المحاضرة الرابعة

التركيب الكيميائي للحليب:

من الممكن تصنيف المكونات الكيميائية للحليب على الوجه التالي:-

الـــــدهون:- عبـــارة عـــن خلـــيط لكليســـيريدات الحـــوامض الدهنيـــة وتتميـــز بكونهـــا لاتـــذوب فـــي المـــاء ولكنهـــا تـــذوب فـــي الايثـــر والمحاليـــل العضـــوية المشـــابهة، ان دهـــن الحليـــب يحـــوي دائمـــاً علـــى كميـــات قليلـــة مـــن الكوليســـترول والكـــاروتين والفوســـفولبيدات واثـــار مـــن الحـــوامض الدهنيـــة الحـــرة بالاضـــافة الـــى الفيتامينـــات الذائبـــة بالـــدهن A,D,E,K ، يتكـــون دهـــن الحليـــب كيميائيـــاً مـــن عـــدد كبيـــر مـــن الحـــوامض الدهنيـــة متصـــلة عشـــوائياً بالكليســـرول ان اتصـــال ثلاثـــة جزيئـــات مـــن الاحماض الدهنية بجزيئة كليسرول ينتج عنه كليسيريد ثلاثي

H2–C–OH HOOC–R1 H2–C–OOCR1
H–C–OH + HOOC–R2 ———> H–C–OOCR2 + 3H2O
H2–C–OH HOOC–R3 H2–C–OOCR3
Glycerol + fatty acids ———> triglyceride (fat) + water

ان الكليســـيريدات الاحاديـــة والثنائيـــة توجـــد فـــي دهـــن الحليـــب ولكـــن بنســـبة قليلـــة جـــداً(اقل مـــن 0.5%) وتتكـــون هـــذه الكليســـيريدات مـــن اتحـــاد جزيئـــة واحـــدة او جـــزيئتين مـــن الاحمـــاض الدهنيـــة بجزيئـــة كليســـرول ان الكليســـيريدات التـــي تكـــون حوامضـــها الدهنيـــة الثلاثـــة مـــن نـــوع واحـــد تـــدعى بالكليســـيريدات البســـيطة والتـــي ينـــدر وجودهـــا فـــي الطبيعـــة فعلـــى الاغلـــب تكـــون هـــذه الكليســـيريدات مختلطـــة نظـــراً لاخـــتلاف الاحمـــاض الدهنيـــة الداخلـــة فـــي تركيبهـــا، تتميـــز الاحمـــاض الدهنيـــة الداخلـــة فـــي تكـــوين الـــدهون بكونهـــا تحـــوي علـــى عـــدد زوجـــي مـــن ذرات الكـــاربون يتـــراوح بـــين (24/4) ذرةامـــا دهـــن الحليـــب فيتميـــز باحتوائـــه علـــى نســـبة عاليـــة مـــن

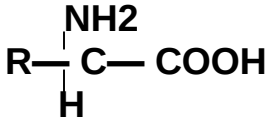
الحوامض التي يتراوح عدد ذرات الكاربون فيها من (4–10) كما وينفرد دهن الحليب بين الاغذية الطبيعية باحتوائه على حامض البيوتريك.

Butyric(4)	CH3 (CH2)2COOH
Caproic(6)	CH3 (CH2)4COOH
Caprylic (8)	CH2 (CH2)6COOH
Capric (10)	CH3 (CH2)8COOH
Lauric (12)	CH3 (CH2)10COOH
Myristic(14)	CH3 (CH2)12COOH
Palmitic (16)	CH3 (CH2)14COOH
Stearic (18)	CH3 (CH2)16COOH
Oleic (18:1)	CH3 (CH2)7CH=CH(CH2)7COOH
Linoleic (18:2)	CH3 (CH2)4(CH=CH.CH2)2(CH2)6COOH
Linolenic (18:3)	CH3.CH2 (CH=CH.CH2)3(CH2)6COOH
Arichidic (20)	CH3 (CH2)18COOH

