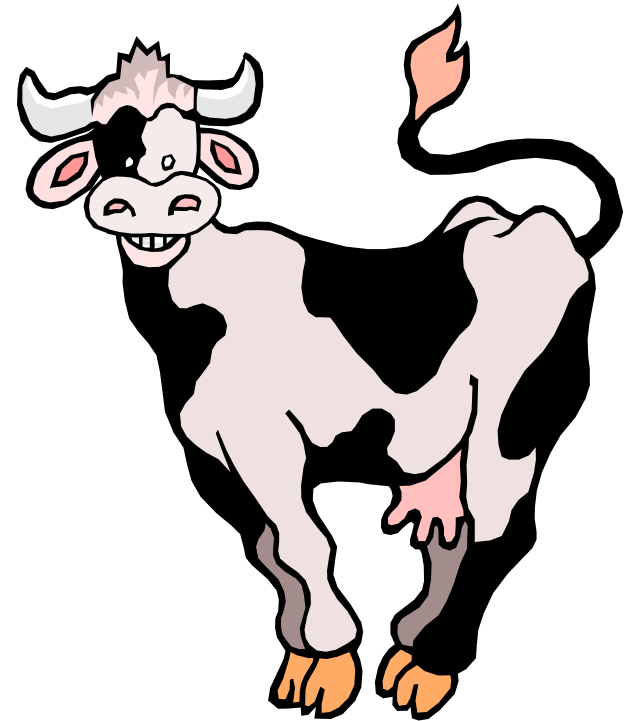


**UGLJENI  
HIDRATI  
U  
MLIJEKU**



**Dr Slavko Mirecki**

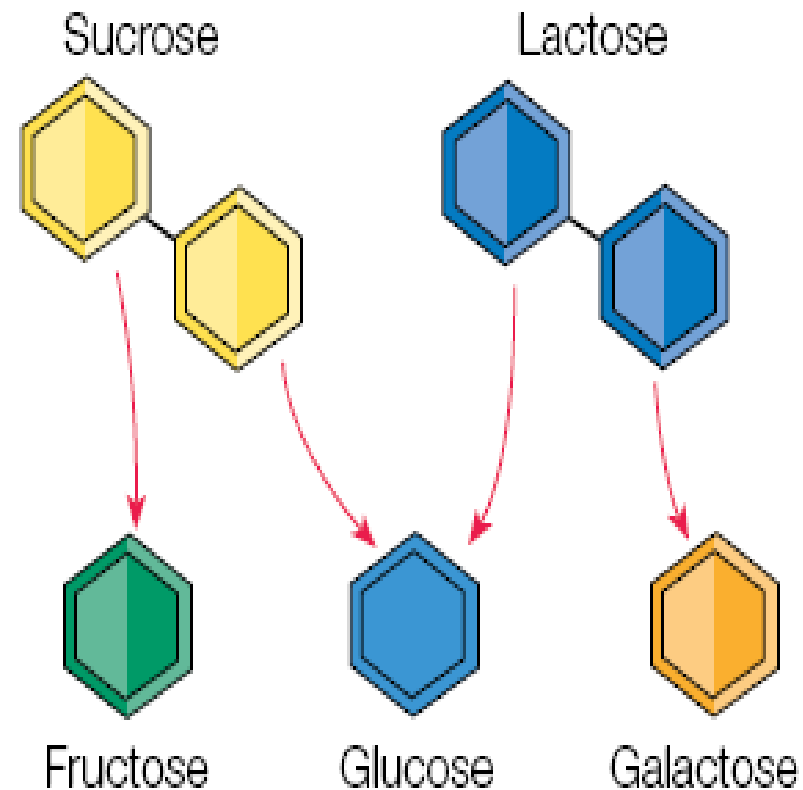
# Laktoza

---

- Laktoza je šećer koji se nalazi samo u mlijeku.
- Pripada grupi organskih jedinjenja koji se nazivaju **ugljeni hidrati**.
- Ugljeni hidrati su najznačajniji energetske izvori za organizam, laktoza – metabolički procesi.
- Hljev I korompiri su bogati ugljenim hidratima
- Oni se razlažu na visoko-energetske komponente koje učestvuju u velikom broju biohemijskih reakcija u organizmu.
- Prisutni su u mišićima kao mišićni glikogen (**upala mišića**) I u jetri kao jetrin glikogen.

