبعض الببتيديات الناتجة عن تحلل الكازين . اما الشرش الحامضي يحتوي على نسبة اعلى من Ca ويعتبر الشرش ضمن البروتينات الكروية globular protein اما الكازينات فيعتبر من ضمن البروتينات الخيضة_ fibrous protein وتمثل بروتينات الشرش 20 % من بروتينات الحليب

1- بيتا لاكتو كلوبيولين B – lacto globulin

هو البروتين الرئيسي في الشرش ويبلغ نسبتة 12 % من البروتين الكلي للحليب ويتكون من 162 حامض اميني . وتحتوي الجزيئة الواحدة من هذا البروتين على مجموعة Sulfhydryl واحدة في الموقع 106 ومجموعتين من disulfide تقع الاولى بين الحامض الاميني 66 و 160 والثانية بين 121 و 119 .

ونقطة التعادل الكهربائي isoelectric point لهذا البروتين في (Ph 5.1 – 5.6). ويوجد على شكل ثنائي الجزيئ Dimer ومن الصفات المهمة التي يمتاز بها هو تأثره الجزئي والسريع بدرجات الحرارة عالية (65 م° فما فوق) وحدوث عملية denaturation لها اذ تحدث تغيرات في الصيغة التركيبية للجزئية البروتينية تؤدي الى انفتاح الجزيئة وتعرض المجاميع الفعالة فيها للوسط مثل مجاميع SH والمجاميع غير المحبة للماء Hydrophobic ونتيجة للمعاملة الحرارية تتعرض هذه الجزيئات لجملة من التفاعلات فيما بينها مكونة مجاميع متداخلة كبيرة تؤودي الى ترسيبها وخاصة عند نقطة isoelectric point . كما يحدث تفاعل بين K – casein و B – lactoglobuline من خلال اواصر disulfide bond

الفا لاكتالبيومين α – lactalbumin

يشكل 3.5 من بروتين الحليب يتواجد هذا البروتين في Ph الحليب الاعتيادي 6.6 على شكل احادي الجزيئ monomer ولكن في Ph اقل من soelectric point فانه يدخل في تفاعلات مع جزيئات اخرى من هذا البروتين منتجا انواع من polymers ويلعب هذا البروتين دورا مهما في تكوين الانزيم المسبب في تخليق اللاكتوز lactose

$$udp - galactose + glucose \xrightarrow[lactalbumin,Mn(2)]{galactoyl\ transferate} lactose + udp$$

وان جميع انواع حليب اللبائن المختلفة التي تحتوي على سكر اللاكتوز لابد وان تحتوي على هذا البروتين . ويحتوي على اربع مجاميع *disulfides bond*

البومين فصل الدم *Blood serum albumin*

لا يعتبر هذا البروتين من بروتينات الحليب بسبب عدم تكونه داخل الاجهزة الافرازية للحليب ويعتقد انه ينتقل من الدم الى الحليب بواسطة الاوعية الدموية وتبلغ نسبته

ويحتوي على مجموعة *sulfhydryl* واحدة اضافة الى 17 مجموعة *disulfide* ضمن الجزيئة الواحدة . وترتفع نسبته في حالة الاصابة بمرض التهاب الضرع

البروتينات الوقائية *Immune globulins*

هي بروتينات ذات اوزان جزيئية عالية وتعمل على اعطاء المناعة للحيوانات ضد الامراض للحيوانات الصغيرة الى ان تتمكن هذه الحيوانات من انتاج مثل هذه المركبات بنفسها وهنالك ثلاثة انواع من هذه البروتينات هي *IgA , IgG , Igm* ويحتوي على نسبة من الكاربوهيدرات لذا يعتبر من مجموعة *Glycoproteins*

البروتيوز – ببتون *proteose – peptone*

لا يترسب هذا البروتين عند معاملة بروتينات الشرش بدرجات الحرارية العالية (95 مْ لمدة 20 دقيقة على *Ph* 4.7) لكن يترسب في محيط يحتوي على 12 % من حامض الخليك الثلاثي الكلوريد (*Trichloro acetic acid . TCA*) وتبلغ نسبته 4 % من مجموع بروتينات الحليب تقريباً

وتمتاز باحتوائها على مواد كاربوهيدراتية وفوسفاتية لذا تصنف ضمن *phospho glyco proteins* وتحتوي على كميات قليلة من الاحماض الامينية الحلقية وكميات

عالية نسبياً من الحامضين *Asparticaid* و*Glutamic* ومن خواصها تقلل الشد السطحي في الوسط الذي يحتويها

