

MAREK E. JURCZAK, EWA STEMPLAWSKA
Instytut Przemysłu Mleczarskiego w Warszawie

ZAGADNIENIE KWASOWOŚCI MLEKA

Wartość mleka jako surowca dla przemysłu mleczarskiego uzależniona jest zarówno od cech fizykochemicznych mleka, jak i od stopnia zanieczyszczenia florą bakteryjną. Cechy jakościowe mleka surowego do skupu określa Polska Norma PN-64/A-86002 i one właściwie decydują nie tylko o przyjęciu, ale również o wysokości zapłaty za mleko. Poszczególne kierunki przerobu technologicznego wymagają surowca o ściśle znormalizowanych cechach fizykochemicznych. Tylko z surowca odpowiadającego normom jakościowym można wyprodukować produkty mleczarskie o wysokiej jakości odżywczej, organoleptycznej i handlowej.

Spośród wielu uwzględnianych w normie parametrów jakościowych podstawowym parametrem jest kwasowość mleka. Kwasowość mleka — obok temperatury — należy do najważniejszych czynników technologicznych, decydujących o zachowaniu się mleka w różnych procesach produkcyjnych [9, 10, 15, 17, 22, 29, 41].

Kwasowość mleka świeżo wydojonego, określana w tzw. próbie oborowej* (a więc natychmiast po wydojeniu) nazywana jest mianem kwasowości naturalnej. Natomiast w punktach skupu, w zakładach mleczarskich określamy kwasowość, na którą składa się zarówno kwasowość naturalna, jak i kwasowość kwasu mlekowego tj. procesów fermentacyjnych. W praktyce mleczarskiej przyjęło się rozumowanie, że kwasowość naturalna jest parametrem stałym, niezmiennym, a wszelkie przesunięcia w kwasowości mleka należy odnieść do stanu higienicznego surowca, bądź też do ewentualnych zafałszowań. Takie rozumowanie nie zawsze jest prawidłowe, bo przesunięcia w kwasowości mleka mogą mieć miejsce również wówczas, gdy mamy do czynienia z mlekiem o bardzo dobrej jakości higienicznej [8, 10, 19, 30 36].

Kwasowość mleka wynika z kwasowości poszczególnych jego składników i wraz ze zmianą ich stężenia zmienia się odczyn mleka. Kwasowość swą mleko zawdzięcza obecności kwaśnych soli, kazeiny, kwasów nieorganicznych i organicznych. Możemy ją wyrazić dwojako — jako tzw. kwasowość czynną mleka oraz jako kwasowość potencjalną [10, 15, 17, 20, 21].

*) wg PN-68/A-86122, PN-64/A-86002 oraz BN-75/9171-01.

Kwasowość czynna, zwana też rzeczywistą jest określana za pomocą stężenia wolnych jonów wodorowych w roztworze i wyrażana pod postacią wykładnika wodorowego pH [1, 2, 4, 5, 18, 35]. Stężenie jonów wodorowych świeżego mleka mieści się zwykle w przedziale pomiędzy pH=6,5 — 6,8. Wartości wyższe od pH=6,8 sugerują najczęściej stan zapalny wymienia, natomiast wartości niższe od pH=6,5 mogą przemawiać za mlekiem kolostralnym, rozwojem mikroflory mleka, wadliwym sposobem żywienia bądź za zaburzeniami metabolicznymi [4, 8, 9, 17, 19, 20, 26, 27, 28, 36].

Kwasowość potencjalna — miareczkowa wyraża się ilością zasady potrzebnej do zobojętnienia mleka wobec jakiegoś wskaźnika. W odróżnieniu od kwasowości czynnej kwasowość miareczkowa uwzględnia zarówno aktywne jony wodorowe, jak i jony potencjalne, przechodzące w aktywne w czasie miareczkowania zasadą. Między kwasowością czynną i miareczkową nie ma bezpośredniego związku. W Polsce stosuje się powszechnie określenie kwasowości mleka w stopniach Soxhleta-Henkla (°SH), przy czym stopnie te odpowiadają liczbie cm³ 0,25 N NaOH (ługu sodowego) zużytych do zobojętnienia 100 cm³ mleka wobec 4 cm³ 2% alkoholowego roztworu fenoloftaleiny. Na ogół kwasowość miareczkowa świeżo wydojonego mleka mieści się w granicach 6,5—7,5°SH [8, 10, 15, 17, 20, 29, 40].

Istnieje wiele metod określania kwasowości potencjalnej — miareczkowej [17, 39, 40]. Zestawienie najczęściej używanych metod na świecie przedstawione jest w tabeli 1.

Składniki chemiczne mleka stymulujące kwasowość

Zmiany kwasowości mleka pozostają w zależności od jego składu chemicznego [7, 9, 10, 12, 15, 17, 32, 37]. Na ogół panuje opinia, że najsilniej na kwasowość mleka oddziałują fosforany, białka, dwutlenek węgla oraz kwasy organiczne.

Fosforany. Należą do podstawowych związków odpowiedzialnych za kwasowość mleka. W mleku świeżym o kwasowości 6,5—7,5°SH reprezentują one kwasowość rzędu 3,5—4,0°SH. Przy miareczkowaniu mleka ługiem sodowym, na skutek wzrostu pH, dochodzi do wytrącania się nierozpuszczalnego fosforanu trójwapniowego. Przebieg tego zjawiska ilustruje równanie:



Tabela

Zestawienie metod określania kwasowości miareczkowej mleka

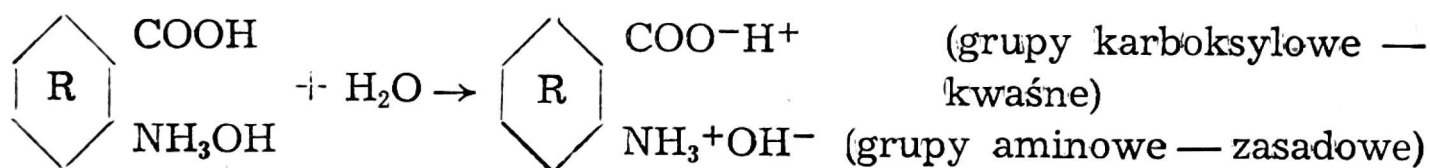
	Metoda Soxhlet-Henkla	Metoda Thoernera	Holenderska metoda standardowa	Metoda Dornica	Brytyjska metoda standardowa	Metoda AOAC	Metoda MIF (USA)
Wielkość próbek	50 cm ³	10 cm ³	10 cm ³	10 cm ³	10 cm ³	20 cm ³ lub 20 g	9 lub 18 g
Rozcieńczenie	—	2:1	—	—	—	2:1	1:1
Dodatek fenoloftaleiny	2 cm ³ 2% roztworu w alkoholu	5 kropli 5% roztworu w alkoholu	0,5 cm ³ 2% w 70% alkoholu	1 kropla 1% roztworu w alkoholu lub 2 krople 2% roztworu w alkoholu	1 cm ³ 0,5% roztworu w 50% alkoholu	2 cm ³ 1% roztworu w alkoholu	0,5 cm ³ 1% roztworu w 35% alkoholu
Zasada	0,25 N NaOH	0,1 N NaOH	0,1 N NaOH	0,11 N NaOH	0,11 N NaOH	0,1 N NaOH	0,1 N NaOH
Punkt barwny	lekko różowy	lekko różowy	wzorzec standardowy fuksyny	lekko różowy	wzorzec standardowy rozaniliny	pierwsze trwałe różowe zabarwienie	pierwsze wyraźne różowe zabarwienie
Wyrażenie wyników	°SH = cm ³ 0,25 N NaOH na 100 cm ³	°T = cm ³ 0,1 N NaOH na 100 cm ³	°N = 10 × cm ³ 0,1 N NaOH na 10 cm ³	°D = 10 × cm ³ 0,11 N NaOH na 10 cm ³	g kwasu mlekowego na 100 cm ³	% kwasu mlekowego lub cm ³ 0,1 N NaOH na 100 g	% kwasu mlekowego

Strącanie fosforanu wapniowego nie jest natychmiastowe lecz przebiega bardzo powoli i uzależnione jest od obecności w mleku rozpuszczonego wapnia. Jednocześnie z wytrącaniem fosforanu obserwuje się wzrost kwasowości miareczkowej, co jest wynikiem rozerwania trzeciorzędowego jonu fosforanowego, w efekcie czego, trzeci kwaśny jon wodorowy musi być zobojętniany aż do momentu całkowitego strącenia fosforanu. Stąd też wyniki kwasowości mleka uzyskane przy szybkim miareczkowaniu mogą być niekiedy odmienne od wyników uzyskanych przy miareczkowaniu powolnym. Dodanie do mleka wapnia nie wywołuje obniżenia kwasowości miareczkowej, ponieważ wzrost stężenia jonów wapnia w mleku powoduje w momencie miareczkowania intensywniejsze strącanie fosforanu trójwapniowego i uwolnienie jonów wodorowych H^+ .

