

Dr Silvija Miletić

Poljoprivredni fakultet Sveučilišta u Zagrebu

SLOBODNE AMINOKISELINE U PROCESU ZRENJA NEKIH NAŠIH SIREVA

Zrenje sira je vrlo kompleksan proces. Tokom zrenja se djelovanjem encima i mikroflоре neprekidno mijenja sastav sira da bi se u zreлом proizvodu pojavili svi oni brojni sastojci o kojima ovise okus i aroma sira. U procesu zrenja se formira potrebna struktura tijesta i karakterističan vanjski izgled sira.

Proces zrenja sira uključuje proteolizu, desaminaciju, dekarboksilaciju, lipolizu, razgradnju masnih kiselina, saharolizu, fermentaciju laktoze te različite fizikalne, fizikalno-kemijske i druge promjene.

Usavršavanje postojećih i uvođenje novih analitičkih metoda omogućilo je temeljitije proučavanje procesa zrenja sira i sistematski studij njegovih mnogobrojnih sastojaka.

Primjena kromatografskih metoda u analizi sira je znatno proširila mogućnost kvantitativnog i kvalitativnog proučavanja slobodnih aminokiselina.

U razdoblju od 1962. do 1965. godine određivali smo sadržaj slobodnih aminokiselina u uzorcima sira trapista, grijera (Gruyère), ementalca, edamca i ribanca starim deset, dvadeset, trideset, šezdeset, devedeset i stodvadeset dana proizvedenim u pogonima Zagrebačke mljekare, odnosno, Mljekarske industrije »Zdenka« (6, 7, 8 i 9).

Za analizu smo uzorke pripremali kombinacijom metoda koje su opisali Kosikowsky (4) i Clemens (2), identifikaciju slobodnih aminokiselina izvršili uzlaznom, dvodimenzionalnom kromatografijom na papiru, slobodne aminokiseline odredili kvantitativno metodom Boissonnas-a (1), odnosno, Montreuil-Khouvine (3). Identifikacija se slobodnih aminokiselina ograničila na osamnaest aminokiselina zbirke koja nam je stajala na raspoloženju, a koeficijente ekstinkcija smo određivali Zeiss-spektrofotometrom na valu 505 m μ i 440 m μ (samo prolin).

Tabela broj 1 prikazuje srednje vrijednosti količina pojedinih slobodnih aminokiselina ili grupa aminokiselina, a tabela broj 2 minimalne i maksimalne vrijednosti ukupnih količina slobodnih aminokiselina određenih u uzorcima sira u svakom razdoblju ispitivanja.

Na osnovu tih podataka možemo zaključiti da sadržaj pojedinih slobodnih aminokiselina kao i njihova ukupna količina u uzorcima sira variraju unutar

vrlo širokih granica u svim razdobljima ispitivanja, a njihovo se zrenje, s obzirom na sadržaj i akumulaciju slobodnih aminokiselina, može smatrati neujednačenim procesom.

Ukupni se sadržaj slobodnih aminokiselina u našim uzorcima sira u pravilu neprekidno povećavao između desetog i stodvadesetog dana nakon njihove proizvodnje. U nekim su uzorcima trapista određene najveće količine slobodnog histidina, glicina + serina, tirozina, valina, metionina i tirozina devedesetog dana poslije proizvodnje. Slobodni tirozin i triptofan su dostigli najveće vrijednosti devedesetog, a prolin šezdesetog dana poslije proizvodnje nekih uzoraka grijera. U jedinom su uzorku ementalca devedesetog dana poslije proizvodnje dostigle najvišu vrijednost slobodne aminokiseline lizin, cistin + arginin i prolin. U pojedinim uzorcima ribanca su najveću koncentraciju dostigle slobodne aminokiseline treonin, metionin, leucin + izoleucin i fenilalanin devedesetog, a tirozin i triptofan šezdesetog dana poslije proizvodnje uzoraka. Najveću su koncentraciju u uzorcima edamca dostigli slobodni lizin i fenilalanin devedesetog, a alanin, triptofan i tirozin šezdesetog dana poslije proizvodnje.