- 
- **Glikogen** je primjer ugljenih hidrata sa velikom molekulskom težinom.
  - Ostali primjeri su **skrob I celuloza**.
  - Ovakvi složeni ugljeni hidrati se nazivaju polisaharidi I imaju džinovske molekule sačinjene od velikog broja molekula glukoze.
  - Kod glikogena I skroba molekule su često razgranate.
  - Molekule celuloze su u formi dugačkih pravih lanaca.
  - Homopolisaharidi: skrob, celuloza, glikogen, agar, pektin...)
  - Heteropolisaharidi: heparin

- Slika prikazuje **disaharid** (ugljeni hidrat sačinjen od dva molekula šećera)
- Molekul **saharoze** sastoji se od dva molekula monosaharida (**fruktoza** + **glukoza**)
- Molekul **laktoze** se sastoji od dva molekula monosaharida **glukoze** i **galaktoze**.



**Fig 2.38** Lactose and sucrose are split to galactose, glucose and fructose.

# Vrste ugljenih hidrata u mlijeku

---

- najviše laktoze
- male količine glukoze
- polisaharidi, derivati laktoze

# Hidrolizom laktoze se dobiju:

---

- **glukoza i galaktoza**
- **fukoza**
- **glukozamin**
- **galaktozamin**
- **neuraminska kiselina**
- **d-manoza**

# Laktoza

---

- prvi put izdvojena iz surutke 1633. Bartolettus
- ime "mlječni šećer" dobila 1764. Testi – *Saccharum lactis*
- Schelle 1780. utvrdio da je po hemijskom sastavu ugljeni hidrat i dao ime LAKTOZA

# Laktoza

---

- u većim količinama nalazi se samo u mlijeku i mlječnoj žljezdi
- nalazi se u mlijeku većine sisara ali je nema u mlijeku
  - morskog lava
  - nekih vrsta delfina
  - torbara

# Laktoza

---

- laktoza se može u manjim količinama naći i u krvi i mokraći za vrijeme bremenitosti
- nalazi se i kao sastavni dio polisaharida nekih biljaka (Sapotacea)

