

MLJEKARSTVO

LIST ZA UNAPREĐENJE MLJEKARSTVA

God. XIX

JANUAR 1969.

Broj 1

Dr inž. Vladimir Vabić, Zagreb

Školski centar za stručnu izobrazbu zdravstvenih tehničara

PROMJENE NEKIH SASTOJAKA U TOKU ZRENJA SIRA RIBANCA TIP A PARMEZAN

(Nastavak)

INDEKS REFRAKCIJE, SUHA TVAR I pH-VRIJEDNOST VODENIH I ETANOLNIH EKSTRAKATA

Vršena su mjerenja pH-vrijednosti, te suhe tvari i odgovarajućeg indeksa refrakcije na 4 načina, tj. u hladnoj (20° C) i toploj (80° C) vodi, te u 50%-tnom etanolu u 10%-tnoj i 1%-tnoj koncentraciji sira. Ovim mjerenjima se htjelo utvrditi kako s jedne strane utiču temperatura vode na količine ekstrahiranih tvari, a s druge 50%-tni etanol, te kakvi odnosi postoje ako se upotrebe razne koncentracije sira. Odmah na početku treba naglasiti, da suha tvar ekstrakta nema veze sa suhom tvari sira. Rezultati dobiveni kod svih uzoraka sira međusobno se slažu, pa se u dolje navedenoj tabeli nalaze podaci samo za uzorak sira broj I.

| Dani zrenja | 10 grama sira + 90 ml vode | | | | | | | |
|-------------|----------------------------|-----------------|------|------------|-----------------|------|------------|-----------------|
| | Hladne vode | | | Tople vode | | | 50% etanol | |
| | s. tv. | indeks refrakc. | pH | s. tv. | indeks refrakc. | pH | s. tv. | indeks refrakc. |
| 1 | 0,35 | 1,33350 | 5,45 | 0,80 | 1,33420 | 5,30 | 16,60 | 1,35830 |
| 8 | 0,73 | 1,33400 | 5,77 | 1,00 | 1,33440 | 5,57 | 17,80 | 1,36020 |
| 36 | 0,78 | 1,33410 | 5,60 | 1,05 | 1,33445 | 5,60 | 17,95 | 1,36050 |
| 99 | 1,15 | 1,33465 | 5,68 | 1,10 | 1,33460 | 6,62 | 18,00 | 1,36060 |
| 169 | 1,20 | 1,33470 | 5,69 | 1,20 | 1,33470 | 5,70 | 18,00 | 1,36060 |
| 211 | 1,25 | 1,33480 | 5,68 | 1,25 | 1,33480 | 5,70 | 18,90 | 1,36200 |
| 276 | 1,35 | 1,33495 | 5,72 | 1,35 | 1,33495 | 5,70 | 18,90 | 1,36200 |

Iz podataka je vidljivo da postoje razlike između postotka suhe tvari nakon ekstrakcije hladnom i toplom vodom, ali samo na početku zrenja sira, dok se kasnije gube. To isto vrijedi i za pH-vrijednosti. Međutim, uočljive su

razlike između sadržine suhe tvari kod vodenih i etanolnih ekstrakata. Zanimljivo je, da ne postoje velike razlike između ‰ suhe tvari etanolnih ekstrakata u 10‰-tnoj i 1‰-tnoj koncentraciji, odnosno ove razlike nisu proporcionalne uzetim količinama sira, npr. sadržina suhe tvari kod 10‰-tne koncentracije sira iznosio je 18 do 18,9‰, a istovremeno kod 1‰-tne koncentracije 17,05 do 18,5‰. Iz tabele se nadalje vidi, da sve vrijednosti tokom zrenja rastu.

