

Literatura

1. Davis, J. G. (1955): A Dictionary of Dairying, str. 511, London.
2. Ferber, E. (1960): Higijena prehrane (skripta), str. 79, Zagreb.
3. Van Slyke - Besworth (1916): J. Biol. Chem. 24, 199.
4. Ling (1937): I. Dairy Res. 8, 173.
5. Rogina, B. (1960): Tehnologija mlijeka i mesa (skripta), Zagreb, 15—16.
6. II Jugoslavenski simpozium za radiološku zaštitu — »Problemi radiološke dekontaminacije«. Materijali, Mostar, 1-4, XI, 1965.
7. Olshanova K. M. — Morozova, N. M. (1962): »On the use of ion exchange processes in dairying« Int. Dairy Congress. (Techn. Inst. Dairy and meat. Moscow, USSR) 713—719.
8. Kovač Z.: Ionski izmjenjivači i njihova primjena u mljekarstvu, Mljekarstvo, 11/1968.
9. Pribil, R.: Komplexometrie, Band 1, — 1963, Leipzig.
10. Landgreble, A. R.; Edmondson, L. F. and Douglas, F. W. Jr.: J. Dairy Sci 46 (3) 181—185 (1963).
11. »The USE of Ion Exchange Resins in the Production of Preserved Milk«, K. Olshanova, N. Morozova, A. Divac and S. Barkan; XVII International Dairy Congress — München, 1966. pp 147.
12. Olshanova, K. M. and Morozova, N. M. »Changes in the mineral contents and acidity of milk by the use of ion exchange resins« Ionoobmen. Sorbenty V Prom., Akad. Nauk. SSSR, Inst. Fiz. Khim 1963. pp 221-25 (In Russian).

Dr Vladimir Vabić, Zagreb

Školski centar za stručnu izobrazbu zdravstvenih tehničara

PROMJENE NEKIH SASTOJAKA U TOKU ZRENJA SIRA RIBANCA TIP A PARMEZAN

(Nastavak)

SASTOJCI KOJI SE TOKOM ZRENJA MIJENJAJU I UKAZUJU NA STUPANJ ZRELOSTI SIRA

1. TOPIVI DUŠIK

Utvrđeno je da količina topivog dušika u toku zrenja sira stalno raste. Porast je iznosio kod uzoraka sira ribanca:

broj I:	od 16,25%	na početku,	na 36,20%	nakon 9 mjeseci
» II:	» 17,10%	»	» 36,10%	» 9 »
» III:	» 16,80%	»	» 23,26%	» 6 »
» IV:	» 16,20%	»	» 24,90%	» 6 »

U početku je porast veći, a kasnije u toku zrenja sve manji. Kod talijanskih parmezana količina topivog dušika iznosila je 42,8 do 51,40% ili prosječno 48,12%.

Kod domaćih ribanaca nađeno je od 20,1 do 46,7% topivog dušika, što nam ujedno najbolje ilustrira kako sirevi različite kvalitete i zrelosti dolaze na tržište.

Iz ovog slijedi da bi zreli ribanci morali sadržavati minimum 40—42% topivog dušika.

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

Iz dobivenih eksperimentalnih vrijednosti utvrđeno je, da se količina N_{FR} povećava tokom zrenja, u početku intenzivnije, a kasnije usporeno. Tako je količina N_{FR} porasla kod uzoraka sira:

broj	I	:	od 6,70	na 17,00 ⁰ / ₀	tokom 9	mjeseci	zrenja
»	II	:	» 5,82	» 16,90 ⁰ / ₀	» 9	»	»
»	III	:	» 7,90	» 14,00 ⁰ / ₀	» 6	»	»
»	IV	:	» 7,70	» 14,24 ⁰ / ₀	» 6	»	»

Dok je kod sira broj I (slična pojava opažena je i kod drugih) za 141 dan porasla količina N_{FR} od 6,70⁰/₀ na 13,10⁰/₀, za daljnjih 135 dana nađeno je samo za 3,9⁰/₀ više tj. u istom vremenskom periodu porast je bio gotovo dvostruko manji.

