

החומציות כמדד לסיווג החלב

עזרא שושני – שה"מ, האגף למיכון וטכנולוגיה; עובדיה גמיל – שה"מ המחלקה לבקר

ה-pH יכול להימדד בשני אופנים: אלקטרודת זכוכית המוטבלת בתמיסה, או באמצעות סמונים כימיים המשנים את צבעם בהתאם לריכוז יוני המימן. ה-pH הנורמלי של החלב נע בתחום של 6.65–6.80. אם pH החלב הוא מתחת ל-6.6, הסיבה היא קרוב לוודאי בשל היווצרות חומצה בחלב, ואם הוא מעל ל-6.85 – מקור החלב הוא מעטין נגוע בדלקת עטין, שכן במצב זה pH החלב ייטה להגיע לערך ה-pH של הדם (7.4).

טיטרציה

החומציות המטוטרת של החלב מבטאת את כמות יוני המימן החופשיים בתמיסה בתוספת יוני מימן הקשורים למרכיבי חלב מתריסים (בופרים). תהליך הטיטרציה נעשה כך: לנפח של 40 מ"ל חלב מוספים 10 טיפות של פנולפתלאין (2%), מומס באלכוהול. תוך כדי גיעור מוספת תמיסת סודיום הידרוקסיד (0.1 n NaOH) עד לקבלת צבע ארגמן יציב למספר שניות (כ-10 שניות). כמות ה-NaOH מוכפלת ב-2 ומספר זה מייצג את החומציות המטוטרת של 80 מ"ל חלב. נתוני החומציות מדורגים בסולם Soxhlet-Henkel (SH).

נהוג לבטא את ערכי החומציות גם בערכים של חומצה לקטית, על אף שבחלב נורמלי אין כלל חומצה לקטית. ערכי החומצה הלקטית מחושבים לפי הממצא ש-0.1 מ"ל של NaOH 0.1 n מנטרל 0.009 גר' של חומצה לקטית. לכן הנוסחה היא:

$$\text{דרגת החמיצות (\%)} = \frac{0.1 \text{ n NaOH} \times 100 \times 0.009}{\text{משקל הדגימה}}$$

פנולפתלאין הוא סמן חסר צבע ב-pH הנמוך מ-8.4 ואדום מעל 8.4. כאשר מבוצעת טיטרציה עם פנולפתלאין, מה שנמדד היא כמות הבסיס (0.1 n NaOH) הנדרשת להביא את ה-pH ב-100 מ"ל חלב ל-8.5. כמות הבסיס תלויה בחלקה ב-pH החלב (כלומר בריכוז יוני

בתקנון איכות החלב החדש נכללת בדיקת חומציות חלב כמדד לסיווג חלב כמתאים לעיבוד תעשייתי; זאת הנהוגה בארץ ידועה כבדיקת Soxhlet-Henkel (SH). בדיקה זאת שנויה במחלוקת שנים רבות וכיום היא אינה משמשת כמכשיר לקביעת סיווג החלב כמעט באף אחת מן המחלבות במדינות המפותחות. לאחרונה רבו המקרים של פסילת חלב על ידי המחלבות בשל חומציות גבוהה, תופעה שתלך ותגבר בעתיד הקרוב לאחר החלת התקנון החדש בגלל החמרת הדרישות. גורמי המקצוע העוסקים באיכות החלב מנסים לא אחת לתהות, מה הן הסיבות לחומציות זאת, אך בדרך כלל לא מצליחים לאבחן כל עילה לכך ברמת המשק.

בסקירה זאת ברצוני לדווח על ממצאים מן הספרות, אשר יאירו את עינינו לגבי בעייתיות הבדיקה ומדוע היא ירדה מן המדף אל מרתפי ההיסטוריה. סקירה זאת הוכנה במקורה כהקדמה לצורך הגשת הצעה לעריכת תצפית שדה יזומה על ידי מועצת החלב.

ממצאים מן הספרות: חומציות החלב נמדדת ומבוטאת בשתי דרכים, השונות אחת מן השניה, כפי שיפורט בהמשך: pH וטיטרציה.