Kako se te vrijednosti kreću kod merkantilnih uzoraka vidi se iz slijedećeg pregleda:

| Vrst sira | 10 grama sira + 90 ml | | | | | 1 g sira + 99 ml 50‰ etanola |
|---------------------|-----------------------|------|------------|------|--------|------------------------------------|
| | Hladne vode | | Tople vode | | Etanol | |
| | s. tv. | pH | s. tv. | pH | | |
| ribanac Rovišće | 1,95 | 5,48 | 2,10 | 5,50 | 19,00 | |
| » » | 1,45 | 5,40 | 1,40 | 5,40 | 18,50 | |
| » » | 1,74 | 5,85 | 1,72 | 5,72 | 19,14 | 18,20 |
| » » | 1,60 | 6,30 | 1,30 | 6,30 | 17,75 | 17,05 |
| » » | 1,00 | 6,20 | 1,00 | 6,25 | 17,15 | 16,70 |
| » » | 1,29 | 5,60 | 1,40 | 5,65 | 17,68 | 17,00 |
| » St. P. Selo | 2,05 | 5,57 | 2,28 | 5,53 | 18,33 | 17,00 |
| » » | 1,00 | 5,34 | 1,00 | 5,32 | 17,80 | 17,20 |
| » Rovišće | 1,90 | 5,38 | 1,80 | 5,35 | 18,40 | 16,80 |
| » » | 2,30 | 5,40 | 2,30 | 5,40 | 19,00 | 16,80 |
| » » | 2,90 | 5,59 | 2,90 | 5,58 | 19,45 | 16,80 |
| » » | 1,10 | 6,13 | 1,20 | 6,15 | 17,60 | 16,90 |
| » » | 1,90 | 5,30 | 1,90 | 5,28 | 19,00 | 17,95 |
| » P. D. Jarkovac | 1,60 | 6,65 | 2,10 | 5,90 | 17,70 | — |
| parmezan | 2,57 | 5,53 | 2,60 | 5,45 | 20,25 | 18,75 |
| » » | 1,90 | 5,60 | 2,00 | 5,65 | 18,05 | 17,40 |
| » » | 1,90 | 5,50 | 2,10 | 5,50 | 18,55 | 16,60 |
| » » | 1,90 | 5,50 | 2,10 | 5,50 | 18,40 | 16,60 |
| paški sir | 1,35 | 6,70 | 1,30 | 5,95 | 17,65 | — |
| » » | 1,45 | 5,60 | 1,40 | 5,60 | 18,50 | 17,90 |
| » » | 1,60 | 5,63 | 1,50 | 5,55 | 17,72 | 16,90 |
| » » | 1,10 | 5,26 | 1,00 | 5,26 | 17,60 | 17,10 |
| » » | 1,30 | 5,40 | 1,30 | 5,37 | 17,75 | 16,80 |
| » » | 1,40 | 5,42 | 1,40 | 5,40 | 17,70 | 17,20 |
| lički sir | 0,80 | 5,22 | 1,80 | 5,23 | 17,30 | 16,50 |
| » » | 1,00 | 5,28 | 1,00 | 5,30 | 17,50 | 16,90 |
| ementalac | 0,70 | 5,93 | 0,80 | 5,90 | 16,80 | 16,60 |
| » » | 0,70 | 5,90 | 0,70 | 5,95 | 17,30 | 16,80 |
| » » | 0,75 | 5,90 | 0,80 | 5,92 | 17,10 | 16,80 |
| kačkavalj | 0,80 | 5,75 | 0,50 | 5,72 | 16,17 | 16,15 |
| » » | 0,90 | 5,60 | 0,70 | 5,60 | 16,80 | 16,20 |

