

MLJEKARSTVO

LIST ZA UNAPREĐENJE MLJEKARSTVA

God. XVIII

OKTOBAR 1968.

Broj 10

Prof. dr N. Dozet, dipl. inž. M. Stanišić, Sarajevo
Poljoprivredni fakultet

PRILOG ISPITIVANJU UTICAJA KALCIJA NA BRZINU KOAGULACIJE MLIJEKA

Za potpuno i efikasno stvaranje sirnog gruša pod uticajem sirišnog fermenta na mlijeko, potrebno je prisustvo rastvorljivih kalcijevih soli, koje ubrzavaju taj proces. Sirišni ferment, kako je poznato, ima jače djelovanje pod određenim uslovima kao što je viša temperatura i zrelost mlijeka kao i povećani obim slobodnih kalcijevih iona. U tehnologiji bijelih mekih sireva uopće, što predstavlja naše područje ispitivanja, nije poželjna viša temperatura zasiravanja, te smo zato postavili ogled za ubrzavanje ovog procesa proizvodnje pod uticajem veće količine kalcija dodanog mlijeku.

Uticaj kalcija je uočen unazad duže vremena kao važan element u koagulaciji mlijeka i ovim problemom su se bavili brojni autori: Ch. Porcher (1) je među prvim autorima koji je izučavao dejstvo CaCl_2 na stabilnost kazeina, E. Ling (2) je ispitivao i utvrdio direktnu zavisnost vremena sirenja i količine rastvorljivog kalcija u mlijeku. A. Guérault (3) je usmjerio ispitivanja u kojoj količini slobodni ioni kalcija mlijeka mogu uticati na vrijeme koagulacije. Pyne (cit. 3) je utvrdio da variranje koncentracije kalcijevih iona se mogu modificirati, čak za vrijeme koagulacije, pripisujući to solima, koje se bolje ioniziraju od fosfora. G. T. Pyne i dr (4) smatraju da je koncentracija kalcijum iona glavni faktor u koagulaciji grijanog mlijeka. Ispitivanje uticaja CaCl_2 na grušanje mlijeka i na kvalitet sira bio je predmet ispitivanja T. Tsugo i K. Jamauchi (5), J. S. Verma i C. W. Gehrke (6), A. G. J. Arentzen (7), A. J. Vorobev-a (8) i mnogih drugih autora. Posebno je detaljno obrađeno djelovanje kalcijevog hlorida na komponente mlijeka kod A. P. Belousova (9) i I. I. Klimovskog (10). Ova ispitivanja su pokazala da nije presudna samo količina kalcija, nego i oblik u kome se nalazi u mlijeku, jer u momentu zasiravanja treba da je u takvoj formi koja stvara dovoljnu količinu slobodnih kalcijevih iona.

Metoda rada

Metoda provjeravanja brzine zasiravanja mlijeka se zasniva na opažanju potrebnog vremena za koagulaciju mlijeka, pod uticajem određene količine sirila, kod konstantne temperature, kome se prethodno dodaje varijabilna količina kalcija. Mi smo kod naših ispitivanja primijenili metodu pod nazivom »Krivulja kalcija«. Princip metode je upoređivanje vremena koagulacije 12 uzoraka istog mlijeka, kome se dodaju različite količine CaCl_2 , kod konstantne temperature i s istim količinama i jačinom sirila.

Mlijeko koje smo ispitivali bilo je svježije s fakultetskog oglednog dobra Butmir, a ovčje mlijeko s planine Vlašić, 3 sata nakon mužnje. Pasterizacija mlijeka je vršena trenutačno na 83°C u uslovima laboratorije i ohlađeno na temperaturu zasiravanja od 30° . Mlijeku smo dodavali 80% kalcijevog hlorida. Jakost sirila je bila 1 : 5000, a svakom uzorku je dodavano 1,6 ccm. Vrijeme koagulacije mjerili smo štopericom do pojave gruš.

Krivulja kalcija za apscisu ima sadržaj dodatog CaCl_2 , a za ordinatu rezultate praćenja vremena usiravanja.

Rezultati eksperimenta i diskusija

Kod postavljanja ogleda kao kontrolu svih uzoraka imali smo svježije i pasterizirano kravlje i ovčje mlijeko bez startera i CaCl_2 . Rezultate prve grupe ispitivanja prikazali smo u tabeli 1.