# Laktoza

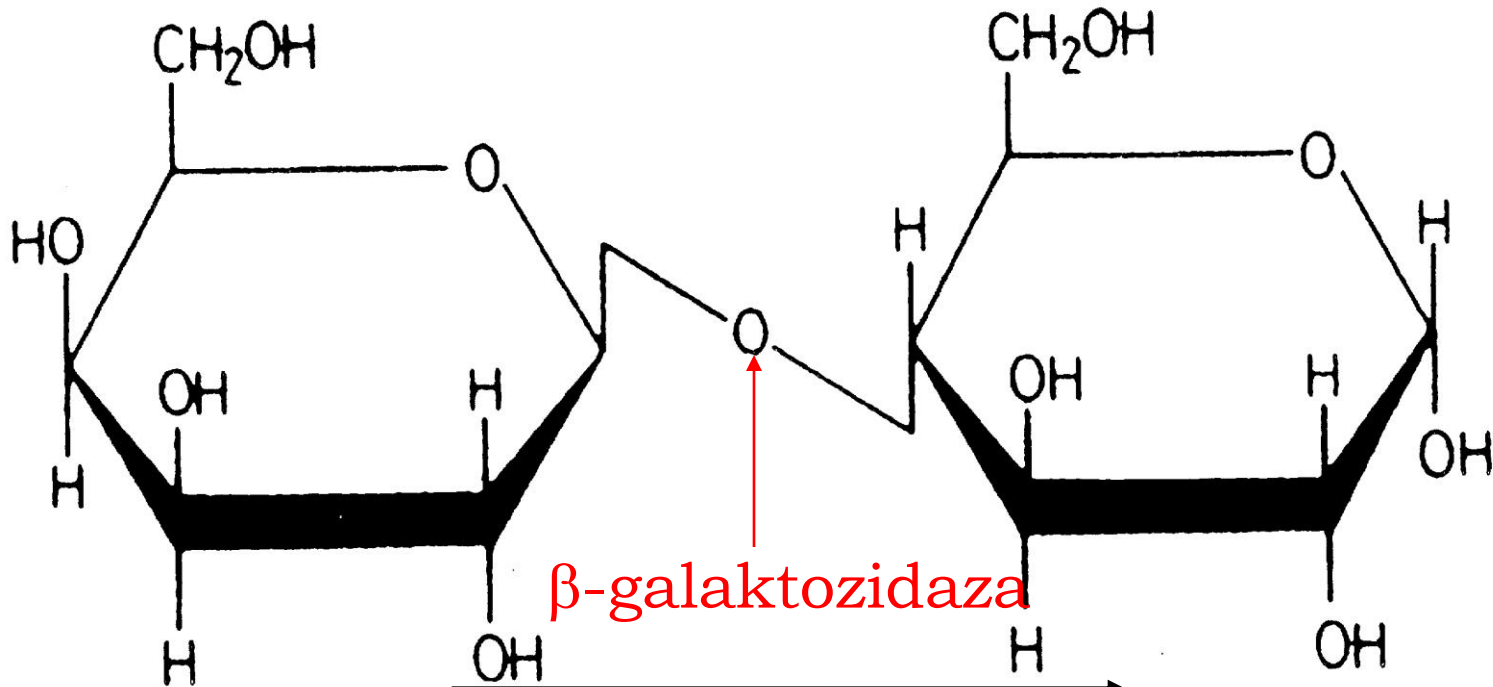
---

- u zavisnosti od vrste životinje, sadržaj laktoze varira od 1.8 do 7.6%
- mlijeko kunića 1.8%
- kravlje mlijeko 4.5-5.2%
- humano mlijeko 6-8%

# “Hemijske osobine” - Laktoza

---

- laktoza je di-saharid (“dva šećera”)  $C_{12}H_{22}O_{11}$
- sastoji se od dva monosaharida d-galaktoze i d-glukoze,
- molekuli monosaharida su vezani preko aldehidne grupe ( $C_1$  galaktoze i  $C_4$  glukoze)
- laktoza ima slobodnu aldehidnu grupu (-CHOH), koja daje laktozi redukcionu osobinu

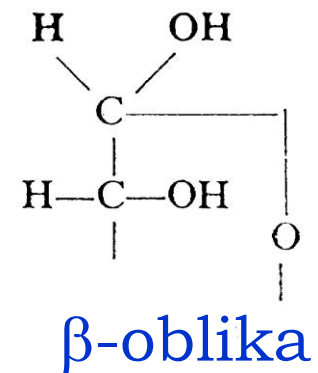
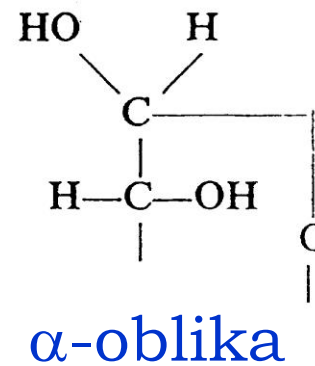
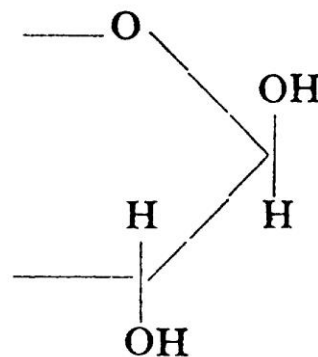
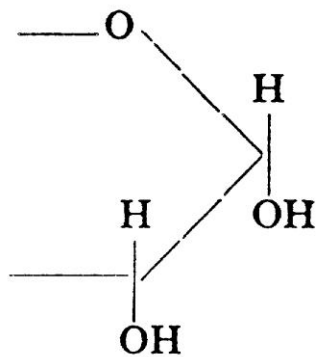