Na ogół panuje zgodne przekonanie, że najsilniej na kwasowość mleka oddziałują kwaśne sole fosforanowe. Najważniejszymi reprezentantami tych związków mineralnych są jednometaliczne fosforany: fosforan jednopotasowy KH_2PO_4 i fosforan jednowapniowy — $Ca(H_2PO_4)_2$. Inne sole fosforanowe wykazują reakcję obojętną (K_2HPO_4 , Na_2HPO_4 , $CaHPO_4$) bądź nawet słabo zasadową (K_3PO_4 , Na_3PO_4).

Białka. W mleku znajduje się zwykle ok. 2,5% kazeiny i 0,5% białek pozakazeinowych. Białka na ogół odpowiadają za kwasowość rzędu 1,6—2,0°SH

Białka mleka wykazują reakcję amfoteryczną (obojnaczą) tj. w obecności kwasów zachowują się jako zasady, a w obecności zasad jako kwasy. Mechanizm tej reakcji uwarunkowany jest dysocjacją cząsteczki białkowej, która w środowisku wodnym, a więc w mleku, zachowuje się zgodnie ze schematem:



Białko Woda Roztwór elektrolityczny białka

Dodane do mleka kwasy lub zasady łączą się zawsze z grupami wykazującymi odczyn przeciwny.

Miareczkowanie świeżo wydojonego mleka o $pH=6,6-6,8$ zasadą powoduje łączenie się ługu sodowego z grupami karboksylowymi białek. Jeżeli miareczkowanie przeprowadzimy w obecności fenoloftaleiny, której zmiana punktu barwnego znajduje się przy $pH=8,2$, to wówczas świeżo wydojone mleko da nam wyraźną reakcję kwasową.

Kazeina, będąca głównym białkiem mleka, w swojej podstawowej masie związana jest z wapniem w postaci kompleksu fosfokazeinowapniowe-

go, a tylko niewielka jej część występuje w formie zjonizowanej. Stąd też wywierany przez nią wpływ na odczyn mleka nie jest zbyt duży [10, 17, 41, 42]. Jeżeli za pomocą podpuszczki strącimy kazeinę w postaci parakazeinianu, a następnie próbkę odwirujemy, to przekonamy się, że różnica w kwasowości potencjalnej — miareczkowej jest niższa od kwasowości wyjściowej mleka tylko o 1,2—1,6° SH. Strącenie kazeiny podpuszczką daje ze 100 cm³ mleka około 3 g białka, a kwasowość 1 g kazeiny wynosi 3,28 cm³ 0,25 N NaOH. Jeżeli więc kazeina znajdowałaby się w mleku w stanie wolnym, to tylko sama jej kwasowość musiałaby wynosić w przybliżeniu $3 \times 3,28 = 9,84^\circ$ SH. Tymczasem kwasowość potencjonalna całego mleka wynosi 6,5—7,5° SH. Świadczy to wymownie o tym, że kazeina w mleku występuje pod postacią kompleksu kazeinowego, a nie pod postacią wolnych nie związanych cząsteczek białkowych. Należy więc jednocześnie wnioskować o udziale w kwasowości mleka innych jego białek.

D w u t l e n e k w ę g l a. W świeżo wydojonym mleku znajduje się ok. 20 mg CO₂ w 100 cm³ mleka. Jest on szybko wydalany z mleka — głównie na skutek niskiej jego koncentracji w powietrzu. Wszelkie manipulacje związane z mlekiem: przelewanie, wstrząsanie, jak również wstępna obróbka technologiczna powodują, że mleko traci przeszło połowę początkowej ilości CO₂. W mleku łączy się on z wodą tworząc kwas węglowy — H₂CO₃. W mleku normalnym, uzyskanym od zdrowych zwierząt, o kwasowości miareczkowej 6,5—7,5° SH, dwutlenek węgla jest odpowiedzialny za kwasowość rzędu 0,5—0,9° SH. Niezmiernie ciekawe dane o wpływie CO₂ na kwasowość miareczkową mleka przedstawił Foschini. Otóż, jeżeli mleko o kwasowości 6,6° SH zostało odgazowane i pozbawione CO₂, kwasowość takiego mleka spadła do 5,9° SH. Jeżeli powtórnie mleko takie nasycano dwutlenkiem węgla, to kwasowość jego wzrosła do 8,2 SH.

C y t r y n i a n y. Udział cytrynianów w ogólnej kwasowości mleka jest raczej niewielki, ponieważ w obecności wapnia tworzą one formę zdysocjowanego kompleksu cytrynianu wapniowego.

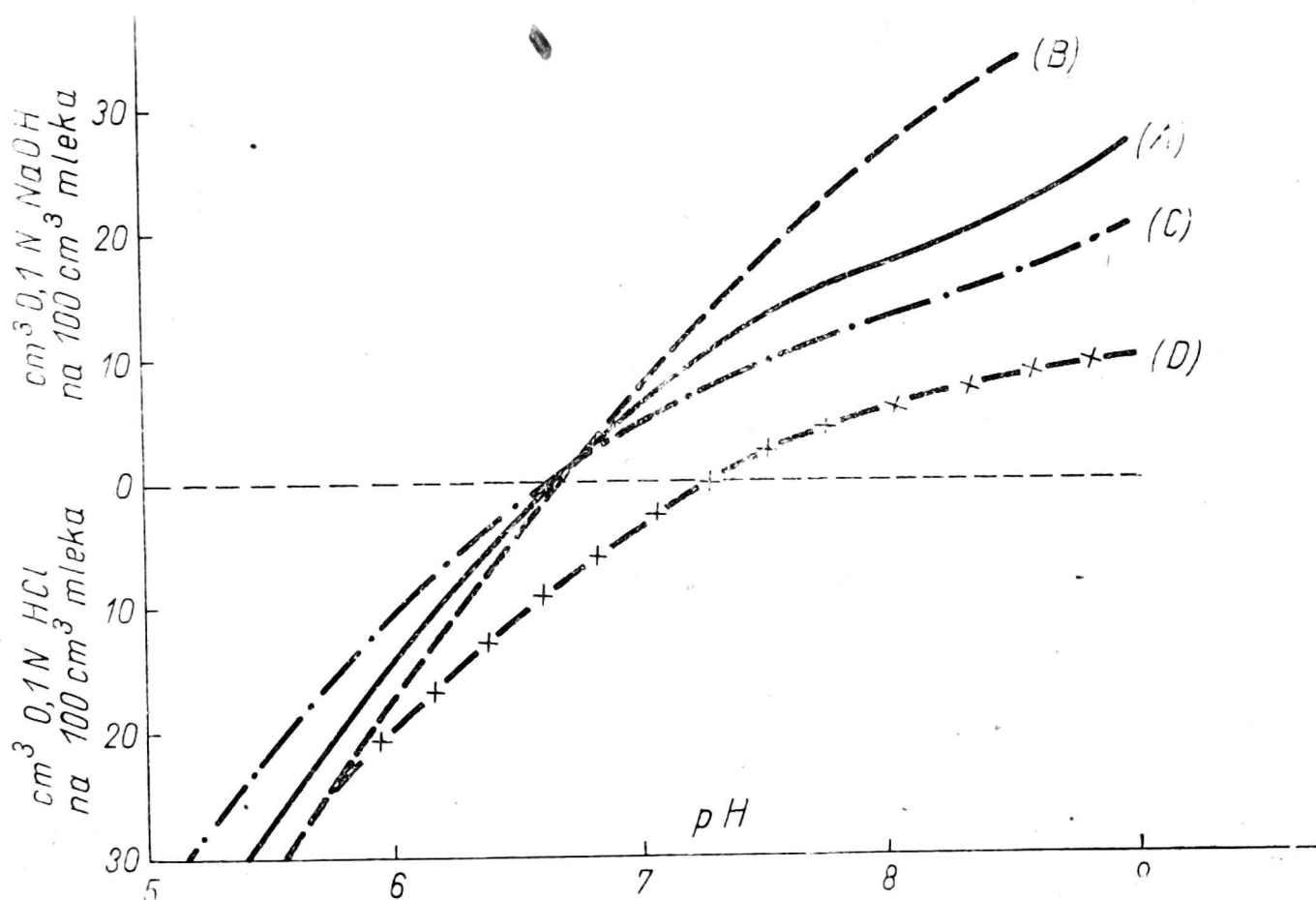
K w a s m l e k o w y. W mleku świeżo pozyskanym nie występuje. Pojawia się dopiero w wyniku namnożenia się kwaszącej mikroflory mleka.