pH

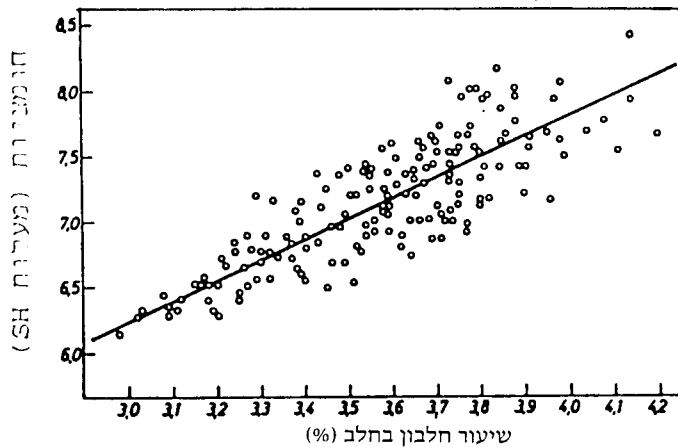
pH הוא קביעת ריכוז יוני מימן חופשיים בתמיסה (H⁺). ככל שמספר יוני המימן בתמיסה יגדל כך תגדל חומציותו. בנוזל נייטרלי ערך ה-pH הוא 7 (כלומר, ריכוז יוני המימן הוא 10⁻⁷ מול ולכן ערכי המדידה הם בלוג). בתמיסה חומצית ה-pH הוא מתחת ל-7 ובתמיסה בסיסית ה-pH הוא מעל ל-7. ריכוז יוני המימן יהיה פי 10 כאשר ה-pH יורד ביחידה אחת. אם כך, כאשר ה-pH הוא 6, ריכוז יוני המימן הוא עשר פעמים גבוה יותר מאשר ב-pH 7, ופי 100 מאשר ב-pH 8.

את הכמות של חומצות אחדות בחלב ולא רק את זאת של החומצה הלקטית (בל נשכח – בחלב נורמלי אין חומצה לקטית).

חלבוני החלב פועלים כמתריסים באופן דומה לפוספטים. לכן, חלב עם תכולת חלבון גבוהה ידרוש כמות בסיס גדולה יותר לשם טיטור מחלב עם תכולת חלבון נמוכה, על אף שערכי ה-pH של שני סוגי חלב אלה יהיו זהים. לכן, בלתי אפשרי להמיר pH לחומציות מטוטרת או להפך.

תרומתו של החלבון בחלב למידת הטיטור היא גבוהה. זאת ניתן לראות בתרשים 1, אשר נלקח מעבודה שפורסמה בגרמנית והופיעה ברשימתו של דוד דרורי ב"משק הבקר והחלב" 222, ע, 73–40. ציטוט (צר לי, בשפה זאת איני שולט): "אחוז אחד של חלבון תורם להגברת ערך ה-SH ב-1.6 מעלות". מתוך תרשים זה גם ניתן לראות שדרגת ה-SH של חלב, אשר תכולת החלבון שלו היא 3.2, היא כ-6.55 בעוד שדרגת ה-SH של חלב עם 3% חלבון היא 6.2. כלומר עליה ב-0.2% חלבון מעל לתכולתו הממוצעת בארץ כבר עלולה להוריד את ערכו של החלב (לפי התקנון החדש חלב שחמיצותו בין 6.3 ל-6.8 SH לא יתקבל בכל תנאי המחלבה, והתמורה בעבורו תהיה 90%

תרשים 1. הקשר בין שיעור החלבון בחלב וחומציותו המטוטרת על פי שיטת (SH) Soxhlet-Henkel.
מתוך: Kiermeier, F. & Lecher, E. (1973). Milch und Milcherzeugnisse, Paul Parey, Berlin.

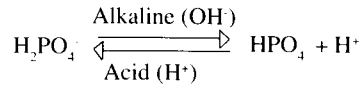


המימן) ובחלקה בתכולת מרכיבי ההתרסה של החלב (בופרים).

בופר

בופר הוא חומר הפועל כנגד שינויים ב-pH על ידי שחרור יוני מימן, כאשר ריכוז יוני המימן בתמיסה יורד (pH עולה), ועל ידי הצמדת יוני מימן אליו, כאשר ריכוז יוני המימן עולה (pH יורד).

חומרי ההתרסה החשובים ביותר בחלב הם חלבונים ופוספטים (חומצה זרחנית), ויכולת התרסתם מהווה כ-50% מקיבולת ההתרסה הכללית של החלב בתחום pH 6.7–8.5. הפוספט בחלב הוא בעיקר H_2PO_4 ו- HPO_4 ומתקיים שוויון בין שתי צורות אלו:



על ידי הוספת בסיס (כפי שנגעה בטיטור החלב), יוני ההידרוקסיל (OH) של הבסיס ינטרלו את יוני המימן, דבר שיגרום לעליית ה-pH (ריכוז יוני המימן יורד) ושיווי המשקל של התגובה (ראה נוסחה לעיל) יטה ימינה. במצב זה ישוחררו לחלב יוני מימן נוספים, אשר ינטרלו הלאה את יוני