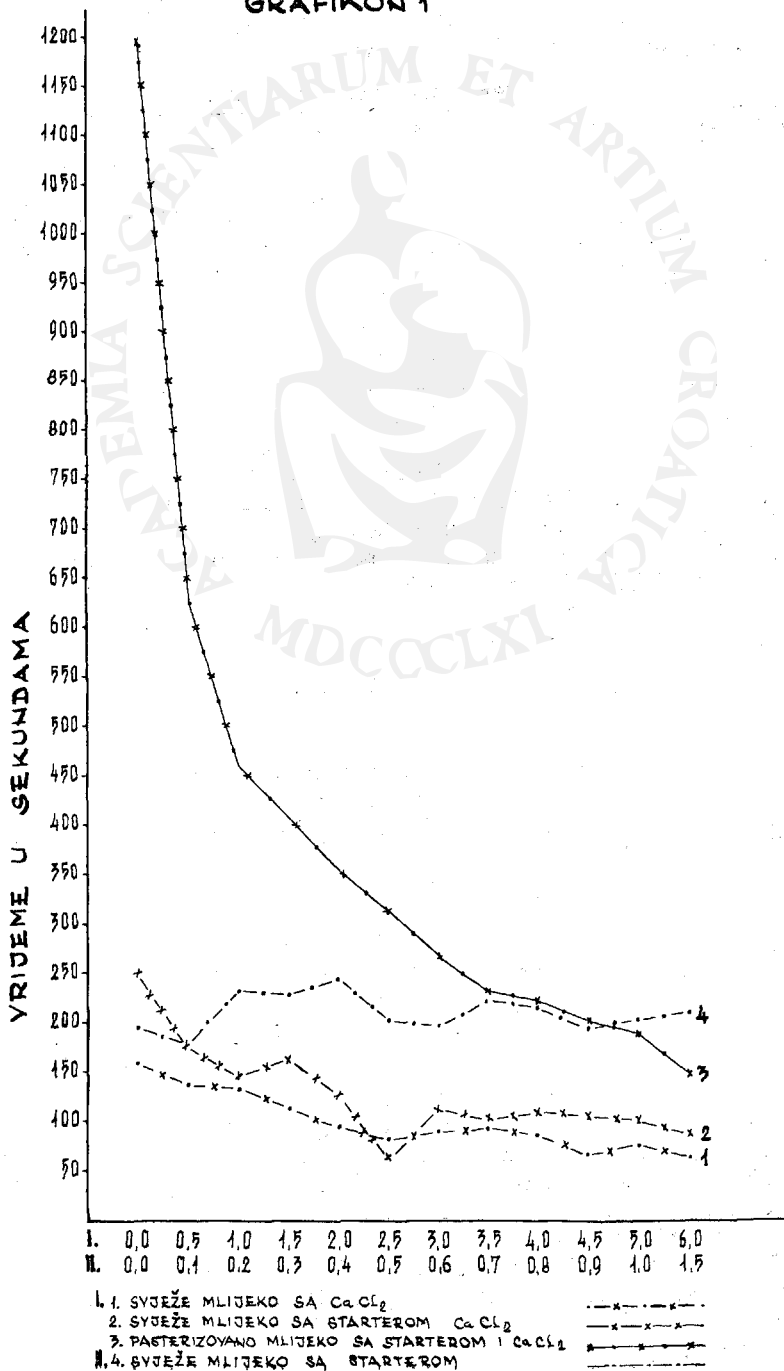
Tabela 1 BRZINA USIRAVANJA KRAVLJEG MLJEKA

Uzorci za koagulaciju		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Svježe mlijeko sa starterom	Starter u ccm vrijeme koagulacije u sekundama	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0	1,5
		194	177	232	227	244	202	196	222	215	194	202	210
Svježe mlijeko sa starterom (0,5) i CaCl_2	CaCl_2 u ccm vrijeme koagulacije u sekundama	0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0	6,0
		158	137	133	112	95	82	91	94	87	67	77	65
Svježe mlijeko sa CaCl_2	CaCl_2 u ccm vrijeme koagulacije u sekundama	0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0	6,0
		250	175	145	162	126	64	113	101	110	105	101	88
Pasterizirano mlijeko sa starterom (0,5) i CaCl_2	CaCl_2 u ccm vrijeme koagulacije u sekundama	0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0	6,0
		1195	627	460	408	353	515	269	232	222	200	164	148

