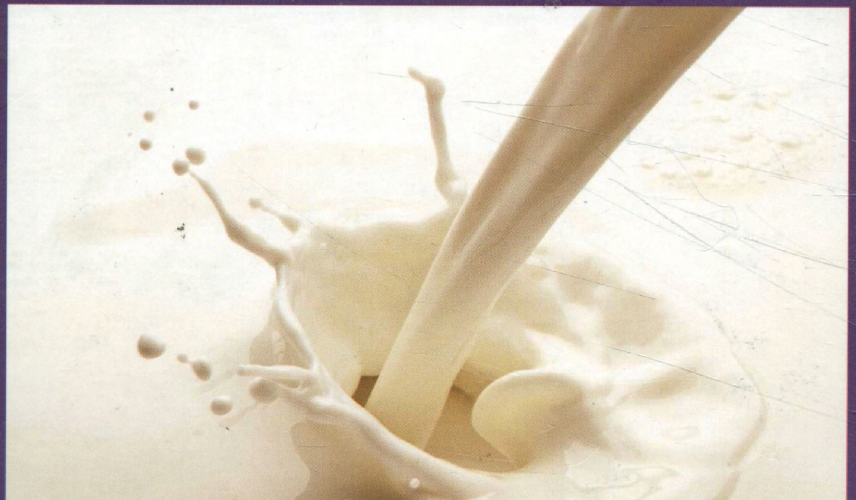
كيمياء الالبان

الاستاذ الدكتور

جاسم محمد

الجزء الثاني



دار البداية ناشرون وموزعون

كيمياء الالبان

الجزء الثاني

دار المستقـ...

عمان - وسط البلد - أول شارع الشابسوغ
تلفاكس : 4658263 6 962+
ص.ب 184248 عمان 11118 الأردن
info.daralmostaqbal@yahoo.com
مختصون بإنتاج الكتاب الجامعي

9789957822934

دار البداية

دار البداية ناشرون وموزعون

عمان - وسط البلد - تلفاكس : 4640679 6 962+
ص.ب 184248 عمان 11118 الأردن
info.daralbedayah@yahoo.com
خبراء الكتاب الأكاديمي

قال تعالى: ﴿قُل لَّوْ كَانَ ٱلْبَحْرُ مِدَادًا لِّكَلِمَـٰتِ
رَبِّى لَنَفِدَ ٱلْبَحْرُ قَبْلَ أَن تَنفَدَ كَلِمَـٰتُ رَبِّى وَلَوْ
جِئْنَا بِمِثْلِهِۦ مَدَدًا ﴿١٠٩﴾﴾

كيمياء الألبان

الجزء الثاني

كيمياء الألبان

الجزء الثاني

الاستاذ الدكتور
جاسم محمد جندل

الطبعة الأولى
2014م /1435 هـ

دار البداية ناشرون وموزعون

المملكة الأردنية الهاشمية
رقم الإيداع لدى دائرة المكتبة الوطنية (2013/7/2677)

❖ يتحمل المؤلف كامل المسؤولية القانونية عن محتوى مصنفه ولا يعبر هذا المصنف عن رأي دائرة المكتبة الوطنية أو أي جهة حكومية أخرى.

جميع الحقوق محفوظة

الطبعة الأولى

2014م /1435 هـ

دار البداية ناشرون وموزعون
عمان – وسط البلد – تلفاكس: 4640679 6 962+
ص.ب 184248 عمان 11118 الأردن
Info.daralbedayah@yahoo.com
خبراء الكتاب الأكاديمي

ISBN: 978-9957-82-293-4 (ردمك)

استناداً إلى قرار مجلس الإفتاء رقم 2001/3 بتحريم نسخ الكتب وبيعها دون إذن المؤلف والناشر.

وعملاً بالأحكام العامة لحماية حقوق الملكية الفكرية فإنه لا يسمح بإعادة إصدار هذا الكتاب أو تخزينه في نطاق استعادة المعلومات أو استنساخه بأي شكل من الأشكال دون إذن خطي مسبق من الناشر.

بسم الله الرحمن الرحيم

مقدمة

إن الحمد لله نحمده ونستعينه ونستهديه ونستغفره ونعوذ بـالله مـن شـرور أنفسـنا ومن سيئات أعمالنا من يهديه الله فهو المهتدي ومن يضلل فلن تجد له ولياً مرشدا وأشهد أن لا إله إلا الله وحده لا شريك له وأن محمد عبده ورسوله أما بعد، يـا مـولاي يـا حبيبي يـا إلهي يارب العالمين ربي قد وهبتني ذرة من العلم من غير حول مني ولا قـوة فلك الحمـد ولـك الشكر، رب اوزعني أن أشكر نعمتك التي أنعمت علي وعلى والدي وأن اعمـل صـالحا ترضـاه وأدخلني برحمتك في عبادك الصالحين، أسالك يا الله لا تحرمني من لـذة النظـر إلى جمـال وجهـك الكريم يوم المزيد، اللهم أني اشهد أني احبك، اللهم أني أتوق لرؤيتك، اللهم أني أحب النظر إليك يا بديع السموات والأرض ياذا الجلال والإكرام ياحي يا قيوم، يا حبـيبي يـالله لا تحـرمني ذلك أرجوك يا مولاي إليك يارسول الله يا حبيبي ويـا مهجـة فـؤادي ويـا مـن أتـوق لرؤيتـك وتقبيل يدك عند الحوض وأشرب من يديك الكريمتين الشريفتين شربة مـاء لا أظمـأ بعـدها أبداً يا من علمتنا ويا من بشرتنا ويا من هديتنا ويا من كنت رحمة لنـا ويـا صـاحب أحـن قلب وأرق فؤاد يا من ضحيت لنعـيش ويـا مـن تعـذبت لنسـعد ويـا مـن صـبرت وصـابرت وعلّمت وفقّهت ويا من نسأل الله تعالى أن يحشرنا في لوائك وأن يكون لنا منزل بجوارك إليك يا حبيبي يارسول الله صلى الله وسـلم وبـارك الله عليـك وعلـى آل بيتـك الأطهـار وأصحابك أجمعين ومن تبعك بإحسان إلى يوم الدين إليكما يا أحبتي إلى من أسال الله سبحانه وتعالى أن يجعلهما في أعلى عليين مع النبيين والصديقين والشهداء والصـالحين وحسـن أولئـك رفيقـا رب أغفر لهـم وارحمهمـا كمـا ربيـاني صغيرا والـداي إلى حسـنة الـدنيا الـتي غمـرتني بـالمودة والسكينة والرحمـة إلى التي شاركتني حياتي حلوها ومرها سهلها وصعبها إلى التي ووفرت لي مـن سبل الحياة والرضا والسعادة والـتي صـبرت وتعبـت وسـهرت الليـالي وتحملـت وعانـت وساندت ووقفت مني المواقف العظيمة دوما وابدأ لي التي لولاها لما وجد هـذا العمـل طريقـه للوجود ما لم يكن مطلوبا منك شريكة حياتي في الـدنيا والآخـرة إن شـاء الله زوجـتي إلى زينـة الحياة الدنيا الذين أدعو الله أن يرضى عنهم فلا يسخط عـليهم أبـدا إلى أملـي الكـبير وحـبي العظيم وفلذة كبدي ومهجة فؤادي وحاملي رايتي مـن بعـدي ومسـتقبلنا إن شـاء الله تعـالى

أولادي واحفادي إلى الذين أتمنى هـم السعادة في الـدنيا والآخـرة وأن يجمعنـا سـوياً في رحمتـه ورضوانه في جنات النعيم ولا يتخلف أحدا عنا برحمته ورضوانه أخواني واخـواتي وعـائلاتهم وذوي أرحامنا إليكم جميعاً أيها المسلمين والمسـلمات والمـؤمنين والمؤمنـات الأحيـاء مـنهم والأموات ومن هم حق علينـا إلى يـوم الحسـاب والى الـذين أسـأت إلـيهم وآذيـتهم وظلمـتهم سامحوني فقد سامحت كل من أساء إلي وظلمني وجعلت ثواب إساءتهم وظلمهم لي زكـاة لـي ادخرها عند الله عز وجل إلى جميع البشر الذين شاركتهم الحياة إليكم جميعا أهدي ثواب هذا العمل لا أقول لكم إلا جزاكم الله خيرا أسال الله العلـي القـدير لكـم جميعـا الرحمـة والرضـوان والجنة بجانب رسول الله صلى الله عليـه وسـلم في الفـردوس الأعلـى وانـه علـى كـل شـئ قـدير وبالإجابة جدير "وَالَّذِينَ آمَنُوا وَاتَّبَعَتْهُمْ ذُرِّيَّتُهُم بِإِيمَانٍ أَلْحَقْنَا بِهِمْ ذُرِّيَّتَهُمْ وَمَا أَلتناهم مِّنْ عَمَلِهِم مِّن شَيْءٍ كُلُّ امْرِئٍ بِمَا كَسَبَ رَهِينٌ" الطور\21، جعلنا الله تعالي منهم أجمعين أسأل الله تعالى أن يكتب ثوابه لكاتبه وناشره وقارئه وكل من ساعدوني سواء بطريق مباشر أو غير مباشر بـدون علمهـم وأن يـنفعهم هـذا العمـل في ديـنهم ودنيـاهم ويلـهمهم دعـوة صـالحة يدعونها لي بظهر الغيـب والله الهـادي إلى سـواء السـبيل والله مـن وراء القصـد الله اكبر ولله الحمد وله المنة على نعمة تأليف كتاب كيمياء الالبان يتضمن دراسـة تـأثير العوامـل المؤثرة على تركيب الحليب ،كربوهيدرات الحليب وخاصة سكر اللاكتوز والتغيرات بفعل المعاملات الحراريـة، بروتينـات الحليـب كالكيزينـات وبروتينـات الشـرش والـتغيرات الحاصـلة بفعـل المعاملات المختلفة، لبيدات الحليب تركيبها وتصنيفها وفصلها والتخليق الحيوي لمكوناتها والطعوم الغريبة الناتجة عنها وتاثير عمليات التصنيع عليها ، فيتامينـات الحليـب، معـادن الحليب، انزيمات الحليب وتخمرات الحليب وأقول والحق أقول بأنه ليس لي فضل في هـذا العمـل المتواضع سوى الفضل والمنة من الله الذي ألهمني ومنحني نعمة الاهتمام بالقراءة وألهمني الجمـع والتنسيق والإعداد والتأليف وما أبغـي مـن وراء ذلـك سـوى رضـى الله والطمـع في جنتـه وان اخرج من هذه الدنيا وقد أفدت الناس واستفدت وأن يكـون هـذا العمـل لـي صـدقة جاريـة بإذنه تعالى تعينني على أهوال يوم القيامة وشدته وأسأل الله أن يجعل لي أجـرا في هـذا العمـل اقتسمه أنا والذين أخذت عنهم معلومات من مؤلفاتهم وكتبهم ومن شبكة الانترنيت وكـل من ساعدوني سواء بطريق مباشر أو غير مباشر بدون علمهم انه عليم بـذات الصـدور ومـا كنت بشرا ضعيفا فقيراً إلى رحمة ربي خطّاءً تواباً فأنى أسال إخوتي أن يوجهونني إذا مـا رأوا في هذا الكتاب خطأً أو سهواً أو ضعفاً مني في فهـم شـيء مـن قـوانين الله تعـالى أو تقصـير أو

خطأ علمياً في نقل أو تحرّ أو تفسير أو اجتهاد خاطئ أو تقصير وهم مني جزيل الشكر والتقدير فالمسلم للمسلم كالبنيان المرصوص يشد بعضه بعضا وإني أسأل الله تعالى أن يكون عملنا هذا خالصاً لوجهه تعالى ومتقبلا وان يكون في ميزان حساناتنا "يَوْمَ لَا يَنفَعُ مَالٌ وَلَا بَنُونَ، إِلَّا مَنْ أَتَى اللَّهَ بِقَلْبٍ سَلِيمٍ" الشعراء\88،89 إني لا أنتظر من إخواني المؤمنين إلا كل مساعدة وعون وتوجيه فذلك لان الله قال فيهم "إِنَّمَا الْمُؤْمِنُونَ إِخْوَةٌ فَأَصْلِحُوا بَيْنَ أَخَوَيْكُمْ وَاتَّقُوا اللَّهَ لَعَلَّكُمْ تُرْحَمُونَ" الحجرات\10، واني أسال الله العظيم أن يلحقنا بإخواننا المؤمنين الصالحين" رَبَّنَا اغْفِرْ لَنَا وَلِإِخْوَانِنَا الَّذِينَ سَبَقُونَا بِالْإِيمَانِ وَلَا تَجْعَلْ فِي قُلُوبِنَا غِلًّا لِّلَّذِينَ آمَنُوا رَبَّنَا إِنَّكَ رَؤُوفٌ رَّحِيمٌ" الحشر\10، ولا أدعو إلا كما دعا يوسف عليه السلام وعلى رسولنا الصلاة والسلام "رَبِّ قَدْ آتَيْتَنِي مِنَ الْمُلْكِ وَعَلَّمْتَنِي مِن تَأْوِيلِ الْأَحَادِيثِ فَاطِرَ السَّمَاوَاتِ وَالْأَرْضِ أَنتَ وَلِيِّي فِي الدُّنْيَا وَالْآخِرَةِ تَوَفَّنِي مُسْلِمًا وَأَلْحِقْنِي بِالصَّالِحِينَ" يوسف\101 واني أدرك تماما إن هذه تجربة جديدة علي ولذلك اسأل من إخوتي ألا يؤاخذوني إذا ما وجدوا خطا أو سهو أو تحليلاً خاطئاً فقد اجتهدت ما استطعت ولا أقول إلا كما قال شعيب عليه السلام وعلى رسولنا الصلاة والسلام" إِنْ أُرِيدُ إِلاَّ الإِصْلاَحَ مَا اسْتَطَعْتُ وَمَا تَوْفِيقِي إِلاَّ بِاللّهِ عَلَيْهِ تَوَكَّلْتُ وَإِلَيْهِ أُنِيبُ" هود\88، وأسأل الله سبحانه وتعالى أن ينزع الكبر والكبرياء والفخر والتفاخر من قلوبنا وان يجعل كل حركاتنا وسكناتنا وانفاسنا وكل ما وهبنا خالصا لوجهه الكريم وان ينزع الغرور وفتنة العلم من قلوبنا ونفوسنا انه على كل شيء قدير وبالإجابة جدير والله تعالى ولي التوفيق.

الفصل الرابع

أملاح ومعادن الحليب

أملاح ومعادن الحليب

أملاح الحليب بصورة رئيسية هي الفوسفات والسترات والكلوريدات والكبريتات والكربونات والبيكربونات للصوديوم والبوتاسيوم والكالسيوم والمغنيسيوم، تقريبا 20٪ من العناصر الأخرى توجد في الحليب بكميات قلية جدا منها النحاس، الحديد، الزنك، السليكون، الايودين وتعتبر بروتينات الحليب كجزء من النظام الملحي لأنها تحمل مجاميع ذات شحنات سالبة أو موجبة مما تكون أملاح مع الأيونات العاكسة فالحليب الطازج خالي من اللاكتيت إلا انه موجود في الحليب المخزون وفي منتجات الألبان، العناصر الرئيسية مهمة في التغذية وفي المستحضرات وفي عمليات تصنيع وخزن منتجات الألبان بسبب تأثيرها الملحوظ على الهيئة التركيبية وقابلية ثبات بروتينات الحليب وخاصة الكيزينات ولحد ما قابلية ثبات اللبيدات ونشاط بعض الإنزيمات الطبيعية وتعتبر الأملاح العضوية وغير العضوية في الحليب من المكونات الثانوية نسبيا في التعبير الكمي والذي لها تأثير أساسي على العديد من الظواهر في الحليب،عندما يسخن الحليب في فرن حرق بدرجة 500م لمدة 5 ساعات تحصل على الرماد المشتق بصورة رئيسية من الأملاح غير العضوية في الحليب والذي تمثل 0,7٪ من الحليب حيث تتحول العناصر إلى اكاسيدها أو كاربوناتها ويحتوي الرماد الفسفور والكبريت المشتقة من الكيزينات واللبيدات والفوسفات السكرية أو الفوسفات عالية الطاقة فالأملاح العضوية مثل السترات الذي تتأكسد مما يحصل فقدها خلال الترميد وبعض المعادن الطيارة مثل الصوديوم الذي يحصل فقدها جزئيا ولا يمكن قياس الرماد بشكل دقيق ويمكن قياس الأيونات العضوية وغير العضوية الأساسية في الحليب بواسطة potentiometric,spectrophotometric والطرق الأخرى (جدول 124-)، هناك تباين في القيم المسجلة بسبب عدم الدقة في طرق التحليل أو عدم الدقة في اخذ العينات أو اخذ العينات في بداية ونهاية مرحلة الحلب والإصابة بمرض التهاب الضرع ويحتوي الحليب حوالي 20-25 عنصر بعضها موجودة بتركيز منخفض جدا أو نادرة (جدول-125) والأيونات الموجودة بتركيز منخفضة مهمة جدا من الناحية الغذائية مثل الحديد، النحاس وهي تلعب دوراً مهماً في أكسدة اللبيدات.

جدول (124) توزيع الأملاح الحليب.

الجنس	التركيز ملغم \ لتر	الذائبة%	من	غروي %
الصوديوم	500	92	المتاين	8
البوتاسيوم	1450	92	المتاين	8
الكلوريد	1200	100	المتاين	–
الكبريتات	100	100	المتاين	–
الفوسفات	750	43	10% مرتبط إلى Ca & Mg و15% H_3PO_4- و39% HPO_4^{-2}	57
السترات	1750	94	85% مرتبط مع Ca ,Mg و14% سترات و 1% سترات حامضية	
الكالسيوم	1200	34	55% مرتبط إلى الكالسيوم و35% إلى السترات و10% إلى الفوسفيت	66
المغنيسيوم	130	67	يشبه الكالسيوم	33

أهمية الأملاح والمعادن: لها دور فسيولوجي مهم وهي تلعب دورا مهما في الجسم وتسهم في بناء هيكل العظمي وكمكونات للمركبات العضوية في الأنسجة الهيكلية ومحفزات ومكونات لبعض الإنزيمات وتنظيم الحامض\القاعدة وتنظيم الضغط الازموزي ومحفزات للناقلات العصبية وتكوين الخلايا وانقسامها والسيطرة على مرونة العضلات وهي ضرورية للتغذية ويعتبر الحليب من المصادر الممتازة للكالسيوم ومصدر جيد للفسفور وفقير نسبيا في الحديد والمغنيسيوم، كالسيوم الحليب مهم في

جدول (125) تركيب المعادن في حليب الام والأبقار (ملغم أو ميكروغرام \ لتر).

مكون	حليب أم	حليب أبقار	مكون	حليب أم	حليب أبقار
Na mg	110-200	350-900	I ug	20-120	260
K mg	570-620	1100-1700	F ug	21-135	30-220
Cl mg	350-550	900-1100	Se ug	8-19	5-67
Ca mg	320-360	1100-1300	Co ug	1-27	0.5-1.3
Mg mg	26-30	90-140	Cr ug	6-100	8-13

مكون	حليب أم	حليب أبقار	مكون	حليب أم	حليب أبقار
P mg	140-150	900-1000	Mo ug	4-16	18-120
Fe ug	620-930	300-600	Ni ug	8-85	0-50
Zn ug	2600-3300	2000-6000	Si ug	150-1200	750-7000
Cu ug	370-430	100-600	Va ug	Tr.-15	Tr.-310
Mn ug	7-15	20-50	Sn	-	40-500
			As ug	50	20-60

جسم الإنسان وهو يساعد في تحفيز امتصاص الكالسيوم وزيادة امتصاص الكالسيوم بوجود اللايسين والارجنين كما أن حامض الستريك وفيتامين A تشجع تناول الكالسيوم ووجوده في الحليب المدعم بفيتامين D فأنه يساعد في زيادة الاستفادة من الكالسيوم ويمتص الكالسيوم الموجود في الحليب في الأمعاء، الصوديوم من العناصر الأساسية في السوائل الخلوية والذي ينظم حجم السوائل الخلوية وهو مهم في تنظيم الازموزيةosmolarity ومهم في جهد الغشاء للخلية والنقل الفعال عبر الأغشية الخلوية ويعتبر الكلوريد من المركبات الأساسية الخلوية وأساسي لإدامة السائل الخلوي وموازنة الالكتروليت بينما يلعب البوتاسيوم دوراً مهماً في السائل الخلوي للنبضات العصبية والسيطرة على تقلصات العضلات الهيكلية وإدامة ضغط الدم.

محتوى الأملاح والمعادن: معدل محتوى الكالسيوم في حليب الأبقار هو 123 ملغم\100 مل مقارنة مع 183 ملغم\100 مل في حليب الجاموس وانخفاض محتوى الكالسيوم في حليب الأبقار يجعل الخثرة الناتجة طرية خلال صناعة الجبن من حليب الأبقار وللحصول على خثرة مرغوبة يجب زيادة وقت تخثر المنفحة بإضافة كلوريد الكالسيوم بمعدل0,2-0,4% إلى حليب الأبقار ويمكن خفض محتوى الكالسيوم في حليب الجاموس بإضافة حليب الأبقار إليه أو تخفيف حليب الجاموس بالماء أو إزالة نصف الشرش ويمكن خلط حليب الأبقار إلى الجاموس بمعدل 1:1 استعماله في صناعة الجبن أو تقليل محتوى الكالسيوم فيه إلى 151 ملغم\لتر ومعدل الرماد في حليب الجمل هو0,6-0,8% ولها تأثير على الحالة الفيزياوية وقابلية ثبات بروتينات الحليب، مستوى المغنيسيوم في حليب الجمل يشبه حليب الأبقار بينما محتوى الصوديوم والبوتاسيوم مرتفعة أما الكالسيوم والفسفور منخفضة مقارنة مع حليب الأبقار حيث يرتفع محتوى النحاس، الحديد والمغنيسيوم مقارنة مع حليب الجاموس الأم، تركيز السترات والكلوريد في حليب الجمل يشبه حليب الأبقار ويفرز الجمل

حليب مرتفع من الصوديوم والبوتاسيوم والفسفور والكلور يد ومنخفض في محتوى الكالسيوم والمغنيسيوم خلال فصل الصيف أو عدم توفر الماء ويحتوي حليب الجمل نسبة عالية من الزنك، أملاح الحليب هي كلوريدات، فوسفات، سترات البوتاسيوم، الصوديوم، الكالسيوم والمغنيسيوم ويرتفع محتوى كلوريد الصوديوم في حليب الأبقار المصابة بمرض التهاب الضرع وفي نهاية مرحلة الحلب حيث يكون معدل النسبة المئوية للكلوريد على نسبة اللاكتوز× 100 يساوي 1,5 إلى 3,5 في الحليب الاعتيادي والذي تكون اكثر من 3,5 في الحليب الشاذ ويحتوي الحليب 160 ملغم حامض الستريك\100 مل من الحليب ويحتوي الحليب العناصر النادرة الذي تقاس الجزء في المليون (جدول-126) وهي ذات تأثير فسيولوجي وتغذوي ومصدرها علف الحيوان أو التربة الذي ينمو فيها النبات ويعتبر العلف مصدر ثانوي للعناصر النادرة ويمكن الحصول عليها من الماء.

جدول (126) بعض العناصر النادرة في حليب الأبقار.

العنصر	ميكروغرام \ لتر	العنصر	ميكروغرام \ لتر
Aluminium	460	Copper	130
Arsenic	50	Fluorine	150
Barium	Trace	Iodine	43
Boron	270	Iron	450
Bromine	600-2800	Lead	40
Cadmium	26	Lithium	Trace
Chromium	15	Manganese	22
Cobalt	0.6	Molybdenum	73
Nickel	27	Selenium	40-1270
Rubidium	2000	Silicon	1430
Silver	47	Strontium	171
Tin	Trace	Titanium	Trace
Zinc	3900	Vanadium	0.09

الزنك: معدل تركيز الزنك في حليب الماعز هو 3,87 جزء بالمليون ومداه من 2,9-6,5 جزء بالمليون في الحليب الكامل ومن2,2-6,1 جزء بالمليون في الحليب الفرز وبمعدل4,12 جزء بالمليون وفي القشطة من0,2-1,2جزء بالمليون وبمعدل0,47 جزء بالمليون وفي شرش المنفحة من0,40-0,9 وبمعدل 0,061 جزء بالمليون وفي خثرة المنفحة من1,75-6,1 وبمعدل 3,51 جزء بالمليون والسبب في الفروقات هو الاختلاف في نوعية العلف فالبسترة والتعقيم ليس لها تأثير على محتوى الزنك في الحليب الفرز بينما في شرش المنفحة فهو منخفض قليلا في محتوى الزنك بسبب المعاملة الحرارية وان حوالي90% من الزنك موجود في الحليب الفرز والذي فيه 15% في الشرش ويوجد الزنك بكمية كبيرة نسبيا في حليب الماعز ونقصه يسبب اخلالات نبضية.

النحاس: يتراوح محتوى النحاس في حليب الجاموس الهندي من 12- 33 ميكروغرام\100 مل وبمعدل21,2 ميكروغرام\100 مل بينما في حليب الجاموس المصري من 116 – 414 ميكروغرام\لتر وبمعدل 297 ميكروغرام\لتر، هناك حوالي 33% من النحاس الموجود طبيعيا في الحليب مرتبط مع الجزء الدهني ويصل من صفر – 7% من النحاس الجزء الدهني ونسبة قليلة من النحاس المضاف مرتبط مع الدهن ويحصل ارتباط 10% من النحاس الطبيعي على سطح حبيبات الدهن ومعظم النحاس المضاف مرتبط مع البروتين في الحليب الفرز ويعتمد التوزيع على مرحلة الحلب وعلى درجة الحرارة ففي درجة حرارة 4,4م فأن 34% من النحاس الطبيعي في القشطه و66% في الحليب الفرز وحوالي 97% من النحاس المضاف في الحليب الفرز وبدرجة26,7م فأن 36% من النحاس الطبيعي موجود في القشطة و68% في الحليب الفرز بينما حوالي 94% من النحاس المضاف في الحليب الفرز ويقل محتوى النحاس الطبيعي من2,27 إلى0,5 والى صفر ميكرو غرام\غم بعد 72 و144 ساعة من الخزن عند الفرز بدرجة4,4م ويلعب النحاس دوراً مهماً في أكسدة دهن الحليب وجوده في الحليب مما يسبب تلف تأكسدي وله دوراً مهماً في أكسدة الفوسفولبيدات والتوكوفيرات في دهن الحليب ومحتوى النحاس في الحليب الخام غير الملوث من 0,02 إلى 0,04 ملغم\كغم أو من 0,03 إلى 0,08 ملغم\كغم في الحليب الخام وفي حليب السوق من 0,044 الى 0,19 ملغم\لتر وبمعدل 0,086 ملغم\لتر ومن 0,039 إلى 0,08 ملغم\لتر وبمعدل 0,058 ملغم\لتر ومن 0,29 إلى 0,400 ملغم\كغم وبمعدل 0,1 ملغم\كغم بينما في الزبد من 0,02 إلى 0,33 ملغم\كغم وبمعدل 0,1 ملغم\كغم ومن 0,05 إلى 0,25 ملغم\كغم بينما يتراوح في الحليب المجفف الكامل من 0,44 الى -0,78 ملغم\كغم وبمعدل 0,6 ملغم\كغم ومن 0,15 إلى 1,38 ملغم\كغم وبمعدل 0,62 ملغم\كغم.

الحديد: مدى محتوى الحديد في حليب الماعز من0,65-2 وبمعدل تركيز الحديد في حليب الماعز هو 1,35 جزء بالمليون وفي حليب الجاموس الكامل هو 1,28 جزء بالمليون فأن0,86جزء بالمليون في الحليب الفرز بينما يترك 0,43 جزء بالمليون مع القشطة وفي الحليب الفرز فأن0,52 جزء بالمليون من الحديد ينتقل إلى الشرش بينما يترك0,34 جزء بالمليون مع الخثرة بالمنفحة بينما محتوى الحديد الكلي في حليب الماعز هو34,26% في القشطة منها 62,78% في شرش المنفحة و 37,76% في خثرة الشرش المنفحة، بسترة وتعقيم الحليب الفرز يسبب زيادة قليلة في محتوى الحديد ومحتواة في شرش المنفحة يحصل عليه من الحليب المبستر والمعقم هو 0,51، 0,44% على التوالي، فأن67% من الحديد في الحليب الكامل ينتقل إلى الحليب الفرز والذي منه 63% في الحالة الذائبة وحوالي41% منه في الحالة الذائبة و 26% في الحالة الغروية، البسترة والتعقيم تسبب تغيرات ثانوية بسيطة في توزيع الحديد ويتراوح محتوى الحديد في الحليب من 0,21 الى 0,73 ملغم\لتر وبمعدل 0,37 ملغم\لتر وفي الزبد من 0,11 إلى 0,75 ملغم\لتر وبمعدل 0,36 ملغم\لتر وفي الحليب المجفف الكامل من 1,9 إلى 6,3ملغم\كغم وبمعدل 3,4 ملغم\كغم وفي الحليب الفرز المجفف من 2,5 إلى 3,4 ملغم\كغم وبمعدل 2,9 ملغم\كغم.

الكبريت: تركيز الكبريت في حليب الأبقار من كميات قليلة جدا إلى 470 جزء بالمليون بينما تركيز الكبريت في حليب الجاموس هو 376,12 جزء بالمليون والذي يصل تركيزة في الحليب الكامل للجاموس من276,57 أو 83,59 إلى500 جزء بالمليون وتصل إلى 376,12 جزء بالمليون بينما في حليب الأبقار من290,34 إلى190,31 أو470 جزء بالمليون من286,46 جزء بالمليون في الحليب الكامل الذي ينتقل منه253,46 جزء بالمليون في الحليب الفرز و 33 جزء بالمليون مرتبط مع القشطة أي أن 89% من الكبريت موجود في الحليب الفرز و 11% في القشطة وان حوالي 53% من الكبريت في الحليب الكلي مرتبط مع الكيزين و 36% في شرش المنفحة و 11% في الحالة الدهنية.

البورون: يختلف التركيز في حليب الأبقار من0,09 -0,29 جزء بالمليون أو من 0,10 إلى 0,21 جزء بالمليون أو من 0,19 إلى 0,25 جزء بالمليون أو من 0,193 إلى 0,36 أو من 0,06 إلى 0,35 جزء بالمليون في حليب الأبقار بينما في حليب الجاموس1,45جزء بالمليون الذي فيه 0,88 جزء بالمليون ينتقل إلى الحليب الفرز و 0,75 جزء بالمليون مرتبط مع القشطة وتصل النسبة المئوية للبورون في الحليب الفرز12,4% والقشطة 37,6% في حليب الجاموس في حين يكون في حليب الأبقار 25% في القشطة و 75%

في الحليب الفرز، بسترة وتعقيم الحليب الكامل ثم الخزن المبرد بدرجة 4-6 م لمدة 24 ساعة يسبب انخفاض غير معنوي في محتوى البورون للحليب الفرز وشرش المنفحة مقارنو مع غير المعامل.

موليبدنيوم: يوجد في الحليب بكمية قليلة جدا ويعتمد محتواه على فردية الحيوان ويتراوح محتواه في الحليب من 0,018 إلى 0,12 ملغم\لتر وبمعدل 0,073 ملغم\لتر ومن 0,018 إلى 0,024 ملغم\لتر وقد يصل إلى 0,05 ملغم\لتر.

الكوبالت: محتواه منخفض في حليب الأبقار وهو يتراوح من 0,4 إلى 1,1ميكروغرام \ لتر وبمعدل 0,5 ميكروغرام\لتر ومن 0,29 إلى 1,08 ميكروغرام\لتر أو بمعدل 0,6 ميكروغرام\لتر.

النيكل: من مكونات الحليب الأساسية ووجوده في الحليب بسبب التلوث بسبب استعمال مكائن الحلب والأواني المعدنية والأنابيب ومحتواه في الحليب منخفض وهو يتراوح من صفر إلى 0,025 ملغم \ لتر وقد يصل إلى 0,05 جزء بالمليون وبمعدل 0,03 جزء بالمليون.

المنغنيز: من المكونات الطبيعية في الحليب ويعتبر الحليب من المصادر الفقيرة به ويتراوح محتواه في الحليب من 0,02 إلى 0,03 ملغم\لتر وبمعدل 0,022 ملغم\لتر أو من 0,01 الى 0,04 ملغم\لتر وبمعدل 0,029 ملغم\لتر بينما يوجد في الحليب المجفف الكامل هو 0,21 جزء بالمليون وفي جبن الايدام هو 0,36 جزء بالمليون.

التركيب الكيمياوي للأملاح: يبقى محتوى الرماد في الحليب ثابت نسبيا من0,7- 0,8% إلا أن التركيز النسبي للأيونات المختلفة ويختلف حسب نوعية المنتوج وظروف التجربة (جدول- 127) وهناك تباين في مدى قيم تلك الأملاح اعتمادا على شذوذ الحليب مثل اللبأ، نهاية مرحلة الحلب والحليب المصاب بمرض التهاب الضرع، استهلاك حليب أبقار غير محور التركيب بواسطة الأطفال الرضع يزيد من الحمل الكلوي لذلك يجب إزالة المعادن من حليب الأبقار قبل استعماها في أغذية الأطفال، محتوى الرماد في حليب ألام حوالي 0,2% وتركيز كل الأيونات الأساسية والعديد من الثانوية مرتفع في حليب الأبقار مقارنة مع حليب ألام (جدول -125)، استهلاك حليب الأبقار غير المحور من قبل بعض

الأطفال يسبب زيادة الحمل الكلوي لذلك يستعمل حليب الأبقار منزوع المعادن في أغذية الأطفال[1].

جدول (127) تركيز مكونات ملح الحليب (ملغم \ لتر).

مكون	محتوى	مكون	محتوى	مكون	محتوى
Na	350-600	Mg		Cl	540-2420
K	1150-2000	Total P	470-1440	$SO4^{-2}$	100
Ca	650-2650	Inorg.P	650	Carbonate	200
Citrate	1750				

العوامل المؤثرة على تباين تركيب المعادن في الحليب

يتأثر التركيب الكيمياوي للحليب بواسطة العديد من العوامل مثل السلالة، فردية الحيوان، درجة الحرارة، التغذية، مرحلة الحلب، التهاب الضرع وفصل السنة وفيما يلي تلك العوامل:

1. **سلالة الأبقار:** يحتوي حليب أبقار الجرسي اكثر كالسيوم وفسفور من حليب أبقار السلالات الأخرى مثل الهولستاين إلا أن تركيز الصوديوم والكلوريد اقل.
2. **مرحلة الحلب:** هناك تغيرات في التركيب الكيمياوي للحليب مرتبط مع مرحلة الحلب حيث تحصل تغيرات في الأملاح الكلية والذائبة في حليب أبقار الايرشير وهناك تباينات خلال مرحلة الحلب في الصوديوم، البوتاسيوم، الكالسيوم والفسفور الكلي وهناك تغيرات خلال مرحلة الحلب وفصول السنة في التركيب الكيمياوي للأملاح في الحليب وتحدث اكبر التغيرات في التركيب الكيمياوي قبل وبعد الولادة وصحة الحيوان تركيز الكالسيوم الكلي مرتفع في بداية ونهاية مرحلة الحلب وحصول زيادة في محتوى الفسفور مع تقدم مرحلة الحلب وتركيز الكالسيوم الغروي والفسفور غير العضوي منخفض في نهاية مرحلة الحلب وتركيز الصوديوم والكلوريد ثم انخفاض تدريجي ثم زيادة تدريجية حتى قرب نهاية مرحلة الحلب ويقل تركيز البوتاسيوم تدريجيا خلال مرحلة الحلب كما أن للسترات تأثير ملحوظ على توزيع الكالسيوم وهناك تباينات فصلية قوية حيث يكون الأس الهيدروجيني 6 إلا أن الزيادة إلى القيم الاعتيادية 6,6-6,7 بعد الولادة ويحصل تغير قليل حتى نهاية مرحلة الحلب وعند ارتفاع الأس الهيدروجيني إلى7,2

بسبب تحليل غلاف الخلايا اللبنية وان الأس الهيدروجيني للحليب يزداد خلال الإصابة بمرض التهاب الضرع6,8-6,8 بسبب انتقال المكونات من الدم إلى الحليب.

3. مرض التهاب الضرع: هناك أيونات موجبة وسالبة موجودة في الحليب الذي لها علاقة مع الاضطرابات الإفرازية في الغدد البنية (جدول – 128)

جدول (128) التغير في أيونات واملاح الحليب المصاب (ملغم\100 مل).

مكون	حليب عادي	حليب مصاب	مكون	حليب عادي	حليب مصاب
Na	44-57	60-105	CA	130-136	6-124
K	173	157	Mg	18-26	6-13
Cl	75-130	111-250	P	26-36	6 33
NaCl	49-53	57-71			

حيث أن الإفراز الاعتيادي لأيون الصوديوم والبوتاسيوم يسيطر علية بواسطة أنظمة الضخ الفعال في الأغشية الداخلية للخلايا الإفرازية وهذه المضخات تعمل لضخ الأيونات خارج الخلايا الإفرازية وضخ البوتاسيوم في السائل الداخلي حوالي 3: 1 بينما نسبتها في السائل الخارجي هو كما هو الحال في الدم 1: 3 وهذه الأيونات يتم نقلها عبر غشاء الخلية الإفرازية مما يخفض تركيزها في الخلية وتستعمل الزيادة في تراكيز أيونات الصوديوم والكلوريد والانخفاض في أيون البوتاسيوم كوسيلة للكشف عن التهاب الضرع ومحتويات أيونات الكالسيوم والمغنيسيوم في الحليب الذي يتأثر بواسطة التهاب الضرع حيث يلاحظ انخفاض محتوى أيون الكالسيوم من 120-40 ملغم\100 مل ومستوى أيون المغنيسيوم من 20 إلى 5 ملغم\ 100 مل عند الإصابة ويعتبر الكالسيوم من العناصر المهمة في تخثر الحليب بواسطة إنزيم المنفحة والذي ينخفض محتواة عند الإصابة ويلاحظ انخفاضا معنويا في تركيز الكالسيوم يصل إلى64% من الكالسيوم في الحليب المصاب مقارنة إلى الحليب الاعتيادي وكذلك يقل محتوى الفسفور عند الإصابة في الكيزين الحبيبي كما تحصل زيادة في تركيز أيون الكلوريد مع الإصابة ويحصل تغير في تركيز أيون الصوديوم مع التغير في أيون الكلوريد للمحافظة على التوازن الازموزي أي يزداد تركيز أيون الصوديوم عند الإصابة وتحصل زيادة طفيفة في تركيز أيون المغنيسيوم في لحليب المصاب كما يحصل ارتفاع في محتويات أيونات الزنك والحديد والنحاس وانخفاض في محتوى البوتاسيوم ويحتوي الحليب المصاب مستوى منخفض من المواد الصلبة الكلية وخاصة اللاكتوز ومستوى مرتفع من

الصوديوم والكلوريد ومصدر أيونات الكلوريد والصوديوم هو الدم وهناك علاقة بين سكر اللاكتوز والكلوريد.

Koestler No. = CL % / % lactose x 100

وهذه القيمة في الحليب الاعتيادي من1,5-3 إلا إنها تزداد عند الإصابة بمرض التهاب الضرع لذلك يستعمل كدليل لسلامة الضرع ويحصل زيادة في الأس الهيدروجيني مما يصبح قريب من الدم خلال الإصابة بالمرض.

4. **التغذية:** للعلف تأثير قليل نسبيا على تركيز معظم العناصر في الحليب لأن الهيكل يعمل كمولد للمعادن ومستوى السترات للحليب يقل عند التغذية على أعلاف فقيرة بالمواد الخشنة مما ينتج عن ذلك حليب ذو قابلية ثبات منخفضة.هناك تغيرات قليلة نسبيا في تراكيز أملاح الحليب وخاصة الكالسيوم والفسفور والسترات ولها تأثير معنوي على الصفات التصنيعية للحليب وهي تتغير مع تغير مستوى ونوعية العلف.

إفراز أملاح الحليب: إفراز أملاح الحليب غير مفهوم حاليا وبالرغم من الأهمية النسبية لاملاح الحليب في تقدير صفات الحليب خلال عمليات التصنيع إلا إنها مهمة من الناحية الغذائية فهي ضرورية ولازمة لإدامة قابلية التعادل الكهربائية ولإدامة تعادل الحليب مع الدم مما يجعل ذلك وجود علاقة بين تركيز اللاكتوز وأيونات الصوديوم والبوتاسيوم والكلوريد ومهمة لتكوين حبيبات الكيزين وتكوين فوسفات الكالسيوم مع الكيزين ويتم تنظيم التركيز الخلوي للصوديوم والبوتاسيوم الذي يحفز بواسطة Na^{+}/K^{+}- ATPaseوتستطيع أيونات الصوديوم والبوتاسيوم أن تنفذ خلال أغشية الأوعية فالكالسيوم أساسي لنشاطUDP: galacrosyl transferase والذي يتم نقلها بواسطة Ca^{+2}/Mg^{+2}-ATPase الذي يركز أيونات الكالسيوم تجاه التدريج الكهربائي من ميكرومول في السايتول إلى ملي مول في الأوعية ويتكون الفسفور غير العضوي Pi منUDP خلال تخليق اللاكتوز من UDP-galactose والكلوكوز إلا أنUDP لا يستطيع عبور الغشاء فهو يتحلل مائيا إلى UMP وفسفور غير عضوي وكلاهما تستطيع إعادة دخول السايتوسول لتجنب تثبيط المنتوج بينما بعض الفسفور غير العضوي يكون معقد مع الكالسيوم وتحصل كلبجة الكالسيوم بواسطة السترات لتكوين معقد ذائب والمعقد غير المفكك وبوجود الكيزين يكون حبيبات الكيزين الغروية الكبيرة، حركة الماء عبر أغشية الأوعية يمكن السيطرة عليها بواسطة الضغط الازموزي لأن اللاكتوز هو المنظم

الرئيسي للضغط الازموزي وتراكيز الأملاح الغروية والذائبة في الحليب تتأثر بواسطة تراكيز اللاكتوز والية تخليقه ويمكن توضيح العلاقة الداخلية في تخليق أملاح الحليب الأساسية لأنه يتم نقل الأجناس الايونية عن طريق الارتباطات بين الخلايا الذي تحدث خلال المراحل المبكرة والاخيرة من مرحلة الحلب وخلال الإصابة بمرض التهاب الضرع لأن الارتباطات بين الخلايا تكون اكثر انفتاحاً.

العلاقة بين مكونات أملاح الحليب: هناك علاقة داخلية بين أملاح الحليب المختلفة الذي لها تأثير الأس الهيدروجيني (جدول —129) وهناك بعض المكونات الذي لها علاقة عكسية بينما البعض الآخر ذو علاقة طردية مثل تركيز الكالسيوم الذائب الكلي، الكالسيوم المتاين ذات العلاقة الطردية بينما تركيز الصوديوم والبوتاسيوم عكسية ويمكن توضيح العلاقة بما يلي:

1. تركيز اللاكتوز له علاقة عكسية مع تركيز الأملاح الذائبة.
2. هناك علاقة مباشرة بين تركيز الكالسيوم والمغنيسيوم المنتشر وتركيز السترات المشتقة وتكون العلاقة جيدة عند ثبات الآس الهيدروجيني لأن السترات تتكلبج مع أيون الكالسيوم بقوة اكثر من الفوسفات لتكوين أملاح غير متأينه ذائبة.
3. نسبة HPO_4^{-2},$H_2PO_4^{-1}$ تعتمد على الأس الهيدروجيني فأنه عند انخفاض الأس الهيدروجيني يحصل ذوبان فوسفات الكالسيوم الغروية مع انخفاض الأس الهيدروجيني وهناك علاقة عكسية بين الأس الهيدروجيني وأيونات الكالسيوم والفسفور غير العضوي الذائب وعكسية بين أيونات الكالسيوم و HPO_4^{-2}

جدول (129) العلاقة بين الأس الهيدروجيني وتركيز بعض مكونات الأملاح في الحليب.

العلاقة العكسية مع الأس الهيدروجيني	العلاقة الطردية مع الأس الهيدروجيني
حموضة التسحيح	الكالسيوم غير العضوي الغروي
الكالسيوم الذائب الكلي	كيزينات الكالسيوم
الكالسيوم غير المتاين الذائب	الفسفور غير العضوي الغروي
الكالسيوم المتاين	فوسفات الكالسيوم الغروية
المغنيسيوم الذائب، البوتاسيوم	الصوديوم
السترات الذائبة، استر الفسفور	الكلوريد
الفسفور غير العضوي الذائب	الفسفور الكلي

توزيع أملاح الحليب بين الحالات الذائبة والغروية: بعض الأملاح في الحليب ذائبة كليا إلا أن بعضها وخاصة فوسفات الكالسيوم الذي توجد بحالة غروية وقابلية ذوبانها تحت ظروف الحليب يوجد بعضها بحالة غروية جزئيا مرتبطة مع حبيبات الكيزين وهذه الأملاح هي فوسفات الكالسيوم الغروية كما يوجد بعض المغنيسيوم، السترات وكميات قليلة من العناصر الأخرى موجودة في الحليب، بعض أملاح الحليب مثل الكلوريدات واملاح الصوديوم والبوتاسيوم تكون ذائبة بينما تركيز فوسفات الكالسيوم مرتفع في المحلول في أس هيدروجيني اعتيادي للحليب وهي توجد جزئيا بشكل ذائب وجزئيا بشكل غير ذائب أو غروية مرتبطة مع الكيزين ويمكن تقسيم أو توزيع الأملاح بين الذائبة والغروية ووجودها يعتمد على الطريقة المستعملة لفصلها، قابلية الذوبان وحالة التأين للعديد من الأيونات الأساسية تكون متداخلة وخاصة أيونات الكالسيوم، الفوسفات، الهيدروجين والسترات وهذه العلاقة لها تأثير على قابلية الثبات للكيزينات وعلى صفات التصنيع للحليب ويمكن تحوير حالة الأيونات في الحليب بإضافة بعض الأملاح إلى الحليب مثل تركيز أيون الكالسيوم بواسطة الفوسفات أو السترات أو إضافة كلوريد الكالسيوم إلى الحليب مما له تأثير على توزيع وحالة تأين الكالسيوم والفوسفات والأس الهيدروجيني للحليب وتركيز العناصر وتوزيعها بين الحالات الذائبة والغروية وحالة التأين درست من قبل العديد من الباحثين وتحصل تغيرات بسبب مرحلة الحلب، التغذية، التأثيرات الوراثية ويتأثر توزيع وحالة تأين بواسطة الأس الهيدروجيني الذي يزداد خلال مرحلة الحلب والتغيرات في توزيع الأملاح الذي لها تأثير على قابلية ثبات بروتينات الحليب ولبيدات الحليب وعملية الحلب والتغيرات في الإنتاج والنوعية.

أولا: الطرق المستعملة لفصل الحالات الذائبة والغروية: من الطرق المستعملة هي التحليل الغشائي dialysis، الترشيح الفائق \ultrafilteration، الطرد المركزي عالي السرعة high speed centrifugation والتخثر بالمنفحة، الطرق المستخدمة يجب أن لا تسبب أي تغيرات في التوازن بين الحالتين، بل يجب تجنب التغيرات في الأس الهيدروجيني لان انخفاض الأس الهيدروجيني بسبب ذوبان فوسفات الكالسيوم الغروية ودرجة الحرارة لان اختزال درجة الحرارة لاذابة فوسفات الكالسيوم الغروية، خفض درجة الحرارة إلى 20م أو 4م يسبب تحويل في توازن فوسفات الكالسيوم ويمكن الحصول على ترشيح فائق باستعمال أغشية السيليوفين أو متعدد السيليفون بدرجة 20م ويكون تركيز السترات والكالسيوم منخفض قليلا بسبب التأثير الناقل بسبب الضغط العالي ويتم التحليل الغشائي مع حجم قليل من الماء على الأقل 50 مرة من حجم الحليب بدرجة 20م لمدة 48

ساعة، إن طريقة الفصل مهمة لاعطاء نتائج قريبة من الترشيح الفائق والتنفيح إلا أن التنقيح يجعل محتوى الكالسيوم مرتفع ودرجة الحرارة الذي يتم فيها التحليل الغشائي مهمة لان الراشح الذي يحصل عليه من الحليب بدرجة 3 م يحتوي اكثر كالسيوم كلي وكالسيوم متأين وفوسفات من الذي يحصل عليه بدرجة 20م (جدول-130)، معظم أو كل الصوديوم، البوتاسيوم، الكلوريد والسترات وثلث الكالسيوم وثلثي المغنيسيوم وحوالي 40% من الفوسفيت غير العضوي تكون بحالة ذائبة (جدول -131) ويوجد الفسفور في الحليب في خمسة أصناف من المركبات هي الفوسفولبيدات، اللبيدات، الكيزين، الاسترات العضوية الذائبة والأملاح غير العضوية الغروية والذائبة

جدول (130) تأثير درجة الحرارة على تركيب المرشح بواسطة التحليل الغشائي (ملغم التر) 0

المكون	المحتوى		المكون	المحتوى	
	20م	3م		20م	3م
الكالسيوم الكلي	379	412	فسفور غير عضوي	318	326
الكالسيوم المتاين	122	129	السترات	1730	1750
المغنيسيوم	78	79	الصوديوم	580	600
البوتاسيوم	1330	1330			

ثانيا : الأملاح الذائبة: توجد الأملاح الذائبة بأشكال ايونية مختلفة ومعقدات غير متاينه، ويوجد الصوديوم والبوتاسيوم بشكل أيونات موجبة بينما الكلوريد والكبريتات بشكل أيونات سالبة للأحماض القوية في الأس الهيدروجيني للحليب فأملاح الأحماض الضعيفة كالفوسفات والسترات والكربونات موزعة بين الأشكال الايونية المختلفة ويمكن حساب تركيز كل منها وثوابت تفكك حامض الفوسفوريك والستريك والكربونيك بعد ارتباطها مع الكالسيوم والمغنيسيوم إلى سترات كمعقدات ايونية والى فوسفات كأملاح غير متفككه وتوزيع الأشكال الايونية المختلفة الذي يمكن حسابها كالآتي:

$$pH = Pka + \log [salt[/ [acid]$$

حيث يتفكك حامض الفوسفوريك كالآتي:

$$H_3PO_4 \longleftrightarrow H^+ + H_2PO_4^{-1} \longleftrightarrow H^+ + HPO_4^{-2} \longleftrightarrow H^+ + PO_4^{-3}$$

والتفكك $PKa1= 1.96$ $pKa2 =6.83$ $pKa3=12.32$ ينتج فوسفات أولية $H_2PO_4^{-1}$ وثانوية HPO_4^{-2} والثلاثية PO_4^{-3} ويمكن الحصول على قيمة منحني التسحيح باستعمال هيدروكيسيد الصوديوم والذي يشكل

جدول (131) توزيع الأملاح (ملغم \ لتر) بين الحالات الذائبة والغروية في الحليب

المكونات	الكلي	الذائب	الغروي
كالسيوم كلي	1142	(%33.5) 381	(%66,5) 761
كالسيوم متأين		117	–
مغنيسيوم	110	(%67) 74	(%33) 36
الصوديوم	500	(%92) 460	(%8) 40
بوتاسيوم	1480	(%92) 1370	(%8) 110
فسفور كلي	848	(%43) 377	(& 57) 471
سترات \حامض ستريك	1660	(%94) 1560	(%6) 100
كلوريد	1063	(%100) 1065	صفر %

توزيع الفسفور بين الأصناف المختلفة من المركبات في حليب الأبقار هي 1.5%، الاسترات العضوية7%، الأملاح غير العضوية 33%، الفوسفات غير العضوية الغروية38,5% وفوسفات الكيزين 20% حيث يكون حامض الستريك من نوع triprotic بينما حامض الكربونيك هو diprotic وتعتمد قيم ثوابت التفكك على التركيز الأيون الكلي وفيما يلي بعض القيم (جدول –132)، ففي الحليب فأن ثوابت

جدول (138) قيم ثوابت التفكك لبعض الأحماض.

الحامض	PKA1	PKA2	PKA3
حامض الستريك	3.08	4.74	5.4
حامض الفوسفوريك	1.96	6.83	12.32
حامض الكربونيك	6.37	10.25	-

التفكك الحرجة هي pKa3 لحامض الستريك و pKa2 لحامض الفوسفوريك و pKa1 لحامض الكربونيك ويمكن توزيع الأيونات المختلفة في الحليب في أس هيدروجيني هو 6,6.

حامض الفوسفوريك: التفكك الأول حامض الفسفوريك هو :

$$H_3PO_4 \longleftrightarrow H^+ + H_2PO_4^{-1}$$

PKA3 =1.96

PH=pKa1 + log [salt] / [acid]

6.6=1.96 + log [salt] / [acid]

$[salt] / [acid] = H_2PO_4^{-1} / H_3PO_4 = 43700 / 1$

ذلك يعني انه لا يوجد H_3PO_4 في الحليب وثابت التفكك الثانوي موضح في التفاعل التالي:

$$H_2PO_4^{-1} \longleftrightarrow HPO_4^{-2} + H^+$$

PKa2=6.83

6.6 = 6.83 + log [salt] / [acid]

Log [salt] / [acid = -0.23

$[salt] / [acid] = HPO_4^{-2} / H_2PO_4^{-1} = 0.59 / 1$

وثابت التفكك الثلاثي موضح أدناه:

$$HPO_4^{-2} \longleftrightarrow PO_4^{-3} + H^+$$

PKa3=12.32

6.6 =12.32 + log [salt] / [acid]

Log [salt] / [acid] = -5.72

$$[salt] / [acid] = PO_4^{-3} / HPO_4^{-2} = 1.9 \times 10^{-6} / 1$$

ومن الأشكال الأكثر شيوعا هي الفوسفيت ثنائي الهيدروجين (الأولي) والفوسفيت أحادي الهيدروجين (الثانوي) والذي توجد بنسبة 0.59 :1.0 وهـــي تمثل 63% من الأولي و 37% من الثانوي.

حامض الستريك: عند استعمال يكون ثابت حاض إذابة الحامض هو 5,4، 4,74، 3,08 فأن:

$$H_2 \text{ citrate}^{-1} / H_3 \text{ citric acid} = 3300 / 1$$

$$H\text{citrate}^{-2} / H_2\text{citrate}^{-1} = 72 / 1$$

$$\text{Citrate}^{-3} / H\text{citrate}^{-2} = 16 / 1$$

ومن الأشكال الأكثر شيوعا هي السترات الثلاثية والسترات الثانوية الذي تكون بنسبة 16: 1

حامض الكربونيك: هناك كميات قليلة من حامض الكربونيك موجودة بصورة رئيسية بشكل أيون البيكربونات HCO_3^{-1} وتوجد السترات بشكل 14% حاله أيونات ثلاثية citrate^{-3} و 1% بحاله ثانوية $H\text{citrate}^{-2}$ و85% مرتبط مع الكالسيوم والمغنيسيوم.

الكالسيوم والمغنيسيوم: يوجد بعض الكالسيوم والمغنيسيوم في الحليب بشكل معقدات ايونية غير متفككة مع السترات والفوسفات والبيكربونات مثل سترات الكالسيوم، فوسفات الكالسيوم وبيكربونات الكالسيوم كما يتداخل مع الكيزينات الحبيبة وتحتوي حبيبة كيزين الجاموس اكثر كالسيوم من حبيبة كيزين الأبقار ويحدث توزيع الأشكال الايونية المختلفة في الحالة الذائبة وهي الكالسيوم + المغنيسيوم منها 35% منها بشكل أيونات و 55% بشكل مرتبط إلى السترات و 10% مرتبط مع الفوسفات.

الفوسفات: يحدث 51% بشكل أولي $H_2PO_4^{-1}$ و 39% بشكل ثانوي HPO_4^{-2} و 10% مرتبط إلى الكالسيوم والمغنيسيوم، ارتباط تلك الأشكال المختلفة مع الأيونات المختلفة لتكوين أملاح مختلفة تؤدي إلى توزيع الأملاح المختلفة بين الحالات الذائبة والغروية (جدول-124)، من الممكن تقدير تراكيز الأيونات السالبة مثل الفوسفات

الحامضية والسترات في الحليب باستعمال أعمدة التبادل الأيوني أو بواسطة ميكروسكوب الرنين المغناطيسي النووي ويمكن حساب تركيز الأيونات معقدات الذائبة والايونية في الحليب ويحصل تحرير الفوسفات غير العضوية من كيزينات الجاموس عند التحميض.

ثالثا: قياسات أيونات الكالسيوم والمغنيسيوم: يلعب أيون الكالسيوم والمغنيسيوم وأيون الهيدروجين دوراً مهماً في قابلية ثبات الكيزينات وسلوكها خلال عمليات التصنيع وخاصة في تخثر الحليب بواسطة المنفحة والحرارة والايثانول وتركيز تلك الأيونات له علاقة إلى قابلية ذوبان فوسفات الكالسيوم الغروية ومن طرق التقدير هي:

1. **أعمدة التبادل الأيون:** تستعمل أعمدة التبادل الايوني لامتصاص أيونات الكالسيوم والمغنيسيوم على أعمدة التبادل السالبة والمعاملة لا تغير من التوازن الايوني في الحليب.
2. **التداخل مع murexide:** تعتمد الطريقة على تكوين معقدات بين أيونات الكالسيوم –بربرات الأمونيوم purpurate الصبغة الحرة M تملك أقصى امتصاص بطول موجي 520 نانوميتر بينما CaM يمتص بطول موجي 480 نانوميتر وتركيز أيون الكالسيوم يمكن حسابه من منحني قياسي لا يجاد تركيز أيون الكالسيوم في الحليب وتستعمل هذه الطريقة لقياس أيون الكالسيوم فقط ويمكن إيجاد قيمة المغنيسيوم عند معرفة التركيز الكلي للكالسيوم والمغنيسيوم بطريقة EDRA

$$Ca^{+2} + M = CaM$$

3. **قطب الكالسيوم – الأيون:** يمكن تقدير نشاط الكالسيوم باستعمال قطب الكالسيوم – الأيون وان نشاط أيون الكالسيوم اقل من تركيز أيون الكالسيوم.

رابعا: أملاح الكالسيوم الغروية: أن كل الأيونات الأساسية في الحليب ماعدا أيون الكلوريد موزعة بين الحالات الذائبة والغروية (جدول – 124) إلا أن الأملاح الغروية الأساسية هي فوسفات الكالسيوم وحوالي 67% و 57% من الكالسيوم الكلي والفوسفات على التوالي الذي تكون موجودة بشكل حالة غروية والأملاح غير العضوية الغروية هي فوسفات الكالسيوم الغروية كما أن بعض الصوديوم والبوتاسيوم والمغنيسيوم والزنك والسترات موجودة بحالة غروية وترتبط فوسفات الكالسيوم الغروية مع الكيزين ويمكن

توضيح ذلك من خلال طبيعة التركيب الكيمياوي والتركيب البنائي لها، طبيعة ارتباطاتها مع الكيزين.

التركيب البنائي الكيمياوي: كل الصوديوم الغروي 40 ملغم\لتر والبوتاسيوم 110 ملغم\لتر ومعظم المغنيسيوم 30 ملغم\لتر مرتبطة مع الكيزين لتكوين فوسفات عضوية ذات شحنه سالبة ومجاميع حامض الكربوكسيليك في البروتين، فأن حوالي 30% من الكالسيوم الغروي 250 ملغم\لتر مرتبطة مباشرة إلى تلك المجاميع فأن الكيزين له القدرة للارتباط مع 25 –30 مول كالسيوم\$10^5$ غم كيزين أي حوالي 1160 غم كالسيوم\$10^5$غم كيزين فالحليب يحتوي 25 غم كيزين\لتر وان ارتباط الكالسيوم والكيزين هو 300 ملغم\لتر من الحليب وجهد تعادل الصوديوم والبوتاسيوم مرة ونصف قيمة الكالسيوم والمغنيسيوم وسعة ارتباطها 300 ملغم\لتر وهذه الحسابات تعطي 500 ملغم من الكالسيوم وحوالي 350 ملغم من الفوسفات الموجودة في الحالة الغروية لكل لتر من الحليب وزيادة فوسفات الكالسيوم الغروية موجودة بشكل فوسفات الكالسيوم الثلاثية والمولفة من فوسفات الكالسيوم الغروية من 80% من$Ca_3(PO_4)_3$ و20% من CaHPO4 مع نسبة Ca: P كنسبة 1:1.4[50] وقد طور تقنية جديدة لدراسة التركيب الكيمياوي لفوسفات الكالسيوم الغروية حيث يحمض الحليب إلى أس هيدروجيني 4,9 بدرجة 2 م تليها تحليل غشائي للحليب المحمض تجاه زيادة كبيرة من الحليب.

الارتباط مع الكيزين: يحصل ارتباط الكيزين مع فوسفات الكالسيوم الغروية ولا يترسب خارج المحلول حيث يكون محمي بواسطة الكيزين من الترسيب وهناك شكلين من الحماية هي:

1. حماية فيزياوية.
2. الارتباط الكيمياوي بين فوسفات الكالسيوم الغروية والكيزين والارتباط الكيمياوي بسبب:

أ. بقاء فوسفات الكالسيوم الغروية مرتبطة إلى الكيزين بعد المعاملة مع عوامل مفككة للبروتين مثل اليوريا أو بعد التحلل المائي للبروتين.

ب. عند مقارنة منحنيات التسحيح للحليب والحليب الخالي من فوسفات الكالسيوم الغروية الذي تبين بأنها تحتوي اكثر مجاميع فوسفاتية عضوية فعاله في الحليب الخالي

من فوسفات الكالسيوم الغروية وان فوسفات الكالسيوم الغروية ترتبط إلى مجاميع فوسفات الكيزين العضوية مما تجعلها اقل فعالية.

3. التسحيح مع الفورمالين لا يؤثر على إزالة فوسفات لكالسيوم الغروية وتشكل فوسفات الكالسيوم الغروية 6% من الوزن الجاف للكيزين وهو يلعب دوراً أساسياً في التركيب البنائي وصفات الكيزين وله تأثير رئيسي على صفات الحليب.

ارتباط الكالسيوم مع الكيزين: تعتمد سعة ارتباط الكالسيوم مع كيزين حليب الأبقار على الأس الهيدروجيني وتركيز الكالسيوم والذي تزداد مع زيادتهما حيث يتداخل الكالسيوم مع الكيزين الحبيي والحامضي ويحصل الارتباط مع الأحماض الأمينية ويحصل ارتباط الكالسيوم مع كيزين حليب الجاموس اكثر من حليب الأبقار بسبب الاختلافات في الفوسفيت غير العضوي وحامض السياليك والمواد النتروجينية غير البروتينية ويعتمد ارتباط الكالسيوم مع الكيزين على الأس الهيدروجيني الذي يزداد مع زيادة الأس الهيدروجيني من6,2-7,5 بسبب إزالة أيون الهيدروجين من مجموعة الاميدازول في الهستدين وتأين الفوسفيت المرتبط مع السيرين أو التربتوفين أما زيادة الأس الهيدروجيني إلى 9 لا يؤثر على ارتباط مع الكالسيوم وهناك انخفاض في قابلية ارتباط الكالسيوم مع الكيزين بمقدار 37% مع إزالة مجاميع الفوسفيت من الكيزين.

التغيرات في توازن أملاح الحليب بالمعاملات المختلفة

يتأثر التوازن بين الأملاح الذائبة والغروية بالعديد من العوامل منها التغيرات في درجة الحرارة والتجفيف والتركيز وإضافة الحامض والقلوي والأملاح.

1. **إضافة الحامض أو القلوي:** تحميض الحليب يصاحبه ذوبان فوسفات الكالسيوم الغروية والأملاح الغروية الأخرى من الكيزين وقابلية الذوبان تكون كاملة في أس هيدروجيني اقل من4,9 وإضافة القلوي له تأثير عكسي ففي أس هيدروجيني 11، فأن كل فوسفات الكالسيوم الغروية موجودة بشكل غروي وهذه التغيرات لا تكون عكسية عند التحليل الغشائي للحليب غير المعامل.
2. **إضافة الأملاح المختلفة:** إضافة أيونات الكالسيوم إلى الحليب يسبب ترسيب الفوسفات الذائبة بشكل فوسفات الكالسيوم الغروية وزيادة في الكالسيوم المتاين وانخفاض في تركيز الفوسفات الذائبة وانخفاض في الأس الهيدروجيني أما إضافة فوسفات الصوديوم

أو البوتاسيوم الحامضية تسبب ترسيب فوسفات الكالسيوم الغروية مع انخفاض في تركيز أيونات الكالسيوم أو الكالسيوم الذائب أما إضافة السترات تقلل من تركيز أيونات الكالسيوم وفوسفات الكالسيوم الغروية وزيادة الكالسيوم الذائب والفوسفات الذائبة والأس الهيدروجيني.

3. **تأثير التغيرات في درجة الحرارة:** تتأثر قابلية ذوبان فوسفات الكالسيوم بالتغيرات في درجة الحرارة حيث تزداد قابلية ذوبان فوسفات الكالسيوم الغروية مع زيادة درجة الحرارة ويسبب التسخين ترسيب فوسفات الكالسيوم بينما التبريد يزيد من تركيز الكالسيوم الذائب والفوسفات وفي درجة الحرارة المنخفضة يحصل تحول في الموازنة الايونية عكسيا إلا انه بعد التسخين بدرجة حرارة عالية يحصل تغير غير كامل وتحصل تغيرات طفيفة في درجة الحرارة 3-20م تسبب تغيرات في التوازن (جدول-130) الذي يكون عكسي كليا وتأثير ارتفاع درجة الحرارة هو ترسيب الفوسفات والكالسيوم بسرعة إلا انه لا يؤثر على البوتاسيوم، الصوديوم، المغنيسيوم والسترات والذي عند التبريد تحدث تغيرات عكسية جزئيا ، فأن لتسخين الحليب تأثير قليل على أملاح الحليب ماعدا بعض الاعتراضات للكربونات وفوسفات الكالسيوم حيث أن معظم الكربونات بشكل ثاني اوكسيد الكربون الذي تفقد عند التسخين مع زيادة الأس الهيدروجيني، الارتفاع في درجة الحرارة يسبب تغيرات في طبيعة بعض أملاح الحليب مثل الكالسيوم والفوسفيت وتغير في توزيعها بين الحالات الذائبة والغروية.

4. **التغيرات في الأس الهيدروجيني بسبب الحرارة:** يتغير الأس الهيدروجيني للحليب بعد التسخين، فالحليب الطازج يحتوي 20 ملغم من ثاني اوكسيد الكربون/لتر وحوالي 50% منها يفقد عند خزن الحليب ويزداد الفقد عند التسخين مما يسبب ذلك انخفاض في حموضة التسحيح وزيادة في الأس الهيدروجيني وتكوين فوسفات الكالسيوم الغروية خلال التسخين اكثر من الفقد في ثاني اوكسيد الكربون وتأثير درجة الحرارة على الأس الهيدروجيني (جدول -133).

تسخين

$$3Ca^{+2} + 2HPO_4^{-2} \longleftrightarrow Ca_3(PO_4)_2 + 2H^+$$

تبريد

التفاعل العكسي عند التبريد بعد تسخين الحليب إلى درجة حرارة معتدلة وتركيز الحليب بسبب تحويل في توازن فوسفات الكالسيوم وزيادة الأس الهيدروجيني.

5. **تأثير التجفيف والتركيز:** يكون الحليب مشبع بالكالسيوم والفوسفات فالتجفيف يقلل من تركيز أيونات الكالسيوم والفوسفات الحامضية فأن محلول بعض فوسفات الكالسيوم الغروية يكون اكثر قلوية أما تركيز الحليب فأنه يسبب تركيز الفوسفات الغروية وتحويل التفاعل للحليب إلى الجانب الحامض، لذا فأن تركيز الحليب بواسطة العامل 1 : 2 الذي يقلل الأس الهيدروجيني إلى6,2.

$$Ca_3(PO_4)_2 \quad + \; H \longrightarrow Ca_3(PO_4)_2 + 2H^+$$

$$2Ca^{+2} \; + 2HPO_4^{-2} \longrightarrow Ca_3(PO_4)_2 + 2H^+$$

6. **تأثير الانجماد:** تجميد الحليب يسبب تبلور الماء النقي والحليب غير المجمد يصبح اكثر تشبع بالأملاح ويحصل ترسيب بعض فوسفات الكالسيوم الذائبة بشكل $Ca_3(PO_4)_2$ مع تحرير أيون الهيدروجين وانخفاض الأس الهيدروجيني.

جدول (133) تأثير درجة الحرارة على أس هيدروجيني في الحليب

درجة الحرارة م	أس هيدروجيني	درجة الحرارة م	أس هيدروجيني
20	6,64	50	6,34
30	6,55	60	6,23
40	6,45		

طرق تحليل الأملاح

يقدر محتوى المعادن في الأغذية من الرماد المحضر من تسخين العينه بدرجة حرارة من 500 – 600 م في فرن حرق muffle furance لمدة 4 ساعات لأكسدة المادة العضوية لابد من ملاحظة ما يلي:

1. الرماد هو خليط وليست أملاح أصلية لان الكربونات واوكسيد العناصر موجودة في الحليب.

2. يوجد الفسفور والكبريت من البروتينات واللبيدات في الرماد بينما الأيونات العضوية مثل السترات يحصل فقدها خلال عملية الحرق.
3. درجة الحرارة المطبقة في الحرق (الترميد) تسبب تبخر العناصر الطيارة مثل الصوديوم والبوتاسيوم، من الصعب أو من غير الممكن مطابقة الرماد المستحصل عليه من الغذاء مع النظام الملحي فالقيم المنخفضة الذي يحصل عليها لبعض العناصر المعدنية بواسطة التحليل الكيمياوي للرماد مقارنة مع التحليل الكيمياوي المباشر للأغذية وتعد spectrophotometric, Titrimetric, calorimetric

flame photometer, polarographic, atomic absorption من الطرق المستعملة لتحليل المكونات المعدنية المختلفة والتقدير الكمي لكل أيون في الخليط يكون معقد بسبب تداخل الأيونات مع بعضها والعناصر الرئيسية في الغذاء ومنها لحليب يمكن تقديرها بالطرق التالية:

1. تتفاعل الفوسفات غير العضوية مع المولبيدات لتكوين مولبيدات الفوسفات الذي يمكن اختزالها إلى مركب ازرق الذي يقدر كميا بطريقة طيفية بطول موجي 640 نانوميتر.
2. يمكن تقدير الكالسيوم والمغنيسيوم بالتسحيح مع EDTA أو طيف الامتصاص الذري على مرشحات من trichloroacetic acid أو على عينات رماد جافة ورطبة.
3. يكون السترات معقد اصفر مع البيريدين والذي يكون عامل مسرطن بوجود acetic anhydride ويمكن تقديرها كميا بواسطة طيف الامتصاص نتيجة تكوين معقد طيفيا أو تقدير السترات بواسطة طرق إنزيمية.
4. يمكن تقدير الكالسيوم المتاين طيفيا بعد التفاعل مع murexide أو استعمال قطب أيون الكالسيوم.
5. يمكن تقدير الصوديوم والبوتاسيوم كميا بواسطة flame photometry أو طيف الامتصاص الذري أو قطب ايوني معين.
6. يمكن تسحيح الكلوريد مع نترات الفضة بوجود دليل لتحديد نقطة انتهاء التفاعل.
7. يمكن تقدير اللاكتيت إما بطريقة طيفية بعد التفاعل مع كلوريد الحديدوز أو تقدير إنزيمي باستعمال lactate dehydrogenase الذي يقدر كمية -D-,L isomerases أو استخدام كروماتوكرافيا الإنجاز العالي HPLC.
8. يمكن ترسيب الكبريتات بواسطة كلوريد الباريوم الذي تقدر وزنيا.

9. يمكن تقدير اللاكتيت كميا بواسطة جهاز طيف الامتصاص بعد التفاعل مع كلوريد الحديدوز أو بواسطة تقدير الإنزيمات باستعمال lactate dehydrogenase الذي يمكن تقدير D,L أو بواسطة HPLC.

المصادر

1. Fox, P.F and McSweeney, P. L.(1998)Dairy Chemistry and Biochemistry, Blackie academic and Professional, London, pp.239-264.
2. Flynn, A. and Power, P. (1985) nutritional aspects of minerals in Bovine and human milks, in Developments in Dairy Chemistry, Vol. 3: lactose and Minor constituents. (Ed. P.F.Fox) Elsevier Applied Science, London, pp. 183-215.
3. Fox, P.F. (1985) Developments in Dairy Chemistry: Vol. 3: lactose and Minor constituents.(ed. P.F.Fox Elsevier Applied) Science, London, pp. 183-215.
4. Jenness,R (1988) Composition of milk ,in Fundamentals of Dairy Chemistry, 3rd Ed (ed. N.P. Wong). Van Norstrand Reinhold, New York,pp. 1-38.
5. Savoie, S.K.; Manson, W. & Moore, J.H.(1980) IDF, No. 119-125:4-14.
6. Naraana Swamy, S.A. & Mathur, O.N. (1984)Asian J. DairyRes. ,3:145-138.
7. Mathur, O.N.(1979) Ph.D. thesis ,Agra University ,India.
8. Parkash, S. & Jenness,R.(1967) J.Dairy Sci.,50:127.
9. Chen, C.C. & Tobias,J. (1961) J.Dairy Sci.,55: 759-763.
10. Praphulla, H.B. & Anantakrishman,C.P.(1958) Indian J. Dairy Sci.,11: 48.
11. Abd El-Salam, M.H. (1968) Indian J.Dairy Sci. 21:168.
12. King, R.L. et al (1959) J.Dairy Sci., 42:780.
13. Koops, J.(1969) Neth Dairy Milk J. ,23: 200.
14. Mulder,H.& Koppejan,C.A.(1953) Proc. 13th Inter. Dairy Congr. , III:1402.
15. Golding, J. & Feilman,E. (1905) Indust. , 24:1285.
16. Bector, B.S. & Narayanan, K.M. (1972) Indian J.Dairy Sci., 25: 222.
17. Antila,P. & Antila,V.(1970) Dairy Sci.,Abst. , 32:4992.

18. Jarrett,W.(1979) Aust. J. Dairy Techn. , March: 28- 33.
19. Hermano, A.J. & Claravell, S. (1945) Philip. J Sci., 57:323.
20. Shaffer, K.H.; Breyer, A.M. & Karte, H. (1956) Dairy Sci. Abst. 513C,
21. El-Almay, H.A. & Mohamed, A.A. (1978) Egypt. J.Dairy Sci., 6:239.
22. Narain Swamy,S.A.& Mathur,O.N.,(1983)Asian J.Dairy Res. ,2:201-204
23. Richmond (1920)In: Fundamentals of Dairy Chemistry: The Avi Publi. Co. Inc., Westport, Connecticut,17.
24. Webb,B.H.& Johnson,A.H.(1965) Fundamentals of Dairy Chemistry:The Avi Publi. Co. Inc., Westport, Connecticut,17.
25. Springer,R. & Woller,R.Z.(1957)Dairy Sci.Abst. , 19:582.
26. Buruiana, L. & Nicolae,L.(1939) Dairy ci.Abst.,1940-41 ,2:320.
27. Mathur, O.N. & Roy, N.K. (1982) Indian J.Dairy Sci., 35:172-177.
28. Bernard, G. & Agulhon, H.(1913) CR Acad. Sci.,Paris ,156:2027.
29. Wright, N.C.& Papish,J.(1929) Science ,69:78.
30. Blumberg,H. & Rask,O.S.(1933) J.Nutr. , 6:285.
31. Dingle, H. & Sheldon, J.H. (1938) Biochem. J. 32:1078.
32. Hove, E.; Elvehjem,C.A.& Hart,E.B.(1939) Amer. J. Physiol. ,127:689.
33. Iyer, J.G. (1957) Naturwissensch.,44:635.
34. Fenner, H. & Archibald, J.G. (1958) J.Dairy Sci, 41:803.
35. Khamidullin, R.S. (1960) Vop. Pitan.,19:81.
36. Imamura,T. ;Yoshioka,M.& Harano,H.(1962) Jap. J.Zootech.,Sci.33:338.
37. De,N.K. (1934-1935) Indian J.Med. Res., 22:499.
38. Mathur, O.N. & Roy, N.K. (1981) Indian J.Dairy Sci., 34:321-326.
39. Archibald,J.G. (1958) Dairy Sci. Abst. 20:799.
40. Underwood, E.J.(1971) Trace elements in human & Animal Nutrition,4th ed. Academic press,New York.

41. Corbin,E.A. & Whittier,E.O. (1965) in: Fundamentals of Dairy Chemistry, 3rd ed (ed. N.P. Wong). Van Norstrand Reinhold ,New York ,pp. 19-22.
42. Antila,P.(1974) Br. Fd J. 74:37.
43. Antila,P. & Antila,V.(1975) Dairy Sci.,Abst. , 37:4461.
44. Smith, G. (2003). Dairy Processing: Improving quality, CRC press,England.
45. Jandal, J.M. (1999) Effect of mastitis on milk composition, production and quality.Bovine and ovine J.(20) ,20-26.
46. White ,J.C. & Davies ,D.T.(1958). The relationship between the chemical Composition of milk and the stability of the caseinate systems. General Introduction ,description of samples ,methods & chemical composition of samples.J. Dairy res. 25:236-255.
47. Rook ,J.A. & Campling,R.C. (1965)J.Dairy Sci.,32:45.
48. Holt, C. (1985) The milk salts, their secretion, concentration and phsical chemistry ,in Developments in Dairy Chemistry, Vol. 3: Lactose and Minor constituents. (ed.P.F.Fox) Elsevier Applied Science, London, pp. 143-181.
49. Holt,C. (1981)some principles determining salt composition and partitioning of ions in milk. J. Dairy Sci. ,64 ,1958-1964.
50. Pyne ,G.T. (1962) Some aspects of the physical chemistry of the salts of milk. J. Dairy Res. 29,101-130.
51. Keogh,M.K.;Kelly,P.M. ;O,Keeffe,A.M. & Phelan, J.A. (1982) Studies on milk composition & its relationship to some processing citrates.II.seasonal variation in the mineral levels of milk.Irish J.Food Sci. Techn. 6:13-27
52. O,Brien,B.;Mehra,R.;Connolly,J.F.& Harrington,D.(1999c) seasonal variation in the composition of Irish manufacturing & retail milk 4.minerals &trace elements.Irish J.Agri. Food Res. ,38:87-99.
53. Davies ,D.T. and White ,J.C.D.(1960)The use of ultrafilteration and dialysis in isolating the aqueous phase of milk and in determining the partition of milk

constituents between the aqueous and disperse phases.J.Dairy Res. ,27 ,171-190.
54. Zittle ,C.A. ;DellaMonica ,E.S. ;Rudd,R.K. & Custer,J.H. (1958) Act Biochem Biophys,76:342-353.
55. Dickson, I.R. & Perkins, D.J. (1971) Biochem. J. 124:235-240.Gupta,M.P. & Ganguli,N.C. (1976) Indian J.Dairy Sci.,29:197-200.
56. Parker,T.G. & Dalgleish ,D.G. (1981) J.Dairy Res. ,48:71-76.
57. Rajput, Y.S. & Ganguli, N.C. (1982) Asian J Dairy Res., 1:13-16.
58. Sabarwal, P.K; Oommen,S.& Ganguli,N.C.(1972)J.food Sci.,Tech. India , 9:144-146.
59. Smeets, W.J. (1955) The determination of the concentration of calcium ions in milk ultrfiltrate.Neth Milk Dairy J. 9 ,249- 260.
60. Holt,C. ; Dalgleish ,D.G. and Jenness,R. (1981) Calculation of the ion equilibria in milk diffusate and comparison with experiment.Anal. Biochem. ,113 ,154-163.
61. Lyster ,R.L.J. (1981) Calculation by computer of individual concentrations in simulated milk salt solution.II.An extension to the previous model.J.Dairy Res. 48,85-89.
62. Gupta,M.P. & Ganguli,N.C.(1976)Indian J.Dairy Sci.,29:197-200.
63. Pyne ,G.T. and McGann,T.C.A. (1960) The colloidal phosphaate of milk.II.Influence of citrate.J.Dairy Res. ,27,9-17.
64. Holt,C.(1994)The biological function of casein,in Yearbook 1994,the Hannah Research Institute ,Ayr ,Scotland ,pp.60-68.
65. Rose,D. and Tessier,H. (1959) Composition of ultrfilteration from milk heated at 80 to 230 F inrelation to heat stability.J. Dairy Sci. ,42 ,969- 980.
66. Jensen,R.G.(1995)Some aspects of the pysical chemistry of the salts of milk.J. Dairy Res. ,29,101-130

67. Jenness,R.(1988).composition of milk ,in Fundamentals of Dairy Chemistry, 3rd ed (ed. N.P. Wong). Van Norstrand Reinhold ,New York ,pp. 1-38.
68. Flynn,A. and Cashman ,K.(1997) Nutritional aspects of minerals in bovine and human milks ,in Advanced Dairy Chemistry ,Vol. 3: Lactose ,water , salts and vitamins.2nd edn (ed. P.F.Fox) Chapman and Hall ,London ,pp. 257-302.
69. Jensen,R.G.(1995)Some aspectsof the pysical chemistry of the salts of milk.J. Dairy Res. ,29,101-130
70. Holt,C.(1997) The milk salts and their interaction with casein,in Advanced Dairy Chemistry ,Vol. 3: Lactose ,water ,salts and vitamins ,2nd edn (ed. P.F.Fox) Chapman and Hall , London, pp. 233-256.
71. Schmidt,D.G.(1982) Association of caseins and casein micelle structure ,in Developments in Dairy Chemistry ,Vol. 1: Proteins (ed.P.F.Fox) Applied Science ,London,pp.61-86.
72. Richard,L.A. (1968) Agri. Handbook N..60 ,p. 129,135.

الفصل الخامس

كربوهيدرات الحليب

كربوهيدرات الحليب

يعد سكر اللاكتوز الكربوهيدريت الوحيد في حليب كل اللبائن وهو السكر الرئيسي في حليب للأجناس المختلفة من اللبائن والذي لا يوجد في أي مكان آخر إلا انه لا يوجد ايضا في حليب بعض الأجناس البحرية، توجد كميات قليلة منه في الدم والإدرار وخاصة أثناء الحمل والولادة وذلك بسبب تسرب اللاكتوز من الغدد اللبنية، يوجد في جميع منتجات الألبان وبكميات مختلفة اعتمادا على نوع المنتج ومصدر الحليب وطريقة تحضيره، محتوى اللاكتوز في حليب بعض الأجناس يعتمد على السلالة، الفردية، الجنس، مرض التهاب الضرع ومرحلة الحلب، يتراوح محتوى سكراللاكتوز في الحليب ما بين صفر في أسد البحر و10,2% في القرد الأخضر ويكون حليب اسد البحر خالي تماما من سكر اللاكتوز ومحتوى سكر اللاكتوز في حليب الأبقار من 4,4 إلى 5,2% أي بمعدل 4,8% وهو مسؤول عن 50% من الضغط الازموزي للحليب والذي يساوي الضغط الازموزي للدم وهو قيمة ثابته ويحتوي حليب الام نسبة مرتفعة منه 7% هذا السبب يضاف سكر اللاكتوز أو السكريات الأخرى وخاصة السكروز إلى حليب الأبقار عندما يستعمل في تغذية الأطفال، يوجد اللاكتوز بتركيز مرتفع في الحليب فقط والغدد اللبنية ويكون حوالي 50-52% من المواد الصلبة الكلية في الحليب الفرز، وجودة في الادرار يسمى lactosuria ويختلف محتوى سكر اللاكتوز بين الأجناس المختلفة (جدول-134) ويقل محتوى سكر اللاكتوز خلال بداية ونهاية مرحلة الحلب والإصابة بمرض التهاب الضرع وهناك علاقة عكسية بين تركيز سكر اللاكتوز والكلور وهي الأساس لاختبار Koestler المتمثل بالمعادلة التالية:

$$\text{Koestler No.} = \% \text{ chloride} \times 100 / \% \text{ lactose}$$

وهذه القيمة تكون اقل من 2 للحليب الاعتيادي فإذا كانت القيمة اكثر من 3، فأن الحليب غير اعتيادي (شاذ) وهناك علاقة عكسية بين كمية اللاكتوز والاملاح

جدول(134) محتوى سكر اللاكتوز في الأجناس المختلفة (%).

الجنس	اللاكتوز	الجنس	اللاكتوز	الجنس	اللاكتوز
أسد البحر	صفر	الجرذي	3	الحوت الأزرق	1,3
الدب الأسود	0,4	الكلب	3,1	الأيل الأحمر	2,6
الأرنب	2,1	الفيل	4,7	القطة	4,8
الفأر	2,6	الجاموس	4,8	الحصان	6,2
الخنزير	6	اللاما	6	القرد	7,4
الإنسان	7	البابون	7,3	القرد الأخضر	10,2
الزبرا	7,4	الدولفين	0,6	خنزير غنيا	3
الماعز	4,1	الابقار	4,8	الاغنام	4,8
الجمل	3,3	المهر	6,2	الغزال	2,4
سمك يونس	1,3	السنجاب	3,2	النمس	6,9
الياك	4,6	رنكورس	7,3		

الذائبة في الحليب حيث ان مجموع الاثنين يحدد الضغط الازموزي للحليب، الاصابة بمرض التهاب الضرع يزيد من مستوى كلوريد الصوديوم في الحليب ويخفض من افراز سكر اللاكتوز ويلعب سكر اللاكتوز، ايون الصوديوم، ايون البوتاسيوم وايون الكلوريد دوراً مهماً في ادامة الضغط الازموزي في الغدة اللبنية مما يزيد أو يقلل من محتوى اللاكتوز في الحليب والذي يتاثر بواسطة زيادة او انخفاض الملح الذائب، وارتفاع محتوى اللاكتوز يقلل من محتوى المعادن (جدول-135).

الكربوهيدرات الأخرى

بالإضافة إلى سكر اللاكتوز، هناك كميات قليلة جدا من الكربوهيدرات في الحليب إما بشكل حر أو بشكل مرتبط مع البروتينات، اللبيدات أو الفوسفات ويحتوي الحليب كميات قليلة جدا من السكريات الاخرى منها الكلوكوز 50 ملغم\لتر، الفركتوز، الكلوكوزامين، الكالاكتوز امين، حامض النيورامينيك والسكريات المحدودة المتعادلة والحامضية وهي:

جدول (135) تركيز (%) اللاكتوز والرماد في حليب بعض اللبائن.

الجنس	الماء	اللاكتوز	الرماد
الانسان	87,4	6,9	0,21
الابقار	87,2	4,9	0,70
الماعز	87	4,2	0,86
الجمل	87,6	3,26	0,70
المهر	87,9	3,26	0,7
الغزال	63,3	2,5	1,4

أ. **السكريات الأحادية الحرة:** يحتوي الحليب الطازج على سكر الكلوكوز والكالاكتوز الحر ماعداketoheptose الموجود في لبأ الابقار و pentose في حليب الكنغر وتقدر كمية الكلوكوز الحر في حليب الأبقار من 7- 13,8 ملغم \ 100 مل واقصى كمية عند اعلى فترة من موسم الحليب بينما الكالاكتوز الحر من 2-11,3 ملغم\100 مل إلا أن حليب ألام يحتوي تركيز مرتفع من كليهما، يقدر 100 ملغم واللبأ يحتي 90 ملغم\110 مل لكل منهما مع وجود N-acetyl glucosamine بتركيز 22,6 ملغم\ 100 مل الذي فيها 11,2 ملغم \100 مل بشكل حر بينما المرتبط بشكل N-acetyl glucosamine -6-phosphate الذي يقدر 15,6 ملغم\100 مل كما توجد استرات فوسفات الكلوكوز، الكالاكتوز واللاكتوز.

ب. **السكريات المتعددة:** يحتوي الحليب الاعتيادي واللبا سكريات متعددة ذائبة حرة الذي تلعب دوراً مهماً في نمو بعض البكتريا مثل lactobacterium bifidus الذي تكون ذات أهمية فسيولوجية وتغذوية في القناة المعوية للبائن وخاصة الإنسان، محتوى السكري المتعدد في حليب ألام من 0,8-1,4% مقارنة إلى 0,1-1% في حليب الأبقار الذي يكون مرتفع في اللبأ إلى 2,4%هناك أكثر من 30 سكر متعدد تتراوح من ثلاثية إلى ثمانية وهي تحتوي فيكوز N-acetyl-glucosamine N-acetylgalactosamine حامض السياليك، اللاكتوز والكلوكوز.

السكريات المتعددة المحدودة: ويمكن تقسيم السكريات المتعددة قصيرة السلسلة في حليب الأم إلى:

1. **سكريات متعددة قصيرة السلسلة الخالية من النتروجين:** وهي سكريات متعددة قصيرة السلسلة تتركب من كلوكوز، كالاكتوز، فيوكوز و 6-deoxy-L-galactose الذي تتضمن سكريات ثلاثية ورباعية تقدر كميتها في الحليب الاعتيادي 3 ملغم\لتر بينما يحتوي اللبأ 15 غم\لتر وهي تتضمن

Gal-(β-1,4)-Glc Gal-(β-1,4)-Glc-(α-1,3)-Fuc

Lactose 3-fucosyl lactose

Fuc-(α-1, 2)-Gal-(β-1, 4)-Glc-(α-1,3)-Fuc

Lacto-difuco tetrose

Fuc-(α-1, 2)-Gal-(β-1, 4)-Glc

2ˉ - fucosido lactose

Fuc(α-1, 2)-Gal-(β-1, 4)-Glc

Fucosyl lactose

O-NANA-(2, 6)-Gal-(β-1, 4)-Glc

Sialyl lactose

2. **السكريات الحاوية نتروجين-خلات-كلوكوز امين:** وهي سكريات تحتوي كلوكوز، كالاكتوز، فيكوز و N-acetyl glucosamine توجد في الحليب الذي فيه تحتوى السكريات الرباعية والخماسية بين 1-2غم\لتر لكل منهما بينما السداسية 0,7غم\لتر والحاوية عشر ذرات كربون هي 0,2 غم\لتر.

Gal-(β-1, 3)-GlcNAc (β-1, 3)-Gal-(β-1, 4)-Glc
Lactose-N-tetroses

Gal-(β-1, 4)-GlcNAc-(β-1, 3)-Gal (β-1, 4)-Glc

Lactose-N-neotetrose

Fuc-(α-1, 2)-Gal-(β-1, 3)-GlcNAc (β-1, 3)-Gal (β-1, 4)-Glc

Lacto-N-fuco pentanose-I

Gal-(β-1, 3)-GlcNAc (β-1, 3)-Gal (β-1, 4)-Glc

↑ (α-1, 4)

Fuc

Lacto-N-fucopentanose-II

Gal-(β-1, 4)-GlcNAc (β-1, 3)-Gal (β-1, 4)-Glc

↑ (α-1, 3)

Fuc

Lacto-N-fucopentanose-III

Gal-(β-1,4)-GlcNAc-(β-1,3)-Gal-(β-1,4)-Glc

↑ (α-1,3)

Fuc

Lacto-N-fucopentanose-IV

Fuc-(α-1,2)-Gal-(β-1,4)-GlcNAc-(β-1,3)-Gal-(β-1,4)-Glc

Lacto-N-fucopentanose-V

Fuc-(α-1, 2)-Gal-(β-1, 3)-GlcNAc-(β-1, 3)-Gal-(β-1, 4)-Glc

↑ (α-1, 4)

Fuc

Lacto-N-difucohexose-I

Gal-(β-1, 3)-GlcNAc (β-1, 3)-Gal-(β-1, 4)-Glc

↑ (α-1, 4) ↑ (α-1, 3)

Fuc Fuc

Lacto-difuco hexose-II

GlcNAc-(β-1,3)-Gal-(β-1,4)-Glc

Lacto-N –triose

3. **السكريات المتعددة الحاوية حامض السياليك:** وهي نوع من السكريات المتعددة قصيرة السلسلة الذي توجد في حليب الام وبصورة خاصة في اللبأ ومن ابسط هذه السكريات هي الكلوكوز، الكالاكتوز، حامض السياليك و N-acetylNeuraminic acid يحتوي حليب الام من 200 الى 250 ملغم \ لتر بينما في حليب الأبقار يتراوح بين 22-60 ملغم\لتر وهي تتضمن

Dilactaminyl-lacto-N-tetrose, Lactaminyl-lacto-N-fucopentose

Lactaminyl-lacto-N-hexose-I and II,

Lactaminyl –lacto-N-difucodecanose

Di (lacto-N-tetrose), Fucodi (lacto-N-tetrose)

Difucotri (lacto-N-tetrose)

NANA-(α-2,3)-Gal-(β-1,4)-Glc

3' -sialyl lactose

NANA-(α-2,6)-Gal-(β-1,4)-Glc

6' -sialyl lactose

NANA(α-2,3)Gal(β-1,3)GlcNAc(β-1,3)Gal-(β-1,4)Glc

↑ (α-2,6)

NANA

Disialyl lacto-N-tetraose

NANA(α-2,3)Gal(β-1,3)GlcNAc(β-1,3)Gal(β-1,4)Glc

x-sialyl lacto-N-tetraose

Gal-(β-1,3)-GlcNAc-(β-1,3)-Gal-(β-1,4)-Glc

(α-2,6) ↑

NANA

y-sialyl lacto-N-tetraose

NANA(α-2,6)Gal(β-1,4)GlcNAc(β-1,3)Gal(β-1,4)Glc

x-sialyl lacto –N-neotetraose

تعتبر السكريات المتعددة قصيرة السلسلة الحاوية نتروجين في الحليب من عوامل النمو لنمو بكتريا Lactobacillus bifidus والذي تكون مهمة في تغذية الأطفال مما يحول سكر اللاكتوز إلى حامض اللاكتيك وحامض الخليك مع انخفاض الأس الهيدروجيني في القناة المعوية الوسطية ومادة الفضلات وهذا ما يجعل حليب الام ذات صفة مهمة في القضاء على العديد من البكتريا المرضية مثل السالمونيلا الحساسة للوسط الحامضي.

البروتينات السكرية Glycoproteins

يعتبر كابا – كيزين هو البروتين الكربوهيدراتي الرئيسي في حليب الابقار والذي يرتبط فية سكر متعدد كلايكوسيدي الى الثريونين في الموقع 133 ويتكون من ثلاث سكريات مختلفة هي Galactose, Gal Nac,NeuNAc وهي غير متجانسة والتركيب البنائي للسكر الثلاثي هو:

NeuNAc(α2⟶3)-Gal (β (1 ⟶ 3)-GalNAc) ويحتوي السكر الرباعي حامض سياليك أضافي فالسكر المتعدد في كابا – كيزين حليب الماعز يماثل كابا – كيزين الابقار الا انه يحتوي N-glycosyl neuraminic acid ويحتوي كابا – كيزين حليب الانسان 3 مرات كربوهيدرات اكثر من الابقار مع جزيئتين أضافية من fuc,GalNAc، السكريات المتعددة المعزولة من لبأ الابقار هو k- caseinoglycopeptide الذي تكون اكثر تعقيد من الكلايكوبيتيدات الاعتيادية، الكلايكوبروتينات الرئيسية في الحليب هي كابا كيزين، lactotransferrin وبعض الكلوبيولينات وهي تتضمن الاجزاء الكربوهيدراتية من الكيزينات ترتبط بعض البروتينات (الكيزين وبروتين الشرش) مع الكربوهيدرات بواسطة رابطة تساهمية تلعب دوراً مهماً في ثبات حبيبة الكيزين حيث تملك البروتينات السكرية حوالي 15% كربوهيدرات تتألف من مانوز، كالاكتوز، كلوكوز امين، كالاكتوز امين وحامض السياليك، البروتينات السكرية الرئيسية في الحليب هي كابا-كيزين، لاكتوفيرين، لاكتوبيروكسيديز، لاكتوترانزفيريز، ألفا لاكتالبيومين، بيتا لاكتوكلوبيولين، رايبونيوكليز، الكلوبيولينات المناعية، الترانزفيرين بالإضافة الى بروتينات غلاف حبيبة دهن الحليب، توجد معظم السكريات في الكيزينات في الفا- كيزين وخاصة الجزء كابا-كيزين والمرتبطة الى البروتين بواسطة روابط كلايكوسيدية بين مجاميع الهيدروكسيل في السيرين أو الثريونين أو كلاهما ونتروجين – الخلات – الكلوكوز امين، يتباين محتوى الكربوهيدرات في كابا- كيزين وهو مسؤول عن عدم تجانس البروتين لأنه يوجد بين محتوى صفر و 5 سلاسل كربوهيدراتية حيث ترتبط الى الحامض الأميني الثريونين في الموقع 133 من كابا- كيزين في حليب الابقار والحامض الاميني في الموقع 135 من كابا-كيزين في حليب الاغنام وهي سكريات مختلفة هي كالاكتوز، حامض السياليك، نتروجين-الخلات-كالاكتوز امين، فيكوز الذي تختلف مع اختلاف الاجناس المختلفة.

سكريات ثلاثية في الموقع 133

NeuNAc(α-2,3)-Gal(β-1,3)-GalNAc(β-1)Thr

سكريات رباعية في موقع133

NeuNAc(α-2,3)-Gal(β-1,3)-GalNAc(β-1)-Thr

↑ α-2, 6

NeuNAc

من البروتينات الاخرى الذي تحتوي كربوهيدرات هي الفا-لاكتالبيومين وهي تحتوي مول واحد من سكر سداسي أميني، إن الفا-لاكتالبيومين يحتوي 7% كربوهيدرات وبيتا-لاكتوكلوبيولين في أبقار Drought master,Dr الاسترالية يحتوي حامض السياليك وسكر سداسي أميني وسكر سداسي بنسبة 4,3:1: 2,7، انزيم الرايبونيوكليز في الحليب إما يحتوي كلوكوز أو خالي من الكلوكوز الحاوي كربوهيدرات تقدر 4,2% نتروجين-الخلات-كلوكوز امين و5,2% سكر سداسي، ويختلف محتوى سكر اللاكتوز في منتجات الالبان المختلفة، فأن محتـــواه في القشطة 3-41 غم\لتر بينما في الجبن يتـــرواح ما بين 0,6 الى 4,7% وقد تكون منخفضة في الجبن بسبب فقد كميات كبيرة منه في الشرش خلال المراحل الأولى من صناعة الجبن بينما الجزء المتبقي يتحول الى حامض اللاكتيك خلال مراحل الإنضاج ويحتوي جبن الجدر من 0,7 الى 4,8 غم\كغم بينما محتوى الكالاكتوز يتراوح ما بين 0,02 الى 1,5 غم\لتر والكلوكوز من 4-110 ملغم\كغم ومحتوى الحليب المكثف المحلى على 13% لاكتوز ويحتوي الشرش ما بين 4,2 الى 4,8 بينما الشرش المجفف يحتوي من 66-74% وفي الكيزين 0,3% واليوغـــارت من 3,2- 4% والزبد من 7غم\كغم ويشكل سكر اللاكتوز من 4-5% من المواد الصلبة الكلي في حليب الابـــقار الكامل بينما يشكل 50-52% من المواد الصلبة الكلية في الحليب الفرز ومن 70-80% من الشرش.

أهمية سكر اللاكتوز

يحتوي الحليب على سكر اللاكتوز الذي يكون مسؤول عن الأهمية الغذائية للحليب الذي يتم تناوله من قبل الطفل الرضيع وتقدر كميته من 10-14غرام يوميا لكل كيلوغرام من وزن الجسم في الستة اشهر الاولى ومن 8-9 غم في الستة اشهر الاخرى من السنة يعتبر اللاكتوز ذو قيمة غذائية عالية لان كل واحد غرام منه يعطي الجسم 4 سعرات حرارية إلا أن الحليب لا يعتبر مصدر جيد للكربوهيدرات لأن نسبة الطاقة الذي يجهزها 30% فقط إلا أن الطاقة الذي يجب أن يجهزها هي 55-60% من السعرات الحرارية ويعزى الحليب ومشتقاته من 6-10% من كمية الكربوهيدرات الذي يتناولها الشباب وحوالي 13-20% من الكمية الكلية الذي يتناولها الاطفال، وتجهز الكربوهيدرات من54-58% من السعرات الحرارية اللازمة للجسم، ارتفاع مستوى سكر اللاكتوز في أغذية الاطفال يسبب الإسهال ولسكر اللاكتوز تأثير قليل على القيمة الغذائية بسبب قابليته للامتصاص المنخفض نسبيا إلا انه يصبح أكثر تأثيراً عندما يعطي بتركيز مرتفع أو بشكل لاكتيولوز، التأثير المنخفض للقيمة الغذائية سكر اللاكتوز يسبب انخفاض الأس الهيدروجيني في القناة المعوية ويعتقد أن سكر اللاكتوز يعيق مرض الجلطة القلبية أو تصلب الشرايين بينما الكلوكوز والكالاكتوز الناتجة عن تحليل اللاكتوز بفعل انزيم اللاكتيز يمتص في الامعاء بسهولة وينتقل الى الدم بينما السكريات الاخرى السداسية والخماسية تمر الى الدم بواسطة الانتشار وبما انه اقل امتصاص من السكروز، فأنه يجهز الطاقة للجسم لفترة طويلة، إن تناول 5 غم من سكر الكلوكوز يسبب زيادة في تركيز السكر في الدم الى146 ملغم \ 100 مل بينما تناول50 غم من اللاكتوز ينتج74 ملغم \ 100 مل ويكون سكر الكالاكتوز مهم لان مشتقاته مثل الكالاكتوز امين هي من المكونات للعديد من البروتينات السكرية واللبيدات السكرية الذي تعتبر من المكونات للأغشية الخلوية، كما أن سكر اللاكتوز يحفز امتصاص الكالسيوم والكالاكتوز له دور في تطور الدماغ في الاطفال بالإضافة الى الفيوكوز N-acetyl naraminic acid,N-acetylglucosamine الذي لها وظيفة فسيولوجية مهمة والذي تعمل كعامل bifidus ولسكر اللاكتوز دوراً مهماً في تمثيل الكالسيوم حيث يمكن تحسين امتصاص الكالسيوم بواسطة إضافة اللاكتوز الى الغذاء فالتأثير ليس بسبب اللاكتوز نفسه، بل بسبب التأثير لحامض اللاكتيك الناتج عن تحليل سكر اللاكتوز الذي ينتج بسبب نشاط الأحياء المجهرية في الامعاء الدقيقة لهذا السبب تتكون منتجات الالبان المتخمرة الذي لها القابلية العالية لامتصاص الكالسيوم لأن القيمة المنخفضة من الأس الهيدروجيني الذي يحدث في الامعاء الدقيقة تزيد من قابلية ذوبان أملاح

الكالسيوم مما تزيد من جعل الكالسيوم حر للامتصاص كما أن بعض التأثير يكون ناتج عن قابلية اللاكتوز لتكوين معقدات ذائبة مع الكالسيوم كما انه يسهل من نقل الكالسيوم بسبب نشاطه على المخاط وهو من المكونات الاساسية في انتاج منتجات الالبان المتخمرة ويعزى الى القيمة الغذائية للحليب ومنتجاتة وله تأثير على نسجة بعض المنتجات المركزة والمجمدة ويعاني من التغيرات المحفزة بالحرارة مما ينتج تغير في اللون والطعم لمنتجات الحليب المسخنه وتشير الدراسات بأن الأغذية الحاوية سكر لاكتوز مقارنة مع الأغذية الحاوية الكلوكوز بنفس الكمية بأنها تزيد من امتصاص الكالسيوم والفسفور المغنيسيوم وبعض العناصر المعدنية النادرة مما تقلل من أعراض نقص الكالسيوم الذي يقلل فقد الكالسيوم من الهيكل العظمي وزيادة تركيزه في الدم ولا يحصل تحليل سكر اللاكتوز في المعدة وهو يتحلل اقل من السكروز والمانوز وكميات قليلة منه تمتص في الجزء العلوي من الامعاء الدقيقة إلا أن سرعة امتصاص اللاكتوز اقل من الكلوكوز والكالاكتوز مما يجعل اللاكتوز يمر الى الجزء السفلي من الامعاء الدقيقة حيث يتحلل بفعل نشاط انزيم اللاكتيز الموجود في الخلايا الطلائيــة للأغشية المخاطية الى كلوكوز كالاكتوز بتركيز مناسب مما تصبح وسط مناسب لنمو الأحياء المجهرية في القناة الهضمية المعوية الذي تنتج حامض اللاكتيك مما تثبط نمو بكتريا Basophilic وخاصة المحللة للبروتين مما يحصل تحويل البكتريا الى بكتريا حامضية acidophilic ولسكر اللاكتوز بعض الصفات التغذوية غير المرغوبة وهي:

1. **تحمل اللاكتوز lactose intolerance**: حالة ناتجة عن سوء الهضم وسوء الامتصاص لسكر اللاكتوز والتحمل لسكر اللاكتوز هي حالة مرضية ناتجة عن فقد كلي أو انخفاض مستوى إنزيم اللاكتيز في القناة المعوية لأن الإنزيم له القدرة على تشقق سكر اللاكتوز إلى الكلوكوز والكالاكتوز الذي تكون سهلة الامتصاص، إن هدم سكر اللاكتوز يحتاج الى بيتا– كالاكتوسايديز للاستفادة من سكر اللاكتوز للتخلص من المشاكل المرتبطة مع هضم اللاكتوز مثل الانتفاخ والاسهال والام المعدة وبسبب تخمر سكر اللاكتوز بواسطة بكتريا حامض اللاكتيك ويمكن تصنيف تحمل سكر اللاكتوز إلى:

تحمل اللاكتوز الوراثي Genetic: وهو حالة مرضية وراثيه في الأطفال الرضع.

2. **تحمل اللاكتوز المكتسب**: وهو إما أن يكون ثانوي يحدث بعد الالتهابات في القناة المعوية أو تلف في القناة المعوية نتيجة عوامل كيمياوية وفيروسية وبكتيرية وطفيلية أو تحمل لاكتوز غير مكتسب بسبب اختلالات نتيجة تخثر الحليب في المعدة.

3. **تحمل اللاكتوز الوقتي:** وهو ناتج عن الأمراض الحادة في القناة المعوية عند تلف إنزيم اللاكتيز يسبب اختلالات في تخثر الحليب في المعدة.

يحدث تحمل سكر اللاكتوز بسبب عدم كفاءة إنزيم اللاكتيز المعوي مما لا يحصل تحلله كليا أو لا يتحلل أطلاقاً في الامعاء الدقيقة لأن سكر اللاكتوز لا يحصل امتصاصه مما يمر الى الامعاء الغليظة مما يسبب تدفق الماء مما يؤدي ذلك الى حدوث الإسهال والتخمر بواسطة الأحياء المجهرية مما يسبب ذلك مغص cramping وانتفاخ flatulence وهي حاله نادرة يعاني منها الأشخاص بأعراض غير مرغوبة بعد استهلاك الحليب نتيجة للأسباب التالية:

أ. سوء الامتصاص malabsorption لسكر اللاكتوز في الامعاء الدقيقة.
ب. التحمل بسبب تأثير إنزيمي الذي يؤدي إما الى تجمع المواد الذي لا يمكن الاستفادة منها أو إيقاف الأنظمة الإنزيمية.
ج. الحساسية بسبب تفاعلات مناعية تجاه البروتينات.

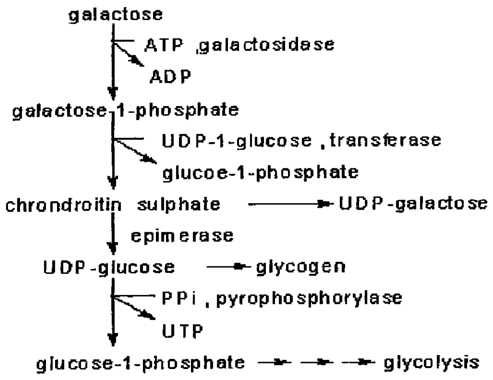
وهو عدم القدرة على هضم سكر اللاكتوز بسبب نقص أو عجز انزيم اللاكتيز مما يبقى غير مهضوم، فأن زيادة مستوى سكر اللاكتوز يزيد من سحب الماء من الامعاء مما يؤدي ذلك الى الإسهال مما يزيد من التخمر في الامعاء الغليظة بواسطة البكتريا المعوية وهو ما يسبب حموضة الغائط، ويمكن تشخيص تحمل سكر اللاكتوز.

أ. إعطاء جرعة من سكر اللاكتوز ثم تقدير مستوى الكلوكوز في الدم ومستوى الهيدروجين وتخمر اليوغارت أو منتجات الالبان المخمرة الذي فيها 25% من سكر اللاكتوز ثم الايض بواسطة انزيم اللاكتيز البكتيري.
ب. تحويل الحليب الى جبن خالي من اللاكتوز.
ج. معاملة الحليب مع لاكتيز خارجي.

كما يلعب دوراً مهماً في السيطرة على نسجة الحليب المكثف ومنتجات الالبان المجمدة مثل الايس كريم بسبب تكوين بلورات من سكر اللاكتوز والذي تحدد نعومة المنتج كما يعتبر من العوامل الذي تحدد من وجود الرواسب في العبوات كما يلعب دورا أساسيا في لون وطعم منتجات الالبان المسخنه لدرجة حرارة عالية بسبب تكوين اللون البني نتيجة تداخله مع بعض الأحماض الأمينية مثل اللايسين كما أن اللاكتوز يحافظ على ثبات الضغط

الازموزي وله أهمية حيوية في المراحل الأولى لتكوين المخ كما أن له تأثير كبير على طبيعة التخمر في القناة الهضمية مما يزيد من تمثل الكالسيوم والفسفور كما انه يتشابك مع الكالسيوم مما يقلل من ترسيبه خلال نقله في الجسم كما يساعد في امتصاص المغنيسيوم الضروري للتركيب البنائي للهيم في الاوعية الدموية ويساعد في منع حجز المغنيسيوم ويساعد على ثبات الظروف الحامضية في الأمعاء مما يقلل من إنتاج الغاز الذي ينتج عن تخمر البروتينات وهو أسرع تمثيل من بقية السكريات نتيجة الايض الكامل له وهو يجهز 16,8 كيلوسعرة\غم، ويكون بطئ الايض مما يمنع حدوث تركيز عالي غير مرغوب من الكلوكوز في الدم عند تناول الحليب وهو يلعب دوراً مهماً في إنتاج الالبان المتخمرة.

وجود الكالاكتوز في الدم Galactosaemia: وهو ما يطلق عليه تسمم الكالاكتوز في الانسان وهو وجود الكالاكتوز في الدم ناتج عن عدم القدرة لايض الكالاكتوز بسبب عجز أو نقص وراثي في galactosidase, galactose-1-phosphate:uridyl transferase ونقص الإنزيم يؤدي تجمع الكالاكتوز الذي يتم ايضة عن طريق مسالك أخرى (الشكل-26) مما يؤدي ذلك الى تكوين مركبات أخرى مثل galactitol الذي يتجمع في عدسة العين مما يسبب كاتاراكت Cataract في الإنسان.



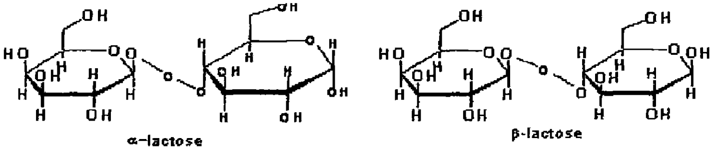
الشكل(26) مسالك ايض الكالاكتوز.

فقد الإنزيم يؤدي الى تجمع الكالاكتوز والكالاكتوز -1-فوسفيت الذي تتداخل مع تخليق البروتينات السكرية واللبيدات السكرية المهمة في تكوين الاغشية الخلوية وخاصة في الدماغ مما ينتج عن ذلك تخلف عقلي خلال2-3 اشهر وتقل القابلية أو القدرة على هضم

سكر اللاكتوز مع تقدم العمر أي بعد 70 عاما مما يؤدي ذلك الى كاتاراكت وهناك نوعين منه هي classicalgalactosaemia,CG galactokinase deficient galactosaemia,GDG وكلاهما تحدث بسبب اختلالات ولادية في الايض، CG بسبب العجز او النقص في Gal-1-p: uridyl transferase بينما GDG يسبب تلف الياف العدسات في العين او يتميز بالكاراكات.

الصفات الفيزياوية والكيمياوية لسكر اللاكتوز

1. **التراكيب البنائي لسكر اللاكتوز:** وهو سكر ثنائي مختزل مكون من كالاكتوز مع كلوكوز مرتبطة مع بعضها البعض الآخر بواسطة رابطة كلايكوسيدية من نوع الفا (1 ← 4) 4-O-β-D-galactopyranosyl-(1→4)-α-D-glucopyranose أوبيتا (1 → 4)4-O-β-D-galactopyranosyl-(1→4)-β-D-glucopyranose (الشكل-27)

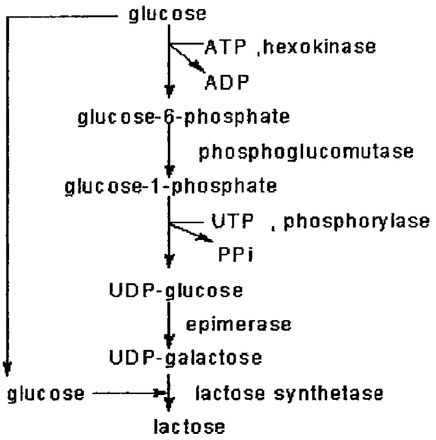


الشكل(27) الإشكال المختلفة لسكر اللاكتوز.

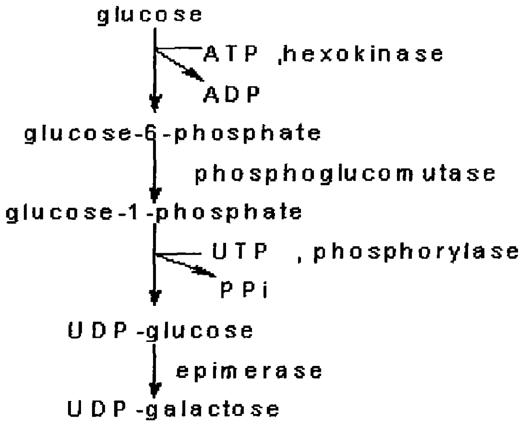
وهو يملك العديد من الصفات المميزة، بعضها يسبب مشاكل في منتجات الالبان خلال التصنيع والخزن وبعضها لها فوائد مهمة حيث تكون المجموعة الالديهايدية في الكلوكوز حرة، لذلك يكون سكر اللاكتوز مختزل ويوجد بشكل الفا- لاكتوز وبيتا-لاكتوز وهو يوجد في الاشكال الفا وبيتا، ففي الشكل الفا -لاكتوز تكون مجموعة الهيدروكسيل على ذرة الكربون الأولى من الكلوكوز هي cis مقارنة مع مجموعة الهيدروكسيل على ذرة الكربون الثانية والذي تقع للأسفل في حالة الشكل الفا وللأعلى في حالة الشكل بيتا – لاكتوز والفرق بين الكلوكوز والكالاكتوز على ذرة الكربون الرابعة ويحصل ارتباط السكريات الأحادية المكونة لسكر اللاكتوز من خلال المجموعة الالديهايدية من سكر الكالاكتوز مع مجموعة الهيدروكسيل في ذرة الكربون الرابعة من الكلوكوز بينما تبقى المجموعة الالديهايدية حرة في سكر الكلوكوز مما تجعل سكر اللاكتوز سكر مختزل بسبب وجود المجموعة الالديهايدية الحرة الفعاله في الكلوكوز وهناك شكلين رئيسية من سكر اللاكتوز

هما الفا وبيتا لاكتوز الذي تختلف عن بعضها البعض الاخر في ترتيب المجموعة الالديهايدية الفعالة أي مجموعة الهيدروكسيل في ذرة الكربون الاولى في الكلوكوز والذي تحدد من الصفات الفيزياوية والكيمياوية المختلفة لهما أي أن مجموعة الهيدروكسيل في ذرة الكربون الاولى تقع للأسفل من مستوى التركيب الحلقي في الشكل الفا لاكتوز وتقع للأعلى منه في الشكل بيتا-لاكتوز.

2. **التخليق الحيوي لسكر اللاكتوز:** يتم تخليق سكر اللاكتوز حيويا في جهاز كولجي في الخلايا الافرازية لغدد اللبنية في الضرع بواسطة الية معقدة من كلوكوز الدم بوجود سلسلة من التفاعلات الأنزيمية (الشكل-28) وبعد عملية التخليق الحيوي لسكر اللاكتوز يتم حجـــزة في الاوعية الافرازية بسبب الفروقات في الضغط الازموزي بين الاوعية وسايتوبلازما الخلايا حيث يقل مستوى سكر اللاكتوز عندما يحصل نقص في تكوين سكر الكلوكوز المولد الرئيسي لسكر اللاكتوز حيث أن جريئة واحدة من الكلوكوز يتم تحويلها إلى UDP-galactose عن طريق مسلك Leloir (الشكل-29)، وهو المسلك الرئيسي لايض الكالاكتوز الممتص الذي يتضمن اربع انزيمات الذي تحول سكر الكالاكتوز الى كلوكوز-1- فوسفيت ويعد الكبد الموقع الاولي هذا المسلك الا انه موجود ايضا في الانسجة الاخرى مثل الكلى وغياب واحد أو اكثر من الانزيمات الاربعة ناتج عن galactosaemia وهناك

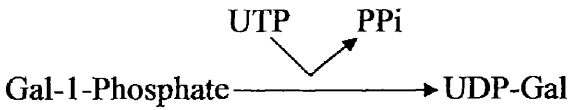


الشكل (28) مسلك التخليق الحيوي لسكر اللاكتوز.

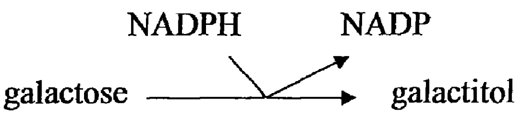


الشكل (29) تخليق UDP-galactose عن طريق مسلك Leloir

ثلاث مسالك ثانوية لايض الكالاكتوز في الانسان منها المسلك الذي يتضمن تحويل كالاكتـــــوز-1-فوســـفيت الى UDP-galactose بوجـــود UDP-galactose pyrophosphorlase وتطور المسلك يزيد من ايض الكالاكتوز في المرضى.



يحصل اختزال الكالاكتوز الى سكر كحولي هو الكالاكتيتول galactitol الذي يحفز بواسطة انزيم aldose reductase وهو تفاعل مهم في تطور كاتاراكت ومثلك



الانسجة البشرية فقط قابلية محدودة جدا لايض الكحول السكري الكالاكتيتول وازالة الهيدروجين من الكالاكتوز ينتج حامض الكالاكتونيك الذي يمكن الكشف عنه في الادرار بعد تحمل اللاكتوز حيث يرتبط UDP-galactose الى جزيئه أخرى من سكر الكلوكوز بوجود انزيم تخليق اللاكتوز lactose synthetase الذي يتكون من المركب A وهو إنزيم galactosyl transferase غير المتخصص الذي ينقل سكر الكالاكتوز

مـن UDP-galactose الى عـدد مـن القـابلات بوجـود المركـب B الـذي هـو الفـا-لاكتالبيومين وهـو أحـد بروتينـات الشـرش حيـث يصبح انـزيم transferase متخصص لسكر الكلوكوز مما يؤدي الى تخليق اللاكتوز، الفا لاكتـالبيومين هـو انـزيم محور وتركيـزة في حليب الاجناس المختلفـة لـه علاقـة مـه تركيـز اللاكتـوز في الحليـب وحليـب بعض اللبـائن البحرية خالي من الفا لاكتالبيومين واللاكتوز.

Lactose synthetase

UDP-galactose+glucose ⟶ lactose

ومهم جدا السيطرة على تخليق سكر اللاكتوز في الحليب لجعل اللبـائن قـادرة علـى تخليق اللاكتوز عند الحاجة لتنظيم والسيطرة علـى الضغط الازمـوزي وخاصـة عنـد ارتفـاع محتوى كلوريد الصوديوم خلال الاصابة بمرض التهاب الضرع او في نهاية مرحلة الحلب حيـث يكـون كلوريـد الصـوديوم واللاكتـوز مـن المكونـات الاساسـية لتقـدير الضـغط الازمـوزي في الحليب.

- يعمـل انـزيم uridine diphosphate glucose pyrophosphorylase على دمج UTP مع glucose-1-phosphate لتكوين UDP-glucose مـع pyrophosphate.
- يسـاعد انـزيم UDP galactose -4-epimerase في تحويـــــل UDP-glucose الى UDP-galactose.
- يســاعد انــزيم lactose synthetase في تفاعــل الكلوكــوز مــع UDP-galactose لتكوين سكر اللاكتوز مع UDP حر، يعتـبر الفـا-لاكتـالبيومين مـن المكونات الأساسية لبروتينات الشرش الـذي يكـون وحـــدة فرعيـة مـن انـزيم تخليـق سكر اللاكتوز الذي يساعد في التفاعل النهائي لربط الكلوكوز مع الكالاكتوز ويعتمد نشاط انزيم تخليق اللاكتوز على وجود اثنان من البروتينات هما A,B، البروتين A الذي يوجد بصورة رئيسية في ارتباط مـع المـادة الخلويـة للغـدد اللبنيـة الـذي يعـرف galactosyl transferase الذي ينقل الكالاكتوز مـن UDP-galactose الى عدد من المركبات القابلة ولكن ليست الى سكر الكلوكوز عند غياب البروتين B إلا انـه عنـد وجـود الـبروتين B، فـأن الـبروتين A ينقـل الكـالاكتوز مـن UDP-galactose الى الكلوكوز لتكوين سكر اللاكتوز، لأن البروتين A يحصل لـه تحـوير

بوجود البروتين B مما يكون معقد له القدرة على نقل الكالاكتوز من -UDP galactose الى الكلوكوز لتكوين اللاكتوز، البروتين A ذات وزن جزيئي مرتفع بينما البروتين B ذات وزن جزيئي منخفض الذي يعرف الفا لاكتالبيومين والذي يوجد بتركيز مرتفع في حليب إلام وبعض الاجناس الاخرى الذي يجعل تركيز اللاكتوز فيها مرتفع حيث توجد هناك علاقة قوية بين محتوى سكر اللاكتوز ومحتوى الفا لاكتالبيومين في الحليب ويحصل تخليق الفا لاكتالبيومين في الرايبوسومات للشبكة الاندوبلازمية ومنه الى lumen الشبكة الاندوبلازمية ومنه الى جهاز كولجي لتكوين سكر اللاكتوز مما يعتقد بأن تخليق سكر اللاكتوز يحدث في جهاز كولجي ففي نهاية مرحلة الحلب فإن هرمون البرولاكتين يحفز الفا لاكتالبيومين في خلايا الغدد اللبنية الذي ترتبط معN-acetyl lactose amino synthetase في جهاز كولجي مما يتغير الىlactose synthetase الذي يساعد في تخليق سكر اللاكتوز، إن ارتفاع محتوى هرمون البروجسترون في الدم خلال الحمل يخفض من تخليق الفا-لاكتالبيومين مما يثبط من تخليق سكر اللاكتوز قبل الولادة.

3. **توازن سكر اللاكتوز في المحلول:** الهيئة التركيبية البنائية لسكر اللاكتوز حول ذرة الكربون الاولى (ذرة الكربون الانوميرية، anomeric carbon) لا تكون ثابتة ويمكن تحويلها بسرعة من الشكل الفا الى الشكل بيتا وبالعكس عندما يوجد السكر في المحلول لان الشكل هيمي اسيتال hemiacetal يكون في حالة توازن مع الشكل الالديهايدي المفتوح حيث يتحول الى الشكلين الفا وبيتا (الشكل-28) وعند إذابة أحد المتناظرات في الماء يحصل تغير تدريجي من شكل الى آخر حتى يصل الى حالة التوازن وهذا ما يطلق عليه mutarotation ويمكن تتبع التغيرات من خلال قياس التغير في الدوران الضوئي optical rotation مع وحدة الوقت حتى حالة التوزان، حيث يكون الانحراف النوعي هو +55,4 درجة ويمكن حساب التركيب الكيمياوي للخليط في حالة التوازن حيث أن الانحراف النوعي للشكل الفا هو +89,4 والشكل بيتا هو +35 والخليط المتوازن هو + 55,4 ولو فرضنا أن خليط التوازن هو 100 وان س% من اللاكتوز في الشكل الفا، فإن قيمة الشكل بيتا هي 100- س% وانه في حالة التوازن هو 89,4 س + 35 (100-س)=55,4 × 100

إذن س = 37,3 درجة للشكل الفا.

قيمة الشكل بيتا = 100-س اذن قيمة بيتا = 62,7 درجة

يتكون خليط التوازن بدرجة 20م من 62,7% من الشكل بيتا و 37,3 % من الشكل الفا وثابت التوازن = الشكل بيتا\الشكل الفا = 1,68 بدرجة 20م وتزداد قيمة سكر اللاكتوز من الشكل الفا مع ارتفاع درجة الحرارة مما يقل بذلك ثابت التوازن ولا يتأثر ثابت التوازن بواسطة الأس الهيدروجيني إلا أن معدل التحول الدوراني يعتمد على درجة الحرارة والأس الهيدروجيني، التغير في الشكل من الفا الى بيتا هو 51,1 :17,7 :3,4% بدرجات حرارية صفر مئوي، 15م و 25م على التوالي خلال ساعة وتكون قيمة التحول اقل ما يمكن في أس هيدروجيني 5 وتزداد بسرعة في المحلول الأكثر حامضية أو قاعدية ويكون التوازن ثابت خلال بضع دقائق في أس هيدروجيني يساوي 9.

4. **التحول الدوراني Mutarotation**: تختلف الأشكال الفا وبيتا مع اختلاف قابلية الذوبان، حجم وشكل بلورات سكر اللاكتوز، امتصاص الرطوبة hydroscopicity والدوران النوعي والحلاوة ويحصل تغير في الانحراف الضوئي للمحاليل السكرية الطازجة مع مرور الزمن حيث يتحول سكر اللاكتوز من شكل لأخر في المحاليل الطازجة وهو ما يعرف mutarotation حيث أن التوازن يتضمن نوعين من التفاعلات حيث أن كلا التفاعلين من الدرجة الاولى عندما يكون أ و ب هما تراكيز الفا –لاكتوز وبيتا–لاكتوز على التوالي الذي تكون بحالة توازن بعد وقت معين.

الفا–لاكتوز ← بيتا–لاكتوز ثابت التفاعل هو $ك_1$

بيتا–لاكتوز ← الفا–لاكتوز ثابت التفاعل هو $ك_2$

فأن ر = ب \ أ = $ك_1$\$ك_2$ ويحصل التحول الضوئي بسبب وجود السكريات في الأشكال الحلقية الذي يطرأ عليها تحول داخلي في المحاليل وهي الحلقة المتكونة بسبب تكثيف مجموعته الكربونيلية مع مجموعة الهيدروكسيل الكحولية حيث يحصل ارتباط ذرة الكربون الكربونيلية مع ذرة الكربون الاخرى من الجزيئة بواسطة رابطة كربون–أوكسجين–كربون ويحصل التكثيف إما بين ستة ذرات كربون في ذرة الكربون الخامسة مع الأوكسجين أو خمسة ذرات كربون بين ذرة الكربون الرابعة والأوكسجين وهي ما تعرف pyranose أو furanoseعلى التوالي حيث تصبح ذرة الكربون الكربونيلية غير متماثلة مما تكون سكريات ثنائية الأشكال تعرف anomers أي الفا وبيتا لاكتوز اعتمادا على الفروقات في ترتيب مجموعة الهيدروجين الهيدروكسيل المرتبطة الى ذرة الكربون الكربونيلية أو الانوميرية (الشكل-28).

5. **الانحراف الضوئي optical rotation**: تملك الكربوهيدرات جزيئات حاوية ذرات كربون غير متماثلة تجعلها ذات نشاط ضوئي يختلف مع اختلاف الكربوهيدرات مما تجعل محاليلها تدور مستوى الضوء المستقطب الذي يمر خلالها في اتجاه عقرب الساعة يعرف بالانحراف اليميني dextro rotatory (+) أو باتجاه معاكس لعقرب الساعة الذي يعرف بالانحراف اليساري Levo rotatory (-)، ويعتمد الانحراف الضوئي على درجة الحرارة والطول الموجي (جدول-136)، محلول الكلوكوز المتبلور من الايثانول البارد يبين انحراف يمين +112,2 في البداية ثم يتحول تدريجيا الى أن يصبح ثابت + 52,7 درجة بينما محلول الكلوكوز المتبلور في البيريدين الساخن يبين انحراف يميني في البداية +18,7 درجة إلا انه يزداد الى درجة +52,7 حيث أن كلا المحلولين تحتوي الفا- دي – كلوكوز بيرانوز ذو درجة انصهار 146م ثم بيتا-دي – كلوكوز بيرانوز ذو درجة انصهار 148-150م أن كلا الشكلين الفا وبيتا تطرأ عليها تحول داخلي بسبب فتح الحلقة، فأن الخليط المتوازن يحتوي 62% بيتا و38% الفا-لاكتوز الذي يعطي انحراف ضوئي ثابت هو + 52,7 درجة، اللاكتوز ذات انحراف يميني الذي يتركب من جزيئة واحدة من بيتا- دي-كالاكتوبيرانوز وجزيئة واحدة من الفا-دي – كلوكوبيرانوز مرتبطة بواسطة رابطة كلايكوسيدية في الموقع بيتا (1←4) حيث ترتبط مجموعة الالديهايدي في ذرة الكربون الكربونيلية (الانوميرية) من بيتا-دي-كالاكتوبيرانوز مع مجموعة هيدروكسيل في ذرة الكربون الرابعة من الفا أو بيتا-دي-كلوكوز وجود الروابط الكلايكوسيدية من نوع يشار إليها تحلل سكر اللاكتوز بواسطة انزيم اللاكتيز lactase أو β-galactosidase الذي يحلل فقط الرابطة الكلايكوسيدية من نوع بيتا، بيتا لاكتوز يملك انحراف ضوئي هو +35 درجة بينما الفا لاكتوز يملك انحراف ضوئي 89,49 درجة.

جدول(136) الانحراف الضوئي والطول الموجي لسكر اللاكتوز.

الطول ألموجي	الفا-لاكتوز	بيتا-لاكتوز	لاكتوز	كلوكوز	كالاكتوز
589	91,1+	33,5+	55,5+	52,69+	80,2+
578	-	-	57,8+	-	-
546	107,2+	38,7+	62,1+	-	-
436	-	-	105,8+	-	-
365	-	-	156,9+	-	-

6. **قابلية الذوبان solubility**: قابلية ذوبان الفا وبيتا لاكتوز في الماء المقطر بدرجة 20م هي تقريبا 7غم و50 غم \ 100 مل على التوالي وقابلية ذوبان الفا لاكتوز اكثر اعتمادا على درجة الحرارة من بيتا لاكتوز، ففي حالة التوازن في المحاليل المائية فإن سكر اللاكتوز يوجد بشكل خليط من الفا وبيتا لاكتوز بنسبة 37: 63 وعند اضافة زيادة من الفا لاكتوز الى الماء فأن تقريبا 7غم\100 مل يمكن اذابتها حالا الا ان بعضها يتحول الى بيتا مما تعطي الفا وبيتا بنسبة 37:63 مما تترك المحلول غير مشبع لكلا من الفا وبيتا حيث تستمر قابلية الذوبان والتحويل حتى يتم ذوبان حوالي 7غم من الفا\100مل ونسبة الفا: بيتا هي37: 63 مما تعطي قابلية ذوبان نهائية هي 2,18 غم\100مل وعند اضافة بيتا لاكتوز الى الماء، فأن تقريبا 50 غم\100 مل يمكن اذابتها في النهاية الا ان 18,5غم منها يتحول الى الفا لاكتوز مما يحصل تبلور الفا لاكتوز عند زيادة قابلية ذوبان بيتا لاكتوز ويستمر تحويل بيتا لاكتوز وتبلور الفا لاكتوز حتى يتم ذوبان حوالي 7 غم و11,2غم من الفا وبيتا لاكتوز على التوالي تختلف قابلية الذوبان للأشكال الفا وبيتا –لاكتوز ويمكن اذابة الفا –لاكتوز مائي بكميات زائدة 7 غم\100 غم من الماء مع التقليب بدرجة 20م بسرعة بعدها تذوب الزيادة منها ببطء حتى تصل الى درجة الذوبان النهائية وحالة التوازن عندما تكون بنسبة 62,7 من بيتا: 37,3 من الفا عندها يصبح المحلول غير مشبع بالنسبة الى الفا واكثر ذوبانا بالنسبة الى بيتا وتستمر عملية التحويل وقابلية الذوبان للسكر الفا حتى يصل سكر اللاكتوز الذائب تقريبا 7 غم من الفا لاكتوز في المحلول ونسبة بيتا على الفا هي 1,6: 1 لان نسبة بيتا الى الفا في حالة التوازن هي 1,6 بدرجة 20م مما تصبح قابلية الذوبان النهائية 7 غم + (7 x1,6 غم) = 7 غم + 11,2غم = 18,2غم\100 غم ماء وعند ذوبان سكر بيتا اللاكتوز في الماء، فأن قابلية الذوبان النهائية تقريبا هي50 غم \ 100 غم ماء بدرجة 20 م، بعض بيتا – لاكتوز يدور الضوء المستقطب الى الفا لثبات النسبة الى 1,6:1 وتزداد قابلية الذوبان مع مرور الوقت بسبب الاستقطاب مما يتحول جزء من الفا الى بيتا مما يصبح المحلول غير مشبع بالنسبة الى الفا مما يسبب ذلك ذوبان كمية من الفا هيدريت وتستمر العملية حتى يحصل توازن بين الفا وبيتا في المحلول مما لاتذوب أي زيادة من الفا هيدريت أي نصل الى مرحلة الذوبان النهائي حيث يكون المحلول مشبع بالنسبة الى الفا الا ان جزء كبير من بيتا لاكتوز يمكن اذابتها فية بسبب زيادة نسبة الذوبان الاولي للشكل بيتا مما يصبح المحلول مشبع في الفا في فترة قبل الوصول الى درجة التشبع بالنسبة اللى بيتا فان أي زيادة من بيتا تذوب في المحلول تعكس اوها تأثير على

التوازن مما يحدث الاستقطاب او الانحراف الدوراني mutarotation، ففي حالة التوازن، فأن المحلول يحتوي 30,8 غم من بيتا –لاكتوز و19,2 غم من الفا –لاكتوز لكل 100 مل وعندما يكون المحلول فوق المشبع من الفا –لاكتوز، فإن بعضها يتبلور وهو ما يطلق عليه عملية تبلور الفا–لاكتوز ويستمر التغير في دوران بيتا – لاكتوز حتى يصبح كل من الفا وبيتا لاكتوز 7 غم ويكون بيتا–لاكتوز أكثر قابلية ذوبان من الفا –لاكتوز مما يصبح التغير في الدوران منخفض وتعتمد قابلية ذوبان سكر اللاكتوز على درجة الحرارة وقابلية ذوبان الفا –لاكتوز تعتمد على درجة الحرارة الذي تكون أكثر من بيتا–لاكتوز ويحتوي المحلول بدرجة 60م حوالي 59 غم سكر لاكتوز لكل100 غم من الماء فلو أن محلول سكر اللاكتوز50% أي انه يحتوي 30 غم من بيتا و20 غم من الفا بدرجة 60م وعند تبريده الى درجة 15م ففي هذه الدرجة فإن المحلول يحتوي فقط 7غم من الفا –لاكتوز أو 18,2غم \ 100 مل ماء ففي هذه الدرجة فإن المحلول يحتوي فقط 7 غم من الفا لاكتوز او 18 غم \ 100 من الماء في حالة التوازن ويحصل تبلور اللاكتوز ببطء جدا خارج المحلول مما يصبح حجم البلورات غير منتظم مما تسبب قوام رملي وخشن ويحصل ذوبان 5 غم من سكر اللاكتوز في 100 مل من الماء بدرجة الصفر المئوي إلا أن الفا لاكتوز يتحول الى بيتا لاكتوز لأن بيتا–لاكتوز أكثر ذوبانا من الفا–لاكتوز ففي حالة التوازن يتكون 5غم من الفا – لاكتوز و6,9 غم من بيتا –لاكتوز ويمكن حساب قابلية الذوبان كالآتي:

قابلية ذوبان سكر اللاكتوز = (ث –1) × قابلية ذوبان الفا –لاكتوز.

حيث أن ث = 1,64–0,0027 × ث حيث أن ث هي درجة الحرارة المئوية للمحلول وتختلف قابلية الذوبان مع اختلاف درجة الحرارة وتزداد مع زيادة تركيز الأملاح مثل الكالسيوم والكلوريد والبروم والنترات والكحول (جدول–137) وتتراوح قابلية ذوبان اللاكتوز الصيدلاني ما بين 0,2 – 0,48في الكحول بينما تكون قابلية الذوبان للسكر المنتج في الماء هي 30 غم\100 مل بدرجة 50 م وتختلف قابلية الذوبان للسكر المنتج باختلاف درجة الحرارة فهي تكون 12، 21 و31 غم\100 مل بدرجة 10 ،30 ، 50م وتعزى فاعلية سكر اللاكتوز الى الانحراف النوعي لان سكر اللاكتوز يأخذ وقتاً طويلاً لكي يصل الى قابلية الذوبان النهائية بسبب تحويل السكر من الفا الى بيتا، الفا لاكتوز اقل ذوبانا من بيتا لاكتوز بدرجة حرارة اقل من 93,5 م.

جدول (137) قابلية ذوبان السكريات المختلفة (غم \ 100 مل من الماء).

السكر	10 م	30 م	50م
سكروز	61	69	73
لاكتوز	13	20	30
كلوكوز	40	54	70
كالاكتوز	28	36	47
فركتوز	-	82	87

7. **تبلور سكر اللاكتوز crystallization of lactose**: تعتمد قابلية ذوبان سكر اللاكتوز على درجة الحرارة، المحلول السكري له القدرة أن يصبح فوق المشبع قبل ان يحدث التبلور التلقائي ويكون التبلور بطئ وقابلية الذوبان الإضافية بأي درجة حرارة تساوي قيمة التشبع (قابلية الذوبان) بدرجة حرارة اكثر من 30م لتكوين محاليل فوق المشبعة وعدم قابلية ذوبان اللاكتوز عامل مهم في صناعة منتجات الحليب المركزة وعند غياب النويات والتحريك، فأن محاليل اللاكتوز لها القدرة على أن تكون فوق المشبعة قبل حدوث التبلور التلقائي وفي بعض المحاليل تكون هناك صعوبة في التبلور وتبريد المحلول المشبع أو التركيز المستمر ما بعد درجة الإشباع تؤدي الى درجة فوق الإشباع وإنتاج منطقة مجال الثبات metastable والذي لا يحدث عندها التبلور بسرعة وفي مستويات عالية من فوق الاشباع يمكن ملاحظة المنطقة المتغيرة، النقاط التي لها علاقة مع فوق الإشباع والتبلور هي:

1. لا يحدث تكوين النويات ونمو البلورات في المناطق غير المشبعة.
2. يحدث نمو البلورات في مناطق laible, metastable.
3. يحدث تكوين النويات في منطقة metastable فقط عند إضافة البذار.
4. يحدث تبلور تلقائي في منطقة laible بدون إضافة مواد البذار.

أن سرعة تكوين النويات البطيئة بمستويات مختلفة من فوق الإشباع وفي المحاليل فوق المشبعة بسبب اللزوجة العالية للمحلول وقابلية ثبات اللاكتوز الزجاجي lactose glass بسبب الاحتمالية الواطئة لتكوين النويات بتركيز عالي جدا ويحصل تكوين عدد كافي من النويات ويحدث نمو البلورات بمعدل يتأثر بواسطة درجة فوق الإشباع، المساحة السطحية المتوفرة للترسيب، اللزوجة، التحريك، درجة الحرارة والانحراف أو الدوران الضوئي

الذي يكون بطئ بدرجة الحرارة الواطئة ويمكن تقسيم ظاهرة فوق الإشباع الى منطقتين هما منطقة مجال الحركة laible ومنطقة مجال الثبات metastable حيث يوجد المجال الثابت في المراحل الاولى من فوق التشبع والناتج عن تبريد المحلول المشبع أو التبخير بعد درجة الإشباع مما يحدث تبلور ببطء وبسهولة أما المجال المتحرك فهو يحدث في مستويات مرتفعة من فوق التشبع الذي يحدث فيها تبلور سريع ويوجد سكر اللاكتوز في الطبيعة أو في منتجات الالبان بأشكال بلورية مختلفة هي:

أ. **الفا لاكتوز المائي α-hydrate lactose**: يتكون سكر اللاكتوز من الفا– دي – كلوكوز، بيتا-دي كالاكتوز ولاكتوز زجاجي اعتمادا على ظروف التحضير ويحتوي محلول سكر اللاكتوز بدرجة 25م حوالي 62,25% بشكل بيتا و 37,75% بشكل الفا ويتبلور سكر اللاكتوز من النوع الفا بشكل أحادي المائية monohydrate يحتوي 5% ماء تبلور والذي يحفز بواسطة تركيز محلول اللاكتوز المائي الى حالة فوق الإشباع والسماح لحدوث التبلور بدرجة حرارة 93,5م، الفا-لاكتوز المائي يكون بشكل صلب ثابت بدرجة حرارة الغرفة وبوجود كمية قليلة من الماء بدرجة حرارة تحت 93,5م وكل الأشكال الاخرى تتغير الى الفا –لاكتوز المائي وهو يملك انحراف أو دوران نوعي في الماء بدرجة 20م وهو يكون عدد من الأشكال البلورية اعتمادا على ظروف التبلور وتكون البلورات صلبة وتذوب ببطء وعندما يكون حجم البلورات اقل من 10ميكروميتر لا يمكن الكشف عنها وعندما يكون حجمها أكثر من 30 ميكروميتر تكون قوام gritty أو sandy أي رملي وهو من العيوب غير المرغوبة في الحليب المكثف الايس كريم بسبب تكوين بلورات لاكتوز كبيرة الحجم بينما البلورات ذات القطر 16ميكروميتر والذي يكون عددها قليل ليس لها أي تأثير على نسجة المنتجات، يملك الفا-لاكتوز المائي انحراف ضوئي+ 89,4 درجة ودرجة انصهار 202م وقابلية الذوبان في الماء هي 7 غم\100 مل من المحلول بدرجة 20م، ووزنه النوعي 1,54 بدرجة 20م وحرارة نوعية 0,299 وحرارة احتراق 5687 كيلو جول\ مول وهو يكون عدد من الأشكال البلورية الذي تعتمد على ظروف التبلور إلا أن أكثرها انتشاراً هو الشكل المنشوري والمخروطي وتكون البلورات صلبة وغير ذائبة وتعطي قوام شبه رملي عندما توضع في الفم وهو من العيوب الشائعة في منتجات الالبان الغنية بسكر اللاكتوز مثل الايس كريم، الحليب المكثف المحلى أو الجبن المطبوخ ويعتمد العيب على حجم وعدد بلورات اللاكتوز ويمكن له ان يكون عددا من الاشكال البلورية اعتمادا على حالة التبلور واكثرها الشكل المنشوري

والهالي وهي بلورات صلبة وليست ذائبة وتظهر طعماً رملياً عند تذوقها في الفم وهو من عيوب بعض منتجات الالبان مثل المثلجات اللبنية، الحليب المركز او الجبن المطبوخ والذي تحتوي بلورات من الفا – هيدريت والذي يعتمد على حجم وعدد البلورات والبلورات بحجم10 كاما او اقل لايمكن الكشف عنها في الفم الا ان اكثر من30 كاما فانها تسبب القوام الرملي.

ب- **الفا لاكتوز اللامائي α-anhydrous lactose**: يحضر بواسطة نزع الماء من الفا –لاكتوز المائي بدرجة حرارة ما بين 65 م و 93,5 م وهو ثابت فقط عند غياب الرطوبة وينتج الفا لاكتوز اللامائي تحت ظروف مختلفة لينتج نوعين من اللاكتوز اللامائي هما:

1. **اللاكتوز اللامائي غير الثابت أو المنتظم**: وهو ناتج عن التسخين لسكر الفا لاكتوز المائي بدرجة حرارة فوق 100م لينتج الفا –لاكتوز لا مائي ذات درجة انصهار 222,8م ويحدث فقد قليل للرطوبة بدرجة 85 م ومن الممكن نزع الرطوبة بسرعة بدرجة 120-125م بينما تجفيف سكر اللاكتوز المائي بدرجة 110م لمدة 48 ساعة لإنتاج 90-95% الفا لاكتوز لا مائي و 5-10% بيتا –لاكتوز لإمائي، سكر اللاكتوز اللامائي المنتظم يكون ثابت في الهواء الجاف إلا انه محب جدا للرطوبة وهو غير ثابت عندما يتعرض الى ظروف جوية اعتيادية.
2. **الفا لاكتوز لإمائي ثابت**: وهو شكل ثابت لا يمتص الرطوبة ويحضر من تسخين سكر اللاكتوز المائي بدرجة حرارة كافية لنزع ماء التبلور 1100 الى 190م أو يحضر في المختبر بواسطة تسخين اللاكتوز اللامائي بدرجة 130م لمدة 2-3 ساعات الى 160م لمدة 30 دقيقة أو استعمال مذيبات مثل الميثانول الجاف أو 95% ميثانول إلا أن الميثانول يسبب تبلور سريع مع درجة حرارة منخفضة (جدول –138).
3. **بيتا–لاكتوز لإمائي β-anhydrous lactose**: يكون اقل ذوبان من الفا – لاكتوز بدرجة أكثر من 93,5م حيث تتكون بلورات لاكتوز من المحاليل السائلة بدرجة حرارة أكثر من 93,5م وهي بلورات مائية وذات درجة انصهار 252م والانحراف أو دوران نوعي +35 درجة وقابلية ذوبان في الماء بدرجة 20م هي 50 غم\100 مل ماء مقطر وذات وزن نوعي بدرجة 20 م هو 1,59 وحرارة نوعية 0,285 وحرارة احتراق 5946 كيلو جول\مول ويكون بيتا–لاكتوز أكثر حلاوة

من الفا-لاكتوز ولا يكون أكثر حلاوة من الخليط المتوازن لسكر الفا وبيتا لاكتوز الموجودة اعتياديا في المحلول (جدول-138).