galaktoza

glukoza

# Hemijske osobine - Laktoza

- laktoza može da se nađe u nekoliko tautomernih oblika ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\delta$ ,  $\gamma$ ,  $\epsilon$ )
- $\alpha$  i  $\beta$  su osnovni oblici
- oblik zavisi od položaja OH i H grupa na C1 atomu glukozidnog dijela laktoze



# “Hemijske osobine” - Laktoza

---

Hemijaska reaktivnost laktoze

- laktoza je veoma reaktivan ugljeni hidrat
- reaktivnost proističe od prisustva aldehidne (CHO) i OH grupe

# Najznačajnije hemijske reakcije laktoze su:

---

- Hidroliza
- Piroliza
- Oksidacija
- Redukcija

# Hidroliza

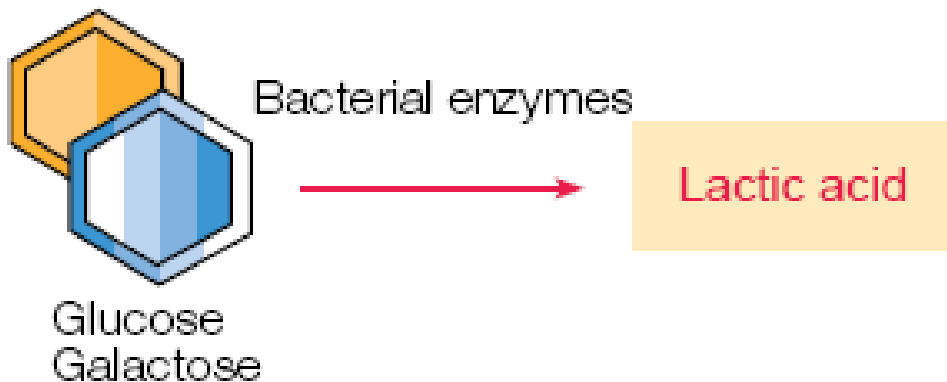
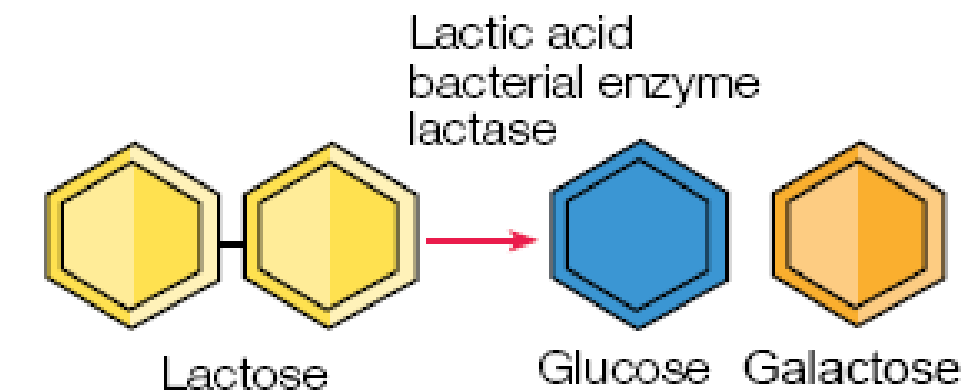
---