System buforowy mleka

Różne rodzaje mleka w sposób odmienny reagują na dodawanie kwasów lub zasad, a więc na próby zmiany odczynu.

Na rys. 1 przedstawiono wg Davisa [9] cztery krzywe ilustrujące reaktywność zmiany pH na miareczkowanie kwasem lub zasadą. Do badań

(A, B, C) użyto mleka świeżego normalnego o $pH=6,6$: mleka o przeciętnej zawartości suchej masy beztłuszczowej A, mleka o wysokiej zawartości suchej masy beztłuszczowej B, o niskiej zawartości tej masy C oraz mleka „mastitisowego” D, a więc uzyskanego od krów chorych na zapalenie wymienia.



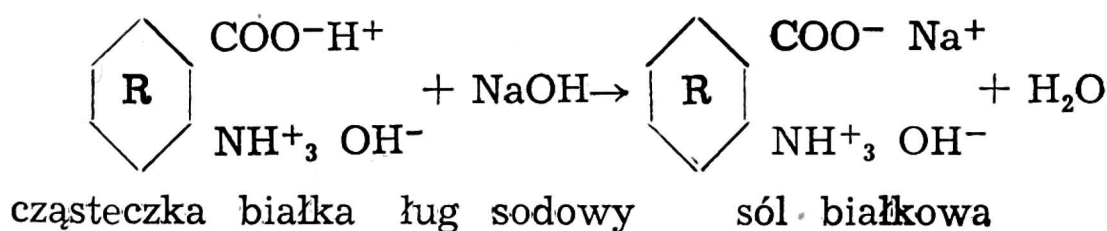
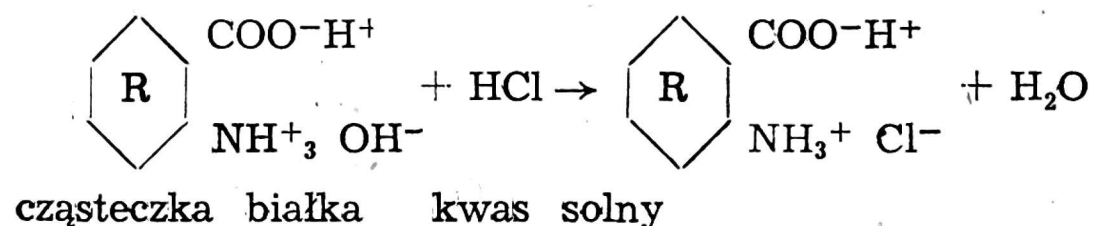
Rys. 1. Krzywe ilustrujące reaktywność zmiany pH na miareczkowanie kwasem lub zasadą: A — mleko normalne, B — mleko o wysokiej zawartości SMB, C — mleko o niskiej zawartości SMB, D — mleko „mastitisowe” [9]

Krzywa A ilustruje przebieg miareczkowania mleka o przeciętnym składzie chemicznym. Zwiększenie w mleku suchej masy beztłuszczowej B (np. mleko od krów rasy Jersey) powoduje, że aby uzyskać zmianę pH od punktu 6,6 do np. 8,0 trzeba zużyć znacznie więcej zasady aniżeli w przypadku innych rodzajów mleka. Reaktywność zmiany pH na działanie kwasów i zasad jest w tym przypadku bardzo mała. Obniżenie zawartości w mleku suchej masy beztłuszczowej C pociąga za sobą zmniejszenie kwasowości miareczkowej. Krzywa D jest typowa dla mleka „mastitisowego”. Już wstępny pomiar jego kwasowości wykazał znaczną wartość $pH=7,2$. Zmiana składu chemicznego w mleku uzyskanym od krów „mastitowych” zwiększyła reaktywność mleka na działanie kwasów i zasad. Należy więc wnioskować, że w mleku istnieje pewien układ fizykochemiczny, który przeciwdziała zmianom pH przy dodawaniu mocnych za-

sad lub kwasów — tzw. system buforowy mleka [9, 14, 15, 16, 17, 24, 25, 31, 32].

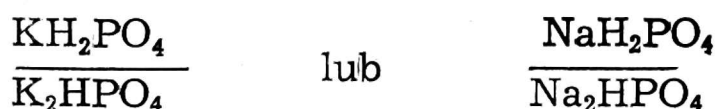
Istnienie systemu buforowego w mleku powoduje, że kwasowość czynna mierzona wykładnikiem wodorowym pH nie jest zgodna i proporcjonalna do kwasowości potencjalnej — miareczkowej. Już stosunkowo dawno zauważono, że według kwasowości wykazanej miareczkowaniem, kwasowość czynna powinna być znacznie wyższa niż wykazują to kontrolne pomiary pehametryczne. Zjawisko to znalazło właśnie wytłumaczenie w dużej pojemności buforowej mleka. Dodanie do mleka pewnych ilości kwasu lub zasady, bądź też rozcieńczanie go wodą prawie nie zmienia kwasowości czynnej, podczas gdy kwasowość potencjalna — miareczkowa ulega zmianom proporcjonalnym.

Głównymi składnikami mleka odpowiedzialnymi za funkcjonowanie systemu buforowego są białka oraz sole fosforanowe. Właściwości buforowe białek mleka polegają na tym, że wprowadzone do ich środowiska kwasy lub zasady łączą się z odpowiednimi grupami aminowymi lub karboksylowymi cząsteczek białek tworząc sole. Schemat tej reakcji można przedstawić następująco:



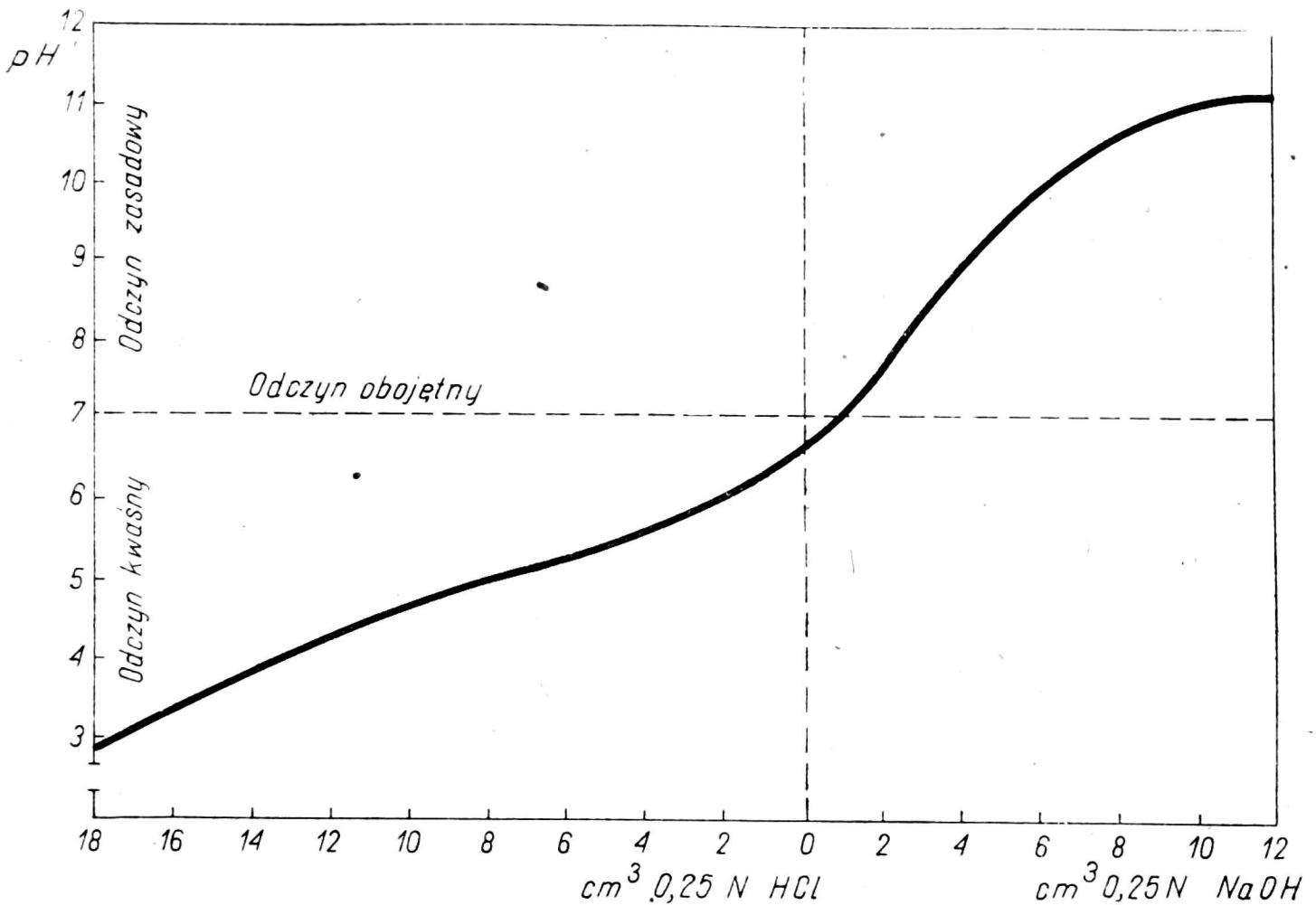
Mechanizm powyższej reakcji powoduje, że przy niewielkich ilościach dodawanej zasady lub kwasu nie następuje zmiana kwasowości czynnej mleka. Wyrażna zmiana kwasowości następuje dopiero wtedy, gdy wszystkie zdysocjowane grupy aminowe lub karboksylowe zostaną zobojętnione [10, 15, 17, 42].

Buforujące działanie soli fosforanowych uzależnione jest od ilościowego stosunku pomiędzy fosforanem jednopotasowym — KH_2PO_4 i fosforanem dwupotasowym — K_2HPO_4 lub fosforanem jednosodowym — NaH_2PO_4 i fosforanem dwusodowym — Na_2HPO_4 . Zależność ta przedstawia się następująco:



Po dodaniu do takiej mieszaniny soli fosforanowych kwasu, część fosfo-

ranu dwusodowego (lub potasowego) przejdzie w fosforan jednosodowy (lub potasowy). Przejście odwrotne tzn. z fosforów jednosodowych (lub potasowych) w fosforany dwusodowe (lub potasowe) następuje po dodaniu do roztworu zasady. Układ powyższy działa niezmiernie sprawnie, a jego głównym celem jest wiązanie dodawanych do środowiska kwasów lub zasad i tym samym przeciwdziałanie zmianom odczynu. Wyraźne zmiany pH następują tylko po wyczerpaniu jednej lub drugiej soli. Na rys. 2



Rys. 2. Krzywa miareczkowania mleka

przedstawiona jest reakcja systemu buforowego mleka na miareczkowanie kwasami i zasadami [10, 17, 42]. Jak widzimy, mleko wykazuje wyższą pojemność buforową przy działaniu kwasów niż zasad. Największa pojemność buforowa mleka występuje przy $\text{pH}=4,5-6,5$. Powyżej i poniżej tej wartości właściwości buforujące mleka zmieniają się w zależności od zmian pH. Dodawanie do mleka jednakowych ilości kwasu lub zasady zmienia kwasowość czynną niejednakowo. Dlatego też najczęściej posługujemy się tzw. wskaźnikiem zbuforowania, obliczanym oddzielnie dla różnych przedziałów pH. Obliczamy go ze wzoru zaproponowanego przez Van Slyke'a:

$$\frac{dB}{dpH} = \frac{(\text{cm}^3 \text{ kwasu lub zasady}) n}{(\text{cm}^3 \text{ mleka}) (\text{zmiana pH})}$$

gdzie: n — normalność użytej do miareczkowania zasady lub kwasu. Wskaźnik zbuforowania dla świeżego normalnego mleka o $\text{pH}=6,6$ wynosi w odczynie kwaśnym $\Pi=0,0242$, natomiast w odczynie zasadowym przy $\text{pH}=0,8$ posiada on wartość trzykrotnie mniejszą, bo $\Pi=0,0080$.

Pojemność buforowa mleka posiada w przemyśle mleczarskim ogromne znaczenie. Właśnie dzięki sprawnemu funkcjonowaniu systemu buforowego możliwy jest rozwój mikroflory zakwasów serowarskich — drobnoustrojów niezwykle wrażliwych na wysoką kwasowość czynną pH , natomiast mało wrażliwych na kwasowość potencjalną — miareczkową. Np. w świeżym serze kwasowość dochodzi do 70°SH , podczas gdy pH spada poniżej 5. Dzięki właściwościom buforowym mleka strącanie kazeiny za pomocą kwasu następuje przy $\text{pH}=4,6$ przy różnej kwasowości miareczkowej, najczęściej powyżej 20°SH [10, 15, 42].

