

## Pregled analitičkih metoda određivanja suve materije u siru

Po osnovnim oznakama konzistencije, sireve delimo na tvrde i meke. Ove osnovne oznake konzistencije jednim delom čini sadržina suve materije, odnosno količina vode u siru. Procenat suve materije u siru karakteriše između ostalih faktora odnosno tip sira. Tako za sir

ementaler iznosi	65—68 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
edamski sir	62—64 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
čedar	64—66 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
tilzitski	55—60 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
kačkavalj	65—68 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
rokfor	57—61 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>

Na osnovu ovih podataka postavljaju se normativi u sirarstvu i određuje se kvalitet sira. Ustanovljeno je, npr., da kvalitet čedara jako opada ukoliko procenat vode u svežem siru prelazi 39,7<sup>0</sup>/<sub>0</sub>. Ogledi s trapistom pokazali su da je sir I klase imao prosječnu sadržinu vode 38,6<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, sir treće klase 40,2<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, a sir IV klase 43,4<sup>0</sup>/<sub>0</sub> vode. Pri izradi sireva za sirara od bitne važnosti je sadržina vode u svežem siru, jer mu taj procenat ukazuje na ishod zrenja sira. U siru s većom sadržinom vode burnije se razvijaju procesi vrenja mlečnog šećera i drugi. Prema tome, sir s većom sadržinom vode kiseli je i brže zre. Nasuprot tome, nedovoljna količina vode koči proces zrenja, smeta stvaranju normalnog ukusa i mirisa, a testo je žilavije. Upravo to su razlozi zbog čega je proizvođaču potrebno da procenat vode u siru dovede na potrebnu meru. Međutim, ekonomičnost, poštivanje zakonskih normativa, takođe diktira potrebu za obezbeđenjem standardnog procenta vode određene vrste sira. U slučaju preteranog isušavanja sira u toku obrade i zrenja, umanjuje se količina gotovog proizvoda, nastaju neopravdani gubici, dok puštanjem u promet sireva s većim procentom vode od propisanog standarda, fabrika dolazi u sukob sa zakonom. Naime, Pravilnikom o kvalitetu mleka i proizvoda od mleka tačno je određeno da

- ekstramasni beli sir sadržava do 50<sup>0</sup>/<sub>0</sub> vode
- masni beli sir „ 55<sup>0</sup>/<sub>0</sub> „
- polumasni beli sir „ 60<sup>0</sup>/<sub>0</sub> „ (član 73)
- sitan sir „ 75<sup>0</sup>/<sub>0</sub> „ (član 74)
- ekstramasni topljeni sir
- za rezanje „ 44<sup>0</sup>/<sub>0</sub> „
- tričetvrtmasni topljeni sir „ 48<sup>0</sup>/<sub>0</sub> „
- masni topljeni sir „ 46<sup>0</sup>/<sub>0</sub> „
- ekstramasni maziv topljeni sir „ 45<sup>0</sup>/<sub>0</sub> „
- masni topljeni sir „ 50<sup>0</sup>/<sub>0</sub> „
- tričetvrtmasni topljeni sir „ 55<sup>0</sup>/<sub>0</sub> „

Procenat vode za ostale sireve ovim Pravilnikom nije određen, ali je proizvođač 78. članom ovog Pravilnika obavezan da u proizvođačkoj specifikaciji, koju donosi pre proizvodnje odnosno vrste sira, naznači između ostalog i procenat suve materije u dotičnom siru.