- reakcija razlaganja laktoze na glukozu i galaktozu
- dvije vrste hidrolize:
  - enzimaska hidroliza
  - kiselinska hidroliza

# Enzimaska hidroliza

---

- obavlja se pomoću enzima laktaze ( $\beta$ -d-galaktozidaza)
- nalazi se u sluzokoži crijevnog trakta ljudi, psa, kunića, teladi i ovaca
- neki ljudi nemaju laktazu u probavnom traktu
- nema razgradnje laktoze pa dolazi do poremećaja u varenju (dijarea)
- ovi ljudi ne smiju konzumirati mlijeko
- najviše je pogodena crna rasa (95% Bantu crnaca nemaju laktazu, 70% američkih crnaca, 90% pripadnika žute rase, 10% bijelaca)



- Slika pokazuje šta se dešava sa laktozom kada je napadne bakterija mlječne kiseline
- Ove bakterija sadrže enzim laktazu koji razgrađuje laktozu na molekulu glukoze I molekulu galaktoze
- Drugi enzimi bakterije mlječne kiseline razgrađuju glukoze I galaktozu preko niza složenih reakcija do mlječne kiseline .

**Fig 2.39** Breakdown of lactose by enzymatic action and formation of lactic acid.

# Piroliza

- proces gubljenja vode koji nastaje zagrijavanjem laktoze
- kristali laktoze se tope na temperaturama od 87 C
- na 100 C kristalizovana voda  $\alpha$ -laktoze se potpuno izgubi
- na 130 C voda se brzo gubi i dobija anhidrovani prah
- na 150-160 C postaje žuta,
- na 175 C smeđa i nastupa karamelizacija uz karakterističan miris
- na 205 C laktoza se raspada

# Maillardova reakcija:

---

- ireverzibilna reakcija tamnjenja
- reakcija između slobodnih amino grupa proteina i šećera
- najčešće između laktoze i kazeina
- laktoza se degradira na melanoide, aldehide, kiseline, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O i redukovane materije
- sve ove materije daju mlijeku tamnu boju i ukus karamela

# Oksidacija

- aldehidna grupa oksidira u karboksilnu grupu i od laktoze nastaje laktobrionska kiselina
- neki aerobni mikroorganizmi (*Pseudomonas*), alge i kvasci imaju sposobnost oksidacije laktoze
- pri reakciji laktoze i azotne kiseline, d-glukoza i d-galaktoza oksidiraju u odgovarajuće dikarboksilne kiseline
- potpuna oksidacija laktoze do  $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2\text{O}$  postiže se u alkalnom rastvoru sa K-permanganatom

# Redukcija

---

- redukcija ili hidrogenacija obavlja se na terminalnoj slobodnoj aldehidnoj grupi d-glukozidnog ostatka
- produkt reakcije je alkohol laktoze – laktitol

# FIZIČKE OSOBINE

---

## Vrste laktoze

- Laktoza se može naći kao:
  - kristalni  $\alpha$ -hidrat
  - kristalni  $\alpha$ -anhidrat
  - $\beta$  laktoza
  - amorfna laktoza (mješavina  $\alpha$  i  $\beta$  laktoze)
- postoje i drugi oblici laktoze koji se dobijaju pod posebnim uslovima

# Alfa-hidrat laktoze

---

- poznata kao trgovačka laktoza
- monohidrat alfa-laktoze ( $C_{12}H_{22}O_{11} \times H_2O$ )
- dobija se postepenom kristalizacijom iz prezasićenog rastvora na  $t < 93C$
- osnovni oblici kristala su prizma i piramida
- kristalizacija laktoze u mlječnim proizvodima zbog mješanja drugih komponenti mlijeka, daje nepravilne kristale i teži ka sljepljivanju.
- Nepovoljno za proizvode (sladoled, koncentrovano zaslađeno mlijeko...)