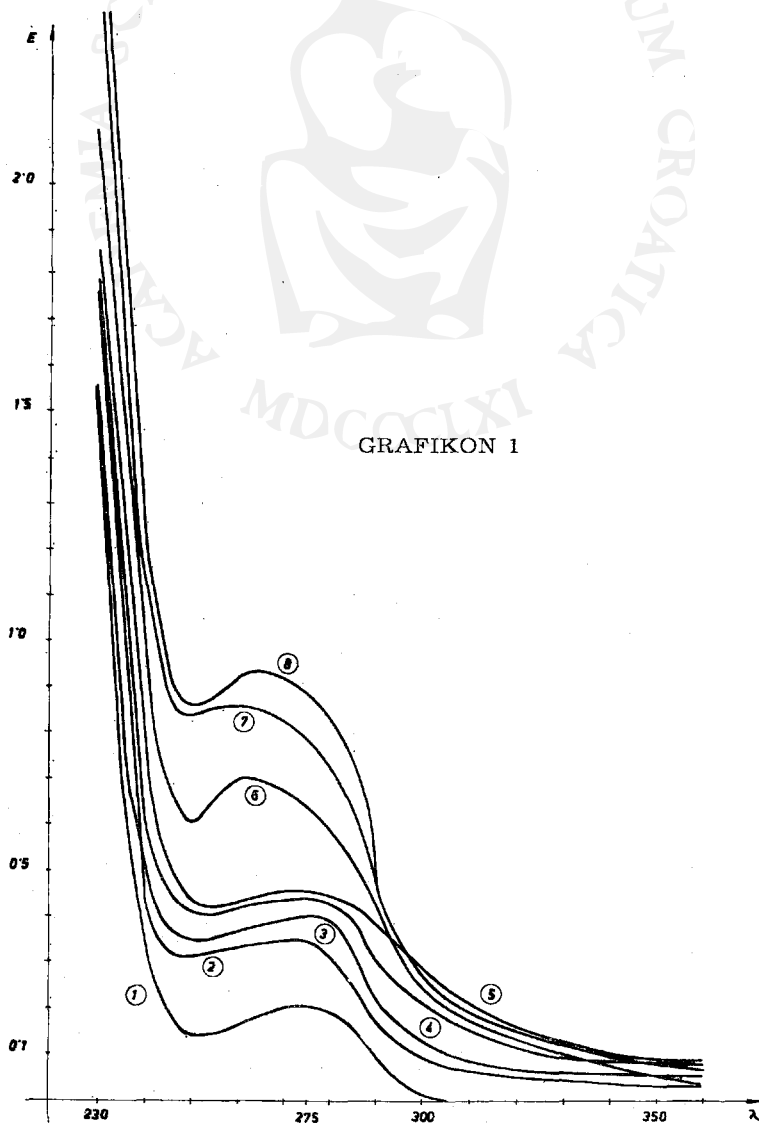
Iz tabele je vidljivo da zreli sirevi imaju visoke vrijednosti za vodene ekstrakte, a kreću se oko 2‰, međutim dosežu i do 3‰. Zanimljivi su u tom pogledu uzorci ribanaca iz Rovišća koji su proizvedeni god. 1961., 1962. i 1957. Postotak suhe tvari kreće se kod njih od 1,9 do 2,9‰, dakle dostižu vrijednosti primijećene kod uzoraka talijanskog parmezana, koji je uzet kao standard odnosno predstavnik ove vrste sireva.

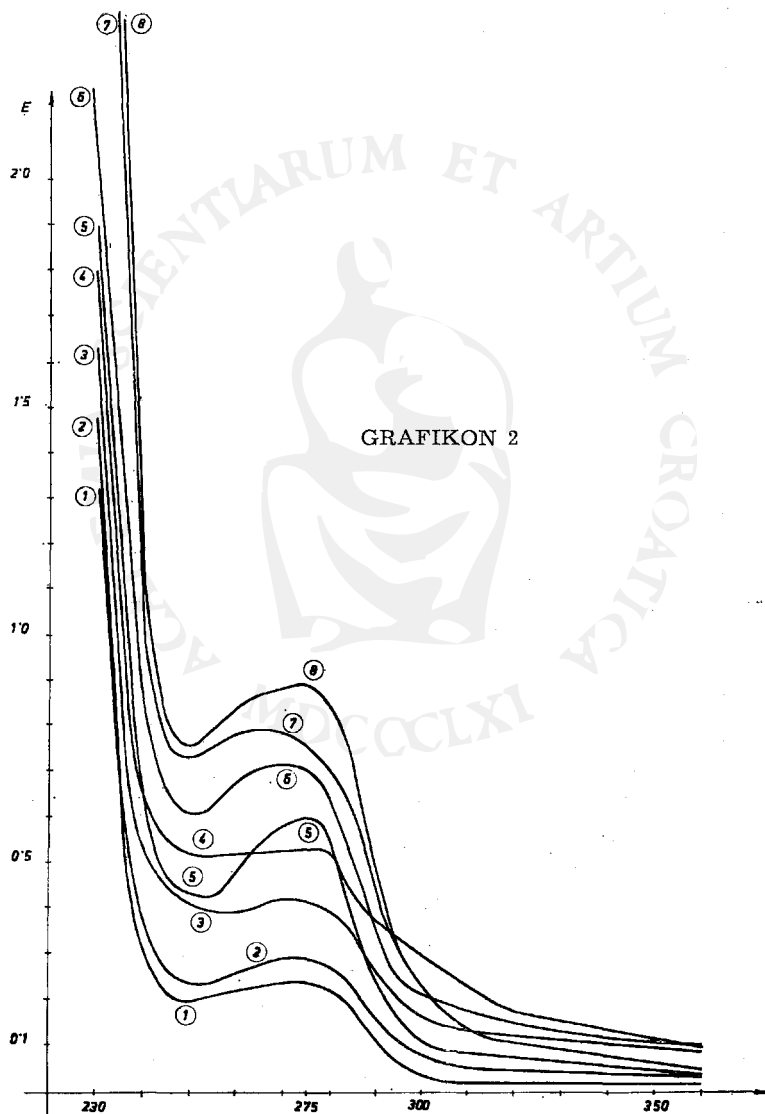
Određivanje postotka suhe tvari ili odgovarajućeg indeksa refrakcije može dati važan podatak za dobivanje uvida u stupanj zrelosti tvrdog sira, pogotovo uz druge analitičke podatke. Na osnovu eksperimentalnih podataka praćenjem zrenja uzoraka sira i uspoređivanjem s podacima dobivenim kod