Istraživački metod	Temp. sušenja u °C	Dužina sušenja	Dužina analize	Preciznost u ± %	Cena aparature	Utrošci rada	Ostali izdaci
Sušenje uz kvarcni pesak	105	4h	4,5 h	0,1	++	+	++
kvarcni pesak + NaCl	105	4h	4,5 h	0,1	++	+	++
kvarcni pesak brzo	130	20'	30'	0,3—0,8	++	+	++
kvarcni pesak vakuum	88	6h	6,5 h	0,1	++	+	++
K. Teichert — R. Hammer-schmidt	130	20'	30'	0,2—0,6	+	+	++
parafin po L. Stepanovi	130/140	5'	15'	0,5	+	+	++
parafin i pesak	130/140	15'	25'	0,1—0,5	+	+	++
parafinsko ulje i pesak	100/120	20'	30'	0,2—0,3	++	+	++
metoda T. Olsson-a	150	4'	10'	0,1—0,5	+	+	+
Brabender	130	30/60'	40/70'	0,1—0,3	++++	+	+
plan. - odmerni sud	115/120	10'	15/20'	0,1—0,3	++	+	+
sušenje u folijama	105	1,5-2h	2-2,5h	0,1—0,2	++	+	+
u folijama (brza metoda)	130	30'	40'	0,3—0,8	++	+	+
u folijama (trenutna metoda)	180/200	2/3'	5/10'	0,5—1,0	++	+	+
način M. Chopin-a	190	2'	5/7'	0,1—0,2	+++	+	+
sušenje infracrvenim zrakama	90/130	5/10'	10/15'	0,1—0,2	+++	+	+
Xylol metoda	140	20'	30/35'	0,1—0,3	+++	++	++
kalcium karbid metoda	18(100)	—	20'	0,1—0,3	+	++	+
Karl-Fišerova metoda	18	—	7'	0,1—0,2	+++	+++	++
dekametar	18	—	2-7'	0,1—0,6	++++	++	++
temperatura smeše	18	—	2/3'	0,5	+	+	+
kolorimetrijska metoda	18	—	2/3'	0,5	+	+	+

Sve to zajedno nameće potrebu da se određivanje suve materije u siru vrši konstantno i sistematski, kako u laboratorijama sirana, tako i vanjskim laboratorijama u tržišnim inspekcijama. Određivanje sadržine vode nije je-dnostavan zadatak, jer razlike u jačini vezivanja vode za proizvod otežavaju izradu tačne i ujedno standardne metode. U prehrambenoj analitici određuje se samo fizičko-hemijski i mehanički vezana voda. Prirodu fizičko-hemijske vezane vode ne poznajemo još sasvim, ali je utvrđeno da se ponaša različito od slobodne vode. To je razlog što metoda za ispitivanje sadržine vode ima više, a one nisu ni podjednako tačne, niti iste ekonomičnosti, kako po ceni ko-štanja, tako i po utrošku vremena za njihovo izvođenje. Dr A. Meyer izvršio je veoma korisno komparativno ispitivanje postojećih metoda i došao do re-zultata koji su za naše mlekarstvo od velike koristi. Po njemu sve metode za određivanje suve materije u sirevima i topljenim sirevima možemo svrstati u dve grupe:

U prvu grupu spadaju metode kojima se određuje količina vode zagreva-njem, time se određuje gubitak težine.

U drugu grupu stavio je metode direktnog određivanja vode.

Prva grupa uključuje dobro poznatu metodu sušenja uz kvarcni pesak (koji ima zadatak da povećava površinu uzorka te time olakša isparavanje vode), metodu sušenja u folijama i zagrevanje s pomoću infracrvenih zraka. U drugu grupu svrstao je metode destilacije s organskim otapalima (Xylol metodu), Kalcium karbid metodu, Karl-Fišerovu metodu, metodu uzastopnih destilacija i kolorimetrijsku metodu. Dr Meyer je sve važnije metode raspo-redio po pokazateljima koji omogućuju da se u datoj prilici izabere najadekvatnija metoda. Pri izboru odlučuju sledeći faktori:

- 1) potrebno vreme za analizu
- 2) preciznost analize
- 3) primenjena aparatura i potreban rad
- 4) ukupna cena analize

Kod izradé prednje tabele tačnost analiza upoređena je s metodom sušenja uz dodatak kvarcnog peska koja je na taj način baza za odlučivanje suve ma-terije u siru. Metoda sušenja uz dodatak kvarcnog peska je jedna od najpre-ciznijih metoda, ali ona je dugotrajna, što je čini nepogodnom u fabričkim ispitivanjima. Napred navedena tabela na osnovu analize cene, utroška vreme-na i po preciznosti daje prednost metodi sušenja u folijama, Karl-Fišerovoj metodi, metodi zagrevanja s pomoću infracrvenih zraka, Xylol metodi, a u preradi topljenih sireva, gde se proces topljenja usmerava prema procentu vode u samom toku proizvodnje i gde su potrebne brze analize, korisno se može primeniti kolorimetrijska metoda određivanja sadržine vode. U rubrici »Cena aparature« znakovi + imaju sledeći značaj:

	+	nabavna cena potrebnih sredstava do 200.000.—d
	++	„ „ „ „ „ 400.000.—d
	+++	„ „ „ „ „ 600.000.—d
	++++	„ „ „ „ „ 800.000.—d