ה-OH, כך שה-pH לא ישתנה. הוספת חומצה לחלב, או נוכחות חומצה בחלב, תגרום לשמירת שיווי המשקל באמצעות יצירת H_2PO_4 (הטיית שיווי המשקל שמאלה) על ידי הצמדת יוני מימן. גם חומצות אחרות המצויות בחלב כשגרה, משמשות כחומרי התרסה כגון: חומצת לימון, חומצה פחמנית, וחומצה אסקורבית. מכאן, שטיטור חומציות בחלב בוחן

לטמפרטורת הסביבה לתקופות זמן שונות, למען ייצוג אמיתי של חלב, אשר הובא לא מקורר למרכז האיסוף בתום החליבה, כפי שעדיין נהוג במספר מושבים בארץ. השיטות שנבחנו:

1. מבחן אורגנולפטי – ריח.
2. מבחן רוזורין* 10 דקות ב-37 מ"צ.
3. מבחן רוזורין 5 דקות ב-45 מ"צ.
4. חומציות מטוטרת.
5. ספירת חידקים כללית.

* בדיקת רוזורין היא בדיקת חיזור של רוזורין (שינוי צבע בשל פעולת חידקים) בדומה לחיזור כחול מתילן בבדיקת רדוקטזה שהיתה נהוגה בעבר.

התוצאות מופיעות בטבלה הבאה:

ממחיר המטרה עד 31/8/99 ולאחר מכן (85%). לעומת זאת, חמיצות חלב כבשים, המאופיינת בתכולת חלבון גבוהה, היא גבוהה לעומת חלב בקר (מעל 6.5 SH). על אף זאת, דינו של חלב זה לא יהיה כזה של חלב בקר עם דרגת SH זהה.

מכאן עולה שיתכן מצב, שבחלב בקר עם תכולת חלבון גבוהה, אך בעל איכות בקטריאלית מעולה (ספירת חידקים נמוכה) תימצא חומציות גבוהה (דרגת SH גבוהה). **חלב זה עלול להיפסל על לא עוול בכף יצרניו!**

בעבודה משנת 1959 (Verma et al.) נערכה השוואה בין מספר שיטות, כאשר מספר הדגימות היה 200 של חלב בקר, ו-350 של חלב בופלו המאופיינת בתכולת חלבון גבוהה יותר מחלב בקר, בדומה לחלב צאן. יש לציין שדגימות החלב נלקחו לאחר שהחלב נחשף

| חומציות מטוטרת (% ח. חלקטית) | מבחן רוזורין 5 ד' ב' 45 מ"צ | מבחן רוזורין 10 ד' ב' 37 מ"צ | ספירת חידקים כללית 10 ⁶ ל-1 מל' | מבחן אורגנולפטי | גיל, שעות | דגימה מס' | |
|------------------------------|-----------------------------|------------------------------|--|-----------------|-----------|-----------|-----------|
| 0.13 | 6 | 6 | 0.22 | טוב | 2 | 1 | חלב בקר |
| 0.15 | 5 | 5 | 0.02 | טוב | 2 | 2 | חלב בקר |
| 0.14 | 4 | 4 | 3.5 | טוב | 4 | 3 | חלב בקר |
| 0.16 | 2 | 2 | 8.25 | טוב | 6 | 4 | חלב בקר |
| 0.17 | 4.5 | 4.5 | 6 | טוב | 6 | 5 | חלב בקר |
| 0.17 | 3 | 3 | 8.4 | טוב | 7 | 6 | חלב בקר |
| 0.16 | 1.5 | 1.5 | 15.7 | בעל ריח | 7 | 7 | חלב בקר |
| 0.20 | 0 | 0 | 14.2 | חמוץ | 7 | 8 | חלב בקר |
| 0.10 | 6 | 5.5 | 0.33 | טוב | 2 | 1 | חלב בופלו |
| 0.18 | 4.5 | 4.5 | 0.55 | טוב | 3 | 2 | חלב בופלו |
| 0.12 | 5 | 5 | 0.48 | טוב | 3 | 3 | חלב בופלו |
| 0.18 | 4 | 4 | 1.81 | טוב | 5 | 4 | חלב בופלו |
| 0.17 | 0.5 | 0.5 | 23 | בעל ריח | 7 | 5 | חלב בופלו |
| 0.14 | 3 | 2.5 | 26 | בעל ריח | 8 | 6 | חלב בופלו |

החומציות המטוטרת של החלב השתנתה מדגימה לדגימה ולא הראתה קשר גומלין עקבי עם התוצאות של שאר המבחנים. ספירות החידקים בדגימות החלב בניסוי זה הראו, שאיכות החלב לא היתה מן המשובחות והמצויות בארץ.