gotovih proizvoda, može se reći, da bi samo sir ribanac sa 0% suhe tvari vodenog ekstrakta iznad 1,4 do 1,6 odnosno indeksom refrakcije iznad 1,3352—1,3354 smio doći na tržište kao merkantilna roba.

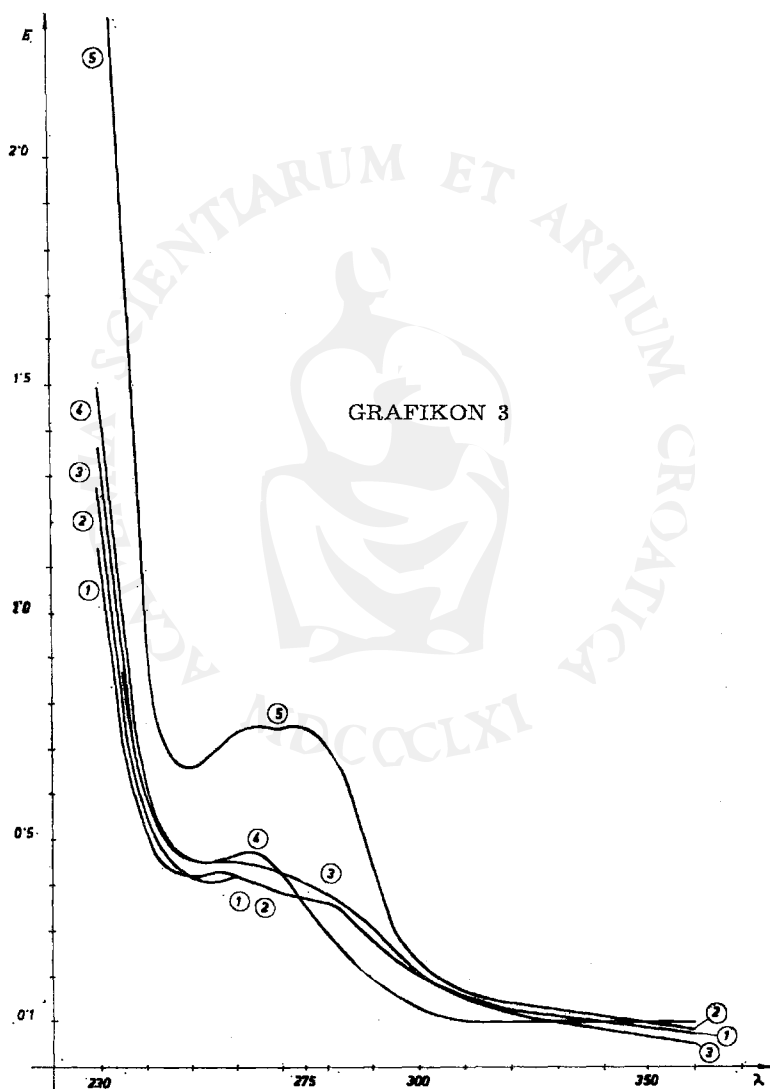
APSORPCIJA U UV-SVJETLU 1⁰/₀-tnog ETANOLNOG EKSTRAKTA

Vodeni ekstrakti za mjerenje apsorpcije u UV-svjetlu se nisu mogli upotrijebiti, jer filtrat nije bio bistar. Zbog toga su se mjerili etanolni ekstrakti.