# Alfa-hidrat laktoze

---

- Kristali alfa-hidrata su čvrsti i teško se rastvaraju, imaju ukus i strukturu pijeska (u mlječnim proizvodima)
- ako su kristali do 10 mikrometara – ne osjete se u ustima
- ako su preko 16 – “brašnast” ukus
- ako su preko 30 mikrometara - “pjeskoviti” ukus

# Alfa-anhidrat laktoza

---

- odstranjivanjem kristalizacije vode iz alfa-hidrata dobijaju se dva tipa anhidrične alfalaktoze
  - **nestabilna anhidrična alfa-laktoza**
    - dobija se zagrijavanjem alfa-hidrata na 100 C pod vakuumom
    - vrlo je higroskopian, prema tome i nestabilan jer veže vlagu iz vazduha
    - tačka ključanja 222 C
  - **stabilna anhidrična alfa-laktoza**
    - dobija se zagrijavanjem kristalizacije vode iz alfa-hidrata na 100-190 C u atmosferi vodene pare pod pritiskom 6-80 cm Hg stuba.
    - Stabilan.

# Beta laktoza

---

- dobija se kristalizacijom iz rastvora na t iznad 93,5 C
- kristali su anhidrični i stabilni
- oblik kristala - izdužena prizma

# Amorfna laktoza

---

- dobija se brzim sušenjem rastvora laktoze
- viskozitet se naglo povećava pa nema vremena za kristalizaciju
- pojavljuje se kao nekristalizovana , amorfna
- može i kao koncentrovani sirup
- veoma je higroskopna

# Mutarotacija laktoze

---

- laktoza je optički aktivna,
- pri prolasku svjetlosti kroz laktozu, dolazi do rotacije svjetlost, tj. skretanja u lijevu ili desnu stranu
- rotacija, skretanje ili zakrivljenje svjetlosti koja prolazi kroz laktozu zavisi od temperature
- na 20 C alfa-hidrat rotira svjetlost za +89,40 , alfa-anhidrat +52,30 i beta-anhidrat +35,50
- Refraktometar (određivanje sadržaja laktoze)

# Mutarotacija laktoze

---

- pri rastvaranju bilo kojeg od ovih oblika oni prelaze iz jednog u drugi oblik sve do uspostavljanja ravnoteže.
- ovi prelasci iz oblika u oblik se zovu mutarotacija
- mutarotacija je u ravnoteži na 55,3 C i odgovara odnosu 37,3% alfa i 62,7% beta laktoze
- ove veličine su karakteristične za mlijeko i koriste se za određivanje laktoze
- odnos beta/alfa laktoza mijenja se pri povećanju temperature i tada se povećava udio alfa-laktoze

# Mutarotacija laktoze

---

- pri povećanju temperature za 10 C brzina mutarotacije se poveća za 2,8 puta
- mutarotacija je trenutna na 75 C
- mutarotacija zavisi i od pH
- najmanja je na pH 5,0 i sa povećanjem ili smanjenjem pH brzina raste
- na mutarotaciju utiče i prisustvo drugih šećera i soli
- soli povećavaju brzinu mutarotacije a prisustvo saharoze smanjuje. temperaturni koeficijent mutarotacije je 2,8

# Rastvorljivost laktoze

---

- rastvorljivost zavisi od mutarotacionih formi laktoze
- ako u vodu dodajemo alfa-laktozu dolazi do njenog brzog i potpunog rastvaranja
- to je **prvobitna ili inicijalna** rastvorljivost
- ako nastavimo da dodajemo alfa-laktozu u rastvor, nastaviće se rastvaranje ali u mnogo manjem obimu sve do konačnog zasićenja rastvora
- dodatno rastvaranje se obavlja zahvaljujući mutarotaciji, tj. prelasku alfa u beta laktozu