Uzorci talijanskih parmezana sadržavali su 24,8 do 28,03⁰/₀, u prosjeku 26,4⁰/₀ N_{FR}, a kod domaćih ribanaca vrijednosti su se kretale od 11,1 do 26,5⁰/₀.

Iz ovih podataka slijedi da bi zreli ribanci morali sadržavati min. 20—22⁰/₀ N_{FR}.

3. ZRELOST PO ŠILOVIĆU

Utvrđeno je, da je zrelost po Šiloviću tj. 100 puta uvećana razlika između utroška lužine uz timolftalein i fenolftalein za neutralizaciju kiselih tvari u 10⁰/₀-tnom vodenom ekstraktu sira upravo proporcionalna vremenu zrenja. Tokom zrenja rasle su ove vrijednosti kod uzorka sira:

broj	I	:	od 55	na 165 ⁰	tokom 9	mjeseci
»	II	:	» 60	» 165 ⁰	» 9	»
»	III	:	» 75	» 140 ⁰	» 6	»
»	IV	:	» 75	» 140 ⁰	» 6	»

Kod četiri talijanska parmezana °Š varirali su između 240⁰ i 270⁰, a kod domaćih ribanaca između 70⁰ i 110⁰ (sirevi s niskim ⁰/₀ N_{FR}) i 260⁰ (⁰/₀ N_{FR} 26,5⁰/₀).

Na osnovu iznesenog, zreli sirevi ribanci bi morali imati iznad 190—200⁰ Š.

Eksperimentalni podaci nadalje ukazuju na pravilan odnos između količine N_{FR} i stupnjeva zrelosti po Šiloviću, koja se može izraziti empirijskim putem nađenom jednadžbom:

$$x = -0,6 + 0,108 y$$

gdje je $x = \text{‰} N_{FR}$, a $y =$ stupnjevi po Šiloviću.

Grafički prikaz ove jednadžbe je pravac, pa je potrebno naći samo stupnjeve zrelosti, a ⁰/₀ N_{FR} se direktno očitava. Na osnovu eksperimentalno nađenih podataka za količinu N_{FR} kod uzorka sira čiji se tok zrenja pratio, zatim kod talijanskih parmezana i domaćih ribanaca, te **izračunate količine N_{FR} na bazi gornje formule s pomoću podataka o stupnju zrelosti, utvrđeno je da razlike iznose ± 1⁰/₀, što je dovoljno za orijentacionu provjeru stupnja zrelosti tvrdih sireva ribanaca.**

Zbog jednostavnosti i brzine izvedbe, te svakom laboratoriju pristupačnih kemikalija, ovo određivanje je naročito značajno za praksu u sirarskim pogonima i za orijentacionu analizu kontrole kvalitete.

4. POLARIMETRIJSKI STUPNJEVI HCl-KISELOG FILTRATA

Utvrđeno je da polarimetrijski stupnjevi na početku zrenja sira ribanca pokazuju velike vrijednosti (preko 100), a što proces zrenja više napreduje, vrijednosti se smanjuju. Polarimetrijski stupnjevi iznosili su kod uzoraka sira:

broj	I :	na početku zrenja	160°	, nakon	200 dana	50°
»	II :	»	»	»	160°	» 200 » 52°
»	III :	»	»	»	140°	» 100 » 80°
»	IV :	»	»	»	140°	» 100 » 78°

Kod dva uzorka talijanskog parmezana polarimetrijski stupnjevi iznosili su 59 i 60,7, a kod druga dva mjerenja za kut alfa dobivene su negativne vrijednosti. Kod domaćih ribanaca vrijednosti su se kretale između 14° (kod jednog 7 godina starog uzorka) i 226° (nepoznato porijeklo i starost).

Rezultati određivanja polarimetrijskih stupnjeva ne mogu sami za sebe dati ocjenu stupnja zrelosti sira ribanca, već služe samo za orijentaciju u sklopu drugih podataka.

5. SNIŽENJE LEDIŠTA VODENOG EKSTRAKTA

Utvrđeno je da se vrijednosti za sniženje ledišta kod talijanskih parmezana kreću od $-0,49^{\circ}$ do $-0,58^{\circ}$, a kod uzoraka domaćih ribanaca od $-0,18^{\circ}$ do $-0,55^{\circ}$. Zrenjem sira vrijednosti za Δt rastu, pa zreliji i stariji sirevi imaju veće sniženje ledišta.