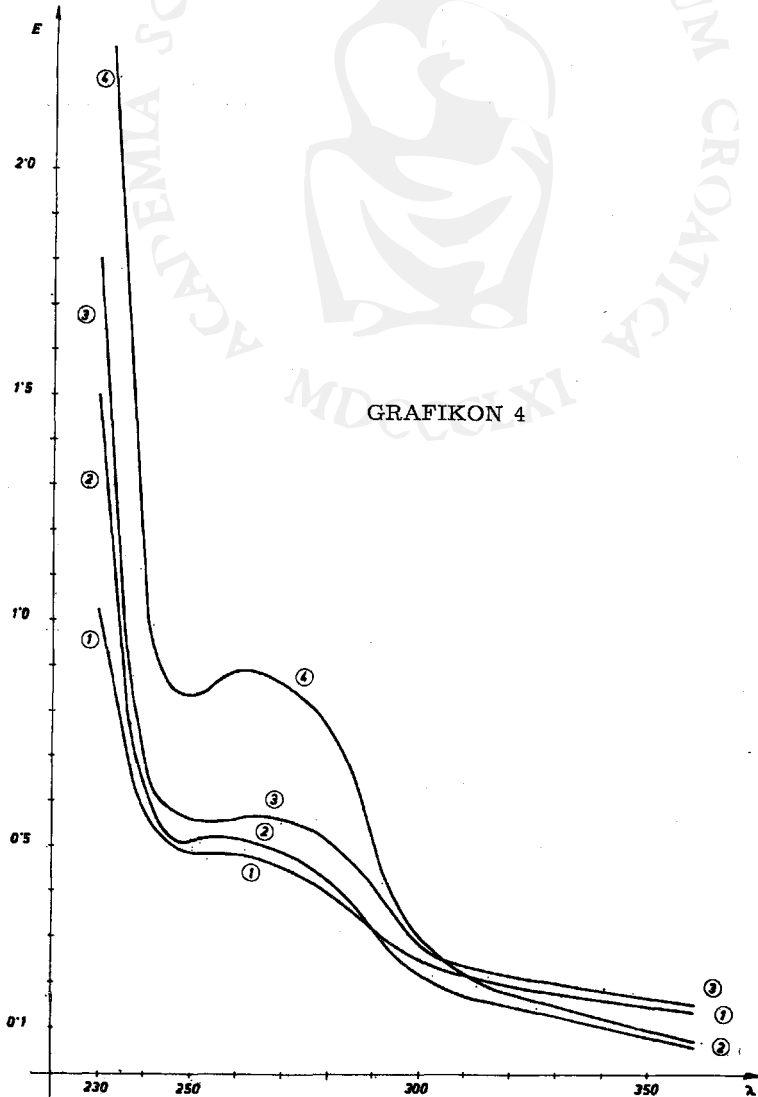
U grafikonima br. 1—4 prikazani su rezultati mjerenja ekstinkcija kod uzoraka sireva broj I, II, III i IV tokom njihovog zrenja, a u grafikonima br. 5—8 krivulje apsorpcija gotovih proizvoda, i to: ementalca, ribanca i parmezana (u idućem broju).



Iz grafikona se može vidjeti:

- a) da se minimumi vrijednosti za »E« nalaze kod 250 nm, a maksimumi uglavnom kod 275 nm, ali mogu biti pomaknuti i prema manjim valnim dužinama;
- b) što su sirevi stariji tj. što je proces zrenja više napredovao, maksimumi vrijednosti ekstinkcija »E« rastu:

| Broj uzorka sira | Vrijednosti »E« nakon dana zrenja | | | |
|------------------|-----------------------------------|-------|-------|-------|
| | 1 | 36 | 174 | 276 |
| I | — | 0,211 | 0,448 | 0,938 |
| II | — | 0,241 | 0,581 | 0,893 |
| III | 0,423 | — | 0,753 | — |
| IV | 0,486 | — | 0,890 | — |



- c) što su sirevi zreliji vrhovi krivulja su izrazitiji, a pad prema većim valnim dužinama nagliji — strmiji;
- d) zreli sirevi imaju ekstinkcije od cca 0,6 naviše, pa to može služiti kao mjerilo zrelosti.

