

Melkens Kjemis

| Register. | Side |
|---|-------|
| Innledning | 1 |
| A. Melkens bestanddeler | 2 |
| I. Proteiner | 2 |
| Kasein | 3 |
| Kaseinater | 5 |
| Kaseinators forhold overfor syrer | 6 |
| Felningsmidler | 7 |
| Kaseinets omdannelse ved formalin | 8 |
| Kaseinets spaltning ved hydrolyse | 8 |
| Melkealbumin | 12 |
| Melkeglobulin | 13 |
| Membranproteiner | 13 |
| Bestemmelse av melkens proteiner | 13 |
| II. Fettet | 14 |
| Melkefettets kjemiske konstanter | 16 |
| Melkefettets fysikalske konstanter | 17 |
| Forhold som har innflydelse på melke- fettets konstanter | 18 |
| Melkefettets omdannelser | 22 |
| III. Fosfatider | 23 |
| IV. Melkesukker | 27 |
| V. Saltene i melken | 30 |
| Vekslingene i melkens saltinnhold | 31 |
| VI. Andre bestanddeler i melken | 32 |
| VII. Enzymer | 33 |
| Biologiske redoksprosesser | 44 |
| VIII. Vitaminer | 46 |
| Melkens vitaminer | 51 |
| a. Fettoppløselige vitaminer | 51 |
| Vitamin A | 51 |
| Vitamin D | 54 |
| Vitamin E | 57 |
| Vitamin K | 60 |
| b. Vannoppløselige vitaminer | 61 |
| Vitamin C | 61 |
| Vitamin B ₁ | 69 |
| Vitamin B ₂ | 72 |
| Vitamin B ₆ | 76 |
| Antipelagravitaminet | 78 |
| Pantothenesyre | 80 |
| Biotin | 81-82 |
| Bladsyre | 82 |
| IX. Melkens prosentiske sammensetning | 83 |
| Tørrstoffet | 85 |
| Melkefettet | 86 |
| Eggehviten | 87 |
| Melkesukkeret | 88 |
| B. Melkens egenskaper | 90 |
| Spesifik vekt | 90 |
| Melkens viskositet | 92 |
| Overflatespenningen i melk | 94 |
| Skumdannelse i melk | 94 |
| Oppfløtningssevnen i melk | 96 |
| Melkens surhetsgrad | 99 |
| Melkens forandring ved oppvarming | 101 |

Innledning.

Melken er fra naturens hånd bestemt som næring for avkommet i den første tid. Den utgjør da den eneste næring for fostret og må da inneholde alle de nødvendige næringsmidler som eldre individer kan skaffe seg gjennom en hel rekke andre næringsmidler.

Intet annet næringsmiddel er så alsidig sammensatt som melken. Men undersøkes forskjellige dyrearters melk, kan man finne forskjell i sammensetningen. Det består en viss sammenheng mellom melk og forskjellige andre faktorer som f.eks. ungenes veksthastighet, deres hårkledning, noen fødes nakne, andre veldekket. Enkelte har store, andre små mager til opptakelse av mere eller mindre melk, dernest klimatiske forhold.

Fettinnholdet i hoppemelk er lite, sauemelken er meget fet. Hvalmelken har ca. 43 % fett. Det er dog vesentlig de samme stoffer som finnes i all slags melk.

Melkens hovedbestandeler er: vann, fett, protein (E)^{sukker} og salter, dessuten forekommer sitronsyre og N-holdige ekstraktstoffer som fosfatider, ^{cholesterol} kolesterol, videre grasser og endelig leukosyter (hvite blodl.) og vitaminer.

Disse bestandeler er findelt i melken. Ca. 87 % av melken er vann, hvori de øvrige bestandeler er fordelt. Når et stoff er fordelt i et annet framkommer et såkalt disperst system (d.v.s. findelings system). Størst findeling har stoff som forekommer i oppløst form som joner eller molekyler. Øker partikkelstørrelsen fåes kolloidaloppløsning og dernest fåes dispersjon.

| | Disperse system. | | Partikkel. | |
|--------------------|------------------|-------------|-----------------------|-----------|
| | Størrelse. | | Fast. | Flytende. |
| 1. Dispersoid | 100 μ | - 50 μ | Suspensjon | Emulsjon |
| 2. Kolloidal oppl. | 1 | - 100 μ | Suspensjon | Emulsjon |
| 3. Krystalloid | < 1 | " | Joner eller molekyler | |

Vi ser at melken må være en blanding av de forskjellige disperse systemer. Fettet og leukosytene er grovdisperse - danner emulsjon og suspensjon. Kollidal oppløsning er Eggshvite i vann, mens salter, melkesukker og enkelte ekstraktile stoffer forekommer som joner og molekyler. I frisk melk er fettene flytende, melken er derfor også en emulsjon.

Fjernes fettene av melken fullstendig, fåes tilbake melkeserum eller melkeplasma. Dette er kolloidal oppløsning - inneholder kolloider. Tenkes disse også å kunne fjernes, fåes tilbake melkeserum som teoretisk sett er en ekte (Krystalloid) oppløsning.

Partikkelstørrelsen for de forskjellige bestandeler varierer ikke så lite.

| | |
|----------------------|--------------------------------|
| Fettkulenes diameter | 0,1 - 10 (μ) mikron |
| Kasein | 5 - 100 ($m\mu$) millimikron |

De største kaseinpartikler kan sees i mikroskop. De øvrige kan ikke sees.

A. Melkens bestandeler.

1. Proteiner.

Av proteiner inneholder melken kasein (2,5 - 3,2 %), melkalbumin (ca. 0,65% lactoalbumin) og ganske lite melkglobulin (lactoglobulin kun 0,00035% av M.) Melk inneholder dessuten spor av membranprotein.

Forholdet mellom kasein og albumin varierer hos våre husdyrarter. Melk fra ku, geit og sau er noe rikere på kasein enn melk fra hoppe og esel. De første kalles kaseinmelkearter, de siste albuminmelkearter. Mengdeforholdet fremgår av følgende tabell som angir % av protein.

| <u>Dyreart</u> | <u>Kasein</u> | <u>Album + Globul</u> |
|----------------|---------------|-----------------------|
| Ku | 85% | 15% |
| Sau | 80" | 20" |
| Ren | 75" | 25" |
| Hoppe | 65" | 35" |
| Esel | 65" | 35" |

A. Kasein.

Kaseinet er et fosforprotein også kalt nucleoglobulin - en globulinlignende forbindelse som inneholder fosfor. Dette protein forekommer kun i melk.

Kasein kan fremstilles i ren tilstand ved fortynning av separert melk med 5 deler vann og tilsetning av eddiksyre til pH = 4,6. Det utfelles da et storfnokket bunrfall som filtreres fra, vaskes flere ganger og ekstraheres fettfri. Dette kasein er et støvfint hvitt pulver, uopl. i H₂O, alkohol og eter. Det er litt hygroskopisk og må oppbevares i lukket kar. **Kasein oppløses i baser og syrer og enkelte saltoppløsninger.**

Kjemisk sammensetning: (Hæmmersten).

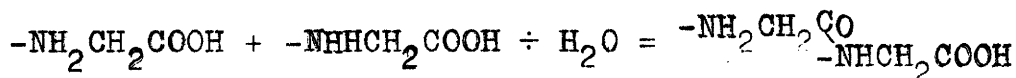
| | | |
|----|--------|---------------|
| C. | 52,95% | (52,7 - 54,0) |
| S. | 0,76% | |
| H. | 7,05% | (6,8 - 7,1) |
| N. | 15,65% | (15,5 - 15,8) |
| P. | 0,85% | (0,7 - 0,9) |
| O. | 22,65% | (21,7 - 23,2) |

Det kan dog finnes små differanser i forskjellige forskeres tall. Det er særlig kvelstoffinnholdet som interesserer, da kaseininnholdet bereknes ved å multiplisere N% med faktoren 6,39.

Etter de senere inngående undersøkelser av kasein er man kommet til at det må være heteromolekylært. Man anser kasein for å være en mer eller mindre ensartet (homogen) blanding av flere kolloidale komponenter som på grunn av innbyrdes vekselvirkning følges at gjennom de prosesser som kasein i alminnelighet underkastes

Man kan derfor betrakte kasein som et samfellingssystem. Komponentene felles sammen som et system. Da N-innholdet varierer svært lite viser det at de forskjellige komponenter må være meget likeartet. De felles også like lett ved de forskjellige midler som anvendes.

Som andre proteiner er kasein også oppbygget av en lang rekke aminosyrer. Syrene antas å være kjedet sammen ved såkalte peptidbinninger.



Ved hydrolyse (opptakelse av vann) faller kaseinmolekylene fra hverandre. Vi får da dannet en lang rekke aminosyrer, hittil påvist 21 forskjellige. En kvantitativ bestemmelse av disse er meget vanskelig, og de forskjellige forskere er kommet til noe avvikende resultater m.h.t. syrenes antall, art og mengder. Man mener følgende syrer er tilstede: (Gortner).

| | | |
|------------------|-------|-----------------------|
| Glykokoll | 0,45 | g aminosyre |
| Alanin | 1,85 | pr. 100 g kasein |
| Valin | 7,93 | |
| Leusin | 7,92 | |
| Isoleusin | 1,43 | |
| Prolin | 8,70 | |
| Fenylalanin | 3,88 | |
| Tyrosin | 5,70 | |
| Glutaminsyre | 21,77 | |
| Asparaginsyre | 4,10 | |
| Oksyglutaminsyre | 10,5 | |
| Serin | 0,43 | Norvalin 0,20 |
| Oksyprolin | 0,23 | Threonin 1,80 |
| Tryptofan | 1,7 | Methionin 0,40 |
| Cystin | 0,34 | Ammoniakk 1,51 |
| Arginin | 4,84 | |
| Histidin | 3,39 | |
| Lysin | 7,72 | såvel |

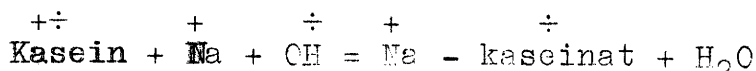
Syrene som opptrer er både enbasiske som tobasiske, og såvel mono- som diaminosyrer.

Kaseinmolekylet er amfotært. Karboksylgruppene (COOH) i aminosyrene kan avspalte protonet, mens aminogruppene - NH₂ kan oppta protoner. Av denne grunn forholder kasein seg overfor en syre som base. Overfor en base forholder kasein seg som syre. Tilsettes litt syre - innpresing av protoner - påføres kaseinmolekylet positiv ladning.

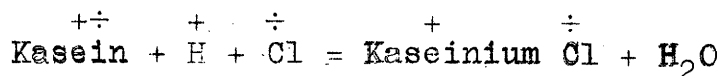
Tilsettes base trekkes protoner ut av proteinmolekylet som derved får negativ ladning. Kaseinmol. får således forskjellig ladning ved varierende pH verdi. Ved en bestemt pH verdi må kasein være nøytralt (like mange positive som negative ladninger.) Dette er det isoelektriske punkt pH - 4,6. Ved denne reaksjon er kaseinmolekylet avladet utad. Frastøtingen mellom de forskjellige kaseinmolekyler er opphørt. Kaseinet fnokker sammen og utfelles av den sure kolloidoppløsningen.

Overfor oppløsning med pH større enn 4,6 virker kasein som syre (H⁺ avdissosieres).

Overfor oppløsning med lavere pH verdi enn 4,6 opptrer kaseinet som base - opptar H joner og skaffer mindre sur reaksjon. Når kaseinopslemmet i vann tilsettes NaOH får en oppløst Na - kaseinat



Tilsetting av syre (f. eks. H Cl) gir kaseiniumklorid



Ved pH 7 - høyt over kaseinets isoelektriske punkt - er den sure egenskap hos kaseinet mest fremtredende. Ryster man oppslemmet kasein med jordalkalisk karbonat ser vi at det bruser-CO₂ drives ut.

Kasein kan forbinde seg med de fleste metalljoner såvel av lette som av tunge metaller. I meierikjemisk henseende er det bare alkali- og jordalkaliforbindelsene som interesserer.

Kaseinater. (Kas.)

Alkalikaseinatet danner gjennomskinnelige, forholdsvis klare oppløsninger. De går lett gjennom lerfiltre. Felles ikke av løpe og blir ikke uklare ved oppvarming.

Jordalkalikaseinater går ikke gjennom porselensfiltrer.

Oppløsningen er opaliserende, hvite og blir uklare ved oppvarming til 35 - 40 °. Med løpe dannes lett bunnfall.

De tunge metallers kaseinater er uoppløselig. Alminnelig ved metallforgiftning å drikke meget melk, hvorved metalljonene bindes.

Tidligere antok man at kaseinet var 3- basisk (i likhet med fosforsyrer.) I så tilfalle skulle det kunne dannes 3 forskjellige kaseinater: mono-, di- og tri- kaseinater.

I den aller seneste tid er forskerne kommet etter at kaseinet må være mangebaseriske. Det viser seg nemlig at det kan dannes en hel rekke forbindelser med Ca med forskjellige % innhold av Ca. Den mengde Ca som bindes av et kaseinmolekyl avhenger helt av oppløsningens pH-verdi. Ved høy surhetsgrad - sterkt protonpress - vil aminosyrene ikke kunne avdissosiere H-joner og kan følgelig ikke binde Ca til seg. Ved lav pH- verdi trykkes H-joner inn på

aminosyrene mens metalljonene støtes ut i oppløsningen. Det er mest rasjonelt å angi Ca innholdet i kaseinet med oppløsningens pH-verdi.

| | | | |
|--------------------|---------------|----|------|
| Når kaseinet innh. | 0,00% Ca fåes | pH | 4,6 |
| " | " | " | " |
| " | 0,59" | " | 5,8 |
| " | 0,95" | " | 5,95 |
| " | 1,0 " | " | 6,25 |
| " | 1,07" | " | 6,45 |
| " | 1,14" | " | 6,5 |
| " | 1,19" | " | 6,55 |
| " | 1,4 " | " | 7,00 |
| " | 1,45" | " | 7,10 |
| " | 1,61" | " | 7,45 |
| " | 1,79" | " | 8,15 |
| " | 2,0 " | " | 8,80 |
| " | 2,15" | " | 9,05 |
| " | 2,38" | " | 9,35 |
| " | 2,62" | " | 9,50 |
| " | 2,97" | " | 9,75 |

Jo mindre Ca bundet til kaseinet, jo lavere pH-verdien er, desto tyngre opl. er kaseinatet (nærmere isoelektriske punkt - avledningstilstand.) Oppløseligheten av Ca.-kaseinatet avtar altså med fallende pH.

I melk forekommer kaseinet i form av Ca.-kaseinat. Innholdet av Ca er 1,14 deler pr. 100 deler ^{kasein} tilsvarende pH ca. 6,5. Dette kalte man meget tidlig di-Ca-kaseinat.

Da man ennå ikke er helt klar over hvor mangebasisk kaseinet er, er man blitt enige om å opprettholde de gamle betegnelsene mono-Ca-kaseinat, di-Ca-kaseinat og tri-Ca-kaseinat. Med mono-Ca-kaseinat mener man da et Ca-kaseinat med lavere innhold av Ca enn 1,14%. Og med tri-Ca-kaseinat forstår man en Ca-kaseinatforbindelse med mere enn 1,14% Ca.

Kaseinaters forhold overfor syrer.

Som nevnt forekommer kaseinet i melken i forbindelse med Ca i et såkalt di-Ca-kaseinat.

Tilsettes syre til melk, trenger syren inn i kaseinatet som derved berøves mer og mer av sitt Ca. Kaseinatet går over til en Ca-fattigere forbindelse - såkalt mono-Ca-kaseinat. Når alt Ca er støtt ut av kaseinatet (pH - 4,6) fåes fritt kasein som straks

utfelles da det er praktisk talt uløselig i vann. Under ysting foregår denne eller lignende avkalkingsprosesser, men sjelden lar man her syringen foregå til fullstendig avkalking. I alminnelighet dannes det mono-Ca-kaseinat under melkens syrning. Dette er lite oppløselig i vann men oppløselig i svak NaCl-oppløsning.

Utfelling av kasein avhenger også av temperaturen, lettere ved høy temperatur enn ved lav. Ved høyere temp. fåes en del mono-Ca-kaseinat utfeldd sammen med helt avkalket kasein.

Behandles rent kasein med fortynnet syre sveller det opp. En del av vesken absorberes og det dannes en gele. Syren danner med kasein et høyjonisert syre-kasein med stor vannbindingsevne (geledannelse eller gel-dannelse som det også kalles).

Denne svelling er ikke ens for alle syrer, noen bruker lang tid til å diffundere inn i massen og løse opp kaseinet, andre bruker kort tid. Kasein løses lettest i sterke uorganiske syrer.

Som tidligere nevnt danner kasein med syrer kaseiniumsalter. Disse er konsentrert form tykkflytende, lite bestandige og lar seg utsalte med NaCl. Kasein løses også i melkesyre og danner kaseiniumlaktat.

Felningsmidler.

Kasein løses i en rekke forskjellige saltoppløsninger, for eks. NH_4NO_3 , Na-asetat, NaCl, di- og tri-alkalifosfater o.s.v. Oppløseligheten øker til et visst punkt av saltkonc., men overskrides dette punkt, avtar oppløseligheten, og til slutt felles kaseinatet fullstendig ut.

I NaCl er oppløseligheten størst ved $18 - 20^\circ$ med 0.7% NaCl.

Kasein felles ved joner av tunge metaller, dessuten av $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ og CaCl_2 . Når kaseinatet utsaltes foregår en dehydrasjon, d.v.s. avledning av kolloidpartiklene, de støter sammen og felles ut.

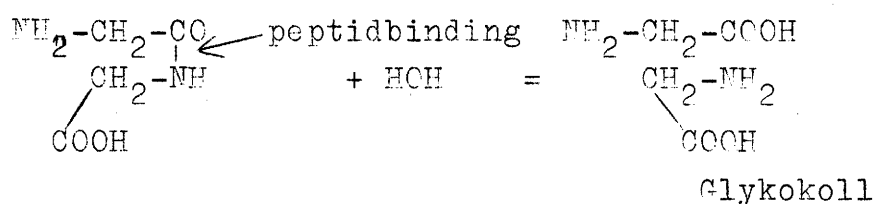
Særlig praktisk interesse har kalksaltenes evne til å felle kasein. Dette gjør seg gjeldende i kondensert melk, hvor konsentrasjonen ^{av} kasein og Ca-joner blir så store at utfelning under tiden kan finne sted. Til motvirkning tilsettes da litt soda, hvorved Ca-jonene utfelles som karbonat CaCO_3 . Kasein kan også utfelles med alkohol, og fellingen foregår desto lettere jo høyere surhetsgraden er. På dette forhold bygger

Parakasein er et proteinstoff som står kasein meget nær. Analysen viser den samme elementærsammensetning d.v.s. prosentig innhold av grunnstoffer nemlig:

| | C | H | N | P | S |
|------------|------|------|------|------|------|
| Kasein | 53,5 | 7,13 | 15,8 | 0,71 | 0,72 |
| Parakasein | 53,5 | 7,26 | 15,8 | 0,71 | 0,72 |

Også i sine egenskaper er parakasein og kasein svært like. Det danner lettoppløselige alkaliparakaseinater og litt tyngre oppløselig jordalkaliparakaseinater, som i sine egenskaper ligner helt kaseinatene. En viktig forskjell har man dog, di-Ca-parakaseinatet felles (koagulerer) meget lettere ved Ca-joner enn di-Ca-kaseinat. I melk er det alltid tilstrekkelig Ca-joner til stede til felling av di-Ca-parakaseinat.

Når proteinstoffene nedbrytes er det peptidbindingen som løsner. Dette foregår som nevnt under opptakelse av vann.



(Herved frigjøres flere COOH-og NH₂- grupper og man får en stigning av formoltiter).

Løpen fortsetter sin spalting av parakaseinet med frigjørelse av peptoner selv lenge etter at den er tilsatt melken. Chymosinet følger med over i osten og fortsetter her sin spaltingsvirksomhet, hvorved tungtfordøyelig parakaseinater delvis overføres til lettfordøyelige stoffer, såkalt ostemodning. Chymosin blir derved en viktig modningsfaktor for alle ostesorter som ikke ettervarmes så høyt at enzymet destrueres.

Spalting av parakaseinatet til peptoner ved løpe foregår meget langsommere enn kaseinatets overføring til parakaseinat.. Van Dam har påvist at denne prosess til en viss grad er proporsjonal med vannstoffjonekonsentrasjon. Løpen virker sterkere jo surere reaksjonen er.

Van Dam: 4 g Ca-parakaseinat i 40 ml vann tilsettes 0,6 ml løpe-ekstrakt. Etter 42 timer bestemtes innholdet av oppløst N, d.v.s. peptonmengden.

| | pH | pepton |
|--------------|--------------|------------|
| ved | 5,72 oppløst | 14,56 mg N |
| 0,6 ml | " 5,37 " | 34,02 " " |
| løpeekstrakt | " 5,04 " | 50,40 " " |

Fordøyeligheten ved chymosin er proporsjonal med H-jone-konsentrasjon. Dette gjelder dog bare innen visse grenser for enzymkonsentrasjon. Er enzymmengden stor i forhold til parakaseinatmengden opphører snart proporsjonaliteten. Angir vi i samme eks. 5 ml løpe i stedet for 0,6 ml fåes følgende tall:

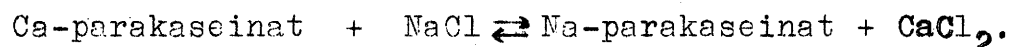
| | pH | pepton |
|------|------|-----------|
| | 5,98 | 14,7 mg N |
| 5 ml | 5,46 | 24,92 " " |
| løpe | 5,12 | 34,16 " " |
| | 4,94 | 36,82 " " |

Her har vi bare proporsjonalitet inntil en viss grense. Van Dam forklarte dette ved at reaksjonsproduktene hopet seg så hurtig opp at reaksjonsprosessen videre forløp ble hindret.

NaCl virker på parakaseinatets fordøyelighet med chymosin.

| Van Dam: | NaCl | pH | pepton |
|----------|------|------|------------|
| | 0 % | 5,34 | 15,54 mg N |
| | " " | 5,08 | 25,90 " " |
| | 5 " | 5,56 | 35,28 " " |
| | " " | 5,22 | 63,42 " " |

Ved pH = 5,56 skulle man ventet å få ca 10 mg N, men fikk ved koksalttilsetning hele 35,28. Det sees at nærvær av NaCl i høy grad letter den hydrolytiske spaltning. Man antar at NaCl virker oppløsende på Ca-parakaseinatet som delvis overføres til Na-parakaseinat.



Na-parakaseinatet er da lettere angripelig for enzymet.

Det sees at prosessen er reversibel, men etterhvert som det oppløste Na-parakaseinatet spaltes ved chymosin, dannes det mere Na-parakaseinat og prosessen går mot høyre side. Derved øker reaksjonshastigheten for løpens virkning. Salting av osten er derfor modningsframskynnende. Myseeggwhiten som er vannoppløsende og derfor følger mysen, er fosforfri og inneholder 13,2 % N. Den koagulerer ikke ved oppvarming.

Kaseinets spaltning ved pepsin (i alle pattedyrs magesaft).

En rekke andre proteolytiske enzymer kan spalte kasein. Ved pepsinets virkning på kasein og parakasein avspaltes pepton.

Denne fordøyelse har sitt optimum ved pH 1,6 - 1,8 altså i meget surt miljø, og ved en temp. av 40°.

Behandles kasein tilsatt 1,0 % HCl med pepsin oppløses kaseinet relativt hurtig - d.v.s. det spaltes til lettoppløselige peptoner som ikke inneholder fosfor.

Også pepsin løper melken og spalter kasein til parakasein eller helt analoge forbindelser. Om osten kan bli helt normal ved pepsinysting skal være usagt.

Et annet enzym som forekommer i tarmsaften er trypsinet. Dette bryter ned kasein i alkalisk miljø under frigjørelse av aminosyrene. Optimal spaltning er ved pH = 8,0.

Visse aminosyrer avspaltes lettere enn andre og dette kan få betydning for ysting til fremme av enkelte aminosyrer.

Erepsin som forekommer i pattedyrs tynntarm, skal også kunne spalte kasein. I alminnelighet angriper erepsin ikke de ekte proteinstoffene, kun deres nedbrytingsprodukter, peptonene. Disse avbygges direkte til aminosyrer.

Kaseinet slik som det forekommer i melk, er sikkert tilstede i meget komplisert form. Sannsynligvis er det såkalte di-Ca-kaseinatet nøye knyttet til fosfater og citrater som gjør kolloidpartiklen høyjonisert, holder den oppsvulget i vesken i labil form. Enkelte mener også at melkealbuminet opptrer som beskyttelse-kolloid.

Det er dette labile system som er så ømfintlig overfor angrep av såvel kjemisk som biologisk art. Under koagulasjon blottes og avkles kaseinet som derved faller ut i helt ny form.

Ved syrers innvirkning løsner først forbindelsene med fosfater og citrater. Så finner avkalkingen sted slik som omtalt, dernest kommer en fellning som i de fleste tilfeller består av fritt kasein og et Ca-fattig kaseinat, i allfall ved høyere temp., og ikke for lav pH.

Den substans som utfelles ved løpe i melk, det såkalte ostestoff

eller ost, er ikke et rent Ca-parakaseinat, det er av mere komplisert natur, inneholder mere Ca og mere P enn Ca-parakaseinat.

Hamarsten: Innh: fra 3,1 - 3,46 Ca (ca. 1,14%)
" " 1,61 - 1,75 P (0,85% i kasein)

Melkekoaglet oppløses meget langsommere i NaCl-oppløsning enn rent Ca-parakaseinat. Orla Jenssen mener at NaCl-s virkning motarbeides av melkens Ca-fosfater. Settes litt syre til foregår oppløsningen i koksalt hurtigere. Dette viser at det må finne sted en delvis avkalking før Ca-parakaseinatet går over til Na-parakaseinat. Størst oppløselighet fåes ved 5 - 10 % NaCl og 50 - 55°. Økes saltmengden avtar oppløseligheten hurtig.

Ved for stor surhetsgrad avkalkes parakaseinatet for sterkt og vil da ikke oppløses så hurtig som ellers. Likeledes vil for sterk salting stoppe modningsprosessen. Osten blir "død".

Oppløst N i $\frac{1}{3}$ av total N.

| Orla Jenssen: Melkesyre | Uten NaCl | Med NaCl |
|-------------------------|-----------|----------|
| 0 % | 40,2% | 34,2% |
| 0,18" | 41,3" | 98,4" |
| 0,27" | 41,3" | 80,3" |
| 0,36" | 38,5" | 36,1" |
| 0,54" | 30,0" | 27,2" |

Melkealbumin. (Lactalbumin.)

Dette protein utgjør ca. 0,65 % av melken. Det er P-fritt.
Elementærsammensetning:

Ifølge Sebelin: C = 52,19 %
H = 7,12 "
N = 15,77 "
O = 23,13 "
S = 1,73 "

Albuminet forekommer i melk i kolloidal oppløsning. Partikkelstørrelse 5 - 15 μ og kan delvis passere lerfliltre. Det synes å forekomme i ren tilstand i melk, ikke bundet til andre stoffer. ~~Oppløseligheten øker i salter, syrer eller baser.~~ Isoelektrisk punkt ved pH = 4,7, men også her er det oppløselig i vann.

Under ysting følger albuminet mysen såfremt ystemelken ikke har vært oppvarmet. Melkealbuminet felles nemlig ut ved oppvarming og felningene desto fullstendigere jo høyere temp. og lenger varighet.

Oppvarming i minutter:

| Temp. | 1 | 2,5 | 5 | 10 | 20 | 30 |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------------|
| 60 | | | | 3,95 | | 7,5 Alb.utf. |
| 65 | | | | 8,30 | 12,75 | 13,27 |
| 70 | | | 11,30 | 22,40 | | 24,90 |
| 75 | 33,40 | 35,43 | 38,17 | 51,07 | | |
| 80 | 30,53 | 42,7 | 52,03 | | | |

Dette viser at utfelning av albumin under pastøriseringen begynner ved 60° ved lengere tids oppvarming og er fullstendig ved et par minutters oppvarming til 95°.

Melkeglobulin (lactoglobulin) forekommer i melk bare i minimale mengder. I normal melk kan det dreie seg om 0,00035 % av melken. I råmelk kan imidlertid globulininnholdet være meget høyt og kan endog utgjøre den vesentlige del av melkens protein, opptil 7 % av melken.

Melkeglobulin er oppløselig i ganske svake saltoppløsninger, og foreligger oppløst i melken. Det koagulerer ved oppvarming og ved syrer.

Melkealbumin og melkeglobulin ligner blodalbumin og blodglobulin, men er ikke identiske med dem.

Membranproteinet.

I melk finnes enda et protein som særlig forekommer knyttet til fettkulene som et tynt overtrekk. Storch kalte det membranslim.

Senere undersøkelser viser at det er et globulinliknende protein i forbindelse med fosfatider, et proteinfosfatid med organisk bundet fosfor. Stoffet felles - avskalles ved syretilsetning. Felningen er først fullstendig ved pH = 3,9.

Bestemmelse av melkens proteinstoffer.

I de fleste angivelser for melkens sammensetning brukes fett % og protein %.

Det protein som her angis er fremkommet ved en N -bestemmelse etter Kjeldahls metode og bruk av omregningsfaktoren 6,37.

Vi finner først total N og rekner herav råproteinmengden men i denne råprotein inngår N - holdige stoffer fra ikke protein.

Rene proteiner fåes ved å tilsette melkeprøven Almens garvesyreoppløsning, som feller alt protein i melken og bestemmer N - innholdet i bunnfallet etter Kjeldahl.

Kaseinet kan felles spesielt ved å tilsette eddiksyre til melken, bestemme N etter Kjeldahl og rekne om med faktoren 6,39.

Globulin bestemmes ved å mette melken med NaCl, frafiltrere

kasein som felles og felle globulin i filtratet med MgSO_4 .
 N i bunnfallet bestemmes etter Kjeldahl og samme omregningsfaktor.