Prva grupa ispitivanja je bilo svježije mlijeko sa starterom od mlječnoki-selih mikroorganizama, koji nisu uticali na brzinu usiravanja mlijeka, dobrim dijelom zato, što nije bilo produženo vrijeme inkubacije. Druga grupa ispitivanja je bila svježije mlijeko s konstantnom količinom startera (0,5 ccm) i s progresivnom količinom CaCl_2 0,5—6 ccm. Vrijeme koagulacije se znatno snizilo do 12. uzorka — za 65 sek. od kontrolnog uzorka koji je koagulirao za 158 sek. Treća grupa ogleda je bilo svježije mlijeko sa CaCl_2 gdje se također pokazao pad od početnog vremena 250 do posljednjeg 12. uzorka s brzinom usiravanja od 88 sek. Najinteresantniji ogled je svakako uticaj CaCl_2 i startera na pasterizirano mlijeko. Kontrolni uzorak mlijeka imao je dužinu zasiravanja 1195 sek. što je poznata činjenica uticaja pasterizacije. Progresivnim dodavanjem CaCl_2 brzina usiravanja se skratila i došla na normalnu brzinu usiravanja svježeg mlijeka. Prenoseći ove podatke na kalcijevu krivulju, što je prikazano u grafikonu 1, dobivamo pregledniju sliku kretanja brzine usiravanja prema količini dodatog kalcija mlijeku. Karakteristično je da se kod količine od 2,5—3,0 ccm CaCl_2 krivulja stabilizuje i ide u gotovo horizontalnom položaju.

KALCIJEVA KRIVULJA - KRAVLJE MLJEKO

GRAFIKON 1



Ovo nam pokazuje da dodavanje kalcija treba da ide do korisnih granica dodavanja.

Razrađujući dalje uticaj kalcija na zasiravanje mlijeka u drugoj seriji ogleđa smo također ispitivali uticaj startera na svježe mlijeko u poređenju s uticajem CaCl_2 na isto mlijeko, što se vidi iz tabele 2.

Tabela 2 BRZINA USIRAVANJA KRAVLJEG MLIJEKA

Uzorci za koagulaciju		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Svježe mlijeko sa starterom	Starter u ccm koagulacija	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0	1,5
	u sekundama	220	180	156	154	140	138	133	130	127	121	114	106
Svježe mlijeko sa CaCl_2	CaCl_2 u ccm koagulacija	0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0	6,0
	u sekundama	172	141	139	118	114	93	85	83	74	69	65	58
Pasterizirano mlijeko sa starterom	Starter u ccm koagulacija	0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0	6,0
	u sekundama	912	523	625	405	431	344	365	368	319	348	279	241
Pasterizirano mlijeko sa starterom (0,5) i CaCl_2	CaCl_2 u ccm koagulacija	0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0	6,0
	u sekundama	928	376	273	207	160	143	124	111	99	92	86	74

U ovoj drugoj grupi ogleđa primijenili smo uticaj startera na pasterizirano mlijeko u istim količinama kao i kod dodavanja CaCl_2 . Rezultati jasno pokazuju da povećanje količine startera 6 ccm, odgovara 1—1,5 ccm količine CaCl_2 u brzini usiravanja mlijeka. Krivulja kalcija prikazane u grafikonu 2. daju bolji pregled kretanja vremena usiravanja mlijeka.

Linije 1 i 2 svježeg mlijeka imaju gotovo pravu liniju kretanja izuzev prva dva uzorka. Linije 3 i 4 pasteriziranog mlijeka jasno pokazuju veoma efektan uticaj CaCl_2 na brzinu usiravanja, kao i tačku (3,5 ccm) optimalne, potrebne količine kalcija za pravilno usiravanje mlijeka.

U našoj sirarskoj proizvodnji posebno mjesto zauzimaju ovčji sirevi, zato smo i naše ogleđe na brzinu usiravanja i uticaja kalcijevih soli radili na ovčjem mlijeku i prikazali u tabeli 3.