Na početku zrenja Δt ima male vrijednosti, ali se one tokom zrenja povećavaju. One su se povećale kod uzoraka sira:

broj	I :	od $-0,14^{\circ}$	do $-0,36^{\circ}$	$^{\circ}$ C tokom	9 mjeseci
»	II :	» $-0,155^{\circ}$	» $-0,36^{\circ}$	$^{\circ}$ C »	9 »
»	III :	» $-0,16^{\circ}$	» $-0,29^{\circ}$	$^{\circ}$ C »	6 »
»	IV :	» $-0,165^{\circ}$	» $-0,305^{\circ}$	$^{\circ}$ C »	6 »

Na osnovu eksperimentalnih podataka utvrđeno je, da postoji korelacija između sniženja ledišta vodenog ekstrakta sira ribanca i sadržine N_{FR} , kao indikatora stupnja zrelosti sira. Ovu povezanost izrazio je Sode Mogensen formulom $x = -3,95 + 52,63 y$, a ona je na temelju naših dobivenih eksperimentalnih podataka modificirana i glasi:

$$x = -1,6 + 52,63 y$$

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

Ako se na apscisu koordinatnog sistema nanese vrijednosti za $\% N_{FR}$, a na ordinatu vrijednosti za sniženje ledišta, izraz $x = -1,6 + 52,63 y$ predstavlja pravac s pomoću kojeg možemo približnom tačnošću odrediti sadržinu

N_{FR} poznavajući sniženje ledišta. Tako se može na jednostavan i brz način dobiti uvid u stupanj zrelosti sira, što je za praksu od prvenstvene važnosti.

Utvrđeno je, da se razlike između eksperimentalno dobivenih količina N_{FR} i izračunatih gornjom formulom na bazi sniženja ledišta za uzorke talijanskih parmezana i domaćih ribanaca kreću između — 0,91 i + 0,92.

6. SUHA TVAR I INDEKS REFRAKCIJE VODENIH I ETANOLNIH EKSTRAKATA

Suha tvar vodenih i etanolnih ekstrakata vjerojatno sadržava topive soli, aminokiseline i dr, te nema veze s uobičajenim pojmom »suha tvar sira«.

Vodeni ekstrakti (hladnom vodom od 20° C i toplom od 80° C) ispitivani su u 10%-tnoj koncentraciji.

Utvrđeno je, da je porast suhe tvari, a time u vezi i indeks refrakcije tokom zrenja sira ribanca vrlo malen, brže raste tokom prvih 60 dana, kasnije sporije. Vrijednosti su porasle kod:

sira broj I u toku 9 mjeseci	od 0,35 na 1,35%	ekstrahirane	hladnom vodom
	od 0,80 na 1,35%	»	toplom »
sira broj II u toku 9 mjeseci	od 0,40 na 1,35%	»	hladnom »
	od 0,65 na 1,35%	»	toplom »
sira broj III u toku 6 mjeseci	od 0,40 na 1,00%	»	hladnom »
	od 0,50 na 1,00%	»	toplom »
sira broj IV u toku 6 mjeseci	od 0,40 na 1,00%	»	hladnom »
	od 0,60 na 1,00%	»	toplom »

Sadržina suhe tvari vodenih ekstrakata parmezana iznosila je 1,9 do 2,57% hladnom vodom i 2 do 2,6% toplom vodom, a kod domaćih ribanaca 1 do 2,9% hladnom vodom i 1 do 2,9 toplom vodom.

Iako ne postoji pravilan odnos između % N_{FR} i suhe tvari, uočena je tendencija paralelnog porasta ovih dviju vrijednosti. Također je uočeno, da postoje velike razlike između sadržine suhe tvari vodenih i etanolnih ekstrakata (ovi posljednji su znatno veći). Mjeren je % suhe tvari 1 i 10%-tnih koncentracija sireva u 50%-tnom etanolu, no dobivene vrijednosti za ove koncentracije ne stoje u pravilnom međusobnom odnosu (ne rastu paralelno).