Albuminet bestemmes i filtratet fra globulinfellingen som tilsettes syre til pH = 4,9 og kokes, hvorved albuminet faller kvantitativt ut. N bestemmes i bunnfall og reknes om med faktor = 6,39.

II. Fettet.

Fett i fast tilstand kalles egentlig fett og i flytende tilstand olje. I nymelket melk forekommer melkefettet som oljedråper i kuleform p.g.a. overflatespenningen, men ved alminnelig temp. går dråpene over i fast form.

Størrelsen av fettkulene varierer fra en brøkdel av 1 μ til 20 μ med middelstørrelse på 2 - 3 μ .

Alle fettarter er syreglyserider - forbindelse mellom glyserin og fettsyrer. Ved enkle glyserider forstås slike som kan inneholde en enkelt fettsyre. I sammensatte glyserider **stammer syrerestene fra 2 eller 3 fettsyrer.**

Naturfett inneholder alltid en blanding av flere glyserider, men intet naturfett består av en så mangfoldig blanding som melkefett.

Følgende fete syrer er funnet i melkefett:

Mettet:

| | | |
|---------------------|-----------------------------------|---------------------|
| Smørsyre | $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$ | inneh. 4 C - atomer |
| Kapronsyre | C_5H_{11} " | " 6 " " |
| Kaprylsyre | C_7H_{15} " | " 8 " " |
| Kaprinsyre | C_9H_{19} " | " 10 " " |
| Laurinsyre | $\text{C}_{11}\text{H}_{23}$ " | " 12 " " |
| Myristinsyre | $\text{C}_{13}\text{H}_{27}$ " | " 14 " " |
| Palmitinsyre | $\text{C}_{15}\text{H}_{31}$ " | " 16 " " |
| Stearinsyre | $\text{C}_{17}\text{H}_{35}$ " | " 18 " " |
| Arachinsyre | $\text{C}_{19}\text{H}_{39}$ " | " 20 " " |

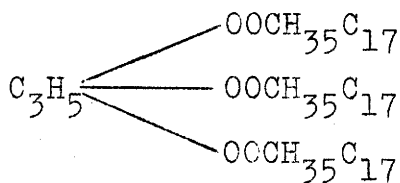
Umettet:

| | | |
|----------------|--------------------------------------|---|
| Decensyre | $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{COOH}$ | inneh. 10 C-atomer og en dobb. binding. |
| Dodecensyre | $\text{C}_{11}\text{H}_{21}$ " | " 12 " " " " " " |
| Tetradecensyre | $\text{C}_{13}\text{H}_{25}$ " | " 14 " " " " " " |
| (Hypogeasyre) | $\text{C}_{15}\text{H}_{29}$ " | " 16 " " " " " " |
| Oljesyre | $\text{C}_{17}\text{H}_{33}$ " | " 18 " " " " " " |

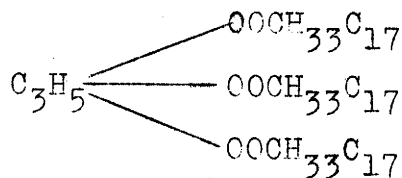
Linolsyre $C_{17}H_{31}COOH$ inneh. 18 C-atomer og to dobb. bind.
 Arachidonsyre $C_{19}H_{31}$ " " " " fire " "

Ved siden av disse har en påvist Vaccensyre $C_{17}H_{33}COOH$.

Under hensyn til de mange muligheter for melkefettets konstitusjon må en anta at denne er meget komplisert. En mener å ha påvist bare to enkle glyserider, nemlig tristearin og triolein.

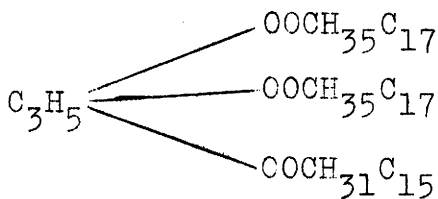


Tristearin

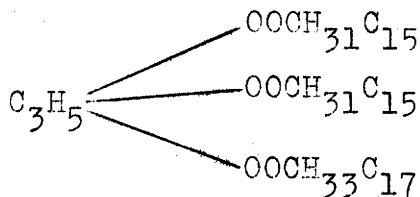


Triolein

Ellers opptrer flere fettsyrer i glyseridet i såkalte sammensatte glyserider eks.



Palmitodistearin



Oleodipalmitin

| | syre | big innh. | Smeltepkt. |
|----------|------|---------------|--------------------|
| Smør | | 2,50 - 5,50 | ÷ 7,9 ⁰ |
| Kapron | " | 0,80 - 3,30 | ÷ 1,5 |
| Kapryl | " | 0,10 - 2,87 | +16,5 |
| Kaprin | " | 0,32 - 3,5 | +31,4 |
| Leurin | " | 2,30 - 7,10 | +43,6 |
| Myristin | " | 4,50 - 30,7 | +53,8 |
| Palmitin | " | 11,78 - 52,12 | +62,5 |
| Stearin | " | 0,00 - 12,70 | +69,6 |
| Olje | " | 22,4 - 46,5 | +14,0 |
| Linol | " | 0,0 - 4,25 | +11,0 |

En legger merke til at mengdeforholdene for syrene varierer meget. Tallene er fått ved å angi yttergrenser i en rekke analyser. Bortsett fra oljesyren og linolsyren er samtlige andre syrer mettede syrer og hører til parafinrekken.

Å bestemme mengden av de forskjellige syrer er så omstendelig at det sjelden vil bli tale om det uten ved vitenskapelige undersøkelser. Fettet karakteriseres derfor ved de såkalte fettkonstanter som angir hvor stor del av de bundne fettsyrer er flyktig med vandamp, oppløselig i vann o.s.v. Av fettkonstanter som anvendes for mjølkefett og smør skal nevnes:

1. Reichert Meissels tall (24-34).

Dette angir tall ml. 1/10 n lut som går med til å nøytralisere de med vandamp flyktige syrer som er oppløselig i vann av 5 gr. av fettstoff.

Det er bare smørsyre og kapronsyre som er flyktig med vandamp og oppløselig i vann. R - M tallet blir derfor et uttrykk for hvor meget det er av disse 2 syrene i fett. Smør har et betydelig høyere R - m. tall enn andre fettstoffer.

2. Polenskes tall (1,5-3,5) angir antall ml. 1/10 n lut som går med til nøytralisering av de syrene som er flyktige med vandamp, men uoppløselig i vann som fåes av 5 gr. fett.

P. tallet angir mengden av kapryl og kaprinsyre bundet i fett.

3. Forsåpningstall eller Kjøttstorfers tall (220 - 235) angir hvor mange mgr. KOH som går med til å forsåpe 1 gr. fettstoff.

Eks. $C_3H_5(C_{17}H_{35}COO)_3 + 3 KOH = C_3H_5(OH)_3 + 3C_{17}H_{35}COOK$ (såpe)

Blir forsåpningstallet stort får man et uttrykk for at der er mange lavtmolekylære syrer bundet i 1 gr. fettstoff. Ved lavt forsåpningstall må det foreligge flere høytmolekylære syrer.

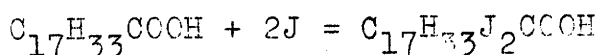
Beregn forsåpningstall for tristearin og for tributyroglycerid.

4. Mehners tall (85-94)

Dette tall gir uttrykk for hvor stor %-del av samtlige syrer som er uoppløselig i vann. D.v.s. fra kaprylsyren og oppover.

5. Jodtallet (28-44)

Dette angir % jod som fettstoffet kan ta opp ved direkte addisjon og gir et mål for mengden av umette syrer som er bundet i glyceridene. Oljesyren er den viktigste umettede syre. Den kan ta opp H, Cl, Br eller jod og går da over til en mettet forbindelse, nemlig dijodstearinsyren:



Oljesyrens molekylvekt er 282 og jodets atomvekt = 127.

6. Syretallet

Dette angir fri fettsyre som er tilstede i fettstoffet, og angis ved antall mg KOH som skal til for å nøytralisere de frie syrene i

1 g fett.

Ved hjelp av syretallet kan man påvise hærskingsprosessen i smør, idet smørfettet da spaltes til syrer og glycerin.

De frie fettsyrene kan også angis med syregraden. Dette antall ml l n lut som skal til for å nøytralisere 100 g fett.

Melkefettets fysikalske konstanter.

Til de fysikalske konstanter hører smeltepkt., spesifikk vekt og brytningstallet. Foruten disse har man også stivningspunkt og kokepunkt.

Smelte og stivningspunkt.

Vi tar først for oss forholdene i utsmeltet melkefett, d.v.s. smeltet og filtrert smørfett fra usaltet smør.

Da smør er en blanding av flytende og faste glycerider, vil de faste fettstoffene forekomme mere eller mindre oppløst i de flytende. Av denne grunn vil underavkjølings- og overmettingsfenomener alltid gjøre seg gjeldende, og følgen er at smeltepunktet og stivhetspunktet ^{vanskelig} lar seg fikse. Smeltepunktet og stivhetspunktet vil variere for et og samme smørfett ettersom en bruker den ene eller andre metoden til å bestemme dem, og de vil også variere med yttre forhold. Til yttre forhold reknes hvor hurtig og lenge fettene har vært avkjølt forut for prøvingen.

2. lufttemp. og 3. hvor hurtig og på hvilken måte oppvarmingen eller avkjølingen under selve bestemmelsen finner sted.

Støren fant således at sm. pkt. = 34° når fettkulene er avkjølt med is, mens sm. pkt. = $36,6^{\circ}$ når fettkulene er brakt til å stivne ved henstand ved $17 - 18^{\circ}$. Grunnen er den at jo hurtigere avkjølingen finner sted desto mindre blir krystallene, og de små krystaller smelter eller oppløses hurtigere enn store krystaller. Når et flytende stoff utkrystalliseres avhenger dette av forskjellige forhold. En kan avkjøle destillert vann til flere grader under 0° , uten at det dannes is. Hvis en setter til spor av faste partikler finner utkrystalliseringen sted meget hurtig. De faste partikler danner kjernen i de krystaller som oppstår. Hvis det ingen fastepartikler er tilstede må underavkjølingen drives kenger ned innen vannvesken selv danner krystallkjerner. I mjølk vil fettkulenes størrelse spille en stor rolle for stivningen av melkefettet under avkjølingen. Jo mindre fettkulene er desto lenger ned kan underavkjølingen drives. Ved stivning fås følgelig mange og små krystaller. Melk med store

fettkuler gir større og ferre krystaller, og stivningen av fettkulene finner sted innen temp. er kommet så langt ned som i forrige tilfelle.

Disse forhold har stor praktisk interesse for smørdannelsen og renkjerningen.

Sm. pkt. for mjølkefett ligger i alminnelighet ved $31 - 36^{\circ}$.

Sp. vekt for mjølkefett er ved 15° 0,93.

Melkefettets brytningsforhold angis ved brytningstallet som varierer fra 39 - 48. Dette tall bestemmes direkte ved Zeissrefraktometer. Brytningstallet stiger med innh. av høymolekylære syrer i glyseridene. Det er særlig oljesyreinnholdet som gir seg uttrykk slik at brytningstallet varierer med jodtallet.

Brytningstallet avhenger også av temp. og bestemmes i alminnelighet ved 40° .

Følgende tall kan ansees som normale verdier for smørfettetskonstanter.

| | | |
|---------------|------|-----------|
| 1. R.M: | tall | 24 - 34 |
| 2. P | " | 1,5-3,5 |
| 3. Forsåpning | " | 220 - 235 |
| 4. Hehners | " | 85 - 94 |
| 5. Jod | " | 28 - 44 |
| 6. Brytnings | " | 39 - 48 |

Av disse konstanter er jodtallet det viktigste, da dette har særlig stor betydning for smørets konsistens.

Bestemmelsen av de øvrige konstanter har mest betydning under påvisning av forfalskning med enklere fettstoffer, f.eks. margarin, kokosfett o.s.v. Disse fettstoffer er rike på steariner og palmitiner og har et høyere P. tall og et lavere R.M. - tall enn smør.

I enkelte land er det påbudt å tilsette margarin røpestoff hviket letter kontrollen.

Forhold som har innflytelse på melkefettets konstanter.

1. Variasjoner i J. tall.

Smørets smidighet avhenger av melkefettets kjemiske sammensetning, teknikken under fremstillingen og oppbevaringen. Undersøkelser har vist at den kjemiske sammenstening har størst betydning. Et høyt J.- tall betegner stort innhold av oljesyreglyc,arider og gir bløtt, smidig smør. J. tallet avhenger av

individuelle eiendommeligheter ved melksekresjonen, laktasjonsstadiet, værforholdene og forets art. Av disse er foret den viktigste faktor.

Forskjellig forstoff gif melkefett med forskjellig J. tall. Her spiller forets fettmengde såvel som forfettets kjemiske sammensetning inn.

Variasjoner i J. tallet står i nøye sammenheng med årstidene. J. tallet holder seg lavt i høst- og vinter- månedene, og er lavest i november og desember. Ut på vårparten øker J. tallet langsomt, for så å øke sterkt når besetningen er sluppet på beite. J. tallet har sitt maksimum i juli. 2-4 uker etter utskiftingen når det sitt høyeste nivå og holder seg der et par måneder. På ettersommeren faller J. tallet langsomt og når besetningen er satt på bås, inntreffer et relativt meget sterkt fall med min. i november og desember. Så stiger J. tallet jevnt fra februar utover våren. Årsaken er delvis laktasjonens fremskriden. Hovedårsaken er forandring i foringen, idet kuene når de etter kalving kommer opp i melkeavkasting, får tilskudd av kraftfor, samtidig som høyforet må minske utover våren.

På beite stiger J. tallet sterkt. Gress under stadig vekst inneholder så meget fett at det blir betydelige mengder fett som taes opp. Imidlertid vil beitetts art, værforholdene og den måten avbeitingen foregår på spille inn. På kulturbeite med snauvekst blir fettopptakelsen rikelig, 200 - 250 gr. / døgn iflg. Isachsen.

Anderledes er skogbeite. Her er meget skygge og gjenveksten i tørre somrere liten. Her minker den daglige fettrasjon så den i slutten av beitetiden kun blir 100 - 200 gr., med andre ord, den kommer på et lavmål som tydelig gir seg tilkjenne i smørfettets J. tall. Dette gir forklaring på at ensidig høyforing alltid følges av lavt J. tall og i dessto større grad jo senere høyt er slått.

| | | |
|-------|-----------|-----------------------------------|
| J. t. | < 28 | gjennomgående hårdt, tørt, sprøtt |
| | 28 - 29,9 | overveiende tilfredstillende |
| | 30 - 36,9 | smidig |
| | 37 - 40,9 | overveiende tilfredstillende |
| | 41 < | avgjort bløtt. |

Innholdet av flyktige syrer varierer også og forandringen er motsatt av oljesyreinnholdet. Til et høyt Jt. svarer et

lavt R.M.tall. Like etter kalvingen er melkefettet fattig på flyktige syrer, men innholdet øker snart og holder seg høyt utover vinteren. Når kuene slippes på beite faller R.M. tallet, hvor sterkt avhenger av foringen før utslpningen og beitets art. R.M. tallet holder seg så på et lavmål et par mndr. og stiger i siste beitemånedene, for ytterligere å stige etter innbanningen. Helt motsatt jodtallets bevegelse.

Mere tilfeldige forandringer i melkefettets sammensetning opptrer ved brunst og sykdom.

En sykdomsperiode vil virke således at det minker innholdet av flyktige syrer, mens oljesyreglyseridene holder seg på noenlunde samme nivå, og andre høytmolekylære glyserider øker. Smøret blir derfor fastere.

Størst innflytelse på melkefettets kjemiske sammensetning har dog foret.

Et for som har stort innhold av forfett vil i alminnelighet gi et smidig melkefett og dermed plastisk smør. Mens et fettfattig for gir fast og sprøtt smørfett.

Ennvidere spiller forfettets art inn ved siden av fettmengden slik at et fast fett i foret gir et fast smørfett og omvendt.

Godt beite gir som tidligere omtalt et smidig og plastisk smørfett.

Ensidig høyfor har tendens til å gjøre smøret fast og sprøtt.

Når man ser bort fra surfor har de hjemmeavlete forstoffer for vinterforing tendens til å gi fast smør, men ved tilskudd av passende kraftforslag går det an om vinteren å regulere konsistensen etter ønske.

Noen danske foringsforsøk viser hvorledes endel kraftforslag påvirker smørfettets konsistens. (1928 - 29). Grunnforet bestod av 4 kg. halm, 2kg. høy og 36 kg. rotvekster. Ved siden av grunnforet ga man ensidig til skudd av kraftfor som vist i følgende tabell:

| Forslag | Jodtall i forfett. | % fett i forslaget | Kg. pr. dyr og dag | S m ø r e t s j. tall / konsistens. |
|---------------|--------------------|--------------------|--------------------|-------------------------------------|
| Solsikkekaker | 137 | 8,8 | 2,07 | 39,8 m. smidig |
| Tørret mask | 175 | 7,0 | 3,36 | 34,9 " |
| Linfrøkaker | 192 | 7,6 | 2,26 | 34,8 " |

| Forslag | Jodtall i forfett. | % fett i forslaget | Kg.pr.dyr og dag. | S m ø r e t s | |
|---------------------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------|---------------|--------------|
| | | | | J.tall | konsistens |
| Soyakaker | 110 | 4,9 | 1,72 | 31,9 | normal |
| Jordnøttkaker | 90 | 7,2 | 2,21 | 30,8 | " |
| Rapskaker | 98 | 10,1 | 1,68 | 29,8 | " |
| Solsikekaker | | 1,0 | 2,51 | 29,4 | " |
| Avskallede bomulls- frøkaker | | 7,6 | 2,25 | 29,3 | " |
| Maismel | 110 | 4,7 | 2,35 | 29,0 | kort og løst |
| Kokoskaker | 14 | 7,4 | 2,67 | 26,1 | sprøtt, tørt |
| Hvetekli | 110 | 4,1 | 2,90 | 28,0 | litt tørt |
| Palmekaker | 14 | 6,9 | 3,26 | 26,0 | tørt, sprøtt |
| Soyamel | | 1,0 | 2,26 | 24,4 | m.fast, sprø |
| Erter | | 1,6 | 3,30 | 23,5 | " " " |

Under forsøkene ble fettrasjonene holdt på samme nivå. Ensidig bruk av soyakaker, jordnøtt-, rapskaker, solsikkemel og avsk. bomullsfrøkaker gir således smør med normal konsistens.

Kokos, palmekaker, soyamel og erter betinger sprøtt og fast smør.

Tilsetning av solsidekaker, linfrøkaker og tørret mask gir smidig smør. Raps regnes for å gi **løst smør til tross** for at smørkonsistensen er blitt fin ved dette forsøket.

Kraftforslagene inndeles i 3 grupper etter deres virkning:

a. Kraftfor som gir løst smør:

Sesamkaker

Soyabønner

Solsikkekaker

Rapskaker

b. Kraftfor som gir normal konsistens:

Jordnøttkaker

Bomullsfrøkaker

Tørket mask

Fiskemel

Soyakaker

Ertelinser

Kålrot med blad

Solsikkemel

Hvetekli

Havre

Saltfattig sildemel (under 3% NaCl) gitt i rimelige mengder.

c. Kraftfor som gir fast og sprøtt smør:

Bygg
Rug
Rugkli
Kokoskaker
Palmekaker
Soyamel
Hvete
Erter

Det bemerkes at fettinnholdet i hele frø er større enn i de mekaniske utpressete kaker eller kakemel og i melsortene av samme opprinnelse er fettinnholdet ofte meget lavt da forfettet her er ekstrahert med eter, bensin o.l.

| | | | | |
|------|-------------------|-----------|-----|-----------|
| Eks. | Soyabønner inneh. | 17 % fett | Jt. | 41 i smør |
| | Soyakaker | " 5 " " | " | 32 " " |
| | Soyamel | " 0,5 " " | " | 26 " " |

Foruten forets sammensetning og laktasjonsstadiet spiller også rasevariasjonene inn. En sterkt fettytende rase - meget melk og fet melk - vil i regelen gi et melkefett med forholdsvis lavt jodtall. Omvendt vil kuer som står på samme for, men som ikke produserer store smørkvanta, få smørfett med noe høyere jodtall. imidlertid er ikke disse variasjoner så utpreget. Størst utslag gir forvariasjonen slik at man til enhver tid ved riktig valg av kraftfor er herre over melkefettets konsistens.

Valg av kraftfor må skje med omtanke. Det må taes hensyn til kraftforets virkning sammen med det hjemmeavlete for, samtidig som det totale fettinnhold settes i forhold til dyrets fettytelse og for melkekuer ikke bør underskride 5 %.

Melkefettets omdannelser.

Det rene melkefett vil selv om det oppbevares beskyttet mot lys og luft litt etter litt undergå forandringer som går så meget hurtigere med lys, varme og lufttilgang.

Disse omdannelsene består enten i frigjørelse av små mengder flyktige syrer, særlig smørsyre, eller i oksydasjon av de umettede syrer glyserider.

I første tilfelle får man en stigning i syretallet,

Lesithinene forekommer i naturen hovedsakelig som α -lecithiner. En får forskjellig lecithiner alt etter hvilke fettsyrer som går inn i molekylet. Hittil har en påvist palmitinsyre, **stearinsyre, oljesyre, linolsyre, linolensyre, arachidonsyre.** Lecithinmolekylet inneholder alltid minst en umettet fettsyre.

I ren tilstand er lecithin et hvitt, plastisk, voksaktig stoff.

På grunn av dets innhold av umettede fettsyrer oksyderes det svært lett og antar ved påvirkning av luftsurstøff en gul farve som ved lengre tids henstand går over til brun. Oksydasjonen av de umettede fettsyrer i lecithin blir i svakt surt miljø i høy grad fremmet av jernjoner.

Andre tunge metalljoner er også virksomme (som f. eks. Cu), men har ikke så kraftig virkning som jernjoner. Da lecithin inneholder umettede fettsyrer adderer det halogener. Lecithinets jodtall er forskjellig alt etter hvilke og hvor mange umettede fettsyrer som går inn i molekylet.

| | | |
|-------------------------------|-----------------------|----------|
| Palmityl - oleyl - lecithin | har et beregnet jodt. | 32,64 |
| Palmityl-arachidonyl-lecithin | " | " 126,95 |
| Stearyl-oleyl--lecithin | " | " 31,50 |

Når lecithin oppbevares under påvirkning av luft synker jodtallet hurtig p.g.a. oksydasjonen av **de umettede fettsyrer.**

Som umettet forbindelse kan lecithinene hydreres til hydrolecithiner. Lecithin er oppløselig i de vanlige organiske løsningsmidlene (kloroform, eter, petroleter o.s.v.) men ikke i aceton. Oppløst lecithin kan **derimot** felles med aceton. Lecithin kan danne løse forbindelser med forskjellige salter som f.eks. NaCl, sublimat, o.a. Koksaltforbindelsen er oppløselig i eter, tungt oppløselig i alkohol, uoppløselig i aceton.

Lecithin kan også danne løse forbindelser med kullhydrater. Med glukose dannes således lecithin-glukose. Denne forbindelse har imidlertid ingen konstant sammensetning. Lecithin binder seg med eggehvitestoffer. Det er sannsynlig i form av slike eggehvitestofferbindelser at lecithin forekommer i melk. Lecithin-eggehvitestofferbindelsen er oppløselig i saltoppløsninger og utfelles av disse ved fortykning med vann eller skilles fra ved dialyse.

Oppløses lecithin i varm alkohol avspaltes cholin i

betraktelige mengder. I den alkoholiske lecithinopløsning som står under påvirkning av luft kan en allerede etter en halv times tid påvise at det har funnet sted en avspalting.

I vandige og alkoholiske oppløsninger blir lecithinene spaltet av syrer og baser, og en får fettsyrer, cholin og glyserinfosforsyre (ved syre spaltes denne videre til glyserin og fosforsyre). Ved tilsetning av HCl i en vandig lecithinopløsning avspaltes cholin i form av cholinklorid.

Mange forråtnelsesbakt. som f.eks. bact. prodigiosum bact. pyocyanum - fluoresens liquefaciens. bact. coli er i stand til å spalte lecithin. Det oppstår i første omgang de samme spaltingsprodukter som ved innvirkning av syrer og baser men spaltingen fortsetter i neste omgang videre. Lecithiner kan enn videre spaltes av forskjellige enzymer (esteraser). Påvirkes lecithin av slangegifter avspaltes et mol. fettsyre og en får dannet de såkalte ly⁵-lecithiner. Disse har sterkt hemolytiske egenskaper.

I vann sveller lecithinene opp til en klisteraktig masse og danner uklare, kolloide oppløsninger. Den kolloide lecithinopløsning felles av syrer og nøytrale salter. Spesielt sterkt fellende virker CaCl_2 og MgCl_2 . I alminnelighet stiger elektrolytenes fellende virkning med jonets ladning.

Fosfatidene i sin alminnelighet er i større eller mindre grad hydrofile kolloider. Den elektrolyt-konc. som skal til for å felle en lecithinsol er langt mindre enn den som skal til for å felle en eggehvitesol.

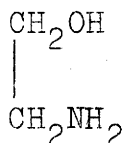
Alkalier virker løsende, uklare lecithinsoler blir klare ved tilsetning av alkalier. Dette beror på at det skjer en forsåpning av fettsyrene. Syrer derimot virker fellende. Tunge metalljoner er i alminnelighet sterke felningsmidler (ikke Hg). Lecithinets isoelektriske punkt ligger ved $\text{pH} = 2,7$. I vanlig oppløsning er derfor lecithinet negativt ladet. Felningsoptimum ligger mellom $\text{pH} 2 - \text{pH} 4$. Ved tilsetning av eggehvitestoffer forskyves felningsoptimum mot mindre sur side (altså høyere pH).

Den samme virkning har tilsetning av alkaloider.

Ikke elektrolyter som sukker og urinstoff virker ikke fellende på en vandig lecithinsol. Eggehvitestoffer virker beskyttende på lecithinsolene når det gjelder felning av elektrolytter. En vandig lecithinsol felles av globulin.

Elektrolytter hemmer imidlertid utfelningen da disse holder globulinet dispergert i kolloid tilstand samtidig som de hindrer at det oppstår et uopløselig lecithinglobulin kompleks. Lecithinmolekylet inneholder en hydrofil glyserinfosforsyre cholinrest og en hydrofob parafinkjede. I vandig oppløsninger kommer derfor motstridende tendenser til å gjøre seg gjeldende. Den vannopløselige gruppe søker bort fra vann, mens den vannopløselige gruppe orienteres mot vann og binder hele lecithinmolekylet til vannoverflaten. I vandige oppløsninger vil derfor lecithinmolekylene søke til grenseflaten og stille seg side ved side med parafinkjedene stikkende lodrett ut fra vannoverflaten.

Kefalin forekommer sammen med lecithin i melk, men i mindre mengde. Kefalin har samme kjemiske konstitusjon som lecithinene, men istedet for cholin inneholder de som organisk base kolamin.



En har mindre kjennskap til kefalinene enn lecithinene, men de viser stort sett de samme kjemiske^{og} kolloidkjemiske egenskaper.

En mener også å ha påvist sphingomyelin i melk. Dette stoff skiller seg fra kefalin og lecithin ved at det er uopløselig i eter. Det inneholder ikke glyserin, men inneholder 2 kvelstoffholdige grupper. Den ene av disse er cholin.

Glyserinfosforsyre er også påvist i melk. En mener den er et spaltingsprodukt som stammer fra melkens fosfatider. Etterfølgende tabell gir en oversikt over fosfatidinnholdet i melk fra forskjellige pattedyr.

| | ‰ fosfatid | maks. - | minimum |
|---------------------|------------|---------|---------|
| Kvinnemelk: | | | |
| middel av 10 prøver | 0,0499 | 0,0799 | 0,0240 |
| Kumelk: | | | |
| middel av 17 prøver | 0,0629 | 0,1163 | 0,0364 |
| Eselmelk | | | |
| middel av 6 prøver | 0,0165 | 0,0393 | 0,0058 |

Tidligere mente en at fosfatidene fulgte fettene, men senere undersøkelser viser at dette bare delvis er tilfelle. De følger fløten, men etter kjerningen finnes det meste igjen i

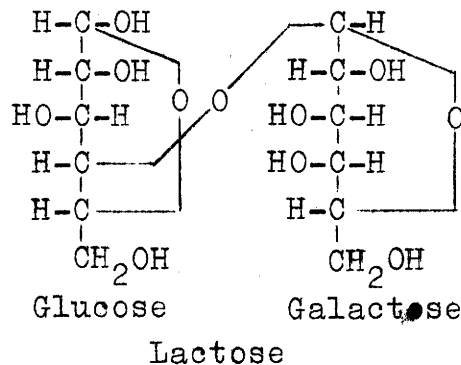
kjernemelken.

Ved å varme opp melken, vil endel av fosfatidene bli spaltet i sine komponenter. Langtidspasteurisering destruerer ca. 15 %. høypasteurisering opptil 30 %.

Melkesukker.

Av kullhydrater inneholder melken bare en, nemlig melkesukker. Det er av og til dukket opp formodninger om andre sukkerarter, men det er ikke lyktes å få det bekreftet.

Melkesukkeret (lactose) er oppbygget av høyreglucose og høyregalactose.



Ved hydrolyse spaltes det i glucose (druesukker) og galactose.

Det melkesukker som går i handelen er et hvitt, krystallinsk pulver som inneholder 1 mol. krystallvann $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot H_2O$ og kalles melkesukkerhydrat. Det er uoppløselig i alkohol og eter, men oppløselig i vann. Ved værelsestemp. oppløser 100 deler vann 18 deler melkesukker, ved 100° oppløses 40 deler melkesukker.