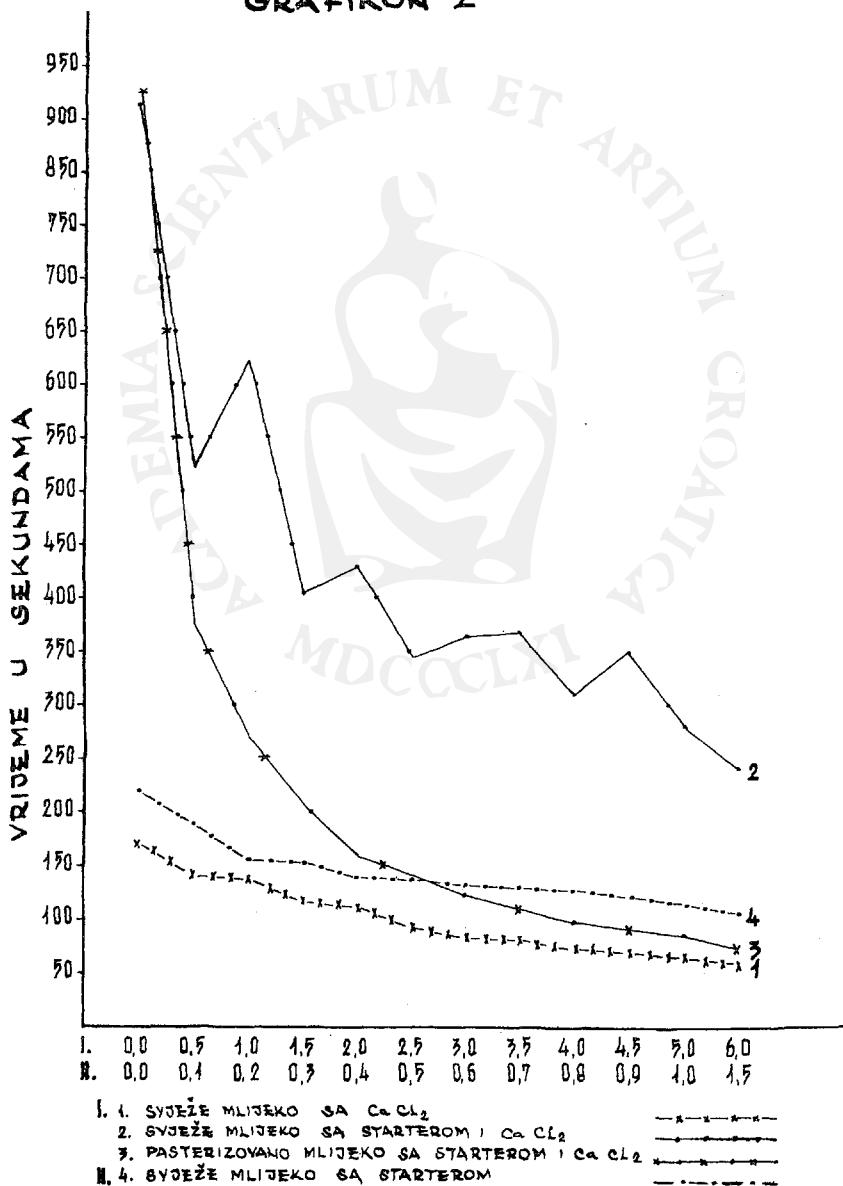
Tabela 3 BRZINA USIRIVANJA OVČJEG MLIJEKA

		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Svježe mlijeko sa starterom	Starter u ccm vrijeme koagulacije u sekundama	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0	1,5
		140	139	138	141	118	118	127	119	130	131	127	120
Svježe mlijeko sa CaCl_2	CaCl_2 u ccm vrijeme koagulacije u sekundama	0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0	6,0
		134	128	127	117	118	110	109	91	89	89	86	84
Svježe mlijeko sa starterom (0,5) i CaCl_2	CaCl_2 u ccm vrijeme koagulacije u sekundama	0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0	6,0
		131	122	110	103	102	100	99	96	83	77	75	72
Pasterizirano mlijeko sa starterom (0,5) i CaCl_2	CaCl_2 u ccm vrijeme koagulacije u sekundama	0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0	6,0
		144	126	112	108	102	96	94	84	79	74	71	64

Svježe mlijeko sa starterom i svježe mlijeko s dodatim CaCl_2 pokazalo je laganu tendenciju ubrzavanja usiravanja i kod istih količina (1,5 ccm) imaju približno vrijeme usiravanja 120 i 117 sek., a kod povećane količine CaCl_2 (6 ccm) brzina usiravanja se smanjila na 84 sek. Svježe mlijeko sa starterom i sa CaCl_2 je također smanjivalo brzinu usiravanja. Pasterizirano ovčje mlijeko nije imalo dugo vrijeme početnog usiravanja (svježe mlijeko 140, pasterizirano 144) kao kod kravljeg mlijeka, dok se brzina usiravanja smanjila na kraju ogleđa na 64 sek. Karakteristika ovčjeg mlijeka je bolje i brže usiravanje, s daleko manjim granicama variranja. To se još bolje opaža na krivuljama kalcija prikazanim u grafikonu 3.