Kod uzoraka parmezana % suhe tvari 10%-tne koncentracije sira iznosio je 18,05 do 20,25%, a 1%-tne koncentracije 16,6 do 18,75%, dok su kod domaćih ribanaca nađene slijedeće vrijednosti:

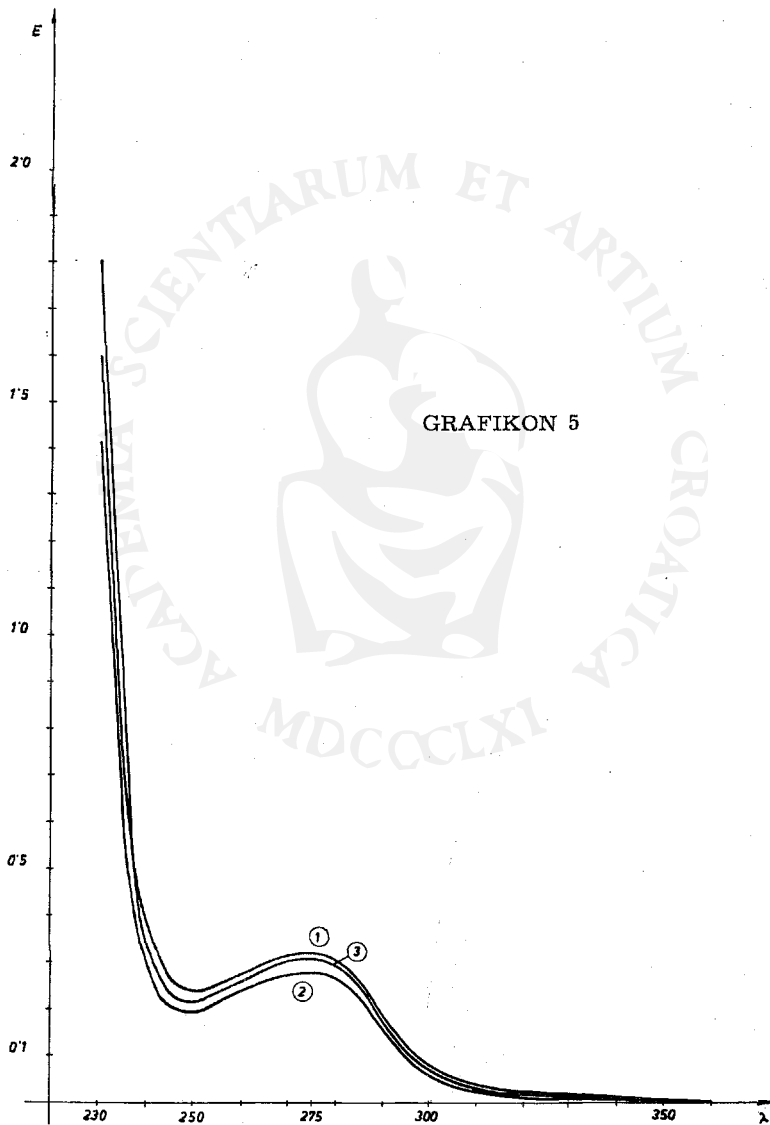
10%-tna koncentracija sira: 17,75 do 19,45%

1%-tna koncentracija sira: 16,70 do 18,20%

7. APSORPCIJA 1%-tnog ETANOLNOG EKSTRAKTA U UV-SVJETLU

Veličina ekstinkcije (E) 1%-tnog ekstrakta sira u 50%-tnom etanolu zavisi o koncentraciji aminokiselina i kako se njihova koncentracija povećava tokom zrenja, tako rastu i vrijednosti ekstinkcije.

Dokazano je da se maksimumi nalaze kod 275 nm, no mogu biti pomaknuti i prema nižim valnim dužinama od 265 do 270 nm (naročito u početku zrenja), a minimumi kod 250 do 255 nm. Veće koncentracije sira se ne preporučuju, jer se dobiju suviše velike vrijednosti za E.