Slobodnu glutaminsku kiselinu nismo mogli odrediti u uzorcima trapista starim deset i dvadeset dana, slobodan histidin u uzorcima trapista starim deset i dvadeset dana te u nijednom uzorku edamca za čitavog razdoblja ispitivanja, slobodan metionin u uzorcima edamca starim deset dana. U pojedinim uzorcima edamca starim deset dana nismo mogli odrediti slobodne aminokiseline prolin, metionin, triptofan i tirozin, u mladim uzorcima trapista slobodni treonin, prolin, metionin, triptofan te tirozin. U uzorcima trapista starim stodvadeset dana nekada nismo mogli odrediti slobodne aminokiseline histidin i metionin, a u uzorcima ribanca triptofan.

Rezultati naših ispitivanja uglavnom su u skladu s objavljenim navodima drugih autora, koji se odnose na pojavu i koncentraciju slobodnih aminokiselina u toku zrenja pojedinih vrsta sira (Kosikowsky, Kosikowsky i Dahlberg, Čebotarev i Veltsova, Doležalek, Ali i drugi).

Kako su se naši uzorci trapista mogli podijeliti u grupu s 27% i u grupu sa 46% masti u suhoj tvari sira, testirali smo opravdanost razlika u akumulaciji slobodnih aminokiselina te dvije grupe uzoraka i ustanovili, uz 95% vjerojatnosti, da se u uzorcima sira starim trideset, šezdeset, devedeset i stodvadeset dana s manjim sadržajem masti u suhoj tvari akumuliraju veće količine slobodnih aminokiselina. Naš je zaključak u skladu s poznatom činjenicom da brže zri sir koji sadrži manje masti, što postaje zanimljivo, kad ekonomski ili drugi razlozi prakse nametnu potrebu ubrzanja zrenja sira.

Testiranjem razlika u akumulaciji slobodnih aminokiselina u uzorcima sira ribanca proizvedenim u dva različita pogona utvrdili smo, uz 95% vjerojatnosti, da takve razlike postoje, ako se uspoređuju uzorci sira stari trideset, devedeset i stodvadeset dana. Ovo je opažanje istovjetno mišljenju i nekih drugih autora (5) da je kvaliteta sirovine jedan od faktora o kojima ovisi brzina akumulacije slobodnih aminokiselina u siru.

Uspoređivanjem razlika u sadržaju slobodnih aminokiselina uzoraka edamca proizvedenih iz sirovog i pasteriziranog mlijeka ustanovili smo da je akumulacija slobodnih aminokiselina u pravilu veća u uzorcima sira proizvedenim iz sirovog mlijeka što tvrde i drugi autori.

Tabela broj 1 — Table No 1

SLOBODNE AMINOKISELINE U TOKU ZRENJA NEKIH NAŠIH SIREVA

Free amino acids during the ripening in some types of cheese
produced in Yugoslavia