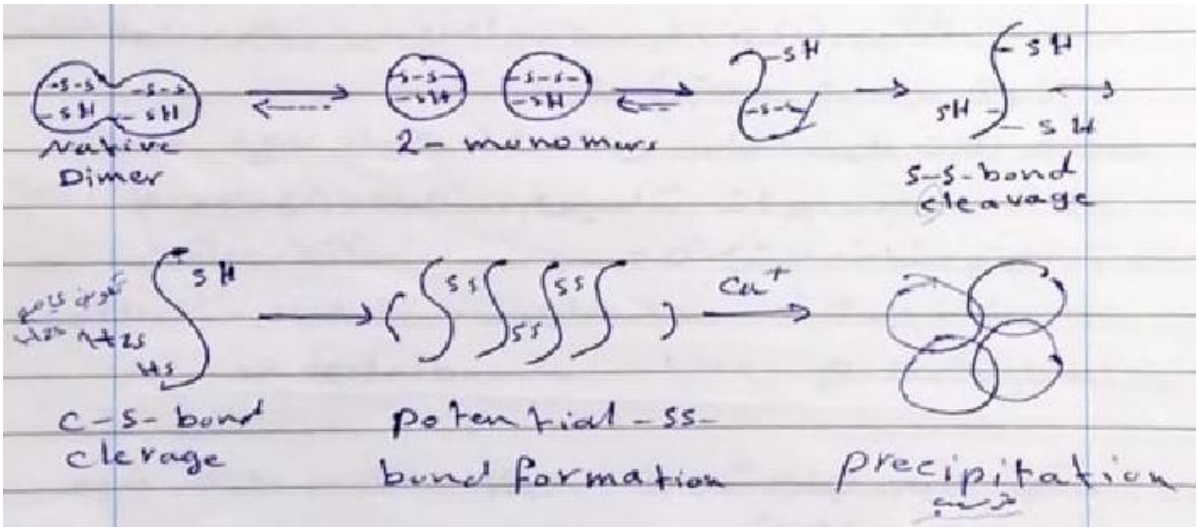
البروتينات الثانوية في الشرش minor – proteins

توجد بكميات قليلة جداً ولها فعالية ضد عمل الاحياء المجهرية anti – bacterial acticn مثل Trans ferrin و lacto ferrin ويمتازان باحتوائها على جزيئتان من الحديد وهما من نوع glycoprotein ويلعب lactoferrin دور مهم في تثبيت الحديد ولهذا السبب يعتبرفعالاً ضد نمو الاحياء المجهرية التي تعتمد في غذائها على الحديد .

البروتين الاخر ضمن هذه المجموعة Glycoprotein M الذي يمتاز باحتوائه على نسبة 28 – 39 % من المواد الكاربوهيدراتية . كما تعتبر الانزيمات الحليب ضمن المواد البروتينية الثانوية

تأثير الحرارة على بروتينات الشرش

ان عملية الدنترة التي تسببها الحرارة لبروتينات الشرش تشمل تغيرات في الصيغة التركيبية للجزيئة البروتينية conformational change of whey protein مسببة تعرض المجاميع داخل الجزيئة للوسط وبالتالي تجمع الوحدات البروتينية مع بعضها البعض لتكوين ما يدعى aggregates وكما موضح بالشكل



مخطط يوضح تأثير الحرارة على جزيئات B – lacto globulin

ان الدرجة الحرارية التي يلاحظ بها عملية البدء بدنترة بروتينات الشرش عند معاملتها لمدة 30 دقيقة بين 60 – 65 مْ وقد لوحظ ان نسبة الدنترة تزداد بنسبة عالية بارتفاع درجة الحرارة ويرافق ذلك زيادة فعالية المجاميع الكبريتية

Active sulfhydryl group وتكوين الطعم المطبوخ الناتج من تحرر المجاميع الكبريتية . وان اهم ما تسببه الحرارة للجزيئات البروتينية في الحليب بصورة عامة وبروتينات الشرش بصورة خاصة هو ازالة الصفة الملفوفة للجزيئات البروتينية coiled structure مؤدية الى انفتاح هذه الجزيئات كلياً او جزئياً وبالنتيجة تعرض المجاميع الكبريتية للوسط بالإضافة الى ذلك فان الحرارة تؤدي ايضاً الى تحلل الاواصر الكبريتية المزدوجة SH في الحليب . وبالتالي فأنها تؤدي الى تحطم هذه المجاميع وتكوين H2s ويعتبر B – lacto globulin المصدر الرئيسي لهذه المركبات الكبريتية المتحررة و تليه البروتينات الاخرى وحسب الترتيب التالي البومينات المصل , بروتين علاف الحبة الدهنية وكابا كازين ثم بروتيوز ببتون .

ومن الملاحظات المهمة ايضاً ان بروتينات الشرش تصبح حساسه للترسيب بوجود ايونات الكالسيوم بعد المعاملة الحرارية بدرجة 70 مْ وتندرج بروتينات الشرش حسب حساسيتها للحرارة الى..

البروتينات الوقائية Immuno globulins

البومينات المصل

B – lacto globulin

α – lactea lbummin

ويمكن تلخيص كيفية تكوين H2s من المصادر المختلفة نتيجة المعاملة الحرارية كلاتي

$$\text{Cystine}^{s-s} \longrightarrow \text{Cysteine}^{SH} \longrightarrow H2s$$

$$cysteine \longrightarrow H2S$$

$$Mathionine \longrightarrow CH3OH + H2s$$

$$Tiamine \longrightarrow (\ R\ SH\ ) + H2s$$

$$\text{CH3 SH} \longrightarrow \text{C}H3 - s - s - CH3 + H2$$