

MLJEKARSTVO

LIST ZA UNAPREĐENJE MLJEKARSTVA

God. XVIII

DECEMBAR 1968.

Broj 12

Dr inž. Vladimir Vabić, Zagreb

Školski centar za stručnu izobrazbu zdrav. tehničara

PROMJENE NEKIH SASTOJAKA U TOKU ZRENJA SIRA RIBANCA TIPa PARMEZAN*

Zrenje tvrdih sireva ribanaca tipa parmezana je dug proces tokom kojeg treba pratiti određene komponente sira, da bi se ustanovilo koliko je proces unapredovao odnosno kada je zrenje završeno. Obično se prate promjene koje se odnose na bjelančevine, tj. njihov prijelaz iz netopivog u topivi oblik. Međutim, ovo praćenje analitičkim metodama je dugotrajno i relativno komplicirano. Zbog toga je postavljen zadatak da se pronađu metode — brze i jednostavne, a opet dovoljno tačne — koje bi indirektnim određivanjem dale podatke o promjenama bjelančevina odnosno o stupnju zrelosti sira.

U tu svrhu odabrana su 4 uzorka sira iz pogona Zagrebačke mljekare u Rovišću i praćene su promjene ovim analizama:

1. određivanje vode
2. određivanje bjelančevina: ukupnog dušika, topivog i reduciranog formol dušika
3. polarimetrijsko određivanje indeksa zrelosti
4. određivanje zrelosti po Šiloviću
5. određivanje natrijevog klorida
6. određivanje kiselosti
7. određivanje masti
8. određivanje indeksa refrakcije, suhe tvari i pH-vrijednosti:
ekstrakta sira s hladnom i toplom vodom u 10% - tnoj koncentraciji
ekstrakta sira s 50% - tnim etanolom u 10% - tnoj i 1% - tnoj koncentraciji

*) Izvod iz disertacijske radnje (Tehnološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu, 1964.)

9. određivanje apsorpcije 1%-tnog alkoholnog ekstrakta u UV-svjetlu
10. određivanje tačke sniženja ledišta vodenog ekstrakta
11. određivanje kalcija i fosfora.

REZULTATI ANALIZA I DISKUSIJA

Da bi se mogle pratiti promjene kod zrenja sira i izvedeni zaključci mogli primijeniti kod procjene kvalitete i zrelosti gotovih, merkantilnih proizvoda, promatrani su uzorci sira od prvog dana zrenja tako, da su se uzimali uzorci svakih 7 dana, i to kod prva dva uzorka (I i II) kroz 274 dana, a kod druga dva (III i IV) kroz period od 176 dana. Kako bi se dobiveni rezultati mogli praktički primijeniti kod ocjenjivanja gotovih proizvoda koji se susreću na tržištu, analizirana su i 32 uzorka drugih tvrdih sireva:

Oznake uzoraka u tabelama	Vrsta sira	Broj uzoraka po vrstama
1 — 6	paški	6
7 — 8	lički	2
9 — 11	ementalac	3
12 — 13	kačkavalj	2
14 — 28	ribanac	15
29 — 32	parmezan	4

U stručnoj literaturi se nalazi vrlo malo podataka o promjenama koje se dešavaju tokom zrenja, odnosno gotovo i nema podataka o jednostavnim analitičkim metodama po kojima bi se mogla ocijeniti zrelost ili stupanj zrelosti sireva. Prema radovima E. Lachova može se zrenje sira pratiti promjenama krioskopskih konstanta vodenih ekstrakata sira utoliko, što sniženje ledišta stoji u linearnoj funkciji s porastom »reduciranog« formol titra i porastom vrijednosti topivog dušika. Porast sniženja ledišta je funkcija vremena. Vakaris i Price pratili su zrenje sira određivanjem topivog dušika u filtratima mjerenjem apsorpcije u UV kod 275 nm. Zamorani i G. Pifferi istraživali su encimatske hidrolitičke procese, u pojedinim vrstama sira, koji prouzrokuju pretvaranje bjelančevina u topive dušikove spojeve i aminokiseline. Prema njihovim radovima može se očekivati, da su količine i vrsta aminokiselina za svaku vrstu zrelog sira karakteristične vrijednosti.

Analiza pojedinih podataka daje sljedeće rezultate:

UKUPNI DUŠIK

Količina ukupnog dušika se nije mijenjala tokom zrenja i iznosila je 8,4% računato na suhu tvar (srednja vrijednost svih uzoraka). Takvi podaci su dobiveni i kod merkantilnih proizvoda ovog tipa. Ementalac, paški, lički dali su u prosjeku niže vrijednosti, a kačkavalj više.