Den sp.v. av melkesukker er 1,533

Ved oppvarming til 100° avgir det ikke sitt krystallvann. Først ved oppvarming til 110° begynner det å avgi krystallvannet, og ved 136° er alt avgitt. Vi får da et meget hygroskopisk pulver

som i kjemien kalles melkesukkeranhydrid.

Ved videre oppvarming farges det svakt brunt - begynner da å spaltes. Herunder opptas surstoff samtidig som CO_2 avgis i tilsvarende mengder. Ved $170 - 180^\circ$ blir det helt brunt og går da over til Laktokaramell.

Melkesukker forekommer i 2 modifikasjoner. Alfa- og beta-lactose. Av disse kjenner vi 3 former, nemlig:



β -hydrat er ikke påvist.

Det melkesukkeret som går i handelen er α -hydrat.

Det dannes når en mettet oppløsning av melkesukker krystalliseres ved temp. under 93° . Opphetes det forsiktig til over denne temp. fåes α -anhydrid, men dette er som nevnt meget hygroskopisk, tar opp vann og går over til hydrat.

β -anhydrid likner øvrige former og kan fremstilles som hvite krystaller. Ved lavere temp. (under 93°) er det lettere oppløselig og smaker søtere enn α -lactose. Men ved temp. $93 - 100$ er det tyngre oppløselig enn α -formen.

Det merkelige er at i en melkesukkeroppløsning finnes såvel α -hydrat som β -anhydrid. I oppløst tilstand går den ene formen lett over i den andre. Ønsker en å få utkrystallisert β -anhydrid kan en krystalliseringen foregå mellom $93 - 100^\circ$, da β -formen her er tyngst løselig.

Det viser seg at forholdet mellom α - og β -formen søker å innstille seg på en viss likevektstilstand. Denne likevektsforhold varierer litt med temp. Ved 20° vil vi ved likevektstilstand ha 37 % av sukkeret i form av α -hydrat og 63 % som β -anhydrid.

α - og β -formen skiller seg fra hverandre ved at oppløsningene har forskjellig evne til å dreie det polariserte lysets plan. En nylaget oppløsning av rent α -hydrat gir en dreievinkel på $+ 88,4^\circ$, mens en oppløsning av β -anhydrid viser 35° dreining. Oppløser vi α -hydrat og β -anhydrid hver for seg vil α -oppløsningens dreiningsevne synke, og for β -oppløsningen øker den. α -formen går nemlig delvis over i β -form og søker hen til likevektstilstand, og det samme gjør den opprinnelige rene β -oppløsning.

Begge oppløsninger vil tilslutt innstille seg på en dreinings-
evne på $55,5^{\circ}$ ved 20°C . Ved denne temp. er innholdet av α -
hydrat 37 % og β -anhydrid utgjør 63 % som nevnt.

Et annet eksempel som belyser forholdene: Når vi løser
alminnelig melkesukker (α -hydrat) i vann, så får vi en bestemt
"begynnelsesoppløselighet", d.v.s. en mettet oppløsning av
hydrat ved angjeldende temp. Men nå går dette hydrat med en viss
hastighet over i β -anhydrid og dette er lettere oppløselig ved
alm. temp. Den opprinnelige mettede oppløsning blir ikke lenger
mettet, og vi kan stadig tilsette mere α -hydrat, og få det oppløst.
Grensen nåes nårlikevektsforholdet og metning er inntrådt for
begge former.

Ved stigende temp. øker den hastighet hvormed α og β -
formen går over i hverandre.

Vi har sett at oppløseligheten av melkesukker øker med temp.
En skulle derfor tro at en ved sterk avkjøling av en mettet oppløs-
ning, ville få en hurtig utkrystallisering. Men dette skjer ikke,
for ved lav temp. går omdannelsen av β -anhydrid til α -hydrat
meget langsomt, og det er α -hydrat som skal utfelles.

Følgende tabell viser dette:

| | | | | | | |
|-----------------------|-------------------------|------------------------|-------------------------|-----|-----|-----|
| Hudson: | I løpet av 1 time gikk: | | | | | |
| Ved $\div 50^{\circ}$ | 0,055 % | av β -anhydridet | over i α -hydrat | | | |
| " $\div 20^{\circ}$ | 0,23 | " " | " " | " " | " " | " " |
| " $\div 10^{\circ}$ | 0,85 | " " | " " | " " | " " | " " |
| " 0" | 2,8 | " " | " " | " " | " " | " " |
| " 10" | 8,6 | " " | " " | " " | " " | " " |
| " 20" | 22,4 | " " | " " | " " | " " | " " |
| " 30" | 49,9 | " " | " " | " " | " " | " " |
| " 50" | 97,5 | " " | " " | " " | " " | " " |

Vi ser at overgangen fra den ene til den andre formen
går i høyst forskjellig tempo. Ved lav temp. går følgelig
utkrystalliseringen av α -hydrat meget langsomt. β -anhydridet er
ved lav temp meget lettere oppløselig, men går suksessivt over i
 α -formen for å holde likevektsforholdet vedlike.

En melkesukkeroppløsning kan avkjøles temmelig langt under
mettinsgrensen uten at det straks inntreer utkrystallisering.
Hvis en i kortest tid ønsker utkrystallisert mest mulig, må

oppløsningen avkjøles langsomt. Det hjelper også å tilsette dyktig med melkesukkerkrystaller for å danne krystallkjerner i oppløsningen.

Disse forhold spiller en stor rolle ved fremstillingen av forskjellige melkeprodukter. Det gjelder da om at det dannes så små krystaller som mulig, og dette oppnås ved hurtig utkrystallisering. Derfor blir den vakuuminndampede melken avkjølt meget langsomt.

Enn videre har det betydning ved iskremfremstilling. Her må krystallisering mest mulig hindres, og av denne grunn er det at en "modner" iskrem ved lav temp. En kan da praktisk talt unngå utkrystallisering.

Forholdene spiller uten tvil inn også for mysostfabrikasjonen, men vi savner undersøkelser på dette området. Avkjølingen i rørdren må ikke skje for hurtig. Undertiden kan mysosten bli for sandet - langsom krystallisering. Undertiden kan den bli ^{søtere} ~~sortere~~ enn vanlig. Det er da sannsynlig at det utkrystalliseres β -anhydrid.

Ved tørrstoffbestemmelse av melk tørres den inn ved 100° . Det dannes da β -anhydrid. Dette har mol. vekt 342, mens α -hydrat har mol. vekt 360. Hvis vi nu bestemmer hver enkelt at melkens bestanddeler og summerer, så kan vi ikke vente at denne sum stemmer med tørrstoffbestemmelsen medmindre vi regner melkesukkeret som anhydrid.

Melkesukker inneholder en aldehydgruppe og reduserer derfor Fehlings væske, idet det utfelles Cu_2O . Det er satt opp tabeller for hvilke suktermengder som tilsvarende de utfelte oksydulkvante. Og man kan på denne måte bestemme melkesukkerinnholdet.

Saltene i melken.

Melkens salter forekommer overveiende i uorganiske forbindelser, men delvis også i organiske forbindelser. Ved bestemmelse av saltene går man ut fra at tørrstoffet som glødes til aske. I asken får vi da tilbake alle melkens ikke brennbare bestanddeler. Analysen blir ikke uttømmende, da en hel rekke salter forekommer i så små mengder at de ikke kvantitativt lar seg bestemme, og enkelte stoffer som citronsyre og kullsyre (såvel organisk som uorganiske forbindelser) forbrenner og forflyktiges. De elementer som i det hele tatt

er påvist i melk er: Na, K, Ca, Mg, Fe, Mn, Cu, Zn, S, P, C, Si, Cl, J.

Saltene i melken hører til de stoffer som varierer minst. Det er saltene som danner elektrolyter og som derved bestemmer melkevæskens osmotiske trykk. Organismen søker å holde blodets osmotiske trykk helt konstant og melken får det samme osmotiske trykk som blodet.

Orla Jenssen utførte et stort antall askeanalyser og fant som gjennomsnitt:

| | | | | | |
|------------|-------------------------------|-------------------|-------------|------|------------|
| | K ₂ O | 0,177 | % av melken | 23,8 | % av asken |
| | Na ₂ O | 0,053 | " " | 7,1 | " " |
| | MgO | 0,016 | " " | 2,1 | " " |
| | CaO | 0,174 | " " | 23,4 | " " |
| 0,7-0,8% | SO ₃ | 0,023 | " " | 3,1 | " " |
| av melken. | P ₂ O ₅ | 0,198 | " " | 26,6 | " " |
| | Cl | 0, 002 | " " | 13,7 | " " |

Foruten om disse stoffer må man regne med citronsyren som gjennomsnittlig forekommer med 0,25 % i melk.

Citratene opptrer som Na- og K-citrat og spiller stor rolle sammen med fosfatene. For det første fordi de er virksomme puffer-stoffer og for det annet fordi de opptrer som beskyttelsesstoffer (stabilisatorer) for uoppløselige Ca-fosfater og Ca-kaseinater.

SO₃ i asken stammer fra svovel bundet i eggehvitestoffene. Ca. 2/3 av P₂O₅ skriver seg fra fosfatene, resten fra organisk bundet P.

Vekslingen i melkens saltinnhold.

1. Laktasjonsstadiet.

De mest karakteristiske forandringer består i en økning av Na og Cl sist i perioden, og en gradvis synking av K og fosforsyreinnholdet. Ca og Mg avtar i slutten av perioden.

Saltinnholdet er størst i råmelkstadiet og minst i gjeldmelkperioden.

2. Foret spiller en uvesentlig rolle. Selv store underskudd og overskudd av foraske gir ikke utslag i melkens saltinnhold.

Når forets saltinnhold er mangelfullt går dette ut over kuas egen organisme. For eks. ved Ca-mangel i foret avkalkes benbyggingen.

3. Sykdom.

Sykdom i jurorganismene eller sekresjonsforstyrrelsen kommer til syne i melkeaskens sammensetning. Det mest karakteristiske er at K og fosforsyremengden går tilbake mens Cl og Na øker.

Melkesukkerinnholdet avtar også og forholdet mellom Cl og melkesukker som normalt er meget konstant, vil under sykdom øke til det mangdobbelte.

Andre bestanddeler.

Foruten de hittil omtalte kjemiske forbindelsene finnes det også en del andre organiske og uorganiske stoffer som tildels er av mere ukjent art og tildels bare forekommer som spor. Til tross for de små kvanta som disse stoffene forekommer i, har de aller fleste av disse forbindelsene en overordentlig stor fysiologisk betydning.

1. ~~Kolesterin~~^{Cholesterol}.

Dette er typisk bestanddel av galden. Det er en umettet forbindelse som adderer J.Kolester~~in~~^{ol} ekstraheres sammen med fett. Forekommer bare i ytterst små mengder i melk.

2. Fargestoffer.

Det gule fargestoff som følger fett heter karotin. Mengden veksler med forets art og er grunnen til at smøret får mer eller mindre gul farge ved forskjellig foring. Karotin er fettoppløselig.

Mysens grønne farge skyldes det vannoppløselige fargestoffet laktokrom. Dette fluoreserer grønt i ultraviolet lys.

Et tredje fargestoff som opptrer i mindre mengder er xantofyl, som fluoreserer blått.

3. Gassarter i melken.

Melken inneholder alltid noe gass. Mengden og gassarterenes sammensetning veksler med forskjellig behandlingsmåte for melken.

Thørner fant at **nymelket** melk inneholder 57 - 86 cm³ gass pr. l. og at denne bestod av:

| | | | | | |
|-----|---|----|---|-----------------|---|
| 55 | - | 73 | ; | CO ₂ | En større del av CO ₂ er av |
| 4,4 | - | 11 | " | O ₂ | originær opprinnelse, mens N ₂ |
| 23 | - | 32 | " | N ₂ | og O ₂ for en del opptas ved |
| | | | | | innblanding av luft under |

melkingen. Gassartene unnviker etterhvert.

4. Celler og cellebestanddeler.

Melk inneholder alltid celler og cellebestanddeler i vekslende mengder. De viktigste former er følgende:

a. Leucozyter - hvite blodlegemer mangler aldri i melk.

Antallet er størst først i laktasjonsperioden.

b. Kolostrumlegemer er ikke annet enn leucozyter som har opptatt fettdråper i seg. Under sekresjonsfor-

styrrelser øker antallet av leucozyter voldsomt, og er et **godt** kjennetegn på **abnorm** melk. I råmelk er innholdet av kolostrumlegemer særlig stort. Råmelk kalles cholostrum.

c. Erytrozyter - røde blodlegemer forekommer sjelden i normal melk. De kommer over i melken fra syke kjertelvev og mangler ikke i melk fra jursyke dyr.

d. Epitelceller skrives seg fra kjertelvevet, og frigjøres under selve melkesekresjonen som for en del består i en avstøtning av epitelceller. Under hårdhendt melking kan innholdet av epitelceller bli stort - særlig da ved jurbetennelse. Angående melkens innhold av celler så er leucozytinnholdet alltid størst i råmelk. I normal melk fant Bred et innhold på 900,000 pr. cm³, og under sykdom øker antallet til flere millioner. Senere undersøkelser tyder imidlertid på at det angitte tallet er noe høyt. En regner normalt med at det er mellom 20 000 og 500 000 celler pr. cm³.

Enzymer.

De stoffene som betegnes som enzymer er vidt utbredt i natufen. De forekommer i alle levende vesener, såvel i den enkelte celle som utenom denne i de forskjellige vevsvæsker.

På hvilken måte de forskjellige enzymer dannes i sellen har en ennå liten eller ingen kjennskap til. Enzymene har en overmåte stor betydning for den levende organisme, da de katalyserer stoffskifteprosessene, og regulerer disse slik at de får et reaksjonsforløp og en reaksjonshastighet som er tilfredstillende for å opprettholde livet. Da enzymene katalyserer biologiske stoffomsetninger er de også blitt kalt biokatalysatorer. Foruten enzymer når den levende organisme også over andre biokatalysatorer, nemlig vitaminer og hormoner.

Alle disse tre grupper av biokatalysatorer er nødvendig for livsfunksjonenes normale forløp. Da disse stoffer står i nær sammenheng med hverandre har Ammon og Dirscherl foreslått at enzymer, vitaminer og hormoner sammenfattes i en gruppe med samlenavnet erginer (virkningsstoffer). Med erginer forstås da organiske stoffer som er nødvendig for plantenes og dyrenes livsfunksjoner. De utøver sin virkning i så små mengder at deres fysiologiske bygning ikke kan være betinget av en frigjøring av energi ved en fysiologisk forbrenning av stoffet selv.

Enzymene viser seg å være høymolekylære kolloide stoffer av eggehviteaktig natur. De er overmåte vanskelig å rense og fremstille i ren tilstand. Enzymvirkningen går lett tapt ved isoleringen. Det er først i den senere tid at det er lyktes å isolere og renfremstille enkelte aktive enzymer i krystallinsk form. En er derfor henvist til å påvise og karakterisere enzymene ved de stoffomsetningene de katalyserer. Sumner var den første som fremstilte et slikt krystallinsk enzympreparat (1926) (urease). Siden er det lyktes å fremstille og isolere flere enzymer i krystallinsk form, som f. eks. pepsin og trypsin. (Northrop 1932). amylase (Scherman 1930). lipase (Bamann og Læverenz 1934). Alle disse krystalliserte enzympreparater har helt ut karakter av å være eggehvitestoffer både når det gjelder kjemisk sammensetning og oppløselighetsforhold.

En mener i dag at enzymene består av et høymolekylært kolloid eggehvitestoff i forbindelse med en mere lavt-molekylært katalytisk aktiv gruppe. Det høymolekylære eggehvitestoff betegnes som bærer eller apoenzym og den katalytiske aktive gruppe, betegnes som virkningsgruppe eller

ko-enzym.

Ko-enzym + apo-enzym \rightleftharpoons Holo-enzym

virkningsgruppe + (bærer) \rightleftharpoons enzym

Hver for seg er ko-enzymet og apo-enzymet uvirksomme. Enzymvirkningen kommer fram først når disse komponentene blir knyttet sammen til det molekylkompleks en betegner som holo-enzym. Et enzym består derfor av et stoffsystem hvor systemets forskjellige komponenter foreligger i en likevekt som er bestemt ved massevirkningsloven.

$$\frac{(\text{Ko-enzym}) \cdot (\text{apo-enzym})}{(\text{holo-enzym})} = K$$

Spaltingen av det fysiologiske aktive holoenzym hindres derfor av et overskudd av ko-enzym eller apo-enzym.

Det røde blodfargestoff hemoglobin tjener som modell for denne forestilling om enzymets betydning. Hemoglobin kan spaltes i jernporfyrin (hematokromogen) + et spesifikt eggehvitestoff (globin).

Jernporfyrin + globin = Hemoglobin.

Hver for seg har disse to komponenter ingen virkning som surstofftransporterer. Først når de er knyttet sammen til hemoglobin kommer de kjente egenskaper til det røde blodfargestoffet frem.

Det samme gjelder for de såaklte hemin-enzymene. De fysiologisk aktive enzym-molekylene dannes ved at forskjellige jernporfyriner (ko-enzym) knyttes til de forskjellige spesifikke eggehvitestoffene (apoenzymer). Flere eks. som støtter denne forestilling om enzymets bygning har en i det følgende hvor en helt eller delvis kjenner enzymets konstitusjon.

Laktoflavin-fosforsyre + spesifikt protein \rightleftharpoons Det gule enzym (vitamin B₂)

Aneurinpyrofosfat + spesifikt protein \rightleftharpoons kreboksyrase (vitamin B₁)

Di-fosforpyridin-nucleotid + protein A \rightleftharpoons Holo-dehydrase
Tri-fosforpyridin-nucleotid + " B

Adenyl-pyrofosfat + protein \rightleftharpoons fosforylase

Katalase-hemin + " \rightleftharpoons katalase

(kokatalase)

I de overfor nevnte eks. har en god kjennskap til den kjemiske konstitusjon for de fleste ko-enzymmer, da de er forholdsvis lavmolekylære stoffer. Apo-enzymene har en liten eller nærmest ingen kjennskap til. En vet at de er hoymolekylære, spesifikke eggehvitestoffer og som sådan er de derfor meget vanskelig tilgjengelig for kjemisk forskning. I motsetning til de øvrige bikatalysatorer (vitaminer, hormoner) har enzymene en rekke felles egenskaper.

Da enzymene har karakter av kolloide eggehvitestoffer, har enzyimmolekylene en mol. vekt og partikkelstørrelsen som i størrelsesorden ligger i område for eggehvitestoffer.

| | Mol.vekt. |
|---------------------------------------|-----------|
| Sakarase (Suler m.fl.) | 19,600 |
| Katalase (storfelever) (Stern) | 16,300 |
| " (blod fra storfe) " | 250,300 |
| Pepsin (Northtrop) | 36,000 |
| Gule enzym (Theorell) | 73,000 |
| Kulloksyd-hemoglobin (Northrop) m.fl. | 68,600 |

Enzymenes midlere molekylvektverrsnitt er funnet å ligge ved 4-9 μ (millimikron)

Som stoffer av eggehviteaktig natur er enzymene amfotære elektrolytter. Hvorvidt de skal opptre som syrer eller baser er avhengig av miljøets vannstoffjonekons. Alt etter miljøets pH foreligger enzymet som katjon, anjon eller ukadet molekyl. Enzymets virkning er sterkt avhengig av miljøets vannstoffjonekons. De fleste enzymene har sin største virkning ved en bestemt pH. Enkelte enzymer har sin største virkning i sterkt surt miljø, andre har størst virkning i alkalisk miljø. For de fleste enzymer ligger pH-optimum ved ca. 6. Enzymenes optimum pH er sterkt avhengig av substratets renhetsgrad. Enzymene er svært ømfintlige overfor varme, spesielt i oppløst tilstand. I alminnelighet skades enzymet irreversibelt ved oppvarming av vandige enzymoppløsninger til over 60° C. Ved oppvarmingen inntreer en delvis koagulasjon hvorved partikkelstørrelsen øker. Enzymets samlede aktive overflate nedsettes derfor betraktelig

samtidig som enzymets egghvitestoff denatureres. Enkelte enzymer kan tilsynelatende være meget bestandig mot varme. Dette kan imidlertid bero på at enzymet ledsages av stoffer som beskytter det mot varmekvirkning.

Enzymvirkningen er sterkt avhengig av temp. De fleste er uvirksomme under 0°C , men de ødelegges ikke selv ved avkjøling til -100°C . Ved oppvarming til gunstig temp. er de atter virksomme. De fleste enzymenes optimaltemp. ligger ved $37 - 53^{\circ}\text{C}$.

Enzymene er oppløselig i vann, fortynnet NaCl-oppløsninger, glycerin og fortynnet alkohol. De felles av kolloid-felningsmidler som $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, konc. alkohol, acetone o.s.v.

Enzymene er spesifikt virkende og katalyserer bare ganske bestemte kjemiske prosesser som spaltinger eller synteser av ganske bestemte stoffer. Således spaltes ikke egghvitestoffene av et kullhydratspaltende enzym. Dette betegner en som gruppe-spesifitet. Innenfor en og samme større gruppe gjør også en viss spesifikk virkning seg gjeldende.

Således blir ikke på langt nær alle estere spaltet av en og samme esterase. Fett f.eks. spaltes av lipaser, fosforsyreester av fosfataser o.s.v.

En skjelner mellom absolutt og relativt spesifikt virkende enzymer. Ved absolutt spesifikt virkende enzym forstår en et enzym som av flere substrater innenfor en og samme gruppe bare angriper et eneste. Ved et relativt spesifikt virkende enzym forstår en enzym som av 2 substrater omsetter det ene hurtigere enn det andre. Denne type spesifitet er den mest alminnelig.

Pankreaslipase spalter således svært godt fettstoffer, men i mindre utstrekning er denne lipasen i stand til å spalte andre esterforbindelser. Den absolutte substratspesifitet er svært utpreget for mange karbohydraser og peptidaser. Enzymenes sterckjemiske spesifitet er betinget av en asymetri i selve enzymmolekylet. Den kommer til syne når substratet inneholder minst et asymmetrisk C-atom.

En kan også her skjelne mellom absolutt og relativt stereokjemisk spesifikk virkning, alt etter som enzymet av flere optisk aktive komponenter omsetter bare en eneste,

eller omsetter en komponent hurtigere enn den andre. Enzymenes substrat-spesifitet beror på apo-enzymene, mens enzymenes virkningsspesifitet beror på ko-enzymene. En har således ved å knytte ko-dehydrase til forskjellige apo-enzymmer fremstilt holo-enzymmer med helt ut den samme virkning, nemlig dehydrering, men som virket på forskjellige substrater. Et eks. på det samme er at det har lyktes å omvandle pankreaslipase til leveresterase ved å knytte pankreaslipasenes ko-enzym til leveresterasens apo-enzym. Pankreaslipase spalter godt fett men virker dårlig på enklere esterforbindelser. Leveresterasene spalter godt enklere esterforbindelser. men har dårlig virkning på fettstoffer. Omvendt er det også lyktes å omvandle leveresterase til pankreaslipase.

Som alle andre katalysatorer virker enzymene bare på reaksjonshastigheten og har ingen innflytelse på reaksjonslikevekten. Det stoff enzymet spalter skal det igjen kunne syntetisere av spaltningsproduktene, når de ytre betingelser for stoffets syntese er tilsted. Den samme likevektstilstand nåes likegyldig om en går ut fra høyere eller venstre side av reaksjonslikningen. Enzymet virker bare slik at likevektstilstand inntreffer langt hurtigere. Dette er vist ved forsøk utført av forskjellige forskere. Rono og Ammon (1932) syntetiserte således at ved spalting, henholdsvis syntese, av smørsyrebutylester ved hjelp av pankreaspulver ble den samme likevektstilstand nådd enten en gikk ut fra smørsyre og butylalkohol, eller en som utgangsmateriale valgte smørsyrebutylester. Smørsyre + butylalkohol \rightleftharpoons smør-syrebutylester. En kan derfor ikke tale om spesielle synteser.

Ved inndelingen av enzymene, som nesten utelukkende blir foretatt etter enzymenes spaltende virkninger, er det underforstått at enzymene katalyserer prosessene i begge reaksjonsretninger. Selve reaksjonsmekanismen ved enzymenes virkning har en ennå liten kjennskap til. Både enzymets og substratets elektrolytiske disosiasjonsforhold har stor betydning for enzymets virkning. Hvorvidt enzymet skal foreligge som anjon, katjon eller uladet molekyl er bestemt ved miljøets vannstoffjonekons. På samme måte er også miljøets H-jonekons. bestemmende for substratets

disosiasjonsforhold. En antar nå at enzymet som anjon, katjon eller uladet molekyl absorberer substratets anjoner, katjoner eller uladde molekyler til sin overflate. Derved kommer substratet i så intim forbindelse med enzymets virkningsgrupper at disse omsetter seg med substratet og danner intermediære reaksjonsdyktige forbindelser som lett omsettes videre. Vårt kjennskap til enzymets reaksjonsmekanisme er i stor utstrekning bygget på modellforsøk. I enkelte tilfeller har en vært i stand til å fremstille enkle organiske katalysatorer (kunstige enzymer) som har en svakere men liknende katalytisk virkning som enzymene. Modellreaksjonens reaksjonsmekanisme skulle derfor være svært lik enzymreaksjonens reaksjonsmekanisme. Således har det lyktes å fremstille en karboksylase-modell (Langenbech) som i egenskaper er svært lik det egentlige enzym. På grunnlag av modellforsøk har en så vært i stand til å stille opp et meget sannsynlig skjema for karboksylasens reaksjonsmekanisme (en viser her til det som er anført under vitamin B₂). Enzymvirkningen kan i ~~mange~~ ^{mange} tilfelle fremmes av aktivatorer eller hemmes av hemningsstoffer. I motsetning til ko-enzymene er aktivatorer og hemningsstoffer ingen nødvendig bestanddel av enzym-systemet. Denne differensiering er imidlertid ikke alltid helt klar. Aktivatorer er i mange tilfeller anjoner eller katjoner. Spyttets stivelsesspaltende enzym thyalin, aktiveres således av Cl-joner, (J og Br. virker også aktiverende) hvorved enzymet inngår en kompleksforbindelse med halogen-jonet.

Fosfatase blir aktivert av Mg-joner o.s.v.

De viktigste hemningsstoffer er narkotika, tunge metalljoner, HCN og visse alkaloider. Med narkose i cellefysiologien forstår en hemning av respirasjon og av gjæring ved indifferente stoffer som alkoholer, parafiner etc.

Hemningen kan i mange tilfelle bero på at stoffer som ikke angripes av enzymet absorberes til **enzymets** overflate og blokerer denne. Dehydrasene inaktiviseres f.eks. på denne måte med narkotika. Eller det kan bero på at hemningsstoffene inngår faste, irreversible forbindelser med enzymets virkningsgrupper. De heminholdige (inneholder

Fe) enzymer inaktiveres av HCN idet det dannes en bestandig jern-cyan-forbindelse. Hemningsstoffer av en spesiell art er de såkalte anti-enzymmer. De dannes ved injeksjon av skadelige enzymer i organismens blodbaner. Ved intravenøs injeksjon av urease vil denne virke sterkt giftig, idet den av blodets urinstoff avspalter NH_3 . 0,3 mg. krystallinsk urease er dødelig for kaniner. Men ved små injeksjoner (20 - 40 μ daglig vil dyrene bli immune mot en ureasemengde som er 1000 ganger så stor som den dødelige dose.

Aktivatorenes virkninger kan i mange tilfelle bero på at de ødelegger hemningsstoffer som er tilsted. Eller de kan også gå inn i enzymsubstratreaksjonene på en slik måte at de intermediære reaksjonsprodukter lettere omsettes videre og derved hurtigere fjernes fra enzymets aktive masse.

Aktivatorer som naturlig ledsager enzymene blir ofte betegnet som kinaser eller komplimenter.

Alt etter som enzymene foreligger i sellene skiller en mellom lyo-enzymmer, endo-enzymmer og desmo-enzymmer.

1. Ved lyo-enzymmer forstås en enzym som foreligger oppløst i seller og som kan ekstraheres ut av denne med de vanlige oppløsningsmidler som f.eks. glyserin (glyserol)
2. Ved endo-enzymmer forstås en enzym som i sellene også foreligger i oppløst tilstand, men som først kan ekstraheres fra sellene etterat sellevæggen er ødelagt.
3. Ved desmo-enzymmer forstås en enzym som er kjemisk bundet til sellenes protoplasma, og som bare kan løses fra sellene ved kjemiske eller enzymatiske inngrep. (autolyse)

Systematisk inndeles enzymene i 2 hovedgrupper:

Hydrolaser og desmolaser.

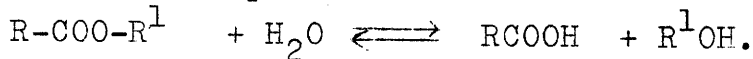
Hydrolaser:

Hydrolasene katalyserer hydrolytiske prosesser. De løser

under vannopptakelse kullstoff-surstoff-bindinger (C-O-)
eller kullstoffkvelstoffbindinger. (C - N)

a) Esteraser.

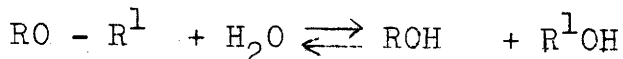
Esterasene spalter esterforbindelsene i syre og alkohol.



En skiller her i mellom:

| | | |
|---------------|-----|--------------------------------------|
| lipaser | | som spalter fettstoffer (glyserider) |
| fosfataser | " " | fosforsyreestere |
| cholesteraser | " " | cholesterinestere |

b) Karbohydraser. Karbohydrasene spalter poly- og di-sakka-
rider til enkle sukkerarter.