מטבלה זאת ניתן לראות מתאם שלילי בין ספירת חידקים למבחן רוזורין, כלומר עליה במספר החידקים היתה מלווה בירידה במבחן רוזורין. המבחן האורגנולפטי איבחן חלב בעל איכות גרועה רק במקרים קיצוניים, כאשר ספירות החידקים היו גבוהות מאד והן היו על סף חלב חמוץ.

השפעה אפשרית.

8. תיתכן השפעה של צורת עבודת הטכנאים על ערכי החומציות. מכשירי בדיקה אוטומטיים מנטרלים השפעה זאת.
9. מבחן pH עשוי לתת תשובה נכונה יותר לגבי התוספתיות של חומציות בחלב העלולה להיגזר מפעילות בקטריאלית.

השיטה, אשר בוחנת את חומציות החלב באמצעות טיטור לשם סיווג החלב כמתאים לעיבוד מוצרי חלב, אינה מומלצת בלשון המעטה בכל מקורות ספרות אלה. שיטה חילופית, אותה הזכיר דר' דוד דרורי ברשימתו, פותחה על ידי Heeschel בגרמניה, והיא מתבססת על בדיקת ריכוז חומצה פירובית, שהיא חומר המוצא של חומצת החלב. אין ספק, שהשיטה הטובה ביותר לאבחון חידקים בחלב היא ספירתם הישירה. חסרונה שהיא אינה מהירה בשיטות המעבדה המקובלות. לעומת זאת, בדנמרק פותח על ידי חברת FOSS מכשיר המאפשר ספירת חידקים במהירות רבה יחסית (שם המכשיר Bactoscan והוא הוצע לשימוש גם על ידי דוד דרורי ברשימתו). המחלבות בארץ עומדות על זכותן לסווג את החלב לפי בדיקת SH. יתכן שבדיקת גורמים שונים תהווה בסיס לדין מחודש ושינוי הקריטריונים.

הגורמים שייבחנו הם:

1. האם למרחק מן ההמלטה יש השפעה על דרגת SH?
2. האם לחלב מבכירות יש ערכי חמיצות שונים מחלב פרות בוגרות?
3. האם תכולת החלבון בחלב משפיעה על אחוז החומציות?
4. האם קיימת שונות בין המחלבות בתוצאות החומציות?
5. מה המתאם בין ספירת חידקים כללית לבין מבחן SH?
6. האם מבחן pH יתן מתאם טוב יותר לפעילות חידקים, והאם הוא יכול לשמש תחליף לקביעת חומציות החלב בשיטת SH?

גורמים המשפיעים על דיוק תוצאות מבחן החומציות:

1. שטיפה במים של מבחנות ופיפטות משפיעה על התוצאות.
2. תוספת הבסיס צריכה להיפסק מיד עם הופעת צבע אדום.
3. מהירות הוספת הבסיס – אם לאט מדי התוצאה תהיה גבוהה מדי.
4. חוזק תמיסת ה-NaOH צריך להיקבע בזהירות רבה.
5. התמיסה חייבת להיות מוגנת מפני CO_2 באוויר, העלול לנטרל את הבסיס.

מבדיקת מקורות הספרות השונים עולות מספר נקודות:

1. מבחן החומציות אינו מעיד בהכרח על פעילות בקטריאלית.
2. תכונת ההתרסה של החלב מפחיתה רבות מאמינות השיטה.
3. חלב עם תכולת חלבון גבוהה יראה חומציות גבוהה, אך אין הדבר פוסל את כשירות החלב ליצירת מוצרי חלב.
4. בקולוסטרום החומציות הטבעית היא גבוהה בשל תכולת החלבון הגבוהה.
5. בתחילת התחלובה ערכי החומציות גבוהים מן הממוצע. הם נופלים לערכים הנורמליים בחודש השני לאחר ההמלטה, אשר יציבים פחות או יותר לאורך התחלובה עד החודש האחרון של התחלובה בו הם יורדים. בעבודה אחרת נטען שלאחר מספר ימים חומציות החלב היא נורמלית.
6. קיימת שונות גדולה בין פרות, 0.08–0.30 אחוזים מבוטאים כחומצה לקטית. ממצא זה דווח בספר משנת 1956 (A textbook of dairy chemistry) אשר מצטט את עבודתם של Caulfield and Riddell משנת 1936. הם בדקו חומציות טבעית של 811 דגימות של חלב, שלא כללו דגימות מתחילת התחלובה ומסופה.
7. הדיווחים להשפעת ההזנה על חמיצות החלב סותרים. ממקורות הספרות שמובאים להלן עולה, שלהזנה אין כל השפעה על חומציות החלב. לעומת זאת, דוד דרורי מצטט ברשימתו שתי עבודות שבהן דווח על