Aminokiselina mg/g sira prosjek Amino acid mg./g cheese mean	Vrsta sira Cheese type	Starost sira dana:					
		Age of cheese days:					
		10	20	30	60	90	120
	a)	b)					
Lizin	trapist	tr.	tr.	0,71	0,89	2,47	3,84
	edamac	0,05	0,12	0,24	0,32	0,37	0,32
Lysine	ementalac	0,67	0,76	1,00	1,14	2,39	1,70
	grijer	0,34	0,72	0,97	1,11	1,26	1,48
	ribanac	0,55	0,60	0,90	1,22	1,89	2,30
Cistin + arginin	trapist	tr.	tr.	0,81	1,78	3,45	5,28
	edamac	0,19	0,46	0,94	1,56	2,00	2,39
Cystine + arginine	grijer	0,53	0,76	0,96	1,49	2,19	3,13
	ementalac	0,85	0,91	0,91	1,86	3,72	3,04
	ribanac	0,87	0,87	1,17	1,44	2,01	3,18
Asparaginska kiselina	trapist	0,26	0,48	0,78	0,81	1,74	2,46
	edamac	0,04	0,13	0,23	0,47	0,78	1,06
	grijer	0,24	0,53	0,94	1,10	1,67	2,39
Aspartic acid	ementalac	0,17	0,42	0,45	0,66	1,01	2,20
	ribanac	0,34	0,63	0,70	1,03	1,50	2,59
Glutaminska kiselina	trapist	0,00	0,00	0,84	2,02	5,17	6,30
	edamac	0,12	0,28	0,64	1,16	1,81	2,10
	grijer	0,52	1,30	1,79	2,57	3,37	4,41
Glutamic acid	ementalac	0,84	1,23	2,62	4,69	4,92	5,46
	ribanac	1,31	2,44	1,90	2,88	4,66	5,74
Histidin	trapist	0,00	0,00	0,50	0,80	1,44	1,36
	edamac	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Histidine	grijer	0,18	0,46	0,58	0,69	0,84	1,19
	ementalac	0,35	0,62	1,17	1,17	1,82	2,39
	ribanac	0,44	0,59	0,77	1,28	1,72	2,23
Glicin + serin	trapist	0,06	0,11	0,38	0,92	2,71	2,23
	edamac	0,05	0,11	0,19	0,32	0,41	0,50
Glycine + serine	grijer	0,28	0,49	0,76	0,87	0,99	1,08
	ementalac	0,43	0,66	0,78	1,81	1,97	2,49
	ribanac	0,88	0,95	1,20	1,70	2,11	2,86

Tabela broj 1 — Table No 1
nastavak continuation

Aminokiselina mg/g sira prosjek Amino acid mg./g cheese mean	Vrsta sira Cheese type	Starost sira dana: Age of cheese days:					
		10	20	30	60	90	120
		a)		b)			
Treonin	trapist	tr.	0,04	0,18	0,23	0,75	0,78
	edamac	0,05	0,09	0,18	0,34	0,39	0,48
Threonine	grijer	0,15	0,27	0,35	0,47	0,71	0,64
	ementalac	0,17	0,25	0,31	0,81	0,85	0,90
Alanin	ribanac	0,24	0,26	0,31	0,42	0,57	0,74
	trapist	0,16	0,26	0,36	0,65	1,61	1,91
Alanine	edamac	0,04	0,07	0,11	0,20	0,19	0,18
	grijer	0,31	0,53	0,69	0,99	0,17	0,21
Prolin	ementalac	0,37	0,67	0,76	1,55	1,57	1,91
	ribanac	0,78	0,72	0,93	1,17	1,50	1,86
Proline	trapist	0,11	0,44	0,61	1,19	2,41	3,29
	edamac	0,07	0,24	0,37	0,51	0,70	0,81
Valin	grijer	0,06	0,15	0,18	0,32	0,33	0,40
	ementalac	0,63	1,06	1,32	2,72	3,06	2,75
Valine	ribanac	0,93	0,79	1,08	1,94	2,40	3,14
	trapist	0,12	0,30	0,44	1,05	3,93	3,11
Metionin	edamac	0,07	0,13	0,27	0,51	0,65	0,81
	grijer	0,06	0,15	0,16	1,40	1,75	2,31
Methionine	ementalac	0,42	0,81	0,87	2,17	2,34	3,15
	ribanac	0,85	0,79	1,10	1,62	2,09	2,75
Leucin + izoleucin	trapist	tr.	0,06	0,33	0,90	1,64	1,12
	edamac	0,00	0,01	0,09	0,24	0,23	0,26
Leucine + isoleucine	grijer	0,30	0,65	0,94	1,76	2,63	3,56
	ementalac	0,76	1,33	1,33	2,51	2,52	4,33
Fenilalanin	ribanac	0,52	0,72	0,66	1,35	2,09	2,76
	trapist	0,28	0,51	1,27	3,63	7,86	8,35
Phenylalanine	edamac	0,25	0,60	1,19	2,31	2,84	3,35
	grijer	1,15	2,41	3,22	4,30	5,62	7,01
Fenilalanin	ementalac	1,06	1,42	2,23	6,99	7,04	7,67
	ribanac	3,13	2,94	3,67	5,12	6,75	8,61
Phenylalanine	trapist	0,37	0,64	0,67	1,11	2,35	2,29
	edamac	0,06	0,17	0,27	0,56	0,61	0,54
Phenylalanine	grijer	0,48	0,78	1,00	1,25	1,38	1,93
	ementalac	0,38	1,18	1,47	2,30	2,38	2,55
Phenylalanine	ribanac	0,74	0,72	0,98	1,30	1,48	1,78