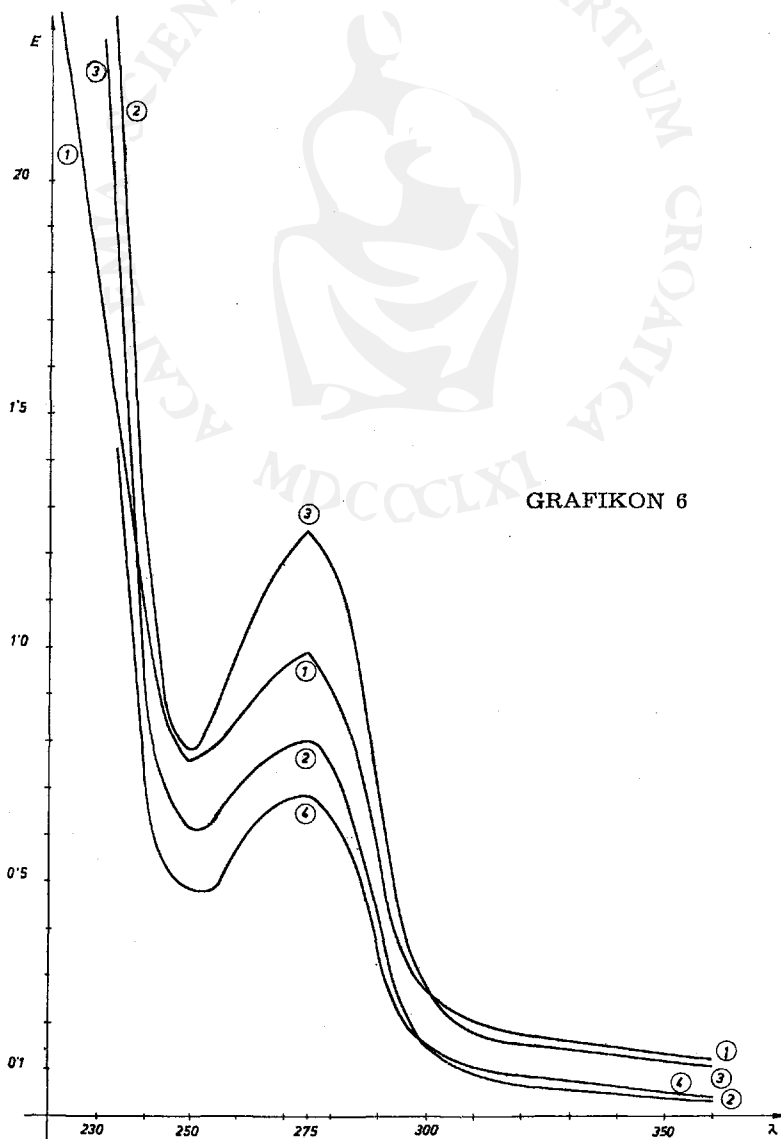


Apsorpcije 1%-tnih etanolnih ekstrakata u UV-svjetlu za uzorke sira ementalca

Tokom zrenja povećala se vrijednost ekstinkcije u maksimumu kod uzorka sira:

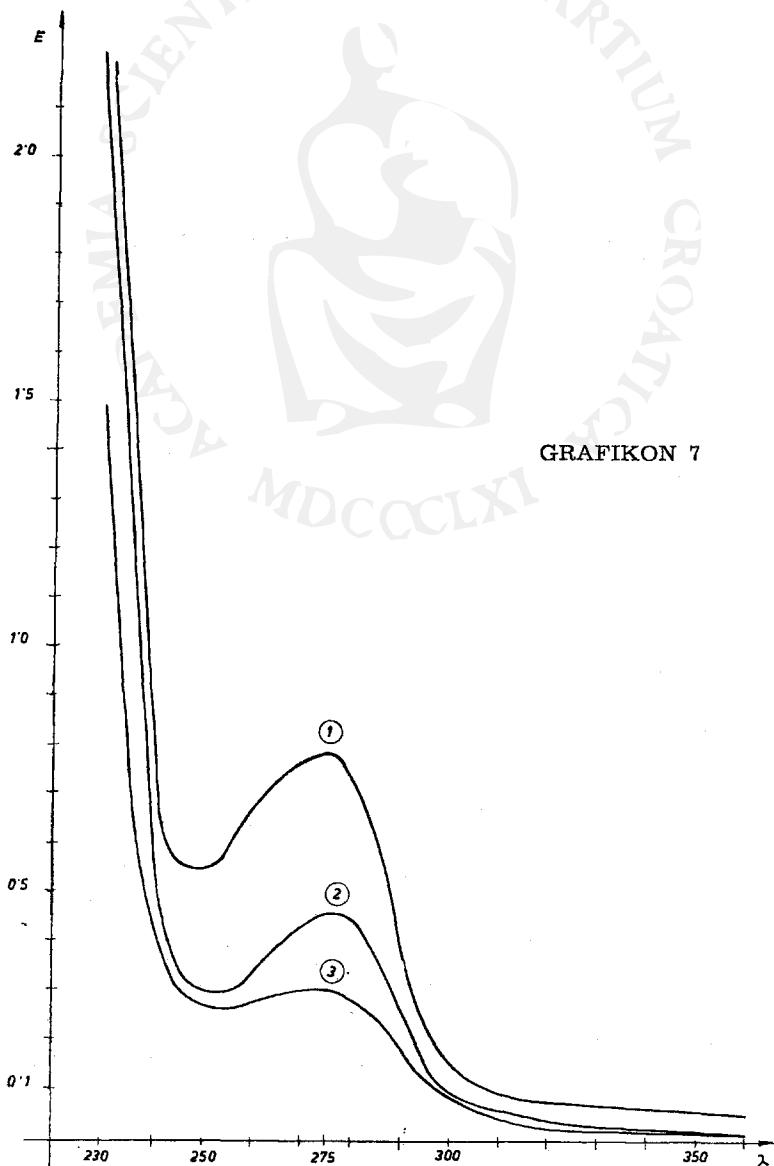
broj	I :	od 0,211	na 0,938	tokom 9	mjeseci
	»	II :	» 0,241	» 0,893	» 9 »
	»	III :	» 0,423	» 0,751	» 6 »
	»	IV :	» do 0,890	» 6	»

Ekstinkcije kod uzoraka talijanskih parmezana i domaćih ribanaca leže kod 275 nm, a kreću se između 0,620 i 1,335, odnosno između 0,304 i 1,250. Domaći ribanci proizvedeni god. 1962., 1961. i 1957. imaju kod 275 nm slijedeće vrijednosti za E: 0,793, 0,960 i 1,250 dakle u redu veličine prosjeka talijanskih parmezana (1,059).