4. S. Verma et al., 1959. Rapid tests for detection of poor quality milk supplies in dairies, and milk collecting centers of India. In: XV. International Dairy Congress, London.
5. L.M. Lampert, 1965. Modern dairy products. Ed.: Chemical publishing company, Inc., New York.
6. E.W. Nielsen and J.A. Ullum, 1989. Milk acidity. In: Dairy Technology 1. Ed: Danish Turnkey Dairies Ltd.



מקורות הספרות

1. C.H. Eckels et al., 1943. Properties of milk. In: Milk and milk Products. Ed.: McGraw, Hill Book Company Ltd.
2. E.R. Ling, 1956. Milk acidity and some physical properties of milk. A textbook of dairy chemistry. 3th edition, Ed.: Chapman & Hall Ltd., London.
3. R. Jenness, 1958. Chemistry and its application to the dairy industry. In: Dairy handbook and dictionary. Ed.: J.H. Frandsen.

מערכת קירור תקינה תבטיח ספירת חידקים נמוכה

עזרא שושני, אגף למיכון וטכנולוגיה, שה"מ

להתרבות ליותר מ-68 ביליון תאים בתוך 12 שעות!!! השפעת הטמפרטורה על מספר החידקים לאחר 12 שעות מובאות להלן:

| קצב גדילת חידקים | טמפרטורת אגירה (°C) |
|------------------|---------------------|
| מעט | 5 |
| פי 5 | 10 |
| פי 15 | 16 |
| פי 700 | 21 |
| פי 3,000 | 27 |

מכאן שכאשר טמפרטורת החלב נשמרת סביב 4°C, התרבות החידקים נמנעת כמעט לחלוטין. ספירת חידקים בחלב גולמי, התלויה כאמור במידת קירורו, תשפיע גם על איכות החלב המפוסטר ולאחר מכן ועל חיי המדף שלו. מחקרים מסוימים מראים, שחיי המדף קטנים ב-1 יום על כל עליה ב-5000 חידקים/מל'.

אין לקבל את קריאת מד החום כדבר מובן מאליה: יש לוודא מעת לעת את תקינות חיישן הטמפרטורה באמצעות בדיקה משווה עם מד חום אחר. מסיבה זאת רצוי לבחון את מערכת הקירור מידי מספר חודשים. זיהוי מוקדם של בעיות חשוב בכדי למנוע בזבז אנרגיה, אובדן מוצר החלב בשל פגיעה באיכותו, וזמן עבודה. הבנת עקרונות מערכת הקירור תאפשר איבחון תקלות מבעוד מועד ותיקונן על ידי בעל הרפת. מאמר בנושא זה פורסם בהורדז' דיירימן (מאי,

ספירת חידקים בחלב היא הממד העיקרי לבחינת איכותו של החלב. היריעה תקצר לתאר את הסיבות לספירות חידקים גבוהות (מענה לכך יהיה באמצעות הפצת חוברת שתדון באיכות החלב על כל מרכיביו). במאמר זה ברצוני לדון בדרישות לקירור חלב, וכיצד להבטיח את הפעולה התקינה של מערכת הקירור.

הגדרה כוללנית, שלקירור החלב השלכה מידית על ספירת חידקים כללית, לא תביא בהכרח להקפדה על קריטריונים אשר נקבעו בכדי להבטיח שקירור חלב יבוצע כך, שתימוע התרבות חידקים במיכל החלב. לאיזה קריטריונים עלינו להיענות?

הדרישות המזעריות הן, שטמפרטורת החלב לא תהיה גבוהה מ-10°C שעה אחת לאחר סיום החליבה הראשונה, ולא יותר מ-5°C לאחר שעתיים. הוספת חלב למיכל אגירת החלב, בחליבה שניה או שלישית, אינה צריכה לגרום לעליית טמפרטורת החלב מעל ל-10°C. אך לאחר שעה אחת מתום החליבה טמפרטורת החלב במיכל האגירה צריכה להיות בין 2 ל-4°C. בכל מקרה, יש לדאוג לקירור החלב סמוך מאד לאחר הפקתו מן העטין.

חלב חם מהווה מדיום מעולה לגדילת חידקים. סוגי חידקים רבים עשויים להכפיל את מספרם כל 20 דקות בתנאי גידול מיטביים. משמעות הדבר, שתא חידק בודד מסוגל