Dok su ostali utrošci sledeće veličine:

- + mali
- ++ srednji
- +++ veliki

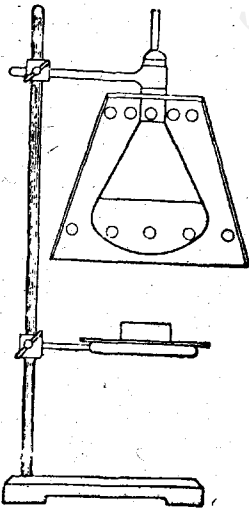
Naša laboratorijska praksa se tek sada formira. Laboratorije pri mlekarima se tek sada usavršuju. Opisom onih metoda za koje je dr Meyer nepo- bitno dokazao da su ekonomičnije i racionalnije od ostalih, želim doprineti obogaćenju naše laboratorijske prakse s novim radnim operacijama, a na osno- vu toga i poboljšanju kvaliteta naših sireva.

### Sušenje u foliji

Određena težina sira izmeri se između dva listića od aluminijske folije. Folija napunjena sirom, gumiranim valjkom ili presom izvuče se u tanak sloj. Zatim se folija razvije, suši u sušnici, (ili se suši infracrvenim zrakama) do konstantne težine. Sušenje na 130°C traje 30 minuta, dok na 180—200°C, 2—3 minuta.

### Sušenje infracrvenim zrakama

2—2,5 g sira prethodno se usitni i pomeša sa 20—25 g kvarcnog peska u staklenoj ili aluminijskoj šoljici. Zatim se infracrvenim zrakama suši 5 minu- ta do konstantne težine. Rastojanje sira od lampe je 20 cm. U toku sušenja sir se periodično meša. Za analizu se primjenjuje specijalna lampa jačine od 500 W. Lampa je pričvršćena za laboratorijski stativ. Konus lampe je od azbesta ili lima (sl. 1). Pri radu se moraju upotrebljavati crne naočari.



Sl. 1 — Sema postroje- nja za određivanje vo- de i suve materije u mleku i mlečnim proiz- vodima primenom lam- pe sa infracrvenim zra- čenjem

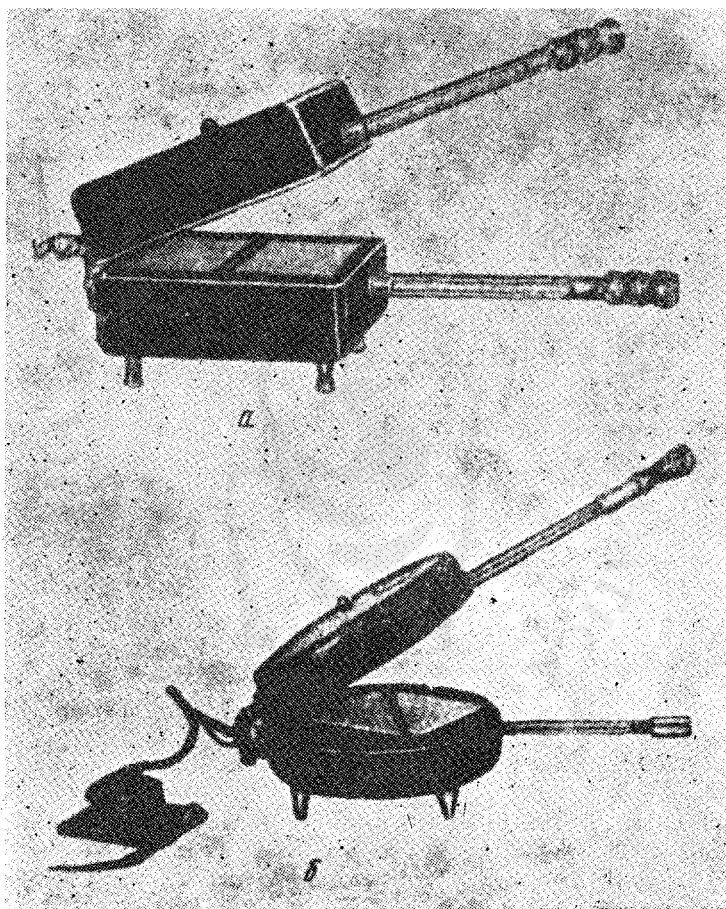
Za sitan sir Čižov je izradio metodu su- šenja infracrvenim zrakama izlučenim preko tamnog grejnog tela. Sitan sir se suši upako- van u hartiji. Pribor (sl. 2) se sastoji iz dve metalne ploče (okrugle ili četvrtaste), koje su spojene šarkama i imaju regulator za ra- stojanje između dveju ploča. Grejanje ploča može se preključiti sa niže temperature na višu. U svaku ploču ugrađen je termometar. Pri radu razlika u temperaturama ploča ne sme da prelazi 5° C. Za sušenje se upotreblja- va hartija koja ne poseduje puno lepila (ro- taciona ili novinska hartija). Za okrugle plo- če veličina hartije je 15 × 15 cm, a za četvr- taste ploče 20 × 14 cm. Paketići se oblikuju po sl. 3. Sitan sir se suši 5 minuta na tempe- raturi do 160° C i to odjednom dva paketića. Posle sušenja sir se drži u eksikatoru 3—5 minuta. Sadržina vode se određuje po obra- scu:

$$X = \frac{a}{o} \cdot 100, \text{ gdje je}$$

a=razlika u težini paketića pre i posle sušenja

o=odvaga uzorka u g

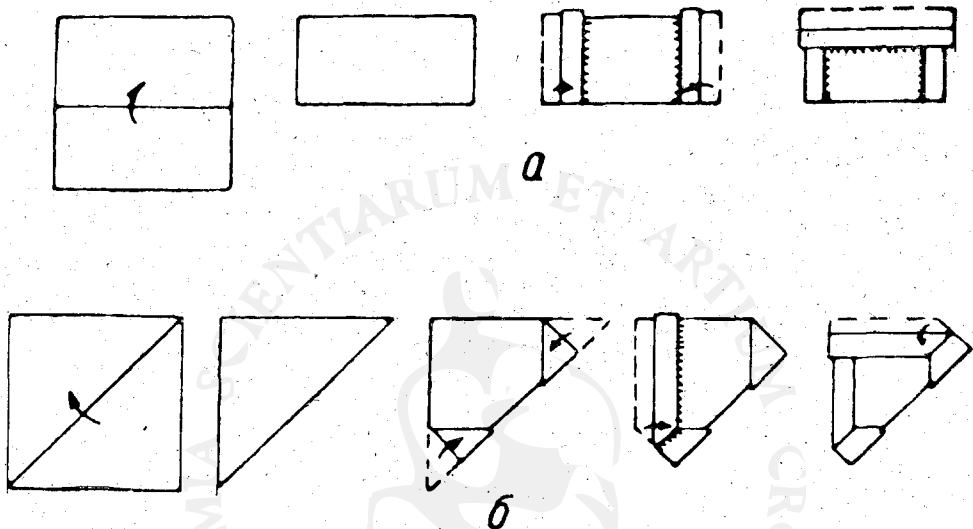
X=% vode u uzorku



Sl. 2 — Pribor Čizova a) četvrtasti oblik, b) okrugli format

#### Kolorimetrijska metoda

U kolorimetriji nepoznata koncentracija nekog rastvora određuje se iz intenziteta obojene svetlosti koja prolazi kroz određenu debljinu sloja obojenog rastvora. B. Osimov i njegovi saradnici primenili su 15% obojeni rastvor kobalthlorida koji na taj način ima poznatu koncentraciju. U ovaj rastvor su natopili filter-hartiju, koju su zatim dobro isušili. Filter-hartiju su potom stavili u Petrijevu šolju i nalili u nju topljeni sir s nepoznatom sadržinom vode. Nastali ton boje su odredili specijalnom aparaturom. Sadržina vode, koja odgovara dobijenom tonu boje, može se pročitati iz već unapred izrađene krivulje. Krivulja je sačinjena na osnovu poznatih sadržina vode u sirevima. Ispitivanje traje 2—3 minuta. Nedostatak ove metode je u subjektivnosti određivanja nastalog tona boje, pa je manje precizna.

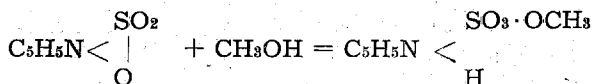
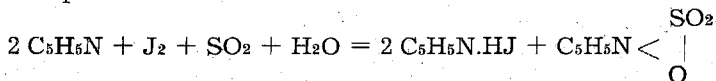


Sl. 3 — Šema izrade paketića od hartije a) za četvrtasti pribor, b) za trouglasti oblik Karl-Fišerova volumetrijska metoda

Ovaj način određivanja je brz i lako izvodljiv. Metoda se zasniva na reakciji oksidacije sumpordioksida s jodom u prisustvu vode.