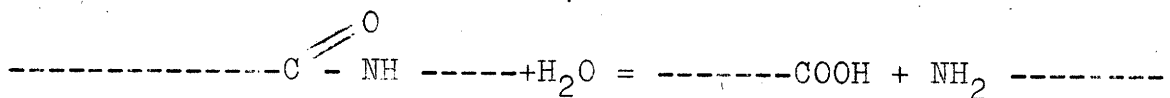


Til denne gruppe hører en rekke enzymer som f.eks.

| | | |
|-----------|-----|----------------------------------|
| amylase | | som spalter stivelse og glykogen |
| inulase | " " | inulin |
| laktase | " " | lactose |
| sakkarase | " " | sakkarose |

og mange flere.

c) Proteaser. Proteasene spalter eggehvitestoffene eller
peptidene, idet de løser peptidbindingene



Til denne gruppe hører enzymer som:

| | | |
|-----------|---------|--------------------------------------|
| Pepsin | | som spalter eggehvite til peptoner |
| Trypsin | " " " " | polypeptider + aminosyrer |
| Erepsin | " " | peptoner og polypeptider |
| Kymosin | " " | kasein " peptoner |
| Kathepsin | " " | eggehvite " polyptider + aminosyrer. |

Amidaser. Amidasene spalter amider idet også disse løser
-N - C - bindinger. Til disse hører:

| | | |
|-------------|-----|---|
| Urease | | som spalter urinstoff til CO ₂ + NH ₃ |
| Arginase | " " | arginin " urinstoff + ornithin. |
| Asperginase | " " | asparagin " asparaginsyre + NH ₃ . |

Dette er bare noen av de mest kjente. Til desmolasene regner en alle enzymer som ikke er hydrolaser. Desmolasene katalyserer avbygningen av kullstoffkjede idet de løser -C-C-bindinger. Ennvidere katalyserer de biologiske redoksprosesser. Hydrolasene omfatter hovedsakelig de typiske fordøyelsesenzymene som spalter næringsstoffene og overfører dem i en slik form at de er resorberbare for organismen.

Desmolasene omfatter vesentlig de enzymer som besørger den endelige avbygning av næringsstoffene i sellene helt ned til de endelig utskilningsprodukter. Ved disse intermediære prosesser frigjøres den energi som er nødvendig for de normale livsfunksjonene. Tendensen til samarbeide mellom flere enzymer slik at det dannes systemer av samvirkende enzymer, er utpreget for desmolasene. En kan dele inn desmolasene i to grupper:

- A. Enzymer som katalyserer biologiske redoksprosesser.
- B. Glykolyse og gjæringsenzymer. En kan imidlertid ikke trekke noe skarpt skille mellom disse grupper.

A. Redoks-enzymet.

1. Redoksaser (oksydo-reduktaser)

Disse enzymer katalyserer oksydasjons-reduksjonsprosesser som kan foregå såvel mellom molekyler i samme substrat som mellom 2 forskjellige substratmolekyler.

2. Dehydraser aktiverer substratets bundne vannstoff og overfører dette til H-akseptorer. En kjenner en rekke forskjellige dehydraser som f.eks. Skardingers enzym, melkesyredehydrase, sitronsyredehydrase, alkoholdehydrase o.s.v.

3. Oksydaser. Oksydasene er surstoffaktivatorer. I motsetning tildehydrasene er surstoff nødvendig ved oksydasenes reaksjoner. Oksydasene blir også hemmet av HCN og andre jerngifter, men ikke dehydrasene. Oksydasene er i motsetning til peroksydasene i stand til å oksydere det oksyderbare substrat (fenoler og polyfenoler) ved hjelp av molekylært O_2 .

Den spesifikke virkning er mindre for oksydasene enn for dehydrasene. Til oksydasene hører bl.a. cytocrom oksydase og det gule enzym.

4. Hydrogenase aktiverer molekylært vannstoff og overfører dette til vannstoffakseptorer som O_2 og metylenblått. Dette enzym er bare funnet i bakterier (f.eks. bakt.coli.)
5. Peroksydase spalter vannstoffperoksyd og overfører aktivt surstoff til oksyderbart substrat.

$H_2O_2 + \text{substrat} \rightleftharpoons H_2O + \text{oksydert substrat}$
Katalase. Katalase spalter vannstoffperoksyd til vann og fritt surstoff.



B. (gruppe) enzymer som katalyserer den anaerobe avbygning av kullhydratene i gjærrellene (gjæring) og i de dyriske seller (glykolyse). Til denne gruppe hører bl.a. gjærrellenes zymase som spalter heksose til $C_2H_5OH + CO_2$ og myzymase som spalter ~~heksose~~ ^{heksose} til melkesyre.

Karboksydase som avspalter CO_2 fra α -ketonsyrer.

Biologiske redoksprosesser.

De næringsemnene som kommer i betraktning for den levende selle reagerer ikke overhode med molekylært surstoff ved legemstemp. I den levende selle forbrennes imidlertid disse stoffer hurtig og derved frigjøres den energi som er nødvendig for livsprosessene. Forbrenningsprosessene i sellene er derfor katalyserte prosesser og som katalysator virker systemer av samvirkende enzymer. Hvilke og hvordan er ennå ikke helt med sikkerhet klarlagt. Med hensyn til dette spørsmål har to oppfatninger gjort seg gjeldende i de siste 20 år. Det er Wielands dehydreringsteori og Warburgs surstoffaktiveringsteori. Begge disse teoriene har vist sin ekvistensberettigelse, og det er derfor ikke lenger tale om hvilken av disse oppfatninger som er den riktige, men i hvilken utstrekning begge er riktige. Wielands teori går i korthet ut på at næringsemnene oksyderes ved dehydraser som aktiverer næringsemnenes vannstoff og overfører dette til en vannstoffakseptor. Som vannstoffakseptor tjener vevenes surstoff som iflg. denne teori hydreres til H_2O_2 . Det er også vist at en på denne måte kan forbrenne en rekke stoffer (organiske) med metylenblått som vannstoffakseptor. Nå viser det seg imidlertid at dehydrasene ikke kan overføre vannstoff direkte til molekylært surstoff, når de er frigjort fra sellene. Dehydrasene viser seg å være spesifikke ikke bare når det gjelder substrat, men også når det gjelder vannstoffakseptor.

Warburgs surstoffaktiveringsteori går i korthet ut på at vevenes surstoff reagerer med jernporfyrholdige forbindelser, (cytocrom, cytocrom - oksydase) hvorved jernet oksyderes til treverdige. Den organiske substans oksyderes så av det treverdige jern hvorved jernet reduseres til toverdige. Det molekylære surstoff blir altså ikke som sådant overført til oksyderbart substrat, men det som skjer er at det foregår en transport av elektroner fra substrat til surstoff. Ved en avgrensning og kombinasjon av disse to teorier har en i dag kommet fram til en oppfatning av de biologiske oksydasjonsprosesser som en mener er riktig. Denne oppfatning går ut på at det oksyderbare substrats vannstoff aktiveres ved hjelp av dehydraser. Heminholdige

forbindelser spiller en stor rolle ved oksydasjonsprosessene, da en aktivering av substratet alene ikke er tilstrekkelig. Ved den biologiske oksydasjon skjer altså en forskyvning av vannstoff fra aktivert substrat til hæminaktivert surstoff.

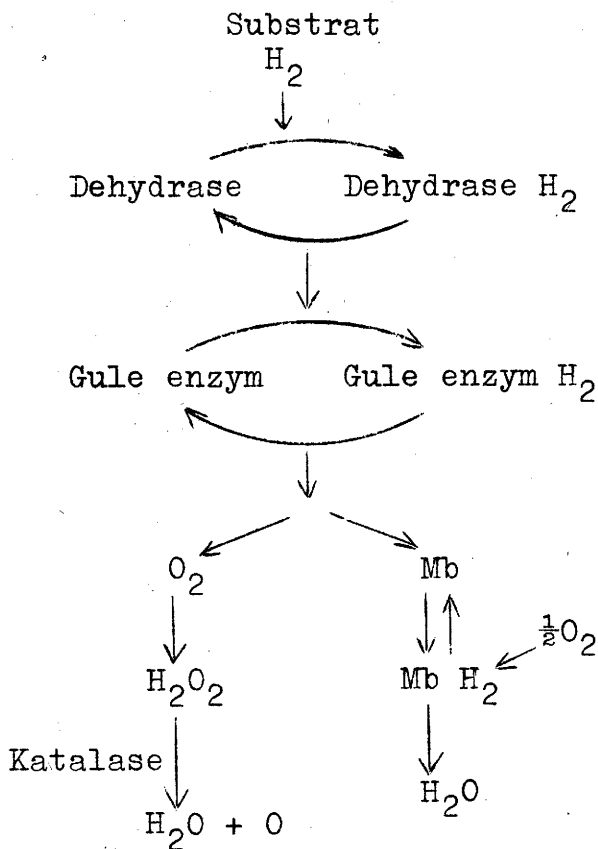
Oppdagelsen og studiet av det intrasellulære fargestoff cytocrom, og det gule andingsenzym har hatt den største betydning for vår nåværende oppfathing av reaksjonsmekanismen ved de biologiske oksydasjonsprosessene. Fargestoffet cytocrom forekommer nesten i alle aerobe seler, men mangler fullstendig i obligate anaerobe seler. Det forekommer i en oksydert og en redusert tilstand. Cytocrom likner blodets fargestoff hemin, og i redusert tilstand viser det et porfyrinliknende absorpsjonsspektrum (inneholder altså jern). Cytocrom viser seg å være et viktig ledd i det biologiske åndingssystem og kobles inn i dette mellom substrat som er aktivert av dehydraser og surstoff som er aktivert av cytocromoksydase. Cytocrom blir redusert av dehydrasesystemet og oksydert av cytocromoksydase.

Det gule enzym består av laktoflavinfosforsyre (koenzym) knyttet til et spesifikt eggehvitestoff (apo-enzym). Det gule enzym virker som vannstoffoverfører idet det er reversibelt reduserbart. Det reduseres ved å ta opp 2H til surstoff eller andre vannstoffakseptorer som f.eks. metylenblått. Så vidt en hittil vet er det gule enzym som ledd i det biologiske åndingssystem koblet inn mellom dehydraser og systemet cytocrom-cytocromoksydase-surstoff. Det reduserte gul enzym (leukoenzym) kan imidlertid overføre sitt H₂ til forskjellige akseptorer. Således kan som vannstoffakseptor også nyttes surstoff, metylenblått og andre forbindelser. På grunnlag av det foregående kan en danne seg følgende bilde av den biologiske oksydasjon. Substratet oksyderes ved å avgi H₂ til dehydrasene som derved reduseres. Den reduserte dehydrase oksyderes av det gule enzym som derved reduseres til leukoenzym. Leukoenzym kan så avgi sitt vannstoff til forskjellige akseptorer som f.eks. O₂ som dehydreres til H₂O₂ eller metylenblått som derved reduseres til leukometylenblått (MbH)₂.

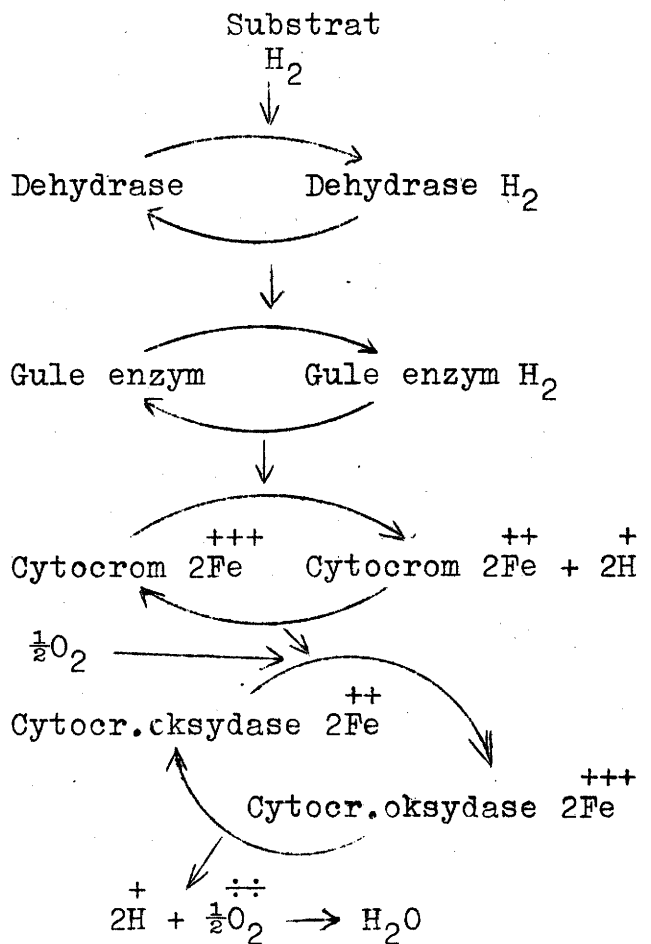
Blir det gule enzym reoksydert til cytocrom, kobles

dette jernfrie, anaerobe system, til jernsystemet cytocrom-cytocromoksydase-surstoff og H_2 blir oksydert til H_2O .

Jernfri ånding (anaerob).



Jernholdig åndingssystem (aerob).



V I T A M I N E R.

Fra ernæringsfysiologien vet en at næringsbehovet dels er et behov for kjemisk energi og dels et behov for kjemiske stoffer. Skal organismen kunne opprettholde de normale funksjonene må den tilføres en mindre mengde energi (kalorier), men det er ikke likegyldig på hvilken måte disse kaloriene tilføres. Skal et normalt stoffskifte opprettholdes må en viss del av kaloribehovet tilføres med spesielle næringsstoffer. Helt til århundreskifte mente en at det stofflige næringsbehov var et behov for protein, mineralstoffer og vann. Det har imidlertid vist seg at behovet for kjemiske stoffer er langt mere omfattende enn først antatt.

Førsøksdyr som ble føret med kjemisk rene hovednærings-

stoffer (protein, fett kullhydrater) ble uten unntagelse syke. De sykdommer eller sykdomskomplekser som oppstod førte til at dyrene døde i løpet av forholdsvis kort tid. Døden inntrådte selv om disse kjemisk rene stoffene ble tilført i de forskjellige blandingsforhold, og i mere enn tilstrekkelige mengder. De naturlige forstoffene måtte altså innholde stoffer som var helt livsnødvendig. Disse livsnødvendige stoffene måtte forekomme i overmåte små mengder, da de ikke lot seg påvise med de kjemiske hjelpemidlene en på den tid rådte over.

Således viste den hollandske læge Eijkmann (1897) at høns som ble foret med avskallet ris, snart kom til å lide av en karakteristisk sykdom som hurtig ble leget ved tilførsel av uskallet ris. Denne sykdom liknet sykdommen beri-beri, som var hyppig blant de risetende folk i Øst-Asia. Senere syntet det seg også at beri-beri hurtig ble helbredet ved tilførsel av hel ris eller ekstrakt av risskaller, og en trakk den slutning at beri-beri skyltes mangel på et stoff som forekom i risskaller. Dette "antineuritiske stoff" var det første vitamin som ble oppdaget.

En lærte snart å kjenne en hel rekke sykdomsformer som hadde sin årsak i at næringen manglet slike livsnødvendigheter i sporstoffene. Den polske forsker Funk (1912) kalte disse stoffer for vitaminer, da han mente de var aminer, og nå vet en at denne antakelse ikke er riktig. Blandt vitaminer finner en representanter for de forskjelligste organisk-kjemiske stoffklasser. (kullhydrater, steariner, puriner o.s.v.) Betegnelsen vitamin er imidlertid blitt stående, og de sykdommer som oppstår når næringen mangler disse stoffer kaller en vitaminmangelsykdommer eller avitaminoser. Det er vesentlig ved studiet av disse

avitaminosene og deres forebyggelse en er kommet til den nåværende utforming av vitaminlæren.

Etter hvert som en lærte flere vitaminer å kjenne ble det nødvendig å innføre faste navnebetegnelser på dem (nomenklatur). Ved siden av betegnelsen vitamin bruker en alfabetets store bokstaver, som f.eks.: vitamin A, vitamin B o.s.v. For å skille vitaminene i samme gruppe fra hverandre tilfører en et indekstall nederst til høyre ved bokstaven, f.eks. B₁, B₂, B₃ o.s.v. Ved siden av bokstavbetegnelsene har en også gitt vitaminene navn etter de mangelsykdommene de helbreder eller forebygger, f.eks. det antieuretiske vitamin (vitamin B₁), det antirakitiske vitamin (vitamin D) o.s.v.

I den senere tid har en ut fra disse sykdomsbetegnelsene på vitaminene dannet tilsvarende trivialnavn. En kaller det antieuretiske vitamin B₁ for "anexurin", det antiskorbutiske vitamin C for "askorbinsyre" o.s.v.

Bå tross av den mest intense forskning, lykkes det ikke å isolere og fremstille disse stoffene i ren tilstand før i årene 1925 -40. Dette hadde sin årsak i at de som før nevnt forekommer i ytterst små mengder i naturen og det skal bare overmåte små mengder til for å helbrede de karakteristiske sykdommene.

For å bestemme og karakterisere disse stoffene nyttet en derfor dyreforsøk. De mest alminnelige forsøksdyr er rotter, duer og marsvin. Metodikken ved dyreforsøkene ble stadig forbedret og i løpet av få år lærte en å kjenne de mest vitaminrike naturstoffene. Fra disse fremstilt en vitaminkonsentrater i stadig renere form, og ved hjelp av den forbedrede kjemiske metodikk lykkes det i 1926 å isolere vitamin B₁ i helt ren tilstand.

Fra nå av ble det ene vitamin etter det andre isolert. Det varte ikke lenge før en kjente vitaminenes kjemiske konstitusjon, og dermed var det mulig å finne metoder til kunstig fremstilling og til kvantitativ kjemisk bestemmelse.

I 1933 ble den første totalsyntese av vitamin C utført: B₂ i 1935, B₁ i 1936, A i 1937 og de siste år kjenner en syntesene for vitamin E og for D-gruppens vitaminer.

Vitaminene har en alminnelig biologisk betydning.

Med dette mener en at de har betydning for alle levende vesener, også for planter, alger og mikroorganismer.

Deres oppgave er å regulere stoffskifte i likhet med enzymene og hormonene. De er helt nødvendig for det normale forløp av stoffskifteprosessen. Da de øver virkning i meget små mengder må en gå ut fra at de virker som katalysatorer. De fremmer reaksjonshastigheten på de stoffomsetningene som foregår i sellene. De hører altså til den gruppe stoffer som en betegner som biokatalysatorer. Hos planter, alger og mikroorganismer blir stoffskifte regulert bare av enzymer og vitaminer. De høyere dyr som har intern sekresjon rår også over en tredje slags biokatalysatorer, nemlig hormoner. Det mere kompliserte stoffskifte hos høyere vesener setter større krav til regulering. Mellom disse tre grupper av biokatalysatorer er det en viss sammenheng. H.v. Euler mener at vitaminene i organismen, som virkningsgrupper blir knyttet til spesifikke eggehvitestoffer. Dermed blir de spesifikke for bestemte sellegrupper og kan direkte gripe inn i selleprosessen. Virkningsgruppe (vitamin eller hormon) + bærer (spesifikt eggehvitestoff) danner da sammen det vi kaller enzym. Vitaminer og hormoner er derfor nødvendig ledd i organismens enzymsystemer.

Sammenhengen mellom vitaminer og hormoner viser seg bl.a. ved at tilførsel av vitamin er en nødvendig betingelse for en normal hormonproduksjon. Vitaminene har også betydning for hormonenes virkning. En hel del eksempler på vekselvirkninger mellom vitaminer og hormoner, såvel i samme retning (synergisme) som i motsatt retning (antagonisme). Skjoldbruskkjertel-hormonet (thyroksin) og vitamin A virker i motsatt retning (antagonistisk), mens skjoldbruskkjertel-hormonet (collips hormon) og vitamin D virker i samme retning, (synergistisk).

Enzymer og hormoner er organismen i stand til å syntetisere selv, mens vitaminene må tilføres med næringen, da organismen i alminnelighet ikke er i stand til å syntetisere disse. Det er imidlertid ingen skarp grense mellom vitaminer og hormoner. Enkelte dyrearter kan f.eks. syntetisere vitamin C. Hos disse dyrene blir derfor vitamin C nærmest et hormon.

Vitaminene forekommer i stor utstrekning i plante- verdenen, og en antar at de regulerer livsprosessene i plantene, og at plantene har evne til å danne vitaminer på samme måte som den dyriske organisme danner hormoner. Vitaminene er derfor også blitt kalt plante-hormoner. (Stepp m. fl. 1936). Dyrene skaffer seg de nødvendige vitaminer når de tar opp plantenering. Det er imidlertid ikke alltid nødvendig at vitaminene tilføres i fullt ferdig form. Organismen kan klare seg med tilførsel av slike stoffer som den er i stand til å omdanne til vitaminer. Slike stoffer kaller en provitaminer.

Således er det gule plantefargestoffet karotin provitamin for vitamin A. I dyrenes lever blir karotin omdannet til vitamin A. Det er mange som mener at det kan være spørsmål om ikke flere eller kanskje alle stoffene som betegnes som vitaminer, blir aktive først når de i organismen blir bundet til andre stoffer eller omdannes på annen måte. Et eksempel på dette er vitamin B₂ da det som sådant sannsynligvis er helt uvirksomt. Først når det i organismen blir bundet til fosforsyre ~~og~~ et spesifikt eggehvitstoff blir det omdannet til fysiologisk virksomt stoff (det gule åndingsenzym). Flere vitaminer er i plantene bundet til andre molekyler. Vitaminene blir frigjort fra disse først når de isoleres. Det er mulig at de i organismen igjen blir bundet til eggehvite eller andre stoffer og at de først da blir fysiologisk virksomme. Bindingen til eggehvitstoff synes å være av stor betydning for vitaminenes virksomhet i sellene, og kanskje det i framtida vil syne seg at mange enzymer eller hormoner er et eller annet vitamin som på denne måte er blitt spesifikt for bestemte sellegupper. Ved mangel på vitaminer opptrer det som før nevnt stoffskifteforstyrrelser som gir seg uttrykk i sykdommer eller sykdomskomplekser. Til hvert enkelt vitamin svarer bestemte spesifikke mangelsykdommer. Foruten disse spesifikke mangelsykdommene (avitaminosyrene) forekommer det også visse alminnelige mangelsymptomer som ikke kan tilskrives mangel på noe bestemt vitamin. Apetittmangel, tretthet, fordøyelsesforstyrrelser, vekststans, vekttnap, og liten motstandskraft mot infeksjonssykdommer er således symptomer som kan opptre

ved mangel av flere forskjellige vitaminer. Disse mangelsymptomene og en rekke andre uklare sykdomssymptomer opptrer ikke bare ved fullstendig mangel, men også ved relativ liten tilførsel av et eller flere vitaminer. En taler ~~da~~ om hypo-vitaminoser eller latente avitaminoser.

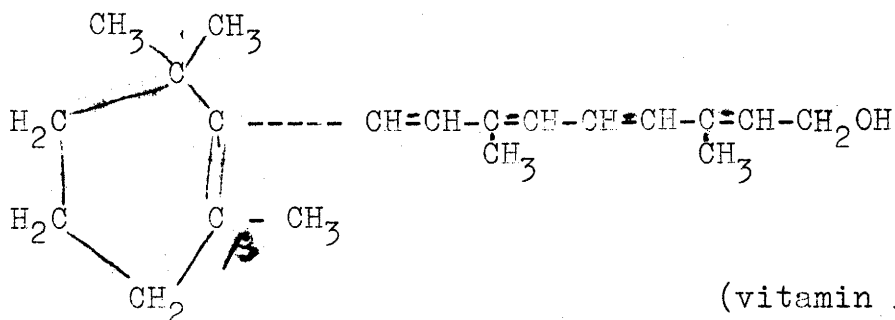
Melkens vitaminer.

Vitaminene deler en i 2 grupper, etter deres oppløselighet i vann og fettopløsningsmidler. De viktigste og best kjente vitaminer er de fettoppløselige vitaminer A, D (antirakitis vitaminet). E (antisterilitetsvitaminet) K (anti-hormonrahgiske vitamin) og de vannoppløselige vitaminer C, B₁, B₂, B₆ og antipellagravitamin (nikotinsyreamid). Med unntak av vitamin K er alle disse vitaminene med sikkerhet påvist i melk.

a) Fettoppløselige vitaminer.

Vitamin A.

Den næringsfaktoren som vi i dag kaller vitamin A ble oppdaget av engelskmannen Hopkins, tyskeren Steppe og amerikaneren Mc. Collum m. fl. i årene 1906-16. Vitamin A ble isolert og fremstilt i ren tilstand fra kveitelever av den sveitsiske forsker P. Karrer og medarbeidere i 1931. I 1937 gjennomførte R. Kuhn og medarbeidere den første totalsytese. Vitamin A er fettoppløselig. Det er ikke knyttet til de egentlige fettstoffer, men finnes i fettets uforsåpbare del (stearinfraksjonen). Vitaminets kjemiske konstitusjon er bestemt (P: Karrer m.fl. 1936). Det viser seg å være en enverdig, umettet cyklisk alkohol, (Polyen~~al~~alkohol) med sammensetning C₂₀H₃₀O



gule plantefargestoffene en kaller karotinoider.

Karotinoidene er en gruppe orange - til rød-fargete naturstoffer som er oppløselig i fett. De forekommer i størst utstrekning i planteriket, men de finnes også i den dyriske organisme (fett og melk).

En kjenner i alt 20- 30 karotinoider. Av disse er det 4 som har vitamin A virkning i organismen. Det er for det første gulrotens røde fargestoff, karotin, som forekommer i tre isomere former, nemlig α -, β - og γ -karotin, og dessuten krypthoxanthin som forekommer i gul mais. Tomatens fargestoff lykopin er ikke fysiologisk virksomt. I organismen blir disse karotinoidene spaltet under opptakelse av vann. Denne spaltingen foregår i leveren ved hjelp av et enzym, karotinase. Disse karotinoidene er derfor provitaminer for vitamin A, og er kvalitativt biologisk likeverdige med dette. Det aktive vitamin A finnes bare i dyreriket, mens provitaminene er plantenes form for vitamin.

Rike på karotinoider er gulrot, kålrot, rognebær. Karotin forekommer også i animalske produkter som melk, smør og kroppsfett. Gode A vitaminer ^{kilder} er leveren fra forskjellige dyrearter.

Forekomst Internasjonale enheter /g.

| | | |
|---------------|---------|---|
| Levertran fra | | 1. internasjon. enhet |
| torsk | 600 | = 0,4 γ A vitamin |
| Havål | 4.200 | |
| Kveite | 100.000 | |
| Sverdfisk | 200.000 | |
| Hønseliver | 20.000 | |
| Gåseliver | 14.000 | $1 \gamma = \frac{1}{1000000} \text{g}$ |
| Sommer-smør | 18 | |
| Vinter-smør | 4-6 | |

Melkens innhold av A vitamin består dels av karotin og dels av aktivt vitamin A. Melkens innhold av vitamin A stammer fra foret. Med forstoffene tar dyrene opp karotin. En del av dette blir omdannet til vitamin A, mens en del går uforandret over i melken. Da både karotin og vitamin A er fettoppløselige følger de melkefettet over i smøret. Melkens

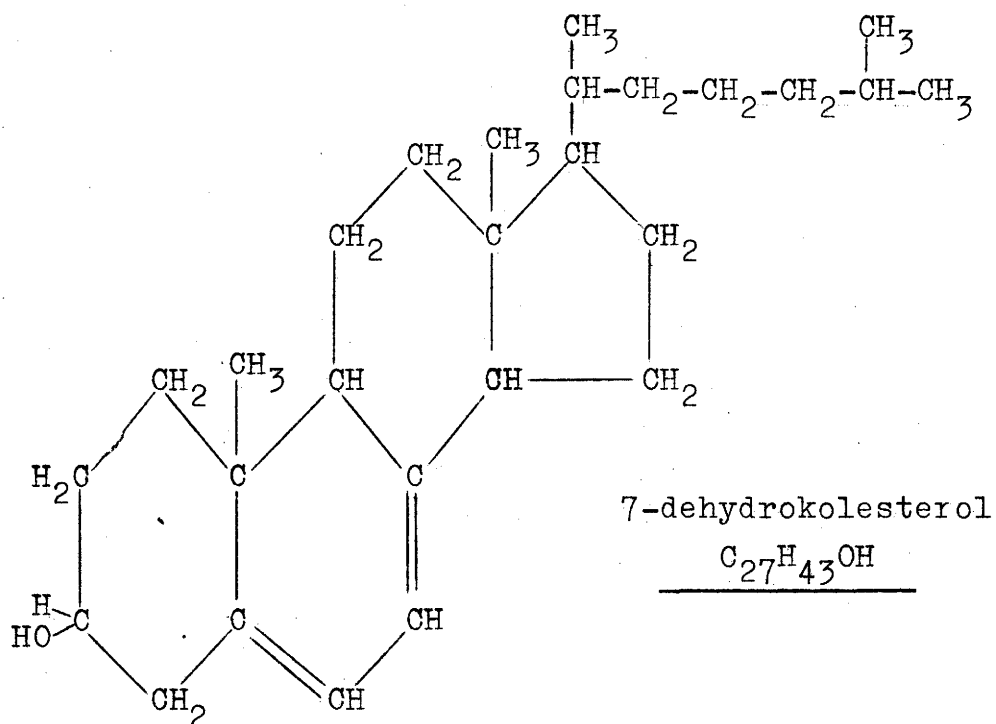
og smørets vitamininnhold kommer således til å bli sterkt avhengig av forets karotininnhold. Størst innhold av vitamin A har melk og smør om sommeren. I beitetiden kan innholdet nå opp til 1 mg. pr. liter melk og 10 - 20 mg. pr. kilo smør. I vintertiden når det fores med A-fattige formidler kan vitamininnholdet synke til halvparten. Melkens A-vitamin innhold kan altså påvirkes av foringen. Ved å fore med karotinrike formidler som godt høy, AIV-for og gulkjøttete rotvekster kan også vintermelkens vitamininnhold holdes oppe. Melkens og smørfettets gule farge skyldes karotinet og det har også vært på tale bare å tillate karotinfarge (karotin oppløst i olje) til farging av smør. Både vitamin A og karotin oksyderes lett ved høyere temp. En kortvarig oppvarming til lavere temp, som f.eks. pasteurisering av melken i moderne apparater nedsetter ikke melkens innhold av vitamin A. Melkens innhold av fosfatider beskytter også vitaminet mot oksydasjon. Lys og tungmetall-joner katalyserer oksydasjonsprosessene og fremmer vitaminets ødeleggelse. I harsk og talget smør som inneholder peroksydholdige fettstoffer ødelegges vitaminet hurtig.