جدول (138) بعض الصفات الفيزياوية لاشكال اللاكتوز المختلفة

الصفة	الفا لاكتوز مائي	بيتا لاكتوز لامائي
درجة الانصهار (م)	202	252
انحراف نوعي	+89,4 درجة	+ 35 درجة
قابلية ذوبان في الماء (غم \ 100 مل)	7	50
الوزن النوعيبدرجة 20 م	1,54	1,59
الحرارة النوعية	0,299	0,285
حرارة الاحتراق كيلوجول \ مول	5687	5946

ج. **اللاكتوز الزجاجي lactose glass**: عند تجفيف محلول سكر اللاكتوز بسرعة تزداد اللزوجة بسرعة مما يجعل تبلور سكر اللاكتوز غير ممكن فالشكل غير البلوري الناتج يحتوي الأشكال الفا-لاكتوز وبيتا-لاكتوز بنسبة الذي فيها توجد في المحلول فأن سكر اللاكتوز في الحليب المجفف بالرذاذ موجود بشكل عصير مركز أو لاكتوز زجاجي غير متبلور amorphous glass الذي يكون ثابت عندما يكون بعيدا عن الهواء إلا انه يمتص الرطوبة والماء بسرعة من الجو مما يصبح لزج stick ونظرا لسرعة التجفيف وانخفاض نسبة الرطوبة للحليب المجفف فأنه لايحدث تبلور للسكر أي ان للاكتوز لا يتبلور في حالة التجفيف بالرذاذ اما في الحليب المجفف بالانجماد فأنه يحتوي مزيج متعادل يحتوي كمية اكبر من بيتا وهو سكر ثابت عندما يحفظ من الرطوبة الا انه سريع الامتصاص للماء حيث يمتص الرطوبة من الهواء مما يصبح لزجا وعندما تصل نسبة الرطوبة حوالي 8٪ ويبدأ تبلور سكر اللاكتوز وهو يحتفظ بالاضافة الى الرطوبة على ماء تبلور في الشكل الفا-هيدريت الذي يكون متبلور وغير ممتص للماء وهذا هو السبب في كون الحليب المجفف المعرض للهواء يمتص الرطوبة لوقت ثم يطرد الرطوبة مرة أخرى وعند تجفيف الحليب المركز بطريقة الرذاذ لا يوجد هناك وقت كافي لتبلور سكر اللاكتوز وعندما يكون محتوى الرطوبة في الحليب المجفف منخفضة فأن اللاكتوز الزجاجي ثابت الا ان محتوى الرطوبة يزداد الى 6٪ وعند تعرض الحليب المجفف الى رطوبة عالية يحصل تبلور سكر اللاكتوز بشكل الفا لاكتوز احادي المائية وعند حدوث التبلور تتكون كتلة من البلورات مما يؤدي

ذلك الى تكوين caking يسبب مشاكل في الشرش المجفف بسبب ارتفاع محتوى اللاكتوز حوالي 70% ويمكن تجنب هذه المشكلة من خلال زيادة تبلور اللاكتوز قبل التجفيف من خلال بذر المحلول بواسطة سكر لاكتوز ناعم.

8. **المشاكل ذات العلاقة مع تبلور سكر اللاكتوز:** ميل سكر اللاكتوز لتكوين محاليل فوق المشبعة الذي لا تتبلور بسرعة الذي تسبب المشاكل في منتجات الالبان المختلفة ما لم يسيطر عليها وهذه المشاكل بسبب تكوين بلورات كبيرة الحجم الذي تسبب قوام رملي sandiness أو تؤدي الى تكوين لاكتوز زجاجي الذي يؤدي الى امتصاص الرطوبة hygroscopicity وتكتل cacking.

أ. **الحليب والشرش المجفف:** اللاكتوز من المكونات الرئيسية في الحليب المجفف الكامل والفرز والشرش المجفف الذي يحتوي 30، 50، 70% على التوالي حيث ينتشر فيه البروتين، الدهن والهواء بحالة مستمرة من اللاكتوز الصلب غير المتبلور ويلعب سكر اللاكتوز دوراً مهماً في صفات منتجات الالبان المجففة ففي المنتجات المجففة الطازجة، فأن سكر اللاكتوز يكون بحالة غير متبلورة مع وجود الفا\بيتا بنسبة 1: 1,6 ويكون سكر اللاكتوز الزجاجي غير متبلور أي بحالة عصير مركز بسبب عدم وجود وقت كافي خلال التجفيف لتبلور سكر اللاكتـــــوز ويملك اللاكتوز الزجاجي ضغط بخاري منخفض ويمتص الرطوبة من الجو بسرعة مما يحدث تجفيف اللاكتوز وتكون البلورات صغيرة اقل من 1 ميكروميتر حيث تكون حافة البلورات غير منتظمة والذي تطرد إليها مكونات الحليب الاخرى حيث يحصل تخثر الكيزين ويحصل تلف غلاف حبيبات الدهن بواسطة التحريك الميكانيكي والتفاعلات البنية الناتجة عــن تداخل اللاكتوز ومجاميع الامين في البروتينات عند تبلور اللاكتوز، تبلور سكر اللاكتوز في الحليب المجفف يسبب تكتل المسحوق الى كتلة صلبة فان سكر اللاكتوز في المنتجات المجففة الطازجة يكون بحالة بلورية مما يمنع ذلك من تكتل المسحوق عند الالتصاق مع الماء مما يحسن ذلك من قابلية الانتشار dispersibility للمسحوق ويحصل تبلور سكر اللاكتوز عند سحب 10% من الماء في المنتجات المجففة الطازجة ثم إعادة تجفيفها أو بواسطة ازالة جــزء من المسحوق المجفف من غرفة التجفيف ثم اكتمال التجفيف لإنتاج مسحوق سريع الذوبان يحصل ترطيب وانتشار التجمعات عندما يكون المنتوج ذات قوام إسفنجي لأن الماء يستطيع اختراق الجزيئات بسرعة مما يسهل ذلك من سرعة انتشارها

بينما الجزيئات في المسحوق بطئ الذوبان يطفو بسبب انخفاض كثافة الجزيئات الذي تعزى الى عدم قابليته لإزالة الشد السطحي بسبب صغر حجم الجزيئات في الحليب المجفف بالرذاذ ينتج عنه تكوين فراغ غير مناسب للفعل الشعري بين الجزيئات مما يمنع ذلك الترطيب المنتظم مما يحصل تكوين كتل كبيرة بسبب الترطيب من الخارج، المشاكل الناجمة عن تبلور سكر اللاكتوز في الحليب والشرش المجفف يمكن تجنبه والسيطرة علية بالتبلور الاولي لسكر اللاكتوز والذي يتضمن إضافة لاكتوز ناعم الذي يعمل كنويات يحصل تبلور اللاكتوز فوق المشبع عليها واضافة 0,5 كغم من اللاكتوز المسحوق الناعم الى المنتوج المركز للحليب الكامل أو الفرز أو الشرش.

ب. **المرونة الحرارية لسكر اللاكتوز thermoplasticity**: يحصل التصاق المسحوق شبه الجاف والساخن على سطح المعدن في المجفف ما لم تتخذ الإجراءات والاحتياطيات الضرورية اللازمة عند تجفيف محاليل الشرش أو المحاليل الحاوية تراكيز عالية من سكر اللاكتوز مما يؤدي ذلك الى تكوين رواسب وهذه الظاهرة تسمى المرونة الحرارية لسكر اللاكتوز والعوامل الأساسية الذي تؤثر على المرونة هي درجة حرارة الالتصاق sticking temperature مثل تركيز حامض اللاكتيك، اللاكتوز غير البلوري، الرطوبة في مسحوق الشرش، زيادة حامض اللاكتيك لغاية 16% بسبب انخفاض في درجة الالتصاق ودرجة التبلور الأولية لسكر اللاكتوز، منتج الالبان الحاوي 45% لاكتوز متبلور أوليا يملك درجة التصاق 60 م بينما نفس المنتوج مع 80% تبلور أولي يلتصق بدرجة 78 م، التبلور الاولي للمنتج المركز يسمح بارتفاع درجة حرارة التجفيف والتركيز.

ج. **الحليب المكثف المحلى**: يحدث تبلور سكر اللاكتوز في الحليب المكثف المحلى ويمكن السيطرة على الحجم للبلورات للحصول على نسجة مرغوبة حيث أن تبخير الحليب يعطي منتج مشبع بسكر اللاكتوز وعندما يبرد الى درجة حرارة من 15-20م يحصل تبلور40-60% من سكر اللاكتوز بشكل الفا لاكتوز مائي وهناك 45% - 47% جزء من اللاكتوز لكل 100 جزء من الماء في الحليب المكثف المحلى الذي يتالف من حوالي 40% من الفا لاكتوز و60% من بيتا لاكتوز، ولغرض الحصول على نسجة ناعمة وبلورات ذات حجم اقل من 10 ميكروميتر تكون مرغوبة في المنتوج، فإن درجة الحرارة المثلى للتبلور هي 26-36م.

د. **الايس كريم**: يسبب تبلور سكر اللاكتوز في الايس كريم نسجة رملية، ففي الايس كريم الصلب الطازج يحصل توازن الخليط من الفا وبيتا لاكتوز في اللاكتوز الزجاجي والذي يكون ثابت مع بقاء درجة الحرارة منخفضة وثابتة وخلال انجماد الايس

كريم، فأن محلول سكر اللاكتوز يمر من خلال المنطقة غير الثابتة (المتغيرة) عندما يحدث تبلور تلقائي بينما الجزء الاخر يكون منطقة ثابتة عندما يحدث التبلور إذا كانت عملية البذار مناسبة مثل بلورات سكر اللاكتوز وبدرجة حرارة منخفضة، فأن ضغط التبلور يكون منخفض فلا يحدث تبلور وتعمل النويات كبذار لحدوث التبلور مما يؤدي ذلك الى نمو بطئ مع الوقت مما يسبب نسجة رملية ويمكن السيطرة على النسجة الرملية من خلال التحكم في محتوى المواد الصلبة للحليب أو بواسطة استعمال انزيم lactase لتحلل سكر اللاكتوز.

٥. **منتجات الالبان المجمدة الاخرى:** يمكن تجميد الحليب المركز أو غير المركز تجاريا لإمكانية خزنه خلال موسم زيادة الإنتاج لتغذية الاطفال الرضع في حالات الطوارئ وبسبب الانجماد يحصل تلف مواد غلاف حبيبة الدهن الناتج عن طريق تحرير الدهن الحر free fat كما يحصل عدم ثبات الكيزين بسبب انخفاض في الأس الهيدروجيني والزيادة في تركيز أيون الكالسيوم مما يؤدي ذلك الى ترسيب فوسفات الكالسيوم الحامضية المذابة $CaHPO_4$ أو CaH_2PO_4 بشكل فوسفات الكالسيوم $Ca_3(PO_4)_2$ مع تحرير أيون الهيدروجين ويحدث ترسيب فوسفات الكالسيوم عند الانجماد بسبب تبلور الماء النقي مما يؤدي ذلك الى زيادة في فوسفات الكالسيوم الذائبة ويحدث تبلور سكر اللاكتوز بشكل الفا لاكتوز مائي خلال الخزن المجمد ويحدث تبلور سكر اللاكتوز في منتجات الالبان المجمدة مما يؤدي ذلك الى عدم ثبات الكيزين وعند الانجماد فإن المحاليل فوق المشبعة لسكر اللاكتوز يحصل تكونها في الحليب المركز بدرجة –8 م وان 25% من الماء يكون غير مجمد ويحتوي 80 غم سكر لاكتوز\100 غم بينما تكون قابلية ذوبان سكر اللاكتوز بدرجة –8 م حوالي 7% وخلال الخزن بدرجة حرارة منخفضة فان تبلور سكر اللاكتوز يكون بطيئا بشكل لاكتوز أحادي المائية مما تقل كمية الماء الحر وتكوين محاليل اللاكتوز فوق المشبعة يمكن تثبيطه بالانجماد وتثبيت تركيز المواد المذابة في المحلول وعندما يحصل تبلور سكر اللاكتوز يحصل انجماد الماء وزيادة تركيز المواد المذابة الاخرى(جدول –139) فالزيادة في الكالسيوم والفوسفات يؤدي الى ترسيب فوسفات الكالسيوم وانخفاض في الأس الهيدروجيني، التغيرات في تركيز الكالسيوم

$$3Ca^{+2} + 2H_2PO_4^{-1} \longrightarrow Ca_3(PO_4)_2 + 4H_+$$

جدول (139) التركيب الكيمياوي للراشح الفائق من الحليب الفرز المجمد والسائل

المكونات	الترشيح الفائق من الحليب الفرز	الراشح الفائق من الجزء السائل من الحليب المركز المجمد
PH	6,7	5,8
كلوريد ملي مول	34,9	459
ستريت ملي مول	8	89
فوسفيت ملي مول	10,5	84
صوديوم ملي مول	19,7	218
بوتاسيوم ملي مول	38,5	393
كالسيوم ملي مول	9,1	59

والأس الهيدروجيني يؤدي الى عدم ثبات حبيبات الكيزين وأي عامل يعجل من تبلور سكر اللاكتوز يقلل من قابلية الحفظ المنتوج وبدرجة حرارة منخفضة جدا -23م لا يحصل تبلور سكر اللاكتوز ولا يحدث تغير في الكيزين حتى بعد فترة طويلة، فالتحليل الإنزيمي لسكر اللاكتوز بواسطة انزيم اللاكتيز قبل الانجماد يعيق أو يمنع تبلور سكر اللاكتوز وترسيب الكيزين.

9. **الصفة الاختزالية لسكر اللاكتوز:** سكر اللاكتوز ذو صفة اختزالية فهو يمكن أن يتفاعل مع البروتينات والببتيدات والأحماض الأمينية لتكوين صبغات بنية وهو يستعمل للسيطرة على اللون البني في الأغذية وهو يعطي لون بني ذهبي في الخبز والذي لا يتخمر في المعجنات ويستعمل في إنتاج الكرامل وهي صبغة مرغوبة ناتجة عن تفاعلات ميلارد البنية وتفاعلات الكرملة التي تحدث بدرجة حرارة عالية، فأن مجموعة الالديهايد على ذرة الكربون الاولى من جزيئة الكلوكوز موجودة بصورة رئيسية بشكل هيمياسيتال وهي ذرة شيرالية وغير متماثلة وهو يوجد بشكل الفا وبيتا لاكتوز الذي لها صفات مختلفة ومن الناحية الوظيفية هي اختلافها في قابلية الذوبان والتبلور فأن الفا لاكتوز يتبلور بشكل احادي المائية بينما بلورات بيتا لاكتوز لامائية.
10. **الكثافة:** تختلف كثافة سكر اللاكتوز مع اختلاف الأشكال البلورية، فأن الفا -لاكتوز أحادي جزيئة الماء ويملك كثافة 1,540 بينما بيتا -لاكتوز اللامائي يملك كثافة هي 1,589 وألفا -لاكتوز اللامائي الناتج عن سحب الماء تحت تفريغ هي1,544 بينما

الفا-لاكتوز اللامائي المتبلور من الكحول هي 1,575 ولا توجد علاقة خطية بين كثافة سكر اللاكتوز وتركيزه.

11. **ثبات البروتين**: سكر اللاكتوز يحمي قابلية ذوبان معقد الكيزينات في الحليب خلال التجفيف بالرذاذ وعند غياب سكر اللاكتوز فإن معقد الكيزينات يفقد تقريبا نصف سعته لإعادة الانتشار.

12. **الحلاوة النسبية**: سكر اللاكتوز اقل حلاوة من السكروز بمقدار 16% في محلول1% أو الفركتوز وتختلف الحلاوة النسبية للسكريات مع اختلاف التركيز، لذلك لا يمكن القول بأن أي سكر أكثر حلاوة من الاخر وهي حقيقة في تركيز معين فأن صفة الحلاوة النسبية لسكر اللاكتوز عامل محدد لاستعماله كمصدر للحلاوة، فأن بيتا-لاكتوز أكثر حلاوة من الفا -لاكتوز وتتغير الحلاوة النسبية للسكريات مع تغير التركيز ويعتبر سكر اللاكتوز أكثر حلاوة نسبية من السكروز في تركيز مرتفع وقوة حلاوة سكر اللاكتوز تكون قليلة مقارنه مع الكربوهيدرات الاخرى وعندما تكون حلاوة السكروز 100% فأن حلاوة اللاكتوز بين 16-39% والكالاكتوز بين 32-63% والكلوكوز بين 72-74% الفركتوز بين 173-175%.

13. **الأس الهيدروجيني**: قيمة الأس الهيدروجيني لسكر اللاكتوز هي 5,5 والذي تكون ضمن مدى المواصفات القياسية الذي تكون 4-6,5 كما أن قيمة الحموضة لسكر اللاكتوز من 0,03-0,06% وتعزى قيمة الأس الهيدروجيني والحموضة الى ازالة الأملاح غير الذائبة ومعقدات فوسفات الكالسيوم عند إضافة القلوي مع المعاملة الحرارية وان المعاملة الحرارية بدرجة 85-87م وفي أس هيدروجيني 4,8 يزيد من ازالة بروتينات الشرش عند الترشيح وانخفاض الأس الهيدروجيني يزيد من سرعة تبلور سكر اللاكتوز.

14. **العكرة Turbidity**: العكرة لسكر اللاكتوز يجب أن تكون اقل من 5 لكي تكون مطابقة للمواصفات القياسية ويمكن أن تعزى العكرة الى وجود كميات قليلة من المواد الصلبة في الشرش الممكن بقاؤها مع سكر اللاكتوز الناتج من خلال التبلور والتصفية كما أن غياب البروتينات وأملاح الكالسيوم تقلل من العكرة في محلول سكر اللاكتوز المنتج عند الذوبان.

15. **نسبة سكر اللاكتوز**: وتتراوح النسبة المئوية لسكر اللاكتوز ما بين99 - 99,85% للسكر المطابق للمواصفات القياسية وقد تصل الى 91,10% وتعزى الاختلافات في نسبة سكر اللاكتوز الى نقاوة السكر خلال عمليات التبلور.

16. الرطوبة النسبية: الرطوبة النسبية لسكر اللاكتوز تتراوح مابين 0,5 -0,54% أي أن السكر يمتص أكثر رطوبة عند مقارنته مع سكر اللاكتوز عندما تكون الرطوبة النسبية 60% بينما في رطوبة نسبية 100% فأن سكر اللاكتوز السكروز تمتص اكثر ماء من سكر اللاكتوز أي ان سكر اللاكتوز عند الرطوبة النسبية العالية يعمل كعامل مانع للتكتل.

17. قابلية الترطيب wettability: يملك الحليب المجفف بطريقة الرذاذ قابلية ترطيب ضعيفة لان الجزيئات الصغيرة تنتفخ عندما تتبلل بالماء مما تمنع تكون فراغات بين الجزيئات ويمكن تحسين قابلية الترطيب من خلال تحوير عملية التجفيف لانتاج حليب مجفف ذو جزيئات خشنة مما يتحول إلى حليب مجفف سريع الذوبان.

اللاكتوز في منتجات الالبان المتخمرة

يحصل تخمر سكر اللاكتوز الى حامض اللاكتيك بواسطة بكتريا حامض اللاكتيك وهي خطوة أساسية في صناعة جميع منتجات الالبان المتخمرة ومسالك التخمر معروفة ولا يعتبر اللاكتوز عامل محدد لصناعة منتجات الالبان المتخمر أي حوالي 20% من اللاكتوز يتخمر في إنتاج الالبان المتخمرة يعاني بعض الافراد من تحمل اللاكتوز بسب عدم القدرة لاستهلاك منتجات الالبان المتخمرة بدون تأثيرات مرضية لأن بكتريا حامض اللاكتيك تنتج انزيم بيتا كالاكتوسايديز مما يكون تفريغ المعدة بطئ مقارنة مع الحليب غير المتخمر مما يتحرر اللاكتوز الى الامعاء الدقيقة وفي صناعة الجبن فأن معظم اللاكتوز 96-98% يمكن ازالتة في الشرش ويعتمد تركيز اللاكتوز في الخثرة الطازجة على تركيزة في الحليب وعلى محتوى الرطوبة في الخثرة وهو من 1% في جبن الجدر الطازج الى 2,5% في جبن كاممبرت الطازج وايض اللاكتوز في الخثرة الى حامض اللاكتيك له تأثيرات رئيسية على نوعية الجبن المنضج ويمكن هضم اللاكتوز الناتج الى ثاني اوكسيد الكربون والماء بواسطة العفن السطحي في جبن كاممبرت أو إلى حامض البروبيونيك، الخليك وثاني اوكسيد الكربون في جبن امينتال، زيادة مستوى حامض اللاكتيك في الجبن يؤدي الى انخفاض الاس الهيدروجيني واعطاء طعم حامضي قوي ونسجة براقة بينما في جبن الجدر فأن d تحول حامض اللاكتيك من نوع L المنتج بواسطة بكتريا البادئ الى الشكل DL وتكون لاكتات الكالسيوم Ca-D-lactate اقل ذوبانا من Ca-L-lactate وعندما يكون التركيز مرتفع يحصل تبلورها على سطح الجبن مما تعطي مظهر غير مرغوب وتحصل زيادة محتوى سكر اللاكتوز المتخمر بواسطة البكتريا العصوية غير المتجانسة مع انتاج ثاني اوكسيد الكربون مما يؤدي ذلك الى تكون فتحات أو

نسجة مفتوحة في الجبن وعند صناعة بعض الاجبان مثل Dutch، فأنه يتم غسل الخثرة لتقليل محتواها من اللاكتوز لتنظيم الاس الهيدروجيني للخثرة المكبوسة الى 5,3 وفي معظم الانواع الاخرى مثل جبن الجدر والايمنتال فأن مستوى سكر اللاكتوز في الخثرة لا يمكن السيطرة عليه بواسطة الغسيل فالتغيرات في تركيز اللاكتوز في الحليب له تاثير على نوعية الجبن ويقل تركيز اللاكتوز في الحليب خلال مرحلة الحلب من 4,8% الى 4% وهناك تغيرانت فصلية ملحوظة في محتوى اللاكتوز في الحليب والجبن مما تسبب تأثير على نوعيتها ولازالة التباينات الفصلية في محتوى اللاكتوز في الحليب فإن مستوى ماء الغسيل لجبن Dutch يختلف طبقا لتركيز سكر اللاكتوز والكيزين في الحليب الذي يجب تعديلها او غسل الخثرة لتقليل التباينات في مستوى حامض اللاكتيك لتنظيم الاس الهيدروجيني ونوعية المنتوج.

مشتقات سكر اللاكتوز Derivatives of lactose

بالنظر للطلب المتزايد على سكر اللاكتوز الذي لا يمكن توفره في السوق المحلية بسبب تصريف الشرش في المجاري كمنتوج عرضي في صناعة الجبن الكيزين ويمكن الاستفادة من الشرش لإنتاج سكر اللاكتوز الذي يدخل في العديد من الصناعات الصيدلانية والطبية والغذائية ويمكن الاستفادة من مشتقاته الناتجة عن التحوير الكيمياوي والإنزيمي والتخمر لسكر اللاكتوز حيث تحتوي جزيئة سكر اللاكتوز عدد من المواقع الفعالة مثل الرابطة الكلايكوسيدية، المجموعة المختزلة في الكلوكوز، مجاميع الهيدروكسيل الحرة واواصر الكربون – كربون الذي تجعلها سهلة التحوير الكيمياوي او الانزيمي وهناك انواع من التحويرات الكيمياوية والانزيمية لسكر اللاكتوز هي:

1. **التحلل المائي hydrolysis**: وهي تحلل انزيمي أو حامضي.
2. **التناظر isomerization**: المحلول القلوي أو التفاعل مع حامض البوريك بوجود الامين كعامل مساعد أو المعاملة الحرارية مثل التعقيم.
3. **الاكسدة**: الانزيمية تحدث بوجود انزيم lactose dehydrogenase او الكيمياوية او التخمر او التحلل الكهربائي.

تفاعلات lactobiono-lactone مع الاميدات.

تفاعل اللاكتوز مع اليوريا

تفاعل لاكتوسيل يوريا مع الفورمالديهايد.

الهدرجة باستعمال نيكل Raney كعامل مساعد.

استرة اللاكتيتول مع الاحماض الدهنية للدهن

البلمرة وهي تفاعل اللاكتوز مع dimetrhyl sulfoxide

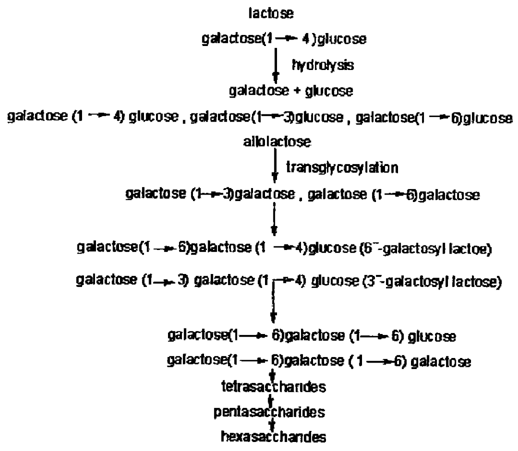
التخليق وهو تفاعلات كيمياوية وانزيمية

تفاعل benzyl lactylate مع stearyl chloride

أولا: مشتقات التحوير الإنزيمي

derivatives of enzymatic modification: يمكن تحليل سكر اللاكتوز الى كلوكوز وكالاكتوز بواسطة lactases, β-galactosidases أو بواسطة الحوامض، المصادر التجارية للإنزيم هي الاعفان وخاصة أجناس Aspergilus spp. فأن هذه لإنزيمات تملك أس هيدروجيني حامضي بينما من الخمائر مثل أجناس Kluyveromyces spp. الذي تنتج إنزيمات ذات أس هيدروجيني متعادل وهذه الانزيمات تملك أهمية تجارية لحل مشكلة الشرش في معامل الالبان ومعالجة تحمل اللاكتوز lactose intolerance والذي يمكن استخدامها بشكل حر او مثبط ويمكن ازالة المشاكل التكنولوجية في انتاج عصير كلوكوز- كالاكتوز الا ان العملية غير اقتصادية وعصير الكلوكوز- الكالاكتوز لا ينافس اقتصاديا مع عصير الكلوكوز أو كلوكوز- كالاكتوز المنتج بواسطة تحلل نشأ الذرة والذي تكون ثلاث مرات اكثر حلاوة من اللاكتوز و70% من حلاوة السكروز والتحلل المائي الاولي لسكر اللاكتوز ينتج منتجات جديدة لحل مشكلة تحمل اللاكتوز من خلال اضافة انزيمات بيتا كالاكتوسايديزات الى الحليب في المنزل والمعاملة الاولية في المعمل مع انزيم حر او مثبط او اضافة انزيم الحليب المعم يمكن تطبيقها تجاريا ويستعمل الحليب المحلل لسكر اللاكتوز في إنتاج الايس كريم واليوغارت ومنتجات الالبان الذي تستعمل اقل سكروز واقل محتوى من الطاقة، يمكن تحويل الكلوكوز الى فركتوز لينتج عصير كالاكتوز - كلوكوز-فركتوز مع زيادة الحلاوة أو يحصل تحويل اللاكتوز الى لاكتيولوز lactulose الذي يتكون من كالاكتوز-فركتوز والذي يمكن أن يتحلل الى كالاكتوز فركتوز بواسطة اللاكتيز والذي يتكون من transferase, hydrolase وإنتاج

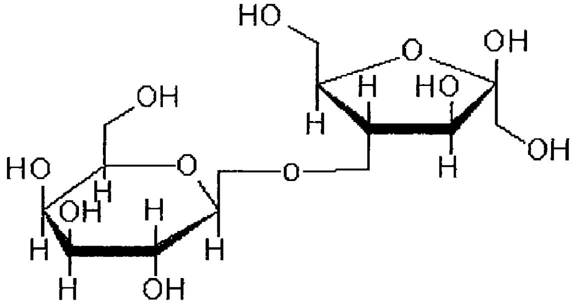
سكريات متعددة قصيرة السلسلة أو galacto-oligosaccharide الذي لا يمكن هضمها بواسطة الإنسان والذي تصل الى الأمعاء الغليظة حيث يحصل بواسطة البكتريا مما تسبب نفس مشكلة سكر اللاكتوز وهي تحفز نمو أجناس Bifid bacterium في الأمعاء السفلية ويحدث تحلل سكر اللاكتوز الى كلوكوز كالاكتوز في الاصرة الأوكسجينية بين الكلوكوز والكالاكتوز وهذه الاصرة ثابته جدا ويحصل هدمها بواسطة الأحماض المعدنية القوية، الإنزيمات المستعملة لتحلل سكر اللاكتوز إما ذائبة soluble أو مثبطة immobilized الذي تفرز من الخمائر مثل Kluyveromyces الذي تعمل في أس هيدروجيني من 6-7 ودرجة حرارة اكثر من 35 م أو Kl.Fragilis ذات أس هيدروجيني حوالي 6,5 ودرجة حرارة مثلى فوق 40 م أو من الفطريات مثل As. Niger ذات أس هيدروجيني امثل حوالي 4,8 ودرجة حرارة مثلى 50 م وفي السنوات الأخيرة تطور انزيم اللاكتيز من أجناس Bacillus ذات درجة حرارة مثلى اكثر من 65م واس هيدروجيني امثل من 6-8 ويملك β-galactosidase على انزيم transferase بالاضافة الى hydrolase لانتاج سكر متعدد محدود هو galacto oligosaccharides(الشكل-30) والذي يحصل تحللها مائيا ولا يمكن هضم هذا النوع من السكريات بواسطة الانسان مما يصل الامعاء الغليظة حيث تتخمر بواسطة البكتريا مما تؤدي الى حدوث مشاكل بسبب اللاكتوز وهي تحفز نمو Bifid bacterium في الامعاء الدقيقة.



الشكل (30) تأثير انزيم β-galactosidase على اللاكتوز

ثانيا: مشتقات التحوير الكيمياوي: المركبات الكربوهيدراتية الذي لها تطبيقات صناعية وعلاجية وحيوية قليلة وذلك بسبب ارتفاع كلفة إنتاجها والتطبيقات العلمية يمكن أن تأخذ طريقها هي مشتقات الكربوهيدرات الذي تكون ذات صفات وظيفية مهمة وتملك جريئة سكر اللاكتوز الى موقعين فعالة الذي يمكن تحويرها وهي مجموعة الكربونيل والذي يمكن تحويلها الى لاكتيولوز أو عندما يضاف لها هيدروجين تتحول الى لاكتيتول أو تتم أكسدتها الى حامض اللاكتوبايونيك أو لاكتوسيل يوريا وحامض الكلوكونيك أو استله مجاميع الهيدروكسيل واضافة البنزويل الى مجاميع الهيدروكسيل.

1. **اللاكتيولوز lactulose:** هو ابيمير لسكر اللاكتوز وهو سكر ثنائي يتكون من كالاكتوز وفركتوز الذي يتكون من خلال إعادة ترتيب جزيئي تحت ظروف قلوية حيث يتحول السكر الالدوزي الطرفي (الكلوكوز) الى سكر كيتوني(الفركتوز) وهو ذات تركيب بنائي 4-β-D-galactosidase-D-fructose أو 4-β- galactopyranosyl(1,4)-D-fructose وذات صيغة جزيئية $C_{12}H_{22}O_{11}$، ذات وزن جزيئي 342,29، درجة انصهار 158-165، انحراف نوعي -50 وقوة حلاوة 48-62% اكثر حلاوة من السكروز وهو اكثر حلاوة من اللاكتوز يمكن الحصول عليه من الفا لاكتوز أحادي المائية بواسطة تحويل السكر الالديهايدي الى

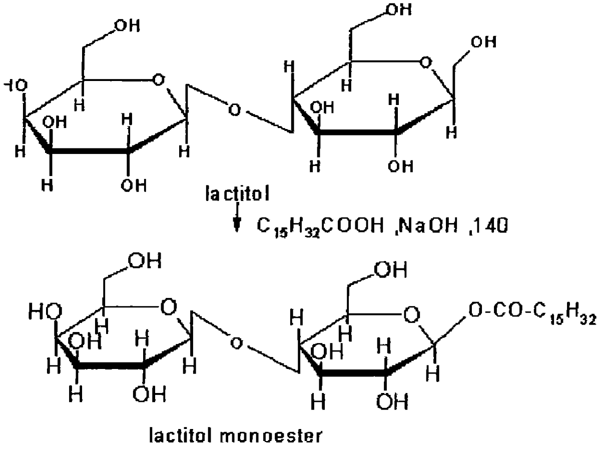


Lactulose

كيتوني بوجود هيدروكسيد الكالسيوم أو ينتج عند تسخين الحليب الى ظروف التعقيم ويستعمل كدليل لقساوة المعاملة الحرارية الذي يتعرض لها الحليب سواء كان التعقيم في عبوات أو معاملة UHT، اللاكتيولوز التجاري هو مركز يمتص الرطوبة ونسبة المادة الجافة فيه 65% وهو سكر لا يمكن هدمه بواسطة البكتريا الخارجية ولا يوجد

هناك انزيم يشققه الى كالاكتوز فركتوز ولا يتحلل مائيا بواسطة انزيم بيتا-كالاكتوسايديز المعوي لذلك يصل الى الامعاء الغليظة حيث يتم هدمه بواسطة بكتريا حامض اللاكتيك منها Bacterium bifidum الذي تعمل كعامل bifidus وهذا السبب يستفاد منه كوسيلة لتحوير البكتريا المعوية مما يقلل الاس الهيدروجيني المعوي ويمنع نمو البكتريا غير المرغوبة ويعمل على تقليل الكولسترول في المصل وتضاف الى اغذية الاطفال لتحفيز الصفات bifidogenic لحليب الام وهو يعطل نمو بعض الخلايا الورمية وتحدث العديد من التفاعلات الجانبية الذي تعتمد على وجود الأوكسجين مما ينتج كميات قليلة من lactulose من20-30% عند استعمال هيدروكسيد الصوديوم أو الكالسيوم، هيدروكسيد الصوديوم ودرجة الحرارة والوقت تقلل من تكوين اللاكتيولوز ويستعمل اللاكتيولوز في الأغراض الطبية، ايض اللاكتيولوز ينتج أحماض عضوية منخفضة الوزن الجزيئي وغاز الهيدروجين والميثان ومن الصفات الازموزية للأحماض هي حذف الماء مما تجعل الغائط طري، يوجد اللاكتيولوز في الحليب المسخن ومنتجات الالبان المسخنة، يمكن الحصول عليه باستعمال حامض البوريك، ثلاثي اثيل امين ويصل محتواه ما بين 10-50 ملغم\100 مل في الحليب المعقم بطريقة UHT أو 72 ملغم\100 مل أو 52 -53 ملغم\100 مل أو 100-137 ملغم\100 مل أو 110-115 ملغم\100 مل.

2. اللاكتيتول **Lactitol**: هو سكر كحولي مشتق من سكر اللاكتوز بواسطة إضافة الهيدروجين الى سكر الكلوكوز الموجود في سكر اللاكتوز وهو ناتج عن اختزال سكر اللاكتوز بوجود النيكل وهو ذات صيغة بنائية 4-O-β-D-galactosylpyranosyl-D-sorbitol وهو يتبلور بشكل آحادي أو ثنائي المائية ولا يمكن ايضه في الحيوانات الراقية وهو حلو نسبيا وهو يقلل من امتصاص السكروز والكولسترول في الدم والكبد وهو مضاد للسرطان ويستخدم في الأغذية منخفضة الطاقة مثل المربى والمارميلاد والشيكولاته والمعجنات لا يمتص الرطوبة ويستعمل لتغطية الأغذية الحساسة للرطوبة مثل الحلويات ويمكن أسترته مع واحد أو أكثر من الأحماض الدهنية لتكوين بعض المستحلبات الغذائية وهو يضاهي sorbitans المنتج من السوربيتول(الشكل-31) ويتوفر اللاكتيتول بشكل سائل 54%.



الشكل (31) اللاكتيتول واستره.

ومواصفات اللاكتيتول أحادي المائية ومحلول اللاكتيتول موضح في الجدول (140) وهو اقل امتصاص للرطوبة من السوربيتول و xylitol ومشابه الى mannitol، قابلية ذوبانه جيدة في الماء ويمكن إذابة 149غم من اللاكتيتول أحادي المائية بدرجة 25م في 100غم من الماء وتختلف قابلية ذوبان اللاكتيتول أحادي المائية مع اختلاف درجة الحرارة والزوجة لمحاليل اللاكتيتول السائلة مشابه الى محاليل السكروز عند تركيز متساوي وتختلف لزوجة اللاكتيتول على تراكيز مختلفة وتعتمد قوة حلاوة اللاكتيتول على التركيز وهي 0,4 مقارنة الى السكروز الذي تكون 1.

جدول(140) مواصفات اللاكتيتول احادي وثنائي المائية ومحلول اللاكتيتول 45%.

المواصفة	LMH	50% محلول
الوصف	مسحوق بلوري ابيض	سائل عديم اللون
المذاق	حلو	حلو
النكهة	عديم النكهة	عديم النكهة
المحتوى	96-93,5	54-50%
الماء	5,5 %	47-45%
Polyol	2,5%	2,5%
السكريات المختزلة	0,05%	0,2 %

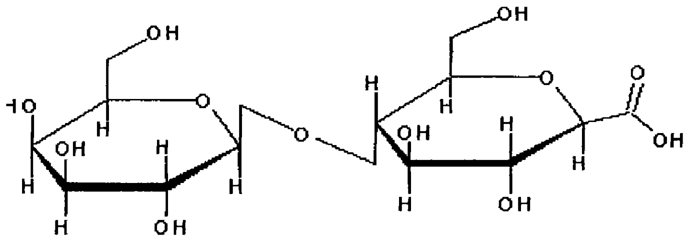
المواصفة	LMH	50% محلول
الانحراف النوعي	14+ - 14,6+	+ 14- +15,5
درجة الانصهار	115-125 م	-
PH محلول 10%	4,5-7	4,5 – 7,5
الكيزينات	20 جزء بالمليون	100 جزء بالمليون
الرماد	10 جزء بالمليون	0,05 جزء بالمليون
المعادن الثقيلة	10 جزء بالمليون	5 جزء بالمليون
زرنيخ	1 جزء بالمليون	1 جزء بالمليون
نيكل	1 جزء بالمليون	1 جزء بالمليون

وهو ذات طعم حلو نظيف وهو يملك مجموعة اختزالية وكيمياوية أكثر ثبات من سكر اللاكتوز ويملك مقاومة عالية للأس الهيدروجيني خلال عمليات التعبئة أو الصناعة كحلويات مغلية صلبة، ينتج بواسطة هدرجة اللاكتوز بوجود النيكل حيث تتم هدرجة محلول سكر اللاكتوز بدرجة 100م ثم تصفيته المحلول بالترشيح أو التبادلا الأيوني ويتم تحلل السكر الكحولي ببطء جدا بواسطة انزيم اللاكتيز الذي يحلل سكر اللاكتوز الى كلوكوز كالاكتوز ويدخل الدم بتركيز اقل من 1% والذي يفرز بشكل غير متغير في الإدرار ومعظم اللاكتيتول يمر خلال الامعاء الدقيقة ويتحول بواسطة البكتريا المعوية الى أحماض عضوية وثاني اوكسيد الكربون (جدول-141) والكمية المسموح بها يوميا منه 40 غم وأفضل كمية مستهلكة هي 20 غم أو اقل وهو لا يزيد من تركيز السكر في الدم أو مستوى الأنسولين في الدم لهذا السبب فأن اللاكتيتول هو سكر مناسب كبديل للأطفال والإحداث المصابين بالسكري وهو يعطي 2 سعرة\غم أو نصف كمية السعرات الذي يعطيها السكروز ويمكن استعماله في المنتجات الذي تعطي سعرات حرارية منخفضة وصناعة الحلويات والعلك الايس كريم والمنتجات المجمدة وتحضر مركبات polyols بواسطة هدرجة مجموعة الكربونيل في الكربوهيدرات بواسطة غاز الهيدروجين تحت ضغط عالي ودرجة حرارة عالية تحت تأثير النيكل ثم ترشيح الخليط وتنقيته بواسطة المبادلات الأيونية وإزالة اللون والتركيز والتبلور وتشمل الكحولات المتعددة xylitol, sorbitol, maltitol, mannitol, lactitol وهناك نوعين من اللاكتيتول هما اللاكتيتول احادي المائية واللاكتيتـــــول ثنائي المائية.

جدول (141) تشقق اللاكتيتول واللاكتوز بواسطة إنزيمات disaccharide المعوية للإنسان.

المادة	بعد 1 ساعة	بعد 2 ساعة	بعد 3 ساعة
اللاكتوز	1.6	2.54	3.44
اللاكتيتول	1.022	0.045	0.071

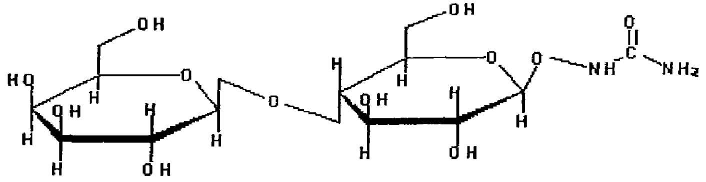
3. **حامض اللاكتوبايونيك Lactobionic acid**: ينتج عن أكسدة مجموعة الالديهايد الحرة في سكر اللاكتوز كيمياويا بواسطة البلاتين، البلاديوم او البزموث أو إنزيميا أو بواسطة التخمر أو كهربائيا، يتبلور اللاكتون الناتج منه بسرعة وله تطبيقات محدودة ويستعمل اللاكتون الناتج منه كمولد للحموضة acidogen وتستعمل في محاليل حفظ الأعضاء قبل نقل النباتات من مكان لأخر وعندما يفقد حامض اللاكتوبايونيك جزيئة ماء يعطي lactobionic acid–δ-lactone (الشكل-32)، يملك حامض اللاكتوبايونيك مجاميع فعاله أي حاملة للكالسيوم والحديد كما يرتبط مع المضادات الحيوية مثل اريثرومايسين لتحسين قابلية ثباته واستساغته وله تطبيقات طبية مهمة،الارتباط مع الحديد والنحاس في الحليب لمنع عيوب الأكسدة وتحميض الحليب مع حامض اللاكتوبايونيك الى4,2 يعطي مذاق الحليب الخض المتخمر المحلى بالسكر.



الشكل (32) التركيب البنائي لحامض اللاكتوبايونيك – سكما-لاكتون.

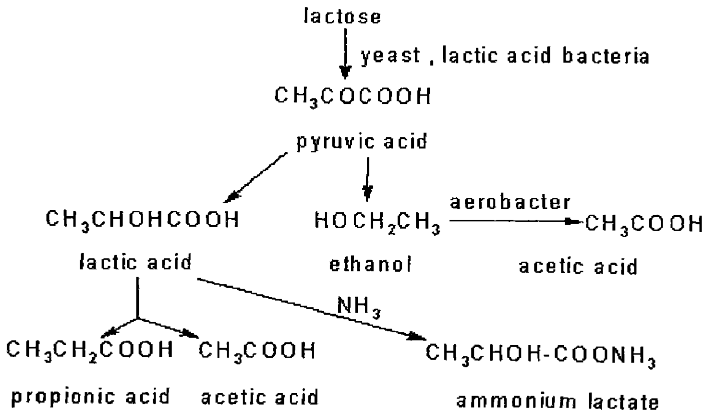
4. **حامض الكلوكونيك gluconic acid**: يعامل سكر اللاكتوز مع البرومين تحت ظروف حامضية لتحويل سكر اللاكتوز الى حامض الكلوكونيك وسكر الكالاكتوز الذي يتم استرجاعه بالتبلور من المنتج المرك.
5. **اللاكتوسيل يوريا lactosylurea**: تعتبر اليوريا من المصادر الرخيصة للنتروجين إلا أن استعمالها محدود وبسبب سرعة تحررها للامونيا مما يؤدي ذلك الى تكوين

مستويات سامة من الامونيا في الدم وتفاعل اليوريا مع اللاكتوز يعطي لاكتوسيل يوريا الذي منها يمكن تحرير الامونيا ببطء ويمكن الاستفادة منها في تغذية الحيوانات (الشكل-33).



الشكل(33) تركيب اللاكتوسيل يوريا.

ثالثا: منتجات التخمر fermentation products: يمكن الاستفادة من سكر اللاكتوز كمادة أساس في عملية التخمر لإنتاج الكحول والبروتين أحادي الخلية والكتلة الحيوية وغاز الوقود وحامض البروبيونيك ولاكتات الامونيوم وإنتاج الزيت وحامض الستريك والبيوتانول الايثانول (الشكل –34) والسكريات المتعددة وإنزيم اللاكتيز حيث يحصل تخمر سكر اللاكتوز بواسطة بكتريا حامض اللاكتيك وخاصة



الشكل (34) منتجات تخمر اللاكتوز.

أجناس lactococcus, lactobacillus إلى حامض اللاكتيك أو بواسطة بعض أجناس الخمائر مثل أجناس Kluyveromyces الى ايثانول أو تحويلة الى لاكتات الامونيوم كمصدر للنتروجين في علف الحيوانات أو تحويله الى حمض البروبيونيك وأكسدة الايثانول الى حامض الخليك أو إنتاج الميثان الذي يستخدم كوقود للسيارات أو إنتاج صمغ xanthan بواسطة استعمال اللاكتوز كمادة اساس للاحياء المجهرية Xanthomonas campestris.

1. **إنتاج بروتين أحادي الخلية single cell protein:** يمكن إنتاج بروتين أحادي الخلية بواسطة التخمر لسكر اللاكتوز ويمكن استعمال الشرش المركز لتخمر سكر اللاكتوز بواسطة الخمائر الذي تخمر سكر اللاكتوز وهي K.Fragilis لإنتاج من 2-8 غم من البروتين أحادي الخلية لكل لتر من الشرش ويمكن انتاج البروتين احادي الخلية بواسطة استعمال Candide tropicalis, Trichoderma album للاستفادة من الشرش الناتج العرضي في معامل الالبان ويمكن تحويل سكر اللاكتوز الى بروتين احادي الخلية باستعمال Sacharomycescerevisiae, C.curvata, C.shehatae.
2. **الكتلة الحيوية Biomass:** إضافة الببتونات يزيد من الكتلة الحيوية بدون التأثير على إنتاج الكحول، استعمال تخمر بمرحلتين هي K.Fragilis في المرحلة الأولى و propionibacterium sp. في المرحلة الثانية يعطي إنتاج مرتفع من الكتلة الحيوية مقارنة مع استعمال Propioni bacterium فقط كما ان K.bulgaricus يعطي انتاج مرتفع من الكتلة الحيوية وان ارتفاع محتوى الرماد يثبط انتاج الكتله الحيوية، يمكن انتاج الكتلة الحيوية من سكر اللاكتوز باستعمال Trichosporon beigeli.
3. **انتاج الكحول:** يمكن الاستفادة من الشرش المركز بطريقة OF, UF في انتاج الايثانول حيث أن استعمال أجناس Kluyveromyces ينتج حوالي12% ايثانول من سكر اللاكتوز واضافة الببتون لا يؤثر على انتاج الكحول ويمكن الاستفادة من K.fragilis في إنتاج نسبة عالية من الكحول، ارتفاع محتوى الرماد يثبط انتاج الكحول واستعمال تخمرات غير لاكتونية مثل Saccharomyces cerevisiae ينتج ايثانول (الشكل – 34).
4. **إنتاج حامض اللاكتيك:** يحصل تخمر سكر اللاكتوز الى حامض اللاكتيك بوجود بكتريا حامض اللاكتيك وخاصة اجناس *l*actobacillus delbrueckii, Lacto.

lactococcus ,Lact. Leccchmanvii, Bulgaricus (الشكل-34) ويستفاد من الشرش الذي يحتوي لاكتالبيومين، اللاكتوز، الرايبوفلافين والاملاح المعدنية والماء لمصدر غذائي في الية حامض اللاكتيك عندما يلقح الشرش بواسطة بكتريا .Lact Bulgaricus ويستعمل حامض اللاكتيك في الصناعات الغذائية أو يستعمل في الصناعات البلاستيكية أو يحول الى لاكتات الامونيوم (الشكل-34) كمصدر للنتروجين في تغذية الحيوانات أو ممكن أن يتحول الى حامض الخليك أو البروبيونيك وكذلك يملك العديد من التطبيقات الغذائية المختلفة ويمكن الاستفادة من الايثانول لأغراض صناعية كوقود أو تأكسد الايثانول الى حامض الخليك أو لإنتاج الميثان.

5. **إنتاج لاكتات الامونيوم:** يمكن إنتاج لاكتات الامونيوم بواسطة التخمر للشرش منزوع البروتين الى حامض اللاكتيك مع معادلته الى أس هيدروجيني ثابت مع الامونيا وتركيز اللاكتيت هو 58,7 غم\لتر (الشكل —34).
6. **إنتاج الزيت:** يمكن تحويل شرش الجبن الى زيت باستعمال Candida curata Trichesporon cutincum , fusarium oxysporum , fusarium lini، تخمر الشرش لمدة 72 ساعة يقلل من طلب الأوكسجين الكيمياوي بواسطة95% وينتج من4-15,6غم \ لتر ويحتوي الدهن50% من حامض الاوليك و30% من حامض الباملتيك، 15% من حامض الستياريك و8% من حامض اللينوليك ويستخلص الزيت بواسطة خليط من الميثانول والبنزين أو الايثانول والهكسانون ويختلف محتوى الدهن او الزيت الناتج اعتمادا على ظروف الانتاج وانتاج الزيت باستعمال C. curvata, Candida 107.
7. **إنتاج حامض الستريك:** يمكن تصنيع حامض الستريك بواسطة تخمر سكر اللاكتوز الموجود في الشرش ويمكن الاستفادة من الشرش الحامض لإنتاج حامض الستريك بواسطة Asp.Niger وأقصى إنتاج يحصل عليه بعد8-12 يوم بدرجة30م هو 10 غم \ لتر.
8. **إنتاج البيوتانول:** يمكن إنتاج البيوتانول بواسطة تخمر الشرش وتخمر الشرش ينتج من خليط من البيوتانول: الأسيتون: الايثانول بنسبة10: 1: 1.
9. **إنتاج السكريات المتعددة:** يمكن إنتاج السكريات المتعددة الميكروبية بواسطة تخمر سكر اللاكتوز الموجود في الشرش باستعمال السلالات المنتجة للاصماغ لمعروفة مثل Alcaligenes, Xanthomonas campestris, Arthrobacter, Zoogleo الذي تنتج سكريات متعددة من الشرش المحلل أو الكلوكوز أو الكالاكتوز

بينما , Zooglea ramigera, Alcaligenes viscosus الذي تنتج صمغ من الشرش.

10. **إنتاج انزيم اللاكتيز:** يمكن الاستفادة من الشرش منزوع البروتين في صناعة انزيم اللاكتيز.

11. **الاحماض الامينية:** يمكن الاستفادة من التخمر في الانتاج التجاري للاحماض الامينية باستعمال Corynebacterium glutamicum للتخليق الحيوي لحامض الكلوتاميك ويستعمل البنسلين في المراحل المتقدمة من التخمر لمنع نمو الاحياء المجهرية غير المرغوبة كما يمكن انتاج اللايسين باستعمال Bacillus subtilus.

12. **المضادات الحياتية:** تتضمن العمليات الصناعية لانتاج البنسلين اضافة مستمرة لسكر اللاكتوز الى الوسط لانتاج البنسلين benzylpenicillin,phenoxy methylpenicillin باضافة مولدات حامض اللاكتيك ويعمل البنسلين كعامل مضاد للبكتريا ويستعمل cephalosporin كمضاد حيوي تجاة البكتريا العنقودية المقاومة للبنسلين كما يمكن انتاج Streptomycin من التخمر الهوائي باستعمال بكتريا Streptomyces griseus ويستعمل الستربتومايسين لعلاج مرض السل.

13. **انتاج الكلوكوز والكالاكتوز:** يمكن تحلل سكر اللاكتوز انزيميا الى كلوكوز وكالاكتوز.

14. **انتاج الفيتامينات:** يمكن انتاج كميات كبيرة من الرايبوفلافين باستعمال التخمر الميكروبي مثل Ashbya gossypi, Eremorthecium ashbya وهو فيتامين ثابت تجاه الحرارة وهو اساسي للنمو والصحة والسيانوكوبالامين الذي ينتج باستعمال بكتريا Streptomyces griseus للاغراض التجارية وهو فيتامين ذات تطبيقات مهمة في تغذية الانسان والحيوان والميكروبيولوجي والطب.

15. **المنتجات الاخرى:** يمكن الاستفادة من الشرش في إنتاج البيرة والنبيذ والأسيتون وحامض الجبريليك وحامض الكلوكونيك وإنتاج الهيدروجين وإنتاج الكلوكونات وإنتاج البيتون.

التفاعلات الكيمياوية

يشبه سكر اللاكتوز في صفاته كثيرا من الكربوهيدرات ويتفاعل طبقا للقواعد العامة للكربوهيدرات ويشمل التفاعل الرابطة الكلايكوسيدية بين ذرتي الكربون الأولى من

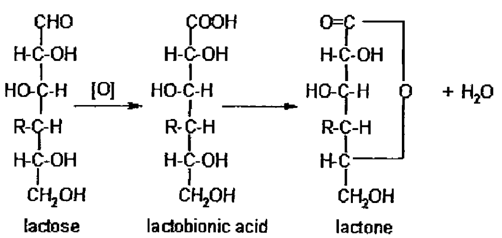
الكالاكتوز مع ذرة الكربون الرابعة من الكلوكوز أو المجاميع المختزلة في سكر الكلوكوز أو مجاميع الهيدروكسيل الحرة في وحدات الكلوكوز والكالاكتوز أو اواصر كربون – كربون.

1. **التحلل المائي لسكر اللاكتوز Hydrolysis of lactose:** يحدث التحلل المائي لسكر اللاكتوز بواسطة الأحماض المعدنية وإنزيم اللاكتيز وأعمدة التبادل الأيوني وعند التحلل الحامضي او الانزيمي فأنه يعطي جزيء من سكر اللاكتوز 1مول من كل من الكلوكوز والكالاكتوز وهذا ما يدل على انه سكر ثنائي يتكون من الكلوكوز والكالاكتوز وتستعمل الأحماض المعدنية مثل حامض الهيدروكلوريك وحامض الكبريتيك الذي لها القدرة على تحلل سكر اللاكتوز مائيا بينما الأحماض العضوية مثل حامض الستريك لا يحلل سكر اللاكتوز وتختلف سرعة تحلل سكر اللاكتوز مع اختلاف الوقت، درجة الحرارة وتركيز مواد التفاعل، فأن درجة الحرارة العاليـــــة والتركيز العالي للأحماض المعدنية تزيد من سرعة التحلل المائي لسكر اللاكتوز مما تحصل تفاعلات غير مرغوبة مثل التلوين وظهور مركبات ذات طعوم ونكهات غير مرغوبة ثم تكوين الفيوران وسكريات أخرى بينما التحلل الإنزيمي يحصل من ثلاث مصادر رئيسية للإنزيمات المحللة لسكر اللاكتوز وهي أجناس بعض الخمائر والأمعاء والمخاط حيث يمكن تحليل سكر اللاكتوز بواسطة انزيم بيتا – كالاكتوسايديز الذي يعرف انزيم اللاكتيز الى كلوكوز وكالاكتوز وتقل فعالية انزيم اللاكتيز عند تسخين الحليب الى درجة حرارة 75م لمدة 15 دقيقة ويستطيع انزيم اللاكتيز من تحليل 7مرات من سكر اللاكتوز لكل ساعة بدرجة 40 م وهو يستطيع العمل في الحليب الفرز والحليب الكامل والحليب الفرز المركز والحليب المكثف المحلى والشرش أما أعمدة التبادل الأيوني يمكن تحليل اللاكتوز في المحاليل السائلة الذي يستعمل أعمدة sulfonated polystyrene على شكل هيدروجين ويعتبر حامض السلفونيك من الأحماض القوية ولا يختلف التحلل المائي بواسطة أعمدة التبادل الأيوني الذي تسبب بعض العيوب مثل تلوين المحلول وحدوث تفاعلات جانبية غير مرغوبة بسبب درجة الحرارة العالية المستعملة خلال التحلل المائي، ان اضافة الميثيل والتحلل المائي على ان هناك ارتباط بين ذرتي الكربون الاولى والرابعة بين الكالاكتوز والكلوكوز وان مجاميع الهيدروكسيل تكون حرة وقابلة لإضافة مجموعة الميثيل وان هناك رابطة من نوع بيتا – كلاكتوسيدية بين الكلوكوز والكالاكتوز الذي يمكن اثباتها بواسطة انزيم بيتا – كالاكتوسيديز من مستحلب اللوز وليس الفا كالاكتوسيديز القادرة على تحلل تلك الرابطة.

2. **التشقق pyrolysis**: يمكن فقد ماء التبلور من سكر اللاكتوز على درجة حرارة 85م وضغط 14 ملم، وحتى عند درجة80 م تحت ضغط 10,4 ملم ز بوجود رطوبة منخفضة ويفقد ماء التبلور كليا من سكر اللاكتوز بعد بضعة أيام بدرجة 100م، فإن فقد الماء من سكر اللاكتوز المائي يعطي لاكتوز لا مائي وتسخين محلول سكر اللاكتوز بدرجة حرارة تتراوح بين150-160م يصبح ذات لون اصفر وعند درجة 175م يصبح ذات لون بني مع إعطاء رائحة خاصة كما يفقد 15% من وزنه الأصلي وينتج سكريات لا مائية glycosans عند فقد الماء من سكر اللاكتوز والكلوكوز والكالاكتوز ومن أهم التغيرات الحاصلة بسبب تسخين الحليب هي تغيرات خاصة باللون البني وهي إنتاج اللون البني من نوع ميلارد وتتضمن تشقق سكر اللاكتوز ينتج مركبات methyl glycoxal، فيرفورال، مالتول، اسيتول، هيدروكسي مثيل فيرفورال، اسيتالديهايد، حامض البيروفيك، حامض البروبيونيك، حامض الفورميك، حامض اللاكتيك، الحامض الخليك، حامض البروبيونيك بالإضافة الى ثاني اوكسيد الكربون وغاز الامونيا وكبريتيد الهيدروجين الناتجة عن تحلل البروتين بسبب تفاعلات ميلارد ويحصل اتحاد في تفاعل ميلارد بين الاحماض الامينية في البروتينات والسكريات المختزلة حيث تؤدي الى تكوين معقد اللاكتوز – الحامض الاميني او تكوين-N glycoside ثم اعادة الترتيب ثم استبعاد الماء من المجاميع المختزلة للسكر ومجموعة الامين من المركبات الامينية مما تعطي قاعدة شيف والذي تكون-1 amino-1-deoxy-α-ketoseثم تتحول الى 1,2-eno form الذي يفقد ماء مما يكون5-HMF.

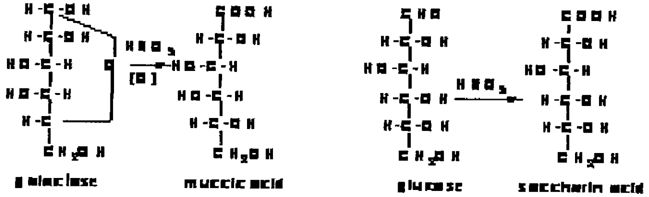
3. **الأكسدة**: تطرأ على سكر اللاكتوز تفاعلات أكسدة مختلفة تعتمد على ظروف وتأثير العوامل المساعدة في الأكسدة ثم تركيزها وهذه التفاعلات تتراوح من أكسدة بسيطة للمجاميع المختزلة من الكلوكوز الى تحويل كامل الى ثاني اوكسيد الكربون والماء، الأكسدة المعتدلة لسكر اللاكتوز مع بعض الكواشف مثل النحاس القلوي والايودين أو البكرات تكون حامض اللاكتوبايونيك الذي يملك مجموعة كربونيل في ذرة الكربون الاولى من جريئة الكلوكوز أو الى حامض الكلوكونيك الذي يمكن تحويله الى لاكتون بسبب الاسترة الداخلية مع مجموعة الهيدروكسيل في ذرة الكربون الرابعة أو الخامسة، الاكسدة بالبرزم المائي تعطي حامض اللاكتوبايونيك والذي عند تحلله يعطي كالاكتوز، حامض كلوكونيك مما يدل ذلك بأن الرابطة بين السكريات من نوع كالاكتوسيدية أي تتصل خلال المجموعة المختزلة للكالاكتوز وان المجموعة المختزلة الحرة هب على ذرة الكربون الاولى من الكلوكوز او يمكن الحصول عليه خلال تحلل اوزازون اللاكتوز lactose

phenylosazone والـذي يعطـي عنـدما يتحلـل حامضـيا كالاكتـوز وglucosone وهذا ما يدل على ان حلقة الاتصال بين الكالاكتوز والحاله النشطة لجزيء الكلوكوز وتتاكسد مجموعة الكربونيل الى مجموعة كربوكسيل لتكوين حامض الدوبايونيك ولاكتوبايونيك ويحدث التفاعل عند قياس قوة اختزال اللاكتوز واختزال محاليل النحاس القاعدية كما هو الحال في محلول فهلنك او بندكت وتسبب الاكسدة بالبروم بوجود محلول منظم تكوين حامض اللاكتوبايونيك وعند غياب المحلول المنظم فأن حامض الهيدروبروميك الناتج يتحلل لتكوين سكر دي – كلوكونيك وكالاكتونيك ويمكن الاستفادة من هايبوايوديت لانتاج حامض اللاكتوبايونيك وتسبب بعض الميكروبات الهوائية مثل Pseudomonas والطحالب والخمائر اكسدة اللاكتوز الى حامض اللاكتوبايونيك دون ان يتحلل الى كلوكوز وكالاكتوز كما lactose dehydrogenase له القدرة على اكسدة اللاكتوز الى حامض اللاكتوبايونيك بوجود الهيدروجين والذي يتحلل بواسطة انزيم lactonase الى حامض اللاكتوبايونيك (الشكل-35) وتسبب المعاملة مع حامض النتريك اكسدة الكلوكوز والكالاكتوز الى احماض ثنائية الكربوكسيل حيث يعطي الكالاكتوز حامض كالاكتاريك galactaric acid(mucic acid) والكلوكوز حامض السكاريك Saccharic acid (glucaric acid) (الشكل-36) وعندما يكون الحامض اكثر تركيز او ساخن فأنه يسبب اكسدتهما الى حامض تاتاريك وراسيميك racemic acid واوكزاليك أو كاربونيك وتتم الاكسدة الكاملة الى ثاني اوكسيد الكربون والماء بواسطة محلول قلوي من برمنكنات البوتاسيوم او استخدام مواد مساعدة مثل كبريتات الحديدوز، كبريتيت الصوديوم وتسبب الاكسدة البيولوجية الى تحول سكر اللاكتوز الى ثاني اوكسيد الكربون والماء ومن العوامل المساعدة على أكسدة سكر اللاكتوز هي البرمنكنات القلوية الحامضية ففي حالة الظروف القلوية يستخدم مواد مساعدة



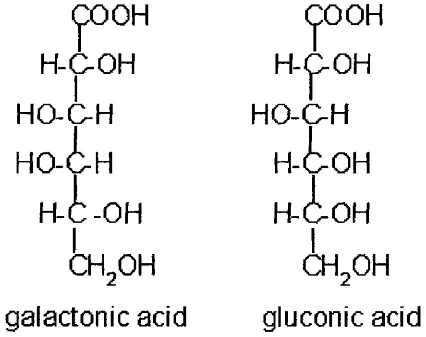
الشكل(35) تكوين حامض اللاكتوبايونيك واللاكتون.

هي كبريتات الحديدوز وكبريتات الصوديوم أو الضوء العادي مع اوكسيد الخارصين كعامل مساعد للاكسدة كما يمكن أن تحدث أكسدة حيوية لسكر اللاكتوز الى ماء وثاني اوكسيد الكربون بسبب وجود بعض البكتريا الهوائية مثل Pseudomonas أو استعمال بادئ معين أو العفن الذي يؤكسد سكر اللاكتوز الى حامض اللاكتوبايونيك وتحصل أكسدة المجموعة الالديهايدية لسكر اللاكتوز في سكر اللاكتوز في محلول قلوي مثل هايبوايوديت الكالسيوم أو البوتاسيوم أو سيانيد الحديديك حيث يتأكسد الالديهايد الى كربو كسيل بدرجة حرارة الغرفة أما أكسدة سكر اللاكتوز مع حامض النتريك المخفف يؤدي الى إنتاج حامض الميوسيك من الكالاكتوز أو إنتاج حامض السكريك من الكلوكوز إلا أن العوامل المؤكسدة القوية مثل حامض النتريك المركز.



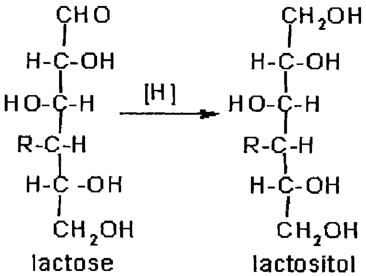
الشكل (36) اكسدة الكالاكتوز والكلوكوز.

فأن الالديهايد والكحول الاولي تتأكسد الى كربونيل ثنائي مثلا الكلوكوز الى كلوكونيك والكالاكتوز الى كالاكتيورونيك أو كالاكتونيك وكاربونيك وتارتاريك(الشكل-37) بينما تفاعل اللاكتوز مع اليود ينتج فورمالديهايد وحامض الفورميك، وجود انزيم lactose dehydrogenase,LDase يؤكسد سكر اللاكتوز الى lactobionic–δ-lactone الذي يتحلل الى حامض اللاكتوبايونيك بوجود انزيم lactonase كما يمكن أكسدة سكر اللاكتوز الى حامض اللاكتوبايونيك بواسطة ازالة الهيدروجين بوجود انزيم LDase المنتج بواسطة بعض أجناس البكتريا مثل Pseudomonas وحامض اللاكتوبايونيك يكون 1,4– or 1,5-lactones بواسطة أسترة الكربونيك الى الكربوكسيل في ذرة الكربون الرابعة او الخامسة (الشكل-35)، يمكن أكسدة مجموعة الكربونيل الى كربوكسيل لتكوين aldobionic أو lactobionic عند استعمال محلول فهلنك فالأكسدة مع البرومين بوجود محلول منظم مناسب ينتج أملاح من حامض اللاكتوبايونيك ومن العوامل المساعدة في الأكسدة هي درجة الحرارة ويعتمد مدى الأكسدة على الوقت ودرجة الحرارة التسخين.



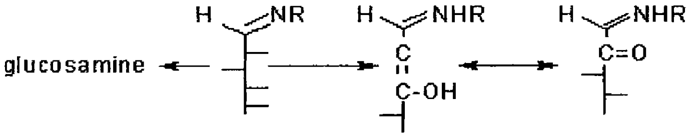
الشكل (37) اكسدة الكلوكوز والكالاكتوز.

4. الاختزال: يتضمن الاختزال تحويل المجموعة الالديهايدية الطرفية في سكر الكلوكوز والكالاكتوز الى مجموعة كحولية باستعمال عوامل مختزلة ويؤدي اختزال سكر اللاكتوز الى إنتاج لاكتوسيتول وسوربيتول، يمكن إنتاج اللاكتوسيتول من سكر اللاكتوز تحت ظروف معينه بينما يمكن إنتاج سوربيتول من اللاكتوز تجاريا أو يمكن اختزال80% من سكر اللاكتوز الى لاكتوسيتول باستعمال درجة حرارة 145م وتحت ضغط 120ملم، (الشكل-38) أما التحلل المائي اللاكتوسيتول ينتج hexitol ويتضمن sorbitol و dulcitol وتحت الظروف الاختزالية العالية يمكن الحصول على كحولات أحادية او متعددة جزيئات الماء فاختزال اللاكتوز ينتج lactitol او لاكتوبايونيك، فأن Na-amalgamالمستعمل كعامل مختزل يعطي مزيجا يحتويDulcitol، لاكتات الصوديوم، ايزوبروبانول، ايثانول، هكسانول اما استعمال K-amalgam في جو من ثاني اوكسيد الكربون يمنع التفاعلات الثانوية مما يعطي لاكتيتول.



الشكل(38) اختزال اللاكتوز الى لاكتوسايتول.

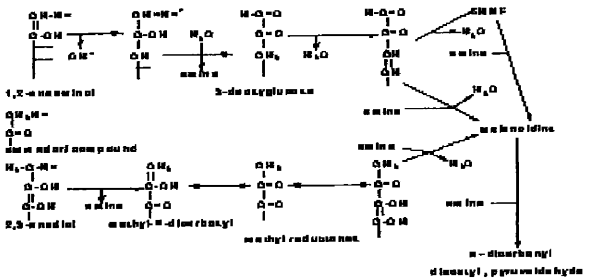
5. **تفاعلات ميلارد:** هي سلسلة معقدة من التفاعلات الذي فيها يحدث تكثيف بين المجاميع الثانوية في اللاكتوز ومجموعة تلامين في الموقع ايتا في الحامض الاميني اللايس يساهم سكر اللاكتوز في تفاعلات ميلارد مما يؤدي ذلك الى تطور اللون البني اللاانزيمي حيث يحصل تداخل بين بعض الأحماض الأمينية في البروتينات وبين السكريات المختزلة حيث تتحد مجموعة الالديهايد في سكر اللاكتوز او الكلوكوز او الكالاكتوز الناتج عن تحلل سكر اللاكتوز بالحرارة مع مجموعة الامين في الحامض الاميني في البروتين مكونة بذلك lactosamine glycosamine الذي يتحلل مما تحدث له تحويرات ثم ترسيب لاستبعاد الماء من المجاميع المختزلة للسكر الذي يتحلل الى عدة مركبات ثم تحدث بلمرة لتلك المركبات الناتجة مما يؤدي الى انتاج الصبغات التي تسبب اللون البني وان مجموعة آيتا الأمينية في الحامض الاميني اللايسين في البروتينات لتكوين كلوكوز امين او لاكتوز امين ويطرأ على الكلوكوز امين إعادة ترتيب امادوري لتكوين -1 amino-2-keto-sugar (الشكل-39) ونواتج تفاعلات ميلارد هي اللون البني الطعم غير المرغوب وفقد في القيمة الغذائية للايسين وفقد في قابلية الذوبان في الحليب المجفف والذي تمنع أو تعيق age-gelation في الحليب UHT ومنتجات تفاعلات ميلارد تملك صفات مضادة للأكسدة ويمكن تحليل مركبات امادوري عن طريق مسلكين تعتمد على الأس الهيدروجيني ونوع الكحولات الفعاله ومركبات الكربونيل وثنائية الكربونيل لتكوين مركبات Melanoidins (الشكل-40) والعديد من المركبات الوسطية تعطي طعم غير مرغوب ولون بني وفقد في القيمة الغذائية بسبب فقد توفر اللايسين وفقد في قابلية الذوبان في الحليب المجفف مما يعيق من age–gelation في حليب UHT



الشكل (39) إعادة ترتيب امادوري للكلوكوسيل امين.

حيث تتفاعل المركبات ثنائية الكربونيل مع الأحماض الأمينية عن طريق هدم ستريكر (الشكل-41) لإنتاج مركبات أخرى.

6. **التفاعل مع القلويات:** عند معاملة سكر اللاكتوز مع محاليل قلوية مخففة يعطي أينول الذي يتضمن مجموعة الالديهايد الحرة في جزيئة الكلوكوز في سكر اللاكتوز وإنتاج أصرة مزدوجة بين ذرتي الكربون الاولى مع الأوكسجين وهناك أكثر من 90 مركب تتكون عند تحليل أو تجزئة سكر اللاكتوز في المحلول القلوي ففي الظروف القلوية يحصل تحليل سكر اللاكتوز الى حامض الفورميك أما القلويات الضعيفة تنتج هيدروكسي مثيل فيرفورال، فيرفورال كحولي، أسيتون، حامض اللاكتيك، حامض الفورميك، حامض الخليك ويمكن تكوين وإنتاج حامض الليفولينيك، حامض البيروفيك، حامض السكريك، الفورمالديهايد ومثيل كلايكوسيل، اسيتالديهايد تحت نفس الظروف وفي اس هيدروجيني 6,6 تنتج كميات قليلة من الفيرفورال الكحولي والذي لا يتكون عند تسخين محلول اللاكتوز في اس هيدروجيني 4,6 أما الظروف القلوية الضعيفة تنتج اسيتول.



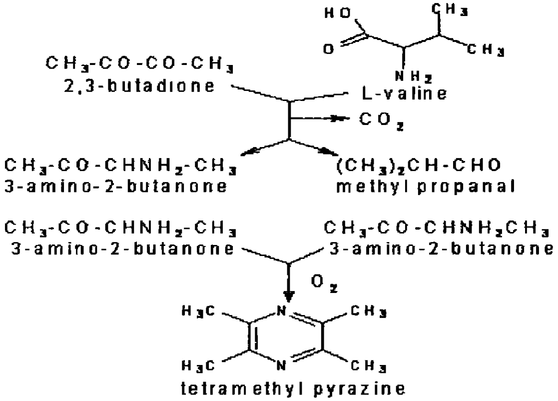
الشكل (40) مسالك تفاعلا ميلارد البنية.

7. **التفاعل مع الحوامض:** تسخين سكر اللاكتوز مع الحوامض المعدنية القوية يفقد جزيئة ماء لتكوين مشتقات فيرفورال مثل هيدروكسي مثيل فيرفورال وتحليل سكر اللاكتوز تحت الظروف الحامضية يؤدي الى تكوين كلوكوز وكالاكتوز مما تتحول الى هيدروكسي مثيل فيرفورال بسبب فقد جزيئة واحدة من الماء بالإضافة الى حامض الفورميك والليفولينيك حيث ان المركب هيدروكسي مثيل فيرفورال يعطي لون بني بوجود الحامض عند التسخين وينتج اللون البني عند تسخين محاليل سكر اللاكتوز في الظروف الحامضية.

Glucose

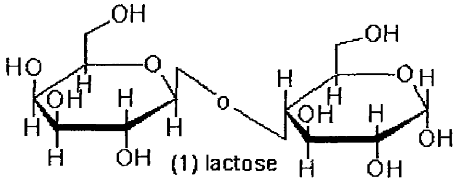
$$\xrightarrow{H^+}$$

Hydroxymethyl furfural + levolenic acid + acetic acid + H_2O



الشكل (41) هدم ستريكر للفالين بواسطة التفاعل مع 3,2-بيوتادايون.

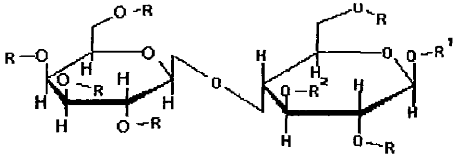
8. تفاعلات الاسترة **esterification reactions**: تتم استلة مجاميع الهيدروكسيل في الكربوهيدرات حيث يضاف البنزويل الى سكر اللاكتوز(1) بواسطة استعمال كلوريد البنزويل في محلول20% هيدروكسيد الصوديوم مما يؤدي ذلك الى تكوين خليط من المركبات الذي يصعب فصلها بواسطة التبلور ويمكن فصل -hepta-O benzoyllactose بشكل بلوري بمقدار24% من الانتاج والذي عند اضافة مجموعة المثيل يكون1,2,6,2',3',4',6'-hexa-O-benzoyl-β-lactose(2) حيث تتم إضافة الأسيل acyl الى مجاميع الهيدروكسيل وتحدث عملية إضافة الأسيل في الموقع 6'>3'>6>2>2'>4'>3' حيث أن ذرات الكربون في سكر الكلوكوز في اللاكتوز هي 6,5,4,3,2,1 بينما ذرات الكربون في الكالاكتوز في اللاكتوز هي 6',5', -1',2',3',4', وهناك فعالية منخفضة لمجموعة الهيدروكسيل في الموقع الثالث تجاه الاسترة وتتم الاسترة المنتخبة لسكر اللاكتوز لتقدير الفعاليات النسبية لمجاميع الهيدروكسيل تجاه الكواشف المستعملة حيث وجد ان ترتيب الفعالية لمجاميع الهيدروكسيل في methyl-β-lactoside(3) تجاه كلوريد البنزويل في البيريدين هي 3 < 4' < 2' < 2 > 6 > 3' > 6' حيث تكون مجاميع



(1) lactose

4-O-(β-D-galactopyranosyl)-D-glucopyranose(Lactose)

الهيدروكسيل الاولية اكثر فعالية من مجاميع الهيدروكسيل الثانوية والنشاط الزائد لمجموعة الهيدروكسيل في الموقع 3ˉ بسبب التاثير المنشط لمجموعة الهيدروكسيل في الموقع ˉ4 ومجاميع الهيدروكسيل الداخلية في المواقع 2,3,6 الذي تلعب دورا مهما في خفض النشاط وعدم لنشاط النسبي لمجموعة الهيدروكسيل في الموقع 3 تجاه البنزويل المضاف موجود في الربطة 1 ← 4 للسكريات الثنائية مثل بيتا مالتوز-β -methyl , β-cellobioe maltoside، النشاط المنخفض لمجموعة الهيدروكسيل الثالثة في سكر اللاكتوز تجاه اضافة البنزويل مسلك مناسب لتخليق 3-epimer واضافة البنزويل الى methyl-β-lactoside(3) يعطي كمية مقدارها 33% من-ˉ3ˉ,4ˉ,6 ˉ2,6,2 hexabenzoate(4)فان اضافة mesyl الى (4) عند استعمال

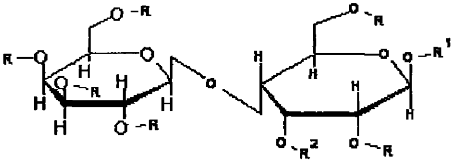


(2) R ¹= R =Bz ; R ²=H

(3) R=R ² =H ; R ¹=Me

(4) R=Bz ; R ¹=Me , R ²=H

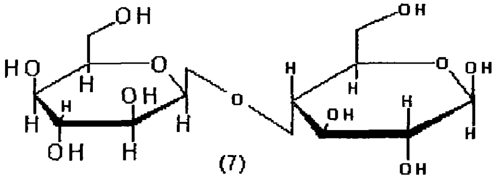
mesyl chloride في البيريدين يليه ازاحة نيوكلوفيلية للمركب sulphonate ester بواسطة الايون السالب للبنزويت يؤدي الى تكوين (5) وازالة الحماية التقليدية للمركب (5) ينتج الابيمير الثالث لسكر اللاكتوز هو-،4-O-β-D galactopyranosyl-D-allose(6)



(5) R=R ¹=Bz ; R ²=Me

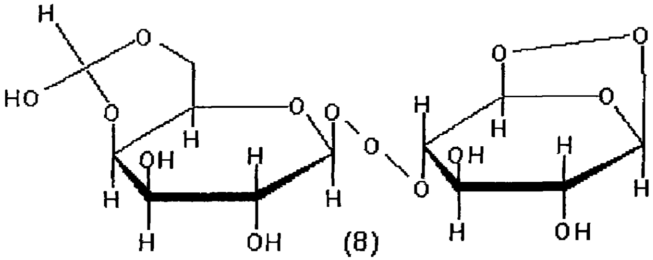
(6) R=R ¹=R ²=H

ومن متناظرات مجاميع الهيدروكسيل الثانوية لسكر اللاكتوز هي epi-lactose(4-O-β-D-galactopyranosyl-D-mannose) وسكر neo-lactose (4-O-β-D-galactopyranosyl-D-altrose) وهناك دراسات قليلة حول تناظر مجاميع الهيدروكسيل في وحدة galactopyranosyl ويمكن تخليق 4-O-β-D-idopyranosyl-D-glucose(7) من سكر اللاكتوز.



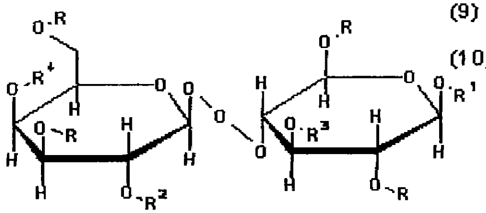
(7)

يمكن تحضير السكريات الثنائية المختزلة من -O - 1,6-anhydro-4',6' benzylidene –β-lactose(8) عن طريق اضافة البنزويل لتكوين ابوكسيد في الموقع '2'/3 مع تشقق قلوي للمركب talo-epoxide ومن ثم ازلة المجاميع الحامية ويمكن دراسة النشاط النسبي لمجاميع الهيدروكسيل الثانوية في المركب (8) عن طريق اضافة البنزويل باستعمال مكافئات مولارية مختلفة من كلوريد البنزويل في البيريدين بدرجة -20م وكان ترتيب نشاط مجاميع الهيدروكسيل الثانوية في المركب (8) هو '3 '2<3<2 ويحتوي المركب(8) زوجين من مجاميع الهيدروكسيل الذي اليها ترتبط وحدة الكلوكوز هو trans-diaxial بينما زوج في وحدة galactopyranosyl هو -trans diequatorial ويكون النشاط النسبي



(8)

لمجاميع الهيدروكسيل الثانوية في المركب (8) تجاه اضافة -toluene-p sulphon في الترتيب $2 > 3^{-} > 3 > 2^{-}$ ويمكن اجراء استرة احادية منتخبة لسكر الفا – لاكتوز باستعمال كاشف N-acyl-thiazolidinethiones او استرات بارا – نتروفينول mercaptobenzothiazole, 8-hydroxyquinoline حيث تتم استرة مجموعة الهيدروكسيل الانوميرية (مجموعة الهيدروكسيل في درة الكربون الاولى من الكلوكوز) في سكر اللاكتوز ومن الطرق الاخرى لاسترة سكر اللاكتوز هي طريقة سيطرة التنسيق لاضافة مركب stannyl ثم يليه اضافة الاسيل والذي تتضمن الطريقة اضافة جزئية لمركب stannyl الى مجاميع الهيدروكسيل في اللاكتوز مع tri-t-butyltin oxide ويمكن تثبيت معقدات اضافة الالكيل الثلاثية بواسطة تنسيق جزيئي داخلي مع الاوكسجين لمجموعة الهيدروكيل المجاورة او الاوكسجين الحلقي مما يسبب ذلك زيادة النيوكلوفيلية لمجاميع الهيدروكسيل المرتبطة والمؤسترة ويمكن انتاج 72% من المركب -2,6,3`,6` tetrabenzoate (9) بهذه الطريقة واضافة الخلات الى مجاميع الهيدروكسيل الاولية بوجود مجموعة الهيدروكسيل الثانوية باستعمال -tri-O -2,3: 5,6: 3`,4` isopropylidene lactose dimethyl acetal ويمكن اضافة الخلات الى مجموعة الهيدروكسيل في الموقع 6 باستعمال خلات الاثيل بوجود alumina (اوكسيد الالمنيوم) متعادل ويمكن استعمال هذه الطريقة لانتاج السكريات ثنائية الكحول لتكوين منتجات معتدلة من الخلات الاولية، التحلل الاموني ammonolysis للمركب -hepta-O benzoyl-β-lactose (10) الذي يحتوي مجموعة هيدروكسيل في الموقع 3 حرة الذي تؤدي الى انتاج 21,5% من 6-O-benzoyllactose و 75,1% لاكتوز وعندما يكون التفاعل باستعمال



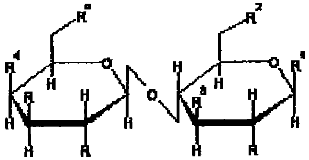
(9) R¹=R²=R³=R⁴=H ; R=Bz

(10) R =R¹= R² = R⁴ =Bz ; R³=H

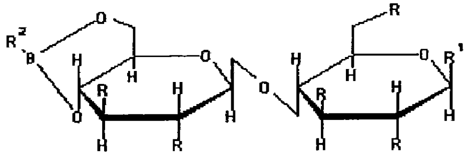
octa-O-benzoyllactose فأنه ينتج 6,7% من -1,1-bis(benzamido) 1-deoxy-4-O-β-D-galactopyranosyl-D-glucitol و 82% من اللاكتوز كمنتجات رئيسية كما يمكن وجود N-benzoyllactosylamine بنسبة 0,7% في خليط

التفاعل، غياب المنتجات النتروجينية في التحلل الاموني للمركب (10) يدل ذلك على عدم وجود مجموعة بنزويل في3-O الذي تكون اساسية للتفاعلات الانتقالية الذي تؤدي إلى تكوين مركبات حاوية نتروجين في الموقع الاول في الكلوكوز، التحلل الاموني للخلات السباعية heptaacetate للمالتوز واللاكتوز الذي يحتوي كلاهما مجموعة هيدروكسيل حرة في الموقع 3 الذي تؤدي الى انتاج40% من 6-O-benzoylmaltose و 21% من 6-O-benzoyl lactose مع وجود سكريات ثنائية أما الفروقات في الإنتاج للبنزويت الأحادية المنتجة لكل سكر ثنائي يعتمد على ثبات التداخلات لمجاميع الكربونيل الوظيفية لمجموعة البنزويل في الموقع 6 مع أوكسجين حلقي وكلايكوسيدي في السكريات، الروابط الكلايكوسيدية من نوع بيتا (1 ← 4) في اللاكتوز الذي تسمح لبعض التداخلات مقارنة مع المالتوز الذي يملك رابطة كلايكوسيدية من نوع الفا (1← 4) أي أن مجموعة البنزويل اقل ثبات للتحلل الاموني حيث أن ثبات التداخل في المركب 6-O-benzoyllactose يحتاج الى فترة أطول (4 أيام) لإزالة مجموعة البنزويل في الموقع 6 في اللاكتوز مقارنة الى 6-O-benzoyllactitol الذي يحتاج الى 4 ساعات ومن الأمثلة الإضافية لإزالة الأسيل deacylation في مشتقات اللاكتوز ناتجة عن تفاعلات - 2, 3, 6, 2', 3', 4', 6' hepta-O-acetyllactosylbromide مع البيريدين لتكوين- 3, 6, 3', 4', 6' penta-O-acetyllactosylpyridinium bromides مع 3, 3',4'-tri-O-acetyl-lactosylpyridinium bromide وتستعمل مجموعة sulphonate ester في كيمياء الكربوهيدرات في التحليل التركيبي وفي المركبات الوسطية الصناعية لتحضير أنواع مختلفة من المجاميع الوظيفية الاخرى وقابلية مجموعة sulphonyloxy لتثبيت الشحنة السالبة مما يجعلها مجموعة تاركة مثالية في تفاعلات الإزاحة النيوكلوفيلية وتستعمل هذه الصفة بنجاح في تخليق المشتقات الأمينية لسكر اللاكتوز الذي يتم بواسطتها تحويل(11) benzyl-4', 6' -di-O-mesyl-β-cellobioside pentaacetate عن طريق المركبات الوسطية الازيدية azide الى-4',6'-diamino-deoxylactose والمركب 4' -amino-deoxylactose 6-amino-deoxylactose ويحصل تحويل في الهيئة التركيبية للمركب 6-amino-deoxylactose في الموقع 4' بواسطة إزاحة S_{N2} لمجموعة mesyl في الموقع 4' بواسطة البنزويت السالب لتكوين مضاهي سكر اللاكتوز ويمكن استعمال تفاعل الإزاحة لمجموعة sulphonyloxy بواسطة الايون السالب لمجموعة acyloxy في السكريات الثنائية لتحويل سكر cellobiose الى لاكتوز، معاملة المركب (11) المشتق من- 4',6' cyclicphenylboronate(13) مع بنزويت الصوديوم في غليان -N,N

dimethylformamide ينتج 2% من سكر الفا-لاكتوز مائي بلوري بعد ازالة المجاميع الحامية من cellobiose octaacetate ويمكن تحضير واستعمال -methyl-6, 6 di-O-tosyl-β-lactoside (12) ويمكن تحضير ditosylate بكمية كبيرة من methyl-β-lactoside بواسطة تفاعل المركب (3) مع p-toluenesulphonyl chloride في البيريدين والذي يستعمل لتحضير -6, 6' -diacetamido-6, 6' .dideoxy lactose



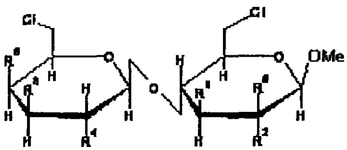
(11) R=R³=OAc;R¹=OBn;R²=R⁴=OMs;R⁴=H
(12)R=R¹=OH;R¹=OMe ; R²=R³=OTs;R⁴=H



(13)R = OAc ; R^1= OBn ; R^2=Ph

9. المشتقات المهلجنة **Halogenated derivatives**: يمكن هلجنة الكربوهيدرات بعدة طرق حيث تحدث الهلجنه في المواقع الأولية بسرعة بينما في المواقع الثانوية ببطء ويمكن تعجيل تلك التفاعلات بواسطة العوامل الالكترونية الفراغية وحيث تتم بالازاحة وهي تحويل الهيئة الفراغية في ذرة الكربون الثانوية حيث تتم إضافة الكلور الى المركب (3) methyl β-lactoside باستعمال mesyl chloride –N, N-dimethylformamide وكذلك sulphurylchloride ومعاملة (3) مع30 مكافيء من mesyl chloride –N, N-dimethylformamide بدرجة94 م لمدة 9 أيام يعطي خمسة مركبات بعد إضافة الخلات وتجزئة الخليط على هلام السليكا ويمكن إنتاج 11% من (14) -10:3, 6, 3',4',6'-pentachloro% من (15) tetrachloro‾3,6,3',6 و18% من مشتقات -3,6,4',6' tetrachloride وهناك خليط من الكلوريدات الثلاثية المتناظرة الذي يمكن فصلها من الخليط بطرق فصل أخرى لإنتاج 2,5% من3, 6, 6- trichloro(17) و0,8% من 6,3',6'-trichloro(18) وعندما يعاد التفاعل باستعمال نسب منخفضة من

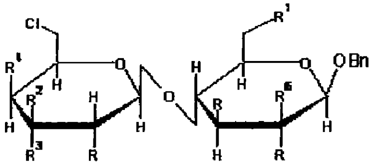
10 مكافئات من mesyl chloride بدرجة 60م يمكن الكشف عن اثنان من المركبات الرئيسية في الخليط هي25% من(19)6,6′ -dichloroide و -methyl-6 chloro-6-deoxy-β-D-glucopyranoside الذي يمكن عزله بشكل peracetate وإضافة الكلور الى methyl–β-lactoside باستعمال 5 مكافئات مولارية من sulphuryl chloride يعطي 2% من 6,6′-dichloro والذي عندما تستعمل 10 مكافئات مولارية من sulphuryl chloride تنتج 16% من -3,6, 3′,4′,6′ pentachloro (14) ويعتبر سكر السيلوبايوز هو ابيمير في الموقع 4′ لسكر اللاكتوز، هناك طرق بديلة للحصول على مشتقات اللاكتوز يحصل عليها بواسطة تفاعل السيلوبايوز من خلال تحويل هيئة سكر اللاكتوز في



(14) $R^1=R^3=R^6=H; R^2=R^4=R^5=Cl$
(15) $R^1=R^3=R^5=H; R^2=R^4=Cl; R^6=OAc$
(16) $R^1=R^4=R^5=H; R^2=R^6=Cl; R^3=OAc$
(17) $R^1=R^4=R^5=H; R^2=Cl; R^3=R^6=OAc$
(18) $R^1=R^6=OAc; R^2=R^3=R^5=H; R^4=Cl$
(19) $R^3=R^4=R^6=OAc; R^2=R^5=H$

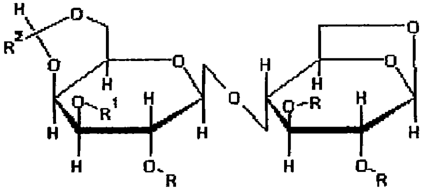
الموقع 4′ وإضافة الكلور الى benzyl–β-cellobioside باستعمال mesyl chloride–N,N-dimethylformamide لإنتاج -6,4′,6′ trichloro-lactoside (20) و50% من 4-,6′-dichloro-lactoside(21) الذي يحصل علية باستعمال مشتق والسيلوبايوز المحمي، معاملة benzyl-2, 3, 6, 2′,3′ -penta-O-benzoyl-β-cellobioside مع sulphuryl chloride في البيريدين يعطي خليط من الكلوريدات الثنائية، إنتاج50% من -benzyl-4′,6′ - dichloro-β lactoside pentabenzoate و4,3% من -benzyl-2,3,6-tri-O-benzoyl-4-O (2,4-di-O-benzoyl-3,6 -dichloro-3,6-dideoxy-β-D-gulopyranosyl)-β-D-glucopyran oside (22) وهو منتج المجموعة المجاورة الذي يساهم في مجموعة benzo yloxy في الموقع 3′ من خلال فقد مجموعة 4′-chlorosulphate ويمكن تخليق -4′,6′ dichloride (21) بكمية كبيرة باستعمال كلوريد اللثيوم الذي يقابل -4′, 6′ dimesylate الذي يتماثل مع 4′, 6′-dichloride الذي يحصل عليه من تفاعل sulphuryl chloride، هناك قليل جدا من الأمثلة حول مشتقات البروميد والايوديد لسكر اللاكتوز ويعتبر hepta-O-acetyl-6-deoxy-6-iodo-β-lactose من المولدات لمضاهيات اللاكتوز منزوعة الأوكسجين وغير المشبعة الذي يحصل عليها من

تفاعـل hepta-O-acetyl-6-O-tosyl-β-lactose مـع ايوديـد الصوديـوم في acetonitrile مغلي، تحدث إضافة البروم في الموقع ˉ6 في

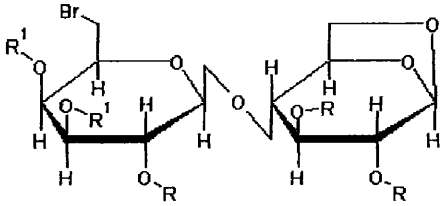


(20) R=R²=OAc ; R¹=R⁴=Cl ; R³=H
(21) R=R¹=R²=OBz ; R³=H ,R⁴=Cl
(22) R=R¹=R⁴=OBz ; R²=H ;R⁵=Cl

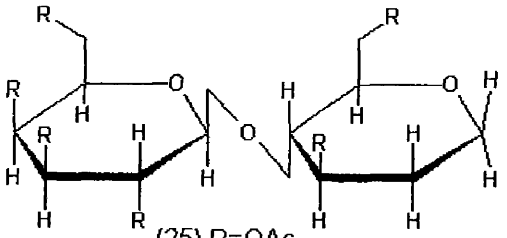
سكر اللاكتـوز ويمكن تحويـل -ˉ6,ˉtetra-O-acetyl-1, 6-anhydro-4 الـى O-benzylidene –β-lactose(23) tetra-O-acetyl-1,6-anhydro-4ˉ-O- (24) benzoyl-6ˉ-bromo-6ˉ-deoxy-β-lactose بواسـطة تسـخين (23) مـع N-bromosuccinimide وكربونات الباريوم في رابع كلوريد الميثان وثاني كلوريد الميثان لمدة 2,5 ساعة حيث يمكن الحصول على 52% مـن (24) ˉ6-bromide بعد الفصل الكروماتوكرافي، هناك معلومات قليلة جدا معروفة حول مشتقات الايوديد والبروميد لسكر اللاكتوز وخاصة lactose fluoride ويمكن استعمال fluoroxytrifluoromethan كمصدر للفلورين الالكتروفيلي حيث امكن استعمال هـذا الكاشـف للمركـب hexa-O-acetyl-D-lactal(25) الذي ينتج عدد من السكريات الثنائية المفلورة في الموقع 1 أو 2.



(23) R=R¹=Ac ,R²=Ph
(24) R=H ; R¹=Ts ; R²=Ph

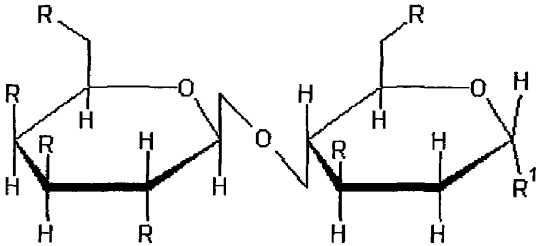


(24) R=Ac ; R¹=Bz



(25) R=OAc

10.هاليدات اللاكتوسيل **lactosyl halides**: تعتبر هـــاليدات -hepta-O acetyllactosylhalide (26-29) مـن المولدات المهمـة للاكتوسـيدات والـذي تحضر بواسطة معاملة lactose octaacetate مع هاليد الهيدروجين الذي يكون مركب أكثر ثباتا من السكريات الانوميرية في الموقع الفا الاخرى وقابلية ثبات هاليدات اللاكتوسيل يقل عند تحويل الفلورين الى الايويودين ويمكن الحصول على -hepta-O acetyl-α-lactosylfluoride(26)، chloride(27)، bromide(28) وiodide(29) من تفاعــل lactose octaacetate بخصوص هاليد الهيدروجين بوجود حامض الخليك أو انهيدريد الخليك، الطرق الأخيرة لتخليق hepta-O-acetyl-α-lactosyl chloride تعتمد على استعمال phosphorus pentachloride–aluminium chloride في الكلوروفورم أو رابع كلوريد التيتانيوم أو كلوريد الهيدروجين السائل كعوامل مساعدة لاضافة الكلور.



(26)R^1= F

(27) R^1=Cl

(28) R^1=Br

(29) R^1= I

بعض هذه الطرق تؤدي الى إنتاج خليط من الفا أو بيتا كلوريد اللاكتوسيل وهناك طريــق الكفــوءة لتخليــق 1,2-trans-O-acetyl-glycosylchloride لســكر اللاكتــوز، الســيلوبايوز والكلوكــوز ويمكــن انتــاج76% مــن -hepta-O-acetyl-β

مع hepta-O-acetyl-α-lactosylbromide من تفاعل lactosyl chloride كلوريد الليثيوم بوجود hexamethylphosphoramide.

11. تكوين اللاكتوسيدات lactosides: يمكن تحضير مثيل- بيتا-لاكتوسيد (3) بشكل بلوري من تفاعل α-acetobromolactose مع الميثانول بوجود زيادة من كربونات الفضة ثم يليها ازالة الخلات مع ميثوكسيد الصوديوم ويمكن إعادة تبلور للمادة الخام من 96% ايثانول لتكوين مثيل-بيتا-لاكتوسيد بشكل أحادي المائية وامكن مطابقة التركيب البنائي باضافة المثيل والاكسدة periodate ويمكن التحضير المباشر لمثيل- بيتا-لاكتوسيد باستعمال α-acetobromolactose وايثوكسيد المغنيسيوم في الميثانول واعادة تبلور المادة الخام من 96% ايثانول يعطي مثل – بيتا لاكتوسيد بشكل احادي المائية ويمكن اضافة المثيل ثم اكسدة periodate او يمكن تحضير مباشر للمثيل- بيتا-لاكتوسيد باستعمال α-acetobromolactose وايثوكسشيد الصوديوم في الميثانول ويمكن تحضير أنواع مختلفة من اللاكتوسيدات بواسطة تفاعل Koenigs-Knorr والذي تتضمن 2-كلورو اثيل، 2- بروموانيل، 2-ايودو اثيل، 3-كلوروبروبل، بنزيل، 1-منثيل، ميرسيل، كولستيريل واخيرا deoxycorticosterone β-lactoside ويمكن تحضير الكلايكوسيدات العطرية المختلفة لسكر اللاكتوز بكميات كبيرة وقد تمكن من تخليق الفنيل- بيتا-لاكتوسيد بواسطة معاملة α-acetobromolactose مع فينوكسيد البوتاسيوم في الأسيتون السائل الذي تمكن من تحضير اورثو، ميتا وبارا بروموفنيل وكلوروفنيل بيتا-لاكتوسيدات وكذلك اورثو وبارا مضاهيات الايودوفنيل وقد امكن أجراء تحلل قلوي للاكتوسيدات العطرية ويعتبر اورثو- كلوروفنيل كلايكوسيد من المولدات المناسبة لتكوين lactosan الذي يحصل علية من صهر lactose octaacetate مع اورثو كلوروفينول بوجود بارا- تولين حامض السلفونيك وانهيدريد الخلات وهذه الطريقة تنتج 23% من اورثو- كلوروفنيل بيتا-لاكتوسيد هبتا الخلات ويمكن تخليق 31% من phenyl β-lactoside heptaacetate من اللاكتوز والفينول وعندما يتم صهر octa-O-acetyl-β-lactose مع الفينول بوجود كلوريد الزنك اللامائي فأنه ينتج 55% من الفا-كلايكوسيد المقابل ويمكن تحضير الفا- كلايكوسيدات للسكريات الثنائية المختزلة لتكوين β-anomer بواسطة التحلل الكحولي للمركب glycosyldimethyldithiocarbamate ويحصل تكوين methyl-α-

β-lactosyl-N,N-dimethyl عند تحلل الكحول المثيلـي للمركب lactoside dithiocarbamate والــذي يــتم عزلهــا بشــكل peracetate مــن الخــلات الكلايكوسيدية الانوميرية بواسطة التبلورالتجزيئي لانتاج 54% من المركب.

12.تكوين الايثرات: الطرق التقليدية لتقدير الصفات التركيبيـة والبنائيـة للكربوهيـدرات تعتمد على دراسة هدم مشتقات permethylated ويمكن دراسة التركيب البنائي لسـكر اللاكتـوز بهـذه الطريقـة والتحلـل المـائي لمركـب -methyl hepta-O metrhyl lactoside(30) البلـوري الـذي ينتـج -2, 3, 4, 6-tetra-O methyl–galactose و 2, 3, 6-tri-O-methyl –D-glucose وعلى هذا الاسـاس تكـون الرابطـة الكلايكوسـيدية إمـا 4→1 او 5→1 بـين الكلوكـوز – الكالاكتوز في سكر اللاكتوز، هناك العديد مـن الطـرق لتحضـير ايثـرات المثيـل والـذي تستعمل كواشف مثيليـة مثـل dimethylsulphate –sodium hydroxide

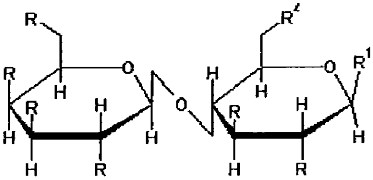
methyl iodide –silver oxide -acetone

sodiumhydride-methyliodide-N,N-dimethylformamide,

diazomethane-boron-trifluoride etherate

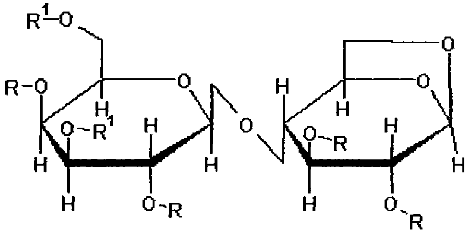
إضـافة المثيـل الى1,2,3,2',3',4',6-hepta-O-acetyl-β-lactose(31) باسـتعمال diazomethane-boron trifluoride etherate لانتاج 72% مـن مركب بلـوري هـــو hepta-O-acetyl-6-O-methyl-β-lactose(32).

السـادس في الكـالاكتوز، الموقـع الثالـث في الكلوكـوز والموقـع الثـاني في الكـالاكتوز، الموقع الرابع والســـادس في الكالاكتوز، الموقع الثاني والثالث في الكلوكوز والموقع الثاني ومن المواقـع الاخـرى الـذي يضـاف هـا المثيـل في مشـتقات سـكر اللاكتـوز هـي الموقـع الثالـث في الكلوكـوز، الموقـع الثـاني في الكـالاكتوز، الموقـع الرابـع في الكـالاكتوز، الموقـع في الكالاكتـوز، الموقع الثالث في الكلوكوز والموقع الثاني والثالث في الكالاكتوز وأخيراً الموقع الثاني والثالث في الكلوكوز والموقع الثـاني، الثالـث، الرابـع والسـادس في الكـالاكتوز، المجـاميع الحاميـة للايثـر بنزيل تستعمل على

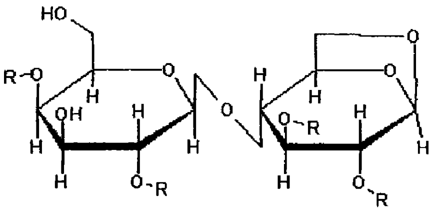


(30)R=R[1]=R[2]=OMe
(31)R=R[1]=OAc ; R[2]=OH
(32) R=R[1]=OAc ;R[2]=OMe

نطاق واسع في تخليق السكريات المتعددة قصيرة السلسلة والذي تحضر باستعمال كلوريد البنزيل – هيدروكسيد الصوديوم، كلوريد أو بروميد البنزيل – هيدريد الصوديوم N,N-dimethylformamide أو بروميد البنزيل– هيدروكسيد الصوديوم– ثنائي مثيل سلفوكسيد ويمكن تحضير المركب (33) من 1,6-anhydro- 2,3,2`,4`-tetra-O-benzyl-β-lactose(34) لانتاج 48% وهذه الطريقة في التخليق تتضمن إضافة البنزيل الى المركب (34) في الموقع 2, 3, 2` يليه ازالة البنزيليدين لانتاج 4`,6`-diol الذي يضاف له tosyl في الموقع 6` ومن ثم إضافة بنزيل في الموقع 4` ثم ازالة tosyl في الموقع 3`, 6` باستعمال sodium/mercury amalgam لإنتاج مركب ثنائي الكحول diol(33).



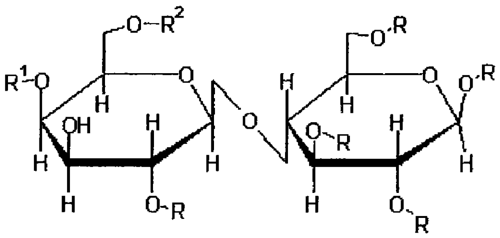
(33) R=Bn ;R[1]=H



(34)R=Bz

الطرق البديلة للحصول على مشتقات البنزيل جزئيا لسكر اللاكتوز هي استعمال طريقة لتشقق حلقة البنزيليدين ومعاملة benzyl-penta-O-benzyl-4`, 6` -O-

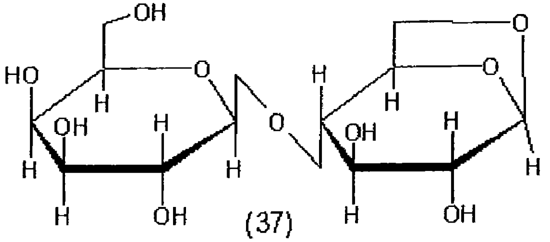
benzylidene-β-lactoside مع كمية مولارية مكافئة من هيدريد الليثيوم الألمنيوم – كلوريد الألمنيوم لإنتاج خليط متناظر من اثنان من مشتقات hepta-O-benzyl هي 71% من -benzyl-2, 3, 6, 2', 3', 4' -hexa-O-benzyl-β-lactoside(35) و14,4% من -benzyl2,3,6,2',3',6'-hexa-O-benzyl -β-lactoside(36)، ايثرات البنزيل ثابته نسبيا في الظروف القاعدية والحامضية، ولا يمكن أن تنتقل الى أو تترسب مع المواقع المجاورة وهذه الصفات بالإضافة الى سهولة إزالتها بواسطة الهدرجة التحفيزية مما يجعلها مجاميع حماية فعاله في تخليق السكريات المتعددة قصيرة السلسلة.



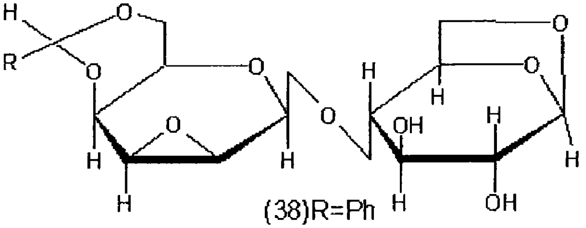
(35) R=R¹=Bn ; R²=H

(36) R=R²=Bn ;R¹=H

13. المشتقات اللامائية **Anhydro derivatives**: المشتقات المهمة في هذا الصنف من المركبات هي 1,6-anhydro (37) لسكر اللاكتوز lactosan، وهناك عدد من المجاميع الذي امكن تحضيرها من 1, 6-anhydro lactose عن طريق ازالة الكلايكوسيدات العطرية ويوجد O-chlorophenyl glycoside لسكر اللاكتوز كمولدات للمركب 1,6-anhydro-β-lactose وتتكون تلك المشتقات من تحلل قلوي لاسترات حامض السلفونيك بسبب قابليتها لتكوين حلقة كربوهيدراتية بواسطة مهاجمة الكتروفيلية للابوكسيد فالتغيرات في الهيئة التركيبية تحدث بسبب طبيعة تشقق حلقة anhydro لتكوين سكريات ثنائية جديدة 4-O-β-D-idopyranosyl-D-glucose(7) من المركب الوسطي الابوكسيدي (38).



(37)

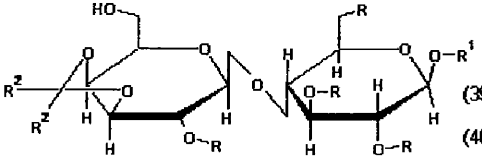


(38)R=Ph

ويخلق المركب(38) بواسطة تفاعل مشتقات -mesyl 2` أو -tosyl 2` من 1,6-anhydro-4`, 6` -O-benzylidene-2,3, 3`-tri-O-benzyoyl-β-lactose مع 1:1 مولاري من محلول ميثوكسيد الصوديوم الميثانولي بدرجة تقطير معاكس حيث يتم فتح الحلقة للمركب 2`,3`-epoxide باستعمال هيدروكسيد البوتاسيوم السائل لتكوين مركب trans-diaxial، الإزالة التقليدية للمجاميع الحامية تعطي -4 .O-β-D-idopyranosyl-D-glucose(7)

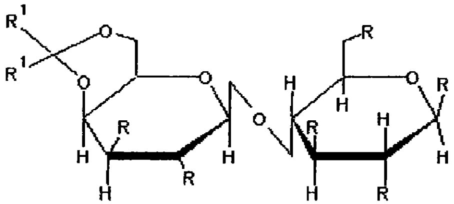
14.مشتقات الاسيتال الحلقية **cyclic acetal derivatives**: يمكن تحضير العديد من مشتقات الاسيتال الحلقية لسكر اللاكتوز باستعمال isopropylidene acetal كمجموعة حامية في سكر اللاكتوز حيث يتفاعل بنزيل-بيتا-لاكتوسيد مع الأسيتون بوجود الحامض كعامل مساعد ونوع الحامض يحدد الناتج من التفاعل حيث يمكن تحضير(39)3`,4`-acetal باستعمال حامض الكبريتيك كعامل مساعد في التفاعل بينما عند استعمال كبريتات النحاسيك اللامائية لايحدث تفاعل، العامل المساعد المناسب p-toluenesulphonic acid الذي يعطي 76% من -benzyl 3`,4`-O-isopropylidene–β-lactoside الذي يستعمل كمركب وسطي في تخليق السكريات الثلاثية الذي لها علاقة مع السفنجولبيدات السكرية glycosphingolipids بكمية جيدة من خلال استعمال 2, 2-dimethoxy

propane والحامض كعامل مساعد ككاشف اضافة الاسيتال ويستعمل تبادل الاسيتال على نطاق واسع في انتاج الكلايكول في السكريات الاحادية والثنائية ومن الكواشف شائعة الاستعمال هو 2,2-dimethoxypropane في N,N-dimethylformamide مع كمية تحفيزية من p-toluenesulphnic acid ويمكن استعمال هذا الكاشف لسكر اللاكتوز لانتاج 4',6' -acetal(40), 3',4' -acetal(41)، درجات الحرارة المنخفضة والوقت الطويل للتفاعل (3H) يؤدي



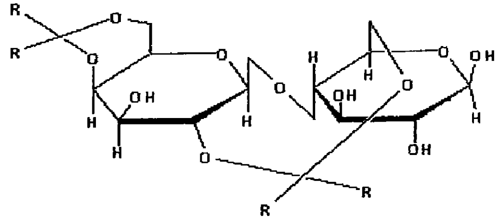
(39) R^1=OBn;R=OH;R^2=Me

(40) R=R^1=OBz ;R^2=Me

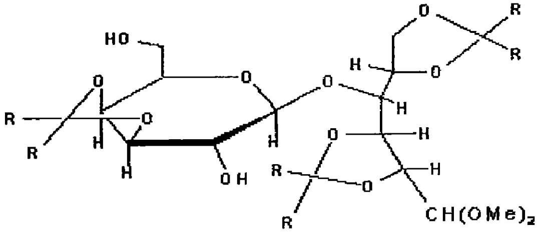


(41) R=OBz ; R^1=Me

الى إنتاج 4',6' - acetal بينما درجات الحرارة العالية80-85م والوقت القصير للتفاعل (45 min.) ينتج 3',4'-acetal او يمكن تفاعل سكر اللاكتوز مع 2-methoxypropene في N,N-dimethylformamide مع p-toluene sulphonic acid لانتاج 30-35% من diacetal 2',6: 4' ,6' -di-O-isopropylidenelactose(42) هذه المشتقات تسمح لتحوير سكر اللاكتوز في الموقع الاول، الثاني، الثالث من الكلوكوز والموقع 3' من الكالاكتوز لانتاج مشتقات عالية بواسطة تكوين الاسيتال في سكر اللاكتوز بواسطة التفاعل مع 2,2-dimethoxypropane الذي يحتوي على p-tolene sulphonic acid تحت تأثير التقطير المعاكس حيث يحصل تكوين isopropylidene acetal بين O-3' و O-4' في جزيء galactopyranosyl وبين O-5 و O-6 الذي فيها جزئ الكلوكوز في اللاكتوز يتفاعل بشكل غير حلقي مع اضافة الاسيتال في الموقع الاول، الاسيتال الرباعي 2,3:5,6:3',4'-tri-O-isopropylidene lactosedimethyl acetal (43) الناتج من المولدات لاشتقاق السكر المحور في الموقع 2' او الموقع 6' من الكالاكتوز.

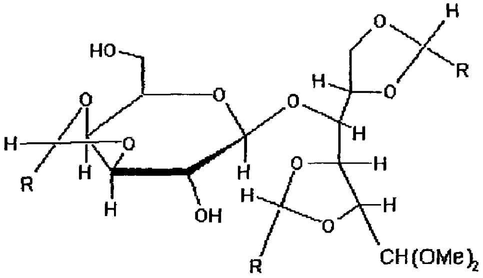


(42) R=Me



(43) R-Me

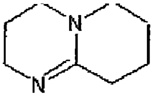
ويمكن تحضير مضاهيات tri-O-benzylidenelactose dimethyl acetal(44) ويمكن معاملة سكر اللاكتوز في ميثانول لامائي مع benzaldehyde و dimethyl acetal يليه ازالة الميثانول بواسطة p-toluene sulphonic acid تقطير azeotropic مما يسبب ذلك إضافة الاسيتال وتكوين كلايكوسيد لسكر اللاكتوز ومن مساوئ هذه الطريقة هي انتاج مراكز شيرالية جديدة بسبب ذرات الكربون الاسيتالية مما تنتج اسيتال رباعي بشكل خليط من diastereoisomers، ويمكن تحضير monobenzylidene acetal سكر اللاكتوز كمركب وسطي في تخليق السكريات الامينية و 6-deoxy-hexosyl lactose ويمكن الاستفادة من — methyl-4-,6-O-benzylidene-β-lactoside للحصول على المواقع الرابع والسادس في الكالاكتوزوهذا يحضر من تفاعل اللاكتوز في البنزالديهايد مع منصهر كلوريد الزنك اللامائي من خلال سلسلة من التفاعلات للمركب 4ˉ,6-acetal وهي اضافة perbenzoyl، ازالة الاسيتال، اضافة mesyl الى الكحول الثنائي الناتج 4ˉ,6ˉ -diol ثم ازاحة الازيد لمجاميع mesylate وازالة الاسيل ثم اختزال تحفيزي للمجاميع الامينية ومن ثم اضافة peracetyl وأخيرا تحلل الخلات acetolysis لتكوين 4ˉ,6ˉ-diacetamido-4-,6ˉ-dideoxycellobiose hexaacetate.

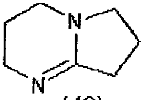


(44) R= Ph

استعمال مركب 4`,6`-O-benzylidene acetal lactose يحتاج حماية السكريات الثنائية الذي تملك مجموعة هيدروكسيل واحدة فقط في الموقع السادس من الكالاكتوز، اضافة البنزيليدين للمركب benzyl-β-lactoside باستعمال البنزالديهايد -كلوريد الزنك يليه اضافة perbenzyl لتكوين benzyl penta-O-benzyl-4`,6`-benzylidene-β-lactoside ويمكن تحليل المركب هيدروجينيا hydrogenolysis باستعمال $LiAlH_4$-$AlCl_3$ يسبب تشقق فراغي منتخب لحلقة البينزيليدين لتكوين benzyl ether ومجموعة هيدروكسيل حرة حيث امكن فصل اثنان من مشتقات hepta-O-benzylالمتناظرة والتعرف عليها بشكل مركبات -6` O-benzyl و 4` (35,36) ويمكن إنتاجها بكميات 71% و14,4%.

15.المشتقات غير المشبعة Unsaturated derivatives: يمكن إنتاج مشتقات غير مشبعة للاكتوز عند معاملة hepta-O-acetyl-α-lactosyl bromide(28) مع الزنك وحامض الخليك حيث تم الحصول على hexa-O-acetyllactal(25) ومن الطرق المستخدمة لتحضير المشتقات غير المشبعة تتضمن استعمال bicyclic واختزال hepta-O-acetyl-α-lactosyl bromide مع إما 1, 8-diazabicyclo[5, 4, 0]undec-7-ene (45) أو 1, 5-diazabicyclo[4, 3, 0]non- 5- ene(46) في N,N-dimethyl formamide الذي ينتج hexa-O-acetyllactal بينما مع الالكينات فأن lactal تطرأ عليه تفاعلات اضافة والذي يستعمل في تحضير المشتقات المفلورة لسكر اللاكتوز، عدم التشبع في المواقع الاخرى في اللاكتوز تحدث بين الموقع الرابع في الكالاكتوز والموقع الخامس في الكالاكتو وفي كلا المواقع الاولية لانتاج اواصر مزدوجة حلقية خارجية exocyclic بين المواقع `5 و `6 وكذلك بين 5 و6.

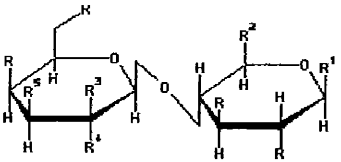

(45)


(46)

هذه المشتقات غير المشبعة يمكن الحصول عليها بواسطة ازالة هاليد الهيدروجين من مركبات الهالوجين (البروميدية والايوديدية) عند استعمال فلوريد الفضة في البيريدين الجاف واستعمال ازيد الصوديوم في هكسا مثيل فوسفوراميد عند التفاعل مع-2,3,2ˉ,3ˉ,4ˉ-penta-O-acetyl-1,6-anhydro-6ˉ -bromo-6ˉ - deoxy β-lactose لانتاج مركب غير مشبع هو 5ˉ,6ˉ-ene بالاضافة الى منتوج متوقع من الازاحة النيوكلوفيلية وهو 6ˉ-azide.

16. المشتقات منزوعة الأوكسجين **Deoxy derivatives**: تعد السكريات منزوعة الأوكسجين من الأصناف المهمة من المركبات والذي توجد على نطاق واسع في الطبيعة كمكونات للسكريات المتعددة ولحد ما كسكريات حرة، الهكسوزات منزوعة الأوكسجين الطرفية والهكسوزات منزوعة الأوكسجين الثنائية dideoxy, توجد كمركبات في الكلايكوسيدات القلبية وكمقدرات مضادة للجينات في السكريات المتعددة البكتيرية ويمكن تحضيرها بواسطة العديد من الطرق ومن أهمها هي تشقق هيدريد الابوكسيدات وإزالة هاليد الهيدروجين الاختزالي أما في حالة المشتقات منزوعة الأوكسجين الطرفية يتم بواسطة الاختزال التحفيزي لمركب exocyclic vinyl ether، يمكن تحضير 6-deoxylactose(47) من (48) وهو -6-iodo-β lactose heptaacetate بواسطة الاختزال التحفيزي باستعمال نيكل راني كعامل مساعد وبوجود ثلاثي اثيل أمين، إزالة الخلات من 6-deoxy-heptaacetate الناتج لتكوين المركب (47) بشكل بلورات سريعة الامتصاص للرطوبة وهذا السكر منزوع الأوكسجين يمكن الحصول عليه كمنتوج ثانوي بواسطة طريقة بديلة وعندما المركب (48) يتم تحريكه بدرجة حرارة الغرفة مع فلوريد الفضة بوجود البيريدين اللامائي بغياب الضوء لمدة 22 ساعة يؤدي إلى إنتاج43% من 5,6-ene، المدرجة التحفيزية هذا المركب الذي يستعمل فيها البلاديوم كعامل مساعد لتكوين مركب رئيسي -4-O-β-D-galactopyranosyl-6-deoxy-α-L idopyranose heptacetate بالإضافة إلى 6-deoxylactose المتوقع وهذا المركب يعتبر من المكونات الرئيسية لتفاعلات المدرجة، إن هدرجة المركب-5,6

glucosene المقابل ينتج 6-deoxy–D-gluco-isome، تخليق المركب -3⁻ (49) deoxy-idolactose والذي يطلق عليه -4-O-(3-deoxy-β-D lyxo-hexo-pyranosyl)-D-glucose الذي يمكن الحصول علية من معاملة 1,6-O-anhydro-4-O-(2,3-anhydro-4,6-O-benzylidene–β-D-talopyranosyl)-β-D-glucose مع $LiAlH_4$ في tetrahydrofuran مغلي حيث يتم تشقق trans-diaxial الابوكسيد طبقا إلى قاعدة -Furst Plattner، إزالة الحماية تعطي المركب (49) بشكل مسحوق مائي سريع الامتصاص للرطوبة الذي يكون قليل الحلاوة كما يمكن تحضير 6⁻-deoxylactosan بواسطة إزالة بروميد الهيدروجين الاختزالي من -tetra-O-acetyl-1,6-O anhydro-4⁻ - O-benzoyl-6⁻ -bromo-6⁻ -deoxy-β-lactose.



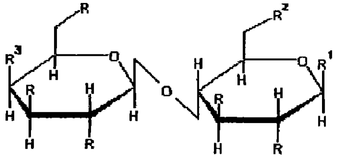
(47) R¹=R⁴=R⁵=OH ; R²=R³=H

(48) R=R¹=R⁴=R⁵=OAc ; R²=I ;R³=H

(49) R=R¹=R²=R³=OH ;R⁴=R⁵=H

17. المركبات الحاوية نتروجين **Nitrogen –containing compounds**: يمكن تخليق العديد من المشتقات منزوعة الأوكسجين الأمينية لسكر اللاكتوز وتحدث السكريات الامينية كمركبات للعديد من المضادات الحيوية والسكريات المتعددة البكتيرية وكذلك يمكن تخليق -α-disaccharidyl-2,5,6-trideoxy streptamine الذي له علاقة إلى المضادات الحياتية الكلايكوسيديه الامينية المشتقة من اللاكتوز والمالتوز وهذه الكلايكوسيدات تفقد النشاط المضاد للبكتريا ويستفاد من N-glycosylasparagine لسكر اللاكتوز والمالتوز والسيلوبايوز كمركبات نموذجية في دراسة البروتينات السكرية الذي يمكن تخليقها من octaacetate عن طريق مشتقات 1-bromo,1-azido,1-amino، تكثيف 1-amine مع 1-benzyl-N-benzyloxycarbonyl-L-aspartate باستعمال dicyclohexylcarbodiimide أو -2-ethoxy-N ethoxycarbonyl-1,2-dihydroquinoline ككواشف مزدوجة والذي تعطي N-glycosyl asparagine بعد إزالة مجاميع الحماية وتعد -N lactosyl و N-maltosyl-asparagine سريعة الامتصاص للرطوبة والذي يمكن تحليلها بعد 6-4 أسابيع ويمكن تحضير بعض مشتقات اللاكتوز واللاكتوز أمين

المرتبطة مع الاسبارجين ويمكن إنتاج البروتينات السكرية صناعيا بواسطة إضافة مجموعة الأمين الاختزالية للبروتين واختزال السكريات الثنائية بوجود سيانوبروموهيدريد الصوديوم، إضافة مجموعة الأمين الاختزالية لسكر اللاكتوز مع الالكيل أمين وسيانوبروموهيدريد الصوديوم في ميثانول مغلي وبوجود حامض عضوي ضعيف لتكوين N-alkyl-(1-deoxylactitol-1-yl)-amine ويمكن استعمال سيانوبروموهيدريد الصوديوم للتقليل من تكوين منتجات إعادة ترتيب امادوري بواسطة اختزال الايمين imine المنتج بواسطة تكثيف الالكيل امين مع اللاكتوز ويمكن تخليق 6-acetamido-6-deoxyl actose (50) ومسالك التخليق الصناعية تتضمن تشقق حلقة 1,6-anhydro في lactosan hexaacetate تليه إضافة mesyl لتكوين hepta-O-acetyl-6-O-mesyl lactose(51)، إضافة الكلوكوز البنزيل أو المثيل للمركب (51) عن طريق 1-bromide لتكوين نواتج وسطية من بيتا – كلايكوسيدات المقابلة وهذه المنتجات يمكن تحويلها إلى الازيدات المقابلة في الموقع السادس بواسطة التفاعل مع أزيد الصوديوم بوجود هيكسا مثيل فسفوراميد بدرجة 100م، هدرجة benzylhexa-O-acetyl-6-azido-6-deoxy-β-lactoside يليها إضافة الخلات لتكوين benzylhexa-O-acetyl-6-acetamido-6-deoxy-βlactoside مع hepta-O-acetyl-6-acetamido-6-deoxy-βlactose (52) ويمكن إزالة الخلات من (52) من الموقع O باستعمال ميثوكسيد الصوديوم المثيلي لانتاج 6-acetamido-6-deoxylactose(50) بشكل مسحوق سريع الامتصاص للرطوبة الذي لا يملك نشاط مضاد للبكتريا كما يمكن تخليق 6-acetamido-4'-acetamido-4'-deoxy-α-lactose(53) و 6'-deoxy-α-lactose(54) ويمكن تحضير (53) في سبع خطوات من 1,6-anhydro-β-cellobiose بينما يخلق (54) في سلسلة طويلة من التفاعلات من 1,6-anhydro-β-lactose ويمكن استعمال مشتقات السيلوبايوز كمولدات لسكريات اللاكتوز الأمينية.



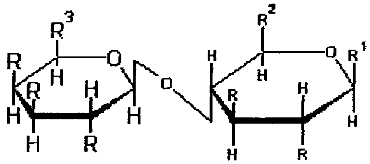
(50) $R=R^1=R^3=OH$; $R^2=NHAc$

(51) $R=R^1=R^3=OAc$; $R^2=OMs$

(52) $R=R^3=OAc$; $R^2=NHAc$

(53) $R=R^2=OH$; $R^1=OH(\alpha)$;$R^3=NHAc$

ويمكن إنتاج27% من المركب الوسطي -benzyl-2,3,6,2',3'-penta-O benzoyl -β- cellobioside من السيلوبايوز عن طريق المركب الوسطي، 4',6' -O-benzylidene acetal فان البنتابنزويت يمكن تحويلة إلى 4',6'-dimesylate الذي يستعمل في تخليق 4'-amino-lactose, 6' و 4',6' - 6' -amino-lactose diamino lactose كما يمكن تحضير methyl –6-acetamido-6-deoxylactoside و 6'-acetaomido-6'-deoxy-lactoside و 6',6'- diacetamido-6,6' -dideoxy lactoside من methyl–β-lactoside methyl–α-D-glucopyranoside كما يمكن الحصول على (55) 6,6'-diacetamido بطرق قياسية تتضمن إزاحة نيوكلوفيلية لمجاميع tosyl في methyl-penta-O-acetyl-6,6'-di-O-tosyl-β-lactoside بواسطة أيون الأزيد، إضافة الهيدروجين وإضافة الخلات وإزالة الخلات في الموقع O من ثنائي الأزيد الناتج يعطي (55) 6,6'-diacetamide بشكل مادة صلبة سريعة الامتصاص للرطوبة ويمكن تخليق (56) 6'-acetamide عن طريق المشتق 4',6'-O- benzylidene acetal الذي فيه تتم إضافة tosyl إلى 4',6'-diol في الموقع 6' وبطريقة مشابه للطريقة المستعملة في تحضير (55) فانه يمكن إضافة tosyl في الموقع 6' للمركب (57) الذي يتحول إلى methyl- 6' -acetamido-6' -deoxy-β- lactoside (56) وبطريقة بديله تستعمل لتخليق 6-acetamide(58) ويمكن تكثيف methyl-2,3-di-O-benzoyl-6-O-mesyl-α-D- glucopyranoside مع tetra-O-acetyl-α-D-galacto pyranosyl bromide لانتاج 6-O-mesyl-α-lactoside الذي تطرأ عليه تحويل إلى (58) بواسطة طرق كيمياوية، الانتشار الواسع للمركب N-acetyllactosamine كمكونات من مجاميع السكريات المتعددة قصيرة السلسلة للعديد من البروتينات السكرية المرتبطة مع N و O والسكريات المتعددة قصيرة السلسلة في الحليب وكذلك الوحدات البنائية لبعض مجاميع الدم البشرية وهناك العديد من الطرق لتحضير بعض المركبات من استعمال مركبات مثل 1,6-anhydro-4',6'-O-benzylidene–β-lactose و 1-N-benzyl-3-O-D-galactopyranosyl-D-arabinosyl amine.



(54) $R=R^2=OH$; $R^1=OH(\alpha)$; $R^3=NHAc$

(55) $R=R^1=OH$; $R^2=R^3=NHAc$

(56) $R=R^2=OH$; $R^1=OMe(\beta)$; $R^3=NHAc$

(57) $R=R^2=OAc$; $R^1=OMe(\beta)$; $R^3=OTs$

(58) $R=R^3=OH$; $R^1=OMe(\alpha)$; R2=NHAc

18. **السكريات المتعددة قصيرة السلسلة الحاوية لاكتوز** هي صنف من الكربوهيدرات الذي تتركب من2-10وحدات من السكريات الأحادية والذي توجد في الهرمونات والمضادات الحياتية وعوامل النمو وهي من مكونات الأغشية الخلوية وهي تعمل ذيول الاسم nametags الحيوية الذي تجعل الخلايا والجزيئات التعرف على الأخرى ومن دراسة الكلايكوسفنجولبيدات المعقدة يمكن دمج – 4-O-β-D-galacto pyranosyl D-glucose(lactose) فأنه يمكن تكوين رابطة كلايكوسيدية في الموقع 3 أو 4 ويمكن إضافة الأسيتون إلى benzyl-β-lactoside مع الأسيتون بوجود p-toluenesulphonic، 3,4-acetal(39) يعطي pentaacetate عند إضافة peracetyl ومعاملة أخرى مع حامض الخليك السائل الساخن لتكوين -3,4 diol، تفاعل المركب ثنائي الكحول مع α-aceto bromo galactose في محلول نتروميثان – بنزين بوجود سيانيد الزئبقيك لانتاج19% من -(1→3)-β galactopyranosyllactoseبعد إزالة الحماية من benzyl-β-lactoside وتعتبر السكريات الثلاثية من الكربوهيدرات الرئيسية في حليب Tammar Wallaby والكنغر والذي توجد بتركيز لغاية 16 غم\ لتر وتخليق -α (1→4)-galactopyranosyllactose بشكل β-methyl glycoside كجزء من برنامج مرتبط مع ceramide trisaccharide له علاقة إلى مرض فابري ولدراسة بعض ظواهر المرض يحتاج ذلك إلى مركب نموذجي يحتوي وحدة من -β-D galactopyranosyl طرفية الذي تكون مناسبة للترقيم مع الكربون المشع ^{14}C ومشتقات سكر اللاكتوز المحمية جزئيا مع مجموعة الهيدروكسيل حرة في الموقع 4 وهذا المنتوج لايمكن تحضيرة بسهولة بواسطة الطرق المباشرة لذلك يخلق في خطوات وإضافة البنزيليدين إلى methyl-β-lactoside يعطي -methyl-4 6، O-benzylidene-β-lactoside penta benzoate بعد ازالة perbenzoyl، يمكن إزالة وظيفة الاسيتال باستعمال ثلاثي فلورو حامض الخليك ولانتاج 4,6 diol الذي يضاف له البنزويل مع كلوريد البنزويل في البيريدين

لانتـــــاج62% مـــــــن- methyl–2,3,6,2',3',6'-hexa-O-benzoyl-β lactoside، تكثيـف hexabenzoate مـع -2,3,4,6-tetra-O-benzyl-D galactopyranosyl bromide المحفز بالهاليد لانتـاج 3% مـن -methyl-4-O (4-O-D-galacto pyranosyl-D-galactopyranosyl)-β-D-glucopyranoside يعتبر 6' -galactosyl lactose السكر المتعدد قصير السلسلة الرئيسي الذي يخلق إنزيميا مـن اللاكتـوز بواسـطة transgalactosylase مـن Penicillium chrysogenum ويمكن تخليـق هذا السكر الثلاثي كيمياويا ويسـتعمل المركب – 2,3,2',3'-tetra-O-acetyl-1,6-anhydro-4',6' -O-benzylidene β-lactose كمادة بداية التخليق وتشقق حلقة benzylidene acetal بواسطة التحلل الهيدروجيني hydrogenolysis على البلاديوم الأسود لانتـاج86% مـن '4 ,6'-diol, وإضـافة الكلوكـوز إلى المركـب ثنـائي الكحـول مـع α-aceto bromo galactose باســـتعمال تفاعـــلkoenigs-Knorr المحـــور يليـــه إضـــافة peracetyl لانتاج62% من السكر الثلاثي المحمي كليا بشكل مادة صلبه بلورية ويمكـــن الحصـــول علـــى الســـكريات الثلاثيــــــه الحــــرة -(1'→6')-β galactosyllactose بشكل مسحوق ابيض وتكـون السكريات المتعددة القصيرة السلســـلة الحاويـــة ســـكر لاكتـــوز حاويـــة وحـــده فيكـــوز -2-α-L fucopyranosyllactose من مكونات حليب الام والذي لها القدرة على تثبيط haemagglutination لخلايا دم الإنسان بواسطة مصل سمك eel وهو مثبط فعال في ترسيب مادة H الإنسان بواسطة بعضlecitins وتخليق fucosyl المتناظرة لانتاج مركبات يستفاد منها في المستقبل في دراسة متخصصة لمواقع الارتباط والمضادات الحياتية و lecitin فأول مركب من fucosyllactose المحضر هـو 3-O-β-L-fucopyranosllactose وتتضمن طريقة التحضير السيطرة الحركية لإضافة isopropylkidene إلى سكر اللاكتوز باستعمال -2,2 dimethoxpropane الذي يعطي مشتق 4',6'-O-isopropylidene وإضافة الخلات لهذا المركب يليه إزالة الخلات لانتاج -1,2,3,6,2',3'-hexa-O-acetyl-β lactose ويمكـن تكثيـف الخـــلات السداسـية hexaacetate مـــع -tri-O acetyl-β-fucopyranosylbromide تحـت تأثيــــــر ظـروف تفاعـل Koenigs-Knorr يسبب انتقال 3'→6'-acetyl المرافقة مع ارتبـــــاط -L fucopyranosyl فـي الموقـع '3-O وفي الموقـع بيتـا، ويمكـن اتبـاع مسـلك بديــــل لتخليق β(1' → 3')trisaccharide الـذي يمكـن اســـتبدال المشـــتق

3`,4` -O-isopropylidene بواسطة المركب 4`,6`-O-isopropylidene المناظر كما يمكن تحضير α-(1`→3`)-fucosyllactopse من مشتق الاسيتال بواسطة استعمال طريقة إضافة الكلوكوز الذي يمكن بواسطتها إضافة ألفا-فيكوز بدون تعقيد فالمركب 3`,4`-diol المشتق من 3`,4`-acetal بواسطة إضافة الخلات وأزالتها يمكن تفاعله مع 2,3,4-tri-O-benzyl-α-L-fucopyranosylbromide تحت تأثير أيون البروميد فانه يمكن إنتاج 43% من 3`-O-αL-fucopyranosyl lactose بعد العزل بواسطة كروماتوكرافيا العمود وإزالة الخلات من هذا المركب مع تحلل هيدروجيني لمجاميع البنزيل يعطي α(1`→3`)trisaccharide بشكل مسحوق لامائي ويمكن تطبيق طريقة إضافة ألفا– فيكوز إلى 4`,6`-diol المشتق من 4`,6`-O-isopropylidene lactose hexaacetate ويمكن الحصول على80% من 6`-O-tri-O-benzyl-α-L-fucopyranosylk-β-lactose hexaacetate البلوري وإزالة الحماية التقليدية تؤدي إلى إنتاج سكريات ثلاثية حرة بشكل مسحوق ابيض بلوري ويمكن تقدير موقع مجموعة fucosyl بواسطة اختزال borohydride وإضافة permethyl إلى alditol الناتج والتحليل الحامضي ويمكن التعرف على ثلاث مكونات من نواتج التحلل المائي بواسطة كروماتوكرافيا الطبقة الرقيقة بشكل 2,3,4-tri-O-methyl L-fucose حيث يوجد في المركبين 1,2,3,5,6-penta-O-methyl –D-glucitol و 2,3,4-tri-O-methyl–D-galactose الذي فيها الرابطة الكلايكوسيدية هي 1` →6` وبنفس الطريقة يمكن تحضير 3`-O-α-fucosyllactose و 6`-O-α-fucosyllactose ويمكن تخليق 2`-O-α-L-fucosyllactose من مشتقات اللاكتوز المحمية مثل 2,3: 5,6: 3`,4`-tri-O-isopropylidene lactose dimethyl bacetal ويمكن إيجاد طريقة بديله لتخليق 3`-O-α-L-fucopyranosyllactose و 3`-O-β-L-fucopyranosyllactose ويمكن وصف طريقة لتخليق المركبات باستعمال 1,6-anhydro-4`,6` -O-benzylidene–3`-O-tosyl-β-lactose حيث يمكن تحويل تلك المركب إلى 1,6-anhydro-2,3,2` -tri –O-benzyl-4`,6`-O-benzylidene–β-lactose لانتاج74% من المركب بواسطة إضافة البنزيل ومن ثم إزالة tosyl فأن إضافة الكلوكوز في الموقع 3` باستعمال 2,3,4-tri-O-acetyl-D-L-fucopyranosylbromide في البنزين – نتروميثان بوجود سيانيد الزئبقيك ويمكن الحصول على خليط من ألفا وبيتا المرتبطة مع مشتقات

fucosyl والـذي يـتم عزلهـا بواسـطة كروماتوكرافيـا العمـود لانتـــــاج 37,1% و 43,1% من تلك المركبات على التوالي ويمكن الحصول على سكريات ثلاثية حـرة بعـد تحلـل هيـدروجيني للبنزيليـدين ومجـايع البنزيـل وإزالـة الخـلات وتشـقق حلقـة 1,6-anhydro-β إلـى β-acetate وأخيرا إزالـة الخلات وتعتبر السكريات المتعددة قصيرة السلسلة مهمة بيولوجيا بسبب ارتباطها مع مواد مجاميع الدم حيث توجد هناك علاقة بين مجاميع دم الانسان وكيمياء الكربوهيدرات.

استعمالات وتطبيقات مشتقات اللاكتوز

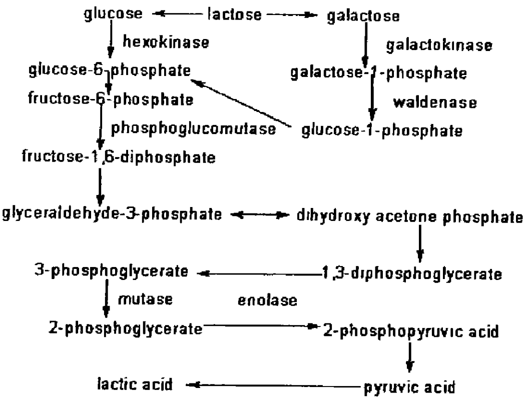
يحصل تنافس لسكر اللاكتوز مع السكريات الأخرى في صناعة الأغذية وهناك استعمالات مباشرة في الأغذية وكذلك للمنتجات الذي يحصل عليها من التخمر وتحليل سكر اللاكتوز كما تكون هناك تطبيقات في تحسين الطعم السمكي والى مصدر قـوة في خلايا الوقود الحيوية وهناك كميات كبيرة من سكر اللاكتوز الذي يستفاد منها كمنتجات من الشرش والتحوير لكيمياوي لسكر اللاكتوز يساعد في حل مشكلة الشرش لانتاج مشتقات مفيدة في الصناعة، فأن استرة السكريات الثنائية مع واحد أو اكثر من مجاميع الأحماض الدهنية لانتاج مركبات الذي تملك نشاط سطحي مما يجعلها ذات تطبيقات مهمة مثل المنظـفات الصناعية، العوامل المضادة للبكتريا، المستحلبات الصناعية والمواد الفعالة سطحيا ولا تستعمل السكريات المختزلة لأنها تتحلل تحت تأثير ظروف التفاعلات لانتـاج الاستر وهي بالميتات أحادية وثنائيـة لسكر اللاكتوز ويمكن الاستفادة من سكر اللاكتوز ولايمكن الاستفادة من الأشكال المختـزلة مثل lactitol حيث يسلك lactitol fatty acid monoester صفات فيزياوية تختلف عن مضاهيات سكر السكروز وهي تسلك درجة عالية من النشاط السطحي ويمكن تغير الصفات طبقا إلى طبيعة مجاميع الاستر مثل صفات تكوين الرغوة والشد السطحي والاستحلاب والترطيب ونسبة مجاميع الهيدروكسيل القطبية إلى سلاسل الأحماض الدهنية غير القطبية في السكر وهي من العوامل المهمة في تقدير الصفة للمادة الفعالة سطحيا وقيمة موازنة الصفة المحبة للماء والصفة المحبة للدهن والذي يمكن تقديرها من هذه النسبة وتكـون قيمة العوامل الفعالـة سطحيا وقيم موازنة الصفات المحبة للماء والدهن اقل من8 ومدى من 1 لغير القطبية إلى30 للقطبية الذي تكون مستحلب زيت في الماء فان صفات استرات -mono و di-myristoyl للمركب methyl-β-lactoside لايمكن وصفها لأن استرات حامض الميرستيك للمركب disaccharide polyol ذات قيم عالية من قيم موازنة الصفات المحبة للماء والدهن مما

تكون افضل لتكوين الرغوة وكمواد تنظيف من الاسترات طويلة السلسلة، الستياريت والباليتيت تملك قيم منخفضة من قيم موازنة الصفات المحبة للماء والدهن مما تجعلها افضل صفات استحلاب واسترات السكر ذات صفات استحلاب ممتازة وخاصة عندما تستعمل المثلجات المجمدة ومركزات الطعوم الصلبة والدهون والمارجرين والقشطة ويمكن الاستفادة منها كعوامل استحلاب كما أن استرات اللاكتوز يمكن استعمالها في الصناعات البلاستيكية وكذلك في المواد اللاصقة وتستعمل أيثرات اللاكتوز مثل allyl والايثرات الأخرى كمواد تغطية وعوامل ربط عرضية في الراتنجيات وعوامل تحوير ويمكن تحويل اللاكتوز بواسطة القلوي إلى سكر لاكتيولوز والذي يستعمل لمعالجة المغص في الكبار كما يقلل من البكتريا المنتجة للامونيا ومن الاصناف المهمة الاخرى من مشتقات اللاكتوز هي مركبات iodeoxy وهذه المنتجات تملك صفات حيوية مهمة فالسكريات المكلورة ذات صفات تعتمد على عدد وموقع ذرات الكلور في الجزيئة وبعض السكريات الثنائية احادية الكلور هي ادوية مضادة للعقم ويستعمل سكر اللاكتوز في التطبيقات التجارية في الصناعات الصيدلانية والغذائية وهو يستعمل على نطاق واسع كمادة أساسية في صناعة العقاقير الطبية بسبب الطعم الاعتيادي وامتصاص الرطوبة المنخفضة وصفة الجريان العالية وصفة التماسك والتفكك الجيدة كما يستعمل سكر اللاكتوز في إنتاج البروتين أحادى الخلية والزيوت العطرية وفي صناعة الخبز والمعجنات والحلويات والبيرة والنبيذ والكحول والأسيتون وغاز الوقود وحامض اللاكتيك وحامض الستريك وحامض الجبريليك وحامض الكلوكونيك وحامض اللاكتوبيونيك وحامض الخليك والبيوتانول وحامض البيروفيك وحامض البروبيونيك وغاز الميثان وإنزيم اللاكتيز وانتاج اللاكتات وانتاج غاز الهيدروجين وكلوكونات الكالسيوم والاصماغ والأحماض الأمينية وانتاج الرايبوفلافين، حامض الاسكوربيك وسيانوكوبالامين ونتاج العلف الحيواني صناعة المثلجات اللبنية والايس كريم مركزات وعصائر سكر اللاكتوز.

تخمر سكر اللاكتوز Fermentation of lactose

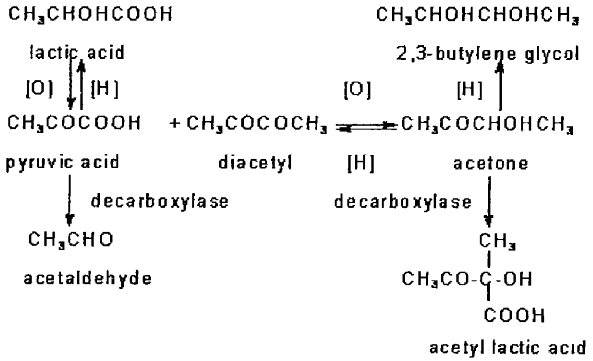
هو أحد طرق حفظ الأغذية وهو ذو أهمية كبيرة في كيمياء الألبان ومشتقاتها مثل إنتاج الجبن ومنتجات الألبان المتخمرة وصناعة حامض اللاكتيك واستعمال الحليب ومنتجاته في الغذاء وتقدير قيمة الحليب الصنفية والتمييز او منع بعض الاحياء المجهرية من النمو وهو المسلك الرئيسي لانتاج حامض اللاكتيك حيث لاتستفاد الأحياء المجهرية بصورة مباشرة من سكر اللاكتوز ما لم يتحلل إلى كلوكوز وكالاكتوز الذي تنتج عن تأثير

إنزيم اللاكتيز على سكر اللاكتوز لأن الأحياء المجهرية لها القدرة على تخمر سكر اللاكتوز والذي تملك إنزيم waldenaseالذي له القدرة على تحويل الكالاكتوز-1-فوسفيت إلى كلوكوز- 1-فوسفيت حيث أن تلك الأحياء المجهرية تملك إنزيم اللاكتيز الذي له القدرة على إنتاج أشكال مختلفة من حامض اللاكتيك هي (+) و(-) وكمية حامض اللاكتيك الناتجة عن تخمر سكر اللاكتوز ما بين 75 - 95% من الحموضة الكلية بينما الأحماض الطيارة الأخرى تتراوح ما بين 5- 25% ومن النواتج الأساسية لتخمر سكر اللاكتوز هو حامض اللاكتيك بالدرجة الأولى يلية حامض الخليك والفورميك والبروبيونيك والبيوتريك والاسيتالديهايد والأسيتون وكميات قليلة من الكحول الاثيلي وحامض الستريك وسترات الاثيل والاسيتل ميثيل كاربينول وثنائي الخلات (الشكل-42)، ومن النواتجالعرضية في تخمر سكر اللاكتوز هو إنتاج ثنائي الخلات ذو الرائحة القوية وحامض والبيوتريك والحموضة الناتجة لها تأثير على الكيزين والمعادن لان زيادة الحموضة تسبب ذوبان الكيزين وتحرير الكالسيوم لتكوين لاكتات الكالسيوم ثم تحويل جزء من فوسفات الكالسيوم الغروية إلى فوسفات الكالسيوم الذائبة وبذلك فأنه يغير حالة التوازن الطبيعي بين المحلول الحقيقي والحالة الغروية واختزال ثنائي الخلات إلى اسيتل مثيل كاربينول (الشكل-43) ويعزى الطعم الجيد في الزبد إلى وجود ثنائي الخلات وتكوينه في الزبد ناتج عن تأثير بكتريا .Str Citrovorus, Str. Para citrovorus على السترات وكذلك جنس aerobacter باستعمال البيروفات كمصدر للكربون والية التفاعل موضحة في الشكل(44) ويوجد إنزيم اللاكتيز في

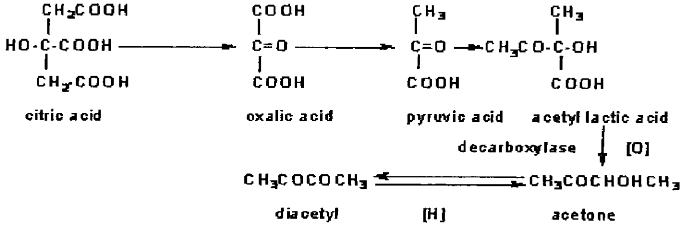


الشكل (42) تحويل اللاكتوز الى حامض اللاكتيك.