TOPIVI DUŠIK

Uslijed encimatske razgradnje ukupnih bjelančevina jedan dio prelazi tokom zrenja u topivi oblik. Vrijednosti za topivi dušik pokazivale su stalni porast, a dinamika tog porasta vidi se iz sljedeće tabele:

**DINAMIKA PORASTA TOPIVOG DUŠIKA U % (na s. tv.)
TOKOM ZRENJA**

Uzorci sira	D a n i z r e n j a						
	1	57	100	148	174	211	276
Broj I	16,25	21,60	24,95	33,28		36,20	36,20
» II	16,10	24,00	24,60	29,21		35,18	36,10
» III	16,80	19,53	23,26		32,79		
» IV	16,20	21,48	24,92		35,43		
paški	28,68 (32,2 — 24,8)						
lički	20,57 (21 — 20,5)						
ementalac	32,87 (29,18 — 36,86)						
domaći ribanac	31,59 (46,7 — 12,25)						
parmezan	48,12 (42,8 — 51,4)						

REDUCIRANI FORMOL DUŠIK (AMINODUŠIK + NH₃) — N_{FR}

U uzorku sira broj I porasla je vrijednost od 5,7⁰/₀ na 17⁰/₀, kod uzorka br. II od 5,82 na 16,9⁰/₀ — kod oba uzorka u roku od 216 dana. Kod uzorka broj III povećala se količina za 174 dana od 7,9⁰/₀ na 14⁰/₀, a kod uzorka br. IV od 7,7 na 14,24⁰/₀ u istom vremenskom razdoblju.

Dinamika porasta nije jednolična. U početku vrijednosti rastu brzo, onda duže vremena ostaju prilično konstantne, da bi nakon cca 6 mjeseci opet polako porasle. U slijedećoj tabeli prikazani su rezultati tj. promjene N_{FR} tokom zrenja uzorka sira broj I kroz 276 dana (slične vrijednosti dali su i drugi uzorci):

Dani zrenja	N _{FR} na s. tv.	Dani zrenja	N _{FR} na s. tv.	Dani zrenja	N _{FR} na s. tv.	Dani zrenja	N _{FR} na s. tv.
1	6,70	51	10,56	113	12,35	169	13,80
4	7,15	57	10,60	120	12,31	176	14,06
8	7,20	64	10,77	127	12,80	183	14,32
12	7,66	71	11,10	134	13,00	197	14,35
17	8,29	85	11,60	141	13,10	211	14,95
27	9,03	92	11,62	148	13,27	232	16,06
36	9,64	99	11,60	155	13,45	276	17,00
43	10,38	106	12,11	162	13,60		

Prosječan odnos topivih bjelančevina prema N_{FR} iznosio je kod

uzorka sira broj	I	2,38
»	»	2,42
»	»	2,22
»	»	2,21

Ove vrijednosti su s manjim odstupanjima konstantne tokom cijelog vremena zrenja, a ne postoje ni velika odstupanja kod kupljenih merkantilnih proizvoda. Zbog toga ovaj omjer ne može dati jasnu sliku o stupnju zrelosti sira.

Nešto bolja slika se dobiva uspoređivanjem odnosa % ukupnog dušika prema % N_{FR}, kako se to vidi iz tabele:

Dani zrenja	% ukupnog N	% N _{IR}	ODNOS
1	8,33	6,70	1,25
99	8,50	11,60	0,73
211	8,49	14,95	0,57
276	8,49	17,00	0,50

Navedeni podaci se odnose na uzorak sira broj I. Vrijednosti »odnos« za uzorak broj III su slične i iznose za period od 174 dana: 1,04, 0,98, 0,91, 0,84 i 0,59.

Odnos % ukupnog N prema % N_{IR} kod uzoraka merkantilnih sireva vidljiv je iz slijedećih podataka:

Vrst sira	% ukupnog dušika	% N _{IR}	ODNOS
talijanski parmezan (32)	8,96	25,90	0,35
» » (31)	8,50	28,03	0,30
» » (30)	7,20	24,08	0,29
» » (29)	8,14	21,40	0,38
domaći ribanac (23)	9,67	22,20	0,43
» » (22)	9,25	21,80	0,42
» » (24)	12,90	26,50	0,48
» » (14)	9,18	16,00	0,57
» » (15)	9,03	19,10	0,47
» » (21)	8,10	13,52	0,60
» » (20)	8,29	20,91	0,40
paški sir (1)	5,98	14,15	0,43
» » (4)	7,20	12,40	0,58
» » (5)	6,81	10,90	0,63
lički sir (7)	5,12	6,66	0,77
ementalac (9)	6,95	14,70	0,47
» (11)	6,23	17,00	0,37

Iz navedenih podataka i na osnovu drugih pokazatelja bi se mogao izvući zaključak, da je sir utoliko zreliji, ukoliko je vrijednost kvocijenta manja.