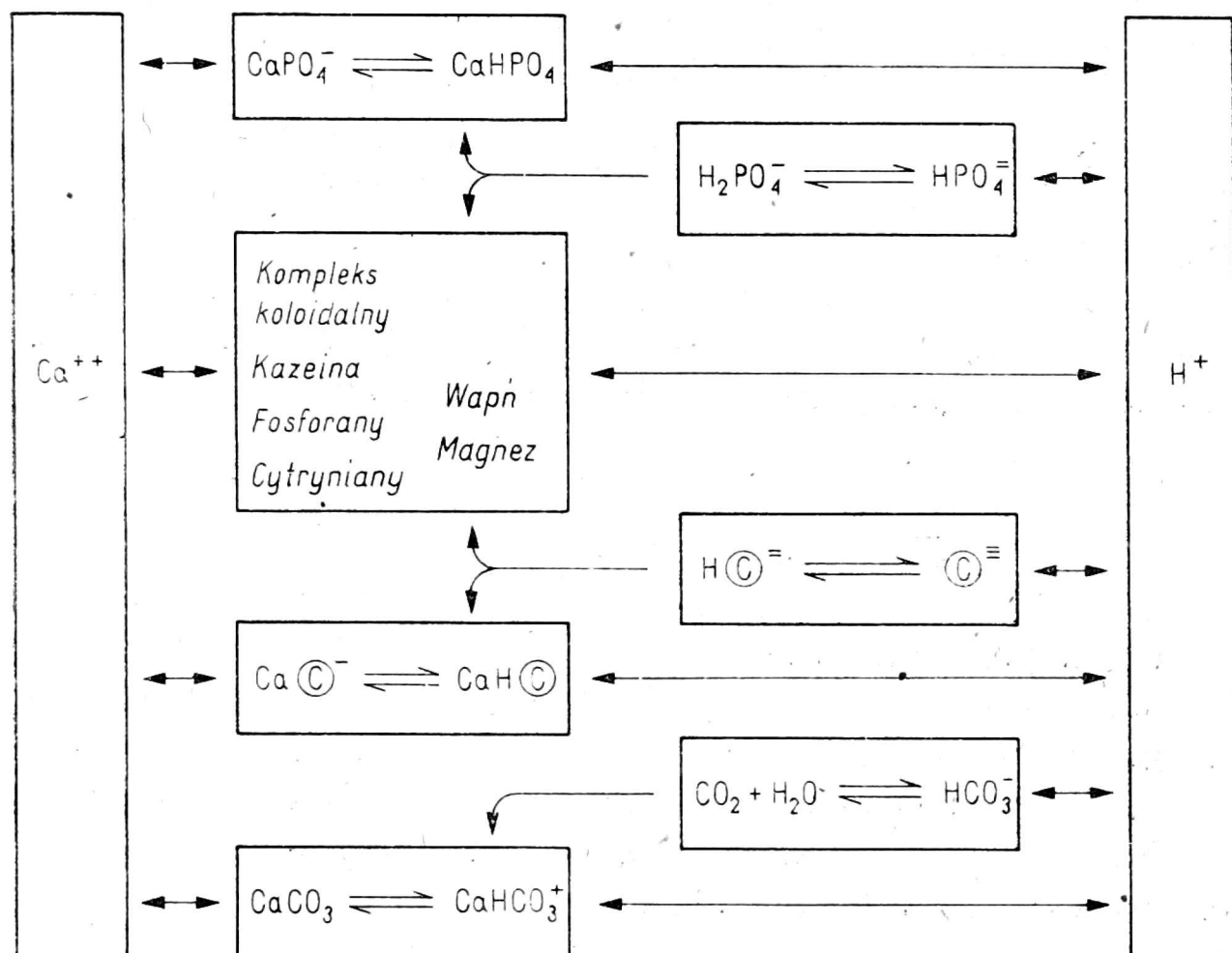
Równowaga elektrolityczna mleka

Jak już wspomniano, kwasowość czynna świeżego mleka wynosi $\text{pH}=6,5\text{—}6,6$. Ta wielkość pH odpowiada w przybliżeniu $0,0000025$ g wolnych jonów wodorowych H^+ w 1 litrze mleka. Przy takim stężeniu wolnych H^+ wszelkie składniki mleka znajdują się w równowadze elektrolitycznej, przy jednocześnie występującym lekko kwaśnym odczynie [17].

Podstawowymi składnikami chemicznymi soli rozpuszczonych w mleku są: fosforany, cytryniany, chlorki, szczawiany, węglany, sól, potas, magnez i wapń. Sól i potas przy $\text{pH}=6,6$, a więc w świeżym mleku, nie wchodzi w połączenia z żadnymi innymi składnikami i znajdują się w postaci swobodnych kationów — Na^+ i K^+ . Podobnie zachowują się jony chlorkowe i siarczanowe — Cl^- i SO_4^{--} . Natomiast cytryniany, fosforany i węglany występują w różnych formach zjonizowanych. Np. fosforany reprezentowane są przez formy anionów jedno- i dwuwartościowych — H_2PO_4^- i HPO_4^{--} , cytryniany C przez formy dwu- i trójwartościowe HC^{--} i C^{---} oraz węglany przez cząsteczkę obojętną H_2CO_3 i anion HCO_3^- . Ponieważ w mleku istnieje znaczna ilościowa przewaga kationów Na^+ , K^+ , Ca^{++} i Mg^{++} nad anionami, dlatego też elektrolit wieloskładnikowy, jakim jest mleko, nie byłby całkowicie zbilansowany w odniesieniu do ilości ładunków dodatnich i ujemnych (kationów i anionów). By zapewnić równowagę elektrolityczną w mleku tworzą się w nim połączenia jonowe oraz nietrwałe, rozpuszczalne związki, z jednoczesnym przyłączeniem lub oddaniem elektronu, a więc połączone ze zmianą wartościowości związku. Np. wapń Ca^{++} znajduje się w formie rozpuszczalnego połączenia jonowego z cytrynianami — CaC^- , z fosforanami — CaPO_4^- , dwuwęglanem — CaHCO_3^+ .

W tabeli 2 przedstawiono wg Jennesa i Pattona [17] w sposób graficzny równowagę pomiędzy fazą rozpuszczalną soli mleka i fazą koloidalną. Podobnie do zachowania się wapnia może reagować magnez.

Równowaga elektrolityczna soli mleka

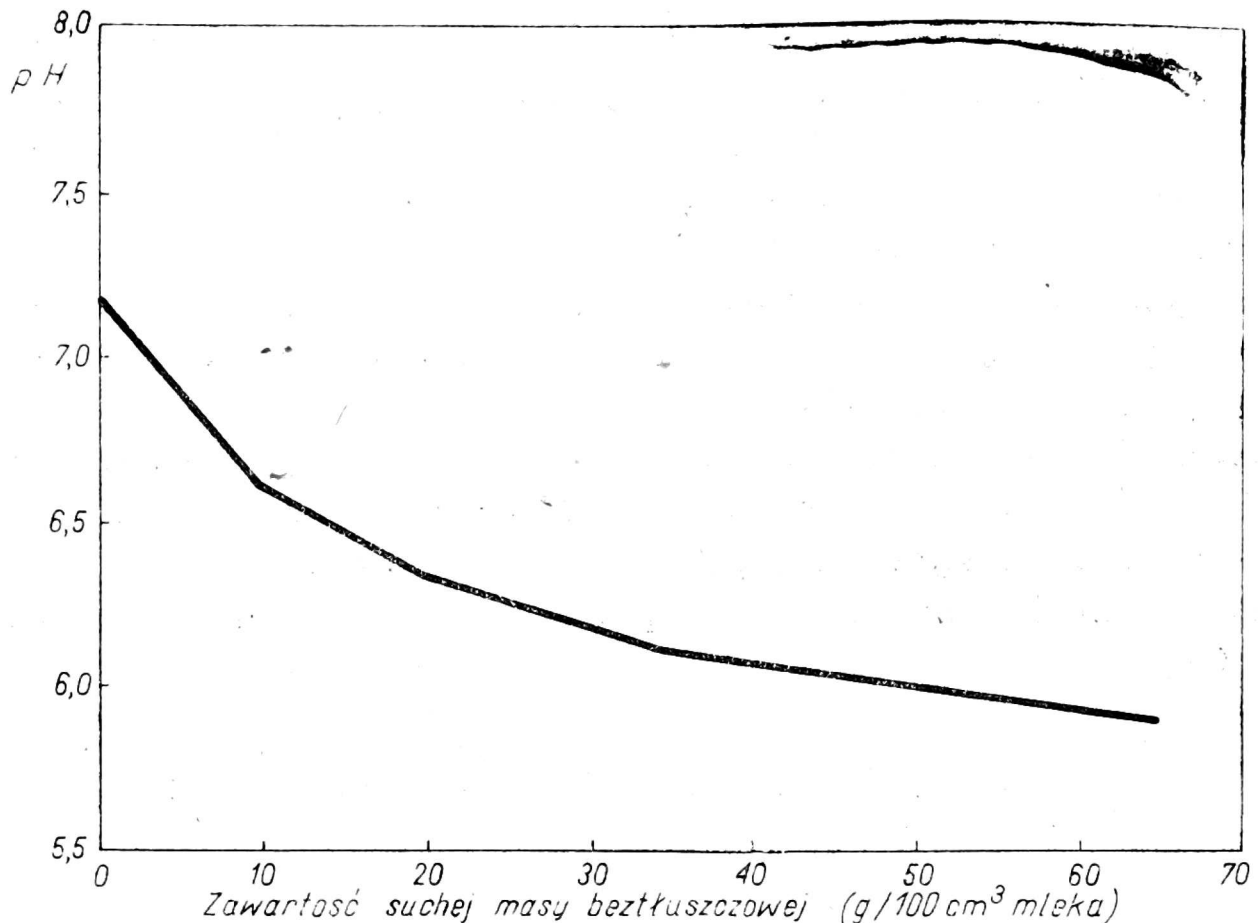


Z przedstawionego powyżej schematu widać, że każda zmiana lokalizacji wapnia Ca^{++} w różnych połączeniach jonowych pociąga za sobą przyłączenie bądź oddanie jonu wodorowego H^+ , a więc ewidentną zmianę pH kwasowości mleka.