ODREĐIVANJE SNIŽENJA LEDIŠTA

Prema pokusima Sode-Mogensena koji su vršeni na različitim sirevima danske proizvodnje proizlazi, da postoji pravilna povezanost između sniženja ledišta i postotka N_{FR} dušika. Ovu povezanost je autor izrazio formulom:

$$x = - 3,95 + 52,63 y$$

gdje je $x = \% N_{FR}$, $y =$ sniženje ledišta.

Pokusi koji su vršeni u toku zrenja sireva ribanaca iz Rovišća također pokazuju međusobnu zavisnost ova dva faktora, samo na osnovu izvršenih eksperimenata dobiva se drugačiji odnos tj. formula glasi:

$$x = - 1,6 + 52,63 y \dots \dots \dots (1)$$

gdje x i y imaju isto značenje kao gore.

U niže navedenoj tabeli prikazani su neki rezultati određivanja sniženja ledišta, sadržaja N_{FR} i sadržaja N_{FR} izračunatih prema formuli (1), te razlike između tih vrijednosti, i to za uzorak sira broj I tokom zrenja, kao i za neke merkantilne proizvode:

| Vrsta sira | Dani zrenja | Sniženje ledišta (Δt) | $\% N_{FR}$ nađen | $\% N_{FR}$ izračunat | Razlika |
|-----------------|-------------|---------------------------------|-------------------|-----------------------|---------|
| Uzorak broj I | 1 | — 0,14 | 6,70 | 5,76 | — 0,94 |
| » | 8 | — 0,135 | 7,20 | 5,50 | — 1,70 |
| » | 36 | — 0,18 | 9,64 | 7,80 | — 1,84 |
| » | 64 | — 0,21 | 10,77 | 9,45 | — 1,32 |
| » | 113 | — 0,245 | 12,35 | 11,29 | — 1,06 |
| » | 155 | — 0,275 | 13,45 | 12,87 | — 0,58 |
| » | 197 | — 0,305 | 14,35 | 14,45 | + 0,10 |
| » | 211 | — 0,31 | 14,85 | 14,71 | + 0,14 |
| » | 276 | — 0,36 | 17,0 | 17,34 | + 0,34 |
| paški sir | | — 0,31 | 14,15 | 14,71 | + 0,56 |
| » | | — 0,36 | 18,65 | 17,34 | — 1,31 |
| » | | — 0,29 | 10,90 | 13,66 | + 2,76 |
| lički sir | | — 0,26 | 6,66 | 12,08 | + 5,42 |
| » | | — 0,28 | 6,90 | 13,13 | + 6,23 |
| ementalac | | — 0,09 | 14,70 | 3,13 | —11,57 |
| » | | — 0,10 | 19,38 | 3,66 | —15,72 |
| » | | — 0,13 | 17,00 | 5,24 | —11,76 |
| kačkavalj | | — 0,13 | 4,29 | 5,24 | + 0,95 |
| » | | — 0,14 | 4,85 | 5,76 | + 0,91 |
| ribanac broj 14 | | — 0,325 | 16,00 | 15,50 | — 0,50 |
| » | 16 | — 0,30 | 14,20 | 14,19 | — 0,01 |
| » | 17 | — 0,29 | 13,44 | 13,66 | — 0,22 |
| » | 18 | — 0,23 | 11,10 | 10,50 | — 0,60 |
| » | 19 | — 0,30 | 14,36 | 14,19 | — 0,17 |
| » | 20 | — 0,445 | 20,91 | 21,82 | + 0,91 |
| » | 21 | — 0,27 | 13,52 | 12,61 | — 0,91 |
| » | 24 | — 0,55 | 26,50 | 27,30 | + 0,80 |
| » | 27 | — 0,43 | 21,40 | 21,03 | — 0,37 |
| » | 28 | — 0,285 | 13,50 | 13,39 | — 0,11 |
| parmezan | 29 | — 0,555 | 26,88 | 27,60 | + 0,72 |
| » | 30 | — 0,49 | 24,80 | 24,18 | — 0,62 |
| » | 31 | — 0,58 | 28,03 | 28,92 | + 0,89 |
| » | 32 | — 0,54 | 25,90 | 26,82 | + 0,92 |