ان وجود النسبة العالية من الاحماض الدهنية غير المشبعة يجعل دهن الحليب عرضة لكثير من التغيرات التي ينتج عنها تغير في طعم الحليب فمثل هذه الحوامض تكون سهلة التاكسد في مواضع الروابط الزدوجة مما ينتج عنه الطعم المؤكسد ويساعد الاوكسجين ووجود بعض العناصر كالحديد والنحاس على هذه العملية، بالاضافة الى الاكسدة الناتجة هناك احتمال ظهور الطعم التزنخ نتيجة فعالية بعض الانزيمات المتوطنة بالحليب (اللايبيز) وتسمى هذه الظاهرة بالتزنخ التحللي ويكون الطعم الناتج بسبب تحرر الحوامض الدهنية فصيرة السلسلة (4–12 ذرة كاربون) ان انزيمات اللايبيز تكون في حالة غير فعالة في الحليب الا ان العمليات التي تؤدي الى ظهور صفة التزنخ مثل استخدام مكائن الحلب الميكانيكي واجهزة تجنيس الحليب وتذبذب درجات الحرارة كل هذه العوامل تعمل على تنشيط هذه الانزيمات مؤدية الى ظهور الطعم المتزنخ.

ان الحبيبة الدهنية عاة تكون محاطة بغلاف واق يسمى غلاف الحبيبة الدهنية ويتكون من معقد من البروتينات والفوسفولبيدات ويساعد هذا الغلاف على ثبات مستحلب الدهن ويمنع تلاصق حبيبات الدهن ويبقيها بحالة غير متكتلة ومن الممكن تغيير هذه الحالة بالتحريك كعملية الخض او بالتجميد حيث يتلف الغلاف، عادة تميل الحبيبات الدهنية الى التجمع وتكوين القشطة اما سبب تلاصق وتجمع حبات الدهن فتعزى الى وجود مادة الاكلوتنين وهو احد بروتينات الشرش.

البروتينات:- مركبات عضوية ذات اوزان جزيئية عالية تحوي على الاكاربون والهيدروجين والاوكسجين والنيتروجين وان الكثير من البروتينات تحوي عنصر الكبريت وقليلاً منها يحوي على الفسفور وفي حالات نادرة تحوي عناصر اخرى مثل الحديد والنحاس والزنك، تتمكن النباتات من تخليق البروتينات من مصادر غير عضوية للنيتروجين والماء وثاني اوكسيد الكاربون غير ان الانسان والحيوان لايتمكنا من ذلك ومن ثم يعتمدان على النباتات كمصدر للبروتين، يعتبر الحليب من المصادر الجيدة للبروتينات ويساهم بدرجة كبيرة في تزويد الجسم بهذه المواد، وتتكون الروتينات عادة من جزيئات صغيرة تدعى بالاحماض الامينية وعند ارتباط هذه الاحماض الامينية مع بعضها تؤدي الى تكوين البروتين.



تقسم البروتينات عادة الى مجموعتين هما الكازينات والشرش وتتالف كل من هاتين المجموعتين من عدد من البروتينات المختلفة_وسوف نتناول هذه البروتينات ببعض التفصيل:

أ- **بروتينـــات الكـــازين:-** وهـــي البروتينـــات الفســـفورية التـــي تترســـب عنـــد pH 4.6 ودرجـــة حـــرارة 20°م وهـــي البروتينـــات الرئيســـية وتقـــدر بحـــوالي 80% مـــن مجمـــوع بروتينـــات الحليـــب، توجـــد الكازينـــات فـــي الحليـــب علـــى شـــكل حبيبـــات منتشـــرة غرويـــاً ومـــن الممكـــن فصـــل هـــذه الحبيبـــات مـــن الحليـــب بواســـطة اجهـــزة الطـــرد المركـــزي عاليـــة الســـرعة ويتـــراوح عـــادة قطـــر الحبيبـــات الكازينيـــة بـــين 30-300 مليميكـــرون وكـــذلك يمكـــن فصـــل الكازينـــات باســـخدام حـــامض مخفـــف عنـــد pH 4.6 ودرجـــة حـــرارة 20°م وتعتبـــر هـــذه الطريقـــة الاساســـية لتحضـــير الكازينـــات، كـــذلك يمكـــن تحضـــير الكازينـــات بواســـطة التخثـــر الانزيمـــي مثـــل انـــزيم الـــرنين، ومـــن الممكـــن ترســـيب الكازينـــات بتشـــبيع الحليـــب بـــالملح مثـــل كبريتـــات الامونيـــوم عنـــد درجـــة حـــرارة الغرفـــة 25°م، وعـــادة الكازينـــات لاتتـــاثر بـــدرجات الحـــرارة المســـتعملة فـــي البســـترة لانهـــا بروتينـــات مـــدنترة طبيعيـــاً، ان الكـــازين يتكـــون عـــادة مـــن ثـــلاث بروتينـــات يطلق عليها الالفا كازين والبيتا كازين والكابا كازين.

الالفـــا كـــازين الحســـاس لايونـــات الكالســـيومαs-casein :- وهـــو البـــروتين الرئيســـي ضـــمن بروتينـــات الكـــازين اذ يشـــكل 45-55% منهـــا، يحتـــوي علـــى تســـع ذرات فســـفور ولايحتـــوي علـــى المـــواد الكاربوهيدراتيـــة او مجـــاميع الدايســـلفايد (s=s) والســـلفاهيدريل (sH)ويتـــراوح الـــوزن الجزيئـــي لـــه بـــين 22000- 24000 دالتـــون، وان هـــذا البـــروتين حســـاس لايونـــات الكالســـيوم عنـــد درجـــات الحـــرارة المنخفضـــة ولـــيس لانـــزيم الـــرنين تـــاثير عليـــه ويعمل الكابا كازين على حفظ هذا البروتين ضد الترسب.

البيتـــا كـــازين βcasein :- وهـــو البـــروتين الكـــازيني الثـــاني مـــن حيـــث الكميـــة وتتـــراوح نســـبته بـــين 25-35% مـــن مجمـــوع الكازينـــات ويحتـــوي علـــى 4-5 ذرات فســـفور وهـــو لايحتـــوي علـــى المـــواد الكاربوهيدراتيـــة او مجـــاميع

الدايسلفايد (s=s) والسلفاهيدريل (sH) وللبيتا كازين سلسلة ببتايد منفردة تتالف من 209 حامض اميني وتميز بان النهاية الكاربوكسيلية لها غير محبة للماء مسببة ربط او تجمع جزيئات البروتين مع بعضها ومن الصفات المميزة لهذا البروتين ايضاً كونه حساس لايونات الكالسيوم عند درجات حرارة اعلى من 15°م وغير حساس عند درجات الحرارة الواطئة.

الكابا كازين K-casein :- ان خواص هذا البروتين اكثر تعقيداً من الالفا والبيتا كازين وتتراوح نسبة هذا البروتين بين 8-15% وهو البروتين الكازيني الوحيد الذي يحتوي على الدايسلفايد وقد يحتوي على المواد الكاربوهيدراتية اما نوعها فهي عبارة عن سكريات ثلاثية، يعتبر الكابا كازين الهدف الرئيسي لانزيم الرنين اذ يعمل الانزيم على كسر الاصرة الموجودة بين الحامض الاميني تسلسل 105 (Phenylalanine) والحامض الاميني تسلسل 106 (Methionine) منتجاً البارا كابا كازين وسلسلة ببتايد كبيرو نسبياً Macropeptide وفي حالة احتواء الكابا كازين على الكاربوهيدرات تنفصل الاخيرة من الببتايد وعندئذ يطلق عليها Glycomacropeptide ومن الصفات المميزة لنواتج هذا التحليل هو ان الباراكاباكازين يكون غير ذائب بوجود او عدم وجود ايونات الكالسيوم.