S piridinom reakcija se pomera u desno, a s metanolom stvara se metilestar soli piridinhidroksid-N-sulfonske kiseline



koji čuva kompleks piridina od reakcije s vodom i od drugih vodonično aktivnih jedinjenja.

Određena težina uzorka se tačno izmeri s 20 ml metanola u tikvicu Erlenmajer. Procenat vode metanola treba da je tačno poznat. Uz titraciju se dodaje Karl-Fišerov rastvor, sve dotle dok se svetlo žuta boja ne pretvori u tamno žutu.

$$\% \text{ vode} = \frac{(a \cdot \text{Ev}) - (20 \cdot c) \cdot 100}{g}$$

a = ml utrošenog Karl-Fišerovog rastvora

Ev = ekvivalentna vrednost mg vode/ml rastvora

c = sadržina vode u metanolu mg/ml

g = težina uzorka u gramima

Ev = se može odrediti na taj način da se 20—25 ml metanola titrira sa Karl-Fišerovim rastvorom uz dodatak 0,5—0,6 g dinatrium-tartarata, do promene boje.

$$\text{Tada je } E_v = \frac{\text{mg} \cdot 0,1566}{\text{ml}} \text{ (mg vode/ml rastvora)}$$

Karl-Fišerov merni rastvor može se nabaviti u gotovom stanju ili ga se priprema. Po ispitivanjima Martelli-ja ustanovilo se da je ova metoda u poređenju s metodom kvarcnog peska veoma tačna kod svežih i dobro uskladištenih sireva, dok kod starijih ovaj način je čak i bolji od metode sušenja, jer belančevinasti deo zadržava vodu od isparavanja.

U radu iznete metode dovoljno su ekonomične i celishodne, da bi se njihovim uvođenjem u našu praksu proces izrade sireva mogao egzaktno pratiti, i u odgovarajućoj meri pozitivno usmeravati. To bi bez sumnje pridonelo znatnom poboljšanju kvaliteta naših sireva.

#### Literatura:

1. Meyer A.: Die Bestimmung der Trockenmasse von Käse und Schmelzkäse. Untersuchungsmethoden. Joh. A. Benckiser GmbH, Ludwigshafen am Rhein
2. Má z o r L.: Szerveskémiiai analisis I, II, III. Müszaki könyvkiadó Budapest (1961)
3. Martelli L.: Étude d'une méthode de référence pour la détermination de la matière sèche dans les fromages. Comparaison avec les méthodes actuellement en usage. Le Lait 42, 22 (1962)
4. N. P. Brio., N. P. Konokotina., A. I. Titov.,: Tehnohimičeskij kontrolj v moločnoj promišlennosti. Piščepromizdat, Moskva (1962)
5. Pejić O.,: Mlekarstvo II, Naučna knjiga, Beograd (1956)

Dipl. inž. Zaharije Milanović, Novi Sad

Institut za prehrambenu industriju

## Potrebe i mogućnosti valorizacije sekundarnih proizvoda prerade mleka

U procesu proizvodnje (dobijanja), prerade i prometa mleka postoje izvesne specifičnosti koje se ne susreću u drugim granama prehrambene industrije. Osim toga industrija prerade mleka je još uvek u početnom stadijumu svog razvoja usled čega dolazi do pojave novih problema. Jedan od tih je nužnost valorizacije sekundarnih mlečnih proizvoda.

Ova problematika nije nova u literaturi i praksi, ali je uvek aktuelna, pa će biti prikazana s aspekta mogućnosti za racionalnije i ekonomičnije korišćenje poluproizvoda industrije prerade mleka. S obzirom da su ova pitanja malo tretirana u domaćoj literaturi i da vlada znatna neujednačenost u terminologiji, potrebno je da se neki termini definišu.

»Obrano mleko«, »mlačenica« i »surutka« nastaju u procesu proizvodnje maslaca i sira, odnosno kazeina, i obično se nazivaju »sporednim« ili »nuz-proizvodima«. Ovi nazivi su dvostruko nepravilni: (a) mleko kao sirovina pri izradi maslaca iskorišćava se s manje od 30%, a pri izradi sira s nešto manje od 50%, pa je materije koje sadržavaju veći deo vrednosti sirovine nepravilno nazivati sporednim; i (b) ove materije nisu u pravom smislu proizvodi, jer