Analizirajući prikazane rezultate vidi se, da se razlike kod ribanaca kreću od $-0,91$ do $+0,92$, u prosjeku od $-0,48$ do $+0,71$. Kod drugih uzoraka gotovih proizvoda razlike su znatno veće, pa se na njih ne može primijeniti navedena formula. Ovdje su naročito uočene razlike kod sira ementalca i ličkog, manje su kod paškog, a najmanje kod kačkavalja. Budući da je, s jedne strane ementalac proizveden iz kravljeg mlijeka, paški sir iz ovčjeg, isto tako lički i kačkavalj, naprotiv ribanac opet iz kravljeg, s druge strane razlike su negdje veće, negdje manje, može se pretpostaviti da razlozi ovoj pojavi ne leže toliko u sastavu mlijeka, koliko u kemijsko-biološkim procesima tokom zrenja.

Kod sireva čiji je tok zrenja praćen, vidi se da je raskorak između nađenih i izračunatih vrijednosti u početku veći, a što je sir zreliji razlike se kreću u granicama prosjeka nađenih kod gotovih proizvoda — sireva ribanaca. Osim toga, u početku zrenja porast sadržine N_{FR} nije popraćen odgovarajućim sniženjem ledišta, već ono nastaje mnogo kasnije, vjerojatno zbog toga, što oslobađanje određene količine formolitracijskog dušika visokomolekularnog stanja odgovara manjem aktiviranju topivih komponenata, već kasnijim niskomolekularnim fazama razgradnje bjelančevina.

Sniženje ledišta je također u vezi i s određivanjem zrelosti po Šiloviću. Može se, dakle, određivanjem ove vrijednosti isto saznati približna sadržina N_{FR} . Na temelju eksperimentalnih podataka nađen je odnos stupnjeva zrelosti po Šiloviću i sadržina N_{FR} koja se može izraziti formulom:

$$x = -0,6 + 0,108 y \dots \dots \dots (2)$$

gdje je x sadržina N_{FR} , a y su stupnjevi zrelosti po Šiloviću. Brojčane vri-

| Vrsta sira | Dani zrenja | ° Šilo- vića | % N_{FR} nađen | % N_{FR} izračunat prema formulama | | Razlike u sadržini N_{FR} prema formulama: | |
|------------|-------------|-----------------|---------------------|---|-------|---|--------|
| | | | | (1) | (2) | (1) | (2) |
| uzorak I | 1 | 55 | 6,70 | 5,76 | 5,34 | — 0,94 | — 1,36 |
| » | 8 | 75 | 7,20 | 5,50 | 7,50 | — 1,70 | + 0,30 |
| » | 36 | 85 | 9,64 | 7,80 | 8,58 | — 1,84 | — 1,06 |
| » | 64 | 90 | 10,77 | 9,45 | 9,12 | — 1,32 | — 1,65 |
| » | 113 | 115 | 12,35 | 11,29 | 11,82 | — 1,06 | — 0,53 |
| » | 155 | 130 | 13,45 | 12,87 | 13,44 | — 0,58 | — 0,01 |
| » | 211 | 150 | 14,95 | 14,71 | 15,60 | — 0,24 | + 0,65 |
| » | 276 | 165 | 17,00 | 17,34 | 17,22 | + 0,34 | + 0,22 |
| paški | | 140 | 14,15 | 14,71 | 14,52 | + 0,56 | + 0,37 |
| » | | 170 | 18,65 | 17,34 | 17,76 | — 1,3 | — 0,89 |
| » | | 120 | 12,40 | 14,19 | 12,96 | — 1,79 | + 0,56 |
| lički | | 70 | 6,66 | 12,08 | 6,96 | + 5,4 | + 0,30 |
| ementalac | | 150 | 14,70 | 3,13 | 15,60 | — 11,57 | + 0,90 |
| » | | 185 | 19,38 | 3,66 | 19,38 | — 15,72 | 0,0 |
| kačkavalj | | 45 | 4,29 | 5,24 | 4,26 | + 0,95 | — 0,03 |
| » | | 50 | 4,85 | 5,76 | 4,80 | + 0,91 | — 0,05 |
| ribanac | | 150 | 16,00 | 15,50 | 15,60 | — 0,50 | — 0,40 |
| » | | 190 | 19,10 | 18,30 | 19,92 | — 0,80 | + 0,80 |
| » | | 130 | 13,44 | 13,66 | 13,44 | — 0,22 | 0,00 |
| » | | 135 | 14,36 | 14,19 | 13,98 | — 0,17 | — 0,38 |
| » | | 210 | 21,81 | 22,60 | 22,08 | + 0,79 | + 0,27 |
| » | | 220 | 22,20 | 22,08 | 23,16 | + 0,18 | + 0,96 |
| » | | 260 | 26,50 | 27,30 | 27,48 | + 0,80 | + 0,98 |
| » | | 130 | 13,50 | 13,39 | 13,44 | — 0,11 | — 0,06 |
| parmezan | | 255 | 26,88 | 27,60 | 26,94 | + 0,72 | + 0,06 |
| » | | 240 | 24,80 | 24,18 | 25,32 | — 0,62 | + 0,52 |
| » | | 270 | 28,03 | 28,92 | 28,56 | + 0,89 | + 0,53 |
| » | | 250 | 25,90 | 26,82 | 26,40 | + 0,92 | + 0,50 |