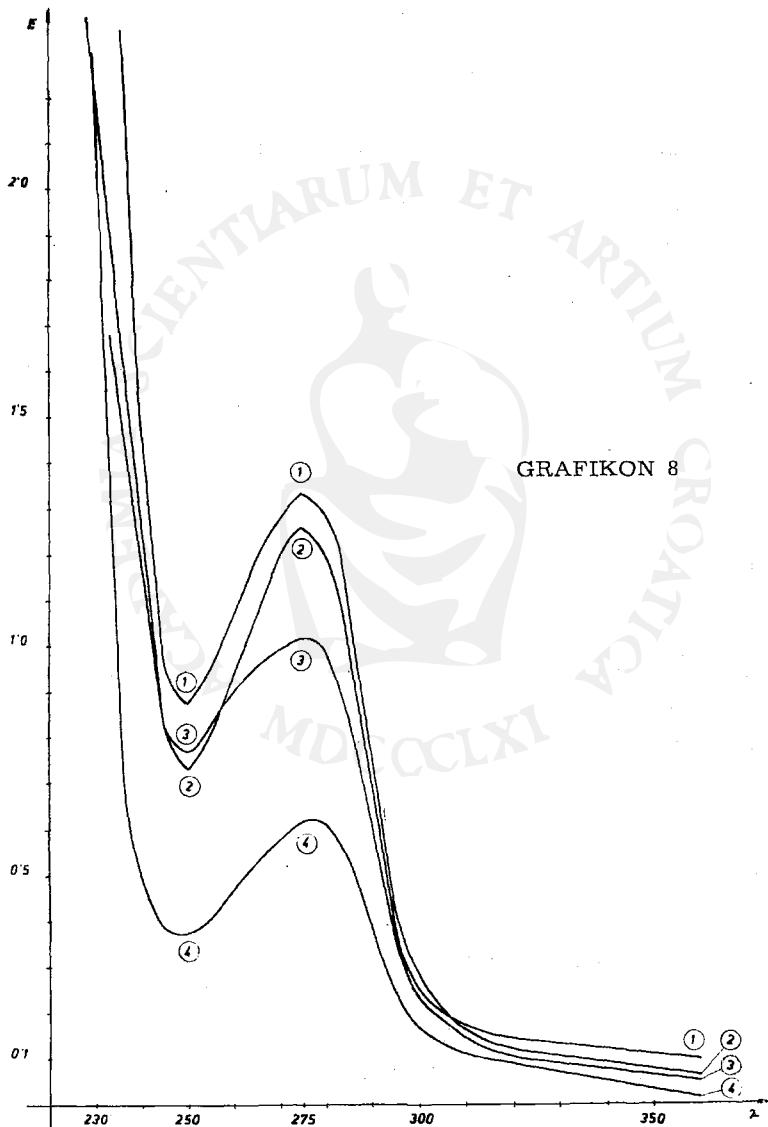


Apsorpcije 1⁰/₀-tnih etanolnih ekstrakata u UV-svjetlu za uzorke ribanaca br. 22, 23, 24, 27

Direktna zavisnost veličine ekstinkcije i $\% N_{IR}$ ne postoji, jer veličine E ne zavisi o koncentraciji ukupnih aminokiselina, već o koncentraciji pojedinih kiselina koje apsorbiraju u UV-svjetlu. One su vrlo različito zastupane, jer njihova količina zavisi o zrelosti sira, vrsti, sastavu mlijeka itd.



Apsorpcije 1%-tnih etanolnih ekstrakata u UV-svjetlu za uzorke ribanaca br. 20, 16, 18



**Apsorpcije 1%-tnih etanolnih ekstrakata u UV-svjetlu za uzorke parmezana
br. 29—32**

**MOGUĆNOST APLIKACIJE ZAKLJUČAKA O STUPNJU ZRELOSTI
DRUGIH VRSTA TVRDIH SIREVA
NA OSNOVU STEČENIH PODATAKA KOD RIBANACA**

1. Prvenstveno bi trebalo pratiti tok procesa zrenja ovih sireva (paški, lički, kačkavalj, ementalac) da bi se utvrdilo kako i do koje mjere rastu količine topivog dušika i N_{FR} , da se na osnovu tih podataka dobije baza za procjenu stupnja zrelosti.

2. Budući da se stupanj zrelosti sira može prosuditi prema količini N_{FR} , a utvrđeno je da postoji kod ribanaca korelacija između stupnjeva zrelosti po Šiloviću, te sniženja ledišta i N_{FR} , na osnovu eksperimentalnih rezultata dobivenih analizama paškog, ličkog, ementalca i kačkavalja, vidi se:
- izračunavanje N_{FR} s pomoću formule $x = -0,6 + 0,108 y$ na bazi stupnjeva zrelosti po Šiloviću daje dobre rezultate, jer se odstupanja kod ovih uzoraka kreću između $-0,89$ i $+1,11\%$;
 - izračunavanje N_{FR} s pomoću formule $x = -1,6 + 52,63 y$ na bazi određivanja sniženja ledišta ne daje zadovoljavajuće rezultate, jer se pronađene razlike za ove uzorke kreću od $-15,72\%$ (kod sira ementalca) do $+6,23\%$ (za lički sir).
- Analizom većeg broja ovih uzoraka sireva vjerojatno bi se našao neki drugi odnos između N_{FR} i sniženja ledišta, koji bi se mogao izraziti nekom novom, modificiranom formulom.
3. Zaključci u vezi s određivanjem koncentracije vodikovih iona, % suhe tvari i indeksa refrakcije 10%-tnih vodenih ekstrakata, te 10%-tnih i 1%-tnih etanolnih ekstrakata 50%-tnim etanolom, mogu se primijeniti i kod ovih sireva. To isto vrijedi i za apsorpciju 1%-tnih etanolnih ekstrakata u UV-svjetlu, naime, što je veća sadržina N_{FR} bit će i veća vrijednost ekstinkcije.