الخمائر كما في بعض البكتريا مثل بكتريا القولون E.coli والبكتريا السبحية Str. Lactis والبكتريا العصوية L.bulgaricus الذي تحلل سكر اللاكتوز الموجود في الحليب إلى كلوكوز وكالاكتوز والذي من خلال سلسلة من التفاعلات الإنزيمية تتحول إلى حامض اللاكتيك مما تعطي طعم ونكهة حامضية مما تثبط نمو الأحياء المجهرية المحللة للبروتين في الحليب وكل غرام من سكر اللاكتوز ينتج 0,8 غم من حامض اللاكتيك وعملية تخمر سكر اللاكتوز إلى حامض اللاكتيك الذي تحدث في الجبن ومنتجات الألبان المتخمرة والحليب الخض والقشطة الحامضية خلال عمليات التصنيع أو الخزن أو الإنضاج نتيجة وجود الأحياء المجهرية في البادئ المستعمل



الشكل(43) اختزال ثنائي الخلات إلى أسيتون واسيتالديهايد.



الشكل(44) آلية تحويل حامض الستريك إلى ثنائي الخلات.

أثناء عمليات التصنيع لتلك المنتجات مما تسبب انخفاض محتوى سكر اللاكتوز في تلك المنتجات مع زيادة الحموضة وانخفاض الأس الهيدروجيني، توفر ظروف غير مناسبة خلال التصنيع والخزن يسبب تلوث الحليب مما يؤدي ذلك إلى إنتاج مركبات نتروجينية غير

مرغوبة مثل الكحول وغاز ثاني اوكسيد الكربون وطعم مر ورائحة غير مرغوبة وحادة مع إنتاج حامض الخليك والبيوتريك والهيدروجين والأسيتون والبيوتانول والايثانول ويحصل تحويل سكر اللاكتوز في الحليب ومشتقاته إلى حامض اللاكتيك بواسطة الإنزيمات المنتجة بفعل الأحياء المجهرية الموجودة في الحليب أو نتيجة استعمال البادئ في صناعة الجبن ومنتجات الألبان المتخمرة، الخطوة الأساسية في التخمر هي التحلل الإنزيمي إلى سكريات سداسية ذرات الكربون هي الكلوكوز والكالاكتوز بفعل إنزيم اللاكتيز أو ما يعرف β-galactosidase ويتم تحليل سكر اللاكتيز طبقا إلى مسلك ايبيدين – ما يرهوف Meyerhoff–Embden إلى حامض اللاكتيك ويحصل تحويل سكر الكالاكتوز المتحرر عند تحلل سكر اللاكتوز إلى كلوكوز – 1–فوسفيت قبل دخوله المسلك(الشكل-45) ويحصل تخمر سكر اللاكتوز بواسطة البكتريا والخمائر والاعفان لانتاج أنواع مختلفة من منتجات الألبان المتخمرة مثل اليوغارت، الاجبان، القشطة الحامضية والحليب الخض ويحصل تحوير الحليب بواسطة الأحياء المجهرية الذي له تأثير على الصفات الفيزيوكيمياوية والقيمة الاقتصادية للحليب فالتغيرات الفيزيوكيمياوية تحدث في الطعم والنسجة والقيمة الغذائية وزيادة القيمة الاقتصادية من خلال زيادة قابلية الحفظ للمنتجات والتحويرات ناتجة عن فعل الإنزيمات الناتجة عن الأحياء المجهرية والعمل على البروتينات واللبيدات والكربوهيدرات في الحليب ويحصل تخمر سكر اللاكتوز بواسطة البكتريا والخمائر والاعفان لانتاج أنواع مختلفة من منتجات الألبان المتخمرة مثل اليوغارت، الاجبان، القشطة الحامضية والحليب الخض ويحصل تحوير الحليب بواسطة الأحياء المجهرية الذي له تأثير على الصفات الفيزيوكيمياوية والقيمة الاقتصادية للحليب فالتغيرات الفيزيوكيمياوية تحدث في الطعم والنسجة والقيمة الغذائية وزيادة القيمة الاقتصادية من خلال زيادة قابلية الحفظ للمنتجات والتحويرات ناتجة عن فعل الإنزيمات الناتجة عن الأحياء المجهرية والعمل على البروتينات واللبيدات والكربوهيدرات في الحليب وهذه المنتجات ناتجة عن بعض التغيرات التي تحدث في مكونات الحليب بواسطة الأحياء المجهرية الذي لها علاقة مع الطعم والنسجة والقيمة الغذائية وتخليق ميكروبي للفيتامينات والمضادات الحياتية الطبيعية ومضادات السرطان الطبيعية والإنزيمات.

galactokinase

D-galactose +ATP ⟶ galactose-1-phosphate

phosphogalactose -uridyl transferase

galactose-1-phosphate ⟶ UDP- galactose + glucose-1-phosphate

galactose-1-phosphate + UDP-glucose ⟶ UDP-galactose + glucose-1-phosphate

UDP-glactose-4-epimerase

UDP-galactose ⟶ UDP-glucose

بالجمع

D-galactose + ATP ⟶ glucose-1-phosphate b+ ADP

الشكل(45) مسلك تحويل سكر اللاكتوز إلى كلوكوز -1-فوسفيت.

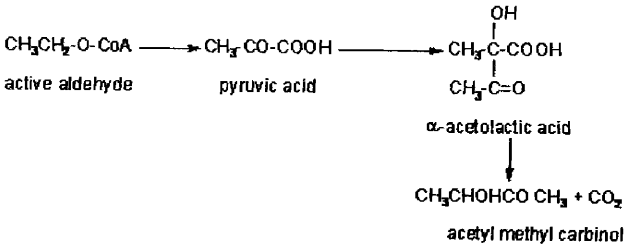
نواتج التخمر الاساسية

1. حامض اللاكتيك: بسبب التناظر على ذرة الكربون الثانية فأنه يوجد الحامض اما على شكل D أو L أو خليطهما وتنتج بكتريا Str.lactis الشكل D اما Str.paracitrovorous,Str.citrovorous تنتج الشكل L ويتوقف انتاج الشكلين الى نوع البكتريا والظروف البيئية وخلوها من التلوث وتختلف البكتريا في قدرتها على انتاج حامض اللاكتيك فأن اقصى حموضة تنتجها البكتريا السبحية في حدود 0,8-1% بينما البكتريا العصوية تصل الى1,5-2% فأن الفرق بين كلا النوعين من البكتريا هو قدرتها وتحملها لوجود الحامض ويتصف حامض اللاكتيك بأنه ذو درجة غليان 122م عند ضغط 15 ملم ودرجة انصهار 16,8 وكثافة نوعية 1,25والذي يمكن ذوبانه في الماء والكحول، يذوب في للايثر ولا يذوب في المذيبات الاكثر

D-(-)lactic acid L-(+)-lactic acid

قطبية، يتفاعل حامض اللاكتيك مع الكحول مما يكون املاحا واسترات واميدات على مجموعة الكربوكسيل والذي يعطي اختبار الايودوفورم ويمكن اسئلة مجموعة الهيدروكسيل وعند تقطير الحامض ينتج اسيتالديهايد وحامض الفورميك ومن الاختبارت المميزة لحامض اللاكتيك هو اللون الاحمر في اختبار $Resorcinol-H_2SO_4$ واللون الاصفر مع كلوريد الحديديك ويستعمل هذا الاختبار في تقدير كمية الحامض وعندما يكون حامض اللاكتيك نقي ليس له طعم او رائحة الحليب الحامض ومن النواتج الثانوية في تخمر حامض اللاكتيك بواسطة الاحياء المجهرية وذات الرائحة القوية هي ثنائي الخلات diacetyl، حامض البيوتريك ويتأصر الكيزين والمعادن بواسطة حامض اللاكتيك حيث يتحد الكيزين مع الكالسيوم عند زيادة تركيز الحامض ويتم سحب الكالسيوم اكثر من الكيزين لتكوين لاكتات الكالسيوم وتحويل فوسفات الكالسيوم الغروية الى فوسفات الكالسيوم الهيدروجينية الذائبة أي ان انتاج حامض اللاكتيك يغير من حالة التوازن الطبيعي بين المحلول الحقيقي والحالة الغروية مما يزيد ذلك من الضغط الازموزي ونقص درجة الانجماد وهو اساس اختبار درجة الانجماد عند الكشف عن الغش بالماء بطريقة الكرايوسكوب.

2. **انتاج استيل مثيل كاربينول:** يمكن انتاجه عند اختزال ثنائي الخلات ويعزى طعم الزبد الى وجود ثنائي الخلات وسبب وجودة في الزبد بسبب تأثير بكتريا L.dextranicum,L.citrovorum على السترات أو الاستفادة من حامض البيروفيك حيث يحصل تكوين الديهايد نشط من الخلات خلال تفاعل عكسي او من البيروفيت الى الخلات بوجود انزيم يساعد على التكثيف الى حامض α-aceto lactic acid او انزيم يعمل على نزع ثاني اوكسيد الكربون حيث يتم ايض الاسيتالديهايد الى مركب استيل مثيل كاربينول عند غياب حامض البيروفيك.

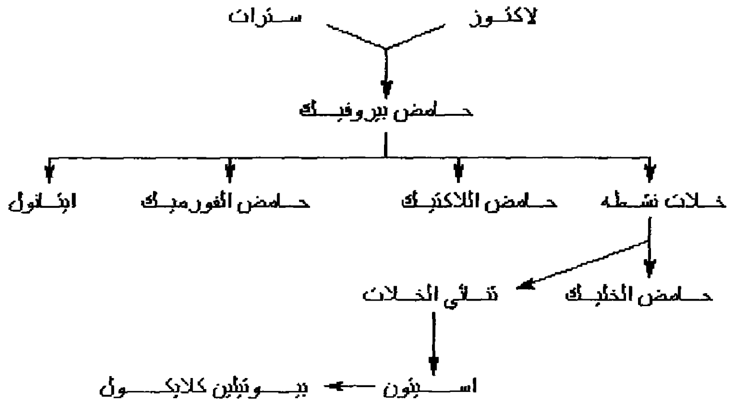


ويحصل انتاج ثنائي الخلات والاستيل مثيل كاربينول بعد وصول الحموضة الى حد معين واقصى انتاج للاس الهيدروجيني هو 3,7-3,9 ويمكن انتاجهما بالتحميض بواسطة حامض الكبريتيك والذي فيه يصل اقصى انتاج للاس الهيدروجيني هو 3,2-3,6 وتحصل زيادة في انتاج ثنائي الخلات عند حفظ البوادىء المنضجة بدرجة حرارة منخفضة.

ايض سكر اللاكتوز

تقريبا كل بكتريا حامض اللاكتيك ومعظم البكتريا المستعملة في صناعة الجبن تحتاج الى الكربوهيدرات لانتاج الطاقة والنمو، فأن الكربوهيدرات الموجود في الحليب هو سكر اللاكتوز وهو سكر ثنائي يتكون من كلوكوز وكالاكتوز وهناك العديد من الاليات لنقل سكر اللاكتوز في البكتريا فأن بكتريا حامض اللاكتيك الموجود في البادئ تملك اليتين لنقل سكر اللاكتوز هما pyruvate-phosphotransferase (PEP/PTS), permease ،phosphenol permease موجود في بكتريا حامض اللاكتيك المحبة للحرار وبكتريا leuconostoc بينما انزيم PEP/PTS موجود في البكتريا السبحية حيث يتم نقل سكر اللاكتوز كاملا في التفاعلات اللازمة الى الطاقة بوجود انزيم البيرميز في داخل الخلية الذي يحلله الى كلوكوز وكالاكتوز بواسطة بيتا – كالاكتوسايديز والذي تحتاج الطاقة بشكلATP كما في حالة بيرميز الكالاكتوز في بكترياStr.lactis بينما في حالة انزيم PEP/PTS يتم نقل سكر اللاكتوز الى الخلية عن طريق نظام معقد الذي فيه تتم فسفرة سكر اللاكتوز الى لاكتوز – فوسفيت مما يتم نقله عبر جدار الخلية ففي داخل الخلية يتحلل الى كلوكوز وكلوكوز –6- فوسفيت بواسطة فوسفو- بيتا – كالاكتوسايديز ويتم تحلل اللاكتوز – فوسفيت الى كلوكوز وكالاكتوز –6-فوسفيت بواسطة انزيم فوسفو – بيتا – كالاكتوسايديز حيث يتم تخمر سكر الكلوكوز عن طريق مسالك ايضية مختلفة (الشكل – 46) بينما كالاكتوز –6-فوسفيت يتم ايضه عن طريق العديد من مشتقات سكر tagatose الى كلسيرالديهايد –3-فوسفيت وثنائي هيدروكسي اسيتون فوسفيت الذي تدخل التفاعلات الطرفية لمسلك انحلال السكر ويتم ايض سكر اللاكتوز إلى حامض اللاكتيك أو تحويل سكر اللاكتوز إلى مركبات الطعم مثل ثنائي الخلات والاسيتالديهايد ويمكن توضيح مسالك هدم سكر اللاكتوز (الشكل-46) والسترات إلى حامض البيروفيت الذي يتحول إلى مركبات طعم ويمكن الاستفادة من سكر اللاكتوز بواسطة بكتريا حامض اللاكتيك الذي تكون متجانسة وغير متجانسة، فالبكتريا المتجانسة تنتج حامض اللاكتيك بينما غير المتجانسة تنتج ايثانول وخلات وكلسيرول ومانيتول وغاز ثاني اوكسيد الكربون

واسيتالديهايد وهو المركب الرئيسي في طعم اليوغارت الناتج عن هدم حامض البيروفيك بواسطة بكتريا حامض اللاكتيك ويمكن إنتاج الاسيتالديهايد بواسطة البكتريا السبحية من thymidine بينما إنتاج الخلات الثنائية مهم في طعم الحليب الخض والقشطة الحامضية والزبد.



الشكل(46) الاستفادة من السترات واللاكتوز لانتاج مركبات الطعم.

تأثير درجة الحرارة على سكر اللاكتوز

يعاني سكر اللاكتوز سلسلة من التفاعلات عند تعرضه إلى العديد من المعاملات الحرارية في الحليب ومنتجاته اعتمادا على درجة الحرارة، فأن تسخين الحليب بدرجة حرارة عالية بين120-140م يخفض من الأس الهيدروجيني للحليب إلى 5,5-6، فأن سكر اللاكتوز يكون مسؤول عن50% من الانخفاض في الأس الهيدروجيني بسبب تكوين أحماض عضوية وبصورة خاصة حامض الفورميك بوجود الأوكسجين،المعاملة الحرارية للحليب ومنتجاته تتضمن تفاعلات بين سكر اللاكتوز والبروتين الناتجة عن تفاعلات ميلارد مما يسبب فقد في اللايسين مع القيمة الغذائية وتطور الطعم غير المرغوب وهذه التفاعلات تحدث بين المجموعة الالديهايدية الحرة في الكلوكوز في جزيئة سكر اللاكتوز والمجموعة الأمينية للحامض الأميني اللايسين في البروتين، التسخين الطويل بدرجة حرارة 112-226 ف ناتج عن تحلل سكر اللاكتوز وتكوين لون بني ومتكرمل، اللون البني يزداد مع زيادة المعاملة الحرارية مثل التعقيم أو التكثيف أو التجفيف أو خلال الخزن لتلك المنتجات، فأن درجة الحرارة العالية والخزن الطويل يحصل تفاعل الالديهايدات والكيتونات والمجاميع

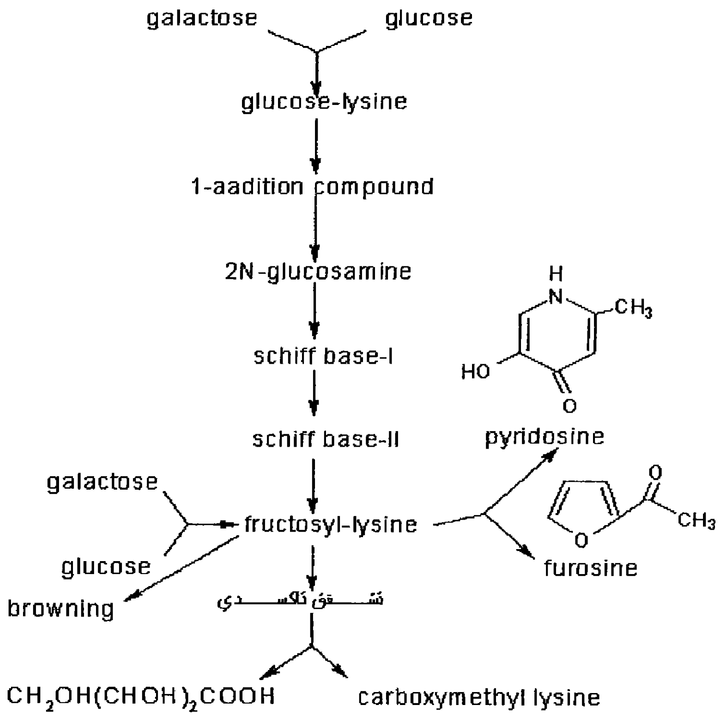
المختزلة مع الأحماض الأمينية والأمينات والببتيدات البروتينات لان بيتا –لاكتوكلوبيولين يتفاعل مع اللاكتوز وكذلك الكيزين لإنتاج مركبات تؤدي إلى تكوين اللون البني الذي يسبب تغير في لون الحليب المسخن ومن تأثيرات المعاملات الحرارية هي:

1. **تكوين اللاكتيولوز lactulose:** عند تسخين الحليب بدرجة حرارة منخفضة تحت تأثير ظروف قليلة القلوية تسبب تحويل سكر الكلوكوز في جزيئة سكر اللاكتوز إلى فركتوز مع تكوين لاكتيولوز الذي لا يوجد في الطبيعة وهو لا يتكون خلال بسترة الحليب بطريقة HTST ، بل يحصل تكوينها خلال التعقيم بطريقة UHT وخاصة بالطريقة غير المباشرة مقارنة مع الطريقة المباشرة وخاصة عند التعقيم في عبوات ويستفاد من اللاكتيولوز كدليل لقسوة المعاملة الحرارية الذي يتعرض لها الحليب وكذلك كدليل للتميز بين الحليب المعقم بطريقة UHT والحليب المعقم في عبوات ويمكن تكوين اللاكتيولوز خلال تفاعلات ميلارد أو يتكون بواسطة تناظر سكر اللاكتوز المحفز بواسطة مجاميع الأمين في الكيزين ومحتواه في الحليب المعقم من10-50 ملغم\ 100 مل أو يصل إلى72 ملغم\100 مل أو قد يصل إلى 137ملغم \ 100مل وتختلف مع اختلاف المعاملات الحرارية فالتسخين بدرجة150م\ 30 ثانية يعطي 35,5 ملغم\ 100 مل أو 39 ملغم\100 مل بدرجة 141 م\8 ثانية أو 104,2 ملغم\100 مل بدرجة 147,5م لمدة 40 ثاني.
2. **تكوين الأحماض العضوية:** عند تسخين الحليب بدرجة حرارة اكثر من 100م يحصل تحلل سكر اللاكتوز إلى أحماض عضوية مع زيادة في حموضة التسحيح ويتكون حامض الفورميك بصورة رئيسية ويمثل حامض اللاكتيك50% من الأحماض العضوية المتكونة وتكوين الأحماض مهم في قابلية الثبات الحراري للحليب مما يخفض الأس الهيدروجيني إلى 5,8.
3. **التفاعلات البنية:** تفاعلات ميلارد هي سلاسل معقدة من التفاعلات التي تحدث في الحليب وهي تفاعلات تكثيف تحدث بين مجموعة الكربونيل في سكر اللاكتوز ومجموعة الأمين في الموقع ايتا في الحامض الأميني اللايسين في البروتين مما يؤدي ذلك إلى تطور اللون البني أو ما يطلق عليه Melanoidins (الشكل-40) وهذه المركبات مسؤولة عن تغير اللون في الحليب المسخن ويمكن قياس المركبات الوسطية الناتجة عن تفاعلات ميلارد وتركيزها الذي تعطي فكرة عن المعاملة الحرارية ومن هذه المركبات هي:

أ. **هيدروكسي مثيل فرفورال hydroxy methyl furfural**: يستعمل محتوى هيدروكسي مثيل فرفورال كمقياس للكشف عن التفاعلات البنية غير الإنزيمية أو كطريقة لتقدير تركيزه في الحليب المسخن ويمكن تقدير هيدروكسي مثيل فرفورال الحر أو الحر مع المرتبط المشتق من المركبات الوسطية الأخرى في الحليب المسخن أو المعقم أو ما يطلق عليها الكلي ويمكن قياس الاختلاف في هيدروكسي مثيل فرفورال الكلي مع الوقت ودرجة الحرارة في الحليب المعقم بطريقة UHT وتقدر قيمته من4-42 ميكروميتر\لتر، إن خفض درجة الحرارة واطالة الوقت تؤدي إلى ارتفاع قيمة هيدروكسي مثيل فرفورال الكلي في الحليب المعقم في العبوات وهو 13,7 ميكرومول\لتر ويصل إلى 24 ميكرومول\لتر وقد تصل القيمة في الحليب غير المسخن من 2,7-5,3 أو 1,1 ميكرومول\لتر وتكون القيمة 19,83ميكرومول\لتر في الحليب المسخن بدرجة حرارة 100م\10 دقيقة وتصل إلى9,2 ميكرومول\لتر بعد التسخين الأولي وتتراوح القيمة من 5,2-16,8 ميكرومول\لتر للحليب المسخن بطريقة غير مباشرة و 4,3-10,4ميكرومول\لتر في الحليب المعقم بالطريقة المباشرة وتزداد قيمة هيدروكسي مثيل فرفورال مع ارتفاع درجة الحرارة بين100 و150م وتصل القيمة 10 ميكرومول\لتر بعد التعقيم غير المباشرة للحليب الكامل و20 ميكرومول\لتر في الحليب الفرز المسخن بدرجة140 م\4 ساعات وهناك انخفاض حاد عند الخزن بدرجة حرارة 2 م ويتأثر محتوى هيدروكسي مثيل فرفورال بواسطة الظروف الاختزالية في الحليب بعد التصنيع وخلال الخزن للحليب المعقم بطريقةUHT بدرجة حرارة الغرفة لمدة 16 أسبوعا تحصل زيادة في محتوى HMF من 5-7 ميكرومول\لتر وعند الخزن بدرجة حرارة 38 م لمدة 16 أسبوعا يصل مستواه إلى 12 ميكرومول\لتر ويحصل فقد ما بين2 و 5 جزء بالمليون وهي ما تقارب16، 40 ميكرومول\لتر وخلال تعقيم الحليب بطريقة UHT ، فانه يحصل ما بين0,8% و1,5% من سكر اللاكتوز الذي يرتبط إلى بروتينات الحليب والجزء المتبقي يرتبط مع الكيزين ويمكن قياس HMF بواسطة جهاز الطيف spectrophotometer بعد تفاعلة مع حامض ثايوباربتيوريك أو تقاس بطريقة HPLC.

ب. **توفر اللايسين available lysine**: يمكن قياس التفاعلات البنية أو تفاعلات ميلارد بالطرق الطيفية بعد فقد توفر اللايسين من تفاعل اللايسين مع 2,4-dinitro fluorobenzene ففي خلال المرحلة الأولى من تفاعلات ميلارد يصبح اللايسين غير متوفر غذائياً ويمكن قياس مستويات توفر اللايسين بواسطة

العديد من الطرق مثل طريقة FDNB وطريقة ارتباط الصبغة وقياس Furosine (الشكل –47).



الشكل(47) تكوين فيوروسين وبيريدوسين.

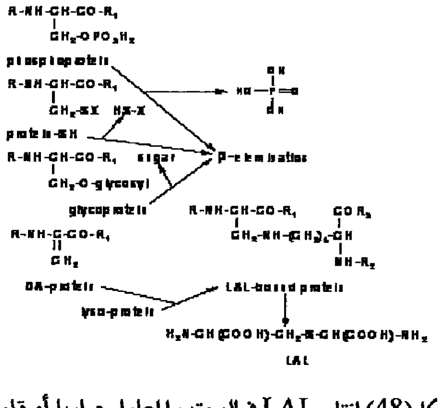
ويحصل فقد في توفر اللايسين خلال البسترة والتعقيم والزيادة في الفقد مع قسوة المعاملة الحرارية ويحصل فقد بعد الخزن بدرجة20م لمدة 6 اشهر ويزداد الفقد مع تسخين الحليب بدرجة حرارة من130-150م والحجز لغاية 30 ثانية ويحصل فقد من0,61-2% خلال البسترة ومن 0,49-4,3% عند التعقيم المباشر بطريقة UHT ومن0,86-6,5% عند التعقيم غير المباشر بطريقة UHT ومن3,3-11,13% خلال التعقيم وعند تسخين الحليب في أنابيب من الفولاذ غير القابل للصدأ إلى درجة حرارة130-160م تسبب فقد في توفر اللايسين.

ج. **النيوروسين furosine والبيريدوسين pyridosine**: أحد التفاعلات الذي تسبب فقد في توفر اللايسين في المراحل الأولى من تفاعلات ميلارد الذي تتضمن تكوين Lys– ε-deoxy-lactulosyl ، فان التحلل الحامضي هذا المركب يؤدي إلى تكوين اثنان من الأحماض الأمينية الجديدة هما , furosine pyridosine (الشكل- 47) الذي يمكن قياسها كروماتوكرافيا حيث أن قياس furosine يكون اسهل من قياس pyridosine لأنه يتكون بتركيز منخفض، ويمكن الاستفادة من قياس furosine كوسيلة لقياس مدى تفاعلات ميلارد ويختلف مستوى furosine مع قسوة المعاملة الحرارية للحليب وتعتمد كمية furosine المتطورة من Lys–lactulosyl على التحلل الحامض والظروف المستعملة فيه.

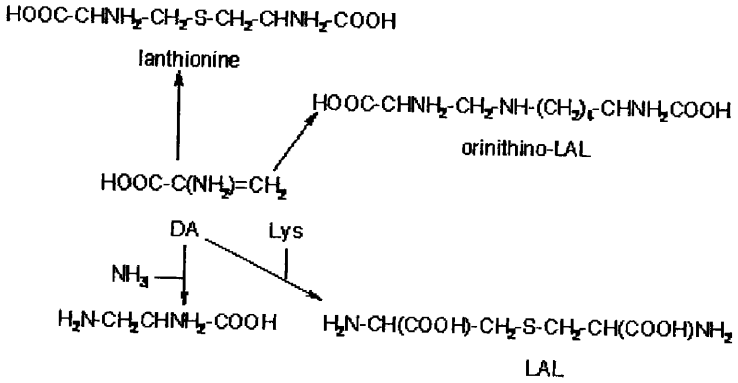
د. **لايسينو لايسين Lysino-alanine**: عند تسخين الحليب يحصل تكوين حامض أميني محور هو lysino-alanine,LAL الذي يمكن قياسه بواسطة جهاز قياس الأحماض الأمينية بعد تحرير LAL الحر من الشكل المرتبط مع البروتين ويمكن الكشف عن 10-40 جزء بالمليون في البروتين والذي تصل إلى 80 جزء بالمليون ويجب تجنب تداخل pyridosine مع LAL ولا يمكن الكشف عنه في الحليب لمعقم بطريقة UHT للحليب والقشطة وقد تصل إلى 400 جزء بالمليون في القشطة المعقمة بطريقة UHT وتعقيم الحليب يعطي 170-570 جزء بالمليون ويمكن تحفيز LAL بواسطة الأيونات الثنائية الموجبة، إن معاملة البروتينات بالحرارة أو القلوي يحول بعض الأحماض الأمينية إلى حامض أميني غير طبيعي هو LAL الذي يسبب تلف الكلى أو ينتج LAL بواسطة طرد مجموعة الفوسفوسيريل من السيرين المرتبط مع الكلوكوز أو من السستيل الذي ينتج عن الإضافة النيوكلوفيلية إلى اللايسين وتكوين LAL من β-casein, α_{s1}, α_{s0} أو يمكن منع LAL بواسطة إضافة العوامل المختزلة مع إزالة الفسفرة أو التحوير الكيمياوي للمجموعة الأمينية ابسيلون في اللايسين، المعاملة الحرارية تحت ظروف حامضية وقلوية معتدلة تسبب فقد للحامض الأميني اللايسين بسبب التفاعل مع المكونات السكرية خلال تفاعلات ميلارد وتحدث الفسفرة في اللايسين بواسطة المعاملة القلوية للبروتين بوجود الكربوهيدرات ويحصل ترابط عرضي يؤدي إلى تكوين LAL، إن المركب الوسطي dehydroalanyl أساسي لتكوين LAL الذي ينتج بواسطة إزالة مجموعة الفوسفوريل في الموقع بيتا أو السيريل أو السستيل أو تكوين مركب dihydroalanine,DA الذي يؤدي إلى تكوين LAL (الشكل-48) حيث

تتفاعل الاصرة المزدوجة الفعالة للمركب DA مع السلاسل الجانبية من الأحماض الأمينية الأخرى أو مع الامونيا أو منتجات تفاعلات الإضافة بين DA,Lanthionine أو مجموعة δ-amino في Ornithine الذي تتكون من Ar بواسطة المعاملة القلوية أو مع مجموعة الثايول في السستائين مما يؤدي ذلك إلى تكوين ornithine, Lanthionine– alanine على التوالي، β-amino-alanine مشتق من تفاعل الامونيا مع DA (الشكل –49) وتحدث الروابط العرضية نتيجة الحرارة أو المعاملات الحرارية أو القلوية نتيجة تفاعلات تحدث بين DA,Lys ,ornithine أو السستائين في الأحماض الأمينية في البروتين أو نتيجة تفاعلات تداخليه بين Lys,DA لتكوين LAL ويختلف محتوى LAL مع اختلاف المعاملات الحرارية المختلفة (جدول-142).

تأثير مرض التهاب الضرع على سكر اللاكتوز: يؤدي التهاب الغدد اللبنية الى تلف الانسجة وانخفاض قابلية انزيماتها في الخلايا الافرازية مما ينعكس ذلك على انتاج سكر اللاكتوز مما يسبب ذلك انخفاض سكر اللاكتوز المتوفر في الغدد اللبنية نتيجة انخفاض جريان الدم خلال الاصابة ويقدر محتوى سكر اللاكتوز في الحليب من الضرع السليم بنسبة 48% وهناك تباين قليل خلال فترة الحلب ومن حلبة الى اخرى فحليب الابقار الفردية يصل الى4,55% وان تركيز سكر اللاكتوز من5,2 مقارنة مع 4,4 للربعين لنفس الحيوان ويقل محتوى سكر الكلوكوز في الحليب المصاب حيث ان محتواه في الحليب الاعتيادي هو 0,27 ملي مكافئ الذي ينخفض الى0,17 مل مكافئ في الحليب المصاب.



الشكل(48) انتاج LAL في البروتين المعامل حراريا أو قلويا.



الشكل(49) تفاعل السستائيين، الاورنثين واللايسين مع DA

صناعة سكر اللاكتوز

من المشاكل التي تواجه صناعة الألبان هي كيفية وجود طريقة اقتصادية للاستفادة من سكر اللاكتوز وبسبب الصفات الفيزياوية، الكيمياوية والكيموحيوية ويمكن أن يستعمل على نطاق واسع في مجالات صناعية مختلفة ولاسباب اقتصادية إلا انه يستعمل على نطاق ضيق في الصناعات الغذائية لأنه لا يمكن الاستفادة منه كمصدر للحلاوة لأن حلاوته وقابلية ذوبانه اقل من السكروز واهم مشاكل صناعة سكر اللاكتوز هي انخفاض الإنتاج، نقاوة اللاكتوز المسترجع، ارتفاع كلفة الإنتاج، ارتفاع كلفة استهلاك الطاقة وتعتمد نقاوة المسترجع على مدى إزالة البروتينات والمعادن من الشرش بعض الخطوات تزيد من النقاوة إلا إنها تزيد من كلفة الإنتاج ولسكر اللاكتوز صفات فريدة يستفاد منها للاغراض الغذائية والصناعية والكيمياوية والصيدلانية والميكروبيولوجية بسبب وجود الصفات الوظيفية المختلفة الا ان سكر اللاكتوز يلعب دوراً مهماً في تغذية الانسان كمصدر للطاقة.

جدول (142) محتوى LAL في الحليب ومشتقاته (ملغم/كغم بروتين).

المنتوج	القيمة	المنتوج	القيمة
حليب خام	اقل من 15	كيزين حامض	330-25
حليب مبستر	اقل من 15	كيزين صوديوم	1560-45
حليب مغلي	اقل من 15	كيزين كالسيوم	680-120
قشطة مغلية	اقل من 15	قشطة معقمة UHT	400-20

المنتوج	القيمة	المنتوج	القيمة
حليب معقم	610-360	حليب معقم UHT	60-10
حليب مبخر	700-120	حليب معقم	260-150
حليب مجفف	300-25	حليب اطفال	920-20
شرش مجفف	90-5	كيزين منفحة	100-20

خطوات الصناعة

1. **مصدر الشرش:** يصنع سكر اللاكتوز إما من الشرش الحلو الناتج عن صناعة الجبن بواسطة المنفحة مثل صناعة الاجبان الذي يكون ذو أس هيدروجيني من6,3-65,6 أو من الشرش الحامض الناتج عن تحميض الحليب كما في صناعة الجبن مثل الكوتج والقشطة والجبن الإيطالي أو شرش الكيزين مع الأحماض المعدنية ذات أس هيدروجيني من4,4-4,6 ويمتاز الشرش الحلو بارتفاع محتوى سكر اللاكتوز وانخفاض محتوى الرماد ويعادل الشرش الحامض إلا إن الشرش الحامض يغير من خواص الشرش مما يزيد من كلفة الإنتاج.
2. **تنقية الشرش:** التنقية خطوة أساسية لإزالة اللبيدات وجزيئات الخثرة العالقة والشوائب مثل الغبار والأتربة والإحياء المجهرية من الشرش حيث تتم تصفية أو ترشيح الشرش المستحصل علية من صناعة الجبن أو الكيزين باستعمال عدة طبقات من قماش الململ حيث يمكن ازالة 98% من الدهن الموجود في الشرش واستعمال قماش الململ بعدة طبقات لازالة اكبر كمية ممكنة من الجزيئات الكبيرة والكيزينات والاحياء المجهرية والسبورات البكتيرية وحبيبات الدهن والخلايا الجسدية، وجود البروتينات والاملاح في الشرش تزيد من لزوجة الشرش المركز مما تعيق فصل بلورات سكر اللاكتوز مما يمنع تبلورة وانخفاض كمية بروتينات الشرش المدنترة تحسن من نوعية سكر اللاكتوز بسبب انخفاض محتوياته من المعادن.
3. **إزالة بروتينات الشرش:** deproteination of whey يحتوي الشرش على 20% من البروتينات الكلية في الحليب وتتم إزالة بروتينات الشرش من الشرش المنقى قبل إجراء عملية التركيز عن طريق رفع درجة حرارته إلى درجة الغليان ثم فصل بروتينات الشرش بواسطة الترشيح باستعمال عدة طبقات من قماش الململ، إن مدى إزالة البروتينات والأملاح من الشرش قبل التركيز والتبلور بقدر مدى نقاوة سكر اللاكتوز لأن وجود البروتينات والأملاح في الشرش يزيد من لزوجته الشرش المركز ويعيق فصل

البلورات كما إن انخفاض كمية بروتينات الشرش المدنترة يحسن من نوعيته سكر اللاكتوز بسبب انخفاض محتوى البروتينات والمعادن في السكر المتبلور، شرش الجبن الناتج عن معاملة الشرش بدرجة حرارة 85 – 87 م في أس هيدروجيني 4,8 ينتج أقصى مواد صلبه للشرش عند الترشيح أما في حالة شرش الجبن الهندي بنيرpaneer يحصل ارتفاع في محتوى الإنتاج عند التسخين بدرجة 90-92م لمدة 10 دقيقة في أس هيدروجيني6,6 ويمكن إزالة 95% من بروتينات الشرش عند اضافة 1% من محلول 20% من كلوريد الكالسيوم إلى الشرش المسخن بدرجة 90 –95 م وإضافة 10 – 20% من هيدروكسيد الصوديوم بدرجة حرارة 86 – 87 م يسبب إزالة بروتينات الشرش وإضافة اوكسيد الكالسيوم بدرجة 93 م لمدة 30 دقيقة مناسبة لازالة بروتينالت الشرش ويمكن إزالة اكثر من 6% من البروتين والمعادن وحامض الستريك باستعمال التقسيم الكروماتوكرافيا.

4. **إزالة المعادن من الشرش: Demineralization of whey** يعتبر محلول سكر اللاكتوز الخالي من البروتين محلول مثالي لانتاج عصير اللاكتوز ماعدا الطعم غير المرغوب ومحتوى المعادن غير مرغوب فيه ولتحسين نقاوة سكر اللاكتوز من الضروري تقليل محتوى المعادن، فإن التركيز بواسطة التبخير يسبب ترسيب الكالسيوم وخلال تبلور سكر اللاكتوز، فإن أملاح الكالسيوم غير الذائبة تسبب تلوث بلورات سكر اللاكتوز بسبب قابلية ذوبانها المنخفضة الذي لا يمكن إزالتها عند الغسل بالماء وإزالة 50% من الكالسيوم كافي لتجنب الصعوبات خلال التبخر وتحصل إزالة المعادن من الشرش باستعمال الترشيح الفائق ultrafiltrate الذي يسبب إنتاج سكر لاكتوز نقي99,75% أو يمكن إزالة المعادن بواسطة التبادل الايوني أو التحلل الغشائي الكهربائي electrodialysis أو استعمال بيكربونات الأمونيوم أو استعمال راتنجيات الامتصاص إلا أن هناك تحديدات رئيسية لبعض العمليات مثل التبادل الايوني والتحليل الغشائي الكهربائي الذي تحتاج إلى رأس مال عالي ومشاكل في الإنتاج ويمكن تقليل محتوى الأملاح من خلال انخفاض الأس الهيدروجيني لإزالة الأملاح الذائبة أو بواسطة إضافة العوامل المكلبجة للكالسيوم مثل هكسا ميتا فوسفيت الصوديوم لتكوين معقدات غير ذائبة الذي يمكن إزالة 80% من أملاح الكالسيوم بواسطة المعاملة مع القلوي والحرارة ويمكن إزالة المعادن من الشرش بإضافة محلول هيدروكسيد الصوديوم بمعدل 2 مل من محلول 5% لكل 25 لتر من الشرش قبل عملية التسخين للشرش لمعادلة حموضته ويمكن ازالة 12% من الزنك مع الشرش.

5. **تركيز الشرش:** يسبب تركيز الشرش زيادة لزوجته مما يصعب ضخه بينما انخفاض التركيز للمواد الصلبة يسبب عدم كفاءة تبلور اللاكتوز ويمكن تركيز الشرش إلى 65% مواد صلبة كلية باستعمال المبخر الدوار بينما المبخر الحراري يستعمل لتركيز الشرش من 45 – 70% مواد صلبة كلية أو التبخير تحت تفريغ يسبب زيادة تركيز الشرش إلى 45% وهناك بعض التحديات للأجهزة المستخدمة مثل ارتفاع كلفة العمل وتكوين الرغوة وزيادة اللزوجة وتكوين اللون البني بسبب طول فترة العمل ويمكن تجنب بعض تلك التحديات والصعوبات من خلال استعمال المبادلات الحرارية السطحية القاشطة ويمكن إزالة الرطوبة من الشرش بالتبخير تحت تفريغ إلى ثلث الحجم الأصلي والذي سترفع تركيز سكر اللاكتوز في الشرش إلى 90%.
6. **تبلور سكر اللاكتوز:** يتم تبلور سكر اللاكتوز لنقله من اللاكتوز الزجاجي إلى الحالة المطاطية وعندما يكون محتوى الرطوبة ثابت، فأن التبلور يسبب تحرير الماء مما يزيد من سرعة التبلور، ففي محاليل سكر اللاكتوز المركزة، فإن سرعة التبلور تتوقف على توفر سطح البلورة للنمو، نقاوة المحلول، درجة فوق الإشباع، دوران البلورة في المحلول، درجة الحرارة واللزوجة ويوجد سكر اللاكتوز بشكل زجاجي بلوري أو بشكل زجاجي غير بلوري ومعظم الأشكال البلورية لسكر اللاكتوز هو ألفا – لاكتوز الذي يحدث تبلور بدرجة حرارة اقل من93,5م والشكل بيتا -لاكتوز الذي يتبلور بدرجة فوق93,5م، الهدف من التبلور هو تكوين البلورات الذي يمكن فصلها من المركز الأصلي، إن تبريد عصير سكر اللاكتوز إلى درجة حرارة اقل من درجة التشبع أساسية لتبلور سكر اللاكتوز وخلال التبلور، فإن بيتا – لاكتوز يتحول إلى ألفا – لاكتوز وزيادة درجة حرارة التبلور تزيد من سرعة نمو البلورات ويتأثر تبلور سكر اللاكتوز بالأيونات مثل البوتاسيوم والكالسيوم والفوسفات، التحريك وفترة التحريك، تركيز المواد الصلبة الكلية في الشرش تزيد من كمية سكر اللاكتوز المتبلور وتقلل من حجم البلورات والبذار أو إضافة 0,1% من سكر اللاكتوز كما أن الكحولات تقلل من قابلية تبلور سكر للاكتوز وتعجل عملية التبلور من خلال زيادة درجته فوق الإشباع، سرعة تبلور سكر اللاكتوز ينتج سكر لاكتوز من نوع ألفا الثابت α-stablelactose بينما انخفاض درجة فوق الإشباع ينتج سكر لاكتوز من نوع ألفا – المائي α-hydrate lactose، انخفاض الأس الهيدروجيني يزيد من سرعة تبلور اللاكتوز مما يساعد ذلك من قابلية ذوبان المعادن أو أن التبريد من 68-70م إلى10-12م لمدة 36 ساعة يعطي حجم بلورات من100-150 ميكروميتر والتبريد البطيء إلى10م لمدة20 ساعة ثم حجز لمدة 15 ساعة بينما التبريد من 78 م إلى10-15م لمدة 50-

60 ساعة مع التحريك أو التبريد من60م إلى 30 م لمدة 12 ساعة تساعد على تبلور سكر اللاكتوز أو يتم تبريد مركز سكر اللاكتوز إلى درجة حرارة الثلاجة5-10م ثم إضافة سكر اللاكتوز بمعدل0,5٪ وتترك تحت تأثير تحريك ميكانيكي باستعمال محرك مغناطيسي بدرجة حرارة الغرفة 25م لمدة 24 ساعة، يجب المحافظة على استمرارية حركة مركز الشرش لمنع تكوين كتله من سكر اللاكتوز يسبب نمو غير منتظم للبلورات ثم وضع المركز في الثلاجة لمدة 5 أيام لتبلور سكر اللاكتوز ويتأثر تبلور اللاكتوز بالعديد من العوامل مثل ايونات البوتاسيوم والكالسيوم والفوسفات وارتباطاتهما، اضافة 0.1٪ من سكر اللاكتوز يزيد من سرعة التبلور وانخفاض الاس الهيدروجيني يزيد من سرعة تبلور سكر اللاكتوز ويساعد في ذوبان المعادن، تبريد محلول السكر المركز بدرجة 68 – 70 م لمدة 10-12م يزيد حجم بلورات سكر اللاكتوز بينما التبريد البطئ الى 10م لمدة 20 ساعة يزيد من التبلور ويمكن جمع بلورات سكر اللاكتوز اما بواسطة الطرد المركزي بسرعة 3000 دورة\دقيقة أو الفصل المستمر ويمكن غسل بلورات سكر اللاكتوز باستعمال 1,5 كغم من الماء المقطر \ 1 كغم سكر لاكتوز أو استعمال ماء بارد بمعدل 10٪ خلال الطرد المركزي.

7. **استرجاع سكر اللاكتوز:** يمكن استرجاع recovery جميع بلورات سكر اللاكتوز إما بواسطة الطرد المركزي أو بواسطة السكب ثم غسل بلورات سكر اللاكتوز بمعدل1,5 كغم ماء لكل واحد كيلو غرام من سكر اللاكتوز أو 500 –1000 مل ماء لكل 55 غم سكر لاكتوز أو التخفيف بالماء بنسبة 1:5 خلال طرد مركزي أو استعمال ماء بارد بسرعة 10٪ خلال طرد مركزي، تقليل ماء الغسيل ضروري لتحضير اللاكتوز من مرشح الشرش لتقليل الشوائب أو يتم الفصل بواسطة السكب لمحتوياته الخالية من سكر اللاكتوز، يجب أن لا تزيد نسبة السكر في ماء الغسيل عن 65٪، المعاملة الحرارية الاولية وازالة المعادن جزئيا مع البذار يحسن من استعادة سكر اللاكتوز من الشرش، يمكن استعادة 20٪ من اللاكتوز بالترشيح الهلامي و92-97٪ باستعمال التبادل الايوني و85 ٪ بواسطة الاستخلاص بالبيريدين.
8. **إزالة اللون:** تتم إزالة اللون بإضافة كاربون منشط أو ما يطلق عليه الفحم الحيواني charcoal مع إضافة 5 مل من حامض الهيدروكلوريك المخفف لكل 5 لتر من محلول السكر ذو تركيز 65٪ لتسهيل عملية قصر اللون ثم ترشيح الناتج باستعمال ورق ترشيح رقم (1) للتخلص من الكربون المنشط.
9. **تجفيف السكر:** يمكن استعمال ثلاث مراحل تجفيف للشرش ومنتجاته ويتم التجفيف بدرجة حرارة 105 – 115م لدخول الهواء و50 م لخروج الهواء للحصول على 65٪

سكر لاكتوز نسبة الرطوبة فيه 0,45%، يجب أن يكون حجم البلورات 100-900 نانوميتر أو يتم تجفيف السكر النقي في فرن كهربائي بدرجة 5-م لمدة 3 أيام للحصول على سكر لاكتوز منخفض الرطوبة.

10. **طحن سكر اللاكتوز:** يتم طحن سكر اللاكتوز المجفف في هاون خزفي معقم ثم تعبئته في وعاء محكم الغلق بأسرع ما يمكن لحين إجراء التحاليل الكيمياوية الازمة لمقارنته ومطابقته للمواصفات القياسية العالمية والمحلية أو يتم الطحن في ماكنه طحن خاصة عندما يكون الإنتاج على نطاق تجاري.

درجات سكر اللاكتوز

هناك مواصفات قياسية ونوعية لدرجات مختلفة من سكر اللاكتوز المنتج في العديد من دول العالم وهناك درجات تجارية عالمية مختلفة وهي درجات تكنولوجية نسبة السكر فيها من 90-92% ولاكتوز خام نسبة السكر فيه من 95 – 99% ولاكتوز درجة غذائية نسبة السكر فيه من 98-99% ولاكتوز صيدلاني نسبة السكر فيه من99,5-99,8%، اللاكتوز الخام يحصل علية في المراحل الأولى من عملية صناعة سكر اللاكتوز ويحتوي مواد غير نقية حيث يستعمل في تنقية سكر اللاكتوز إلى درجات عالية من النقاوة بينما الصالح للاستهلاك أو اللاكتوز الغذائي يحتوي اقل شوائب مقارنة إلى السكر الخام وهو اقل من الدرجات عالية النقاوة ويحصل عليه من تنقية السكر الخام أما اللاكتوز عالي النقاوة واللاكتوز الغذائي فهو يستعمل للأغراض الصناعية وتغذية الأطفال ولانتاج سكر لاكتوز يستعمل للأغراض الصيدلانية خالي من الشوائب الذي يمكن إزالتها بواسطة إعادة تبلور السكر والذي يحضر كالآتي:

1. يذاب اللاكتوز الخام الرطب في محلول سكر اللاكتوز الذي يحصل عليه من وجبه قديمة بدرجة 90 م لغاية تركيز 52 بركس.
2. ينظم الأس الهيدروجيني إلى4,5 لترسيب البروتينات لمنع حدوث التبلور.
3. إضافة كربون منشط لامتصاص الشوائب الملونه.
4. ترشيح المحلول بعد الحفظ لمدة 30 دقيقة بدرجة 95م.
5. بذر الراشح لمدة 10 –11 ساعة بدرجة 25 – 30 م مع تحريك بطيء.
6. فصل سكر اللاكتوز المتبلور بواسطة الطرد المركزي ثم تجفيف اللاكتوز المتبلور.

استعمال البذار والتبريد الصحيح يسيطر على حجم البلورات لكي تكون ضمن الحدود المطلوبة وهي 60 – 200 مش، النوعية الميكروبيولوجية عامل مهم للحصول على المواصفات القياسية العالمية الذي يمكن السيطرة عليها باستعمال درجة حرارة عالية لذلك يجب المحافظة على البلورات من التلوث الميكروبي في المراحل الأخيرة من التركيز والتبلور ثم التجفيف وهناك درجات متوفرة حسب المواصفات القياسية (جدول-143).

طرق قياس سكر اللاكتوز: هناك عدة طرق كمية ووصفية لتقدير سكر اللاكتوز في الحليب أو الكشف عن وجودة فيه وفي المواد الغذائية المختلفة وهي تتضمن أكسدة المجموعة الالديهايدية، تفاعل مع المركبات الفينولية وامتصاص الأشعة فوق البنفسجية والضوء المستقطب وهناك طرق إنزيمية وكروماتوكرافية.

1. **طريقة الاستقطاب polarimetry**: يمكن قياس الانحراف أو الدوران الضوئي لسكر اللاكتوز في محلول في حالة توازن حيث يكون الانحراف أو الدوران الضوئي هو +55,4 على أساس سكر لاكتوز لامائي و +52,6 درجة على أساس سكر لاكتوز أحادي المائية ويتأثر الانحراف الضوئي بدرجة الحرارة وغالبا ما تكون درجة الحرارة المستعملة هي20 م وطول موجي للهب الصوديوم هو 589,3 نانوميتر.

$$[\alpha]^{20}_{D} = a / lc$$

حيث أن a = الانحراف الدوراني الضوئي

l = طول الممر الضوئي بالديسيمترات

c =التركيز (غم\ مل)

ويعبر عنه [α]=100 a \lc حيث أن c هي التركيز في غرام \ 100 مل، يجب إزالة الدهن والبروتين من عينات الحليب بواسطة معادلتها مع نترات الزئبقيك وعند حساب تركيز سكر اللاكتوز يجب إجراء تصحيح لتركيز الدهن والبروتين في الراسب حيث يتم أخذ وزن معين من الحليب الذي يخفف إلى حجم معين مع محلول الترسيب ثم تقدير الانحراف

الضوئي ولحساب تركيز سكر اللاكتوز يجب إكمال الحجم وذلك بواسطة تخفيف 65 غم من الحليب إلى 100 مل وعند استعمال البكرات يخفف 1مل من الحليب إلى 100 مل فان الانحراف الضوئي هو الانحراف بالدرجات من الارك لكل سنتيمتر من طول الممر خلال محلول سائل من 1 مل يحتوي غرام واحد من اللاكتوز اعتماداً على عدة عوامل ولضمان توازن محلول سكر اللاكتوز يجب أن يكون الأس الهيدروجيني 9 لمدة 15 دقيقة لان التغير أو التحويل في الانحراف يعتمد على درجة الحرارة ويقل الانحراف الضوئي بمقدار 0,4 درجة لكل زيادة في درجة الحرارة درجة مئوية واحدة كما أن التركيز له تأثير قليل على الانحراف الضوئي إلا أن الانحراف الضوئي يعتمد كليا على الطول الموجي وافضل طول موجي هو 589 نانوميتر باستعمال هب الصوديوم ودرجة 20م ويستعمل في القياس جهاز الاستقطاب polarimeter أو saccharimeter حيث يتكون من عدستين منشوريتيين يوضع بينهما محلول سكري فعال ضوئيا في أنبوبة الاختبار حيث يمر خلال العدستين والمحلول الفعال ضوئيا مصدر ضوئي ثم قياس الزاوية لدوران الضوء المستقطب وهناك علاقة بين تركيز محلول سكر اللاكتوز وزاوية الدوران للضوء المستقطب بفعل سكر اللاكتوز حيث يستعمل مصباح الصوديوم الذي يعطي ضوء ذات طول موجي589 نانوميتر ووجود ذرات الكربون غير المتماثلة في سكر اللاكتوز الذي تكون فعالة ضوئيا مما تسبب دوران الضوء المستقطب حيث تستعمل تلك الطريقة لتقدير النسبة المئوية لسكر اللاكتوز مباشرة في المحلول ويعرف الانحراف بأنه دوران في درجات الزاوية لحزمه ضوئية مستقطبة أحادية والذي تنتج بواسطة محلول مادة فعالة ضوئيا عندما يكون المستقطب

جدول(143) المواصفات القياسية لدرجات سكر اللاكتوز المختلفة.

التحليل	سكر تخمر	سكر خام	قابل للأكل	USP	سكر رذاذ
لاكتوز %	98.00	98.40	99.00	99.85	99.40
بروتين %	1.00	0.80	0.10	0.01	0.05
رطوبة %	0.35	0.30	0.50	0.10	0.50
رماد %	0.45	0.40	0.20	0.03	0.09
دهن %	0.20	0.10	0.10	0.001	0.01
حامض %	0.40	0.40	0.06	0.04	0.03
ppm Pb	-	-	2.00 >	1.00 >	2.00 >
انحراف ضوئي	-	-	52.40 +	52.40+	52.40+
تعكير ppm	-	-	5.00 >	5.00>	5.00 >

التحليل	سكر تخمر	سكر خام	قابل للأكل	USP	سكر رذاذ
لون ppm	-	-	10.00	5.00	5.00
بكتريا \ غم	-	-	1.00 >	3.00>	3.00>
قولون \10غم	-	-			
سبورات \60غم	-	-	لا يوجد	لا يوجد	لا يوجد
عفن \10غم	-	-	=	=	=
خمائر \10غم	-	-	=	=	=
سكريات أخرى\ملغم	-	-	15.00	15.00	15.00

هو واحد ديسيمتر حيث تكون القراءة هي+55,4 لسكر اللاكتوز اللامائي و+52,6 لسكر اللاكتوز أحادى المائية عند استعمال هب الصوديوم وطول وجي589 نانوميتر ودرجة حرارة 20 م ولحساب الانحراف الضوئي يمكن تطبيق المعادلة التالية

$$\text{الانحراف الضوئي} = \frac{\text{زاوية الانحراف} \times 100}{\text{طول العمود (دسم)} \times \text{تركيز المحلول (غم \ 100 مل)}}$$

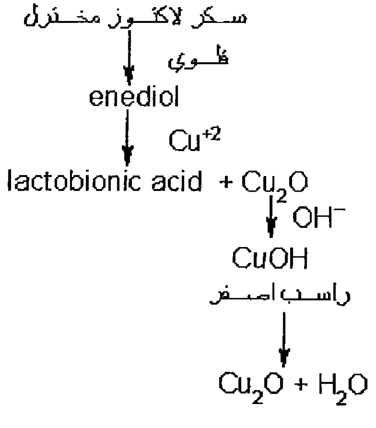
وتتأثر صفة الانحراف الضوئي بطبيعة السكر وتركيز السكر وطبيعة ونوع الضوء المستعمل وطول الموجه الضوئية ودرجة الحرارة.

2. **طريقة منسون – ولكر**: أساس الطريقة هو اختزال معقد أملاح النحاسيك إلى اوكسيد النحاسوز Cu_2O بواسطة سكر اللاكتوز عند تسخين اللاكتوز ومعقد أملاح النحاسيك سويا تحت ظروف معينه فأن كمية اوكسيد النحاسوز المترسبة من المحلول تكافئ كمية سكر اللاكتوز في المحلول فاختزال سكر اللاكتوز يعتمد على وجود مجموعة الكربونيل الحرة في جزيئة الكلوكوز في سكر اللاكتوز ففي المحاليل القلوية المتوسطة، فأن المجموعة الكربونيلية الحرة تكون enediol الذي يستطيع أن يختزل الأيونات المعدنية مثل النحاسيك، الفضة، الحديديك والبزموث مما تحصل أكسدة enediol تلقائيا إلى حامض اللاكتوبايونيك، اختبارات فهلنك وبندكت الذي فيها أيونات النحاسيك (كبريتات النحاسيك) والقلوي (كربونات الصوديوم) في كاشف بندكت وهيدروكسيد البوتاسيوم في كاشف فهلنك مع استرات الصوديوم في كاشف بندكت أو ترترات البوتاسيوم الصوديوم في كاشف فهلنك للمحافظة على أيونات

النحاسيك في المحلول فـأن تسخين اللاكتـوز مع أي مـن تلـك الكواشـف، فـأن سـكر اللاكتوز يكون enediol في الوسط القلـوي ممـا يختـزل أيونـات النحاسـيك الى نحاسـوز الـذي يترسـب بشـكل هيدروكسـيد النحاسـوز الأصـفر واو كسـيد النحاسـوز الأحمر (الشكل-50)، ويتم الاختبار كآلاتي:

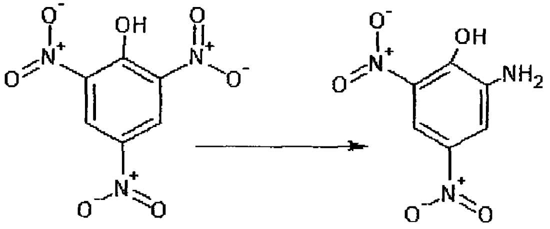
يعامل وزن معين من الحليب الخالي من البروتين والدهن مع عامل ترسيب مساعد ثم يرشح ثـم يسخن الراشح مـع كاشـف كبريتـات النحاسـيك القلويـة تحت ظـروف معينـة فالترترات المستعملة في الكاشف يتم تقديرها وزنيا وهذه الكمية تكافئ سكر اللاكتوز حيث توجد كمية سكر اللاكتوز من خلال حساب النسبة المئوية لسكر اللاكتـوز مـن وزن سـكر اللاكتوز الموجود في العينه وكمية اوكسيد النحاسوز المتكونة تعتمد على ظروف التفاعل.

3. **طريقة حامض البكريك:** أساس الطريقة هو اختزال سكر اللاكتوز في محلول قلوي يختزل اللـون الأصـفر لحـامض البكريـك إلى اللـون الأحمـر نتيجـة تكـوين حـامض البكراميـك فالتحوير الحديث لهذه الطريقة يتضمن وزن كمية معينة من الحليب ثم تخفيـف العينـه إلى حجم معين ثم يشبع بواسطة حامض البكريك ويرشح ثم قياس حجم الراشح الناتج ويخلط مع كربونات الصوديوم ثم يوضع في حمام مائي حتى



الشكل(50) تفاعل سكر اللاكتوز بطريقة منسون –ولكر.

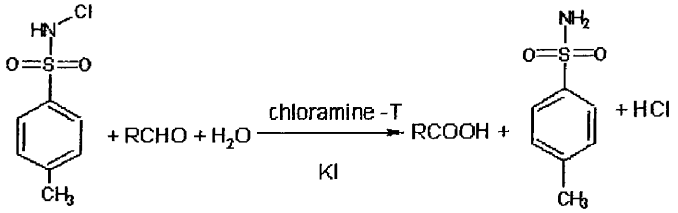
يظهر اللون فالكثافة الضوئية للون النـاتج في250 ملي ميكرون هـو نسبة كميـة سكر اللاكتوز حيث يتم تقدير سكر اللاكتوز قبل وبعد التحويل.



4. طريقة كلور أمين – تي Chloramine-T: أساس الطريقة مبني على أكسدة المجموعة الالديهايدية لسكر اللاكتوز الموجود في الحليب الخالي من الدهن والبروتين في محلول قلوي بواسطة كلور أمين – ت وسكر اللاكتوز عامل مختزل له القدرة أن يختزل العامل المؤكسد كلور أمين – تي وتتم طريقة العمل بواسطة وضع وزن معين من الحليب في دورق حجمي مع التحريك ثم يضاف حجم معين من10% كبريتات الزنك ومحلول هيدروكسيد الصوديوم بتركيز 0,5ع ثم يكمل الحجم إلى100 مل ثم تخلط المحتويات جيدا ويترك لحين الترسيب الكامل للبروتين ثم يرشح ويؤخذ الراشح للاختبار ثم تجري تجربة مقارنة بدون استعمال عينه الحليب ثم يضاف لها حجم معين من محلول ايوديد البوتاسيوم يتبعها إضافة حجم معين من كلور أمين – تي ثم التحريك الجيد ويترك في مكان مظلم لمدة ساعة ونصف ثم يضاف حجم معين من حامض الهيدروكلوريك 2ع ويعير اليود المتحرر بواسطة محلول ثايوكبريتات الصوديوم مع استعمال دليل النشأ إلى حين زوال اللون الأصفر وتحسب كمية محلول ثايوكبريتات الصوديوم المستهلكة لتسحيح العينة A وكذلك محلول المقارنة B ثم تحسب كمية سكر اللاكتوز وتحسب على أساس أن كل 1 مل من محلول0,04 ع ثايوكبريتات الصوديوم يكافئ 0,00684 غم سكر لاكتوز لامائي كما يلاحظ التصحيح بالنسبة للبروتين المترسب وذلك بطرح 0,03% من كمية سكر اللاكتوز الناتجة من المعادلة التالية:

Lactose% = (B-A) x 0.00684 x 10 x 100 / wt. Of sample in gm

أو يمكن تقدير سكر اللاكتوز كميا بطول موجي 490 نانوميتر.



5. **تسحيح الأكسدة والاختزال باستعمال خلات الرصاص:** تفاعل عينة سكر اللاكتوز مع خلات الرصاص لترسيب البروتين والدهن ثم يرشح ويعامل الراشح مع كبريتات النحاسيك القلوية مع التسخين(الشكل –62) ويترسب اوكسيد النحاسوز الذي يمكن استرجاعه بالترشيح ثم يوزن ثم حساب تركيز اللاكتوز لأن أكسدة 1 مول من سكر اللاكتوز (360غم) ينتج 1 مول من اوكسيد النحاسوز (143غم) ويمكن استعمال محلول قياسي من كبريتات النحاسيك لمحلول يحتوي سكر اللاكتوز ثم يبرد المحلول والزيادة من كبريتات النحاسيك تقدر بواسطة التفاعل مع ايوديد البوتاسيوم والتسحيح لليود المتحرر مع محلول ثايوكبريتات الصوديوم $Na_2S_2O_3$ باستعمال النشأ كدليل.

$$2CuSO_4 + 4KI \longrightarrow CuI_2 + 2K_2SO_4 + I_2$$

$$I_2 + 2Na_2S_2O_4 \longrightarrow 2NaI + Na_2S_2O_3$$

نقطة النهاية في تفاعل محلول فهلنك لا تكون حادة ويمكن تقدير تفاعلات الأكسدة والاختزال لسكر اللاكتوز عند تعذر تقديرة بطريقة كلور أمين – تي بدلا من كبريتات النحاسيك كعامل مؤكسد والذي تتضمن التفاعلات التالية:

$$CH_3C_6H_4SO_2NClH + H_2O + KI \longrightarrow CH_3C_6H_4SO_2NH_2 + HCl + KIO$$

$$KIO + \text{lactose} \longrightarrow KI + \text{lactobionic acid}$$

$$KI + KIO \longrightarrow 2KOH + I_2$$

يسحح الايودين المتحرر مع محلول ثايوكبريتات الصوديوم.

$$I_2 + 2Na_2S_2O_3 \longrightarrow 2NaI + Na_2S_4O_6$$

كل 1 مل من محلول0,04ع من الثايوكبريتات يكافئ0,0072 غم من اللاكتوز أحادي المائية أو 0,0064 غم من اللاكتوز اللامائي.

6. **طريقة الكروماتوكرافيا**: تتم العملية بواسطة تحطيم سكر اللاكتوز إلى كلوكوز وكالاكتوز بواسطة الحرارة أو الإنزيمات مثل اللاكتيز حيث أن المذيب المستعمل هو خليط من اثيل بيريدين والماء حيث يقطع اللاكتوز من الكروماتوكرام وتقدر بواسطة غليانها في كاشف سيانيد الحديديك القلوي وقياس الكثافة الضوئية للون الأزرق لمعقد سيانيد الحديديك بواسطة جهاز المطياف spectrophotometer في 600 ملي مول أو يستعمل كروماتوكرافيا الورقي الذي فيها يتم تحديد مواضع مختلفة تبعد عن بعضها حوالي 4سم على طول الخط وعلى بعد 8 سم من الحافة للورقة ثم توضع عليها 5 مل ثم تجفف بواسطة مجفف الشعر ثم تقطع بطريقة مسننة لكي تساعد على جريان المذيب ايزوبربانول ثم تترك في المذيب طول الليل ثم ترفع في الصباح ويجفف المذيب بواسطة مجفف الشعر ثم ترش الورقة بواسطة انيلين – ثنائي فنيل امين الذي يحضر بواسطة خلط 5 حجم من 1% انيلين مع 5 حجم من 1% ثنائي فنيل أمين المذاب في حجم واحد من 85% حامض الفوسفوريك ثم توضع في فرن بدرجة 100م لفترة قصيرة ثم قياس المسافة التي تتحركها السكريات ثم تقدر Fr كالآتي:

Fr = المسافة التي يتحركها المجهول \ المسافة التي يتحركها الكلوكوز

يمكن تقدير اللاكتوز في الحليب بواسطة استعمال الكروماتوكرافيا الغازي بسبب قابلية الطيران المختلفة لتلك السكريات أو يمكن تقديره بواسطة HPLC أو استعمال معامل الانكسار.

7. **الطريقة اللونية**: تتفاعل السكريات المختزلة مثل اللاكتوز مع الفينول عند الغليان أو الانثرون في محلول حامي قوي70% من حامض الكبريتيك ليعطي محلول ملون ويمتص المعقد مع الانثرون بطول موجي 625 نانوميتر وتركيز سكر لاكتوز يقدر من منحني قياسي الذي يحضر باستعمال لاكتوز قياسي وهي طريقة حساسة وتتم تحت ظروف مسيطر عليها ويستعمل جهاز قياس اللون Colorimeter لقياس تركيز اللاكتوز في العينة باستعمال طول موجي 490 ملي مول ثم حساب تركيز سكر اللاكتوز من منحني قياسي ذو تراكيز مختلفة وذلك بوضع حجم معين من الحليب في دورق حجمي ذو سعة واحد لتر ثم يكمل الحجم إلى حد العلامة ثم يؤخذ 1 مل من المحلول في أنبوبة

اختبار ويضاف لها 1 مل من محلول الفينول80% وترج جيدا ثم يضاف لها 5 مل من حامض الكبريتيك المركز النقي بحذر ثم تخلط وتترك بدرجة حرارة الغرفة ويبرد المحلول حيث يبقى اللون ثابت لمدة لا تقل عن ساعة واحدة ثم تقاس الكثافة الضوئية للمحلول في خلية زجاجية لجهاز colorimeter ويحسب تركيز اللاكتوز من المنحني القياسي.

8. **طريقة لين – أينون:** تتم إضافة حجم معين من الحليب وحجم معين من الماء المقطر مع حجم معين من محلول خلات الزنك الذي يحضر بإضافة 3 مل من حامض الخليك الثلجي إلى21,9 غم من خلات الزنك ويكمل الحجم إلى 100 مل من الماء المقطر ثم يضاف حجم معين من محلول سيانيد البوتاسيوم الحديديكي الذي يحضر بإذابة 10,6غم سيانيد البوتاسيوم الحديديكي في100 مل من الماء المقطر مع التحريك المستمر ثم يضاف لها اوكزالات البوتاسيوم لإزالة أيونات الكالسيوم والرصاص الموجود ثم يكمل الحجم لحد العلامة أي250 مل بالماء المقطر ثم الترشيح، يؤخذ حجم معين من محلول فهلنك في دورق سعته 250 مل ثم يوضع في السحاحة ثم يسحح المحلول السكري مع محلول فهلنك الموضوع على لهب حتى الغليان ويترك المحلول يغلي لفترة قصيرة من الزمن ثم يستمر بإضافة المحلول السكري للاكتوز وتستمر العملية حتى يختفي اللون الأزرق ثم يضاف 3-4 قطرات من محلول المثيلين الأزرق ثم ينقط من السحاحة محلول سكر اللاكتوز حتى يختزل لون الدليل ويجب أن لا تزيد فترة الغليان عن 4 دقيقة من بداية الغليان حتى نهاية التسحيح والتفاعل ويجب إجراء الاختبار اكثر من مرة لتحديد حجم محلول سكر اللاكتوز اللازم لقرب نهاية التفاعل وفي المرة الثانية تضاف كمية من محلول سكر اللاكتوز واقل من اللازم بحدود 1مل ثم يجري التنقيط خلال دقيقة حتى يختفي اللون الأزرق حيث يستدل على تركيز سكر اللاكتوز في المحلول من معرفة حجم محلول السكر اللازم لمعادلة محلول فهلنك واستخراج ما يقابله من التركيز وهو ملغم سكر لاكتوز\100 مل محلول فهلنك (جدول-144).

جدول(141) قيم اللاكتوز اللازمة لمحلول فهلنك.

مل لاكتوز	10 مل فهلنك	15 مل فهلنك	مل لاكتوز	10 مل فهلنك	15مل فهلنك
15	455	1150	32	212	527
16	426	1076	33	206	511
17	401	1010	34	200	496
18	378	952	35	194	481
19	358	900	36	189	467
20	340	855	37	184	454
21	324	812	38	179	442
22	309	775	39	174	431
23	295	740	40	170	420
24	283	709	41	166	409
25	272	680	42	162	399
26	261	653	43	158	390
27	251	628	44	155	381
28	242	605	45	151	372
29	234	584	46	148	364
30	226	563	47	145	356
31	219	545	48	142	348

9. **قياس امتصاص الأشعة فوق الحمراء:** يمكن قياس الأشعة فوق الحمراء بطول موجي 9,6 ميكروميتر ويحدث الامتصاص في سكر اللاكتوز بسبب وجود مجاميع الهيدروكسيل المتعددة فلا يحصل أي امتصاص في هذا الطول الموجي في حالة البروتين والدهن.

10. **الطرق الإنزيمية:** وهي طرق حساسة جدا إلا إنها مكلفة وخاصة الأعداد القليلة من العينات ويتحلل سكر اللاكتوز بواسطة إنزيم اللاكتيز إلى كلوكوز وكالاكتوز ثم يقدر سكر الكلوكوز كميا باستعمال:

1. إنزيم glucose oxidase باستعمال قطب البلاتينيوم أو بيرو كسيد الهيدروجين المتولد الذي يقدر كميا باستعمال بيروكسيديز أو صبغة مناسبة.
2. إنزيم hexokinae أو glucose-6-phosphate dehydrogenase

$$\text{glucose} + \text{ATP} \longrightarrow \text{glucose-6-phosphate} + \text{ADP}$$

$$\downarrow \text{G-6-P dehydrogenase}$$

$$\text{gluconate-6-phosphate} + \text{NADH} + \text{H}^+$$

المصادر

1. Fox ,P.F. and McSweeney,PLH.(1998)Dairy Chemistry and biochemistry, Blackie Academic and Professional ,London ,pp.21-66.
2. Brosseau,J.D.;Margaritis,A.&Zayic,J.E.(1982)Biotech.Lett.,3:307.
3. Datta Roy ,D.(1980) Milk oligosaccharides.Indian Dairyman, 32(7):531.
4. Kocian,J.(1988)Lactose intolerance.Int. J.Biochemistry, 20(1): 1-5.Kocian,J. (1986)Cs. Gastroent.Vyt.,40:201-206.
5. Bolin,T.D. & Davis,A.E. (1970)Am. J. Dig. Dis. ,15:679-692.
6. Hauts ,S.S.(1988).lactose intolerance.Food Techn. March ,110-113.
7. Clothier,C.M. & Davidson,D.C. (1983) Human Nutrition: Applied Nutrition ,37A:483.
8. Kalckar,H.M. ;Anderson,E.P. & Isselbachier,K. (1956)J.Biochem. Biophy. Acta ,20:262
9. Herman,R.H. & Zakim,D.(1968)Am.J.Clin.Nutr.,21:127.
10. Hansen,R.G. & Gitzelman,R. (1975)Amer. chem. Soc. Symp. Series 15,p.100.
11. Isselbacher,K. (1957) J. Sci.,126:625.
12. Kinoshita,J.H.;Merola,L.O. ;Satoh,K. & Dikmik,E. (1962) Nature, 194:1085.

13. Gitzelman,R. & Hansen,R.G. (1980)in:inherited disorders of carbohydrate metabolism ,D.Burman ;J.B. Holton & C.A.Pennoch (eds),MTP press ,London,p.61.
14. Bergren,W.R. ;Ng,W.G. ;Donnell,G.N. & Marrey.S.P. (1972) Science ,176:683.
15. Nickerson ,T.A. (1970) Meeting Inst. Food tech. Philadelphia, P.A. ,June,5-8.
16. Jenness,R. and Patton,S.(1959)lactose ,in principles of dairy chemistry ,John Wiley and Sons,NY,pp.73-100.
17. Nickerson,T.A.(1974)lactose,in Fundamentals of Dairy Chemistry ,(eds B.H. Webb, A.H. Johnson and J.A.Alford),AVI publishing,Westport ,CT,pp.273-324.
18. Fox,P.F.(1985).Developments in Dairy Chemistry ,Vol. 3:lactose and minor constituents.Elsevier Applied Science Publishers,London.
19. Walstra,P. and Jenness,R. (1984).Dairy Chemistry and physics ,John Wiley and Sons ,NY.
20. Cogan T.M. & Hill,C.(1993). Cheese Starter culture,in Cheese chemistry:physics & microbiology ,Vol.1 ,2nd ed. ,P.F.Fox ,Chapmann & Hill ,London ,p.193-255.
21. Fox,P.F. ;Lucey ,J.A. & & Cogan ,T.M.(1990) Crit. Rev.Food Sci. 29:237-253.
22. Hobman ,P.G. (1984) J.Dairy Sci.,67:2630-2653.
23. Mahoney,R.R.(1997)lactose enzymatic modification,in Advanced Dairy Chemistry,Vol.3: lactose,water,salts and vitamins,2ndedn(ed. P.F-Fox), Chapman and Hall ,London ,pp.77-125.
24. Smart,J.B.(1993).Transferasereactions of β-galactosidase-New product opportunities ,in lactose hydrolysis,Bulletin 239,Intern. Dairy Fedration ,Brussels,pp.16-22.
25. Andrews,G.(1989).Lactulose in heated milk ,in heat-induced changes in milk (ed.P.F.Fox),Bulletin 238 , International Dairy Fedration ,Brussels,pp.45-52.
26. Booij ,C.J. (1985).Use of lactose in the pharmaceutical and chemical industry.J.Soc.Dairy Techno. ,38(4):105-109.
27. Holsinger,V.H. (1988) Lactose,in Fundamentals of Dairy Chemistry,(ed. N. P. Wong) ,Van Nostrand Reinhold, NY, pp.279-342.

28. IDF(1989) Monograph on heat-induced changes in milk ,Bulletin 238,Intern. Dairy Fedration ,Brussels.
29. Labuza,T.P. ,Reineccius ,G.A.and Monnier ,V.M.(1994)Maillard eactions in Chemistry ,Food and Health,Royal Society of Chemistry ,Cambridge.
30. Pritzwald-Stegmann,B.F.(1986)Lactose & some of its derivatives J.Soc.Dairy Techn. 39(3):91-97.
31. Tamura,Y. , Mizota,T. ,Shimamura,S. and Tomita,M. (1993) Lactulose and its applications to food and pharmaceutical industries ,in lactose hydrolysis ,Bulletin 239 ,Intern. Dairy Fedration ,Brussels,pp 43-53.
32. Thelwall,L.A.W.(1982) Recent aspects of the chemistry of lactose.J.Dairy Res.49,713-724
33. Zadow,J.G.(1984).lactose:properties & uses.J.Dairy Sci.67:2654.
34. Takamura,T. ;Chiba,T. & TejimamS. (1979)Chem. Pharm. Bull. (Tokyo),27:721.
35. Takamura,T. ;Chiba,T.& Tejima,S. (1981a)chem. Pharm. Bull. (Tokyo),29:2270.
36. Takamura,T. ;Chiba,T.& Tejima,S. (1981b)chem. Pharm. Bull. (Tokyo),29:587,1027.
37. Takamura,T. ;Chiba,T.; Ishihara,H. & Tejima,S. (1981c)chem. Pharm. Bull.(Tokyo),27:1497.
38. Takamura,T. ;Chiba,T.& Tejima,S. (1981d)chem. Pharm. Bull. (Tokyo),29:1076.
39. Fox,P.F.(1997)Advanced Dairy Chemistry ,Vol.2: lactose ,water ,salts and vitamins.Chapman and Hall ,London
40. Datta Roy,D. (1997) Fermentation of lactose by starter organisms Beverage and Food World ,24,57-58.
41. Anonymous(1982) Milchwiss. 33:314-319.
42. Mahmoud ,M.M.(1980) Diss. Abst. Inter. ,B41: 872.
43. Bilbao,J.L.C.(1981).Al;imentaria ,119:65-69.
44. Sandhu,D.K. & Waraich,MN.K. (1983),Biotech. Bioengn. ,25:797.
45. Poncher,S. & Jacob,F.H. (1981)Proc. 5th Inter. Yeast Symposium.
46. Teuber,M. & Moebus,O. (1982)Monogr. Ser,6:87.
47. Tahoun,M.K. ;El-Merhab,Z. ;Salam,A. & Youssef ,A.(1987)Biotech. Bioengen. ,XXIX: 358-360.

48. Bernstein,S. & Plant,P.E. (1977) Food Eng. Nov.,14:75-79.
49. Thiessen,V. (1982) Fettesifen Artrichn. ,84:164-169.
50. Barry,J.A. (1982).Dairy Indust. Intern. ,47:19-23.
51. Cable ,P.& Sitnai,O.(1971).Rep.No.R 2B, Div.Chem. Eng. CSIRO.
52. Setti,D. (1974),Proc. 4th Inter. Cong. Food Sci.,17:289-295.
53. Stieber,R.W. & Gerhardt,P. (1979),J.Dairy Sci.,62: 1558-1563.
54. Marriot,T.A.(1985) J.Soc. Dairy. Techn. ,38:109-114.
55. Abraham,M.J.&Srinivasan,R.A.(1979)Indian J.Food Sci. Techn.,16:9.
56. Davies,R.J. (1983)Ind. Proc. Div. ,IPD / TSO/2011.
57. Moon,N.J. & Hammond,E.G.(1978)J.Am Oil Chem. Soc. ,55: 683.
58. Somkuti,S.A. & Benerivengo,M.M. (1981).Dev. Ind. Microb. 22:557.
59. Maddon,I.S.(1980).Lett. ,2:493-496.
60. Maddon,I.S.: Gaps,J.R. & Larsen ,V.E. (1981) 9th Austral. Conf. Chem. Eng. ,New Zealand.
61. Imrie,F.K. (1974).US pat. ,3,856,170.
62. Pomar,F.T. ;Meinardi,C.A. & Gerenza,C.A. (1977),Rev. Tac. Ing. Litoral ,42:89-93.
63. Hirakeva,K.;Takakuma,R0. ;Nomura,K. ;Katoch,M. & Walanabe ,K.(1982). German ,Pat. ,3,139,397.
64. Ko,U.T. & Chipley,J.R. (1983) Appl. Environ. Microb. ,45:610-615.
65. Sandano,C.S. (1978).Noyes Data Corp. No.119 ISBN 0-9155-0728-3.
66. MacBean ,R.D. (1979)N.Z. J. Dairy Sci. Techn. ,14:113.
67. Dicrer,R.(1982)Dairy Ind. Inter. ,47:19,21.
68. Mann,E.J. (1983)Dairy Ind. Inter. ,48:11.
69. Jelen,P. (1983) Food Techn. ,37:81.
70. IDF(1993)Proceedings of the IDF workshop on lactose hydrolysis ,Bulletin 289,Intern. Dairy Fedration ,Brussels.
71. Adrian,J. (1974) World Rev. Nutr. & Dietetics ,19:71-122.

72. Hodge ,J.R. (1953)J. Agr. & Food Chem. ,1:928-943
73. Skraup,H.(1889) Manatsh.Chem. ,10:389.
74. Vasquez,I.M. ;Thiel,I.M. and Deferrari,J.O. (1973) carbohydrate Res.,26: 351.
75. Bhatt,R.S.;Hough,L.and Richardson,A.C. (1974)carboh. Res. ,32:C4-6.
76. Bhatt,R.S. ;Hough,L. and Richardson,A.C. (1977) J.Chem. Soc. Perkin,1 ;2001.
77. Haines,A.H.(1976)Adv. Carboh. Chem. Biochem. ,33:11.
78. Thiel,I.M. ;Deferrari,J. and Cadenas,R.A.(1969) ,723: 192.
79. Takeo,K. & Okano,S. (1977)Carboh. Res. ,59:379.
80. Vasquez,I.M. ;Thiel,I.M. & Deferrari,J.O. (1976)carbo. Res. ,47:241.
81. Bhatt,R.S. ;Hough,L. & Richardson,A.C. (1976) carbo. Res. ,51:272
82. Bermann,M.(1923) Ann.434:79.
83. Watters,A.J. & Hudson,C.S. (1930) J.Am. Chem. Soc. ,52: 3472.
84. Kunz,A. & Hudson,C.S. (1926) J.Am. Chem. Soc. ,48:2345.
85. Richardson,N.K. & Hudson,C.S. (1935) J.Am. Chem. Soc. ,57: 1716.
86. Chiba ,T. & Tejima,S. (1976) Chem. Pharm. Bull. (Tokyo),24: 1684.
87. Takamura,T. & Tejima,S.(1978) Chem. Pharm. Bull. (Tokyo), 26: 1117.
88. Roulleau,F.;Plusquellec,D.&Brown,E.(1983)Tetrahydron Lett., 24:719
89. Ogawa,T. & Matsui,M. (1981) Tetrahydron,37:2363.
90. Rana,S. ;Barlow,J. & Matta,K. (1981) Tetrahydron Lett.,22:5007.
91. Vasquez,I.M. ;Thiel,I.M. & Deferrari,J.O.(1973) carbo. Res. ,26:351.
92. Deferrari,J.O.;Thiel,I.M.& Cadenas,R.A. (1973)carbo. Res. ,29: 141.
93. Gros,E.G.& Deulofeu,V. (1984) J. Org. Chem. ,29:3647.
94. Piskorsha –Chleboska,A.(1973)Rocz.Chem. ,47: 49.
95. Tipson,R.S. (1953) Adv. Carboh. Chem. ,8:107.

96. Ball,D.H. & Parrish,F.W. (1968) Adv. Carboh. Chem. ,23: 233.
97. Kuzuhara,H. & Emoto,S. (1966) Agri. Biol. Chem. ,30:122.
98. Jezo,I.(1978) Chem. Zvesti. ,32: 493.
99. Richardson ,A.C. (1969) Carboh. Res. ,10:395.
100.Bhatt,R.S. ;Hough,L. & Richardson,A.C.(1976)Carboh. Res. ,49:103.
101.Edwards,R.G. ;Hough,L. ; Richardson,A.C. & Tarelli, E.(1974) Carboh. Res.,35:111.
102.Tejima,S.(1971) Carbioh. Res. ,20:123.
103.Hanessian,S. (1966)Carboh. Res. ,2:86.
104.Kini,P.W. & Dimetrijevich,S. D.(1977) J. fluo. Chem. ,10:455.
105.Heferich,B & Gootz,R. (1929) Ber. ,62:2505.
106.Skraup,Z.H. & Kremann,R. (1901)Monatsh,22: 375.
107.Hudson,C.S. & Kunz,A. (1925)J.Am. Chem. Sopc. ,47:2052.
108.Fischer,E. & Fischer,H. (1910)Ber. ,43:2521.
109.Pacsu,E.(1928)Ber. ,61:1508.
110.Fischer,E. & Armstrong,E.F. (1902)Ber. ,35:833.
111.Dick,W.E. & Weisleder,D. (1976)Carboh. Res. ,74:1912.
112.Ditmar,R. (1902)Monatsh ,23:870.
113.Smith,F. & Van Cleve,J.W.(1955) J.Am.Chem. Soc. ,77:3159.
114.Coles,H.W. ;Dodds,M.L. & Bergeim,F0.H. (1938)J.Am. Chem.Soc. ,60:1020.
115.Korbett,W.M. and Kidd,J. (1959)J.Chem. Soc. ,1594.
116.Veinberg,A.Y;Potapov,V.W.; VakalovamL.A.;Dem, Yanovic,V.M. & Somokhvalov,G.I. (1966)Zh. Obshch. Khim.,,36:31.
117.Frosch.,N.;Zellner,J. & Zak,H(1930)Monatsh,55:25.
118.Lettre,H. & Hagedorn,A. (1936)Z. physiol3. Chem. ,242:210.
119.Miescher,K. & Meystre,C. (1943)Helv. Chim. Acta, 26:224.
120.Dea,I.0C. (1969)Carboh. Res. ,11:363.
121.Helfericj ,B. & Criebel,R.(1940)Anm.,544,191.

122.Tejima,S. & Chiba,T. (1973)Chem. Pharm. Bull. (Tokyo), 21:546
123.Chung,T.G. ;Ishihara,H. & Tejima,S. (1978)Chem. Pharm. Bull. (Tokyo),26:1570.
124.Percival,E.G. (1935)J.Chem. Soc. ,648.
125.Bredereck,H. ;Hagelloch,G. & Hambsch,E. (1954)Chem. Ber.,87:35.
126.McKeown,G.G. & Hayward.L.D. (1957)Can. J. Chem. ,35:992.
127.Lindley,M.G. ;Birch,G.G. & Khan,R. (1975)Carboh. Res. ,43:360.
128.Chiba,T. ;Haga,M. & Tejima,S.(1975)Carbo. Res. ,45:11.
129.Chiba,T.;Haga,M.&Tejima,S.(1975)Chem.Pharm.Bull(Tokyo),23: 283.
130.Liptak,A. ;Jodal,I. & Nanasi ,P. (1976)Carboh. Res. ,52:17.
131.Chung,T.G. ;Ishihara,H. & Tejima,S. (1978). Chem. Pharm. Bull. (tokyo) ,26:2147.
132.Fletcher,R.G. (1963) in: methods in carbohydrate chemistry Whister ,R.L. & Wolfrom,M.L. (eds),academic press,NewYork & London.p.166.
133.Brimacombe ,J.S. ;Portsmouth,D. & Stacey,M. (1964)J.chem. Soc. ,5614.
134.Iwashige,T. & Sacki,H.(1967)Chem. Pharm. Bull ,(Tokyo),15:1803.
135.Liptak,A. ;Jodal,I. & Nanasi ,P. (1956)Carboh. Res. ,44:1.
136.Zadow,J.G. (1984),J. Dairy Sci. 67:2654-2679.
137.Burton,H.(1984) J.Dairy Res. 51:341-363.
138.Takeo,K. ;Okushio,K. ;Fukgama ,K. & Kuge,T. (1983)Carbo. Res. ,121:163.
139.Milat,M.L. & Sinay,P. (1981) Carboh. Res. ,92:183.
140.Matsuda,H.: Ishihara,H. & Tejima,S. (1979)Chem. Pharm. Bull. (Tokyo),27:2564.
141.Karrer,P. & Harlofy,J.C. (1933)Helv. Chem. Acta,16:962.
142.Montgomery,E.M. ;Richtmeyer,N.K.on,C.S. (1943) J.Am. Chem. Soc. ,65:1848.
143.Chiba,T.&Tejima,S.(1977)chem.Pharm.Bull. (Tokyo),25: 1049.

144.Beith-Halahmi,D.;Flowers,H.M. & Sharpiro,D. (1967) carboh. Res. ,5:25.
145.Baer,H.H. & Abbas,S.A. (1979)carboh. Res. ,77:117.
146.Baer,H.H. & Abbas,S.A. (198o)carboh. Res. ,84:53.
147.Thelwall,L.A. ;Hough,L. & Richardson,A.C. (1980)Brit. Pat. Appl. 2048853a.
148.Florent,J.C. & Monneret,C. (1982)Synthesis ,29.
149.Bhatt,R.S. ;Hough,L. & Richarson,C. (1975)Carboh. Res.
150.Fischer,E. & Thierfelder,H.(1894) Ber. 27:2031.
151.Rao,D.R. & Lerner,L.M.(1971)Carbohy. Res.,19:133.
152.Rao,D.R. & Lerner,L.M.(1972)Carbohy. Res.,22: 345.
153.Chiba,T. ;Haga,M. & Tejima,S.(1974)Chem. Pharm. Bull. (Tokyo) ,23:398.
154.Hanessian,S. (1966)Adv. Carboh. Chem. ,21:143.
155.Chiba,T. & Tejima,S.(1978)Chem. Pharm. Bull. (Tokyo) ,26: 3426.
156.Hough,L.;Khan,R. & Otter,B. A. (1968)in: deoxy sugars,Amer chem. Soc.,Washington,p.123.
157.Dutcher,J.D.(1963)Adv. Carboh.chem. ,18:259.
158.Gero,S.;Cleophax,J. ;Mercier,D. & Olesker,A. (1976)in: synthetic methods for carbohydrates,El khadem ,H.S. (ed),Amer chem. Soc. Symp. Series ,39, Washington, p.64.
159.Sharon,N.(1965)in: The amino sugars,Balazs,E.A. & Jeanloz,R.W. (eds)Vol. IIA,academic press,New York,p.1.
160.Rolland,N. ;Vass,G. ;Cleophax,J. ;Sepulchre,A.M. & Gero,S. (1982) Helv. Chem. Acta,65:1627.
161.Dunstan,D. & Hough,L. (1972)Carbo. Res.
162.Spinola,M. & Jeanloz,R.W. (1970) carbo. Res. 15:361.
163.Gray,G.R. (1974)Arch.biochem. biophys. ,163:426.
164.Borch,R.F. ;Bernstein,M.D. & Durst,H.D. (1971)J.Am. Chem. Soc. ,93:2897.
165.Hoagland,P.D.;pfeffer,P.E.& Valentin,K.M. (1979)carbo. Res. ,74: 145.
166.Tejima,S. ;Okamory,Y. & Haga,M. (1973) Chem. Pharm. Bull. (Tokyo),21:2538.
167.Arnarp,J. & Lonngren,J. (1981)J.chem.Soc. perkin,1:2070.

168.Lemieux,R.U. ;Abbas,S.Z. & Chung,B.Y.(1982)Can. J. Chem. ,60:58.
169.Kuhn,R. & Gauhe,A. (1962)Chem. Ber. ,95:518.
170.Yamashita,K.;Tachibana,Y.&Kobata,A.(1977)J.Biol.Chem. ,252 5408.
171.Lemieux,R.U. ;Abbas,S.Z. ; Burzynska,M.H. and Ratcliffe, R.M. (1982) Can. J. chemn. ,60:63.
172.Wood,E. & Feizi,T. (1979)Febs Lett. ,104:135.
173.Veyrieres,A. (1981) J.Chem. Soc. ,Perkin 1:1626.
174.Lloyd,K.0O. ;Kabat,E.A. & Licerio,E. (1968) Biochemistry.7:2976.
175.Kuhn,R. & Kirschenlohr,W. (1956)Ann.,600:135.
176.Okuyama,T (1958)Tohoku J. Exp. Med. ,68:313.
177.Rabinsohy,Y. ;Acher,A. J. & Shapiro,D. (1973)J. Org. Chem. ,38:202.
178.Alais,J. & Veyrieres ,A. (1981) carbohy. Res. ,93:164.
179.Lee,R.T. & Lee,Y.C. (1979) carbo. Res. ,77:270.
180.Breeze,P. (1984)New aaaaScientist ,101:18.
181.Messer,M. ;Trifonoff,E. ;Stern,W. ;Collins,J.G. & Bradbury,J.H. (1980) carbohyd. Res. ,83:327.
182.Cox,D.D. ;Metzner,E.K. & Reist.E.J. (1978) carbo. Res. ,63:139.
183.Bullio,A. & Russi,S. (1960)Tetrahedron,9:125.
184.Kuhn,R. ;Baer,H.H. & Gauhe,A. (1955) Chem. Ber. ,88:135.
185.Kuhn,R. ;Baer,H.H. & Gauhe,A. (1956) Chem. Ber. ,89:2513.
186.Kuhn,R. ;Osman,H.G. ;Hoppe-Seyler,s Z. physiol. Chem. ,303:1.
187.Pereira ,M.E. & Kabat,E.A. (1974)Biochemistry,13:3184.
188.Baer,H.H. & Abbas,S.A. (1980) carboh. Res. ,83
189.Lemieux,R.U. & Droguez,H. (1975)J.Am. chem. Soc.,97:4069.
190.Lemieux,R.U. ;Bundle,D.R. & Baker,D.A. (1975)J.Am. chem. Soc. ,97:4076.
191.Abbas,S.A.;Barlow,J.J. & Matta ,K.L. (1981)carboh. Res. ,88:51.
192.Lemieux,R.U.(1978) chem. Soc. Rev. ,7:423.

193.Ueno pharmaceutical Co. Ltd.Japanese pat. 5105461 ,1976.
194.Roller,S.D. ;Bennetto,H.P. ;Delaney,G.M. ;Mason,J.R. ;Stirling.J.L. ;Thurston ,C.F. & White ,D.R. (1983) biotech. 83:655.
195.Hurford,J.R. (1980)hn: developments in food carbohydratwe-2 ,Lee,C.K. (ed.),Appllied Sci. publ. ,London,p.327.
196.Parker,K.J. ;James,K. & Hurford,J.R. (1977)in: sucrosechemistry,Hickson,J.L.(ed),Amer.Chem.Soc.Symposium Series 41,Washington ,p.97.
197.Nishizawa,K. ;Inagaki,Y. & Mori,Z. (1974)Japanes pat. 7454524.
198.Perotti,A.(1977)Int. Flarours food addit. ,8:149.
199.Faulkner,R.N.(1977)in:sucrose chemistry,Hickson,J.L. (ed),Amer chem. Soc. Symposium series 41 ,Washington,p.176.
200.Waites ,G.M. ;Ford,W.C. ;Khan,R. & Jones ,H. F. (1981) Brit. Pat., 1595941.
201.Kim.K.(1980)UK pat. Appl. 2,037,143A.
202.Mann,E.J. (1988) Dairy Indus. Inter. ,53: 6-7.
203.Mann,E.J. (1986) Dairy Indus. Inter. ,51: 11-12.
204.Sienkieicz,T. & Riedel,C.L. (1979)Lebenson Ind. ,26:306-311.
205.Kosikowski,F.V. (1979).J.Dairy Sci.,62:1199-1160.
206.Schlottfeldt,B.A. (1980),Diss. Abst. Inter. ,B41: 879-883.
207.Maddon,I.S. & Richert,S.H. (1977) Appl. Environ. Microbiol. ,33:201-205.
208.Mann,E.J. (1987) Dairy Indus. Inter. ,52: 12-13.
209.Saal,H. (1976),Dairy Rev. ,38:10-16.
210.Schwartz,R.D.& Keller,F.A. (1982),Appl. Environ. Microbiol. ,43:117-122.
211.El-Sayad,R.M. (1982). Process for the production of pyruvic acid and citric acid.US pat. ,4,326,030.
212.Giec,A. ;Czarnecka ,I. ;Bavaniceka,B. & Skapin,J. (1978) Acta Aliment Pol. ,4:247-251.
213.Smith ,G. (2003) Dairy processing:improving quality. CRC press,London,7-11
214.Kundu,P.N. & Das,A.(1982).Biotechn. Lett. ,4:365-369.

215.Mathur ,B.N. & Shahani,K.M.(1979),J.Dairy Sci.,62:99-105.
216.Button,H. (1984) Inter. Dairy Fed. ,(157):3-15.
217.Jandal, J.M. (1999) Effect of mastitis on milk composition،production and quality.Bovine and ovine J.(20) ,20-26218-Tweedie,L. S. ;Leigh,S. & Bean,R.D. (1978)Fd. Tech. Nol.Australian ,30:57.
218.Jelen,P.(1979)J.Agr. Food Chem. ,27:658-661.
219.Jandal,J.M.(2005)Manufacture and purification of lactose from the whey.J. Tik. Unver. Agri. Sci. ,5 ,22-34.
220.Sachdeva mS. ; Bhattacharjee ,P. & Singh,S.(1998) Indian J.Dairy Sci. ,51:1-11.
221.Marshall,N.R.(1982) in Developments in dairy chemistry.Vol.1 (ed. Fox,P.0F.) Applied Sci. ,Publ. ,England.
222.Bird,J.(1996),J.Soc. Dairy Tech. ,49:16.
223.Merin,V. & Daufi,G. (1990) Lait ,20:281.
224.Modler,H.W. & Lefkovitch,L.P. (1986) J.Dairy Sci. ,69:684.
225.Parkash,S. & Jenness,R.(1967)J.Dairy Res. ,50:127.
226.Shiler,G.C. ;Kravchenko,C.F. & Ervolder,T.M. (1978) Uglish ,26:19.
227.Leviton,A. & Leightion,A.(1938) Eng. Chem. ,30:1305.
228.Khramtsov,A.G. ;Yatsenko,A.M.& Kravchenko,E.F. (1975)Dairy Sci. Abst. ,41: 2387.
229.Nikonov,T.G. ;Soskov,G.P. ;Dolnikvskii,V.I. ; Veksler,B.G. & Polyanskii,K.K. (1984) Dairy Sci.Abst. ,47:3245.
230.Singh,R.K. ;Shah,B.B. ;Nielsen,S.S. & Chambens ,T.V. (1991) J.Food Sci. ,56: 777.
231.Guu,Y.K. & Zall,R.0.(1991)Process Biochem. ,26:167.
232.Hofi,A.A. ;Rifaat,I.D. ;Salam,M.H. & Khorshid ,M.A. (1970) XVII Inter. Dairy Cong. ,IE: 446.
233.Booij,C.J.(1985) J.Soc. Dairy Tech,38:105-109.
234.Leviton,A.& Hargrove,E. (1982).Indian Engn. Chem. ,446:2651-2656.
235.Finot,P.A. ;Deutsch,R. & Bugard,E.(1981) Prog. In food & nutr. Sci. ,5:346-355.

236.Edwards,R.G. ;Hough,L. and Richardson,A.C.(1977) Carbohydrate Res. ,55:129.
237.Chen,J.P.(1989)J.Food Sci.,54:1369.
238.Adachi,S. & Patton,S.(1961)J.DairySc.,44:1275-1393.
239.Adachi,S.(1959) Inter. Dairy Cong. ,London,3:1686-1691.
240. Hurrell,R.F. & carpenter,K.J. (1975) Brit. J. Nutr. 33:189-198.
241.Klostermeyer,H. et al ,Milchwir. Forsch.,30:295.
242.Mottar,J. & Naudts,M. (1979) Lait ,59:470-488.
243.Mottar,J. et al ,(1979) Milchwissn. 34: 257-262.
244. Fanton,E. ; Gelas,J. & Horton,D. (1980) Chem. Commun. ,21.
245.Hough,L. ;Richardson,A.C. & Thelwall,L.A.W. (1979) Carboh. Res. 75:C11-12.
246.Haworth,W.N. & Leitch,G.C. (1918)J.Chem. Soc. ,113:188
247.During ,C. (1984). Fertilizers & soil in New Zealand farming.3rd edn. ,Government printer,Wellington,New Zealand.
248.DeKoning ,P.J. & Roolsen,P.J.(!982).Aspects of the formation of lysinoalanine in milk and milk products.J.Dairy Res.49:725-776.
249.Horton ,B.S.(1993).Economics of marketing lactose and lactose by products in a global trading environment ,in Bulletin 239,Intern. Dairy Fedration ,Brussels ,pp.7-9.
250.Hobman, (1984)J.Dairy Sci. ,67:2630-2654.
251.Hynd,J.(1980).Drying of whey.J. Soc. Dairy Technol. ,33,52-54.
252.Jolles,P. and Fiat,K.(1979) The carbohydrate proteins of milk glycoproteins.J. Daiy Res. ,96 ,167-191.
253.Sachdeva ,S. , Bhattacharjee ,P.P. and Singh,S. (1998)Technology of lactose manufacture.Indian J. Dairy Sci. ,51 ,1-12.
254.Tememan ,L. , Fram ,H. and Cornely ,K.W. (1954).The effect of lactose crystallization on protein stability in frozen concentrated milk.J. Dairy Sci.37,830-839.
255.Yang ,S.T. and Silva,E.M. (1995) Novel products and new technologies foruse of a familiar carbohydrate , milk lactose.J. Dairy Sci. 78 ,2541-2562.

الفصل السادس

انزيمات الحليب

انزيمات الحليب

يحتوي حليب الابقار عدد كبير من الانزيمات الذي تتولد من خلايا انسجة الغدة اللبنية، بلازما الدم أو كريات الدم البيضاء وهي من البروتينات الثانوية الموجودة في الحليب وهي مركبات عضوية متخصصة تفرز بواسطة الخلايا وتعمل كعوامل مساعدة وهي تساعد في التفاعلات الكيمياوية بدون ان يحصل لها تغير وهي فعالة بوجود بعض المواد المتخصصة وهي تلعب دوراً مهماً في تقييم نوعية الحليب وقابلية حفظه وهناك طرق شائعة لفصل وتنقية بعضها وهي تتكون من الانسجة اللبنية، صفاتها تشبه تماما للبروتينات الانبوبية الذائبة في الماء وهي تفقد نشاطها بسبب الحامض، القلوي والعوامل الاخرى الذي تسبب دنترة البروتينات وهي تصنف طبقا للتغير الكيمياوي الذي يحدث مثل الانزيمات المحللة، المختزلة، المؤكسدة او تصنف على اساس المادة الذي تعمل عليها فالذي تعمل على البروتينات هي البرتينيزات proteinases والذي تعمل على الدهون تدعى اللايبيزات lipases والذي تعمل على سكر اللاكتوز تدعى اللاكتيز lactase وليس لها أي دور في تغذية الصغار الا ان بعضها له تأثير على بعض الصفات المهمة في تكنولوجيا الالبان ويعتمد نشاطها على درجة الحرارة والاس الهيدروجيني وهناك مواد تعجل نشاط الانزيمات تعرف مساعدات الانزيم ومواد تثبط نشاطها تعرف مانعات أو مثبطات الانزيمات 0-100 ملغم/لتر، يتألف من سلسلة ببتيدية تحتوي 181 حامض اميني ترتبط بها خمسة مجاميع سكرية متعددة غير متجانسة ترتبط الى الحامض الاميني الاسبارتيك وتشكل الكربوهيدرات 45% من الجزيئة الكلية وهناك عدد من الانزيمات الذي توجد في الحليب ومصدرها الضرع وبعضها تدخل الحليب نتيجة التلوث البكتيري والانزيمات تشكل جزء قليل من بروتينات الحليب وليس لها أي دور في تغذية الصغار وهي تؤثر على بعض الصفات المهمة في تكنولوجيا الالبان، توجد في حليب الابقار حوالي 50 انزيم، بعض منها يوجد بشكل متبلور والبعض الآخر بشكل نقي وهذه الانزيمات تملك درجة حرارة واس هيدروجيني امثل لعملها ونشاطها في التفاعلات الكيمياوية لانها تملك درجة عالية من التخصص في عملها على بعض المركبات ويعتمد نشاطها على درجة الحرارة والاس الهيدروجين، اذا تعرضت الى درجة حرارة عالية فأنه يحصل لها دنترة لأنها عبارة عن بروتينات حيث تختلف الانزيمات في درجة ثباتها وتحملها للمعاملات الحرارية تسبب تفاعلات كيمياوية دون تغير ولا تستهلك اثناء التفاعل وكميات قليلة منها تعمل عمل كبير ويحتوي الحليب عدد من الانزيمات الا انها لا تدخل في وظائف الحليب الاساسية حيث تعمل على المواد الموجودة في الحليب اصلاوهي تتكون أو تتولد في الانسجة اللبنية وتدخل

الحليب خلال عملية افراز الحليب وهي تلعب دوراً مهماً لتقييم الفعاليات الحيوية في الحليب، الانزيمات الاساسية الموجودة في الحليب هي الفوسفاتيز القلوي، اللايبيز، الفوسفاتيز الحامضي، الالدوليز، الفا – اميليز، بيتا – اميليز، كاربونك انهيدريز، كاتاليز، سايتوكروم – سي ريديكتيز، ديافوريز، استيريز، الكلايكوسايدي، اللاكتيز، اللايبيز، اللايزوزيم، اللاكتوز، اللاكتوبيروكسيديز، البروتييز، الرودونيز، الرايبونيوكليز، سلفاهايدريل ريديكتيز والزانثين اوكسيديز وهذه الانزيمات تعتمد على عملها على مكونات الحليب ودورها الفسيولوجي وارتباطها مع مكونات الحليب المختلفة ويمكن تقسيمها الى:

1. الانزيمات المحللة وهي تتضمن اللايبيزات، الاستيريزات، والبروتيزات.
2. الانزيمات الذي تملك اهمية فسيولوجية مثل الكاتاليز واللايزوزيم.
3. الانزيمات المرتبطة مع الجزيئات الميكروسومالية في الحليب مثل الفوسفاتيز القلوي، الزانثين اوكسيديز والسايتوكروم – سي ريديكتيز.
4. الانزيمات الذي لا تملك دور معروف مثل الرايبونيوكليز، رودامينيز وكاربونك انهيدريز.

علاقة الانزيمات ببعض العوامل

1. **علاقة الانزيمات بالبكتريا المرضية:** الانزيمات الموجودة في الحليب حساسة للحرارة، فأن وجود بعض الانزيمات في الحليب له دور مهم بالمعاملات الحرارية للحليب مثل نشاط انزيم الفوسفاتيز القلوي في الحليب الذي يعتبر كدليل لقياس كفاءة البسترة لأن درجة الموت الحراري لبكتريا السل Mycobacterium tuberculosis وايقاف نشاط تلك الانزيمات تكون متماثله تماما لان نشاط الانزيم يعتبر كدليل لوجود بكتريا السل في الحليب.
2. **علاقة الانزيمات بتلف الدهن:** معظم الانزيمات في الحليب تعمل كمواد لعمل الانزيمات الموجودة في الحليب مثل اللايبيز الذي ينتج تزنخ تحليلي بسبب تلف الدهن، الزبد والمنتجات الاخرى الحاوية على الدهن.
3. **علاقة الانزيمات بمرض التهاب الضرع:** زيادة محتوى estearaseA والكاتاليز له علاقة بمرض التهاب الضرع لأن محتوى الكريات البيضاء للحليب لها علاقة مع محتوى الكاتاليز في الحليب.
4. **علاقة الانزيمات مع عيوب الطعم:** الدور التطبيقي لانزيم زانثين اوكسيديز في التحليل الاوكسيدي لمنتجات الالبان الناتجة في عيوب الطعم.

5. **علاقة الانزيمات بنشاط البكتريا:** اللايزوزيم له أهمية مانعة وحيوية وبكتيرية ومرتبط مع الحفظ للحليب.
6. **علاقة الانزيمات مع قابلية ثبات مستحلب الدهن:** الرايبونيوكليز له تاثير على قابلية ثبات مستحلب الدهن لانه مرتبط مع مكونات غلاف حبيبة الدهن، فأن انزيمات الحليب لها دور فسيولوجي وارتباطها مع مكونات الحليب المختلفة بالرغم من بعض المشاكل بسبب علاقتها مع عمليات التصنيع مثل انزيم اللايبيز المسؤول عن انتاج تزنخ تحليلي لدهن الحليب في الحليب ومشتقاته.

ومن التطبيقات الاساسية للانزيمات الطبيعية أو الخارجية هي المنفحة واللايبيزات في انتاج الجبن وبيتا- كالاكتوسايديز لتحوير اللاكتوز واللايبيزات لتحلل دهن الحليب [14].

الانزيمات الطبيعية في الحليب

هناك اكثر من 60 انزيما طبيعيا في حليب الابقار الطازج وهي ليس لها دور فسيولوجي في الحليب وهي ناتجة عن ثلاث مصادر أساسية هي:

أ. الدم عن طريق اغشية الخلايا اللبنية.
ب. سايتوبلازم الخلية الافرازية بعضها مرتبط مع غلاف حبيبة دهن الحليب.
ج. الطبقة الخارجية من غلاف حبيبة دهن الحليب مشتقة من غلاف الخلية الافرازية والذي مصدرها اغشية كولجي ويكون الحليب خالي من المواد الذي تعمل عليها العديد من الانزيمات.

الاهمية التكنولوجية للانزيمات

1. **تلف الحليب:** انزيمات اللايبيزات، البروتيزات، الفوسفاتيزات، الزانثين اوكسيديز.
2. **حفظ الحليب:** مثل سلفاهيدريل اوكسيديز، superoxide dismutase.
3. **ادلة للتاريخ الحراري للحليب:** مثل الفوسفاتيز القلوي، كاما- كلوتاميل ترانزببتيديز واللاكتوبيروكسيديز.
4. **ادلة لالتهاب الضرع:** مثل الكاتاليز، N-acetyl-β-D-glucosaminidase، الفوسفاتيز الحامضي حيث يزداد تركيزها عند الاصابة بمرض التهاب الضرع.

5. **النشاط المضاد للبكتريا:** اللايزوزيم، اللاكتوبيروكسيديز والذي يستعمل في البسترة الباردة للحليب في نظام

lactoperoxidase:H_2O_2:thiocyante ,
lactoperoxidase:methanol:onion extract,
lactoperoxidase: methanol:garlic extract

كمصادر تجارية للانزيمات مثل الرايبونيوكليز واللاكتوبيروكسيديز.

بعض الانزيمات الطبيعية في الحليب مثل اللاكتوبيروكسيديز ليس لها تأثيرات مفيدة على الصفات التغذوية والحسية للحليب وتحطيمها بالحرارة واحد من الاهداف للعديد من عمليات تصنيع منتجات الالبان جدول –145).

جدول (145) الانزيمات الطبيعية المهمة في الحليب

الانزيم	التفاعل	الاهمية
اللايبيز	$TG+H_2O \rightarrow FA + Glycerol$	الطعوم الغريبة
البروتينيز(البلازمين)	تحلل الاواصر الببتيدية	تقليل قابلية الثبات
الكاتاليز	$2H_2O_2 \rightarrow O_2 + 2H_2O$	دليل التهاب الضرع
اللايزوزيم	تحلل السكريات المخاطية	
زانثين اوكسيديز	$RCHO+H_2O+O_2 \rightarrow acid+H_2O_2$	مولد للاكسدة
سلفاهيدريل اوكسيديز	$2RSH+O_2 \rightarrow RSSR + H_2O_2$	الطعم المطبوخ
Superoxide dismutase	$2O_2^- + 2H^+ \rightarrow H_2O_2 + O_2$	مضاد للاكسدة
لاكتوبيروكسيديز	$H_2O_2 + AH_2 \rightarrow 2H_2O + A$	دليل للبسترة
فوسفاتيز قلوي	تحلل استرات حامض الفسفوريك	دليل البسترة
فوسفاتيز حامضي	تحلل استرات حامض الفسفوريك	اختزال قابلية الثبات الحراري

العوامل المؤثرة على نشاط الانزيمات

هناك بعض المعاملات الذي تحفز نشاط الانزيمات ومعظم المعاملات الفيرياوية والكيمياوية مثل الحرارة، الضوء، الاشعاع، مكونات الحليب والمواد الكيمياوية الذي لها تأثير على نشاط الانزيمات.

1. **تنشيط الانزيم:** تجنيس الحليب، تحريك الحليب وتغيرات درجـــات الحرارة كالتبريد الى درجة 5م ثم التسخين الى30م والتبريد الى5م تنشط الانزيم، بعض معاملات التنشيط لا تؤثر على الانزيم فهي اما تسهل تحرير الانزيم في حبيبات الكيزين او تحفز ادمصاص الانزيم على سطح حبيبة الدهن أو تغير من غلاف حبيبة الدهن وتختلف الانزيمات في تكوين معقد الانزيم – المادة الاساس، لايبيز البلازما مسؤول عن تحلل الدهن المحفز والذي يحتاج الى تبريد لنشاطه بينما لايبيز الغلاف مسؤول عن تحلل الدهن تلقائيا ويحتاج الى تبريد لنشاطه اما لايبيز البلازما فهو مسؤول عن تحلل الدهن المحفز والذي يحتاج الى تجنبي وتحريك وتغيرات في درجات الحرارة والتنشيط، يحفز نشاط الانزيم بواسطة عمليات التصنيع المختلفة مثل التجنيس، التحريك، تكوين الرغوة ويحفز نشاط انزيم لايبيز البلازما الذي يؤدي الى تحليل مائي للدهن بينما التبريد يحفز لايبيز الغلاف أي ان بعض المعاملات المنشطة تكون اساسية قبل ان يرتبط الانزيم على حبيبة الدهن.
2. **التثبيط الحراري:** هناك تاثير مثبط للحرارة على لايبيز الحليب ويحصل تثبيط انزيم اللايبيز في الحليب المجنس والمسخن الى درجة حرارة 131 ف أي 25م\20 دقيقة وسرعة التفاعلات الانزيمية تزيد مع ارتفاع درجة الحرارة بين 5-40م الا ان درجة الحرارة اكثر من 50-60م يحصل تلف غير عكسي بسبب الطبيعة البروتينية، درجة حرارة البسترة 63م\30 دقيقة تحطم نشاط الانزيم ويحصل التزنخ خلال فصل الصيف او تناول العلف الاخضر، ويحدث التثبيط الحراري للانزيم بين 45، 70م، بعض المعاملات الحرارية المختلفة مثل التبريد الى درجة 5م ثم تسخين الى درجة 30م ثم تبريد الى 5م لا تساعد على نشاط الانزيم بل تسهل من مهاجمته لحبيبة الدهن وقد تفقد الانزيمات نشاطها عند تعرضها للعوامل والمعاملات التالية مثل الخزن، المعاملات الحرارية، التعرض لضوء الشمس، بيروكسيد الهيدروجين، النحاس، الفورمالديهايد، التربسين، فأن تلك المعاملات تؤدي الى نقص في نشاط الانزيمات تثبيط انزيم اللايبيز يزيد من قابلية الحفظ للحليب الخام بدرجة حرارة الغرفة لغاية 6-8 ساعات للسيطرة على التحلل التزنخي للحليب بسبب تحلل الدهن مائيا Lipolysis، التباين الطبيعي في مستويات الاحماض الدهنية الحرة في الحليب الاعتيادي وحساسية الحليب الاعتيادي الى تحلل الدهن مائيا بسبب التباين في مستوى مصل الدم في الحليب ويمكن تثبيط تحلل الدهن مائيا باستعمال بروتيوز – بيتون ويملك الحليب عوامل تثبيط تحلل الدهن مائيا وتعتمد درجة تحلل الدهن مائيا على التداخل بين العوامل المختلفة وخلط الحليب الحاوي انزيم لايبيز الفعال تلقائيا

ويعمل البروتيوز– ببتون على خفض تحلل الدهـــن مائيا الى 33-75% ويحصل تثبيط تحلل الدهن مائيا باضافة اقل من0,5 ملغم/مل ويزداد تحلل الدهن مائيا باضافة الهيبارين ويمكن منع تحلل الدهن مائيا في الحليب المبستر المجنس بواسطة العامله الحرارية لمدة 16 ثانية بدرجة 76م ولايمكن ملاحظة أي نشاط لانزيم اللايبيز بعد البسترة.

3. **الضوء:** تعريض الحليب لضوء الشمس واي مصـــدر ضوئي اخر الذي تقلل من نشاط انزيم اللايبيز من 20-80% وهو حساس للاشعة الزرقاء من الضوء المرئي.
4. **اشعة كاما:** يقل نشاط انزيم اللايبيز بمقدار70% عندما يتعرض للاشعاع.
5. **التعتيقaging:** يحصل انخفاض سريع في نشاط انزيم اللايبيز في الحليب الخام خلال الخـــزن وفي درجة حرارة الثلاجة يحصل فقد في نشاط الانزيم بسبب اكسدته او بواسطة الاوكسجين الذائب وخاصة بوجود النحاس ويحصل تحطيم الانزيم خلال الخزن.
6. **تأثير المواد الكيمياوية:** الانزيم حساس تجاه المعادن الثقيله كالنحاس والكوبالت والنيكل اكثـــر تثبيط لنشاط الانزيم من الحديد والكروم والمنغنيز أو الفضـــة ومع ان الحديد والنحاس لها تأثير مثبط تجاه لايبيز الحليب الا انها تزيد من قابلية الثبات الحراري للانزيم وكذلك املاح كلوريد الصوديوم، كلوريد الزنك، كبريتات المغنيسيوم وكلوريد المغنيسيوم وسيانيد البوتاسيوم الذي تثبط الانزيم بينما السترات والخلات والفثالات لها تأثير على نشاط الانزيم أيضا، البورات والباربتيوريك ليس لها أي تأثير بينما البيريدين والانيلين ليس لها تأثير مثبط على الانزيم، تداخل الفورمالديهايد مع انزيم لايبيز الحليب يسبب تثبيطة ويعتمد المثبط على اضافة الفورمالديهايد وهو يسبب تثبيط، كل الاملاح تثبط الانزيم، عدد من الانزيمات تكون فعاله ما لم توجد بعض الايونات الموجبة مثل المغنيسيوم، الكالسيوم، المنغنيز، الزنك، الصوديوم والبوتاسيوم فهذه الايونات بعض الاحيان ترتبط الى الانزيم الا بحالات اخرى ترتبط مع المادة الذي يعمل عليها بينما الايونات السالبة تكون فعالة في زيادة نشاط الانزيم مثل الكلوريد الذي يزيد من نشاط الاميليز ولكن تركيز الايونات له تاثير على نشاط الانزيم.
7. **مكونات الحليب:** دهن الحليب والمواد الصلبة لها تأثير وقائـــي على قابلية الثبات الحراري للانزيم، المواد الصلبة اللادهنية تثبط نشاط الانزيم بسبب امتصاصه ويمـــكن تثبيط نشاط الانزيم بواسطة كيزين هامرستين، الكيزين الحامض، الفا – كيزين، الفا – اس– كيـــزيـــن، بيتـــا– كيـــزين ، كامـــا– كيـــزين، الفـــا لاكتـــالبيومين وبيتـــا لاكتوكلوبيولين ومن ناحية اخرى فان كابا– كيزين، لاكتالبيومين، الكلوبيولينات

الكاذبة والكلوبيولينات الحقيقية تنشط الانزيم الى درجات مختلفة، الاملاح مثل هيدروكسيد المغنيسيوم وكلوريد المغنيسيوم وكبريتات المغنيسيوم وكلوريد الكالسيوم وهيدروكسيد الكالسيوم لها تاثير مثبط للانزيم ويعتمد لايبيز الحليب على تركيب حبيبة الكيزين حيث يحصل تفكك وارتباط اللايبيز من كابا- كيزين والتفكك ناتج عن تأثير المنفحة وكذلك الانجماد، الفوسفولبيدات تخفض التحليل المائي للدهن في الحليب بينما السيربروسيدات ليست لها تأثير مثبط على التحليل المائي للدهن، النشاط مرتبط مع اجزاء بروتين المصل ويكون الانزيم متخصص لمواقع الاحماض الدهنية في جزيئة الكلسيرول والنشاط النسبي تجاه الكلسيريدات الثلاثية يختلف ويتناسب عكسيا مع طول السلسلة للاحماض الدهنية في الكلسيريدات الثلاثية ويمكن تثبيط لايبيزات الحليب لغاية 70% بواسطة معاملة الحليب الخام بالايودين غير العضوية الحرة في محلول ايوديد البوتاسيوم بتركيز 8 ميكرومول.

8. **طاقة الأكسدة والاختزال:** الانزيمات تكون حساسة جدا لطاقة الاكسدة والاختزال بسبب وجود مجاميع متاكسدة في الجزيئة مثل مجموعة السلفاهيدريل حيث توجد اثنان من مجموعة السلفاهيدريل لكل جزيئة، فان كابا- كيزين، الفا كلوبيولين، البيومين مصل الدم تحفز نشاط الانزيم بينما الفا لاكتالبيومين، بيتالاكتوكلوبيولين، الفا – كيزين، بيتا – كيزين وكاما – كيزين تثبط نشاط الانزيم، اللاكتوز لا يؤثر على نشاطة

9. **المثبطات الانزيمية:** يثبط نشاط الانزيم بواسطة بعض المواد بسبب تفاعلها مع الانزيم او المادة الذي يعمل عليها.

10. **المادة الاساس:** تتركز الانزيمات حول التصاقها طبيعيا بالمادة الاساس الذي يعمل عليها الانزيم الموجود في حبيبة دهن الحليب لان الدهن في الحليب يحتوي نسبة مرتفعة نسبيا من الاحماض الدهنية قصيرة السلسلة والطيارة وفعالية التحليل المائي للدهن في الحليب ينتج طعوم غير مرغوب بها في الحليب السائل والقشطة الا انها تكون مرغوبة في بعض انواع الاجبان.

11. **تأثير مرض التهاب الضرع:** يزداد محتوى عدد من الانزيمات في الحليب المصاب (جدول –146) ولم يكن واضحاً تأثير كل الانزيمات المرتفعة على الحليب ونوعيته الا ان الارتفاع في محتوى انزيم اللايبيز والبروتيز وبعض انزيمات الأكسدة والذي يمكن ان تؤدي الى حدوث مشاكل في زيادة اللبيدات والبروتينات بالاضافة الى عيوب الطعم في الحليب ومنتجاته الذي يزداد نشاط انزيم اللايبيز في الحليب المصاب ويزداد محتوى انزيم الكاتاليز في الحليب المصاب والذي يعتبر كدليل لنوعية الحليب كما لوحظت

فروقات معنوية في تركيز انزيم الزانثين اوكسيديز في الحليب جدول (146) التغير في مستويات الانزيمات في الحليب المصاب.

الانزيم	حليب اعتيادي	حليب مصاب
كاتاليز % لانتاج O_2 ميكرومول O_2\ دقيقة \ مل	اقل من 20 0.08	اكثر من 40 1.84
لاكتيت ديهايدروجينيز وحدة \ مل	300- 500	لغاية 5525
كلوتاميت اوكزالوالخلات ترانزامينيز وحدة \ مل	4	2.8
فوسفاتيز قاعدي وحدة \ مل	191	712
زانثين اوكسيديز	1.9 – 12.0	3.8-5.6
اللايبيز	1.5 – 4.0	1.7-3.9
كاربوكسيل اوكسيديز	0.004	0.15
اريل استيريز	0.03 – 0.3	0.5 – 2.0
لايزوزيم ميكرومول \ مل	صفر	100.0-300.0
نتروجين استيل كلوكوز اميديز	0.02	0.12
بيتا – كلوكيورونيديز	0.01	0.04
الفا مانوسايديز	0.04	0.05
اريل سلفاتيز	0.005	0.04

الطازج وغلاف حبيبة الدهن للحليب المصاب كما يزداد محتوىانزيم N-acetyl-β-D-glycosaminidase في ارباع الضرع المصاب مع زيادة عدد الخلايا الجسدية كما لوحظ تاثير مرض التهاب الضرع على lactate dehydrogenase في الحليب والذي يزداد محتواة 18 ضعفا عند الاصابة كما يحصل ارتفاع محتوى انزيم. glutamate oxaloacetate transaminase , carboxyl esterase,aryl esterase,alkaline phosphatase,β-glucuronidase مع انخفاض محتوي الفوسفاتيز الحامضي عند الاصابة بمرض التهاب الضرع.

تركيز وتنقية الانزيم

عند فصل الكيزينات بالطرد المركزي، فإن lipase A في الراسب الذي يملك اس هيدروجيني حوالي 8,6 وانزيم lipase B في الراشح الذي يملك اس هيدروجيني 7. اللايبيز A يرتبط مع الكيزين والذي يكون خارج الكيزين عند الطرد المركزي.

تقدير نشاط الانزيم

هناك عدة عوامل لتقدير فعالية الانزيم ومنها طريقة تسحيح الاحماض الدهنية الطيارة وطرق أخرى تتضمن استعمال الاستر كمادة يعمل عليها الانزيم الذي عند تحليلها تنتج مركبات ملونه ولاتزال طرق اخرى تعتمد على قوة اختزال الشد السطحي للوسط بواسطة الاحماض الدهنية الطيارة او الكلسيريدات الثنائية او الاحادية، وهناك طرق تقدير كمية تحليل دهن الحليب بواسطة انزيم اللايبيز ومن افضل تلك الطرق هي التسحيح المباشر للاحماض الدهنية الطيارة ومن الطرق الاخرى هي طريقة سليكا جل، موجونير، الاس الهيدروجيني والطرق اللونية.

اللايبيزات Lipases والاستيريزات Esterases

أ. **اللايبيزات:** اكتشف اللايبيز لاول مرة عام 1909 من قبل Maasz وهي الانزيمات الذي تحفز تطور التزنخ التحليلي في الحليب اللايبيزات هي مجموعة مهمة من الانزيمات لانها ترتبط مع ايض الدهن والذي تنتج طعم متزنخ غير مرغوب في الحليب وهو اساسي لتطوير الطعوم الغريبة في بعض الاجبان وهي انزيمات مسؤوله عن التحلل التحفيزي للكلسيريدات المتعادله مع تحرير الاحماض الدهنية الحرة من الكلسيريدات الثلاثية مما تسبب الطعم غير المرغوب ونشاط اللايبيزات هو احد الاسباب الاساسية للتحلل التزنخي حيث يتحرر حامض البيوتريك، الكابروييك، الكابريليك والكابريك والليوريك من الكلسيريدات لدهن الحليب بواسطة لايبيزات الحليب المرتبطة مع النكهة والرائحة في الحليب، التطبيق الاساسي لانزيمات اللايبيزات في تكنولوجيا الالبان هو في صناعة الجبن وخاصة الانواع الصلبة وصفات الطعم لتلك الاجبان بسبب الاحماض الدهنية قصيرة السلسلة الناتجة عن فعل انزيمات اللايبيزات في المنفحة التجارية المستعملة في الصناعة والمنفحة المحضرة من المعدة الرابعة للعجول الرضيعة والحملان أو الجدايا المذبوحة بعد الرضاعة وهي تلعب دوراً مهماً في انضاج الجبن ودورة في التزنخ التحليلي

الذي يجعل الحليب السائل ومنتجاته غير مرغوبة بسبب تحلل دهن الحليب مائيا، وتحلل الدهون الى احماض دهنية وكلسيرول وبسبب التزنخ البيوتريكي للزبد وتزنخ حامضي للدهن والزيت ويزداد نشاط انزيمات اللايبيز خلال عمليات تصنيع الحليب كالتجنيس، التحريك وخلال الخزن الذي ينتج طعم زنخ غير مرغوب وهو كذلك مسؤول عن التغيرات في الصفات السطحية مثل الشد السطحي والتغيرات المرغوبة في الجبن حيث يسبب تطور الطعم الزنخ في الحليب عند التجنيس.

توزيع اللايبيزات في الحليب: يحتوي الحليب على انزيم اللايبيز الذي يكون اما لايبيز بروتيني دهني lipoprotein lipse ولايبيز حقيقي، الانزيم البروتيني يحتاج وجود مصل الدم كمرافق لنشاطه ويرتبط انزيم اللايبيز مع الكيزين، الحليب الغني في الكيزين يحتوي تركيز مرتفع من نشاط الانزيم ويحتوي حليب الابقار نوعين من انزيمات اللايبيز احدهما membrane lipase الذي يمتص غلاف حبيبة الدهن في الحليب والاخر plasma lipase الذي يكون مرتبط مع الكيزين وهناك لايبيز تلقائي ومحفز كما لوحظ وجود لايبيز في الخلايا الجسدية يختلف عن لايبيز الحليب الفرز ولوحظ وجود لايبيز حامضي acid lipase في الحليب الاضافة الى ذلك هناك lipoprotein lipase في الحليب والذي يعمل على الكلسيريدات الثلاثية ويحلل الدهون الذي تكون بشكل بروتينات دهنية فقط والذي يوجد في الحليب الفرز فقط ووظيفته الاساسية تحرير الاحماض الدهنية من البروتينات الكربوهيدراتية ويحتوي مصل الدم بعض العوامل المساعدة للانزيم ومحتواه في حليب الابقار 2 ملغم\لتر ويرتبط الى حبيبة الكيزين ولا يهاجم الكلسيريدات لحبيبة الكيزين ما لم يتلف الغلاف بواسطة التجنيس ويمكن فصله من الحليب الفرز للابقار والجاموس باستعمال الكروماتوكرافيا ويوجد لايبيز الغلاف بتركيز مرتفع في الحليب من الابقار في نهاية مرحلة الحلب او الذي يعتمد على العلف الجاف ويحتوي الكيزين المعزول بالطرد المركزي للحليب الفرز بسرعة 50000 دورة بالدقيقة ضعف نشاط اللايبيز في كيزين التحميض وهو يرتبط مع الفا – كيزين، انزيم لايبيز البروتين الدهني غير متخصص له القدرة على تحلل الكلسيريدات الثلاثية طويلة السلسلة، الفوسفولبيدات، البيوترين الثلاثي، الاسترات الصناعية مثل بارا نتروفنيل بيوتريت والكلسيريدات الاحادية. لدرجات الحرارة المختلفة (5، 30، 37 و50م)، البسترة (71م\15 ثانية)، الغليان (100م)، التحريك (5، 10 دقيقة)، التغيرات في الاس الهيدروجيني (الحامضي، المتعادل والقلوي) وبعض المواد الكيمياوية (كبريتات النحاس، نترات الفضة، نترات

الرصاص، وكلوريد الصوديوم) تأثير على نشاط انزيم اللايبيـــز في حليب الابقار، الجـاموس والماعز.

ب. **الاستيريزات**: وهي الانزيمات الذي تعمل على المواد الذائبة بدلا مـن المـواد المسـتحلبة ويمكن تقسيمها الى انواع مميزة على اساس تخصص المادة الاساس الـذي تعمـل عليهـا وحساسيتها تجاه المثبطات ومن الانواع الرئيسية المعروفة في حليب الابقار هي:

1. الاستيريزات العطرية arylesterases (EC 3.1.1.2)
2. استيريزات الكولين cholineesterases(EC 3.1.1.7 / 3.1.1.8)
3. استيريزات الكربوكسيل carboxylesterases(EC 3.1.1.1)
4. استيريزات الخلات acetylesterases(EC 3.1.1.6)

هنـاك ثـلاث انزيمـات مـن الاسـتيريزات الموجـودة في الحليـب هـــــي A,B,C اما الاستيريزات فهـي الانزيمـات الـذي لهـا القـدرة على تحليـل الاسـترات الاليفاتيـة والعطريـة والكحولات المختلفة وليس استرات الكولين وهـي حساسة تجاه الفوسفات العضوية.

A-type carboxylic ester hydrolases (aryl :esteraseA (EC esterase) 3.1.1.2) الاستيريز العطري Aryl esterase الذي يحلل الاسـترات العطرية مثل خلات الفنيل وبسرعة اكثـر مـن البيوتريـت فنيـل والاسـتيريز الاليفـاتي الـذي يقـــاوم المركبات الفوسـفاتية العضوية وهو ذو تأثير قليل على البيوترين الثلاثـي ولايثـبط بواسطة الفوسفات العضوية.

B-type esterases(glycerol tricarboxyl :B esterase carboxylglycerol ester)esterases,aliphatic esterases ,lipases EC 3.1.1.3) hydrolase) الذي يحلل الاسترات العطرية والاليفاتية ولـيس اسـترات الكـولين وهـو يشـبه اللايبيـــز في تحـــلل دهـن الحليـب والكلسـيريدات الاخـرى وهـي حساسـة تجـاه الفوسـفات العضويـة وليس serine وهو اكثر فعالية تجـاه الاسـترات الاليفاتيـة ويـبين بعـض النشـاط على الاسترات العطرية ويثبط بواسطة الفوسفات العضوية.

C-type esterases (cholineesterase,EC 3.1.1.7) :esteraseC الذي يشقق استرات الكولين اكثر من الاسترات الاليفاتية والعطرية والحسـاس الى الفوسـفات العضـــوية و eserine ومحتوى الاستيـــريزات C,A مرتفع في اللبأ بينما B مرتفع في

الحليب المصاب بمرض التهاب الضرع ونشاط A في الحليب له علاقة بمرض التهاب الضرع حيث انesteraseB في الحليب الذي يشبه لايبيز الحليب بخصوص تحلل الدهن وهو اكثر فعالية على استرات الكولين الا انه يحلل بعض الاسترات العطرية والاليفاتية ببطء وهو يثبط بواسطة الفوسفات العضوية، في الحليب الاعتيادي نسبة نشاط الاستيريزات C:B:A هي حوالي 3: 10:1 الا ان مستوى esterase A يزداد عند الاصابة بمرض التهاب الضرع والاشكال الاخرى اقل اهمية من الناحية التكنولوجية في الحليب اللايبيزات تحلل اواصر الاستر في الاسترات المؤسترة وبعضها ذات نشاط محدود على الاسترات الذائبة وهي تنشط بواسطة البيومين مصل الدم وايون الكالسيوم الذي يرتبط الاحماض الدهنية الحرة ويحدث تحلل الدهن مائيا lipolysisلان اكثر من 90% من اللايبيز مرتبط مع حبيبات الكيزين بينما الكلسيريدات الثلاثية الذي يعمل عليها الانزيم تحيط حبيبات الدهن وعندما يتلف الغلاف يتحلل الدهن مائيا بسرعة مما يسبب تزنخ تحليلي، فصل اللايبيز لاول مرة من الحليب الفرز والانزيم فعال في اس هيدروجيني 9,2 وبدرجة37م هو انزيم سيرين الذي يثبط بالفوسفات العضوية وLPL, lipoprotein lipase ينشط بواسطة البروتين الدهني وهو لايبيز طبيعي في الحليب ويحتوي حليب الامbile salts –activated lipase الذي يكون مسؤول عن ايض اللبيدات لان نشاط لايبيز البنكرياس محدود وهو لايوجد في حليب الابقار والحليب من الحيوانات اللبونه الاخرى ويكون الانزيم فعال فقط عند تلف غلاف حبيبة دهن الحليب بواسطة التحريك، التجنيس، تغيرات درجات الحرارة، بعض الابقار الفردية تنتج حليب زنخ تلقائيا بدون تحريك، التزنخ التلقائي بسبب لايبيز الغلاف membrane lipase المرتبط مع غلاف حبيبة الدهن واللايبيز مسؤول عن التزنخ التلقائي يليه تنشيط بواسطة البروتينات الدهنية من مصل الدم، الحليب الاعتيادي يصبح زنخ تلقائيا عند اضافة مصل الدم ويحتوي الحليب التلقائي مستوى عالي من مصل، التباينات الطبيعية في مستويات الاحماض الدهنية الحجرة في الحليب الاعتيادي وقابلية الحليب الاعتيادي وحساسيته تجاة التحلل المائي للدهن بسبب التباينات في مستوى مصل الدم في الحليب.

أهمية اللايبيز: وهو من اكثلر الانزيمات اهمية تكنولوجية في الحليب لانه يلعب دور مهم في انضاج الجبن وهو مسؤول عن التزنخ التحليلي الذي يجعل الحليب السائل ومنتجاته غير مستساغ وغير مرغوب وتحلل الدهن مائيا في الحليبوهو فعال بعد تحطيم غلاف حبيبة الدهن في الحليب.

الكاتاليز Catalase

عرف الانزيم لاول مرة عام 1907 ويعتبر من الانزيمات الموجودة طبيعيا في الحليب وهو احد الانزيمات الموجودة في الحليب الذي يحفز تحليل بيروكسيد الهيدروجين الى اوكسجين وماء وان 70% من كاتاليز الحليب موجود في الحليب الفرز وتملك القشطة نشاط متخصص مرتفع وهو بروتين يحتوي حديد – هيم وتكون الحبيبات الذي يحل عليها من الحليب الخض عند الطرد المركزي بسرعة 10000ج من المصادر الغنية بالانزيم حيث يمكن تنقية من الحليب الفرز وهو بروتين هيمي ذو وزن جزيئي 200 كيلو دالتون ونقطة تعادل كهربائي5,5 وهو ثابت بين اس هيدروجيني 5 و10 الا انه يفقد نشاطة بسرعة خارج هذا المدى، تسخين الحليب بدرجة 70م لمدة 1 ساعة يسبب نشاطة كليا ويمكن تثبيطة بواسطة ايونات الزئبقيك، الحديدور، النحاسيك، القصديروز، السيانيد والنترات ويختلف نشاطة في الحليب مع اختلاف السلاله ومرض التهاب الضرع وهو يعمل كمولد لاكسدة اللبيدات بسبب وجود الحديد ويختلف تركيز الانزيم مع تركيز البكتريا وعدد كريات الدم البيضاء leucocytes في الحليب وهناك نشاط مرتفع لانزيمات الكاتاليز، الالدوليز aldolase والزانثين اوكسيديز Xanthine oxidase والفوسفاتيز في الجزء الدهني من الحليب ووجوده في الحليب كوسيله للكشف عن الحليب المصاب بمرض التهاب الضرع ويعمل الانزيم على تحليل بيروكسيد الهيدروجين الى اوكسجين ولا يحتاج الكاتاليز الى واهب هيدروجين كما هو الحال في انزيم البيروكسيديز ويزداد تركيزه في الحليب في بداية موسم الحليب أي في اللبأ كما يزداد في نهاية موسم الحليب ويتوقف التركيز على نوع الحيوان والتغذية وموسم الحلب كما يزداد تركيزه في الحليب المصاب بمرض التهاب الضرع وذلك نتيجة لزيادة عدد الخلايا البيضاء والخلايا البكتيرية الذي تعتبر مصدر اساس له ويوجد بكميات قليلة في الحليب الطازج الا انه تزداد كميته مع التلوث، يتحطم بدرجة 90 – 120م\20-25 دقيقة ووجوده يعتمد على الظروف الفسيولوجية للحيوان، الحليب الاعتيادي يحتوي كمية كافية منه لتحرير 5-20 مل اوكسجين لكل 100 مل من الحليب في 2 ساعة وبدرجة 25م، يختلف محتوى الانزيم في حليب الابقار مع عدد الخلايا الجسدية وهي ما تقيس نشاطه في الحليب والذي تستعمل للكشف عن الاصابة بمرض التهاب الضرع ويوجد في القشطة والحليب الفرز وهو مرتبط مع مواد الغلاف ولا يوجد بشكل نقي وتركيبه الكيمياوي غير معروف حيث يمكن قياس نشاط الانزيم في الحليب تركيزه من تقدير طول عمود الغاز الناتج من تحليل بيروكسيد الهيدروجين المضاف للحليب ويعتبر اختبار الكاتاليز من الاختبارات التي يمكن الاعتماد عليها للكشف عن الاصابة بمرض التهاب الضرع

ويمكن تقديرة بالتسحيح لبيروكسيد الهيدروجين المتبقي بعد مضي وقت قصير من بدء التفاعل، ويتم تقدير قياسه بإضافة محلول اليود الذي يتأكسد الى يوديد بواسطة بيروكسيد الهيدروجين ثم معايرة اليود بواسطة الثايوكبريتات ولا يمكن تنقية الانزيم في الحليب لانه يوجد بكمية قليلة جدا خلال الفرز حيث يتوزع على القشطة وطين الفراز وهناك ما يدل بانه يحمل بواسطة حبيبات دهن الحليب ويكون نشاط الانزيم في مدى واسع من الاس الهيدروجيني وهو بروتين هيمي ذو وزن جزيئي200 كيلودالتون ونقطة تعادل كهربائي 5,5 وهو ثابت بين اس هيدروجيني من 5 الى 10 ويفقد نشاطه خارج هذا المدى وتسخين الحليب بدرجة 70م\1 ساعة يسبب تثبيط كامل وهو يثبط بواسطة ايونات الزئبقيك، الحديدوز، النحاسيك، القصديروز، السيانيد والنترات ويختلف النشاط مع العلف ومرحلة الحلب والاصابة بمرض التهاب الضرع وهو يعمل كدليل للاصابة بمرض التهاب الضرع وعامل اكسدة للبيدات.

انزيم اللاكتوبيروكسيديز Lactoperoxidase

عرف في الحليب لاول مرة عام 1881 وهو يحفز نقل الاوكسجين من بيروكسيد الهيدروجين الى المواد الاخرى الذي يعمل عليها مثل الثايوسيانات وهو بروتين سكري يحتوي مجموعة رابطة هي الحديد – الهيم وله القابلية لاكسدة الاحماض الدهنية غير المشبعة لتكوين مركبات طيارة مسؤولة عن الطعم المتاكسد في الحليب ومشتقاته من الانزيمات الثابته بالحرارة وتحطيمه يستعمل كدليل للبسترة الخاطفة وهو كدليل لوهو يسهل اكسدة اللبيدات بوجود بيروكسيد الهيدروجين وايون الهاليد وكذلك ازالة لون بيتا كاروتين، قياس كفاءة البسترة وهو بروتين هيمي يحتوي حوالي 0,07% حديد وذو اس هيدروجيني امثل 8 ووزن جزيئي 77 كيلودالتون ومكون من وحدتين فرعيتين متماثلة وهناك شكلين هما A, Bكل واحد منهما غير متجانس بخصوص مجاميع الاميد ومحتوى الكربوهيدرات مما تعطي 10 اجناس وراثية، الحليب من المصادر الجيدة للانزيم والذي يكون مسؤول عن الهدم التحفيزي لبيروكسيد الهيدروجين بوجود واهب الهيدروجين وهو من الانزيمات الشائعة في حليب الابقار وتركيزه 30 ملغم\لتر ويزداد نشاطه بعد اربع ايام من الولادة وهو يمثل 1% من بروتينات الشرش في الحليب ويكون نشاطه مرتفع في لبأ حليب الام ويمكن فصله وتنقيته من حليب الابقار بواسطة طرق مختلفة وهو يتألف من كلايكوبروتين ذو وزن جزيئي 77500 وهو مولف من واحد او اثنين سلسلة ببتيدية الكربوهيدرات مؤلفة من سكريات سداسية الا انه خالي من حامض السياليك ويمكن فصله من حليب الاغنام والماعز ولا

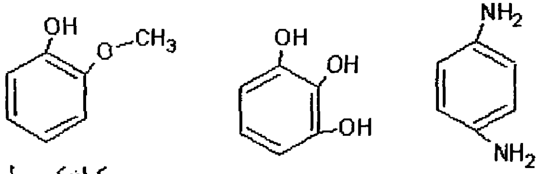
يختلف عن انزيم الابقار ولا يوجد في حليب الاجناس الاخرى ويحرر اوكسجين فعال من بيروكسيد الهيدروجين وهو يوجد في الحليب الطازج وتركيزه مرتفع في الحليب المصاب بمرض التهاب الضرع ويتحطم بدرجة حرارة من 70 –80 م وهو يمثل 1% من بروتينات المصل الكلي ويمكن الحصول عليه بشكل بلوري ويحتوي15,56% نتروجين و0,069% حديد وهناك نوعين من الانزيم هما B,A حيث ان الشكل B مشتق من الشكل A خلال عملية الفصل وهو اكثر ثبات للحرارة مقارنة للانزيمات الاخرى في الحليب ويستعمل للكشف عن بيروكسيد اليدروجين في الحليب الذي يضاف كمادة حافظة ويعمل على تحليل بيروكسيد الهيدروجين الا انه يختلف عن الكاتاليز لانه لا يحرر اوكسجين فعال حيث يحلل بيروكسيد الهيدروجين عند وجود واهب للهيدروجين أو مواد مؤكسدة، له علاقة بالاكسدة والاختزال ويحصل التفاعل كالاتي:

$$H_2O_2 + 2HA \longrightarrow 2H_2O + 2A$$

ومن المواد الواهبة للهيدروجين أو المواد المؤكسدة هي:

1. المركبات العطرية: مثل الانين وبارا –فينيلين امين
2. الفينولات: مثل الفينول، الكوانيكول، هيدروكوينون وبايروكالول.
3. الاحماض العطرية: مثل حامض البنزويك والسالسيليك والكاليك.
4. الصبغات: مثل ليوكوفينول فثالين.
5. المركبات الاخرى: بعض المواد الذي توجد بكميات قليلة مثل التيروسين، التربتوفين، حامض الاسكوربيك، اليوديد والنتريت الا ان استعمال تاكسد عدد من تلك المواد كطرق اساسية لتقدير انزيم بيروكسيديز واغلب الطرق الذي تستعمل على نطاق واسع هي الطرق الضوئية الذي تعتمد على اكسدة الكوانيكول، بايروكالول، بارا- فينيلين امين لتعطي مركبات ملونه ويمكن تنشيط الانزيم في الحليب الخام والمسخن باضافة كمية كافية من الثايوسيانات والانظمة المولدة لبيروكسيد الهيدروجين مثل الكلوكوز والكلوكوز اوكسيديز او هايبوزانثين\زانثين اوكسيديز الذي تخفض المحتوى البكتيري الكلي مما يمنع تلف الحليب عند عدم توفر التبريد وفي تحطيم بكتريا القولون، استخدم نظام اللاكتوبيروكسيديز\الثايوسيانات \ بيروكسيد الهيدروجين لزيادة قابلية حفظ الحليب الخام وللسمية العالية للثايوسيانات عندما تستخدم بتراكيز مرتفعة لابد من استخدام نظام بديل هو اللاكتوبيروكسيديز\مستخلص البصل او الثوم\الايثانول الذي تزيد من قابلية حفظ

الحليب الخام لفترة اطول من استخدام التبريد أو المواد الكيمياوية التقليدية مثل بيروكسيد الهيدروجين، الفورمالين، كلوريد الزئبقيك وثاني كرومات البوتاسيوم وهناك اختبارات وصفية للبيروكسيديز ومنها اختبار Starch الذي يتضمن تاكسد بارافينيلين ثنائي امين والمستعمل لتقدير فيما اذا كان هناك البيروكسيديز أو عدم وجوده في الحليب المعامل بالحرارة وتختلف كمية الانزيم من يوم لاخر وهو اكثر ثبات من الكاتاليز والزانثين اوكسيديز وعند تقسيم بروتينات الحليب بواسطة كبريتات الامونيوم يحصل امتصاصة على فوسفات الكالسيوم الثلاثية ثم استعادته بواسطة محلول منظم مما يحصل تبلورة. نقطة التعادل الكهربائي له9,6 وهو الاس الهيدروجيني الامثل للحليب لنشاطه اما درجة الحرارة المثلى لنشاطة هي درجة حرارة الغرفة والذي يستعيد نشاطه بعد معامله الحليب بدرجة حرارة عالية ووقت قصير ويستفاد من تلك الخاصية لتقدير مدى تعرض الحليب للمعاملات الحرارية العالية أكثر من البسترة لذلك فهو غير فعال بدرجة حرارة اكثر من البسترة كما يستعمل في اختبار الحليب المغلي لانه عندما الانزيم يكون فعال، فأنه يحرر اوكسجين من بيروكسيد الهيدروجين الذي يتفاعل مع بارا فينيلين ثنائي امين مما يعطي لون ازرق.