jednosti za ovu jednadžbu dobivene su empirijskim putem. U navedenoj tabeli dani su stupnjevi zrelosti po Šiloviću, eksperimentalno nađene vrijednosti za N_{FR} , izračunate količine N_{FR} prema formulama (1) i (2), te razlike za uzorak sira broj I, kao i za neke kontrolne uzorke gotovih proizvoda.

ZAKLJUČAK

Sistematski je praćen tok zrenja četiri uzorka sira ribanca koji su proizvedeni u pogonu Zagrebačke mljekare u Rovišću. Dva uzorka (broj I i II) istraživana su kroz 276 dana, a druga dva tokom 174 dana u pravilnim vremenskim razmacima.

Osim ovih uzoraka, ispitana su četiri uzorka parmezana talijanske provenijence i petnaest uzoraka ribanca. Zbog provjere dobivenih analitičkih podataka sireva čije je zrenje praćeno, i mogućnosti primjene nađenih zaključaka na druge vrste sireva, obrađeno je još šest uzoraka pašskog sira, dva uzorka ličkog sira, tri uzorka ementalca i dva uzorka sira kačkavalja, sveukupno 32 uzorka.

Promjene tokom zrenja praćene su kemijskim i fizikalnim postupcima, koji se s obzirom na praćenje DINAMIKE PROMJENA mogu podijeliti na dvije grupe:

1. na sastojke koji se tokom zrenja sira ribanca neznatno mijenjaju i
2. na sastojke koji se tokom zrenja mijenjaju i prema tome ukazuju na stupanj zrelosti sira, što ima i naučnu i praktičnu važnost u kontroli kvalitete.

Sastojci kod kojih u toku zrenja nisu nastale uočljive promjene jesu ukupni dušik, mast, kalcij i fosfor.

Vrijednosti koje se odnose na topivi dušik N_{FR} , polarimetrijske stupnjeve HCl-filtrata, zrelosti po Šiloviću, sniženje ledišta, postotak suhe tvari i indeksa refrakcije vodenih ekstrakata (toplom i hladnom vodom) u 10%-tnoj koncentraciji i ekstrakata 50% etanolom u 10%-tnoj i 1%-tnoj koncentraciji sira, te apsorpcije 1%-tnog etanolnog ekstrakta u UV-svjetlu, ukazuju da stoje međusobno u korelaciji i daju uvid u stupanj zrelosti sira.

Ostale vrijednosti kao voda, natrijev klorid, mliječna kiselina (kiselost) i pH-vrijednost se tokom zrenja doduše mijenjaju, ali ne ukazuju na stupanj zrelosti.

Svi analitički podaci izneseni u tabelama i tekstu odnose se na suhu tvar, osim ako nije drugačije navedeno.

Budući da u dostupnoj literaturi nije nađeno analitičkih podataka o našim domaćim ribancima, kao baza za uspoređivanje uzet je talijanski sir parmezan — klasični predstavnik tvrdih sireva.

(Nastavit će se)