Rozcieńczanie i zagęszczanie mleka wywołuje przesunięcia w rozmieszczeniu wapnia i fosforu pomiędzy fazę rozpuszczalną i koloidalną. Przy zagęszczaniu mleka rozpuszczalny wapń i fosfor przechodzą do fazy koloidalnej, uwalniając jednocześnie z kazeiny jony wodorowe. Zjawisko odwrotne występuje przy rozcieńczaniu mleka. Niska kwasowość miareczkowa mleka rozcieńczonego wywołana jest obniżeniem poziomu strącanego w czasie miareczkowania fosforanu trójwapniowego.

Na rys. 3 przedstawiono wg Jennesa i Pattona [17] w sposób graficzny zależność pomiędzy pH, a zawartością suchej masy bez tłuszczowej mleka. Każde rozcieńczenie bądź zagęszczenie mleka pociąga za sobą zmianę stężenia jonów wodorowych.

Zauważono jednocześnie [37], że przy miareczkowaniu w obecności fenoloftaleiny rozcieńczonego wodą mleka punkt barwny fenoloftaleiny



Rys. 3. Zależność między pH i zawartością SMB

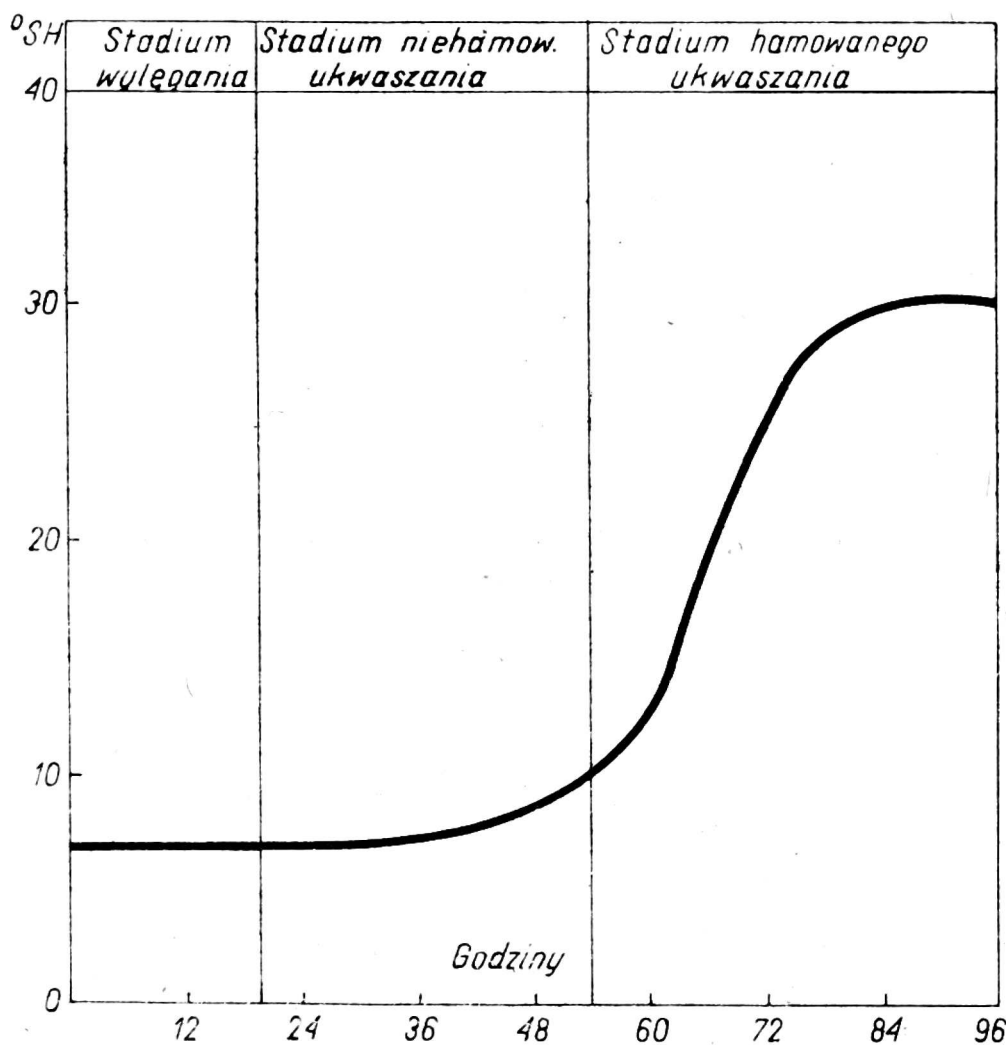
przesuwa się z $\text{pH}=8,2$ nawet do wartości $\text{pH}=7,7$, co oczywiście w sposób wyraźny rzutuje na wyniki kwasowości badanych próbek. Rozcieńczenie mleka o kwasowości $7,6^{\circ}\text{SH}$ w stosunku 1+1 daje kwasowość $6,6^{\circ}\text{SH}$, natomiast w stosunku 1+9 kwasowość $4,8^{\circ}\text{SH}$.

Wzrost kwasowości mleka wywołany rozwojem mikroflory kwaszącej mleka

W mleku świeżo pozyskanym brak jest kwasu mlekowego. Stąd też określana w próbie oborowej kwasowość zawsze odnosi się do kwasowości naturalnej. O ile jednak mleko będzie przechowywane, z upływem czasu następuje namnażanie mikroflory mleka — głównie bakterii fermentacji mlekowej, mających zdolność przetwarzania laktozy w kwas mlekowy. I kwas mlekowy jest właśnie głównym czynnikiem wzrostu kwasowości mleka [9, 10, 15, 20, 21, 22, 23, 29, 33]. Kwasowość $8,0\text{—}9,0^{\circ}\text{SH}$ określana jest jako lekkie nadkwaszenie mleka, $10,0\text{—}12,0^{\circ}\text{SH}$ jako nadkwaszenie silniejsze, natomiast przy $24,0\text{—}28,0^{\circ}\text{SH}$ mleko ścina się w temperaturze pokojowej (koagulacja mleka). Przy kwasowości w granicach $28,0\text{—}30,0^{\circ}\text{SH}$ koagulacja następuje już w temperaturze poniżej 15°C .

Rozwój bakterii fermentacji mlekowej, ich szybkość namnażania się i intensywność zakwaszania mleka uzależnione są od jakości higienicznej mleka (początkowa ilość bakterii) i temperatury przechowywania surowca. Na przykład jeżeli mleko będzie przechowywane w temperaturze $+25^{\circ}\text{C}$, to kwasowość rzędu 20°SH uzyska się już po 20 godzinach, przy przechowywaniu w temperaturze $+20^{\circ}\text{C}$ kwasowość tego rzędu będzie uzyskana po 30 godzinach, a przy przechowywaniu w temperaturze $+14^{\circ}\text{C}$ dopiero po przeszło 60 godzinach.

Rozwój bakterii fermentacji mlekowej przebiega według pewnych niezmiernie specyficznych etapów, charakteryzujących się odmienną dynamiką zakwaszania mleka. Na rys. 4 przedstawiono wykres narastania kwasowości mleka w różnych etapach rozwoju mikroflory kwaszącej mleka (34).