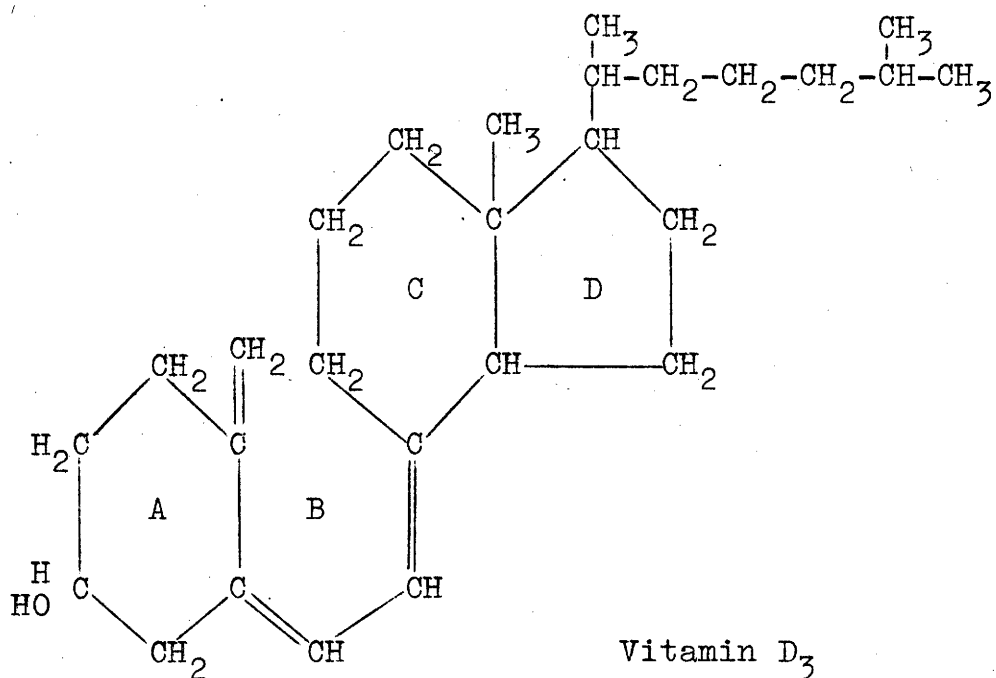
A vitaminet er et vekstvitamin. Ved mangel på vitamin A stanser veksten og det opptrer en forhorning av slimhinnene som bl.a. fører til øyesykdommen xerofthalmi (betennelse i øyets hornhinne.) Det opptrer forstyrrelser i nervesystemet, fruktbarheten nedsettes og organismen blir også lettere mottakelig for infeksjonssykdommer. Menneskets miniumsbehov for vitamin A er ca. 0,2 mg. / pr. dag. Det optimale behov er ca. 3-5 mg. karotin pr. dag.

Vitamin D.

D vitaminet er også blitt kalt det antirakitiske vitamin, da mangel på dette fremkaller rakit (engelsk syke). Mellanby oppdaget denne vitaminfaktor i levertran (1918). Det er først i de senere år det er lyktes å isolere og renfremstille dette vitamin som etter de siste undersøkelser har vist seg å være et vitaminkompleks. D vitaminene viser seg å være sterinderivater. Sterinene er cykliske, hydroaromatiske alkoholer som finnes i animalske og vegetabiliske fettstoffer. Likesom vitamin A finnes det i fettets

uforsåpbare del. Cholesterol (cholesterin) forekommer således bl.a. i melk og ergosterol (ergosterin) i laverestående planter, spesielt gjær og muggsopp. Enkelte av disse sterolene (sterinene) viser seg å være provitaminer for D-vitaminene, idet de omdannes til aktivt vitamin ved bestråling med ultraviolet lys. Dette er en fotokjemisk prosess hvorved det skjer en indre omdannelse av sterolmolekylet. I organismen foregår denne prosessen i huden under påvirkning av sollyset. Ved bestråling av ergosterol dannes således et antirakitisk stoff som er blitt kalt kalci-ferol eller D₂. Ergosterol finnes bl.a. som forurensning i cholesterol og finnes derfor også i melk. D₃ er hittil det eneste D-vitaminet som er funnet i naturen. Det forekommer hovedsaklig i fiskelevertran og i små mengder i annet animalsk fett, f.eks. smør. Provitaminet for D₃ er 7-dehydrokolesterol.





Alle provitaminene for vitamin D har ringene A, B, C og D, og ringene har alltid den samme kjemiske konstitusjon. Ved den minste forandring i ringsystemet går egenskapen som provitamin tapt. Særlig viktig synes OH-gruppen og de 2 konjugerte dobbeltbindingene å være. Små forandringer i den alifatiske sidekjeden skader ikke stoffets egenskap som provitamin. De forskjellige provitaminene skiller seg da også fra hverandre ved en forskjellig oppbygning av sidekjeden. En kan også nevne at de fysiologisk viktige seksualhormonene er sterolderivater. De har samme ringsystem og med hensyn til kjemisk konstitusjon er de meget lik vitamin D.

I ren tilstand og ved vanlig temp. er D-vitaminene fargeløse stoffer som danner nålformede krystaller. De er oppløselige i fett og fettopløsningsmidler, men uoppløselige i vann.

D₃ forekommer som før nevnt i melk og smør. Melkens innhold av D-vitaminer er avhengig av årstiden og av føret. Dette mener en skyldes sollysets virkning på dyra. Provitaminene finnes i den dyriske organisme, og hverken mennesker eller dyr behøver å få hele sitt D-vitaminbehov

dekket med føden, men kan få dette vitamin ved sollysets innvirkning på huden. Om vinteren kan melkens innhold av D-vitamin holdes oppe ved tilskudd av D-rike formidler som bestrålt gjær og kakaoakaller. Melkens innhold av D-vitamin kan også forøkes ved bestråling med ultrafiolette stråler. Det er meget brukt i Amerika, men bestrålt melk har lett for å få talget smak, da ultrafiolette lys katalyserer oksydasjonen av de umettete glyserider i melkefettet.

D-vitaminet er relativt resistent mot varme og luftsurstoff. Det skades ikke ved pasteurisering, koking eller sterilisering. Først etter 4 timers oppvarming til 180°C: skades vitaminet.

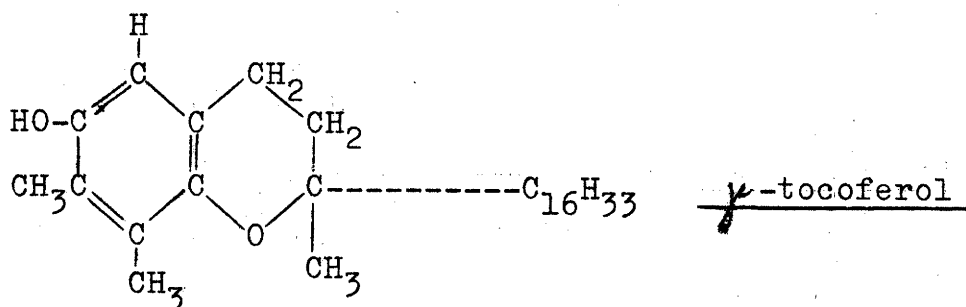
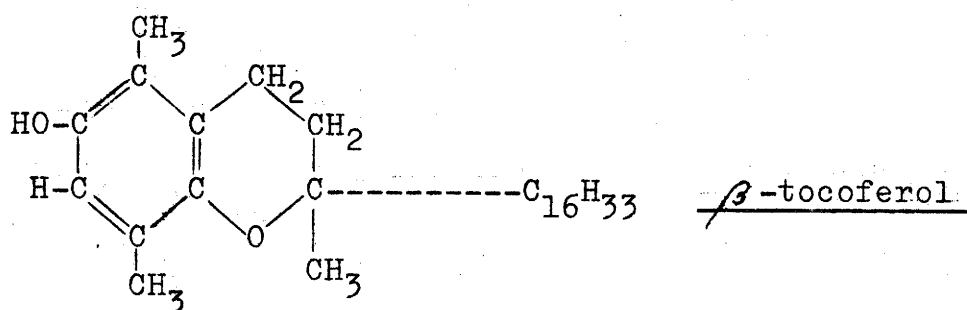
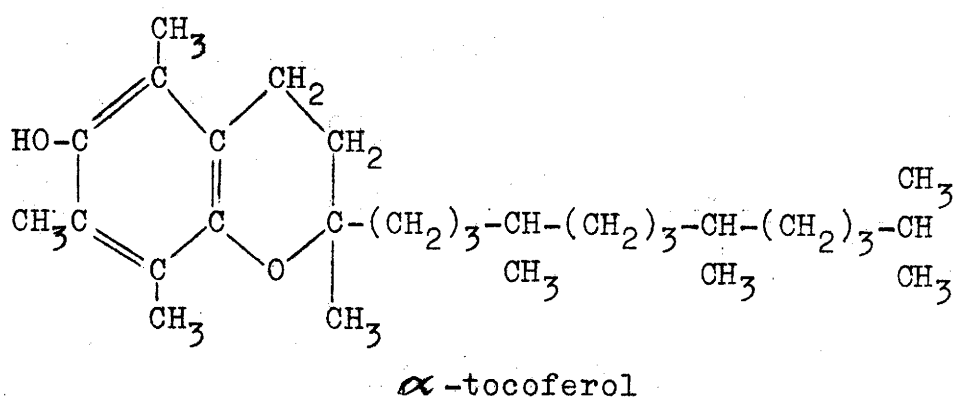
D-vitaminet regulerer mineralomsetningen i organismen, spesielt Ca-fosforomsetningen. Behovet er størst for unge voksende individer. Minimumsbehovet for mennesker oppgis til 0,002 - 0,003 mg. /dag. Den optimale dose oppgis til 0,01 mg. /dag. Enkelte mener at for stor tilførsel av vitamin D er skadelig og fører til kalkavleiringer i forskjellige organer som hjertes, nyrer osv. De senere undersøkelser tyder på at den nevnte oppfatning har vært litt forhastet.

Helmelk inneholder fra 0,0005 - 0,004 mg./l. og smør inneholder fra 0,01 til 0,1 mg. / kg.

Vitamin E (Tocoferol).

E-vitaminet er blitt kalt antisterilitetsvitaminet eller fruktbarhetsvitaminet. Det er nødvendig for normal kjønnsdrift både hos handyr og hundyr. Lengre tids mangel på vitamin E fører hos handyr til fullstendig sterilitet som ikke kan helbredes ved tilskudd av E-vitamin. Hos hundret viser E-mangel seg ved at fostrene dør og resorberes (såkalt intra-uterin resorbsjon). Denne sterilitet kan helbredes ved tilskudd av E-vitamin. E-vitaminet er et av de mest alminnelige utbredte vitaminer i naturen. Det finnes såvel i animalske som vegetabiliske materialer men som regel i små mengder. Det har derfor vært meget vanskelig å isolere dette vitamin. E-vitaminet forekommer i grønsaker, korn (kimen) og mølleavfall, høy og i små mengder i helmelk. Hvetekim er spesielt rik på

E-vitamin. Det naturlige forekommende E-vitamin viser seg å være et vitaminkompleks. Hittil er fra naturstoffer isolert tre fysiologiske virksomme forbindelser, nemlig α -tocoferol ($C_{29}H_{50}O_2$), β - og γ -tocoferol ($C_{28}H_{48}O_2$). β - og γ -tocoferol er isomere og inneholder en CH_3 -gruppe mindre enn α -tocoferol.



I naturen forekommer disse tre i blanding og denne tocoferolblanding betegnes da som vitamin E. Vitamin E er en orangegul olje som stivner ved $0^\circ C$. Det er et typisk fettoppløselig vitamin. Fullstendig uoppløselig i vann. Vitaminet er meget varmebestandig og lite ømfintlig for luftsurstoff. Det kan varmes opp til $200^\circ C$ uten nevneverdig skade selv om det er lufttilgang. I finfordelt tilstand (kolloid løsning) er det

imidlertid mere ømfintlig for luftsurstoff. Sterkere oksydasjonsmidler ødelegger hurtig vitaminet. Likeledes peroksydholdige fettstoffer (talget fett).

Menneskets behov for E-vitamin er ikke nærmere kjent. Men da vitaminet er alminnelig utbredt, meget stabilt, og organismen har evne til å avleire dette vitamin, kan en gå ut fra at det ikke oppstår noe mangel på E-vitamin under normale ernæringsforhold. En må imidlertid være oppmerksom på at behovet er betraktelig høyere ved graviditet.

Helmelkens innhold av E-vitamin er avhengig av foret, og ødelegges ikke ved pasteurisering eller sterilisering. Følgende tabell gir en oversikt over forekomsten av vitamin E (etter Hans Vogel).

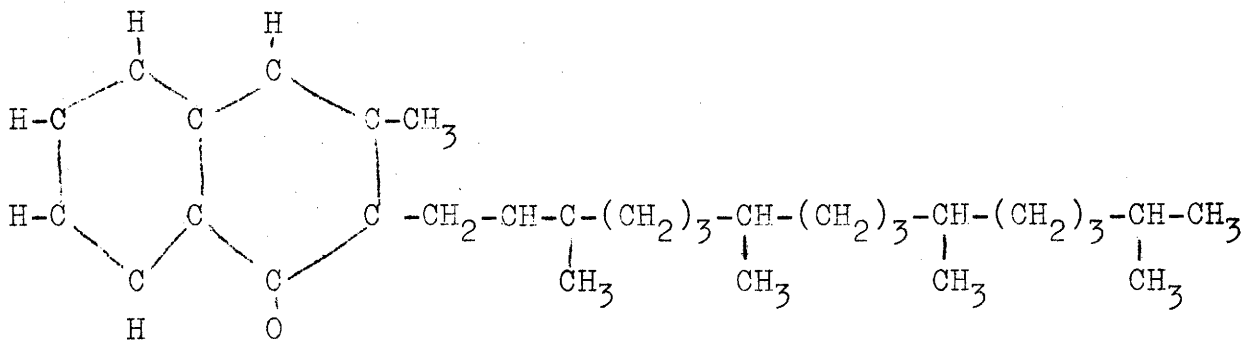
Relativ E aktivitet = $\frac{\text{innhold}}{100}$
sterilitetsbeskyttende minstedosis i gr.

| | Relativ E aktivitet |
|--|---------------------|
| Grønnsaker, frisk salat | 40 |
| Bananer | 50 |
| Hvetekim tørret | 400 |
| Fett fra hvetekim | 1.400 |
| Fett fra tørrete grønnsaker (eterekstr.) | 3.000 |
| Gjær | 0-20 |
| Bomullsfrø | 100 |
| Palmeolje | 50-100 |
| Linolje | 50-100 |
| Lever (storfe) | 10 |
| Kjøtt (storfe) | 20 |
| Pankreas | 25 |
| Svinefett | 20 |
| Eggeplommer | 17 |
| Plasenta | 25-100 |
| Hypofyse-forlapp | 25-100 |
| Melk | 0-5 |

Vitamin K. (antihæmorrhagiske)

Vitamin K er et fettopløselig vitamin. Det finnes frem for alt i svineblæren, spinat og tomater. Kornartene er derimot meget fattig på vitamin K. Hvorvidt dette vitamin forekommer i melk skal være usagt. En skal derfor bare kort nevne dette vitaminets viktigste egenskaper. Vitamin K viser seg å være et nafto-kinon derivat.

Vitamin K:



Vitamin K₁

Vitamin K₁ er en gul viskøs olje som er ømfintlig for luftsurstoff og alkalier. Lys ødelegger vitaminet meget hurtig. I naturen forekommer enu et K-vitamin som er i slekt med K₁. Dette blir betegnet som K₂.

K₁ vitaminets kjemiske konstitusjon er ikke særlig spesifikk når det gjelder den fysiologiske virkning. Kunstig er det fremstilt en rekke kinon-derivater som har K-virkning.

Vitamin K er bare nødvendig for høns, gjess og ender. Ved mangel på vitamin K har blodet en nedsatt koagulasjons-evne. Det opptrer blødninger, mest alminnelig under huden, eller intramuskulært på brystet, halsen, vingene og føttene. Sjeldnere i bukhulen og brysthulen. Pattedyrene trenger ikke å få dette vitamin tilført med næringen da det normalt syntetiseres av bakteriene i magetarmkanalene. Vitaminet resorberes fra bakteriesellene når bakteriene dør. Spesielt har coli-bakteriene stor evne til å syntetisere vitamin K og inneholder store mengder av dette vitamin. Ved normal bakterievirksomhet i magetarmkanalene er det altså ikke nødvendig at menneskene får tilført vitamin K med næringen.

Oppstår av en eller annen grunn forstyrrelser i denne bakterievirksomhet kan det oppstå K-avitaminoser hos menneskene og forøvrig alle pattedyr. Vitamin K har i den siste tid fått utstrakt anvendelse i medisin ved sykdommer som er karakteristisk ved tilbøyeligheter til blødning.

Etterfølgende tabell (etter Dam.Z.f. Vitaminforschung) gir en oversikt over forekomster av vitamin K

| <u>Forekomst.</u> | <u>Enheter vitamin K/g tørrsubstans.</u> |
|-------------------|--|
| Luserne | 200-400 |
| Hvit-kål | 400 |
| Spinat | 500 |
| Blomkål | 400 |
| Brenn-nesler | 400 |
| Gress | 200 |
| Jordbær | 15 |
| Tomater | 50 |
| Sojabønner | 25 |
| Erter | 15 |
| Havre | 8 |
| Hvete | 3 |
| Hvete-kli | 8 |
| Hvete-spire | 3 |
| Gulrot | 10 |
| Svinelever | 50 |
| Poteter | 8 |
| Torskelever | 10 |
| Lever (hund) | 67 |

1 mg. vitamin K tilsvarer ca. 63 enheter. Mennesket må daglig ha tilført ca. 2 mg. vitamin K for å hindre K-mangelsymptoner. Dette behov dekkes normalt rikelig ved hjelp av bakterievirksomheten.

B. Vannopløselige vitaminer.

1. Vitamin C (l-askorbinsyre)

Vitamin C er også kalt det antiskorbutiske vitamin, da sykdommen skjorbuk eller skorbut oppstår ved mangel på dette vitamin. Denne sykdom var tidligere hyppig blant sjøfolk,

polarfarere og andre som i lengre tid var henvist til å leve på konserver. Folkeerfaringen og læger visste at denne sykdommen kunne helbredes med frukt og friske grønnsaker, men det var de norske forskere Holst og Frølich (1907-12) som først klarla årsaken til denne sykdom. Sykdommen ytrår seg ved blødning bl.a. i tannkjøttet og under huden. Tennene løsner, knoklene blir skjøre og det kan opstå spontane benbrudd. Motstandskraften mot infeksjonssykdommer er også sterkt nedsatt. Ved for liten tilførsel av C-vitamin blir mangelsymptonene mindre utpreget, og slik en hypovitaminotisk tilstand skal ofte forekomme hos mennesker.

Menneskenes behov for C-vitaminet er ganske stort. Den daglige minstemengde for voksne er ca. 50 mg. kryst. askorbinsyre og for spebarn minst 5 mg. Da organismen har liten evne til å avleire dette vitamin, er det nødvendig å sørge for en stadig tilførsel.

De fleste dyr er imidlertid i stand til å syntetisere dette vitamin. Disse blir derfor uavhengig av C-vitamin-tilførselen i næringen. Hos disse dyr blir det derfor å betrakt som et hormon. Hittil er det påvist at bare mennesker, aper og marsvin trenger C-vitamin tilført med næringen.

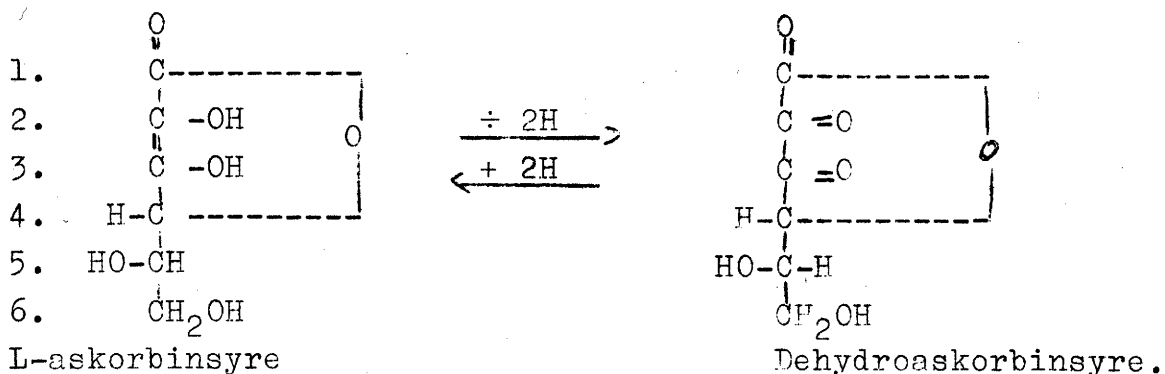
C-vitaminet er overordentlig vidt utbredt i naturen og forekommer i betydelig høyere konsentrasjoner enn de øvrige vitaminer. Det forekommer såvel i animalske som vegetabiliske stoffer. C-vitamin finnes i alle grønne planter. Planter som mangler klorofyll, inneholder så og si ikke vitamin C. Rike vegetabiliske C-kilder er grønnsaker, frukt og bær. I den dyriske organisme viser frem for alt de indresekretoriske kjertler høyt C-vitamininnhold. De beste kilder er binytter, corpus luteum, mildt og hypofysen.

Den etterfølgende tabell (etter Vogel: Chemi und Technik der Vitamine) gir en oversikt over forekomst av vitamin C.

| Forekomst | Mg/kg. | Forekomst | mg./kg. |
|--------------------------|---------|-------------------------|-----------|
| <u>Planter.</u> Citroner | 500 | <u>Dyriske organer.</u> | |
| Citroner | 500 | Binyremarg | 1000 |
| Citronsaft | 500-800 | Binyrebark (storfe) | 1800 |
| Appelsiner | 300-900 | Binyrer (rotter) | 4500 |
| Appelsinskall | 200-500 | Corpus luteum | 1400-2300 |
| Mandariner | 250 | Hypofyse forlapp | 1500 |
| Grape frukt | 500 | Hypofyse baklapp | 1000 |

| Forekomst | mg./kg. | Fofekost | mg./kg. |
|-----------------|---------|-------------------------|---------|
| <u>Planter.</u> | | <u>Dyriske organer.</u> | |
| Epler | 40 | Milt | 400 |
| Pærer | 40 | Hjerne | 100-400 |
| Bananer | 50-100 | Ovarier | 100-400 |
| Annanassaft | 200 | Testikler | 100-400 |
| Tomater | 50 | Folikelvæske | 200 |
| Agurk | 40-80 | Pankreas | 170-270 |
| Rognebær | 200 | Muskler | 100 |
| Poteter | 100-150 | Lever | 80-170 |
| Kål | 250-500 | Urin | 18-40 |
| Erter | 500 | Galle (svin) | 700 |
| Furunåler | 250 | Kvinnemelk | 40-70 |
| Grannåler | 800 | Kumelk | 10-20 |
| Kålrot | 250-300 | | |
| Gulrot | 20-50 | | |

Med h^{er}syn til kj^{em}isk konstitusjon er C-vitaminet en forholdsvis enkel org^anisk syre. Den er blitt kalt askorbinsyre. Denne er kj^{em}isk nær beslektet med de enkle sukkerarter, heksoser og pentoser og med utgangspunkt i enkelte av disse (L-sorbose-, L-xylose) har en funnet fram til syntesen som er gjennomførbar i teknisk målestokk. C-vitaminet er derfor nu for det meste fremstilt kunstig. L-askorbinsyre har bruttoformelen $\underline{C_6H_8O_6}$



L-askorbinsyre krystalliserer i mikroskopiske nåler, smeltepunkt $+190^{\circ}C$. Den er lett oppløselig i kaldt vann, uoppløselig i fett. C-vitaminet er en lite holdbar forbindelse

som ødelegges lett både av varme og oksydasjonsmidler. Ren krystallinsk askorbinsyre skades ikke av surstoff. Den er også temmelig bestandig i sure oppløsninger. Den gunstigste pH = 5-6. I nøytralt eller alkalisk miljø er askorbinsyren svært lite bestandig. I slike oppløsninger oksyderes askorbinsyren hurtig, oppvarming fremmer i høy grad skadevirkningen. Askorbinsyre oksyderes til dehydroaskorbinsyre. Denne prosess er reversibel. Dehydroaskorbinsyren omdannes i organismen igjen til askorbinsyre som er det fysiologiske virksomme stoff. I nøytralt eller alkalisk miljø går imidlertid oksydasjonen videre og fører til en spalting av askorbinsyremolekylet, og denne prosess er ikke reversibel.

Tunge metalljoner katalyserer oksydasjonsprosessen og fremmer i høy grad ødeleggelsen.

Spesielt har Cu-joner kraftig virkning. Enkelte enzymer (oksydaser) kan også oksydere, og dermed ødelegge C-vitaminet i naturlige næringsmidler. En kort og intens oppvarming til over 80° C er tilstrekkelig til å ødelegge enzymene og vil derfor i mange tilfelle være gunstig av hensyn til C-vitaminets holdbarhet. En lengre tids oppvarming til lavere temp. er bare til skade da dette fremmer enzymenes virkning.

C-vitaminet er lite resistent overfor varme. En oppvarming til 100° C ødelegger det rene krystalliserte vitamin selv uten lufttilgang. I surt miljø med minimal lufttilgang skades ikke vitaminet ved kort oppvarming til 100° C. Askorbinsyre er et meget kraftig reduksjonsmiddel. I den levende organisme er det få forbindelser som kommer opp mot C-vitaminet i så henseende. Fargestoffer reduseres og overføres til de tilsvarende leukoforbindelser. Metylenblått blir således avfarget av C-vitaminet.

L-askorbinsyre er hittil det eneste naturlig forekommende beskyttelsesmiddel mot skjorbuk. Den forekommer både som fri L-askorbinsyre og som dehydro-askorbinsyre, men også bundet til andre stoffer som askorbigen. Alle former virker som vitamin. Dessuten er det syntetisk fremstilt en rekke forbindelser av typen L-askorbinsyre som er mere eller mindre fysiologisk virksomme.

Selve reaksjonsmekanismen ved L-askorbinsyrens virkning i organismen er ikke med sikkerhet kjent. Men det er sikkert av størst betydning for C-vitaminets fysiologiske virkning at det er reversible og okyderbart. Det oksyderes til dehydro-askorbinsyre ved å avgi 2 H-atomer (vannstoffdonater). Dehydroaskorbinsyren reduseres så igjen til askorbinsyre ved å ta opp 2H-atomer vannstoffakseptor). C-vitaminet virker dermed som katalysator ved oksydasjonprosessene i organismen (vannstoffoverfører). C-vitaminet er også i stand til å erstatte enkelte enzymer, f.eks. melkens aldehydreduktase (Schardingers enzym). Bunnet til et spesifikt eggehvitestoff skal askorbinsyren virke som esterase.