ب- **بروتينات الشرش :-** وهي مجموعة البروتينات التي تبقى في الشرش بعد فصل الكازينات وتكون نسبتها في حليب الابقار حوالي 0.7% وتمثل هذه الكمية حوالي 20% من مجموع بروتينات الحليب، تتميز هذه البروتينات بكونها لاتترسب بالحوامض وليس لانزيم الرنين او الانويمات المشابهة تاثير عليها وهي حساسة جداً للمعاملات الحرارية وتعاني تغييراً في صفاتها (Denaturation) حتى في ظروف البسترة

العادية ان التغييرات التي تحدث لهذه البروتينات لها علاقة مباشرة بتكوين طبقة القشطة في الحليب، ومن انواع بروتينات الشرش:

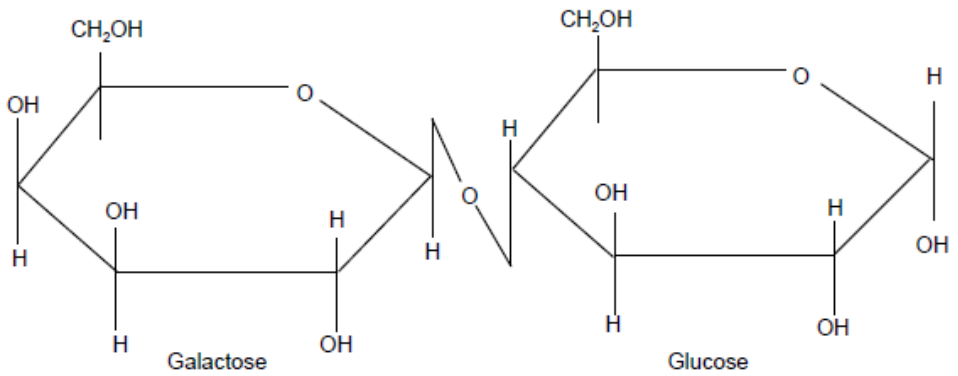
البيتا لاكتو كلوبيولين lactoglobulin β- :- يشكل اعلى نسبة من بروتينات الشرش ويختلف عن الكازينات باحتوائه على مجاميع السلفاهيدريل التي تكون مسؤولة عن تطور الطعم المطبوخ في الحليب المعامل حرارياً ولايحتوي على الفسفور وهناك خمسة انواع منه ويحتوي على الكاربوهيدرات ومن التفاعلات المهمة التي يدخل بها هذا البروتين هو تفاعله مع بروتينات الكازين وتكوين مركب معقد ذو اثر سلبي على فعالية انزيم الرنين مما يسبب تاخر عملية التخثر ويوجد هذا البروتين في حليب المجترات (الأبقار والأغنام والماعز) ولا يوجد في حليب الانسان.

الالفا لاكتوالبومين α-lactalbumin :- كون هذا البروتين اساسياً في عملية تخليق اللاكتوز فهو يوجد في كل حليب يحوي على كمية من هذا السكر يتكون من حوالي 125 حامض اميني وذو وزن جزيئي يقدر بحوالي 16000 دالتون ولايحتوي على الفسفور ولم يتمكن من العثور على المواد الكاربوهيدراتية فيه الا انه يتميز باحتوائه على نسبة من الكبريت(1.9%) والحامض الاميني Tryptophan (5.6%) وتتراوح نقطة التعادل الكهربائي لهذا البروتين بين (4.2-4.5) وهناك نوعان منه.