كوانيكول بايروكالول بارا فينيل ثنائي امين

أهمية الانزيم: الوظيفة الفسيولوجية والتكنولوجية للانزيم هي قابلية لتثبيط نمو البكتريا الموجبة والسالبة لصبغة كرام بوجود بيروكسيد الهيدروجين والثايوسيانات ويستعمل كدليل لقياس كفاءة عملية البسترة للحليب للاسباب التالية:

1. يمكن ان يكون دليل للكشف عن الاصابة بمرض التهاب الضرع حيث يزداد محتواه مع الاصابة بمرض التهاب الضرع ولا توجد علاقة بين الانزيم والخلايا الجسدية.
2. الانزيم يسبب اكسدة غير انزيمية للبيدات غير المشبعة الانزيم المدنتر اكثر فعالية من الطبيعي.

3. يحتوي الحليب مواد قاتله للبكتريا هي lactinins وحد ها هو الانزيم الذي يحتاج الى بيروكسيد الهيدروجين والثايوسيانات لتسبب التثبيط.

الزانثين اوكسيديز Xanthine oxidase

اكتشف الانزيم(EC 1.2.3.2) في الحليب لاول مرة عام 1902 من قبل Schardinger وهو انزيم غير متخصص والذي حصل علية بشكل بلوري من الحليب وهو الانزيم الذي له القدرة على اكسدة الالديهايدات والبيورينات مثل الزانثين والهايبوزانثين وكذلك NADH ويعتبر الحليب مصدر جيد له وهو يوجد بحالة ذائبة ومرتبط مع الغلاف، يوجد في حبيبات دهن الحليب وهو جزء من المواد الميكروسومالية يرتبط مع غلاف حبيبة الدهن ويقدر محتواه 120 ملغم\لتر في حليب الابقار والجاموس ويتألف من بروينين ذو وزن جزيئي 275000 حيث يرتبط مع اثنين من FAD، 8 ذرات حديد و2 ذرة من المولبيدنم وهو غير متخصص للمادة الاساس الذي يعمل عليها مثل الانزيمات الاخرى وهو يحفز اكسدة العديد من المواد مثل البيورينات والبيرميدينات والالديهايدات ويستعمل الزانثين كمادة يعمل عليها الذي تتاكسد الى حامض اليوريك ويمكن تقدير الانزيم باستعمال الزانثين بوجود قابل للالكترون مثل المثيلين الازرق ويكون قليل المحتوى في حليب الاجناس الاخرى وهو يوجد في حليب الابقار، الاغنام، الماعز والجاموس ولايوجد في حليب المهر والانسان نشاطه في حليب الماعز حوالي عشر ما في حليب الابقار ولا يزيد محتواه بواسطة التغدية على مولبيدنم الصوديوم وهو عبارة عن بروتين فلافيني معدني metalloflavoprotein الذي يحتوي مولبيدنم وحديد وبروتين بنسبة 8:2:1 ولايكون متخصص على مادة يعمل عليها وهو يساعد في اكسدة البيورينات، البيرميدينات والالديهايدات والمادة المستعمله لتقديره هي الزانثين الذي يتاكسد الى حامض اليوريك حيث يقدر بوجود قابل اللالكترون مثل المثيل الازرق، يرتبط مع التلف الاوكسيدي لمنتجات الالبان وتزداد حساسيته للحرارة خلال الخزن، التجنيس والمعاملة الحرارية او مع الانزيمات المحلله للدهن والبروتين ويستعيد نشاطه في منتجات الالبان الجافة كاملة الدسم عند الخزن، الحليب يحتوي مواد محفزة ومنشطة له بدرجة حرارة 91,4م\4 ثانية غير كافية لتحطيم المنشطات والمثبطات في الحليب مكونات الحليب الرئيسية هي منشطات او مثبطات للانزيم اعتمادا على تركيزها في الحليب ويحتوي الحليب الطبيعي الخالي من البروتين على مثبطات غير ايونية كما ان اضافة بروتيوز- ببتون يحفز نشاطه، له القابلية لاكسدة عدد من المواد الذي تتضمن الالديهايدات، الهايبوزانثين، البترينات مثل زانثوبترين، ثنائي

فوسفوبيريدين النـووي المختـزل او DPN وهنـاك عـدد مـن المـواد القابلـة للهيـدروجين في التفاعـل والـذي تتضـمن الاوكسـجين الجزيئـي، المثـيلين الازرق، سـايتوكروم C، سـيانيد الحديديك، النترات، الكوينون وعندما يعمل على مادة الالديهايـد فأن الاوكسجين يكـون قابل للهيدروجين.

$$RCHO + H_2O + O_2 \longrightarrow RCOOH + H_2O_2$$

وهنـاك طـرق مختلفـة لتقـدير الانـزيم فقـد يسـتعمل المثـيلين الازرق كقابـل للهيدروجين حيث يقدر الوقت اللازم لاختزال المثيلين الازرق الى عديم اللون او يمكن قياس الاوكسجين الـلازم للتفاعـل وقـد ظهـرت حـديثا طريقتـان لتقـدير الانـزيم الاولى اقترحهـا زتلZittle وهي تتضمن اسـتعمال مـادة يعمـل عليهـا الانـزيم مـع صبغة الفنيـل الثلاثـي للكلوريد الزوليوم الرباعي كقابل للهيـدروجين حيـث تكـون الصـبغة ذو لـون احمـر للشـكل المختزل وهي ثابته ضد الاوكسجين الذب يسـتخلص بواسطة تلوين ثم قياس كثافـة اللـون والطريقة الثانية اقترحها كورموتو الذي استعمل فيها فانيليـن كمادة يعمل عليها الانـزيم والاوكسـجين كقابـل للهيـدروجين لتعطـي حـامض الفانيليـك الـذي يكـون مركـب ازرق مـع الكاشـف الذي يعـرف 2,6-dibromo quinone chloride حيث يسـتخلص المركـب بواسطة بيوتانول ثم قيـاس كثافة اللون.

نشاط الانزيم: للمعاملات الحرارية المختلفة تأثير على نشاط الانزيم ويزداد النشاط بمقدار 100% عند الخزن بدرجة حرارة 4م\24 ساعة وبمقـدار 50-100% عنـد التسـخين بدرجـة 70م\5 دقيقـة وبواسـطة 60-90% عنـد التجنـيس وهـذه المعـاملات تسـبب نقـل الانزيم من الدهن الى المصل مما تزيد من نشاط الانزيم وقابلية الثبـات الحـراري تعتمـد علـى مكونات حبيبات الدهن او المذابة في الحالة لسائلة، التنعتيق والتجنيس يزيد مـن حساسـية الانزيم.

أهمية الانزيم

1. **اكسدة اللبيدات:** وهو مولد للاكسـدة وارتفـاع محتـواه في الحليـب يسـبب تـزنخ تلقـائي ويحصـل تحفـز الاكسـدة التلقائيـة في الحليـب الاعتيـادي بواسـطة اضـافة الانـزيم الى 4 اضعاف المستوى الاعتيادي الـدنترة الحراريـة والانـزيم الخـالي مـن الفلافـين غـير فعـال وحسايته الاحماض الدهنية غير المشبعة للاكسدة يزداد مع درجة عدم التشبع.

2. **تصلب الشرايين:** الانزيم من الحليب المجنس يدخل الاوعية الدموية مما يسبب تصلب الشرايين عن طريق اكسدة البلازمالوجينات في الاغشية الخلوية.
3. **الطعم المتأكسد:** وهو مسؤول عن مشاكل الطعم المتأكسد في الحليب ومنتجاته من خلال انتاج superoxide خلال اكسدة المواد الذي يعمل عليها.
4. **العمليات المضادة للبكتريا:** مهم في العمليات المضادة للبكتريا في الحليب بسبب قابليته لانتاج بيروكسيد الهيدروجين و superoxide حيث ان بيروكسيد الهيدروجين المنتج يستعمل في نظام اللاكتوبيروكسيديز.

الفوسفاتيزات Phosphatases

وهي مجموعة من الانزيمات الذي تحفز تحلل استرات حامض الفوسفوريك والذي تصنف اما اعتمادا على المادة الذي تعمل عليها او الاس الهيدروجيني المثالي لنشاطها وهي تشقق اواصر استرات الفوسفات مما تسبب تحرير الفوسفات غير العضوي من المادة الاساس أي ان هناك عدد من الانزيمات الذي تختلف في تخصصها والمادة التي تعمل عليها، الاس الهيدروجيني الامثل لعملها ودرجة الحرارة المثلى اللازمه لنشاطها ومن تلك الانزيمات هي phosphomonoesterases ,pyrophosphatases,phosphodiesterases ,nucleotidases phosphorylases,poly phosphatases ,phytases ,alkaline phosphatase ,acid phosphatase,phenol phosphatase ,phospho protein phosphatase الذي توجد في الحليب الا ان الاساسية منها هي alkaline phosphomonoeterase ,acid phosphomonoesterase

أ. **الفوسفاتيز القلوي alkaline phosphatase:** وهو ما يطلق عليه alkaline. phosphomonoesterase(EC 3.1.3.1) اكتشف لاول مرة بشكل alkaline phosphatase الاس الهيدروجيني الامثل للفوسفاتيز القلوي هو 9,6 وهو يوجد بصورة رئيسية في التراكيب الغشائية (غلاف حبيبة الدهن) في الحليب الفرز والقشطة الا ان كميات قليلة من النشاط موجود بشكل حر في المصل المحضر بالطرد المركزي فائق السرعة للحليب الفرز ويحصل تحرير الانزيم من غلاف حبيبة الدهن الى الحليب الفرز والذي يستعمل لقياس قساوة التحريك للحليب الخام ويحضر بنقاوة عالية من حليب الابقار والجاموس وكذلك في حليب الام ويوجد في لبأ وحليب السلالات الهندية من الابقار، الجاموس، الماعز والاغنام هو كما يوجد في حليب الجاموس المصري ونشاطه في حليب الجاموس اقل من ذلك في حليب الابقار ومكون من

جزيئة ثنائية لاثنان من الوحدات الفرعية ذات الوزن الجزيئي 85000 والذي تحتوي حوالي 5 ذرات زنك لكل جزيئة واس هيدروجيني امثل يختلف من مادة لاخرى وتركيبها في حلب الانسان مشابه لحليب الابقار والاغنام والجاموس في الصفات الجزيئية والكيمياوية والفيزياوية الا انه يختلف في نقطة التعادل الكهربائي بسبب الفروقات في محتوى حامض السياليك، نشاطه في حليب الانسان حوالي 2% من حليب الابقار والجاموس ويساعد في التحلل المائي لاسترات حامض الفوسفوريك ويلعب دوراً مهماً في الية نقل الطاقة الى الكائنات الحية وهو من مكونات الحليب الطبيعية ونشاطه في حليب الجاموس اقل من حليب الابقار وان حوالي 30-40% من الانزيم موجود في القشطة حيث يمتص على سطح حبيبة الدهن ويحفز بواسطة ايونات المغنيسيوم والمنغنيز ويثبط بواسطة الزنك واليود والبريليوم وكذلك البورات، حامض الكلوتاميك، اللايسين، ايونات الامونيوم، الكحولات العطرية عندما توجد بتراكيز مرتفعة بينما المضادات الحيوية ليست لها تأثير على نشاطه، البسترة تسبب فقد نشاطة كليا مما يستعمل كدليل لقياس كفاءة البسترة خلال عمليات التصنيع للحليب وهو ارتباط درجة الحرارة مع الوقت اساسية لعدم النشاط الحراري للانزيم ويمكن الكشف عن عدم كفاءة عملية البسترة وهو يتحطم بدرجة حرارة اعلى بقليل من درجة الحرارة الذي تحطم بكتريا السل ومن المواد الذي يعمل عليها الانزيم هي فوسفات الفنيل، بارانتروفنيل فوسفيت، الفينولفثالين فوسفيت الذي تحلل الفوسفات غير العضوية او الفينول او بارا نتروفينول او الفينولفثالين، وهو مهم عند ارتباط الوقت مع درجة الحرارة اللازمة للتثبيط الحراري للانزيم، المادة الاساس الذي يعمل عليها الانزيم هي phenyl phosphate,p-nitrophenyl phosphate / phenolphthalein phosphate الذي تتحلل الى فوسفيت غير عضوي وفينول، بارانتروفينول وفينولفثالين على التوالي .

$$X\text{-}O\text{-}PO_3H_2 \longrightarrow PO_4^{-3} + XOH$$

حيث ان XOH هي الفينول او بارانتروفينول او الفينولفثالين ويمكن تقدير الفوسفات غير العضوية المتحررة الا ان المنتجات الاخرى يمكن تقديرها فأن الفينول عديم اللون الا انه يكون معقد ملون عند الاعل مع احد الكواشف 2,6-dichloroquinone mono chloroimide لتكوين معقد ازرق بينما بارانتروفينول ذو لون اصفر اما الفينولفثالين يكون احمر في الوسط القلوي لذلك يمكن تقدير تركيز هما ويتركز الفوسفاتيز القلوي في غلاف حبيبة دهن الحليب وفي القشطة وهو يتحرر الى الحليب الخض عند تحويل

الحاله ويعتبر الحليب الخض المادة الاساسية لتنقية الانزيم ويمكن ملاحظة خواصه في الجدول (147)، يمكن اعادة نشاط الانزيم عند ترك الحليب لفترة بعد التسخين بطريقة UHT بينما لا يمكن اعادة نشاطه في الحليب المعامل بطريقة HTST وتحدث اعادة النشاط بعد التسخين للحليب الى درجة حرارة اقل من 84م للحليب و74م للقشطة، يجب اعادة النشاط في القشطة أكثر من الحليب بسبب حمايته بواسطة الدهن ويحفز ايون المغنيسيوم والزنك إعادة النشاط بينما ينشط الانزيم بواسطة ايونات القصدير والكالسيوم و EDTA ولا يوجد تأثير لايون الحديدوز، السلفاهيدريل اساسي لاعادة نشاط الانزيم هذا السبب فأن الفوسفاتيز يكون غير نشط في حليب UHT وليس في HTST ودور السلفاهيدريل هو كلبجة المعادن الثقيله الذي ترتبط مع السلفاهيدريل ويكون الانزيم فعال عند الدنترة مما يمنع اعادة دنترته ودور ايونات المغنيسيوم والزنك هو تغير هيئة الانزيم المدنتر.

ب. **الفوسفاتيز الحامضي**: وهو acid phosphomonoesterase(EC 3.1.3.2) وهو له القدرة على تحلل فوسفو الاسترات الاحادية في اس هيدروجيني حامضي هو 4,5 وهو يعمل على الاسترات الاحادية العطرية مثل بارا-نتروفنيل فوسفيت، بيروفوسفيت AMP,ADP,ATP والفوسفوسيرين في الكيزين وليس له نشاط تجاه الفوسفيت الخالي من السيرين او بيتا كلسيروفوسفيت وهو يوجد في الحليب الفرز بشكل حر أو مرتبط مع مواد الغلاف وفي القشطة مرتبط مع مواد غلاف حبيبة دهن الحليب، هوبروتين كربوهيدراتي معروف تركيب الاحماض الامينية وهو يبين تشابه لانزيم الفوسفاتيز الفوسفوبروتيني في الطحال الا انه يختلف عنه في عدد من الصفات (جدول -147) انزيم ذات اس حامضي 4 والذي يكون ثابت جدا تجاه الحرارة وخاصة حرارة البسترة LTLT الذي تسبب تثبيط او عدم نشاط الانزيم من 10-20% ويحصل عدم نشاط كامل للانزيم بدرجة 88م\30 دقيقة ويوجد بتركيز منخفض في الحليب، تحدث دنترة الانزيم تحت ظروف التعقيم UHT لا ينشط الانزيم بواسطة ايون المغنيسيوم والفلوريد بل ينشط بواسطة ايون المنغنيز، مستوى نشاط الانزيم في الحليب حوالي 2% من مستوى الفوسفاتيز القلوي ويصل اقصى نشاط خلال 5-6 ايام بعد الولادة ومن ثم يقل ويبقى في مستوى منخفض الى نهاية مرحلة الحلب، الوزن الجزيئي له 42 كيلو دالتون ونقطة التعادل الكهربائي3,9 وهناك اشكال عديدة من الفوسفات غير العضوية مثل المثبطات التنافسية بينما الفلوريد يعتبر مثبط لاتنافسي والكيزين مادة أساسية لعمل الانزيم الذي يعمل كمثبط تنافسي وان الفا كيزين اكبر من بيتا - كيزين والذي تكون اكبر من كابا كيزين

وفعالية الكيزين كمثبط لها علاقة مع محتوى الفوسفيت، يوجد في الحليب بتركيز منخفض مقارنة مع القلوي وهو اكثر قابلية ثبات واقل اس هيدروجيني الذي تجعله ذات اهمية تكنولوجية، ازاله فسفرة الكيزين تقلل من قابليته للارتباط مع الكالسيوم وللتعامل مع كابا – كيزينن ولتكوين الجبيبات وقابلية الثبات الحراري ويمكن فصل ببتيدات منزوعة الفسفور جزئيا من جبن الجدر والبارميزان وغير معروف فيما اذا كانت انزيمات الفوسفاتيز الحامضية الطبيعية أو البكتيرية المسؤوله الرئيسية عن ازالة الفسفور في الجبن وازالة الفسفور تعتبر عامل محدد لسرعة تحلل البروتينات مائيا في انضاج الجبن لأن معظم انزيمات البروتينيزات والببتيديزات غير فعاله في البروتينات الفسفورية والليبيدات ويزداد نشاط انزيم الفوسفاتيز الحامضي في الحليب من 4–10 مرات خلال التهاب الضرع وهناك ثلاث مناظرات انزيمية الا انه واحدة فقط هو افوسفاتيز الحامضي الطبيعي في الحليب، هناك عدة طرق لتقدير نشاط انزيمات الفوسفاتيزات في الحليب ويقدر نشاطها يختلف فقط في المحلول المنظم المستعمل وذلك للسيطرة على الاس الهيدروجيني وبعض طرق الفوسفاتيز القلوي تستعمل كلسيروفوسفيت كمادة يعمل عليها الانزيم ثم تقدير الفوسفات الناتجة لونيا او استعمال فوسفات فنيل الصوديوم الثنائي كمادة يعمل عليها الانزيم ثم تقدير الفينول الناتج ويمكن استعمال فوسفات الفينولفثالين وبارانتروفنيل فوسفيت او كلاهما عديمة اللون ولكن تنتج لون عند التحلل المائي وهي مناسبة لتحليل اللوني.

جدول(147) بعض خواص الفوسفاتيزات الحامضية والقلوية

الخواص	انزيم حامضي	انزيم قلوي	الخواص	انزيم حامضي	انزيم قلوي
PH	4.0	9.65	تأثير المنغنيز	منشط قوي	منشط
معامله حرارية	88C/30 min.	62 c/30 min.	تأثير اليود	–	منشط
تاثير الضوء	مثبط قوي	–	تأثير سستائين	–	مثبط
تاثير الفلور	مثبط قوي	قليل	تأثير بيريليوم	–	مثبط
تاثير المغنيسيوم	قليل	منشط	تأثير الزنك	–	مثبط

الاهمية التكنولوجية للانزيم: وهو يعمل على الكيزين مما يسبب تحرير مجاميع الفوسفيت مما يسبب ذلك زيادة ملحوظة في نقطة التعادل الكهربائي للكيزين وتغيرات في تركيب حبيبة الكيزين وتفاعلات ازالة الفسفور لها تأثير على تكوين الهلام أو التخثر، بعد التقيم بطريقة UHT ومعاملته بالمنفحة كما يلعب دوراً مهماً تحلل حبيبات الكيزين الى الوحدات الفرعية عند تحميض الحليب واضافة فلوريد الصوديوم يقلل من تحلل حبيبة الكيزين وهو يوجد في جبن الجدر ويعتمد ذلك على نوع البادئ المستعمل وهو يمثل من 50 الى 90% من نشاط الفوسفاتيز الحامضي الكلي في الجبن كما يلعب دوراً مهماً في ازالة الفسفور من الفوسفوببتيدات المقاومة للبروتيز الانزيم مقاوم للحرارة لذلك يبقى حيا بعد البسترة للحليب وتسخين الحليب بدرجة 88م\30 دقيقة او بدرجة 100م لمدة 1 دقيقة تسبب تثبيط الانزيم كليا.

ج. **5`Nucleotidase**: يوجد الانزيم في التركيب الغشائية في القشطة والحليب الفرز ويمكن الحصول عليه من غلاف حبيبة دهن الحليب وهناك شكلين من الانزيم تختلف في المادة الذي تعمل عليها، الصفات الحركية ومحتوى الفوسفولبيدات، الشكل مرتفع الوزن الجزيئي غني في السفنجوميلين وهو الذي يلعب دوراً مهماً في النشاط الحيوي للانزيم، والاس الهيدروجيني هما من7 الى 7,8 بوجود ايون المغنيسيوم ودرجة الحرارة المثلى هي من 60 الى 70م وهو يفقد حوالي 30% من نشاطه عند المعاملة الحرارية بدرجة 60م\30 دقيقة ويمكن تثبيط الاشكال بواسطة ايون الزئبقيك، الشكل الذائب من الانزيم يملك صفات حركية تختلف عن الشكل المرتبط بالغلاف ويقع الانزيم على سطح غلاف حبيبة الدهن.

د. **Adenosine triphosphatase(ATPase)**: يوجد في حليب الابقار وهو يحلل CTP,GTP,UTP وهو ينشط بواسطة ايون المغنيسيوم ويثبط بواسطة ايون الصوديوم او البوتاسيوم الاس الهيدروجيني الامثل له هو 8,5 ودرجة الحرارة المثلى له هي 55م.

ه. **الفوسفاتيزات الاخرى**: يمكن وجود انزيمات اخرى في حليب للابقار مثل nucleotide pyrophosphatase: inorganic pyrophosphatase:glucose-6-phosphate و phosphodiesterase

البروتينيزات Proteinases

وجد في الحليب عام 1897 من قبل Babcock & Russel البروتنيزات او ما يطلق عليها البروتيزات Proteases وهي الانزيمات الذي تساعد في تحليل البروتينات الى مركبات بسيطة بسبب تحلل الروابط الببتيدية مثل الببتون والبروتيوز والاحماض الامينية ويتوقف نشاطها بوجود الاملاح والحوامض وتتحطم بدرجة 70-80م وتوجد في الحليب كانزيم طبيعي بتركيز منخفض او نشاط منخفض في الحليب وهو يرتبط مع الكيزين لذلك يترسب معه وهو يتركز مع الفا – كيزين ويقدر كميا مع كابا-كيزين وهو يرتبط مع الكيزين مما يكون مادة اساسية لعمله، الحليب الخام تحت ظروف الخزن الاعتيادية لا تسبب تحلل تلقائي للبروتين لانه موجود بتركيز منخفض جدا ويوجد بشكل غير فعال ويمكن التعرف على عمله بواسطة وجود مثبط الانزيم الطبيعي في الحليب وهو يوجد بتركيز منخفض او يملك نشاط منخفض في الحليب وجودها في الحليب يخفض اللزوجة للحليب وهو يرتبط مع الكيزين ولايمكن فصله منه حيث يتركز في الفا-كيزين كما يرتبط مع كابا-كيزين، كابا – كيزين الحاوي كمية قليلة من الكربوهيدرات اقل حساسية تجاه التحلل مقارنة الى الحاوية كمية قليلة مثل الرنين أو ما يطلق عليه الكيموسين والتربسين والفا كيموتربسين والبروتيز الذي تحلل البروتينات بسرع تفاعل مختلفة اما البلازمين البشري فهو يحلل المكونات P-2 ولا يحلل P-5 حتى عام 1960 كان يعتقد ان اصلها في الحليب هو ميكروبي الا ان الدراسات الحديثة في صناعات الالبان مثل تحسين ظروف انتاج الحليب واطالة مدة خزن الحليب بدرجة حرارة منخفضة في الحقل او المعمل تزيد من اهمية الانزيمات الطبيعية فالجزء الذي يعاق نشاطه بعد المعامله الحرارية منخفض لتحليل بيتا كيزين وله القدرة لتخثر الحليب وهذه الانزيمات تحلل الروابط الببتيدية الذي تعتبر العمود الفقرى للبروتين لتعطي اجزاء صغيرة من البروتينات ويحتوي الحليب على الاقل نوعين من البروتينيزات هما البلازمين plasmin وهو ما يطلق عليه بروتينيز الحليب القلوي alkaline milk proteinase وانزيم الكاثبسين Cathepsin D او ما يطلق عليه بروتينيز الحليب الحامضي acid milk proteinase او من الممكن وجود انزيمات اخرى هي بروتينيزات الثايول (الثرومبين) واميدوببتيديز.

1. البلازمين: وهو الاكثر أهمية بين انزيمات الحليب الطبيعية ووظيفته الفسيولوجية هي اذابة خثرة الدم وهو جزء من نظام معقد مكون من الانزيم الفعال البلازمين، والمولد غير الفعال البلازمينوجين الذي يتحول الى البلازمين بواسطة منشطات معينه مثل

urokinase الذي يوجد في حليب الام وغير معروف في حليب الابقار، ويوجد البلازمين والبلازموجين بنسبة 1: 5 ومنشطات البلازمينوجين، مثصبطات البلازمينوجين ومثبطات منشطات البلازمينوجين ففي الحليب وهناك حوالي 4 اضعاف اكثر من البلازمينوجين مقارنة مع البلازمين بالاضافة الى منشطات البلازمينوجين المرتبطة مع حبيبة الكيزين والذي تتفكك عند انخفاض الاس الهيدروجيني الى 4,6 وتوجد مثبطات البلازمين ومثبطات منشطات البلازمينوجين في مصل الحليب ويزداد تركيز البلازمين والبلازمينوجين في الحليب مع تقدم مرحلة الحلب والاصابة بمرض التهاب الضرع وعدد الخلبات ويحتوي الحليب على مولد الانزيم plasminogen الذي يهدم بيتا كيزين المكون من كاما كيزين والمكونات 5 و8 من البروتيوز – ببتون، قابلية الثبات الحراري للبلازمين تعتمد على قيم الاس الهيدروجيني ويسلك مقاومه حرارية عالية في اس هيروجيني 7 ويحجز 20% من نشاطه بعد التسخين بدرجة 70م\10 دقيقة، وبدرجة حرارة اقل من 100م فأن الوقت اللازم لفقد نصف النشاط الانزيمي هو قيمة ثابته تعتمد على التركيز ويقع تركيز الانزيم في الحليب ما بين0,15-0,37 ملغم\لتر ومحتوى مولد البلازمين 9 مرات اكثر من البلازمين في حليب الابقار وهي تختلف اعتمادا على فترة الحلب والسلاله والاصابه بمرض التهاب الضرع، الوظيفة الفسيولوجية للبلازمين Fibrinolysin هو اذابة الدم المتخثر وهو جزء من نظام معتمد مكون من البلازمين، منشطات البلازمونوجين Plaminogen activators او مثبطاتهplasmin inhibitors وتوجد مثبطات البلازمين والبلازمينوجين في الحليب الفرز وتركيز البلازمين والبلازمينوجين في الحليب تزداد مع تقدم مرحله الحلب والاصابة بمرض التهاب الضرع وعدد الخلبات ويستخلص البلازمين من الكيزين في اس هيدروجيني 3,5 وينقى بالترسيب مع كبريتات الامونيوم والاشكال المختلفة من الكروماتوكرافيا الالفة ويكون البلازمين فعال في اس هيدروجيني 7,5 ودرجة حرارة 35م وهو يسلك 20% من اقصى نشاط بدرجة 5م وهو ثابت في اس هيدروجيني من 4-9 وثابت بالحرارة وغير فعال جزئيا عند التسخين بدرجة 72م\15 ثانية ويزداد النشاط في الحليب مع البسترة بطريقةHTST وعدم النشاط للمثبطات الطبيعية للبلازمينو ويثبط نشاط الانزيم بدرجة (حرارة 70م\2 دقيقة بينما بدرجة 80م\10 دقيقة كافية لتحطيم الانزيم وان بسترة الحليب بدرجة حرارة 72م\15 ثانية تنشط انزيم البروتينيز في الحليب الخام، ويبقى انزيم البروتينيز حيا في حليب UHT الذي يتعرض الى 142م\3 ثانية مما يكون سبب في age-gelation بالاضافة الى البروتينيزات الطبيعية في الحليب

هناك البروتينيزات الميكروبية والذي يكون مصدرها تجاري والذي تحدث في الحليب المخزون بدرجة حرارة منخفضة والذي تؤدي الى تطور البكتريا المحبة للبرودة وهي تسلك قابلية ثبات حراري جيدة، البلازمين هو serine proteinase وهو ذو درجة عالية من التخصص للاواصر الببتيدية وزنه الجزيئي 81 دالتون ويحتوي تركيبة خمسة اواصر ثنائية الكبريتيد الاساسية لنشاطه.

نشاط البلازمين على بروتينات الحليب: البيتا كيزين من بين بروتينات الحليب الحساسة لفعل البلازمين وهي يتحلل بسرعة بين الحامض الاميني اللايسين في الموقع 28 واللايسين في الموقع 29، اللايسين في الموقع 105 والهستدين في الموقع 106، اللايسين في الموقع 107 والكلوتامين في الموقع 108 لانتاج γ^1(β-CN f29-209), γ^2(β-CNf106-209) γ^3(β-CN f108-209) مع بروتيوز – ببتون (PP-5) وهو (β-CNf1-105,1-107) و PP8slow((β-CNf29-105,1-107) و PP8 fast((β-CNf1-29) ويحصل تحلل بيتا كيزين في الموقع بين اللايسين والتايروسين Lys$_{113}$-Tyr$_{114}$ وبين اللايسين والاسبارتيك Lys183 --Asp184 ويشكل كاما كيزين 3% من النتروجين الكلي في الحليب ويصل الى 10% في نهاية مرحلة الحلب وتركيز PP هو حوالي نصف كاما كيزينات كما يتحلل الفا –اس –2- كيزين في الحليب بسرعة في المواقع بين اللايسين والكلوتامين Lys21-Gln22، اللايسين والاسبارجين Lys24-Asn25 وبين الارجنين والاسبارجين Arg114-Asn115 وبين اللايسين واللايسين Lys149-Lys150 وبين اللايسين والثريونين Lys150-Thr151 وبين اللايسين والثريونين Lys181-Thr182، بين اللايسين والثريونين Lys187-Thr188 وبين اللايسين والانين Lys188-Ala189 ويحتوي كابا كيزين العديد من الاحماض الامينية اللايسين والارجنين وهي مقاومة للبلازمين، البلازمين يهاجم الفا–اس–1 كيزين وكابا كيزين بسرعة اقل من بيتا كيزين ومن المنتجات الرئيسية هي كاما –كيزينات والبروتيوز – ببتون، بعض الببتيدات من ملتا كيزين في الحليب نتيجة تأثير البلازمين على الفا –اس-1 كيزين ويرتبط بلازمين الحليب مع غلاف حبيبة دهن الحليب.

اهمية نشاط البلازمين في الحليب: يصاحب البلازمين والبلازمينوجين لحبيبات الكيزين عند تخثر الحليب بالمنفحة ويتركز في الجبن وهو المسؤول عن تحلل الكيزين ابتدائيا وخاصة في الجبن عند استعمال درجة حرارة طبخ عالية مثل الجبن السويسري والايطالي ونشاط البلازمين مسؤول عن age-gelation في حليب UHT المنتج من حليب خام

عالي النوعية الذي يحتوي مستوى منخفض من pseudomonas proteinase والانزيم مسؤول عن الصفات الضعيفة لصناعة الجبن من حليب نهاية مرحلة الحلب، الترسيب الحامضي للكيزين من لحليب الماخوذ في نهاية مرحلة الحلب يكون ضعيف الخثرة وهو يقلل من انتاج الخثرة ويحتوي نسبة مرتفعة من البروتيوز ببتون.

2. **الكاثبسينD**: الكاثبسين او ما يطلـــق acid proteinase, acid protease وهو يماثل Cathepsin D وهو اكثر تغير للحرارة من القلوي وهو يحلل كل الكيزينات الموجودة في الحليب والذي يحلل الفا – اس –1 – كيزين وهو متغير بالحرارة المرتفعة نسبيا ويثبط نشاطه عند التسخين للحليب بدرجة 70م\10 دقيقة، وهناك زيادة في نشاط البلازمين ومنخفض في مولد البلازمين خلال الخزن ويحدث النشاط بسبب التحطيم الحراري لمثبطات مولد الانزيم ونشاط البلازمين يزداد 20 مرة بدرجة37م مقارنة الى 4م، حفظ الحليب لمدة 48 ساعة بدرجة 4م يسبب ارتفاع محتوى كابا- كيزين الذي يصل الى 25% مقارنة الى الحليب المحفوظ لنفس الفترة بدرجة 25م وهو يوجد مع الخثرة وهو متخصص للعمل على الفا –اس –1- كيزين وبيتا كيزين وهو يملك نشاط ضعيف لتخثر الحليب هو مسؤول عن تحلل البروتين في الجبن، هناك مستويات منخفضة من الانزيمات المحللة للبروتين في الحليب ومعظمها يتولد من الخلايا الجسدية ويزداد مستواها خلال الاصابة بمرض التهاب الضرع، وجود الانزيم في الحليب يدل على وجود كل انزيمات البروتينيزات اللايزوسومالية في الحليب والذي تكون اقل أهمية من البلازمين وهو مهم في انضاج الجبن.

3. **الببتيديزات**: يمكن تنقية الانزيم من حليب الابقار والذي يحلل الاحماض الامينية والذي يقع في الميكروسومات لغلاف حبيبة دهن الحليب والذي يتحرر منها بواسطة التجفيف –التجميد (التجفيد) ومستخلص كلوريد الصوديوم كما تم عزل انزيم dipeptidase من حليب الام الذي يحلل الببتيدات الثنائية في الوسط القلوي وهو اكثر نشاط تجاه L-glycyl—L-methionine,L-alanyl-L-methionine وهو لايحلل الببتيدات الذي فيها الاحماض الامينية من نوع D درجة الحرارة المثلى بين 45 الى 50 م والاس الهيدروجيني الامثل بين 7,8 الى 8,3 ويثبط بواسطة المعادن الثقيلة و EDTA وهناك عدد من هذه الانزيمات من ضمنها انزيم الرنين الرئيسي الذي يستعمل في صناعة الجبن والذي مصدرة المعدة الرابعة لصغار الحيوانات الرضيعة ومن تطبيقاته هي انضاج الجبن الببسين الذي له اس هيدروجيني امثل يتراوح ما بين1,5-2,5 الموجود في المعدة والتربسين الذي يوجد في الامعاء وهو ذو اس

هيدروجيني يتراوح ما بين7-8 والبابايين Papain الذي يستخلص من مصدر نباتي والذي يكون ذو اس هيدروجيني يتراوح ما بين5-5,5 وهناك طرق عديدة لقياس نشاطها وهي تقدير مجاميع الكربوكسيليه او الامينية الحرة عند تحريرها او تقدير نواتج التحليل النتروجيني لرشح حامض الخليك ثلاثي الكلور او تحرير بعض الاحماض الامينية مثل التيروسين او التربتوفين الذي تقاس بواسطة طرق التحليل اللونية ويمكن ان تستعمل للاستدلال على التحلل المائي للبروتين احدى الظواهر التالية مثل النقص في اللزوجة او الفقد في العكارة لمحلول بروتيني وتسبب البروتينيزات تحلل البروتين مائيا بدرجة 37م خلال 12 ساعة، التسخين يزيد من سرعة تحلل البروتين في الحليب والجماد الحليب الخام والغلي والتعقيم تسبب تغيرات في صفات الكيزينات لجعلها اكثر قابلية هضم لانزيم التربسين الذي يهاجم الفا -اس -2- كيزين وبيتا كيزين، الحليب المسخن اسرع تحلل للبروتين مائيا من الحليب غير المسخن والمجمد بتحلل اسرع من غير المجمد.

العوامل المؤثرة على مستويات البروتينيزات في الحليب الخام: يختلف النشاط المحلل للبروتين في الحليب الخام بين سلالات الابقار والزيادة في مستوى البروتينيز من 5,84-10,61 معبرا عنه نتروجين ذائب كنسبة مئوية من النتروجين الكلي بعد الخزن لفترة 3 ايام بدرجة 37م واقصى نشاط يصل الى قيمة متوسطة بعد الولادة والذي يقل بسرعة الى خمس القينة وهناك تباينات فصلية في الحليب بين شهري اب وتشرين الثاني واقل ثبات من الحليب خلال بقية اشهر السنة.

ومن هذه العوامل هي:

1. **الاس الهيدروجيني:** اقصى نشاط لبروتينيزات الحليب في اس هيدروجيني امثل هو 8 الا ان اقل قيمة هي 6,5-8,5 واقصى نشاط بين6,5-9 وهذا ما يشير الى وجود بروتينيزات قلوية وحامضية فالحامضية تلعب دوراً مهماً خلال الانضاج والخزن للجبن بينما القلوية لا تكون ثابته في قيم اقل من 5 او 9.
2. **درجة الحرارة:** نشاط الانزيم مرتفع بدرجة حرارة 37م ويزدلد مع ارتفاع درجات الحرارة من 5 الى 45م ومع قيم من 6-9.
3. **المقاومه الحرارية:** يحصل تثبيط كامل لبروتينيزات الحليب عند التسخين بدرجة 80م\10 دقيقة ويبدأ انخفاض النشاط مع ارتفاع درجة الحرارة الى اكثر من 50م وتعتمد قابلية الثبات الحراري على قيمة الاس الهيدروجيني وتكون قابلية الثبات

الحراري اكثر في الوسط المتعادل من الوسط الحامض ويقاس نشاط الانزيم من قياس NPN بعد التعقيم ويقل النشاط مع ارتفاع درجة حرارة التعقيم ويصبح غير فعال كليا في المنتجات المعقمة في القناني لمدة 15 دقيقة بدرجة 120م وتعقيم الحليب على درجة 140م لمدة 16 ثانية لا يسبب تثبيط كامل للانزيم في الحليب وتحصل زيادة في نشاط الانزيم مع البسترة السريعة بسبب التثبيط الجزئي لمثبط الانزيم.

انزيم اللايزوزيمات Lysozymes

يوجد في حليب عدد كبير من الاجناس ويعتبر حليب الام من المصادر الغنية به وحليب الابقار من المصادر الفقيرة به وهو يوجد في الحليب الفرز والقشطة وهو مرتبط مع مواد الغلاف وهو ذو سلوك معين لتحليل بعض البكتريا حيث يحلل الرابطة من نوع بيتا بين حامض muramic والكلوكوزامين في السكريات المخاطية لجدار الخلية البكتيرية اللايزوزيمات تتضمن مجموعة من الانزيمات هي 5-nucleotidase,phosphodiesterase,N-acetyl-β-D-glucosidase (NAG), muramidase , lipase , β-glucosidase , alkaline phosphatase , N-acetyl muramyl hydrolase , mucopeptidase, الموجودة في الاشكال المختلفة في جدار الخلية البكتيرية وهي N-acetylmuramylhydrolase mucopeptide muramidase، الانزيمات الذي تحفز تحليل الرابطة بيتا (1←4) من N-acetyl glucosamine, N-acetyl muramic acid في الخلايا البكتيرية والكلوكوز امين في السكريات المخاطية لجدار الخلية البكتيرية أي انه متخصص لتحليل حامض النيورامينيك والكلوكوز امين وهي تحلل البكتريا والذي ترتبط مع العوامل المضادة للبكتريا الطبيعية في الحليب الطازج وتقع في الحليب الفرز او جزء الشرش من الحليب وهي ثابته تجاه الحرارة وخاصة في الاس الهيدروجيني الحامضي وهو ذو اوزن جزيئي 18000 ويتألف الانزيم من سلسله ببتيدية تحتوي 129 حامض اميني ويختلف اللايزوزيم عن بيتا لاكتوكلوبيولين في الاحماض الامينية في المواقع من 81 الى 129 وكلاهما تحتوي روابط كبريتيد ثنائي، الاس الهيدروجيني الامثل لانزيم حليب الابقار هو 8 والانسان هو 6، الصفات الفيزيوكيمياوية وتركيب الاحماض الامينية والفات المناعية تلعب دوراً مهماً في نشاط الانزيم، يفصل اللايزوزيم من بياض البيض ويوجد في حليب الابقار والقرد والمهر والخنزير والقطة والارنب واللاما والانسان وهو لا يوجد او يوجد بكميات قليلة جدا في حليب الماعز والاغنام وهو يوجد بشكل غير مباشر في حليب الابقار ويحتوي حليب الابقار 19-13 ميكروغرام\100 مل وحليب الماعز 8 ميكروغرام\00 مل ويحتوي حليب الام 39 ملغم\100 مل وحليب

الجاموس15,21 ميكروغرام\100 مل وتكون القيم منخفضة في المراحل المبكرة من الحلب مقارنة مع وسط ونهاية مرحلة الحلب، دوره في الحليب له علاقة مع تغذية الاطفال وهي تحلل بعض البكتريا بواسطة تحلل الرابطة بيتا (1 ← 4) بين حامض الميوراميك و-N acetylglucosamine في السكريات المتعددة المخاطية لجدار الخلية البكتيرية وتم عزل اللايزوزومات لاول مرة من حليب الام وحليب الابقار خالي من اللايزوزيم ويحتوي حليب العديد من الاجناس على الانزيم ويحتوي حليب الام والفرسequine من 79– 130 ملغم\لتر بينما في حليب الابقار من 16-32 ميكروغرام \100 مل اعتمادا على مرحلة الحلب وهو 3000 مرة من مستوى حليب الابقار و800 ملغم\لتر، الاس الهيدروجيني الامثل لانزيم لايزوزيم حليب الابقار 6,35 وذات وزن جزيئي 18 كيلودالتون مقارنة مع 15 كيلودالتون في حليب الام وهي ثابته تجاه المعاملات الحرارية في اس هيدروجيني حامضي من 3-4 الا انها متغيرة نسبيا في اس هيدروجيني اكثر من 7، التراكيز المنخفضة من العوامل الاختزالية تزيد نشاط الانزيم في حليب الابقار والانسان بمقدار 330% وتختلف في تركيب الاحماض الامينية.

الاهمية: وهو بعمل كعامل قاتل للبكتريا وهو يلعب دور حماية هناك العديد من الفروقات في التركيب الكيمياوي والفيزيوكيمياوي بين حليب الابقار والام هي المسؤولة عن الصفات التغذوية اضافته الى الحليب يقلل من قابلية الثبات الحراري.

الاميليزات Amylases

وهي الانزيمات الذي تحلل الروابط الكلايكوسيدية من نوع الفا(1 ← 4) في النشأ والكلايكوجين الى دكسترينات وهناك نوعان من الانزيم هما الفا وبيتا، يوجد الفا اميليز في حليب الابقار المصابة وكذلك في حليب الام وهو ما يدل على قابلية الاطفال على هضم وفي الحليب الفرز عند فرز الحليب وعند تقسيم البروتينات يوجد في جزيء البيومين مصل الدم وكميته في الحليب قليلة جدا لذلك لا يمكن تقدير كميته او تنقيته كليا من الحليب وهو ذو اس هيدروجيني امثل هو 7,4 ودرجة حرارته المثالية 34م وهو اقل ثبات بالمعاملات الحرارية حيث يصبح غير نشط بواسطة الحرارة ما بين 45-52م\30 دقيقة ولا يمكن الاستفاده منه كدليل لقياس كفاءة البسترة ويحتاج نشاطه الى الكالسيوم والكلور والذي يصبح غير نشط ومقاوم في غيابهما ويثبط عمله عند وجود اليود وهناك شواهد لوجود بيتا اميليز في الحليب الا انه لا توجد معلومات كافية عنه كأحد مكونات الحليب، ويكون الفا

اميليز غير فعال(80-90%) بدرجة حرارة البسترة (60 م\30 دقيقة) الا ان بيتا يقاوم الحرارة ويمكن الحصول عليه من الشرش، ويستخدم كدليل لقياس كفاءة البسترة.

الرايبونيوكليز

اول من وجد الانزيم في الحليب هو، يوجد في الحليب بكميات مناسبة وهو من الانزيمات الذي تحلل الحامض النووي في الحليب ويعتبر حليب الابقار من المصادر الجيدة له مقارنة الى الاجناس الاخرى وهناك نوعين في الحليب هما A, B والشكل A يمثل حوالي 70% من البروتين الكلي والنشاط يمكن الحصول عليها بشكل نقي من حليب الابقار ويمكن وجودها بشكل متبلور وهي مقاومه للحرارة في الوسط الحامضي وهي ذو اس هيدروجيني مثالي 7,5 ومحتواه في حليب الابقار 11 ملغم\لتر حيث ان تركيز الانزيم في الاجناس المختلفة مثل الماعز والاغنام والانسان والحصان والفأر والارنب اقل من حليب الابقار ويتالف من سلسلة ببتيدية تحتوي 124 حامض اميني وذو وزن جزيئي 13690 ويختلف عن الانزيم الموجود في البنكرياس في الحامض الاميني في الموقع 23 ويمكن الحصول علية من حليب الانسان بالرغم من تركيزة المخفض 3 ملغم \ لتر بواسطة الامتصاص على المبادلات السالبة.

Glycosyl transferases: يوجد في حليب الابقار وبعض الاجناس الاخرى انزيمات sugar transferases الذي تنقل الكربوهيدرات في النيوكلوسيدات ثنائية الفوسفات الى قابلات الكربوهيدرات الاخرى والذي تكون اما حرة او جزء من البروتين السكري او اللبيدات السكرية ومنها galactosyl transferase الذي ينقل الكالاكتوز من UDP-galactose الى N-acetyl glucosamine المرتبط مع البروتين السكري او الى N-acetyl glucosamine الحرة لتكوين N-acetyl lactosamine وهو مهم فسيولوجيا في الغدة اللبنية لانه يرتبط مع الفا لاكتالبيومين لتكوين سكر اللاكتوز ويملك galactosyl transferase موقعين لارتباط المعدن هما الموقع الاول يديم متانة التركيب البنائي للبروتين بينما الموقع الثاني مرتبط مع موقع ارتباط -UDPO galactose وهناك انواع مختلفة من انزيمات sugar transferases هي:

1. galactosyl transferase الذي تهب UDP-galactose وتتقبل N-acetyl glucosamine[9].
2. galactosyltransferase الذي تهب UDP-galactose وتتقبل سيرمايدات.

3. fucosyl transferase الـذي يهـب GDP-fucose ويتقبـل N-acetyl lactosamine.
4. N-acetyl glucosamine transferase I &II الـذي تـهب UDP-N-acetyl glucosamine وتتقبل مانوز او N-acetyl glucosamine
5. Sialyl transferase الـذي يهـب CMP-N-acetyl neuraminic acid ويتقبـل N-acetyl lactosamine.

N-acetyl- β-D-glucosaminidase: وهو ما يطلق عليه NAGase الذي يحلل N-acetyl- β-D-glucosamine الطرفية وغير المختزلة من البروتينات السكرية وهو انزيم لايزوسومالي ويتولد بصورة رئيسية من الخلايا الجسدية والخلايا الطلائيية للغدة اللبنية ويزداد نشاطه مع الاصابة بمرض التهاب الضرع واساس الاختبار الحلقي للاصابة بمرض التهاب الضرع هو الكشف عن نشاط NAGase وهو فعال بدرجة 50م واس هيدروجيني 4,2 وغير فعال بالبسترة بدرجة 70-71م\15-18 ثانية، يوجد في حليب الابقار وحليب الام وهو مهم في صناعة الالبان لانه يستعمل كدليل لاصابة الحليب بمرض التهاب الضرع حيث يزداد نشاطه عند الاصابة بمرض التهاب الضرع نتجة تلف في الضرع بواسطة البكتريا المرضية ويوجد الجزء الرئيسي من NAGase الكلي في حليب الابقار في جزء الشرش الذائب، هناك شكلين هما A, B الذي تختلف في صفات الشحنه والوزن الجزيئي وقابلية الثبات الحراري والشكل A اكثر حامضية واقل وزن جزيئي واقل قابلية ثبات حراري من الشكل B.

γ-glutamyl transpeptidase(transferase): وهو GGT الذي يحفز نقل كاما كلوتاميل من الببتيدات الذي يعمل عليها مثل كلوتاثايون (المؤكسد او المختزل) الى القابل مثل الكلوتاميل، الهيدروكسيل امين او كلايسين كلايسين وهو يوجد على السطح الخارجي للخلايا الافرازية لغدد اللبنية وهو يستخدم في تخليق بروتين الحليب وهو ذو اس هيدروجيني من 8 الى 9 اعتمادا على نوع القابل الموجود وهو يتحطم جزئيا بالبسترة معزول من غلاف حبيبة الدهن والذي يملك وزن جزيئي 80 كيلودالتون ومكون من وحدتين فرعيتين هما 57 و26 كيلودالتون وهو فعال في اس هيدروجيني من 8-9 ويثبط بواسطة ايودوالخلات والايونات المعدنية مثل النحاس والحديد وهو يلعب دوراً مهماً في نقل الحامض الاميني في الغدة اللبنية ويمكن عزلة من الجبن ولا يوجد في بروتينات الحليب ويحفز تخليقة بواسطة GGT وهو ثابت نسبيا بالحرارة وهو انزيم

markerللحليب المبستر بدرجة 72-80م\15 ثانية وهو يمتص من القناة الهضمية مما يسبب ارتفاع مستواه في مصل الدم في الحيوانات حديثة الولادة وهو غير فعال بواسطة المعاملة الحراري ومحتواه مرتفع في اللبأ.

اللاكتيز Lactase

انزيم اللاكتيز او ما يطلق عليه بيتا كالاكتوسايديز β-galactosidase يساعد على تحليل سكر اللاكتوز الى كلوكوز وكالاكتوز ويحتوي الحليب كميات قليله منه ولا يعرف فيما اذا كان وجوده في الحليب امر طبيعي او نتيجة الافراز الميكروبي ويوجد في الحليب بكميات قليلة جدا وهو من الانزيمات المهمة في تكنولوجيا الالبان وله العديد من التطبيقات التكنولوجية والتغذوية المهمة.

Lactose synthetase

يوجد في الحليب وهو يحفز تخليق سكر اللاكتوز من UDP-galactose والكلوكوز ويخلق في ميكروسومات الخلايا اللبنية وهو متخصص للمركبات-UDP , galactose ADP-galactose,TDP-galactose, CDP-galactose, GDP-galactose لا يمكن استبدالها بواسطة UDP-galactose كواهب للكالاكتوسيل ولا يمكن استبدال الكلوكوز بواسطة كلوكوز -1- فوسفيت وكالاكتوز -1- فوسفيت، زايلوز ومالتوز، الاس الهيدروجيني الامثل له هو 7,5 وينشط بواسطة المنغنيز ويثبط بواسطةEDTA وهو يتكون من بروتين A وبروتين B يمكن فصل البروتين A من الحليب الفرز يحفز نشاط انزيم اللاكتوز في ميكروسومات الغدة اللبنية ويرتبط البروتين A مع الجزء الكروموسومالي من الخلية بينما البروتين B اكثر وجود بين الميكروسومات والاجزاء الذائبة والبروتين B يعرف الفا لاكتالبيومين الحليب ويكون الفا لاكتالبيومين المعزول من حليب الابقار، الاغنام، الماعز والانسان فعالة انزيميا مع كل البروتينات A من حليب الاجناس المختلفة ويعمل البروتين A كانزيم galactosyl transferase فقط عندما يكونN-acetyl glucosamine كتابل مما يخلق N-acetyl lactosamine ويثبط التفاعل بواسطة الفا لاكتالبيومين فأن انزيم galactosyl transferase من الكبد والانسجة الاخرى يسلك نشاطlactose synthetaseعندما يجهز بواسطة الفالاكتالبيومين الحليب.

Lactose synthetase = protein A + B

Protein A =galactosyl transferase

Protein B =α-lactalbumin

A +B

UDP-galactose + glucose ⟶ lactose +UDP

Lactate Dehydrogenase: يختلف مع اختلاف الاجناس المختلفة ونشاطه منخفض جدا في حليب الاغنام الا ان حليب الفار والجرذان يكون مرتفع وتعتبر مصادر غنية به الا انه توجد منه خمسة متشابهات كل واحد منها مكون من ارتباط جزيئات رباعية.

الالدوليز **Aldolase**: عامل مساعد في تحليل 1,6-fructose diphosphate الى dihydroxy acetone phosphate (DHAP) مع فوسفوكلسيريك الديهايد فالانزيم له علاقة في سلسلة التفاعلات المختصة بانحلال الكلوكوز وتقاس فعاليته بواسطة اضافة 2,4-dinitrophenyl hydrazine الذي يكون مشتقات ملونه من triose phosphate الناتجة عن التفاعل لانحلال السكر وهو مرتبط مع الكيزين ويتركز في القشطة من الفرز وهو غير ثابت في الحليب ويقل نشاطة بسرعة على درجة 37-45م الا انه اكثر ثبات عندما يكون بحاله نقية ومركزة.

Carbonic anhydrase: عامل مساعد في اضافة الماء الى غاز ثاني اوكسيد الكربون لتكوين حامض الكربونيك وسحب الماء من حامض الكربونيك وهو عبارة عن بروتين يحتوي زنك ويقدر اما بواسطة قياس ثاني اوكسيد الكربون المتطاير من محلول الكاربونات او تقدير الوقت اللازم لتغير اللون عند اضافة ثاني اوكسيد الكربون الى محلول الكربونات وهو ذو نشاط ضعيف في حليب الابقار والماعز والجاموس.

Rhodanase: وجد الانزيم في الحليب عام 1945انزيم يساعد على تحويل السيانيد الى ثايوسيانات ويكون نشاط الانزيم ضعيف في حليب الابقار واكثر نشاطا في حليب الاغنام والماعز ومحتواه في حليب الماعز والاغنام اكثر من حليب الابقار.

$$CN^- + S_2O_3^{-2} \longrightarrow CNS + SO_3^{-2}$$

Salolase: انزيم يساعد في تحليل الساليسيلات وخاصة فنيل ساليسيلات الى حامض الساليسيليك ونشاطه مرتبط مع انزيم esteraseA.

Reductase: يساعد في اختزال بعض المركبات العضوية وهو يختزل المثيلين الازرق عندما يضاف للحليب الى عديم اللون وهو يحدد او يقدر نوعية الحليب.

Flavokinase: يوجد في الحليب الفرز الطازج ويفقد نشاطه في الحليب عندما يسخن بدرجة 70م\30 دقيقة، بسترة الحليب تسبب فقد 50-100% من النشاط، مثبطات السلفاهيدريل لا تثبط الانزيم مما يدل ذلك على ان مجموعة السلفاهيدريل لا تتضمن تكوين hydroxamate لا يمكن استبدال الكلوتاثايون المختزل بواسطة السستائيين، 2- ميركابتوايثانول، كلايسين وحامض الكلوتاميك والكلوتاثايون المؤكسد، اللبأ يملك نشاط مرتفع مقارنة الى الحليب الا ان النشاط يقل مع المدة بعد الولادة وهو انزيم له القدرة على تكوين hydroxamate من الكلوتاثايون المختزل زواهيدروكسيل امين ويعتمد تكوين hydroxamate على EDTA, PP,Co, Pi, Mg^{+2}, ATP، الخلات والاحماض الامينية افضل اس هيدروجيني هو 6,88 وهو يفقد بعض نشاطة بدرجة حرارة 70م لمدة 30 دقيقة.

Casein kinase: ينتج من الغدد اللبنية ويساعد في نقل مجموعة الفوسفات الطرفية من ATP الى الحامض الاميني السيرين في الكيزينات منزوعة الفسفور وافضل مادة يعمل عليها الانزيم هي الكيزينات منزوعة الفسفورحيث يكون الحامض الاميني السيرين في المواقع الذي تحتها خط حساس لعمل الانزيم.

Ser-Leu-Ser-Ser-Ser-

حيث يوجد هذا التسلسل في الفا – اس-1 – كيزين المنزوع الفسفور وعملية اضافة الفسفور في الغدد اللبنية كالاتي:

$$\text{Casein} + \text{ATP} \xrightarrow{Mg^{+2}\ \text{enzyme}} \text{Casein} + \text{ADP}$$

وافضل مادة لعمل الانزيم هي الفا –اس –1– كيزين، بيتا – كيزين والببسين، وجود الانزيم يساعد في حدوث التفاعل الذي ينقل مجموعة الفوسفات الطرفية من ATP الى الحامض الاميني السيرين او الثريونين في الكيزين منزوع الفسفور والفسفرة تحدث بسبب تحوير في السلسلة الببتيدية، مجموعة الفوسفات تحدث على الاحماض الامينية السيرين او الثريونين في الكيزين وهناك اربع مكونات من الكيزين هي الفا – اس –1– كيزين، بيتا كيزين، كابا – كيزين والفا –اس –2–كيزين الذي تحتوي 3، 5، 1–2، 10–13 مجموعة فوسفيت لكل جزيئة احادية وتحدث الفسفرة في التسلسل للببتيد– Ser/Thr X-Glu/Serp، فأن تركيب الاحماض الامينية للالفا– اس – صفر يماثل الفا – اس –1– كيزين الا ان الفا –اس – صفر كيزين يملك مجموعة فوسفيت اضافية تقع في الببتيد Serp-Lys-Aspوتكون الاحماض الامينية مثل الاسبارتيك والكلوتاميك كمواقع اولية معروفة للانزيم بينما الفوسفوسيرين تكون فية مواقع ثانوية حيث تصبح متوفرة نتيجة الفسفرة الاولية.

انزيمات غلاف حبيبة الدهن

وجود الانزيمات في غلاف حبيبة الدهن ومنها الفوسفاتيز القلوي، الزانثين اوكيسيديز، استيريز احادي الفوسفات القلوي، استيريز الفوسفات الحامضي، استيريز ثنائي الفوسفات الحامضي والقلوي، الريدكتيز، الكولين استيريز، كلوكوز –6 – فوسفاتيز، الدوليز (جدول –148) وهناك علاقة بين انزيمات الغلاف والمعادن (جدول –149).

Superoxide Dismutase: كان الباحث اول من اكد وجود الانزيم في الحليب وهو يوجد في حليب الابقار وهو بروتين معدني يحتوي ايونات النحاسيك والزنك والذي توجد كليا في في الحليب الفرز والذي له القدرة على تحويل جذور(O_2^-) superoxide الى بيروكسيد الهيدروجين واوكسجين وينتج superoxide بواسطة العديد من الانظمة الحيوية والذي تحدث طبيعيا في الحليب مثل الزانثين اوكسيديز واللاكتوبيروكسيديز وتوليد superoxide يؤدي الى تكوين اجناس تأكسدية اخرى

جدول (148) محتوى بعض الانزيمات في غلاف حبيبة الدهن

الانزيم	المدى ميكرو مل\ ملغم \ ساعة	المعدل
استيريز احادي الفوسفات القلوي	0.21-0.92	0.63
استيريز = = حامضي	0.06-0.14	0.09
استيريز ثنائي = قلوي	0.9-0.16	0.14
استيريز = = حامضي	0.004-0.16	0.008
ريدكتيز	0.003 -0.011	0.007
كولين استيريز	0.14-0.23	0.17
ATPase مع Mg^{+2}	0.29-0.94	0.74
ATPase مع Na^{+1} , K^{+1}	0.54 – 1.18	0.91
كلوكوزفوسفاتيز	0.56 –0.740	0.064
زانثين اوكسيديز	1.008-0.656	1.304
الدوليز	0.012-0.024	0.016

مثل جذر الاوكسجين والهيدروكسيل والذي تسبب اكسدة اللبيدات lipid peroxidation وتحطيم الاغشية الخلوية وهدم الجزيئات الكبيرة.

$$2O_2 + 2H^+ \longrightarrow H_2O_2 + O_2$$

يتم اختزال بيروكسيد الهيدروجين المتكون بواسطة انزيمات الكاتاليز والبيروكسيديز او أي عامل مختزل اخر وهو متماثل في العديد من الانزيمات والخلايا البكتيرية وهو من المكونات الشائعة لكل الخلايا الميكروبية، النباتية والحيوانية وهو يعرفerythrocuprein وهو بروتين اخضر مزرق بسبب وجود النحاس وعند ازالة النحاس بواسطة EDTA ناتج عن فقد نشاط الانزيم الذي يمكن استرجاعة عند اضافة ايون النحاسيك، كذلك يحتوي الانزيم على الزنك والذي لا يظهر في الموقع الفعال الانزيم ثابت في 9 مولار يوريا في اس هيدروجيني متعادل.

جدول (149) علاقة العناصر المعدنية مع بعض الانزيمات

المعدن	التفاعل	الانزيم
Zn	$CO_2+H_2O \longrightarrow H_2CO_3$	كاربونيك انهيدريز
Fe	$2H_2O_2 \longrightarrow 2H_2O + O_2$	كاتاليز
Fe	$H_2O_2 \longrightarrow$ amine	بيروكسيديز
Cu	Phenol $\longrightarrow$ o \ p –quinone	لاكتيز
Mo	Xanthine $+O_2 \longrightarrow H_2O$ + uric acid	زانثين اوكسيديز
Mo	Acetaldehyde $+O_2 \longrightarrow H_2O$ + acetate	الديهايد اوكسيديز
Cu	Ascorbica cid $\longrightarrow$ dehydroascorbic acid	اسكوربيك اوكسيديز
Cu	Tyrosine $+\frac{1}{2}O_2 \longrightarrow$ hallochrome	تيروسينيز

ويتكون من وحدتين فرعيتين متماثلتين ذات وزن جزيئي 16 كيلو دالتون تحجز معا بواسطة واحد او اكثر من اواصر S-S ويحتوي الانزيم كميات قليلة من الانزيم ويعمل على تثبيط اكسدة اللبيدات ومستواه في الحليب يوازي مستوى الزانثين اوكسيديز ويمكن افرازة في الحليب ويمكن الاستفادة من الانزيم لاعاقة او تثبيط اكسدة اللبيدات في منتجات الالبان وهو اكثر ثباة تجاه الحرارة في الحليبى من الحاله النقية وهو ثابت بدرجة 71م\30 دقيق أي انه لايتأثر بالبسترة الا انه يفقد نشاطة بمقدار 50% عندما يتعرض الى 76م\10، التباينات في درجات الحرارة للبسترة تعزى الى التباينات وقابلية ثبات الحليب للتزنخ التاكسدي أي ان الانزيم يكون غير فعال بالحرارة خلال عمليات تصنيع الحليب بدرجة حرارة البسترة 72م\15 ثانية لا تسبب تثبيط حراري للانزيم ودرجة الحرارة العالية للبسترة تثبط الانزيم ويعمل الانزيم على تحفيز الانزيم لمركبsuperoxide.

$$Enz\text{-}Cu^{+2} + O_2 \longrightarrow Enz\text{-}Cu^{+1} + O^2$$

$$Enz\text{-}Cu^{+1} + O^2 \longrightarrow Enz\text{-}Cu^{+2} + H_2O^2$$

يتكون الايون السالب لمركب superoxide من B_2 كما يعتبر انزيم oxidase مصدر هذا المركب في حليب الابقار ويلعب الانزيم دوراً مهماً في منع اكسدة منتجات الحليب تحت بعض الظروف ويتميز الانزيم بقابلية ثبات حراري عند التسخين الى درجة حرارة مرغوبة حيث يفقد نشاطه بدرجة حرارة منخفضة ولا يوجد نشاط للانزيم بدرجة حرارة 77م أو 95م، تختلف مقاومة حليب الابقار للاكسدة، التباين في تركيز الانزيم له تاثير

ضعف على قابلية الثبات التاكسدية لحليب الابقار، معدل تركيز الانزيم هو 1,1وحدة\مل مع مدى من 0,06-2,88 وحدة\مل وتركيز الانزيم في الحليب اقل من تركيزة في مصل الدم، لا توجد فروقات في تركيز الانزيم بين حليب الصباح والمساء ويتأثر التركيز بواسطة السلالة ولا يتأثر في مرحلة الحلب ويقلل من تأثير مولدات الاكسدة لانزيم الزانثين اوكسيديز وهو يلعب دوراً مهماً في قابلية الثبات التاكسدية في الحليب وهو ينتج من الاوكسجين والفلافين، عمر الحيوان، مرحلة الحلب والاصابة بمرض التهاب الضرع لها تأثير على مستوى الانزيم في الحليب ويزداد تركيز الانزيم مع ازدياد محتوى الخلايا الجسدية، العديد من العوامل مثل التعرض للضوء والتفاعلات الانزيمية التنافسية تسبب تحطيم الاجناس التاكسدية مما تلعب دوراً مهماً في تقدير قابلية الثبات التاكسدية النهائية في الحليب ويمكن تحسين قابلية الثبات التاكسدية في الحليب بوجود حامض اللينوليك.

Glucose Oxidase: يحفز اكسدة الكلوكوز الى حامض الكلوكونيك عن طريق تكوين مركب وسطي هو gluconic acid–δ-lactone ويحصل اختزال بيروكسيد الهيدروجين المتكون بواسطة الكاتاليز الموجود كمصدر للتلوث في مستحضرات الانزيم التجارية من P.notatum ,P.glaucum ,P.niger او المضاف الى الحليب فأن الانزيم ذو اس هيدروجيني اقل من5,5 وهو منخفض لسكر الكلوكوز ويستعمل في تقدير الكلوكوز الموجود في السكريات الاخرى ومن تطبيقات الانزيم الاساسية في الصناعات الغذائية هي:

1. ازالة المستويات القليلة من الكلوكوز ويستعمل في معاملة بياض البيض قبل سحب الماء وهي طريقة بديله من استعمال التخمر بالخميرة وهي طريقة مهمة في تكنولوجيا الالبان.
2. ازالة المستويات القليلة من الاوكسجين والكميات القليلة من الاوكسجين في النبيذ وعصير الفواكة يسبب تعكير اللون أو اكسدة حامض الاسكوربيك او يمكن استعمال العوامل المختزله الكيمياوية للتخلص من الاوكسجين.
3. توليد بيروكسيديز الهيدروجين ذات تأثيرات قلتلة للبكتريا وله تأثيرات جانبية عندما يستعمل في منتجات البيض الا ان الصفات القاتلة للبكتريا تكون فعالة لمكونات نظام اللاكتوبيروكسيديز – بيروكسيد الهيدروجين – ثايوسيانات والذي يحتاج الى كلوكوز انشاط الانزيم الذي يضلف او ينتج بواسطة عمل ازنيم اللاكتيز على سكر اللاكتوز او توليد بيروكسيد الهيدروجين بفعل الانزيم على الهايبوزانثين المضاف، فأن

بيروكسيد الهيدروجين المضاف يستعمل في بعض التطبيقات اكثر من بيروكسيد الهيدروجين المتولد بواسطة انزيم كلوكوز اوكسيديز والزانثين اوكسيديز.

4. انتاج الحامض أو التحميض المباشر لمنتجات الالبان وخاصة الكوتج والمازوريلا ويتم التحميض بإضافة الحامض او حامض الكلوكونيك – سكما – لاكتون أو ما يطلق عليه acidogen أو بواسطة ارتباط مع الاسيدوجين أي انتاج الحامض من الكلوكوز المضاف أو من الكلوكوز المنتج من اللاكتوز بفعل انزيم اللاكتيز او من السكروز المضاف بفعل انزيم الانفرتيز.

Sulphydryl oxidase: وهو انزيم EC 1.8.3 يوجد في الحليب وله القدرة على اكسدة مجاميع السلفاهيدريل في السستائيين والكلوتاثايون والبروتينات الى الكبريتيدات الثنائية المقابلة وهو يحفز الفاعل التالي:

$$2RSH + O_2 \longleftrightarrow RSSR + H_2O_2$$

يطرأ عليه تفكك ذاتي وهو ذو وزن جزيئي 89 كيلودالتون واس هيدروجيني امثل من 6,8 – 7 ودرجة الحرارة المثلى له 35م، التركيب الكيمياوي للاحماض الامينية ومتطلباته من الحديد وليس المولبيدم و FAD والصفات التحفيزية للانزيم تشير بأن الانزيم يتميز عن الزانثين اوكسيديز والثايول اوكطسيديز وله القدرة على اكسدة الرايبونيوكليز المختزل وهو يلعب دور فسيولوجي مهم في تكوين اواصر ثنائية الكبريتيد في البروتينات خلال تخليق البروتين وانتاج مركبات الكبريت مهمة في تطور طعم جبن الجدر وهو يلعب دوراً مهماً في اعادة اكسدة مجاميع السلفاهيدريل عند تسخين حليب صناعة الجبن عند اضافة محلول الانزيم الى الحليب الفرز المسخن يقلل من محتوي السلفاهيدريل والذي يستعمل لتجنب الطعوم المطبوخة في الحليب وهو يحول الكلوتاثايون المختزل الى المؤكسد وبيروكسيد الهيدروجين وكذلك يؤكسد ويعيد نشاط الرايبونيوكليز المختزل وهو يعمل على زانثين اوكسيديز الحليب وهو يحول انزيم D dehydrogenase الى Oxidase O وله دور في تكوين التركيب البنائي في البروتينات وهو معم عمليا في صناعة الالبان لانه يستعمل لتحوير الطعم المطبوخ او المحروق في الحليب المعقم UHT.

المصادر

1. Shahani,K.M. (1966)J.Dairy Sci.,49:907.
2. Blanc,B.(1982)Lait ,62:359.
3. Morton,R.K. (1953a)Biochem. J.,55: 795.
4. Morton,R.K. (1953b)Biochem. J.,55: 786.
5. Herrington,B.L. (1954)J.Dairy Sc.,38:775.
6. Kitchen,B.J. ;Taylor,G. & White,I.C.(1970)J.Dairy Res. ,36:279.
7. Kitchen,B.(1976)J.Dairy Res. 43:251.
8. Kitchen,B.(1981)J.Dairy Res. 48:167:251.
9. Ehner,R.E. & Schanbacher,F.L.(1974)in:lactation:A comprehensive treatise.B.L. Larson & V.R. Smith (eds)Vol. II,Academic press ,New York ,p.77.
10. Polis,B.D. & Shmukler,H.W. (1953)J.Biol.Chem. ,201:475
11. Warner,R.C. & Polis,E. (1945)J.Am. Chem. Soc. ,67:529.
12. Ball,E.G. (1939)J. Biol. Chem. ,128:51.
13. Ganguli,N.C.(1974) ICAR ,New Delhi.
14. McKellar,R.C. (1989)enzymes of psychrotrophs in raw foods,CRC press ,Boca Raton,FL.
15. Fox,P.F. & McSweeney,P.L. (1998)Dairy Chemistry & Biochemistry ,Blackie academic & Professional ,New York,p.317.
16. Jandal,J.M. (1999) Bovine & Ovine J. (20):20-26.
17. Maasz,C.(1909)Milchwiss. Zentbl.,5:329.
18. Jensen,R.G. (1964)J.Dairy Sci. ,47:210.
19. Chandan,R.C. & Shahani,K.M. (1964)J.Dairy Sci. 47:471.
20. McKenzie,H.A.(1967)Adv. Protein Chem. ,22:55.
21. Downey,W.K. (1975)IDF-Doc. 86.
22. Downey,W.K. & Murphy,R.F. (1975)IDF,Doc.86.
23. Olivecrona,T.(1980) IDF-Doc.118.
24. Anderson,M.(1983)J.Soc. Dairy Techn. ,36:3.
25. Olivecrona,T. et al (1975) IDF-Doc.86.
26. Scow,R.O. & Egelrud,T. (1976)Biochem. Biophys. Acta ,431:538.
27. Jandal,J.M.(1995a)Small Rumenant Res. ,16:87-91.
28. Jandal,J.M.(1995b)Buffalo J. ,3:313-318.

29. Jandal,J.M.(1995c)Sc. J. Unv. Tik. Pure & Agr. Sci.2:21030.
30. Jandal,J.M.(1996a) Small Rumenant Res. ,22:49-53.
31. Egelrud,T. & Olivecrona,T. (1972)Biochem. Biophy. Acta,306:115.
32. Deeth,H.C. & Fitz-Gerald,C.H. (1995) Advanced Dairy chemistry ,Vol. 2:lipidss (ed ,P.F.Fox)Elsevier ,Applied Sci London,PP.247-308.
33. Farkye ,N.Y. (1992). Advanced Dairy chemistry ,Vol.1:Proteins (ed P.F.Fox)Elsevier ,Applied Sci London,PP.339-367.
34. Spencer ,G.R. & Simon,J..Am. J.Vet. Res. ,21:578.
35. Eriksson,C.E. (1969) J.Dairy Sci.,53:1649.
36. Kanner,J. & Kinsella ,J.E. (1983a)Lipids,18:198
37. Kanner,J. & Kinsella ,J.E. (1983b)Lipids,18:204.
38. Kanner,J. & Kinsella ,J.E. (1983c)J.Agri. Food Chem. ,31:370
39. Jenness,R. & Patton,S. (1959)Principles of Dairy chemistry ,John Wiley & Sons ,New York.
40. Polis,B.D. & Shmukler,H.W. (1953) J. biol. Chem. ,201:475.
41. Groves,M.L. (1965)Biochem. Biophy. Acta ,100:154.
42. Peiter,B. & Harnulv,B.G.(1981)IDF symp. On Bacter. Quality of raw milk ,part II:50.
43. Bjorck,L. &Clawsson,O. (1979) J.Dairy Sci.,62:1211.
44. Peiter et al (1980) Res.Vet. Sci. ,28:116.
45. Bjorck,L.;Claesson,O. &Schalthess,W.(1979)Milchwis.,34:726-7290
46. Gupta,V.K. ;Patel,R.S.;Singh,S. & Mathur,B.N.(1986) Indian J Dairy Sci. ,39:269-276.
47. Kumar,S. & Mathur,B.N. (1989a) Indian J. Dairy Sci. ,42:194-197.
48. Kumar,S. & Mathur,B.N. (1989b) Indian J. Dairy Sci. ,42:342-347.
49. Jandal ,J.M.(1996b) AOADI(Sudan),4:35-39.
50. Jandal ,J.M.(1997)Indian Dairyman,49:21-24.
51. Jandal ,J.M.(1998) Buffalo J. ,1:95-101.
52. Jandal ,J.M.(1996c) Buffalo J. ,2:193-199.
53. Bjorck,L. et al (1975)Appl. Microb. ,30:199.

54. Bjorck,L.(1981)IDF symp. On Bacter. Quality of raw milk ,part II:5.
55. Avis,P.G. ;Bergel,F. & Bray,R.C. (1955)J.Dairy Sci. P:1100.
56. Zittle ,C.A. (1964) J.Dairy Sci.,42:202.
57. Bray,R.C. (1975)in: The Enzymes,P.D. Boyer(ed.),Vol. 12.academic press ,New York,p.299.
58. Corran,H.S. et al (1939)Biochem. J. ,33:1694.
59. Briley,M.S. & Eisenthal ,R. (1974) Biochem. J.,143:149.
60. Avis,P.G. ;Bergel,F. & Bray,R.C. (1956)J.Dairy Sci.,P:1219.
61. Zittle,C.A.; Della Monica,E.S.;Custer,J.H. & Rudd,R.K. (1956) J.Dairy Sci , 39:528..
62. Modi,V.V. ;Owen,E.C. & Proudfoot,R. (1959) Proc. Nut. Soc. ,18:1.
63. Zittle,C.A. (1964)J.airy Sci. ,47:202
64. Godnason,G.V. & Shipe,W.F.(1962)J.Dairy Sci. ,45:440.
65. GreenBank,G.R. & Pallansch,M.J. (1962).J.Dairy Sci. ,45:440.
66. Hwang,Q.;Ramachandran,K.S.& Whitney,R.(1967)J.Dairy Sci. ,50:723.
67. Oster,K.A. (1971)Am. J.Clin. Res. ,2:30.
68. Aurand,L.W. et al (1977) J.Dairy Sci. ,60:363.
69. Andrews,A.T.(1993).Advanced Dairy chemistry ,Vol.1:Proteins (ed P.F.Fox)Elsevier ,Applied Sci London, PP.322-331.
70. Demuth,F. (1925)Biochem. J. ,159:415.
71. Stannard,D. (1975) J.Dairy Res. ,42:241.
72. Bhavani,,B. (1960)Indian J. Med.Res. ,46:654.
73. Chanda,R. ;Owen,E.C. & Cramond,B. (1951) Brit. J. Nut. ,5:228.
74. Stewart,R.A. ;Platon,E. & Kelly,V.J. (1958)J.biol. Chem. ,232:777.
75. Kanan,A.& Basu,K.P.3 (1951a),Indian J.Dairy Sci.,4:8.
76. Kanan,A.& Basu,K.P.3 (1951b),Indian J.Dairy Sci.,4:63.
77. Safewat,M.M. & El-Rafey,S.(1956) Int. Dairy Cong. ,3:510.
78. Morton,R.K. (1953) Biochem.J. ,55:795.

79. Zittle,C.A.& Della Monica,E.S. (1950a))Arch. biochem. ,26:112.
80. Zittle,C.A.& Della Monica,E.S. (1950b))Arch. biochem. ,26:135.
81. Zittle,C.A.& Della Monica,E.S. (1952))Arch.3 biochem. ,37:419.
82. Kay,H.D.;Aschaffenburg,R. & Mullen,J.R. (1949)proc. 12th Int. Dairy Cong., 2:743.
83. Schwartz.D.P. ;Gupta,I.A. & Harper,W.J. (1954) J. Dairy Sci. ,37:644.
84. Sjostrom,G.(1949)Proc. 12th Int. Dairy Cong. ,2:743.
85. Bingham,E.W. & Zittle,C.A. (1962) Biochem. Biophys.Res. Commun. ,71:408.
86. Kitchen, B. (1974) Biochem. Biophys. Acta ,356:257.
87. Kay,H.D. & Mullen,J.R. (1950a)J.Dairy Sci.,17:288.
88. Kay,H.D. & Mullen,J.R. (1950b)J.Dairy Sci.,17:295.
89. Kay,H.D. & Mullen,J.R. (1950c)J.Dairy Sci.,17:302.
90. Bingham,E.W. & Zittle,C.A. (1963)Archv. Biochem. Biophy. ,101:471.
91. Andrews,A.T. & Pallavicini ,C. (1973) Biochem. Biophys. Acta,321:197.
92. Knoop,A.M. & Peters,R.H. (1975)Milchwiss. 30:680.
93. Andrews,A.T. & Alichanidis,E. (1973)J.Zdairy Res. ,42:327.
94. Dulley,J.R. & Kitchen ,B. (1973) Aust. J.Dairy Techn. ,28:114.
95. Kuzuya,Y. (1976)Res. Bull. Fac. Agr. Gifu.Univ. ,39:263.
96. Huang,C.M. & Keenan ,,T.W. (1972)Biochem Biophy. Acta ,274:246.
97. Huang,C.M. & Keenan ,,T.W. (1972)Comp. Biochem. Physio. ,43:277.
98. Brown,R.J.(1993) Enzymes in food processing ,3rd edn. Academic press ,pp.347-361.
99. Fox,P.F. & Crufferty,M.B. (1991) in: Food enzymology ,Vol.1(ed P.F.Fox) Elsevier Appl. Sci. London,pp219-269.
100.Linzell,J.L. & Peaker,M. (1971) physiol. Rev. ,51:564.
101.Downey,R.M. et al (1967) Biochem Biophy. Acta,135:1.

102.Matsushita,S. et al (1965)Agri. Biol. Chem. ,29:436.
103.Bastian,E.D. & Brown,R.J. (1996)Inter.Dairy J.,6:435-457.
104.Astrup,T. & Sterdorfi,I.(1953)Proc. Soc. Exp. Biol. Med. ,84:605.-Korycka-Dahi,M. et al (1983)J.Dairy Sci. ,66:704.
105.Richardson,B. & Pearce,K.N. (1981) N.Z. J. Dairy Sci.Techn. ,16:209.
106.Kiermeier,F. & Semper,G. (1960)Z. Lebensm.-Forsch.,11:282.
107.Whitney,R.M.(1958) J.Dairy Sci.,41:1303.
108.Snoeren,T.H. et al ,(1979)Neth. Milk Dairy J. ,33:31.
109.Eigel,W.N. & Keenan,T.W. (1979)Inter. J.Biochem. ,10:529.
110.Andrews,A.T.(1983)J.Dairy Res. ,50:45.
111.Noomen,A.(1975) Neth. Milk Dairy J.,29:153.
112.Aimutis,W.R. & Eigel,W.N. (1982)J.Dairy Sci.,65:175.
113.Hofimann,C. J.;Keenan,T.W.& Eigel,W.N.(1979)Int. J.Biochem. 10:909.
114.Kaminogawa,S. et al (1980)J.Dairy Sci. ,63:701.
115.Fox,P.F. & McSweeney,P.L. (1996) food Res. Inter. ,12:457-509.
116.Kaminogawa,S. & Yamauchi,K. (1972a)Agr.Biol. Chem. ,36:255.
117.Kaminogawa,S. & Yamauchi,K. (1972b)Agr.Biol. Chem. ,36:2351.
118.Mellors,A. (1969)Can. J.Biochem. ,47:173.
119.Grundig,C.A. & Hanson,H. (1973)Hoppe-Seyler Z. physio. Chem.354:487.
120.Jolles,P. & Jolles,J. (1961)Nature ,Lond. ,192:L1187.
121.Chandan,R.C.;Parry,R.M. & Shahani,K.M.(1968)J.Dairy Sci.,51:606.
122.Parry et al (1969) Arch. Biochem. Biophys. ,103:59.
123.Jauregui-Adell,J. (1974)J.Dairy Sci.,58:835.
124.Bjorck,L.(1993). Advanced Dairy chemistry ,Vol.1:Proteins (ed P.F.Fox) Elsevier ,Applied Sci London, PP.332-339.
125.Guy,E. J. & Jenness,R. (1958) J.Dairy Sci.,41:13.
126.Lindberg,T. & Skude,G. (1982)Pediatric ,70:235.

127.Gould,B.S. (1932) J.Dairy Sci.,,15:230.
128.Bingham ,E.W. & Zittle ,C.A. (1963)Arch. Biochem. Biophys. ,101:471.
129.Groves,M.L.(1966)J.Dairy Sci.,49:204.
130.Powell,J.T. & Brew,K. (1976)J.Biol. Chem. 251:3645.
131.Andree,P.J. & Berliner,L. (1980) J. Biochem. ,19:929.
132.O,Keeffe,E.T. et al (1980)Biochem. ,19:4954.
133.Bushway.A.A. & Keenan,T.W. (1979) Biochem. Biophys. Acta,572:146.
134.Brieels,J.P. & Beyer,T.A. (1979) Fed. Proc. ,38:631.
135.Harpaz,N. & Schachter,H. (1980) J.Biol. Chem. ,255:4885.
136.Paulson et al (1977a)J.Biol. Chem. ,252: 2356.
137.Paulson et al (1977b)J.Biol. Chem. ,252: 2363.
138.Mellors,A. (1968)Can. J. Biochem. ,46:451.
139.Oberkotter,L.V. et al (1982)Int. J.Biochem. ,14:151.
140.Kitchen ,B.J. ;Middleton,G. & Salmon,M.(1978) J.Dairy Res. ,45:15.
141.Kitchen ,B.J. ;Middleton,G. (1976) J.Dairy Res.,43:491.
142.Baumrucker,C.R. et al (1980) J.Cell Biol. ,87:298.
143.Majumder,G.C. & Ganguli,N.C. (1967a)Milchwiss. ,22:482.
144.Majumder,G.C. & Ganguli,N.C. (1967b)Indian J.Dairy Sci. 21:129.
145.Majumder,G.C. & Ganguli,N.C. (1967c) Indian J.Dairy Sci.22:193.
146.Babad,H& HassidmW.Z. (1966)J.Biol. Chem.,241:2672.
147.Ebner,K.E.;Denton,W.L. & Brodbeck,U. (1966)biochem. Biophy. Res. Commu.,24:232.
148.Ebner,K.E.;Tanahashi,N. & Brodbeck,U. (1968)Fed. Proc. Fed. Am.Soc exp. Biol,26:558.
149.Ebner,K.E. & Brodbeck,U. (1968) J.Dairy Sci.,51:317.
150.Brodbeck,U. ;Denton,W.L. ;Tanahashi,N. & Enber,K.E.(1967) J.biol chem. ,242:391.
151.Hill.R.D. (1975)Aust. J.Dairy Techn.,30:26.
152.Korycka-Dahl,M. ;Richardson,T. & Hicks,C.L. (1979) J.Food Prot.,42:867.
153.Hicks,C.L.(1980)J.Dairy Sci.,63:1199.

154.McCord,I.M. & Fridovich,I. (1969)J.Biol. Chem. ,244: 6049.
155.Fridovich,I.(1976)in:Free radicals in biology,W.A. Prior(ed.) Vol.I ,academic press,p.238.
156.Hill,R.D. ((1977).N.Z. J.Dairy Sci. Techn. ,12:37.
157.Hicks,C.L. ;Bucy,J. & Stofer,W. (1979)J. Dairy Sci.,62:529.
158.Holbrook,J. & Hicks,C. L. (1978) J.Dairy Sci.,61:1072.
159.Kiermeier,F. & Petz,E0.Z. (1967a)Z. Lenensm.-Forsch.,132:342.
160.Kiermeier,F. & Petz,E0.Z. (1967b)Z. Lenensm.-Forsch.,134:11.
161.Swaisgood,H.E.(1980)Enzyme Micro. Technol. ,2:265.
162.Blum,L.J. & Coule,P.R.(1994) Chem. ,Brit. ,30:300-302.
163.Chandan,R.C. et al (1965)Biochem Biophys. Acta ,110:389.
164.Crufferty,M.B. & Fox,P.F. (1988) J.Dairy Res. ,55:609-630.
165.Deeth,H.C. (1978)20th Int. Dairy Cong. E:364.
166.Fox,P.F.(1991)J.food biochem,17:173-199.
167.Fox,P.F. & McSweeney,P.L. (1998)Blackie academic & professiona ,pp.317-346.
168.Fox,P.F. & Stepaniak,L. (1993).Antonie van Leeuwen. ,70:271-297.
169.Ganguli,N.C.(1974) Milk Proteins ICAR,New Delhi.Ganguli,N.C. --Gupta,B.S. & Bhalerao,V.R. (1966)XVII Int. Dairy Cong. P:301.
170.Gordon,W.G. ;Fiegler,J. & Basch,J.J.(1962)biochem. Biophy. Acta ,60:418.
171.Gupta,B.S. ;Ganguli,N.C. & Bhalerao,,V.R.(1969a)Indian J.Dairy Sci.,22:48.
172.Gupta,B.S. ;Ganguli,N.C. & Bhalerao,, V.R. (1969b) Indian J.Dairy Sci.,22:52.
173.Harnulv,B.G. & Kandasamy,C..(1981)IDF symp. On Bacter. Quality of raw milk ,part II:47.
174.Hill,R.D. et al (1977) N.Z. J Dairy Sci. Techn. ,12:69.
175.Joshi,V.K. ;Ganguli,N.C. & Bhalerao,V.R. (1967)Indian J.Dairy Sci. ,20:41.
176.Kitchen ,B. (1971)J.Dairy Res. ,38:171.

177.Kilara,A. (1985)Process Biochem. ,30:35-45.
178.King,N.(1955) The milk fat globule membrane.Farnham Royal,England.
179.Leeuwenhoek,A.(1964)Phil. Trans ,R.Soc. ,9:102.
180.McSweeney,P.L. ;Fox,P.F. &Olson,N.F.(1995)Inter.Dairy J. ,5:321- 336.
181.Morris,B.A. & Clifford,M.N. (1984) Immunoassays in food analysis ,Elsevier Appl. Sci. publi. London.
182.Noomen,A.(1972) Neth. Milk Dairy J.,29:153.
183.Nagodawithana,T. & Reed,G. (1993) Enzymes in food processing ,3rd edn. Academic press,San Diego.
184.Nelson,J.H. ;Jensen,R.G. * Pitas,R.E.(1977)J.Dairy Sci. ,60:327-362.
185.Osborne,T. S. & Eakeman,A.J. (1918) J.biol. Chem. ,46:596.
186.Olivecrona,T.;Vilaro,S. & Bengtsson –Oliveecrona, G.(1992) Advanced Dairy chemistry ,Vol.1:Proteins (ed P.F.Fox) Elsevier ,Applied Sci London,PP.292-310.
187.Rowland,S.J. (1937)J.Dairy Res. ,8:6.
188.Rowland,S.J. (1938a)J.Dairy Res. ,9:30.
189.Rowland,S.J. (1938b)J.Dairy Res. ,9:42.
190.Rowland,S.J. (1938c)J.Dairy Res. , 9:47.
191.Shahani.K.M. (1958)J.Dairy Sci.0,49:907.
192.Smith ,G.(2003) Dairy Processing: improving quality , CRC press , New York,p.
193.Webb,B.H. & Johnson,A.H. (1965)Fundamentals of Dairy Chemistry ,AVI,Publ. Com. ,USA,p.440..

الفصل السابع

فيتامينات الحليب

فيتامينات الحليب

لقد وجد عدد من الباحثين إن الغذاء المكون من البروتين، الكربوهيدرات، الدهون، المعادن والماء، لا يكفي لحفظ وإدامة الحياة إلا إن بعض المواد العضوية الأخرى الموجودة في الغذاء بكميات قليلة تعتبر ضرورية للنمو وإدامة الحياة وقد أطلق عليها كاسمبر اسم أمين الحياة vitamine وجد فنك عام 1912 عوامل منفصلة لها القدرة لتعويض أو لمعالجة أمراض النقص الغذائي أطلق عليها الفيتامينات الذي تكون ضرورية لإدامة الحياة ويلعب الحليب دوراً مهماً في تطور معرفة الفيتامينات وجد لنن عام 1881 إن حيوانات التجربة لا تنمو طبيعيا على الأغذية المكونة من مركبات أساسية ما لم يتم دعمها بكميات قليلة من الحليب لانه يحتوي كميات قليلة من مواد أخرى غير معروفة تكون أساسية لإدامة الحياة وهذه الظاهرة أثبتت وجود مواد ضرورية للنمو في الحليب وهناك حوالي 13 فيتامين مختلف نحتاجها في غذائنا اليومي للنمو والوظائف الحيوية، الفيتامينات لا تتماثل كيمياويا فيما بينها، بل صنفت معا بسبب دورها المتشابه في التمثيل.

تعريف الفيتامينات: هي مواد كيمياوية عضوية معقدة نحتاجها بكميات قليلة جدا لتنظيم الوظائف الحيوية والنمو لادامة الصحة والذي لايمكن تخليقها وهي ضرورية لنمو وإدامة الصحة وتختلف بين الأجناس لان بعض الأجناس تملك إنزيم gluconolactone oxidase الذي يكون ضروريا لتخليق فيتامين حامض الاسكوربيك من سكر الكلوكوز والكالاكتوز، بعض أجناس الحيوانات لا تحتاج كل الفيتامينات المجهزة مباشرة بواسطة الغذاء لأن لها القابلية على تخليقها في الجسم إما بواسطة الأحياء المجهرية في القناة الهضمية أو في أنسجتها بما أن الفيتامينات نحتاجها بكميات قليلة في الغذاء لذلك تعرف micronutrients لتميزها عن macronutrients مثل الكربوهيدرات، البروتينات، اللبيدات الذي نحتاجها في الغذاء بكميات كبيرة لتجهيز الطاقة ولانتاج مولدات عضوية لمكونات الجسم ولتجهيز الأحماض الدهنية، الأحماض الأمينية لتركيب دهن وبروتين الجسم، الفيتامينات نحتاجها بكميات قليلة لأنها تعمل كعوامل مساعدة في عدد من التفاعلات الحيوية والوظائف الفسيولوجية أو كعوامل مرفقة للإنزيمات كما تكون أساسية لعدد من مرافقات الإنزيمات الضرورية في عدد من التفاعلات الحيوية في الجسم ولا يمكن للجسم من تكوينها بكميات كافية لسد احتياجاته إلا في حالات بعض الفيتامينات حيث تتراوح حاجة الجسم اليومية للفيتامينات من بضعة ميكروغرامات كما هو الحال بالنسبة لفيتامين B_{12} إلى بضع ملغرامات كما هو

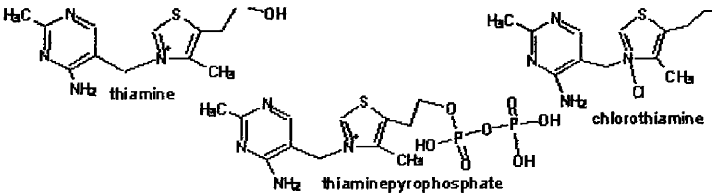
الحال بالنسبة لفيتامين حامض الاسكوربيك، الحليب من المصادر الغذائية للفيتامينات للطفل الرضيع خلال المراحل المبكرة من حياته حتى الفطام وهو يزود الجسم بالبروتينات والكربوهيدرات واللبيدات والماء وهو يجهز الفيتامينات والمعادن الكافية للنمو.

تقسيم الفيتامينات: تقسيم أو تصنيف الفيتامينات مبني على أساس قابلية ذوبانها في الماء مثل فيتامينات مجموعة – ب- المركبة (الثيامين، الرايبوفلافين، النياسين، البايوتين، حامض الفوليك، حامض البانتوثينيك، البيريدوكسين، كوبالامين) وحامض الاسكوربيك أو قابلية ذوبانها في الدهن مثل فيتامينات K،A,D.E، وظيفة الفيتامينات الذائبة في الماء وفيتامين K هي كمرافقات إنزيمية بينما يكون فيتامين A مهم في الرؤية ووظائف فيتامين D تشبه الهرمونات بينما فيتامين E كمضاد للأكسدة،

أولا: الفيتامينات الذائبة في الماء: وهي الذي توجد في الجزء المائي من الحليب وتتضمن فيتامين ب المركبة مثل الثيامين، الرايبوفلافين، البيريدوكسين، النياسين، البايوتين، حامض الفوليك، حامض البانتوثينيك، اينوسيتول وسيانوكوبالامين وحامض الاسكوربيك ولا تعزى تسميتها إلى وجودها في الأنسجة الحيوانية وفي الغذاء، بل بسبب وجودها في الحيوانات المجترة حيث يمكن تركيبها في الكرش بواسطة بكتريا القولون حيث يمكن امتصاصها في مناطق تكوينها في القناة الهضمية ولا توجد معلومات كافية ودقيقة عن الأحياء المجهرية المتخصصة أو المسؤولة عن تكوين مجموعة فيتامينات ب المركبة داخل الكرش وهي مجموعة غير متجانسة من الفيتامينات الذائبة في الماء ومعظمها ذات وظائف كمرافقات إنزيمية وهي مولدات للمرافقات الانزيمية.

الثيامين Thiamine(B_1)

تتكون الصيغة الجزيئية من $C_{12}H_{17}N_4O_5$ بينما يكون التركيب البنائي من جزيئة 2,5-dimethyl –6-amino pyrimidine الذي ترتبط بواسطة جسر مثيليني إلى جزيئة من 4-methyl 5-hydroxy ethyl thiazole وهو يتالف من حلقتين غير متجانسة مرتبطة بواسطة جسر مثيلين، نوية الثيازول لا توجد في اي مكان آخر في الطبيعة والمركب الثيامين هيدروكلورايد من المركبات التجارية الشائعة للفيتامين ويمكن وجود الثيامين نتريت كفيتامين تجاري وهو يعمل كمرافق انزيمي بشكل ثيامين بيروفوسفيت الذي عامل مرافق لعديد من التفاعلات المحفزة انزيميا في ايض الكربوهيدرات Thiamin pyrophosphate,TPP.



الصفات الفيزياوية والكيمياوية: مادة صلبة بلورية بيضاء عندما يكون على حالة كلوريد وذو درجة انصهار 250م، يذوب جدا في الماء، ويذوب قليلا في الكحول إلا انه لا يذوب في مذيبات الدهون مثل الايثر، البنزين، الأسيتون، الكلوروفورم، يكون ثابت تجاه الحرارة في المحاليل الحامضية وليست في المحاليل القلوية، في أس هيدروجيني 3,2 أو اقل يمكن أن يسخن إلى درجة 120م مع فقد قليل إلا انه عند أس هيدروجيني 7 أو أعلى فانه يفقد بدرجة 100م أو حتى عند الخزن على درجة حرارة الغرفة وتحصل تغيرات طفيفة في التركيب البنائي للفيتامين تؤدي الى فقد كامل للنشاط الحيوي ويتأكسد بوجود العوامل الموكسدة مثل القلويات مما يتحول إلى thiochrome لان حلقة الثيازول في الوسط القلوي تفتح مما تكون سريعة التأثير بالحرارة، يتحطم بواسطة سيانيد الحديديك أو محلول سيانيد الحديديك البوتاسيوم ويعطي الثايوكروم اللون الأزرق في المنطقة فوق البنفسجية الذي تكون أساسا للتقدير اللوني ويملك طيف امتصاص في منطقة 200-300 نانوميتر ويعتمد ذلك على نوع الحليب والأس الهيدروجيني للمحلول، غير ثابت نسبيا ويتشقق بسهولة بواسطة تفاعلات الازاحة النيوكلوفيلية في ذرة كربون المثيلين ويعد ايون الهيدروكسيد من النيوكلوفيلات الشائعة وهو المسؤول عن هذه التفاعلات في الاغذية وهو اكثر ثبات تحت الظروف الحامضية، ثابت نسبيا تجاه البسترة ومعاملة UHT حيث يحصل الفقد الى اقل من 10% وخلال الخزن الحليب المبستر المخزون لفترة طويلة من الوقت (2 سنة) حيث تسبب معاملة UHT فقد من20–40% وهو اقل حساسية للضوء من الفيتامينات الاخرى في الحليب.

نقص الفيتامين: اساسي للنمو ونقصة في الغذاء يؤدي إلى ظهور أعراض مرض البربري الذي يتميز بقصر التنفس وضيق الصدر ثم الموت المفاجئ وهو من الأمراض الذي تنتشر في مناطق جنوب شرقي أسيا وهو يصيب30% من البحارة اليابانيين بسبب تناولهم الرز المقشر، أن أهم أعراض نقصه هو فقد الشهية والوزن، ضعف عام، اضطرابات معوية، اكزيما، التهابات أو تغيرات هدامة في الجهاز العصبي، ألم، سقوط أو توسع القلب نتيجة التضخم، عدم تناسب العظام، الخوف، إجهاد عقلي واعاقة النمو ثم كآبة.

المتطلبات اليومية: يعتمد احتياج الجسم إلى فيتامين الثيامين على حجم الجسم، حركته، درجة حرارة الجو، الحالة الفسلجية للجسم وينصح بتناول من1-1,4ملغم يوميا للشخص البالغ ومن 0,8 – 1,2 ملغم اعتمادا على العمر، الجنس، وزن الجسم، النشاط العضلي أما الحوامل والرضع فينصح بزيادة ذلك وتزداد الحاجة إلى الثيامين في حالات الحمى، الحمل، الرضاعة، العمل الشاق، الإجهاد إلا أن الحاجة الذي يجب تناولها لاتقل عن 1 ميكروغرام لكل يوم (جدول-150) لا توجد معلومات كافية ودقيقة عن الأحياء المجهرية المتخصصة أو المسؤولة عن تكوين مجموعة فيتامينات ب المركبة داخل الكرش ويعزى الحليب ومشتقاته الى 10-15% من الثيامين الكلي في الشباب.

أشكال الثيامين: لا يحدث في الحليب بشكل حر فقط، بل يحدث إما بشكل مفسفر أو مرتبط مع البروتين، ففي الحليب الابقار الاعتيادي يتكون الثيامين الكلي من 50 الى 70% بشكل ثيامين حر ومن 18 الى45% بشكل ثيامين مفسفر ومن 5 الى 17% ثيامين مرتبط مع البروتين، الثيامين المفسفر يحدث إما بشكل Thiamine monophosphate (TMP) أو Thiamine pyrophosphate(TPP) حيث يعمل الثيامين بيروفوسفيت TPP كمرافق إنزيمي لإنزيم Cocarboxylase ويحتوي الحليب0,03 ملغم100غم ومعظم الثيامين50-70% في حليب الأبقار بشكل حر وكمية قليلة مفسفرة تقدر12-45% او مرتبط مع البروتين هو 7-17% وتركيز الفيتامين في حليب الإنسان منخفض يقدر 0,02 ملغم\100مل، التغيرات في اشكال الفيتامين لها علاقة مع التغيرات في محتوى الفوسفاتيز في الحليب، فالزيادة في الفوسفاتيز مرتبط مع الزيادة في الثيامين الحر والانخفاض في الثيامين المفسفر والمرتبط مع البروتين، الثيامين غير المفسفر والانزيم Cocarboxylase تملك نفس النشاط الحيوي،الثيامين بيروفوسفيت يعمل كمرافق انزيمي لعدد من التفعلات الكيموحيوية المرتبطة مع ايض الكربوهيدرات ومن تلك التفاعلات هي نزع الكربوكسيل من الاحماض الكيتونية من نوع الفا لتكوين كحولات الديهايدية او كيتونية من نوع الفا ففي الظروف غير الهوائية يحصل هدم الكربوهيدرات وتحويل حامض البيروفيك الى الاسيتالديهايد بعد نزع مجموعة الكربوكسيل.

جدول(150) المتطلبات اليومية من الفيتامينات.

السن	العمر	1	2	3	4	5	6	7
رضع	لغاية 2 شهر 2-6 شهر 6-12 شهر	35 35 35	0.05 0.05 0.10	5 7 8	0.4 0.4 0.5	0.4 0.5 0.6	0.2 0.3 0.4	1.0 1.5 2.0
أطفال	1-3 سنوات 3-6 سنوات 6-10 سنوات	40 40 40	0.15 0.20 0.30	8 11 15	0.6 0.8 1.1	0.7 0.9 1.2	0.6 0.9 1.2	2.5 4.0 5.0
ذكور	10-14 سنه 14-22 سنه 22-55 سنه 55-75 سنه	45 60 60 60	0.4 0.4 0.4 0.4	18 18 17 14	1.4 1.4 1.3 1.2	1.4 1.6 1.7 1.7	1.6 2.0 2.0 2.0	5 5 5 5
إناث	10-12 سنه 12-16 سنه 16-35 سنه 35-57 سنه	40 50 55 35	0.4 0.4 0.4 0.4	15 16 13 13	1.1 1.2 1.0 1.0	1.3 1.4 1.5 1.5	1.4 1.8 2.0 2.0	5 5 5 6

1: ملغم حامض الاسكوربيك 2: ملغم فوليك 3: ملغم نياسين

4: ملم ثيامين 5: بيريدوكسين

6: ملغم رايبوفلافين 7: ميكروغرام سيانوكوبالامين

وفي دورة حامض الستريك يكون لازم في نزع مجموعة الكربوكسيل التاكسدية لحامض البيروفيك وتحويله الى خلات نشطة acetyl-CoA وتحويل الفا- كيتو كلوتاريك الى سكسنيل نشط وفي مسلك فوسفيت السكر الخماسي يكون ضروري لانزيم trans ketolase في نقل مجموعة الكيتول في سكر زايليولوز-5- فوسفيت الى رايبوز-5- فوسفيت وفي تفاعلات اخرى يكون اسيتوين من البيروفيت وتشقق حامض البيروفيك الى فوسفيت الخلات والفورمات، الموقع الاولي للتفاعل في الثيامين يظهر في الموقع الثاني في حلقة الثيازول وللعديد من التفاعلات المحفزة مختبريا في ايض الكربوهيدرات، إنزيم البيروفيت

النازع للهيدروجين المعتمد على TPP يساعد أو يحفز تحويل البيروفيت إلى خلات نشطة في المايتوكوندريا والخلات النشطة المنتجة في هذا التفاعل تدخل دورة كربس وتعمل كمادة أساس لتخليق اللبيدات والخلات النشطة الذي يكون مهم في الجهاز العصبي ويعتبر TPP أساسي في دورة كربس، الثيامين المرتبط يحدث بشكل معقد من cocarboxylase – protein، يعمل TPP على إزالة مجموعة الكربوكسيل للأحماض الكيتونية المشتقة من الأحماض الأمينية ذات السلسلة المتفرعة وفي تفاعلات transketolase في مسلك هكسوز أحادي الفوسفيت ويوجد الثيامين الحر في منتصف ونهاية موسم الحلب ويتركب الشكل المفسفر في الغدة اللبنية بواسطة إنزيم الفوسفاتيز ويحدث الثيامين المرتبط مع البروتين بسبب تحطيم الخلايا الإفرازية اللبنية ويصل محتوى الثيامين الحر خلال الأسبوع الثاني بعد الولادة اقل كمية في حين تصل كمية الثيامين المفسفر والمرتبط مع البروتين أقصى حد لها وخلال الموسم تبدأ كمية الثيامين الحر بالزيادة في حين أن الثيامين المفسفر والمرتبط مع البروتين إلى الانخفاض وتتوقف التغيرات في أشكال الثيامين المختلفة على التغيرات الوقتية في كمية الفوسفات في الحليب وتؤدي الزيادة في إنزيم الفوسفاتيز إلى زيادة في الثيامين الحر ونقص في الثيامين المفسفر أو المرتبط مع البروتين.

محتوى الثيامين: معدل محتوى الثيامين في الحليب الكامل للابقار حوالي 44 ملغم\لتر و 0,14 ملغم \ لتر في حليب الام وتركيزة في لبأ الابقار هو 850 – 1220 ميكروغرام\لتر ومحتوى الفيتامين مرتفع في اللبأ اكثر من الحليب الاعتيادي والذي يقل خلال الاشهر الاولى من مرحلة الحلب وتركيز الفيتامين في لبأ الام هو 20 ميكروغرام\لتر وهو يشكل 14% من محتواه في احليب الاعتيادي، حليب الماعز المبستر وحليب بعض سلالات الابقار الاوروبية يحتوي 0,04 ملغم\100 غم بينما حليب الاغنام الطازج يحتوي 0,08 ملغم\100 غم ومعظم الثيامين في حليب الابقار ينتج بواسطة الاحياء المجهرية في الكرش، للسلالة، العلف وفصل السنة تأثير قليل نسبيا على محتوى الفيتامين في الحليب، يحتوي الحليب المبستر للماعز وبعض سلالات الأبقار على 0,04 ملغم\100 غم بينما القيم لحليب الأغنام مرتفع ذو معدل 0,08 غم\100غم ومعظم ثيامين حليب الأبقار ينتج بواسطة الأحياء المجهرية في الكرش وللعلف والسلالة وفصل السنة تأثير قليل على تركيز الحليب ونجد أن لتر من الحليب يمد الجسم حوالي ½ إلى ⅓ احتياجاته المقررة ويعزى الحليب ومنتجاته من 10 إلى 15% من الثيامين الكلي في الغذاء، لذلك يعتبر الحليب من المصادر المعتدلة للفيتامين وتكون كمية الفيتامين فيه ثابتة فيما عدا المرحلة المتقدمة لفترة الحلب حيث تزداد كميته ويختلف محتوى الثيامين في الحليب ومنتجاته (جدول- 151) ويكون

محتوى الثيامين في الجبن منخفض ويصل لحد 10-20% من الثيامين الكلي لأن خلال صناعة الجبن فأن معظم الفيتامين يذهب إلى الشرش، مستويات الثيامين في منتجات الألبان تقدر من0,02-0,05 ملغم\100غم وتكون الجبن الطابوقي والكاممبرت غنيه به ويكون الثيامين غير ثابت وسهل التشقق بواسطة التفاعلات النيكلوفيلية في ذرة الكربون المثيلية يكون أيون الهيدروكسيل نيوكلوفيلي بسبب بعض التفاعلات في الأغذية، فالثيامين اكثر ثبات تحت الظروف الحامضية ويكون الثيامين ثابت نسبيا للبسترة و UHT المخزون لفترة طويلة من الوقت من1-2 سنة وحساسيته للضوء اقل من الفيتامينات الحساسة الأخرى.

الوظيفة الفسيولوجية:

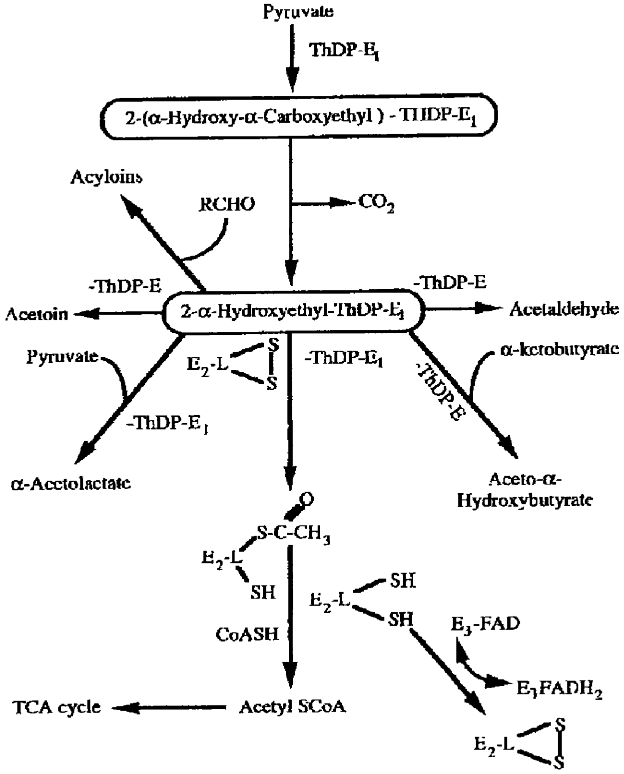
1- يعمل الثيامين بيروفوسفيت كمرافق إنزيمي لعدد من انزيمات ايض الكربوهيدرات من ضمنها dehydrogenase glutarate α-keto، transketolase، pyruvatedehydrogenase و aldolase الذي تساعد في نزع ثاني اوكسيد الكربون من حامض البيروفيك وحامض ألفا كليوتاريك الى acetyl-CoA و succinyl-CoA على التوالي كما يساهم في تنشيط الخلات والسكسنيت في تلك التفاعلات، كما يساعد في أكسدة حامض البيروفيك.

جدول(151) محتوى الثيامين في الحليب ومنتجاته المختلفة (ملغم\كغم).

المنتوج	المحتوى	المنتوج	المحتوى	المنتوج	المحتوى
حليب كامل الدسم	0.44	قشطه 50% دهن	0.30	جبن أيدام	0.83
حليب كامل مكثف	1.1	قشطه مائدة	0.30	جبن بروفولون	0.24
حليب كامل مبخر	0.56	قشطه خفق خفيف	0.25	جبن سويسري	0.43
حليب كامل مجفف	3.4	قشطه خفق ثقيل	0.2	جبن ملبركر	0.80
حليب فرز سائل	0.4	زبد	0.04	جبن ازرق منضج العفن	0.27
حليب فرز مجفف	3.6	ايس كريم	0.48	جبن روكفورت منضج بالعفن	0.30
حليب شيكولاته	0.3	شرش سائل	0.40	جبن طابوقي طري منضج	0.60

المنتوج	المحتوى	المنتوج	المحتوى	المنتوج	المحتوى
حليب مالتون	0.04	شرش مجفف	3.70	جبن كاممبرت	0.45
حليب مالتي مجفف	3.3	شرش مكثف	3.30	جبن كوتج	0.26
حليب خض سائل	0.42	كيزين	0.85	جبن قشطي	052
Dahi	0.49	ألبومين مجفف	0.70	جبن موزاريلا	0.32
حليب خض مجفف	3.5	جبن بارميزان	0.23	جبن جدر منضج	0.20
Kheer	0.02	جبن جدر	0.38	جبن سويسرى مطبوخ	0.10
يوغارت	0.37	جبن ششر	0.38	جبن طري	0.30

2. يعمل الثيامين بيروفوسفيت كمرافق إنزيمي لإنزيم pyruvate decarboxylase لتحويل حامض البيروفيك إلى ثاني اوكسيد الكربون والديهايد.
3. يعمل كمرافق إنزيمي لإنزيم transketolase انه يساعد في نقل المجموعة الكربونية الثانية من السكر الكيتوني ketose إلى مجموعة الكربون الديهايد للالدوز aldose، نقص الفيتامين يخفض نشاط الإنزيم مما يخفض تمثيل فوسفات السكر الخماسي pentose –5-phosphate مثل،Ribose-5-phosphate
4. يساعد في الاستفادة من الكلوكوز لانتاج الطاقة في الدماغ والأنسجة العصبية، انخفاض إنتاج الطاقة في الدماغ والأعصاب يؤدي إلى التهاب في الجهاز العصبي.
5. يعمل الثيامين بيروفوسفيت كمرافق إنزيمي لعدد من التفاعلات الحيوية المتخصصة بتمثيل الكربوهيدرات وتحويل حامض البيروفيك إلى خلات نشطة(الشكل –51)، تتضمن التفاعلات السابقة إزالة ثاني اوكسيد الكربون للأحماض الكيتونية كي تعطي الديهايد أو كحول كيتوني أو إزالة ثاني اوكسيد الكربون من حامض البيروفيك وتحويله إلى اسيتالديهايد أو أكسدة حامض البيروفيك كي يعطي الخلات النشطة أو حامض ألفا كيتو كلوتاريك كي يعطي سكسنيل نشط CoA–succinyl أو تكوين الأسيتون من حامض البيروفيك أو تشقق حامض البيروفيك إلى فوسفات الخلات وحامض الخليك.
6. ضروري لتركيب المرافق الإنزيمي وامتصاص أحماض معينه.
7. حيث يعمل انزيم pyruvate dehydrogenase المعتمد على TPPعلى تحويل البيروفيت الى خلات نشطة في المايتوكوندريا، الخلات النشطة المنتجة في هذا التفاعل تدخل دورة كريبس وتعمل كمادة اساس لتخليق اللبيدات والاسيتل كولين المهم في الجهاز العصبي.



الشكل(51) تحويل بيروفيك إلى خلات نشطة.

8. TPP اساسي في دورة كريبس لازالة الكربوكسيل التاكسدية في الفا – كيتوكلوتاريت الى سكنيت نشط بواسطة α-ketoglutarate dehydrogenase -9 كما يكون TPP مهم في التفاعلات المتضمنه ازالة الكربوكسيل للاحماض الكيتونية المشتقة من الاحماض الامينية ذات السلسلة المتفرعة وفي تفاعلات transketolase في مسلك الهكسوز احادي الفوسفيت لايض الكلوكوز.

العوامل المؤثرة على محتوى الثيامين في الحليب

1. موسم الحلب: محتوى الثيامين في اللبأ 850-8220 ميكروغرام\لتر اكثر من الحليب الاعتيادي 140 ميكروغرام\لتر من حليب الام و 450 ميكروغرام\لتر في حليب الأبقار وهذه الكمية تقل خلال العشرة أيام الأولى بعد الولادة حتى تصل المحتوى الاعتيادي

حيث يكون محتوى الثيامين في بداية موسم الحلب اكثر من قبل نهاية موسم الحلب وتقل تلك الكمية بسرعة خلال العشرة أيام الأولى بعد الولادة ثم تقل تدريجيا حتى 3-60 يوما بعد الولادة مع حصول زيادة قليلة نسبيا قرب نهاية موسم الحلب.

2. **السلالة:** لها تأثير ثانوي على محتوى الثيامين في الحليب، الحليب او اللبأ من ابقار الجرسي يحتوي اكثر ثيامين من ابقار الهولستاين.
3. **الأجناس:** هناك فروقات في تركيز الثيامين في حليب الأجناس المختلفة (جدول – 152).
4. **فصل السنة:** فصل السنة له تأثير ثانوي على محتوى الثيامين في الحليب بسبب التغيرات في نوعية العلف ومحتوى الثيامين في حليب ألام هو 0,297 ملغم\لتر في فصل الخريف ينخفض إلى 0,185 ملغم \ لتر في فصل الربيع ومحتوى الثيامين في فصل الصيف 10% اكثر من الثيامين في فصل الشتاء.
5. **العلف:** التباينات في طبيعة العلف لايؤثر اطلاقا على محتوى الفيتامين في حليب الابقار بسبب تاثير بكتريا الكرش على محتوى الفيتامين في الحليب.
6. **تأثير عمليات التصنيع:** المعاملات الحرارية المختلفة تؤدي إلى فقد الثيامين في الحليب وتزداد كمية الفقد مع زيادة شدة المعاملات الحرارية (جدول –153,154).

جدول (152) محتوى الثيامين في حليب الأجناس المختلفة.

الجنس	VIT.C	بايوتين	B_1	B_2	نياسين	B_6	B_{12}	فوليك	بانتوثينيك
أبقار	18	0.036	0.4	1.72	0.94	0.5	4.5	53.0	3.6
جاموس	21	0.13	0.2	1.05	1.42	3.3	3.2	6.0	2.6
زرافة	-	0.09	0.6	1.54	4.10	0.6	11.0	-	2.18
ماعز	15	0.04	0.4	1.84	1.87	0.1	6.0	2.0	3.44
أغنام	43	0.10	0.7	3.82	4.27	-	6.0	2.0	3.64
حمار	58	-	0.6	1.04	1.98	-	1.1	-	-
كلب	-	0.1	0.1	6.11	7.80	0.1	7.0	2.00	3.09
خنزير غينيا	333	0.05	0.6	2.60	11.10	-	-	80.0	4.78
حصان	100	0.02	0.3	0.33	0.58	0.2	1.2	1.0	3.02
إنسان	43	0.01	0.2	0.36	1.47	0.1	3.0	2.0	1.84
جرذي	-	0.32	5.7	10.4	41.00	0.2	-	-	23.0

الجنس	VIT.C	بايوتين	B_1	B_2	نياسين	B_6	B_{12}	فوليك	بانتوثينيك
خنزير	140	0.2	0.7	2.21	8.35	0.4	1.6	4.0	5.28
فأر	8	0.80	1.5	1.12	18.1	7.9	27.6	180	5.7
حوت	70	0.05	1.2	0.96	20.4	1.1	-	-	13.2

ملاحظة: فيتامينات B_1 ,B_2,B_6,biotin ,pantothenic acid ,ascorbic acid تقاس بالملغم\لتر بينما حامض الفوليك و B_{12} بالميكروغرام\لتر، حليب الأم يكون فقير في محتوى الثيامين مقارنة مع الأجناس الأخرى، لذا فأن الطفل الرضيع يستلم كميات قليلة من الثيامين خلال الأيام الأولى من الولادة مقارنة مع الأجناس الأخرى.

جدول(153) تأثير عمليات التصنيع المختلفة على محتوى الفيتامينات في الحليب(%).

المعاملة	B_1	B_2	B_6	B_{12}	نياسين	بايوتين	بانتوثينك
حليب معقم في قناني بعد التجنيس بعد التعقيم حرارة عالية بعد UHT مع تعقيم	10 > 40 10 > 45	- 10> 10 > 10 >	- - - -	10 > 95 17 95	- - - -	10 > 10 > 10 > 10 >	10 > 10 > 10 > 17
حليب مبخر بعد التبخير بعد التعقيم	10 > 35	- -	10 > -	70 90	- -	10 > 17	10 > 10 >
حليب مكثف محلى بعد تسخين ابتدائي بعد تكثيف	10 > 15	- 10 >	10 > 13	30 40	- -	10 > 13	10 > 10 >
بسترة	10 >		8	10 >			
حليب كامل مجفف تجفيف أسطواني تجفيف بالرذاذ حرارة منخفضة حرارة مرتفعة	25 10 > 17	17	- - -	20 25 35 10 >	- - - -	17 - - 13	10 > - - 10 >

جدول (154) تأثير المعملات الحرارية المختلفة على محتوى الفيتامينات في الحليب(%).

المعاملة	B_1	B_6	B_{12}	الفوليك	اسكوربيك
بسترة	10 >	8	10 >	10 >	10-25
UHT	10	10 >	5-20	5-20	5-30
غليان	10-20	10	20	15	15-30
تعقيم	20-50	20-50	120-100	30-50	30-100

ولا يتوقف الفقد على الأوكسجين، بل تزداد كمية الفقد مع زيادة مدة التسخين أو طول فترة التسخين ويتراوح الفقد بسبب البسترة البطيئة5,5-25 أما البسترة السريعة تؤدي إلى فقد ما بين3 -4% ويؤدي استعمال درجة حرارة مرتفعة ووقت قصيرUHT إلى الحد من الفقد في الفيتامين الى 4-5% ويزداد الفقد بسبب التعقيم للحليب ويتراوح الفقد بين20-45% أما الغليان السريع يؤدي الى فقد84,5% وعند تحضير الحليب المبخر يصل الفقد في الثيامين بين20-60% بينما في الحليب المكثف من 3,5- 75% والفقد في الحليب المجفف حوالي10% بينما التجفيف بالانجماد freez drying يسبب فقد 28-40% من الثيامين أو لا يحصل فقد أثناء تحضير الحليب الفرز المجفف ويستنتج من ذلك بأن فقد الثيامين في الحليب المعامل بدرجة حرارة عالية جدا ووقت قصير يكون قليل جدا، فلا يحصل فقد في القيمة الغذائية لذلك يفضل استعمال تلك الطريقة في الصناعة لخفض الفقد في محتوى الفيتامينات في الحليب وبالتالي تقليل الفقد في القيمة الغذائية، المعاملة الحرارية للحليب كالبسترة HTST والتعقيم UHT ناتجة عن فقد 10% من الفيتامين.

7. **تأثير الخزن:** تخزين الحليب في قناني زجاجية داكنه لمدة 3 أيام على درجات حرارية مختلفة يؤدي إلى فقد 24% من الثيامين في درجة 4 م، 14% على درجة 12م، 16% على درجة 20م أما التخزين على درجات حرارية مرتفعة يؤدي إلى فقد بسيط بسبب تخليق ثيامين في الحليب بواسطة بكتريا حامض اللاكتيك الذي يعوض جزئيا عن الفقد الحاصل بسبب التخزين، خزن الحليب المعقم لمدة 6 أشهر في الظلام بدرجة 39م وفي عبوات نفاذه لضوء الشمس بدرجة 20م أو في الضوء المباشر بدرجة 29م يسبب فقد 25 و25، 75% من الثيامين خزن الحليب تحت ظروف التبريد لمدة سنة واحدة يسبب فقد حوالي 10% من الثيامين الموجود في الحليب أما في الحليب المبخر والمعقم يحصل فقد بين 15-50% من الثيامين بعد مرور فترة طويلة من الخزن أما في الحليب المكثف

يحصل فقد 33-47% من الثيامين عند حفظ الحليب على درجة حرارة تتراوح ما بين 8 – 15م ولمدة 2-4 سنوات بينما لا يحصل الفقد للثيامين في الحليب المجفف بطريقة الرذاذ خلال 6 أو 12 شهر من الخزن وحصلت تغيرات قليلة في الحليب المجفف بطريقة الاسطوانات أو المبخر بعد 18 شهرا.

8. **تأثير الإشعاع:** يحصل فقد في محتوى الثيامين في الحليب السائل عندما يتعرض إلى الإشعاع (جدول –155)، يؤدي تعريض الحليب السائل إلى واحد جدول (155) تأثير الإشعاع على محتوى الفيتامينات في الحليب (ملغم\مل).

الفيتامين	حليب مشعع	حليب اعتيادي	الفيتامين	حليب مشعع	حليب اعتيادي
B_1	0.13	0.40	بايوتين	0.022	0.023
B_2	1.90	2.00	كاروتين	0.074	0.78
نياسين	0.50	0.69	Vit. A	0.34	o.35
فوليك	0.043	0.045	Vit. E	0.79	0.79
بانتوثينيك	5.90	5.40			

ميكاراد من أشعة كاما إلى فقد جميع الثيامين أما التعريض إلى 0,147 ميكاراد يسبب فقد 35% من الثيامين في الحليب المبستر، 8,5% في الحليب المكثف المحلى ولا يؤدي تعريض الحليب المجفف إلى 2,8 ميكاراد أو 5,6 ميكاراد من أشعة كاما إلى فقد في الثيامين ويعزى ذلك إلى عدم وجود الرطوبة في الحليب المجفف لان محتوى الثيامين في الحليب الكامل المجفف ثابت تجاه أشعة كاما لحد 45–50 كيلوراد ويؤدي دعم الحليب بحامض الاسكوربيك إلى حماية الثيامين من تأثير أشعة كاما.

9. **تأثير مرض التهاب الضرع:** تحصل زيادة في محتوى الثيامين في حليب الابقار المصابة بمرض التهاب الضرع من Str. Agalactiae أو مع الالتهاب الحاد حيث يحصل فقد من10-30% في الثيامين الكلي في الحليب من الارباع المصابة بمرض التهاب الضرع ويزداد محتوى الفوسفاتيز في الحليب طرديا مع شدة الاصابة ويحدث الانخفاض في الثيامين الكلي في الثيامين المفسفر والمرتبط مع البروتين بينما الحر هي نفسها في المصاب والاعتيادي فالضرع يزيد كمية الفوسفاتيز في الحليب مع شدة الإصابة وهذا ما يؤدي إلى انخفاض محتوى الثيامين المفسفر والمرتبط مع البروتين مع زيادة الثيامين الحر.

10. **تأثير الهرمونات:** هناك زيادة قليلة في محتوى الثيامين الكلي في الحليب عند وجود هرمون thyroprotein في علف الحيوان، معالجة الأبقار بواسطة الثايروكسين و thiouracil لها تأثير قليل على محتوى الثيامين الكلي في الحليب وهناك تغيرات في ملحوظة في نسب الاشكال المختلفة من الثيامين ففي حالة thiouracil تزداد كمية الثيامين الحر وتقل كميات المفسفر والمرتبط مع البروتين.

11. **العلاقة بين إنزيم الفوسفاتيز والثيامين المفسفر:** تحصل تغيرات في نسب الثيامين الموجود في الحليب بشكل مفسفر بسبب مرحلة الحلب، مرض التهاب الضرع وتاثيرات الهرمونات الذي تتناسب عكسيا مع الفوسفاتيز في الحليب وعند اضافة انزيم Cocarboxylase الى الحليب الذي يحتوي كميات كبيرة من الفوسفاتيز يتحول بسرعة الى ثيامين حر وان وجود جزء قليل من الثيامين الحر في الحليب يحصل تحليل Cocarboxylase بواسطة الفوسفاتيز في الضرع بعد فرز الحليب، ارتفاع نسبة الثيامين المفسفر خلال المراحل الاولى من الحلب وخلال معاملة الثايروكسين بسبب النشاط العالي للغدة اللبنية وكمية الفوسفاتيز في الحليب تكون قليلة بسبب حجزها في الضرع وعند سرعة عمل الغدة اللبنية تحت تاثير الثايروكسين يحصل تخليق كمية اكبر من استرات حامض الفوسفوريك وخاصة كلوكوز –1– فوسفيت والذي يصاحبة زيادة في الثيامين المفسفر، يلعب الثيامين دوراً مهماً في تغذية بعض الأحياء المجهرية الذي من المكمن وجودها في الحليب لانه مركب أساسي لنموها، بعض الأحياء المجهرية لها القابلية لتركيبها ومن الأحياء المجهرية الذي لها القابلية لتركيبها هي , Aspergillus niger, Bacillus subtilis E.coli .Proponibacterium shermanii

12. **تأثير التصنيع:** توجد اختلافات بين طرق صناعة الأنواع المختلفة من الاجبان ويؤثر هذا الاختلاف على محتوى الثيامين في الناتج النهائي بسبب ذوبان الثيامين في الماء أو بسبب تكوينه بواسطة بعض الأحياء المجهرية المضافة كبادئات أثناء الصناعة والتسوية، ويحصل اكبر تغير أثناء فصل أو تصريف الشرش وتسوية الخثرة أو إنضاج الاجبان، لذلك فأن محتوى الثيامين يعتمد على نوع الجبن (جدول–151)، نوع المزرعة البكتيرية، وقت الإنضاج، درجة حرارة الإنضاج درجة إزالة الرطوبة لأن معظم الثيامين يفقد في الشرش، لذلك فأن النقص الأساسي في الثيامين يحدث أثناء تصريف الشرش.

طرق تقدير الثيامين: هناك عدة طرق لفصل أشكال الثيامين المختلفة بواسطة الكروماتوكرافيا وهذه الطريقة تستعمل لتقدير الثيامين أحادي الفوسفيت، الثيامين ثنائي الفوسفيت والثيامين الحر، استعمال الكروماتوكرافيا الورقي لفصل أشكال الثيامين المختلفة يظهر صعوبات أثناء فصل الثيامين أحادى الفوسفيت أو ثنائي الفوسفيت ويمكن فصل أشكال الثيامين المختلفة بواسطة الهجرة في المجال الكهربائي paper electrophoresis عند استعمال محلول الخلات في أس هيدروجيني5,44 وقد تمكن من فصل 10-100 ميكروغرام من الثيامين المفسفر، أكسدة الثيامين بواسطة القلوي يؤدي إلى تحويل الثيامين إلىthiochrome الذي يمكن إن يستخلص بواسطة isobutanol لغرض تقدير الثيامين لونيا وهذه الطريقة تعتبر طريقة قياسية لتقدير محتوى الثيامين في الحليب.

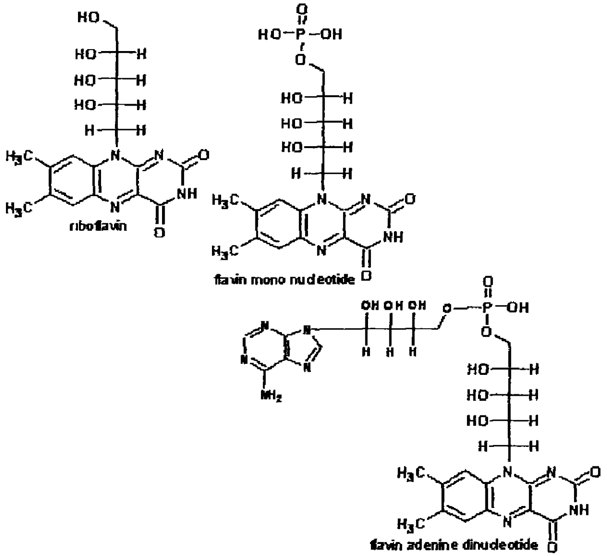
الرايبوفلافين Riboflavin

قبل تحديد الفيتامين كان يعتقد بانه مكون فيتامين B من عامل متغير بالحرارة هو B_1 وعامل ثابت بالحرارة هو B_1 أو G الا انه وجد عام 1933 تأثير محفز للنمو لبعض المواد الصفراء الذائبة في الماء المستخلصة من العديد من الاغذية والذي تعتمد على منشأها الاصلي مثل اللاكتوفلافينlactoflavin، اوفو فلافين ovoflavin، هيباتوفلافين hepatoflavin، فيردوفلافينverdoflavin ويوروفلافين uroflavin، الا ان النشاط الحيوي في الحليب يعود الى الرايبوفلافين.

الصيغة الجزيئية والتركيب الكيمياوي: الصيغة الجزيئية له هي $C_{17}H_{20}N_4O_6$ بينما التركيب الكيمياوي مولف من كحول سكري مشتق من الرايبوز هو D-ribitol الذي يرتبط إلى حلقة isoalloxazine حيث يتم تحوير الرايبوز في السلسلة الجانبية بواسطة تكوين استر فوسفاتي هو flavin mononucleotide, FMN الذي يرتبط الى ادنين احادي الفوسفيت لتكوين Flavin adenine dinucleotide ,FAD (الشكل – 52).

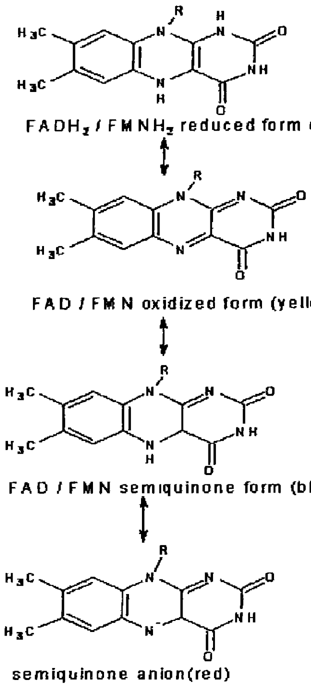
المرافقات الانزيمية: الاشكال FMN و FAD تعمل كمرافقات انزيمية بواسطة تقبلها او وهبها ذرتي هيدروجين في تفاعلات الاكسدة والاختزال وانزيمات البروتينات الفلافينية تلعب دوراً مهماً في المسالك الايضية، الثيامين من مكونات المرافقات الإنزيمية FMN,Flavin mononucleotide,FAD,Flavin adenine

dinucleotide بواسطة قبوها أو وهبها ذرتين من الهيدروجين في تفاعلات الأكسدة والاختزال حيث ان FMN هـو riboflavin-5¯phosphate وهو يشكل جزء من



الشكل (52) الرايبوفلافين ومرافقاته الانزيمية FMN,FAD.

بعض الفيتامينات cytochrome c reductase,L-amino acid oxidase , glycolic acid oxidase بينما يوجد FAD في العديد من الانزيمات مثل diaphorase, xanthine oxidase, D-amino acid oxidase, glycine oxidase وللفيتامين دور مهم في تفاعلات الأكسدة الانزيمية للكلوكوز، الاحماض الدهنية والبيوريتات وتعمل البروتينات الفلافينية كناقلات الكترون من خلال ازالة الهيدروجين او اضافة الهيدروجين الى حلقة isoalloxazine لتكوين الحالة المؤكسدة أو المختزلة (الشكل –53) حيث يتم نقل الالكترون من نيوكلوتيدات البيريدين الى سايتوكروم سي أو قابلات الالكترون الواحد أو تحفز نقل الالكترون مباشرة من metabolite الى الاوكسجين الجزيئي، مجاميع الفوسفيت للمرافقات الانزيمية تربط الفلافين الى بروتين الانزيم.

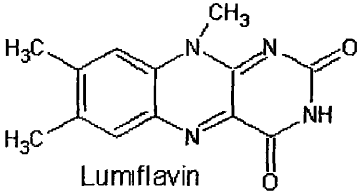


الشكل (53) الحالات المؤكسدة والمختزلة من FAD, FMN

الصفات الفيزياوية والكيمياوية: كان يعرف سابقا فيتامين G أو ما يسمى أيضا B_2 ففي عام 1879اكتشفت الصبغةالخضراء المصفرة في الشرش وسميت بصبغة الحليب lactochrome الذي عرفت فيما بعد بالرايبوفلافين أو اللاكتوفلافين وهو صبغة خضراء مصفره بلورية موجودة في الشرش وهو مركب اخضر مصفر ومسؤول عن اللون الاخضر المصفر للشرش وهو مادة واسعة الانتشار وتوجد اعتياديا مع بعض أعضاء مجموعة فيتامين ب المركب، يعتبر الحليب من المصادر الغنية له وهو صبغة ذائبة في الماء والذي تعطي اللون الأصفر المخضر للشرش، يتبلور بشكل ابر صفراء برتقالية تنصهر بدرجة 286م مع قليل التحليل في الماء، ضئيل الذوبان في الكحول، لا يذوب في الأسيتون، البنزين، الايثر، الكلوروفورم.

يذوب في القلوي ويعطي محلول غير ثابت، يكون ثابت تجاه الحرارة في الظروف الحامضية أو المتعادلة إلا انه يتحطم بسرعة عندما يتعرض للضوء وخاصة في المحاليل بدرجة الحرارة المرتفعة واس هيدروجيني قلوي إلا انه يفقد عند التعرض للضوء وخاصة في

محلول على درجة حرارة مرتفعة واس هيدروجيني قلوي، يكون حساس للضوء والأشعة فوق البنفسجية، ثابت تجاه الحرارة والأوكسجين الجوي، يتحطم بسرعة في المحاليل القلوية وخاصة عندما يتعرض للضوء، عندما يتعرض للأشعة فوق البنفسجية في الوسط القلوي يتغير من الرايبوفلافين الى 6,7,9-trimethyl isoalloxazine وهو lumilactoflavin بينما عندما يتعرض للاشعة فوق البنفسجية في المحاليل المتعادلة أو الحامضية، يتحول الرايبوفلافين الى lumichrome وهو 6,7-dimethyl isoalloxazine الذي يعطي اللون الأزرق، الأشكال المؤكسدة والمختزله من الفيتامين تملك أطياف امتصاص مختلفة في 0,1ع حامض هيدروكسيل في 223, 444,374,267 نانوميتر، من أهم الصفات الكيمياوية للفيتامين هي قابليته للتغير في تفاعلات الأكسدة والاختزال، عند الاختزال تضاف ذرة هيدروجين في الموقع الأول والعاشر من حلقة isoalloxazine بمساعدة thiosulphate أو كبريتيد الهيدروجين ليعطي leucoflavin مما يختفي اللون الأصفر أو الأصفر المخضر لأن الفلافين المختزل يكون عديم اللون، عند الأكسدة، فأن اللون الأصفر أو الأصفر المخضر يظهر مرة ثانية بسبب نزع ذرة هيدروجين من الموقع الأول والعاشر من حلقة isoalloxazine ولا يتاثر بالبسترة ويحصل فقد قليل عند معاملة الحليب بطريقة UHT ومن العوامل المؤثر على قابلية ثبات الرايبوفلافين في منتجات الالبان هو تعرضها للضوء، الاشعاع تحت الظروف القلوية يحصل تشقق ribitol مما تنتج عامل مؤكسد قوي هو lumiflavin بينما الاشعاع تحت الظروف الحامضية ينتج عن تكوين lumiflavin ومركب ازرق هو Lumichrome والمركب lumiflavin له القدرة اكسدة الفيتامينات الاخرى وخاصة حامض الاسكوربيك



Lumiflavin

نقص الفيتامين: أهم أعراض نقص الفيتامين عند الإنسان هي التهابات، بثرات وقرح في الجلد والعين وتشقق زوايا الفم الذي تعرف الحالة cheilosis أو التهاب في اللسان يعرف glossitis وهو يتضمن ألم ونعومة اللسان والتهاب جفن العين وحساسية العين للضوء حيث يصبح الفم، اللسان والشفاه حمراء غير اعتيادية ثم ظهور

قرح والتهابات في جوانب أو زوايا الفم كما تظهر قشور حول تجاعيد الأنف والأذن ثم آكلان وحروق في العين وزيادة حساسيتها للضوء ثم ضعف الرؤيـــة مـن مســـافات بعيدة كما يحصل vascularization وdesquamations وعدم وضوح للقرنية ويعمل المركب 10-(2ˉ-hydroxyethyl) flavin كمضاد للفيتامين.

المتطلبات اليومية: يلعب الرايبوفلافين دوراً مهماً في التغذية للإنسان والحيوان بالإضافة الى عدد من الأحياء المجهرية، احتياج الشخص البالغ من الفيتامين هو 1,2– 1,7ملغم يوميا والشباب 1,2– 1,9ملغم يوميا ويكون الاحتياج مرتبط بالوزن، العمر، الجنس، الحمل، المرض، إفراز الحليب وظروف المعيشة طبقا لتوصيات NRC، الشباب يحتاجون يوميا 1,1–1,6 ملغم فيما احتياجات الطفل الرضيع هي 0,4 – 0,6 ملغم يوميا (جدول –150)، أعراض النقص للفيتامين تظهر عند تناول اقل من 0,6 ملغم يوميا للأطفال، الشباب والبالغين، يعبر عن الاحتياجات اليومية من الفيتامين هو تناول الطاقة 0,14 ملغم\ كيلوجول وهو ما يكافئ 1,7 و 1,3 ملغم\يوم للرجال والنساء على التوالي.

أشكال الرايبوفلافين: وجد Hauster أن 65 –95% من الفيتامين في حليب الأبقار على شكل حر بينما الباقي على شكل FAD أو FMN مرتبط مع البروتين بينما لا يوجد بشكل FMN وجد أن 21% من الفيتامين يكون على شكل FMN، 14% على شكل FAD والباقي بشكل حر في الحليب الخام، الحليب المبستر، الحليب الكامل المجفف والحليب الفرز المجفف بينما وجد آخرون أن 94 –95% من الفيتامين على شكل حر والباقي بشكل مرتبط والذي يكون 60% منه بشكل FMN و40% بشكل FAD، كل FAD في الحليب الخام موجود بشكل مرتبط ولا يوجد بشكل حر وعند اضافةFAD الى الحليب الخام فأنه يتحلل بسرعة الى الشكل الحر وfmn ثم يتم هدم FMN الى الشكل الحر بسبب نشاط انزيم الفوسفاتيز ويرتبط الفيتامين المرتبط في الحليب إلى البروتين كجزء من الإنزيم وان مواقع الارتباط بين الفيتامين والكيزين هي الحامض الأميني التايروسين في البروتين الذي تجذب ureide carbonyl والمجاميع الامينية العطرية لجزيئه الفيتامين وتوجد الإنزيمات المحتوية على الفيتامين في الحليب مثل diaphorase, xanthine oxidase.

محتوى الرايبوفلافين: معدل محتوى الثيامين في حليب الام والأبقار حوالي0,037 و1,75 ملغم\لتر على التوالي ومعظم الفيتامين 65 –95% في الحليب موجود بشكل حر والمتبقي موجود بشكل FAD, FMN ويحتوي الحليب كميات قليلة 11% من الفلافين الكلي ويحتوي حليب الأغنام حوالي0,32 ملغم \100غم بينما يحتوي حليب الماعز المبستر 0,13 ملغم\100 غم وهي منخفضة مقارنة مع الأبقار بينما يحتوي حليب الإنسان 0,03 ملغم\100 غم ومحتوى الفيتامين في لبأ الام هو 1,3 اقل من الحليب الاعتيادي بينما تركيزة في لبأ الابقار في اليوم الاول بعد الولادة من 6– 8 ملغم\لتر والذي يقل من 3– 4 اضعاف خلال 7 ايام ليصل الى التركيز الاعتيادي وهناك تغيرات في محتوى الفيتامين تحدث خلال صناعة منتجات الألبان المختلفة (جدول– 156) بسبب عمليات التصنيع المختلفة، نوع البادئ المستعمل، درجة حرارة الإنضاج ومدة الإنضاج ونوع الحليب المستعمل في الصناعة، ويحتوي الجبن من 0,3 –0,5 ملغم\100 غم واليوغارت حوالي 0,3 ملغم\100 غم ويحتوي بروتين الشرش على بروتين مرتبط بالفلافين الذي يتولد من بلازما الدم.

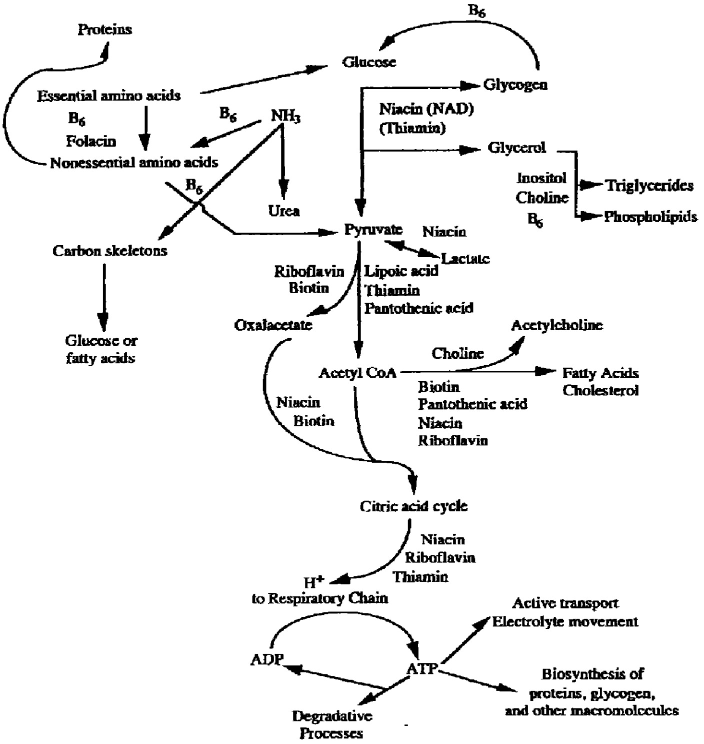
الوظيفة الفسيولوجية: الرايبـــوفلافين مكون لاثنين من مرافقات الإنزيمات هما Flavin mononucleotide, FMN أو Flavin adenine dinucleotide, FAD (الشكل – 52) وكذلك يكون مكون لبعض الإنزيمات.

ويكون الدور الفسيولوجي له هو :

1. يدخل أكسدة الكلوكوز، الأحماض الدهنية، الأحماض الأمينية والبيورينات (الشكل – 54).
2. تعمل الفلافوبروتينات كحاملة للإلكترونات وتعمل خلال اخذ هيدروجين أو إعطاء هيدروجين لحلقة isoalloxazine.
3. تعمل كناقل للإلكترون من puridine nucleotide إلى cytochrome C أو قابلات أخرى للإلكترون.
4. تساعد في تحويل أو نقل الإلكترون مباشرة من metabolite إلى الأوكسجين الجزيئي.
5. تلعب دوراً مهماً في تفاعلات الأكسدة والاختزال.

جدول (156) محتوى الرايبوفلافين في الحليب ومشتقاته.

المنتوج	ملغم \ لتر	المنتوج	ملغم \ لتر	المنتوج	ملغم \ لتر
حليب كامل سائل	1.75	حليب مالتون	0.12	كفير	0.70
حليب كامل مكثف	3.60	شرش سائل	1.20	يوغارت	1.40
حليب كامل مبخر	3.80	شرش مجفف	23.40	زبد	0.16
حليب كامل مجفف	15.50	شرش مكثف	16.30	Khoa	0.40
حليب فرز سائل	1.70	قشطة مائدة	1.40	Kheer	0.35
حليب فرز مجفف	18.90	ايس كريم	4.30	Chhana	0.02
حليب شيكولاته سائل	1.70	البيومين مجفف	8.80	Dahi	1.60
حليب مالتي مجفف	5.40	جبن بارميزان	4.80	كيزين	2.60
حليب خض سائل	1.70	جبن جدر	5.00	جبن ازرق	6.00
حليب خض مكثف	14.30	جبن ششر	3.20	جبن روكفورت	6.00
حليب خض مجفف	32.00	جبن أيدام	4.10	جبن كاممبرت	5.80
قشطة 50 % دهن	1.50	جبن كودا	4.30	جبن كوتج	2.90
قشطة خفق خفيفة	1.30	جبن برونولان	3.20	جبن طازج	2.8
قشطة خفق ثقيله	1.20	جبن سويسري	3.20		
جبن طابوقي منضج	4.60	جبن لمبركر	4.6		



الشكل (54) دور الرايبوفلافين في أكسدة السكريات والأحماض الأمينية والدهنية.

6. تساعد في إدامة وصحة الأنسجة.
7. تلعب مرافقات الإنزيم FMN,FAD دورا مهما في توليد الطاقة ATP بسبب نقلها هيدروجين من مواد معينة لاكمال الأكسدة إلى ماء.
8. تحتاج إنزيمات dehydroxy acyl reductase oxidases, xanthine oxidases acetyl-CoA dehydrogenases إلى الفلافين وهذه الإنزيمات تلعب دوراً مهماً في أكسدة الأحماض الأمينية ثم إزالة هيدروجين من الأحماض الدهنية المشبعة قبل عملية أكسدة بيتا.
9. تساعد في تركيب الأحماض الدهنية طويلة السلسلة من الخلايا.
10. تدخل في carnea, retina العين بكميات كبيرة نسبيا مع اختزال حاد في الرؤية.