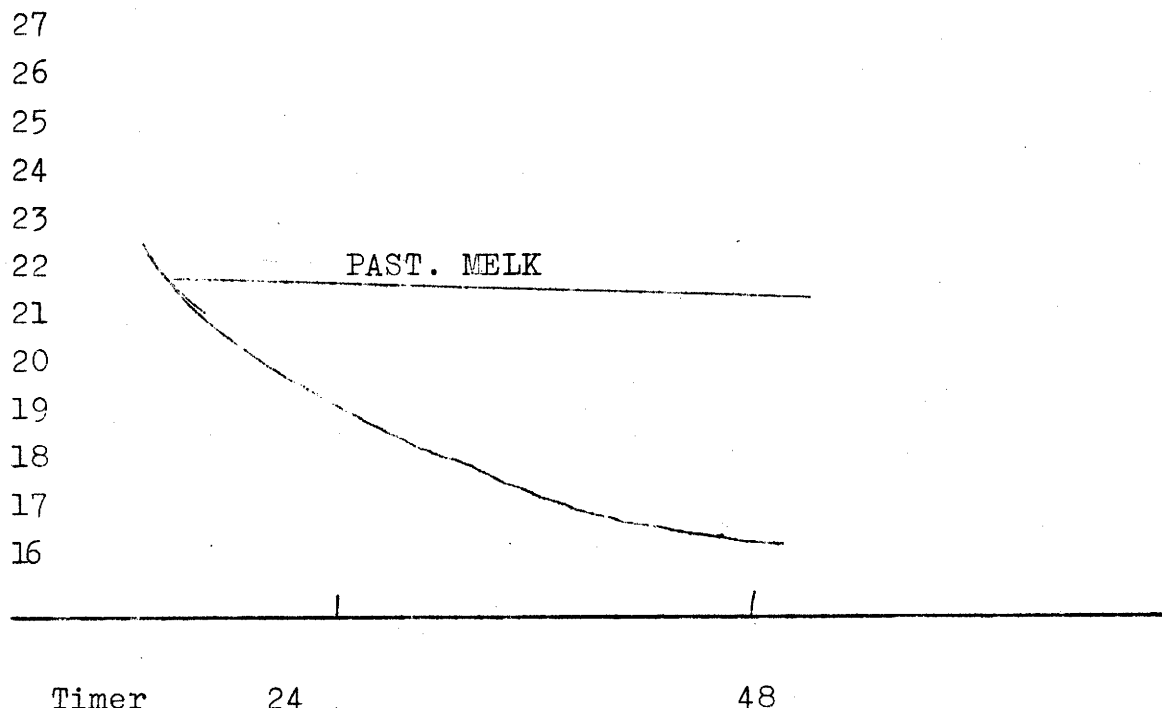
Når det gjelder sammenhengen mellom kjemisk konstitusjon og biologisk virkning, viser det seg at gruperingen 1 - 4 er helt nødvendig for vitaminets virkning. Denne gruppering må ikke undergå noen forandring. Likeledes må den hydrosydholdige sidekjede være tilstede (C-atom 5 og 6). OH-gruppen ved C-atom nr. 5 er ikke ubetinget nødvendig men mangler den blir de fysiologiske virkning betydelig nedsatt. L-konfigurering ved C-atom 5 er ikke nødvendig, men gunstig for optimal virkning. Det samme gjelder OH-gruppen ved C-atom nr. 6. I nymelket melk foreligger C-vitaminet som fri L-askorbinsyre. Den vil imidlertid etterhvert for en del omdannes (oksyderes) og overføres til dehydroaskorbinsyre. I salgs melk vil derfor C-vitaminet foreligge både som askorbinsyre og dehydroaskorbinsyre. Da C-vitaminet er vannoppløselig finnes det både i skummet melk og i helmelk. Melkens reaksjon -pH: 6,7 - er ugunstig for C-vitaminets holdbarhet. Oksydasjonsprosessen har derfor lett for å gå videre hvorved dehydroaskorbinsyremolekylet spaltes og det dannes spaltningsprodukter som er biologisk inaktive. Denne ødeleggelsen fremmes av lys, varme, enzymer og tunge metallejoner. I surmelk er C-vitaminet mere stabilt. Salgs melkens innhold av C-vitaminer vil derfor som en forstår være sterkt avhengig av melkens behandling i meieriet og kan komme til å vise ganske store variasjoner. Hermetikklaboratoriet i Stavanger (Mathiesen) har gjennom et helt år foretatt undersøkelser over C-vitamininnholdet i melk som ble levert til skolefrokosten i Stavanger. Melkeprøvene ble tatt ut i

det øyeblikk frokosten ble servert. Bestemmelsen av vitamininnholdet ble foretatt umiddelbart etterpå. Melken var kveldsmelk som var past. til 71°C , og øyeblikkelig kjølt til 2°C . Om morgenen ble den sakte varmet opp til $25 - 30^{\circ}\text{C}$. Mathiesen bestemte både mengden av fri askorbinsyre og summen av askorbinsyre og dehydroaskorbinsyre. (Den totale mengde biologisk aktiv syre). Han fant store daglige variasjoner i melkens C-vitamininnhold og kunne konstatere noe lavere vitamininnhold i mandagsmelk som var 12 timer eldre ved bestemmelsen. Derimot ble det ikke funnet noen regelmessige variasjoner i melkens C-vitamininnhold. Dette var jo også rimelig da kyrne er istand til å bygge opp dette vitamin i organismen og derfor er uavhengig av forets C-vitamininnhold. Mathiesen fant den totale mengde biologisk aktiv syre i melk (askorbinsyre + dehydroaskorbinsyre) lå mellom $17,2 - 25,0$ mg. askorbinsyre/l.

Når det gjelder pasteuriseringens innflytelse på melkens C-vitamininnhold, viser det seg at dette ikke reduseres nevneverdig ved lavpasteurisering utført i moderne pasteuriseringsapparater, når melken etterpå avkjøles hurtig. Det viser seg også at C-vitamininnholdet i past. melk holder seg godt under lagring om den holdes godt avkjølt. Står den derimot ved $20 - 25^{\circ}$ synker C-vitamininnholdet betydelig allerede etter få timers oppbevaring. Det foreligger noen svenske undersøkelser over C-vitamininnholdet i past. og upasteurisert melk. (Hugo Fredholm ved Landbrukskemiska Kontrollstation, Kristianstad) Noen resultater fra disse undersøkelser er referert i tabellen nedenfor. Melken ble past. på A.P.V. plateapparat 3 timer etter melkingen. C-vitamininnholdet er angitt som mg. askorbinsyre + dehydroaskorbinsyre. Tidene er regnet fra melkingen. Melken ble oppbevart ved romtemperatur.

| Tid i timer etter melking. | C-vitamininnh. gj.snitt past.melk. | upast. melk |
|-------------------------------|---------------------------------------|-------------|
| 6 | 22,0 | 22,5 |
| 12 | 21,8 | 20,5 |
| 30 | 21,5 | 17,5 |

| Tid i timer etter melking | C-vitamininnh. gj.snitt past.melk | upast.melk. |
|------------------------------|--------------------------------------|-------------|
| 36 | 21,3 | |
| 54 | 20,5 | 16,5 |
| 60 | 20,2 | 16,2 |



Forsøket viser at C-vitamininnholdet ødelegges langt hurtigere i upast. melk enn i pasteurisert. Dette skyldes at den rå melken inneholder enzymer som katalyserer oksydasjon av C-vitaminet og at disse blir ødelagt ved pasteuriseringen. Forsøket viste videre at C-vitamininnholdet i past. melk varierte lite og holdt seg mellom 19-23 mg./l. C-vitamininnholdet i upast. melk hadde langt større variasjoner. Momentanpasteuriseringen og langtids-past. reduserer melkens C-vitamininnhold sterkere enn lavpast.

Langtidspast. skader mere enn momentanpast. Sollys og diffust dagslys ødelegger C-vitaminet hurtig, spesielt ved litt høyere temperatur. Ved oppbevaring av melk på flasker av klart glass er tapet av C-vitamin større enn om den oppbevares på flasker av rødt, brunt eller grønt glass. Inneholder melken spor av tunge metalljoner, spesielt kobber, ødelegges C-vitaminet meget hurtig. Det gjelder

derfor at de apparater og beholdere som melken kommer i berøring med er godt fortinnet.

Da askorbinsyren er et godt og kraftig redusjonsmiddel beskytter det melkefettet mot oksydasjon.

En skal være merksam på at i de nordiske land er melk, ved siden av poteter, vår viktigste C-vitaminkilde, spesielt i vinterhalvåret da det er lite tilgang på frukt og friske grønnsaker. Ved behandlingen av konsummelken i meieriet må en derfor legge stor vekt på å nytte en slik fremgangsmåte at salgsmelkens C-vitamininnhold kan holdes opp.

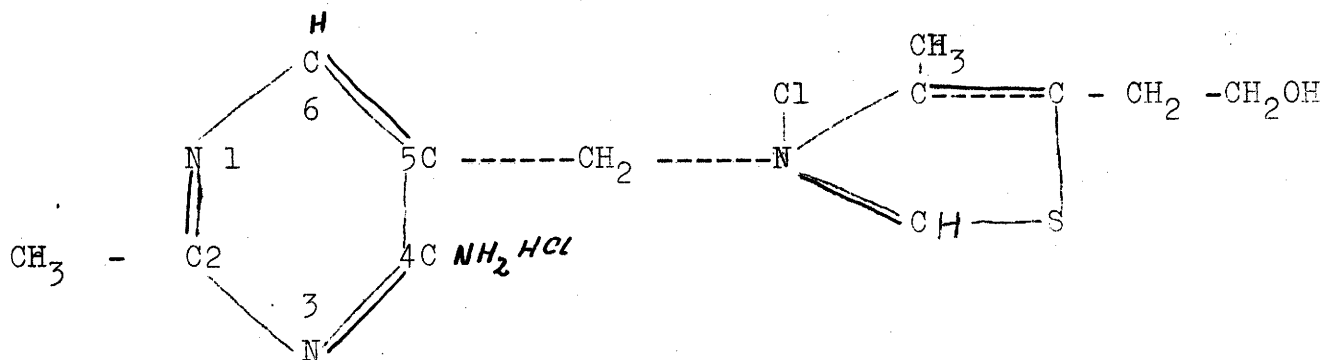
Vitamin B₁ (aneurin, thiamin).

De B-vitaminene en hittil kjenner (B₁- B₇) er helt forskjellige både i kjemisk sammensetning og fysiologisk virkning. I kjemisk og fysiologisk henseende blir derfor B-vitaminkomplekset nokså uensartet og betegnelsen Vitamin B₁ som ledd i en spesiell gruppe B-vitaminer er forsåvidt uheldig.

I naturen forekommer disse vitaminer nesten alltid sammen. Dette skulle tyde på at det består en viss sammenheng mellom de enkelte B-vitaminer. Dette viser seg å være helt uundværlig for mennesker, mens de som bare er nødvendig for bestemte dyrearter er mindre utforsket.

Vitamin B₁ eller aneurin er således et av de best kjente B-vitaminer . Vitamin B₁ er det første vitamin som ble oppdaget. (Eijkmann 1897). Det ble isolert og fremstilt i ren tilstand i 1926 (Donath og Jansen). Vitaminets kjemiske kostitusjon ble klarlagt i 1935. (Windaus, R. Williams m.fl.), og den første totalsyntese ble gjennomført i 1936 (Williams, Westphal og Andersag.)

B₁- vitaminmolekylet inneholder en pyrimidinring og en tiazolring. Bruttoformelen er C₁₂H₁₆ON₄S.



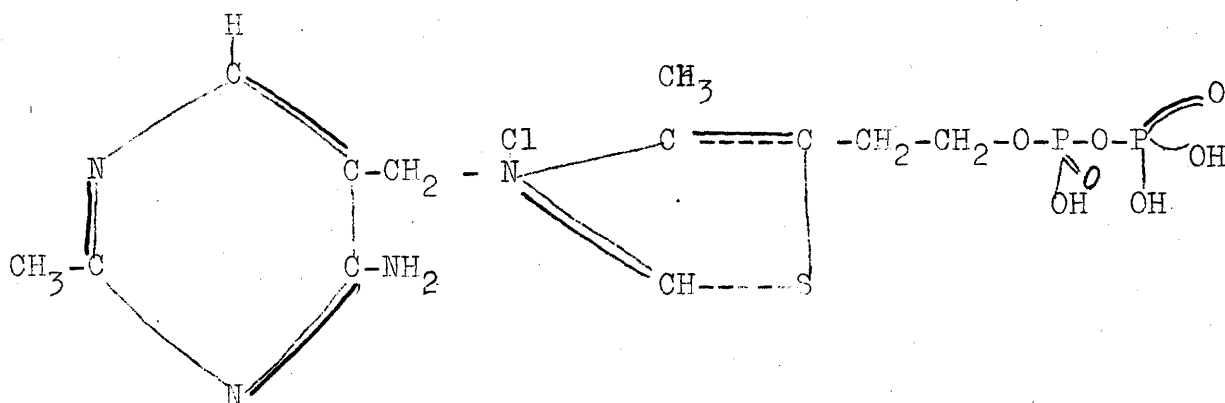
Pyrimidinring

Tiazolring

Vitamin B₁ (C₁₂H₁₈ON₄SCL₂) aneurinklorhydrat.

Rent vitamin B₁ krystalliserer godt og krystallene smelter ved 221 ° C. Vitaminet inneholder en aminogruppe og et kvartert N (aminatom). Disse kan danne salter med syrer og det fri vitamin er derfor 2-verdig. Vitaminets isoelektriske punkt ligger ved pH - 9,2. Vitaminets holdbarhet i oppløsning er avhengig av miljøets vannstoffjoneconc. I nøytralt miljø blir vitaminet hurtig ødelagt ved koking. Enda hurtigere skjer ødeleggelsen i alkalisk miljø og ved lufttilgang. Vitaminet er mest holdbart i surt miljø, optimal pH - 3,5. Ved denne vannstoffjoneconc. kan vitaminet oppvarmes til 120°C uten å skades. Vitaminet oksyderes lett, spesielt i alkalisk miljø. Sterke oksydasjonsmidler ødelegger det derfor fullstendig. Påvirkes vitaminet av sterke mineralsyfer avspaltes ammoniakk og det dannes innaktive spaltingsprodukter. Vitamin B₁ har betydning for kullhydratstoffskiftet. Dette viser bl.a. ved at behovet for vitamin B₁ stiger når kullhydratmengden i næringen økes. Ved stor tilførsel av kullhydrater og mangel på vitamin B₁ oppstår den karakteristiske mangelsykdom Beri-beri. Denne ytrer seg ved muskelsvakhet, ledde smerter, nervetrådene degenererer og det oppstår ndrøse forstyrrelser. Tilslutt opptrer vannansamlinger på forskjellige steder i organismen bl.a. i hjertet. Ved mangel på vitamin B₁ er organismen ikke i stand til å omsette kullhydratene fullstendig. Det viser seg ved at leverens

innhold av glykogen øker og i hjernen opphopes pyrodruesyre som er et intermediært produkt ved kullhydrat-
toksydasjonen. En mener at det er dette som er årsakene til de nervøse forstyrrelser som oppstår ved mangel på B₁. Pyrodruesyren nedbrytes i organismen til acetaldehyd og CO₂. Denne spalting (dekarboksylering) skjer ved hjelp av et enzym, som spalter ketonsyrer i acetaldehyd og CO₂ (karboksylase.) Dette enzym består av en bærer, som er et ukjent eggehvitestoff og et ko-enzym (virkningsgruppe eller prostetisk gruppe) - cokarboksylase. Denne cokarboksylase er blitt fremstilt av gjær (Lohmann og Schuster 1937), og viser seg å være identisk med B₁-vitaminets pyrofosforsyreester. Bruttoformel: $\underline{C_{12}H_{19}O_7N_4SP_2Cl}$



Cokarboksylase.

Ved hjelp av enzymer har det lyktes å syntetisere dette ko-enzym fra aneurin og fosfat (Lohmann og Schuster 1937). I forsøk med duer har karboksylase vist seg å være nesten dobbelt så virksomt som det rene vitamin B₁. Vitamin B₁ er altså forstadiet til enzymet karboksylase idet vitaminets pyrofosforsyreester utgjør karboksylasenes virkningsgruppe. Det er ennå ikke bragt på det rene om det bare er i form av karboksylase vitamin B₁ er fysiologisk virksomt eller om vitaminet også i seg selv har biologiske oppgaver. Vitamin B₁ er nødvendig for alle mennesker og nesten for alle dyr. Unge individer har større behov for dette vitamin enn voksne. Drøvtyggerer trenger ikke dette vitamin tilført i næringen. Hos disse dyr dannes B₁ vitamin i tilstrekkelig mengde ved bakterievirksomheten i fordøyelseskanalen. Mennesker trenger fra minimum 0,5 mg. til maks

1 - 2 mg. kryst. vitamin B₁ pr. dag. Spesielt stort behov har spebarn og barn i vekst. Behovet stiger med økende kaloritilførsel.

Vitamin B₁ er vidt utbredt i naturen, men forekommer for det meste bære i små mengder. Det finnes alltid sammen med de øvrige av B-gruppens vitaminer. Rike B₁ kilder er hvetespirer, rugspirer, byggspirer, gjær, risskaller, lever, friske grønnsaker. I mindre mengder finnes det i kjøtt, melk, fisk og poteter. Følgende tabell gir en oversikt over B₁-vitamininnholdet i de viktigste næringsemner. (Etter H. Vogel)

| Forekomst. | mg/kg. | |
|--------------------------|-----------|--|
| Tørret ølgjær | 80 | |
| " brennerigjær | 25 | <u>1 I.E -3,3 y kryst.</u> <u>Vitamin B₁</u> |
| " tresukkerkjær | 10 | |
| Gjærekstrakt | 100 | |
| Hvetespirer | 6 | |
| Hvetekorn | 1,5 | |
| Hvetemel, utmalings % 94 | 1,2 | |
| " " 75 | 0,4 | |
| " " 60 | 0,2 | |
| Rugspirer | 3,0 | |
| Rugkorn | 1,0 | |
| Hvetekli | 1,6 | |
| Havremel | 3,0 | |
| Byggspirer | 12,0 | |
| Maisspirer | 4,0 | |
| Riskli | 6,0 | |
| Risspirer | 12,0 | |
| Nøtter | 1,0 | |
| Erter | 1,0 | |
| Bønner | 1,6 | |
| Poteter | 0,5 | |
| Tomater | 0,5 | |
| Grønnsaker | 0,4 | |
| Frukt | 0,5 - 1,0 | |
| Eggehvite | 0,4 - 0,5 | |
| Kumelk | 1,4 | |
| Kvinnemelk | 0,3 | |

| Forekomst. | mg/kg. |
|----------------|-----------|
| Kjøtt | 0,1 |
| Fisk | 0,5 - 3,0 |
| Lever (storfe) | 3,0 |
| Hjerne | 1,2 - 5,0 |

Melkens innhold av B₁- vitamin er uavhengig av foret og årstidene. Da vitaminet er vannoppløselig blir det tilbake i skummet melk og myse. Vannstoffjonekonc. i frisk melk er ikke den gunstigste når det gjelder B₁- vitaminets holdbarhet. En må derfor gå ut fra at B₁ innhold senkes betydelig når melken kokes eller steriliseres. Det oppgis at vanlig pasteurisering ikke skal skade B₁- vitaminet i melk. B₁-vitaminet skulle være mere stabilt i sur melk. Melken oppgis å inneholde fra 0,2 - 0,7 mg./ l. Minstebehovet for vitamin B₁ skulle altså være dekket når en drakk ca. 1 l. melk pr. dag.

Kvinnemelk kan ofte mangle et hvert spor av vitamin B₁ og dette er selvsagt av den største betydning når det gjelder spebarnets vitamintilførsel. Utpregete vitamin B₁ manglesykdommer opptrer ikke her til lands. Mindre utpregete symptomer, dårlig matlyst, vekttap, og symptomer av nervøs karakter som skyldes for liten tilførsel av vitamin B₁, skal forekomme forholdsvis ofte. (Hypovitaminose).

Vitamin B₂ (lactoflavin eller riboflavin)

Vitamin B₂ er et tilvekstvitamin og er nødvendig for den normale utvikling av unge voksende pattedyr. Vitamin B₂ viser seg å være identisk med det gulgrønne fluorescerende fargestoffet i myse, lactoflavin og ble også første gang fremstilt fra myse. Vitamin B₂ er vidt utbredt i naturen. Det forekommer ~~mer~~ både i animalske og vegetabiliske produkter. De høyerestående dyr er ikke i stand til å bygge opp dette vitamin. Forekomst av vitamin B₂ i næringsmidler som stammer fra disse dyr er derfor avhengig av dyrets foring.

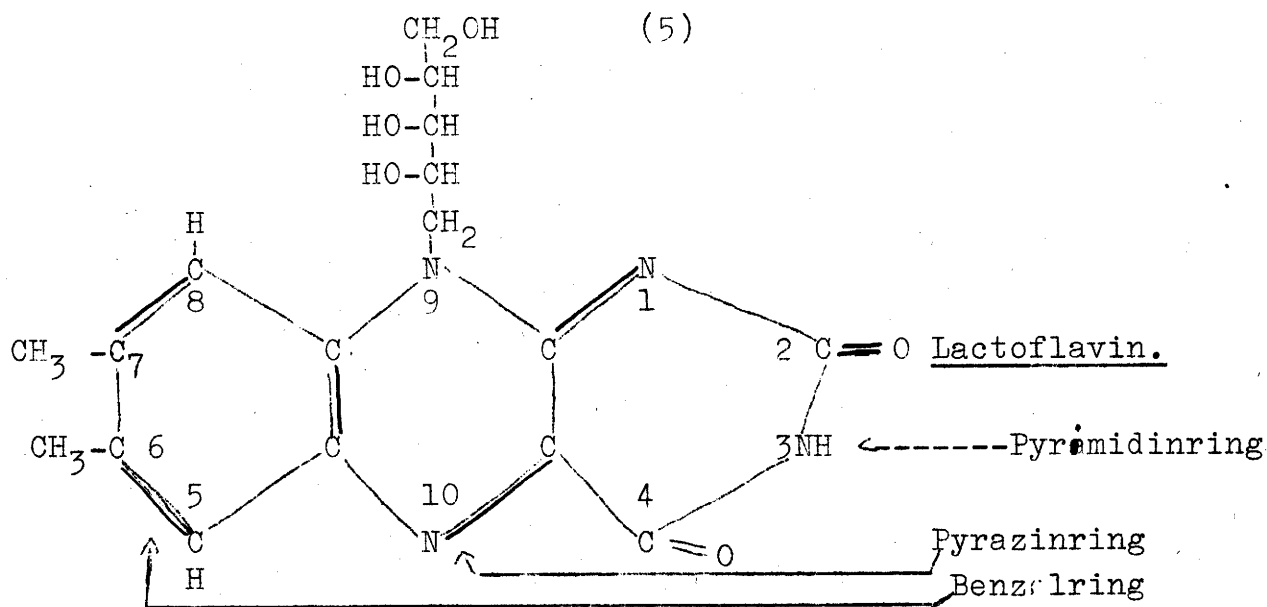
Bakterier, gjær og høyerestående planter er derimot i stand til å syntetisere dette vitaminet. I naturen foreligger vitamin B₂ bunnet til fosforsyre og et eggehvitestoff som proteid. I fri form som lactoflavin finnes det bare i

melk, urin og øyets hornhinne. Under fordøyelsen spalter enzymene i magetarmkanalen vitaminet i lactoflavin, fosforsyre og protein. I tarmslimhinnen blir det frigjort lactoflavin ved hjelp av enzymer igjen forestret med fosforsyre til lactoflavinfosforsyre. Bindingen til eggehvite finner sted først senere inne i cellene i de forskjellige kroppsvev. Gode vit. B₂ - kilder er myse og gjær. Disse kildene kommer også i betraktning når det gjelder teknisk fremstilling. Enkelte bakterier er svært rike på lactoflavin, først og fremst melkesyrebakt. og smørsyrebakt. I dyriske vev er det øyets hornhinne som er rikest på lactoflavin. Poteter inneholder svært lite vitamin B₂. Følgende tabell (etter H. Vogel) gir en oversikt over de viktigste næringsmidlenes innhold av lactoflavin:

| Forekomst. | mg. lactofl./kg. | Forekomst | mg. lactof. /kg. |
|---------------------------------|------------------|-------------------|---------------------|
| <u>Bakterier</u> | | Klart øl | 0,29 |
| Eddikksyrebakt. | 15 | (Späßenbruck) | |
| Ølgjær | 30 | München | |
| Bakergjær | 36 | Bananer, skallet | 0,075 |
| Melkesyrebakt. | 115 | Aprikoser, tørket | 0,57 |
| (bakt. delbrucki?) | | Tomater | 0,71 |
| Smørsyrebakt. | 136 | Friske gulrøtter | 0,20 |
| Cl. butyricum | | " spinat | 0,57 |
| Bakt. subtilis | 8 | Tørret " | 5,70 |
| <u>Vegetabiliske produkter.</u> | | Høymel | 7,17 |
| Appelsinsaft (sterilisert) | 0,089 | Friskt gras | 1,42 |
| Hvitvin (Pfalz 1933) | | Poteter | 0,0075 |
| Oberharrd | 0,125 | Hvetkli | 0,33 |
| Druesaft, (Ster.) | 0,06 | Maltekstrakt | 2,10 |
| | | Kløver | 0,33 |

| Forekomst | mg.lactofl./kg. | Forekomst. mg.lactof./kg. |
|----------------------------|-----------------|-----------------------------|
| <u>Animalske produkter</u> | | Blod, storfe 0,075 |
| Myse: | 0,45 | Binyrer, storfe 5-10 |
| Helmelk | 1,0 | Corpus luteum (storfe) 5-10 |
| Eggealbumin (tørret) | 14,1 | Hjerne, storfe 1-5 |
| Frisk lever, storfe | 15,9 | Lunger, storfe 0,5-1,0 |
| Frisk torskelever | 0,53 | Øyet, storfe 1,0-500 |
| Urin, mennesket | 0,075 | Øye, sau, høns 1,0-5,0 |
| Nyrer, storfe | 10 - 20 | Øye, fisk 10-20 |

Oppklaringen av B₂- vitaminets kjemiske konstitusjon ble utført av R. Kuhn og P. Karrer og de samme forskerne gjennomførte i 1935 den første totalsyntese. Lactoflavinmolekylet er oppbygget av en benzolring, en pyrazinring og en pyrimidinring. Til dette ringsystem er knyttet en femverdig alkohol (pentit) som svarer til pentosen d-ribose. Bruttoformel: C₁₇H₂₀O₆N₄



I ren tilstand krystalliserer lactoflavin i orange-gule nåler som smelter ved 292 - 293°C. Lactoflavin er forholdsvis tungt oppløselig i vann. En mettet vandig oppløsning inneholder ved 20°C 0,025 % lactoflavin. I fett og fett-oppløsningsmidler er det fullstendig uoppløselig. Den gulgrønne vandige oppløsning viser en intens gulgrønn fluorescens. Fluorescensen forsvinner ved tilsetning av sterke syrer

eller alkalier. Det er bare det nøytrale lactoflavinmolekyl eller zwitterjon som viser fluorescens. Oppløsninger hvor lactoflavinmolekylet foreligger som anjon eller kation fluorescerer ikke. Fluorescensen er mest intens i oppløsninger hvøðr H-joneconc. ligger mellom pH 3-9. Lactoflavinets isoelektriske punkt ligger ved pH = 6,0.

I nøytralt eller surt miljø er vitamin B₂ meget resistent både mot varme og oksydasjonmidler. Sterke syrer ødelegger ikke vitaminet selv ved oppvarming. Vitaminet er ømfintlig overfor alkalier, og ødelegges hurtig ved oppvarming i alkalisk miljø. En vandig oppløsning av vitamin B₂ med pH 8,7 taper halvparten av sin fysiologiske virkning ved 1 times oppvarming til 100 °C.

Vitamin B₂ ødelegges når det utsettes for vandig sollys. Ultrafiolett lys har en spesiell kraftig virkning. Lactoflavinet avfarges ved belysningen. Molekylet spaltes og det oppstår inaktive spaltningsprodukter.

Hos unge voksende rotter opptrer det ved B₂ vitaminmangel, forstyrrelser i veksten som ledsages av betendelsesaktige hudlidelser. Tilsvarende spesifikke mangelsympomer er ikke med sikkerhet påvist hos mennesker. B₂ vitaminet er imidlertid også nødvendig for mennesket idet vitaminets fosforsyreester utgjør virkningsgruppen i det gule enzym.

Det gule enzym.

Spesifikt eggehvitestoff + lactoflavinfosforsyre. Det er i form av det gul enzym at B₂ vitaminet egentlig er fysiologisk virksomt. Dette enzym katalyserer den biologiske oksydasjon av glukose og av visse intermediere, spaltningsprodukter fra kullhydratstoffskifte (glyseraldehyd, etylenalkohol, melkesyre, eplesyre, sitronsyre). Enzymet virker som vannstoffoverfører ødet det er reverfsibelt oksyderbart, d.v.s. det kan oppta vannstoff fra en vannstoffdonator og atter avgi dette til en vannstoffakseptor. Lactoflavin-fosforsyre kan bindes til forskjellige eggehvite-stoffer. B₂ vitaminet kommer således til å opptre som bestanddel av forskjellige enzymer alt etter hvilket eggehvitestoff det er knyttet til. Melk skal således forutan fritt lactoflavin inneholde et flavinenzym som i sine egenskaper er noe forskjellig fra det gule enzym. Et tredje flavinenzym skal forekomme i lever og et fjerde skal

være påvist i gjær, lever og nyrer. (Warburg og Christian)
Det gule enzym er et av de få enzymene hvor en har forholdsviss god kjennskap til kjemisk sammensetning og konstitusjon. Enzymet hydrolyseres meget lett og spaltes da i eggehvitestoff og lactoflavinfosforsyre. Hvis en til dette eggehvitestoff tilsetter lactoflavinfosforsyre i ekviavlente mengder, får en gjendannet det gule enzym. R. Kuhn H. Ruds og medarbeidere kunne ved å knytte syntetisk fremstilt lactoflavinfosforsyre til dette eggehvitestoff fremstille et enzym som var identisk med det gule enzym. Dermed hadde de gjennomført den første delvise syntese av et enzym.

Melkens innhold av fritt lactoflavin oppgis til 2 - 3 mg./l. Vitaminet er vannoppløselig og finnes derfor i sk. melk og myse. Det er angitt at B₂ vitaminet også kan produseres av bakterier i kuas fordøyelseskanal. B₂ vitamininnholdet i melk varierer imidlertid med årstidene og foret. Melken inneholder mest lactoflavin om sommeren når dyrene går på beite, og minst om vinteren. B₂ vitamininnholdet i melk kan holdes oppe om vinteren ved at dyrene får rikelig med A.I.W.-for.

B₂-vitaminet skades ikke om melken pasteuriseres, kokes eller steriliseres. Oppbevares melken slik at den utsettes for lys, vil B₂ vitaminet ødelegges idet molekylet spaltes. Menneskets behov for vitamin B₂ oppgis til 1 - 3 mg. kryst. lactoflavin pr. dag.

Vitamin B₆ -(adermin.)

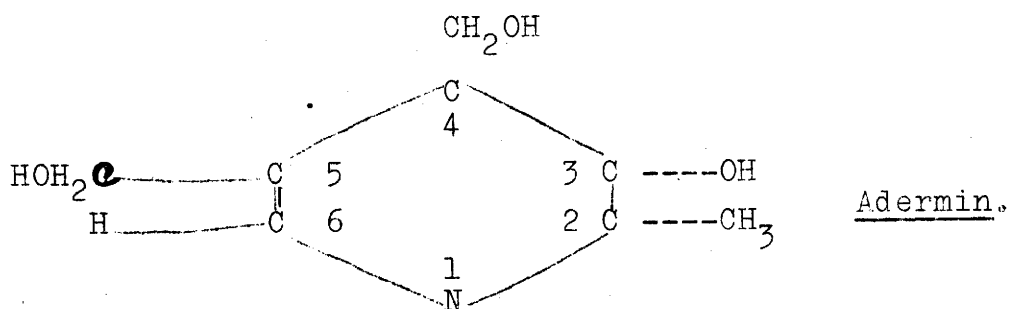
Vitamin B₆ hører til en gruppe vannoppløselige vitaminer som er blitt betegnet som "hudfaktorer." Foruten adermin hører antipellagravitaminet (nikotinsyremid) til denne gruppe, og dessuten den såkalte filtratfaktor, som helbreder pellagra hos høns. Denne synes å være nødvendig bare for høns og duer. Adermin helbreder pellagra hos rotter når den overfor nevnte filtratfaktor er til stede.