Tabela broj 1 — Table No 1

nastavak

continuation

Aminokiselina mg/g sira prosjek Amino acid mg/g cheese mean	Vrsta sira Cheese type	Starost sira dana:					
		Age of cheese days:					
		10	20	30	60	90	120
	a) b)						
Triptofan	trapist	0,09	0,22	0,37	0,59	1,27	1,48
	edamac	0,02	0,07	0,11	0,20	0,15	0,09
Tryptophane	grijer	0,13	0,27	0,43	0,55	0,52	0,46
	ementalac	0,17	0,20	0,24	0,24	0,38	0,65
	ribanac	0,17	0,26	0,23	0,33	0,51	0,34
Tirozin	trapist	tr.	0,06	0,33	0,78	2,13	1,94
	edamac	0,02	0,08	0,14	0,17	0,17	0,13
Tyrosine	grijer	0,22	0,32	0,56	0,74	0,85	1,12
	ementalac	0,16	0,19	0,20	0,67	0,93	1,62
	ribanac	0,64	0,65	0,83	1,17	1,35	1,42

Opaska:

Remarks: a) trapist = Trappist cheese, edamac = Edam cheese, grijer = Gruyère type cheese, ementalac = Emmenthal cheese, ribanac = Parmesan type cheese
b) tr. = tragovi = traces

Tabela broj 2 — Table No 2

UKUPNA KOLIČINA SLOBODNIH AMINOKISELINA (mg/g sira)
U TOKU ZRENJA NEKIH NAŠIH SIREVA

Amount of free amino acids (mg./g. cheese) during the ripening in some types
of cheese produced in Yugoslavia

Starost sira dana	Broj uzoraka Number of samples	Minimum	Broj uzoraka Number of samples	Minimum
Age of cheese days		Maximum		Maximum
Sir:		trapist		edamac
Cheese:		Trappist cheese		Edam cheese
10	10	0,63— 2,87	9	0,30— 2,15
20	10	1,98— 5,07	9	0,51— 4,56
30	20	3,46—19,46	9	1,96— 8,79
60	10	9,87—27,04	9	3,40—14,53
90	10	19,19—86,98	9	5,56—17,70
120	9	11,18—84,55	9	5,49—21,02

Tabela broj 2 — Table No 2
nastavak continuation

Starost sira dana Age of cheese days	Broj uzoraka Number of samples	Minimum Maximum	Broj uzoraka Number of samples	Minimum Maximum
		grijer Gruyère type cheese		ementalac Emmenthal cheese
10	10	2,34—9,04	1	7,43
20	10	4,12—21,00	1	11,70
30	10	6,95—25,09	1	15,66
60	10	10,71—35,95	1	31,31
90	10	12,41—39,34	1	36,45
120	10	16,12—46,47	1	42,81
		ribanac Parmesan type cheese		
10	4	10,29—14,15		
20	7	6,97—21,22		
30	10	9,75—23,68		
60	10	18,46—29,34		
90	10	26,17—41,30		
120	10	31,56—54,08		

Podaci o ukupnim količinama slobodnih aminokiselina koje smo odredili u pojedinim fazama zrenja sireva dozvoljavaju zaključak da su se najintenzivnije akumulirale slobodne aminokiseline u uzorcima sira ementalca i ribanca te u uzorcima trapista koji su sadržali oko 27% masti u suhoj tvari. U svim razdobljima ispitivanja određena je najmanja koncentracija slobodnih aminokiselina u uzorcima sira edamca. I ovaj zaključak potvrđuje navode iz literature prema kojima postoje razlike u pojavi i koncentraciji slobodnih aminokiselina u toku zrenja različitih vrsta sireva.