11. يعتبر FAD مرافق لإنزيم D-amino acid oxidase وهذا الإنزيم يعود إلى مجموعة البروتينات الذي يطلق عليها فلافوبروتينات الذي تساعد في تفاعلات الأكسدة والاختزال.
12. إشكال الفيتامين المختلفة هي جزء من إنزيمات عديدة تتضمن diaphorase xanthine oxidase, D-amino acid oxidase, cytochrome reductase, glycine oxidase, glycolic acid oxidase.

العوامل المؤثرة على محتوى الرايبوفلافين

1. **السلالة:** هناك فروقات قليلة في محتوى الرايبوفلافين بسبب الفروقات في السلالات ويحتوي حليب الجرسي من 25–50% اكثر فيتامين من حليب الفريزيان بينما حليب الجرسي يماثل الجرنسي والايرشير يفرز اكثر من الفريزيان بينما حليب الشورت هورن يحتوي اقل من حليب الهولشتاين.
2. **الأجناس:** هناك فروقات في محتوى الرايبوفلافين في حليب الأجناس المختلفة (جدول – 152).
3. **موسم الحلب:** محتوى الرايبوفلافين في لبأ الأبقار هو 4,5 ملغم\لتر في اليوم الأول بعد الولادة يقل إلى 1,44 ملغم \ لتر في اليوم الخامس من الولادة بينما يحتوي حليب الأم 1,4 مرة اقل من الحليب الاعتيادي للإنسان، إن اللبأ يحتوي نسبة عالية من FAD,FMN.
4. **فصل السنة:** محتوى الرايبوفلافين في حليب الأم هو 0,35 ملغم\لتر الذي يصل إلى0,47 ملغم\لتر في الخريف وينخفض إلى0,27 ملغم \ لتر في الربيع بينما يحتوي حليب الصيف اكثر 8% من حليب الشتاء ويحصل الارتفاع من 20 – 50% خلال الربيع او الصيف بسبب ارتباطه مع التغير في العلف من الجاف الى الطازج.
5. **تأثير عمليات التصنيع:** يكون ثابت تجاه الحرارة في غياب الضوء لانه يكون غير حساس نسبيا للحرارة، فلا يحصل له فقد عند التسخين إلا عند التسخين الطويل أو التعقيم يحصل انخفاض قليل ولا تؤدي البسترة البطيئة أو السريعة إلى فقد يذكر في الرايبوفلافين والخزن بدرجة حرارة –40 م لمدة 14 يوما ويحصل فقد من 20 –40% عند تعرض الحليب الى اشعة الشمس لمدة ساعة وتسبب الأكسدة الضوئية تحطيم وحامض الاسكوربيك تحطيم الفيتامين كما لا يوجد تأثير كبير لدرجة الحرارة العالية المستعمله في التعقيم أو تحضير الحليب المكثف، المبخر أو المجفف (جدول

153-، 154)، التجفيف بالرذاذ يسبب فقد قليل في الفيتامين إلا أن التجفيف الأسطواني يكون مرتفع والمدى يعتمد على ظروف التجفيف حيث يقل التركيز إلى 1,5% (جدول -153)، التجميد أو التجفيد لا يسبب فقد في الرايبوفلافين، نشاط الرايبوفلافين في الحليب المعامل بدرجة حرارة عالية جدا UHT وهو يتكون من53-55% حر، 26-27% بشكل FMN و19-23% بشكل FAD.

6. تأثير الخزن: خزن الحليب بدرجة -40م لمدة أسبوعين لا يحصل تغير في محتوى الرايبوفلافين في الحليب وخلال الخزن المبرد يحصل فقد 20-40% من الرايبوفلافين خلال الخزن في عبوات بلاستيكية أو زجاجية بسبب تحطيم الرايبوفلافين ولا يحصل فقد في الفيتامين عند حفظ الحليب في الثلاجة المظلمة لمدة 24 ساعة كما يمكن حفظ الحليب المجفف بدون فقد عند خزن الحليب لمدة 16 شهرا بينما تفقد المثلجات حوالي 4,5% من الرايبوفلافين عند حفظها لمدة 7 أشهر على درجة 23م ويحصل فقد 28% عند حفظ الحليب المركز لمدة عامين على درجة حرارة تتراوح بين 8-12م ويمكن تقليل الفقد في الرايبوفلافين في الحليب المجفف لاقل ما يمكن بواسطة الخزن تحت ظروف بعيدة عن الأوكسجين، الضوء، والرطوبة ويحصل فقد حوالي7% من الفيتامين عند خزن الحليب تحت ظروف التبريد لمدة سنه واحدة.

7. تأثير الضوء: قد يختفي الرايبوفلافين تدريجيا عند تعرضة للضوء ويتوقف تأثير الضوء على الفيتامين على عدة عوامل هي حدة الضوء، حجم ونوع العبوات الذي يوجد فيها الحليب ثم زيادة درجة الحرارة أو على الأس الهيدروجيني القلوي، استعمال عبوات كارتونية زجاجية داكنه تمنع الفقد في الفيتامين بسبب تأثير أشعة الشمس بينما استعمال صفائح ألمنيوم تحمي الفيتامين كليا من تأثير ضوء الشمس ويحصل تحطيم 90% من الفيتامين عند تعريض الحليب لأشعة الشمس المباشرة لبضع ساعات بينما يحصل تحطيم 90% من الفيتامين عند تعريض الحليب لأشعة الشمس المباشرة لبضع ساعات بينما يحصل فقد20-80% من الفيتامين عند وضع الحليب في عبوات زجاجية بيضاء لمدة ساعتين بينما لا يزيد الفقد عن20% عند حفظ الحليب في الظل وتوزيع الحليب إلى المستهلك يؤدي إلى فقد في الفيتامين نتيجة تأثير الضوء إلا انه يصل إلى 4-8% ولا يؤثر الضوء على فقد الفيتامين فقط، بل يؤثر على مكونات الحليب حيث يساعد على أكسدة حامض الاسكوربيك بواسطة الرايبوفلافين عند وجود الضوء والذي يكون غير ثابت عند إزالة الفيتامين من الحليب

8. تأثير الأشعة: محتوى الرايبوفلافين في الحليب الكامل المجفف ثابت تجاه أشعة كاما لغاية 45-50 كيلو راد، تعريض الحليب السائل الخام إلى 50-150 كيلو راد من

أشعة كاما يخفض الرايبوفلافين من14,2 إلى 2,24 ملغم\لتر إلى 2,1 - 2,3 ملغم\لتر، جرعات مرتفعة من أشعة كاما تسبب زيادة فقد الفيتامين ويحصل فقد 5% في 1,5 -4,5 ميكاراد (جدول -155).

9. **تأثير العلف:** يحصل ارتفاع في محتوى الفيتامين في الحليب خلال الربيع والصيف بسبب التغذية على الحشائش والأعشاب الذي تسبب زيادة في محتوى الفيتامين تصل من 20-50% بسبب تكوين الفيتامين في كرش الحيوان عن طريق الأحياء المجهرية الموجودة داخل الكرش وتناول سايلج الذرة الصفراء لا يسبب تغير في محتوى الفيتامين.

10. **العلاقة بين الفيتامين والطعوم الغريبة:** يلعب الفيتامين دوراً مهماً في تطور الطعم المعروف sunlight في الحليب وسبب الطعم غير المرغوب يعزى إلى methional وهو β-methyl –mercapto propionaldehyde وهو يتكون بسبب التحليل الضوئي للمثيونين ويوجد الفيتامين بشكل xanthine oxidase الذي يكون مسؤول عن تطور الطعم المتأكسد في الحليب ويؤدي إلى ايقاف نشاط الإنزيم إلى منع ظهور الطعم غير المرغوب.

11. **تأثير التخمر:** تستفاد معظم الأحياء المجهرية من الرايبوفلافين للنمو حيث يحصل انخفاض في محتوى الفيتامين في Dahi بسبب التخمر بفعل بكتريا البادئ، والبكتريا المستعملة في تحضير بادئ اليوغارت مثل Str. Thermophilus, L. bulgaricus الذي تخفض محتوى الفيتامين وكذلك الحال بالنسبة إلى بكتريا حامض اللاكتيك في الحليب.

12. **تأثير التصنع:** تحدث تغيرات في محتوى الرايبوفلافين خلال صناعة الجبن، اليوغارت الحليب المكثف، الحليب الكامل المجفف إلا أن الفروقات في محتوى الفيتامين بين منتجات الألبان المختلفة والحليب المستعمل قد يكون كبير نسبيا ويعتمد سبب التباين على نوع المنتوج، نوع البادئ المستعمل، فترة الإنضاج، المعاملة الحرارية ودرجة حرارة الخزن، عند صناعة الجبن يحصل اكبر فقد للفيتامين خلال عملية تصفية الشرش لان الفيتامين يكون ذائب في الماء ويحصل فقد يصل من 70% من الفيتامين وتكون نسبة الفقد في جبن الجدر الطازج من 74- 78% وفي جبن الششر حوالي 66%والجبن الطابوقي Brick هو 73% والجبن الأزرق هو 70% ولم يلاحظ أي تغير أثناء نضج جبن الجدر، الششر، لمبركر أو الأزرق أما في جبن Gruere يحصل فقد خلال الشهر الأول من عملية الإنضاج وفي حالة الجبن السويسري حصلت زيادة ابتداء من الشهر الثالث حتى الشهر السادس أما أثناء إنضاج وخزن الجبن الدمياطي

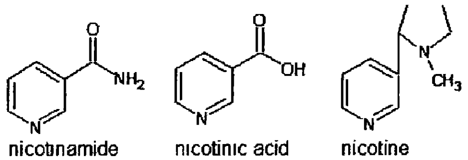
لا هوائيا ويحصل فقد 25 –44% بعد 8-9 اشهر بينما الإنضاج الهوائي بسبب زيادة محتوى الفيتامين، بعض الاجبان المنضجة بالعفن تحتوي اكثر فيتامين من الأنواع الأخرى حيث يكون محتوى الفيتامين مرتفع في جبن كامبرت والاجبان الطرية والزرقاء، تركيز الفيتامين قد يتغير خلال إنضاج الجبن لانه من الممكن تركيب أو استهلاك الفيتامين بواسطة الأحياء المجهرية المستعملة في بادئ الجبن لان محتوى الفيتامين يعتمد على نوع المزرعة البكتيرية المستعملة ووقت الخزن لان مدة الإنضاج الطويل تزيد التركيز ويحدث تغير قليل في وسط الجبن أما الطبقات الخارجية يحصل فيها زيادة محتوى الفيتامين في الجبن القشطي أثناء فترة الحفظ لمدة 14يوما أو في جبن الكوخ خلال 7 أيام وخلال صناعة اليوغارت فأن بكتريا حامض اللاكتيك تستفاد من الفيتامين في الحليب وخاصة خلال مرحلة النمو السريع بينما الكفير والكيموس يحتوي اكثر فيتامين مقارنة مع الحليب الاعتيادي لان بكتريا Propionibacterium shermanii تنتج الفيتامين.

13. **مرض التهاب الضرع:** يحتوي حليب ابقار الجرسي والهولستاين المصابة بمرض التهاب الضرع اقل فيتامين من الحليب الاعتيادي ونسبة من الفيتامين موجودة بشكل FAD اكثر من FMN أو حر.

النياسين Niacin

النياسين هو أحد أعضاء مجموعة ب المركبة ويطلق عليه بالفيتامين المانع للبلاكرا أو يعرف حامض النيكوتينيك أو pyridine–3-carboxylic acid بينما مشتقاته هو niacinamide أو ما يعرف nicotinamide أو pyridine –3-carboxylic acid amide وهي من مشتقات البيريدين.

الصيغة الجزيئية والتركيب الكيمياوي: الصيغة الجزيئية له هي $C_6H_5O_2N$ بينما التركيب الكيمياوي له هو النيكوتين وحامض النيكوتينيك والنيكوتيناميد (الشكل-55).



الشكل(55) النياسين واشكاله

الصفات الفيزياوية والكيمياوية: النياسين عبارة عن مادة صلبة بلورية بيضاء تنصهر بدرجة 234– 237م وتتسامى بدون فقد عند التسخين بينما النيكوتين امايد وهو شكل فعال آخر من الفيتامين ويكون مادة صلبة بيضاء، ذات درجة انصهار 129– 130م وهذه المركبات تذوب في الماء، الكحول وقليلة الذوبان في الايثر، لا يذوب في الدهون والزيوت، قليلة الذوبان في الماء البارد إلا إنها تذوب بسهولة في الماء الحار وهما من اكثر الفيتامينات ثباتا تجاه الأحماض، القواعد والعوامل المؤكسدة، الحرارة والضوء وكلاهما ثابتة تجاه الأوكسجين الجوي، بعض الأحيان تذوب في الكلسيرول، تتفاعل مع القلويات أو الحوامض لتكوين أملاح، أقصى طيف امتصاص هو 621 نانوميتر ويعتمد على الأس الهيدروجيني، ثابت نسبيا لمعظم عمليات التصنيع الغذائي وهو ثابت عندما يتعرض للهواء ويقاوم للتعقيم وثابت تجاه البسترة ومعاملة UHT ويحصل تحلل رابطة الاميد في النيكوتيناميد الى حامض كربوكسيلي حر(حامض النيكوتينيك) بواسطة المعاملة مع الحامض الا ان نشاط الفيتامين لا يتاثر بها.

نقص الفيتامين: نقص الفيتامين يؤدي إلى ظهور مرض البلاكرا Pellagra في الإنسان ومن أعراض النقص هي بثرات جلدية، ظهور خراج أو قرح على ulcer، احمرار في اللسان Fieryred، التهابات في القناة الهضمية، التهابات جلدية والمعوية وإسهال مرض جلدي Dermatitis ويتكون من هرش Rash والذي يظهر وقتيا على تلك الأجزاء من الجسم المعرض للشمس وبثرات على الجهاز العصبي مما تؤدي إلى حدوث اضطرابات عقلية، فقد الشهية، تقيؤ وإسهال، نادرا ما يحدث نقص عند تناول الأغذية الغنية بالبروتين لأن وجود التربتوفين يسد المتطلبات اليومية منه.

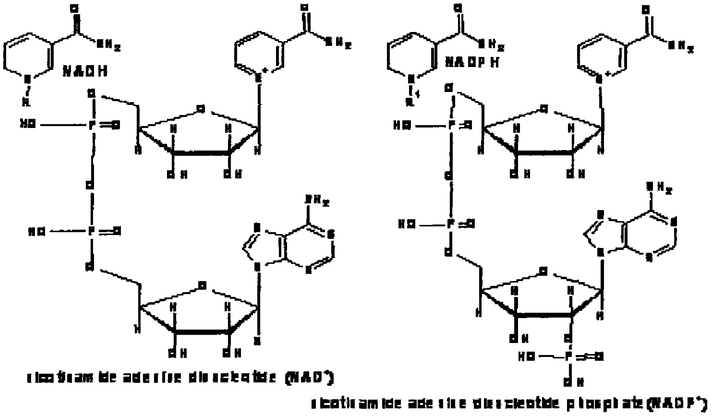
المتطلبات اليومية: حاجة الشباب البالغين من الفيتامين تقدر حوالي 18 ملغم يوميا والشابة البالغة تقدر بين 13–16 ملغم يوميا، المرأة الحامل هي 15 ملغم يوميا، المرأة المرضع هي 18 ملغم يوميا، الأطفال تقدر بين 8–15 ملغم يوميا والأطفال الرضع تقدر بين 5–8 ملغم يوميا (جدول –150) ويعتبر الحليب ومشتقاته من المصادر غير الجيدة له، المتطلبات اليومية للنياسين تتأثر بواسطة الأحماض الأمينية الأساسية، الثيامين، البيريدوكسين والبايوتين، الاضطرابات المعوية أو الهضمية، الحمى المرضية، فترات النمو، الحمل، الجهد، مرحلة الحلب تناول كميات كبيرة من السوائل وتوفر الحامض الأميني التربتوفين، لمنع مرض البلاكرا يجب تناول 4,4 ملغم من النياسين\1000 سعرة.

أشكال النياسين: معظم الفيتامين في الحليب يوجد بشكل نيكوتين امايد ونياسين غير مرتبط، هناك شكلين من النياسين الذي تعمل كمرافقات إنزيمية(الشكل-56) هي:

Nicotinamide adenine dinucleotide (NAD^+)

Nicotinamide adenine dinucleotide phosphate ($NADP^+$)

والذي تكون عوامل مرافقة للعديد من الإنزيمات الذي تساهم في المسالك الايضية المختلفة والوظيفية في نقل الالكترون من المادة الاساس الذي يعمل عليه الانزيم الى قابل الالكترون والذي تلعب دوراً مهماً في تنفس الانسجة وتساهم في سلسلة من التفاعلات الكيموحيوية.



الشكل (56) اشكال$NADPH$, $NADH$ ، $NADP^+$, NAD^+

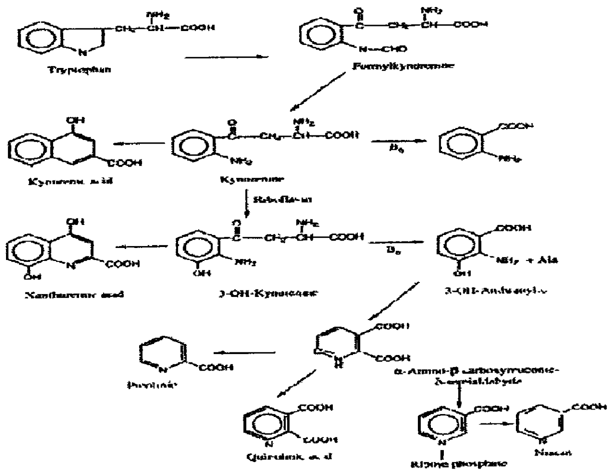
محتوى الفيتامين: معدل محتوى الفيتامين في حليب الابقار والام هو 900 و1800 ميكروغرام/لتر على التوالي وتراكيز متشابه من النياسين في لبا أو حليب الابقار الا ان تركيز الفيتامين في لبأ الام هو 30 –60% من تركيزه في حليب الام الاعتيادي وهذه الكمية لا تسد إلا جزء ضئيل من الاحتياجات اليومية نظراً لأن بروتينات الحليب تعتبر مصدراً جيداً للتربتوفين (500 ملغم/لتر) الذي يتمكن الجسم من تحويلة إلى نياسين أي أن 60 ملغم من التربتوفين يكافئ ملغرام واحد من النياسين، يختلف محتوى النياسين في الحليب ومشتقاته (جدول –157) محتواة في بعض منتجات الألبان يكون منخفض لأنه ذائب في الماء ويذهب مع الشرش خلال صناعة الجبن ويعزى الحليب ومشتقاته من 20 –50% من النياسين

ويحتـوي الحليـب المبسـتر(0,3 ملغـم نياسـين و 0,7 ملغـم مكـافئ نياسـين مـن التربتـوفين\100 غـم) والحليـب الخـام للاغنـام (0,4 ملغـم نياسـين و 1,3 ملغـم مكـافئ نياسين من التربتوفين\100 غم) كمية اكبر من الفيتامين مقارنة مع محتواه في حليب الابقار ومحتواه في حليب الام هو 0,2 ملغم نياسين و 0,5 ملغم مكافئ نياسين من التربتوفين\100 غم وتركيز الفيتامين منخفض في معظم منتجات الالبان.

جدول (157) محتوى النياسين في الحليب ومشتقاته.

المنتوج	ملغم \ لتر	المنتوج	ملغم \ لتر	المنتوج	ملغم \ لتر
حليب سائل كامل	0.94	حليب مالتون	0.30	زبد	0.50
حليب كامل مكثف	2.10	شرش سائل	0.85	يوغارت	1.30
حليب كامل مبخر	2.00	شرش مكثف	3.50	ايس كريم	1.10
حليب كامل مجفف	7.30	شرش مجفف	9.60	كيزين	2.40
حليب فرز سائل	0.86	قشطة 50% دهن	0.40	جبن جدر	049
حليب فرز مجفف	10.60	قشطة مائدة	0.40	جبن ايدام	0.18
حليب خض سائل	0.55	قشطة خفق خفيفة	0.40	جبن كودا	0.63
ألبومين مجفف	2.00	جبن ازرق منضج	7.80	جبن مطبوخ	1.00
جبن كاممبرت	12.00	جبن لمبركر	1.30	جبن رومانو	049
جبن روكفورت	5.9	جبن سويسري	1.7	جبن داهي	0.86
جبن طابوقي منضج	1.00	جبن بارميزان	3.40	جبن كوخ	1.00
حليب خض مجفف	8.60	قشطة خفق ثقيله	0.40	بروفولون	3.80

تخليق النياسين: يمكـن تخليـق النياسـين مـن الحـامض الأمـيني التربتـوفين وتحويـل الحامض الأميني إلى نياسين الذي يحتـاج إلى pyridoxal phosphate وهـو مرافـق إنزيمـي فعال من البيريدوكسين وكل 60 ملغم من التربتوفين ينـتج 1 غـم مـن النياسـين ويحتـوي حليب الابقار والام حوالي 90 و140 ملغم من التربتـوفين\غـم مـن النتروجين الكلـي علـى التوالي ويمكن توضيح آلية تحويل الحامض الأميني التربتوفين إلى نيكـوتين امايـد(الشـكل – 57) وهو يمكن تخليقه كيمياويا وبسهولة الى شكل امايد الذي يوجد في الجسم ويحصل علية من الدم.



الشكل (57) تحويل الحامض الأميني التربتوفين إلى نيكوتين امايد.

العوامل المؤثرة على محتوى الفيتامين

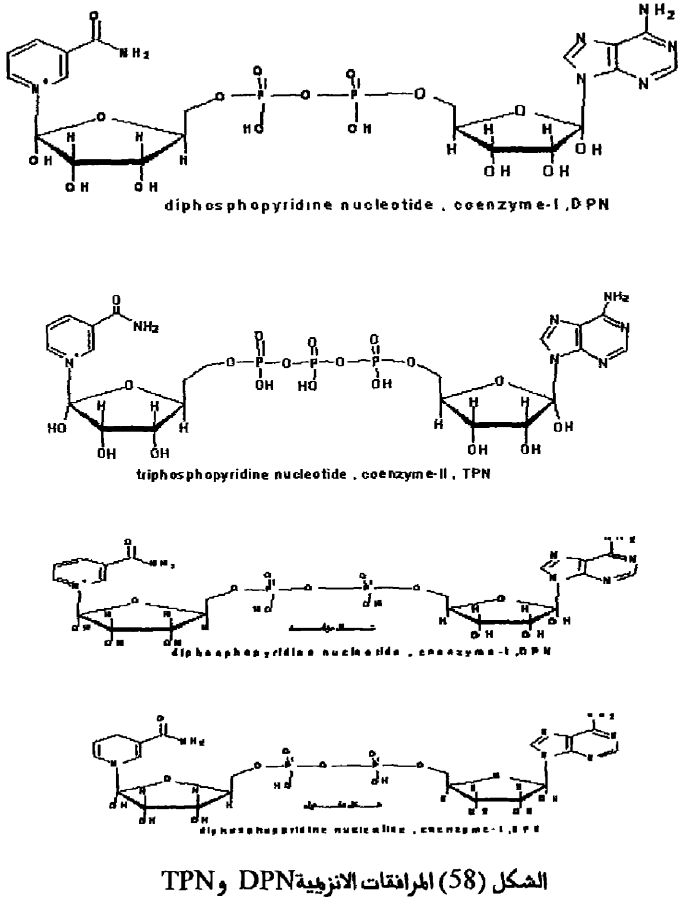
1. **فصل السنة، الغذاء والسلالة:** تزداد محتويات النياسين في الحليب خلال أواخر الربيع والصيف أي أثناء توفر المراعي الخضراء ولا توجد فروقات بين السلالات المختلفة في محتوى النياسين في الحليب ولا توجد أي تغيرات في محتوى النياسين بسبب العوامل الفصلية.
2. **مرض التهاب الضرع:** تحصل زيادة في محتوى النياسين في الحليب المصاب بمرض التهاب الضرع مقارنة مع الحليب الاعتيادي.
3. **الأجناس:** هناك فروقات في تركيز النياسين في حليب الأجناس المختلفة (جدول – 152).
4. **موسم الحلب:** محتوى النياسين في اللبأ اقل من الحليب الاعتيادي، فالنياسين في لبأ ألام هو 30–60% من الحليب الاعتيادي، اللبأ لكل سلالات الأبقار الهندية يكون فقير في النياسين مقارنة مع الحليب الاعتيادي.
5. **الإشعاع:** يسبب تغير طفيف في محتوى النياسين في الحليب (جدول –155) يفقد الحليب السائل ثلث كمية النياسين عندما يتعرض لأشعة كاما بمعدل واحد ميكاراد.

6. تأثير عمليات التصنيع: لا تؤثر العمليات التصنيعية المختلفة مثل البسترة التعقيم، الغليان، الحضن بدرجة حرارة 37م لمدة 24 ساعة، الحليب المبخر، الحليب المكثف، الحليب المجفف، الحليب الفرز سريع الذوبان فالمعاملة مع بيروكسيد الهيدروجين 0,3 –0,5% ولا تؤثر على محتوى الفيتامين.
7. صناعة الجبن: الجبن المنضج بالبكتريا يحتوي كميات كبيرة من النياسين لأن بعض الأحياء المجهرية المستعملة في بادئ الجبن لها القدرة لتخليق الفيتامين وتزداد كمية النياسين في جبن الجدر خلال 3–4 أسابيع الأولى من الإنضاج وتزداد كمية النياسين في الأسطح الخارجية لكل أنواع الجبن بين 10 إلى 25 مرة، معظم الفقد 90% في النيايسين يحصل أثناء تصريف الشرش لأن النياسين يكون ذائب في الماء وتسخين خثرة الجبن يسبب فقد 250 –40% من الفيتامين فالجبن المصنع من حليب حامض يسبب زيادة في محتوى النياسين خلال الثمانية أيام الأولى من الإنضاج وتكون الزيادة على السطح الخارجي بسبب تكوين النياسين بواسطة الخمائر أما محتوى النياسين في الجبن السويسري تنخفض قليلا بين الشهر الثالث والخامس إلى السادس من فترة الإنضاج.

تقدير النياسين: يمكن تقدير النياسين ميكروبيولوجيا أو كيمياويا وتستعمل الطريقة الكيمياوية الذي تعتمد على تفاعل النياسين مع بروميد السيانوجين وقاعدة عضوية مثل الانيلين الذي تعطي مركبا ذي لون اصفر يمكن قياسه ضوئيا بواسطة جهاز قياس الطيف spectrophotometer لمدة 24 ساعة على درجة 37 م على محتوى النياسين كما لا يؤثر تعريض الحليب في قناني زجاجية لمدة 2 ساعة على محتوى النياسين في الحليب.

1. عندما يكون النياسين مرافق إنزيمي، فأنه يلعب دوراً هاماً في تنفس الأنسجة ويكون مركب من Diphospho pyridine nucleotide, DPN. Coenzyme-I او Triphospho pyridine nucleotide, TPN, Coenzyme-II (الشكل –58) وهي تدخل في سلسلة من التفاعلات الحيوية ونتيجتها يتم نقل الإلكترونات من مادة إلى أخرى أو الإلكترون القابل مثل أنزيمات الفلافين وفي تلك الأثناء تختزل pyridine nucleotide ثم تعاد أكسدتها.
2. تلعب مرافقات الإنزيم دوراً مهماً في عدد من التفاعلات الحيوية المؤكسدة وهي تفاعلات مسلك الكلوكوز، دورة حامض الستريك وهدم الأحماض الدهنية.
3. تكون مهمة في عدد من تفاعلات الأكسدة والاختزال.

4. النياسين رايبونيوكلوتيد يعطي اثنان من مرافقات الإنزيمات هما NAD,NADP الذي تعمل كمرافقات إنزيمية لعدد من الإنزيمات anaerobic dehydrogenases حيث أن NADتتألف من ارتباط جزيئة واحدة من nicotinamide، جزيئتين من الرايبوز وجزيئة من حامض الفسفوريك مع جزيئة واحدة من adenine بينما NADP يملك مجموعة من الفوسفات إضافية وهذه المرافقات الإنزيمية تتكون من ribonucleotide niacin، الإنزيمات الذي تحتاج NAD,NADP كمرافقات إنزيمية هي:



الشكل (58) المرافقات الانزيمية DPN و TPN

α-glycerophosphatedehydrogenase;ketosereductase lactatedehydrogenase,glucose-6-phosphatedehydrogenase glyceraldehyde –3-phosphate dehydrogenase ,malate dehydrogenase, aldose reductase ,β-hydroxy acyl-CoA dehydrogenase , isocitrae dehydrogenase , L-glutamate dehydrogenase

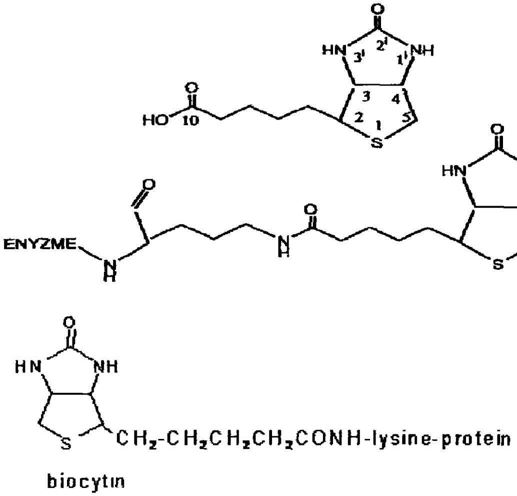
5. عامل أساسي لإنزيم retinene reductase الذي يحول retinol من retinal
6. يلعب دوراً مهماً في تخليق وتحليل وهدم الأحماض الدهنية، الكربوهيدرات والأحماض الأمينية لانه يعمل كمجموعة أساسية لعدد من مرافقات الإنزيمات.
7. تلعب دوراً مهماً في الأكسدة الحيوية.

البايوتين Biotin

الصيغة الجزيئية والتركيب الكيمياوي: هو ما يعرف سابقا فيتامين H وذو صيغة جزيئية $C_{11}H_{18}O_3N_2S$ وذات تركيب كيمياوي هو يتألف من حلقة اميدازول مرتبطة إلى حلقة tetrahydrothiophene مع حامض فاليريك في السلسلة الجانبية وهو Hexahydro-2-oxo-1-thieno-3, 4-imidazole–4-valeric acid والذي يعمل كمرافق إنزيمي لإنزيم carboxylases الذي تستخدم في تخليق وهدم الأحماض الدهنية والأحماض الأمينية ذات السلسلة المتفرعة وتخليق الكلوكوز من مصادر غير كربوهيدراتية وهو من مشتقات imidazole، هناك أربعة متشابهات diastereo isomers أو ثمانية مركبات نشطة ضوئيا تتفق مع تركيب البايونين، ومن بين الأربعة متشابهات، يكون DL-biotin هو النشط حيويا وفعاليته نصف فعالية البايوتين الطبيعي وتكون الاشكال الثمانية المختلفة ناتج عن وجود ثلاث ذرات كربون غير كتماثلة ومن المتشابهات الاربعة هي DL-biotin DL-epiallobiotin, DL-epibiotin, DL-allobiotin (الشكل-59).

الصفات الفيزياوية والكيمياوية: مسحوق بلوري ابيض ينصهر بدرجة حرارة 230-232م، مع تحليل بسيط ويذوب في الماء الساخن والكحول المخفف، قليل الذوبان في الماء البارد، لا يذوب في الكلوروفورم، البنزين والايثر، ثابت تجاه الحرارة إلا انه يتأثر بالعوامل المؤكسدة والحوامض القوية وينصهر في القواعد الضعيفة وبدرجة حرارة الغرفة، لا

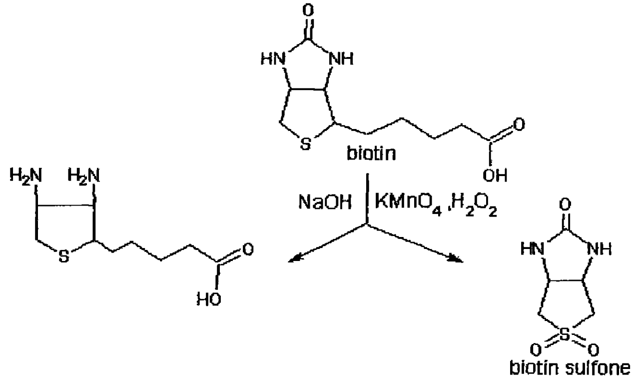
يذوب في الكلوروفورم، البنزين، الايثر ويتحطم بواسطة الحرارة بوجود محلول قلوي، ثابت تجاه الأوكسجين الجوي في الحالة البلورية الجافة الا انه



الشكل (59) البايوتين واشكاله.

يتحلل بواسطة الأشعة فوق البنفسجية، يكون ثابت نسبيا في الظروف القلوية والحامضية الضعيفة عندما يكون بحالة سائلة مما يفقدالنشاط الحيوي، الانحراف النوعي له 90 -94 درجة في 0,1ع هيدروكسيد الصوديوم، ذائب في القواعد المخففة مع الماء الحار، قليل الذوبان في الحوامض المخففة والماء الحار، عند التحليل المائي مع حامض الهيدروكلوريك وهيدروكسيد الباريوم ينتج حامض الكربوكسيليك ثنائي الأمين الذي له نشاط ضوئي وصيغة جزيئية هي $C_9H_{18}O_2N_2S$ بينما الأكسدة بواسطة برمنكنات البوتاسيوم أو بيروكسيد الهيدروجين مع وجود حامض الخليك الثلجي يؤدي إلى تكوين، Biotin sulfone.

نقص الفيتامين: نادرا ما يحدث نقص الفيتامين إلا انه تحت ظروف المختبر يمكن تحضيره بواسطة تعرض العلف إلى كميات كبيرة من بياض البيض الذي يحتوي البروتين avidin الذي يملك موقع ربط لوحدة الاميدازول في البايوتين مما يجعله غير متوفر وتحصل دنترة الافيدين بالحرارة مما يحدث ارتباط فقط ألبومين البيض



الخام ومن أعراض نقصه شقوق جلدية وفقد الشعر وفقدان الشهية، يعتبر عنصر غذائي هام للانسان ويحدث النقص تدريجيا عند التغذية على مصادر فقيرة فيه وان نقص الفيتامين في الغذاء يؤدي إلى بعض الشعر وفقدان الشهية ويعتبر عنصر غذائي هام للانسان ويحدث النقص تدريجيا عند التغذية على مصادر فقيرة في البايوتين وان نقص الفيتامين في الغذاء يؤدي إلى بعض الأمراض الجلدية وفقدان الشعر، نقص الفيتامين ينعكس على تكوين الأحماض ثنائية الكربوكسيل مثل oxaloacetic acidsuccinic acid ثم يحصل انخفاض في اندماج الأحماض الأمينية إلى بيروفيت وعرقلة تركيب البروتين مما يؤثر على عدد من الإنزيمات مثل succinic decarboxylases , deaminases .dehydrogenase

المتطلبات اليومية: الاحتياجات اليومية منه هي 0,15 – 0,30 ملغم وهي كافية لمنع أعراض المرض ويعتبر الحليب مصدر غير كافي للفيتامين لأنه يمد حوالي 20% من الاحتياجات اليومية من البايوتين لكل لتر من الحليب، يحتاجة الجسم بكميات قليلة ويقدر تناول الفيتامين من 30 - 100 ميكروغرام\يوم للشباب ويكون تناول الفيتامين بين 10 و20 ميكروغرام\يوم وهو غير سام عندما يوجد بكمية اقل من 10 ملغم\يوم.

أشكال البايوتين: يوجد في الحليب بحالة حرة ولا يوجد بحالة مترتبطه، ماعدا وجود biotin sulfoxide الناتج عن أكسد البايوتين الذي يتكون خلال عمليات العزل ولا يوجد طبيعيا في الحليب والذي لا يملك فعالية الفيتامين ويتكون أثناء فصل الفيتامين إلا انه لا يوجد طبيعيا في الحليب بالإضافة إلى ذلك هناك biocytin وهو ينتج خلال عملية الفصل أيضا وهو مرافق إنزيمي يرتبط إلى apoenzyme carboxylase، هناك اربع

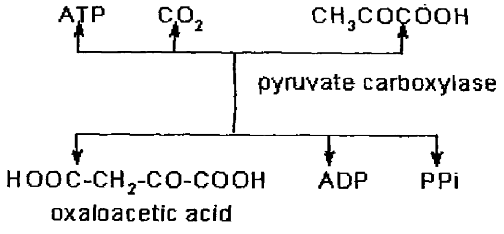
متنـــاظرات diasterioisomers أو 8 مركبـات فعالـه ضـوئيا تماثـل التركيـب البنـائي للبايوتين ومن الاربعة مركبات هناك DL-biotin الفعال حيويا والذي يملك نصف فعالية البايوتيـــن الطبيعي وهو عيني الانحراف الضوئي.

محتوى الفيتامين في الحليب ومشتقاته: محتوى الفيتامين في حليب الابقـار والام هـو 35 و7 ميكروغرام\لتر على التوالي وتركيزه منخفض في لبا الابقـار والام مقارنـة مع الحليـب الاعتيادي لهما وبعد الولادة يرتفع محتوى الفيتامين تدريجيا ليصل الى اقصـى كمية في حليب الام الا انه يستغرق بضع ايـام في حليـب الابقـار يحتـوي الحليـب حـوالي1,9 ميكروغـرام مـن الفيتامين لكل 100 غم وخاصة بشكل حر ويحتوي حليـب المـاعز المبسـتر، الأغنـام الخـــام على 3 و2,5 ميكروغرام\100 غم على التوالي ومحتوى البـايوتين في الجبن يـتراوح مـا بـين 1,4 (كودا) إلى 7,6 ميكروغرام (كاممبرت) لكل 100 غـم ويحتـوي الحليـب الفـرز المجفـف مستويات عالية من البايوتين(20 ميكروغرام\100 غم)، معدل محتوى البايوتين في الحليب الكامل هو 0,035 ملغم\لتر ونجد أن لـتر واحـد مـن الحليـب يمـد الجسـم حـوالي 20% مـن الاحتياجات اليومية من الفيتامين ويختلف محتوى البـايوتين في الحليـب ومنتجاتـه (جـدول – 158) ومحتـوى البـايوتين يكـون مـنخفض في بعـض منتجـات الألبـان بسـبب الفقـد خـلال عمليات التصنيع المختلفة وخلال فترة الإنضاج ونوع بكتريا البادئ المستعمل.

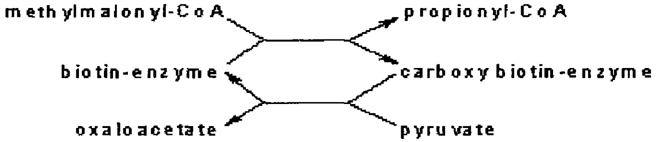
الوظيفة الفسيولوجية:

1. يدخل البايوتين في كثير من تفاعلات إضافة ثاني اوكسـيد الكربون، حيث يحتوي إنزيم pyruvate carboxylase الـذي يسـاعد في إضـافة CO_2 إلى حـامض البيروفيـك لتكوين خلات الاوكزالات بوجود

adenosine triphosphate(ATP)



2. تحويل حامض oxalosuccinic acid بوجود acetyl-CoA إلى α-ketoglutaric acid وmalonyl-CoA.



3. كميات قليلة من البايوتين تعمل كمرافق لبعض الإنزيمات carboxylases وهي pyruvate carboxylase, trans carboxylase, Acetyl –CoA carboxylase, β-methyl crotonyl –CoA carboxylase, propionyl –CoA carboxylase.

جدول (158) محتوى البايوتين في الحليب ومشتقاته (ملغم \ كغم).

المنتوج	ملغم\ كغم	المنتوج	ملغم \ كغم	المنتوج	ملغم \ كغم
حليب سائل كامل	0.03	يوغارت	0.02	شرش سائل	0.02
حليب مكثف كامل	0.04	جبن لمبركر	0.09	شرش مكثف	0.29
حليب كامل مبخر	0.66	جبن سويسري	0.01	كيزين خثرة	0.05
حليب كامل مجفف	0.30	جبن ازرق	0.05	جبن بارميزان	0.03
حليب فرز سائل	0.02	جبن كاممبرت	0.05	جبن رومانو	0.01
حليب فرز مجفف	0.27	جبن كوتج	0.02	جبن جدر	0.02
حليب خض سائل	0.03	جبن قشطة	0.01	جبن أيدام	0.02
حليب خض مجفف	0.29	جبن موزاريلا	0.02	جبن كودا	0.02
جبن طابوقي منضج	0.02	جبن جدر	0.03	Khoa	0.05
جبن روكفورت منضج	0.03	Kheer	0.04	جبن بروفولون	0.02
قشطة 50% دهن	0.03	البومين مجفف	0.50		

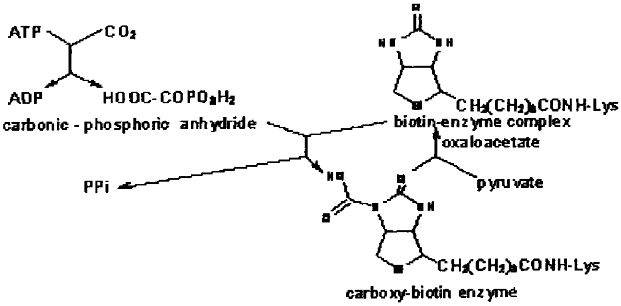
4. يساعد في تكوين malonyl-CoA من الخلات النشطة الذي يساعد في تركيب الأحماض الدهنية في الجسم ففي هذه العملية فأن malonyl-CoA يرتبط مع جريئة

مثل الخلات النشطة لتكوين acetyl-malonyl-CoA الذي تضاف له ثاني اوكسيد الكربون ثم تطرأ عليه اختزال ومن ثم نزع جريئة ماء لتكوين butyryl-CoA وخلال سلسلة من التفاعلات تستطيل سلسلة الكربون لتكوين الحامض الدهني بالمتيك.

5. يدخل البايوتين في كثير من تفاعلات إضافة ثاني اوكسيد الكربون إلى الكربوهيدرات، الأحماض الدهنية، البروتين وفي تمثيل الأحماض النووية وتشمل تلك التفاعلات تحويل البيروفات إلى methyl malonate، البيروفات الى خلات الاوكزالات ثم malate الى بيروفيت والسكسنيت اوكزالات الى ألفا كيتوكلوتاريت.

6. يساعد البايوتين في تركيب خلات الاوكزالات، الأجسام الكيتونية، البيورينات، البيروكسيدات

7. يرتبط البايوتين تساهميا مع المجموعة الأمينية من نوع ξ للحامض الأميني اللايسين في جريئة الإنزيم بمساعدة ATP، biotyl carboxylase لتكوين إنزيم halocarboxylase وهو مركب معقد مع البايوتين.

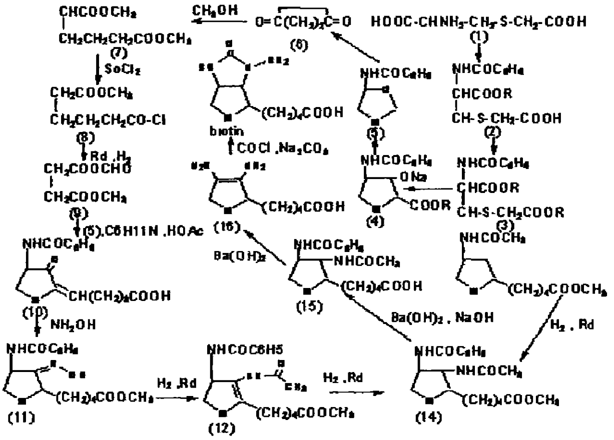


8. يساهم في العديد من تفاعلات اضافة أو انزع مجموعة الكربوكسيل في ايض الكربوهيدرات، الاحماض الدهنية، البروتينات والاحماض النووية، وهذه التفاعلات تتضمن تحويل البروبيونيت الى مثيل مالونيت، البيروفيت الى اوكزالوالخلات، الماليت الى بيروفيت واوكزالوسكسنيت الى الفا كيتوكلوتاريت ومن التفاعلات الاخرى الذي يساهم فيها البايوتين هي تخليق الاحماض الدهنية وايض حامض الاسبارتيك والاحماض الامينية الاخرى وفي اضافة الكربوكسيل المحفز بالفيتامين لتكوين معقد من الانزيم – البايوتين – ثاني اوكسيد الكربون كمركب وسطي بمساعدة ATP.

تخليق البايوتين: يمكن تخليق البايوتين مختبريا حيث يتم تكثيف السستائيين مع حامض chloroacetic acid لتكوين (1) الذي يعامل مع ميثوكسيد الصوديوم لتكوين (2) الذي يعامل مع حامض الهيدروكلوريك في محلول حامض الخليك لتكوين (3) الذي يحتوي على حلقة رباعية من hydrothiophene ومجموعة أمينية واحدة في الكيتون ويستعمل methyl-γ-carbomethoxy butaal لانتاج حامض الفاليريك valeric acidالمحضر من تفاعل methyl alcohol مع (4) glutamic acid anhydride الذي يعطي المركب methyl ester (5) الذي يتحول إلى (6) γ-carboxy methoxy butyryl chloride الذي يعامل مع عامل مساعد (Rd) Rosemund وهيدروجين لتكوين (7) γ-carbomethoxy butanal حيث يتكثف (3) keto tetrahydrothiophene مع (7) لتكوين (8) وباستعمال piperidine وحامض الخليك كعامل مساعد في التفاعل، فأن الكيتون غير المشبع يعطي oxime غير مشبع وبعد معاملته مع hydroxylamine في محلول بيريدين يكون (9) هذا المركب يحتوي ذرتين نتروجين وذرة كبريت وكاربون في مواقعها الحقيقية من الفيتامين واختزال مجموعة oxime وتحويل الأواصر المزدوجة إلى مركب مشبع كليا في خطوتين الأولى يعامل المركب (9) مع الزنك وحامض الخليك بوجود acetic anhydride لانتاج مركبين هما (10) و(11) الذي تختلف عن بعضها في موقع الاصرة المزدوجة وفي الخطوة الثانية تحصل إضافة هيدروجين إلى المركبين باستعمال Rd كعامل مساعد وغاز الهيدروجين لانتاج مركبات مشبعة ومتشابهه (12) وعند تصبنها بواسطة هيدروكسيد الصوديوم ينتج المركب (13) وكلا المركبين (12) و(13) تتحول بعد معاملتها بواسطة هيدروكسيد الباريوم إلى المركب diamino carboxylic acid(14) الذي عند معاملته مع كربونات الصوديوم والفوسجين يكون المركب الحلقي (15) البايوتين الذي يملك ثلاث ذرات كربون غير متماثلة (الشكل – 60).

العوامل المؤثرة على مستوى البايوتين في الحليب

1. **تأثير السلالة والجنس:** لا توجد فروقات في محتوى البايوتين بين السلالات المختلفة إلا انه يختلف محتوى الفيتامين في الحليب بين الأجناس المختلفة (جدول- 152) ومحتوى البايوتين في حليب الجاموس والأغنام يكون مرتفع مقارنة مع حليب الأم والأبقار إلا أن محتوى البايوتين في حليب الأم يكون منخفض مقارنة مع الأجناس الأخرى.



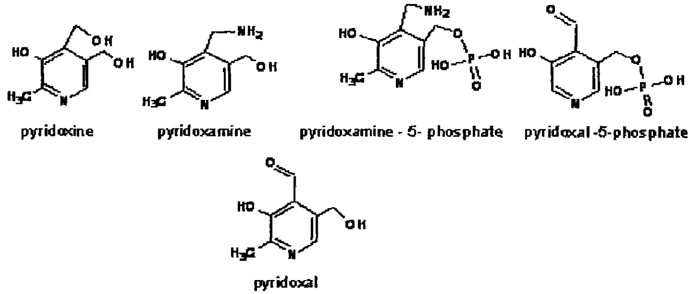
الشكل (60) تخليق البايوتين.

2. **تأثير فصل السنة:** لا يحصل تغير في محتوى البايوتين في الحليب عند تغير فصول السنة فيما عدا التغير الحاصل بسبب الغذاء، يقل محتوى الفيتامين عند تناول العلف الاخضر مقارنة مع العلف الجاف، تناول سايلج الذرة الصفراء لا يسبب تغير في محتوى البايوتين، التغير الحاصل بسبب الغذاء ناتج عن تغير نوع الأحياء المجهرية في الأمعاء.
3. **تأثير عمليات التصنيع المختلفة:** يحصل فقد في البايوتين خلال البسترة بالطريقة البطيئة أو السريعة أو أثناء التعقيم يصل إلى 10% من محتوى البايوتين في الحليب(جدول-153) إما تحضير الحليب المكثف، الحليب المبخر، الحليب المجفف تسبب فقد من 10-15% (جدول-153)، معاملة الحليب لمدة 8 ساعات بدرجة 24م مع 0,05% بيروكسيد الهيدروجين ليس لها تأثير معنوي على البايوتين، خزن الحليب بحالة الجماد على درجة -14م لمدة 19 أسبوع لا يؤثر على محتوى الفيتامين، التجفيف بالرذاذ يسبب فقد قليل نسبيا بينما التجفيف الأسطواني يكون مرتفع نسبيا، مستوى الفقد يعتمد على ظروف التجفيف (جدول-153) كما لا يحصل فقد عند تعريض الحليب إلى ضوء الشمس لمدة ساعتين في زجاجات عادية، لم يحصل أي تغير في محتوى البايوتين في الحليب عندما يتعرض للإشعاع ومحتوى البايوتين في الحليب الكامل المجفف ثابت تجاه أشعة كاما لحد 45 – 50 كيلوراد.

4. موسم الحلب: يكون محتوى البايوتين في اللبأ اقل من الحليب الاعتيادي الذي تزداد كميته وتصل إلى الضعف في اليوم الرابع من الولادة ثم تنخفض إلى أن تصل النسبة الباقية في اليوم السابع بعد الولادة ولا توجد أي فروقات خلال موسم الحلب.
5. صناعة منتجات الحليب: يحصل فقد في محتوى البايوتين خلال عمليات تصنيع منتجات الألبان مثل صناعة الجبن واليوغارت وتعتمد نسبة الفقد على نوع الجبن، نوع بكتريا البادئ وفترة الإنضاج وتسبب صناعة الجبن فقد 85 –90% من الفيتامين الموجود في الحليب الأصلي الذي يفقد مع الشرش والمراحل الأولى من صناعة الجبن والذي يزداد محتوى الفيتامين خلال مرحلة الإنضاج لانه يمكن تركيبة بواسطة بكتريا البادئ وخاصة الاجبان المنضجة بالبكتريا، خلال صناعة اليوغارت فأن محتوى البايوتين في اليوغارت المنضج اكثر مما في الحليب الاعتيادي لأن بعض سلالات بكتريا حامض اللاكتيك لها القدرة على تركيب كميات كبيرة من البايوتين.

البيريدوكسين

الصيغة الجزيئية والتركيب الكيمياوي: اول مركب مع نشاط B_6 هو البيريدوكسين pyridoxine البيريدوكسين B_6 والذي يوجد طبيعيا في ثلاث أشكال أي مجموعة من المركبات المتقاربة وهي البيريدوكسين pyridoxine وهو الشكل الكحولي، البيريدوكسال pyridoxal وهو الشكل الالديهايدي، البيريدوكسامين pyridoxamine وهو الشكل الأميني(الشكل- 61).



الشكل (61) أشكال البيريدوكسين ثم البيريدوكال والبيريدوكسامين فوسفيت.

الصيغة الجزيئية للبيريدوكسين هي $C_8H_{11}O_3N$ وتركيب كيمياوي هو 2-methyl -3-hydroxy-4,5-hydroxy methyl pyridine وهي قاعدة ضعيفة تحتوي مجموعة فينولية واثنان من الهيدروكسيل الكحولية لها القابلية لتكوين أملاح من الأحماض المعدنية، الصيغة الجزيئية للبيريدوكسال هي $C_8H_9O_3N$وتركيب كيمياوي هو 2-methyl -3-hydroxy-4-aldehyde-5-hydroxymethyl pyridine ثم البريدوكسامين ذو صيغة جزيئية هي $C_8H_{12}N_2O_2$ وتركيب كيمياوي هو 2-methyl-3-hydroxy-4-aminomethyl-5-hydroxymethyl pyreidine، الأشكال الثلاثة هي مشتقات من بيريدين الذي تملك نفس الفعالية كمولدات لمرافقات الإنزيم ,هذه المركبات الثلاثة تختلف عن بعضها البعض الآخر فقط بواسطة المجموعة الوظيفية في الموقع الرابع، توجد البيريدوكسال والبيريدوكسامين في الطبيعة بشكل مشتقات فوسفات الذي تكون مرافقات إنزيمات للفيتامين (الشكل –61)، كل الاشكال لها علاقة مع البيريدين والمرافق الانزيمي الفعال هو البيريدوكسال فوسفيت الذي يعمل كمرافق انزيمي للانزيم transaminase الذي يحفز نقل مجاميع الامين وهو مهم لانزيمات amino acid decarboxylases ومهم في ايض الكلايكوجين وتخليق السفنجولبيدات في الجهاز العصبي وهو مهم في تخليق النياسين من التربتوفين وفي تخليق الهيم.

الصفات الفيزياوية والكيمياوية للفيتامين: البيريدوكسين مادة صلبة بلورية عديمة اللون، ينصهر بدرجة 160م، يذوب في الماء، الكحول، الأسيتون، قليل الذوبان في الايثر والكلوروفورم وهو ثابت تجاه الحرارة في المحاليل الحامضية والقاعدية بينما البيريدوكسال يتحلل بالحرارة في الظروف القلوية وتشترك، البيريدوكسين، البيريدوكسال والبيريدوكسامين بكونها تتلف بفعل العوامل المؤكسدة مثل فوق هيدروكسيد الهيدروجين وحامض النتريك، المركبات الثلاثة ثابتة تجاه الحرارة على درجة 100م في الظروف الحامضية وتفقد المركبات الثلاثة عند التعرض للضوء اكثر عند التعرض للأشعة فوق البنفسجية ماعدا البيريدوكسامين إذ يعتبر ثابتا عند التعرض للضوء في الظروف الحامضية، أقصى طيف امتصاص في المحاليل السائلة الحامضية المتعادلة والقلوية هو 309,324,254,291 نانوميتر، لا تذوب في الدهون والزيوت ولا يؤثر الأوكسجين على التحليل الضوئي.

نقص الفيتامين: نقص الفيتامين يسبب ضعف في النمو ومهم في الاستجابة المناعية، الجرعات العالية منه مرتبط مع زيادة تناول المواد الداعمة وتكون الجرع العالية منه سامه وتسبب انتفاخ ألم وتلف الأعصاب.

المتطلبات اليومية: ويعبر عن المتطلبات اليومية مكافئ تناول البروتين وهو 0,016 ملغم\غم بروتين لكل يوم والذي يقدر 2 أو 1,6 ملغم\يوم للرجال او النساء على التوالي، يحتاج الرجل أو المرأة الشابة حوالي 2 ملغم، تحتاج المرأة المرضع أو الحامل إلى 25ملغم بينما يحتاج الأطفال والأطفال الرضع من 0,3 –0,6 ملغم يوميا وتعتمد هذه الكمية على محتوى البروتين في الحليب أي أن الحليب يمد الجسم بحوالي25-60% من الاحتياجات اليومية لان محتوى الفيتامين في الحليب هو 0,64 ملغم\لتر.

أشكال الفيتامين: يوجد البيريدوكسين في ثلاثة أشكال هي البيريدوكسامين وهو الشكل الأميني، البيريدوكسين وهو الشكل الكحولي والبيريدوكسال وهو الشكل الالديهايدي وكل الأشكال الثلاثة لها تركيب له علاقة بالبيريدين، الشكل الفعال من الفيتامين هو البيريدوكسال فوسفيت والذي يكون عامل مرافق للإنزيمات transaminases الذي تحفز نقل مجاميع الامين ويكون المرافق الإنزيمي البيريدوكسال فوسفيت مهم لإنزيماتamino acid decarboxylases وايض الكلايكوجين وتخليق السفنجولبيدات في النظام العصبي ومهم في تكوين النياسين من التربتوفين والتخليق الأولي للهيم ويحدث 86% من الفيتامين في الحليب بشكل حر بينما 14% منه بشكل مرتبط حيث يوجد70– 95% من الفيتامين بشكل بيريدوكسال أما الباقي يشكل بيريدوكسامين الذي يوجد بصورة رئيسية بشكل فوسفيت.

محتوى الفيتامين: معدل محتوى الفيتامين في حليب الأبقار هو 500 ميكروغرام\لتر وهو 5 اضعاف محتواه في حليب الام ويختلف توزيع نشاط الفيتامين في حليب الام والابقار بين البيريدوكسال، البيريدوكسين، البيريدوكسامين، البيريدوكسامين فوسفيت وهو يقدر حوالي 67% من النشاط في الحليب الى البيريدوكسال،27% الى البيريدوكسال فوسفيت وكميات قليلة جدا الى البيريدوكسامين ونشاط الفيتامين في حليب الابقار الخام مرتبط مع البيريدوكسال 80% والبيريدوكسامين 20% والبيريدوكسامين فوسفيت بكميات قليلة بصورة رئيسية بشكل بيريدوكسال 80% و وبيريدوكسامين 20% مع كميات قليلة جدا من البيريدوكسامين فوسفيت، التركيز في حليب الأغنام الخام 0,08 ملغم\100 غم والماعز المبستر 0,06 ملغم \100 غم مشابه إلى حليب الأبقار0,06 ملغم\100 غم ويختلف التركيز خلال مرحلة الحلب ويحتوي اللبأ مستويات منخفضة مقارنة مع الحليب الطبيعي وهناك تباينات فصلية في تركيز الفيتامين تصل إلى 14% عند تغذية الأبقار تغذية مفتوحة خارج الحظائر ويحتوي حليب الأم 0,01 ملغم\100 غم ويختلف محتواه في الحليب ومشتقاته

(جدول –159) ومحتوى الفيتامين يكون مرتفع أو منخفض في بعض منتجات الألبان بسبب الفقد خلال عمليات التصنيع المختلفة، يحصل تكوين أو استهلاك الفيتامين خلال الإنضاج للجبن أو منتجات الألبان المتخمرة اعتمادا على نوع بكتريا البادئ المستعمل، نوع الحليب المستعمل، درجة الحرارة للإنضاج ومدة الإنضاج، محتواه في الجبن يختلف من حوالي 0,04 (الجبن القشطي) الى 0,22 ملغم (جبن كامبرت)\ 100 غم ويحتوي يوغارت الحليب الكامل 0,1 ملغم\100 غم والحليب الفرز المجفف هو 0,6 ملغم\100 غم.

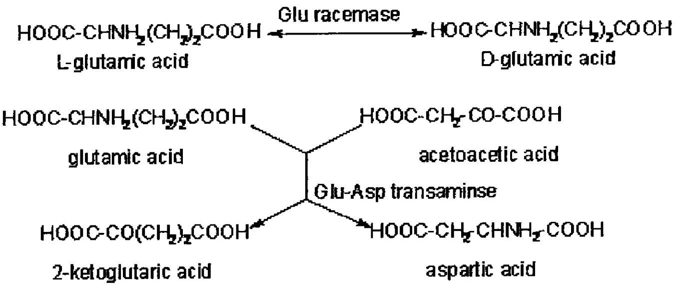
الوظيفة الفسيولوجية

1- يعمل كمرافق الي للإنزيم aminotransferase مثل Glu-Ala amino transferase، Glu-Asp amino transferase الذي تساعد في نقل المجموعة الأمينية من الحامض الأميني إلى المجموعة الكيتونية في الحامض الآخر لتكوين حامض أميني كيتوني وحامض أميني جديد يماثل الحامض العضوي حيث تنتقل المجموعة الأمينية إلى بيريدوكسال فوسفيت لتكوين بيريدوكسامين فوسفيت الذي يعاد تحويلة إلى بيريدوكسال فوسفيت بسبب منح المجموعة الأمينية إلى الحامض الكيتوني مما يؤدي ذلك إلى تكوين حامض أميني جديد (الشكل –62).
2- يعمل كمرافق إنزيمي للإنزيمات amino acid racemases مثل Glu racemase Ala racemase وهذه الإنزيمات تساعد في التحويل الداخلي للشكلL,D من الحامض الأميني.

جدول(159) محتوى الفيتامين في الحليب ومشتقاته(ملغم\كغم أو لتر).

المنتوج	المحتوى	المنتوج	المحتوى	المنتوج	المحتوى
حليب سائل كامل	0.64	زبد	0.04	ألبومين مجفف	1.20
حليب مكثف كامل	0.56	شرش سائل	0.42	جبن بارميزان	0.96
حليب مبخر كامل	0.74	شرش مكثف	1.80	جبن طابوقي منضج	0.73
حليب مجفف كامل	3.90	شرش مجفف	4.00	جبن ازرق	1.81
حليب فرز سائل	0.45	كيزين خثرة	2.70	جبن روكفورت	1.00
حليب فرز مجفف	4.50	يوغارت	0.50	جبن طابوقي طري	3.71
حليب خض سائل	0.39	Kheer	0.28	جبن كامبرت	2.1

المنتوج	المحتوى	المنتوج	المحتوى	المنتوج	المحتوى
حليب خض مجفف	2.40	Khoa	0.42	جبن كوتج	0.54
حليب كامل مبستر	0.34	جبن جدر	0.75	جبن قشطة	0.53
حليب مالتون	0.03	جبن ايدام	0.80	جبن موزوريلا	0.63
قشطة 50% دهن	0.38	جبن برفولون	0.83	جبن جدر مطبوخ	0.82
قشطة مائدة	0.40	جبن سويسري	2.33		
قشطة خفق خفيفة	0.35	جبن لمبركر	0.52		



الشكل (62) نقل مجموعة الامين.

3. يساعد في إزالة ثاني اوكسيد الكربون من الأحماض الأمينية نتيجة عمله كمرافق إنزيمي بشكل بيريدوكسال فوسفيت ويدخل في تمثيل الأنين، السيرين، التربتوفين، الكلايسين والسستين، السستائين، المثيونين والثريونين.
4. يساعد في تركيب الأحماض الدهنية الأساسية بسبب تحويل حامض اللينوليك إلى حامض اركيدونيك.
5. تعمل كمرافق إنزيمي لإنزيم Kynureninase الذي يساعد في تحويل التربتوفين إلى نياسين.

فسفرة البيريدوكسال: يوجد البيريدوكسال فوسفيت بشكل معقدات بروتينية ناتجة عن إضافة الفوسفات إلى البيريدوكسال بوجود pyridoxal kinase, Zn^{+2}, ATP.

$$\text{Pyridoxal} + \text{ATP} \xrightarrow{\text{pyridoxal kinase}} \text{pyridoxal-5-phosphate} + \text{ADP}$$

إضافة الفوسفيت إلى البيريدوكسين بوجود pyridoxal kinase ,ATP ,Mg^{+2} لتكوين بيريدوكسال فوسفيت.

$$\text{pyridoxine} + \text{ATP} \xrightarrow{\text{kinase}} \text{pyridoxal-5-phosphate}$$

العوامل المؤثرة على البيريدوكسين في الحليب

1. **السلالات:** لا تؤثر السلالات على محتوى الفيتامين في حليب الابقار.
2. **الأجناس:** هناك فروقات في تركيز الفيتامين في حليب الأجناس المختلفة (جدول – 152)، محتوي حليب الابقار يحتوي حوالي 5 مرات من الفيتامين اكثر من حليب ألام ويختلف توزيع البيريدوكسال، البيريدوكسين والبيريدوكسامين فوسفيت وبيريدوكسال فوسفيت في حليب الابقار والام حيث يكون67% هو بيريدوكسال، 27% بيريدوكسال فوسفيت وكميات قليلة من البيريدوكسامين في حليب ألام بينما في حليب الأبقار هو 80% بيريدوكسال، 20% بيريدوكسامين وكميات قليلة من بيريدوكسامين فوسفيت.
3. **موسم الحلب:** محتوى الفيتامين في اللبأ مرتفع ثم يصل اقصى ارتفاع (2-3 أضعاف) في اليوم الثالث الى الرابع ثم ينخفض تدريجيا الى المستوى الاعتيادي في الايام الاخيرة من مرحلة الحلب ومحتوى الفيتامين في لبأ ألام اقل من الحليب الاعتيادي إلا انه يزداد مع تقدم مرحلة الحلب.
4. **فصل السنة:** يحدث اعلى تركيز للفيتامين في الحليب في فصل الربيع وبداية الصيف بينما اقل تركيز في الشتاء، سبب الارتفاع في الربيع هو التغير في العلف من الجاف الى الاخضر مما يغير من بكتريا الكرش مما يزيد من تخليق الفيتامين.
5. **مرض التهاب الضرع:** يرتفع محتوى الفيتامين في الحليب الناتج من حيوانات مصابه بمرض التهاب الضرع مقارنة مع الحيوانات السليمة وتحصل زيادة في محتوى الفيتامين الحر مع انخفاض في محتوى الفيتامين المرتبط والسبب هو زيادة ترشيح الفيتامين من الدم أثناء الالتهاب.

6. **التغذية:** يصل أعلى تركيز من الفيتامين أثناء التغذية على الأعلاف الخضراء واقل تركيز عند التغذية الجافة.

7. **تأثير الضوء:** يحصل فقد حوالي21,4% من الفيتامين بعد تعرض الحليب لضوء الشمس في قناني زجاجية عادية لمدة 8 ساعات او يحصل فقد من 9 -31% من الفيتامين بعد تعرض الحليب لمدة ساعة و15 -46% لمدة ساعتين، الأشعة فوق البنفسجية لها تأثير اكثر على الفيتامين من الضوء، الفيتامين اكثر ثبات في الحليب الخض من الحليب الخام، عند خزن الحليب المعقم في قناني زجاجية شفافة للضوء بدرجات حرارة 20 او 38 م يحصل فقد 25% من الفيتامين بعد 14 يوما و100% بعد 6 أشهر، كل الاشكال من الفيتامين حساسة للاشعة فوق البنفسجية والذي يتحلل الى مركبات غير فعاله حيويا او يتحلل بالحرارة ويحصل فقد قليل خلال البسترة ولغاية 50% عند خزن الحليب المعامل بطريقة UHT.

8. **تأثير عمليات التصنيع المختلفة:** بسترة الحليب الكامل تسبب فقد 39% من الفيتامين بينما تعقيم الحليب الكامل يسبب فقد حوالي% من الفيتامين، بعد المعاملة الحرارية العالية جدا UHT يحصل فقد 3% ماعدا التعقيم في القناني الذي يسبب فقد 16% ويحصل تحويل البيريدوكسال الى بيريدوكسامين والذي يكون معقد مع مركبات الكبريت خلال الخزن مما يؤدي ذلك الى تكوين bis-4-pyridoxy disulphide، التجفيف يسبب فقد 9-31% من الفيتامين، التجفيف الأسطواني والتجفيف بالرذاذ لا يسبب أي تأثير على الفيتامين إطلاقا إلا أن خزن الحليب المجفف يسبب فقد33% من الفيتامين بعد مرور 40 شهرا، يعزى الفقد في الفيتامين إلى تحويل البيريدوكسال إلى بيريدوكسامين ثم إلى bis-4-pyridoxal disulfide مما تسبب زيادة محتوى البيريدوكسامين أثناء عمليات التصنيع بالنسبة إلى البيريدوكسال ويحصل تكوين bis-4-pyridoxaldisulfide من ارتباط البيريدوكسال مع المجموعة الكبريتية الناتجة عن السستائيين أثناء هدم بروتين الحليب عند عمليات التصنيع، التباين في فقد الفيتامين أثناء عمليات التصنيع المختلفة ناتجة عن الفروقات في طرق المعاملات الحرارية، مدة التهوية، التعرض للضوء، وجود الأوكسجين في فراغ العبوات، فترة ودرجة حرارة الخزن بعد عمليات التصنيع.

9. **تحضير منتجات الألبان:** عند تخمر الحليب المبستر بواسطة بادئ مكون من Str. Lactis ,L. acidophilus يحصل انخفاض محتوى الفيتامين خلال 3 ساعات بعد التلقيح ثم بعد التخمر ثم يزداد خلال الخزن من 4-5 أيام تحت ظروف التبريد او في مكان بارد محمي من الضوء، صناعة الجبن تسبب فقد 55 - 75% من الفيتامين

الموجود في الحليب بسبب فقد الفيتامين مع الشرش لانه فيتامين ذائب في الماء، إنضاج اليوغارت يزيد من محتوى الفيتاين مقارنة مع الحليب الكامل لان بعض سلالات بكتريا حامض اللاكتيك لها القدرة على تركيب ككميات كبيرة منه، الكفير والكيموس تحتوي اكثر من الفيتامين مقارنة مع الحليب الاعتيادي لأن إضافة بكتريا propionibacterium shermanii إلى البادئ ينتج كميات لا باس بها من الفيتامين، محتوى الفيتامين يكون مرتفع في جبن كامبرت، وجد أن 45 –81% من الفيتامين يفقد أثناء صناعة جبن الجدر.

10. **تأثير الاشعة:** تحدث الاسعة فوق البنفسجية اكثر تحطيم للبيريدوكسين من الضوء الصناعي، تعريض الحليب الى واحد ميكاراد يسبب انخفاض 89% من الفيتامين.

حامض البانتوثينيك Pantothenic acid

الصيغة الجزيئية والتركيب الكيمياوي: حامض البانتوثينيك هو مشتق ثنائي فنيل لحامض البيوتريك المرتبط إلى بيتا الأنين وهو جزء من المرافق CoA والذي يعمل كمرافق إنزيمي للعديد من الإنزيمات المحفزة لايض اللبيدات والكربوهيدرات، الصيغة الجزيئية له هي $C_9H_{17}O_5N$ بينما التركيب الكيمياوي له(الشكل-63) هو

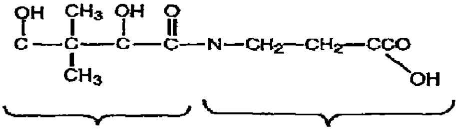
pantoyl –5-alanine \ α,γ-dihydroxy-β,β-dimethyl butyryl-β⁻-alanine والذي يتالف من جزيئة حامض البانتويك المرتبط مع بيتا الأنين بواسطة رابطة امايد حامضي acid amide ويعتبر الفيتامين جزء من المرافق الإنزيمي A أو ما يسمى Coenzyme A

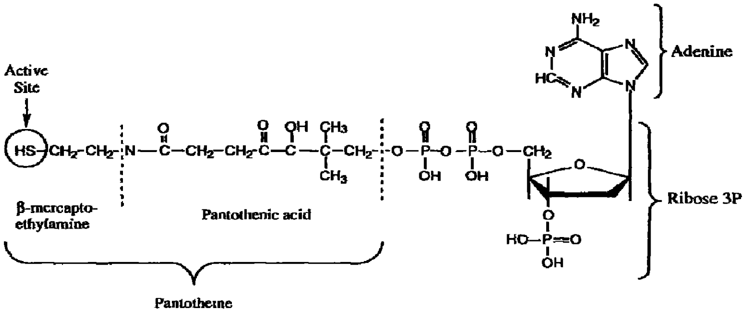
$$HO\text{-}CH_2\text{-}C\ (CH_3)_2\text{-}CHOH\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}COOH$$

Pantothenic acid

$$HO\text{-}CH_2\text{-}C\ (CH_3)_2\text{-}CHOH\text{-}COOH \qquad NH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}COOH$$

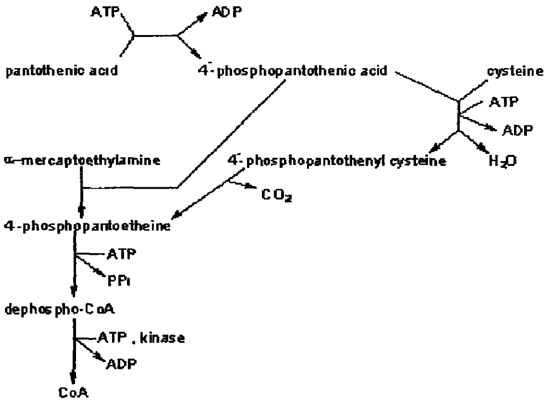
Pantoic acid β-alanine





الشكل (60) المرافق CoA

أو CoA الذي يتركب كيمياويا من أدنين في طرف ومجموعة ثايول في الطرف الآخر من الجزيئة حيث أن مجموعة الثايول تعمل كناقل لمجاميع الأسيل في تفاعلات الأكسدة، حامض البانتوثينيك هو امايد لحامض البانتويك pantoic acid وبيتا الأنين الذي يضاف له فوسفيت بواسطة ATP لتكوين 4' - phosphopantothenic acid (الشكل – 64).



الشكل (64) تكوين Coenzyme

الصفات الفيزياوية والكيمياوية: يوجد في الطبيعة على شكل حامض ذو قوام زيتي لزج اصفر اللون، ثقيل القوام، يذوب في الماء، الكحول، حامض الخليك، يذوب قليلا في الايثر ولا يذوب في البنزين والكلوروفورم، الفيتامين الحر غير ثابت وهو يمتص الدهن بسرعة ويتحلل بسهولة بفعل الحوامض والقواعد إلا انه يكون ثابت نسبيا تجاه الحرارة عند وجوده على شكل أملاح أو في محلول متعادل، لذلك يصبح الفيتامين متوفرا على صورة أحد املاحه D-calcium pantothenate وفي الحالة الجافة أو في بيئة قلوية أو حامضية يكون الملح غير ثابت تجاه الحرارة ولكن في أس هيدروجيني يتراوح بين 5,05- 7، يمكن أن يقاوم درجة حرارة التعقيم لمدة نصف ساعة دون فقد، يكون الملح ثابت تجاه الأوكسجين الجوي والضوء عند غياب الرطوبة الفيتامين يكون ذو انحراف يميني dextrorotatoryوهو يقاوم لحد ما للأكسدة، يكون أملاح مع المعادن واسترات أحادية مع الكحولات من خلال مجموعة الهيدروكسيل في بيتا –الأثين مما يتحول الفيتامين إلى alcohol pantothenol الذي له دور حيوي في الفعاليات الحيوية كونه أحد مكونات المرافق الإنزيمي A.

نقص الفيتامين: نادرا ما يحدث نقصة وهو يحدث فقط في حالات سوء التغذية ويؤدي نقص الفيتامين إلى أعراض جلدية، التقيئ، إسهال، تغيرات الخلالية في الحبل الشوكي والكبد، نمو غير طبيعي، مرض النكرس Necrosis، فقد في الوزن، التهابات جلدية، اضطرابات في الجهاز العصبي ثم تثبط تكوين الأجسام المضادة

المتطلبات اليومية: ينصح بتناول 10 ملغم يوميا وتزداد الحاجة إلى الفيتامين في حالات الحمل، الرضاعة، الإجهاد إلا أن الحاجة الذي يجب تناولها يجب أن لا تقل عن 1 ملغم يوميا، الاحتياج يكون مرتبط بالوزن، العمر، الجنس، المرض، لتر واحد من الحليب السائل يمد ثلث المتطلبات اليومية من الفيتامين.

أشكال الفيتامين: يوجد معظم الفيتامين في حليب الأبقار بشكل مرتبط مثل CoA في حين يكون معظم الفيتامين في حليب الام بشكل حر ومن10–15% بشكل مرتبط والذي يتحرر عند معاملة الحليب بالانزيمات قبل التقدير، 40% من الفيتامين في جبن الجدر موجود بشكل مرتبط بينما يوجد 60% منه في جبن الكوتج بشكل مرتبط إلا ان معظم الفيتامين في حليب ألام موجود بشكل حر إلا أن 10–15% موجود بشكل مرتبط الذي يتحرر بواسطة المعاملات الإنزيمية قبل التقدير.

محتوى الفيتامين: معدل محتوى الفيتامين في حليب الأبقار والام حوالي3500 و2500 ميكروغرام\لتر على التوالي ويوجد جزئيا بشكل حر ومرتبط جزئيا في الحليب، محتواه في حليب الماعز المبستر والأغنام الخام مرتفع نسبيا وهي 0,41 و0,45 ملغم\100 غم على التوالي وتختلف قيمته في حليب ألام وهي تتراوح من 0,2 إلى 0,7 ملغم\100 غم وتركيز الفيتامين في لبأ الابقار والام اقل من ذلك في الحليب الاعتيادي والذي يصل اقصى قيمة له خلال بضع ايام من الولادة ثم ينخفض مرة اخرى ولا توجد فروقات في محتوى الفيتامين في حليب الام حتى 12 اسبوع بعد الولادة ومحتواه في الجبن من 0,3(جبن القشطة والكودا) إلى 0,7 ملغم (جبن Stilton)\100 غم وهو ثابت في أس هيدروجيني متعادل إلا انه يتحلل بالحامض أو القلوي بدرجة حرارة عالية وهو ثابت بالبسترة، هناك تغيرات تحدث في محتوى الفيتامين خلال صناعة منتجات الألبان المختلفة (جدول –160) بسبب عمليات التصنيع المختلفة، نوع البادئ المستعمل، درجة حرارة التصنيع ونوع الحليب المستعمل.

الوظيفة الفسيولوجية

عندما يوجد الفيتامين يشكل مرافق إنزيم فانه يملك تركيب نيوكلوتايد بسبب دمج الأدنين، رايبوز –5– فوسفيت إلى pantetheine من خلال جسر فوسفاتي، مرافق الإنزيم يلعب دوراً مهماً في تمثيل الكربوهيدرات، الأحماض الدهنية، المركبات النتروجينية وفي أكسدة الأحماض الدهنية، دورة حامض الستريك أو في تكوين الأجسام الكيتونية، في إضافة الأسيل أو تفاعلات نقل مجموعة الأسيل أو الخلات وتركيب الأحماض الدهنية، الكلسيرول والفوسفوليبيدات.

1. يساهم في تكوين CoA الذي يعمل كمرافق لإنزيمات acyl transferases الذي تساهم في إضافة الخلات أو تفاعلات نقل مجموعة الأسيل أو الخلات.
2. إن إنزيمات thiophorase,thiokinases,thiolases تساعد في ارتباط مجموعة الأسيل مثل acetyl, palmityl,malonyl,acetoacetyl ومجاميع الأسيل الدهنية الأخرى مع مجموعة السلفاهيدريل من مرافق الإنزيم بواسطة اصرة ثايول مرتفعة الطاقة لانتاج معقد من الخلات النشطة acetyl-CoA مثل palmityl-CoA,acetyl-CoA الذي تساهم في نقل مجاميع acyl, acetyl وتخليق الأحماض الدهنية.

3. يساعد في اضافة الخلات إلى sulfanilamide لتكوين acetyl phenyl amino butyrate أو تكوين acetyl choline أو في تركيب بعض mucopolysaccharide مثل chondroitin sulphate, hyaluronic acid من خلال تكوين N-acetyl hexosamine phosphate بواسطة إضافة الخلات.

جدول (160) محتوى حامض البانتوثينيك في الحليب ومشتقاته (ملغم/لتر او كغم).

المنتوج	محتوى	المنتوج	محتوى	المنتوج	محتوى
حليب سائل كامل	3.46	حليب مالتون	0.25	يوغارت	3.80
حليب مكثف كامل	8.70	شرش سائل	3.40	قشطه	3.40
حليب مبخر كامل	7.00	شرش مكثف	15.10	زبد	2.30
حليب مجفف كامل	27.30	شرش مجفف	47.30	كيزين	3.60
حليب فرز سائل	3.60	ألبومين مجفف	3.30	جبن سويسري	3.00
حليب فرز مجفف	38.80	جبن بارميزان	5.30	Kheer	0.31
حليب خض سائل	3.80	جبن جدر	2.70	جبن لمبركر	7.9
حليب خض مجفف	28.00	جبن أيدام	2.80	جبن ازرق	12.6
جبن طابوقي طري	7.4	جبن كودا	3.40	جبن روكفورت	12.9
طابوقي شبه طري	2.9	جبن بروفولون	4.80	جبن كاممبرت	7.10
جبن طابوقي منضج	2.9	جبن مطبوخ	5.70	جبن جدر مطبوخ	5.7
جبن لمبركر مطبوخ	5.70	جبن قشطة	2.10	قشطة خفق ثقيله	2.60
جبن لمبركر مطبوخ	5.80	جبن كوتج	2.20	Dahi	1.83
جبن سويسري مطبوخ	2.6	Khoa	0.47		

4. أكسدة الأحماض الدهنية من نوع بيتا من خلال تكوين acyl-CoA وتكوين أجسام كيتونية مثل aceto acetate من acetyl-CoA الناتج عن أكسدة بيتا.
5. تكوين السترات من الخلات النشطة.
6. تكثيف البيروفات مع اوكزالوالخلات في دورة oxaloactate كي تكون سترات.

7. يحتاج مرافق الإنزيم إلى بعض الإنزيمات لحصول عملية الأكسدة خلال دورة حامض الستريك مثل pyruvate dehydrogenase ,α-keto glutaric dehydrogenase.
8. تركيب الكلسيرول من خلال تكوين high melting glyceride-CoA من acetyl-CoA aceto acetate.
9. تركيب الأحماض الدهنية من malonyl-CoA ,acetyl-CoA .
10. تركيب heme بمساعدة succinyl-CoA .
11. تكوين phosphopantotheine --4 الذي يكون مجموعة فعاله للبروتين حيث أن مجموعة الفوسفات ترتبط تساهميا إلى مجموعة الهيدروكسيل في الحامض الأميني السيرين من ACP الذي يتركب بواسطة نقل مجموعة 4'-phospho pantotheine من CoA إلى ACP-apoenzyme ومجموعة السلفاهيدريل في مرافق الإنزيم مع ACP ترتبط مع الخلات أو المالونيل النشط أو مجاميع الأسيل الأخرى بواسطة رابطة ثايول تساهمية لتكوين acetyl-CoA أو ACP-fatty acid، مجاميع الخلات أو المالونيل أو الأسيل الأخرى من معقدات الثايواستر يستفاد منها في تركيب الأحماض الدهنية.
12. يساعد مرافق الإنزيم في تحويل الفا – كيتوكلوتاريت إلى سكسنيت.
13. يشغل مرافق الإنزيم دور مركزي في تمثيل مكون بذلك ثايواستر غني بالطاقة.
14. يساهم في ايض الكربوهيدرات، الاحماض الدهنية والمركبات النتروجينية.

العوامل المؤثرة على محتوى الفيتامين

1. **تأثير السلالات:** يختلف محتوى الفيتامين مع اختلاف السلالات، وقد وجد بان السلالة لها تأثير على محتوى الفيتامين في الحليب وقد كان النقص تنازليا حسب التسلسل التالي برون سوس، جرسي، جرنسي ثم فريزيان.
2. **تأثير الأجناس:** يختلف محتوى الفيتامين مع اختلاف الأجناس المختلفة (جدول – 152) ومحتوى الفيتامين في حليب الأبقار هو 3,6 ملغم\ لتر بينما في حليب الأم هو 2,1 ملغم\ لتر إلا أن حليب الجاموس يحتوي 2,5 ملغم\ لتر، حليب الأم يكون فقيرا في محتوى الفيتامين مقارنة مع الأجناس الأخرى لذا فأن الطفل الرضيع يستلم كميات قليلة منه خلال الأيام الأولى من الولادة مقارنة مع الأجناس الأخرى.
3. **تأثير العلف:** لا يؤثر غذاء الحيوان على محتوى الفيتامين في الحليب.

4. **تأثير موسم الحلب:** محتوى الفيتامين في اللبأ اقل من الحليب الاعتيادي ويزداد المحتوى ليصل أقصى محتوى خلال 4-14 يوما بعد الولادة والذي قد يكون من 15-75% فوق المحتوى الاعتيادي ثم يحصل بعد ذلك نقص تدريجي حيث يصل الحد الأدنى قبل 16-20 أسبوعا بعد الولادة.
5. **تأثير مرض التهاب الضرع:** تحصل زيادة في محتوى الفيتامين في حليب الحيوانات الصابة بمرض التهاب الضرع.
6. **تأثير الضوء:** الفيتامين لا يكون حساس للضوء إطلاقا.
7. **المعاملات الحرارية:** يحصل فقد من 30 – 35% من الفيتامين عند التعقيم بطريقة UHT وخزنة لمدة 6 أسابيع.
8. **تأثير عمليات التصنيع:** لا يحصل فقد أو يفقد قدر بسيط من الفيتامين عند بسترة الحليب سواء كانت البسترة سريعة، خاطفة أو بطيئة كما لا يحصل فقد يذكر من الفيتامين عند تحضير الحليب المبخر، المكثف، المعقم أو الكامل المجفف أو الفرز المجفف كما لا يحصل فقد عند تعريض الحليب المبستر للضوء العادي لمدة ساعتين كما انه لا يحصل أي تأثير على الفيتامين عند معاملة الحليب في محلول بيروكسيد الهيدروجين 0,5% لمدة 8 ساعات على درجة 24م، حفظ الحليب المجفف على درجة الحرارة العالية لمدة ستة اشهر وعلى درجة 37 – 38م لمدة عام لا يؤثر على محتوى الفيتامين إطلاقا، بل يحصل فقد من 30 – 35% من الفيتامين في حليب الأبقار المعامل بدرجة حرارة عالية جدا عند الخزن لمدة ستة أسابيع، كما لم يلاحظ أي فقد في الفيتامينات عند تعرض الحليب إلى ميكاراد لأشعة كاما.
9. **تأثير تخمر الحليب ومنتجاته:** يلعب الفيتامين دوراً مهماً في تغذية بعض الأحياء المجهرية، بعض الأحياء المجهرية لها القابلية لتركيب الفيتامين مثل Proteous morganii، عند زرع بكتريا حامض اللاكتيك في الحليب، فإنها تستهلك الفيتامين الموجود في الحليب في مراحل نموها الأولى أما بعد ذلك، فإنها تستطيع من تخليق الفيتامين كما يؤدي تخمر الحليب المبستر ببادئ بكتيري من Str. lactis Lacto. acidophilus إلى تغيرات طفيفة في محتوى الفيتامين في الحليب.
10. **صناعة منتجات الألبان:** تحتوى الاجبان المنضجة على كميات اكبر من الفيتامين مقارنة مع الاجبان الطرية، تفقد كميات كبيرة من الفيتامين وخاصة الشكل الحر عند صناعة الجبن ويصل الفقد في حالة جبن الجدر الى 73% أما عند إنضاج هذا الجبن ويقل المحتوى خلال الأسابيع الأولى ثم يزداد خلال باقي فترة الإنضاج وتحصل زيادة في محتوى الفيتامين خلال صناعة وإنضاج بعض الاجبان بسبب تركيب الفيتامين

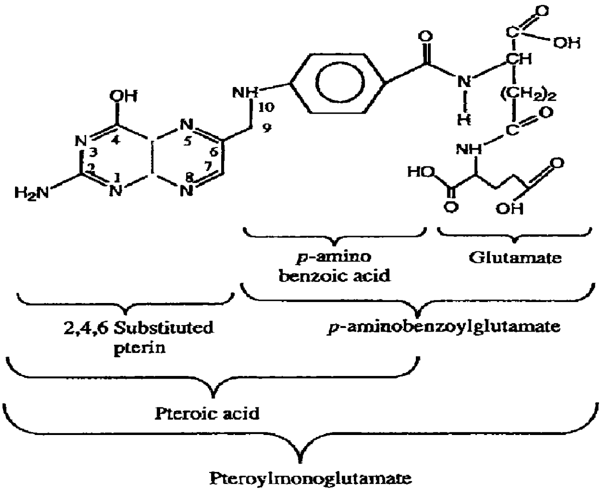
بواسطة بكتريا البادئ ويحصل ذلك في الطبقات الخارجية حيث تزيد الكمية في جبن اللمبركر إلى حوالي ثلاث أضعاف وجد عدد من الباحثين بان محتوى الفيتامين في اليوغارت المنضج اكثر مما هي عليه في الحليب الاعتيادي لان بعض سلالات بكتريا حامض اللاكتيك لها القدرة لتركيبة.

حامض الفوليك Folic acid

الصيغة الجزيئية والتركيب الكيمياوي: الصيغة الجزيئية هي $C_{19}H_{19}N_7O_6$ والتركيب الكيمياوي مولف من حلقتين غير متجانسة تعرف pteridine مرتبطة مع جسر مثيلين الى p-amino benzoic acid مع حامض كلوتاميك وهو ما يعرف حامض الفوليك اوالفولاسين folacin أو حامض pteroyl glutamic acid الذي يتركب من ارتباط جزيئه واحدة من كل من حامض بار -امينو البنزويك وحامض الكلوتاميك مع صيغة pteridine، المركبات مع نشاط حامض الفوليك تحتوي نويات بتريدين مرتبطة إلى حامض بارا-امينو حامض البنزويك مع واحد من pteroyl mono glutamate أو اكثر من الحامض الأميني كلوتاميك بواسطة رابطة كابا كربوكسيلية لانتاجpoly glutamyl folate وهي ارتباطات حامض الفوليك مع عدد من الأحماض الأمينية لحامض الكلوتاميك وهو الأكثر شيوعا في الطبيعة، اختزال أو استبدال حلقة البيتريدين ناتج عن تكوين H_4folate و 5- مثيل رباعي هيدروفولات، الفولات هو عامل مرافق في إنزيمات نقل ذرات الكربون الاحادية في العديد من المسالك الايضية منها التخليق الحيوي للبيورينات والبيرميدينات الأساسية لمركبات DNA,RNA والتحويل الداخلي للأحماض الأمينية،تتفاعل الفولات مع B_{12} في تخليق المثيونين وفي تنشيط 5- مثيل رباعي هيدروفولات لتكوين رباعي هيدروفولات

المركبات مع نشاط حامض الفوليك تحتوي نويات بتريدين مرتبطة إلى حامض بارا- امينو حامض البنزويك مع واحد من pteroyl mono glutamate أو اكثر من الحامض الأميني كلوتاميك بواسطة رابطة كابا كربوكسيلية لانتاج poly glutamyl folate وهي ارتباطات حامض الفوليك مع عدد من الأحماض الأمينية لحامض الكلوتاميك وهو الأكثر شيوعا في الطبيعة، اختزال أو استبدال حلقة البيتريدين ناتج عن تكوين H_4folate و 5- مثيل رباعي هيدروفولات، الفولات هو عامل مرافق في إنزيمات نقل ذرات الكربون الاحادية في العديد من المسالك الايضية منها التخليق الحيوي للبيورينات والبيرميدينات الأساسية لمركباتDNA, RNAوالتحويل الداخلي للأحماض الأمينية،

تتفاعل الفولات مع B_{12} في تخليق المثيونين وفي تنشيط 5- مثيل رباعي هيدروفولات لتكوين رباعي هيدروفولات(الشكل- 65).



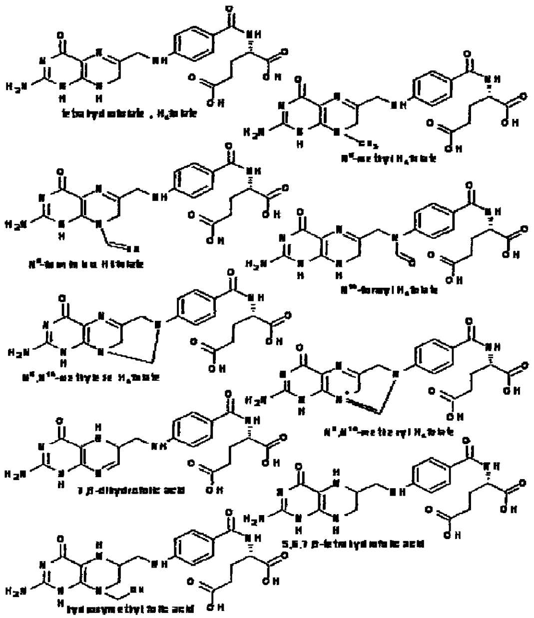
الشكل (65) تركيب حامض الفوليك.

الصفات الفيزياوية والكيمياوية: حامض الفوليك مادة بلورية صفراء، تحترق بدرجة 250م دون أن تنصهر، قليلة الذوبان في الماء، لها القابلية لتكوين أملاح معدنية، ثابت تجاه الحرارة والهواء، لا يذوب في المذيبات العضوية الأخرى، يكون ثابت عند أس هيدروجيني بين 4-12 إلا انه يفقد بالحرارة تحت الظروف الحامضية، ويفقد بسهولة في وجود الضوء عندما يكون على حالة محلول[12]، المحاليل المتعادلة له تكون ثابتة نسبيا بينما الأحماض والقلويات والعوامل المؤكسدة أو المختزلة لها تأثير متلف للفيتامين، أقصى طيف امتصاص هو في طول موجي 256، 283 و365 نانوميتر، يعتمد طيف الامتصاص على أس هيدروجيني في 0,1ع من هيدروكسيد الصوديوم.

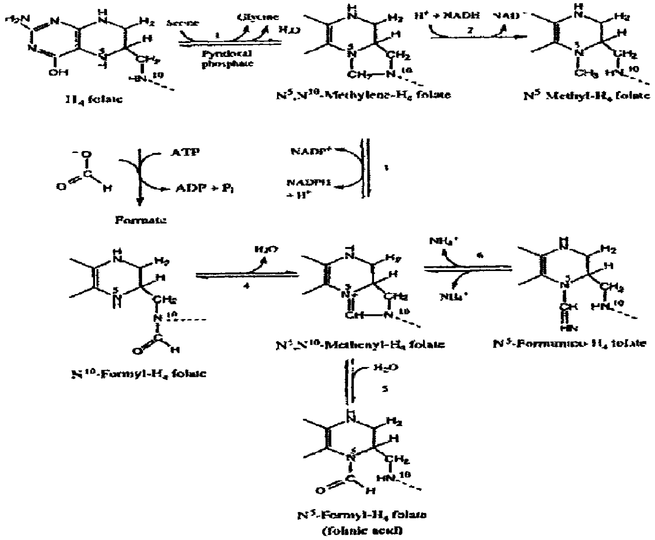
اشكال الفيتامين: الشكل الشائع من الفولات في الحليب هو -5-methyl H_4folate ويرتبط الفولات في الحليب بصورة رئيسية الى البروتين المرتبط بالفيتامين وان حوالي40% يحدث بشكل polyglutamate مرتبط ويختلف محتوى البروتينات المرتبطة بالفولات في الاجناس المختلفة وارتباط البروتين يزيد من التوفر الحيوي للفولات ويوجد الفولات في حليب الام بصورة رئيسية بشكل pteroyl mono glutamate مع وجود

كميات قليلة من folyl-di-& tri glutamate، بينما الشكل الرئيسي في حليب الابقار هو 5-methyl tetrahydrofolate ويرتبط الفيتامين الى بروتين معين في حليب الابقار والام ذو سعة ارتباط الذي تزيد من تركيزه في الحليب وفي حليب الابقار يرتبط الكلايكوبروتين والذي يوجد في الشرش وذات وزن جزيئي 35000 وحوالي 70% من الفيتامين يوجد بشكل حر في الحليب

هناك العديد من المركبات أحادية الكربون الذي تعمل كمرافقات إنزيمية وهي methylene tretrahydro folate, methenyl tetrahydro folate , formyl tetrahydro folate , methyl tetrahydro folate, formimino tetrahydro folate وهي ناتجة عن ارتباط حامض الفوليك مع formimino، هيدروكسي ميثيل، فورميل لتكوين اصرة تساهمية مع N^5, N^{10},N^{10}-N^5 من tetrahydrofolic acid لانتاج مرافقات الإنزيم (الشكل -66) وهي N^5-formyl N^{10}-formyl tetra hydro folic acid , hydroxymethyl folic acid tetrahydro folic acid , N^5-formiminotetrahydro folic acidN^5, N^{10}-methylene tetrahydro folic acid, N^5-methylene H_4folate7,8-dihydro folic acid 5,6,7,8-tetrahydro folic acid، فالمرافق الإنزيمي N^{10}-formyl tetra hydrofolic acid هو الشكل الفعال من مرافقات الانزيم لحامض الفوليك في معظم تفاعلات الهدم بينما N^5,N^{10}-methylene H_4folate يمكن تحويلة إلى N^5-methyl H_4folate بوجود reductase الذي يعتمد على NAD^+ (الشكل -67) ويعمل الفيتامين كمرافق إنزيمي في عدد كبير من التفاعلات الحيوية المتضمنة



الشكل(66) التركيب الكيمياوي لمشتقات حامض الفوليك.



الشكل (59) التحويل الداخلي وتكوين مرافقات الانزيم لحامض الفوليك.

نقل أو الاستفادة من مركبات الكربون الأحادية قبل أن تعمل كمرافق إنزيمي في تمثيل مركبات الكربون الأحادية، فأن حامض الفوليك يختزل أولا إلى 7,8-dihydro ومن ثم إلى 5,6,7,8-tetra hydro بواسطة إنزيم folic acid hydrogenase الذي يحتاج إلى NADPH كعامل مساعد أو ما يعرف reductase، الفولات هو عامل مرافق في إنزيمات نقل ذرات الكربون الاحادية في العديد من المسالك الايضية منها التخليق الحيوي للبيورينات والبيريميدينات الأساسية لمركبات DNA,RNA والتحويل الداخلي للأحماض الأمينية، تتفاعل الفولات مع B_{12} في تخليق المثيونين وفي تنشيط 5- مثيل رباعي هيدروفولات لتكوين رباعي هيدروفولات، الخلايا الحيوانية ليس لها القدرة أن تخلق بارا- امينو حامض البنزويك أو ربط الكلوتاميك إلى حامض البتيرويك pteroic acid فالبكتريا والنباتات تحتاج إليه في غذائها فالمصدر الرئيسي هي أوراق النباتات.

نقص الفيتامين: يؤدي نقص الفيتامين إلى اضطرابات في تركيب الأحماض النووية الذي ستكون أساسية لوظائف وتكوين الخلايا لكريات الدم الحمراء وفقر الدم من نوع megaloblasticومشاكل في الجهاز الهضمي الاسهال, heart burn, diarrhoe أو انخفاض فعالية الجهاز المناعي ومشاكل في الجهاز العصبي مثل constipation وتخلف عقلي، depression, faiting,fatigue نقص الفولات لا يحدث انقسام الخلايا وتخليق البروتين.

المتطلبات اليومية: المتطلبات اليومية هي 3 ميكروغرام\كغم من وزن الجسم\يوم وهي ما تكافئ 200، 180 ميكروغرام\يوم للرجال والنساء على التوالي، قيمة RNI للشباب هي 200 ميكروغرام\يوم وتحتاج النساء الحوامل إلى كميات مرتفعة نسبيا منه لمنع تطور عيوب neural tube.

محتوى الفيتامين: يعتبر الحليب مصدر فقير في محتوى الفيتامين وان معدل محتوى الفيتامين في حليب الأبقار والام هو 3- 6 و 4 ميكروغرام من الفولات\100غم على التوالي هو منخفضة في لبأ الام وتحصل زيادة خلال الاشهر الاولى من مرحلة الحلب حتى يصل اقصى كمية ثم ينخفض حتى نهاية مرحلة الحلب بينما يوجد هناك ارتفاع في تركيز الفيتامين في لبأ الابقار والذي ينخفض بسرعة في البداية ثم يزداد ببطء بالنسبة للاحتياجات اليومية وهي 0,1– ملغم يوميا ويختلف محتوى الفيتامين في منتجات الألبان المختلفة (جدول –161)

اعتمادا على نوع المنتوج، نوع الحليب، المعاملة الحرارية الذي يتعرض لها الحليب، نوع البادئ المستعمل وفترة الإنضاج.

جدول (161) محتوى حامض الفوليك في الحليب ومشتقاته (ملغم \ لتر أو كغم).

المنتوج	المحتوى	المنتوج	المحتوى	المنتوج	المحتوى
حليب سائل كامل	0.003	يوغارت	0.100	جبن سويسري منضج	0.072
حليب مكثف كامل	0.100	قشطه	0.100	جبن طابوقي منضج	0.200
حليب مبخر كامل	0.014	زبد	0.090	جبن لمبركر منضج	0.580
حليب مجفف كامل	0.018	Kheer	0.290	جبن ازرق منضج	0.480
حليب فرز سائل	0.012	Khoa	0.360	جبن روكفورت	0.460
حليب فرز مجفف	0.044	Dahi	1.780	جبن طابوقي طري	0.650
حليب خض سائل	0.110	جبن جدر	0.095	جبن كاممبرت	0.620
حليب خض مجفف	0.400	جبن أيدام	0.340	جبن كوتج	0.300
حليب مالتون	1.300	جبن كودا	0.210	جبن موزوريلا	0.99
كيزين خثرة	0.890	جبن بروفولون	0.104	جبن جدر مطبوخ	0.089
ألبومين مجفف	0.340	شرش سائل	0.050	شرش مجفف	0.220

ويحتوي الحليب 6 ميكروغرام\100 غم والشكل الأكثر شـيوعا هو 5-methyl H_4folate وترتبط الفولات مع البروتينات في الحليب ومحتوى الفولات في حليب الشتاء 7 ميكروغرام \100 مل مرتفع مقارنة مع حليب الصيف4 ميكروغرام \100 غم ويحتوي الحليب الخام للأغنام 5 ميكروغرام\100 غم وحليب الماعز المبستر 1 ميكروغرام \100 غم ومحتواه في حليب الإنسان يزداد من2 ميكروغرام \100 غم في اللبأ إلى 5 ميكروغرام\100 غم في الحليب الاعتيادي وتحتوي القشطة الخفق 7 ميكروغرام \100غم بينما في الاجبان يتراوح من 30 –40 ميكروغرام \100 غم وفي جبن الأيدام يصل إلى 100 ميكروغرام \100غم وفي جبن كاممبرت ذات تراكيز مرتفعة في الاجبان المنضجة بسبب تخليقة بواسطة العفن وتركيزه في اليوغارت 18 ميكروغرام \100غم ومحتوى حامض الفوليك الحر، المرتبط في اللبأ من اليوم الاول هو في الابقار94 و 131 نانوغرام\مل وفي حليب الجاموس هو68 و 54 نانوغرام\مل وفي الماعز هو 82 و 278 نانوغرام\مل[2].

الوظيفة الفسيولوجية

1. يعمل الفيتامين كمرافق إنزيمي في عدد كبير من التفاعلات الحيوية المتضمنة نقل أو الاستفادة من مركبات الكربون الأحادية قبل أن تعمل كمرافق إنزيمي في تمثيل مركبات الكربون الأحادية.
2. يساعد في دمج الفورميل الناتجة عن هدم البيورينات والبيرميديدينات والأحماض الأمينية مثل المثيونين، الهستدين، الفالين والسيرين، في هذا التفاعل، فأن حامض الفوليك يعمل كمنشط أو ناقل لوحدات الكربون الفردية في تفاعلات الأكسدة المختلفة حيث ترتبط وحدات الكربون الفردية إلى ناقل الإنزيم في مواقع تكوينه أو التفاعلات الذي تحدث عند ارتباطاتهما.
3. يساعد في تشقق الكلايسين بواسطة إنزيم Gly-synthetase الذي يساعد في تحويل حامض tetrahydrofolic acid إلى N^5,N^{10}-methylene tetra acid folic.
4. المرافق الإنزيمي N^{10}-formyl tetra hydrofolic acid هو الشكل الفعال من مرافقات الانزيم لحامض الفوليك في معظم تفاعلات الهدم بينما N^5,N^{10}-methylene H_4folate يمكن تحويلة إلى N^5-methyl H_4folate بوجود إنزيم reductase الذي يعتمد على NAD
5. يساعد في انتقال مجموعة المثيل إلى كوباميد لتكوين methyl cobalamin أو في نقل المثيلين من homocysteine إلى المثيونين.
6. ففي بكتريا القولون يمكن تحويل homocysteine إلى مثيونين بوجود إنزيم N^5-methyl H_4folate, methyl transferase والذي تساعد الانزيم بوجود NADH, FAD مع كمية من S-adenosyl methionine، مجموعة المثيل من N^5-methylH_4folate الذي تنتقل إلى مرافق الانزيم لتكوين methyl cobamide الذي فيها مجموعة مثيل تستلم بواسطة homocysteine.
7. يساعد N^5,N^{10}-methyleneH_4folate في تحويل الحامض الأميني كلايسين إلى سيرين.
8. يعمل كمرافق انزيمي في إدخال الفورمات والمركبات ذات ذرة الكربون الأحادية.

9. تعمل مرافقات الانزيم كعوامل منشطة وحاملة لوحدات الكربون الأحادية في تفاعلات الأكسدة المختلفة.
10. عامل نمو للعديد من الاحياء المجهرية والحيوانات.
11. يساهم في ايض البيورينات، البيرميدينات والاحماض الامينية مثل المثيونين، الفالين والسيرين حيث يعمل الفيتامين كمنشط وناقل للوحدات احادية ذرات الكربون في مستويات الاكسدة المختلفة حيث ترتبط تلك الوحدات الى الانزيم الناقل في موقع التكوين والتفاعل.
12. مرافق انزيمي في نقل ذرات الكربون الاحادية في العديد من المسالك الايضية منها تخليق البيورينات والبيرميدينات والتحويل الداخلي للاحماض الامينية.
13. يتداخل مع السيانوكوبالامين عند تخليق المثيونين وفي تنشيط 5-methyl-H_4 folate الى H_4 folate.

العوامل المؤثرة على الفيتامين في الحليب ومنتجاته

1. **السلالات:** لا توجد فروقات في محتوى الفيتامين بين السلالات المختلفة.
2. **الأجناس:** هناك فروقات في محتوى الفيتامين بين الأجناس المختلفة (جدول –152).
3. **موسم الحلب:** محتوى الفيتامين في اللبأ عند اليوم الاول من الولادة هو 4 – 36 ضعف مستواة في الحليب الاعتيادي إلا أن التركيز يقل بسرعة ليصل المستوى الاعتيادي في اليوم 2–3 بعد الولادة مع تقدم مرحلة الحلب أي ان هناك انخفاض تدريجي مع تقدم مرحلة الحلب، اللبأ لحليب الأبقار يحتوي 1,46 ملغم\لتر في اليوم الأول بعد الولادة الذي ينخفض إلى 0,5 ملغم\كغم عند اليوم الخامس بعد الولادة بينما محتوى الفيتامين في لبأ الماعز هو 0,14 – 0,3 ملغم \ لتر يصل إلى 0,01 ملغم\لتر في الحليب الاعتيادي بعد أربعة أيام بعد الولادة.
4. **التغذية:** تناول سايلج الذرة الصفراء يزيد محتوى الفيتامين لغاية25%.
5. **الخزن:** حضن الحليب الطازج بدرجة 37 م أو أس هيدروجيني6,6 حتى الصباح يزيد محتوى الفيتامين، خزن حليب الماعز بدرجة 4م ناتج عن زيادة محتواه مع تقدم مدة الخزن.
6. **مرض التهاب الضرع:** مرض التهاب الضرع المصاب بواسطة Str. agalactiae يزيد محتوى الفيتامين في الحليب.

7. **فصل السنة:** يحتوي حليب الشتاء 7 ميكروغرام\100 غم محتوى مرتفع من الفولات مقارنة مع حليب الصيف 4 ميكروغرام\100 غم.

8. **عمليات التصنيع:** وجد أن محتوى حامض الفوليك في الحليب يقل 71% بعد الغليان، 19% بعد التجنيس، 90% بعد التعقيم في قناني زجاجية بدرجة 119-120م 13 دقيقة و18% بعد المعاملة الحرارية العالية جدا 140م\3-4 ثواني، يحصل فقد في محتوى الفيتامين يقدر 23% بعد البسترة بينما حضن الحليب الطازج لمدة 24 ساعة في اس هيدروجيني 6,6 وبدرجة 37م يسبب زيادة كبيرة في محتوى الفيتامين وخزن حليب الماعز الخام بدرجة 4م ناتج عن زيادة في محتوى الفيتامين اكثر من 7-8 أضعاف خلال الايام السبعة الاولى من الخزن وهناك تغيرات قليلة تحدث خلال 21 يوما من الخزن المستمر، لوحظ أن هناك كميات قليله من الفيتامين في الحليب الفرز الطازج، الحليب المجفف يحتوي كميات كبيرة من الفيتامين غير الفعال حيويا ويحصل فقد 25% من الفيتامين خلال التكثيف للحليب، معاملة الحليب مع بيروكسيد الهيدروجين بتركيز 0,1 – 0,5% لمدة 10 دقيقة بدرجة 49 م ليس له تاثير على محتوى الفيتامين في الحليب.

9. **التخمر:** وجود بكتريا البادئ في بعض منتجات الألبان يؤدي إلى زيادة محتوى الفيتامين، استعمال بادئ بكتريا حامض اللاكتيك Str. Thermophilus, Str. Lactis يزيد محتوى الفيتامين بمقدار 7-9 مرات مقارنة مع الحليب الاعتيادي.

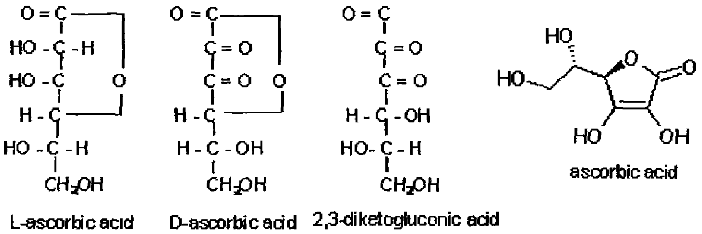
10. **علاقة الفيتامين مع الطعم المتأكسد:** يعمل حامض الفوليك كعامل مثبط لإنزيم الزانثين اوكسيديز، لذلك يكون فعال لمنع التطور التلقائي للطعم المتأكسد في الحليب.

11. **صناعة منتجات الألبان:** تختلف محتويات حامض الفوليك في منتجات الألبان المختلفة (جدول – 161) اعتمادا على نوع المنتوج، نوع الحليب المستعمل، طريقة التحضير، نوع البادئ المستعمل، مدة الإنضاج كما يختلف محتوى الفيتامين في الاجبان المختلفة من نوع أخر بسبب الفروقات في طريقة التحضير، نوع البادئ، فترة الإنضاج حيث أن الجبن الطازج يحتوي تركيز منخفض مقارنة مع الاجبان المنضجة وقد تحصل زيادة في محتوى الفيتامين على السطح اكثر من الداخل والسبب في ذلك يعود إلى وجود الأحياء المجهرية على السطح الخارجي، ففي الاجبان يوجد 70-90% من الفيتامين على حالة مرتبطة.

حامض الاسكوربيك Ascorbic acid

حامض الاسكوربيك هو كربوهيدرات الذي يمكن تخليقه من D-glucose او -D galactose من قبل معظم الاجناس.

الصيغة الجزيئية والتركيب الكيمياوي: الصيغة الجزيئية لحامض الاسكوربيك أو ما يطلق عليه vitamin C هي $C_6H_{10}O_5$ بينما التركيب الكيمياوي مكون من كاما – لاكتون لحامض سكري مع اصرة مزدوجة بين الكربون الثاني والثالث والذي يعرف enediol (الشكل-68).



الشكل (68) حامض الاسكوربيك واشكاله.

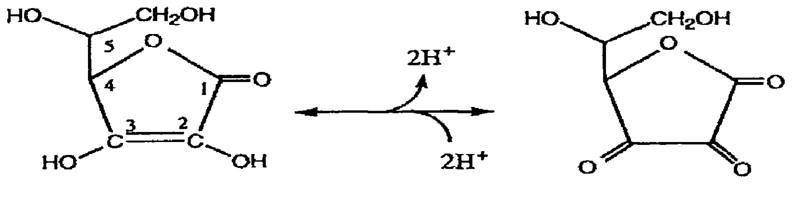
الصفات الفيزياوية والكيمياوية: حامض الاسكوربيك عبارة عن مادة بلورية بيضاء ذات درجة انصهار 192م، يذوب في الماء، قليل الذوبان في الكحول والاسيتون، لا يذوب في البنزين، الكلوروفورم والايثر ولا يملك صفات الفيتامينات عندما يذوب في الماء، يعطي محلول حامضي مع صفات ضوئية يمينية dextro rotatory، عند الغليان مع حامض الهيدروكلوريك يتحطم إلى ثاني اوكسيد الكربون، ماء وفرفورال، يكون ثابت في الوسط الحامضي في الظروف الاعتيادية ويمكن ان تضاف له هيدروجين أو هالوجين في الاصرة المزدوجة بين ذرات الكربون، يعطي لون بنفسجي مع كلوريد الحديديك، عامل مختزل قوي ويتأكسد عكسيا بسهولة في المحاليل السائلة بوجود الهواء إلى حامض dehydroascorbic acid، تزداد سرعة الأكسدة بوجود النحاس، الحرارة، الضوء أو الأس الهيدروجيني القلوي بدون فقد في النشاط خلال عمليات التصنيع أو يتاكسد الى ماء و dehydroascorbic acid بوجود إنزيم ascorbic acid oxidase، حامض الاسكوربيك في المحاليل الحامضية القوية يملك طيف امتصاص 245 نانوميتر الذي يتحول في

الوسط المتعادل الى 265 نانوميتر وفي أس هيدروجيني 14يصبح 300 نانوميتر، فعال ضوئيا بدرجة 2م في الماء.

أشكال الفيتامين: يحتوي الحليب عند افرازة من الضرع وبمجرد خروجه منه على الفيتامين بشكل L المختزل الذي يتحول تدريجيا الى الحالة المؤكسدة عكسيا والذي يكون نشطة حيويا L–dehydroascorbic acid الذي يتأكسد لا عكسيا ببطء الى مركب غير فعال حيويا هو diketogulonic acid الذي يكون غير ثابت عندما يتعرض الحليب الى درجة حرارة عالية او الى ضوء الشمس او النحاس والذي يتأكسد الى حامض الاوكزاليك و L-threonic acid أي أن الحليب يحتوي كلا الشكلين ascorbic acid dehydroascorbic acid, وكميتها في الحليب تعتمد على المعاملة الحرارية للحليب، التعرض للضوء، محتوى النحاس، درجة المعاملة الحرارية والخزن، يقل محتوى الفيتامين الكلي في الحليب من 13,8– 3,9 ملغم/لتر بعد 6 ساعات بينما ينخفض التركيز من 10,8 – 0,3 ملغم/لتر بعد ساعة واحدة في الحليب المخزون في قناني زجاجية ومعرض لضوء الشمس ويحصل فقد 30% من الفيتامين في الحليب الخام الطازج بعد الخزن بدرجة حرارة –40 م لمدة 14 يوما ويحصل فقد 20% من الفيتامين خلال البسترة بطريقةHTST ومعاملة UHT ويزداد الفقد عند التحقيم في قناني ليصل من 40 الى 79%.

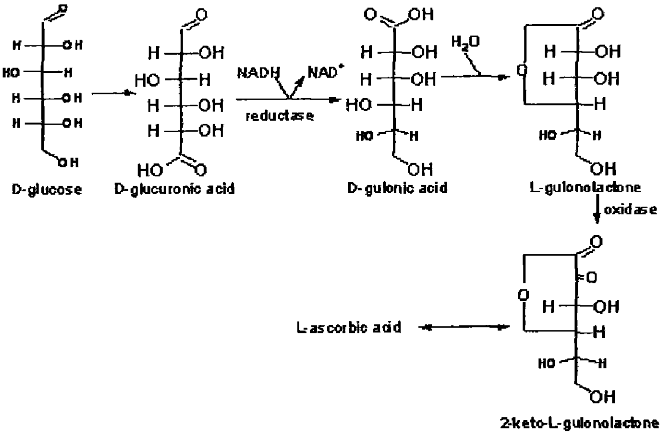
أكسدة حامض الاسكوربيك: يوجد معظمه في الحليب الطازج بحالة L-ascorbic acid الذي يتحول تدريجيا الى الحالة المؤكسدة عكسيا L-dehydroascorbic acid وهو الذي لا يزال نشط ضوئيا والذي يتأكسد ببطء الى حالة غير نشطة حيويا -2,3 diketogluconic acid مع فقد النشاط والذي يكون غير ثابت في الحليب عندما يتعرض لدرجة حرارة عالية مما يتحول الى حامض الاوكزاليك وحامض الثريونيك -L theronic acid, مما يتحول إلى مركبات سمراء وهو يتأكسد عكسيا إلى dehydroascorbic acid بوجود الأيونات المعدنية والحرارة والضوء أو الظروف القلوية المعتدلة بدون فقد للفيتامين ويعتبر عامل مختزل قوي وهو مهم كمضاد للأكسدة في الأنظمة الحيوية وهو أساسي لنشاط hydroxylase والذي يحفز تحويل البرولين إلى هيدروكسي برولين واللايسين إلى هيدروكسي لايسين، وظيفته دعم الحديد لحالات الأكسدة والحوامض في حالات الامتصاص وهو مهم في أكسدة الأحماض الأمينية وفي امتصاص الحديد وتتأثر سرعة الأكسدة بدرجة الحرارة، الضوء، تركيز الأوكسجين ووجود العناصر المعدنية التحفيزية وهو مهم في ثبات وإدامة توازن الأكسدة والاختزال في الحليب وفي منع تطور الطعم

المتأكسد في الحليب والتحطيم الضوئي للرايبوفلافين الذي يحفز أكسدة الفيتامين وهو عامل مختزل قوي وهو مضاد للاكسدة في العديد من الانظمة الحيوية واساسي لنشاط انزيم hydroxylase الذي يحفز تحويل البرولين الى هيدروكسي برولين واللايسين الى هيدروكسي لايسين.



Ascorbic acid | Dehydroascorbic acid

تخليق حامض الاسكوربيك: وهو كربوهيدرات الذي يخلق من D-glucose أو D-galactose بواسطة معظم الأجناس ماعدا primates وخنزير غينيا وبعض الطيور لا يمكن تخليقه في جسم الإنسان، بل يمكن تخليقه في الكبد والقشرة الادرينالية لبعض الحيوانات من الكلوكوز والكالاكتوز من خلال حوامض الكلوكيورونيك والكيولونيك (الشكل-69) وتبدأ خطوات تخليق حامض الاسكوربيك من UDP-glucose.



الشكل(69) تخليق حامض الاسكوربيك.

نقص الفيتامين: النقص في حامض الاسكوربيك يؤدي إلى مرض الأسقربوط الذي يحدث ببطء في الإنسان وتكون في البداية كسل الشخص، فقدان الشهية، فقر الدم من نوع microcytic، إصابة بالحمى بعد ذلك يصاب بالتهاب اللثة والنزف وتفكك الأسنان وقد يكون هناك آلام في المفاصل، العضلات بعد ذلك النزف قد يؤدي إلى هلاك الشخص أو قد يؤدي إلى ضعف العظام وتفككها، انتفاخ، ضعف الأنسجة، نقص في الوزن وتعب شديد.

محتوى الفيتامين: محتوى الفيتامين في حليب الام 45 ملغم\لتر هو ضعف محتواه في حليب الابقار محتوى الفيتامين في حليب الأبقار 20 ملغم\لتر حوالي 1 ملغم\100 غم والقيمة تتراوح من 0,85 الى 2,75 ملغم\100 غم وهذه الفروقات تشير بأن محتوى الفيتامين يقل خلال التداول والخزن للحليب ونسبة الاسكوربيت الى dehydroascorbate في الحليب هو 4: 1 وتتأثر النسبة بالاكسدة وتختلف تلك الكمية مع اختلاف نوع المنتوج (جدول –162)، 75% من الفيتامين في الحليب بشكل اسكوربيك بينما المتبقي بشكل dehydroascorbic acid ويحصل فقد في الفيتامين في مراحل مختلفة من عمليات التصنيع وقد يقل الفقد في بعض التقديرات إلى 2,4 ملغم\لتر من dehydroascorbic acid.

جدول(162) محتوى فيتامين C في الحليب ومنتجاته(ملغم \ لتر أو كغم).

المنتوج	المحتوى	المنتوج	المحتوى	المنتوج	المحتوى
حليب سائل كامل	21.1	حليب مالتون	2.0	زبد	10.0
حليب مكثف كامل	26.0	شرش سائل	13.0	يوغارت	6.2
حليب مبخر كامل	11.0	شرش مجفف	45.0	كفير	8.0
حليب مجفف كامل	81.0	ايس كريم	3.0	Kheer	3.4
حليب فرز سائل	19.0	قشطة 50 % دهن	10.0	Dahi	1.3
حليب فرز مجفف	98.0	حليب خض سائل	12.0	Khoa	5.6
حليب شيكولاته	13.0	Chhana	2.8	جبن ازرق	6.0
جبن كامنت	4.0	جبن جدر	10.0	جبن كوتج	2.4

يحتوي لبأ وحليب الام حوالي 4 و7 ملغم\100 غم على التوالي ويحتوي حليب الأغنام الخام 5 ملغم\100 غم اكثر فيتامين من حليب الأبقار وحليب الماعز المبستر

يشبه حليب الأبقار ومعدل تركيزه في حليب UHT هو 14,5 ملغم\لتر ومحتوى الفيتامين في لبأ الام مرتفع قليلا مقرنة الى الحليب الاعتياد بينما يكون مرتفع في لبأ الابقار الا انه ينخفض خلال ايام ومحتوى حامض الاسكوربيك في حليب الجاموس الخام العراقي هو 2,13 ملغم\100 مل انخفضت الى 1,68؛ 1,73 و1,76 ملغم\لتر عند البسترة بطريقة LTHT، HTST وflash والى 1,54 و1,46 ملغم\لتر عند التسخين الابتدائي pre-heating بدرجة 75 و80 م والى 1,51 و1,53 مغلم\لتر عند التسخين الاولي fore-warming والي 1,65 ملغم\لتر عند thermizing والى 1,07 و0,67 ملغم \ لتر عند الغليان لمدة صفر و15 دقيقة على التوالي والى 1,76 و1,54 ملغم\لتر عند التحريك لمدة 5 و15 دقيقة ولم يحصل تغير عند الانجماد ويزداد الانخفاض عند الخزن لمدة 5 ايام حيث كان المحتوى هو 0,45؛ 0,21؛ 0,32؛ 0,40؛ 0,26؛ 0,32؛ 0,34؛ 0,30؛ 0,26؛ 0,29؛ 0,05؛ 0,40؛ 0,22 و 0,15 ملغم \لتر على التوالي.

المتطلبات اليومية: المتطلبات اليومية من الفيتامين هي 60 ملغم للذكور واقل من ذلك للإناث فيما عدا الحوامل والرضع وقيمة RNI هي 40 ملغم\يوم أما الصغار فيكون احتياجهم من 35 –40 ملغم (جدول –150) تزداد تلك الكمية خلال الحمل، الرضاعة، الحروق أو الالتهاب.

الوظيفة الفسيولوجية:

1. يساعد في امتصاص وإدامة المواد الخلوية لانه مادة أساسية في تكوين الأنسجة الرابطة، العظام والأسنان.
2. يلعب دوراً مهماً في تفاعلات إضافة الهيدروكسيل المختلفة مثل تركيب هيدروكسي برولين وهيدروكسي لايسين من البرولين واللايسين على التوالي في جزيئات الكولاجين مما يجعل محتوى هيدروكسي برولين في الكولاجين غير اعتيادي في حالة الإصابة بمرض الأسقربوط ويساعد في ذلك الإنزيمات التالية:

Proto collagen proline hydroxylase

Proto collagen lysine hydroxylase

الذي تساعد في إضافة هيدروكسيل الى البرولين واللايسين بوجود ألفا – كيتو كلوتاريك، الحديدوز والأوكسجين الجزيئي.

3. تكوين carnitine في الكبد بواسطة إضافة هيدروكسيل الى γ-butyl robetaine بواسطة حامض الاسكوربيك وحامض ألفا كيتو كلوتاريك، الحديدوز وإنزيمdioxygenase.
4. يساعد في عمل أو نشاط الإنزيمات mono oxygenase, α-hydroxylase الذي يساعد في أكسدة الأحماض الدهنية طويلة السلسلة من نوع ألفا لتكوين أحماض دهنية هيدروكسيلية من نوع ألفا.
5. يلعب دوراً مهماً في تركيب الهرمونات من خلال تفاعلات إنزيم hydroxylase لأن adrenal cortex الذي تفرز هرمونات ستيرويدية تحتوي كميات لاباس بها من حامض الاسكوربيك.
6. يساعد في تمثيل الأحماض الأمينية مثل Phe,Tyr لانه يعمل كمرافق لإنزيم p-hydroxy phenyl pyruvate hydroxylase كما يمكن أن يعمل كمرافق لإنزيم homogentisate oxidase الذي يؤكسد حامض homogentisic acid
7. يعمل كمرافق لإنزيم dopamineβ-hydroxlase كما يساعد في إضافة هيدروكسيل الى dopamine لتكوين norepinephrine.
8. يلعب دوراً مهماً في تفاعلات الأكسدة والاختزال بسبب نقل العوامل المختزلة مثل أيون الهيدروجين أو الإلكترون من NADH والفلافوبروتينات الى السايتوكرومات.
9. يساعد في الاتصال المعوي للحديد بواسطة اختزال الحديديك الى حديدوز وكذلك تكوين معقد من حامض الاسكوربيك –الحديد الذائب بالماء كما يساعد في زيادة مجال الاستفادة من الحديد المخزون بواسطة تحفيز اختزال الحديديك للأنسجة الى حديدوز ومن ثم تحريرها في البلازما.
10. يساعد في زيادة إضافة formyl الى فيتامين حامض الفوليك لتكوين folinic acid.

العوامل المؤثرة على محتوى الفيتامين

1. **الأجناس:** يختلف محتوى الفيتامين مع اختلاف الأجناس (جدول –152) محتوى الفيتامين في حليب الأم هو 45 ملغم\لتر بينما في حليب الأبقار هو 20 ملغم\لتر وفي حليب الجاموس هو 28 ملغم \ لتر.
2. **موسم الحلب:** محتوى حامض الاسكوربيك في لبأ الأبقار يتراوح بين 27,7 الى 29,3 ملغم\لتر الذي ينخفض خلال عشرة أيام من الحلب الى13,5 – 14,3 ملغم\لتر أما

التغيرات التي تحدث أثناء مراحل الحلب التالية من الموسم غير مؤكسدة وقد وجدت زيادة في التركيز خلال الشهر الأول أو الثاني ثم ينخفض حتى الشهر الثامن أو الحادي عشر يليها ارتفاع ملحوظ قرب نهاية موسم الحلب.

3. **العلف:** العلف يسبب زيادة 25 –30% من الفيتامين.
4. **تأثير مرض التهاب الضرع:** يحصل نقص في محتوى الفيتامين يقدر حوالي 10% في الارباع المصابة بمرض التهاب الضرع في الحالات المعتدلة والى حوالي 50% في الحالات المتقدمة.
5. **تأثير الهرمونات:** الثايروكسين المعطى للحيوان قد يسبب انخفاض في محتوى الفيتامين يصل 25% بينما thiouracil يسبب زيادة مقدارها حوالي 23%.
6. **تأثير الضوء:** إن تعرض الحليب للضوء يسبب أكسدة الفيتامين الموجود فيه، فإذا كان التعريض لضوء لفترة قصيرة تحدث أكسدة معتدلة وعكسية الى acid dehydroascorbic وبذلك يحتفظ بالنشاط الحيوي أما التعريض لوقت طويل يسبب أكسدة غير عكسية مع فقد في الكفاءة الحيوية ويحصل فقد كامل للفيتامين عندما يتعرض الحليب في القناني الزجاجية العادية لأشعة الشمس لمدة 30 دقيقة، إن تعريض الحليب للموجات فوق الصوتية لمدة 30 ثانية الى 3 دقائق يسبب فقد معظم الفيتامين وقد يحصل فقد من 2– 5% عندما يتعرض الحليب الى الموجات فوق الصوتية لمدة 5-45 ثانية.
7. **تأثير عمليات التصنيع:** يحصل فقد في الفيتامين في مراحل مختلفة من عمليات التصنيع ويبدأ الفقد عند بداية نزع الحليب من الضرع حتى توفر الحليب للمستهلك، يحتوي الحليب الطازج 22,2 ملغم\ لتر وضع الحليب في الدبات لغرض الاستلام من قبل معامل الحليب يحتوي 18,6 ملغم\ لتر وفي خزانات الوزن18,5 ملغم\ لتر وفي مضخات الاستلام18,4 ملغم\ لتر وفي ناقلات الحليب 18,3 ملغم \ لتر، يقل محتوى الفيتامين إلى 3,9 ملغم \ لتر بعد 6 ساعات من الخزن ويمكن أن يصل إلى 2 ملغم\ لتر بعد ساعة واحدة من خزن الحليب في قناني زجاجية ومحتواه في الحليب المبستر هو 14,5 ملغم\ لتر، البسترة تسبب فقد10-25% منه بينما UHT تسبب فقد 5-30% والغليان من 15–30% إلا أن التعقيم يسبب فقد30-100%، الفقد خلال التكثيف يصل 20%، قابلية ثبات الفيتامين في الحليب المسخن بدرجة 85 م لمدة 10 ثانية أو 74م لمدة 40 ثانية أو 65م لمدة 30 دقيقة عند غياب الأوكسجين، بسترة الحليب بدرجة 74 –76م لمدة 30 ثانية قبل المعاملة الحرارية العالية جدا لا تسبب فقد كبير، بسترة الحليب بدرجة 85 م لمدة 15 ثانية ثم يعقبها تجنيس لا يؤثر على محتوى الفيتامين، خزن الحليب لمدة ساعة واحدة في أكياس أو قناني زجاجية عادية

يسبب فقد90% من الفيتامين بوجود أشعة الشمس، استعمال عبوات كارتونية أو عبوات بلاستيكية تمنع من فقد الفيتامين بواسطة أشعة الشمس، العبوات الكارتونية الخالية من الألمنيوم تسبب فقد 2-14% عندما يتعرض لأشعة الشمس لمدة تصل 6 ساعات ويحصل فقد 20% عند الخزن بدرجة 21م لمدة سنه واحدة و60% عند الخزن بدرجة حرارة الغرفة، التجفيف بالرذاذ يسبب فقد 20% بينما التجفيف الأسطواني يسبب فقد 30-40%.

8. **تأثير التلوث المعدني:** القصدير، الزنك، النيكل، المنغنيز والحديد تسبب فقد في محتوى الفيتامين بينما الألمنيوم، المغنيسيوم والتيتانيوم لا تسبب أي تغيرات في محتوى الفيتامين وجد إن النحاس له تأثير على الفقد ويؤدي النحاس إلى فقد معظم الفيتامين أثناء البسترة بوجود الأوكسجين.
9. **تخمر الحليب:** يؤدي تحميض أو تخمر الحليب بسبب وجود بعض الأحياء المجهرية إلى تثبيت كمية الفيتامين في الحليب.
10. **صناعة منتجات الألبان:** تحضير الحليب المجفف يسبب فقد 20-30% من الفيتامين وتحصل زيادة في الفقد تصل الى 20% عند تخزين الحليب المجفف لمدة 7 أيام في غاز خامل على درجة الحرارة العادية وصناعة الحليب المكثف تسبب فقد 50-90% ويزداد الفقد ليصل إلى 95% بعد شهرين من التصنيع وخلال ثلاث اشهر يصل الحليب إلى مرحلة الثبات مع فقد قليل في الفيتامين، صناعة الحليب المركز تسبب فقد يصل إلى 20-31% الذي يصل إلى 73% خلال الخزن لمدة سنتين ولا يوجد حامض اسكوربيك في الجبن ويختفي بسرعة عند صناعة جبن الجدر والششر، وقد يحصل فقد 60-95% أثناء تصفية الشرش ثم يستمر الفقد خلال الكبس ولا تحتوي الخثرة إلا 2% من الكمية الموجودة في الحليب الأصلي الذي تفقد قبل فترة الإنضاج، المثلجات اللبنية خالية من الفيتامين ويحصل الفقد أثناء الصناعة يسبب الأكسدة السريعة بالهواء الموزع خلال الإنضاج.
11. **تأثير فصل السنة:** هناك تباينات فصلية في حليب الام وليس في حليب الابقار.

تقدير الفيتامين: تتم معايرة المستخلص الحامضي للفيتامين بواسطة الصبغة 2,6-dichlorophenol indophenols الذي تكون ذو لون ازرق أو وردي في الوسط المتعادل والقاعدي وعديمة اللون في الوسط الحامضي يسبب الاختزال كما يمكن تقدير الشكل المختزل dehydroascorbic acid بواسطة 2,4-dinitro phenyl hydrazine.

الكولين

الصيغة الجزيئية والتركيب الكيمياوي: الصيغة الجزيئية للكولين هي $C_5H_{15}O_2$ بينما التركيب الكيمياوي مولف من trimethylamine وكلسيرول.

$$(CH_3)_3N^+\text{-}CH_2\text{-}CH_2OH$$

الصفات الفيزياوية والكيمياوية: تم عزله لاول مرة عام 1849و عام 1868 وهو قاعدة قوية عديمة اللون ممتصة للرطوبة وذائبة في الماء والكحول وقليل الذوبان في الأسيتون، الكلوروفورم، لا يذوب في البنزين والايثر وعند التسخين يتحلل إلى glycerol, trimethylamine مع كميات قليلة من dimethyl vinylamine dimethylamine ethanol.

أشكال الكولين: تقدر كمية الفيتامين الذائبة في ماء الحليب من 25- 40% من الكولين الكلي وحوالي 25- 55% منه يكون بحاله حرة بينما الجزء المتبقي يكون بشكل مرتبط أي بشكل استر وعند ترك الحليب فأن بعض الشكل غير الذائب في الماء يتحلل الى شكل ذائب بالماء مرتبط وليست كولين حر يحدث الكولين غير الذائب في الحليب بصورة رئيسية بشكل لسثين وسفنجوميليين ويحتوي الحليب الخام acetylcholine في الحليب الخام 1 ملغم\لتر، محتوى الكولين في الحليب الفرز 7 أضعاف محتواه في القشطة الفوسفولبيدات تكون معقد غروي مع البروتين خلال فرز القشطة من الحليب حيث يتم حجز كمية كبيرة من الكولين في الحليب الفرز.

محتوى الفيتامين: محتوى الكولين في الحليب الكامل هو 121 ملغم \ لتر وتختلف كميته مع اختلاف المنتوج (جدول –163).

نقص الكولين: يؤدي النقص في تناول الكولين إلى تأخير النمو، شلل في الأطراف الخلفية والتهابات كلوية.

الوظيفة الفسيولوجية:

1. يعمل كمكون تركيبي للدهن والانسجة العصبية الذي يدخل في تركيب بعض الدهون وخاصة الفوسفولبيدات مثل الليسيثين(فوسفاتيديل كولين) والسفنجوميلين.

جدول (163) محتوى الكولين في الحليب ومشتقاته (ملغم \ لتر أو كغم).

المنتوج	المحتوى	المنتوج	المحتوى	المنتوج	المحتوى
حليب سائل كامل	121.0	حليب فرز سائل	48.0	زبد	183.0
حليب مكثف كامل	344.0	حليب فرز مجفف	1182.0	ايس كريم	24.0
حليب مبخر كامل	246.0	حليب خض مجفف	2059.0	كيزين خثرة	210.0
حليب مجفف كامل	862.0	شرش مجفف	1356.0	جبن جدر	335.0

$$CH_3\text{-}CO\text{-}O\text{-}(CH_2)_2\text{-}N^+(CH_3)_3$$

Acetyl choline

2. نقل النبضات العصبية عندما يكون موجود بحالة acetyl choline.
3. يفيد في منع وعلاج بعض أمراض الكبد مثل liver cirrhosis والتشحم الكبدي fatty liver .
4. يساعد في استبدال المثيونين بالبايوتين.
5. تلعب دور مهم كعامل نقل مجموعة المثيل واستبدالها بواسطة مثيونين، بيتايينbetaine.

العوامل المؤثرة على محتوى الكولين

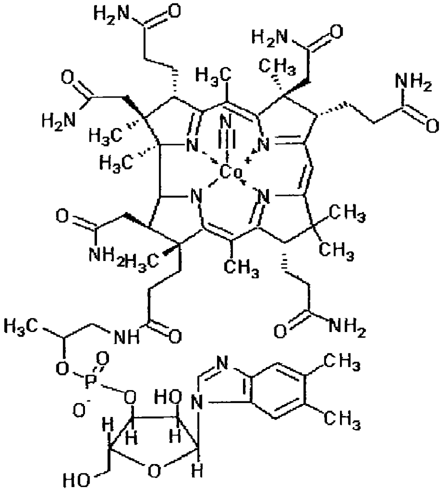
1. **مرحلة الحلب**: محتوى الكولين في اللبأ في الأيام الأولى من الولادة 5-8 مرات اكثر من الحليب الاعتيادي إلا انه يقل مع تقدم مرحلة الحلب ويصل المستوى الاعتيادي في الحليب في الشهر السادس من مرحلة الحلب.
2. **تأثير السلالة، الغذاء، وفصل السنة**: لا توجد فروقات في محتوى الكولين في الحليب من الأبقار لسلالات مختلفة ومحتواه في الربيع والصيف اكثر من الشتاء ولا توجد أي علاقة بين فصل السنه ونوع العلف.
3. **تأثير عمليات التصنيع**: البسترة لها تأثير بسيط على محتوى الليسيثين في الحليب وعلى الكولين في الليسيثين إلا انه هناك فقد قليل في الكولين عند تحضير الحليب المجفف ولا

يسبب التجميد السريع أو خزن الحليب أي فقد في محتوى الكولين الحر أما الحموضة والتخمر للحليب فهي تسبب فقد في محتوى الفيتامين.

سيانوكوبالامين Cyanocobalamine

الصيغة الجزيئية والتركيب الكيمياوي: الصيغة الجزيئية للفيتامين هي $C_{63}H_{88}O_{14}N_{14}PCo$ وذو وزن جزيئي هو 1355 دالتون والتركيب الكيمياوي مولف من جزئيين أساسيين هما تركيب حلقي معقد مؤلف من اربع حلقات من بايرول (حلقة corrin) مشابه تماما إلى بورفين مرتبطة إلى بعضها بعضها البعض الآخر مع بروتين يشبه النيوكلوتيد (الشكل-69) هو:

(5,6-dimethyl –1-(α-D-ribofuranosyl)benzimidazole-3 phosphate، مجموعة الفوسفيت في النيوكلوتيد مؤسترة مع 1-amino-2-propanol أ الذي ترتبط بواسطة رابطة امايد مع سلسلة جانبية لحامض البروبيونيك على الحلقة D من التركيب الحلقي الكبير مما تكون جسر بين الجزئيين الرئيسيين، حيث يوجد تناسق بين ذرة الكوبالت واحدى ذرات النتروجين على benzimidazole لتكوين جسر ثاني ويحتوي الفيتامين مجاميع CN امرتبطة مع الكوبالت وتحت الظروف الاعتيادية يمكن استبدال مجموعة السيانيد بواسطة مجاميع اخرى مثل هيدروكسي، نتروزو و aquo التكوين مجموعة من كوبالامينات والذي تتحول بسرعة الى الفيتامين عند معاملتها مع السيانيد وهذه الكوبالامينات بعضها يحدث طبيعيا وهي تملك نشاط حيوي وبعض لا يملك نشاط حيوي او نشاط حيوي اقل وهذه المركبات تختلف عن الكوبالامينات ليست في طبيعة القاعدة على الجزء النيوكلوتيدي من الجزيئة بل تحتوي بدلا من 5,6-dimethyl benzimidazole على مركبات بديلة مثل الادينين، بعضها بالاضافة الى المضاهيات المشابه لا تحدث في الطبيعة.

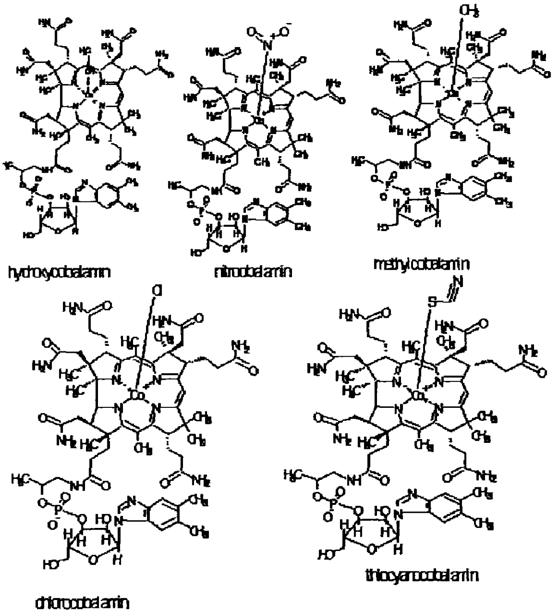


الشكل (69) فيتامين سيانوكوبالامين.

حلقة البورفرين مع ذرة الكوبالت مرتبطة إلى قاعدة نيوكلوتيدية ورايبوز وحامض الفوسفوريك ويمكن ارتباط العديد من المجاميع المختلفة إلى الموقع الرابط الحر على الكوبالت، الجزيئة تحتوي ذرة كوبالت مفردة ترتبط إلى خمسة ذرات نتروجين، واحدة في كل من الحلقات الأربعة للبايرول والخامسة في dimethyl benzimidazole للنيكلوتايد ثم جزء يشبه نيوكلوتايد هو -5,6-dimethyl–1-benzimidazole-3 phosphate حيث تتصل مع حلقة الامايد حلقة جانبية من حامض بروبيونيك على الحلقة D من المركب الحلقي التركيب مما تكون جسر بين المكونين الرئيسيين كما أن حلقة أخرى بين ذرة الكوبالت وذرة الهيدروجين على benzimidazole تكون جسر ثاني ويحتوي الفيتامين على مجموعة سالبه مرتبطة ارتباطا وثيقا مع الكوبالت ومن مركبات الكوبالت مع فيتامين B_{12} هي methyl cobalamin , cobalamin, cyanocobalamin, chlorocobalamin ,nitrocobalamin, aquocobalamin, cobalamin hydroxy ،thiocyanocobalamin, إلا أن الأكثر نشاطا هو cyanocobalamin وكل منها يحتوي حلقة corrin مرتبطة إلى نيوكلوتايد يعرف ribose-3'-phosphate 5,6-dimethyl benzimidazole، ذرة الكوبالت ترتبط إلى مجموعة هيدروكسيل في hydroxy cobalamin والى مجموعة نتريت في nitrocobalamin أو إلى مجموعة thiocyanide في thiocyanocobalamin أو مجموعة سيانيد في cyanocobalamin أو استبدال

مجموعة السيانيد في cyanocobalamin(الشكل -70) بواسطة مجموعة -5 deoxy adenosyl أو مجموعة مثيل لتكوين methyl cobamide فالشكل الغذائي الاساسي من الفيتامين هو -5 5-deoxyadenosylcobalaminb(with deoxyadenosyl at R position) n، methylcobalamin(-CH_3) و hydroxocobalamin(-OH).

الصفات الفيزياوية والكيمياوية: الفيتامين عبارة عن مركب بلوري ذو لون احمر داكن، قليل الذوبان في الماء لغاية 1,2% بدرجة حرارة الغرفة، يذوب في الايثانول، ثابت في الحالة الصلبة حتى بعد عدة ساعات من الحرارة بدرجة 100م، فعال ضوئيا وذات انحراف يساري، ذات قوة امتصاص طيفي عند 278، 361، 550 نانوميتر ولا يتغير بتغير الطيف كثيرا مع تغير أس هيدروجيني الوسط ويعتبر من الفيتامينات الثابتة في المحاليل الحامضية ذو أس هيدروجيني من 4– 6 وتكون المحاليل المتعادلة أو الحامضية الخفيفة ثابتة لمدة طويلة على درجة حرارة الغرفة في الظلام أما تعريض المحاليل للضوء يسبب انشقاق السيانيد ولكن تنعكس العملية في الظلام.



الشكل (70) اشكال فيتامين cobalamin

المتطلبات اليومية: من الصعب تحديد المتطلبات اليومية من الفيتامين لانه يتركب داخل الجسم بواسطة البكتريا المعوية ويمكن ان تكون من 1-2 ميكروغرام يوميا للأطفال الرضع ومن 2- 5 ميكروغرام للأطفال ومن 5-6 ميكروغرام\يوم بالنسبة للذكور والإناث البالغين ويختلف مع اختلاف الجنس وتزداد مع العمل والرضاعة والجهد والمتطلبات اليومية للشباب هي 2 ميكروغرام\يوم بينما RNI هي1,5 ميكروغرام\يوم.

أشكال الفيتامين: يعزى نشاط الفيتامين في الحليب إلى الكوبالامين cobalamin، تسخين الحليب في وجود قدر بسيط من السيانيد يحرر الفيتامين من الإشكال المرتبطة له وتحويله الى مركب ثابت من السيانيد ولذلك فأن الحليب الابقار الطازج يحتوي cyanocobalamin مع كميات قليلة جدا من -2-methyl adenyl cyanide cobamine المثيل كوبالامين هو الشكل الاكثر شيوعا في حليب الام ثم يلية ادينوسيل كوبالامين مع وجود كميات قليلة من هيدروكسي كوبالامين وسيانوكوبالامين ويعد هيدروكسي كوبالامين هو الاكثر شيوعا في حليب الابقار مع كميات قليلة من مثيل وادينوسيل كوبالامين وفي الحليب يوجد الفيتامين مرتبط الى الكلايكوبروتين R-binder glycoprotein 20,5 ميكروغرام من الفيتامين\ملغم بروتين والذي يتحرر من هذا المعقد بواسطة الهضم البنكرياسي قبل امتصاصه من القناة الهضمية وتوجد زيادة ملحوظة من الكلايكوبروتين في حليب الام والابقار بينما هناك زيالدة قليلة او لا توجد زيادة في حليب الابقار وللكلايكوبروتين دور مهم هو نقل الفيتامين من الدم الى الغدة اللبنية وتثبيط نمو البكتريا في الحليب الذي تحتاج الى الفيتامين للتكاثر وتطور تركيب البكتريا في الامعاء الغليظة للاطفال وهناك 5% من الفيتامين الموجود في حليب الابقار بشكل غير مرتبط ويحتوي لبأ الام والابقار من 6 –10 اضعاف تركيز الفيتامين في الحليب الطبيعي وهناك انخفاض تدريجي في تركيز الفيتامين في حليب الام ودعم المرأة المرضع بالفيتامين في الغذاء لا يزيد من تركيزه في الحليب ويحتوي على 5-deoxy adenosyl cobalamin بينما الحليب المجفف يحتوي فقط hydroxycobalamin وكمية قليلة من cyanocobalamin حيث أن الفيتامين يرتبط مع بروتينات الشرش وخاصة بيتا – لاكتوكلوبيولين ويحدث بصورة عامة في الحليب بعدة أشكال كيمياوية هي methyl cobalamin وهو الشكل السائد في حليب ألام ثم يليه cobalamin adenosyl مع وجود كميات قليلة منhydroxy cobalamin cyanocobalamin إلا أن الشكل هيدروكسي هو الشكل السائد في حليب الأبقار مع كمية قليلة من nitro cobalamin aquocobalamin thiocyanocobalamin ,chlorocobalamin، أن 95% من

الفيتامين يرتبط مع البروتين وخاصة بروتينات الشرش وهناك كميات قليلة منه توجد بشكل حر في الحليب الخام.