بروتينات المناعة Immunoglobulin :- وهي بروتينات ذات اوزان جزيئية عالية وتكون كل جزيئة مكونة من اربع سلاسل ببتايد اثنان منهما ذات اوزان جزيئية عالية واثنان ذات اوزان جزيئية منخفضة وتميز هذه البروتينات بنشاط الاجسام المضادة التي تكون جزء من تركيبها وهي

بهذا تحمي الوليد من الاحياء المجهرية المرضية وتوجد هذه البروتينات في الدم وسوائل الجسم الاخرى ويحتوي حليب الابقار على اربع انواع من بروتينات المناعة وهي IgA و IgM و IgG و IgG2 .

سكر الحليب (اللاكتوز):- وهو سكر ثنائي يتكون عادة من اتحاد جزيئتين من السكريات الاحادية (الكلوكوز والكالاكتوز) ويعتبر حليب اللبائن المصدر الطبيعي الوحيد لهذه المادة واللاكتوز من المركبات التي توجد في الحليب بشكل محلول حقيقي ويؤثر بشكل كبير كبير في ثبات الضغط الازموزي ودرجتي الانجماد والغليان وان نسبته في الحليب تتراوح بين 4.5 – 5%، ويوجد نوعان منه الفا لاكتوز وبيتا لاكتوز وعادة يتكون البيتا عند البلورة على درجة حرارة اعلى من 93.5°م وان ذوبانه اكثر من الالفا لاكتوز وكذلك يعتبر اكثر حلاوة ويفضل صناعته في اغذية الاطفال، كما يعتبر سكر اللاكتوز اكثر مقاومة للتحلل الحامضي مقارنة بالسكريات الاخرى وهو يتخمر بفعل البكتريا مكونا حامض اللاكتيك ان خاصية تخمر سكر الحليب مهمة جداً في صناعة الزبد والجبن والمنتجات اللبنية المتخمرة الاخرى.



امـــلاح الحليـــب:- عنـد اخـذ نمـاذج مـن الحليـب وتجفيفـة ثـم حرقـة حرقـاً جيـداً يـتم الحصـول علـى رمـاد ابـيض ان هـذا الرمـاد يتكـون مـن اوكسـيدات المعـادن الموجـودة فـي الحليـب الا انـه بسـبب بعـض التغيـرات الكيميائيـة التـي تصـاحب عمليـة الاحتـراق يكـون هـذا الرمـاد حاويـاً علـى مـواد كاربونيـة واوكسـيدات وفوسـفات لـيس لهـا وجـود فـي المـادة الاصـلية فـبعض المركبـات الفوسـفورية والكبريتيـة مشـتقة مـن المـواد البروتينيـة ويكـون حـامض السـتريك مصـدراً لـبعض المـواد الكاربونيـة فـي الرمـاد عليـه فـان كميـة الامـلاح الحقيقيـة تختلـف عـن كميـة الرمـاد المتبقيـة، ان التفاعل الكيميائي لرماد الحليب قاعدياً اما المكونات الرئيسية لهذا الرماد فهي:

العنصر	الكمية المتواجدة في الحليب%
البوتاسيوم	0.14
الكالسيوم	0.125
الكلوريد	0.103
الفسفور	0.046
الصوديوم	0.056
المغنيسيوم	0.012
الكبريت	0.025

بلاضافة الى المعادن المذكورة في الجدول اعلاه يحتوي الحليب على كميات بسيطة من الحديد والنحاس والمنغنيز والزنك واليود ثم هناك اثار من المعادن الاخرى كالالمنيوم والباريوم والكوبلت والفضة والرصاص وغيرها، ليس لتغذية الحيوان تاثير على المعادن المتواجدة في الحليب كما ان للحليب القدرة على اذابة كميات قليلة من المعادن التي يلامسها.

الفيتامينات:- تقسم الفيتامينات عادة الى مجموعتين اعتماداً على قابلية ذوبانها:

1- الفيتامينات الذائبة في الماء: وتشمل مجموعة فيتامين B وفيتامين C .

2- الفيتامينات الذائبة في الدهن: وتشمل فيتامينات A وD و E و K .