# Rastvorljivost laktoze

---

- rastvaranje se dešava sve do uspostavljanja ravnoteže između alfa i beta laktoze
- to je **konačna rastvorljivost ili stanje zasićenosti**
- ovakav rastvor je zasićen ali samo za alfa formu laktoze
- rastvoru se može dodavati beta laktoza koja ima veću početnu rastvorljivost i od alfa
- ako se rastvoru nastavi odavati beta laktoza, dolazi ponovo do mutarotacije, tj. beta forma laktoze prelazi u alfa formu
- pošto je rastvor već zasićen alfa formom dolazi do njene kristalizacije iz izlaska iz rastvora radi uspostavljanja ravnoteže

# Rastvorljivost laktoze

---

Rastvorljivost laktoze zavisi od:

- prisustva soli Cl, Br i N (hloridi, bromidi i nitrati); povećanje koncentracije ovih soli uzrokuje povećanje rastvorljivosti
- etilalkohol, metanol i prisustvo šećera poput saharoze smanjuju rastvorljivost (veoma važno u proizvodnji sladoleda, kondenzovanog mlijeka...)

# Kristalizacija laktoze

---

Kristalizacija se obavlja u dvije faze:

- obrazovanje kristalizacionih mikro jezgara
- rast mikro jezgara do makroveličina

Kristalizacija je moguća u svim mlječnim proizvodima u kojima je laktoza sastavni dio proizvoda. Najčešće se dešava u kondenzovanom mlijeku.

# Kristalizacija laktoze

---

- S obzirom da je alfa oblik laktoze manje rastvorljiv, njeni kristali prvi ispadaju iz rastvora
- To pokreće prelazak beta laktoze u alfa oblik.
- Prelaskom beta u alfa oblik povećava se koncentracija alfa oblika što izaziva novu kristalizaciju.
- Snižanjem temperature mlijeka pospješuje se kristalizacija alfa oblika , a time i prelazak beta u alfa laktozu.
- Kristali alfa laktoze se izdvajaju iz mlijeka, stvaraju talog i time se smanjuje koncentracija laktoze.

# Kristalizacija laktoze

---

- Osim u kondenzovanom mlijeku kristalizacija se dešava i u sladoledu.
- Na  $-10\text{ C}$  više je kristala laktoze u sladoledu nego na  $-24\text{ C}$ .
- Na  $-10\text{ C}$  alfa laktoza se kristalizuje deset puta brže nego na  $-24\text{ C}$  jer beta oblik deset puta brže mutarotira u alfa.
- Pri skladištenju i čuvanju sladoleda temperatura se snižava sa  $-10$  na  $-24\text{ C}$ .
- Pri tome se kristali povećavaju.
- Povećanje je postepeno jer je prelazak beta laktoze u alfa laktozu postepen.

# Slatkost laktoze

- Laktoza ima nižu relativnu slatkost u odnosu na druge šećere.
- Slatkost raste sa koncentracijom laktoze u rastvoru.
- Pri koncentraciji laktoze do 5% saharoza je 4 puta slađa
- Pri koncentraciji od 15% saharoza je slađa 2 puta
- Beta laktoza je slađa od alfa laktoze
- Čak su i glukoza i galaktoza pojedinačno slađe od laktoze koju grade

# Gustina laktoze

---

- Gustina alfa hidrata je 1,540 a beta anhidrata 1,589
- Gustina 5% rastvora laktoze (koncentracija u mlijeku) je oko 1,017 g/ml

# Koeficijent refrakcije

---

- Koeficijent refrakcije svjetlost ne mijenja se srazmjerno sa promjenom koncentracije u rastvoru
- Koeficijent refrakcije 5% rastvora je oko 1,3402

# Upotreba laktoze

---

- Mlječni šećer je trgovačko ime za laktozu
- Ima primjenu u prehrambenoj i farmakološkoj industriji
- Glavna sirovina za proizvodnju laktoze je surutka
- Podloga za proizvodnju antibiotika
- Sirovi mlječni šećer se rafiniše i koristi u prehrani

---

**HVALA  
NA  
PAŽNJI**