Denne vitaminingruppen er kjennetegnet ved at den har betydning for hudens normale funksjoner og er nødvendig for normal hårvekst. Ved mangel på disse vitaminer oppstår

det karakteristiske hudbetennelser, som har forskjellig ytringsformer alt etter dyrearten. Disse mangelsykdommene er gitt fellesbetegnelsen "pellagra". Hos de forskjellige dyreartene helbredes pellagra av forskjellige vitaminer. Det er bare nikotinsyreamid som er ubetinget nødvendig for menneskene.

Vitamin B₆ ble for første gang fremstilt i krystallinsk form fra riskli (Keresztesy og Stevens 1938). Den kjemiske konstitusjon ble klarlagt i 1930 (Kuhn og Wendt), og samme år ble også den første totalsyntese gjennomført (R: Kuhn og medarbeidere). Kuhn og Wendt har foreslått betegnelsen "adermin" (det antidermatiske vitamin) for vitamin B₆. Vitamin B₆ viser seg å bestå av en pyridinring hvor det til C-atomene 4 og 5 er knyttet CH₂OH grupper (oksymetyl), ved C-atom 3 en OH-gruppe og ved C-atom 2 en CH₃-gruppe. (3 oksy- 4 og 5 i oksymetyl- 2 metyl-pyridin.

Bruttoformel: C₈H₁₁O₃N



Adermin krystalliserer i hvite nåler som smelter ved 159 - 160 °C. Vitamin B₆ er lett oppløselig i vann, uoppløselig i fett og fettoppløsningsmidler. Vitaminet er meget resistent mot varme, syrer og alkalier. Det ødelegges ikke selv ved oppvarming under trykk, og er meget bestandig mot oksydasjonsmidler. Vitaminet ødelegges imidlertid hurtig ved bestråling med ultraviolet lys.

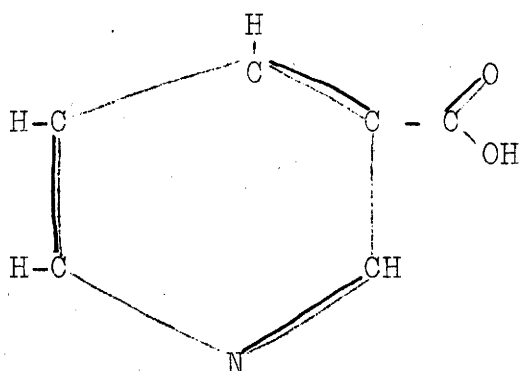
Vitamin B₆ er som før nevnt bare nødvendig for rotter. Ved mangel på dette vitamin får dyr pellagra. Pellagra hos rotter skiller seg fra den tilsvarende sykdom hos mennesker ved at sykdommen utvikles både om dyra blir holdt i mørke eller om de utsettes for sollys. Skal den tilsvarende sykdom utvikles hos mennesker er det nødvendig

at huden utsettes for sollys. Hos rottene er sykdommen utpreget lokalisert til huden på potene, nesene og ørene. For å helbrede sykdommen er det nødvendig å tilføre 10 γ adermin pr. dag. Skal en oppnå varig helbredelse er det også nødvendig å tilføre den såkalte filtratfaktor. Dyra er istand til å lagre adermin i organismen. Vitamin B₆ synes også å ha en viss betydning for melkesyrebakteriene og enkelte gjærarter. (Møller. Z. physiol. chemi 254.285 1938). Adermin er inne i cellene knyttet til et eggehvitestoff og det er egentlig i denne adermin-eggehvitestoff-forbindelse at B₆ vitaminet er fysiologisk virksomt. Det er mulig at dette adermin-protein har enzymkarakter.

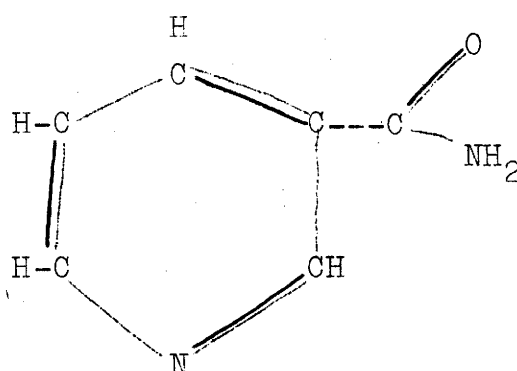
Den beste vitamin B₆-kilde er gjær og vandig ekstrakter av gjær, fisk (muskler) riskli, leverekstrakter (storfe) og sukkerroemellasse. Vitamin B₆ forekommer også i melk. Kvinnemelk og kumelk inneholder omtrent den samme mengde adermin. Da adermin er vannoppløselig går det over i sk. melk og myse. Vitaminet er meget varmbestandig og en må gå ut fra at det ikke ødelegges under melkens past. eller sterilisering.

Antipellagravitaminet (nikotinsyreamid).

Det har nå lenge vært omstridt hvorvidt pellagra hos mennesker var en vitaminmangelsykdom eller ikke. En har lenge vært av den mening at sykdommen ble forårsaket av at føden inneholdt mindreverdige eggehvite. Det er imidlertid nå blitt bevist at denne sykdommen er en ekte avitaminose som blir helbredet ved en spesiell næringsfaktor. Denne faktor ble for første gang isolert fra lever (storfe) av C. M. Elvehjem og medarbeidere i 1937. Den samme forskeren har også klarlagt stoffets kjemiske konstitusjon og bevist at antipellagravitaminet er identisk med nikotinsyrens amid. (Pyridin- karbonayre-amid). Bruttoformelen: $\text{C}_6\text{H}_6\text{ON}_2$



Nikotinsyre.

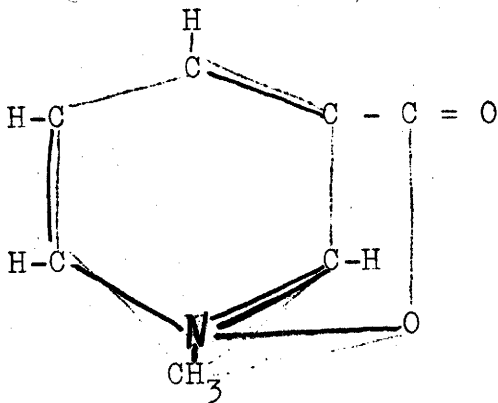


Nikotinsyreamid.

Nikotinsyren selv er også fysiologisk virksom, men virkningen kommer meget senere. Nikotinsyreamid er nødvendig for hver levende celle i organismen. I organismen blir nikotinsyreamid tilleiret andre molekyllgrupper og bunnet til et spesifikt eggehvitestoff. Dette molekyllaggregat har enzymkarakter og nikotinsyreamid blir derfor å betrakte som forstadiet for et enzym (proenzym). Nikotinsyreamid krystalliserer i fargeløse nåler som smelter ved 122°C. Forbindelsen er lett oppløslig i vann. I naturen forekommer anti-pellagravitaminet i mange grønne planter både som fri nikotinsyre og som nikotinsyreamid. Særlig rike kilder er gjær, hjerte og lever. Kjøtt, kålrot, rødbeter og riskli er også rike på dette vitamin. Vitaminet forekommer i små mengder i melk. Innholdet oppgis til 0,5 mg./l.

Antipellagravitaminets fysiologiske virkning er ennå ikke helt klarlagt. En kjenner til at organismen må påvirkes av sollys om den karakteristiske mangelsykdom, pellagra, skal oppstå. Utskillelse av jern og porfyrin (inngår i det røde blodfargestoff hemoglobin) i urin er typiske stoffskifteforstyrrelser som opptrer ved pellagra hos mennesker. Porfyrinutskillelsen i urin oppstår på grunnlag av forstyrrelser i hemoglobinsyntesen i organismen. Disse sykdomssymptomene helbredes øyeblikkelig ved tilførsel av nikotinsyreamid. Anti-pellagravitaminet er derfor helt nødvendig for organismens produksjon av hemin. Anti-pellagravitaminet har også en annen oppgave da det har vist seg å være nødvendig for en normal utnyttelse av eggehvitestoffene i føden. Pellagra er svært alminnelig i

land hvor ernæringen er ensidig med hensyn til eggehvite. Hvorvidt vitaminet har betydning for eggehvitestoffskifte er ukjent. Enkelte planter inneholder et alkaloid, trigonellin, som har den samme fysiologiske virkning som nikotinsyreamid. Denne forbindelse har sammensetning $C_7H_7O_2N \cdot H_2O$ og er å betrakte som et indre salt av N-metylpyridinkarbonsyre:



Organismen er istand til å omdanne nikotinsyre til trigonellin og omvendt. Nikotinsyre \rightleftharpoons trigonellin. Denne omdannelsen foregår i leveren. Alle vannoppløselige vitaminer som er nevnt hitil har den egenskap felles at de er reversibelt oksydo-reducerbare.

Fri nikotinsyre har ikke denne egenskapen, derimot trigonellin. Og det er sannsynlig at antipellagravitaminets egentlige fysiologiske aktive form danner et reversibelt redokssystem. Antipellagravitaminet er det exogene forstadiet til ko-dehydrase. Vitaminet utgjør disse ko-enzymenes virkningsgruppe. Disse ko-dehydrasene forekommer som åndings-ko-enzymmer i de røde blodlegemeene og som ko-enzymase i gjær.

Menneskets behov for nikotinsyreamid synes å ligge mellom 50 - 100 mg,/ dag.

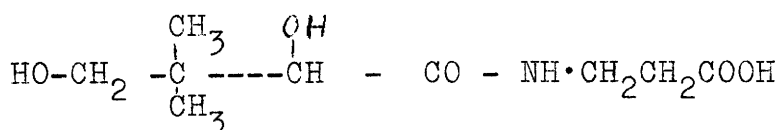
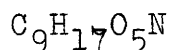
Alle vitaminer innen B-gruppen forekommer i melk.

Pantothensyre.

Ved mangel på denne næringsfaktor opptrer det hos høns, spesielt hos kyllinger, pellagra-liknende sykdomssymptomer (høsepellagra). Sykdommen ytrer seg ved dårlig utvikling av fjærkammen. På nebbet, spesielt i munnviken, dannes skorpeliknende avleiringer som hurtig brer seg utover. På ben og føtter opptrer skorpedannelser. Veksten stanser og dyret dør etter ca. 2 uker. Vitaminet har også betydning

for forplantingen og for eggens klekkbarhet. Derimot synes det å være uten betydning for selve eggproduksjonen.

Vitaminet forekommer i naturen mest sammen med vitamin B₆, men ikke identisk med dette. Lever, nyrer, hjerter, gjær og riskli er særlig rike på dette vitamin. Det forekommer også i melasse og melk. Høns-antipellagravitamin-konsentrater fremstilles med magermelkpulver som utgangsmaterial. Dette hønsedermin er oppbygget av β-alanin og en dioksykapronsyre. Disse er knyttet sammen med en amid-binding. Bruttformel



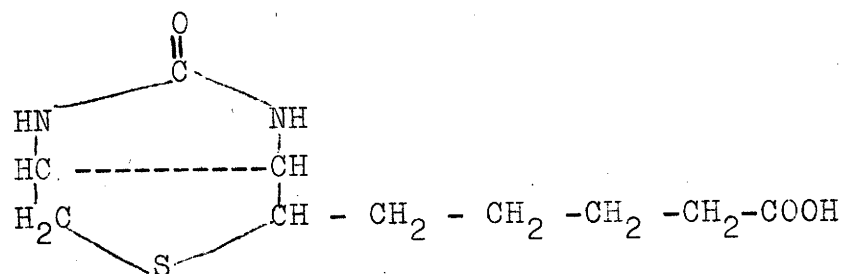
Panhotensyre.

Difteribakteriene kan syntetisere panhotensyren når de dyrkes på bestemte næring-substrater som inneholder nikotinsyre, pimelinsyre og β-alanin.

Hønsedermin hører som vitamin til B-komplekset. Vitaminet er lite bestandig mot varme, syrer og alkalier. I alkalisk oppløsning blir det ødelagt ved oppvarming til 100°C. Vitaminet er bestandig mot lys, og oppløselig i vann.

| | |
|------------------------|--------------|
| Storfelever inneholder | 10 enheter/g |
| Gjær | 20 " " |
| Mysepulver | 4 " " |

Hønsenes behov oppgis etter de siste undersøkelser til 1,4 mg. panhotensyre pr. 100 g. næring.



Biotin.

Biotin (vitamin H₁ Coenzym R₁ anti-eggehvite-faktoren (hvite fra egg), Bios II₁ Bios II_b, faktor X₁ faktor W). Biotin er et av de sterkest virkende biologisk aktive stoffene en kjenner. På gjær har det en tydelig vekststimulerende virkning selv i en fortykning på 1:100 milliarder.

Det har vist seg å være helt uundværlig både for livsøkonomien og det normale pigment-stoffskifte hos dyrene. Mangel på biotin resulterer i sykkelig forøket hudtalg-utskillelse, hudavskalling, avmagring og ender med døden.

Også hos mennesket har en kunstig fremkalt biotinmangel-symptomer. Mange av disse symptomene var de samme som ved mangel på aneurin (B₁). Av spesielle symptomer kan en nevne at hud og slimhinner ble grålig bleke med en fin avskalling, dessuten minket hemoglobinmengden i blodet og antallet at røde blodlegemer avtok.

I hvite fra egg finnes et spesifikt protein, avidrin, som motvirker biotin. Det var på grunn av dette stoffet at biotinmangel først ble oppdaget. Når eggene blir kokt eller stekt mister imidlertid avidinet sin toksiske virkning.

Biotin forekommer i forholdsvis store mengder i de fleste næringsstoffene. Dessuten syntetiseres det av mikro-organismene i fordøyelseskanalen. Sterkt virkende som det er, forekommer biotin-mangelsykdommene derfor svært sjelden.

~~Vitamin U, vitamin B₁₂, faktor R.~~
~~Bladsyre (Folinsyre) er en antianemifaktor. Den er blitt brukt ved behandling av forskjellige blod-abnormaliteter. Har også vist seg å være nødvendig for gjær og spesielle bakterier.~~

En skal også nevne para-aminobenzosyre eller anti-gråhårfaktoren, og inositol som blandt annet fremmer veksten hos gjær og andre mikro-organismer.

Det aller siste tilskuddet i B-vitamin-komplekset er B₁₂-vitaminet som er en meget sterkt virkende faktor overfor ondartet anemi (anti-beriberi-anemi-faktor). Kjemisk sett er denne forbindelse av stor interesse, da den inneholder kobolt. En har også oppdaget at kobolt er et gjennomgangselement ved dannelsen av hemoglobin.

Melkens prosentiske sammensetning.

Vår kjennskap til den norske melkens prosentiske sammensetning har helt inntil den senere tid vært liten. De undersøkelser som har vært gjort, har vært spredte og få, og analyseresultatene var til å begynne med lite representative for norsk meierimelk.

De første undersøkelsene skriver seg fra 1880-årene utført av Dircks på den høyere landbruksskole i Ås, og gjalt de forskjellige ferasene som var representert her. Resultatene viste at det kunne være ganske stor forskjell mellom melk fra de forskjellige ferasene, mens variasjonene innen melk fra de enkelte rasene for en enkelt besetning ikke var påfallende store i årets løp.

I 1913 og 1915 undersøkte Støren dagens melk på 13 meierier i forskjellige deler av landet, ialt 19 prøver og fant som gjennomsnitt følgende data. Videre foretok Statens Meieriforsøk i 1921 18 analyser av melk fra 10 meierier, og resultatene hitsettes:

| | <u>Støren</u> | <u>Funder</u> |
|-------------|---------------|---------------|
| Tørrstoff | 12.26 | 12.12 |
| Fett | 3.56 | 3.37 |
| Eggehvite | 3.18 | 3.16 |
| Melkesukker | 4.77 | 4.85 |
| Aske | 0.74 | 0.74 |

Sammenstillingen av resultatene viser at det kan være meget stor forskjell på den melk som kommer til behandling på meieriene, både m.h.t. tørrstoff, fett og eggehvite. (Melkesukkeret ble ikke direkte bestemt - kun funnet som differens og ligger av den grunn en del høyere enn de tall som senere undersøkelser angir).

I 1927 - 1930 foretok Støren og Døvle omfattende undersøkelser av melk levert til 13 forskjellige meierier, spredt over hele landet. Vedkommende meierier mottok melk bare en gang daglig. Prøvene ble tatt ut på bestemte dager, aldri søndag eller mandag, og prøvetakingen strakte seg over et helt år for hvert meieri. Ialt ble det tatt 146 fullstendige analyser, og de tall som fremkom mener en gir et representativt bilde av norsk

meierimelk. Fullstendig beretning over forsøkene er tatt inn i "Meierienes Årbok 1935" En viser til denne.

| | <u>Variasjoner.</u> | <u>Gjennomsnitt.</u> |
|-------------|---------------------|----------------------|
| Fett | 3.35 - 4.11 % | 3.75 |
| Eggehvite | 2.74 - 3.45 | 3.10 |
| Kasein | 2.17 - 2.89 | 2.55 |
| Melkesukker | 4.42 - 4.81 | 4.65 |
| Aske | 0.68 - 0.75 | 0.70 |
| Tørrstoff | 11.88 - 12.52 | 12.20 |

Som et ledd i en serie bedriftsøkonomiske undersøkelser, foretok Mork en sammenstilling av analyseresultatene han hadde fått inn i årene 1937 - 1940. Disse undersøkelser omfatter bare 47 analyser av melk ved norske meierier, men viser tydelig at det har foregått en forandring av sammensetningen i forhold til de tidligere analysene. Følgende tabell viser variasjonen og gjennomsnittstallene for disse 47 analysene.

| | <u>Variasjoner.</u> | <u>Gjennomsnitt.</u> |
|---------------------|---------------------|----------------------|
| Fett | 3.24 - 4.64 % | 3.80 % |
| Eggehvite | 2.85 - 3.46 | 3.19 |
| Melkesukker | 4.53 - 5.12 | 4.87 |
| Aske | 0.68 - 0.77 | 0.72 |
| Sum tørrstoff | 11.89 - 13.60 | 12.58 |
| Analysert tørrstoff | 11.84 - 13.67 | 12.62 |

Den mest omfattende undersøkelsen over sammensetningen av melken ved norske meierier ble foretatt i løpet av året 1949. Resultatene av disse analysene er blitt bearbeidet av meierikandidatene I. Valen og A. Valen. (Meieriposten nr. 45 og 46, 1950.)

Undersøkelsene omfatter kun kumelk fra 53 meierier og geitmelk fra 11 meierier fordelt over hele landet. Da disse resultatene skulle brukes ved melkesentralene, ble meieriene tatt ut noenlunde i forhold til innveid melkemengde ved de enkelte sentralene. Det ble ialt analysert 636 prøver av kumelk og 119 prøver av geitmelk.

Disse analysene viser at det har foregått en forandring i sammensetningen av melken også i den senere tiden. Imidlertid vil en nok finne slike variasjoner ved undersøkelser som blir

foretatt i framtida også. Selv om en har fått større kjenskap til virkningen av formidlene, og ut fra dette i en viss utstrømning, kan stabilisere sammensetningen av melken, vil nok f.eks. prisvariasjonene på de forskjellige melkeproduktene bewirke at en fortsatt får variasjoner.

Da sammensetningen av melken blandt annet også har betydning for produksjonsteknikken, er det å håpe at hvert enkelt meieri med tiden får mulighet for å kunne ta fullstendig analyse av melken på en enkel måte. Dermed vil en stadig kunne følge de forskjellige svingningene.

Resultatet av disse analysene er gjengitt i tabellen nedenfor, som viser den gjennomsnittlige sammensetningen av kumelken innen de enkelte sentralene og for hele landet.

| Sentral | Antall prøver | Fett | Gjennomsnitt % E.hvite | M.sukker | Aske | T.stoff. |
|---------|---------------|------|---------------------------|----------|------|----------|
| Ø.M. | 300 | 3.76 | 3.37 | 4.81 | 0.73 | 12.67 |
| T.M. | 36 | 3.79 | 3.37 | 4.80 | 0.73 | 12.69 |
| A.A.M. | 12 | 3.91 | 3.46 | 4.79 | 0.73 | 12.89 |
| V.A.M. | 12 | 3.87 | 3.42 | 4.80 | 0.73 | 12.82 |
| V.M. | 120 | 3.90 | 3.44 | 4.81 | 0.73 | 12.88 |
| M.M. | 36 | 3.89 | 3.33 | 4.83 | 0.73 | 12.77 |
| Tr.M. | 72 | 3.96 | 3.40 | 4.86 | 0.71 | 12.93 |
| N.N.M. | 48 | 3.73 | 3.30 | 4.78 | 0.72 | 12.53 |
| Landet | 636 | 3.82 | 3.38 | 4.81 | 0.72 | 12.73 |

Med hensyn til sammensetningen av geitmelken skal en gjengi gjennomsnittstallene for hele landet.

119 prøver 3.48 % fett 3.17 % eggehvite 4.33% m.sukker
0.83 % aske 11.82 % tørrstoff.

Sammenligner en disse tallene med de som er funnet tidligere viser det seg at geitmelken synes å ha tendens til å variere på samme måten som kumelken.

Tørrstoff.

Det viste seg at tørrstoffprosenten var størst ved inn-

setning av kuene om høsten. Fra da av får man jevnt fall helt til utslippingen i mai - juni (Se kurven).

Fallet over nyttår skyldes antakelig kalvingen som tiltar helt til april, mai.

I de første beiteuker er det en rask stigning, men dernest noen uker med stagnasjon eller endog tilbakegang som snart følges av stigning igjen. Sluttstigningen skyldes at dyrene nå kommer lenger ut i melkeperioden.

Melkefettet.

Sammenlignes fett og tørrstoffinnhold får en bekreftet den velkjente regel at fall og stigning i tørrstoffet i overveiende grad dirigeres av fettet.

Fettinnholdet er normalt størst ved dyrenes innsetting om høsten for så å falle til et minimum på slutten av inneføringen. Fettprosenten stiger voldsomt ved utslipping på beite.

Forøvrig vil svingningene i fettinnholdet (forskjellen mellom maks. og min. fett%) variere fra meieri til meieri. Som kjent avhenger dette helt av føringen. Dessuten kan det i de enkelte måneder inntreffe mellomsvingninger som kan være ganske store. Disse kan skrive seg fra 3 faktorer: Foruten 1) føringen, spiller 2) tiden i melkeperioden inn, og endelig 3) årstiden, d.v.s. klimaet.

Den almindelige regel er at melken er magrest først i melkeperioden og blir fetere jo lengere det lir utover. Fettinnholdet er derfor også avhengig av den almindelige kalvingstid rundt om i meieridistriktet.

I beiteforsøk konstaterte Ellinbø⁹ at fettprosenten nådde sitt maksimum en uke etter slippingen på beite, 5-6 uker etter beitetets begynnelse var det et minimum for beitetiden. Senere følges dette av en jevn stigning i fettgehalten helt til innsettingen.

Hva vinterføringen angår varierer denne så sterkt for de forskjellige meieridistrikter og også innen samme distrikt, at en vanskelig kan sette opp noen norm for vinterføringens innflytelse på fettinnholdet.

I gjennomsnitt utgjør økingen i fettinnholdet for samtlige meierier tatt under ett 0.16 % i beitetiden. Stigningen i slutten av beitetiden skyldes sannsynligvis at dyrene jevnt

kommer inn i den del av melkeperioden da fettprosenten skal stige.

Eggehvite.

Sammenligner en fett og eggehviteinnholdet i melken viser det seg at stort sett vil eggehviteprosenten følge fettprosenten i dens svingninger, men ligger noe lavere. Svingningene i eggehviteinnholdet er dog meget mindre enn fettvariasjonene. Ennvidere finner en at forskjellen på fett% og eggehvite% blir større jo fetere melken er.

Støren og Døvles undersøkelser gir som resultat at eggehviteinnholdet holder seg mere jevnt enn tørrstoff- og fettinnholdet. Dessuten var forholdet mellom eggehvite og tørrstoff temmelig konstant = $1/4$ (25.5 %)

Når eggehviten ikke så villig følger fettet i de brå svingningene, gir dette et uttrykk for at melkekjertelfunksjonene med hensyn til egghvitedannelsen ikke reagerer så sterkt for "ytre forhold" som fettavsondringen.

Eggehviteinnholdet avhenger i første rekke av laktasjonsstadiet. Det almindelige er kalving på ettervinter og vår, og i denne tid synker eggehviten til et lavmål. Høyest innhold finner vi ved innbinning om høsten fra september til november. Forholdet mellom fett og eggehvite er minst om vinteren.

Ifølge Støren og Døve vil en gjennomsnittsmelk med:

| | |
|----------------------|-----------------|
| 2.7 % fett inneholde | 2.7 % eggehvite |
| 3.0 " " " | 2.83" " |
| 3.5 " " " | 3.02" " |
| 4.0 " " " | 3.22" " |
| 4.5 " " " | 3.42" " |

Det sees at 1 % stigning i fettet følges med 0.4 % stigning i eggehviteinnholdet.

I melken er det 2.5 % kasein som gjennomsnitt, og kaseinet, ^{utgjør} med små avvikelser 20 % av tørrstoffet, mens dets prosentdel av eggehviten svinger fra 76.7 - 86.7 %.

Kaseininnholdet følger egghvitens kurve meget nær fullstendig. Den eneste avvikelse er at i vintermånedene utgjør kaseinet en noe større del av melkens hele eggehviteinnhold, hvilket igjen får innflytelse for ysteteknikken i de forskjellige årstider. Den ekstra stigning som en får i fett og eggehvite i begynnelsen av beiteperioden viser seg å være mindre fremtredende

for kasein^{ets} vedkommende. Stigningen i eggehviteinnholdet skyldes at vårmelken (melk under kalving) inneholder mer albumin og fosfatider enn normal vintermelk.

En kan som et middel regne med at normal melk inneholder 5 ganger så mye kasein som albumin.

Melkesukkeret.

Svingningen for melkesukkeret utgjør i årenes løp gjennomsnittlig fra 4,70 - 4,83 %. I tiden januar - april er melkesukkerinnholdet temmelig konstant, men så minker det til et minimum i august - september. I september - oktober begynner stigningen igjen og fortsettes til over nyttår. Sukkeret opptrer altså motsatt de øvrige bestanddeler i melken.

Det synes som om sukkerinnholdet er helt uavhengig av laktasjonsstadiet. Dessuten må fettinnholdet i sommermånedene stå i forbindelse med beitingen, og ikke foret i seg selv. Virtanen mener at det lave sukkerinnholdet i melken om sommeren (og lidledes i blodet) skyldes livligere muskelfunksjon i marken og følgelig et større fysiologisk forbruk av melkesukker. Det er jo melkesukkeret som ved sin nedbryting til melkesyre gir energi i form av muskelkontraksjon.

Som vi vet spiller forholdet mellom eggehvite og melkesukker en stor rolle for ystingen, da ostens konsistens og tekstur for en vesentlig grad avhenger av dette.

Med de svingningene som melkesukker- og eggehviteinnholdet er underkastet, vil forholdet mellom dem i årets løp vise karakteristiske vekslinger, hvilket fremgår av følgende tabell.

Støren og Melkesukker Eggehvite Kasein På 100 deler M- sukker

| Døyle | % | % | % | eggehvite | Kasein. |
|---------|------|------|------|-----------|---------|
| Januar | 4,68 | 3,09 | 2,55 | 66,0 | 54,3 |
| Februar | 4,67 | 3,11 | 2,58 | 66,5 | 55,2 |
| Mars | 4,68 | 3,03 | 2,48 | 64,8 | 53,1 |
| April | 4,69 | 2,89 | 2,42 | 63,8 | 51,2 |
| Mai | 4,64 | 2,94 | 2,37 | 63,3 | 51,1 |
| Juni | 4,61 | 3,05 | 2,41 | 66,1 | 52,4 |

| Støre og Døvle | Melkesukker | | Eggehvite | | Kasein På 100 deler M-sukker | |
|----------------|-------------|------|-----------|-----------|------------------------------|--|
| | % | % | % | eggehvite | Kasein. | |
| Juli | 4,58 | 3,11 | 2,50 | 69,1 | 54,7 | |
| August | 4,54 | 3,10 | 2,58 | 70,2 | 56,8 | |
| September | 4,55 | 3,32 | 2,72 | 73,0 | 59,7 | |
| Oktober | 4,63 | 3,25 | 2,66 | 70,2 | 57,4 | |
| November | 4,63 | 3,18 | 2,62 | 68,7 | 56,5 | |
| Desember | 4,67 | 3,15 | 2,68 | 67,5 | 55,8 | |

Det fremgår av tabellen at forholdet mellom eggehvite og melkesukker er minst, og for ystingen ugunstigst om våren.

Straks dyrene kommer på beite er det et omslag, forholdstallet blir stadig høyere, men faller igjen straks kuene kommer på bås om høsten. Da fersk ost med høyt melkesukkerinnhold har lett for å syrne for meget, forklarer disse forhold det faktum at for visse fetosters vedkommende har vanntilsetningen særlig gunstig virkning i vårmånedene.

Undersøkelser har vist at forholdstallet (E:M-sukker) kan veksle meget fra meieri til meieri. Det sier seg selv at det er av meget stor betydning å få rede på ystemelkens varierende sammensetning i årets løp, slik at kurven for eggehviteinnholdet og dets forhold til melkesukker kan inntegnes fullstendig.

Gjennomsnittlig utgjør askebestanddelene 0,72 % med variasjoner fra 0,68 til 0,75 %. De følger i sine svingninger nærmest kaseinet, har sitt maksimum ved beitetidens avslutning, synker straks jevnt etter innbindingen, og når sitt minimum ved utslippingen.