محتوى الحليب: معدل محتوى الفيتامين في حليب الأبقار والام هو 4,5 و 0,4 ميكروغرام\ لتر على التوالي وقد يصل التركيز في بعض الأحيان الى 0,1 ميكروغرام\لتر في حليب الام وقد يتراوح من 0,33 – 3,2 ميكروغرام \ لتر في حليب الام مع معدل 0,97 ميكروغرام \ لتر أي أن هناك تباين كبير في محتوى الفيتامين في الحليب ومنتجاته وهذا التباين بسبب عمليات التصنيع أو تركيبة بسبب وجود بعض الإحياء المجهرية الذي لها القابلية لتركيبة (جدول –164) ومحتواه في القشطة المبخرة هي 1,5 ميكروغرام\ كغم وفي القشطة المكثفة المحلاة هي 4,6 ميكروغرام\ كغم والقشطة المجففة هي 22,3 ميكروغرام\ كغم وفي القشطة المعقمة في القناني هي صفر، الشكل الشائع هو hydroxycobalamin واكثر من 95% منه بشكل مرتبط مع البروتين ويتاثر تركيزة في الحليب بواسطة تناول الكوبالت ويخلق في الكرش تركيزة في الحليب لا يتاثر بواسطة السلالة، العلف او فصل السنة ومحتواه في اللبأ اكثر من الحليب الاعتيادي البروتين المرتبط بالفيتامين في حليب الام هو R-type B_{12}-binding protein ذو الوزن الجزيئي 63 كيلودالتون جدول(164) محتوى الفيتامين في الحليب ومنتجاته (ميكروغرام \ لتر أو كغم).

المنتوج	المحتوى	المنتوج	المحتوى	المنتوج	المحتوى
حليب سائل كامل	4.3	حليب خض مجفف	19.0	شرش سائل	2.0
حليب مكيف كامل	3.9	جبن سويسري	12.0	شرش مجفف	21.0
حليب مبخر كامل	1.4	جبن جدر مطبوخ	8.0	حليب مالتي	22.0
حليب مجفف كامل	26.0	جبن قشطي	2.0	قشطة	4.0
حليب فرز سائل	3.8	جبن كوتج طري	9.0	زبد	2.0
حليب فرز مجفف	34.0	جبن كاممبرت	13.0	كفير	2.1
جبن روكفورت	13.0	جبن لمبركر	10.0	كيزين خثرة	71.0
جبن ازرق	14.0	جبن طازج	20.0	جبن جدر	13.0
حليب خض سائل	2.3	جبن طابوقي	16.0	يوغارت	1.2

والذي يحتوي 35% كربوهيدرات ومعظم او كل الفيتامين في حليب الام هو مرتبط الى البروتين والبروتين الثاني المرتبط هو transcobalamin II الموجود بتركيز منخفض ويحتوي حليب الاغنام الخام وحليب الماعز المبستر 0,6 و 0,1 ميكروغرام من

الفيتامين\100غم على التوالي ويحتوي لبأ الام 0,1 ميكروغرام\100 غم الا ان الحليب الاعتيادي يحتوي كميات قليلة فقط وتركيز الفيتامين في القشطة 0,3 ميكروغرام\ 100 غم و 1 ميكروغرام\ 100 غم في العديد من الاجبان ويحتوي اليوغارت 0,2 ميكروغرام \100 غم.

نقص الفيتامين: النقص ناتج عن الامتصاص غير الكامل بدلا من التناول غير الكامل وبسبب نقصة يحدث فقر الدم من نوع pernicious ومن أعراض نقصه هو فقر الدم، glossitis,fatique وتوليد الجهاز العصبي الداخلي وفرط حساسية الجلد.

الوظيفة الفسيولوجية:

1. إن المرافق الإنزيمي cobamide مثل 5'-deoxy adenosine, methyl cobamide cobamide, تعمل كمرافقات إنزيمية لعدد من الإنزيمات مثل إنزيمات mutases, isomerases ومنها mamaliam methyl malonyl CoA mutase, β-lysine isomerase ,bacterial glutamate mutase, أو مرافقات إنزيمية لإنزيم ethanolamine deaminase .

أ. تحويل methyl malonyl-CoA الى succinyl-CoA بوجود methyl malonyl –CoA mutase.

ب. تحويل حامض الكلوتاميك إلى حامض β-methyl aspartic acid بوجود إنزيم glutamate mutase.

ج. تحويل الابثانول أمين إلى اسيتالديهايد بوجود ethanolamine deaminase

د. تحويل 1,2-propanediol إلى propionaldehyde بوجود أو كمرافقات إنزيمية لإنزيمات dehydrases مثل glycerol dehydrase dialdehydrase

2. تساعد مرافقات الإنزيمات في التركيب الحيوي أو نقل مجاميع المثيل أو تساعد في بعض التفاعل مثل تكوين الحامض الأميني المثيونين من homocysteine أو إضافة المثيل إلى homocysteine لتكوين مثيونين بوجود S- methyl transferase adenosyl methionine ,methyl cobamide.

3. يمكن نقل مجموعة المثيل من N^5-methyltetrahydrofolate إلى cobamide المختزل المعروف deoxy adenosyl cobamine لتكوين methyl cobamine.
4. يلعب دوراً مهماً في تركيب DNA.
5. يمكن أن يعمل الفيتامين كمرافق إنزيمي لإنزيم hydroxy methyl H4folate الذي يعمل على اختزال مركبات الكربون الأحادية، وفي حالة الأكسدة للفورميل والفورمالديهايد أو في تركيب مجموعة المثيل الذي تكون أساسية لتركيب البيورينات، البيريميدينات، DNA، RNA.
6. يلعب دورا مهما في تكوين creatine بعد تحويله إلى كرياتين فوسفيت لخزن الطاقة في الأنسجة العضلية.
7. يدخل في تمثيل مكونات الغذاء الأساسية كالبروتين، الدهن، الكربوهيدرات والأحماض النووية.
8. يعمل كمرافق لإنزيم dialdehydrase في تحويل ethyl glycerol إلى acetaldehyde
9. يعمل كمرافق إنزيمي لتحليل الحامض الأميني اللايسين إلى أحماض دهنية وامونيا.
10. يدخل الفيتامين في اختزال ribosides, ribotides إلى مركبات deoxy ribosyl وذلك لدخولها في تكوين DNA.
11. يساهم كمرافق انزيمي للانزيم methylmalonyl-CoA isomerase في ايض حامض البروبيونيك في البكتريا (propioibacterium shermanii) وفي اللبائن.
12. يساهم في اضافة مثيل الى الهوموسستائيين لتكوين مثيونين في تخليق الحامض الاميني بواسطة بكتريا لقولون.
13. يساهم في تكوين الانزيم الحاوي الفيتامين الذي يسبب ايض مشتقات حامض الفوليك مثل N^5-methyl –tetrahydrofolic acid او تخليق الحامض النووي.
14. الفيتامين كمرافق انزيمي لانزيم methylmalonyl CoA mutase Met synthetase، الذي تحفز نقل مجموعة المثيل من $5\text{-methyl-}H_4$ folate الى الكوبالامين والى هوموسستائيين لتكوين مثيونين، فأن methylmalonylCoA mutase يحفز تحويل methylmalonylCoA الى سكسنيل نشط في المايتوكوندريا

العوامل المؤثرة على محتوى الفيتامين

1. **الأجناس:** هناك تباين كبير في محتوى الفيتامين في حليب الأجناس المختلفة ومعدل محتوى الفيتامين في حليب الأبقار هو 4,5 ميكروغرام\لتر بينما في حليب الأم هو 0,4 ميكروغرام\ لتر وتوزيع أشكال الفيتامين في حليب الأشكال المختلفة مبين في الجدول (165).

جدول (165) معدل محتوى أشكال الفيتامين في حليب الأبقار والجاموس (ميكروغرام \ لتر).

الشكل	جاموس	أبقار
Cyanocobalamine	0.2 - 0.4	1.5 - 0.4
Hydroxycobalamine	2.4 - 3.8	2.2 - 7.5
Total B_{12} activity	2.8 - 3.5	2.7 - 9.0

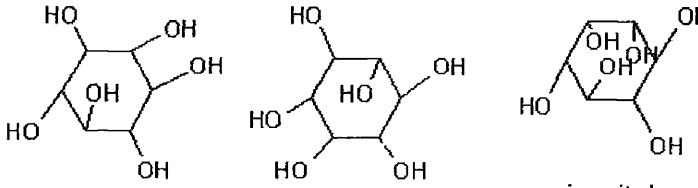
2. **مرض التهاب الضرع:** يزداد محتوى الفيتامين في الحيوانات المصابة بمرض التهاب الضرع بسببS. agalactiae.
3. **السلالات:** يحتوي حليب الهولستاين اكثر فيتامين من حليب الجرسي.
4. **موسم الحلب:** محتوى الفيتامين في اللبأ اكثر من الحليب الاعتيادي حيث يكون محتوى الفيتامين في اللبأ من 3–6 مرات مقارنة مع الحليب الاعتيادي والذي تقل إلى أن تصل المستوى الاعتيادي في الأسبوع الثاني من موسم الحلب ثم يبقى بدون تغير خلال 20-36 أسبوعا من موسم الحلب ثم تحصل زيادة قليلة جدا قرب نهاية موسم الحلب.
5. **تأثير الإشعاع:** محتوى الفيتامين في الحليب الكامل المجفف ثابت تجاه أشعة كاما لحد 45-50 كيلو راد إلا انه يحصل فقد 25% من الفيتامين بعد البسترة ولا يحصل أي فقد للفيتامين عند تعرض الحليب للمعاملات 0,25: 0,5: 1 ميكاراد من أشعة كاما المستعملة بمعدل واحد ميكاراد في الساعة.
6. **المعاملة بفوق ثاني اوكسيد الكربون:** معاملة الحليب الخام بفوق ثاني اوكسيد الكربون بتركيز 0,03% ثم البسترة بعد 30-60 دقيقة ثم الحضن بدرجة حرارة 30 لمدة 72 ساعة لا يؤثر على محتوى الفيتامين في الحليب.
7. **العلف:** العلف لا يؤثر على محتوى الفيتامين في الحليب إلا عند إضافة الكوبالت إلى العلف.

8. **تأثير عمليات التصنيع المختلفة:** خزن حليب الابقار الخام في ثلاجة بدرجة صفر مئوي لمدة 3 أيام لايسبب تغيرات في محتوى الفيتامين في الحليب تؤدي عمليات التصنيع المختلفة إلى فقد في محتوى الفيتامين في الحليب حيث يصل الفقد في الفيتامين إلى اقل من 10% في البسترة البطيئة 61-65 م\30 دقيقة بينما تسبب البسترة السريعة 71-74م\15-16 ثانية او البسترة الخاطفة 85 م\ بضع ثواني وفقد نفس النسبة او اقل، 5-20% عند المعاملة الحرارية العالية جدا، فقد19% عند الغليان لمدة نصف دقيقة،34% من الفيتامين عند الغليان لمدة 5 دقيقة و52% بعد 10 دقيقة، فقد20-100% عند التعقيم و30-50% عند صناعة الحليب المكثف المحلى، ولا يحصل فقد عند صناعة الحليب الكامل المجفف، 20-30% عند التجفيف بالرذاذ، 30-40% خلال التجفيف الأسطواني، 20% خلال التجفيد ويصل إلى الفقد الكامل أثناء التعقيم للحليب السائل في عبوات زجاجية ويحصل فقد20% في محتوى الفيتامين للحليب الفرز المجفف معاد الذوبان مقارنة الى الحليب السائل غير المبستر ووجد فقد 90% من الفيتامين عند تحضير الحليب الفرز المخفف، 30% عند تحضير الحليب الفرز المكثف المحلى و30% عند تحضير الفرز المجفف ومعاملة الحليب بطريقة UHT وخاصة الخزن تسبب فقد اكبر من الفيتامين من البسترة ولدرجة حرارة الخزن تأثير رئيسي على قابلية ثبات الفيتامين.

9. **صناعة منتجات الألبان:** يوجد الفيتامين في الحليب بحالة مرتبطة مع البروتين لذلك يؤدي تجبن الحليب بالحامض أو المنفحة إلى فقد كميات من الفيتامين ويصل الفقد من 30-40%من الفيتامين خلال صناعة الجبن بينما يوجد الفيتامين في الخثرة الحامضية اكثر من الخثرة الناتجة عن المنفحة بسبب تحرير كميات من الفيتامين المرتبط مع البروتين وجد أن بعض أجناس البكتريا المنتجة لحامض اللاكتيك تزيد من محتوى الفيتامين بمقدار 20-30%.

الاينوسيتول Inositol

ذو صيغة جزيئية هي $C_6H_{12}O_6$ وتركيب كيمياوي مكون من hexahydroxy cyclohexane وهو كحول متعدد الهيدروكسيل.



Isoinosito mesoinositol myoinositol

الصفات الفيزياوية والكيمياوية: مادة بلورية بيضاء، ذو درجة غليان 225-227 م، يذوب في الماء وقليل الذوبان في الكحول، لا يذوب في الايثر، مادة ثابتة تجاه الأحماض القوية أو التحلل القاعدي ويمكن ارتباطه مع الأحماض مثل حامض الفوسفوريك من خلال مجاميع الهيدروكسيل لتكوين استرات وهو يدخل كجزء من تركيب الفوسفولبيدات.

أشكال الاينوسيتول: يعتبر الشكل النشط حيويا من الاينوسيتول هو الشكل المسمى meso-inositol, I-inositol , myo-inositol وهو غير فعال ضوئيا وتحمل كفيتامين.

محتوى الفيتامين: معدل محتوى الاينوسيتول في الحليب 110 ملغم\ لتر وحوالي 75% منها ما يوجد بحاله حرة في الحليب بينما 25% بحالة مرتبطة بشكل استر.

نقص الاينوسيتول: أعراض النقص هي تأخير في النمو، فقد في الشعر وخاصة حول العين، ضعف نمو الجسم.

الوظائف الفسيولوجية

1. يعتبر إحدى مكونات الفوسفولبيدات الخالية من النتروجين الذي تعرف فوسفاتيديل اينوسيتول
2. يعتبر liptropic factor الذي يمنع تجمع زيادة الدهن والكولسترول في الكبد.
3. يمنع hypercholesterolemia بعد تناول غذاء مرتفع في الكولسترول.
4. يساعد في نمو fiber blasts في الكبد.
5. inositol hexaphosphate وهو حامض phytic الذي يخفض امتصاص الكالسيوم.

p-amino benzoic acid

الصيغة الجزيئية له هي $C_7H_7O_2N$ وذو تركيب كيمياوي مكون من حلقة بنزين مرتبط فيها مجموعة أمين ومجموعة كربوكسيل.

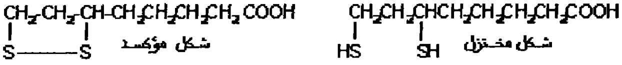
الصفات الفيزياوية والكيمياوية: مركب عديم اللون مع درجة انصهار 186–187م، يذوب في الماء، الكحول، الايثر، الكلوروفورم، يكون ثاني اوكسيد الكربون عند الغليان، نشاطه الحيوي ناتج عن كونه مولد أو مكون لحامض الفوليك وهو عامل نمو لعدد من الأحياء المجهرية.

محتوى الفيتامين: يحتوي الحليب الكامل 10 ميكروغرام\100 مل، أي 20% منه يوجد بشكل مرتبط ويحتوي الحليب الفرز 0,43 ميكروغرام\100 مل والجبن السويسري 5,5 ميكروغرام\100 غم خلال ثلاثة اشهر من الإنضاج الذي يصل إلى 5,3 ميكروغرام \100 غم خلال 6 اشهر من الإنضاج.

حامض الليبويك Lipoic acid

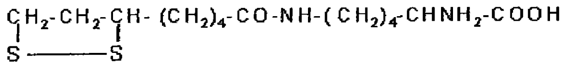
مركب ذو صيغة جزيئية $C_8H_{14}S_2O_2$ ذات تركيب كيمياوي مكون من حامض كابريليك فيه رابطة ثنائي الكبريتيد.

الصفات الفيزياوية والكيمياوية: يعرف أيضا 6-thioctic acid ,protogen ,thiotic acid 6,8-dithiooctanoic acid، الحامض 6-thiotic acid هو عبارة عن مادة بلورية صفراء اللون، لا يذوب في الماء، إلا انه يذوب في المذيبات العضوية، المادة البلورية ثابته إلا أن محاليلها تميل إلى الأكسدة في الهواء إلى حامض thiosulfinyl octanoic acid، يوجد الفيتامين بأشكال مؤكسدة ومختزلة بسبب قابلية رابطة disulfide للاختزال، ترتبط الى البروتين الذي يتحرر من البروتين تحت الظروف الحامضية، القاعدية والتحليل المائي للبروتين.



شكل مؤكسد — شكل مختزل

وهـو يـرتبط الى الحـامض الأمـيني اللايسـين لتكـوين ζ-N-lipoyl –L-lysine الذي يماثل biocytin الذي يمكن فصله بشكل معقد بروتين – بايوتين.



ζ-Lipoyl-L-lysine

الوظيفة الفسيولوجية

1. عامل نمو لبعض الأحياء المجهرية.
2. عامل مساعد لعدد من الإنزيمات مثـل α-keto glutaric dehydrogenase , pyruvate dehydrogenase.
3. تساعد الإنزيمات الحاوية على lipoyl في نقل وتوليد مجاميع الأسيل.
4. يكون عامل مساعد لتكوين Acyl CoA من حامض البيروفيك.

الفيتامينات الذائبة في الدهن

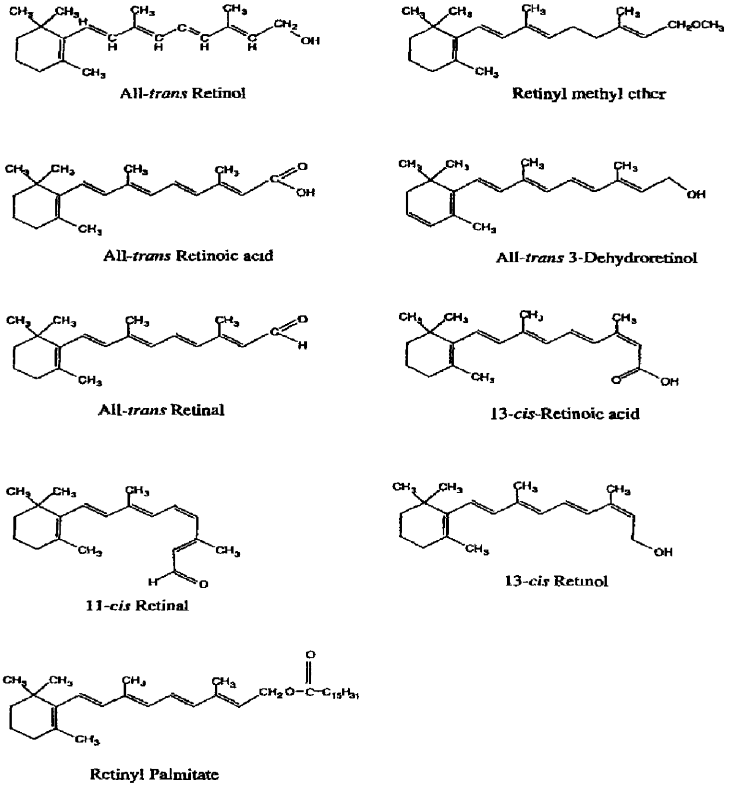
الفيتامينـات الذائبـة في الـدهن هـي K,E,D,A الـذي توجـد في الجـزء الـدهني مـن الحليب وهي لا تعمل كمرافقات إنزيمية ماعدا فيتامين K وتعتمد كمية الفيتامينات الذائبة في الدهن على الكميات الموجودة فيها في غذاء الحيوان أنه لا يمكن تركيبها بواسطة البكتريـا في كرش الحيوان أو أنسجته.

فيتامين A

الصـيغة الجزيئيـة والتركيـب الكيميـاوي: الريتنـول retinol أو مـا يطلـق عليـه vitamin A و3-dehydroretinol,vitaminA_2 وهـي كحـولات توجـد في الطبيعـة بصـورة رئيسـية كاسـترات احمـاض دهنيـة وهـي الأسـاس لعـدد مـن المركبـات الـذي تعـرف retinoids الذي تملك نشاط حيوي للفيتامين ويمكن تجهيز الفيتـــامين بشـكل retinyl esters مثل retinyl palmitate الذي يتحلل في القناة الهضمية بينما الأغذية النباتية تجهز مولـدات فيتـامين A مثـل carotenoids الـذي تتضـمن فيتـامين A_1 ذو الصيــغة الجزيئيـة $C_{20}H_{30}O$، A_2 هـي $C_{20}H_{28}O$ بينمـا التركيـب الكيميـاوي لفيتـامين A_1 هـو

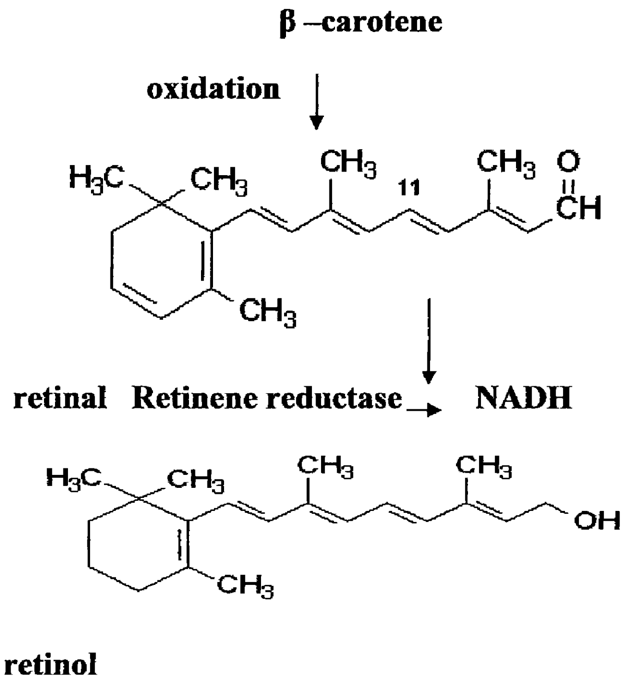
مركب متعدد isoprene مع حلقة cyclohexeny أما A_2 فهو مشابه تماما إلى A_1 ماعدا وجود رابطة مزدوجة إضافية في التركيب الحلقي بين ذرتي الكربون الثالثة والرابعة لتكوين ما يعرف$_1$3-dehydro retinal، فأن الكاروتينويدات فقط ذات حلقة β- ionone مثل بيتا كاروتين الذي يكون مولد لفيتامين A (الشكل-71)، يمكن تشقق الكاروتين من المركز بواسطة β-carotene-15,15`-oxygenase الذي يوجد في المخاط المعوي الى جزيئتين من الريتنول\جزيئة وتشقق الاواصر الاخرى ناتج عن تكوين جزيئة واحدة من الريتينول لكل جزيئة من البيتا كاروتين(الشكل-72) ويتاكسد الريتينول الى ريتينال ومن ثم الى حامض الريتينويك ويوجد الفيتامين طبيعيا في عدة متناظرات من نوع cis,trans وهي ناتجة عن اختلافات تركيبية في الاواصر المزدوجة في السلسلة الجانبية وهو يحدث عند تحويل all trans–retinal الى 11-cis-retinal والذي يكون مهم في الرؤية وهناك وجود 16 متناظر من الفيتامين ممكنة نظريا الا ان 6 منها معروفة الا انه هناك فقط اثنان من المتناظرات مهمة وهي all-trans-vitamin A الذي والذي يوجد طبيعيا وهو ذات نشاط حيوي مرتفع و neo-vitamin A، المتناظر 13-cis يملك نشاط حيوي يشكل 75% من المناظر all-trans-vitaminA، المستحضرات الطبيعية للفيتامين تحتوي 33% منneo-vitamin A وهو المتناظر 13-cis.

الصفات الفيزياوية والكيمياوية: لا يوجد فيتامين A في النباتات فحسب، بل يوجد في المصادر من اصل حيواني وهو يوجد بأكثر من شكل واحد هما A_1 في الطبيعة ويكون موجود في كل الحيوانات والأسماك بينما A_2 يحدث في أجسام الأسماك النهرية إلا انه لا يوجد في الحيوانات البرية ما لم تستهلك تلك الأسماك، فيتامين A عبارة عن بلورات صفراء باهته أو كالحة، تذوب في الدهون إلا إنها لا تذوب في



الشكل (71) التركيب البنائي لأشكال فيتامين

الماء، تذوب في جميع مذيبات الدهون، تنصهر بدرجة 63 – 64م وتملك أقصى امتصاص عند 325- 327 نانوميتر ويرتبط مع الجزء غير التصبن من دهن الحليب ويتركز على سطح حبيبات الدهن وبكميات لها علاقة مع حجم حبيبات الدهن ويتأكسد ذاتيا أو بفعل العوامل المؤكسدة مثل الحديد والنحاس ويكون ثابت نسبيا تجاه المعاملات الحرارية ويعتبر الفيتامين ثابتا تجاه الحرارة في غياب الأوكسجين إلا انه يتعرض للتلف بالضوء والأوكسجين ويكون حساس للأشعة فوق البنفسجية، يكون استر مع الأحماض الدهنية من خلال المجموعة الكحولية.



الشكل (72) تحويل بيتا كاروتين الى الريتينول

أشكال الفيتامين: يكون فيتامين A أشكالا من الاسترات بسبب وجود مجموعة الكحول، معظم الفيتامين في الحليب الاعتيادي واللبأ على شكل استر ويوجد فقط حوالي 2-6% على هيئة كحول وهناك أشكال متشابه لفيتامينA هما أما متناظر أو متماثل Cis، غير متناظر أو غير متماثل Trans الذي تحدث حول الاصرة المزدوجة في السلسلة المستقيمة بالإضافة إلى كل الأشكال غير المتناظرة all trans ويحصل تكوين الفيتامين من تشقق الكاروتين من المركز بواسطة إنزيم β-carotene –15-15ˉ- oxygenase الموجود في المخاط المعوي لانتاج 2 مول ريتينول \ مول من الكاروتين وتشقق الأواصر الأخرى ناتج عن تكوين جزيئة واحدة فقط من الريتينول لكل جزيئة من بيتا كاروتين ويمكن إنتاج 6 ميكروغرام من بيتا كاروتين من 1 ميكروغرام من الريتينول، مكافئ ريتينول واحد هو 1 ميكروغرام من الريتنول 6 ميكروغرام من بيتا كاروتين أو 12 ميكروغرام من مولدات الكاروتين الأخرى، هناك خمسة أشكال متميزة كيمياويا وفيزياويا هما -13 cis:9-cis:11-cis:11,13-dicis:9,13-dicis، الشكل 13-cis يعرف

neovitamin A وهو دائما ما يصاحب كل الأشكال غير المتماثلة وهو يحدث في زيت كبد الحوت وتحضيرات فيتامين A الصناعي، Neovitamin A يملك حوالي 75% من النشاط الحيوي لكل الأشكال غير المتناظرة.

نقص الفيتامين: له عدة ادوار في الجسم منها أهميته في الرؤية لأن نقص الفيتامين يؤدي إلى ضعف قابلية الشخص للتكييف للظلام بعد تعرضه إلى ضوء عالي وتعرف هذه الظاهرة بالعمى الليلي أو العشو الليلي light blindness، الأغشية المخاطية تفقد قابليتها لإفراز الرطوبة ثم التهاب الجفون، يعقب ذلك مضاعفات قد تؤدي إلى العمى أو العشو، توقف النمو، التنفس، التكاثر ثم اضطراب في نمو العظام، ضعف الجهاز المناعي، تغيرات في العين الذي تصبح سهلة التعرض للإصابة ثم توقف نمو الأغشية الطلائية في أجزاء الجسم مثل القصبة الهوائية، القناة الهضمية، المجاري البولية مع اضطرابات في نمو الأسنان والعظام ومن أمراض ارتفاع مستوى الفيتامين hypervitaminosis تتضمن حكة في الجلد وفقد الشعر ونزف وشذوذ العظام وفشل كبدي ثم الوفاة.

المتطلبات اليومية: يوصي بأخذ الفيتامين بمعدل 1500وحدة دولية يوميا للصغار، 5000 وحدة دولية للشباب، 1000 ميكروغرام\يوم للرجال و800 ميكروغرام\يوم للنساء في روسيا وفي المملكة المتحدة هو 700 ميكروغرام\يوم للشباب و600 ميكروغرام\يوم للنساء ويتناول الجسم من 500 – 1500 ميكروغرام\يوم إلا أن الزيادة أو النقص في تناول الفيتامين بسبب المرض ونقص الفيتامين إلى اقل من 500 ميكروغرام\يوم يسبب العشو الليلي أوxerophthelmia في حالة العشو الليلي المتقدم بسبب جفاف قرنية العين أو keratinization وهو تجمع الكيراتين في أنسجة القناة الهضمية والتنفسية ضعف النمو ،زيادة تناول الفيتامين عن 1500 ميكروغرام يسبب تسمم وتكون الكمية اكبر للحامل والمرضع (جدول– 166) علما بأن تناول الفيتامين بكميات كبيرة ولفترة طويلة قد تؤدي إلى التسمم ومن أعراض التسمم هو فقدان الشعر حول العين وعدم تكلس العظام والدوار والصداع.

جدول(166) المتطلبات اليومية من الفيتامينات الذائبة في الدهن(وحدة دولية).

الفئة	العمر	A	D	E
أطفال رضع	لغاية 2 شهر 2 - 6 شهر 6 - 12 شهر	1500 1500 1500	400 400 400	5 5 5
أطفال	1 – 3 سنه 3- 6 سنه 6-10 سنه	2000 2500 3500	400 400 400	10 10 15
ذكور	10 –14 سنه 14 - 22 سنه 22- 55 سنه 55 – 75 سنه	5000 5000 5000 5000	400 400 - -	20 30 30 30
إناث	10-12 سنه 11 - 16 سنه 16-35 سنه 35 – 75 سنه	4500 5000 5000 5000	400 400 - -	20 25 25 25

تتأثر كمية الفيتامين التي يحتاجها الجسم بكمية الدهن الموجودة فيه، ووجود الفيتامين وإفرازات الصفراء الأساسية لامتصاص الفيتامين وكمية البروتين الذي تؤدي زيادته إلى تقليل كمية الفيتامين الممتص من الأمعاء.

محتوى الفيتامين: معدل محتوى الفيتامين في حليب الأبقار 1560 وحدة دولية \ لتر من الحليب (الوحدة الدولية =0,25 ميكروغرام من الفيتامين او = 0,6 ميكروغرام من بيتا كاروتين) يختلف محتوى الفيتامين في الحليب ومنتجاته مع نوع المنتوج ، عمليات التصنيع، فترة الإنضاج حيث أن هناك تغيرات قليلة في محتوى الفيتامين يمكن ملاحظتها في منتجات الحليب المختلفة (جدول –167) خلال عمليات التصنيع المختلفة، المعاملات الحرارية، الإنضاج أو الخزن للمنتوج ونشاط فيتامين A موجود في الحليب بشكل ريتنول، رتنيل استر أو بشكل كاروتينويدات بينما يحتوي حليب الأبقار كامل الدسم 52 ميكروغرام من الريتنول و 21 ميكروغرام من الكاروتين\100 غم وتركيز الريتنول في حليب الأغنام الخام والماعزالمبستر هو 83 و 44 ميكروغرام \100غم على التوالي ويحتوي لبأ وحليب الأم

58 و155ميكروغرام \ 100 غم على التوالي بالإضافة إلى دور الكاروتينويدات كمولدة للفيتامين إلا أن لها علاقة مع تركيزها في العلف.

I.U vitamin A = nmoles retinal x 950

يتأثر تركيز الفيتامين والكاروتينويدات في الحليب بواسطة محتوى الكاروتينويدات في العلف وتناول العلف الاخضر يزيد من مستوى الكاروتين مقارنة الى العلف الجاف وهناك تباينات فصلية، حليب فصل الصيف يحتوي 62 ميكروغرام ريتينول و 31 ميكروغرام كاروتين\100 غم بينما تكون القيم في الشتاء هي 41 و 11غم\100 غم على التوالي وسلالة الابقار لها تأثير على تركيز الفيتامين في الحليب، يحتوي حليب بعض السلالات الاوروبية 65 ميكروغرام و27 ميكروغرام ريتينول\100 غم في الصيف والشتاء على التوالي و115و26 ميكروغرام كاروتين\100 غم في الصيف والشتاء على التوالي، تعتبر منتجات الالبان من المصادر المهمة للفيتامين وتحتوي قشطة الخفق 39% دهن حوالي 565 ميكروغرام ريتينول و 265 ميكروغرام كاروتين\100غم ومستوى الفيتامين في الجبن يختلف مع اختلاف محتوى الدهن.

جدول (167) محتوى فيتامين A في الحليب ومنتجاته(وحدة دولية\100 غم).

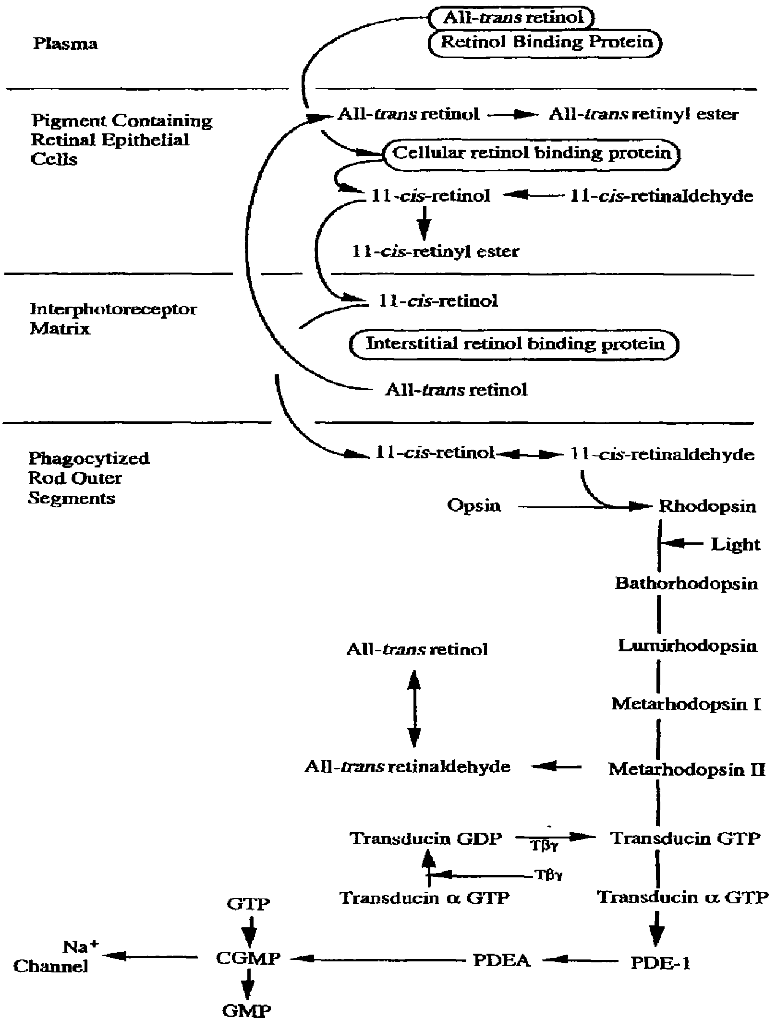
المنتوج	المحتوى	المنتوج	المحتوى	المنتوج	المحتوى
حليب سائل كامل	156	حليب مالتي	1020	جبن بارميزان	1410
حليب مكثف كامل	276	يوغارت	69	جبن جدر	11690
حليب مبخر كامل	369	قشطة مائدة	880	جبن أيدام	1203
حليب مجفف كامل	110	زبد	3108	جبن كودا	1050
حليب فرز سائل	9	ايس كريم	523	جبن سويسري	1592
حليب فرز مجفف	143	شرش سائل	11	جبن ازرق	1935
حليب خض سائل	12	شرش مجفف	50	جبن طابوقي	1626
قشطة 50% دهن	480	جبن كوتج	42	جبن لمبركر	1280
قشطة خفق خفيفة	1336	khoa	497	جبن روكفورت	1971
قشطة خفق ثقيله	1598	Kheer	242	جبن كاممبرت	2140
Dahi	102	Chhana	366	جبن كوتج	291

جبن كاممبرت 23-24% دهن يحتوي 230 ميكروغرام ريتينول و 315 ميكروغرام كاروتين\100 غم بينما يحتوي جبن الجدر الحاوي 34-35% دهن على 325 ميكروغرام ريتينول و 225 ميكروغرام كاروتين\100 غم ويحتوي يوغارت الحليب الكامل 3% دهن وغير مطعم على 28 ميكروغرام ريتينول و 21 ميكروغرام كاروتين\100 غم بينما يحتوي الايس كريم (9,8% دهن على 115 و 195 ميكروغرام ريتينول\100 غم على التوالي.

الوظائف الفسيولوجية

1. يمكن تركيب فيتامين A من بيتا كاروتين بوجود إنزيم dioxygenase الذي فيه جزيئة الأوكسجين تتفاعل مع ذرات الكربون المركزية للبيتا كاروتين ثم تشقق الاصرة المزدوجة المركزية للبيتا كيزين إلى جزيئتين من فيتامين A الديهايد retinal الذي تختزل إلى retinol بوجود إنزيم retinene reductase.
2. يلعب دوراً مهماً في تركيب بعض الهرمونات مثل corticosterone.
3. يساعد في إدامة الأنسجة الطلائية الإفرازية ومن ثم منع ضمور أو استبدال الأنسجة.
4. يساعد في إدامة الأغشية الطلائية والخلوية.
5. يساعد في تركيب mucopolysaccharides حيث أن retinols تساعد في تركيب mucopolysaccharides مثل roitin sulfate.
6. يساعد في تكوين كبريتات فعاله ناتجة عن اندماج الكبريتات إلى جزيئات chondroitin sulfate.
7. يلعب دوراً أساسياً في مجال الرؤية.
8. تنظيم نفاذية الاغشية.

دور الفيتامين في الرؤية: يلعب الفيتامين دوراً أساسياً في مجال الرؤية (الشكل – 73) لأن القضبان الرتنية retina rods في العين تحتوي على صبغات حساسة للضوء لها القابلية لاستقبال الضوء تعرف رودوبسين Rhodopsin الذي تحتوي



الشكل (73) دور retinal في الرؤية.

على فيتامين A_1 أو $retinal_1$ أو برفيروبسين prophyropsin الذي يحتوي على فيتامين A_2 أو ما يعرف $retinal_2$ فالأقماع الرتنية retina cones تحتوي على صبغات متشابه تسمى ايودوبسين Iodopsin أو سيانوبسين cyanopsin هذه الصبغات عبارة عن بروتين يعرف اوبسين opsin الذي يرتبط مع -11-cis retinal1وهو شكل الديهايدي من فيتامين A، عندما الرودوبسين يستقبل الضوء، فأن cis retinalيتحول إلى all-trans-retinal بواسطة عملية لا إنزيمية مما تحصل تغيرات فيزيو كيمياوية مما تسبب تفكك الاوبسين opsin من retinal وهذا التفكك يسبب نبضات عصبية الذي تكون أساسية في الروية، خلال عملية الرؤية كل فيتامين A من نوع trans تنطلق باستمرار إلى مجرى الدم وهذه الصبغات عبارة عن بروتينات مرتبطة تتغير بالضوء الذي تكون مرتبطة إلى الغلاف الخلوي في الجزء الخارجي من القضبان والأقماع في الرتينه ويتأكسد retinal1 إلى retinene بوجود إنزيم retinene reductase وبوجود NADH بسبب تحويل مجموعة الكحول في $retonol_1$ إلى مجموعة الديهايدية ثم ارتباط $retinal_1$ مع البروتينات المختلفة opsin لتكوين الصبغات من retinal المختلفة وعند سقوط الضوء على الرتينه يحصل تحطيم الصبغات للرتينه لتجهيز $retinal_1$ أو $retinal_2$ مما يجعل هذه الصبغات ذات لون ابيض بسبب تأثير الضوء نتيجة سلسلة من التفاعلات لبروتين معين في حالة الظلام، فأن الرودوبسين يتحطم في القضبان من خلال مراحل هي meta rhodopsin أو lumirhodopsin لتنتج اوبسين، معظم all trans $retinal_1$ أو معظم all trans retinene تختزل إلى all trans $retinal_1$ بواسطة بروتين معدني (بروتين مرتبط مع الزنك) بوجود إنزيم retinene reductase خلال تكيف العين للظلام، فأن all trans $retinal_1$ تتغير بواسطة retinal isomerase إلى $11\text{-cis-}retinal_1$ الذي يتأكسد مرة ثانية الى $11\text{-cis-}retinal_1$ الذي يرتبط مع الاوبسين لتوليد رودوبسين، بعض all trans $retinal_1$ يمكن أن يتحول إلى 11-cisretinal_1 في الرتينه بوجود retinene isomerase، يمكن أكسدة الريتنول الى ريتنال والى حامض الريتنويك retinoic acid كما يمكن وجود أشكال Cis -Trans مثل تحويل كل trans retinal الى 11-cis- retinal الذي يكون مهم في الرؤية ويلعب الفيتامين دوراً مهماً في الرؤية والنمو وتشكيل العظام في الجهاز المناعي.

تخليق فيتامين A من الكاروتين: يحدث تحويل الكاروتين الى فيتامين A في جسم الحيوان وخاصة في الكبد أو يمكن أن تحدث في جدار الأمعاء الدقيقة الذي يحصل امتصاص مباشرة بعد قناة الصفراء حيث يظهر معظم فيتامين A بشكل مؤستر في جدار الأمعاء

الدقيقة وتحصل الاسترة مع الأحماض الدهنية طويلة السلسلة، فان نقل الفيتامين الى الحليب هي وسيلة أو وظيفة لمستوى الفيتامين في مصل الدم، ويحصل تشقق اوكسيدي إنزيمي للاصرة المزدوجة المركزية بين ذرات الكربون C=C بفعل نشاط β-carotene-15-15⁻ dioxygenase (الشكل-73) فأن كل جزيئه من بيتا- كيزين تعطي جزيئتين من فيتامين A أو ما يعرف retinal الذي يتحول الى retinal بوجود إنزيم retinene reductase بينما ألفا-، كاما- كاروتين تعطي جزيئه واحدة فقط من فيتامين A، كذلك الحال بالنسبة الى كربتوزانثين، آكلة اللحوم ليست لها القابلية لتحويل الكاروتين الى رينول، لذلك لا يمكن أن تستفاد من الكاروتين كمصدر للفيتامين.

العوامل المؤثرة على محتوى الفيتامين

1. **السلالة**: يختلف محتوى الفيتامين في الحليب مع اختلاف السلالات (جدول –168) والسبب في ذلك يعود إلى الاختلاف في محتوى الدهن وقابليته لتحويل الكاروتين إلى فيتامين A في الجسم ويعزى الاختلاف إلى الكفاءة النسبية في تحويل الكاروتين إلى فيتامين A، لسلالات الأبقار تأثير على تركيز الفيتامين في الحليب ففي السلالات الأوروبية تحتوي 65 ميكروغرام و27 ميكروغرام ريتنول\100 غم في الصيف والشتاء على التوالي.
2. **الأجناس**: تختلف كمية الفيتامين في الحليب مع اختلاف الأجناس (جدول –169).

جدول (168) محتوى فيتامين A والكاروتين في حليب السلالات المختلفة

(وحدة دولية\غم).

السلالة	فيتامين A	فيتامين كلي	كاروتين ميكروغرام \ غم
السلالات الأوروبية			
جرنسي	16.0	48.8	17.7
جرسي	17.6	39.1	10.7
برون سوس	22.3	39.7	7.6
هولستان – فريزيا	18.1	31.4	4.9
سلالات الأبقار الهندية			
سندي			
تغذية عادية	25.9	33.6	4.6
علف مرتفع الكاروتين	20.4	28.8	5.6
كير			
تغذية عادية	25.9	34.1	4.5
علف مرتفع الكاروتين	19.6	26.9	4.4
ثاربراكر			
تغذية عادية	25.8	33.6	1.7
علف مرتفع الكاروتين	18.9	23.5	5.1
هريانا			
تغذية عادية	33.1	35.0	1.0
علف مرتفع الكاروتين	47.8	53.5	3.4
ساهوال			
تغذية عادية	22.8	-	-
علف مرتفع الكاروتين	50.5	-	-

حليب الام يكون غني في محتوى فيتامين A مقارنة مع حليب الأجناس الأخرى ويعتمد تركيز الفيتامين على محتوى الدهن في الحليب لذلك فأن محتوى الفيتامين في حليب لمحتويات دهن مختلفة هي 33 ميكروغرام\100 مل في حليب يحتوي 3,25% دهن، 23 ميكروغرام\100 مل من الحليب الذي يحتوي 2% دهن أو 4 ميكروغرام\100 مل حليب فرز ومحتوى فيتامين A في حليب الجاموس اكثر من حليب الأبقار بسبب ارتفاع محتوى الدهن في حليب الجاموس مع أن دهن حليب الأبقار يكون مصدر غني نسبيا في فيتامين A.

جدول (169) محتوى الفيتامين A والكاروتين في حليب الأجناس المختلفة (ميكروغرام \ 100 غم).

الجنس	فيتامين A	الكاروتين
جاموس	28.0-52.0	-
أغنام	30.0- 44.0	8.9
ماعز	20.0 – 70.0	7.7
أبقار	23.0 – 41.0	-
إنسان	53.0 – 75.0	-

3. **موسم الحلب**: محتوى فيتامين A في اللبأ مرتفع مباشرة بعد الولادة مقارنة مع الحليب الاعتيادي إلا أن التركيز يقل بسرعة بعد مرور 3 – 4 أيام بعد الولادة ثم يصل الى مستوى الحليب الاعتيادي فالتركيز المرتفع لفيتامين A في اللبأ يعزى الى تجمع الفيتامين في الأنسجة خلال المراحل الأخيرة من الحمل.
4. **فصل السنة والغذاء**: هناك تباينات فصلية في محتوى فيتامين A في الحليب حيث أن الحليب الناتج شتاءا يحتوي على كميات اقل من فيتامين A عن ذلك المنتج صيفا ويكون أعلى تركيز خلال اشهر الربيع واوائل الخريف ويكون اقلها في أواخر الشتاء (جدول –170-172)، وقد ظهر أن هذا التباين ليس نتيجة للتغير الفصلي فقط، بل نتيجة لاختلاف الغذاء مع تغير فصل السنة ويحتوي حليب الحيوانات المغذاة على حشائش وبرسيم على كمية اكبر من الفيتامين عن الأخرى المغذاة على الدريس والأغذية الجافة وتتوقف كمية الفيتامين في الحليب على كمية الكاروتين في علف الحيوان.

جدول (170) محتوى فيتامين A في حليب الصيف والشتاء.

الفيتامين	الصيف	الشتاء
Retinolوحدة دولية	619 - 649	265 – 414
فيتامين A ميكروغرام \ لتر	777-1221	398 465

جدول(171) التباينات الفصلية في محتوى A (وحدة دولية\غم).

الفترة الزمنية	فيتامين A	الفترة الزمنية	فيتامين A
كانون أول – كانون ثاني	31-34	آب – أيلول	46
شباط - آذار	48-49	تموز – أيلول	22
آذار – نيسان	17	اذار – مايس	22

جدول (172) تأثير فصل السنة على محتوى فيتامين A في حليب الأبقار والجاموس (وحدة دولية \ لتر).

الشهر	أبقار	جاموس	الشهر	أبقار	جاموس
كانون ثاني	1230	1597	تموز	1417	1463
شباط	1111	1401	آب	2227	2574
آذار	818	999	أيلول	2325	2706
نيسان	1113	1340	تشرين أول	1808	2915
مايس	1560	1683	تشرين ثاني	1825	1903
حزيران	717	1276	كانون أول	1335	1573

5. مرض التهاب الضرع: تركيز فيتامين A لكل لتر من الحليب أو غرام من الدهن هو ضعف الكمية في الحليب الاعتيادي مقارنة مع الحليب المصاب بسبب انخفاض محتوى الدهن في الحليب المصاب.
6. الضوء والإشعاع: يؤدي تعريض الدهن الطازج لمدة 8 ساعات للضوء الى فقد يصل الى 2% من الفيتامين إلا أن خزن الحليب في الظلام بدرجة 5م لمدة 2-7 شهر ثم التعرض الى الإشعاع لمدة 8- 10ساعات يسبب فقد 60-70% من الفيتامين أما تعرض الحليب السائل أو المكثف للإشعاع لغرض زيادة محتوى فيتامين D لا يؤثر على محتوى الفيتامين وخاصة عندما يتعرض للهواء وعند تعريض الحليب المجنس في زجاجات بنية اللون الى ضوء بخار الزئبق لمدة 3 ساعات يسبب فقد 13 –16% من الفيتامين ومن ناحية أخرى يؤدي تعريض الحليب الكامل للتقليب بوجود الهواء ثم للإشعاع ولمدة 3 ساعات يسبب فقد يصل الى 76– 82% من الفيتامين ولا يؤدي استعمال أشعة اكس لتعقيم الحليب الى نقص في الفيتامين أما الإشعاع باستعمال أشعة كاما الناتجة عن الكوبالت-60 يؤدي الى فقد يصل الى 85% من الفيتامين كما يؤدي

تعريض الحليب الى واحد ميكاراد الى فقد قدرة 64% في الفيتامين إلا أن استعمال النتروجين بدلا من الهواء يسبب فقد يصل إلى51%.

7. **الخزن:** لا يسبب خزن الحليب المعقم في الظلام على درجة حرارة الغرفة لمدة 6 اشهر نقصا في الفيتامين أما حفظ الحليب في الضوء العادي يسبب فقد يصل من 30 – 40% من الفيتامين وتنقص كمية الفيتامين في الحليب المعقم المحفوظ على درجة حرارة الغرفة في زجاجات عادية بمقدار 15– 20% في الظلام، 40% في الضوء المنتشر بعد 16– 26 أسبوعا، 70% في ضوء الشمس المباشر بعد 6 أسابيع ولم يحصل فقد في فيتامين A عند حفظ اللب أعلى درجة حرارة 21 م لمدة 6 اشهر ولم يحصل فقد يذكر في محتوى الفيتامين في الزبد المحفوظ لمدة عام على درجة –18م أو اقل ولمدة 8 أسابيع على درجة –10م ثم لمدة 6 أسابيع على درجة 13م لأوقات وتحت ظروف خزن الزبد تجاريا وخزن الدهن في الظلام على درجة 5م لمدة 4-7 اشهر يسبب فقد من 60 – 70% من الفيتامين ويحصل تحليل الفيتامين في الحليب الفرز السائل أثناء فترة الحفظ للحليب بدرجة 4,4 م في الظلام ويفقد بسرعة إذا تعرض لضوء الشمس وخاصة في الزجاجات عديمة اللون، لذلك يفضل استعمال زجاجات بنية أو علب كارتونية لتأخير الفقد في الفيتامين.

8. **التسخين:** البسترة أو التجفيف أو التبخير للحليب يسبب فقد جزء من الفيتامين، وتسبب البسترة فقد يصل الى2% بينما يسبب التعقيم فقد من30– 100% من الفيتامين وتبخير الحليب يسبب فقد يصل الى 20% والتسخين الطويل للحليب أو الزبد بدرجة حرارة عالية بوجود الهواء ناتج عن انخفاض محتوى الفيتامين، تعرض السمنة إلى درجة حرارة عالية 220م لمدة 10 دقائق أو 200م لمدة 25 دقيقة تسبب فقد الفيتامين إلا أن 100م لمدة 30 دقيقة تسبب فقد حوالي 9%، التسخين الأولى لدهن الحليب لمدة 30 دقيقة يسبب فقد 40% من الفيتامين وبسترة دهن الحليب مع الخزن بدرجة 200م يسبب فقد 80% من الفيتامين.

9. **المعاملة الحرارية:** لا تؤدي معاملة الحليب مع بيروكسيد الهيدروجين بتركيز 0,05 –5% ثم التعرض للمعاملات المختلفة الى أي تأثير على محتوى الفيتامين في الحليب كما تؤدي إضافة أملاح الحديد أو النحاس إلى الحليب المجفف قبل ذوبانه الى زيادة الفقد أثناء التسخين بمقدار10-20% إلا أن الإضافة إلى الحليب المعاد تركيبه دون تسخين لا يؤثرعلى مدى حفظ الفيتامين لمدة 3 أيام من الحفظ بدرجة حرارة الغرفة، الفيتامين ثابت نسبيا تجاه المعاملات الحرارية لمنتجات الألبان ونشاط الفيتامين يقل بالأكسدة والتعرض للضوء والتسخين بدرجة اقل من 100م والبسترة لها تأثير قليل عليه

ويحصل فقد في الزبد عند غليه بدرجات حرارة اكثر من 100م ويحدث الفقد في الفيتامين في الحليب المعامل بطريقة UHT خلال الخزن الطويل بدرجة حرارة الغرفة ويكون الفيتامين ثابت في الحليب المبستر والمبرد والمحفوظ بعيدا عن الضوء ويحصل فقد في الحليب المعبأ في قناني شفافة ويتم دعم الحليب المنخفض في محتوى الدهن بالفيتامين إلا أن الفيتامين المضاف اقل ثبات تجاه الضوء من الطبيعي والتركيب الكيمياوي للبيدات المستعملة كحامل للفيتامينات الخارجية له تاثير على قابلية ثباته.

10. **صناعة منتجات الألبان المختلفة:** وتعتبر منتجات الالبان من المصادر المهمة أيضا للفيتامين فالقشطة المخفوقة ذو 39% دهن تحتوي 565 ميكروغرام من الريتنول ومستوى الفيتامين في الجبن يتباين مع محتوى الدهن وجبن كامبرت ذو 33,7% دهن يحتوي 230 ميكروغرام من الريتنول بينما يحتوي اليوغارت للحليب الكامل ذو 3% دهن وغير المطعم على 28 ميكروغرام من الريتنول ويحتوي الايس ريم ذو 19,8 دهن على 115 ميكروغرام\100غم ويحصل فقد يصل إلى حوالي 7% من الفيتامين الموجود في الحليب عند صناعة الزبد حيث أن 2–4% من الفيتامين المفقود موجود مع الحليب الفرز بينما 0,4 –1% منه مع الحليب الفرز ويحتوي الحليب الفرز على آثار من الدهن الذي يحتوي على 5% من الفيتامين A على هيئة كحول يحصل فقد حوالي 15–20% خلال صناعة الجبن واقل من 10% خلال صناعة الحليب الكامل المجفف وحوالي 30% خلال تحضير السمنة من حليب الأبقار.

11. **العلاقة بين فيتامين A,E:** دعم الحليب أو تجهيز الحيوان ببعض الأعلاف الحاوية فيتامين E لا يؤثر على محتوى فيتامين A في الحليب ألا انه يحسن من كفاءة تحويل الكاروتين إلى فيتامين A ويمنع من أكسدة الفيتامين.

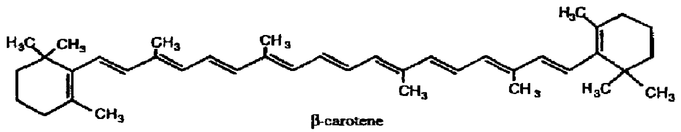
12. **دعم الحليب ومنتجاته:** يحصل دعم منتجات الألبان بفيتامين A مثل الحليب الفرز المعاد ذوبانه والمستعمل كبديل للحليب الطازج في بعض البلدان المختلفة في إنتاج وصناعة الألبان وينصح بإضافة 5000 وحدة دولية من فيتامين A لكل 100 غم من الحليب الفرز المجفف عند الاستهلاك وتتم عملية الدعم بواسطة إما إضافة دهن الكاكاو المجنس الحامل لفيتامين A أو خلط مركزات فيتامين A مع الحليب المجفف قبل التعبئة ولتقليل الفقد في الفيتامين عند تحضير المنتجات المجففة من الألبان يدعم استعمال glycerol monooleate كحامل للبالمتيت وتحت تلك الظروف يكون الفيتامين ثابت في الحليب الكامل المعبأ بوجود الهواء إلا انه اقل ثبات في الحليب المخزون المعبأ تحت نفس الظروف وتؤدي التعبئة في وجود غاز خامل مثل

النتروجين أو استعمال مضادات الأكسدة مثل فيتامين E إلى خفض الفقد في الفيتامين المضاف.

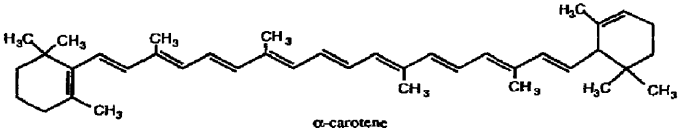
الكاروتينويدات

يحتوى الحليب على أصباغ ذائبة في الدهن هي الكاروتينويدات الذي تعطي دهن الحليب اللون الأصفر الطبيعي وأخرى ذائبة في الماء هي الرايبوفلافينات الذي تعطي الحليب الفرز لون اصفر مخضر ولون اخضر للشرش ثم اللون الأبيض في الحليب الناتج عن انعكاس الضوء بسبب الحبيبات الدهنية، كيزينات الكالسيوم الغروية، فوسفات الكالسيوم الغروية إذ يعزى لون الحليب إلى محتوياته من الفيتامينات وعلى هذا الأساس تدرس الفيتامينات والكاروتينوبدات في آن واحد ويتوقف لون الحليب على غذاء الحيوان وتعتبر صبغة الكاروتين الصفراء الموجودة في النباتات الخضراء هي الأساس في إعطاء اللون الأصفر الذهبي للزبد الناتج من حليب الأبقار ويتأثر لون الحليب بكثير من مركباته وتعرف الكاروتينويدات بأنها مجموعة من الصبغات الذائبة في الدهن لحليب الأبقار المسؤولة عن اللون الأصفر الذهبي للزبد الناتجة عن امتصاصها من قبل الحيوان من مصادرها النباتية وهي إما هيدروكربونات أو مشتقات هيدروكربونية تظهر في الحليب وهي تتركب من وحدات من ايزوبرين isoprene الذي هو diene الذي يحتوي خمسة ذرات كربون-$CH=C(CH_3)$-$CH=CH_2$ أي من تلك الكاروتينويدات الذي تحتوي 40 ذرة كربون أو 8 حلقات من isoprene، بعض تلك الجزيئات تحتوي سلسلة هيدروكربونية طويلة مع تركيب حلقي في كلا النهايات للسلسلة، الضيغة الجزيئية للكاروتينويدات هي $C_{40}H_{56}$ إلا إنها تختلف في التركيب الكيمياوي لواحد أو اكثر من حلقات β-ionone ومن الكاروتينويدات الأكثر انتشارا في دهن حليب الأبقار هو بيتا – كاروتين وهو أهم جزء من الكاروتينويدات الموجودة في الحليب وهو يحتوي حلقتين من β-ionone الذي تتصل بسلسلة مكونه من 4 وحدات من ايزوبرين حيث يحصل انعكاس وحدات ايزوبرين في منتصف الجزئ وتعمل بذلك ترتيبا يسمح لها بالانقسام في المنتصف كي تعطي جزيئتين من فيتامين A، ألفا كاروتين له نفس تركيب بيتا كاروتين ماعدا إن الرابطة المزدوجة في ذرة الكربون الخامسة تنتقل إلى ذرة الكربون الرابعة في الحلقة الثانية من ألفا كاروتين لتكوين α-ionone (الشكل-74) وهو لا يوجد في دهن الحليب إلا إذا تغذى الحيوان على الجزر، إذ يظهر ألفا كاروتين في الحليب وهو يوجد في الطبيعة مرتبط مع بيتا كاروتين إلا انه يوجد بكميات قليلة جدا كاما كاروتين يشبه بيتا كاروتين ماعدا انفتاح الحلقات لتكوين مركب طرفي ويحصل الانفتاح في الحلقة

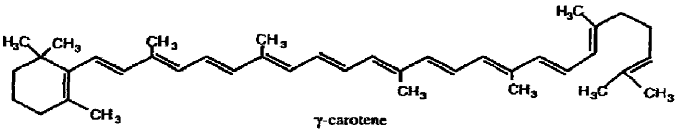
الثانية بين ذرتي الكربون الأولى والسادسة ويحدث في لطبيعة في حالة ارتباط مع بيتا كاروتين إلا إنها توجد بكميات قليلة جدا ونصف الجزيئة كاما كاروتين يشبة لحد ما الليوكوبين lycopene والنصف الآخر يشبه بيتا كاروتين وهو مركب غير فعال ضوئيا وينصهر بدرجة 176م، في الكربتوزانثين الذي يملك كفاءة حيوية تزيد عن 50% من الحالة الموجودة في بيتا كاروتين وهو يوجد في الزبد وهو من بين الكاروتينويدات الموجودة في الطبيعة الذي يحتوي على أوكسجين في ذرة الكربون الثالثة من الحلقة الثانية في صورة هيدروكسيل وهو بيتا كاروتين مع مجموعة هيدروكسيل مرتبطة إلى ذرة الكربون الثالثة في الحلقة الثانية وهو يعرف أيضا 3-hydroxy-β-carotene، الليوتين lutein أو ما يعرف زانثوفيل وهو ألفا – كاروتين مع مجموعتي هيدروكسيل ترتبط إلى ذرة الكربون الثانية في الحلقة الأولى والثانية والذي لا يملك أي نشاط حيوي ففي الزيازانثين الذي هو بيتا كاروتين مع مجموعتي هيدروكسيل ترتبط إلى ذرة الكربون الثالثة في الحلقات الأولى والثانية، اللايكوبين lycopene الذي فية كلا الحلقات تكون مفتوحة مما تجعلها لا تملك أي نشاط حيوي ولا يكون مولد لفيتامين A وتختلف عن بيتا كاروتين في وجود اصرة.



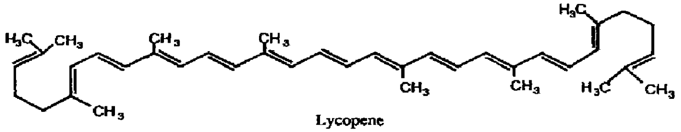
β-carotene



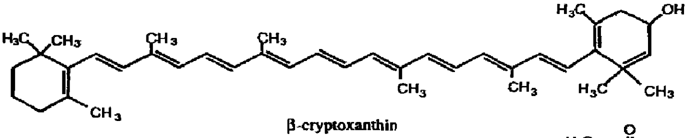
α-carotene



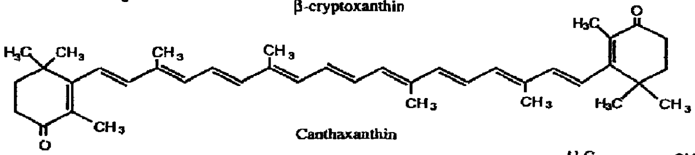
γ-carotene



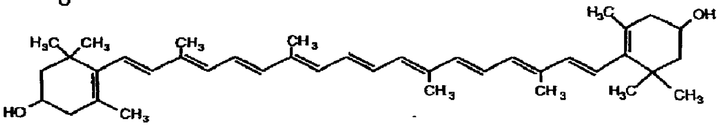
Lycopene



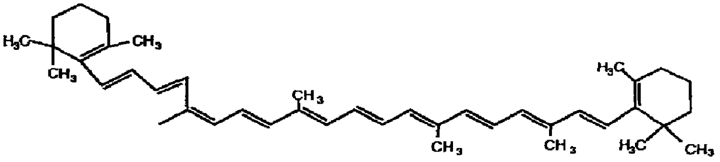
β-cryptoxanthin



Canthaxanthin



Zeaxanthin



9-cis-β-carotene

الشكل (28) الكاروتينويدات المختلفة

مزدوجة إضافية في الحلقات المفتوحة، β-zea carotene هو كاما كاروتين الذي يكون خالي من الاصرة المزدوجة بين ذرتي الكربون السابعة والثامنة في سلسلة isoprene القريبة من جهة الحلقة الثانية أما neo-β-carotene يحتوي الشكل المتناظر cis الذي فية الاصرة المزدوجة تحدث بين ذرتي الكربون التاسعة والعاشرة ثم ذرتي الكربون الخامسة عشر لكلا الجزيئتين في السلسلة بين الحلقتين الأولى والثانية وتوجد في دهن الحليب وبكميات قليلة جدا وكذلك توجد في الزبد ζ-carotene هو lycopene الذي يكون خالي من الأواصر المزدوجة بين ذرتي الكربون السابعة والثامنه في سلسلة isoprene فإذا ما احتوى غذاء الحيوان على الكاروتينويدات الأخرى فأنه يظهر بعضا منها في الحليب بكميات قليلة أو كبيرة اعتمادا على تركيزها في الغذاء وتتراوح كمية الكاروتينويدات غير الفعالة في الحليب حوالي 5-25% من مجموع الكاروتينويدات في الحليب وتكون الكاروتينويدات من 11- 50% من النشاط الكلي لفيتامين A في الحليب والذي نسبتها تعتمد على سلالة الحيوان وكمية الكاروتينويدات الذي يتناولها الحيوان ونشاط الفيتامين في الحليب ليست بسبب فيتامين A فقط، بل يعزى الى الكاروتينويدات المولدة للفيتامين والذي تتحول الى الفيتامين في جسم الحيوان.

العوامل المؤثرة على فيتامين A والكاروتين في الحليب

1. **انتقال فيتامين A والكاروتين إلى الحليب:** تتميز الحيوانات في كونها تحول الكاروتين إلى فيتامين A في الكبد والانتقال هو وظيفة أو دليل على مستوى الفيتامين في مصل الدم، بعد دخول الكاروتين الى المعدة يتحول معظم الفيتامين الى شكل مؤستر في جدار الامعاء الدقيقة حيث يتاستر كليا مع الاحماض الدهنية طويلة السلسلة ومع الكايلوميكرون والبروتينات الدهنية من نوع بيتا وتمر استرات الفيتامين الى انظمة الجسم المختلفة خلال الدورة الدموية وعندما تصل إلى الكبد ام ان تخزن هناك أو تتحلل وتعاد الى الدم بشكل فيتامين كحولي ويتم نقل الفيتامين من الدم الى الحليب.
2. **تأثير فصل السنة:** محتوى الكاروتين في الصيف اكثر من الشتاء واعلى تركيز يحدث خلال الربيع والخريف (جدول – 173) وهناك تباينات فصلية كبيرة في تركيز الفيتامين حيث يحتوي حليب الصيف 62 ميكروغرام من الريتنول و 31 ميكروغرام من الكاروتين\ 100غم بينما تكون القيم في الشتاء هي41، 11 ميكروغرام\100 غم على التوالي.

3. **السلالة:** تحول أبقار الجرنسي كميات اقل من الكاروتين الموجود في الغذاء إلى فيتامين A عما تفعله الفريزيان والايرشير ويحتوي حليب أبقار الجرسي والجرنسي اكثر فيتامين من الهولستاين والايرشير ويحتوي دهن حليب الجرنسي أكثر فيتامين من السلالات الاخرى وسبب الفروقات يعتمد على كفاءة السلالات على تحويل الكاروتين الى الفيتامين وتفرز نسبيا أعلى من الفيتامين على هيئة كاروتين لذا فأن دهنها يحتوي على صبغات اكثر لذلك يختلف محتوى الكاروتين مع اخلاف السلالات (جدول - 168).
4. **الأجناس:** يختلف محتوى الفيتامين في حليب الأجناس المختلفة، ومحتوى حليب الأم هو 0,4 ملغم\لتر، 6-10 ميكروغرام\غم دهن حليب أبقار، 1-20 ملغم\غم دهن حليب الأم، 8,1 ميكروغرام \ 100 غم دهن حليب الأغنام، 7,7 ملغم\100 غم دهن حليب الماعز لا يحتوي دهن حليب الجاموس على كاروتين، وجود الكاروتين في حليب الأبقار وغيابه في حليب الجاموس يعتبر من الطرق الأساسية للتميز بين حليب الأبقار والجاموس.
5. **العلف:** تتوقف كمية الكاروتين في الحليب على كمية الكاروتين في الغذاء وتعتبر الحشائش أهم مصدر للكاروتين في غذاء الحيوان وتعتبر المراعي المصدر الرئيسي للكاروتين في الحليب وتحتوي النباتات الصغيرة على كمية اكبر من الكاروتين عن النباتات المسنة كما تحتوي الأوراق على كمية اكبر من تلك الموجودة في السيقان أو الجذوع وظهور الكاروتين بكميات قليلة في حليب الحيوانات الذي تتناول بعض أنواع السايلج بسبب تحطيم الكاروتين بفعل الأحماض المعدنية، الحليب من الحيوانات المغذاة على العلف الأخضر يحتوي مستوى مرتفع من الكاروتين مقارنة مع الحيوانات المغذاة على علف مركز وهناك تغيرات في محتوى الفيتامين بسبب التباينات في العلف وهناك اختلافات بين نوعية العلف في فصول السنة فأن حليب الصيف يحتوي حوالى 15 ضعف مقارنة الى محتواه في فصل الشتاء.

جدول (173) محتوى تأثير فصل السنة على محتوى الكاروتين في الحليب(ميكروغرام\غم).

الفترة الزمنية	كاروتين	الفترة الزمنية	كاروتين
تموز – أيلول	9.2 – 10.5	آذار – نيسان	1.5
كانون أول – كانون ثاني	3.3 - 6.6	الشتاء	3.7
آب - أيلول	5	الصيف	3.9

6. **موسم الحلب:** محتوى الكاروتين في اللبأ اكثر من الحليب الاعتيادي حيث يكون محتوى الكاروتين في اليوم الأول بعد الولادة هو 45,7 ميكروغرام\غم دهن الذي ينخفض إلى 18,5ميكروغرام\غم في اليوم الثاني بعد الولادة ويصل إلى 7,3 ميكروغرام\غم دهن في اليوم الثالث بعد الولادة ويستمر الانخفاض في محتوى الكاروتين حتى يصل إلى المستوى الاعتيادي مع تقدم مرحلة الحلب.
7. **المعاملة الحرارية:** البسترة تسبب فقد يصل إلى 20% من الكاروتين والفيتامين بينما التعقيم يسبب تحطيم من 30 الى 100% من الفيتامين فالبسترة والتبخير في صناعة الحليب المكثف تسبب فقد 20% من الفيتامين فالتسخين الطويل للحليب او الزبد بدرجة حرارة عالية وبوجود الهواء ناتج عن انخفاض في نشاط الفيتامين وصناعة السمنة من دهن حليب الابقار تسبب فقد في الفيتامين والكاروتين يقدر 21-30%، صناعة الزبد تسبب فقد 6 –11% من فيتامين A .
8. **تأثير الضوء والإشعاع:** يحصل فقد حوالي 2% من الفيتامين والكاروتين عندما يتعرض الحليب لضوء الشمس لمدة 8 ساعات كما يحصل فقد 15 –20% من الكاروتين عند خزن الدهن في الظلام على درجة 5 م لمدة 4-7 اشهر يسبب انخفاض من 60 الى 70% من الفيتامين ومن 15- الى 20% من الكاروتين، تعريض الحليب الكامل للتقليب بوجود الهواء ثم الإشعاع لمدة 3 ساعات يسبب فقد 11-13% من الكاروتين واستعماله أشعة كاما الذي تسبب فقد 45% من الكاروتين وتعريض الحليب الى 1 ميكاراد يسبب تحطيم 64% من الفيتامين و 68% من الكاروتين.
9. **العلاقة بين فيتامين A وفيتامين E:** تحدث تغيرات فصلية في محتوى الفيتامين في الحليب والزبد وهذه النغيرات لاعلاقة لها بالكاروتين في العلف الاخضر، بل لها علاقة مع مرحلة نضج النبات والفروقات في كمية وطبيعة اللبيدات الموجودة في في العلف الاخضر ودعم العلف بالكاروتين لا يزيد من محتوى الفيتامين الا ان دعم العلف بالتوكوفيرولات يزيد من محتوى الفيتامين.
10. **مرض التهاب الضرع:** يرتفع محتوى الفيتامين والكاروتين الى الضعف في حالة الاصابة بمرض التهاب الضرع.
11. **الهرمونات:** تناول هرمون thyroprotein ليس له تأثير على الفيتامين والكاروتين في الحليب الا انه تحدث زيادة عند تناول الثايروكسين، حقن thiouracil له تاثير عكسي بينما المعاملة مع هرمونات الغدة النخامية الامامية يزيد محتوى الفيتامين الكحولي والمؤستر في الحليب وسبب التاثير هو تحرير عكسي للفيتامين من الكبد او تحويل الكاروتين الى فيتامين في المنخاط المعوي.

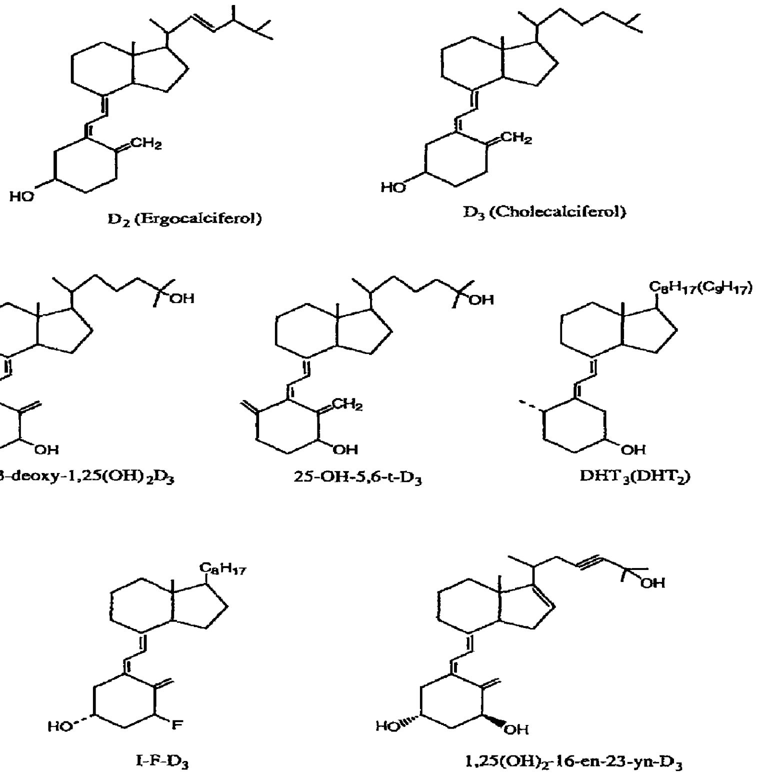
12. **الارتباط مع الدهن:** تركيز الكاروتينويدات في الزبد الذي يحصل عليه بواسطة الخض هو اقل من المتوقع محتوى الدهن، فأن 93– 100% من الفيتامين يذهب الى الزبد، 2-4% في الحليب الفرز و0,4 – 1% في الحليب الخض بينما تتوزع الكاروتينويدات من 89 – 94% في الزبد،10-14% في الحليب الفرز و0,8 الى 2% في الحليب الخض.
13. **علاقة الكاروتينويدات والفيتامين مع الطعم غير المرغوب:** اكسدة دهن الحليب يعطي طعم شحمي، معدني او تطور الطعم السمكي مع تحطيم للفيتامين وللكاروتين تأثير مضاد للاكسدة عندما يحفظ بدرجة حرارو 14م لمدة 13 يوم في الضوء و19 يوم في الظلام وتختلف درجة الحماية مع تركيز الكاروتين.
14. **المعاملة الكيمياوية:** معاملة الحليب مع بيروكسيد الهيدروجين بتركيز 0,05 – 0,5% لتحديد نمو البكتريا ليس له تأثير على الفيتامين.
15. **الخزن:** خزن الحليب المعقم في الظلام بدرجة حرارة الغرفة لمدة 6 أشهر ناتج عن عدم انخفاض في الفيتامين أو الكاروتين حيث يكون الفيتامين ثابت في الحليب المعقم المخزون في الظلام لمدة 6 أشهر بدرجة حرارة 4م او 20م وفي درجة 38م يحصل فقد 27% و48% من نشاط الفيتامين خلال 2 و6 أسابيع بينما تكون الكاروتينويدات ثابتة تحت تأثير تلك الظروف.

فيتامين D

الصيغة الجزيئية والتركيب الكيمياوي: كيمياويا هناك عدد من المركبات الذي تملك نشاط الفيتامين وهي مركبات متشابهه في التركيب الكيمياوي الذي يمكن تكوينها بواسطة اشعاع بعض الستيرويدات المولدة للفيتامين والذي يتميز بوجود اصرتين مزدوجتين في نفس الموقع من النظام الحلقي وتحويل مولدات الفيتامين الى فيتامين فعال بواسطة الاشعة فوق البنفسجية الذي تتضمن تشقق الحلقة الثالثة في النظام الستيرويدي الا ان من اهم هذه المركبات هي ergocalciferol,D_2, cholecalciferol,D_3، فأن D_2 او ما يعرف ergocalciferol الذي يحصل عليه من تأثير الاشعة فوق البنفسجية على الاركوستيرول وهو ذو صيغة جزيئية $C_{28}H_{44}O$ ويتركب كيمياويا من تركيب حلقي مع سلسلة جانبية والذي يملك اربع اواصر مزدوجة وهو ذات نشاط ضوئي وينصهر بدرجة 115-117م بينما D_3 أو ما يعرف cholecalciferol الذي يحصل عليه من تأثير الاشعة فوق البنفسجية على 7-dehydrocholesterol في الجلد وهو ذو صيغة جزيئية $C_{27}H_{44}O$ ويتركب كيمياويا من تركيب حلقي مع سلسلة جانبية(الشكل-

75) ويملك ثلاث اواصر مزدوجة والذي يتولد في جسم الانسان بواسطة الاشعة فوق البنفسجية من 7-dehydrocholesterol والذي ينصهر بدرجة 82 –83 م وذات طيف امتصاص 262 نانوميتر، ergocalciferol,D_2 اقل نشاط من cholecalciferol,D_3.

أشكال الفيتامين: يحتوي الحليب على D_2 ، D_3، الكالسي فيرولات أو ما يطلق عليها فيتامين D الذي تتكون من المولدات الستيرويدية مثل 7-dehydrocholesterol ,ergosterol عند التعرض لاشعة الشمس، الشكل الرئيسي من الفيتامين في حليب الابقار والام هو 25-hydroxy D_3 وهو مسؤول عن معظم الفيتامين في مصل الدم، الاشعة فوق البنفسجية تسبب تحويل ضوئي لتلك المركبات الى tachysterol و lumisterol أو يتحول الى D_3، بدرجة حرارة الجسم يحتاج حوالي 28 ساعة لتحويل 50% من D_3 الابتدائي الى D_3 وانتاج D_3 في الجلد يحتاج عدة ايام ويمكن الحصول على D_3 من الغذاء وهو يخزن في مخازن الدهن المختلفة في الجسم وعندما يضاف له هيدروكسيل يصبح فعال كليا حيث يتم نقل D_3 بواسطة بروتين ناقل معين من خلال الدورة الدموية الى الكبد حيث يعمل 25-hydroxylase على تحويل فيتامين D_3 الى 25-hydroxy D_3 الذي يتحول الى 1,25-hydroxyD_2 بواسطة 1-hydroxlase في الكلى او اضافة هيدروكسيل الى 25-hydroxyD_3 في الموقع 24 لتكوين 24,25-dihydroxy D_3.



الشكل (70) اشكال فيتامين D

هناك اشكال كيمياوية مختلفة من الفيتامين تقدر 37 مركبا وسطيا من الستيرولات الذي لها فعالية الفيتامين ومن اكثر الاشكال الكيمياوية اهمية حيوية 3,25-dihydroxy D_3,24,25-dihydroxy D_3,1,25-dihydroxy D_3 الا ان اكثرها فعالية حيوية هو 1,25-dihydroxyD_3، D_2 او ما يطلق عليه ergocalciferol الذي يتكون من تحويل الضوئي للارگوستيرول وهو الستيرول الموجود في بعض الفطريات والخمائر ويختلف عن الكولسترول بوجود مجموعة اضافية في ذرة الكربون 24 واصرة اضافية بين 22 و 23 ويستعمل الارگوستيرول كعامل علاجي، وجميع اشكال الفيتامين لها نفس النواة الا انها تختلف فقط في تركيب السلسلة الجانبية (الشكل –75) والسلسلة الجانبية لها تاثير على النشاط الحيوي والفسيولوجي.

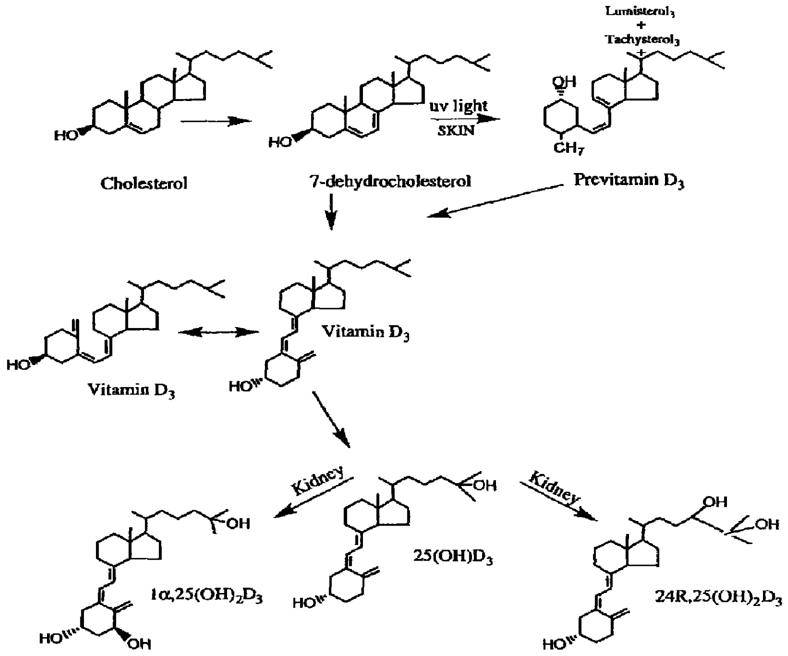
تركيب مركبات الفيتامين: يحصل تحويل مولدات الفيتامين الى الفيتامين بواسطة الاشعة فوق البنفسجية ذات الطول الموجي 265 -300 نانوميتر حيث يحصل تحويل الاركوستيرول الى فيتامين D_2 بواسطة فتح الحلقة الثانية من الستيرول بسبب فعل الاشعة فوق البنفسجية (الشكل- 76) كما ان تعرضها للاشعة فوق البنفسجية يمكن ان تتحول الى منتجات غير فعاله او سامة مثل supersterol,toxisterol، في الانسان فأن 7-dehydrocholesterol أو ما يعرف D_3 الذي يحصل عليه من الغذاء او من تخليقها من الكولسترول الموجود في الجلد او الجدار المعوي حيث يتحول 7-dehydrocholesterol الى pre-cholecalciferol الذي تتحول الى cholecalciferol بواسطة الاشعة فوق البنفسجية، Cholecalciferol لا يملك وظائف الفيتامين D مباشرة بل تتغير الى مشتقات فعاله مثل:

25-hydroxy cholecalciferol 1,25-dihydroxy cholecalciferol

24,25-dihydroxy cholecalciferol 21,25-dihydroxy cholecalciferol

1,24,25trihydroxy cholecalciferol

حيث تحصل اضافة هيدروكسيل في الكبد الى cholecalciferol بوجود 25-hydroxy cholecalciferol وهذا المركب ينقل بواسطة الدم الى الكبد الذي يتحول بفعل نشاط 25-hydroxy cholecalciferol–1-hydroxylase الى 1,25-dihydroxy cholecalciferol بوجود Mg^{+2}, NADPH واوكسجين جزيئي ثم تحويل25-hydroxycholecalciferol الى1,25-dihydroxycholecalciferol في الكبد بوجود parathormone,Ca^{+2} او تكوين 21,25-dihydroxycholecalciferol في الكبد بوجود هرمون calcitonin الذي يزيد من تحويل 25-hydroxy cholecalciferol الى 24,25-dihydroxy cholecalciferol, يمكن اضافة مجموعة هيدروكسيل اضافية الى المركب السابق لتكوين 1,24,25-trihydroxy cholecalciferol وعند تعريض جسم الحيوان لاشعة الشمس يحصل تكوين فيتامين D_3 من 7-dehydrocholesterol حيث تنتقل تلك المركبات الى الغدة اللبنية الذي تفرز مع الحليب.



الشكل (76) تخليق مشتقات فيتامين D.

محتوى الفيتامين: تركيز الفيتامين في حليب الابقار منخفض (0.09 ملغم\100 غم) ومحتوى الفيتامين في الحليب ومنتجاته يكون منخفض بالنسبة للاحتياجات اليومية (جدول-174)، يحدث معظم الفيتامين في حليب الام بشكل مركب ذائب في الماء هو sulphate vitamin D- بتركيز 50 ميكروغرام\لتر وهو يوجد في الشرش، الحليب ومنتجاته تعزى الى 5-20% من الفيتامين ويحتوي الحليب حوالي 0.03 ميكروغرام\100 غم ولتر من الحليب يوميا يجهز 10- 20% من المتطلبات اليومية I.U vitamin D =nmoles calciferol x 16

كمية الفيتامين في الحليب قليلة لذلك يفضل دعم الحليب بواسطة الفيتامين ويمكن زيادة كميته في الحليب بالطرق التالية هي تغذية الحيوان على مواد غنية بالفيتامين، اشعاع الحليب، اضافة مواد مركزة من الفيتامين مباشرة الى الحليب، وتعتمد كمية الفيتامين في الحليب على كمية ونوعية الفيتامين في الغذاء ومقدار اشعة الشمس الذي يتعرض لها الجسم.

جدول (174) محتوى النيتامين في الحليب ومشتقاته(ميكروغرام \ لتر او كغم).

المنتوج	المحتوى	المنتوج	المحتوى
حليب سائل كامل	0.8 - 1.0	حليب مبخر	10
قشطة	10	حليب مكثف	10
زبد	10		

العوامل المؤثرة على محتوى الفيتامين

1. **الاجناس:** يختلف محتوى الفيتامين في الحليب مع اختلاف الاجناس (جدول- 175) ومحتوى الفيتامين في حليب الام اكثر من الاجناس الاخرى ويعزى ذلك الى ارتفاع محتوى الدهن في حليب الام ويختلف تركيز مكونات الفيتامين مع اختلاف الاجناس.
2. **السلالات:** يحتوي حليب الجرنسي اكثر فيتامين من حليب الشورت هورن أو حليب الهولشتاين وحليب الجرسي اكثر فيتامين من حليب الهولستاين، بعض الفروقات لها علاقة مع محتوى الدهن في الحليب.
3. **موسم الحلب:** معدل محتوى الفيتامين في اللبأ 3-10 أضعاف محتواه في الحليب الاعتيادي الذي يبدأ في الانخفاض التدريجي الى القيم العادية بعد 4-5 ايام بعد الولادة.

جدول (175) محتوى الفيتامين في حليب الاجناس المختلفة.

الجنس	المحتوى	الجنس	المحتوى
ابقار	25 - 40	انسان	15 - 50
ماعز	23	فأر	5

4. **تأثير ضوء الشمس والاشعة فوق البنفسجية:** تعتمد كمية الفيتامين في الحليب على كميته في الغذاء ومقدار اشعة الشمس الذي يتعرض لها الحيوان ويصل أعلى تركيز للفيتامين صيفا وأقله شتاءاً أي ان الكمية اثناء الصيف من 2 –9 مرات اكثر من الشتاء ويكون معدل محتوى الفيتامين حوالي13 و13,5 وحدة دولية في حليب الشتاء والصيف على التوالي وهذه الكمية تكون منخفضة بالنسبة للاحتياجات اليومية وهي 400 وحدة دولية في اليوم الواحد بينما يحتوي الزبد كميات قليلة من الفيتامين بين الحليب الطازج لمدة 30 شهرا على درجة 17,8م أو الحليب المكثف المعرض للاشعاع لمدة 2-3 سنوات لا يحصل فيها فقد أو قد يحصل فقد قليل.

5. **تأثير المعاملات الحرارية:** لا يتأثر الفيتامين بالبسترة، الغليان، التعقيم أو المعاملة ببيروكسيد الهيدروجين خزن الحليب السائل لمدة 30 يوما بدرجة − 17,8م الحليب المبخر المشعع لمدة 2-3 سنوات.

الصفات الفيزياوية والكيمياوية: جميع مركبات الفيتامين تكون بلورية بيضاء، تذوب في المذيبات العضوية مثل الايثر والكلوروفورم، تكون ثابته تجاه الحرارة في الوسط المتعادل وتقاوم الاكسدة والاختزال الا ان تعرضها الى الضوء لفترة طويلة قد تسبب بعض التلف وتكون ذات استقطاب بيني غير ثابت فيما اذا تعرضت للهواء ويفضل خزنها في غاز خامل على درجة حراره منخفضة ويمكن وجود الفيتامين بشكل ذائب في الماء وهو فعال كمضاد للاكسدة وهو يهب هيدروجين من مجموعة الهيدروكسيل الفينولية على حلقة كرومانول الى الجذر الحر مما ينتج جذر الفيتامين غير الفعال وهو يحمي اللبيدات وخاصة الاحماض الدهنية عديدة عدم التشبع والاغشية في الجسم تجاه التلف بسبب الجذور الحرة.

نقص الفيتامين: النقص في الفيتامين يؤدي الى ضعف نمو العظام بسبب انخفاض مستويات الكالسيوم والفسفور غير العضوي في الدم مما يفشل ترسيب الكالسيوم والفسفور في الهيكل العظمي مما يؤدي ذلك الى مرض الكساح في الاطفال أو لين العظام osteomalaciae في الشباب، في حالة الكساح يحصل انخفاض في امتصاص الكالسيوم والفوسفات مما يؤدي الى فقد في كالسيوم العظام ومن ثم طراوتها وتشويهها اما في لين العظام يحصل بسبب انخفاض ترسيب الكالسيوم فيها، واعاقة النمو وشذوذ الهيكل العظمي.

المتطلبات اليومية: الاحتياجات اليومية من الفيتامين الذي يوصى بها للشباب هي 10 ميكروغرام\يوم أي ما يعادل 400 وحدة دولية\يوم بينما الطفل في عمر 7 سنوات يحتاج 2,5 ميكروغرام\يوم وتختلف تلك الكمية مع الجنس، العمر والجهد وتزداد من 500 الى 1500 وحدة دولية\يوم للنساء والحوامل والرضاعة.

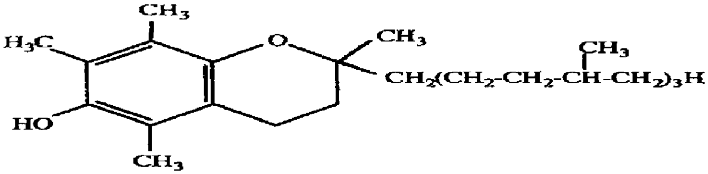
الوظيفة الفسيولوجية

1. يشجع، يحفز او يساعد في عملية امتصاص املاح الكالسيوم والفسفور من قبل الامعاء وترسيبها في العظام بشكل طبيعي فهو يديم كالسيوم البلازما بواسطة تحفيز امتصاصه من القناة المعوية وحجزه بواسطة الكلى او تحفيز نقله من العظام الى الدم.

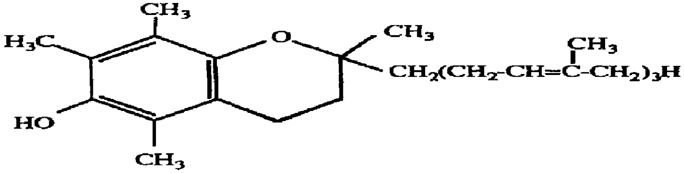
2. تنظيم ايض الكالسيوم.
3. يلعب دوراً مهماً واساسياً في تكوين العظام والاسنان لانه يزيد من امتصاص الكالسيوم والفسفور من مصادرها الغذائية في القناة الهضمية.
4. يساعد في نقل الكالسيوم في القناة الهضمية.
5. يعمل في ارتباط مع الفيتامينات الاخرى، الهرمونات والمواد الغذائية في اضافة المعادن الى العظام.
6. يلعب دوراً فسيولوجياً مهماً في الانسجة الاخرى في الجسم منها الدماغ والجهاز العصبي، العضلات، الغضاريف، البنكرياس، الجلد، اعضاء التكاثر والخلايا المناعية[2].

التوكوفيرولات

فيتامين E هو مجموعة من المركبات الذي تملك نشاط الفيتامين وهي تملك نويات chromanol مع سلسلة جانبية تحتوي او لا تحتوي اواصر مزدوجة تعرف tocopherols وهي مركبات من dihydroxy benzo-γ-pyrane أو ما تعرف 6-chromanol الذي تحتوي سلسلة جانبية مؤلفة من 16 ذرة كربون بينما tocotrienols هي المركبات الذي تحتوي في السلسلة الجانبية على ثلاث اواصر مزدوجة (الشكل – 77).



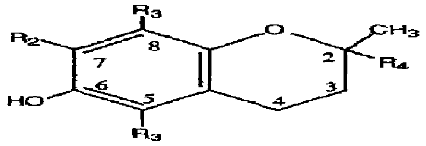
α-Tocopherol (5, 7, 8 Trimethyltocol)



α -Tocotrienol (5, 7, 8 Trimethyltrienol)

الشكل (77) تركيب التوكوفيرولات والتوكوثلاثي اينولات.

اشكال الفيتامين: هناك8 اشكال مختلفة الذي تملك نشاط واربعة منها مشتقات tocopherol هي الفا α، بيتا β، كاما γ، دلتا δ بينما الاربعة منها هي tocotrienol منها زيتاε، ابسيلون ζ و ايتا η، جميع المشتقات هي6-chromanol الا ان الفا هو الاكثر شيوعا وفعالية حيث أن ألفا- توكوفيرول فيه R_1,R_2,R_3 هي CH_3- بينما في بيتا- توكوفيرول الذي فيه R_1,R_3 هي CH_3- في حين تكون R_2 هي H، في حين يكون كاما – توكوفيرول فيهR_1, R_2 هي CH_3- بينماR_3 هي H، دلتا – توكوفيرول فيهR_1 هي-CH_3 بينماR_2,R_3 هيH أما آيتا – توكوفيرول فيه R_2 هي CH_3- بينماR_1,R_3 هي H في حين يكون زيتا – توكوفيرول فيهR_2,R_3 هي-CH_3 بينما R_1 هي H له القدرة على تكوين استرات بسبب وجود مجموعة الهيدروكسيل الكحولية (الشكل-78) وهذه الاشكال تختلف



$R_1R_2R_3 = CH_3$ or H

$R_4 = CH_2(CH_2CH_2CH(CH_3)CH_2)_3H$ (Tocols)

or

$CH_2(CH_2CH = C(CH_3) — CH_2)_3H$ (Tocotrienols)

α-Tocol or Tocotrienol have $R_1,R_2,R_3 = CH_3$

β-Tocol or Tocotrienol have $R_1,R_3 = CH_3$; R = H

γ-Tocol or Tocotrienol have $R_2,R_3 = CH_3$; R_1 = H

δ-Tocol or Tocotrienol have $R_3 = CH_3$; R_1R_2 = H

ε-Tocol or Tocotrienol have $R_1 = CH_3$; R_2,R_3 = H

ζ—Tocol or Tocotrienol have $R_1,R_2 = CH_3$; R_3 = H

η—Tocol or Tocotrienol have $R_2 = CH_3$; R_1,R_3 = H

الشكل (78) المركبات الذي تملك نشاط فيتامين E.

عن التوكوفيرولات في امتلاكها ثلاث اواصر مزدوجة في السلسلة الجانبية للهيدروكربون وتختلف التوكوفيرولات و tocotrienols عن بعضها البعض الآخر في موقع وعدد مجاميع المثيل على حلقة benzo لنوية chromanol وكذلك

تختلف tocopherols عن tocotrienols في السلسلة الجانبية ويختلف النشاط الحيوي لها مع التركيب البنائي لها حيث يوجد هناك الشكل D, L والنشاط الحيوي للشكل D على من الشكل L ويعبر عن نشاط الفيتامين مليمكافئ وان واحد ملي مكافئ من الفيتامين يكافئ نشاط 1 ملغم من الفا – توكوفيرول والنشاط الحيوي للاشكال بيتا، كاما توكوفيرول والفا توكوثلاثي اينول هو 50، 10 و 33% من الفا توكوفيرول على التوالي كما ان كل التوكوفيرولات والتوكوترااينولات الثلاثية ماعدا الفا توكوفيرول تملك نشاط حيوي منخفض يتراوح ما بين 1- 50% من نشاط الفا توكوفيرول ويوجد الفيتامين في حليب الابقار بشكل الفا توكوفيرول وهو الشكل الرئيسي ثم يليه كاما توكوفيرول بينما في حليب الام 75% يحدث بشكل الفا و 10-20% بشكل كاما مع كميات قليلة من الاشكال الاخرى مع وجود كميات من كاما – توكواينولات ثلاثية.

الصفات الفيزياوية والكيمياوية: يوجد الفيتامين على شكل سائل دهني لزج ذو لون اصفر فاتح، لا يذوب في الماء، الا انه يذوب في الدهون والزيوت ويكون ذائب في مذيبات الدهون مثل الكلوروفورم، اسيتون، ايثر ولا يتلف بفعل الحوامض والقواعد وثابت نسبيا تجاه الحرارة اقل من 100م ويتحطم بدرجة الحرارة العالية ويحصل فقده عند الاكسدة خلال عمليات التصنيع ويزداد الفقد بالاكسدة عند التعرض للضوء، الحرارة او الاس الهيدروجيني القلوي ويحفز بواسطة وجود مولدات الاكسدة مثل lipoxygenase أو العناصر النادرة مثل الحديد والنحاس ويزداد انتاج الجذور الحرة بوجود مولدات الاكسدة والذي تعجل من الاكسدة غير انه يتاكسد في حالة وجود الاوكسجين ويتاكسد عند وجود عوامل مساعدة للاكسدة مثل املاح الحديديك ويتلف عند تعرضه للاشعة فوق البنفسجية وتكوين استرات بسبب وجود المجموعة الهيدروكسيلية الكحولية مما تسلك صفات مانعة للاكسدة وذات انحراف يميني ويملك امتصاص 292 نانوميتر في الايثانول.

الوظيفة الفسيولوجية

1. يمنع العقم ويساعد في ادامة التكاثر الاعتيادي.
2. يعمل كمانع للاكسدة في الدهون بسبب تفاعله مع الاوكسجين وممكن ان يكون مولد للاكسدة في غلاق حبيبة الدهن لانه يحمي فيتامين A والكاروتينويدات من التلف الاوكسيدي في القناة المعدية كما يحمي الاحماض الدهنية غير المشبعة لدهن الحليب من الاكسدة بسبب منع تكوين بيروكسيدات للاحماض الدهنية الذي تلعب دوراً مهماً في تحلل الدم hemolysis.

3. تساعد في ايض الاحماض النووية.
4. تحفيز انتاج الهرمونات.
5. يمنع تأثيرات الاوكسجين، بيروكسيد الهيدروجين وثاني اوكسيد النتروجين على الدهون.
6. يساعد على ثبات الاحماض الامينية الحاوية على الكبريت.
7. تلعب دوراً مهماً في نقل الالكترون منDPN، السكسينات والسايتوكرومات.

محتوى الفيتامين: يحتوي الحليب على كميات قليلة من الفيتامين 0,98 ملغم\لتر من الحليب وهو مرتبط مع محتوى الدهن وتختلف الكمية مع نوع المنتوج (جدول – 176) ومحتوى الفيتامين في حليب الام هو ضعف محتواة في حليب الابقار ويحتوي حليب ولبأ الام تركيز مرتفع0,3 و 1,3 ملغم \100 غم على التوالي وتحتوي معظم منتجات الالبان مستويات منخفضة من الفيتامين لذلك لا تكون مصدر مهم للفيتامين ومحتوى الفيتامين مرتفع في منتجات الالبان المدعمة الدهون النباتية مثل بعض انواع الايس كريم، القشطة التقليدية، الحليب الفرز المجفف المدعم بالدهن ويزداد محتواه في منتجات الالبان مع ارتفاع محتوى الدهن فيها.

المتطلبات اليومية: المتطلبات اليومية للفيتامين هي من 5 – 30 ملغم\يوم وتزداد مع زيادة استهلاك الاحماض الدهنية غير المشبعة حيث ان معدل الاحتياجات اليومية من الفيتامين للاطفال الرضع هو من 5-6 ملغم\يوم وللشباب 10 ملغم\يوم بينما للاشخاص البالغين تصل الى 30 ملغم\يوم وتزداد الكمية بالنسبة الى الرضع والحوامل ويعزى الحليب ومنتجاته الى 10% من الفيتامين.

جدول (176) محتوى الفيتامين في الحليب ومنتجاته (ملغم \ لتر او كغم).

المنتوج	المحتوى	المنتوج	المحتوى	المنتوج	المحتوى
حليب سائل كامل	3.3	يوغارت	1.8	جبن ايدام	3.1
حليب مبخر كامل	2.6	قشطة	15.0	جبن روكفورت	6.5
حليب مجفف كامل	7.5	زبد	21.0	جبن كاممبرت	3.0
حليب فرز مجفف	4.8	ايس كريم	3.0	جبن ازرق	6.0
حليب مكثف كامل	3.0	جبن جدر	10.0	جبن كوتج	2.4

العوامل المؤثرة على محتوى الفيتامين

1. **السلالات:** محتوى الفيتامين من سلالات مختلفة من الابقار يتراوح من0,87-1ملغم\لتر من الحليب.
2. **الاجناس:** يختلف محتوى الفيتامين مع اختلاف الاجناس (جدول -177).
3. **موسم الحلب:** تكون محتويات الفيتامين في اللبأ اكثر من كميته في الحليب الاعتيادي وتصل اعلى كمية بعد الولادة ثم يقل التركيز بعد ذلك الى المستوى الاعتيادي في اليوم الثامن بعد الولادة ثم يحصل نقص تدريجي خلال موسم الحلب وتقل كميته في بلازما الدم عند حلول موعد الولادة وتعزى الزيادة في محتوى الفيتامين في اللبأ الى زيادة كمية الكلوبيولينات للبلازما.
4. **فصل السنة:** تركيز الفيتامين في حليب الابقار يخضع لتغيرات فصلية حيث يصل تركيز الفيتامين في شهر نيسان الى اقصى مستوى 27-35ملغم\كغم واقل محتوى في ايلول9-19ملغم\كغم.
5. **التغذية:** تغذية الحيوانات على اغذية تحتوي الفا توكوفيرول تؤدي الى زيادة كميته في الحليب بحدود0,98 ملغم\لتر من الحليب أي ان الغذاء يسبب تباينات كبيرة في محتواه.
6. **عمليات التصنيع المختلفة:** لا تؤثر المعاملات المختلفة للحليب ومنتجاته مثل بسترة الحليب، صناعة الزبد، صناعة الحليب المركز، المجفف والمكثف على فقد الفيتامين بينما يحصل فقد في الفيتامين يصل الى 40-70% اثناء عمليات التعقيم العادية و50% في عملية فوق التعقيمhyperization ولا يؤدي خزن الحليب المركز اكثر من 4 سنوات على درجة 10-15م الى أي تغير في محتوى الفيتامين في الحليب ويحصل فقد 10-16% من الفيتامين عند خزن السمنة لمدة ستة اشهر ولا يسبب تعرض الحليب لمدة شهر الى الاوكسجين تحت ضغط الى أي تغير في محتوى الفيتامين، الخزن للحليب الكامل لمدة 35 ساعة بوجود النحاس بسبب فقد 30% من الفيتامين ويحصل فقد 43% من الفيتامين عند خزن الحليب في الضوء لمدة 4 ايام.

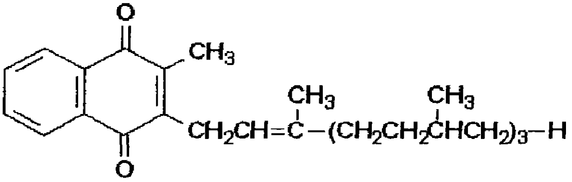
جدول (177) محتوى الفيتامين في حليب الاجناس المختلفة (ملغم \ كغم او لتر).

الجنس	المحتوى	الجنس	المحتوى
ابقار	1.1	انسان	4.2
ماعز	0.8	فأر	3.0

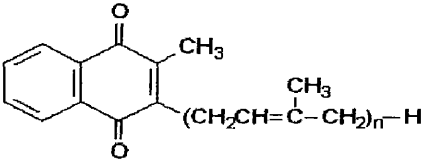
فيتامين كي Vitamin K

يظهر نشاط الفيتامين في عدد من مجموعة مركبات أو نشاط حيوي متشابهه الا انها تختلف في التركيب ويعتبر وجود حلقة الكوينون في الفيتامين مهما للنشاط الحيوي ويعتبر الميناديون menadione ذو الصيغة الجزيئية $C_{11}H_8O_2$ المكون من تركيب كيمياوي هو methyl naphthoquinone مع سلسلة جانبية في الموقع الثالث وهو يوجد في الطبيعة في شكلين هما الشكل phylloquinone,vitamin k الذي يحدث فقط في النباتات ويكون ذو صيغة جزيئية $C_{31}H_{46}O_2$ وذات تركيب كيمياوي مؤلف من 2-methyl-3-phytyl-1,4-naphthoquinone وهو يملك جذر phytyl في الموقع الثالث من حلقة quinoid بدلا من الهيدروجين وهو شكل كثر الوجود يختلف عن الميناديون في السلسلة الجانبية من phytyl وهو يعرف ايضا mephyton بينما k2 menaquinones (vitamin وهو مجموعة من المركبات مع سلسلة جانبية مكونه من 1 او 14 وحدة ايزوبرين يوجد في الطبيعة والذي تتصل به سلسلة جانبية من farnesylgeranylgeranyl وهو يعرف ايضا menaquinone أو farnoquinone وهو مركب ذو صيغة جزيئية هي $C_{41}H_{56}O_2$ الذي يتألف من تركيب كيمياوي هو 2-methyl–S-difarnosyl-1,4-naphthoquinone وهي تخلق فقط بواسطة البكتريا والذي تستقر في القناة المعوية والذي تجهز فيتامين K اللازم للجسم المركب K_3 Vitamin medadione وهو مركب صناعي مع نشاط الفيتامين(الشكل –79) وهو يذوب في الماء ولا يكون فعال مالم يكون الوسط قلوي.

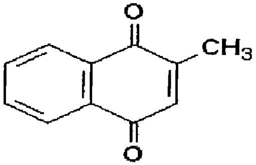
الصفات الفيزياوية والكيمياوية: تكون مركبات الفيتامين ذائبة في الدهون والزيوت وكذلك في المذيبات العضوية الا انها ليست ذائبة أو قد تذوب قليلا في الماء وهي ثابتة تجاه الحرارة، الاوكسجين والرطوبة، يتحلل بالقلوي ويتحطم عندما يتعرض للعوامل المؤكسدة، اقصى امتصاص يحدث في طول موجي 243, 249, 270,261 نانوميتر، فيتامين K_1 عبارة عن زيت اصفر ينصهر بدرجة –20 م اما الفيتامين K_2 والميناديون فهي عبارة عن مواد بلورية تنصهر عند درجة 53,5م -54,5 م، 106م على التوالي ويقل محتوى الفيتامين في الجسم عند تناول المضادات الحياتية الذي تقتل البكتريا المعوية.



vitamin K_1



vitamin K_2

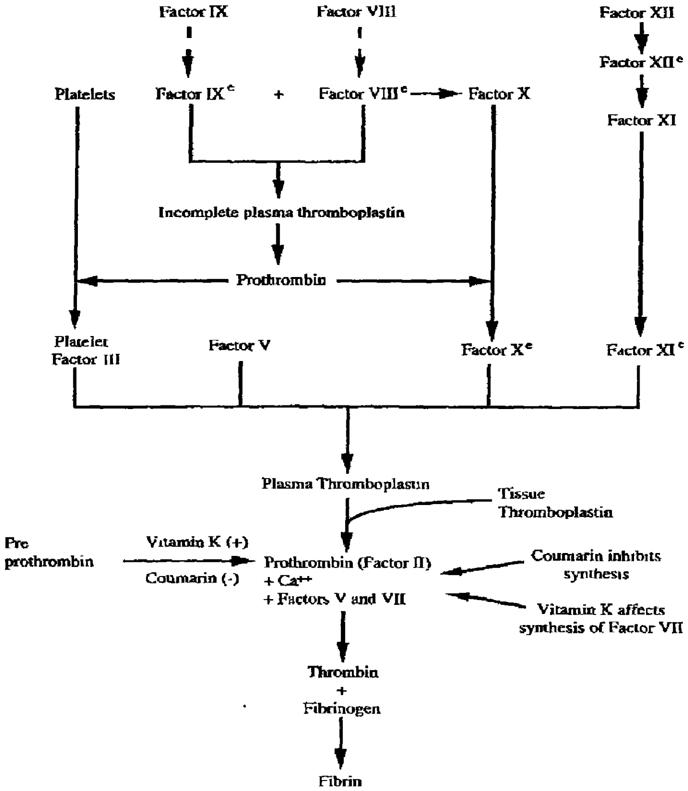


vitamin K_3

الشكل (79) اشكال الفيتامين

الوظيفة الفسيولوجية

1. يساعد في تنظيم والمحافظة على المستوى الطبيعي للبروثرومبين بالدم وهو مهم في تخثر الدم.
2. يحفز على تخثر الدم لانه يساعد في تركيب عوامل التخثر مثل البروثرومبين prothrombin,pro convertin,christmas,stuart factor حيث يرتبط الفيتامين مع عامل تخثر الدم في الكبد وهو البروثرومبين الذي يحتاج الى تركيب عوامل التخثر للبلازما وهي VII,IX,X (الشكل -80).
3. عامل مساعد في تفاعلات اضافة ثاني اوكسيد الكربون.
4. يعمل كمرافق أو مساعد انزيمي لنقل الالكترون.
5. يلعب دوراً هاماً في الاكسدة الفوسفوريلية.
6. أساسي في تخليق اربعة بروتينات منها prothrombin والبروتين osteocalcin في العظام.



الشكل (80) دور فيتامين K في تختر الدم.

نقص الفيتامين: يؤدي النقص في البروثرومبين الناتج عن نقص الفيتامين الى تاخير وقت تخثر الدم وحدوث subcutaneous وتأخير تخثر الدم الذي غالبا ما يحدث في الاطفال الرضع

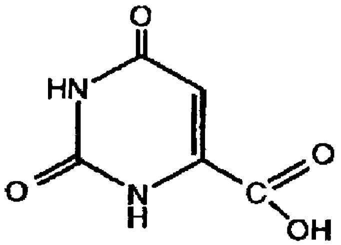
محتوى الفيتامين في الحليب ومنتجاته: يكون تركيز الفيتامين منخفض جدا في الحليب ومنتجاته ومحتوى الفيتامين في حليب الابقار 5 ميكروغرام \100 غم اكثر من حليب الام 2 ميكروغرام\100 غم بسبب انخفاض محتوى الفيتامين في حليب الام، فأن مستوى البروثرومبين منخفض جدا في الطفل الرضيع علما بأن المتطلبات اليومية للطفل الرضيع هي من1 –2 ملغم\يوم ومن 2-5 ملغم\يوم للام بينما متطلبات الشباب هي 1 ملغم\يوم ومحتوى حليب الابقار الكامل 0,4 – 1,8 ميكروغرام\100 غم.

تأثير عمليات التصنيع المختلفة: يكون الفقد قليل أو معدوماً خلال عمليات التصنيع المختلفة الا انه يتلف عند تعرض الحليب لاشعة الشمس والقواعد، تكون كمينه منخفضة في الحليب المبستر، الحليب الخض واضافة الميناديون الى الحليب الخام.

دور الفيتامين في تخثر الدم: يعجل تخثر الدم بواسطة تحويل fibrinogen الذائب الى fibrin غير الذائب بواسطة ثرومبين مشتق من الثرومبين الاولي بواسطة نشاط thromboplastin في البلازما أو الانسجة وهناك عدة عوامل تعجل من تلك العملية (الشكل –80) عند اضافة الكلوكوز الى البروثرومبين الاولي يحصل تكوين البروثرومبين الذي يفرز الى البلازما.

العوامل الأخرى

حامض الاوروتيك: حامض الاوروتيك او ما يسمى فيتامين B_{13} وهو مركب ناتج عن انحلال فيتامين B_{13} ويحتوي الحليب على 79 – 105 ميكروغرام \ لتر وهو ذو صيغة جزيئية هي $C_5H_4O_4N_2$ وذات تركيب كيمياوي حلقي ويحتوي الكيزين التجاري من 25-27 ميكروغرام\غم ويحتوي الحليب الفرز 580 ميكروغرام\غم ويحتوي الشرش المجفف الخالي من اللاكتوز على 2600 ميكروغرام\غم وتغير الغذاء من عليقة جافة الى عليقة خضراء يزيد من تركيز الفيتامين ومحتواه في اللبأ يعادل من 4-5 مرات من الكمية الموجودة في الحليب الاعتيادي



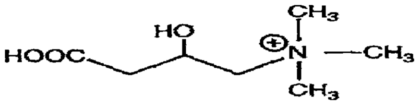
حامض الميفالونيك Mevalonic acid: يوجد في متقطرات فيتامين B_{13} من المتقطرات الذائبة وهو ذو صيغة جزيئية هي $C_6H_{12}O_4$ وتركيب كيمياوي مكون من تركيب حلقي والذي يدخل كمركب مباشر في تكوين الكولسترول، الكاروتينويدات، ubiquinoneو يستعمل لتكوين السكوالين بواسطة الخمائر.

CH_3

$HOOC\text{-}CH_2\text{-}C\text{-}CH_2\text{-}CH_2OH$

OH

الكارنتين: الكارنتين أو ما يعرف فيتامين BT والذي يعتبر الحليب الفرز والشرش المجفف من المصادر الجيدة له وهو يوجد متحد مع الفوسفولبيدات بشكل Phosphatidyl carnitine



المصادر

1. Cremin,F.M.& Power,,P(1985)in Developments in dairy chemistry-3:lactose and minor constituents ,ed P.F.Fox ,Elsevier Appl. Sci. Publ. ,London,p.337.
2. Fox,P.F. and McSweeney,P.L.H(1998) Dairy Chemistry and Biochemistry,Blackie Academic and professinal, London, pp.265- 294.
3. Whitney ,E.N. and Rollefes,S.R.(1996)Understanding Nutrition,West publishing ,St. Paul.
4. Williams,R.R. & Cline,J.K.(1936) J. Am. Chem. Soc. ,58:1504.
5. Jansen,,B.C. & Donath,E.F. (1926)Chem. Weekblad, 23:201.
6. Ford,J.E.;Gregory,M.E.&Thompson,S.Y.(1962) Proe.16th Inter. Dairy Cong.,Copenhagen, A:917.
7. Haddad ,G.S. & Loewenstein,M.,(1983) J.Dairy Sci. ,66: 1601.
8. Chanda,R.(1953).Biochem. J. ,54: 68.
9. Chanda,R. & Owen,E.C.(1952)Biochem.J. ,51: 404.
10. Halliday, N. & Deuel , H. J. (1941) Inter. Z. Vitaminforsch. ,30:41.
11. Nagasawa,T. & Tanahashi,T.(1959) Vitamins(Kyoto), 18:464.

12. Hartman,A.M. & Dryden,L.P.(1952)Arch. Biochem. Biophys. ,40:310.
13. Breslow,R.(1962) Ann. ,NY,Academic Sci.,98:445. Miller, G.S.; Sprague, J. M & Krampitz, L. O. (1962) Ann. N.Y.Acad.,Sci.,98:401.
14. Luecke,R.W. et al (1947) Arch. Biochem. ,13:277.
15. Macy ,H.G. & Kelly, H.J.(1961)in:Mammary Gland & its Secretion ,Vol.2 ,Kon ,S.K & Cowie,,A.T. (eds.),Acad. Press,New York,p.265-304.
16. Kon,S.K.&Mawson,,E.H.(1950)Med. Res.Coun. Spec. Rep. No.269 ,HMSO ,London.
17. Rao,R.V. & Basu,,K.P.(1951)Indian J.Dairy Sci. 4:21.
18. Causeret,J. (1977) Ann. Nut. Allimewnt,25:A313.
19. Gregory,M.E. & Mabbitt,L.A.(1961) J. Dairy Res. 28:293.
20. Bartlett,S. ;Henry,K.M. & & Kon,S.K.(1940) J.Dairy Res. ,11:22.
21. Holmes,A.D. ;Jones,C.P. & Wertz,,A.W. (1944) Am.J. Dis. Child. ,67:376.
22. Marsh,D.C. ;Pearson,P.B. & Rupel,I.W.(1947)J.Dairy Sci.,30:867.
23. Ford,J.E.;Gregory,M.E.&Thompson,S.Y.(1959) Ann. Rept. Nat. Inst. Res. Dairying ,Reading ,104.
24. Luck,H. & Schillinger,A.(1959)Z. lebensm. Utter. ,forsch,110:267.
25. Lee,J.G. ;Novak,A.F. & Liuzzo,J.A.(1961) J. Pharm. Sci. 50:741.
26. Tatsuki,K.(1953) J.Home Econ. (Tokyo),4:10.
27. Chapman,I.B. et al ,(1957) J.Dairy Res. 24:191.
28. Wagner, K.H.(1957)Fette,Seifen,Anstrichimittel,59:249.
29. Escudero,,A. et al ,(1943)Rev. Aso. Argentina dietol.,1:119.
30. Fragner,D.;Blattna,I. & Krumphanzlova,J.(1956) Proe. 14th Inter. Dairy Cong. ,Rome,1:89.
31. Hodson,A.Z. (1956) Food Techn. ,10:221.
32. Van Ecklen ,M. & Heijne,J.J.(1965)in: milk sterilization, Rome, p.33041.
33. Gregory,M.E. & Burton,H. (1965) J.Dairy Res. ,32:13.

34. Davido,R.B. & Gul' ko , L. (1957) Molochn. Prom., 18:43.
35. Lhuissier,M. & Biette,L.T. (1962)Ann. Techn. Agr. ,11:63.
36. Schlutz,F.W. & Knott,E.M.(1939)Proc. Soc. Expt. Biol. Med. ,40: 532.
37. Bohm,M. & Ramaswamy,S.S.(1960)Z.Lebensm.Unters. Forsch.,11:219.
38. Davido,R.B. ; Gul' ko,L. & Bekhova,E. (1962) Molochn. Prom.,23:19.
39. Sharp,P.F. et al,(1945)Proc. Inst. Food Techn. 54.
40. Henry,K.M.;Kon,S.K. & Gillam,A.E.(1939) J.Dairy Res. 10:114.
41. Vincent,O.(1961) J. Hyg. Epid. Micro. Immuno. (Prauge), 5:248.Plack,P.A.(1959) Brit. J. Nutr. ,13:111.
42. Nani,S.& Defranceschi,L.(1957)Arch. Vet. Ital.,8:17.
43. Bird,E.W. ;Patel,D.J. & Handwers,R.L.(1951)J.Dairy Sci.,34:484.
44. Kemmerer,A.R. et al (1946)Pro. Soc. Exp. Biol. Med.,63:309.
45. Chanda,R.(1952) Biochem. J. ,52:ii.
46. Houston , J.;Kon,S.K. & Thompson,S.Y. (1940) J.Dairy Res. 11:151,155.
47. Modi,V.V. ; Owen,E.C. & Darroch,R.A.(1959) J.Dairy Res. 26:277.
48. Funai,Y. (1955) J. Exp. Med. ,2:194. Anagama, Y. & Kusuga, Y.(1970)Res.Bull.Fac.Agri.GifuUniv. (Japan,29:247.
49. Anagama,Y.&Kusuga,Y.(1973)Res.Bull.Fac.Agri. Gifu Univ. Japan,34:387.
50. Modi,V.V. & Owen,E.C.(1956)Nature,178:1120.
51. Nagasawa,T. ;Kuzuya,Y & Shigeta,N.(1961) Res. Bull. Fac. Agr. Gifu Univ. ,14:231.
52. Swope,F.C. ;Brunner,J.R. & Vadehra,D.V. (1965)J.Dairy Sci. ,48:1707.
53. Manson,W. & Modi,V.V. (1957)Biochim. et Biophys. Acta ,, 24:423.
54. Dorn,H.W.(1953) Trans. Illinois state Academic Sci. ,46:73.

55. Leviton,A. & Pallansch,M.J. (1960)J.Dairy Sci.,43:1613.
56. Corran,H.S. & Green,D.E.(1938). Biochem.J. ,32:2231.
57. Nichols, B.L. & Nichols,V.N.(1983)Nutr. Abst. Rev. , 53: 259.
58. Wagner,A.F. & Folkers,K.(1964) Vitamins & Coenzymes ,InterSci. Publ. ,New York.
59. Sutton,J.S.;Warner,R.G. & Kaeser,H.E.(1947)J.Dairy Sci. ,30:927.
60. Van Landngham,A.H. et al (1949) J. Dairy Sci.,,32:720.
61. Nagasawa,T.;Kuzuya,Y& Shigeta,N.(1961) Japan ,J. Zootech. Sci. ,32:231
62. Gregory,M.E.; Ford,J.E. & Kon,S.K. (1958) J.Dairy Res. , 25:447.
63. Wilkinson,H.(1939) Analyst ,64:17.
64. Hoeflake,H.(1951) Univ. Amsterdam ,Thesis.
65. Gorner,F. & Uherova,R. (1980) Nahrung. ,24:373.
66. Bender,A.E.(1978)Food processing & Nutrition ,academic press,London.
67. Packard,V.S.(1982)In:Human milk & infant formula,, academic press ,NY, p.29
68. Sabry,Z.I.(&Guerrant,N.B.(1958)J.Dairy Sci.,41:925.
69. Brochu,E. ;Riel,R. & Vezina,C.(1959) Rech. Agron. No.3 ,Quebee.
70. Krehl.W.A. et al (1946) J.Biol. Chem. ,166:53.
71. NRC,(1980)Natinal Academy of Science ,Committee on food &nntrition ,recommended daily dietary allawances.
72. Gurr,M.I. (1981) J.Dairy Res. ,48:519.
73. Thomas,M.E. ;Kawamoto,J. & Sneed,S.M.(1979)am.J. Clin. Nut. 32:1679.
74. Nani,S. & Redaelli, G. (1958) Arch. Vet. Ital. ,9:391.
75. Ford,J.E. ;Gregory,M.E.& Kon,S.K.(1956)Proe.14th Inter. Dairy Cong. Rome,1:760.
76. Lawrence,J.M. ;Herrington,B.L. & Maynard,L.A. (1946) J.Nutr. ,32:73.
77. Nambudripad,V.K. ;Laxminarayana,H. & Iya ,K.K. (1952) Indian J. Dairy Sci. ,5:135.
78. Shahani,K.M. et al ,(1962)J.Dairy Sci.,45:833.
79. Davido,R.B. & Gul'ko , L.((1951) Molochn. Prom., 11:28.

80. Randoin,L. & Causeret,J. (1958)Lait ,38:43.
81. Ford,J.E. et al ,(1984) Arch. Dis. Child. ,58:367.
82. Ford ,J.E. et al (Arch. Dis. Child. ,58:367.
83. Frankel,E.N. ;Smith,I.M. & Jack,E.L.(1958)J.Dairy Sci.,41:483.
84. Ford,J.E.; Kon,S.K.&Thompson,S.Y.(1959) Proe. 15th Inter. Dairy Cong. London,,1:429.
85. Gregory,M.E. et al (1961) J.Dairy Res. ,28:177.
86. Nilson,K.M. ;Vakil,J.R. & Shahani,K.M.(1963)J.Dairy Sci.,46:602.
87. Ford,J.E.&Gregory,M.E.(1957) Ann.Rept.Nat.Inst.Res.Dairying ,Reading ,109.
88. Siegel,L. ,Melnick,D. & Oser,B.L.(1943) J. Biol. Chem. ,149:361.
89. Gregory,M.E.(1959). J.Dairy Res. 26:203.
90. Vanderslice,J.T. et al ,(1983) Am. J.Clin. Nutr. ,37:867.
91. Chanda,R. ;Clapham,H.M. & Owen, E. C. (1952) Biochem. J. ,52: xvii.
92. Karlin,R.(1960a)Inter.Z. Vitaminforsch., 30:259.
93. Karlin,R.(1960b)Ann. Nutr.Aliment,14:53.
94. Debrit,,F.P.(1952)Inter. Z. Vitamin forsch., 24:331.
95. Hellstrom,V. (1959) Var. Foda, 11:33.
96. Hellstrom,V. (1960) Inter. Z. Vitaminforsch., 30:323.
97. Causeret,J. ; Hugot,D. ;Goulas,C. ;Lhuissier,M. & Biette,E. (1962) Inter.Dairy Con. ,A:849.
98. Bernhart,F.W. et al (1960) Arch. Biochem. Biophys. ,88:267.
99. Karlin,R.&Garraz,M.(1961)Symp.Substanc.Entran.Aliment,6e, Madrid:165.
100. Ford,J.F. & Gregory,M.,E. (1958) Ann. Rep. Nat.Inst. Res,Dairing,Reading,104.
101. Song,,W.O. et al (1984)Am.J. Clin. Nutr. ,40:317.
102. Zook,E.0G. et al (1956) U.S. Dept. Agr. Handbook,97.
103. Blanc,,B. (1981)World Rev. Nutrition Diet ,36:1.
104. Gregory,M.E. & Thompson,S.Y. (1958) Ann. Rept. Nat. Inst. Res. Dairying ,Reading ,104.
105. Fox,P.F. and Flynn,A.(1992)Biological properties of milk proteins:in Advanced Dairy Chemistry ,Vol.I:

Proteins (ed. P.F.Fox), Elsevier Applied Scince ,London, pp. 255-284.
106.Cooperman ,J.M. et al ,(1982) Am. J. Clin. Nut.,36:576.
107.Ek,J. (1983) Am. J. Clin. Nut. ,38:929.
108.Salter,D.N. et al (1981) Biochem. J. 193:469.
109.Collins,R.A. et al,(1951) J.Nut. ,43:313.
110.Collins ,R.A. et al (1953). J.Dairy Sci.,36:24.
111.Reuck,A.V. & O'Conor,M. ,eds.(1961) The mechanism of action of the water –soluble vitamins.Lttle ,Brown & Co. Boston.
112.Garrow ,J.S. and James,W.P.T.(1993) Human Nutrition and Dietetics ,Churchill Livingstone,Edinburgh.
113.Hodson,A.Z.(1949) J.Nutr., 38:25.
114.Hand,D.B.&Sharp,P.F.(1941).Inter.Asso.MilkDealers,Assoc.Bull., 33:460.
115.Tobias, J.& Herreid, E.O.(1959) J.Dairy Sci. ,42:428.
116.Scott,K.J. et al,(1984)J.Dairy Res. ,51:37.
117.Mottar,J. & Naudts ,M. (1979) Lait ,59:476.
118.Kon ,S.K. & Watson,M.B. (1937) J.Dairy Sci.,24:41
119.Jandal,J.M. (1996) Indian J. Anim. Sci. ,66:1078-1081.
120.Nagasawa,T. ;Kuzuya,Y & Shigeta,N.(1959) Vitamins(Kyoto),16:676.
121.Maxa,,V. (1949) Proc. 13th Inter.Dairy Cong., Stockholm, 2:208.
122.Kirchgessner,M. ;Friesecke,H. & Koch,G. (1967) In: Nutrition & The composition of milk ,Grosby Lockwood ,London,pp.164-208.
123.Strecker,A.(1849)Ann. ,70:149.
124.Wurtz,A.(1868)Ann.,Suppl., 6:116,197.
125.Kahane,E. & Levy,J.(1945)Lait,,25:193
126.Alm,A. & Augustinsson,K. (1957) Acta Physio. Scan. ,39:203.
127.Cielens,E.(1954) Inst. Biokhim. Sb. ,2:136.
128.Hodson,A.Z. (1945) J.Nutr., 29:137.
129.Farfaletti-casali,P.L. & Cerutti,G.(1953)Ann. Sper. Agrar.(Rome),7:193.
130.Tsielens ,E.(1954)Biokhim.,Sb.,2:136.
131.Aaes-Jorgensen ,E. (1961).Physiol. Rev. ,41:1.
132.Hodgkin,D.C. et al ,(1939) J.Dairy Res. ,10:114.

133.Gregory,M.E.(1954)Brit. J. Nut. ,8:340.
134.Sandberg,D.P. ;Bergley,J.A. & Hall,C.A.(1981) Am. J. Clin. Nut.,34:1717.
135.Farquharson,J. & Adams,J.F.(1976) Brit. J. Nut. 36:127.
136.Ford,J.E.(1974) Brit. J. Nutr. ,31:243.
137.Kim,Y.P. et al (1965) J. Nutr. ,86:394.
138.Jensen, R.G.(1995) Handbook of milk composition, Academicpress San Diego.
139.DHSS(1970) Dept. Health Soc. Security ,HMSO,London.
140.Barker,H.A.(1962)Vitamin B12 and intrinsic factor, Eurp. Sympo., Stuttgart p.28.
141.Stadtman,T.C.(1962) J. Biol. Chem. ,237: PC2409.
142.Guerillot-Vinet, J. et al (1951) Compt. Rend. Acad. Agr. ,France,37:503.
143.Lengyel,P.;Mazumder,R.&Ochoa,S.(1960)Pro.Nat.Acad. Sci. U.S.,46:1312.
144.Stadtman,E.R. et al (1960) Biochem. Biophy. Res. Commun.,2:1.
145.Larrabee,A.R. et al (1963) J.Biol. Chem. ,238:1025.
146.Herbert,V.;Larrabee,A.R.& Buchanan,J.M.(1962)J.Clin. Invest. ,41:1134.
147.Herbert,V. & Zalusky,R.(1962) J.Clin. Invest. ,41:1263.
148.Luhby,A.L. & Cooperman,J.M.(1962) Lancet,11:1381.
149.Anthony ,W.B. ;Couch,J.R. ;Rupel,I.W. ;Henderson,M.B. & Brown ,C. (1951).J.Dairy Sci.,34:749.
150.Nambudripad,V.K.; Laxminabayana,H. & Iya, K. K. ((1956) Proe.14th Inter. Dairy Cong. ,Rome, 1:388.
151.Kon,S.K.(1959)Food Agr. Organ. ,U.N.
152.Kon,S.K.(1961)Feder. Proc. , 111:209.
153.Rasic,J. & Panic ,B.(1961) Archiv. Poljoprivredne Nauke I Tehniku,14:94.
154.Laganovskii,S. (1957) Latv. PSR Zina. Akad. Vestis, 7:81.
155.Neujahr,H.Y.; Jonasson,M.& Lundin,H.(1960) Milk Dairy Res. , Alnarp , Rep. No.59.
156.Ames,S.R. ;Swanson,W.J. & Harris ,P.L. (1957). Federation Proc., 16:145.
157.Murray,T.K. & Campbell,J.A. (1958) Pederation Pro. ,17:486.

158.McGillivray,W.A. & Gregory,M.E.(1962) J.Dairy Res. ,29:211.
159.Parkish D.B.;Wise,G.H. & Hughes,J.S. (1947) J. Biol. Chem. 167:673.
160.Spielman,A.A. et al (1947)J. Dairy Sci.,30:343.
161.Thompson,S.Y. & Ascarelli,1. (1957)Ann. Rept. Nat. Inst. Res. Dairying ,Reading ,100.
162.Thompson,S.Y. et al (1949) Pro.12th Inter. Dairy Cong. ,Stockholm,2:238.
163.Thompson,S.Y. & McGillivray,W.A.(1957) J.Dairy Res. 24:108.
164.Ames,S.R.;Swanson,W.J.&Harris,P.L.(1955).J.Am.Chem .Soc., 77:4134.
165.Robeson,C.D. et al ,(1955)J.Am. Chem. Soc. ,77:4111.
166.Johnson,B.C. & Wolf,G.(1940)Vitamins hormones,18:457.
167.Wolf,, G.& Johnson,B.C.(1960) Vitamins hormones, 18:439.
168.Dingle,J.T.(1961) Biochem. J. 79:509.
169.Luck,H. ; Dingle,J.T. & Fell,H.T.(1961) Biochem. J., 79: 500
170.Wald,G.(1960) Vitamins hormones,18:417.
171.Brown,P. & Wald,G.(1956).J.Biol. Chem. ,222:865.
172.Orth,A. & Kaufmann,W.(1957)Milchwirtsch. For schungsber., 9:241.
173.Gillam,A.E. et al (1933) Biochem. J. , 27: 878.
174.Gillam,A.E. & El-Ridi,M.S.((1937)Biochem. J. , 31:251.
175.Strain,H.HG.(1939) J. Biol. Chem.,127:191.
176.Hauge,S.M.((1942) Food Industry,14:48.
177.Zscheile F.P. et al (1944)Ind. En. Chem. Anal. Ed. ,16:190.
178.Gillam,A.E. & Heilbron,I.M.(1935) Biochem. J. , 29: 834.
179.Thompson,S.Y.&Kon,S.K.(1950) Proc. 8thCong. Inter. Ind. Agr. Brussels, 2:55.
180.Nash,H.A. & Zscheile,F.P.(1945) Arch. Biochem. ,7:305.
181.Harris,P.L. ;Swanson,W.J. & Hickman,K.C.(1947) J.Nutr. ,33:411.
182.Jenness,R. & Palmer,L.S. (1945) J.Dairy Sci.,28:473.

183.Kruisheer,C.I. & Herder,P.C.(1952)Nether. Milk Dairy J. ,6:109.
184.Lord,J.W.(1945) Biochem. J. ,39:372.
185.McDowell,A.K.. & McDowall,F.H.(1953 a) J.Dairy Res. ,20:76.
186.McDowell,A.K..& McDowall,F.H.(1953b) Proc. 13th Inter.Dairy Cong., The Hague,3:1362.
187.Reinart,A.& Nesbitt,J.M.(1956) Pro. 14th Inter. Dairy Cong. ,Rome, 1:934.
188.Moore,L.A. (1932) Biochem. J., 26:1.
189.Glover,J. ;Goodwin,T0.W. & Morton,B.A.(1947) Biochem. J. , 41: xiv.
190.Elliott,R.F. (1949) J.0Dairy Sci. ,32:711.
191.Stallcup,O.T. & Herman,H.A.(1950)Missouri Univ. Agr. Expt. Sta. Res.,Bull. 457.
192.Ganguly,J. (1960). Vitamins ,hormones,18:387.
193.Chanda,R. ;Clapham,H.M. & Owen, E.C. (1954) Biochem. J. ,56: 453.
194.McGillivray,W.A. & Gregory,M.E. (1957)N. Z. J. Sci. Techn. ,39A:878.
195.Sobel,A.E. ;Rosenberg, A. & Engel,E.(1952) J.Nutr. ,48:183.
196.Luce,E.M.(1924a) Biochem. J. ,18:716.
197.Luce,E.M.(1924b) Biochem. J. ,18:1279.
198.Chick,H. & Roscoe,M.H.(1926) Biochem.J. 20:632.
199.Garrett,O.F.&Bosshardt,D.K.(1944).NewJersey Agr.Exp.Sta.Bull. 710.
200.Shaw,A.O. et al (1937)J.Dairy Sci.,20:521.
201.Moore,L.A. (1939) Mich. State Univ. Agr. Exp. Sta. Quart.Bull.21:169.
202.Thompson,S.Y.(1959) Pro. 15th Inter. Dairy Cong. , London, 1:247.
203.Berl,S. & Peterson,W.H.(1943) J.Nutr. ,26:527.
204.Morgan,R.S. & Pritchard,H.(1937) Analyst , 62:354.
205.Barnicoat ,C.R. (1947).J.Dairy Res. ,15:80.
206.Dann,W.J.(1933) Biochem. J. ,27:1998.
207.McDowell,A.K.. ((1956)J.Dairy Res. 23:113.
208.Deco,M.(1939) Compt. Rend. Soc.,biol. ,130:819.
209.Scheunert,A. & Wagner,E.(1931)Biochem. Z.,236:29.

210.Patel,H.0S. & Patel,B.M.(1955) Indian J.Dairy Sci. ,32:458.
211.Krukovsky,V.N. ;Guthrie,E.S. & Whiting,F.(1948) J.Dairy Sci. ,31:961.
212.Hawke,J.C.(1963) J.Dairy Res. 4:67.
213.McDowall,F.H. & McGillivray,W.A.(1963a) J.Dairy Res. ,30:47.
214.McDowall,F.H. & McGillivray,W.A.(1963b) J.Dairy Res. ,30:59.
215.McDowall,F.H. ; McGillivray,W.A. & Hawke,,J.C.(1961)Nature,191:303.
216.Hibbs,J.W. & Krauss,W.E.(1946)J.Animal Sci. ,,5:401.
217.Hibbs,J.W. & Krauss,W.E.(1947)J.Animal Sci. ,,6:161.
218.Chanda ,R. ;Clapham,H.M. & Owen,E.C.(1955) Biochem. J. ,60:391.
219.Chanda,R. ;McNaught,M.D. & Owen, E.C. (1952) Biochem. J. ,51: 543Chanda,R. & Owen,E.C.(1952) J. Agr. Sci.,42: 403.
220.Henry,K.M.;Houston,J.;Kon,S.K.&Osborne,L.W.(1939)J. Dairy Res. 9:22.
221.Oste,R. ; Jagerstad,M. and Andersson,I. (1997) Vitamins in milk and milk producs,in Advanced Dairy Chemistry ,Vol. 3: Lactose ,Water ,Salts and vitamins (ed. P.F.Fox)Chapman and Hall , London,pp.347-402.
222.Teply,L.J.;Derse,PH. & Price,W.V.(1959)J.Dairy Sci., 41:593.
223.Kon,S.K. & Henry ,K.M. (1936) Biochem. J. ,30:776.
224.Bechtel,H.E. & Hoppert,C.A.(1936).J.Nutr. ,11:537.
225.Wallis,G.C.(1939) Proc. S. Dakota Acad. Sci,19:55.
226.Wallis,G.C.(1944) J. Dairy Sci. ,27:733.
227.Henry,K.M. & Kon,S.K.(1937)Biochem. J. 31:2199.
228.Niekerk,J. & Bliek,M.S.(1939)Acta Brevia Ned. Physio. Pharm. Micr., 9:29.
229.Weckel,K.G. et al (1943)Wisconson Univ..Agr. Expt. Sta. Res. Bull. ,461:37.
230.Escudero,,A. et al ,(1944)Rev. Aso. Argentina dietol.,2:201.
231.Weckel,K.G.(1941) J. Dairy Sci. ,24:445.

232.Luck,H. & Schillinger,A.(1958)Z. lebensm. Utter. ,forsch,107:512.
233.Brown,F.(1952) Biochem. J. ,51:237.
234.Narayanan ,K.M. & Anantakrishnan,C.P.(1960)Indian J.Dairy Sci.,13:20.
235.Kieferle,F.&Seuss,A.(1953)Pro.13th Inter.Dairy Cong. ,The Hague, 2:264.
236.Kieferle, F. ; Seuss, A. & Schrandy, E. (1953) Milchwissen. ,8:57.
237.Deuel,,H.J.(1951)Thelipids:their chem. & biochem.,Vol. 1Inte. Publ. NY.
238.Belitz,H.D.andGrosch,W.(1987)Food Chemistry ,Springer-Verlag , NewYork.
239.Department of Health (1991)Dietary Reference Values for Food Energy and Nutriients for the United Kingdom ,Report on Health and Social Subjects No.40, HMSO, London.
240.Jandal,J.M (1999)Effect of mastitis on milk production,composition and quality.Bovine and ovine J. (20): 20-26.
241.Holland ,B. ; Welch,A.A. ; Unmin,I.D. et al (1991) McCance and Winddowson,The compostion of foods ,5th edn. Royal Society of Chemistry and Ministry of Agriculture ,Fisheries and food ,Cambridge and London.
242.Allan,J.E.(1950).J.Dairy res. ,17:54.
243.Antener,I.(1959)Inter. Z. Vitamin-forsch.,29:357.
244.Berl,S. & Peterson,W.H.(1945) J.Dairy Sci.,28:103.
245.Causeret,J.;Hugot,D.;Goulas,C.& Moquot,G. (1961) Ann. Techn.Agr.,10:289.
246.Dearden,D.V. et al (1945).J.Dairy Res. ,14:100.
247.Deohar,A.D. et al ,(1964) Acta Paediar. Scand. ,53:42.
248.Emanuilov,L. & Nachev,L. (1957) Izv. Milkrobiol. Inst. Bulgar ,8:283.
249.Ford,J.E. & Gregory,M.E. (1957)Ann. Rep. Nat. Inst.Res.Dairying,104.
250.Funai,Y.(1955) Tokushima J. Exper. Med. ,2:201.
251.Hand,D.B.(1943) J.Dairy Sci.,26:7.
252.Hartman,A.M. & Dryden,L.P.(1965)Vitamins in milk & milk products,Amer. Dairy Assoc. ,USA.

253.Hartman,A.M. & Dryden,L.P ;Moore,L.A. & Hodgson, R.E. (1956) Ann. Rept. Nat. Inst. Res. Dairying ,Reading,1 ,103.
254.Nagasawa,T. & Tanahashi,T.(1961a)Jap. J. Zootech. Sci. , 32:240.
255.Nagasawa,T. & Tanahashi,T.(1961b) Jap. J. Zootech. Sci. , 32:235.
256.Pedersen,A.H.(1959).Nord. Mejeritidsskr.,35:40.
257.Ray Sarker,B.C.(1948) J.Dairy Sci.,31:479
258.Reinart ,A.(1949)Pro.12th Inter. Dairy Cong. ,Stockholm, 2:405.
259.Sprince,H. & Woolley,D.W. (1944) J.Expt. Med. ,80:213.
260.Worker,N.A. & McGillivray,W.A.(1957)J.Dairy Res. ,24:85.
261.Wiseman,H.G. et al (1949) Pro.12th Inter. Dairy Cong. ,Stockholm,1:61.
262.Wagner,A.F. & Folkers,K.(1961)Advan. Enzym. ,23:471.

الفصل الثامن

تخمرات الحليب

تخمرات الحليب Fermentations of Milk

التخمر هو تعبير يعني التغيرات الكيموحيوية الذي تحدث بواسطة الاحياء المجهرية ونظامها الانزيمي أو هو العملية الذي فيها التغيرات الكيمياوية تحدث في المركبات العضوية فيما إذا كانت كربوهيدرات أو بروتينات أو دهن أو بعض الأنواع الأخرى من المواد العضوية والعوامل المحفزة الكيموحيوية هي الانزيمات الناتجة عن أنواع معينة من الاحياء المجهرية الذي تحدث في الحليب ومنتجاته أو هو أحدى الطرق المستخدمة في حفظ الاغذية أو هو العملية الحيوية الذي فيها تكون الطاقة الكيمياوية متوفرة للنمو بواسطة التفاعلات التاكسدية وهو التعريف الاكثر مناسب لمناقشة المنتجات الوسطية لايض الكربوهيدرات في الخميرة والعضلات ويمكن تخمر الحليب بواسطة البكتريا، الخمائر او الاعفان لانتاج أنواع مختلفة من المنتجات مثل اليوغارت، الاجبان، القشطة الحامضية والحليب الخض، تحوير الحليب بواسطة الكائنات الحية له تأثير على الصفات الفيزيوكيمياوية والقيمة الاقتصادية للحليب حيث يتم تغير الصفات الفيزيوكيمياوية مثل الطعم، النسجة والقيمة الغذائية للحليب من خلال زيادة قابلية الحفظ للمنتوج وتتم التحويرات بواسطة الانزيمات المتولدة من الاحياء المجهرية والذي تعمل على البروتينات، اللبيدات والكربوهيدرات في الحليب مما يؤدي ذلك الى التخليق الميكروبي للفيتامينات، المضادات الحيوية الطبيعية، المواد المضادة للسرطان الطبيعية والانزيمات التفاعلات الذي تنتج مركبات وسطية معروفة هي اساس نظري لدراسة تفاعلات المكونات في التخمر البكتيري وهي العملية الذي تؤدي إلى انتاج حامض البيروفيك نتيجة تخمر الكربوهيدرات بواسطة البكتريا وهناك تباينات في النواتج بسبب اختلاف قابلية البكتريا الذي تخمر الكربوهيدرات وانتاج قابلات الهيدروجين من حامض البيروفيك، بعض هذه التغيرات مرغوبة والبعض الاخر غير مرغوب، التخمرات المرغوبة تؤدي الى انتاج مركبات وسطية مفيدة او نواتج نهاية تحدث بعد تلقيح الحليب بواسطة مزرعة بكتيرية نقية مفردة او مختلطة والتغيرات غير المرغوبة تؤدي الى تلف الحليب ومنتجاته اما بسبب الاحياء المجهرية الموجودة طبيعياً في الحليب أو نتجة التلوث، الاحياء المجهرية المستخدمة في التخمر هي بكتريا حامض اللاكتيك الذي تستعمل في صناعة الجبن، الحليب الخض المتخمر، القشطة الحامضية، الزبد، الحليب الاسيدوفلي، الحليب الخض البلغاري، بعض انواع الجبن والمنتجات المتخمرة مثل اليوغارت تحتاج الى اكثر من نوع من

البكتريا فعلى سبيل المثال يستعمل في الجبن السويسري Str.Thermophilus,L.bulgaricus propionibacterium freudeureichii var. shermanii، بعض الانواع الاخرى من الاجبان تحتاج البكتريا والعفن مثل الجبن الازرق او البكتريا والخميرة مثل الجبن الطابوقي، التحويرات الذي تحدث بواسطة الاحياء المجهرية يمكن تصنيفها الى تحويرات فيزيوكيمياوية او اقتصادية، التحويرات الفيزيوكيمياوية تتضمن الطعم، النسجة، المظهر والقيمة الغذائية بينما الاقتصادية تتضمن زيادة قابلية الحفظ للحليب مما ينتج عن ذلك تحويل الحليب السائل الى منتجات الذي تكون اكثر ثباتا من الحليب وهذه التغيرات في الصفات الفيزيوكيمياوية والاقتصادية للحليب تحدث بواسطة تغيرات في مكونات معينه في الحليب مثل دهن الحليب، البروتينات، اللاكتوز، الانزيمات، المعادن والماء الا ان اكثرها تغيرا هو الدهن، البروتين واللاكتوز الذي تحدث بفعل الانزيمات الذي تفرزها الاحياء المجهرية وقدرتها لتحوير اللبيدات، البروتينات واللاكتوز لتكوين مركبات جديدة.

نظريات التخمر

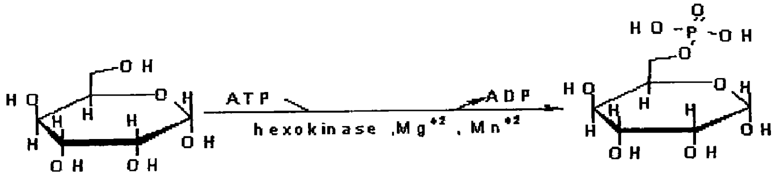
تختلف النواتج النهائية لعملية التخمر في الحليب ومنتجاته بسبب الفروقات في المزارع البكتيرية النقية المستعملة في عملية التخمر، تجهيز الحليب، المعاملات الحرارية الذي يتعرض لها الحليب والظروف البيئية مثل درجة الحرارة، تجهيز الاوكسجين والحموضة ومن نظريات التخمر هي مسلك ايبيدين- مايرهوف لحامض البيروفيك، مسلك فوسفيت السكر الخماسي لحامض البيروفيك، تخمر حامض اللاكتيك، التخمر الكحولي، تخمر الكلسيرول، تخمر حامض البروبيونيك، ازالة مجموعة الكربوكسيل التاكسدية لحامض البيروفيك، تخمر بكتريا القولون، تخمر enterobacter تخمر حامض البيوتريك والتخمرات ذات العلاقة، ايض الدهون، دورة حامض الستريك، الاواصر عالية الطاقة وتكوينها وتخليق الكربوهيدرات.