Rezultati analiza navedeni u tabelama broj 1 i 2 koji pokazuju da količine slobodnih aminokiselina u našim sirevima variraju unutar vrlo širokih granica i da je zato sastav naših sireva neujednačen ukazuju na potrebu standardizacije tehnološkog postupka i uvjeta zrenja, ukoliko smatramo, da bi tržište trebalo snabdijevati sirevima jednoličnije kvalitete.

S u m m a r y

The content of free amino acid in some types of cheese produced in Yugoslavia in the proces of ripening

The presence of 18 free amino acids was established by paper chromatography in samples of Trappist, Edam, Emmenthal, Gruyère and Parmesan types of cheese produced in Yugoslavia at the age of 10, 20, 30, 60, 90 and 120 days. The dynamics of the accumulation of free amino acids in the process of ripening of analysed cheese samples was characterized by their nearly continuous increase of concentration between the 10th and the 120th day of age.

According to the results given in tables no 1 and 2 the amounts of individual amino acids as well as their total amount vary considerably at every stage of ripening.

The amounts of free amino acids present in chesse samples were smaller or greater and some amino acids were missing at different stages of ripening.

The extent of the accumulation of free amino acids was considerably greater in Emmenthal and Parmesan type cheese and also in samples of Trappist cheese with 27 per cent fat in dry matter than in Edam cheese.

The results are referred of tests of the justifiableness of differences in the accumulation of free amino acids in samples of Trappist chese with smaller and greater fat content in dry matter, in samples of »ribanac« cheese produced at two factories and in samples of Edam cheese produced from pasteurized and raw milk which certified greater accumulation of free amino acids in samples of Trappist cheese with lesser content of fat in dry matter and in samples of Edam cheese produced from raw milk. It was also certified that there were differences in the accumulation of free amino acids in samples of »ribanac«-cheese produced at different places.

Literatura

1. BOISSONNAS R. A. (1950): »Dosage colorimétrique des acides aminés séparés par la chromatographie sur papier«, Helvetica Chimica Acta, Vol. 33, Fasc. 6, No 250, 1975—1983.
2. CLEMENS W. (1954): »Papierchromatographische Untersuchungen an Käse«, Milchwissenschaft, 9, 195—201.
3. INJAC-GRUJIĆ B. (1962): »Hemija aminokiselina i belančevina«, Beograd.
4. KOSIKOWSKY F. (1951): »Paper partition chromatography of free amino acids in American Cheddar cheese«, Journal of Dairy Science, Vol. 34, No 3, 228—234.
5. KOSIKOWSKY F. et MOCQUOT G. (1958): »Progrès de la technologie du fromage«, Rome.
6. MILETIĆ S. (1966): »Slobodne aminokiseline u procesu zrenja sira trapista«, Poljoprivredna znanstvena smotra, Zagreb, Sv. 22, br. 6, 1—9.
7. MILETIĆ S. (1966): »Akumulacija slobodnih aminokiselina u toku zrenja našeg sira Gruyère«, Poljoprivredna znanstvena smotra Zagreb, Sv. 22, br. 11, 1—7.
8. MILETIĆ S. (1966): »Sadržaj slobodnih aminokiselina sira ribanca«, Poljoprivredna znanstvena smotra, Zagreb, Sv. 22, br. 12, 1—8.
9. MILETIĆ S. (1967): »Akumulacija slobodnih aminokiselina u procesu zrenja našeg sira edamca«, Poljoprivredna znanstvena smotra, Zagreb (Predano Redakciji 25. 12. 1967.).

Dipl. inž. Momčilo Đorđević, Novi Beograd

Institut za mlekarstvo

CENE MLEKA I MLEČNIH PROIZVODA ELASTIČNOST POTROŠNJE

Praćenje i analiza cena kao elementa (tržišta) i poznavanje koeficijenta elastičnosti potrošnje (potražnje) ima značaj u istraživanju tržišta. Međutim, mnogim, a naročito manjim mlekarama nisu uvek dostupni materijali o cerna mлека i mlečnih proizvoda. No, iako postoje ustanove (i publikacije) koje se pitanjem cena raznih proizvoda i potražnjom bave, tretiranje cena