Rys. 4. Przebieg ukwaszania mleka

Czynniki wpływające na produkcję mleka o różnej kwasowości

Duża różnorodność warunków środowiskowych produkcji mleka, różne rasy bydła, żywienie, odmienność stanów fizjologicznych i patologicznych — wszystko to posiada swój wpływ na produkcję mleka o kwasowości na-

turalnej znacznie odbiegającej od wartości 6,5—7,5°SH, przyjętych w Polsce za przedział tzw. „normokwaśności”. Zwierzęta tej samej rasy, tak samo żywione, znajdujące się w tym samym stadium laktacji — mogą produkować mleko o różnej kwasowości. Badania radzieckie [8, 10, 19] wykazały, że na 500 krów tylko 46% dawało mleko o kwasowości znajdującej się w granicach radzieckiej normy 16—18°T (6,4—7,2°SH). U 12% krów mleko wykazywało kwasowość poniżej 16°T, a u 42% kwasowość wynosiła powyżej 18°T. Jednocześnie Dawidow i Biełowska [8] stwierdzili u krów rasy syberyjskiej występowanie u 8% krów mleka o kwasowości poniżej 16°T, a u 63,8% mleka o kwasowości powyżej 18°T.

Do najważniejszych czynników wpływających na produkcję mleka o różnej kwasowości należy zaliczyć: cechy osobnicze, przemiany ustrojowe, wpływ żywienia oraz różnorodność stanów fizjologicznych i patologicznych.

Cechy osobnicze. Doniesienia z piśmiennictwa wykazują, że kwasowość mleka m.in. związana jest z rasą krów [6]. Mleko krów rasy jersey wykazuje średnią naturalną kwasowość rzędu 7,9°SH, rasy guernsey — 7,6°SH, rasy holsztyńskiej — 7,1°SH, rasy ayrshyre — 7,1°SH, rasy nizinnej czarno-białej 6,5—7,5°SH, rasy czerwono polskiej — 7,0—7,5°SH. Również zwierzęta tej samej rasy, podobnych cech genetycznych mogą niekiedy, bez żadnych wyraźnych przyczyn produkować mleko o kwasowości naturalnej znacznie odbiegającej od zakresu objętego normą.

Przemiany ustrojowe. Naturalna kwasowość mleka sterowana jest w ustroju zarówno fizjologiczną czynnością tkanki gruczołowej wymienia, jak i ogólnoustrojową przemianę mineralną. Czynniki wpływające na przemianę mineralną (np. skład mineralny paszy) bądź na tkankę gruczołową wymienia (np. stan zapalny — mastitis) prowadzą do zmian składu chemicznego mleka i do występowania przesunięć w zakresie kwasowości mleka. Zdaniem autorów radzieckich: Dawidowa, Biełowskiej, Dilanjana, Inichowa, Kosobriuchowa i innych [8, 10, 15, 19, 42] przemiana mineralna w ustroju — regulowana w swoich podstawowych torach metabolicznych poziomem witaminy D — odpowiedzialna jest za zaburzenia w naturalnej kwasowości mleka. Przy braku lub niedostatku witaminy D w ustroju dochodzi do zwolnienia przemian pierwiastków i związków mineralnych, z jednoczesnym nagromadzeniem się we krwi kwaśnych produktów przemiany. Stan taki w końcu musi więc prowadzić do przenikania ich z surowicy krwi — poprzez nabłonek wydzielniczy wymienia do mleka — i powodować wzrost naturalnej kwasowości.

Zapotrzebowanie krów mlecznych na witaminy rozpuszczalne w tłuszczach, do których należy witamina D, jest szczególnie silne na wiosnę i w pierwszych miesiącach lata. W tym okresie, o ile zwierzętom nie dos-

tarcza się specjalnych mieszanek witaminowych, następuje wyczerpanie się istniejących uprzednio zapasów witaminowych. Stan taki prowadzi do zaburzenia przemiany mineralnej, co w końcowym efekcie ujawnia się pod postacią wzrostu naturalnej kwasowości mleka.

Wpływ żywienia. Stosunkowo dawno zaobserwowano, że kwasowość mleka znacznie podwyższa się, jeżeli krowy przebywają na pastwiskach kwaśnych (kwaśne trawy), leśnych bądź też skarmiane są sianem uzyskanym z łąk nizinnych [8, 10, 15, 19, 26, 27, 28, 42].

Współczesne poglądy naukowe jednoznacznie wykazują, że od paszy, a szczególnie od ilości związków mineralnych w niej zawartych zależy naturalna kwasowość mleka. Zaobserwowano, że jeśli w dawce pokarmowej zwierząt przeważa pasza zawierająca jednometaliczne kwaśne sole fosforanowe, kwasowość mleka ulega znacznemu wzrostowi. Natomiast, o ile w paszy istnieje przewaga trójmetalicznych soli fosforanowych, wówczas naturalna kwasowość ulega obniżeniu.

W Polsce szerokie badania nad zagadnieniem wpływu żywienia na naturalną kwasowość mleka przeprowadził Instytut Zootechniki [26, 27, 28]. Ustalono, że skarmianie buraków pastewnych powoduje wzrost kwasowości mleka nawet do 7,5—8,5°SH. Również wzrost kwasowości mleka obserwowano po skarmianiu kiszonki z liści buraków (7,5°SH) i po skarmianiu koniczyny (7,7°SH). Natomiast skarmianie zielonek, pasz pastewnych, kiszonek mieszanych prowadziło do obniżenia naturalnej kwasowości mleka (6,5°SH). Powyższe badania wykazały, że chcąc otrzymywać mleko o normalnej naturalnej kwasowości — przy niewielkich jej wahaaniach w ciągu roku — należy większą uwagę zwrócić na pełnowartościowe i urozmaicone żywienie zwierząt. Należy więc preferować skarmianie kilku gatunków pasz soczystych np. w okresie zimowym obok buraków, żywienie kiszoncek i wysłodkami, a w okresie letnim oprócz zielonek skarmianie wysłodków świeżych, czy też kiszonek bądź też zastosowanie szczególnie dobrych pastwisk.

Wpływ stanów fizjologicznych i patologicznych. Naturalna kwasowość mleka nie jest wielkością stałą. Zmiany w kwasowości można zaobserwować nawet w następujących po sobie udajach, a różnice w kwasowości mogą sięgać nawet 1,7°SH. Stosunkowo dawno zaobserwowano, że kwasowość mleka zmienia się w czasie laktacji [6]. Siara wykazuje niezmiernie wysoką kwasowość 20°SH, która spada szybko w miarę postępu laktacji. Mleko „kolostralne” posiada już kwasowość w granicach 8—9°SH. Największą kwasowość wykazuje mleko tylko w pierwszym miesiącu laktacji. W miarę postępu laktacji kwasowość mleka obniża się. W niektórych przypadkach w końcowym okresie laktacji rejestrowano kwasowość nawet rzędu 3—4°SH. Przy przedłużo-

nych laktacjach — powyżej 45 tygodni — zaobserwowano jednak ponowny wzrost kwasowości mleka powyżej granicy 6,5—7,5°SH.

Wszelkie stany zapalne wymienia (mastitis) pociągają za sobą zmiany w kwasowości mleka [9, 10, 24, 42]. Kwasowość czynna świeżego normalnego mleka wynosi $\text{pH}=6,5\text{—}6,6$, natomiast pH surowicy krwi 7,6. Na skutek stanu zapalnego tkanki gruczołowej następuje najczęściej zaburzenie w funkcjonowaniu tzw. „bariery wymieniowej” tj. zaburzenie w przepuszczalności nabłonka wydzielniczego pęcherzyków gruczołowych. W wyniku tego stanu ma miejsce przechodzenie z krwi do mleka nie tylko elementów komórkowych (ewidentnie wskazujących na stan zapalny) lecz również samej surowicy, składników organicznych i mineralnych. Przenikanie surowicy o $\text{pH}=7,6$ oczywiście musi pociągnąć za sobą zobojętnienie kwaśnego odczynu mleka i przesunięcie go w stronę zasadową. Stąd też świeże mleko wykazujące kwasowość powyżej $\text{pH}=6,8$ lub mniejszą od kwasowości miareczkowej 6,2°SH uważa się za mleko pozyskane od krów chorych na mastitis. Najczęściej przy stanach rozwiniętego procesu chorobowego występuje kwasowość $\text{pH}=7,2$ i miareczkowa w granicach 4—5°SH.