POLARIMETRIJSKO ODREĐIVANJE INDEKSA ZRELOSTI HCl KISELOG EKSTRAKTA

Kako je poznato, sve aminokiseline osim glicina, imaju jedan ili više asimetričnih C-atoma, pa su zbog toga optički aktivne. Ovo svojstvo se pokušalo koristiti za izračunavanje polarimetrijskog indeksa zrenja, metode, koja bi na brz i jednostavan način dala podatke o stupnju zrelosti sira. Prema literaturnim podacima zreli sirevi bi trebali imati indeks zrelosti između + 40° i + 60°.

Ovaj kut se izračunava iz odnosa (alfa × 1400)/b, gdje je alfa kut skretanja očitano na polarimetru, a b su ml 0,1 N otopine HCl utrošeni kod određivanja topivog dušika. Sam kut je vrlo malen i kreće se u granicama oko 0,2 do 0,6

Kako je indeks zrelosti zavisan o vrijednosti »b«, samo polarimetrijsko očitavanje ne daje nikakve podatke o stupnju zrelosti (kut alfa se kreće unutar malih granica, pa konačna vrijednost zavisi uglavnom o vrijednosti »b«).

Budući da tokom zrenja raste količina topivog dušika uz male promjene kuta alfa, konačni indeks postaje sve manji. **Prema tome, općenito bi se moglo reći da je sir to zreliji, što je indeks manji i obratno, odnosno ako se indeks kreće do cca 70°, sir je s obzirom na zrelost sposoban za potrošnju.** Međutim, kako su neki sirevi proizvedeni iz kravljeg mlijeka, neki iz ovčjeg, neki iz miješanog, trebalo bi posebno ispitati da li se ova granica odnosi

Vrsta sira	α°	»b«	Polari- metrijski stupnjevi
Sir broj I nakon 1 dan	0,435	3,81	160
» » » 100 dana	0,335	5,99	78
» » » 150 »	0,410	9,58	59
» » » 211 »	0,374	9,58	59
» » III » 1 dan	0,378	3,76	140
» » » 100 dana	0,356	6,23	80
paški sir — uzorak broj 4	0,5	9,26	75,6
lički sir — » » 7	0,5	4,47	157
kačkavalj — » » 12	0,42	3,52	167
ribanac — » » 14	0,5	20,6	40,7
» — » » 15	0,55	20,4	37,7
» — » » 16	0,8	9,6	117
» — » » 17	0,6	3,72	226
» — » » 18	0,52	6,68	109
» — » » 20	0,25	13,69	26
» — » » 21	0,4	7,06	79
» — » » 22	0,2	12,50	22
» — » » 24	0,2	22,13	14
parmezan — » » 29	0,613	14,14	60,7
» — » » 30	0,54	9,16	59
» — » » 31	— 0,6	—	—
» — » » 32	— 0,58	—	—

na sir proizveden iz bilo kojeg mlijeka ili samo iz kravljeg. Tako npr. uzorak ličkog sira (broj 7) ima indeks + 157, dakle kao da se radi o nezrelom siru, a s druge strane neki analitički podaci govore upravo obratno. **Može se slobodno pretpostaviti da je sastav i odnos aminokiselina karakteristika svake vrste sira, pa će prema tome rezultirati i različite vrijednosti za kut alfa zavisno o većoj ili manjoj sadržini aminokiselina koje skreću ravninu polariziranog svjetla.**

ODREĐIVANJE ZRELOSTI PO M. I. ŠILOVIĆU

Određivanje zrelosti po Šiloviću bazira na različitom utrošku 0,1 N otopine NaOH za neutralizaciju kiselih tvari prvo uz indikator timolftalein, a zatim uz fenolftalein. Nije detaljno istraženo koje komponente utiču da se razlike utroška NaOH povećavaju tokom zrenja, ali je zanimljiva činjenica da se utrošak NaOH uz fenolftalein ne mijenja, ali zato onaj uz timolftalein. Što je ta razlika veća, smatra se sir zrelijim. Kako se ti odnosi mijenjaju, a time u vezi i stupnjevi zrelosti, vidi se iz tabele:

Vrsta sira	Dani zrenja	Utrošak 0,1 N NaOH		° zrelosti po Šiloviću
		ff.	timolft.	
	1			
Sir broj I	113	0,65	1,20	55
» I	169	0,95	2,10	115
»	276	1,00	2,35	136
»	1	1,20	2,85	165
» III	95	0,95	1,70	75
»	174	1,05	2,00	95
»		1,10	2,50	140
parmezan br. 32		1,50	4,00	250
» 31		1,60	4,30	270
» 30		0,65	3,05	240
» 29		2,20	4,75	255
ribanac br. 22		1,60	3,70	210
» 23		1,80	4,00	220
» 24		1,90	4,50	260
» 14		1,15	2,65	150
» 15		1,60	3,50	190
» 16		0,60	2,00	140
» 17		1,10	2,40	130
» 18		0,70	1,80	110
» 20		1,20	3,30	210
paški sir 4		0,78	1,98	120
» 5		0,90	2,00	110
» 6		1,05	2,45	140
ementalac 9		1,50	3,00	150
» 10		0,70	2,55	185
» 11		1,00	2,60	160
kačkavalj 12		0,70	1,15	45
» 13		0,85	1,35	50
lički sir 8		1,36	2,06	70
» 7		1,50	2,20	70