KALCIJEVA KRIVULJA - KRAVLJE MLJEKO

GRAFIKON 2



Kao i kod kravljeg mlijeka, linija 4, svježe mlijeko sa starterom ima najduže brzine usiravanja. Karakteristika je kalcijevih krivulja ovčjeg mlijeka kod sve četiri grupe oglada, da nema toliko velikih razlika u brzini zasiravanja kao kod kravljeg mlijeka.

Analizirajući količinu dodanih grama kalcija mlijeku i upoređujući s ranije izrađenim krivuljama kalcija, optimalna količina, u našim ogledima, bi se kretala od 70—90 g CaCl_2 na 100 litara mlijeka. Preračunato na čisti kalcij, te optimalne granice bi bile od 28—40 g kalcija na 100 litara mlijeka kod optimalne temperature za bijele sireve i uz odgovarajuću jačinu sirišnog fermenta.

Upoređujući naše rezultate s drugim autorima, dolazimo do približnih granica potrebnog CaCl_2 u sirarskoj tehnologiji. Prema ogledima A. Belousova (cit. Inihov 11), da bi se ubrzalo usiravanje mlijeka 3 puta, potrebno je dodavati na 100 litara mlijeka 55 g CaCl_2 i 300 g $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. U radu N. Dimova i Iv. Georgijeva (12), koji su izučavali djelovanje himozina, pepsina i CaCl_2 na pasterizirano mlijeko, vidi se također jasan uticaj ovih soli na brzinu usiravanja mlijeka.

Ogledi koje smo izveli s kalcijevom krivuljom pokazuju nam mogućnost dobrog djelovanja kalcijevog hlorida i u manjim količinama na svježje i pasterizirano mlijeko. Dodavanje većih količina kalcija ubrzava usiravanje mlijeka, ali ta postignuta brzina nije proporcionalna količini dodatog kalcija, te ne postiže željeni efekat skraćivanja tehnološkog postupka.

A Contribution to the investigation into the influences of Calcium upon the milk — clotting action

Summary

In this study the influences of CaCl_2 (80%), starter and rennet upon milk --- clotting time of cow's and ewe's milk were examined.

Samples of bulk cow's milk were from the Faculty farm and ewe's milk from mountain Vlašić. Pasterisation was at 83° C, when the milk was chilled to the renneting temperature. In all cases 1,6 ccm of rennet extract was added. The rennet coagulation time is expressed as the number of seconds. To 250 ccm of raw and pasterized milk 0,5—6,0 ccm of 80% CaCl_2 was added and clotting time by the enzymes was measured.

The results given in this study show how much CaCl_2 should be added to the milk to determine the optimum in the influence of adding calcium in grams.

Literatura:

1. Ch. Porcher: Le lait, No. 88, 101, 1929, 1930.
2. E. R. Ling: Hemija mleka i mlečnih proizvoda, Beograd, 1948.
3. A. M. Guerault: Le fromagerie devant les techniques nouvelles, Paris, 1956.
4. G. T. Pyne, Kathleen A. Mettenry: J. D. Res. Vol. 22, 60, 1955.
5. T. Tsugo i K. Jamauchi: XIV Int. D. Cong. London, 1958.
6. J. S. Verma i C. W. Gehrke: XIV Int. D. Cong, London, 1958.
7. A. G. J. Arentzen: XV Int. D. Cong. Kopenhagen, 1962.
8. A. J. Vorebev: XVI Int. Cong. München, 1966.
9. A. P. Belousov: Sbornik Dokladov, Ajgjuhrat, Erevan, 1961.
10. I. I. Klimovskij: Biohemičeskie i mikrobiološkičeskie osnovi proizvodstva sira. Moskva, 1966.
11. G. S. Inihov: Biohimija moloka. Pišćepromizdat, Moskva, 1956.
12. N. Dimov i Iv. Georgijev: Izvestija — Naučnoizsledovatel'ski institut po mlečna promišlenost, Vidin, 1966.