Naturalna kwasowość mleka może ulec zmianie również w wyniku ogólnoustrojowych zaburzeń patologicznych krów [10, 19, 42]. Dane z piśmiennictwa informują, że nieprawidłowe — niezbilansowane pod względem energetycznym żywienie krów może prowadzić do acetonemii (ketozy) i pojawienia się w mleku obok ciał ketonowych również odczynu wysoce kwaśnego.

LITERATURA

1. Agiejew L., Jurczenko R.: Opredelenije kislotnosti moloka pH-mietrom. *Moł. Prom.*, 3, s. 12—15, 1966.
2. Boretius J.: Zur Erkennung nativ erhöhter SH-Zahl in der Rohmilch. *Tierzucht*, 10, s. 474—475, 1977.
3. Brusilowski L.: Kontrol kislotnosti molocznych produktow putiem izmierenija pH. *Moł. Prom.*, 8, s. 20—23, 1966.
4. Brusilowski L. P., Kabanowa T. A., Kazakowa N. S.: — Primienije mietoda pH dla kontrola kislotnosti moloka. *Moł. Prom.*, 5, s. 9—11, 1968.
5. Brusilowski L. P., Lewin A. S., Ginzburg G. I., Gotgielju Ju. E.: Proizwiedstwiennyj pribor dla kontrola kislotnosti moloka mietodom pH. *Moł. Prom.*, 5, s. 12—14, 1968.
6. Caulfield W. J., Riddell W. H.: Some factors influencing the acidity of freshly drawn cows milk. *J. Dairy Sci.*, 4, s. 235—242, 1936.

7. Chandra S., Roy N. K. — Variation in physicochemical properties of buffalo milk with temperature and milk constituents. Part I. *Milchwissenschaft*, 1, s. 15—18, 1977.
8. Dawidow R., Biełowskaja W.: Kislótnost swieżewydojennowo mółoka. *Moł. Prom.*, 7, s. 27—30, 1952.
9. Davis J. G.: *Dictionary of Dairying*. University Press, 1955.
10. Dilanjan: *Mołocznoje Dieło*. Izd. „Kółos”, Moskwa, 1967.
11. Dixon B.: The effect of temperature on the pH of dairy products. *Austr. J. Dairy Technol.*, July-September, s. 141—144, 1963.
12. Dordevicz J.: The composition and causes of secretion of milk with high natural titratable acidity. *Zbornik Radova Polopriwpiednog Fakulteta*, Beograd 1969.
13. Hoffer H., Niederheim F.: Fehler der pH-messung in frischer Morgenmilch. *Milchwissenschaft*, 10, s. 620—626, 1967.
14. Imam A., Shazy A. E., Abdou S.: Buffer value pKa and buffer intensity curves of buffaloes, cows, ewes and goats milk. *Milchwissenschaft*, 10, s. 597—598. 1974.
15. Inichow G. S.: *Biochimija mółoka i mółocznych produktow*. Piszczewaja Promyszlenost, Moskwa, 1970.
16. Ismail A. A., El Deeb S. A., Difrawi E. A.: The buffering properties of cows and buffalo milks. *Zeitschr. Lebensm. Unters. u. Forsch.*, 1, s. 25—31, 1973.
17. Jennes R., Patton S.: *Principles of Dairy Chemistry*. John Wiley, New York — London, 1959.
18. Kiermeier F., Renner E.: Eiweisgehalt und Acidität der Milch. *Zeitschr. Lebensm. Unters. u. Forsch.*, 2, s. 118—123, 1960.
19. Kosobriuchow A., Kabysz A., Bujewicz E.: O wysokoj titrujemoj kislótnosti swieżewo mółoka. *Moł.Prom.*, 11, s. 39—40, 1952.
20. Kramer A., Twigg B. A.: *Quality control for the food industry*. Third Edition, vol. 2 — Applications. The AVI Publishing Company, Inc., Westport, Connecticut, 1973.
21. Krężlewicz H., Stachowicz K.: Metoda oznaczania kwasowości czynnej mleka jako jedyna metoda adekwatnie odzwierciedlająca przebieg procesu samoukwaszania mleka. *Przegląd Mleczarski — Dodatek Naukowy*, 4, s. 2—3, 1973.
22. Kynast S.: Die pH-messung in Milch und Milchprodukten. *Molk. u. Käserei Ztg.*, 35, s. 1175—1177 i 1180—1181, 1960.
23. Kynast S.: Die pH-messung in Milch und Milchprodukten. *Milk. u. Käserei Ztg.*, 36, s. 1200—1202, 1960.
24. Lane H. L., Richter R. L., Randolph H. E.: Influence of mastitis on properties of milk. VI. Buffer capacity. *J. Dairy Sci.*, 10, s. 1389—1390, 1970.

25. Lebeda M., Kucera A., Bouda J.: Vztah bufrovaci kapacity krve a mleka krav v laktacnim obdobi. *Veterinarni Medicina*, 15, s. 621—631, 1970.
26. Leonhard I.: Kwasowość mleka w zakładach doświadczalnych Instytutu Zootechniki. *Roczniki Nauk Rolniczych*, tom 76-B-3, s. 569—596, 1960.
27. Leonhard I., Borowy J., Grabowska M., Musiał B., Ryba M., Wójcik J.: Kwasowość mleka u krów rasy nizinnej czarno-białej. *Roczniki Nauk Rolniczych*, tom 80-B-3 s. 311—331, 1962.
28. Leonhard I., Burnatowski J., Urbanik T., Ussorowska M., Żukowski K., Żurowski T.: — Kwasowość mleka u krów rasy polskiej. *Roczniki Nauk Rolniczych*, tom 80-B-4, s. 465—484, 1962.
29. Lück H., Kriel J. B., Mostert J. F.: Relationship between pH and Titratable acidity of manufacturing milk. *South Afr. J. Dairy Technol.*, 3, s. 129—133, 1973.
30. Łomunow A., Saprygin G.: Technologiczeskaja charakteristika mołoka imiejuszczewo w swieżem widie nienormalnuju ksilotnost. *Moł. Prom.*, 7, s. 12—14, 1957.
31. McIntyre R. T., Parrish D. B., Fountaine F. C.: Properties of the colostrum of the dairy cow. VII. pH, buffer capacity and osmotic pressure. *J. Dairy Sci.*, s. 356—362, 1952.
32. Parkash S., Rai Puri B.: Physico-chemical properties of cow and buffalo milk. *Indian J. Dairy Sci.*, 13, 1960, s. 97—103.
33. Pruthi T. D.: Studies on pH of commercial milk. *Milchwissenschaft*, 7, 1974, s. 403—405.
34. Roeder G.: *Grundzüge der Milchwirtschaft und des Molkereiwesens*. Hamburg — Berlin, 1954.
35. Renner E., Kiermeier F.: Über das Verhältnis von pH-Wert, Säuregrad und Alizarol-Farbstufe in Milch. *Zeitschr. Lebensm. Untrs. u. Forsch.*, 4, s. 288—292, 1961.
36. Sebelá F., Klicnik V.: Charakteristika cerstveho mleka se zvyšenou kyselosti. *Prumysl Potravin*, 4, s. 208—210, 1977.
37. Sommer H. H., Menos J.: The effect of dilution on the titratable acidity of cows milk. *J. Dairy Sci.*, 2, s. 136—155, 1931.
38. Standhouders J., Mulder H.: Some observations on milk lipase. III. The effect pH on milk lipase activity. *Netherl. Milk a. Dairy J.*, 1, s. 30—37, 1964.
39. Standardization of methods for the analysis of milk and milk products in the Netherlands. *Netherl. Milk a. Dairy J.*, 1, s. 66—71, 1964.
40. Stiles M. E., Bredenkamp B. L. F., Abbott C. W.: A proposed standard method for the titratable acidity of milk and other fluid dairy products. *South Afr. J. Dairy Technol.*, 2, s. 123—130, 1974.

41. Teppema P., Brouwer F.: The pH of casein. *Netherl. Milk a. Dairy J.*, 30, s. 79—94, 1976.
42. Zajkowski: *Chimia i fizika mołoka i mołocznych produktow*. Piszczepromizat, Moskwa 1950.