Analizirajući gotove, merkantilne sireve i prateći proces zrenja 4 uzorka sira ribanca, može se reći da **donja granica zrelosti leži oko 120—140°, odnosno da bi dobri merkantilni proizvodi morali imati vrijednosti iznad 190—200° Š.**

KISELOST

Prilikom zrenja sira dolazi do promjena najosnovnijih sastojaka — bjelanjčevina, masti i laktoze. Iako su najvažnije promjene koje su u vezi s bjelanjčevinama, važni su i procesi koji se dešavaju s mliječnim šećerom, jer nastala kiselina i njeni produkti igraju važnu ulogu kod sinteze drugih tvari, karakterističnih za mnoge vrste sireva. Prve promjene laktoze nastaju dok je sirna masa još u kotlu, a teku kontinuirano dalje i za vrijeme prešanja i uskladištenja. Kod nekih sireva teče proces brže, kod nekih sporije, ali je od prvenstvene važnosti da se mikrobiološki procesi razvijaju ispravno. Kod tvrdih sireva — parmezana, ribanca — nema slobodne mliječne kiseline, već samo njenih soli — laktata.

Ako se fermentacija obavlja pravilno, tj. uz sudjelovanje tipičnih mikroorganizama, 90—98,5% mliječnog šećera prevrije u mliječnu kiselinu.

Kod većine sireva kiselost tijesta u početku stalno raste, a zatim s manjim varijacijama ostaje konstantna, što je opaženo kod uzoraka sira broj I, II, III i IV čije je zrenje praćeno:

Dani zrenja	Kiselost u ‰ mliječne kiseline			
	I	II	III	IV
1	0,33	0,25	0,50	0,62
4	0,36	0,25	—	—
8	0,36	0,30	—	—
12	0,40	0,32	—	—
27	0,54	0,40	0,55	0,65
67	0,78	0,55	0,60	0,70
99	0,91	0,86	0,65	0,80
106	0,90	0,86	—	—
155	0,97	1,01	—	—
176	1,00	0,99	0,80	0,90
197	0,99	0,99	—	—
211	1,03	1,03	—	—
276	1,15	1,18	—	—

Kiselost, također na isti način izražena, kretala se kod uzoraka gotovih sireva:

paškog	od 0,90 do 1,25	kačkavalja	od 0,70 do 0,82
ličkog	od 1,22 do 1,26	ribanaca	od 0,50 do 1,50
ementalca	od 0,65 do 1,46	parmezana	od 1,33 do 1,53

Iako su sadržina laktoze i nastala količina mliječne kiseline, kao i pH-vrijednost sirnog tijesta važni faktori u procesu zrenja sira, **sadržina kiseline nam ne može poslužiti kao mjerilo stupnja zrelosti.**

(Nastavak slijedi)

Dipl. inž. Matej Markeš, Zagreb
Tehnološko - prehrambeni institut

TRENDVI PROIZVODNJE, PROMETA I POTROŠNJE MLIJEKA U JUGOSLAVIJI

Poljoprivredna proizvodnja uopće, pa u tom i proizvodnja mlijeka — zbog niza uticajnih faktora — ne raste ravnomjerno i paralelno s potrebama stanovništva.

Disproporcije između proizvodnje i potražnje izazivaju povremene poremećaje na tržištu. Kod veće potražnje rastu cijene, a kod veće proizvodnje dolazi do nagomilavanja zaliha u skladištima proizvođača i prodajnoj mreži, zaleđivanja obrtnih sredstava, kvarenja proizvoda, prodaje robe po cijenama nižim od troškova i sl.

Takve smo poremećaje mogli za posljednjih desetak godina uočiti i na našem tržištu mlijeka i mlječnih proizvoda, kod kojih proizvodnja limitira i potrošnju.

Intencija privredne reforme — pored ostaloga — bila je i ta da pokrene stagnantne sektore poljoprivrede u cilju proizvodnje dovoljnih količina hrane ne samo za povećani broj stanovnika, nego i za stvaranje izvoznih viškova.

Služeći se objavljenim statističkim izvorima razmotrit ćemo trendove proizvodnje, prometa i potrošnje mlijeka u Jugoslaviji u predreformskim i poslijereformskim godinama i nastojati ocijeniti realizaciju intencija reforme na ovom sektoru poljoprivredne proizvodnje.