أولا: مسلك ايبيدين مايرهوف: مسلك مهم في العمليات البكتيرية والتخمر للخمائر وانحلال السكر glycolysis وهو مسلك مكون من ست مراحل مختلفة الاولى تؤدي الى تكوين الفركتوز 1,2- ثنائي الفوسفيت والثانية تؤدي الى تكوين

dihydroxyacetonephosphate phosphotrioses و 3- فوسفوكلسيرالديهايد والثالثة تـؤدي الى 3- فوسفوكلسيريت والربعة تـؤدي الى 2- فوسفوكلسيريت والخامسة تؤدي الى فوسفواينولبيروفيت والسادسة تؤدي الى حامض البيروفيك(الشكل-81)، تستعمل في هذه التفاعلات العديد من الانزيمات والمرافقات الانزيمية الذي الى تكوين حامض البيروفيك ومن المرافقات الانزيمية المستعملة في هذه التفاعلات هي ATP DPN(diphosphopyridine nucleotide) ويعرف الان (nicotinamide – adenine –dinucleotide) NAD^+ .

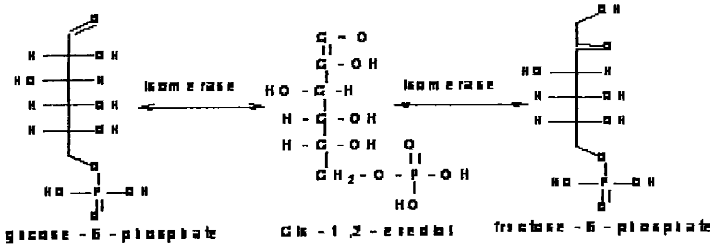
المرحلة الاولى: ففي المرحلة الاولى من انحلال السكر يتحول الكلوكوز الى جزيئتين من كلسيرالديهايد-3- فوسفيت حيث يتضمن مسلك انحلال السكر فسفرة الكلوكوز في ذرة الكربون السادسة اما بواسطة الهكسوكاينيز أو الكلوكوكاينيز ويحتاج مسلك انحلال السكر الى جزيئتين من ATP للبدء في التفاعلات واستلام اربع جزيئات من ATP.

أ. **تكوين كلوكوز –6- فوسفيت**: يحدث التفاعل في السايتوسول حيث تتم فسفرة الكلوكوز في ذرة الكربون السادسة اما بواسطة الهكسوكاينيز أو الكلوكوكاينيز وبوجود ATP لتكوين كلوكوز–6–فوسفيت عن طريق نقل مجموعة الفوسفوريل من ATP إلى مجموعة الهيدروكسيل في ذرة الكربون السادسة من الكلوكوز ويعمل Hexokinase على نقل مجموعة الفوسفوريل من ATP إلى السكريات السداسية ذرات الكربون في السكريات السداسية Hexoses الذي يحتاج لنشاطه أيونات المغنيسيوم والمنغنيز الذي تكون معقدات مع ATP هو ATP – Mg وATP – Mn حيث يكون الكلوكوز–6- فوسفيت هو الصورة النشطة والفعالة في الجسم.



انـزيم hexokinase الـذي يوجـد في كـل أنحـاء الجسـم مثـل الكبـد والعضـلات والـدماغ والأنسـجة الدهنيـة هـو إنـزيم غـير متخصـص يعمـل علـى فسـفرة السـكريات الأحاديـــــــــــــــــــــة D-Glucose و D-fructose و D-mannose بينما Glucokinase الذي يوجد في أنسجة الكبد فقط يكون متخصصا للكلوكوز فقـط والذي يحفز من قبل هرمون الأنسولين حيث يعمل Hexokinase على تنظيم أو تحـديد نسبة دخـول الكلوكوزالحر في مسالك انحلال السكر، يزداد نشاط الإنزيم عنـد زيـادة تركيـز الكلوكوز في الدم لدرجه عالية أو عند الإصابة بمرض السكري، Hexokinase يحفز تحويـل الكلوكوز إلى كلوكوز—6— فوسفيت مما يعجل انحـلال السـكر بينمـا يثـبط الإنـزيم بواسـطة تركيز مرتفع من كلوكـوز—6- فوسـفيت حيـث يمكـن السـيطرة على فسـفرة الكلـوكـوز بالتثبيـط المرتد Feed Back Inhibition أو يثبط بواسطة تركيز مرتفع مـن ATP والسترات وينشط بواسطة تركيـز مرتفـع مـن ADP, AMPوعنـدما يكـون تركيـز سـكر الكلوكوز في الدم بحالته الطبيعية وهي 5 ملي مول/100 مل أو 100 ملغم/100مل تكون فعالية الإنزيم ضعيفة أو معدومة، إلا أن الإنزيم ينشط عندما يزداد تركيز الكلوكوز في الدم عن 5 ملي مول/100مل حيث تبلغ الفعالية القصوى للإنزيم عندما يزداد تركيز الكلوكوز إلى 50 ملـي مـول/100 مـل، فـأن الأسـبقية في عمليـة الفسـفرة سـتكون لإنـزيم Hexokinase عندما يكون تركيز الكلوكوز في الدم بحدود 5 ملي مول/100 مل ليعمل على موازنة تجهيز خلايا الجسم بالمركبات الوسطية للعمليات الحياتية لانحلال السكر إلا انه عندما يزداد تركيز الكلوكوز في الدم عن5 ملي مول/100 مـل بعـد تنـاول وجبـه غذائيـة غنية بالكربوهيدرات، فأن Glucokinase يبدأ نشاطه تحت تأثير هرمـون الأنسـولين مما يعمـل على تنظيم تركيز سكر الكلوكوز في الدم مما يبقى محافظ على معدله الطبيعي في الـدم ويلعـب الكلوكـوز—6- فوسـفيت دوراً مهمـاً في ايـض الكربوهيـدرات عـن طريـق تخليـق الكلايكـوجين أو تكـوين الكلوكـوز مـن مصـادر كربوهيدراتيـة أو انحـلال السـكر، يختلـف الكلوكوز—6- فوسفيت عن الكلوكوز الحر بـأن الكلوكـوز—6- فوسـفيت لـيس لـه القابليـة للنفاذ من خلال جدران الخلايا بينما الكلوكوز الحر له القابليـة للنفـاذ من داخـل الخليـة إلى خارجها وهـذا السـبب يمكـن وجـود الكلوكـوز الحـر داخـل وخـارج الخلايـا بينمـا لا يوجـد الكلوكوز —6- فوسفيت إلا في داخل الخلايا فقط لذلك فهو يتكون داخل الخلايا.

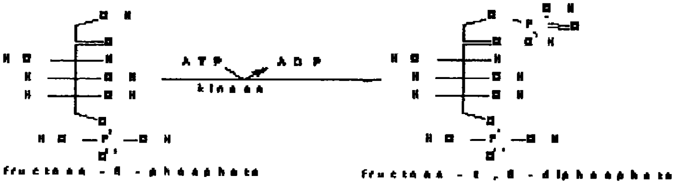
ب. **تكوين فركتوز–6– فوسفيت:** الخطوة الثانية من انحلال السكر هي حصول تحويل داخلي عكسي لمجموعة الكربونيل من الكلوكوز في ذرة الكربون الأولى إلى ذرة الكربون الثانية حيث يتحول من سكر الديهايدي Aldohexose إلى سكر كيتوني Ketohexose بوجود Glucose phosphate isomerase الذي يحتاج إلى أيونات المغنيسيوم والمنغنيز وهو إنزيم متخصص من خلال تكوين مركب وسطي Enediol phosphate (الشكل –82)، فأن اوكسجين الكربونيل في الكلوكوز–6– فوسفيت يتحول من ذرة الكربون الاولى الى الثانية أي تحويل الكلوكوز –6– فوسفيت الى كيتوز وهو فركتوز–6– فوسفيت وهذا التفاعل اساسي لسببين هما صعوبة الفسفرة في ذرة الكربون الاولى حيث تكون مجموعة الهيدروكسيل في الهيمياسيتال hemiacetal لسكر الكلوكوز اكثر صعوبة للفسفرة من مجموعة الهيدروكسيل الاولية كما يحصل تنشيط الكربون في الموقع الثالث لتشقق في الخطوة الرابعة من انحلال السكر حيث تتحول حلقة البايرانوز السداسية الشكل في الكلوكوز–6– فوسفيت إلى حلقة فيورانوز خماسية الشكل من الفركتوز–6– فوسفيت، إلانزيم مهم لدخول الفركتوز من خارج الخلية إلى داخلها أو تحويل الفركتوز إلى فركتوز–6– فوسفيت داخل الخلية لذلك يكون الفركتوز اكثر كفاءه في العمليات الايضية من الكلوكوز بالنسبة للأشخاص المصابين بمرض البول السكري.



الشكل (82) تحويل الكلوكوزنيت الى الفركتوز –6– فوسفيت.

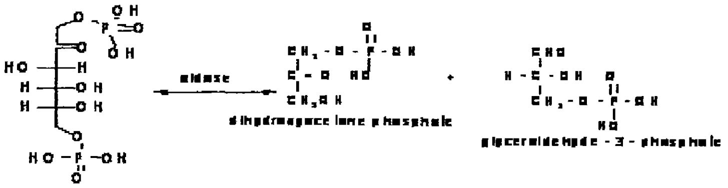
ج. **تكوين فركتوز–1، 6– ثنائي الفوسفيت:** فسفرة ذرة الكربون الاولى من الفركتوز –6– فوسفيت بواسطة نقل مجموعة الفوسفيت من ATP بوجود phosphor fructokinase الذي يحتاج إلى أيون المغنيسيوم Mg–ATP لتكوين الفركتوز–

1، 6- ثنائي الفوسفيت وعملية فسفرة الفركتوز -6- فوسفيت نقطة سيطرة مهمة في مسلك انحلال السكر ويمكن تثبيط الإنزيم بواسطة تراكيز عالية من ATP والسترات والأحماض الدهنية وينشط بواسطة ADP والفركتوز-6- فوسفيت، لذلك يعجل نشاط الإنزيم عندما تستنفذ الخلية مما تحتويه من ATP مما يصبح ADP سائدا في الخلية ويحفز الانزيم الموجود في العضلات بواسطة مستوى عالي من AMPالحلقي.

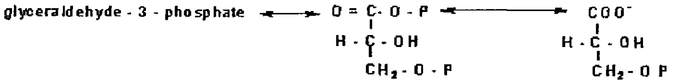


المرحلة الثانية: تبدأ المرحلة الثانية من انحلال السكر مع تشقق الفركتوز 1 ، 6- ثنائي فوسفيت بوجود إنزيم Aldolase A في العضلات لتكوين كلسيرالديهايد -3- فوسفيت وثنائي هيدروكسي أسيتون فوسفيت ويعتبر كلسيرالديهايد-3- فوسفيت مسلك رئيسي ومباشر من انحلال السكر بينما ثنائي هيدروكسي أسيتون فوسفيت لا يكون مباشر ويمكن تحويل ثنائي هيدروكسي أسيتون فوسفيت إلى كلسيرالديهايد-3-فوسفيت بواسطة إنزيمTriose phosphate isomerase ففي حالة التوازن يكون ثنائي هيدروكسي أسيتون فوسفيت حوالي 96% إلا انه يتحول بسرعة إلى كلسيرالديهايد-3- فوسفيت وهناك ثلاث انزيمات من الالدوليز هي Aldolase A الذي يوجد في عضلات الشباب وكبد الجنين ولا يحتاج إلى زنك أو حديد وهو اكثر فعاليه في تحفيز هدم الفركتوز ثنائي الفوسفيت إلى فوسفيت السكر الثلاثي ذرات الكربون اما Aldolase B يوجد في كبد وكلى الشباب وهواكثر فعاليه في تحفيز FAD من فوسفيت السكر الثلاثي ذرات الكربون من تحطيم الفركتوز ثنائي الفوسفيت، وهو اكثر فعالية في تكوين الكلوكوز من مصادر غير كربوهيدراتيه وفي تكوين الكلايكوجين من الفركتوز، الشكل B اكثر آلفه لفوسفيت السكر الثلاثي ذرات الكربون من الفركتوز ثنائي الفوسفيت بينما الشكل A اكثر ألفه تجاه الفركتوز ثنائي الفوسفيت من فوسفيت السكر الثلاثي ذرات الكربون Aldolase

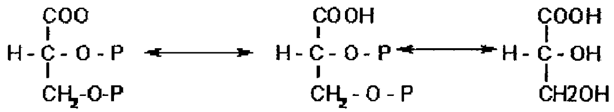
Cيوجد في الدماغ وهو اكثر أهمية لانحلال السكر من تخليق الكلايكوجين أو الكلوكوز من مصادر غير كربوهيدراتية وتختلف المتناظرات الثلاثة فيما بينها في صفاتها المناعية.

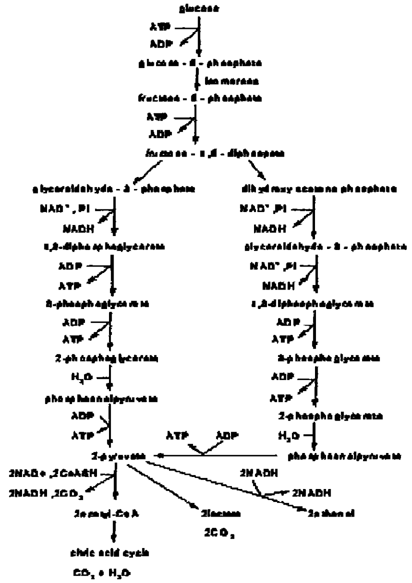


المرحلة الثالثة: تكوين 3- فوسفوكلسيريت وتتألف من خطوتين هما الاولى تؤدي الى تكوين 1,3- ثنائي فوسفوكلسيريت والثانية تؤدي الى تكوين 3 – فوسفوكلسيريت، تتم أكسدة الكليسرالديهأيد -3- فوسفيت إلى 1، 3- ثنائي فوسفوكلسيريت1,3-diphosphoglycerate عالي الطاقة بوجود إنزيم 3-phosphoglycerate dehydrogenase حيث إن مجموعة الفوسفيت عالية الطاقة تنتقل من الموقع الاول في 1,3-diphosphoglycerate إلى ADP مما تكون 3- فوسفوكليسيريت بوجود إنزيم phosphoglycerate kinase الذي يحفيز نقل مجموعة الفوسفوريل من أسيل فوسفيت في 1، 3- ثنائي فوسفوكلسيريت إلى ADP مما تؤدي إلى تكوين ATP و 3 – فوسفوكلسيريت حيث تتم أكسدة المجموعة الاالديهادية إلى مجموعة كربوكسيل.



المرحلة الرابعة: يحصل تحويل 3-فوسفوكلسيريت الى2-فوسفوكلسيريت بوجود إنزيم تحويل داخلي هو Phosphoglyceromutase الذي يحتاج ألى أيون المغنيسيوم عن طريق مركب وسطي هو2، 3-ثنائي فوسفو كلسيريت والذي يتضمن نقل مجموعة الفوسفوريل من الموقع الثالث إلى الموقع الثاني لحامض الكلسيريك بما إن جزيئة واحده من الكلوكوز أعطت جزيئتين من1,3-ثنائي فوسفوكلسيريت والذي بدورها تحول جزيئتين من ADP إلى ATP أي يحصل تكوين جزيئتين من ATP في الجسم.

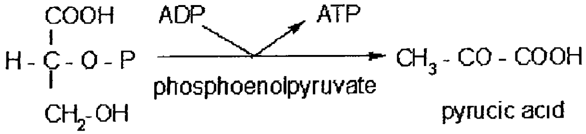




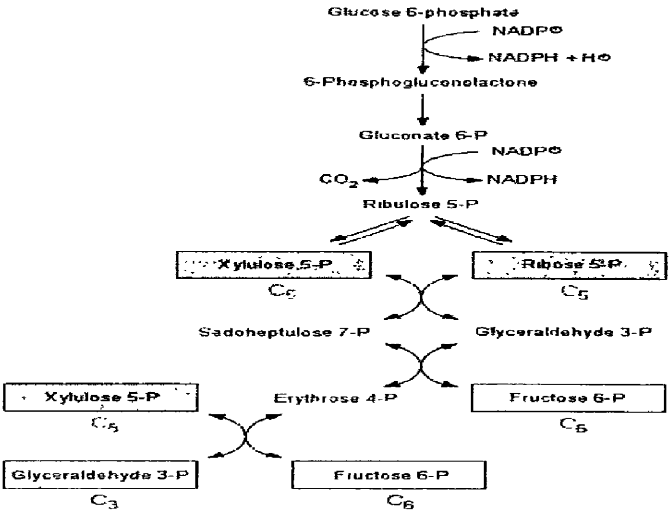
الشكل (81) مسلك انحلال السكر

المرحلة الخامسة: لتكوين فوسفواينول بيروفيت يعمل إنزيم Enolase على نزع جزيئه ماء من 2-فوسفوكلسيريت لتكوين Phosphoenol pyruvate ذو الطاقة العالية ويحتاج الإنزيم إلى أيونات المغنيسيوم والمنغنيز والذي تكون مع الإنزيم مركب معقد قبل إن ترتبط مع المادة الأساس

المرحلة السادسة: يحفز انتقال مجموعة الفوسفيت ذات الطاقة العالية من فوسفواينول بيروفيت إلى ADP بوجود إنزيم بيروفيت كاينيز الذي يحتاج أيونات البوتاسيوم والمغنيسيوم والمنغنيز لتكوين حامض بيروفيك.

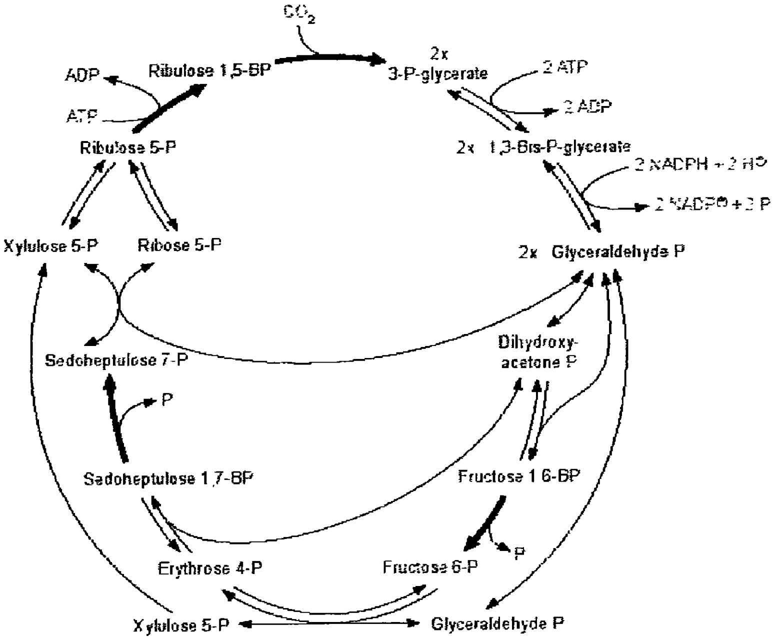


ثانيا: مسلك فوسفيت السكر الخماسي: مسلك ايبيديم – مايرهوف لا يكون مناسب للبكتريا ومن المسالك الاخرى هناك فرعين من المسالك الايضية هما المسلك التأكسدي وغير التأكسدي الذي ترتبط مع مسلك ايبيدين مايرهوف في العديد من النقاط هو مسلك فوسفيت السكر الخماسي، فالمسلك التأكسدي يستفاد منه في العديد من البكتريا غير المتجانسة منها العديد من الاجناس الذي تنتج ثنائي الخلات diacetyl وهو المادة العطرية في المزارع البكتيرية (البادئ) ويتكون المسلك من الخطوات هي اكسدة 6-فوسفوكلوكوز الى الفا لاكتون من 6- فوسفوكلوكونيك بوجود 6-phosphogluconicdehydrogenase والمرافق الانزيمي triphosphopyridine nucleotide (TPN) والذي يعرف Coenzyme II ثم تحلل مائي للاكتون الى6-فوسفوكلوكونيك بوجود lactonase ثم ازالة مجموعة الكربوكسيل التأكسدية للمركب 6-فوسفوكلوكونيك الى رايبولوز –5-فوسفيت بوجود 6-phosphogluconic dehydrogenase و TPN ثم تحويل رايبولوز-5-فوسفيت الى رايبوز–5- فوسفيت بوجود phosphoriboisomerase وهذه الخطوة اساسية فقط عندما الرايبوز-5- فوسفيت هو المادة الاساس للانزيم ثم تحويل الرايبولوز-5- فوسفيت الى زايليولوز-5-فوسفيت بوجود phosphorketopento epimerase ومن ثم تشقق فسفوري للزايليولوز-5-فوسفيت الى فوسفيت الخلات النشطة 3-acetylphosphate وفوسفوكلسيرالديهايد بوجود phosphketolase مع تكوين فوسفوكلسيرالديهايد، السكر الخماسي ومنتجات مسلك ايبيدين مايرهوف تنتج حامض البيروفيك وتكون فوسفات الخلات النشطة مهمة كمركب وسطي (الشكل-83).



الشكل (83) مسلك فوسفيت السكري خماسي ذرات الكربون التاكسدي.

مسلك فوسفيت السكر الخماسي غير التاكسدي: يحتاج هذا المسلك الى واهبات وقابلات glycolahdehyde الفعالة وعند تخليق السكر الخماسي يكون الكلسيرالديهايد –3 – فوسفيت قابل وسيدوهبتيولوز-6-فوسفيت والفركتوز –6 – فوسفيت واهبات مهمة وبنفس الطريقة يعمل الفركتوز-6-فوسفيت كواهب للمستقبل كلسيرالديهايد-3-فوسفيت لانتاج رايبولوز-5-فوسفيت مع اريثروز –4- فوسفيت، وهذه التفاعلات تؤدي الى تكوين sedoheptulose بوجود transketolase (الشكل-84).



الشكل (84) مسلك فوسفيت البنتوز الاختزالي.

ثالثا: تخمر حامض اللاكتيك: معرفة العديد من المسالك الايضية من المتطلبات الاساسية لفهم التخمرات البكتيرية منها تخمر حامض اللاكتيك الذي يتطور طبيعيا في الحليب الخام بسبب وجود بكتريا حامض اللاكتيك فيه والذي يتكون في منتجات الحليب المتخمرة مثل اليوغارت، الحليب الخض المتخمر، الكفير جبن الكوتج، جبن الجدر، الجبن السويسري والجبن الطابوقي بسبب اضافة المزارع البكتيرية النقية (البوادئ)، بعض الاحياء المجهرية تنتج اكثر من 1,5% حامض اللاكتيك في الحليب وهناك انواع متجانسة من بكتريا حامض اللاكتيك الذي تنتج حامض اللاكتيك فقط من السكر بنسبة80 –98% مع كميات قليلة من المنتجات الاخرى وبكتريا حامض اللاكتيك غير المتجانسة الذي تنتج حامض الخليك، الكحول وثاني اوكسيد الكربون مع حامض اللاكتيك ومع كميات قليلة من حامض البيروفيك ومن الانواع المتجانسة هي Streptobacterium,Thermobacterium, Streptococcus، اجناس Streptococcus وتشمل Str. Cremoris ,Str. Lactis ,Str. Diacetyylactis الذي تملك انزيم نظام phosphotransferase في

غشاء الخلية الذي يعمل على فسفرة اللاكتوز في الموقع السادس من جزيئة الكالاكتوز مما يسهل من دخوله الخلية ثم تحلل اللاكتوز– فوسفيت بواسطة β-D-phospho galactosidase الى كلوكوز وكالاكتوز-6- فوسفيت ثم فسفرة الكلوكوز في الموقع السادس ثم تحويلة الى حامض البيروفيك عن طريق مسلك امبيدين – مايرهوف.

glucokinase

glucose +ATP ⟶ glucose-6-phosphate + ADP

2 steps

glucose-6-phosphate +ATP ⟶ fructose-1,6-DP + ADP

aldolase

fructose-1,2-DP ⟶ dihydroxyacetone –p+ glyceraldehyde-3-P

isomerase

DHAP ⟶ glyceradehyde –3-P

2glyceradehyde –3-P+2ADP + $2NAD^+$ + $2H_3PO_4$

↓ 5 steps

2phosphoenol pyruvate +2ATP + 2NADH + 2 H^+ + $2H_2O$

pyruvate kinase

2phosphoenolpyruvate+2ADP ⟶ 2pyruvate +2ATP

lactic dehydrogenase

2pyruvate +2NADH ⟶ 2 lactate + $2NAD^+$

---

glucose+2ADP + $2H_3PO_4$ ⟶ 2 lactate +2ATP+$2H_2O$

يتحول الكالاكتوز – فوسفيت عن طريق تناظر الكلوكوز -tagatose الى triose -p في مرحلة الخلال السكر ثم الى بيروفيت وتملك تلك الاحياء المجهرية lactic dehydrogenase مع تخصص يساري مما تنتج اربع جزيئات من L(+)lactic acid من جزيئة كلوكوز ومن بكتريا حامض اللاكتيك المتجانسة هي .Str Thermophilus و bulgaricus lactobacillus لا تسبب فسفرة اللاكتوز بل تحلله بواسطة انزيم اللاكتيز مما يتحول سكر الكلكوز خلال الخلال السكر الى حامض اللاكتيك (+) في بعض الاجناس وحامض اللاكتيك (−) في اجناس اخرى وهذه الانزيمات تفقد انزيم اساسي لتحويل الكالاكتوز الى كلوكوز حيث لا يتم ايض الكالاكتوز ويتم انتاج جزيئتين من حامض اللاكتيك من جزيئة لاكتوز واحدة، بعض الاحياء المجهرية مثل pseudomanas تؤكسد الكلوكوز الى gluconic acid ثم ايضة الى جزيئتين من حامض اللاكتيك في مسلك امبيدين-مايرهوف، الاكسدة الاولية في الموقع الاول من الكلوكوز يحفز بواسطة lactose dehydrogenase قبل تحلل سكر اللاكتوز حيث يتم تاكسد الكلوكوز بعد تشقق اللاكتوز.

2steps

$$\text{glucose-6-P} + NAD^+ + H_2O \longrightarrow \text{6-P-gluconate} + NADH + H^+$$

6-P-gluconate dehydrase

$$\text{6-P-gluconate} \longrightarrow \text{2keto-3-deoxy-6-P-gluconate} + H_2O$$

2keto-3-deoxy-6-P –gluconate

↓ KKDPG aldolase

pyruvate + glyceraldehyde-3-P

ففي مسلك Entner-Doudoroff فأن ذرة الكربون الاولى والرابعة من الهكسوز تظهر بشكل كاربونيلات في حامض اللاكتيك بينما في مسلك امبيدين– مايرهوف فأن الكربونيلات من حامض اللاكتيك مصدرها ذرة الكربون الثالثة والرابعة من الهكسوز

بينما تتضمن بكتريا حامض اللاكتيك غير المتجانسة بعض اجناس lactobacillus و leuconostoc الذي تفقد انزيم aldolase الذي يشقق ذرة الكربون السادسة الى وحدتين من ثلاث ذرات كربون في مسلك ايبيدين مايرهوف وفي مسلك -Entner Doudoroff(الشكل-86) لذلك تستعمل مسلك تحويله الهكسوز – احادي الفوسفيت(الشكل-87) الذي يكون 6-phosphogluconate من الكلوكوز ثم ازالة مجموعته الكربوكسيلية مما ينتج وحدة خماسية ذرات الكربون هي رايبيولوز-5-فوسفيت الذي يتشقق الى فوسفات الخلات وكلسيرالديهايد –3 – فوسفيت حيث ينتج فوسفات الخلات حامض الخليك والايثانول بينما ينتج كلسيرالديهايد –3 – فوسفيت حامض البيروفيك ومن ثم يتحول الى حامض اللاكتيك ويستطيع الكالاكتوز دخول هذا المسلك من خلال تحويل الكاكتوز –6- فوسفيت الى كلوكوز-6-فوسفيت.

$$6\text{-P-gluconate} + NAD^{+} \longrightarrow \text{ribulose-5-P} + NADH + H^{+} + CO_2$$

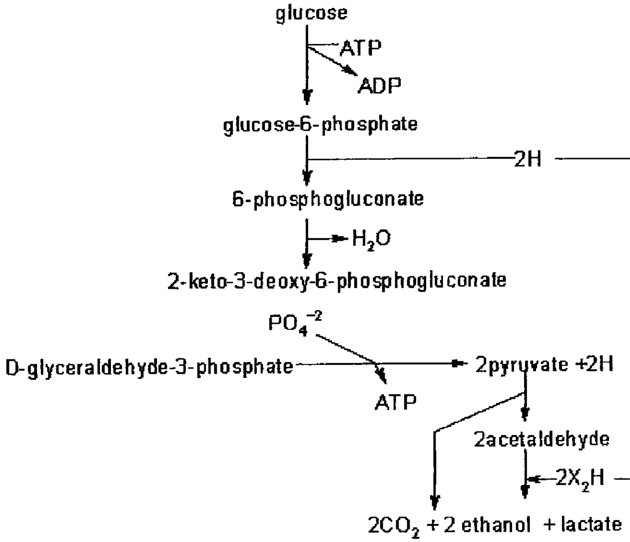
$$\text{ribulose-5-P} + H_3PO_4 \longrightarrow \text{acetyl-P} + \text{glyceraldehyde-3-P} + H_2O$$

$$\text{glyceraldehyde-3-P} + 2ADP + H_3PO_4 \longrightarrow \text{lactate} + 2ATP + H_2O$$

$$\text{acetyl-P} + 2NADH + 2H^{+} \longrightarrow \text{ethanol} + 2\,NAD^{+} + H_3PO_4$$

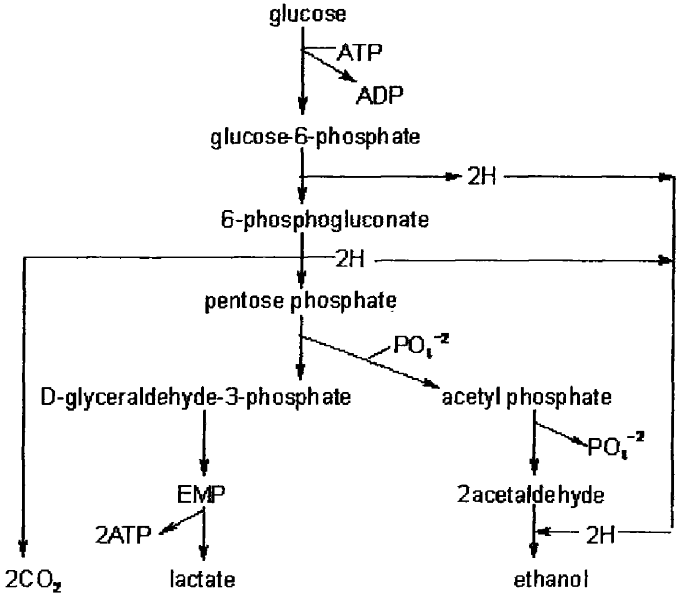
$$\text{glucoe} + ADP + H_3PO_4 \longrightarrow \text{lactate} + \text{ethanol} + CO_2 + ATP + H_2O$$

تنتج حامض لاكتيك ميني الانحراف بتركيز يصل الى1٪ بينما تنتج اجناس Streptobacterium تنتج إما حامض لاكتيك ميني أو غير فعال بتركيز يصل الى 1,5٪ بدرجة



الشكل (86) مسلك Entner-Doudoroff.

حرارة مثلى30م وتنتج اجناس Thermobacteriumحامض لاكتيك يساري او غير فعال مرتفع يصل مستواه الى3% بدرجة حرارة مثلى 40م وتعتبر بكتريا حامض اللاكتيك Lactobacillus bulgaricus في اليوغارت و Streptococcus lactis في الحليب الخض المتخثر والجبن من الانواع المجانسة المهمة في تكنولوجيا الالبان وبكتريا حامض اللاكتيك غير المتجانسة تخمر سكر الكلوكوز الى ثاني اوكسيد الكربون وكحول وحامض الخليك وعند مقارنة اجناس هذه المجموعة نجد ان Lactobacillus الذي تنتج حامض لاكتيك غير فعال واجناسLeuconostoc الذي غالبا ما تنتج كحول وثاني اوكسيد الكربون وكميات محدودة من حامض اللاكتيك وحامض الخليك وغالبا ما تنتج حامض اللاكتيك اليساري وبعض الاحيان



الشكل (87) مسلك الهكسوز احادي الفوسفيت.

تنتج حامض اللاكتيك اليميني وحوالي 25% من الكلوكوز يتحول الى ثاني اوكسيد الكربون، الاحياء المجهرية المنتجة للنكهة في الزبد ومنتجات الالبان المتخثرة مثل Leuconostoc citrovorum و Leuconostoc dextranicum واستنادا الى الكحول، حامض كربونيك وحامض خليك المنتجة بكمية معنوية بواسطة Lactobacillus bifidus وبعض افراد Pediococuus هي من البكتريا غير المتجانسة لحامض اللاكتيك الا ان البعض يصنف Lactobacillus bifidus و Pediococuus من البكتريا المتجانسة لحامض اللاكتيك تنتج Str. Faecalis المتجانسة 74، 14، 6 و 7 ملي مول من اللاكتيت، الفورميت، الخلات والايثانول \50 ملي مول كلوكوز على التوالي بينما تنتج Leuconostoc mesenteroides غير المتجانسة حوالي 81، 4 و10 ملي مول من اللاكتيت، الخلات والايثانول\50 ملي مول من الكلوكوز على التوالي ففي الوسط القلوي تنتج مركبات اخرى عدا حامض اللاكتيك بينما .Str

faecalis (liquefaciens) تنتج 87% حامض في اس هيدروجيني 5 الا انها تنتج فقط 61% في اس هيدروجيني 9 استعمال مادة متاكسدة يعكس تخمر اللاكتيك الى انتاج acetylmethylcarbinol واسيتوين acetoin بينما استعمال مادة مختزلة يعكس ذلك لتخمر الخلات –السكسنيت المزدوج بينما نمو Str.Cremoris لاهوائيا في وسط يحتوي كلوكوز دون السيطرة على الاس الهيدروجيني ينتج حامض الخليك، حامض الفورميك، ثاني اوكسيد الكربون والايثانول بالاضافة الى حامض الخليك بينما تنتج Str. Lactis بعض الاسيتوين ولا تنتج حامض الفورميك عند غياب السيطرة على الاس الهيدروجيني وتتغير المنتجات في صفاتها عند اس هيدروجيني7 حيث يوجد حامض اللاكتيك، حامض الخليك، حامض الفورميك، ثاني اوكسيد الكربون، الايثانول، ثنائي الخلات، الاسيتوين و 2,3–بيوتان دايول في الوسط مع النتروجين. Str. Thermophils تنتج مركبات مرتبطة تتكون بواسطة Str. Cremoris , Str. Lactis بغياب السيطرة على الاس الهيدروجيني وتتغير المنتجات في نوعها مع عدم السيطرة على الاس الهيدروجيني كما تستطيع بكتريا Str.Lactis ,Str. Cremoris من انتاج الاسيتالديهايد والاسيتون، بكتريا Lactobacillus pentosus تحول السكريات الخماسية الى حامض اللاكتيك والخليك واحياء مجهرية أخرى محللة للسكريات الخماسية تسبب هدم السكريات لانتاج كميات كبيرة نسبيا من حامض اللاكتيك.

الهيئة الضوئية لحامض اللاكتيك: بعض بكتريا Lactobacilli تنتج حامض اللاكتيك يميني ويساري (±)lactic acid والذي عندما تنمو في وسط فقير في محتوى النياسين تنتج D(-)lactic acid لأن DPN هو من مشتقات النياسين وهو مرافق انزيمي لانزيم racemase الذي يقل نشاطه في الوسط الفقير في محتوى النياسين ووجود انزيمات lactic dehydrogenases مهم لتخليق D(-) و ±lactic acid(DL-).

رابعا: تخمر حامض البروبيونيك: هناك 11 جنس معروف من بكتريا حامض البروبيونيك معروفة، بعضها يستفاد منها في العمليات الصناعية لانتاج طعم وعيون مميزه في الجبن السويسري الايمينتال او تخليق فيتامين B_{12} أو لانتاج حامض البروبيونيك الذي يمكن الاستفادة منه تجاريا ويمكن تثبيط نمو هذه البكتريا بواسطة بعض التراكيز من

بروبيونات الكالسيوم أو الصوديوم، لاكتات الكالسيوم او الصوديوم، الخلات او كلوريد الصوديوم وبواسطة الكلوكوز عندما يسخن بصورة غير صحيحة وهي تنمو بدرجة حرارة 2,8 الى 7م ببطء وتنمو بسرعة بدرجة 40م ويحدث اقصى نشاط لها بدرجة 24–27م او تصل الى30م وتنمو في قيم اس هيدروجيني من 6,5–7 ويثبط نمو وانتاج حامض البروبيونيك في اس هيدروجيني 5 أو تثبط بالضوء، الاحماض الامينية المضافة الى الوسط مفيدة وليست اساسية لنموها وتحتاج لنموها وايضها الى بعض الفيتامينات كحامض البانتوثينيك، البايوتين، المعادن ومكونات غير معروفة من مستخلصات الخميرة وعندما يكون نموها مرتبط معLactobacilli تحفز عملها بينما Micrococci تحت تأثير نفس الظروف يثبط عملها.

انتاج حامض البروبيونيك: تنتج بكتريا حامض البروبيونيك حامض البروبيونيك، حامض الخليك، ثاني اوكسيد الكربون والماء من حامض اللاكتيك حيث يمكنها الاستفادة من حامض اللاكتيك في الجبن السويسري لتكوين البروبيونيت.

$$3\ \text{lactate} \longrightarrow 2\ \text{propionate} + \text{acetate} + CO_2 + H_2O$$

كما يمكن انتاج البروبيونيت من الكلوكوز.

$$1.5\ \text{glucose} \longrightarrow \text{propionate} + \text{m acetate} + CO_2 + H_2O$$

ويتطلب انتاج حامض البروبيونيك العديد من الانزيمات والتفاعلات.

$$1.5\ \text{glucose} + 3NAD^+ + 3P \longleftrightarrow 3P\text{-enolpyruvate} + 3NADH + H^+$$

pyruvate kinase

$$\text{pyruvate} + NAD^+ + CoA \longleftrightarrow 3\ \text{pyruvate} + 3ATP$$

pyruvate dehydrogenase

$$\text{pyruvate} + NAD+ + CoA \longleftrightarrow \text{acetyl}-CoA + NADH + H^+ + CO_2$$

phosphotransacetylase

acetyl-CoA + P $\longleftrightarrow$ acetyl-P + CoASH

acetyl kinase

acetyl-P +ADP $\longleftrightarrow$ acetate + ATP

2pyruvate+2methylmalonyl-CoA

$\updownarrow$ transcarboxylase

2oxaloacetate +2proionyl-CoA

phosphoenolpyruvate carboxytransphosphorylase

3phosphoenolpyruvate +3CO_2+3P $\longleftrightarrow$ 3oxaloacetate +3PP

malic dehydrogenase

2oxaloacetate +2NADH + 2H^+ $\longleftrightarrow$ 2malate + 2NAD^+

fumarase

2malate $\longleftrightarrow$ 2fumarate +2H_2O

2NADH +2H^+ +2P+2ADP +2FP $\longleftrightarrow$ 2NAD^+ +2ATP + FPH_2

fumarate reductase

2fumarate +FPH_2 $\longleftrightarrow$ 2succinate +2FP

CoA transferase

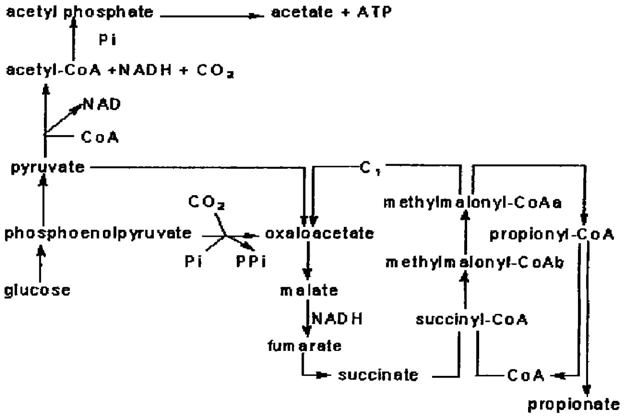
2succinate +2propionyl –CoA $\longleftrightarrow$ succinyl-coA+ propionate

methylmalonyl racemase

2succinyl-CoA ⟷ 2methylmalonyl –CoA b

2methylmalonyl+ 2methylmalonyl-CoA ⟷ 2methylmalonyl-CoAa

بالاضافة الى ما ذكر اعلاه فأن وجود انزيم lactic dehydrogenase يسمح لبكتريا البروبيونيك ان تستفاد من اللاكتيت اكثر من الكلوكوز (الشكل- 88) أو الاستفادة من اللاكتوز الا انه في الجبن تستفاد من حامض اللاكتيك المنتج من تأثير بكتريا البادئ.



الشكل(88) مسلك حامض البروبيونيك.

خامسا : التخمر الكحولي: يعتبر الشرش مادة غذائية ممتازة لعمل الانزيمات المنتجة للكحول والكحول من المكونات المهمة لبعض منتجات الالبان المتخثرة ويمكن تحوير التخمر الكحولي لانتاج خمائر تخمر اللاكتوز المهمة عمليا حيث يعمل انزيم carboxylase والمرافق الانزيمي diphosphothiamine والخميرة على نزع مجموعة الكربوكسيل من حامض البيروفيك لانتاج اسيتالديهايد وثاني اوكسيد الكربون والذي يتم

اختزال الاسيتالديهايد بوجود انزيم alcohol dehydrogenase والمرافق الانزيمي DPNH الى ايثانول.

Pyruvic dehydrogenase

$$CH_3COCOOH \longrightarrow CH_3CHO + CO_2$$

Acetaldehyde

$+2H^+$

$$CH_3CHO \longleftrightarrow CH_3CH_2OH$$

$-2H^+$ ethanol

سادسا: تخمر الكلسيرول(الكحول المحور): الحليب الخام ومنتجاته من المواد المناسبة لتخليق الكلسيرول ميكروبيولوجيا ويعتبر الاستيالدهايد من المركبات الوسطية في التخمر الكحولي حيث يعمل DPN المختزل كمركب فوسفيت سكر ثلاثي لتكوين الكلسيرول ولكل مول من الاسيتالديهايد تنتج مول واحد من الكلسيرول وبوجود القلوي هو تحوير لتكوين الكلسيرول وعندما يكون المحلول القلوي ضعيف فأن المركب الوسطي الاسيتالديهايد تطرأ عليه تفاعلات اكسدة واختزال لتكويم حامض الخليك والايثانول ويصبح DPN المختزل متوفر لاختزال 3- فوسفوكلسيرالديهايد لانتاج الكلسيرول والفوسفيت غير العضوي وتتم التفاعلات الاجمالية بوجود كبريتيد الصوديوم.

$$C_6H_{12}O_6+Na_2SO_3+H_2O \longleftrightarrow C_3H_8O_3+C_2H_4O+NaHSO_3+2C_3H_8O_3$$

Glucose glycerol aldehyde

وبوجود القلوي يتم التفاعل التالي

$$2C_6H_{12}O_6 +H_2O \longleftrightarrow CO_2 + C_2H_3O_2 + C_2H_5OH + 2C_3H_8O_3$$

acetic acid ethanol glycerol

يمكـــن اســـتعمال مثـــبط منتخـــب لانـــزيم alcohol dehydrogenase carboxylase, لمنع اما اختـزال الاسـيتالديهايد الى ايثـانول او تكـوين الاسـيتالديهايد من البيروفيت وعند غياب كميات كبيرة من الكاشف المثبت يتم تكوين الكلسيرول.

سابعا : ازالة مجموعة الكربوكسيل التاكسدية من حامض البيروفيك: يعد حامض البيروفيك من المركبات الوسطية في العديد من التفاعلات ولتكوين هذا الحـامض فـأن تلـك التفاعلات هي المسلك الرئيسي لانتاج الحامض التخمر غير المتجـانس ينـتج حـامض الخليـك وثاني اوكسيد الكربون بكميات مناسبة ويمكن انتاج حامض الخليك تحت الظروف اللاهوائية بوجود بكتريـا L. delbruckii المتجانسة لتحويل حامض البيروفيك الى حامض الخليك وثاني اوكسيد الكربـون لاهـوائي يتحـول حـامض البيروفيـك الى حـامض اللاكتيـك وحـامض الكربونيك ويعد الفوسفات مركب اساسي لازالة مجموعة الكربوكسيل التاكسـدية مما يـؤدي ذلك الى عزل خلات الفوسفيت كمنتوج اكسدة.

$$CH_3COCOOH + ½O_2 \longrightarrow CH_3COOH + CO_2$$

ويمكن تكوين خلات الفوسفيت تحـت ظـروف لا هوائيـة واحيـاء مجهريـة لاهوائيـة مثـل E.coli ,Clostridium butylinum ,Clost. Saccharobutyricum ,Clost. Sporogenes.Enterobacter aerogenes, Str. Faecalis وتعمل الخـلات او الفوسـفيت كواهبة أو منشطة بشـكل CoA ويحتـوي المرافـق الانزيمي A حـامض الادينيليـك وجسـرا عرضـيا يـربط البيروفوسـفيت مـع الادينيليـك في الموقـع 5^- مـع الموقـع 4^- مـن حـامض البانتوثينيك وحامض البـانتوثينيـك هـو ببتيـد مـرتبط عـن طريـق مجموعتـه الكربوكسـيلية الطرفية مع ثايوايثانول امين وهـو مـا يعـرف pantetheine الـذي هـو وثنـائي الكبريتيـت المؤكســـد pantethine عوامـــل لنمـــو L.bulgaricus و Lactobacillus acidophilus والمتطلبـــات البكتيريـــة Proteus morganii اللازمـــة للمركـــب pantetheine لها علاقة مع المرافق الانزيمي A وتتالف ازالة الكربوكسيل التاكسدية مـن حـــامض البيروفيـــك اربـــع مراحـــل، ففـــي المرحلـــة الاولى يـــتم تفاعـــل البيروفيـــت مـــع lipothiamidepyrophosphate,LTPP الـذي يكـون معقـد حـامض اللايبوييـك والثيـامين بيروفوسـفيت وفي المرحلـة الثانيـة يـتم نقـل مجموعـة الخـلات مـن acetyl

الى المرافـــق الانزيمـــي A ويـــتم التفاعـــل بوجـــود انـــزيم lipothiamide-PP transacetylase وفي هـذه المرحلـة يـتم تكـوين LTPP حيـث يـتم نقـل الهيـدروجين منLTPP الى DPN المؤكسد ثم نقل الهيدروجين من DPN المختزل الى الاوكسجين عن طريق انزيم بروتين فلافيني لتكوين بيروكسيد الهيـدروجين كمـا هـو الحـال في ازالـة مجموعـة الكربوكسـيل التاكسـدية للبيروفيـت بواســطة L.delbriuckii أو نقـل الهيـدروجين الى البيروفيت بوجود lacticdehydrogenase كما هو الحال في ازالة مجموعة الكربوكسـيل التاكسدية اللاهوائية لحامض البيروفيك لتكوين حـامض اللاكتيـك وفي المرحلـة الثالثـة يـتم تكوين خلات الفوسفيت بوجود انزيم phosphotransacetylase وفي المرحلـة الرابعـة يتم توليد الخلات و ATP .

$$CH_3COS\text{-}CoA + H_3PO_4 \longleftrightarrow CH_3\text{-}H_2PO_3\text{-}CoA\text{-}SH$$

$$CH_3\text{-}CO_2\text{-}H_2PO_3 + ADP^{-2} \longleftrightarrow ATP^{-2} + CH_2COOH + H^+$$

ثامنا: تخمرات بكتريا القولون: تعمل بكتريا القولون على تخمر سكر اللاكتـوز مـع انتاج الحـامض والغـاز او انتـاج ثـاني اوكسـيد الكربـون والهيـدروجين مـن الكلوكـوز بحجـوم متساوية وعند نمو بكتريا القولون في الحليب ومنتجاته تسبب ظهور عيوب الطعم والغازات مثل انتاج الغاز في الجبن فالناتج النهائي لبكتريـا القولـون يتـأثر بواسـطة الاس الهيـدروجيني (جــدول– 178) ولا تتــاثر النســبة المئويــة للكحــول المنــتج بواســطة الــتغيرات في الاس الهيدروجيني ويكون حامض الفورميك حر الذي يتحلل الى غـاز الهيـدروجين وثـاني اوكسـيد الكربون، يقل انتاج حامض اللاكتيك ويزداد انتاج حامض الخليك والفورميك مع زيادة الاس الهيدروجيني ويكون حامض البيروفيـك المصـدر لتلـك الاحمـاض وليسـت الايثـانول وبوجـود كاربونات الكالسيوم تخمر بكتريا القولون الكلوكوز الى 1 جزء من ثاني اوكسيد الكربـون، 1 جزء من الهيدروجين، 1 جزء من حامض الخليك، 1 جزء من الكحول ، 2 جزء مـن حـامض اللاكتيك ونصف جزء من حامض السكسنيك وتنتج بكتريـا Salmonella typhi كميـة قليلة من غاز الهيدروجين مع كميات كبيرة من حامض الفورميك.

$$H\text{-}COOH \longleftrightarrow H_2 + CO_2$$

جدول (178) تخمر الكلوكوز بواسطة بكتريا القولون في قيم اس هيدروجيني مختلفة

غم كلوكوز	PH	% لاكتيك	% خليك	% فورميك	% ايثانول	المصدر
4	7,1	20,4	18,1	16,2	21	45
4	7,1	21,5	20,3	12	22	46
2	6,4	46,3	4,5	2,8	21,1	181
2	6,4	40,8	6	3,7	19,3	146
2	7,4	4,1	29,4	20,2	22,1	29
2	7,6	2,7	34,1	38,8	21,1	37

تاسعا: تخمر حامض الفورميك: انتاج حامض الفورميك هي صفة بكتريا القولون وان الهيدروجين مشتق من حامض الفورميك، بعض البكتريا تنتج حامض الفورميك وليست الهيدروجين فالبادئ المختلط ينتج حامض الفورميك من حامض البيروفيك.

$$CH_3COCOOH + H_2O \longrightarrow CH_3COOH + H\text{-}COOH$$

Acetic acid formic acid

$$CH_3COOH + HCOOH + ATP \leftrightarrow CH_3COCOOH + PP + \text{adenylic acid}$$

انتاج الهيدروجين: يمكن تحويل حامض الفورميك الى الهيدروجين وثاني اوكسيد الكربون عند اضافة مستخلص بكتريا القولون وكربونات الصوديوم الحامضية ويمكن الاستفادة من الهيدروجين الجزيئي بواسطة بكتريا القولون لاختزال حامض الكربونيك وانتاج الهيدروجين يحتاج الى ثلاث انزيمات اثنان منها اساسية للتفاعلات، لايمكن

dehydrogenase

$$HCOOH + H_2O \longleftrightarrow HCO_3^- + 2H^+ + 2e^-$$

hydrogenase

$$2H^{+} + 3e^{-} \longleftrightarrow H_2$$

انتـاج الهيـدروجين بوجـود انزيمـات dehydrogenase و hydrogenase بسبب غياب ناقل الالكترون، hydrogenylase,hydrogenylase والذي لا يتطـور ذلـك في معلـق بكتريـا القولـون في الكلوكـوز بـل يحصـل تطـور ذلـك بوجـود معلـق 1% مـن الفورميك ويمكن تخليق انزيـم hydrogenylase بعد ساعة.

تكوين الايثانول: لا يمكن حصـول انتـاج الايثـانول بواسـطة بكتريـا لقولـون بـنفس الطريقة المنتجة بواسطة الخميرة، وعند تخمر الكلوكوز بواسطة بكتريا القولون يزداد تركيـز الايثانول خلال الساعة الاولى ثم يقل بعد ذلك ويكون الاسـيتالديهايد هـو المركـب الوسـطي لتلك التفاعلات ويستفاد من CoA كمرافق انزيمي لانتاج الايثانول.

$$\text{pyruvic acid} \longrightarrow \text{acetyl} - \text{CoA} \longrightarrow \text{acetaldehyde} \longrightarrow \text{ethanol}$$

انتاج حامض اللاكتيك: المسـالك الايضـية لبكتريـا حـامض اللاكتيـك المتجانسـة وبكتريا القولون لانتاج حامض اللاكتيك مـن الكلوكـوز معروفـة وتحتـوي بكتريـا القولـون lactic dehydrogenase المهم في الانتاج.

عاشـــرا: تخمـــر enterobacter: يختلـــف Enterobacter عـــن Escherichia في انتـاج ثـاني اوكسـيد الكربـون والهيـدروجين حيـث ان Escherichia تنتج ثاني اوكسيد الكربون والهيدروجين في حين تنتج Enterobacter من 5 -8 اضعاف ثاني اوكسيد الكربون عن Escherichia حيث ينتج تخمر Enterobacter الاسـيتوين وليسـت تخمـر E.scherichia، اجنـاس Enterobacter لاهوائيـة اختياريـة بينمـا Escherichia توجد على الحبوب والنباتات ولدرجات مختلفة في القنـاة المعويـة للانسـان والحيوان وتوجد E. cloacae في فضلات الانسان، الحيوان، المجاري، التربة والماء.

تكوين الاسيتوين: يحصل عليه من اختزال ثنائي الخلات ويعـزى اليـه طعـم الزبـد وانتاجـه في الزبـد نـاتج عـن فعـل L.dextranicum ,L.citrovorum علـى السـترات وهـذين النـوعين لا علاقـة لهمـا اجنـاس Enterobacter ويعـد ثنـائي الخـلات كمركـب

وسطي لايض اجناس Enterobacter حيث تسنطيع ان تستفاد من البيروفيت الخارجي كمصدر لطاقة الكربون ولا تستفاد اجناس Enterobacter من الاسيتالديهايد، الالديهايد المتكون من الخلات خلال تفاعل عكسي يؤدي من البيروفيت الى الخلات، فالانزيمات اللازمة للتفاعلين السابقين احدهما لتحفيز تكثيف الى α-acetoacetic acid والاخر لازالة مجموعة الكربوكسيل، الانزيمات اعلاة توجد المستحضرات الخالية من الخلايا من E. aerogenes ,Bacillus subtilis ,Sta. Aureus, Serratia marcescens ولا تستفاد اجناس Enterobacter من الاسيتالديهايد والذي يحدث فيها التفاعل التالي.

$$2CH_3COCOOH \longrightarrow CO_2 + CH_3.CO\text{-}C(CH_3,OH)COOH$$

α-acetoacetic acid

المعلقات الخلوية لبكتريا S. faecalis تحفز اكسدة البيروفيت الى خلات وثاني اوكسيد الكربون او لاهوائيا الى لاكتيت وثاني اوكسيد الكربون بينما المسخلصات الخالية من الخلايا تحفز اكسدة السترات الى اسيتوين وثاني اوكسيد الكربون في اس هيدروجيني 6,1 وتستطيع الانسجة الحيوانية الى ايض الاسيتالديهايد الى اسيتوين عند غياب البيروفيت وأخيرا لا تستطيع اجناس Enterobacter من الاستفادة من الاسيتالديهايد.

$$CH_3COO\sim H_2PO_3 + CH_3CHO \longrightarrow CH_3COCOCH_3 + H_3PO_4$$

ويحصل اختزال ثنائي الخلات الى اسيتوين ومن ثم تحويلة الى 2,3- بيوتيلين كلايكول وعند تخمر الاسيتوين تنتج كميات قليلة جدا من الاسيتوين وثنائي الخلات وتتم اكسدة 2و 3-بيوتيلين كلايكول الى ثنائي الخلات لا انزيميا في وسط قلوي ثم يحصل تكثيف ثنائي الخلات مع مكونات الببتون او الفا نافتول وكرياتين لانتاج مركب وردي براق من تفاعل Voges-Proskauer الذي يكون موجب للبكتريا Enterobacter وتختلف نواتج تخمر Enterobacter عن Escherichia (جدول –179).

جدول(179) نواتج تخمر عن Escherichia و Enterobacter(مول \100 مول كلوكوز).

E.INDOLOGENES	E.COLI	المنتوج	E. INDOLOGENES	E.COLI	المنتوج
70	42	Ethanol	44	172	CO_2
3	84	Lactic	43	36	H_2
0	29	Succinic	2	18	Formic
66.5		2,3-butylene glycol	44	0.5	Acetic

احدى عشر: تخمرات حامض البيوتريك: تعتبر اجناس Clostridium مهمة تكنولوجيا لانها تنتج بيوتانول الا انها تسبب طعم غير مرغوب وانتاج غاز في صناعة الالبان وخاصة الجبن وتختلف الاجناس في نواتج التخمر فأن Clostridium butyricum تنتج 100 مول كلوكوز متخمر حوالي 233 مول هيدروجين ، 196 مول من ثاني اوكسيد الكربون، 43 مول من حامض الخليك و 73 مول من حامض البيوتريك بينما تنتج الاجناس الاخرى كميات كبيرة من حامض البيوتريك وهي ,Clostridium amylobacter Clostridium pasteurianum Clostridium lactoaceytophilum الذي تكون فعاله تجاه اللاكتيت بوجود الخلات، ومن المركبات الذي لها علاقة مع حامض البيوتريك هي تخمر البيوتليك butylic، فأن butylic clostridia مثل .Clos acetobutyricum ,Clos. butylicum تؤدي الى انتاج البيوتانول والمذيبات الطيارة الاخرى وهو تخمر غير مرغوب في الجبن بسبب انتاج الغاز والطعم غير المرغوب.

اثني عشر: تخمر حامض البيوتريك: عند تكوين حامض البيوتريك، يمكن الاستفادة من المركبات ثلاثية ذرات الكربون مثل الكلسيرول بواسطة C.acetobutylicum، البيروفيت بواسطة C.butylicum او اللاكتيت بواسطة .C lactoacetophilum حيث لا يحصل تكوين حامض البيوتريك مباشرة من تشقق الهكسوز الى مركبات رباعية وثنائية ذرات الكربون حيث يكون المرافق الانزيمي A مهم في اكسدة حامض البيوتريك ويمكن توضيح سلسلة التفاعلات كالاتي وهناك صعوبات عند تحويل البيروفيت الى بيوتريت حيث ان C.butylicum تحول البيروفيت الى خلات، ثاني اوكسيد الكربون وهيدروجين في اس هيدروجيني 5 ويحصل تكوين خلات الفوسفيت، ثاني

اوكسيد الكربون والهيدروجين في المستخلصات الخالية من الخلايا، الالية المقترحة لتحويل الخلات الى بيوتريت تناقش تحويل اللاكتيت الى بيوتريت بواسطة C.lactoacetophilum وتحتاج التفاعلات الى الخلات ويتضمن التكثيف CoA ويمكن تكوين حامض البيوتريك من حامض اللاكتيك بواسطة Butyribacterium rettgeri الذي تعمل CO_2 كمولد للخلات الاضافية.

$$CH_3CHOHCOOH + CO_2 + 4H^+ \longrightarrow 2CH_3COOH + H_2O$$

يمكن الاستفادة من ثاني اوكسيد الكربون في تكوين اصرة كربون – كربون لأن الخلات تتاكسد تلقائيا الى ثاني اوكسيد الكربونويمكن تثبيط تخمر حامض البيوتريك وتحويل البيروفيت الى خلات بوجود C.lactoacetophilum بواسطة اول اوكسيد الكربون وعدم تنشيط معقد البروتين الحاوي حديد.

ثلاثة عشر: تخمر البيوتانول: يمكن انتاج الاسيتون والبيوتانول تجاريا بواسطة فعل C. acetobutylicum على الذرة لتكوين حامض الخليك، ثاني اوكسيد الكربون والهيدروجين ويصبح التخمر فعال بعد 13 الى 17ساعة مع تطور حموضة لتسحيح ثم يقل تسحيح الحامض بسرعة وفي نفس الوقت تبدأ زيادة انتاج المذيبات الطيارة بسرعة حيث تكون الحوامض مولدات للمذيبات ويمكن تلخيص فعل المستخلصات الخالية من الخلايا للبكتريا C.butylicum وC. kluyveri كالآتي

$$CH_3COOPO_3^- + CH_3(CH_2)_2COOH$$

$$\updownarrow$$

$$CH_3COO + CH_3(CH_2)_2COOPO_3^-$$

$$C_3H_7COOPO_3^- + 2H_2 \longrightarrow C_3H_7\text{-}CH_2OH + HPO_4^{-2}$$

اربعة عشر: تخمرات الاسيتون والايزوبروبانول: متطلبات الطاقة لتكثيف حامض الخليك يماثل تحلل الكلوكوز او البيروفيت ويحصل تخمر الايزوبروبانول بواسطة

$$2CH_3COOH \longleftrightarrow CH_3COCH_2COOH + H_2O$$

acetic acid acetoacetic acid

$$\updownarrow$$

$$CH_3COCH_3 + CO_2$$

Acetone

C.butylicum فأن 2 مول من حامض الخليك ينتج 1مول من الايزوبروبانول و 1مول من ثاني اوكسيد الكربون ويمكن الحصول على الايزوبروبانول من اختزال الاسيتون وانتاج الايثانول لغاية 2–3٪ من الكلوكوز المتخمر وغالبا ما يصاحبه تكوين البيوتانول ويشتق الايثانول من الخلات بواسطة CoA ,dehydrogenase

التخمرات في الحليب

تحور التخمرات في الحليب من صفاته ايجابيا او سلبيا مما تحول الحليب الى بعض المنتجات مثل المشروبات المتخثرة والاجبان أو الى منتجات تالفة أو متحللة، بعض التخمرات تؤدي الى تطور المضادات الحيوية الذي ممكن ان تكون مرغوبة أو غير مرغوبة اعتمادا على منتجات الالبان المتخمرة مما تنتج صفات حسية تعتمد على خواص بعض مكونات الحليب مثل صفات التخثر لمعقد فوسفات كيزينات الكالسيوم، طعم اللاكتوز وخواص الطعم لدهن الحليب المتحلل مائيا.

الحليب كوسط تخمر: يحتوي الحليب مواد لازمة لنمو الاحياء المجهرية مثل lactobacilli ويحتوي بعض المواد المسكنه للبكتريا منها متوسطة سهلة التحطيم مثل lactenins ويعتبر سكر اللاكتوز مصدر رئيسي للكربون وتطبيقات الحليب محدودة للتخمر حيث توجد في الحليب الاحياء المجهرية المخمرة لسكر اللاكتوز، دعم الحليب او الشرش بالبروتين المتحلل اساسية للتخمر والحليب مصدر فقير بالمنغنيز اللازم لنمو البكتريا العصوية lactobacilli وكذلك الحديد اللازم لنمو بعض اجناس Clostridiumلانتاج المذيبات الطيارة والرايبوفلافين ويحتوي الحليب على كميات قليلة جدا او اثار من الكوبالت المهم في تخليق فيتامين B_{12} الا ان الحليب يكون غنيا في

الفيتامينات وعوامل النمو العضوية كما يكون غني في الرايبوفلافين وحامض الاوروتيك ويحتوي الحليب على البروتينات الغنية في كل الاحماض الامينية الاساسية لنمو البكتريا حيث توجد البروتيزات والاحماض الامينية بكميات كافية في الحليب لتحفيز عمليات التخمر، المعاملة الحرارية للحليب قبل التخمر تسبب تغيرات في خواصة كوسط لنمو البكتريا تسخين الحليب بدرجة 62م الى 72م \ 30 – 40 يحفز نمو بكتريا البادئ وتسخين الحليب بدرجة 72م\ 45 دقيقة وبدرجة 82م \ 10-45 دقيقة او بدرجة 90م\ 1- 45 دقيقة تثبط النمو البكتيري، زيادة درجات حرارة التسخين تحفز نمو البكتريا السبحية المنتجة لحامض اللاكتيك وسبب ذلك هو الاوكسجين، تحطيم المثبطات، تحلل البروتين جزئيا ودنترة بروتينات المصل ويرتبط التثبيط مع تكوين الكبريتيدات الطيارة السامة ومن المواد المتخمرة في الحليب هي سكر اللاكتوز، الدهن وحامض الستريك في الحليب.

التخمر اللاكتيكي في حليب فول الصويا: وهو احدى العمليات الذي تستعمل على نطاق واسع في تحويل السكريات المحدودة الى سكريات احادية قابلة للهضم حيث يعمل انزيم الفا بيتاكالاكتوسايديز الموجود في بكتريا حامض اللاكتيك على تحلل سكر الرافينوز والستاجيوز Stachyose الى سكريات احادية خلال التخمر باستعمال L.acidophilus ,L.buchneri L. cellobiosis ,L. L.fermenti L.plantarum, الذي تخمر الميليبايوز، الرافينوز والستاجيوز.

تحوير مكونات الحليب

يحصل تحوير مكونات الحليب الرئيسية الى درجات مختلفة تعتمد على نوع المنتوج مما تغير من الطعم، النسجة، المظهر والقيمة الغذائية، كما تنتج مضادات حياتية، فيتامينات وانزيمات وتستطيع الاحياء المجهرية من انتاج bulgarican بواسطة L.bulgarics وانتاج nisin بواسطة Str. Lactis و acidophilin و acidolin بواسطة L. acidophilus .

1. **تحوير اللاكتوز:** يعد سكر اللاكتوز مصدر رئيسي للطاقة للايض البكتيري وهو يشكل40% من المواد الصلبة الكلية في الحليب الكامل حيث يتحلل الى كلوكوز

وكالاكتوز بفعل انزيم اللاكتيز او ما يطلق عليه حاليا بيتا كالاكتوسايديز الموجود في الخمائر المخمرة لسكر اللاكتوز، الاعفان، بكتريا القولون وبكتريا E.cloacae والجدار المعوي في العجول كما يوجد الانزيم في.L.bulgaricus ,Str.lactis,E coli ويعمل اللاكتيز كانزيم بيتا كالاكتوسايديز و transgalactosidylase ولا يحدث اللاكتيز تشقق تحللي لسكر اللاكتوز فحسب، بل نقل galactosidyl الى المستقبلات الاخرى منها الماء، الكلوكوز، الكالاكتوز، اللاكتوز والسكريات المتعددة المحدودة وانزيم واحد وليست اثنان من الانزيمات الذي تساهم في تكوين السكريات الاحادية والمتعددة المحدودة ويتم ايض جزء من اللاكتوز الموجود في الحليب بواسطة الاحياء المجهرية لانتاج الحموضة الا ان الجزء الرئيسي من اللاكتوز يفقد في الشرش وفي بعض منتجات الالبان المتخثرة مثل اليوغارت، القشطة الحامضية والحليب الخض يتم هدم اللاكتوز الى انواع مختلفة من مركبات الطعم مثل ثنائي الخلات والاسيتالديهايد وكمية من اللاكتوز تبقى في الشرش ويمكن تحويل البيروفيت الى انواع مختلفة من مركبات الطعم،بكتريا حامض اللاكتيك المتجانسة تنتج 1,8 مول من حامض اللاكتيك لكل مول من الكلوكوز حيث يتم تحويل معظم الكلوكوز الى حامض اللاكتيك بينما تنتج بكتريا حامض اللاكتيك غير المتجانسة الايثانول، الخلات، الكلسيرول، المانيتول وثاني اوكسيد الكربون وينتج الاسيتالديهايد عن هدم البيروفيت بواسطة البكتريا ويمكن انتاج الاسيتالديهايد بواسطة البكتريا السبحية من الثاميدين حيث يتم تحويلة الى اسيتالديهايد عن طريق تفاعلات متسلسلة تحتاج الى,deoxyriboaldolase, Thymidinephosphorylase deoxyribomutase حيث ان انتاج ثنائي الخلات مهم في طعم الحليب الخض، القشطة الحامضية والزبد وزيادة انتاج البيروفيت يكون ساما للبكتريا لذلك فأن الاحياء المجهرية تحول الزيادة من البيروفيت الى مركبات غير سامة مثل ثنائي الخلات والاسيتوين وتحدث ازالة السمية في احدى الطريقتين ففي الاولى تحول الاحياء المجهرية α-acetolactate الى الفالين وحامض pantothenic الذي يتحول الى المرافق الانزيمي A الذي يساهم في تكوين ثنائي الخلات وفي الطريقة الثانية تستهلك البانتوثينيت الخارجية لانتاج acetyl-CoA ويمكن استعمال اللاكتوز لانتاج البيروفيت واللاكتيت والذي يستفاد منها لانتاج الاسيتالديهايد والاسيتوين ويمكن الاستفادة من اللاكتوز في مسلك الهسكوز

احادي الفوسفيت ومسلك ايبيدين مايرهوف، وانتاج حامض اللاكتيك لا يسبب الطعم فحسب، بل يسبب تخثر الحليب مما يسبب تغيرات في النسجة.

2. تحوير البروتينات: يحدث تحلل البروتينات مائيا بواسطة بكتريا حامض اللاكتيك السبحية في الجبن وتحصل زيادة في محتوى النتروجين غير البروتيني او النتروجين الاميني عند استعمال Str. Lactis ,Str. Cremoris ,Str. Lactis var. diacetylactis فأن البكتريا العصوية اكثر قابلية لتحلل البروتين مائيا من السبحية وهناك تباين في نشاطها لتحلل البروتينات بين السلالات المختلفة حيث ترتبط انزيمات البروتيزات في بكتريا البادئ الى غشاء جدار الخلية والذي يتحرر عندما تحلل الخلايا البكتيرية ويؤدي التخمر الى انتاج الطعوم في الحليب ومنتجاته المتخمرة بواسطة بادئ منفرد يحتويStr.Cremoris,Str.Lactis أو جبن مصنع في غياب بكتريا مثالية ويتكون البادئ من سلالة منفردة من بكتريا Str.Lactis Str.Cremoris, فتلط طعوم غير مرغوبة او اجبان ناتجة عن التحميض المباشر باستعمال glucono-delta –lactone بدلا من البادئ حيث ينتج جبن لايتطور فيه الطعم حتى بعد الخزن الطويل فأن تطور الطعم في الجبن له علاقة مع الانزيمات لبكتريا البادئ الذي تتحرر بعد موت الخلايا البكتيرية وتطور الطعم والنسجة في الاجبان ناتج عن فعل , transaminases ,peptidases, decarboxylases , proteases ,phosphatases وهذه الانزيمات قد يكون مصدرها الحليب نفسه أو المنفحة او البادئ ويودي هدم البروتينات الى انتاج جبن طري ورخو مما يغير ذلك من نسجة الجبن ويحصل هدم البروتينات بواسطة البروتيزات البكتيرية لانتاج ببتيدات واحماض امينية والذي يطرأ عليها تغيرات في السلسلة الجانبية وازالة مجموعة الكربوكسيل ونقل مجموعة الامين وازالة الامين التأكسدية مما تتحول الى احماض كيتونية والذي تدخل في تفاعلات لا انزيمية مع السكريات لانتاج مركبات الطعم وناتج هدم الاحماض الامينية هيcadaverine الذي يعزى الى الطعم (جدول-180)

جدول (176) الاحماض الامينية المولدة ونواتجها الايضية

المولد	الالية	نواتج الايض
اللايسين الكلوتاميت التايروسين التربتوفين	ازالة مجموعة الكربوكسيل	Cadaverine Aminobutyric acid Tyramine Tryptamine
الانين تربتوفين كلوتاميت سيرين ثريونين	ازالة مجموعة امين	Pyruvate Indole α –ketoglutarate pyruvate α –ketoglutarate
الانين ليوسين برولين هيدروكسي برولين	Strickland reaction	Acetate Isovalerate γ-amino valerate γ-amino-α – hydroxyvalerate

$$\text{proteins} \xrightarrow{\text{proteases}} \text{peptides + amino acids}$$

وتطرأ تغيرات في الاحماض الامينية في السلسلة الجانبية

$$\text{tryptophan} \longrightarrow \text{indole}$$

ازالة مجموعة الكربوكسيل

$$\text{lysine} \longrightarrow \text{cadavarine}$$

نقل مجموعة الامين الى الحامض الكيتوني من نوع الفا

$$\text{Asparate} \longrightarrow \text{oxalacetate}$$

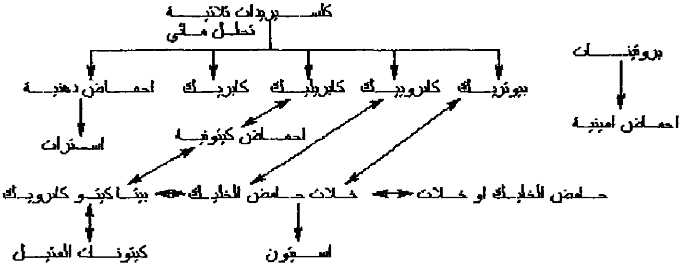
ازالة مجموعة الامين التاكسدية

glutamate ⟶ α-ketoglutarate

none enzymic reaction

Amino acids ⟶ flavour compounds

3. **تحوير اللبيدات**: يحصل تحلل مائي للدهن في الجبن مما يؤثر ذلك على طعمه وفي الاجبان المنضجة بالعفن وخاصة الازرق يحصل تحلل مائيا للدهن مما ينتج عنه تغيرات في الطعم بسبب المركبات الكيتونية والالديهايدية حيث تتحول اللبيدات الى احماض كيتونية وخلات حامض الخليك حيث يتم ايضها الى كيتونات المثيل بينما خلات حامض الخليك تتحول الى خلات نشطة واحماض امينية او الى اسيتون حيث تتم استرة بعض الاحماض الدهنية (الشكل-89) وتحلل الدهن مهم في بعض منتجات الالبان لانه يؤدي الى تطور الطعم غير المرغوب كما ان نمو فطر penicillium roqueforti في الحليب لانتاج الطعم الخاص بالجبن الازرق.



الشكل (89) آليات هدم اللبيدات

تخمر حامض الستريك: تستعمل بكتريا حامض اللاكتيك على نطاق واسع كبادئ في صناعة الجبن لتسهيل التخمر المرغوب الذي يؤدي الى تكوين حامض كما يستفاد من البكتريا في صناعة الزبد مما تجعل الظروف حامضية والذي تثبط نمو البكتريا غير المرغوبة وكذلك تعزى الى انتاج الطعم والنكهة المرغوبه كما تستعمل لنفس الغرض في صناعة

الحليب الخض المتخثر، القشطة الحامضية والمارجرين ومن البكتريا المنتجة لحامض اللاكتيك هي Str. Lactis Str. Cremoris، بعض البكتريا المنتجة للنكهة مثل L. citrovorum ,L. dextranicum الذي يمكن وجودها باعداد قليلة وتستطيع Str. Diacetyllactis ان تكون ثنائي الخلات من السترات وانتاج الاسيتوين من ثنائي الخلات.

انتاج ثنائي الخلات diacetyl: ينتج في المزارع البكتيرية فلا Str.lactis ولا L. citrovorum عند غياب احدهما تستطيع ان تنتج اما ثنائي الخلات او الاسيتوين فهو مركب غير ثابت في المزارع البكتيرية مما يختزل الى مركب اكثر ثباتا هو 3,2-بيوتيلين كلايكول(3,2- بيوتانديول) ويتضمن تكوين ثنائي الخلات انتاج حامض البيروفيك من السترات وازالة مجموعة الكلابوكسيل من حامض البيروفيك لتكوين هيدروكسياثيل ثيامين بيروفوسفيت ثم تفاعله مع الخلات النشطة لتكوين ثنائي الخلات واستعمال السترات بواسطة الاحياء المجهرية يحتاج إلى:

1. انزيم citrate permeases لنقل السترات الى الخلية.
2. انزيم citratase لتشقق السترات الى حامض الخليك والاوكزاليك.
3. انزيم oxaloacetic acid decarboxylase لتكوين حامض البيروفيك من اوكزالوحامض الخليك واستعمال حامض البيروفيك المتكون يعتمد على ازالة مجموعة الكربوكسيل الى هيدروكسي اثيل ثيامين بيروفوسفيت الذي يطلق عليه معقد acetaldehyde-TPP ويحتاج التفاعل الى معدن ثنائي التكافؤ وثيامين بيروفوسفيت حيث يتفاعل acetaldehyde-TPP complex مع الخلات النشطة لتكوين ثنائي الخلات.

$$CH_3CO\text{-}COOH + TPP + Mg^{+2} \longrightarrow CH_3\text{-}CO\text{-}H/TPP + CO_2$$

Pyruvicacid acetaldehyde-TPP complex

$$CH_3CO\text{-}H/TPP + CH_3COSCoA \leftrightarrow CH_3COCOCH_3 + CoASH + TPP$$

Acetaldehyde-TPP acetyl –CoA diacetyl

الاحياء المجهرية لها القدرة أن تنتج ثنائي الخلات بكميات قليلة فقط مع انتاج الاسيتوين بكميات كبيرة بسبب الكمية المحدودة من الخلات النشطة المنتجة والذي لا تحتاجها لتكوين الاسيتوين فأن الخلات النشطة المنتجة في التفاعل لانتاج ثنائي الخلات بواسطة الاحياء المجهرية من الاسيتالديهايد – ثيامين بيروفوسفيت وحامض الليبويك المتاكسد أو من حامض الخليك فإنتاج ثنائي الخلات من حامض الخليك أقل أهمية ويمكن اختزال ثنائي الخلات الى اسيتوين واختزال الاسيتوين الى 2,3-بيوتيلين كلايكول وهذه التفاعلات تحدث عند اطالة فترة الحضن للبادئ أو اطالة خزن المنتجات المتخثرة مع فقد الطعم والنكهة ويمكن انتاج بعض الاسيتوين الا ان كميات كبيرة منه ترتبط مع البادئ لتكوين الاسيتوين من الاسيتالديهايد – ثيامين بيروفوسفيت وحامض البيروفيك فبعض البكتريا مثل L.citrovorum ,Str. Faecalis ,Str. Diacetilactis ,Serratia marcescens P.fluorescens.L.brevis E.aerogenes, تنتج اسيتوين.الخمائر وبكتريا القولون تنتج اسيتوين من الاسيتالديهايد– ثيامين بيروفوسفيت واسيتالديهايد حر وهذه الاحياء المجهرية تنتج الفا خلات حامض الخليك الذي لا تملك انزيم decarboxylase اللازم لتكوين الاسيتوين بدلاً من أن تنتج فالين وحامض البانتوثينيك من الفا خلات حامض الخليك، الاسيتوين المنتج اما من حامض البيروفيك أو الاسيتالديهايد تتفاعل مع الاسيتالديهايد – ثيامين بيروفيت والذي يختزل الى 2,3-بيوتيلين كلايكول.

تحلل البروتينات مائيا Proteolysis: بعض الاحياء المجهرية تستفاد من الامونيا كمصدر للنتروجين ويحصل تحلل الاحماض الامينية الى احماض كيتونية والعديد من الاحياء المجهرية الموجودة في الحليب لها القابلية على تحلل البروتينات الى بروتينات بسيطة، ببتيدات متعددة واحماض امينية، البكتريا المحرر للانزيمات الذي تشبه الرنين تنتج خثرة حلوة لمعقد الكيزين في الحليب وتكون بكتريا Bacillus cereus مسؤولة عن انتاج الخثرة الحلوة في الحليب المبخر المعقم وتعد البروتينيزات والببتيديزات من الانزيمات الاولية في البكتريا المسؤولة عن تحلل البروتينات مائيا لبروتينات الحليب وتحلل البروتينات مهم في صناعة الجبن وأقل أهمية في منتجات الالبان المتخمرة ويحدث تحلل البروتينات مائيا في الجبن خلال فترة الانضاج لفترة طويلة والذي يحدث بواسطة الرنين أو الانزيمات المخثرة للحليب

الاخرى مثل بروتينيزات الحليب وان بكتريا Str.lactis تطور الحامض وتحلل البروتينات بدرجة 30م وليست بدرجة32م أو37م ويمكن عزل البروتينيزات الخلوية الداخلية والخارجية من البكتريا السبحية وتحلل البروتينات في الحليب بدرجة 32 م، تطور الطعم المر في الجبن بسبب نقص الانزيمات اللازمة لتحلل منتجات التحلل المرة في بروتينات الجبن او يمكن تطور الطعم في جبن الجدر المضاف له بادئ L.casei، فانزيمات deaminases في L.casei تسبب ازالة مجموعة الامين من السيرين في اس هيدروجيني 5,4 و8,1، الاسبارجنين والثريونين في اس هيدروجيني 8,1 ويمكن ملاحظة نشاط تحلل البروتين بواسطة بعض السلالات من,L.brevis، .L, L. bulgaricus L. lactis, helveticus، تشكل بكتريا micrococci 78% من البكتريا غير المنتجة لحامض اللاكتيك في جبن الجدر ويحدث تحلل البروتينات مائيا بواسطة Micrococcus freudenreichii بدرجة حرارة 30م واس هيدروجيني قريب من التعادل ويمكن عزل بروتينيزات خارجية من بكتريا B.linens في اس هيدروجيني من 5,6 الى 8,8 واقصى نشاط لها في اس هيدروجيني من 7,2 الى 7,3 ويحصل تحرير الاحماض الامينية الحرة في جبن لمبركر الملقح مع B.linens.

التخمرات غير المرغوبة في الحليب: تحصل تخمرات غير مرغوبة في الحليب ومنتجاته تسبب عيوب في الطعم مثل الطعم المر، الاستر الزنخ، شبيه الكريزول،الحقلي، العجيني، الفاكهة، السمكي، الشعيري، شبيه البطاطا، شبيه الشلغم turnip، الكرامل، اللهانه، المعدني، متعفن putrid والعلفي ومن عيوب القوام والنسجة هو التخثر الحلو في الحليب المبخر والغازي في الجبن والحليب المبخر والمكثف المحلى نتيجة التلوث البكتيري أو الحليب اللزجropy,slimy.

الحليب اللزج: الحليب اللزج أو ما يطلق عليه المطاطي من أصل بكتيري الذي يتطور في الحليب بعد الخزن ويمكن تميزه عن الحليب الخيطي أو الليفي stringy المرتبط مع مرض التهاب الضرع ومن البكتريا المسببة اللزوجة أو المطاطية هي العصوية العلفية hay ومجموعة بكتريا القولون أو السبحية منتجة لحامض اللاكتيك ومنها Str.lactis ,var. taette , Str. Lactis var. hollandicus وانواع من Str. Lactis الشائعة

الاساسية في الحليب الخيطي السويدي وفي بعض بوادئ جبن الايدام، ومن بيم الاحياء المجهرية المرتبطة مع تطور المطاطية هي Alcaligenes viscolactis, Str. Lactis var. hollandicus وبعض corynebacteria[181] وبعض مجاميع Escherichia- Enterobacter كما يمكن لبكتريا Str.lactis ,Str.cremoris,Str. Thermophilus ان تسبب المطاطية في الحليب، بعض السلالات السبحية تفقد قابليتها لتكوين وانتاج المطاطية فأن سبب المطاطية هو انتاج الاصماغ والمخاط البكتيري وهي مركبات كالاكتانات galactans تنتج بواسطة التخمر لسكر اللاكتوز والذي تنتج المطاطية هي البكتريا المكونه للببتونات الفعالة نتيجة تكوين المركبات المخاطية وهي ارتباطات البروتينات مع جذور الكربوهيدرات وتنتج المادة اللزجة او المطاطية في الحليب بواسطة E.aerogenes والصيغة التركيبية للمادة المطاطية هي $C_6H_{10}O_5$ وهي سريعة الذوبان في الماء وغير فعالة ضوئيا ولا تختزل محلول فهلنك وتتحلل مائيا مع الحوامض المخففة لانتاج سكريات مختزلة وتتاكسد مع حامكض النتريك لانتاج حامض الميوسيك والاوكزاليك فالمادة الصمغية تسمى arabogalactan وتنتج تلك المركبات بواسطةBacterium saccari,Bacterium atherstoni واللذين حصلوا على الكالاكتوز والارابينوز عند تحلل تلك المركبات وعند اكسدة حامض الميوسيك والاوكزاليك.

التخمر في منتجات الالبان المتخثرة

من منتجات الالبان المتخثرة المتخمرة هو ما معروف في بلغاريا وتركيا باسم اليوغارت yoghurt أو yogurt أوyaourt او ما معروف في ارمينيا باسم matzoon او ما معروف في مصر باسم leben الذي يحدث فيها التخمر بواسطوة بكتريا حامض اللاكتيك منها yoghurt Thermobacteriumومن المحتمل L.bulgaricus أو L.bulgaricus و Thermophius Str. كما يمكن وجود Str.lactis الا انها غير اساسية وبعض الاحيان تضاف L.acidophilus في هذه الحالة يسمى المنتوجacidophilus yogurt حيث يبستر الحليب الطازج ويبرد من 40 – 45م ثم يلقح ويحجز بتلك الدرجة حتى يصبح جاهز للاستعمال ثم يبرد ويفضل حضن المنتوج بدرجة حرارة من 45 – 48م وفي هذه الدرجة فأن 3,5% من الحموضة تتطور خلال

24 –48 ساعة والحضن بدرجة 29-32م لمدة 12 الى 14 ساعة لانتاج يوغارت ذو طعم مميز ويمكن تحسين القوام لليوغارت بتسخين الحليب الطازج بدرجة 90م لمدة 5 دقيقة او اكثر ثم تجنيس الحليب بعد اضافة البادئ واضافة حليب فرز مجفف بنسبة 3 جزء لكل 100 جزء من الحليب ويصنع اليوغارت من حليب الابقار اما مبستر أو مبخر جزئيا ويصنع في بعض المناطق من حليب الاغنام أو الجاموس ويحتوي اللبن المصري على خمائر مخترة لسكر اللاكتوز الذي تنتج كحول ويمكن انتاج نوعيم من منتجات الالبان المتخمرة الذي تسمى Kajobst و Kajovit والذي يحصل فيها تخمرات محور ويصنع اليوغارت حديثا من استعمال بادئ خليط من L. bulgaricus, Str. Thermophilus الذي تنشط بشكل انفرادي ويكون الاستيالديهايد مسؤول عن الطعم والنكهة المميزة لليوغارت فعند اضافة 0,001 – 0,005% اسيتالديهايد الى الحليب المحمض بواسطة Str. Thermophilus يعطي نكهة وطعم مشابه لنكهة اليوغارت وهي مرغوبة، البكتريا السبحية تنمو في اس هيدروجيني من 4 الى 4,2 بينما L.bulgaricus تخفض الاس الهيدروجيني الى اقل من 4 فالمنتوج المصنع باستعمال L.bulgaricus تعرف الحليب الخض البلغاري ومن المشروبات الاكثر شيوعا هي الذي يستعمل فيها اما Str.Lactis أو Str.cremoris الذي تنمو معا مع اما L.dextranicum او L.citrovorum ومن وظائف البكتريا السبحية هي تطور الحموضة والنكهة في المنتوج ويصنع الكفير Kefir من حليب الابقار حيث يحدث التخمر بواسطة حبيبات الكفير المكونة من كيزين، خميرة وبكتريا والاحياء المجهرية الذي تساعد في تخمر سكر اللاكتوز هي خميرة Torula، Str. Lactis ،L. brevis ومن المحتمل Betabacterium caucasicum وعصيات الكفير الحاوية كلايكوجين حيث ان الحبيبات تزيد من حجم الحليب المتخمر ويحصل التخمر في القناني المغلقة، الكيومس Kumiss منتوج البان روسي يصنع من حليب المهر غير المبستر ويحدث التخمر بسبب وجود بكتريا L.bulgaricus وخميرة التوريلا المخمرة لسكر اللاكتوز و L. leichmannii. Kuhan منتوج البان متخمر يصنع من حليب مبستر في جنوب روسيا باستعمال مخمرات الكحول وحامض اللاكتيك مثل البكتريا السبحية المنتجة لحامض اللاكتيك مثل Str. Lactis var. hollandicus وبكتريا عصوية مثل L. bulgaricus مع ثلاث انواع من الخمائر، حليب Taette حليب حامض يستعمل في الدول الاسكندانافية ويتم التخمر بوجود Str. Lactis أو ما تعرف Str.

Lactis var. taette وهي مماثل lactis var. hollandicusالذي تستعمل لانتاج جبن الايدام،Saya مشروب حليب يحضر من حليب خام غير مسخن ومنضج في البداية بواسطة Str.lactis ثم بواسطة بكتريا عصوية، في حليب Saya يحصل انتاج غاز ثاني اوكسيد الكربون مع تحلل البروتين مائيا ويتم التخمر لمدة 6 أيام بدرجة 11م كما يمكن انتاج منتجات البان متخمرة مثل mazun, groddu, skorup tattemjolk.

أولا: أيض الكربوهيدرت: تحصل الخلايا البكتيرية على الطاقة اللازمة من مصادر مختلفة هي نظام السايتوكروم للحصول على الطاقة من الكترونات NADH والانزيمات الذي تعمل على مسالك دورة حامض الستريك او بواسطة التخمر، فأن بكتريا حامض اللاكتيك, leuconostoc,bifidobacteria, lactobacilli, streptococci, و lactococci الذي لا تملك كل المسالك الايضية حيث تستطيع الحصول على الطاقة من التخمر للكربوهيدرات ويمكن الحصول على الطاقة من الفسفرة وانزيم ATPase في الغشاء السايتوبلازمي، فأن بادئ منتجات الالبان المتخمر يسبب ايض الكربوهيدرات وخاصة سكر اللاكتوز بواسطة التخمر المتجانس أو غير المتجانس حيث تعمل بكتريا L.acidophilus Str.thermophilus,L.bulgaricus, على تخمر متجانس لسكر اللاكتوز بينما بكتريا bifidobacterium spp تسبب تخمر غير متجانس لسكر اللاكتوز وهي كالآتي:

أ. **تخمر متجانس:** يحدث ايض اللاكتوز في داخل الخلية الميكروبية وهي خطوة أساسية في المسلك الايضي وهو دخول اللاكتوز الى الخلية، ففي البكتريا العضوية فأن بعض السلالات منL. acidophilus وتتم فسفرة السكر بواسطة الفوسفواينول بيروفيت بواسطة انزيم PEP-phosphotransferase حيث يتم نقل اللاكتوز من خارج الخلية الى داخلها في الغشاء السايتوبلازمي وإلى الخلية الميكروبية لتكوين لاكتوز فوسفيت ويتم تحلل اللاكتوز –6– فوسفيت بواسطة فوسفوكالاكتوسايديز الى مكوناته من السكريات الاحادية وهما الكلوكوز والكالاكتوز الذي يتم هدمهما عن طريقTagatoseومسلك Embden–Meyerhof–Parans على التوالي ثم تحدث ازالة الفسفور من الكالاكتوز ويتم تحويل الكلوكوز والكالاكتوز الى ثنائي

هيدروكسي اسيتون فوسفيت وكلسيرالديهايد -3-فوسفيت الذي تتأكسد الى فوسفواينول بيروفيت ومن ثم الى حامض اللاكتيك، التخمر المتجانس بواسطة Str. thermophilus,L. bulgaricus ,L. acidophilus تتبع مسلك امبيدين – مايرهوف– بارناس بصورة رئيسية هدم الكلوكوز مع ان النظام البديل لنقل اللاكتوز الى الخلايا لبكتريا البادئ هي .Bifidobacterium spp الذي يتضمن انزيمات permeases فالبروتينات السايتوبلازمية الذي تنقل اللاكتوز بدون تحوير كيمياوي والية نقل بعض السكريات تشبه نظام lactose permease في بكتريا القولون وبعد دخول اللاكتوز الى الخلية عن طريق انزيم permease كسكر ثنائي غير مفسفر يتحلل بواسطة بيتا كالاكتوسايديز الى كلوكوز وكالاكتوز غير مفسفره ثم تحويل الكلوكوز الى بيروفيت بينما الكالاكتوز المفروز من الخلية تستفاد منه بكتريا البادئ Str. thermophilus, L.bulgaricus,L. acidophilus عن طريق مسلك Lelior بعد نفاذ الكلوكوز بوجود انزيم كالاكتوكاينيز، بعض السلالات تستطيع هدم الكالاكتوز فقط عندما تركيز اللاكتوز منخفض 4 ملي مول ويختلف ايض الكربوهيدرات بواسطة Str.thermophilus عن الاجناس العصوية وجود ثاني اوكسيد الكربون خلال التخمر يحفز نمو L. bulgaricus وتستطيع Str. thermophilus ان تهدم الكالاكتوز عن طريق مسلك Leloir وهذا ما يناقش وجود ثاني اوكسيد الكربون في الحليب وهناك مسلك بديل لانتاج ثاني اوكسيد الكربون هو تحلل اليوريا انزيم lactate dehydrogenase مهم في السيطرة على ايض الكربوهيدرات، ينشط الانزيم في .lactococcus spp بواسطة انزيم الدوليز الفركتوز – 1، 6-ثنائي الفوسفيت وبواسطة Taggtose 1,2-diphosphate aldolase التخمر المتجانس لبكتريا .Lactobacillus spp يكون مختلف لأن الانزيم يملك نشاط عالي والذي لا يعتمد على وجود انزيم الدوليز الفركتوز–1و6-ثنائي الفوسفيت ويملك جين lactate dehydrogenase من بكتريا Str.thermophilus من 328 حامض اميني بينما يملك جين L. bulgaricus من332 حامض اميني.

ب. **التخمر غير المتجانس:** تستطيع بكتريا bifidobacteria ان تخمر سكر اللاكتوز والكلوكوز عن طريق مسلك تخمري غير متجانس وهدم الكلوكوز لاينتج ثاني اوكسيد

الكربون لعدم وجود خطوة تتضمن ازالة مجموعة الكربوكسيل حيث يتم نقل اللاكتوز الى الخلية بواسطة انزيم permease الذي يحلل اللاكتوز الى كلوكوز وكالاكتوز حيث لا يوجد Aldolase glucose-6-phosphate dehydrogenase, في هذه الاجناس حيث يتم هدم الهكسوزات بواسطة تحويلة الفركتوز –6–فوسفيت والذي يحتاج fructose –6-phosphate phosphoketolase ومنتجات التخمر بواسطة bifidobacterium spp. هي حامض اللاكتيك والخلات وتخمر جزيئتين من الكلوكوز ينتج ثلاث جزيئات من الخلات وجزيئتين من اللاكتيت.

1) انتاج حامض اللاكتيك: يحصل هدم اللاكتوز بواسطة Str. thermophilus وبكتريا بيفيدس L.bulgaricus , L.acidophilus مما يؤدي الى انتاج حامض اللاكتيك أو حامض اللاكتيك والخليك عند استعمال بيفدس في تحضير البادئ وتتم عملية التحويل في سلسلة من التفاعلات الكيموحيوية.

$$\text{lactose} + H_2O \longrightarrow 4\ \text{lactic acid}$$

وهو حامض مهم في صناعة اليوغارت للأسباب التالية.

أ. يساعد حامض اللاكتيك على ازالة الثبات لحبيبات الكيزين بواسطة تحويل معقد فوسفات الكالسيوم الغروية في الحبيبات الى فوسفات الكالسيوم الذائبة والذي تنتشر الى الحالة السائلة من الحليب مما ترتبط حبيبات الكيزين للكالسيوم مما يودي ذلك الى تخثرها في اس هيدروجيني من 4,6 –4,7 وتكوين هلام اليوغارت.

ب. يعطي حامض اللاكتيك اليوغارت المذاق والطعم المميز كالشكل والحامضية مما يزيد من الطعم العطري لليوغارت وتملك بكتريا حامض اللاكتيك انزيم lactate dehydrogenase لتخليق اللاكتيت من البيروفيت ويمكن انتاج اشكال مختلفة من اللاكتيت (-) D , L(+) أو (±) DL والذي تختلف في الهيئة التركيبية لذرة الكربون الثانية، ففي بادئ اليوغارت فأن بكتريا Str. thermophilus تنتج بصورة رئيسية L (+) lactic acid بينما D (-) lactic acid ينتج بواسطة L. bulgaricus ويوجد انزيم lactate dehydrogenase في السايتوبلازم الخلية

البكتيرية وان نشاط الانزيم يعتمد على NAD/NADH حيث يتولد NAD من NADH خلال تحويل حامض البيروفيك الى حامض اللاكتيك، بعض سلالات Str. thermophilus تحتوي على lactate dehydrogenase الذي ينشط بواسطة الفركتوز -1و6-ثنائي الفوسفيت وبعض الانزيمات تحتاج فركتوز-1، 6- ثنائي الفوسفيت في الاس الهيدروجيني الفسيولوجي حيث يتفاعل الانزيم مع حامض اللاكتيك و NAD وجد ان التركيب البنائي لانزيم lactate dehydrogenase لبكتريا L.bulgaricus مكون من وحدات فرعية من تركيب بنائي من نوع الفا\بيتا مع منطقة تحفيز مكونة من المستدين مع الارجنين والفنيل الانين وخلال صناعة اليوغارت فـأن Str. thermophilus تنمو اسرع من L.bulgaricus وان L(+) lacticacid ينتج اولا ثم يليه D (-)lactic acid وكل مناظر منهما في اليوغارت هو دليل لما يأتي:

1. اليوغارت الذي يحتوي اكثر من 70% من L(+) lactic acid يلقح مع مزرعة بكتيرية نقية الذي تتكون من Str. thermophilus أو التخمر يتم بدرجة حرارة اقل من 40م أو يبرد المنتوج الى حموضة منخفضة ويحتوي اليوغارت المبرد حوالي 0.8 غم\ 100 مل او اقل حامض لاكتيك.
2. اليوغارت يحتوي اكثر من D(-) lactic acid من L (+) lactic acid الذي يلقح بدرجة حرارة عالية جدا هي45م أو اكثر أو لفترة طويلة حتى يصبح عالي الحامضية او يعاني من الخزن الطويل او سرعة تلقيح البادئ اكثر من 3% او يحتوي البادئ اكثر عصوية من الكروية ويحتوي اليوغارت من 45- 60% من L (+) lactic acid و40-55% من D(-) lactic acid ونسبة L(+): D (-) تستعمل لتقييم نوعية اليوغارت والذي تتراوح بين 0,034 الى 8,28 وان L (+) lactic acid هي الاكثر شيوعا ونسبة الاثنين ثابته لليوغارت الجيد وهي اكثر مفيدة عندما اليوغارت حلو منخفض في الحموضة او حاد مرتفع في الحموضة لسد متطلبات المستهلك في الاسواق المختلفة اليوغارت الحاد والحامضي يجب ان يحتوي نسبة قليلة من L(+),D(-) والعكس صحيح، البادئ المختلط من Lactobacillus helveticus,Str. thermophilus المستعملة في صناعة

اليوغارت في بلغاريا يحتوي اكثر من 80% من L(+)lactic acid الذي يكون مناسب للاطفال نفس النتائج يمكن الحصول عليها من تقليل نشاط lactate dehydrogenase في بكتريا L.bulgaricus بينما بكتريا L.acidophilus تنتج DL lactic acid وبكتريا Bifido تنتج L(+)lactic acid نتيجة ايض اللاكتوز وهذه الاحياء المجهرية لاتنتج حامض بنفس سرعة L. bulgaricus, Str. thermophilus، معظم البادئ الحيوي Bio starter يعتمد على بكتريا اليوغارت سواء كانت منفردة او مختلطة لتحميض الحليب، ارتفاع مستوى حامض الخليك يعطي مذاق خليكي vinegary الذي يكون غير مقبول من قبل المستهلك، الدور الرئيسي لاحياء اليوغارت هو تحميض الحليب بسبب انتاج حامض اللاكتيك من اللاكتوز، التخمر اللاهوائي ينتج عن بكتريا Str. thermophilus و L. bulgaricus المنفردة أو المختلطة المتضمنه سلالات مختلفة من كل جنس وهناك تباين في الطعم والنكهة لليوغارت بسبب السلالات المختلفة المستخدمة في تحضير البادئ وان بروتين الشرش غير المدنتر في الحليب الفرز يقل خلال حضن اليوغارت المضاف له بادئ اليوغارت.

2) انتاج السكريات المتعددة الخارجية **exopolysaccharides**: بعض سلالات البكتريا تستفاد من الكربوهيدرات في وسط النمو لانتاج سكريات متعددة خارجية مثل بكتريا Leuconostoc, Str. bovis, Str. mutans mesenteroides الذي لها القابلية لإنتاج دكسترانات ويمكن فصل مخاط slime من بعض البكتريا غير المتجانسة مثل Lactobacillus spp. الذي هو glucan ومن المحتمل dextran مكون من رابطة كلايكوسيدية من نوع الفا (1 ← 6)، يمكن فصل Lactococcus spp. وبكتريا حامض اللاكتيك المحبة للحرارة الذي تستعمل في صناعة منتجات الالبان المتخمرة والعديد من السكريات المتعددة الخارجية وتلعب السكريات المتعددة دوراً مهماً في تماسك ونسجة اليوغارت ويحصل انتاج السكريات المتعددة بواسطة بعض بوادئ اليوغارت لزيادة لزوجة اليوغارت، التركيب الكيمياوي للسكريات المتعددة المنتجة بواسطة بكتريا البادئ هو بيتا – كلوكان الذي ينتج فقط كلوكوز بعد التحلل الحامضي وان انتاج ومكونات

الكربوهيدرات المتعددة المنتجة بواسطة Str. thermophilus ,L.bulgaricus ها بواسطة العديد من العوامل مثل وسط النمو المستعمل، درجة حرارة الحضن، مستوى الحموضة في وسط النمو وتباين السلالات بصورة عامة كمية السكريات المتعددة المنتجة بواسطة بكتريا البادئ يصل الى 40 ملغم\ 100 مل والعوامل الذي ها علاقة بالانتاج هي:

1. المؤثرة علىStr. thermophilus: السلالات المطاطية نزيد من اللزوجة في الحليب وليست في الشرش أو الوسط الصناعي وهي تنتج اكثر سكريات متعددة ذائبة (≥ 4 ملغم\100 مل) من السلالات غير المطاطية عندما تنمو بدرجة 30م وتنتج السلالات المطاطية من 4 الى 8 مرات اكثر من الكلوكوسيد غير الذائب من غير المطاطية وكمية السكرياتت المتعددة الخارجية المنتجة تتراوح ما بين 5 و34 ملغم\100 مل في حليب الترشيح الفائق الغني في حامضcasamino أو مستخلص القلب مقارنة مع الحليب المفروز وكمية السكريات المتعددة الخارجية منخفضة وعند نموها في الوسط الصناعي تنتج سكريات متعددة خارجية في مرحلة السكون والعوامل التي لا تؤثر على انتاج السكريات المتعددة الخارجية هي نوع السكر، درجة الحرارة، الاس الهيدروجيني الاولي وعند سرعة النمو المثلى فأن السكريات المتعددة الخارجية تعتمد على تركيز اللاكتوز وامثل انتاج للسكريات المتعددة الخارجية هي تقريبا 10 ملغم\100 مل والذي يحصل عليه من حضن البكتريا بدرجة 30م\24 ساعة.
2. العوامل المؤثرة على L.bulgaricus: المعزولة من اليوغارت التجاري تنتج سكريات متعددة خارجية ذائبة ويتراوح انتاج السكريات المتعددة الخارجية بين 6 و43 ملغم\ 100مل ووسط النمو لا يؤثر على كميته المنتجة ارتفاع درجة الحرارة وانخفاض سرعة النمو فأن انتاج السكريات المتعددة الخارجية لكل خلية اكثر وانتاج السكر يزداد بوجود الكيزين المتحلل مبكرا في حالة النمو عندما ينمو في الحليب الا ان الانخفاض في كميته وسكر اللاكتوز ناتج عن كلايكوبروتين الذي يمكن ان يرتبط مع الكربوهيدرات، امثل انتاج هو 12ملغم\100 مل عندما تنمو بدرجة 37م لمدة 24 ساعة ونصف كمية الانتــاج في مرحلة expotential وانتاج السكر في الحليب

المفروز هو 13ملغم \100مل ويؤثر الكلوكوز والفركتوز على انتاج السكر واعلى انتاج هو 8 ملغم \100 مل وانتاج السكر هو 35,4 ملغم\100 مل.

بادئ مختلط: يزداد الانتاج عند حضن البادئ بدرجة 32م لفترة طويلة هذا النوع من اليوغارت يحتوي خثرة منخفضة التماسط نسبيا وذات لزوجة عادية، وانتاج السكر هو80 ملغم \100 مل ونمو البكتريا العصوية(المنتجة للسكر) مع السبحية (غير المنتجة للسكر) تنتج 24 ملغم\100 مل في الحليب المفروز، اقصى انتاج للسكر المتعدد الخارجي لسلالات L.acidophilus هو6 ملغم\100 مل بعد الحضن بدرجة حرارة 37م أو 42م لمدة 24 ساعة وان العديد من سلالات بكتريا بادئ اليوغارت لها القدرة على انتاج السكريات المتعددة الخارجية والذي تصنف الى سكريات متعددة غير متجانسة مكونة من اما خطية أو متفرعة ومتكررة الوحدات والذي تختلف في الحجم عن السكريات من الثنائية الى السباعية والذي يتراوح وزنها الجزيئي من 1 – 2× 10^6 والذي تتكون من بلمرة مئات أو الألوف من الوحدات المتكررة ففي بعض البوادئ المختلطة فأن تركيب السكريات المتعددة مكون من الكالاكتوز والكلوكوز بنسبة 2: 1 الا ان نسبة 1: 1 لبكتريا Str. thermophilus وهذه السكريات تنتج بواسطة L.bulgaricus مكونة من الكلوكوز والفركتوز بنسبة 1: 2 والرابطة الكلايكوسيدية الشائعة هي الفا (1← 4) والفا (1←6) بنسبة 1:1، السكريات المتعددة الخارجية المنتجة بواسطة L. bulgaricus مكونة من كالاكتوز، كلوكوز ورامينوز بنسبة 4: 1: 1 وبنسبة 5:1: 3 او بنسبة 7: 1: 0,8 أو بنسبة 3: 1: 2 من المنتجة بواسطة Str. thermophilus بينما تنتج L.bulgaricus سكريات متعددة مختلطة مكونه من كلوكوز وكالاكتوز مع كميات قليلة من المانوز أو بصورة رئيسية كالاكتوز وكميات قليلة من الكلوكوز والرامينوز، ويعد الكلوكوز والكالاكتوز من السكريات الرئيسية للسكريات المتعددة الخارجية المنتجة بواسطة Str. thermophilus مع كميات قليلة من الزايلوز والرامينوز، الارابينوز والمانوز بينما يوجد الرامينوز والكالاكتوز بنسبة 1: 1,4 من السكريات المتعددة الخارجية المنتجة بواسطة نفس الاحياء المجهرية، التركيب البنائي للسكريات المتعددة الخارجية المنتجة بواسطة بعض بكتريا بادئ اليوغارت مبنية على اساس دي – كالاكتوز مرتبطة عن

طريق روابط كلايكوسيدية من نوع1 ← 3 أو 1← 4، السكريات الرباعية المنتجة بواسطة Str. thermophilus هي:

[→3)-β-D-Galp-(1→3)-[α-D-Galp-(1→6)]- β-D-Glcp-(1→3) - α-D-GalpNAc-(1→]n

[→3) - α-D-Glcp-(1→3)-[β-D-Galp-(1→6)]- β-D-Glcp-(1→3)- β-D-Galf-(1→]n

[→2) - α-L-Rhap-(1→2)- α-D-Galp-(1→3)- α-D-Glcp-(1→3)- α-D-Galp-(1→3)-[β-D-Galp-(1→4)- α-L-Rhap-(1→]n

السكريات السباعية المتفرعة المنتجة بواسطة L.bulgaricus

[[→2)-[β-D-Galp-(1→3)]- α-D-Galp-(1→3)- β-D-Glcp-(1→3)-[β-D-Galp-(1→4)- β-D-Galp-(1→4)]-[- α-L-Rhap-(1→3)[- α-D-Galp-(1→]n

حيث ان Galp هو كالاكتوبيرانوز، Galf هو كالاكتوفركتوز، Glcp هو كلوكوبيرانوز، Rhap هو رامنوبيرانوز وNAc هو N-acetyl D-galactosamine، في بعض السلالات فأن انتاج السكريات المتعددة الخارجية غير ثابت في البكتريا السبحية المحبة للحرارة بسبب وجود glycohydrolase الذي له القدرة ان يحلل تلك السكريات وتمت دراسة التراكيب البنائية الاخرى للسكريات المتعددة الخارجية المنتجة بواسطة بكتريا حامض اللاكتيك مثل L.cremoris وبكتريا L.paracasei، بكتريا L.helveticus وبكتريا L.sake، بكتريا Bifidobacterium longum وبكتريا L.rhamnosus وهناك معاومات قليلة حول تخليق تلك السكريات بواسطة بكتريا حامض اللاكتيك وهناك بعض الافتراضات والمسالك الممكنة لتخليقها بينما تمكن اخرون من انتاج بادئ بكتيري لصناعة منتجات الالبان المتخمرة.

3. **انتاج مركبات الطعم**: بكتريا البادئ مسؤولة عن انتاج مركبات الطعم الذي تعزى الى نكهة اليوغارت والذي يمكن تقسيمها الى اربع مجاميع رئيسية هي:

أ. الاحماض غير الطيارة مثل حامض اللاكتيك، البيروفيك، الاوكزاليك والسكسنيك.

ب. الاحماض الطيارة مثل الفورميك، الخليك، البروبيونيك والبيوتريك

ج. مركبات الكربونيل مثل الاسيتالديهايد، الاسيتون، الاسيتوين وثنائي الخلات.

4. المركبات المتفرقة مثل بعض الاحماض الامينية والمكونات الناتجة عن الهدم الحراري للبروتينات، اللاكتوز والدهون، ان اساس مركبات الطعم والنكهة في اليوغارت بسبب انتاج الاحماض الطيارة وغير الطيارة ومركبات الكربونيل وقد تكون النكهة بسبب وجود مركبات الاسيتالديهايد ومركبات غير معروفة اخرى ويكون مستوى الاسيتالديهايد اكثر في البادئ الخمختلط من المنفرد بسبب ارتباط نمو بكتريا البادئ حيث تلعب L.bulgaricus دوراً مهماً في نكهة وطعم اليوغارت (جدول – 181).

جدول (181) انتاج مركبات الكربونيل (ميكروغرام\غم) بواسطة بكتريا البادئ

البكتريا	اسيتالديهايد	اسيتون	اسيتوين	ثنائي الخلات
Str. thermophilus	13.5 -1	5.2 – 0.2	7 - 1.5	13 – 0.1
L.bulgaricus	77.5– 1.4	3.2 – 0.3	قليل – 2	13 – 0.5
Mixed cultures	41-2	41 – 1.3	4- 1.3	0.9 – 0.4

ويكون المنتوج ذات طعم ونكهة مميزة عندما يكون مستوى الاسيتالديهايد منخفض وان مركبات الكربونيل الاخرة مسؤولة عن الطعم والنكهة المثالية لليوغارت حيث وجد ان سلالات منفردة من Str. thermophilus الذي تنتج كميات متساوية من الاسيتالديهايد وثنائي الخلات بنسبة 1:1 لاعطاء الطعم والنكهة المرغوبة كما وجد هناك نسبة من 2,8: 1 من الاسيتالديهايد الى الاسيتون مسؤولة عن طعم ونكهة اليوغارت الذي تنتجها سلالات منفردة من Str. thermophilus ويمكن انتاج كميات قليلة جدا من الاسيتون بواسطة L.bulgaricus ولم يلاحظ أي انتاج لثنائي الخلات بينما وجد اخرون 13 ميكروغرام ثنائي الخلات\غم من اليوغارت من سلالات منفردة من Str.thermophilus و L.bulgaricus وانتاج بعض المستويات العالية من ثنائي

الخلات والاسيتوين بواسطة سلالات بكتيرية منفردة لم تظهر كما هو معلوم في الجدول (181) بسبب التباينات في سلالات البكتريا السبحية والعصوية المستعمله او بسبب الفروقات في الطرق التحليلية المطبقة للكشف عن مستويات مركبات الكربونيل او التغيرات في مستوى المواد الصلبة في الحليب، نوع الحليب او درجة المعاملات الحرارية المستعملة خلال التحضير للحليب المستعمل في صناعة اليوغارت، وجود مركبات الكربونيل غير اساسي في اليوغارت المطعم بالفاكهة الا أن مستويات عالية من الاسيتالديهايد مرغوبة في اليوغارت السادة أو الطبيعي بأن اليوغارت يحتوي 7 ميكروغرام\غم اسيتالديهايد وهناك مستوى عالي من ثنائي الخلات في منتجات الالبان المتخمرة فقط بوجود L.diacetilactis ومن مركبات النكهة في اليوغارت البلغاري هي الاسيتالديهايد، اسيتون، اثيل الخلات، البيوتانون، ثنائي الخلات والايثانول ويوجد هناك 91 مركبا معروفة في اليوغارت الذي منها 21 رئيسية في الطعم. خلال صناعة اليوغارت فإن انتاج الاسيتالديهايد يحدث فقط في بعض المستويات من التحميض في اس هيدروجيني 5 الذي يصل الى اقصى قيمة في اس هيدروجيني 4,2 ويثبت في اس هيدروجيني 4، دعم الحليب بالمواد الصلبة مع اجراء بعض المعاملات الحرارية لحليب اليوغارت يزيد من محتوى الاسيتالديهايد في اليوغارت وفي منتجات الحليب المحمضة، فإن معامل التقسيم بين الهواء والحالة السائلة لمركبات الكربونيل كالاسيتالديهايد وثنائي الخلات والايثانول تكون مرتفعة بدرجة 50م اكثر من30م وتزداد مع زيادة تركيز المواد الصلبة اللادهنية 12 غم\100غم والدهن 20 غم\100 غم في الحليب المستخدم الاساسي ومعامل التقسيم للاسيتالديهايد اكبر من ثنائي الخلات وهو اكبر من الايثانول وانتاج ثنائي الخلات والاسيتوين في الحليب الطازج (ابقار أو جاموس) اكثر من الحليب المجفف المعاد التركيب ويحتوي حليب الماعز اكثر احماض عضوية طيارة من حليب الابقار بينما هناك اكثر اسيتالديهايد منتج بواسطة بكتريا بادئ اليوغارت في حليب الابقار من حليب الماعز اقصى انتاج للاسيتالديهايد بواسطة مزارع بكتيرية نقية من .L acidophilus ,Str. thermophius يحدث بدرجة 42م و37 م على التوالي وفي الحليب المسخن بدرجة 85م\15 دقيقة و 65م\30 دقيقة على التوالي بينما البادئ المختلط يبين اكثر نشاط في الحليب المعرض للبخار لمدة 30 دقيقة (جدول-182).

جدول (182) مستويات مركبات النكهة(ميكروغرام\غم) في اليوغارت المصنع من حليب اجناس مختلفة.

الحليب	استالديهايد	الاسيتون	الايثانول
ابقار	26-4	25-3	365-19
اغنام	30-7	30-5	255-10
الماعز	19-5	40-3	355-25
الجاموس	28-6	30-5	195-5

فقد الاسيتالديهايد من اليوغارت بعد الخزن لمدة 24 ساعة يعتمد على نوع الحليب المستعمل في التصنيع واليوغارت المصنع من الحليب الكامل ذو تغيرات قليلة في الاسيتالديهايد بينما في يوغارت الحليب المفروز يكون منخفض الاسيتالديهايد ويختلف انتاج الاسيتالديهايد في اليوغارت المصنع من حليب الاجناس المختلفة، حيث لاحظ باحثون ان مستويات الاسيتالديهايد بعد 3 ساعات حضن كانت مرتفعة في يوغارت مصنع من حليب الابقار يلية حليب الماعز ثم حليب الاغنام حيث يوجد 17,1 ميكروغرام\غم في اليوغارت المصنع من حليب الابقار مقارنة الى 4,7 – 5,5 ميكروغرام\غم في حليب الماعز بعد 3 ساعات من الحضن ويمكن تلخيص مصير مركبات الطعم والكربونيل في اليوغارت خلال الخزن بما يلي:

1. تقل مستويات الاسيتالديهايد، اثيل الخلات وثنائي الخلات في يوغارت حليب الاغنام الا ان مستويات الاسيتون والايثانول الموجودة في الحليب الخام لا تتغير خلال فترة التخمر أو الخزن لليوغارت.
2. يقل الاسيتالديهايد في اليوغارت المصنع من الحليب 14,8 – 13,1 ميكروغرام\غم، الحليب المدعم بالحليب الفرز 22,8 – 16,5 ميكروغرام\غم، حليب الترشيح الفائق 25 – 20,6 ميكروغرام \غم.
3. يقل تركيز الاسيتالديهايد في اليوغارت المخزون لمدة 10 ايام بدرجة 4م أو 10م بينما يزداد ثنائي الخلات والايثانول.
4. يزداد مستوى الاسيتالديهايد في اليوغارت خلال الخزن.

ومن المركبات الأخرى المرتبطة مع زيادة الطعم أو تعمل كمولدات لتكوين مركبات النكهة الرئيسية في اليوغارت هي:

1. الاحماض الدهنية الطيارة مثل حامض الخليك، البروبيونيل، البيوتريك، ايزوفاليريك، كابروييك، كابريليك وكابريك.
2. الاحماض الامينية مثل السيرين، الكلوتامين، كلوتاميك، برولين، فالين، ليوسين، ايزوليوسين وتايروسين.
3. منتجات الهدم الحراري لمكونات الحليب بدرجة حرارة من 80 – 90م\15-30 دقيقة.

أ. هدم الدهن ينتج احماض كيتونية، اسيتون، بيوتانون، هكسانون، احماض هيدروكسيلية مثل -δ v-valerolactone, δ-caprolactone, caprilactone ومركبات متفرقة مثل -2, 2-heptanone ,2-nonanone undecanone ,pentane.

ب. هدم اللاكتوز مثل الفرفورال، فرفورال كحولي، 5- مثيل فرفورال، 2- بنتيل فيوران.

ج. هدم الدهن واللاكتوز مثل بنزينول، بنزالديهايد مثيل بنزويت.

د. هدم البروتينات مثل المثيونين (ثنائي مثيل سلفونيك)، فالين (ايزوبيوترالديهايد) او فينايل الانين (فينايل اسيتالديهايد).

4. البنتالديهايد و2-هبتانون المنتجة بواسطة L.bulgaricus.

يحدث تكوين اسيتالديهايد ومركبات عطرية اخرى بواسطة L.bulgaricus Str.thermophilus في اليوغارت خلال التخمر ومستواها يعتمد على وجود انزيمات معينه الذي لها القدرة ان تحفز تكوين مركبات الكربونيل من مكونات الحليب المختلفة فان لبكتريا حامض اللاكتيك دوراً مهماً في انتاج الطعم في منتجات الالبان.

آليات الايض: وان اليات الايض تؤدي الى انتاج مركبات الطعم والنكهة.

1. مسلك ايبيدين- مايرهوف: هذا المسلك ينتج بيروفيت الذي يحفز بواسطة α- carboxylase مع تكوين الاسيتالديهايد أو عمل pyruvate dehydrogenase على البيروفيت الذي ينتج عن تكوين خلات نشطة الذي يمكن تحفيزها او اختزالها بواسطة انزيم aldehyde dehydrogenase لتكوين اسيتالديهايد ويمكن وجود نشاط انزيم aldehyde dehydrogenase في اربع سلالات في كل من Str.thermophilus, L.bulgaricus وسلالاتين فقط في البكتريا السبحية الذي تملك انزيم بواسطة نشاط alcohol dehydrogenase بينما يوجد deoxy riboaldolase في سلالة واحد من Str.thermophilus وهناك سلالاتين من كل جنس من بكتريا بادئ اليوغارت لم يظهر فيها أي نشاط لانزيمات aldehyde dehydrogenase ، phosphoketolase او alcohol dehydrogenase، وكميات قليلة جدا من نشاط pyruvate carboxylase كما لا يوجد نشاط لانزيمات deoxy riboaldolase و-α carboxylaseيستنتج من ذلك بأنه لا يمكن تكوين الاسيتالديهايد من البيروفيت كمسلك ايضي يحدث فقط نادرا في Str.thermophilus L.bulgaricus بينما يوجد نشاط acetate kinase, phosphotransacetylase في بعض السلالات بينما يوجد انزيم aldehyde dehydrogenase في Str.thermophilusفقط، هذا ما يشير الى صعوبة تكوين الاسيتالديهايد عن طريق تحويلة الهكسوز احادي الفوسفيت، وتملك بكتريا L. acidophilus، انزيم alcohol dehydrogenase الذي له القدرة على اختزال الاسيتالديهايد لذلك فأن طعم قليل للاسيتالديهايد موجود في الحليب المتخمر مع تلك البكتريا ومع ذلك فأن انتاج ثنائي الخلات بواسطة L. paracasei من السترات عن طريق نفس المسلك من ايض السترات في اجناس lactococcus, Leuconostoc حيث تستعملLactobacillusعلى نطاق واسع في صناعة Yakult(منتوج ياباني متخمر) وتستفاد L.acidophilus من البيروفيت كمصدر للكربون في وسط كلوكوز وانتاج ثنائي الخلات حيث يكون انتاج ثنائي الخلات مرتفع في وسط البيروفيت

بدرجة 45م واكبر كمية من الاسيتوين من ثنائي الخلات تنتج في كل درجات الحرارة وخاصة بدرجة 37م و 45م.

2. انزيم **threonine aldolase**: يحفز الانزيم تشقق الثريونين الى اسيتالديهايد وكلايسين ويوجد هذا الانزيم في ,Str.thermophilus و L.bulgaricus و threonine aldolase اكثر فعالية في البكتريا العصوية من في البكتريا السبحية حيث يحصل تحويل داخلي للثريونين الى اسيتالديهايد وكلايسين، يوجد نشاط انزيم Thr aldolase في سلالاتين من L.bulgaricus وليست في سلالاتين من Str.thermophilus كما وجد آخرون ان نشاط الانزيم موجود في كلا بكتريا بادئ اليوغارت ويقل نشاط انزيم Thr aldolase من البكتريا السبحية مع زيادة درجة حرارة النمو من 30 – 42م الا انها تبقى نفسها في البكتريا العصوية لأن اليوغارت المصنع بدرجة حرارة من 40- 45م ينتج اسيتالديهايد بواسطة بكتريا L.bulgaricus ويتاثر نشاط الانزيم Thr aldolase بواسطة مستوى الكلايسين، الاملاح وبعض العناصر ثنائية التكافؤ مثل النحاسيك، الحديدوز والكوبالت ومن الاحماض الامينية الاخرى مثل المثيونين تستطيع ان تزيد من مستوى الاسيتالديهايد في وسط النمو الملقح فقط بواسطة Str.thermophilus وان دعم وسط النمو بواسطة 100– 400 ميكروغرام\مل من المثيونين ومستوى الاسيتالديهايد بعد 20 ساعة من الحضن تزداد من 1 ميكروغرام\غم في السيطرة الى 10 و 14 ميكروغرام\غم على التوالي وفي مسلك أخر لانتاج الاسيتالديهايد هو تشقق الثريونين الى كلايسين أو يمكن انتاج الطعم في سلالات البكتريا العصوية بينما يمكن انتاج الكلوتاثايون ومجموعة ثايول في سلالات Str.thermophilus و L.bulgaricus.

3. مكونات **DAN**: يمكن وجود نشاط deoxyriboaldolase في واحدة من اربع سلالات من Str.thermophilus الا ان هذا الانزيم لا يكون فعال في L.bulgaricus وهذا الانزيم مع انزيمات thymidine phosphorylase, deoxyribomutase تحلل DAN الى 2-deoxyribose-5-phosphate الذي يتحطم الى اسيتالديهايد وكلسيرالديهايد ويمكن انتاج الاسيتالديهايد بواسطة

Str.thermophilus و L.bulgaricus في العديد من المسالك الايضية وهي مسالك ممكنه لانتاج الاسيتالديهايد من الكربوهيدرات، البروتينات والاحماض النووية.

ثانيا: ايض البروتين: تحلل البروتينات في الجبن من العوامل المهمة في انتخاب السلالات البكتيرية لبكتريا البادئ وان نشاط تحلل البروتينات للسلالات المستعملة في صناعة منتجات الالبان المتخمرة وان البكتريا المستخدمة في صناعة منتجات الالبان المتخمرة مثل اليوغارت واليوغارت الحيوي ضعيفة في تحلل البروتينات مثل بكتريا Str.thermophilus و L.bulgaricus الذي تسبب تحلل البروتينات لدرجات مختلفة خلال التخمر والتخمر مهم للاسباب التالية:

1. التحلل الانزيمي لبروتينات الحليب ناتج عن تحرير الببتيدات ذات اوزان جزيئية مختلفة واحماض امينية حرة مما يؤدي ذلك الى تكوين الهلام والذي يؤثر على الصفات الفيزياوية لليوغارت.
2. تحرير الاحماض الامينية في الحليب من العوامل الاساسية لنمو بكتريا Str.thermophilus
3. قد لا تؤثر الاحماض الامينية والببتيدات على طعم اليوغارت مباشرة بينما تعمل كمولدات لبعض التفاعلات الذي تنتج مركبات الطعم.
4. تحرير الببتيدات الوظيفية من العوامل التغذوية المهمة الموجود في اليوغارت.

أ. **مكونات بروتينات الحليب:** يتركب بروتين الحليب من الكيزينات وبروتينات الشرش حيث تكون جزيئة البروتين بشكل معقد والذي تلعب دوراً مهماً في تحلل البروتين مائيا والمكونات الاساسية لجزيئة البروتين هي الاحماض الامينية حيث يتكون البروتين من 21 حامض اميني مختلف وكل حامض اميني مكون من واحد أو اكثر من مجموعة امينية مع واحد او اكثر من مجموعة كربوكسيل وكل الاحماض الامينية غير متماثلة حول ذرة الكربون الفا حيث ان مجموعة الامين تربط مع ذرة الكربون الذي تلي مجموعة الكربوكسيل ما عدا الكلايسين الذي فية ذرة هيدروجين بدلا من R وتسمية الاحماض الامينية يشبه الكربوهيدرات وهي اما D او L بعض الاحماض الامينية تكون حلقية مثل البرولين الذي يشار الية imino acid الا ان

تركيبها يشبه الاحماض الامينية من نوع الفا وهذه الاحماض الامينية هي وحدات أساسية من جزيئة البروتين والسلاسل الببتيدية المتعددة وبناء السلسلة الببتيدية ناتج عن فقد الماء من الاحماض الامينية والاصرة بين الوحدات المعروفة اواصر الببتيدات مثل -NHCO-هذه السلاسل الببتيدية ترتبط معا بسبب وجود القوى المختلفة مثل الاواصر الهيدروجينية، التساهمية وغير التساهمية مما يؤدي ذلك الى تكوين جزيئة البروتين.

ب. **الانزيمات المحللة للبروتين:** الانزيمات متخصصة في عملها ووظيفتها الرئيسية هي تحفيز التشقق التحللي للاواصر الببتيدية الذي تكون العمود الفقري لجزيئة البروتين والانزيمات الذي تعمل على الاواصر الببتيدية هي peptide hydrolases وهناك عدد كبير من تلك الانزيمات المعروفة والمشتقة من المادة الاساس الذي تعمل عليها ونظام تصنيفها وترقيمها كالآتي:

1. الرقم الاول بعد المقطع EC (enzyme claaification) يشير الى الاصناف الستة الرئيسية الذي تعود لها الانزيمات.
2. الرقم الثاني يشير الى تحت الصنف subclass.
3. الرقم الثالث يعطي تحت تحت الصنف subsubclass.
4. الرقم الرابع رقم تسلسل الانزيم في تحت تحت الصنف.

غير مقبول لتعبير الببتيديزات استعمال مرادف مع peptide hydrolases لمجموعة الدخول الى الانزيمات الذي تحلل الاواصر الببتيدية وهذا التغير من محددات الببتيديزات للانزيمات المتضمنة الببتيديزات الخارجيةexopeptisaes، وتعبير البروتينيزات استبدل بواسطة الببتيديزات الداخلية endopeptidases وعلى هذا الاساس يمكن تقسيم الببتيديزات الى:

أ. **exopeptidases(EC 3.4.11-19):** هذه الانزيمات تعمل فقط قرب نهايات السلاسل الببتيدية ومن هذه الانزيمات هي:

1. (EC3.4.11.1-18) aminopeptidases وهـــي تتضـــمن EC3.4.19.3 و EC 3.4.11.11 هذه الانزيمات تعمل على الطرف النتروجيني الحر مما تحرر احماض امينية حرة.
2. (EC 3.4.13.1-20) peptidase هذه الانزيمات تحلل الببتيدات الثنائية.
3. Dipeptidyl-peptidases\tripeptidyl-peptidases(EC 3.4.14.1-10) هـذه الانزيمـات تعمـل علـى الطـرف النتروجـيني الحـر ممـا تحـرر ببتيـدات ثنائيـة وثلاثية.
4. (EC 3.4.15.1-4) Peptidyl-dipeptidases هـذه الانزيمـات تعمـل علـى الطرف الكربوكسيلي الحر مما تحرر ببتيد ثنائي.
5. (EC 3.4.16. 1-4) Serine –type carboxypeptidases هذه الانزيمات تعمل على الطرف الكربوكسيلي الحر مما تحرر احماض امينية حرة.
6. (EC 3.4.17.1-17) Metallcarboxypeptidases هـذه الانزيمـات تحتـاج ايونات ثنائية التكافؤ لنشاطها
7. (EC 3.4.18.1) cysteine–type carboxypeptidases هـذه الانزيمات تعمل على الطرف الكربوكسيلي الحر مما تحرر احمـاض امينيـة حـرة وتحتـاج الى ثـايول لنشاطها.
8. (EC 3.4.19.1-10) Omega peptidases وهـي الانزيمـات الـذي تزيـل الطرف.

ب. **(EC 3.4.21.24 & EC 3.4.99) endopeptidases**: وهـي الانزيمـات الذي تصنف على اساس الية التحفيز والتخصص.

1. (EC3.4.21.1-74) Serine endopeptidases وهـي الانزيمـات الـذي تملـك سيرين مركزي فعال.
2. (EC 3.4.22.01-35) Cysteine endopeptidases وهـي الانزيمـات الـذي تملك سستائيين في المركز.
3. (EC3.4.23.1-34) Aspartic endopeptidase وهـــي الانزيمـــات الـــذي تعتمد على حامض الاسبارتيك لنشاطها التحفيزي.

4. Metalloendopeptidases (EC 3.4.24.1-54) وهـي الانزيمـات الـذي تستعمل ايون معدني مثل الزنك في الالية التحفيزية.

5. Endopeptidases وهي انزيمات غـير معروفـة الاليـة التحفيزيـة وهنـاك تغـيرات حدثت في هذا النظام وتحلل البروتين لانتاج الاحماض الامينيـة في مـرحلتين همـا تحـول البروتين الى ببتيدات متعددة ثم تحويلها الى احماض امينية.

ج- **تحلـل الـبروتين بواسـطة بكتريـا البـادئ لليوغـارت:** تملـك بكتريــــا البـادئ Str. thermophilus ,L.bulgaricus انزيمـاتpeptidases, exopeptidases مختلفة الذي تحـلل البروتين حيـث تمـت دراسـة صـفاتها وتنظيمهـا وموقعهـا الخلـوي باستعمال طرق وراثية وكيموحيوية وتركيبية بنائية دقيقة وقد تم عزل مدى واسع من الانشطة الانزيمية لبكتريا البادي Str. thermophilus ,L.bulgaricus والذي تم عزلها من اليوغـارت التجـاري والاجبـان الايطاليـة وان Str. thermophilus تملـك اكثـــر مـــن نشــــاط exopeptidase مـــن L.bulgaricus ويكـــون نشــــاط endopeptidases محدود فقط، قابلية بكتريـا L.bulgaricus لتحلـل الكيـزين يطابق نشاط endopeptidases الـذي يكـون اكثـر ارتفـاع في البكتريـا العصـوية، نشـــاط endopeptidases لبكتريـــا L.bulgaricus يحلـــل الكيــزين لانتـــاج الببتيدات المتعددة والـذي يـتم هـدمها بواسـطة exopeptidases لبكتريـا Str. thermophilus مـــع تحريــــر الاحمـــاض الامينيـــة، endopeptidases مــــن Str.thermophilus,L.bulgaricus والبادئ الحيوي الذي لها القدرة علـى تحلـل اجزاء الكيزين (جدول 187)، هدم الكيزين بواسطة بكتريا بادئ اليوغـارت يعـزى الى نشـاط انزيمـات endopeptidases الا ان زيـادة نشـاط تحلـل البروتينـات لبكتريـا L.bulgaricus نتيجـة طفـرة متطـورة بعـد تعرضـها لاشـعة كامـا، اشـعة اكـس والاشـعة فـوق البنفسـجية أو المحـورات الكيمياويـة وان الفروقـات بـين السـلالات الاعتياديـة الناتجـة عـن التباينـات الملاحظـة في تحلـل الكيـزين، السـلالات المحـور مـن L.bulgaricus مـع زيـادة نشـاط تحلـل البروتينـات لا يكـون متخصـص انتخابيـا لصناعة اليوغارت بعض النشاط يكون مرغـوب خـلال المراحـل الاولى للتحـوير لـبعض الانــواع في الجــبن السويســري وقــد لــوحظ ان endopeptidases الموجــودة في

مستخلص الجدار الخلوي لبكتريا L.bulgaricus فعالا على الكيزينات ويمكن تميز نشاط لتحلل البروتينات في 35 سلالات من L.bulgaricus، نشاط تحلل الكيزينات لانزيمات endopeptidases من بكتريا L.bulgaricus لها صفات الانزيمات هي اعتمادها على الزنك، تحلل الكيزينات ويزداد نشاطها المحلل للكيزين مع انخفاض الاس الهيدروجيني الى اقل من 5 الذي وجد ان الانزيمات ترتبط مع المراحل الاخيرة من فترة التخمر.

جدول (187) تحلل الكيزينات الفردية بواسطة بكتريا بوادئ مختلفة

المصدر	التحلل	البكتريا
428	β - >α – CN	Str. thermophilus
429	β- & κ-CN but nor α_{s1}-CN	
430	κ- > α_s-CN & β-CN	
431	κ- & α_s- > β-CN	
432-434	αs-> κ- but not β-CN	L.bulgaricus
435	β- > αs-CN	
436	κ->αs- & β-CN	
437	κ-& αs- but not β-CN	
438-440	β- >αs- & κ-CN (whole)	
438-440	α- >β- & κ (purified)	
438-440	α- & κ- > β-CN	
441	β->αs >whole >κ-CN	
842,443	β- >αs ->κ-CN	
340	κ->αs & β-CB	
431	κ- & αs- > β-CN	
444-446	β- > αs & κ-CN	
447, 448	αs - >κ- & β-CN	
424,449, 450	αs & β-Cn	
365	κ- > αs & β-CN	L.acidophilus
451	αs- & β- but not κ-CN	
431	κ - & αs- > β-CN	L.helveticus
452-455	αs- & β- but not κ-CN	
456,457	B-CN	L.paracasei

بعد تحلل الكيزينات الموجودة في الحليب يحصل تحلل الببتيدات المشتقة بواسطة exopeptidases الذي توجد في بكتريا اليوغارت واليوغارت الحيوي ويمكن توضيح الصفات العامة لانزيمات exopeptidases في بكتريا حامض اللاكتيك هي:

أ. **Aminopeptidase N(PepN)**: في كل الاحياء المجهرية المدروسة في الجدول (188) هذا الانزيم ذو وزن جزيئي 95 كيلودالتون وهو metallopeptidase احادي الجزيئة وهو يقع داخل الخلية ويحصل عليه من بكتريا L.bulgaricus والذي يمكن تثبيطه كليا بواسطة 0,1 ملي مول من EDTA ويزداد نشاطها بواسطة 1 ملي مول ايون المنغنيز و 0,1 ملي مول ايون الزنبقيك، المواد الاساس الذي تعمل عليها الانزيمات لتقدير نشاط الانزيم هيL-Lys-Na,L-Ala-Arg-Na وانزيمات مشابه من L.helveticus يملك PepN تسلسل اولي يماثل لانزيمات L.lactis, L.cremoris، فأن PepN له القدرة ان يشقق الاحماض الامينية في الطرف النتروجيني الا ان الانزيم من L. paracasei الذي له القدرة فقط على تحلل الببتيدات الثلاثية الذي تحتوي برولين في اما الموقع الاول أو الثاني ويمكن وجود انزيمات aminopeptidases N في بكتريا L.acidophilus والبكتريا العصوية الاخرى بينما يمكن تثبيط PepN من Str. thermophilus بواسطة كلوريد النحاسيك، كلوريد الزنك وEDTA ويبين الانزيم نشاط تجاه مشتقات p-nitroanilide أو الببتيدات الثنائية والثلاثية وهناك انزيمات مشابه لها القدرة على هدم المواد الاساس الذي تعمل عليها الانزيمات لتحلل الاحماض الامينية في الطرف النتروجيني والذي تملك نشاط منخفض جدا من endopeptidase وليست منcarboxypeptidase.

جدول (188) بعض صفات الببتيدات الخارجية من بكتريا بادئ منتخب[460].

الانزيم	البكتريا	نوع الانزيم	وزن جزيئي	PH
PepN	L.bulgaricus B 14	M	95	7
	L. paracasei LGG	M	87	7
	L.helveticus CNRZ 32	NR	97	6.5
	LHE 511	M	92	7
	ITGL 1	M	97	6.5
	Str. thermophilus ACD-DC	NR	89	6.5
	114 CNRZ	M	97	7
	302 NCDO537	NR	96	NR
Pep C	L.bulgaricus B 14	T	54	7
	L.helveticus CNRZ 32	T	50	NR
PepX	L.bulgaricus B 14	S	95	6.5
	CNRZ 397	S	82	7
	LBU 47	S	90	6.5
	L.pracasei LLG	S	79	8
	L.helveticus CNRZ 32	S	95	7
	L.acidophilus	S	95	6.5
	Str.thremophilus	S	165	6.5
Pep R	L.helveticus CNRZ 32	NR	35	7.5
Pro-iminopeptidase	L.bulgaricus CNRZ 397	S	3	6.5
Dipeptidase	L.bulgaricus B 14	M	51	7.5
Pep V	L.helveticus	M	50	NR
PepD	SBT217&CNRZ 32	T	54	6
	53 / 7 & CNRZ 32			

M: metallopeptidase T: thiolpeptidase S: serine protease Mw=Kda

NR:Non dectected

ب- **Aminopeptidase C (Pep C)**: هذا الانزيم يشبه Pep N وله القدرة على ازالة مدى واسع من الاحماض الامينية الطرفية في الببتيدات وهو thiol peptidase وذو وزن جزيئي 50 كيلودالتون وتسلسل الاحماض الامينية يبين تماثل مع الموقع الفعال في انزيمات cysteine endopeptidases منها البابايين و hydrolase الغدة اللبنية وتتميز aminopeptidases من L.bulgaricus

بأنها تشبه انزيمات البكتريا العصوية، العوامل المختزلة مثل -dithiothreitol, β mercaptoethanol تزيد من نشاط الانزيم بينما العوامل المكلبجة تملك تأثير مثبط وتخصص الموقع لبعض الانزيمات محدود للببتيدات الثنائية الحاوية احماض امينية محبة للدهن في الطرف النتروجيني مثل Leu-Leu و Leu-Gly (جدول –188).

ج. **X-prolyl-dipeptidyl –L.amino peptidase(Pep X)**: تحرير الببتيدات الثنائية من الببتيدات المحدودة oligopeptides الذي تصاحب PepX عندما البرولين يكون في الموقع قبل الاخير وهذا الانزيم له القدرة ان يحرر الببتيدات الثنائية الحاوية برولين – برولين في الطرف النتروجيني من الببتيدات المحدودة ويسمى الانزيم aminopeptidaseX وهو ينقى ويستخلص من مدى واسع من بكتريا حامض اللاكتيك (جدول 188) والانزيم PepX المعزول من L.bulgaricus,L.acidophilus ذو وزن جزيئي 90 كيلودالتون لانزيم -Ser proteases والذي تثبط بواسطة 1 ملي مول من diisopropylfluor ophosphate و 1 ملي مول من ايونات معدنية ثنائية التكافؤ مثل النحاسيك، الزنك، الحديدوز او الزئبق، ففي السلالات المحورة فأن انزيم PepX ينخفض كليا وقد يغيب بسبب انخفاض في سرعة النمو والزيادة في نشاط انزيم endopeptidase في الجدار الخلوي وفقد بروتينات في جدار الخلية، الوزن الجزيئي لانزيم PepX معزول من L.helveticus يتراوح ما بين 72- 95 كيلودالتون والانتشار بسبب تباين سلالات او الطريقة المستعملة لحساب الوزن الجزيئي، نفس الانزيم موجود في L. actis, Str. thermophilusوالوزن الجزيئي هو 165كيلودلتون في كلا الاجناس واس هيدروجيني اقل من 5 وكلا الانزيمات PepX المعزولة غير ثابتة ومتخصصة تجاه مواد يعمل عليها الانزيم مختلفة منها تأثير المعادن والمواد الكلبجة والمثبطات الأخرى الذي تختلف مع اختلاف الاجناس البكتيرية.

د. **endopeptidases & exopeptidases** متفرقة: يمكن تنقية الانزيمات tripeptidases من L.bulgaricus B 14 ذو وزن جزيئي 85 كيلودالتون المكونة من ثلاث وحدات فرعية وهي انزيمات تعتمد على المعادن مع اقصى درجة حرارة 40م واس هيدروجيني 6 ويتميز جين prolidase,PepQ والجينات ذات العلاقة OrtZ من بكتريا L.bulgaricus وصفات الانزيمات

مثل prolinase(PepR) Proline iminopeptidase (PepV), dipeptidases (PepD) الموجودة في بكتريا حامض اللاكتيك العصوية (جدول 188--) هناك معلومات قليلة حول نشاط تحلل البروتينات في البادئ الحيوي فأن بعض البكتريا لا تنمو الى أي مدى خلال صناعة منتجات الالبان المتخمرة لأن نشاطها التحللي للبروتينات في البادئ الحيوي مهما الا ان B. bifidum,L. acidophilus في منتجات الالبان المتخمرة كاملة الدسم فأن مركبات النتروجين الذائب والاحماض الامينية الحرة تزداد مما يقترح ذلك ان الاحياء المجهرية تملك انزيمات محللة للبروتين، بعض السلالات من بكتريا bifiobacteria ذات نشاط مرتفع لتحلل البروتينات في حليب الابل المتخثر مقارنة الى حليب الابقار والنشاط التحللي للبروتينات لبكتريا adolescentis Bifidobacterium longum B. infantis, بسبب وجود أحد aminopeptidase واثنان من dipeptidases في كل سلالة وصفات aminopeptidase, Pro-iminopeptidase من B.breve والنشاط المحلل لبروتينات في سلالات اليوغارت تظهر في اقصى نشاطها تحت الظروف التالية:

1. معظم الانشطة خلال مرحلة log.
2. نسبة Str. thermophilus, L. bulgaricus في بكتريا البادئ وفترة الخزن الذي تؤثر على مستوى الاحماض الامينية في اليوغارت مثل 70 ملغم\100غم تتحرر بنسبة1: 1 بعد يوم واحد ثم يليها 50 ملغم\100غم بعد يومين و 41 ملغم\100غم بعد 5 ايام وحموضة اليوغارت مرتفعة مثل 1,9 غم\100غم حامض اللاكتيك لنسبة 1: 1 وان ارتفاع مستوى الاحماض الامينية المتحررة في المنتوج مرتبطة مع النشاط المحلل لبروتين في بكتريا L. bulgaricus الذي تصبح شائعة في بعض البيئات الحامضية.
3. ففي اليوغارت ذو عمر 24 ساعة يحصل تغير الاحماض الامينية مع نسبة البكتريا السبحية ففي نسبة 1:1 فأنه يتكون التايروسين، الفينايل الانين والليوسين بنسبة 56% من الاحماض الامينية الكلية وبنسبة 1:3 يقدر البرولين 71% من الاحماض الامينية الحرة.

4. تحلل بروتينات الشرش مائيا في الحليب ينتج مستويات منخفضة من النتروجين غير البروتيني مما تقل نسبة L. bulgaricus الى Str.thermophilus.
5. الاحماض الدهنية الحرة مثل الكابريك والاوليك تقلل من نشاط تحلل البروتينات لبكتريا البادئ ولها تاثير على نسجة الخثرة.
6. زيادة النشاط المحلل لبروتين في اليوغارت خلال صناعة يوغارت متحلل اللاكتوز بسبب انزيم بروتيز موجود في مستحضرات اللاكتيز.
7. الحليب المختثر بواسطة بكتريا محبة للبرودة قبل صناعة اليوغارت تزيد من النشاط المحلل لبروتينات وتطور طعم غير مقبول في المنتوج.
8. مرارة اليوغارت تعزى الى انتاج ببتيدات مرة بواسطة نشاط محلل للبروتين لانزيمات تنتجها بكتريا L.bulgaricus تخمر الحليب بدرجة 44م ينتج يوغارت اكثر مرارة من اليوغارت المنتج بدرجة 38م.

منتجات تحلل البروتينات: تتغير المركبات النتروجينية في اليوغارت بسبب نشاط انزيمات بكتريا Str.thermophilus,L.bulgaricus لتحلل البروتينات خلال فترة التخمر أو خلال الخزن المبرد لتلك المنتجات مما يسبب ذلك زيادة في مستويات المركبات النتروجينية الذائبة والذي تتضمن تحرير الاحماض الامينية وتحرير الببتيدات من بروتينات الحليب.

أ. **المركبات النتروجينية الذائبة:** تختلف السلالات المختلفة من بكتريا بادئ اليوغارت في نشاطها لتحلل البروتينات وكمية النتروجين المتحلل الذي يتحرر بواسطة L. bulgaricus Str. thermophilus 490 و302 ملغم\لتر على التوالي وان L. bulgaricus اكثر نشاط محلل لبروتين من Str. thermophilus وكذلك الحال بالنسبة الى كمية نتروجين الاحماض الامينية، نتروجين اليوريا ونتروجين الببتيدات (جدول-189) ويمكن زيادة كمية نتروجين الامونيا في الالبام المتخثرة بسبب قابلية البكتريا السبحية والعصوية لتشقق اليوريا.

ب. **تحرير الاحماض الامينية:** يعتمد تحرير الاحماض الامينية على العديد من المتغيرات (جدول- 190).

1. **نوع الحليب:** حليب الاجناس المختلفة مثل الابقار، الاغنام والماعز يملك محتويات مختلفة من الاحماض الامينية هي 10، 3,8 و20,6 ملغم\100 مل على التوالي ويحتوي حليب الماعز مستويات عالية من الانين، كلايسين، كلوتاميك، سيرين وثريونين.
2. **طرق الصناعة:** يمكن الحصول على نسبة عالية نسبيا من الاحماض الامينية عندما يحدث التخمر بدرجة 42م لمدة ساعة واحدة يليها 5-6 ساعات بدرجة 30-32م ومحتويات الاحماض الامينية الكلية لبعض انواع اليوغارت 23,6 و19,4 ملغم\100 مل.

جدول (189) اجزاء النتروجين الذائبة من الحليب ومنتجاته المتخثرة مع بكتريا بادئ اليوغارت.