Va-riasjonene i askeinnholdet er absolutt sett små, men likevel vil de relative vekslingene være større enn for melkesukkerinnholdet. Forholdet mellom aske og melkesukkerinnhold har sikkert også betydning for ystingen. Dette forhold er større i beitetiden enn i inneføringstiden.

B. Melkens egenskaper.

a. Spesifikke vekt.

For enkelte dyr varierer melkens sp.v. fra 1,027 til 1,035 med et gjennomsnitt av 1,032 for norsk melk.

Til bestemmelse av den sp.v. i melk brukes særskilt areometer - såkalt laktodensimeter - melketetthetsmåler.

Den sp.v. angis ved 15°. Det er dog ikke nødvendig at melkens temp. er innstilt nøyaktig på 15° før bestemmelsen, men man må da legge til eller trekke fra en viss korreksjon som tas ut av tabell (se teknologien). Melken oppvarmes først til 35 - 40° og kjøles dernest til ca. 15°. Grunnen til dette er at alle fettkuler må bringes over i flytende form. Hvis fettkulene er i fast form, får^{vi} nemlig en høyere sp.v. fordi fettkulene og dermed hele melkens volum vil konstraheres ved denne overgang.

Hvis vi bestemmer melkens sp.v. like etter melkingen finnes den å være noe lavere enn om vi venter 2 timer eller mer. Årsaken er at melken er mere gassfylt i den første tid.

Den sp.v. for melken vil avhenge av de enkelte melkebestanddelers sp.v. og i hvilke mengdeforhold stoffene forekommer. Vannets sp.v. = 1,00, melkefettets sp.v. = 0,93 og det fettfri tørrstoffs sp.v. 1,6.

Betegnelser: T melkens tørrstoff
 F " fett%
 S " sp.v.
 s. melkefettets sp.v.
 n. det fettfri tørrstoffs sp.v.

kan følgende ligning oppstilles (iflg. Fleischmann)

Vekten av 100 gr. melk kan uttrykkes:

fett+ fettfritt tørrstoff + vann = 100

$$\frac{F}{s} + \frac{T}{n} + \frac{100 - T}{1} = \frac{100}{S}$$

Innsettes verdiene for s og n finner én:

$$S = \frac{1000}{1000 \div 3,75 (T \div 1,2 F)}$$

og løses ligningen med hensyn på T fåes:

$$T = 1,2 F + 2,665 \cdot \frac{100 S \div 100}{S}$$

Nå er jo disse formæer ganske store og tungvinte, og en har derfor innført b̄tegnelsen "laktodensimetergrader" (=d) istedet for sp.v. = S og en får da:

$$S = \frac{1000 + d}{1000}$$

$$T = \frac{6}{5} F + \frac{d}{4} + \frac{1}{4}$$

Sammenlikner en verdien for melkens tørrstoff funnet ved inntørringsmetoden med den verdien som en får ved rekning med Fleischmanns formel finner en ikke noen god overensstemmelse. Den vesentligste grunnen er at melkesukkeret ved direkte tørrstoffbestemmelse forekommer som anhydrid, mens det etter formelen forutsettes at sukkeret forekommer som hydrat. Etter prof. Størens erfaringer kan ikke større nøyaktighet enn $\pm 0,25$ påregnes ved bruk av Fleischmanns formler. I formelen for T kan en godt sløyfe det siste leddet ($+\frac{1}{4}$). Det har nemlig vist seg at formelen gir tilnærmet like riktig svar da.

Bestemmelsen av fløtens sp.v. har interesse da det er god sammenheng mellom sp.v. og fettinnholdet.

Sandelin:

| | Fett | Sp.v. | Fett% | Sp.v. |
|---------------|------|------------|-------|-------|
| | 10 | 1,024 | 27 | 1,005 |
| 1/2 fet fløte | 12 | 1,022 | 28 | 1,004 |
| | 17 | 1,016 | 29 | 1,003 |
| | 18 | 1,015 | 30 | 1,002 |
| Fløte | 19 | 1,014 krem | 32 | 1,000 |
| | 20 | 1,013 | 35 | 0,997 |

God kremfløte har sp.v. 1,000.

For sk. melk ligger sp.v. 2 - 4 laktodensimetergrader høyere enn for helmelk, altså 1,034 - 1,036.

I alminnelighet vil fet helmelk ha høyere sp.v. enn magrere helmelk, fordi den fetere melk har større innhold av fettfritt tørrstoff, og dette vil virke sterkere på melkens sp.v. enn innflytelsen av den tilsvarende stigning i fettinnholdet.

Melkens viskositet.

Melkens viskositet har vært gjenstand for undersøkelser av mange forskere i tidens løp, men deres resultater er som oftest ikke sammenliknbare, da der har vært anvendt svært mange forskjellige metoder ved selve bestemmelsene.

I egenskap av kolloidal væske av komplisert sammensetning vil melken være underkastet store variasjoner i sin viskositet, så meget mer fordi viskositeten også lett påvirkes av ytre faktorer.

Et mål for en væskes viskositet fåes ved å måle den tid som går med for en bestemt væskemengde å renne gjennom en fin åpning, eller ved å måle den væskemengde som renner gjennom i en bestemt tid og sammenlikne med samme mengde vann og dets utløpstid. I praksis kan en til viskositetsbestemmelse bruke en pipette og notere hvor lang tid det tar før den tømmes. Jo lengre tømningstid dessto større viskositet. Meget anvendt er også "Ostwald"s viskosimeter for melk og fløte.

Faktorer som har innflytelse på melkens viskositet:

1. Viskositeten vil avhenge av melkens kjemiske og fysiologiske sammensetning og egenskaper, og da disse er underkastet daglige variasjoner vil følgelig viskositeten kunne avvike fra dag til dag.
2. Viskositeten vil i høy grad avhenge av temp. Ved høyere temp. synker viskositeten.

| | | | | | |
|---------------|-----|--------|-----|-----|------|
| Soxhlets: Ved | 0° | - 2,21 | Ved | 15° | 1,89 |
| " | 5° | - 2,08 | " | 25° | 1,76 |
| " | 10° | - 1,91 | " | 30° | 1,69 |

3. Melkens fettinnhold. At viskositeten øker med fettinnholdet er en gammel erfaring som særlig merkes for fløte.

Mohr og Oldenburg:

| | | |
|-----------|-------|-------|
| magermelk | | 1,6 |
| hølmelk | | 1,8 |
| fløtemelk | 6,5% | 1,965 |
| " | 9,5% | 2,35 |
| Fløte | 19,5% | 4,22 |
| Krem | 27,0% | 6,10 |
| Bakerkrem | 34,5% | 11,40 |

Tabellen viser tydelig hvørledes viskositetet øker med fettinnholdet.

4. **Fettdispersjonen.** Alle forhold som bevirker en forskyvning av forholdet mellom den kontinuerlige og den diskontinuerlige fase (i dette tilfelle særlig fett), får innflytelse på melkens viskositet. Hvis den faste diskontinuerlige fase volumforøkes og den flytende (kontinuerlige) fase volumforminskes, øker melkens viskositet.

I melk er det p.g.a. overflatespenningsfenomener adsorbent kolloidale stoffer til fettkulens overflate. Jo mindre kulene er desto større overflate har de for en og samme fettgehalt, og folgelig større mengde adsorbent stoff ved små fettkuler. Denne adsorpsjon bidrar nettopp til å forøke volumet av den disperse (diskontinuerlige) fase på bekostning av dispersjonsmidlet (den kontinuerlige fase) og bevirker således en viskositetsøkning.

5. **Fettagregasjon.** Melk som henstår en tid i ro vil få en økning i viskositeten. Likeledes vil en finne at melk som gjentagne ganger passerer kapilarer får lavere og lavere viskositet. Ryster en melken før viskositetsbestemmelsen, finner en at viskositeten forandrer seg, og jo hardere en ryster desto lavere viskositet. Batemann og Sharp påviste at en slik rysting ikke influerte på viskositeten for magermelk, og sluttet herav at fenomenet skyldes fettkulene, som de antok agregerte til større og større hopper ved henstand. Denne hypotese viste seg å være riktig.

En fettkulagregasjon vil naturlig nok øke viskositeten, da det under en slik fetthopping vil innesluttet et visst volum av dispersjonsmidlet, slik at dette forminskes mens den faste fase volumforøkes. Følgelig får en større og større viskositet jo mere omfattende fettagregasjonen er.

Av de 2 faktorene fettdispersjon og fettagregasjon, gir den siste det største utslag.

En fettkule på 3μ får volum $14 \mu^3$ og overflate $28 \mu^2$. Knuses fettkulene til 50 nye blir det samlede volum det samme mens overflaten øker til $100 \mu^2$.

Likevel vil en slik øking av adsorpsjonsflaten ikke spille så stor rolle som fettagregasjonen.

Enhver mekanisk påkjønning som beforder aggregasjonen virker viskositetsøkende inntil en viss grense. Blir den mekaniske påkjønningen for voldsom (kjerning) klumper fettkulene seg sammen og viskositeten går sterkt tilbake. Dette forklares slik: Har vi alle fettkulene agregert og disse trykkes sammen, blir den felles overflate redusert, adhesjonen minker og viskositeten går tilbake. Under kjerning av fløte får vi viskositetsøkning inntil smøret kommer, da faller viskositeten.

6. Melkens henstand. Når en kolloid oppløsning henstår en tid inntreder det alltid forandring i viskositeten. En mener fenomenet skyldes en samtidig virkende innflytelse av flere av de foran nevnte faktorene, som dispersjon, fettagregasjon og forandring av agregat-tilstand.

Overflatespenningen i melk.

Den er betydelig mindre enn for vann. Dette kan en se ved at en vanddråpe kan ligge på melk uten å flyte ut, mens en melkdråpe straks vil flyte ut på vannoverflaten. Grunnen til den lave overflatespenningen er selvsagt alle de oppløste overflateaktive stoffer i melken. Eggehvitestoffene er særlig virksomme, likeledes sitronsyre og andre organiske forbindelser unntatt fett som jo ikke er oppløst og melkesukkeret samt de oppløste salter.

Overflatespenningen måles med et såkalt stalagmometer. En teller antallet av væskedråper som i en viss tid drypper ut av et rør med fin spiss. I tidsenheten vil det falle flere melkedråper enn vann.

Skumdannelse i melk.

Skum dannes lett i melk når det blandes inn i luft. Allerede under melkingen og senere under melkens behandling blir det pisket betydelige mengder luft inn. En slik lufttilblanding bevirker massenydanning av grenseflater mellom luftblærene og melkevæsken. Nå er det jo i grenseflatene at de overflateaktive stoffer hopet opp. Da eggehvitestoffene er de mest aktive, vil disse konsentreres i grenseflatene og danne hinder rundt luftblærene. Disse hinnene

er eggehviterikere enn væsken forøvrig. Når nå luftblærene stiger til vær's, leirer den ene seg opp til den annen, og det oppstår grenseflater mellom hvilke vi finner melk med lave fe eggehviteinnhold. (Se skisse)

Ved henstand siger melkevæsken som er tyngst, ned mellom lamellene- skummet avsetter melk- melkelamellene blir tynnere og tynnere og skummet blir etterhvert mer og mer eggehviterikt. Tilslutt herdner eggehviten i skummet og skiller seg ut når skummet faller sammen. Dette kjennes godt fra praksis. Det flyter hvitt pulver på ystekaret etterat skummet har lagt seg. Det skumstoffet som blir felt ut på denne måten, mener en består vesentlig av melke- albumin og membranprotein, da disse hører til de mest over- flateaktige proteiner i melken. Imidlertid foreligger det ikke noe bevis for at dette er riktig.

Skummet's holdbarhet er større for skum av skm. melk enn for skum av helmelk. Ved stigende fettinnhold blir det mere skum, men skummet holder seg dårligere.

Ennvidere vil fettkulenes størrelse spille en rolle for skummet's resistens, jo større fettkuler desto mindre holdbarhet. (Se skisse). a og o er grenseskikt hvor proteinene har konsentrert seg. b er melkeskikt. Etterhvert vil melken bevege seg nedover, følgelig blir d stadig mindre og mindre. Sålenge lamellen b er stor, kan fettkulene fritt bevege seg nedover med melken, men når denne sammentrekning har nådd ett visst punkt, vil de største fettkulene stoppe opp og stenge for melkens bevegelse. Denne tynne eggehvite- hinne vil da sprenges og skumblæren brister. Jo større fettkulene er, desto hurtigere kommer de i klemme og desto snarere faller skummet sammen. For å dempe skummet før ysting bør helmelken tilsettes før sk.melken er påfylt. Da faller skummet betydelig hurtigere sammen, fordi hel- melken blandes inn i skumblærene, og det store fettinnhold bevirker hurtigere blæresprenging.

En av årsakene til at ^{en} melk skummer mer enn en annen er at fettkulene kan være av forskjellig størrelse.

Oppfløtningsevnen.

Da fettkulene har sp.v. 0,93 og melkeplasmaet vel 1,036, så får fettkulene en viss oppdrift. Vi vet at ved rolig henstand av melken kan en iaktta store ulikheter m.h.t. den tid det tar å få avsatt fløten. På den andre siden vil atskillelige fettkuler aldri nå opp til fløtelaget.

Under ellers like forhold er oppdriften proporsjonal med fettkulenes volum, slik at store fettkuler kommer hurtigere opp enn mindre.

Viskositeten øver motstand mot oppdriften. Kolloide melkebestanddeler hefter til fettkulenes og deres motstand kan bli så stor at bevegelsen reduseres til 0,0.

I Hoffgaardske renner med 70 cm. høye melkeskikt kan fløteavsetningen kunne avsluttes i løpet av få timer, hvilket tyder på at melkefettets bevegelseshastighet må være ganske stor. Det vakte derfor stor oppmerksomhet da van der Burg konstaterte at de enkelte fettkulenes bevegelseshastighet er meget liten, selv for store kuler bare 10 - 12 mm/time. Hvordan kan så oppfløtningen avslutte så hurtig?

Grunnen er at oppdriften øker meget sterkt ved at det finner sted en sammenhopning av fettkulene. Denne sammenhopningen skjer forbausende hurtig. De bare hefter sammen, flytef aldri sammen, det hindrer grenseskiktet. Sammenklebingen kan bli så stor at den sees med "det blotte øye".

Hvordan selve sammenklebingen skal forklares har det vært meget strid om innen forskernes rekke. Mest alminnelig er vel Orla Jenssens aglutinasjonshypotese. O.J. mente at melken i likhet med blod, inneholder eggehvitestoffet aglutin, og at dette stoff formidler sammenklebingen. Mer opp til de nyere betraktningmåter er vel Dahlberg og Marquard's elektrostatiske teori. Sammenklebingen forklares her ved elektriske ladningskrefter som virker mellom fettkulene og andre av melkens partikler. Uten tvil spiller overflatespenningskreftene også en stor rolle og da særlig de mest overflateaktive stoffer som albumin og membranproteinene.

Forhold som har innflytelse på oppfløtningsevnen.

1. Individuelle eiendommeligheter.

a. Fettkulenes størrelse. Regelen er ^{at} kuraser som gir melk med store fettkuler også har melk med hurtig oppfløtning, i motsetning til melk med små fettkuler (gjerne også magrere melk), som trenger lengre tid til fløteavsetningen. Imidlertid treffer en på andre tilfeller hvor denne regel ikke holder stikk. En må derfor tro at virkningen av fettkulenes størrelse har er kompensert av andre faktorer som f.eks. melkens viskositet.

b. Ved undersøkelse av viskositeten i forhold til oppfløtningsevnen finner en imidlertid ingen direkte sammenheng. Grunnen er at oppfløtningen domineres av hoppedannelsen slik at faktoren som fremmer betingelsene for hoppedannelsen i alle høve vil øke oppfløtningen selv om viskositeten også skulle bli større. Av denne grunn vil melk med meget små fettkuler kunne ha god oppfløtningsevne såfremt betingelsene for hoppedannelse er gunstige. Van Dam, Siks og Rahn viste således at typiske viskositetsøkende stoffer som gelatin, gummi arabicum, tragant gummi o.l. tilsatt melken fremmet oppfløtningsevnen. Andre stoffer som melkesukker Na-citrat og vannglass hemmet fløteavsetningen. De som fremmer er kolloider (overflataktive stoffer.) mens alle de siste er krystalloider, hvorav særlig elektrolytene virker sterkt hemmende for hoppedannelsen.

c. Laktasjonstadiet. Som regel er oppfløtningen bedre først i melkeperioden og avtar mot slutten. Årsaken skyldes ulikheter i melkeplasmaets sammensetning. Sist i perioden er melken rikere på elektrolyter og disse virker som vi har sett, hemmende på fløteavsetningen. I normal melk er mengden av elektrolytet ca. 0,4 %, mens innholdet sist i perioden kan øke 0,2 - 0,4 % utover det normale, og da selv ganske små tilskudd av elektrolytet virker hemmende, er det rimelig at sinamelken (sist i perioden) får sin oppfløtningsevne sterkt redusert.

2. Forhold ved behandling av melken som får innflytelse på oppfløtningsevnen.

a. Temp. I spenvarm melk - fettkulene i flytende form- går erfaringen ut på at oppfløtningen blir desto bedre og mere fullstendig jo kraftigere melken avkjøles.

Fjords forsøk:

Forholdsmessig fettavsetning av spenevann melk hensatt i 34 timer ved:

| | |
|------------------------|------|
| sterk avkjøling i is | 100 |
| avkjøling i vann av 4° | 98,6 |
| " " " " 6" | 96,6 |
| " " " " 8" | 91,9 |
| " " " " 10" | 87,0 |
| " " " " 12" | 83,6 |

Til tross for større viskositet ved lavere temp. er fløteavsetningen bedre. Årsaken er i første rekke de kraftige strømningene, hvorved fettkulene rives med oppover, og er de først kommet opp, vil de ikke dukke igjen. Dernest må en ta i betraktning det forhold, at forskjellen mellom melkefettet og plasmaets sp.v. blir større ved lavere temp. enn ved høy temp, da plasmaet snart antar omgivelsenes temp. mens fettet avkjøles langsomt.

Imidlertid vil ikke all melk fløte lett opp selv om den er spenevann og hensettes på is. Sinamelken vil ikke få øket oppfløtingen ved dypere avkjøling.

Fjords forsøk med trå melk:

| | |
|-----------------------------------|----------------------------|
| Spenevann melk hensatt i 34 timer | |
| i is | utbytte 100 deler W. fett. |
| ved værelsestemp | " 142 " " " |
| ca. 30° | " 152 " " " |

Den trå melk har som en ser, bedre oppfløting ved høyere temp. Årsaken må søkes i følgende samvirkende faktorer: Små fettkuler, stor viskositet og stort innhold av elektrolyter.

Melk som er blitt trå på grunn av avkjøling for den er satt til fløteavsetning, kan bli normal, når bare melken oppvarmes til 40 - 50° og dernest hensettes i kulden.

Eks. Fjord forsøk med koldtrå melk:

Melken ble hensatt i 2 timer ved forskjellig temp. dernest halvparten satt til fløteavsetning på is og resten oppvarmes til 40° satt til fløteavsetning på is:

Spenevarm melk på is gav 100 deler m.fett.

| | | | | | | | | | | | | | | | | |
|----|---|-------|-----|-----|-----|----|----|------|-------|-----|-----|----|-------|----|----|------|
| M. | 2 | timer | ved | 20° | has | på | is | 95.7 | oppv. | til | 40° | og | hens. | på | is | 98.5 |
| " | " | " | " | 13° | " | " | " | 91.0 | " | " | " | " | " | " | " | 98.5 |
| " | " | " | " | 9° | " | " | " | 86.5 | " | " | " | " | " | " | " | 99.0 |

Ved denne avkjølingen stivner fettkulene, sammenklebningsevnen reduseres sterkt og sammenhopingen blir minimal. Men varmes melken opp igjen og fettene får flytende form, gjenvinnes den opprinnelige sammenklebningsevne.

Det viser seg at fløteavsetningen blir stadig bedre jo høyere melken oppvarmes før den settes hen - inntil en viss grense, som ligger ved ca. 50°. Ved langtidspasteurisering (63° i 30 min.) blir fløteavsetningen merkbart redusert. Også her gjelder den regel at en lengere tids oppbevaring ved en noe lavere temp. får samme virkning som en kortere oppvarming til en noe høyere temp. Ved momentanpast. kan vi således komme opp til 68 - 70° uten at det virker inn på fløteavsetningen, mens oppvarmingen i 5 min. finner sin maksimale oppfløting ved 63° og omslag (merkbar reduksjon) ved 68°.

Melk som p.g.a. varmebehandling har mistet sin oppfløtingsevne kan gjenvinne den ved at det blir tilsatt visse stoffer som gelatin, gummi og lign. En skaffer da betingelser for kunstig sammenklebning av fettkulene. Det ligger derfor nær å anta at de overflateaktive stoffer som albumin og membranprotein påvirkes ved oppvarmingen og felles i større eller mindre grad alt etter temperaturens høyde og oppvarmingstidens lengde.

Melkens surhetsgrad.

Melkens surhetsgrad kan angis på 2 forskjellige måter, enten ved den aktuelle surhetsgrad (pH-verdien eller reaksjonstallet) eller ved titreringstallet. I første tilfelle angis vannstoffjonekonsentrasjonen, i annet tilfelle angis melkens basebinnende evne. Ifølge van Slyke varierer reaksjonstallet for melk fra enkelte spener fra pH 7.2 til 6.5. I normal melk vil pH-verdien ligge ved 6.6-6.7. Ved jursykdom stiger pH.

Sikrest bestemmes reaksjonstallet ved elektrometriske metoder, men den krever kostbar apparatur. En har derfor søkt å finne en passende kolorimetisk pH-bestemmelsesmetode, brukbar for almindelig praksis. Det har imidlertid vist seg vanskelig å finne indikator som gir tydelig omslag innenfor de trange grensene som det her gjelder. Best egnet er kanskje alizarol.

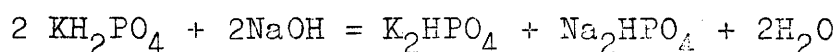
Den er gul farget ved pH lavere enn 6.8 og tydelig fiolett ved pH større enn 10. Når fargetonen er fiolettaktig er melken mistenkelig, når fargen er sterk gul skyldes det selvsyrning.

Melkens titrerte surhetsgrad. Det vil bero på hvilken indikator en anvender, hvor mye lut det skal til for å gi fargeomslag. Nå brukes helst fenolftalein hvis omslagsområde ligger ved pH 8.2 - 10.0. Ved en slik titrering er det altså melkens basebinnende evne som måles, og denne er meget stor da melken er rik på pufferstoffer. Følgende eksempel viser dette: 100 ml. melk tilsatt 1 ml. 1.0 n NaOH og med opprinnelig pH = 6.6 fikk etter luttilsetningen en pH-verdi = 7.3. Mens 100 ml. vann tilsatt den samme lutmengde fikk pH = 12. Melkens store innhold av pufferstoffer sørger for at forskyvningen i vannstoffjonekonsentrasjonen blir minst mulig, etterhvert som H-jonene binnes av tilsatte OH-joner avdissosieres flere vannstoffjoner.

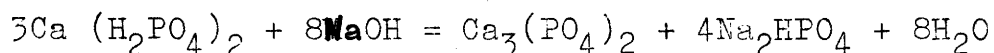
Det er særlig fosfater, karbonater, citrater og proteinstoffer som forårsaker puffervirkningen i melk og i nevnte rekkefølge.

Basebinnings: Først vil tilstedeværende CO₂ binnes og danne karbonat (CO₂ + NaOH = NaHCO₃).

Deretter overføres monoalkalifosfater til dialkalifosfater



Videre vil jord-alkalifosfatene overføres til trifosfater



På liknende vis binnes også citratene, og endelig vil kaseinatene gå over til "triforbindelser":

Titring av melk uttrykkes på forskjellig vis alt etter hvilke metoder som anvendes.

1. Soxhlet-Henkels surhetsgrad [°]SH eller SH angir det antall ml n/4 natronlut som går med til å fremkalle alkalisk reaksjon (fenolftalein) i 100 ml. melk. Denne metode anvendes hos oss, og for normal melk vil surhetsgraden ligge mellom 6.5 - 7.5 S-H. (Norge, Tyskland, Schweiz):

Av hensyn til litteraturen skal de andre metoder nevnes:

2. Thørners surhetsgrad. (⁰Th)

Melken fortynnes med den dobbelte mengde vann før titring og angis ved antall ml. 0.1 n lut til nøytraliseringen

av 100 ml. melk. (Omregning til S-H grader er ikke mulig p.g.a. forandringen i jonetilstanden ved fortykning med vann) (Sverige)

3. Syregraden angir antall ml. 0.1 n lut til nøytralisering av 100 ml. melk. (Danmark)

4. Dornic's surhetsgrad ($^{\circ}D$) er det antall 0.1 ml 1/9 n NaOH til nøytralisering av 10 ml. melk. (1 Dornic grad tilsvarer 10 mg bereknet melkesyre. (Holland, Frankrike).

5. Syreprosent. Her blir lutforbruket omregnet til melkesyre og denne angitt i % av melken. (All amerikansk litt.)

Som nevnt har normal melk en surhetsgrad på ca. 7 - 8 SH. I råmelkstadiet er surhetsgraden meget høy, opptil 20 - 25 SH, og synker hurtig ned i løpet av råmelktiden. I løpet av melkeperioden har vi jevnt fall. Det er særlig innholdet av fosfater og dessuten tørrstoffinnholdet i det hele som er bestemmende.

Ved melkens oppvarming øker C_H litt - d.v.s. pH faller.

Som tidligere nevnt vil melken ved en bestemt surhetsgrad ikke tåle oppvarming uten å koagulere. Ved høyere temp. kreves det langt mindre syre for å få koagulasjon enn ved lavere temp. Således koagulerer melken ved alm. temp. ved 25 SH, og ved pasteurisering koagulerer den ved ca. 10 SH. Ved å titrere oppbevart melk kan en finne ut om den vil tåle oppvarmingen.

Lager vi en 1/50 nNaOH oppløsning, tilsetter litt fenolftalein (1 dråpe pr. 5 ml.) og av denne røde væsken tar ut 5 ml. som tilsettes 5 ml. av den melken som skal prøves, vil blandingen være rød såfremt SH i melken ikke har vært høyere enn 8.

Alkoholproven går i grunnen ut på det samme. Her blandes like deler melk og 68 %-ig alkohol. Kaseinet i melken vil felles hvis surhetsgraden i melken er høyere enn 7.5 S-H.

Melkens forandring ved oppvarming.

Ved enhver oppvarming av melk skjer visse forandringer som blir mer og mer utpreget jo høyere melken oppvarmes. Forandringene avhenger av oppvarmingsgraden, både m.h.t. tid og temp.. Disse faktorene kan til en viss grad substituere hverandre.

Mår melk står rolig hen, skjer en opphoping av eggehvite i grenseflatene. Selv ved alm. temp. er det forskjell i konsentrasjonen av eggehvite i øvre og indre lag. Ved oppvarming blir det øvre lag tykkere og tykkere, og da det samtidig skjer fordamping, dannes det snerk. Snerken er en blanding av melkens eggehvite og fett. En slik eggehviteopp hoping finner også sted i grenseflatene mot karveggene. Også her blir det sterk fordamping som bevirker at det dannes skover, som igjen, hvis melken oppvarmes høyere destrueres, hvorved melken blir svidd.

Under oppvarmingen drives det ut noe gass som er CO_2 , men utenom snerkdannelsen merkes ingen forandring under 56° . Her er det imidlertid et vendepunkt. Dette merkes mest ved at det koagelet en får ved syretilsetting ikke er så grovfnokket, men mere deigaktig enn koagelet av melk som ikke har vært så høyt oppvarmet. Løpeevnen begynner nå og påvirkes, men først ved temp. over 60° blir forandringene mere påtakelige.

Såvidt en vet foregår det ingen kjemiske forandringer av melkefettet ved oppvarming, bare fysikalske, ved at fettkulene flyter sammen til dråper. Forandringen er ikke utpreget før ved 100° , hvilket merkes best for sterilisert melk som nå alltid homogeniseres før oppvarmingen.

Oppflotingsevnen reduseres merkbart ved oppvarming til 63° i 30 min. og 69° i 15 sek. da fettkulenes sammenklebingssevne forringes.

Ved henimot 70° begynner albuminet å felles ut, men den prosentlige utfelling vil i høy grad avhenge av tid og temp. Over 95° går en del av albuminet igjen i oppløsning - danner alkali-albuminat.

Kaseinets forandring i utfnokking er som nevnt merkbart allerede ved 56° , men dette betyr neppe at kaseinet er om-dannet. Andre faktorer spiller inn. Ca-saltene forandres og endrer derved fellingsforholdene. Ved 100° begynner denaturering av kaseinet å finne sted. Virkningen øker ved stigende temp., og kaseinet er helt denaturert ved oppvarming til 130° i 30 min. eller ved 140° i 5 min., og fåes da utfelt som en geleaktig masse.

Melkesukker undergår ingen merkbart forandring under 100° . Ved høyere temp. kan en påvise dannelsen av maursyre. Sannsynligvis omsetter den seg med kaseinet og danner stoffer som bruner melken. Videre er det sannsynlig at det er disse

stoffene som gir melken kopismak. Den kokte smaken skriver seg fra denaturering av albuminet.

Surhetsgraden (den titrerte) avtar ved oppvarming, men pH faller. Den titrerte surhetsgrad avtar først og fremst p.g.a. CO₂ tap. Hvis det anvendes lukkede apparattyper, kan dette CO₂ tap reduseres til det ubetydelige i motsetning til åpne apparater. Når den aktuelle surhetsgraden blir mindre, skyldes dette at en del av Ca-fosfatene felles ut.

Enzymene ødelegges mer eller mindre. Mest interesse har peroksydasens ødeleggelse ved 78 - 80°, og fosfatenes ødeleggelse ved ca. 70°. De øvrige enzymer destrueres alle sammen ved pasteurisering. Dog ikke lipasene.

Vitaminenes varmeresistens er omtalt spesielt.