الجزء النتروجيني	الحليب	L.BULGARICUS	STR.THEROMPHILS
نتروجين متحلل ملغم \ لتر %	249 4,7	490 9,3	302 5,7
نتروجين امونيا ملغم \ لتر %	30 0,6	73 1,4	144 2,7
نتروجين حامض اميني ملغم \ لتر%	20 0,4	166 3,1	21 0,4
نتروجين يوريا ملغم \ لتر %	62 1,2	96 1,8	10 0,6
نتروجين ببتيد ملغم \ لتر %	137 2,6	155 2,9	127 2,4

3. **نسبة البكتريا العصوية الى السبحية:** بكتريا L.bulgaricus اكثر قابلية لتحلل البروتين من بكتريا Str. thermophilus وارتفاع نسبة السبحية الى العصوية في بادئ اليوغارت يرفع من محتوى الاحماض الامينية والسلالات المختلفة من L.bulgaricus والذي تصنف الى ثلاث مجاميع على اساس تخمر السكريات وانواع الاحماض الامينية المتحررة المجموعة الاولى وتتضمن 18 اسلاله تتميز جدول (190) محتوى الاحماض الامينية الحرة (ملغم \100 مل) في الحليب واليوغارت.

الحامض الاميني	ابقار		ماعز		اغنام	
	حليب	يوغارت	حليب	يوغارت	حليب	يوغارت
Alanine	0.04	2.47	1.33	3.83	0.56	1.30
Arginine	0.56	0.54	0.40	0.67	0.26	0.85
Aspartic acid	0.36	0.95	0.22	1.37	0.18	1.75
Glycine	0.42	0.37	5.91	6.06	0.15	0.25
Glutamic acid	2.65	5.93	3.54	3.78	1.08	4.10
Histidine	0.11	1.25	0.45	1.28	0.10	0.50
Isoleucine	0.10	0.27	0.18	0.43	0.06	0.25
Leucine	0.16	1.26	0.21	1.25	0.23	0.45
Lysine	0.58	0.96	0.60	2.35	0.19	0.72
Methionine	0.05	0.14	0.10	0.35	0.05	0.15
Phenylalanine	0.09	0.37	0.11	0.35	0.08	0.15
Proline	0.12	6.22	0.65	4.35	0.11	4.30
Serine	0.71	2.20	3.05	3.51	0.20	2.00
Threonine	0.16	0.46	3.34	2.80	0.13	0.55
Tryptophan	Trace	0.2	NR	NR	NR	NR
Tyrosine	0.1	0.39	0.30	0.60	0.16	0.24
Valine	0.17	1.43	0.30	0.50	0.24	0.90
Total	6.80	25.93	20.60	33.48	3.78	18.46

بتحرير الاحماض الامينية الليوسين، الكلوتاميك، الاسبارجين والبرولين وغياب بيتا الانين، تربتوفين و aminobutyric acid، المجموعة الثانية تتضمن ست سلالات تختلف بأنها لا تحرر حامض كلوتاميك بينما المجموعة الثالثة تتضمن سلالة واحدة لا تنتج

تربتوفين والذي تنتج مستويات عالية من البرولين مقارنة الى الاحماض الامينية الاخرى حيث تنتج نسبة مرتفعة من حامض الكلوتاميك.

1. **الظروف خلال الخزن:** تؤثر درجة حرارة خزن اليوغارت على مستوى الاحماض الامينية الحرة في اليوغارت فأن ارتفاع درجة حرارة الخزن تزيد من الاحماض الدهنية الحرة، خزن اليوغارت الطبيعي منخفض الدهن والكامل الدسم بدرجة 4م و20م لمدة 60 يوما يزيد من مستويات الاحماض الامينية في اليوغارت عندما يخزن بدرجة 4م هي 2,36 و 1 ملغم\ 100 مل وبدرجة 20م هي 7,6 و 14.7 ملغم\100 مل على التوالي ولا تحصل زيادة في مستويات الاحماض الامينية في اليوغارت المطعم بالليمون والبرتقال المخزون تحت نفس الظروف لنفس الفترة الزمنية وتعزى الفروقات الى وجود المثبطات الايضية الطبيعية في الفواكه أو تأثير بعض العوامل القاتلة للبكتريا المضافة الى مركز الفاكهة أو ارتفاع مستوى الحموضة في مستحضرات الفاكهة.
2. **مستوى حامض اللاكتيك:** محتوى الاحماض الامينية في اليوغارت يعتمد على حموضة التسحيح للمنتوج وان اليوغارت الذي يحتوي 1,9 و1,72 –1 1,73 غم\100غم حامض اللاكتيك يحتوي احماض امينية 70و 41-50 ملغم\100 مل على التوالي فالمحتوى النهائي للاحماض الامينية في اليوغارت المصنع من حليب الابقار يتراوح من 18,7 الى 33 ملغم\100 مل(جدول- 190) وتتراوح حموضة اليوغارت من1 الى 1,4 غم\100غم حامض لاكتيك، بعض الاحماض الامينية مثل الكلوتاميك، البرولين، الانين والسيرين لا تحتاجها بكتريا بادئ اليوغارت مما تتجمع بكميات كبيرة في المنتوج من الاحماض الامينية الباقية الذي تستفاد منها بكتريا Str.thermophilus,L. bulgaricus خلال نموها أو خلال التخمر.

ج. **تحرير الببتيدات:** بعض الانزيمات المحللة للبروتينات في اليوغارت تحرر الببتيدات الى اليوغارت ثم تم تقدير سلوك الببتيدات قصيرة السلسلة في اليوغارت البلغاري خلال الخزن المبرد وتزداد سرعة تحلل البروتينات خلال فترة الخزن حيث وجدت سرعة التحلل للبروتينات في الكيفير الحيوي الطازج وبعد الخزن مقارنة مع منتجات الالبان المتخمرة الاخرى حيث تتشابه الاحماض الامينية في اليوغارت الطبيعي والبلغاري

والاجزاء المتماثلة هي-Leu ,Tyr,Phe ,αs1-casein 1-14 ,β-casein 47-57, β-casein 166-175 , β-casein 176-188 وهناك العديد من العوامل المؤثرة على تكوين الامينات في وسط النمو بواسطة L. bulgaricus.

3. ايض اللبيدات: تكون كلسيرولات الاسيل 96-98% من لبيدات الحليب الكلية والمتبقي مكون من الفوسفولبيدات، الستيرولات، الفيتامينات الذائبة في الدهن A,D ,E, K، الاحماض الدهنية، الشموع والسكوالين وتوجد اللبيدات في الحالات التالية من الحليب هي حبيبات الدهن، الاغشية لحبيبات الدهن ومصل الحليب ونسبة هذه الاجزاء يختلف في علاقة مع بعض العوامل مثل الاجناس، اللالات، مرحلة الحلب ونوع العلف وكلسيرولات الاسيل الموجودة في الحليب مكونه بواسطة استرة جدور الكحولات للكلسيرول مع واحد أو اثنين أو ثلاثة احماض دهنية لانتاج كلسيريدات الاسيل الاحادية أو الثنائية أو الثلاثية ويحدث التحلل الانزيمي للبيدات الحليب في روابط الاستر لإنتاج الاحماض الدهنية الحرة والكلسيرول فالانزيمات المعروفة باللايبيزات ثلاثية اسيل الكلسيرول triacylglycerol lipases(EC 3.1.1.3) والذي يكون عملها متخصص لبعض الروابط على اصرة الكلسيرول ويشبه عملها لعمل الببتيديزات، يتولد انزيم اللايبيز في اليوغارت من بكتريا البادئ أو من التلوث الميكروبي الذي تبقى حية بعد المعاملة الحرارية للحليب وتوجد اللايبيزات طبيعيا في الحليب والذي تكون غير فعالة بدرجة حرارة البسترة الاعتيادية وأي انخفاض في نسبة الدهن او زيادة في مستوى الاحماض الدهنية الحرة او المؤسترة أو زيادة محتوى الاحماض الدهنية الطيارة في اليوغارت الذي تعزى الى ايض اللبيدات بواسطة الاحياء المجهرية منها Str. thermophilus ,L.bulgaricus، وهناك العديد من العوامل الذي لها تأثير على درجة تحلل الدهن هي:

1. محتوى الدهن في اليوغارت: يختلف محتوى الدهن غم\100غم في اليوغارت من بلد لآخر طبقا للمواصفات المقترحة في ذلك البلد للتركيب الكيمياوي أو لها علاقة مع نوع اليوغارت المنتج وهناك اربعة اقسام من اليوغارت والمنتجات ذات العلاقة الخالية من

الدهن او اقل من 1%، اكثر من 2% واقل من 3%، اكثر من 3% واقل من 4% وأخيراً اكثر من 4,5% و10% ودرجة تحلل الدهن اكثر في اليوغارت مع ارتفاع محتوى الدهن.

2. التجنيس: تستعمل عملية التجنيس عند صناعة اليوغارت للسببين هما أولاً لتقليل حجم حبيبات الدهن ومنع تكوين طبقة القشطة أو لمنع انفصال الدهن في الحليب خلال الحضن وثانيا لتحسين اللزوجة والنسجة لليوغارت ومدى تحلل الدهن في الحليب المجنس اكثر من الحليب غير المجنس بسبب تحطيم الطبقة الواقية لحبيبة الدهن وهي ما تعرف غلاف حبيبة الدهن ويحدث تحلل الدهن بواسطة بكتريا بادئ اليوغارت لدرجة محدودة مما ينعكس ذلك على الطعم ويحصل فقد في الدهن لغاية 3,4% في اليوغارت المخزون لمدة 21 يوما بدرجة 4م ويوجد انزيم اللايبيز في بكتريا Str. thermphilus ,L.bulgaricus مع الانزيمات الاخرى هي tributyrase,Trioleinase, glycerol ester hydrolase ,enterases tricaproinase, وتسمية الانزيمات مبني على اساس المادة الذي تعمل عليها بدلا من التقسيم النظامي وكل تلك اللايبيزات في بكتريا اليوغارت تقع في السايتوبلازم وبعد تحطيم الخلية قليل من نشاط الانزيمات مرتبط مع غشاء الخلية ونشاط انزيم الاستيريز في بكتريا البادئ ويمكن استخلاص تلك الانزيمات من اما جدار الخلية أو داخل الخلية ونسبة نشاط الانزيم مرتفعة في L.bulgaricus, Str. thermphilus ويمكن تلخيص صفات انشطة الاستيريز لاجناس البكتريا العصوية هي:

أ. انشطة الانزيمات باستعمال مشتقات nitrophenyl للاحماض الدهنية بدرجة 50م.

ب. مشتقات p-nitrophenyl محللة اسرع من مشتقات o-nitrophenyl.

ج. سلالات Str. thermphilus ,L.bulgaricus تملك اقل نشاط لانزيم الاستيريز من L. acidophilus, L. lactis .

د. اقصى اس هيدروجيني لانشطة الانزيمات هو 7 وبدرجة حرارة تقع ما بين 40 و50 م.

ه. انجماد الخلايا وسط النمو ومرحلة النمو لها تأثير على نشاط الاستيريز في اجناس lactobacillus.

1) **التغيرات في مستويات الاحماض الدهنية الحرة والمؤسترة:** تحدث تغيرات في الاحماض الدهنية الحرة والمؤسترة لليوغارت المصنع من حليب الماعز والاغنام والابقار (جدول–191) وتحصل زيادة أو انخفاض في مستوى الاحماض الدهنية الحرة في الانواع المختلفة من اليوغارت وسبب التباين هو الفروقات في سلوك بكتريا Str. Thermphilus L.bulgaricus, في حليب الماعز، الاغنام والابقار كما لوحظ وجود تغيرات في الاحماض الدهنية الحرة في اليوغارت حيث يحصل تحرير احماض دهنية طويلة السلسلة الى اليوغارت ولا يحدث تغير خلال الخزن ويحصل تخمر للحليب كامل الدسم مع بكتريا L.bulgaricus, Str. thermphilus أو L-acidophilus والذي لها تاثيرات مختلفة على لبيدات الحليب وهذه التغيرات هي:

1. زيادة في مستويات الاحماض الدهنية المشبعة وحامض الاوليك.
2. انخفاض في حامض اللينوليك واللينولينيك في الكلسيريدات.
3. زيادة في الاحماض الدهنية الحرة معتدل الا انها تزداد في مستويات حامض الستياريك والاوليك.
4. التغيرات في محتوى الكولسترول غير معنوية.
5. هناك علاقة معنوية بين قيمة درجة الحامض ومستوى الاحماض الدهنية الحرة.

جدول (191) التغيرات في محتويات الاحماض الدهنية الحرة في اليوغارت من حليب اجناس مختلفة.

الحامض الدهني	ابقار	اغنام	ماعز
الكابرويك	–	زيادة	–
كابريليك	زيادة عن 1%	زيادة	انخفاض
كابريك	–	–	–
ليوريك	زيادة عن 1 %	زيادة عن 1 %	انخفاض
بالمتيك	زيادة عن 1 %	انخفاض	زيادة عن 1 %
باميتوليك	–	–	–
ستياريك	انخفاض	انخفاض	–
اوليك	انخفاض	انخفاض	–
اللينوليك	–	–	زيادة عن 1 %

2) **التغيرات في مستوى الاحماض الدهنية الطيارة:** هناك زيادة في المستوى الكلي من الاحماض الدهنية الطيارة خلال صناعة وخزن اليوغارت ويمكن تحريرها بواسطة سلالات منفردة من L.bulgaricus, Str. thermphilus وبواسطة بادئ مختلط أو من اثنين من الاحياء المجهرية وتكون lactobacillus اكثر انتاج من الاحماض الدهنية الطيارة من Str.thermphilus والزيادة في مستوى الاحماض الدهنية الطيارة وفي اليوغارت والذي تعتمد على العديد من التغيرات مثل السلالات لبكتريا البادئ ونوع الحليب سواء كان ابقار، اغنام وماعز، فترة ودرجة حرارة الحضن، درجة المعاملات الحرارية للحليب وعمر اليوغارت والانخفاض القليل في الاحماض الدهنية الطيارة يمكن ملاحظتها بوجود تراكيز منخفضة من حامض الستريك في الحليب ويمكن ملاحظة مستويات مختلفة لبعض الاحماض الدهنية في الحليب الكامل والفرز المتخثر مع بكتريا بادئ اليوغارت، هناك درجة قليلة من تحلل الدهن مائيا بعد 24 ساعة من الحضن بدرجة 37م لبكتريا Str. thermphilus L.bulgaricus, واصل الاحماض الدهنية الطيارة في الحليب المتخمر لا ينتج عن ايض اللبيدات بواسطة بكتريا بادئ اليوغارت وممكن ان يكون ناتج عن هدم مكونات الحليب الاخرى مثل الاحماض الامينية حيث تعاني الاحماض الامينية من ازالة الكربوكسيل والامين التاكسدية مما تتشقق الى الاحماض الدهنية الطيارة المقابلة وجود الاستيرازات في بكتريا حامض اللاكتيك مثل L.bulgaricus, من الصعب تحديدها لان بعض الانزيمات المحللة للبروتين والعوامل الاخرى في الحليب تسلك نشاط الاستيريز وان نشاط الاستيريز في بكتريا البادئ له علاقة طردية مع عمل الانزيمات المحللة للبروتين بدلا من اللايبيزات مما تسبب انتاج عالي للاحماض الدهنية الطيارة بواسطة L.bulgaricus بسبب انزيمات endopeptidases, exopeptidases بدلا من اللايبيزات.

4. **ايض الفيتامينات:** يحتوي الحليب على الفيتامينات الذائبة في الدهن والذائبة في الماء الذي توجد بتراكيز مختلفة في الحليب واليوغارت ويحصل تغير في محتويات تلك الفيتامينات خلال الصناعة للاسباب التالية:

أ. الانخفاض:

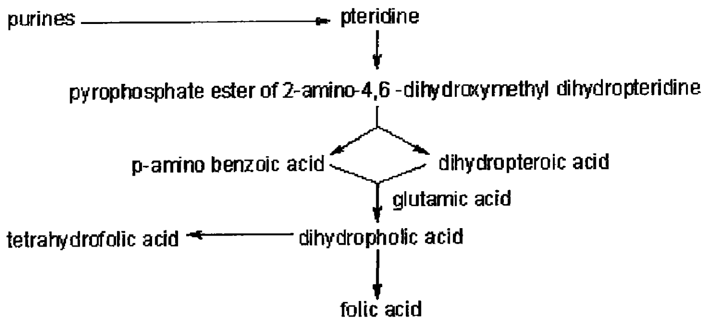
1. زيادة الاوكسجين الذائب والمعاملة الحرارية المعتدلة للحليب يقلل من محتوى الفيتامينات ومن الفيتامينات الاكثر حساسية هي حامض الاسكوربيك، B_{12}, B_6 وحامض الفوليك.
2. زيادة المعاملة الحرارية للحليب مثل الغليان لمدة 5 دقيقة يسبب زيادة الفقد للفيتامينات اعلاه حيث يقل B_{12} بواسطة 1,78 ميكروغرام\لتر.
3. تستفاد بكتريا بادئ اليوغارت من بعض الفيتامينات الموجودة في الحليب خلال فترة التخمر لسد متطلبات النمو مما يسبب اختزال الصفات الغذائية لليوغارت، وتعتمد الكميات المستهلكة على سرعة التلقيح والسلالة لبكتريا بادئ اليوغارت وظروف التخمر.
4. يقل تركيز بعض الفيتامينات خلال خزن اليوغارت بدرجة 4م مثل B_{12} أو فقد حامض الفوليك وB_{12} من 28,6 و59,9% على التوالي خلال الخزن لليوغارت بدرجة 5م لمدة 16يوما ويمكن ملاحظة انخفاض في البايوتين، النياسين وحامض البانتوثينيك بسبب تاثيرات مرتبطة لايض الميكروبات خلال فترة الحضن والتحلل الكيمياوي لتلك الفيتامينات خلال الخزن المبرد في اليوغارت المصنع بواسطة التحميض المباشر بدلا من التخمر الميكروبي.
5. بعض سلالات بكتريا Str.thermphilus المنتجة لحامض الفوليك تزيد محتوى الفيتامين في اليوغارت بعد 3,5 ساعة ومن ثم يقل المحتوى بسرعة مما يدل ذلك بان L.bulgaricus تستفاد من الفيتامين المنتج بواسطة Str. thermphilus عند نموها وهناك بعض البكتريا العصوية الذي تستفاد من B_{12}عندما تنمو في الحليب الفرز معاد الذوبان.
6. بعض بكتريا بادئ اليوغارت تخفض مستويات الثيامين والبايوتين بينما لبعض الاخر يزيد من محتويات البايوتين، حامض الفوليك والرايبوفلافين.
7. تستفاد بكتريا B. bifidum, L.acidophilus من حامض الفوليك الموجود في الحليب.

8. حضن اليوغارت لفترة طويلة بدرجة 30م لمدة 14 –16ساعة يقلل من تخليق حامض الفوليك الا انه يزيد من محتوى الثيامين وحامض النيكوتينيك في اليوغارت.

ب. **الزيادة:** الفيتامينات الذي يزداد محتواها خلال صناعة اليوغارت هي النياسين وحامض الفوليك بسبب تخليقها بواسطة بكتريا البادئ والزيادة في حامض الفوليك والنياسين في اليوغارت المصنع من الحليب الكامل المدعم بواسطة 2% مسحوق الحليب الفرز المجفف والمحضون لمدة 3 ساعات بدرجة 42 يصل الى 3,95 و22 ميكروغرام\100غم على التوالي ويقل محتوى B_{12} خلال صناعة اليوغارت الا ان بعض السلالات من الاجناس العصوية وسلالات بكتريا بادئ اليوغارت تخلق الفيتامين ويتراوح محتوى حامض الفوليك في اليوغارت التجاري بين 3,7 و24,5 ميكروغرام\100 غم السلالات المحورة من بكتريا Str.thermophilus تزيد حامض الفوليك في الحليب المفروز الى 38 ميكروغرام\100 غم، بعض بكتريا بادئ اليوغارت تزيد محتوى البايوتين، حامض الفوليك والرايبوفلافين في المنتجات المتخمرة وزيادة تخليق الفيتامين في اليوغارت يحدث نتيجة ارتباطات مختلفة من بكتريا البادئ فعلى سبيل المثال استعمال بكتريا propionibacterium spp. في اليوغارت يزيد من محتوى حامض الفوليك في المنتوج بواسطة 43% فاليوغارت المصنع بإضافة S.cerevisiae والمواد الحافظة يملك محتوى مرتفع من الرايبوفلافين والنياسين خلال الخزن وبادئ خليط من Bifidobacteria L.bulgaricus, وحبيبات الكيفير بنسبة 1: 0,5: 0,5 تزيد من محتوى الثيامين والريبوفلافين في اليوغارت بواسطة 27% و18% على التوالي.

I. **تخليق حامض الفوليك:** مجموعة حامض الفوليك أو الفولات اسم شامل لعشرة مركبات مختلفة والذي تشترك في وحدة تركيبية بنائية أساسية مرتبطة الى اعداد مختلفة من حامض الكلوتاميك وهذه الفولات مكونه من الكربون، الهيدروجين، النتروجين والاوكسجين وصيغتها الجزيئية من $C_{15}H_{12}N_6O_4$ إلى $C_{49}H_{61}N_{13}O_{24}$، بعضها أو جميعها فعاله كفولاسين folacin والتركيب المثالي لأحد هذه المركبات هو:

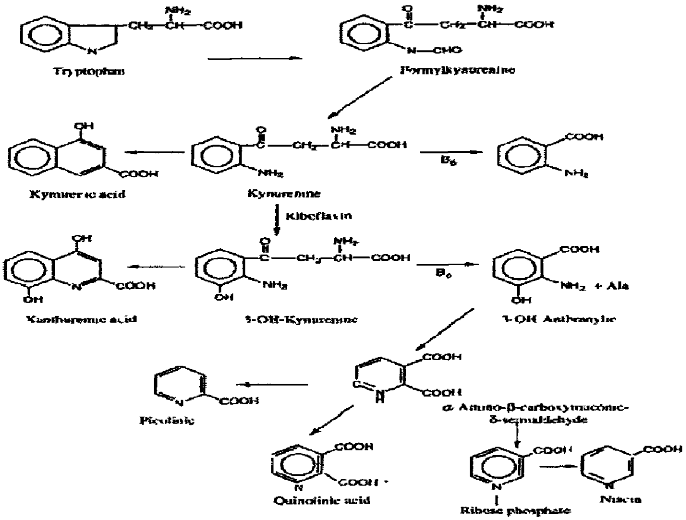
pteroylglutamic acid [p-(2-amino-4-oxodihydropteridyl – 6) - methyl-aminobenzoyl -L-glutamic acid] الذي يخلق بواسطة البكتريا، العديد من الاحياء المجهرية تحتاج الفولاسين كعامل نمو ووظيفته كمرافق انزيمي في العديد من التفاعلات الكيموحيوية المختلفة كمنشك أو حامل لوحدات الكاربون خلال الأكسدة ويساهم في ايض البيورينات والبيرميدينات وبعض الاحماض الامينية، المسالك الايضية معروفة في الحيوانات والنباتات والاحياء المجهرية وهي تتضمن تفاعلات كيموحيوية (الشكل-90) ويحصل امتصاص الفولات بشكل بروتين مرتبط بالفولات في امعاء الانسان وعند تسخين الحليب الى درجة 90م خلال الصناعة فأن اليوغارت يحتوي تركيز منخفض من الفولات المرتبطة بالبروتين مقارنة مع منتجات الالبان الأخرى.



الشكل (90) التفاعلات الكيموحيوية خلال تخليق حامض الفوليك بواسطة الاحياء المجهرية

2. **التخليق الحيوي للنياسين:** نشاط النياسين بفعل حامض النيكوتينيك والنيكوتيناميد ومكونات حامض الفوليك هي المرافقات الانزيمية NAD, nicotinamide adenine dinucleotide NADP,nicotinamide adenine dinucleotide phosphate وهذه المرافقات هي مركبه من حامض الاديليك والنيكوتيناميد رايبوتيد المرتبط من خلال مجاميع فوسفيت (الشكل –91) ويحتوي NADP مجموعة فوسفيت اضافية فأن NADP أساسية للعديد من التفاعلات الكيموحيوية الاختزالية\ التاكسدية ويخلق النياسين بواسطة Str.thermphilus,L.bulgaricus تتولد من النيكوتيناميد الناتج خلال تكوين NAD او NADP التخليق الحيوي لتلك النيوكلوتيدات الذي تتضمن تخليق

السكر المشتق من سكر الحليب المتوفر وتخليق البيرميدين أو البيورين بعد ذلك يحصل تكوين NAD/NADP وتحرير النيكوتيناميد المتحرر كنتيجة هدم تلك النيوكلوتيدات، حامض النيكوتينيك مشتق بواسطة بعض البكتريا من ايض أو هدم التربتوفين والمسلك الذي تعتمد على توافر الثيامين، الرايبوفلافين والبيريدوكسين لتحفيز الانزيمات اللازمة وتستفاد بكتريا بادئ اليوغارت من الفيتامينات والتربتوفين لا يتجمع خلال انتاج اليوغارت وهذه الاحياء تستعمل الفيتامينات لتخليق النياسين.

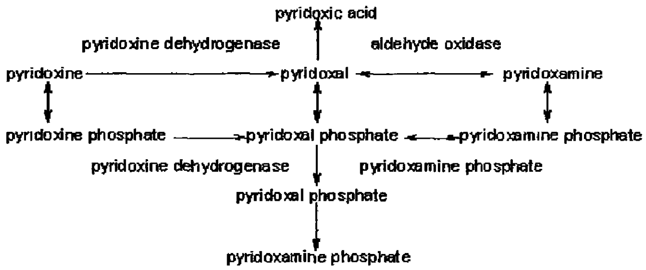


الشكل (91) التخليق الحيوي للنياسين بواسطة بكتريا بادئ اليوغارت

3. تخليق البيريدوكسين: نشاط الفيتامين متساوي في البيريدوكسين، البيريدوكسال والبيريدوكسامين، التركيب الاساسي لها متشابه ومكونة من حلقة بيريدين الا انها تختلف في المكونات الجانبية في الحلقة ولا توجد معلومات حول التخليق الحيوي لحلقة البيريدين من قبل الاحياء المجهرية، النباتات والحيوانات فالاشكال المختلفة من الفيتامين هي التحويل الداخلي بواسطة الاحياء المجهرية (الشكل -92) وتستطيع بكتريا L.bulgaricus, Str. thermphilus ان تخلق الفيتامين.

5. التغيرات المتفرقة: النشاط الحيوي لبكتريا البادئ Str.Thermphilus L.bulgaricus, خلال صناعة اليوغارت والمركبات ذات العلاقة وهناك بعض التغيرات الثانوية الاضافية في مكونات الحليب هي:

1) اختزال في مستوى حامض الستريك.
2) يحصل فقد محتوى الهبيوريك.
3) زيادة محتويات حامض الخليك والسكسنيك وخاصة عندما يستعمل البادئ الحيوي ويستعمل لتخمر الحليب.



الشكل (92) التحويل الداخلي للبيريدوكسين، البيريدوكسال والبيريدوكسامين بواسطة البكتريا

4) يحصل ايض حامض الاوروتيك uracyl-4-carboxylic acid أو الاوروت بواسطة بكتريا بادئ اليوغارت الذي يقل محتواها في الحليب الى 50% من 8,3 الى 3,4 – 4,2 ملغم\100 مل خلال صناعة اليوغارت يملك حامض الاوروتيك بعض الصفات العلاجية وهو يلعب دوراً مهماً في التخليق الحيوي للحامض النووي وان مستوى حامض الاوروتيك في منتجات الالبان المتخثرة يعتمد على درجة التخمر وكمية مواد الشرش الذائبة في المنتوج والتخليق الحيوي للبيرميدين من حامض الاوروتيك لتنظيم النيوكلوتيدات البيورينية والذي تساعد على نمو بكتريا بادئ اليوغارت.

6. الايونات المعدنية: يمكن الاستفادة من المكونات الثانوية مثل المعادن بواسطة بكتريا حامض اللاكتيك.

أ) يمكن تثبيط بعض الانزيمات exopeptidases لبكتريا Str. thermphilus L.lactis, بواسطة المواد الكيمياوية مثل ايون الكوبالت، الزنك والمنغنيز.

ب) وجود ايون المنغنيز والمغنيسيوم في وسط النمو لتحفيز نمو بكتريا Str. thermphilus و L. acidophilus.

ج) الحيدوز يحفز نمو بكتريا L.bulgaricus و L. acidophilus.

د) تحتاج بكتريا Str. thermphilus ايون كالسيوم لنموها بينما لبكتريا L. acidophilus فأن ايون الكالسيوم يسبب تغيرات شكلية.

7. **نشاط 7α-dehydroxylase على احماض الصفراء**: تعطي سلالات بكتريا L.bifidobacterium spp. و Str. thermphilus اختبار سالب للانزيم ففي الامعاء لا يمكن انتاج احماض صفراء ثانوية والذي تحفز سرطان القولون.

8. **Angiotensin – I –converting enzymes(ACE)**: هذه الانزيمات تؤدي الى تحرير انزيمات exopeptidases الذي تكون مرتبطة مع نظام renin–angiotensin الذي ينظم ضغط الدم والنشاط المثبط لتلك الانزيمات منخفض في اليوغارت الا انه مرتفع في الجبن.

9. **الانشطة الانزيمية**: انشطة بعض الانزيمات لبكتريا حامض اللاكتيك مهم للاسباب التالية:

أ. تعتبر بكتريا Str. thermphilus افضل منتج لانزيم superoxide dismatase مقارنة مع بكتريا بادئ حامض اللاكتيك الأخرى.

ب. تناول حامض الكلوتاميك بواسطة Str. thermphilus يعتمد على الطاقة وكلوريد الصوديوم المثبط تناولها.

ج. يمكن تحديد نشاط انزيم endopeptidase في بكتريا بادئ اليوغارت.

10. **عوامل التحفيز المناعية**: هذه المركبات تحتوي N-acetyl –muramyl peptides الذي تكون مشتقة من بكتريا L.bulgaricus حيث تستعمل تلك المركبات خلال صناعة منتجات الالبان المتخمرة لتحفيز النظام المناعي تجاه البكتريا السالبة لغرام في المعاء.

11.الفوائد الصحية: وجود النواتج الايضية لانزيم اللاكتيز والعوامل المضادة للاورام السرطانية والمضادة للبكتريا والذي لها قيمة علاجية للانسان.

التخمرات في الجبن

تلعب الاحياء المجهرية دوراً مهماً في انتاج الطعم وهدم البروتينات والدهون في الجبن خلال صناعة الجبن او خلال الانضاج.

البكتريا السبحية

1. **انتاج مركبات الطعم:** الطعم ناتج عن مركب واحد أو مجموعة من المركبات المسؤولة عن الطعم وهناك عدد قليل من المركبات مسؤول الطعم في الاجبان ومن تلك المركبات هي الاحماض الدهنية، الالديهايدات، كيتونات المثيل، ثنائي الخلات، الامينات، الببتيدات ومركبات الكبريت الا ان بعض المركبات مثل الاحماض الامينية، الاسترات، الكحولات، الكلسيريدات جزئيا، حامض اللاكتيك والاملاح الذي لها بعض التأثير على الطعم، انتاج الطعم المالتي ناتج عن سلالات Str.lactis الذي تسبب عيوب التخمر في الجبن مثل Str. Lactis var. maltigenes فالمركب المسؤول عن الطعم المالتي يعود الى 3- مثيل بيوتانال بكتريا Str. Lactis, Str. Lactis var. maltigenes تملك transaminase الذي يؤثر على نقل مجموعة الامين في الليوسين الى 2- كيتوكلوتاريت مما يؤدي الى تكوين حامض الكلوتاميك وحامض 2-كيتوايزوكابرويك كما تملك بكتريا Str. Lactis var. maltigenes انزيم نازع لمجموعة الكربوكسيل الذي يحول الحامض الكيتوني الى 3- مثيل بيوتانال كما تنتج الالديهايدات من الاحماض الامينية الاخرى بواسطة Str. Lactis maltigenes var. ولدرجة قليلة بواسطة Str. Lactis والذي تلعب دوراً مهماً في طعم الجبن وتملك سلالات Str. Lactis تملك انزيم keto acid decarboxylase الذي تنتج 2- مثيل بروبانال، 2- مثيل بروبانول و 3- مثيل بيوتانول المسؤولة عن طعم الجبن.

2. **انتاج الطعم المر:** ينتج الطعم المر في الجبن بواسطة Str. Cremoris بسبب هدم البروتينات الى ببتيدات وتجمع الببتيدات المرة بسبب اما زيادة نشاط الرنين في اس هيدروجيني منخفض وتحلل مائي بطئ للببتيدات بواسطة البروتينيزات البكتيرية او الهدم غير الكامل للببتيدات.
3. **انتاج مركبات الكربونيل:** هدم اللاكتوز والكالاكتوز بواسطة Str.Lactis ,Str. Thermophilus Str.cremoris ينتج حامض اللاكتيك بصورة رئيسية بينما Str. Diacetilactis ينتج حامض اللاكتيك، ثاني اوكسيد الكربون والايثانول أو حامض الخليك ويمكن انتاج الاسيتالديهايد في الحليب الفرز بواسطة Str. Lactis، Str. Lactis var. maltigenes ووجد بأن 11 سلالة من Str.cremoris و Str. Lactis تنتج الاسيتالديهايد في الحليب الفرز و 7 منها تنتج اسيتون ولا تنتج الديهايدات وكيتونات المثيل بينما تنتج Str. Diacetilactis اسيتالديهايد فقط ولاتنتج اسيتون.
4. **هدم السترات:** يحصل هدم السترات بواسطة بكتريا البادئ الى اسيتالديهايد، ثنائي الخلات واحماض طيارة وان لبكتريا Str. Diacetilactis لها القدرة ان تخمر السترات وقدرة Str. Lactis، Str.cremoris ان تستفاد من السترات ويحصل تحطيم 11,1% من سترات الحليب بواسطة Str.cremoris خلال 24 ساعة بدرجة تماثل درجة حرارة صناعة الجبن حيث يحصل تشقق السترات الى اوكزالو حامض الخليك وحامض الخليك ثم تحول اوكزالوحامض الخليك الى بيروفيك واسيتالديهايد بواسطة نزع ثاني اوكسيد الكربون والذي عندما ترتبط تؤدي الى تكوين 2-acetolactic acid وهو المولد لثنائي الخلات والاسيتوين.
5. **انتاج الاحماض الدهنية الطيارة:** حامض الخليك هو المنتوج العرضي الرئيسي للخطوة الاولى في هدم حامض الستريك مع الاحماض الدهنية الطيارة الاخرى الذي يمكن الحصول عليها من هدم اللاكتوز وتكوين الاحماض الامينية كما يمكن انتاج الاحماض الدهنية الطيارة من تحلل الدهن ويمكن الحصول على الاحماض الدهنية الطيارة من:

أ. **اللاكتوز:** تنتج بكتريا Str. Lactis و Str.cremoris حامض اللاكتيك بالاضافة الى حامض الخليك، ثاني اوكسيد الكربون والايثانول بينما تنتج ,Str.

Str.faecalis ,Str. Liquefaciens, Str. Durans Thermophilusواحد او اكثر من المركبات مثل حامض الفورميك، الكلسيرول، ثنائي الخلات، اسيتوين وأخيراً 2,3- بيوتادايول.

ب. **الاحماض الامينية:** يمكن انتاج احماض دهنية طيارة من الاحماض الامينية بواسطة Str.cremoris أو انتاجها بواسطة بكتريا حامض اللاكتيك من تحلل الكيزين والاحماض الدهنية من حامض الخليك الى كابرويك ماعدا الفاليريك الاعتيادي بواسطة كل السلالات لبكتريا Str. Lactis ،Str.cremoris ،Str. Diacetilactis بينما وجد بأن Str. Diacetilactis ينتج الخلات من الانين، الكلايسين والسيرين، البروبيونيت من الثريونين، الايزوبيوتريت من الفالين والايزوفاليريت من الايزوليوسين والليوسين.

ج. **الدهن:** سلالات Str. Lactis لاتحلل دهن الحليب حتى بعد 6 أشهر من الخزن وان تكوين الاحماض الدهنية الطيارة لايعزى الى تحلل الدون بواسطة سلالات Str. Lactis، وجد إن بكتريا حامض اللاكتيك السبحية لها القدرة ان تحلل البيوترين الثلاثي ووجد بأن المستخلصات الخالية من الخلايا لسلالات Str diacetilactis تحلل دهن الحليب والمارجرين وهناك تحرير للاحماض الدهنية من البيوترين الثلاثي في اس هيدروجيني 5 وهناك زيادة في انتاج البيوتريك والاحماض الدهنية الحاوية اكثر من اربع ذرات كربون تحدث خلال انضاج الجبن عند استعمال بادئ منفرد فقط.

6. **هدم البروتين:** وجد ان تحلل البروتين في الجبن بواسطة الاحياء المجهرية هو بسبب وجود المنفحة وفقد السيطرة على البكتريا وهناك فروقات قليلة في اما سرعة أو كمية البروتين المتحلل بواسطة سلالات Str. Lactis و Str.cremoris وان انتاج الحامض في الجبن بسبب البادئ فقط ولا توجد هناك فروقات في سرعة تحلل البروتين في الجبن عند استعمال 3 سلالات تجارية، اثنان منها منتجة للعيوب في الجبن وواحدة منها منتجة لجبن اعتيادي، يمكن تعجيل تحلل البروتين بواسطة بكتريا حامض اللاكتيك بوجود المنفحة وان Str. Lactis اكثر فعالية من المنفحة فهي تحطم 50% من الكيزين ووجد بأن السلالات Str. Lactis ،Str Str.cremoris

و Str.thermophilus لها القدرة على تحلل الكيزين بأنه يحصل تحلل الكيزين الى ببتيدات مع انتاج كميات من الاحماض الامينية.

البكتريا السبحية المحبة للحرارة: توجد في الحليب الخام واعدادها في الحليب يستخدم كدليل على قابلية الحفظ ولها القدرة على البقاء في الحليب خلال المعاملة الحرارية واكثرها وجودا في حليب الجبن هي Str. Faecalis ,Str. Faecium.

1. **انتاج الطعم:** يمكن تحسين نكهة الجبن باضافة Str. Faecalis var. liquefaciens حيث وجد بأن كميات قليلة من Str. Faecalis var. liquefaciens المستعملة في صناعة الجبن من الحليب المعامل بالحرارة وملقح باستعمال بادئ الزبد و L.casei يحصل فيه تحسين في الطعم الجبن ولا يؤثر على تحلل البروتين بينما الاعداد الكبيرة نسبيا من تلك الاحياء المجهرية تنتج طعم مر وجبن ذات قوام طري وتستعمل تلك الاحياء المجهرية في تقصير وقت صناعة الجبن من الحليب المعامل بالحرارة عند استعمال بادئ حامض اللاكتيك وبادي Str.durans بتركيز 2% لكل منهما في الحليب والذي تحسن من القوام، نسجة وطعم الاجبان وان استعمال 2% من بادئ اعتيادي و 0,75 – 1% من بادئ Str.durans أو استعمال 2% من بادئ اعتيادي مع 1-2% من Str.thermophilus أو استعمال سلالات محبة للحرارة فقط مثل Str.thermophilus بتركيز 2 – 2,5 % تنتج جبن قصير مدة الصناعة وذات نوعية جيدة مع كل صفات جبن الجدر وتعمل Str. Faecalis var. liquefaciens على تحسين طعم الجبن بسبب انتاج tyramine.

البكتريا العصوية: يمكن وجودها بكميات كبيرة في الجبن حيث يحصل تطور بكتريا Bact. Acidi بعد نمو Bact. Bulgaricus والذي يصل عددها الحد الاقصى بعد 1 ساعة من الانضاج كما وجد بأن الجبن المصنع من حليب نظيف (1000 بكتريا\مل) وخالي من بكتريا القولون وبكتريا thermobacterium,Betabacterium او Betacoccus وان البكتريا الاكثر شيوعا هي Streptobacterium يحتوي L.plantarum spp. فقط بعد 1 شهر ولغاية 5 شهور بعد ذلك تبقى فقط L.casei.

1. **تطور الطعم**: تلعب البكتريا العصوية دوراً مهماً في تطور الطعم وان بكتريا L.casei مسؤولة عن الطعم اللاذع والذي يتطور في المراحل الاخيرة من انضاج الجبن المصنع من الحليب الخام والحليب المعامل بالحرارة ووجود بيتا بكتريا في الحليب بأعداد كبيرة تسبب الطعم غير المرغوب وتلوين الجبن ووجود نسجة مفتوحة، بعض سلالات L.plantarum , L. pentosus L.arabinosus تزيد من تطور الطعم بدون زيادة في الحموضة، وان L.casei، L.plantarum, L.acidophilus, L. brevis تموت بسرعة مما يكون لها تأثير قليل على نوعية الجبن كما ان تلقيح حليب الجبن بكميات كبيرة من البكتريا السبحية أو بيتا بكتريا يسبب انتاج طعوم غير مرغوبة، وجد بأن تكوين الاحماض الامينية مهم للطعم لأن المركبات الناتجة عن هدم الاحماض الامينية بواسطة البكتريا العصوية مهم في طعم الجبن ولا توجد هناك أي علاقة بين محتوى التايرامين وزيادة الطعم في الجبن، وان الجبن الملقح بواسطة L.brevis يحتوي L-(-)tyrosine decarboxylase الذي يطور طعم خمير غير مقبول بينما الجبن الملقح بواسطة L.plantarum يملك افضل طعم من غير المنلقح.
2. **انتاج الغاز**: استعمال L.fermenti ينتج غاز في الجبن المصنع ويقل انتاج الغاز مع زيادة نسبة L.bulgaricus في البادئ المختلط.
3. **هدم البروتين**: تصنيع الجبن من بادئ خالي من البكتريا العصوية يحصل هدم للبروتين بعد المرحلة الذي فيها البكتريا السبحية للبادئ وانزيمات الحليب غير فعاله ويحصل في الحليب تحلل البروتين وتطور الطعم بوجود البكتريا العصوية ووجد بأن اضافة بادئ الحليب المكون من L.casei و L.plantarum الى حليب الجبن بالاضافة إلى البادئ فأنه يزداد محتوى النتروجين غير البروتيني في الجبن بعد شهر واحد عند وجود البكتريا العصوية الا انه بعد 3 شهور لا توجد فروقات في تحلل البروتين وفي طعم ونسجة الجبن بسبب اضافة البكتريا العصوية كما وجد بأن اضافة بادئ L.bulgaricus و L.casei بالاضافة الى Str. Lactis الى الحليب المعامل بالحرارة يمكن الحصول على افضل نوعية جبن عندما يكون بادئ الحليب مكون من 2% من Str. Lactis و 0,05% من L.bulgaricus، فأن هذا النوع من الجبن يحتوي اكثر نتروجين اميني وذائب في الماء من ذلك النوع الذي يستعمل بادئ Str. Lactis.

4. **انتاج H2S**: سلالات L.casei لها القدرة ان تنتج كبريتيد الهيدروجين وان سلالات البكتريا العصوية لها القدرة ان تنتج كبريتيد الهيدروجين من الاحماض الامينية الحاوية كبريت او الببتيدات خلال انضاج الجبن تحت بعض الظروف.
5. **انتاج الاحماض الدهنية**: يمكن انتاج الاحماض الدهنية عند التقطير البخاري للجبن الحاوي كحولات واسترات وذات نكهة الجبن ووجد بأن Bac. Casei تنمو في الحليب لعدة اشهر مما تنتج بعض الاحماض العضوية مثل البروبيونيك والخليك والذي تحلل حامض الستريك وقد يكون تحلل الكيزين كمصدر للاحماض الدهنية في الجبن ولوحظ تكوين الاحماض الدهنية الطيارة من بعض الاحماض الامينية وخاصة بواسطة ازالة مجموعة الامين التاكسدية وان L.casei تنتج خلات من Glycine, alanine, serine والبروبيونيت من الثريونين، الايزوبيوتريت من الفالين والايزوفاليريت من الايزوليوسين والليوسين ويمكن تثبيط انتاج الاحماض الدهنية بواسطة البكتريا العصوية بوجود دهن الحليب أو إن البكتريا العصوية تنتج كميات كبيرة من حامض الخليك في الجبن.
6. **تحلل الدهن**: يتحلل دهن الحليب نتيجة هضم خلايا بكتريا L.casei بعد 2 شهر من الخزن بدرجة 28م وان 85% من الحامض المتكون هو حامض البيوتريك وان سبب انتاج حامض البيوتريك هو وجود انزيم اللايبيز خلال الانضاج وان لايبيز L.casei ينتج حامض البيوتريك، حامض الكابروييك، حامض الكابريليك والكابريك من دهن الحليب.
7. **انتاج المركبات الطيارة**: وجد ان نمو L.casei في الحليب بدرجة 25م ينتج اسيتالديهايد وثنائي الخلات والذي يختفي كليا بعد اربع ايام حيث يتم انتاج الاسيتالديهايد والايثانول ببطيء جدا بواسطة L.casei، L.brevis و L.plantarum حيث تسبب L.casei و L.plantarum تجمع كميات من ثنائي الخلات بدرجة 8 م.

بكتريا Leuconostocs: توجد بكميات كبيرة في الجبن وهناك نوعين منها هي Str. x و Str. kefir migula، تلقيح حليب الجبن المعامل بالحرارة مع تلك الاحياء المجهرية بالاضافة الى Str. lacticus تحسن من طعم الجبن وتعجل الانضاج بينما الاجناس

الاخرى بالاضافة الى Str. lacticus اساسية للبادئ الجيد لأن الجبن المصنع من مزرعة بكتيرية نقية من Str. lacticus يملك طعم غير مرغوب بينما Str. Citrovorus او Str.paracitrovorus تنمو في ارتباط مع Str. lacticus تحسن من البادئ والمنتوج وان استعمال Str. lacticus, Str. kefir ينتج غاز في البادئ مما يدل ذلك على ان Str. lacticus تحول بروتينات الحليب الى شكل اكثر توفر لبكتريا Str. kefir مما تحسن من نموها وان اضافة Str.paracitrovorus الى حليب الجبن المسخن والخام اما بمفردها أو مع بادئ تجاري يحسن ذلك من طعم الجبن ويمكن الاستفادة من حامض الستريك في بادئ الجبن مع انتاج حامض الخليك، ثنائي الخلات، اسيتوين ومن المحتمل 2,3- بيوتيلين كلايكول عند استعمال Leuconostocs مما يؤثر ذلك على طعم الجبن.

بكتريا Pediococci: توجد في الجبن الذي تزداد تدريجيا في العدد ليصل عددها في 6 شهر الى حوالي ربع العدد الكلي للبكتريا في الجبن والذي يتطور فيه الطعم مع زيادة عدد البكتريا مقرنة مع العصوية وقد تحدث البكتريا في 30% من الحليب و39% من الجبن في 6 اسبوع وفي 34% من الجبن في 15 اسبوع ووجد نفس العدد من Pediococci و L.casei (10^7\غم) في الجبن المنضج لمدة من 3-12 شهر المصنع من حليب مبستر بدرجة 150ف وتوجد Pediococci في الجبن في 3 شهر اما بمفردها أو في ارتباط مع L.casei، L.plantarum او L.brevis وهي تحسن 18% من الطعم مقارنة مع الجبن الخالي منها وهي تكون نسبة عالية من بكتريا حامض اللاكتيك، ان اضافة Pediococci الى حليب الجبن بعد اضافة البادئ حالا اما بشكل منفرد أو تختلط مع L.plantarum يزيد من الطعم مقارنة مع الجبن غير المعامل بها لمدة 6 أشهر.

العصويات السالبة لصبغة كرام: وهي تشمل Pseudomonas, serratia alcaligenes, achromobacter, alcaligenes viscosus, حيث ان Pseudomonas fluorescens, achromobacter lipolyticum لها تأثير قليل على طعم الجبن او على تحلل البروتين، Ps.fragi يقلل من الطعم وتطور الطعم الحامض وتسبب تحلل البروتين خلال 112يوم والزيادة المنتظمة في قيمة الحامض للدهن في الجبن بسبب تقدم الانضاج واكبر زيادة يحصل عليها عند وجود Pseudomonas

achromobacter lipolyticum و alcaligenes viscosus ،fluorescens المستعملة في صناعة الجبن ولا واحدة من تلك الاحياء المجهرية تحلل الدهن ولا يوجد طعم متزنخ في الجبن حتى بعد 112 يوما، وجد ان سلالات Pseudomonas, alcaligenes, serratia achromobacter, تحلل الدهن في القشطة في اس هيدروجيني 5 وتركيز ملح 5% وان سرعة تحلل الدهن وتطور في الجبن اكثر بوجودها مقارنة مع غيابها.

بكتريا **Coli - aerogenes**: هذه البكتريا تأثير متلف لنوعية الجبن لأنها تنتج غاز وتعطي طعم متعفن ووجودها بأعداد كبيرة في الجبن يدل على رداءة نوعيته وان نمو سلالة Bact.Cloace في الحليب بدرجة حرارة الغرفة ينتج غاز مع جبن متعفن ويمكن تجنب العيوب بسبب بكتريا القولون بواسطة المعاملة الحرارية للحليب وانتاج الغاز في الجبن بسبب اعادة التلوث للحليب من الاواني والاجهزة المستعملة، للبادئ القدرة على ازالة التخمر الغازي في الحليب وقد يحدث في الجبن المصنع من حليب خام يحتوي مزرعة بكتيرية للبكتريا العصوية السالبة لصبغة كرام المنتجة للغازات مع أو بدون اضافة بادئ والبادي يمنع انتاج الغاز والطعم المتعفن وتؤثر بكتريا القولون على البكتريا السبحية المنتجة للحامض ووجود بكتريا القولون باعداد كبيرة تنتج مواد الذي تثبط انتاج الحامض بواسطة البكتريا السبحية المنتجة لحامض اللاكتيك ولا تؤثر تلك البكتريا على تحلل الدهن في الجبن.

بكتريا **Micrococci**: وجودها في الحليب باعداد كبيرة تسبب الطعم المر في الجبن خلال بضع اسابيع وان وجودها بأعداد كافية في الحليب الخام لها تأثير على تطور الطعم في جبن الحليب الخام وعند وجودها في الحليب فانها توثر على تحلل البروتين مائيا.

بكتريا **Staphylococci**: يحتوي الحليب الخام اعداد كبيرة من Staphylococcus aureus الذي مصدرها ابقار الحليب المصابة بمرض التهاب الضرع وهي توجد بنسبة 45% في جبن جدر الحليب الخام وفقط 13% في الجبن المصنع من حليب معامل بالحرارة وان نسبة قليلة منها هو enterotoxinogenic.

بكتريا حامض البروبيونيك: من البكتريا الاساسية للانظاج وتكوين العيون في الجبن السويسري وهي قليلة الاهمية في جبن الجدر وهي توجد بأعداد كبيرة في كل انواع الاجبان الجافة القديمة وهي مسؤولة عن الطعم الحلو والقوي في الاجبان القديمة الا انه هناك بعض السلالات منها تحسن من طعم الجبن المصنع من حليب معامل بالحرارة عندما تستعمل بكميات قليلة نسبيا وكل سلالاتها تحسن من الطعم عندما تستعمل باعداد كبيرة بعضها ينتج طعم حلو مميز.

بكتريا Clostridia: وهي قليلة الاهمية من ناحية تلف الجبن بسبب انخفاض الاس الهيدروجيني وارتفاع محتوى الملح في الجبن بالاضافة الى بعض العوامل الاخرى مثل antagonism بواسطة انوع البكتريا الاخرى الذي تنتج بيروكسيد ونيسين والذي تلعب دوراً مهماً في تثبيطها وقد تسبب طعم متزنخ في بعض الاجبان وهي تدخل الحليب قبل أو خلال أو بعد عمليات التصنيع نتيجة تلوث الاجهزة والبادئ غير النقي والنوعية الرديئة.

التخمرات في الشرش

يمكن الاستفادة من المنتجات العرضية في صناعة الالبان مثل الشرش في العديد من الخمرات الصناعية حيث يمكن الاستفادة من السرس في صناعة حامض اللاكتيك وانتاج البنسلين من سكر اللاكتوز الموجود في الشرش وكذلك في تخليق الرايبوفلاين، سيانوكوبالامين، البيوتانول والاسيتون ميكروبيولوجيا كما يمكن الاستفاد منه في صناعة الكحول، الخميرة والدهن، ويستعمل الهضم الانزيمي للكيزين في صناعة المضادات الحيوية ويمكن انتاج الرايبوفلافين بواسطة العفن Eremothecium ashbyii ويستفاد من الحليب الفرز كوسط لنمو الاحياء المجهرية اللازمة لتخليق المضادات الحياتية والنيسين ميكروبيولوجيا كما يمكن الاستفادة من الاكسدة البكتيرية لإنتاج النبيذ من الشرش عند تخمر حامض الخليك والحصول على حامض اللاكتوبايونيك بوجود Pseudomonas graveolens من سكر اللاكتوز الموجود في الشرش والاستفادة من منتجات التخمر كاغذية او مشروبات معروفة.

انتاج حامض اللاكتيك: يستفاد من الشرش لانتاج حامض اللاكتيك باستعمال L.bulgaricus بسبب تجانس التخمر لانتاج حامض اللاكتيك وهي تنمو بدرجة حرارة بين 45 و50م وتنمو في الحليب المبستر اكثر من الحليب المعقم، ويمكن ارتباط L.bulgaricus مع الخميرة Mycoderma وتنتج الخميرة عوامل تحفيو النمو لبكتريا L.bulgaricus بعض سلالات L.bulgaricus لا يمكنها الاستفاده من مشتقات البيريميدين مثل اليوراسيل بل تحتاج حامض الاوروتيك ولاتستفاد من حامض البانتوثينيك pantothenic acid بل تحتاج pantotheins ولا تستفاد من البايوتين بل تحتاج الاحماض الدهنية غير المشبعة مثل حامض الاوليك او اللينوليك كما تحتاج الى المنغنيز.

انتاج حامض البروبيونيك: يستعمل كمادة حافظة الخبز والمعجنات وهو ينتج بواسطة التخمر استعمال propionibacterium shermanii أو P.acidi-propionici.

انتاج الغاز الحيوي: يمكن الانتاج الميكروبي للايثان من الشرش خميرة Trichosporon beigellii تنتج كمية من الكتلة الحيوية.

تخمر الرايبوفلافين –الاسيتون –البيوتانول: التخمر معC.acetobutylicum ينتج الرايبوفلافين ويحتاج التخمر الى الحديد بتركيز بين 1,5 – 2 جزء بالمليون وبعض املاح الاحماض العضوية أو كاربونات الكالسيوم بينما يستفاد تخمر البيوتانول–الاسيتون من الشرش المدعم بمستخلص الخميرة لانتاج 80% من المذيبات الطيارة منها البيوتانول و13% من الاسيتون و5% من الايثانول وتقريبا 50% من تخمر اللاكتوز يتحول الى بيوتانول، 5% اسيتون، 2% ايثانول وكميات قليلة من حامض البيوتريك، الخليك، خلات مثيل كاربينول وهيدروجين وتحتاج بكتريا C.acetobutylicum الى الاسبارجين كما تحتاج الى البايوتين وبارا–امينو حامض البنزويك بكميات قليلة لنمو البكتريا (0,001 و0,05 ميكروغرام\مل) على التوالي ويعتبر الحديد اساسي للنمو وتختلف متطلبات الحديد مع التركيب الكيمياوي للوسط كما تحتاج الى البوتاسيوم كما تحتاج كميات قليلة من المنغنيز، الكبريتات، كلوريد اللثيوم، كلوريد السترونتيوم، كلوريد القصدير وكلوريد الزنك كعوامل مساعدة في التخمر في الشرش.

انتاج الكحول: الخمائر المخمرة لسكر اللاكتوز تستفاد من الشرش لانتاج الايثانول والخميرة من الشرش، ان بعض اجناس Torula تنتج اكثر كحول من المتوقع، جنسين من Torula، جنس واحد منTorulopsis وجنس واحد من خميرة اضافية تنتج كحول بنسبة 68 –80% ويمكن انتاج 80,3 % كحول عند استعمال 4 مولات كحول لكل مول لاكتوز متخمر باستعمال خميرة Torula cremoris بدرجة 30 –32 م لمدة 21-22 ساعة تخمر ويمكن الاستفادة من اجناس التوريلا لانتاج 84 -90,73% من الكحول مثل S. fragilis ,Saccaromyces lactis ,Saccharomyces anamensis, Zygosaccharomyces lactis Mycotorula lactis , C. pseudomonas T.cremoris, حيث يحصل تخمر سكر اللاكتوز بواسطة الخميرة K. marxianus Torula cremoris ,K.Kefyr, بالاضافة الى بادئ مختلط من K. marxianus و zymomonas mobilis ويتم التخمر بدرجة 24 –34م.

المشروبات الكحولية: دعم الشرش بالمالت يستعمل كمادة خام لانتاج البيرة أي يمكن اضافة 4,5% من المالت الى اتلشرش المخفف (2,5% مواد صلبة) لترسيب الالبيومين بدرجة 90م وترشيح الخليط ثم تلقيح الراشح بواسطة S.lactis ثم الحضن لمدة 5-7 ايام لانتاج البيرة يمكن دعم الشرش بالسكروز والتخمر مع خميرة لانتاج شرش كحولي.

تخليق الدهن ميكروبيولوجيا: يمكن تخليق الدهن في اس هيدروجيني معين ونوع معين من الاحياء المجهرية ويستخدم تركيز عالي من الكربوهيدرات وتركيز المنخفض نسبيا من الماء لانتاج خلايا غنية بالدهن ويحتاج تخليق الدهن الى نتروجين وارتفاع مستوى السكر يقلل من نمو الاعفان.

تخليق الدهن بواسطة الخمائر: تستخدم خميرة Endomyces vernalis تجاريا لانتاج الدهن ميكروبيولوجيا ويمكن استعمالRhodotorula glutinis Rhototorula gracilis, لانتاج الدهن ويمكن استعمالC.curvata و C. Candida لتحويل اللاكتوز في الشرش الى زيت.

انتاج الدهن في وسط الشرش: الشرش وسط مناسب لنمو الفطريات الغنية بالدهن ومصدر ممتاز بالكبريتات اللازمة لنمو الخمائر الغنية بالدهن كما يحتوي الشرش حوالي 1,4

غـــم مـن P_2O_5 لكـل لـتر ووجـود اللاكتـوز في الشـرش ضـروري لتخليـق الـدهن ومـن الضروري اضافة املاح الكالسيوم لا لزيادة انتاج الدهن ويعد الشرش مـن المصـادر الجيـدة لنمو Geotrichum وهناك سلالتين فقط مـن العديـد مـن السـلالات الـذي تخلـق الـدهن للاغراض التجارية.

تخليق الدهن في الشرش بواسطة الاعفان والفطريات الشبيه بالاعفان: يمكن انتـاج من 3– 5 كغم دهن ومن10– 12كغم مادة جافة من 1000 لتر من الشرش بعد التلقيح بواسـطة walllroth Oospora أو يمكـن اسـتعمال الشـرش مـع اجنــاس Trichosporon مثـل Oospora moniliaformis والحضـن لمـدة 5 ايـام بدرجـة 24م لانتاج 47,6 غم مادة جافة\100غم سكر و12,4 غم دهـن خـام و7,6 غـم بـروتين خـام تلقـيح الشـرش المـدعم مـع نـترات الامونيـوم بتركيـز 1,14 غـم\لـتر بواسـطة Aspergillus ustus ثم الحضن مع التحريك فأن العفـن يسـتهلك 96% مـن اللاكتـوز الموجود في الشرش لانتاج17غم مـن mycelial felt لكـل لـتر ذات تركيـب كيميـاوي هـو 13% بـروتين، 29% دهـن، الاحمـاض الدهنيـة الشـائعة في الـدهن المنـتج بواسـطة الخمـائر والاعفـان والشـائعة مـن الاحمـاض الدهنيـة غـير المشـبعة اكثـر مـن المشـبعة، عفـن Penicillium javanicum يحتـوي 60,8% و30,8% مـن الاحمـاض الدهنيـة غـير المشـبعة والمشـبعة علـى التـوالي بينمـا تنـتج خميـرة G.candidum حـوالي 53,1% و42,8% على التـوالي ويحتـوي دهـن الخميـرة 5,5% و15,4% علـى التـوالي ويعـد حـامض البالمتيـك والسـتياريك مـن الاحمـاض الدهنيـة المشـبعة الاساسـية وحـامض الاوليـك مـن الاحماض الدهنية غير الاساسية حيث يوجد حامض الاوليك في الدهن المنتج بواسطة الخمائر Penicillium javanicum, G. candidum والذي تمثل 47,6، 31,7 و41,2% وحـامض اللينوليـك 2,9,29,1 و11,4% واللينولينيـك لا يوجـد في دهـن الخمـائر الا انـه يوجـد في G.candidum لغاية 0,12% ويمكن ايجاد نسـبة مـن الفوسـفاتيدات في نـواتج الخمـائر الناميـة تحـت ظـروف مسـيطر عليهـا ويعـد دهـن الخميرة كمصـدر طبيعـي ممتـاز للاركوسـتيرول والسـتيرولات ذات العلاقـة كمـا يمكـن وجـود الاركوسـتيرول في دهـن Penicilliumjavanicum، يمكن انتاج الدهن باستعمال خميرة C. curvata.

انتاج الخميرة: يمكن انتاج كمية كبيرة من الخميرة باستعمال الشرش وبادئ مختلط يحتوي Candida utilis حيث يتم التخمر في خزان مجهز بواسطة محرك حيث يكون انتاج الخميرة من13 الى 15غم خميرة\لتر من الشرش بالاضافة الى 1,24 غم بروتينات شرش متخثرة بالحرارة حيث يحتوي المنتوج المجفف بطريقة الاسطوانات على 59,4% بروتين، 4,7% دهن، 26,6% سكر محول، 9,2% رماد، 3,17 – 3,4% خامس اوكسيد الفسفور، 8,6% رطوبة و 0,2% كبريت ويكون المنتوج اكثر هضم من المجفف بطريقة الرذاذ بسبب تحطيم جدار الخلية عند التجفيف الاسطواني وتحتوي الخميرة المنتجة من تخمر سكر اللاكتوز على كميات قليلة جدا من 12,8ملغم% منB_1، 4,4 ملغم % من B_2، 8,3 ملغم % من حامض النيكوتينيك، 7,8 ملغم % من حامض الاسكوربيك و 40,5 ملغم % من مولد فيتامين A على اساس الوزن الجاف.

انتاج الفيتامينات: هناك ثلاث انواع من الاحياء المجهرية الذي تستطيع تخليق الرايبوفلافين تجاريا فأن العصوية من اجناس C. acetobutylicum تنتج لغاية 50 ملغم\لتر وخميرة Candida guilleirmondi تخليق الفيتامينات تحت ظروف مناسبة وبكميات تزيد عن 100 ملغم\لتر والفطر الشبيه بالخميرة .Ashbya gossypii ,E ashbyii تنتج الفيتامينات تحت الظروف المسيطر عليها حيث تستطيع تخليق الرايبوفلافين بكميات لغاية 2.4 غم\لتر وتخمر Eremothecium ,Ashbya تنتج فيتامينات ويمكن انتاج او تخليق الرايبوفلافين في تخمر البيوتانول– الاسيتون باستعمال C.acetobutylicum بينما لايمكن انتاج الرايبوفلافين بكميات مناسبة باستعمال Candida guilleirmondi بوجود اكثر من 0.1 جزء بالمليون حديد واجناس E.ashbyii, A.gossypii تستفاد من المواد النتروجينية في الشرش لتخليق الرايبوفلافين، يمكن تخليق B_{12} ميكروبيولوجيا بشكل نقي وسلالة Bacillus megaterium فعالة لانتاج الفيتامين من الشرش ويمكن انتاج 0,8 ملغم\لتر من الشرش مقارنة استهلاك 10غم من الكلوكوز ويمكن مضاعفة الانتاج الى ثلاث مرات عند اضافة 1-2 جزء بالمليون من الكوبالت.

انتاج بروتين احادي الخلية: تستعمل K.marxianus var. lactis أو var. marxianus في انتاج البروتين احادي الخلية ويمكن استعمال C.curvata C.shehatae Sacch. Cerevisiae.

انتاج انزيم بيتا كالاكتوسايديز: يعتبر الشرش وسط جيد لانتاج الانزيم باستعمال خميرة .Kluyveromyces spp عند النمو على شرش مخفف ويتم انتاج الانزيم بواسطة تنظيم الاس الهيدروجيني للشرش الى 4,5 ثم ترسيب حراري لبروتينات الشرش بدرجة 85م\ 30 دقيقة ثم اضافة 0,1% عصير الذرة ومركبات النتروجين ثم تبريد إلى درجة 30م والتلقيح مع 10% لنمو الخميرة K.marxianus والتخمر لمدة 2-8 ساعات مع تهوية ثم فصل خلايا الخميرة ثم استخلاص وترشيح للحصول على منتوج خالي من الخلايا ثم تجفيف المستخلص وخزنه بدرجة 4م حتى الاستعمال في اس هيدروجيني 6,6 الى 6,8 ويستعمل انزيم اللاكتيز لتحلل اللاكتوز لتجنب تحمل اللاكتوز.

انتاج لاكتات الامونيوم: تنتج من اضافة الامونيا السائلة الى ناتج التخمر بواسطة L.bulgaricus ثم يبخر ويعادل باضافة الامونيا والذي تستعمل كعلف حيواني وهو افضل من اليوريا ومشابه الى مخلفات فول الصويا من الناحية الغذائية وقابلية الهضم.

التخمر التأكسدي: لا يمكن انتاج حامض الخليك من الشرش مباشرة بواسطة اجناس acetobacter ويمكن انتاج النبيذ من الشرش مع اقل من 10% حامض بسبب التأثير العكسي من التركيز العالي للملح وانتاج 5 – 7% من النبيذ الحامض ويحتوي نبيذ الشرش فقط 4% حامض واحتمالية تكوين قوام لزج او مطاطي مع زيادة الأكسدة عندما يستعمل الشرش كمادة اساس لعمل الانزيم حيث يتم انتاج حامض اللاكتوبايونيك من اللاكتوز خلال الاكسدة البكتيرية لمجموعة الالديهايد باستعمال P.graveolens واسترجاع 77% منه من خليط التخمر الذي يحتوي 96 ملغم\لتر من اللاكتوز اللامائي، 0,62 ملغم\لتر من فوسفات البوتاسيوم ثنائية الحامضية، 0,25 ملغم\لتر من كبريتات المغنيسيوم المائية، 2,1 ملغم \لتر من اليوريا، 28 ملغم\لتر من كاربونات الكالسيوم، 5 مل\لتر من سائل الذرة و 0,3 مل \لتر من زيت فول الصويا ويمكن انتاج كميات كبيرة من

حـامض اللاكتوبايونيـك باسـتعمال اجنـاس P.seudomonas بينمـا لا تسـتفاد Bacterium anitratum من اللاكتوز بل تؤكسدة.

التخمرات الاخرى: يمكن الاستفادة من الشرش لنمو بكتريا حامض اللاكتيـك أو يستعمل لنمو P. roqueforti او لنمو S.diacetilactis في صناعة جبن الكوتج لانتاج ثنائي الخلات مع تطور الطعم والنكهة خلال 2-6 ايام كما يستعمل خليط من حجوم متساوية من الشرش والحليب الخض مع خمائر الكيموس L.bulgaricus,L.acidophilus لانتاج منتوج يماثل الكيموس ومن الاستعمالات الاخرى لتخمرات الشرش هي انتاج انزيم اللاكتيز من S.fragilis او انتاج الفيتامين او البروتين الحاوي كمية قليلة او لا تحتوي المواد المتخمرة اللاكتوز من تخمر الشرش مع الاحياء الذي لها القدرة ان تستفاد من اللاكتوز مثل S.fragilis ثم تجفيف او انتاج علف الحيوانات من تخمر الشرش مع L.bulgaricus في اس هيدروجيني 5,8 الى 6 وتركيز المنتوج من 30 الى80% مواد صلبة ومعادلة المركز الى اس هيدروجيني من 7 الى 8.

المراجع

1. Prescott,S.C.&Dunn,C.G.(1949)Indus.Microb.,McGraw-HillB arth,E.H. (1987)in Fundamentals of Dairy chemistry ,ed. Webb,J.;l Johnson,A. & Alford,H.J.,CBS publ. New Delhi,p. 772.
2. Kosikowski,F.V.(1976) Cheese & fermented milk foods.Ithaca,NY.
3. Foster,E.M.et al (1957) Dairy Microbiology.Pub. prentice –Hall.Inc.
4. Buchner,E et al (1903). Seite des Garungsproblems ,R.Oldenbourg,Munchen.
5. Cori,C.F. & Cori,G.T. (1936)Proc. Soc. Expt. Biol. Med. ,34:702.
6. Harden A.((1932) Alcoholic fermentation ,Longmans Green & Co. ,NY.

7. Harden A. & Young,W.J. (1905) Proc. Chem. Soc. ,21:189.
8. Neuberg,C. (1918) Biochem.Z. , 88:432.
9. Robison,R.(1922) Biochem. J. ,16:809.
10. Lipmann,F. (1939) Biol. ,7:248.
11. Wroblewski,A. (1901) J. Prakt. Chem. ,64: 1.
12. Young,W. (1909) Proc. Roy. Soc. ,B81: 528.
13. Lipmann,F. (1941) Advances in Enzymol. ,1,99.
14. Baker ,H.A. et al (1960) J.Biol. Chem. 235:181.
15. Meade,R.E. ; Prodgers ,N.E. & Pollard,H.L.(1945) US patent 2, 433,232.
16. Meyerhof,O. & Beck,L.V. (1944) J.Biol. Chem. ,156: 109.
17. Meade,R.E. ;Pollard,H.L. & Prodgers ,N.E. (1945) US patent 2,369,680.
18. Warburg ,O. (1948) Wassers. Fermente , Berlin p.51.
19. Casputto ,R. & Dixon,M.(1945)Nature ,156:630.
20. Meyerhof,O. & Oesper ,P.(1949) J.Biol. Chem. ,179: 1371.
21. Negelein,E. & Bromel,H.(1939) Z.physiol. Chem. ,277:171.
22. Warburg ,O.& Christian,W. (1939): Biochem. Z. , 303: 40.
23. Sutherland,E.0W. ;Posternak,T.Z. & Cori,F. (1949) J.Biol. Chem. ,179:501.
24. Warburg ,O.& Christian,W. (1942): Biochem. Z. , 310: 384.
25. Lohmann,K. (1930) Biochem. Z. ,222: 324.
26. Boyer,P.D. ;Lardy,H.A. & Phillips,P.H. (1942),146:673.
27. Bucher,T. (1949) Biochem. Et Biophuys. Acta ,1:292.
28. Kubowitz ,F. & Ott,P. (1943) Biochem.Z. ,314: 94.
29. Lardy,H.A. & Ziegler,J.A. (1945) J.Biol. Chem. ,159: 343.
30. Cori,C.F. & Lipmann,F. (1952) J.Biol. Chem. ,194:417.

31. Noltmann,E.A. ;Gubiler,C.J. & Kuby,S.A. (1961) J.Biol. Chem. ,236:1225.
32. Warburg ,O.& Christian,W. (1931) Biochem. Z. ,238: 131.
33. Cohen,S.S.(1949)J.Biol. Chem. ,177:607.
34. Cohen,S.S. & Rtaff,R. (1951) J.Biol. Chem. 188:501.
35. Cohen,S.S. & Scott, D.B.(1950) Science ,111:543.
36. Horecker ,B.L. & Smyrniotis ,P. (1951) J.Biol. Chem. ,193:371.
37. Hoyle ,M. & Nicholis ,A.A. (1948) J.Dairy Res.3 ,15:398.
38. Scott,D.B.M. & Cohen,S.S. (1951) J.Biol. chewm. ,188: 509.
39. Hurwitz,J. (1958) Biochem. et Biophys. Acta ,28:599.
40. Heath,E.C. ;Hurwtz,J. & Horecker,B.L. (1956) J.Am Chem. Soc. ,78: 5449.
41. Horecker,B.L. & Mehler,A.H. (1955) Ann. Rev. Biochem. ,Vol. 24,p.207.
42. Datta,A.G. & Racker,E.(1961) J.Biol. Chem. ,236: 717, 624.
43. Bednarski, W. & Hammond,e.G.(1990) J.Dairy Sci., 73: 1450.
44. Horecker ,B.L. & Smyrniotis ,P. (1952)J.Am. Chem. Soc. ,74:2123.
45. Racker,E.(1951) Phosphorus metabolism ,Johns Hopkins Prss,Batimore,p.145.
46. Racker,E.;Haba,G. & Leder,I.G.(1953) J.Am. Chem.Soc. ,75: 1010.
47. Srere,P. ;Cooper,J.R. et al ,(1958) Archiv. Biochem. Biophy. ,74:295.
48. Walstra,P. & Jenness,(1984) In:Dairy Chemistry & Physics, John-Wiley&Sons.
49. Wood,E.H.(1961) The Bacteri ,Vol. 2 ,Academic press, p.059.

50. Entner,N. & Doudoroff,M. (1952) J.Biol. Chem. ,196:853.
51. Kovachevich ,R.& Wood,W.A.(1955) J.Biol. Chem. ,213: 745,757.
52. DeMoss,R.D. ;Gunsalus,I.C. & Bard,R.C. (1951) Bact. Proc. ,p.125.
53. DeMoss,R.D. (1953a) J.Cell Comp. Physiol. ,41:207.
54. DeMoss,R.D. (1953b) Bact. Proc. ,p.81.
55. DeMoss,R.D. (1954) Bact. Proc. ,p.109.
56. Busse ,M. & Kandler,O. (1961)Nature ,188:774.
57. Kandler,O. (1961) Milchwiss ,16:523.
58. Friedemann,T.E. (1939)J.Biol. Chem. ,130:757.
59. Gunsalus ,I.C. & Niven,C.F. (1942) J. Biol. Chem. ,145: 131.
60. Gunsalus ,I.C. (1951) Abst. Papers ,12th meeting Am. Chem. Soc. ,p.4A.
61. Platt,T.B. & Foster,E.M. (1958) J.Bacteriol. ,75: 453.
62. Harvey,R.J. (1960) J.Dairy Res. ,27:41.
63. Klein ,H.P. (1957) J.Bacteriol. ,73: 30.
64. Hettinga ,D.H. & Reinbold ,G0.W. (1972) J. milk food techn. ,35:358.
65. Hettinga ,D.H. & Reinbold ,G0.W. (1972) J. milk food techn. ,35:395.
66. Green,DS.E.:Herbert,D. & Subrahmanyan,V.J. (1941) J. Biol. Chem. ,138:327.
67. Kubowitz ,F. & Luttgens ,W. (1941) Biochem.Z. ,307: 170.
68. Koshland ,D.R. JR & Westheimer ,F.H. (1950) J.Am. Chem. Soc. ,72:3383.
69. Connstein,W. & Ludecke,K. (1919) Ber. ,52:1385.
70. Eoff,J.R. ;Linder,W.V. & Beyer,G.F.(1919) Ind. Eng. Chem. ,11:842.
71. Haehn,H. (1938) Brit. Patent 488,464.
72. I.G. (1942) farbenindustrie ,German,Patyent 727 , 555.
73. Lawrie,J.W. (1928) Chemical Catalog Co. ,NY.

74. Neuberg,C. & Hirsch,J. (1919) Biochem.Z. ,98: 141.
75. Neuberg,C. & Reinfurth,E. (1918) Biochem.Z. , 89: 365.
76. Neuberg,C. & Reinfurth,E. (1919) Ber.,52B ,1677.
77. Neuberg,C. & Reinfurth,E. (1920) Ber. , 53B: 1039.
78. Zerner,E. (1920) Ber. ,53B: 325.
79. Neuberg,C. ; Hirsch, J. & Reinfurth,E. (1920) Biochem.Z. ,106:307.
80. Beloff,V.A. & Stern,K.G.(1945) J.Biol. Chem. ,158: 19.
81. Wallenfels ,K. & Stern,K.G. (1945) J.Biol. Chem.,158: 1.
82. Hendlin,D. & Ruger,M.L.(1950) Science ,111:541.
83. Lipmann,F. (1945) J.Biol. Chem. ,160: 173.
84. Lindner,P.(German patent 320,560.
85. Decker,K. (1959) Die activierte ,F. Enke Velag. Stuttgart, Germany,p.1.
86. Dorfman,A. ;Berkman,S.& Koser,S.A.(1942) J. Biol. Chem. ,144:393.
87. Hirsch,A. & Grinsted,E. (1954) J.Dairy Res. ,21:101.
88. Novelli,G.D. & Lipmann,F. (1947) Arch. Biochem. ,14: 23.
89. Korkes,S. ;Campillo,A.& Gunsalus ,I.C.(1951) Fedr. Proc. ,10:210.
90. O'kane,D.J. (1950) J.Bacterio. ,60:449.
91. Reed,L.J. (1953) J.physiol. Rev. , 33: 544.
92. Reed,L. J. & DeBusk,B. G. (1952) J.Biol. Chem. ,199:873.
93. Tikka,J. (1935) J.Biochem. ,7:279.,264.
94. Lipmann,F. (1953) Bacterio. Rev. ,17: 1.
95. Neuberg,C. (1914) Biochem.Z. 67:90.
96. Stephenson,M. & Strickland ,L.H. (1932)Biochem.J. ,26: 712.
97. Davies,E.A. & Foster,S.M. (1956) Biochem. Et Biophy. Acta, 22:253.
98. Quastel,J.H. & Whetham,M.D. (1924) Biochem. J. ,18: 519.

99. Slade,H.D. & Werkman,C.H. (1943)Arch. Biochem. ,2: 97.
100.Juni,E. (1950) Federation Proc. ,9: 396.
101.Dolin,M.I. & Gunsalus ,L.G. (1951) J.Bacterio. ,62:199.
102.Reynolds ,H. & Werkman,C.H.(1937)J.0Bacteriol. ,33 ; 603.
103.Baldwin,A.E.(1868)US patent ,67:640.
104.Barker,H.A. ;Kamen ,M.D. & Haas,V. (1945) Proc. Nat. Acad. Sci,US ,31:355.
105.Kempner,W. & Kubowitz,F. (1933) Biochem. Z. ,.265: 245.
106.Kubowitz ,F. (1934) Biochem. Z. ,274:285.
107.Warburg ,O.(1948) Schwerm. Als Wirkumgag. Von Fermente ,Berlin.
108.Davies,R.(1942) Biochem J. ,36:582.
109.Jones ,F.S. & Little ,R.B. (1927) J.Expt. Med. ,45: 319.
110.Jones ,F.S. & Simms ,H.S. (1929) J.Expt. Med. ,50: 279.
111.Greene ,V.W. & Jezeski,J.J. (1957) J. Dairy Sci., 40: 1046.
112.Greene ,V.W. & Jezeski,J.J. (1957) J. Dairy Sci., 40: 1053.
113.Greene ,V.W. & Jezeski,J.J. (1957) J. Dairy Sci., 40: 1062.
114.Mital,B.K. & Steinkraus,K.H. (1975) J.fdood Sci., 40: 114.
115.Shahani,K.M.;Vakil,J.R.&Kilara,A.(1976) cultured Dairy food J.,11:14.
116.Kozak,W.et al (1974) J.Gener. Micro.,83:295302.
117.Fuchs,,P.G. ;Zajdel,J. & Dobrzanski,W.T.(1975) J.Gen. Micro. ,88: 189.
118.Shahani,K.M.;Vakil,J.R.&Kilara,A.(1977) cultured Dairy Food J. ,12:8.
119.Mattick,A.T. & Hirsch,A.(1949) XII Inter. Dairy Con. ,2-11:546.

120.Mikolajcik,E.M. & Hamdan,I.Y. (1975) Cultured Dairy Prod. J. ,10:18.
121.Jasewicz ,L. & Wasserman ,A.E. (1961) J.Dairy Sci., 44: 393.
122.Waksman,S.A.(1922) Bacteriol. ,6:265.
123.Haacke ,P.(1902) Arch. Hyg. ,42: 16.
124.Brannon,J.M. (1934) Milk Plant Monthly ,23: 41.
125.Pazur,J.H. (1953) J.Biol. Chem. ,208:439.
126.Aronson ,M. (1952)Arch. Biochem. Biophys. ,39:370.
127.Pazur,J.H. & Gordon,A.L. (1953).J.Am. Chem. Soc. ,75: 3458.
128.Roberts ,H.R. (1945) Schweiz. Z. Pathol. Bakteriol., 7: 370.
129.Roberts,H.R. & Pettinati,E.F. (1953) J.Sagr. food chem. ,5:130.
130.Wallenfels ,K. (1951) Naturwiss ,38: 306.
131.Wallenfels ,K. ;Bernt,E. & Limberg,G. (1953)Ann. , 113:584.
132.Dwivedi,B.K. (1973) CRC crit. Rev. Food Technol. ,3:457.
133.Collins ,E.B. (1972)J.Dairy Sci.,55:1022. 134-Hart, E.B.; Hastings,E.G.;Flint,E.M.&Evans,A.C.(1914)J.Agr.Res.,2: 193 Joe,A.0M.
134.Reiter,B.T.;Fryer,T.F.;Sharpe,M.E. & Lawrence, R.C. (1966). J.Appl.Bacter. ,29:231.
135.Schmidt ,R.H. et al (1976) J.Agr. Food Chem. ,24: 1106.
136.Fryer,T.E. et al (1966)XVIIInt. Dairy Cong. ,Munich, D61.
137.Law,B.A.&Shape,M.E.(1975)Lactic acid bacteria & flavor in cheese ,p.233.
138.Schomuller,J. (1968) Adv. Food Res. ,16: 231.
139.Harper,W.J. & Kristoffersen,T. (1956) J.Dairy Sci., 39: 1773.
140.Arnold,R.G. ;Shahani,K.M. & Dwivedi,B.K. (1975) J. Dairy Sci.,58:1127.

141.Nelson,J.H. (1970) J.Agr. Food Chem.,18:567.
142.Kempler,G.M. & McKay,L.L.(1979a) Appl. & Environ. Micro. ,37:316.
143.Kluyver,A.J. (1933) J.Soc. Chem. Ind. ,52:367T.
144.Michaelian,M.B. ;Hoecker,W.H. & Hammer,B.W. (1938) J.Dairy Sci.,21:213.
145.Gorini,C.(1930) J.Bacteriol. , 20:297.
146.Gorini,C.(1933) Arch. Mikrobiol. , 5:123.
147.Harriman,L.A. & Hammer,B.W. (1931) J.Dairy Sci., 14: 40.
148.Williamson,W.T. & Speck,M.L. (1962) J.Dairy Sci.,45: 164.
149.Van der Zant ,W.C. & Nelson,F.E. (1953) J.Dairy Sci.,, 36: 1212.
150.Van der Zant ,W.C. & Nelson,F.E. (1954) J.Dairy Sci.,,37: 795.
151.Winckel,M.Z. (1932) Volkser. Diatkost ,7: 265.
152.Yates,A.R. ;Irvine ,O.R. & Cunningham,J.D. (1955) Can. J. Agr. Sci.,,35:337.
153.Bottazi,V. (1962)16th Inter. Dairy Cong. Proc. ,B:522.
154.Annibaldi,S. (1962) Proc. Inter. Dairy Cong. ,B:545.
155.Yamamoto ,T.;Asao,T. & Chikuna,G. (1951) Bull. Nat. Inst. Agr. Saci,2: 5.
156.Dacre,J.C. (1953) J.Dairy Res. ,20:217.
157.Alford,J.A. & Frazier,W.C.(1960) J.Dairy Sci.,33:15.
158.Baribo ,L.E. & Foster,E.M. (1951) J.Dairy Sci.,35:149.
159.Tuckey,S.L. & Sahasrabudke ,M.R. (1957) J.Dairy Sci. ,40:1329.
160.Trillat,A. & AASauton,B. (1907) Compt. Rend.,144 ,926.
161.Lockhead ,A.G. (1925) Cent. Expt. Farm Rep. ,Div. Bact. ,p. 9.
162.Cunningham,A. (1933) J.Dairy Res. ,4:197.
163.Mattick,A. T.(1930) Analyst ,55:37.
164.Lucas,P.S. (1928) Mich. Agr. Expt. Sta. Quart. Bull. ,12:18.

165.Salder,W. (1929) Trans Roy.Soc. Can. ,20V:395.
166.Hiscox,E.R. & Lomax,K. (1924) Ann. Appl. Biol. ,11: 503.
167.Hall,H.H. & Tsuchiya,H.M.(1951) US patent 2,561,364.
168.Hammer,B.W. (1948) Dairy Bacteriology ,John Wiley & Sons ,Inc,NY,p.372.
169.Hammer,B.W. & Baker,M.P. (1923) Iowa Agr. Expt. Sta. ,Researech Bull. 99.
170.Leitsch,R.H. (1932) Scottish J.Agr. ,15:167.
171.Farmer,R.S. & Hammer,B.W. (1931)Iowa Agr. Expt. Sta. Res. Bull. 146.
172.Baker,M.P. & Hammer,B.W.(1928) Proc. Iowa Acad. Sci.,32:55.
173.Orla-Jensen,S.(1931)Dairy Micro.,Blakistons Son& Com., Philadelphia, p.276.
174.Ruehle ,G.L.(1930) Mich. Agr. Expt. Sta. Tech. Bull. ,102.
175.Ruehle ,G.L.(1924) Mich. Agr. Expt. Sta. Ann. Rep. ,174.
176.Emrich,E. (1932) Abst.in Michwirtch.forsch.,14:94.
177.Harding,H.A. & Prucha ,M.J. (1920) Agr. Expt. Sta. Bull. 228.
178.Hammer,B.W.& Hussong,R.0V.(1931) J.Dairey Sci., 14: 27.
179.Henneberg,W. (1933) Molkerei-Ztg.,47:2369.
180.Henneberg,W. & Kniefall,H. (1933) Molkerei-Ztg. ,47:1446,1474,1492.
181.Salder,W. & Mounce,M.J. (1926)Brit. Columbia Dept. Agr. , Res. Bull.,1.
182.Hammer,B.W. & Baker,M.P. (1923) Iowa Agr. Expt. Sta. ,Researech Bull. 81.
183.Marth,E.H. ;Ingold,D.L. & Hussong,R.V.(1964)J.Dairy Sci.,47:1265.
184.Sarles,W. B. & Hammer,B.W.(1933) J.Bacteriolo. ,25: 461.

185.Buchanan ,R.E.&Hammer ,B.W.(1915) Iowa Agr. Exp. Sta. Res. Bull. ,22.
186.Emmerling,O. (1900) Ber. ,33:2477.
187.Schmalfuss,K. (1937) Bodenkunde u,Pflanz. ,5:37.
188.Smith,R.G. (1903) Cent. Baktewriol. Parasitenk., Abt. 11:10,61.
189.Rosell,J.M. (1933) Can. Pub. Health J. ,24:344.
190.Winckei,M.I (1932) Volkser.Diatk. ,7:265.
191.Corminboeuf,F.G. (1933) Sci. Agr. ,13:466,596.
192.Lawrence,R.C.;Thomas,T.D.&Terzaghi,B.E.(1976)J.Dair y Res. ,43:141.
193.Nannen,N.L. & Uhtkins,R.W.(1991b) J.Dairy Sci. ,74: 747.
194.Kanatani, K. & Oshimura,K.(1994) J.Fermen. & Bioengin. , 78:123.
195.Marshall,V.M.E. & Tamime,A.Y.(1997)In Micro. Biochem. Cheese & fermented milk. 2nd ,p.153.
196.McKay,L.L. et al (1969) J.Bacteriol. 99:603.
197.Rice ,F.E. & Downs,P.A.(1923)J.Dairy Sci.,6:532.
198.Dills,S.S. et al (1980) Microbio. Rev. ,44: 385.
199.Zourari ,A. et al (1992a) Lait ,72: 1.
200.Gogan,T.M.&Hill,C.(1993) In:cheese:chemistry ,physics & Microbiology ,Vol.1 ,p.
201.Monnet,V. et al ,1996) In: Dairy Starter Culture,p.47.
202.Kandler,O.(1983)Antonie van Leeuwen. ,49:209.
203.Hutkins,R.W.;Morris,H.A.&McKay,L.L.(1985a)Appl.En v.Micr.,50:777.
204.Hickey,M.W. ;Hillier,A.J. & Jago,G.R.(1986) Envir. Micro. ,51:825.
205.Thompson,J.(1988) Biochimi. ,70:325.
206.Benito,de Cardenas,I.L. et al (1989) Micro.Aliments Nutr.,7:383.
207.Poolman,B. et al (1995)J. Biol. Chem. ,270:12995.
208.Poolman,B. et al (1989) J.Bacter. ,171:244.
209.Poolman,B. et al (1990) J.Bactero. ,172:4037.

210.Bras,G. ;Deville –Bonne ,D. & Garel,J.R. (1991) Eou. J. Biochem., 198:683.
211.Hutkins,R.W.& Ponne,C.(1991) Appl. Environ. Microbiol., 57:941.
212.Collins ,M.A. & Thompson,J.K.(1992) J.Appl.Bacter. ,73:237.
213.Zourari ,A. et al (199b) J. Dairy Sci., 59:105.
214.Poolman,B.(1993) Lait: 73:87.
215.Thomas,L.D. & Crow,V.I.(1984) Appl. Envir. Micro. ,48:186.
216.Hutkins,R.W.;Morris,H.A.&McKay,L.L.(1985a)Appl.En v.Micr.,50:772
217.Tinson,W.;Hillier,A.J.& Jago,G.R.(1982a) Aust. J. Dairy Techn. ,37:8.
218.Tinson,W.;Hillier,A.J.& Jago,G.R.(1982b) Aust. J. Dairy Techn. ,37:22.
219.Tinson,W. et al (1982c) Aust. J. Dairy Techn. ,37:14.
220.Taguchi,,H. & Ohta,,T.(1991) J.Biol. Chem. ,266:12588.
221.Taguchi,,H. & Ohta,,T.(1993) J.Biol. Chem. ,268:18030.
222.Kochhar,S. et al (1992a)Biochem.Biophys.Res.Commun. ,185:705.
223.Kochhar,S. ;Chuard,N.& Hottinger,H.(1992b)J.Biol. Chem. ,267:20298.
224.Kochhar,S. et al (1992c)Biochem Biophys. Res. Commun.,184:60.
225.Kochhar,S. et al (1992d)J. Biolo. Chem. 267:8499.
226.Garvie,,E.I.(1978) J.Dairy Res. ,45:515.
227.Hemme ,D. ;Nardi,M.& Wahl,D.(1981) Lait,61:1.
228.Gasser,F.(1970) J. Gen. Micr. ,62:223.
229.Gasser,F. & Gasser,C. (1971)J.Bacter.0,106:113.
230.Tamime ,A.Y. & Deeth,H.C.(1980) J.food Protection ,43:939.
231.Garvie,,E.I.(1980) Microbiol. Rev. ,44:106.
232.Wolin,M.J. (1964) Science ,146:775.
233.Delcour,J. ;Bernard,N. et al(1993) Lait ,73:127.

234.Bernard,N. et al(1994) J.Biochem. ,224:439.
235.Bernard,N. et al(1995) Biochem. Biophys. Res. Commun. ,208:895.
236.Alvarez ,J.A. et al,,(1997) Euro. J. Biochem. ,244: 203.
237.Kunath,P.& von Kandler,O.(1980) Milchwissen. 35:470.
238.Puhan, et al (1973 a)Scweiz. Milchwir. Forsch. ,2:53.
239.Puhan, et al (1973 b) Scweiz. Milchwir. Forsch. ,2:53
240.Puhan, et al (1974)XIX Inter. Daiy Cong. ,E: 495.
241.Vanderproortfn,R&vonRenterghem,R.(1974) XIX Inter. Dairy Cong. IE: 563.
242.Kielwein,G. & Daun,U.(1980) Dairy Sci.Abst. 42:361.
243.Aleksieva,P.;Girginova,T.&Kondratenko,M.(1981)Dairy Sci. Abst., 43:381.
244.Blumenthal,A. & Helbling,J.(1974) Dairy Sci.,Abst. ,36: 331.
245.Gyosheva ,B. et al (1996) Nahrung,40:68.
246.Germano,J.E. et al (1995) Euo. Patent Appl. ,EP 0638642 A1.
247.246-Klupsch,H.J.(1984) German Fed. Repu. Patent Appl. , DE 3300123 A1.
248.-Oner,M.D. & Erickson,L.E.(1986) Biotech. Bioengin., 28: 883.
249.-Oner,M.D. ; Erickson,L.E.& Yang,S.S.(1986a) Biotech. Bioengi.,28:895.
250.Oner,M.D. ; Erickson,L.E.& Yang,S.S.(1986b) Biotech. Bioengi.,28:902.
251.Oner,M.D. ; Erickson,L.E.& Yang,S.S.(1986c) Biotech. Bioengi.,28:919.
252.Oner,M.D. ; Erickson,L.E.& Yang,S.S.(1986d)In:Food enginer. & Proc. Appl. ,Vol.1 ,Elssevier Appl. Sci. ,,London,p.367.
253.Zourari ,A.& Desmazeaud,M.J.(1990) In:Proc. Quat. Foods , Vol.2:46.
254.Zourari ,A.& Desmazeaud,M.J.(1991) Lait ,71:463.
255.Zourari ,A. et al (1991) Lait ,71:445.

256.Nannen,N.L. & Uhtkins,R.W.(1991a) J.Dairy Sci. ,74: 741.
257.Zanatta,P. & Basso,A0.(1992) Lait,72:285.
258.Hutkins,R.W.& Nannen, N.I.(1993) J.0Dairy Sci.,76:2354.
259.Vaitheeswaran,N.I. & Bhat,G.S.(1988) J.Dairy Res. ,55:443.
260.Berkeley,R.C. et al (1979) in: Mirobial polysacc. & polysaccharides , Academic press.
261.Rawson,H.L. & Marshall,,V.M.(1997) Inter. J. food Sci. Tech.,32:213.
262.Cerning,J.(1990) FEMS Microb. ,Rev. ,87:113.
263.Cerning,J.(1994)in Bacteries Lactique ,Vol. 1 ,p.309.
264.Cerning,J.(1995)Lait ,75:463.
265.Malik,R.K.;Prasher,R.& Mather,D.K.(1994) Indian J.Dairy Sci.,47:987.
266.Sikkema,J.& Oba,T.(1998) Snow Brand R & D Rep. ,No. 107 ,p.1.
267.Wacher-Rodarte ,C. et al (1993) J.Dairy Res. ,60:247.
268.Uemura,H. et al (1994) Dairy Sci.Absts.,56:271.
269.Giraffa,G. (1994) Indust. Al;imentari ,33:295.
270.Lira,F. et al (1997) Intern. Dairy J. ,7:279.
271.Rawson,H.L.& Marshall.V.W.(1997) Inter. J.food Sci., Tech. , 32:213.
272.Sebastiani,H.& Zelger,G.(1998) Milchwissen. ,53:15.
273.Galesloot,T.H. & Hassing,F.(1966) Dairy Sci. Abst. ,28: 184.
274.Tamime ,A.Y.& Robinson,R.K.(1978) Milchwissen. ,33: 209.
275.Luczynska ,A. et al (1978) XX Intern. Dairy Congr. E: 836.
276.Tamime,A.Y.(1977a) PhD. Thesis ,University of Reading, Reading.
277.Tamime ,A.Y.(1977b)Dairy Indust. Intern. ,42:7.
278.Tamime ,A.Y.(1978) Cultu. Dairy Produ. J. ,13:16.

279.Pette ,c. et al (1991) Appl. Micro. Biotech. ,36: 216.
280.Gassem,M.A.;Schmidt,K.A.&Frank,J.F.(1995)Cult.Dairy Prod.J..30:273
281.Gassem,M.A.;Schmidt,K.A.&Frank,J.F.(1997a)J.food Sci., 62:171.
282.Gassem,M.A.;Sims,K.A.&Frank,J.F.(1997b) Lebens.–Wissen. & Techn. ,30:273.
283.Grobben,G.J. et al (1995) J.Appl. Bacteriol. ,79:103.
284.Grobben,G.J. et al (1997) Appl. Microbiol. Biotechn., 48: 516.
285.Grobben,G.J. et al (1998) Appl. Environ. Micro. ,64: 1333.
286.Mollet ,B.(1996) Bulgian J. Brewing & Biotechn.,21:63.
287.Giraffa,G. & Bergere,J.L.(1987) Lait ,67:285.
288.Cerning,J. et al (1990) Sci. des Aliments,10:443.
289.Cerning,J. et al (1990) Sci. Dess. Aliments,10:443.
290.Gancel,F. & Novel,G.(1994 a) J.Dairy Sci.,77:685.
291.Gancel,F. & Novel,G.(1994 b) J.Dairy Sci.,77:689.
292.Mozzi,F. et al (1995c)Milchwissench. ,50:307.
293.Manca de Nadra,,M.C. et al (1985) Milchwissen. 40:409.
294.Garica-Garibay,M.& Marshall,V.M.(1991) J.Appl. Bacter., 70:325.
295.Manca de Nadra,,M.C. et al (1988) Microbi. Aliments, Nutrition, 6:269.
296.Manca de Nadra,,M.C. et al (1987) Milchwissen. 42:92.
297.Bouzar, F. ;Cerning,J.& Desmazeaud,M.(1996) J.Dairy Sci., 79: 205.
298.Grobben,G.J. et al (1996) Appl. Microbiol. Biotechn., 46:279.
299.Kimmel,,S.A.;Roberts,R.F.&Ziegler,G.R.(1998) Appl.Env.Micr.,64:659.
300.-Schellhaas,S.M. & Morris ,H.A.(1985) Food Microstructure,4:279.
301.Bouzar, F. ;Cerning,J.& Desmazeaud,M.(1997) J.Dairy Sci.,80: 2310.

302.Mozzi,F. et al (1995a)Milchwissench. ,50:80.
303.Schellhaas,S.M. (1984) Dissertation Absts. Intern. ,,B ,44:2698.
304.Lemoine,J.et al(1997) Appl.Environ. Somato. Data ,Vol.3 ,Ciba - Geigy, Basle.
305.Cerning,J. et al (1986)Biotechn. Letters ,8: 625.
306.Gruter,M et al (1993) Carbohydrate Res. ,239:209.
307.Cerning,J. et al (1988)Biotechn. Letters ,10: 255.
308.Doco,T et al (1990) carbohydrates Res. ,198: 313.
309.Doco,T et al (1991) J. Dairy Res. ,58: 147.
310.Stingele,F. ;Neeser,J.R.& Mollet,B.(1996) J.Bacteriol. 178:1680.
311.Nakajima,,H. et al (1990) J.Dairy Sci.,73:1472.
312.Cerning,J. et al (1992) J.Dairy Sci.,,78: 692.
313.Gruter,M et al (1992) Carbohydrate Res. ,231:273.
314.Robijn,G.W. et al (1996) Carbohydrate Res. ,285:129.
315.Mozzi,F. et al (1994)Milchwissench. ,49:667.
316.Mozzi,F. et al (1995b)Milchwissench. ,50:186.
317.Mozzi,F. et al (1996)Milchwissench. ,51:670.
318.Mozzi,F. et al (1997)Milchwissench. ,52:663.
319.Robijn,G.W. et al (1995a) Carbohydrate Res. ,276:137.
320.Robijn,G.W. et al (1995b) Carbohydrate Res. ,276:117.
321.Roberts,C.M. et al (1995) J.Appl. Bacter. ,78:117.
322.Andaloussi,S.A. et asl (1995) Appl. Microbio. & Biotech. ,8: 50.
323.Gamar,I.;Blondeau,K. & Simonet,J.M.(1997) J. Appl. Micr., 83:281.
324.Suzuki,Y.(1990) Dairy Sci.Abst. 52:380.
325.Escalante,A. et al,(1998) J.Appl. Micro. ,84:108.
326.Vedamuthu,E.R.(1982) US patent Appl. ,US 4339 464.
327.Gancel,F. et al (1989) French Patent Appl. ,FR 2632 968 A1.
328.Doco,T et al (1989) Eou. Patent Appl. ,EP 0331 c564 A2.

329.Adda,J.(1986)In:Developments in food flavours ,Elsevier Appl. Sci. ,p.151.
330.Marshall,V.M.E.(1987) FEMS Microbiol. Rev.,46:327.
331.Fernandez-Garcia ,E. & McGregor,J.U.(1994) J.Dairy Sci.,77:2934.
332.Gogan,T.M.(1995) J.Appl. Bacter. ,73:237.
333.Singh,J. & Kaul,A. (1982a) Egyp. J. Dairy Sci.,,10:129.
334.Singh,J. & Kaul,A. (1982a) Folia Microbiol. ,27:142.
335.Yaygin,H.(1982b) XXI Inter. Dairy Cong.,I: 302.
336.Estevez,C.R. et al (1988) Dairy Sci. Abst. ,50:661.
337.Ashour,M. ;ElZayat,A.I. ;Rabie ,A.H. & Gouda,A.(1985) Egyp. J. food Sci.,13: 137.
338.Yu,J.H. & Chung,E.Y.(1986) Dairy Sci. Absts, 48:340.
339.Hegazi ,F.Z. & Abo-El Naga,I.G.(1989) Deutsche Lebens. Rund.,85:322.
340.Hegazi ,F.Z. & Abo-El Naga,I.G.(1990)Microb. Aliments ,Nutr. ,8:119.
341.Kneifel,W. ;Ulberth,F. ;Erhard,F.& Jaros, D. (1992) Milchwissen. ,47:362.
342.Thomopoulos,C. ;Tzia,C.& Milkas,D.(1993) Milchwissen. 48:426.
343.Pette,J.W. & Lolkema,J.(1950) Neth. Milk Dairy J ,4: 261.
344.Schulz,M.E. & Hingst,G.(1954) Milchwissen. ,9:330.
345.Bottazzi,V. & Dellaglio,F.(1967) J.Dairy Res.,34:109.
346.Bottazzi,V. & Vescovo,M.(1969)Neth. Milk Dairy J., 23: 71.
347.Dutta,S.M.;Kuila,R.K. & Ranganathan,B.(1973) Milchwissen., 28:231.
348.Baisya ,R.K. & Bose,A.N.(1975) Indian J.Dairy Sci., 28: 179.
349.Mutai,M. ;Aso,K.& Shirota,M.(1972)In: Conversion & Manufacutre of foodstuffs by microorganisms ,Japan.
350.Robinson,R.K.;Tamime,A.Y.&Chubb,I.W.(1977)The Milk Indus. ,79:4.

351.Yaygin,H.(1982a) XXI Inter. Dairy Cong.,I: 294.
352.Schmidt,R.H. et al (1983) J.Food Sci.,48:1556.
353.Ulberth,F.(1991)J. AOAC Intern. ,74:630.
354.Suzuki,I. et al (1979) Japan. J. Zootech. Sci.,50:796.
355.Kondratenko,M.& Gyoshev,A.(1985) Dairy Sci. Abst. ,47:744.
356.Gyosheva ,B.(1986) Dairy Sci.Abst. ,48:564.
357.Ott,A. ;Fay,L. B. & Chanintreau,A.(1997) J.Agr. Food Chem. ,45:850.
358.Reps,,A. et al (1987) J.Dairy Sci.,70:559.
359.Laye,I. ;Karleskind,D.& Morr,C.V. (1993) J.food Sci.,58:991.
360.Imhof,R.;Glattli,R.&Bosset,J.O.(1994)Lebens.-Wiss.Und Techn.,27:442.
361.Imhof,R. ; Glattli,R. & Bosset,J.O.(1995) Leb.-Wiss. UndTechn., 27:442.
362.Gorner,F. ;Palo,V.& Bertan,M.(1968) Milchwiss ,23:439.
363.Lee,K.D.;Lo,C.R. ;Richter,R.L.& Dill,C.W.(1995) J. Dairy Sci.,78:2666.
364.Ismail,A.A. et al (1980) Moun. J. Agr. Res. 3:211.
365.Manjunath,N. et al (1983) Egyp.J. Dairy Sci.,11:11.
366.Rysstad,G. & Abrahamsen,,J.J.(1987) J.Dairy Res. ,,54: 257.
367.Yaygin,H.& Mehanna,N.M.(1988) Indian J.Dairy Sci.,41: 432.
368.Singh,J.(1983) Milchwiss. ,38:347.
369.Singh,J. ;Sharma,D.K. & Jaion,L.K.(1982) Egy. J.Dairy Sci.,10:125.
370.Yu,J.H. & Nakanishi, T.(1975a) Japan. J. Dairy Sci.,, 24: A27.
371.-Yu,J.H. & Nakanishi, T.(1975b) Japan. J. Dairy Sci.,, 24: A79.
372.Gorner,F. ;Palo,V.& Bertan,M.(1971) Dairy Sci.Abst. 33:800.

373.Abrahamsen,P.K.;Svensen,A.&Tufto,G.N.(1978)XXInter .DairyCong.,E:828.
374.Stefanova,M. & Gyosheva,B.(1985) Dairy Sci.Absts, 47: 899.
375.Dumont ,J.P. & Adda,J. (1973) Lait ,53:12.
376.Georgia.A.I.K. et al,1995) Lait ,75:271.
377.Ulberth,F. et al (1974)XIX inter. Dairy Congr. ,IF;337.
378.Hruskar,M. ;Vahcic,N.& Ritz,M.(1995) Mljekarstov, 45: 175.
379.Kang,Y. ;Frank,J.F. & Liliard,D.A.(1988) Cult.Dairy Prod. J.,23:6.
380.Turcic,M. ;Rasic,J.& Canic,V.(1969)Milchwissen., 24: 277.
381.Kneifel,W.;Ulberth,F. ;Erhard,F. & Jaros,D.(1992) Milchwiss., 47:362.
382.Groux ,M.(1976) In: Nestle Res. News ,1974/75 ,p.50.
383.Grozeva, et al (1994) J.Dairy Res. ,61:581.
384.Viani,R. & Horman,I (1976) In: Nestle Res. News 1974/75,p.53.
385.Hammer,B.W. & Hussong,R.V. (1931) J.Dairy Sci. ,14: 27.
386.Haesoo,K. et al (1996) Food & Biotech. ,5:94.
387.Groux ,M. & Moinas,M.(1974) XIX Inter. Dairy Cong. IE: 293.
388.Lees,G.J. & Jago ,G.R.(1978a) J.Dairy Res. ,61:1205.
389.Lees,G.J. & Jago ,G.R.(1978b) J.Dairy Res. ,61:1216.
390.Seneca,H. et al (1950) Am. Pract. Diges. Treat. ,1:1252.
391.Lee,K.D. ;Lo,C.R. ;Richter,R.L. & Dill,C.W. (1995) J.DairSci,78:2666.
392.Keenan,T.W. & Bills,D.D.(1968) J.Dairy Sci.,51:1561.
393.Lees,G.J. & Jago ,G.R.(1976a) J.Dairy Res. ,43:63.
394.Lees,G.J. & Jago ,G.R.(1976b) J.Dairy Res. ,43:75.
395.Lees,G.J. & Jago ,G.R.(1977) J.Dairy Res. ,44:139.
396.Raya,R.R. et al (1986a) Milchwissen. ,41: 397.\

397.Manca de Nadra ,M. C. et al (1988) Micro. Aliments ,Nutriion ,6:269.
398.Manca de Nadra ,M. C. et al (1987) Milchwissen.,42:92.
399.Marshall,V.M.E. & Cole,V.M.(1983) J.Dairy Res. ,50:375.
400.Benitoide Cardenas,I.L. et al (1991) Microbial. Aliments, Nutrition,7:383.
401.Raya,R.R. et al (1986a) Milchwissen. ,41:630.
402.Sandine,W.E. & Elliker,P.R. (1970) J.Agr. Food Chem. ,,18:557.
403.Wilkins,D.W. et al (1986a) J. Agri. Food chem. 34:150.
404.Wilkins,D.W. et al (1986b) J.Dairy Sci.,,69:1219.
405.Marranzini,R.M. et al (1989) J.Dairy Sci.,72:1142.
406.Schmidt,R.H. et al (1989)J.Agr. Food Chem. ,37:1215.
407.Shankar,,P.A.(1977) PhD thesis ,University of Reading ,,Reading.
408.Truffa-Bachi,P. & Cohen,G.N.(1968) Ann. Rev. Biochem. ,37:79.
409.Rodwell,V.(1975)In:Review of Physio. Chem. ,MedicalPubl. ,California.
410.Thatcher,F.S. & Ross,D.(1960) Can. J. Path. Health ,51,226.
411.Fernandez,L.& Steele,J.L.(1993) J.Dairy Sci.,76:1233.
412.Tome,D.(1998) In: Danone World Newsletter,No.17:3.
413.Anon(1992) Enzyme Nomenclauture ,IUBMB,academic press ,San Diego,p.371.
414.Thomas,T.D. & Pritchard,G.G.(1987) FEMS Micro. Rev.,46:245.
415.Kok,I.(1990) FEMS Micro. Rev. ,87:15.
416.Pritchard,G.G. & Coolbear,T.(1993) FEMS-Micro. Rev. ,12:179.
417.Vescova,M. et al (1995) Ann. Micro. Enzim. ,45:51.
418.Klaenhammer,T.R.(1995) Inter. Dairy J. ,5:1019.
419.Kunji,E.0R. ;Mierau,I. Et al (1996) Antonie van Leeuw. ,70:187.

420.Law ,J.& Haandrikman,A.(1997) Inter. Dairy Cong. ,7:1.
421.Bianchi-Salvadori,B. ; Camaschella,P.&Cislaghi,S. (1995) Inter.J.food Micr.,27:253.
422.Poznanski et al (1965) Lait ,43:3.
423.Dilanian,Z. ;Markarian,K.& Sarkisyan,R.(1970) VIII Inter. Dairy Cong. IE:122.
424.Dilanian,Z.;Arutyunyan,R.K. et al (1971) Dairy Sci.Abst. ,33: 222.
425.Khalid,N.M.;El-Soda,M. & Marth,E.H.(1991) J.Dairy Sci.,74:29.
426.Krsev,L.(1976) Dairy Sci. Abst. ,38:688.
427.Singh,J. & Ranganathan,B.(1974a) XIX Inter. Dairy Cong. ,IE: 385.
428.Singh,J. & Ranganathan,B.(1974b)Acta Microbio. Polnica, 6:15.
429.Singh,J. & Ranganathan,B.(1978) J.Dairy Res. ,45: 123.
430.Singh,J.;Ranganathan,B. & Chander,H.(1978) XX Inter. Dairy Cong. E: 517.
431.Laloi,P. et al (1991) Appl. Micro. Biotech. ,36:196.
432.Oberg,C.J. et al (1991) J.Dairy Sci.,74:398.
433.Stefanttsi,D.& Carel,J.R.(1997) Letters in Appl. Micro., 24:180.
434.Stefanttsi,D. et al (1995) FEMS-Microb. ,Letters ,128:53.
435.Shidlovskaya,V.V. & Dyachenko,P.F.(1968) Dairy Sci.Absts, 30:271.
436.Desmazeaud,M.J.& Juge,M.(1976) Lait ,56:241.
437.Singh,J. & Sharma,D.K. (1983) Milchwissen. ,38:148.
438.Hegazi ,F.Z. (1987) Nahrung,31:19.
439.Ohmiya,K. & Sato,Y (1968) J.Agr. Biol.0Chem. ,32: 291.
440.Ohmiya,K. & Sato,Y (1969) J.Agr. Biol.0Chem. ,33: 669.
441.Ohmiya,K. & Sato,Y (1978) J.Agr. Biol.0Chem. ,42: 7.
442.Dyachenko,P.F. & Shidlovskaya,V.V.(1971) Dairy Sci. Abst. ,33:56.
443.Chebbi,N.B. ;Chander,& Ranganathan,B.(1974) J.Gen. Appl. Micro. 20:149.

444.Chebbi,N.B. ;Chander,& Ranganathan,B.(1977) Acta Micro. Polonica, 9:281.
445.Singh,J. & Ranganathan,B.(1977a)Indian J.Dairy Sci., 30: 70.
446.Singh,J. & Ranganathan,B.(1977b) Indian J. Exper. Biology,15:490.
447.Singh,J. & Ranganathan,B. (1979) Milchwissen. ,38:495.
448.Shankar,,P.A. & Davies,F.I.(1978)XX Inter. Dairy Cong. ,E: 467.
449.Argyle,P.J.;Mathioson,T.&Chandan,R.C.(1976)J.Appl.Bacter. ,41: 175.
450.Chandan,R.C. ;Argle,P.S. & Mathison,G.E.(1982) J.Dairy Sci.,65:1408.
451.Moon,Y.I. & Kim ,Y.K.(1986) Dairy Sci.Abst. 48:242.
452.Moon,Y.I. & Kim ,Y.K.(1990a) Dairy Sci.Abst. 52:203.
453.Moon,Y.I. & Kim ,Y.K.(1990b) Dairy Sci.Abst. 52:203.
454.Moon,Y.I.; Kim,M.B. & Kim ,Y.K.(1989a) Dairy Sci.Abst. , 51:135.
455.Moon,Y.I.; Kim,M.B. & Kim ,Y.K.(1989b) Dairy Sci.Abst. , 51:135.
456.Abraham,A.G. ;Svensen,A. & Anon,M. C.(1993) J.Dairy Sci.,76: 1498.
457.Gilbert,C. et al (1997) J.Daiury Res. ,64:561.
458.Hebert,E.M. et al (1998) Milchwissen. 53:184.
459.Zevaco,C.& Gripon,J.C.(1988) Lait ,68:393.
460.Zourari ,A.& Desmazeaud,M.J.(1990) In: Proc. Qual. Foods Vol.2,p.2.46.
461.Yamamot,N. ;Akino,A. & Takano,T.(1993) J. Biochem., 114: 740.
462.Yamamot,N. ;Akino,A. & Takano,T.(1994)J.Dairy Sci., 77: 917.
463.Martin-Hernadez,M.C. et al (1994) Appl. Micro. Biotech. ,40:828.
464.Kojic,M.;Fira,D.;Banina,A.0& Topisirovet,L.(1991)Appl. Envir. Micr. , 57:1753.

465.Naes,H. & Nissen-Meyer,(1992) J.Gen. Micro. ,138:313.
466.Bockelmann,W.;Shulz,Y. & Teuuber,M.(1992) Inter. Dairy J. ,2:95.
467.Christensen,J.E.;Lin,D. ;Palva,A. & Steele,J.L.(1995) Gene, 155:89.
468.Tamime,A.Y.& Robinson,R.K.(1993)Youghurt:Science&Technology,CRC press.
469.Arora,G. & Lee,B.H. (1990) J.Dairy Sci.,73:274.
470.Arora,G. & Lees,B.H.(1992) J.Dairy Sci.,75:700.
471.Arora,G. ;Lee,B.H. & Lamoureux,M.(1990) J.Dairy Sci., 73:264.
472.-EL-Soda,M.A. & Desmazeaud,M.J.(1982) Cand. J. Micro. ,28:1181.
473.-Ezzat,N. ;El-Soda,M. et al(1982) Milchwissen. ,37:666.
474.-Ezzat,N. ;El-Soda,M. et al(1986) Lait ,66:445.
475.Hickey,M.W.;Hillier,A.J.&Jago,G.R.(1983a)Aust.J.Dairy Tech. ,38:118.
476.Hickey,M.W.;Hillier,A.J.&Jago,G.R.(1983b)Aust.J.Dairy Tech. ,38:154.
477.Atlan,D. ;Laloi,P. & Portalier,R.(1989) Appl. Envir. Micr.,55:1717.
478.Machuga,E.J. & Ives,D.H.(1984) Biochem. Biophys. Acta ,,789:26.
479.Khalid,N.M. ;El-Soda,M. & Marth,E.H.(1991) J.Dairy Sci.,74:29.
480.Rul,F. & Monnet,V.(1997) J.Appl. Micro. 82:695.
481.Rul,F. et al (1994) J.Dairy Sci., 77:2880.
482.Kalantzopoulos,G.etal(1990a)In Processing & Quality of Foods,p.2.52.
483.Kalantzopoulos,G.etal(1990b)J.Dairy Res. ,57:593.
484.Tsakalidou,E. et al (1992) Milchwissen.,,47:296.
485.Tsakalidou,E. et al (1993)J.Dairy Sci.,76:2145.
486.Tsakalidou,E. & Kalantzopoulos,G.(1992)J.Appl.Bacter. ,,72:227.

487.Wohlarb,,Y. & Bockelman,W.(1992) Inter. Dairy J. ,2:345.
488.Wohlarb,,Y. & Bockelman,W.(1993) Inter. Dairy J. ,3:685.
489.Wohlarb,,Y. & Bockelman,W.(1994) Inter. Dairy J. ,4:409.
490.Mulholand,F.(1994) In: Biochemistry of milk products. p.83.
491.Miyakawa,H. et al (1991) J.Dairy Sci.,74:2375.
492.Boccignone,M. ;Brididi ,R.& Sara,C.(1985) Dairy Sci., Abst. ,47:190.
493.Atlan,D. ;Laloi,P. & Portalier,R.(1990) Appl. Envir. Micr.,56:2174.
494.Ardo,Y. & Johnsson,L.(1994) J. Dairy Res. ,61:573.
495.Gath,M.;Fornasari,E.&Neviani,E.(1997)Letters in Appl. Micro.,25:345.
496.Meyer,J.& Jordi,R.(1987)J. Dairy Sci.,70:738.
497.Bockelmann,W.;Beuck,H.P. ;Lick,S.& Heller,K.(1995) Inter. Dairy J.,5:493.
498.Bockelmann,W.;Gollan,V. & Heller,K.(1997)Dairy Sci. Abst., 29:156.
499.Rantanen,T.& Palva,(1997) Micro. Reading ,143:3899.
500.Varmanen,P. et al (1998) Appl. Envir. Micro. 64:1831.
501.Habibi –Najafi,M.B. & Lee,B.H. (1994b)J.Dairy Sci., 77:385.
502.Habibi –Najafi,M.B. & Lee,B.H. (1995) J.Dairy Sci., 78:251.
503.Kim,S.I. et al (1996) Nucleic acid Res.,24:2648.
504.Goth,J.S. et al (1989) Dairy Sci. ,Abst. ,51:273.
505.EL-Soda,M.A. ;Macedo,A. & Olson,N.F.(1992) Milchwissen.,47:87.
506.Desjardins,M. L. ;Roy,D. & Goulet,J.(1990) J.Dairy Sci., 73:299.
507.Cheng,C.C. & Nagasawa,T.(1985a) Jap. J. Zootech. Sci. ,56:257.

508.Cheng,C.C. & Nagasawa,T.(1985b) Jap. J. Zootech. Sci. ,56:484.
509.Miller,I.& Kandler,O.(1967a) Milchwissen. ,22:150.
510.Miller,I.& Kandler,O.(1967b) Milchwissen. ,22:608.
511.Rasic ,J.et al (1971a) Milchwissen.,26:219.
512.Rasic ,J. et al (1971b) Milchwissen.,26:496.
513.Stojslavljevic ,T. ;Rasic,J.& Curcic,R.(1971) Milchwissen., 26:147.
514.Nachev,L.(1970) Dairy Sci.Abst. 32:181.
515.Kahala,M. et al (1993) Agri. Sci. Finland,2:379.
516.Ottogalli,G. et al (1974) Dairy Sci.Abst. ,36:314.
517.Luca,C. (1974) Dairy Sci. Abst. ,36:633.
518.Tanev,G.& Zivkova,A.(1977) Milchwissen. ,32:280.
519.Kyriakidis,S.M. et al (1993) Letters in Appl.Micro. ,16:295.
520.Chander,H. ;Batish,V.K. ;Babu,S.& Singh,R.S.(1989) J.Dairy Scvi., 54:940.
521.Weihrauchi, J.I.(1988) In:fundamentals of Dairy Chemistry, p.215.
522.Fox,P.F.(1991) In:food enzymology,Vol.1 ,Elsevier Sci. Publ. ,London.
523.Fox,P.F.(1994)In: Advanced Dairy Chemistry: lipids ,Vol.2 ,2nd ed. Chapman & Hall.
524.Deeth ,H.C. & Fitz-Gerald,,C.H.(1976) Aust. J. Dairy Techn. ,31:53.
525.Mulder,H.&Walstra,P(1974)In:Themilkfat GlobuleEmulsion Science as Applied to milk products &Comparable foods.Comm.Agr.Bureaux.
526.Formisano ,M. et al (1974) Ann. Di Micro. Ed Enzim. ,24:281.
527.Otterholm,A.;Ordai,Z.J. & Witter,L.D.(1968) Appl. Micro. ,16:524.
528.Morich,T.;Sharpe,M.E.& Reiter,B.(1968) J.Gener. Microb. ,53:405.

529.Angeles ,A.G. & Marth,E.H. (1971) J. Milk & food Techn. ,34: 69.
530.Kyriakidis,S.M. et al (1993) Letters in Appl. Micro. ,16:295.
531.Formisano,M.;Percuoco,G. & Percuoco,S.(1972)Dairy Sci.Abst.,34: 324.
532.Formisano,M.;Percuoco,G. & Percuoco,S.(1973) Dairy Sci.Abst.,35:137.
533.Umanskii ,M.S. et al (1974) XIX Intern. Dairy Cong. ,IE: 337.
534.Demoraes,J.& Chandan,R.C.(1982) J.food Sci.,47:1597.
535.Rezanka,,T. et al (1983) Folia Micro. ,28:4700.
536.Chand,R.;Malan,C.P.& Srinivasan,R.A.(1992) J.Dairying food & home Sci.,11:31.
537.El-Sawah, M. M. A.; Sherief, A.A. & Bayoumy, S.M. (1995) Antonievan. Leeuwen.,67:357.
538.Nadathur,S.R. et al (1996) Nut.Res. Envir. Mutag. Rel subj. ,359:179.
539.Rasic ,J. & Vucurovic,N.(1973) Milchwissen. 28:220.
540.Rasic ,J. et al (1973) Milchwissen.,28:168.
541.Boccignone,M.;Brididi ,R.& Sara,C.(1983) Dairy Sci., Abst. , 45:351.
542.Rao,D.R. & Reddy ,J.C.(1984) J.food Sci.,49:748.
543.Dutta,S.M. et al (1971a) Indian J.Dairy Sci.,24: 107.
544.Dutta,S.M. et al (1971b) Milchwissen. ,26:158.
545.Singh, J. ;Khanna,A. & Chander,H.(1980)J.food Protection, 43:399.
546.Dutta,S.M. et al (1972) J.Food Sci., Techn. ,9:207.
547.Yu,J.H. ; Nakanishi, T. & Suyama,K.(1974) Japan. J. Dairy Sci.,,23:A195.
548.Yu,J.H. ;Saito,M. & Lee,K.H.(1985)Dairy Sci.Abst. 47: 642.
549.Yu,J.H. & Nakanishi, T.(1975c) Japan. J. Dairy Sci.,, 24:A117.
550.Nakai,T. & Elliot ,J.A. (1965) J.Dairy Sci.,48:287.

551.Ilinova,P.& Glattli,R.(1984) Dairy Sci.Abst. ,46:963.
552.Ashoor,S.H. ;Seperich ,G.J. ;Monte,W.C. & Welty, J. (1983) J.food Sci, 48: 92.
553.Ashoor,S.H.et al (1985) J. Assoc. Offic. Analy. Chem. ,68:693.
554.Scott,K.J. & Bishop,D.R.0(1986) J. Soc.Dairy Techn. ,39: 32.
555.Rao,D.R. % Shahani,K.M.(1987) Cult. Dairy Produ. J. ,22:6.
556.Laukkanen,M. et al (1988) Mmeijeriet. Aikaka.,XLVI,:7.
557.Delgado,-Zamarreno et al,(1996) Talanta,43:1555.
558.Kotz,C.M. et al (1994) J.Dairy Sci.,77:3738.
559.Shahani,K.M.;Deddy,G.V.&Joe,A.M.(1974)XIX Inter.DairyCong.,IE:569.
560.Friend,B.A. ;Fiedler,J.M. & Shahani ,K.M.(1983) Milchwiss.,38:133.
561.Rasic ,J. & Panic,B.(1963) Dairy Industr. ,28:35.
562.Cerna,J. ;Pickova,J.& Blattna,J.(1973) Dairy Sci. Abst., 45:413.
563.Reddy ,K.P. et al (1976) J.Dairy Sci.,59:191.
564.Saidi,B.& Warthesen,J.J.(1993) Intern. Dairy J. ,3:6.
565.Sharma,R. ,Lal ,D. & Malik,R.K.(1996) Indian J.Dairy & Biosci. ,7:1.
566.Kaneko,T.;Suzuki,H.& Takahashi,,T.(1987) Dairy Sci. Abst. , 49: 201.
567.Wachol-Drewek,Z.& Roczniak,B.(1982) XXI Inter.Dairy Cong. , I:309.
568.Rao ,D.R. et al (1984) J.Dairy Sci.,67:1169.
569.Eszinkyan,L.A. et al (1987) Dairy Sci.,Abst. ,49:58.
570.Drewek,Z.&Czarnocka-Roczniakowa ,B.(1983) Dairy Sci.Abst. ,45: 762.
571.Kneifel, et al (1989) J.Dairy Res. ,56:651.
572.Mitic,S. et al (1974) Dairy Sci.Abst. ,36:656.
573.Kilara,A. & Shahani,K.M.(1976)J.Dairy Sci.,59:2031.

574.Hoppner,K.& Lampi,B.(1990) Cand. Instit. Food Sci. Tech. J.,23:223.
575.Wigertz,K. et al (1997) J.Dairy Res. 64:239.
576.Durga,C.L.:Sharada,D. & Sastry,P.M.(1986) Indian J. Dairy Sci.,39:404.
577.Khamagacheva ,N.S. et al (1988) Dairy Sci.Abst. ,50:241.
578.Lentner,J. (1984)Somato. Data ,Vol.3 ,Ciba –Geigy, Basle.
579.Lentner,J. (1986)Pharmac. & Ecogene. ,Vol.4 , Ciba – Geigy, Basle.
580.Stanier,R.Y. et al (1987) In: The Microbial World.5th edn. MacMillan Educ.
581.Okonkwo ,P. & Kinsella ,J.E.(1969a) J.0Dairy Sci., 52:1861.
582.Galesloot,T.H. & Hassing,F.(1966) DairySci.Abstr. ,28: 184.
583.Lavanchy,P. & Steiger,G.(1984) Spec. Publ. –Royal Soc. Chem. ,p.317.
584.Haggerty,R.J. et al (1984) J.Food Sci.,49:1194.
585.Prakash,B.S. & Sharma,R.S.(1986) J.Food Sci. Techn. ,23:85.
586.Navder,K.P. et al (1990) J.Food Sci.,55:585.
587.Saidi,B.& Warthesen,J.J.(1989) J.Dairy Sci.,72:2900.
588.Okonkwo ,P. & Kinsella ,J.E.(1969b)Am. J. Clin. Nutr. ,,22:532.
589.Larson,,B.L. & Hegarty,H.M.(1979) J.Dairy Sci., 62: 1641.
590.Suzuki,I. et al (1986) J.Dairy Sci.,69:971.
591.Takahashi,T.& Morotomi,M.(1994) J.Dairy Sci.,77:3275.
592.Meisel,H. ;Goep[fert,A.& Gunther,S.(1997) Milchwiss. ,52:307.
593.Hosono,A. ;Suzuki,M.& Otani,H.(1991) Anim. Sci. Techn. , 62:39.
594.Bracquart,P. ;Le Deaut,J.Y. & Linden,G.(1989) J.Dairy Res.,56:107.

595.Poch,,M.T. & Somkuti,G.A.(1998) Biotech. Techn. ,6: 781.
596.Link,H.& Pahud,I.J.(1991)Euor. Patent Appl. ,EP 0432490 A2.
597.Rao,M.V. & Dulla,S.M.(1977) J.Appl.Envir. Micr., 34: 185.
598.Rao,M.V. & Dutta (1978) XX Inter. Dairy Cong. ,E:495.
599.Reddy et al (1973) J.Nation. Cancer Instit. ,50:815.
600.Pulusani,,S.R. ;Rao,D.R. & Sunki,G.R.(1979) J.food Sci.,44:575.
601.Rao,D.R. & Pulusani,S.R.(1981) J.food Sci.,46:630.
602.Patton,S0.(1963) J.Dairy Sci.,46: 856.
603.Keeney,M. & Day,E.A. (1957) J.Dairy Sci.0,40:874.
604.Harvey ,R.J. & Walker ,J.R. (1960) J.Dairy Res. ,27: 335.
605.Calbert,H.E. & Price ,W.V. (1948) J.Dairy Sci., 31: 713.
606.Silverman,G.J. & Kosikowski,F.V. (1956) J.Dairy Sci., 39: 1134.
607.Harwalker,V.R. & Elliott,J.A. (1965) J.Dairy Sci.,48: 784.
608.Mabbitt,L.A. (1955) J.Dairy Res. ,22: 224.
609.Dacre ,J.C.(1955) J.Dairy Res.,22: 219.
610.Scarpellino,R.J. (1961) Diss Abst. ,22:421.
611.Man,J.M. de(1966) J.Dairy Sci.,49: 343.
612.Mulder,H. (1952) Neth. Milk Dairy J. ,6:157.
613.Socker,W. (1937) XV Int. Dairy Cong. ,2:111.
614.Leesment,H.(1962) XVI Int. Dairy Cong. ,B.: 209.
615.Jackson,H.W. & Morgan,M.E. (1954) J.Dairy Sci.,37: 1316.
616.MacLeod,P. & Morgan,M.E. (1955) J.Dairy Sci.,38:1208.
617.MacLeod,P. & Morgan,M.E. (1956) J.Dairy Sci.,29:1125.
618.MacLeod,P. & Morgan,M.E. (1958) J.Dairy Sci.,41:908.
619.Morgan,M.E.;Lindsay,R.C.& Pereira,R.L.(1966) J.Dairy Sci.49:15.
620.Kelly,C.D. (1932) Tech. Bull. NY ,St. Agr. Exp. Stn. ,200.

621.Zuraw,E. & Morgan,M.E. (1952) J.Dairy Sci.,35:483.
622.Crawford,R.J.(1962) XVI Inter. Dairy Cong. ,B: 322.
623.Sandine,W.E.;Anderson,A.W.;Elliker,P.R.&Stein,R.W. (1963) J.Dairy Sci., 46: 610.
624.Henning ,D.R. et al (1964) J.Dairy Sci. ,47: 674.
625.Sandine,W.E.;Seitz,E.W.;Elliker,P.R.&Day,E.(1961)J.Da siry Sci.,44: 1158.
626.Seitz,E.W.;Sandine,W.E.;Elliker,P.R.&Day,E.A.(1963)C an.J. Micr., 9: 431.
627.Nakae,T. & Elliott,J.A. (1965a) J.Dairy Sci.,48:287.
628.Nakae,T. & Elliott,J.A.0 (1965b) J Dairy Sci.,48: 293.
629.Wolf,J. (1940) Proc. Soc. Agr. Bact. ,1940:48.
630.Wolf,J. (1941) Proc. Soc. Agr. Bact. ,1941:21.
631.Oterholm,A. & Ordai,Z. J.(1966) J.Dairy Sci.,49: 1281.
632.Sato,Y.;Umemoto,Y.&Iwayama,S.(1967)J.Agr.Chem.Soc .Japan,41: 585.
633.Fryer ,T.F. & Sharpe ,M.E. (1966) J.Dairy Res. ,33: 325.
634.Reiter,et al ,(1967) J.Dairy Res. ,34: 257.
635.Sherwood,I.R.(1939) J.Dairy Res. ,10:426.
636.Vedamuthu,E.R. et al,(1966) J0Dairy Sci.,49: 144.
637.Jespersen,N.J. (1966) XVII Int. Dairy Cong. , D: 465.
638.McDonald,I.J. (1956) Can. J. Micro. ,2: 607.
639.Chebatorey,A.I.0 (1962) XVI Hnt. Dairy Cong. ,B: 339.
640.Franklin,J.G. & Sharpe ,M.E. (1962) XVI int. Dairy cong. ,C: 305.
641.Lane,C.B. (1962) Iowa St. Coll. J. ,9:173.
642.Walter ,H.E. etal (1953) Mimeo Rep. US Dep. Agr. BDI-Int ,158.
643.Czulak,J.(1960) Austr. J. Dairy Techno. ,15:118.
644.Feagan,J.T. (1956) Tech. Bull. Aust. Soc. Dairy Techn. ,5:24.
645.Hastings,E.G.;Evans,A..C.&Hart,E.R.(1912)Res.Bull.Agr .Exp. Sta. Univ. Wis.,25.
646.Davis ,J.G. (1935) J.Dairy Res. ,6:175.
647.Crawford,R.J. (1956) Dasiry Inds. ,21: 534.

648.Davies,W.R. ;Davis,J.G.; Dearden,D.V. & Mattick,A.T. (1933) J.Dairy Res. ,5:144.
649.Yamamoto,T.;Asao,T.&Chikuma,G.(1953)XIII Int.Dairy Cong. ,4:614.
650.kristoffersen,T. & Nelson,F.E.(1955) J.Dairy Sci., 38: 1319.
651.Suzuki,S.K. ;Hastings,E.G. & Hart,E.B.(1909/ 1910) J.Biol. Chem. ,7:431.
652.Peterson,M.H. & Johnson,M.J.(1949) J.Bacter. ,58:701.
653.Bassette,R. ;Bawdon,R.E. & Clydon,T.(1967) J.Dairy Sci.,50: 167.
654.Keenan,T.W. & Lindsay,R.C. (1967) J.Dairy Sci., 50: 1585.
655.Evans,A.C. (1918) J. Agri. Res. ,13: 235.
656.Hammer,B.W. (1920) Res. Bull. Iowa Agr. Expt. Sta. ,63.
657.Ayers,S.H. & Mudge,C.S.(1921) J.DairySci.,4:240.
658.Hucker,G.J.&Marquardt,J.C.(1926)Tech.Bull.NY,St.Agr. Exp.Stn. ,117.
659.Dacre ,J.C.(1958b) J.Dairy Res., 25: 414.
660.Perry,K.D.&Sharpe,M.E.(1960) J.Dairy Res. ,27: 267.
661.Dacre ,J.C.(1958a) J.Dairy Res., 25:409.
662.Hansen ,H.C. (1937) In: B.W. Hammer Panegyric., Colleg. Press,Inc.
663.Moore,V.A. & Ward,A.R.(1899) Bull.Cornell Univ. Agr. Exp. ,Stn.,158.
664.Hucker (1922) Tech. Bull. N.Y. Sta. Agr. Exp. ,90.
665.Crossley,E.L. (1942) Proc. Soc. Agr. Bact. ,1942: 16.
666.Ernstrom,C.A. (1954) Milk Prod. J. ,45:21.
667.Marshall,C.E. (1900) Bull. Mich. Agr. Coll. Exp. Stn. ,183.
668.Whitehead ,H.R. & Cox,G.A.(1933) J.Dairy Res. ,4:74.
669.Stadhouders,J.& Mulder,H.(1958) Neth.Milk Dairy J. ,12:238.
670.Rogers.L.A.(1942) Dairy Inds ,17.
671.Dawson,D.J. & Feagan,J.T. (1957) J.Dairy Res. ,24: 210.

672.Deane,D.D.(1951) J.Dairy Sci.,34: 776.

673.Thatcher,F.S.;Simon,W. & Walters,C. (1956) Can. J Publ. Health,47:234.

674.Munch-Peterson,E.(1960)Aust. J.Dairy Techn.,15:25.

675.Orla-Jensen ,S.(1939) III Int. Cong. Microbiol. ,P.713.

676.Harris ,W.C. & Hammer,B.W0. (1940) J.Dairy Sci., 23:701.

677.Hirsch,A.:McClintock,M. & Mocquot,G. (1952) J. Dairy Res. ,19: 179.

678.Benjamin,M.I.: Wheater,D.M. & Shepherd,P.A. (1956) J.Appl. Bact. ,19:159.

679.Hood,E.G. & White,A.H. (1931) Bull. Dep. Agr. Doc. Can.,146.

680.Marth ,E.H. (1970) Byprpoducts from milk ,ed. Webb,B.H & Whitter,E.O. ,AVI publ. Co. ,Westport, Conn. , p. 43.

681.Puranik,D.B.;Jain,P.& Bandopadhyay,S.(1997)Indian Dairyman,49: 21.

682.Burton,L.V. (1937)Food Ind. ,9:571,634.

683.Nilsson,G. (1948) Svenska Mejeritidn. ,40: 207.

684.Olive,T.R. (1936) Chem. Met. Eng. ,43:480.

685.Tahoun,M.K. et al (1987) Biotechn. Bioengin.,XXIX ,358:360.

686.Yamasaki,I.(1939)J.Biochem. Z. ,300:160.

687.Yamasaki,I. & Yositome ,W.(138) J Biochem. Z.,297: 378.

688.Leviton,A. (1946) J.Am. Chem. Soc. ,68:835.

689.Leviton,A.(1949) US patent 2,477 ,812.

690.Davies,R.(1942) Biochem J. ,36:582.

691.Davies ,R.(1943) Biochem. J. ,37:230.

692.Browne,H.H.(1941)Ind. Eng. Chem. New J. ,Ed ,19:1272.

693.Baldwin(1868) US patent ,78:640.

694.Bernhauser,K.(1943) Ergeb. Enzymforsch. ,9:297.

695.Rippel,K. (1931) Arch. Mikrobiol. ,2:72.

696.Raaf,H. (1941) Arch. Mikrobiol.,12: 131.

697.Minor,T.E. & Marth,E.H. (1972) J. Milk Food Techno. ,35: 77.
698.Lindner,P. (1922) Z. Angew. Chem. ,35:110,591.
699.Enero,L. ;Anderson,L.G. & Lundin,H. (1946) Arch. Biochem. ,11:383.
700.Nilsson,R.;Enebo,L. ;Lundin,H. & Myrback,K. (1943) Svensk Kemi Tid,55:41.
701.Moon,N.0J. & Hammond,E.G.(1978) J.Am. Oil Chem. Soc. ,55:683.
702.Davies,R.J. (1983) Ind. Proc. Div. IPD/TSO/2011.
703.Associates of Lore ,A. Bogers (1935) in Fundamentals of Dairy Science,2nd ed. Reinhold Publ. Corp. ,New York ,p.28.
704.Geffers,H. (1937)Arch. Mikrobiol., 8:66.
705.Schulze,K.L. (1950) Arch. Mikrobiol. ,15: 315.
706.Wix,P. & Woodbine ,M.(1959) J.Appl. Bacterio. ,22: 175.
707.Ward,G.E. & Jamieson,G.S. (1934)J.Am. chem. Soc. N, 56: 973.
708.698-Kaufmann,H.P. & Schmidt,O. (1938) Vorratas. Und Lebensmitte. ,1:166.
709.Taufel,K.:Thaler,R. & Schreyegg,H.Z.(1936) Untersuch. Lebensm. ,72: 394.
710.Wieland ,H. ;Rath,F. & Berend,W. (19041) Ann. ,548: 19.
711.Wieland ,H. ;Rath,F. & Hesse ,H. (1941) Ann. ,548:34.
712.Chapman,A.C. (1916)Biochem. J. 10:548.
713.Fink.H. & Zenger,E.(1934)Wochsch. Breu. ,51:129.
714.Luce,E.M. & Maclean ,I.S. (1925) Biochem. J. ,19:47.
715.Abou-Donia,S.A. ;Ismail,A.A. et al (1984) Indian J.Dairy Sci.,37: 172.
716.Demmler,G. (1950) Milchwissen.,5:11.
717.Springer,R. (1950) Pharmazie ,5: 113.
718.Burkholder,P.R. (1944) US patent 2,363,227.

719.Garey,J.C.&Downing,J.F.(1951)Abst.Papers,11th Meeting Am. Chem. Soc. P.22A.
720.Garibaldi,J.A.;Ijichi,K.;Lewis,J.C.& McGinnis ,J. (1951) US patent 2,576,932.
721.Hall,H.H. et al (1951) Abst. Papers,11th meeting Am.Chem. Soc. ,p.22A.
722.Saunders,A.P.et al (1951) Abst.papers,119th Meeting Ann. Chem. Soc. ,p.21A.
723.Habibi –Najafi,M.B. & Lee,B.H. (1994a) Appl. Micro. Biotech. ,42:280
724.Poncher,S. & Moebus ,O. (1981)Proc. 5th Inteer. Yeast Symp..
725.Teuber,M. & Moebus,O (1982) GBF ,Monogr. Ser.,6:87.
726.Usines de Melle ,(1949) French patent 942 ,101.
727.Kluyver,A.J. ;Ley,J.de & Rijven,A.(1951) Microbiol. Serol. ,17:1.
728.Villecourt ,P. & Blachere,H.(1955) Ann. Inst. Pasteur. ,88:523.
729.Lundstedt,E. & Fogg ,W.B. (1962) J.Dairy Sci.,45:1327.
730.Jagielski,V. (1871) US patent 117 ,889.
731.Khrulkevich ,A. (1959) Molochanya Prom.,20:32.
732.Myers ,R.P. & Stimpson,E.G. (1956) US patent ,2, 762, 749.
733.Wendoref,W.L.;Amundson,C.H.&Olson,N.F.(1970)J.Milk food Techn..33:451.
734.Myers,R.P. & Weisberg ,S.M. (1938) US patent 2, 128, 845.
735.Cheeseman ,G.C. & Berridge ,N. J. (1957)Biochem. J. ,65:603. ookCo.,NY,p.5, 615.
736.Kilara,A. & Shahani ,K.M.(1978) J.Dairy Science ,61:1793-1800.
737.Elsden,S.R. (1952) The enzyme, ed. Sumner,J.B. & Myrback,K. Vol.2 ,p.791.

الفهرس

الموضوع	الصفحة
المقدمة	5
الفصل الرابع	
أملاح ومعادن الحليب	
أهمية الأملاح والمعادن	12
محتوى الأملاح والمعادن	13
الزنك	15
النحاس	15
الحديد	16
الكبريت	16
البورون	16
المولبيدنيم	17
الكوبالت	17
النيكل	17
المنغنيز	17
التركيب الكيمياوي للأملاح	17
العوامل المؤثرة على تباين تركيب المعادن في الحليب	18
إفراز أملاح الحليب	20
العلاقة بين مكونات أملاح الحليب	21
توزيع أملاح الحليب بين الحالات الذائبة والغروية	22
أولا: الطرق المستعملة لفصل الحالات الذائبة والغروية	22
ثانيا: الأملاح الذائبة	23
حامض الفوسفوريك	25
حامض الستريك	26
حامض الكربونيك	26
الكالسيوم والمغنيسيوم	26

الموضوع	الصفحة
الفوسفات	26
ثالثا: قياسات أيونات الكالسيوم والمغنيسيوم	27
التركيب البنائي الكيمياوي	28
الارتباط مع الكيزين	28
ارتباط الكالسيوم مع الكيزين	29
التغيرات في توازن أملاح الحليب بالمعاملات الحرارية	29
طرق تحليل الأملاح	31
المراجع	33
الفصل الخامس	
كربوهيدرات الحليب	
الكربوهيدرات الأخرى	42
أ. السكريات الأحادية الحرة	43
ب. السكريات المتعددة	43
السكريات المتعددة المحدودة	44
1. سكريات متعددة قصيرة السلسلة الخالية من النتروجين	44
2. السكريات الحاوية نتروجين- خلات- كلوكوز امين	44
3. السكريات المتعددة الحاوية حامض السياليك	46
البروتينات السكرية	48
أهمية سكر اللاكتوز	50
وجود الكالاكتوز في الدم	53
الصفات الفيزيوكيمياوية لسكر اللاكتوز	54
1. التراكيب البنائي لسكر اللاكتوز	54
2. التخليق الحيوي لسكر اللاكتوز	55
3. توازن سكر اللاكتوز في المحلول	58
4. التحول الدوراني	59
5. الانحراف الضوئي	60
6. قابلية الذوبان	61

الموضوع	الصفحة
7. تبلور سكر اللاكتوز	63
أ. الفا لاكتوز المائي	64
ب. الفا لاكتوز اللامائي	65
8. المشاكل ذات العلاقة مع تبلور سكر اللاكتوز	67
أ. الحليب والشرش المجفف	67
ب. المرونة الحرارية لسكر اللاكتوز	68
ج. الحليب المكثف المحلى	68
د. الايس كريم	68
ﻫ. منتجات الالبان المجمدة الاخرى	69
9. الصفة الاختزالية لسكر اللاكتوز	70
10. الكثافة	70
11. ثبات البروتين	71
12. الحلاوة النسبية	71
13. الأس الهيدروجيني	71
14. العكرة	71
15. نسبة سكر اللاكتوز	71
16. الرطوبة النسبية	72
17. قابلية الترطيب	72
اللاكتوز في منتجات الألبان المتخمرة	72
مشتقات سكر اللاكتوز	73
أولا: مشتقات التحوير الأنزيمي	74
ثانيا: مشتقات التحوير الكيمياوي	76
1. اللاكتيولوز	76
2. اللاكتيتول	77
3. حامض اللاكتوبايونيك	80
4. حامض الكلوكونيك	80
5. اللاكتوسيل يوريا	80

الموضوع	الصفحة

ثالثا : منتجات التخمر 81

التفاعلات الكيمياوية 84

استعمالات وتطبيقات مشتقات اللاكتوز 116

تخمر سكر اللاكتوز 117

نواتج التخمر الاساسية 121

ايض سكر اللاكتوز 123

تأثير درجة الحرارة على سكر اللاكتوز 124

صناعة سكر اللاكتوز 130

خطوات الصناعة 131

درجات سكر اللاكتوز 135

طرق قياس سكر اللاكتوز 136

المصادر 145

الفصل السادس

إنزيمات الحليب

علاقة الإنزيمات ببعض العوامل 160

الإنزيمات الطبيعية في الحليب 161

الأهمية التكنولوجية للإنزيمات 161

العوامل المؤثرة على نشاط الإنزيمات 162

تركيز وتنقية الإنزيم 167

اللايبيزات 167

الكاتاليز 171

إنزيم اللاكتوبيروكسيديز 172

الزانثين اوكسيديز 175

الفوسفاتيزات 177

البروتيزات 182

اللايزوزيمات 187

الاميليزات 188

الموضوع	الصفحة

الرايبونيوكليزات	189
كلايكوسيل ترانزفيريزات	189
N-acetyl –β-D-glucosaminidase	190
γ-glutamyl transpeptidase(transferase)	190
اللاكتيز	191
إنزيم تخليق اللاكتوز	191
الالدوليز	192
كاربوتيك انهيدريز	192
رودانيز	192
سولاليز	193
الريديكتيز	193
الفلافوكاينيز	193
كيزين كاينيز	193
إنزيمات غلاف حبيبة دهن الحليب	194
superoxide dismutase	194
glucose oxidase	197
Sulphydryl oxidase	198
المصادر	199

الفصل السابع

فيتامينات الحليب

تعريف الفيتامينات	209
تقسيم الفيتامينات	210
أولا: الفيتامينات الذائبة في الماء	210
الثيامين	210
الرايبوفلافين	223
النياسين	234
البايوتين	241
البيريدوكسين	249

الموضوع	الصفحة
حامض البانتوثينيك	256
حامض الفوليك	263
حامض الاسكوربيك	272
الكولين	280
سيانوكوبالامين	282
الاينوسيتول	290
بارا-امينو حامض البنزويك	292
حامض الليبوييك	292
ثانيا : الفيتامينات الذائبة في الدهن	293
فيتامين A	293
الكروتينويدات	309
فيتامين D	315
التوكوفيرولات	322
فيتامين K	327
العوامل الأخرى	330
المصادر	331
الفصل الثامن	
تخمرات الحليب	
نظريات التخمر	346
التخمرات في الحليب	373
تحوير مكونات الحليب	374
التخمرات في منتجات الألبان المتخثرة	382
التخمرات في الجبن	421
التخمرات في الشرش	429
المراجع	435
الفهرس	469