Zusammenfassung

Der Reifungsverlauf von 4 Reibkäsen »Ribanac« wurden systematisch kontrolliert. Sie wurden im Betrieb der Zagrebačka mljekara in Rovišće gewonnen. Zwei Muster davon wurden einer Kontrolle binnen 276 Tagen, andere zwei durch 174 Tage unterworfen.

Ausser diesen Mustern, wurden auch vier Muster italienischer Parmesanen und 15 Mustern einheimischer Reibkäsen untersucht. Zweck Überprüfung der gefundenen analytischen Daten von Käsen deren Reifung überwacht wurde und der Möglichkeit der Anwendung von resultierenden Beschlüssen auf andere Käsearten, wurden noch 6 Mustern von der Insel Pag stammenden Käse, 2 Käsemustern aus Lika, 3 Emmentaler Käsemustern und 2 Mustern von Katschkavalkäse bearbeitet.

Die Veränderungen während der Reifung wurden durch chemische und physikalische Untersuchungsmethoden, die man in 2 Gruppen teilen kann, kontrolliert:

- Bestandteile die sich während der Reifungszeit kaum ändern,
- Bestandteile die sich während der Reifungsperiode ändern und somit den Reifungsgrad indizieren können, wass einen wissenschaftlichen, wie auch praktischen Wert, hinsichtlich der Qualitätskontrolle, hat.

Die Werte die sich auf den löslichen Stickstoff, N_{FR} , polarimetrische Grade des saueren HCl-Filtrates, der Reifung nach Schilovitsch, auf die Gefrierungspunkterniedrigung, auf das Prozent der Trockensubstanz und Refraktionsindex der Wasserextrakten (mit kalten und warmen Wasser) in 10 und 1%-iger Käsekonzentration, sowie die Werte die sich auf die Absorption 1%-iger Alkoholextrakten in UV-Licht beziehen, weisen auf eine gegenseitige Korelation hin, und ermöglichen einen Einblick in den Reifungsgrad des Käses.

Der lösliche Stickstoff betrug in Durchschnitt nach 6 Monaten 24,08%, nach 9 Monaten 36,15%. Bei den italienischen Parmesanen fanden wir durchschnittlich 48,12% und bei einheimischen Reibkäsen bis zu 46,7%.

Der reduzierte Formelstickstoff (Aminostickstoff + NH₃) N_{FR} machte nach 6 Monaten 14% und nach 9 Monaten 17% aus, wogegen die italienischen Käsen einen Inhalt von durchschnittlich 26,4% aufwiesen. Bei unseren Reibkäsen variierte der Gehalt von 11,1 bis 26,5%.

Es wurde festgestellt das ein reifer Reibkäse wenigstens 190 bis 200 Grad nach Schilovitsch haben müsste.

Zwischen dem Gehalt an N_{FR} und Reifungsgraden nach Schilovitsch besteht eine direkte Beziehung, die man mit der, auf empirischem Wege von uns gefundenen Formel, ausdrücken kann:

$$x = -0,6 + 0,108 y$$

wobei x = % N_{FR} und y = Reifungsgrade nach Schilovitsch bedeuten.

Es wurde festgestellt, dass die Differenz zwischen den gefundenen und nach der oberen Formel ausgerechneten Werten, ± 1% ausmacht.

Die polarimetrischen Graden des HCl-sauerem Filtrats betragen nach 100 Tagen der Reifung 78—80° und nach 200 Tagen 50—52°. Bei italienischen Parmesanen wurden die Werte von 60° gefunden.

Die Werte für die Gefrierspunkterniedrigung trugen bei den untersuchten Käsen — 0,30° C nach 6 Monaten, und — 0,36° C nach 9 Monaten aus. Bei italienischen Parmesanen wurden die Werte von — 0,49° C bis 0,58° C gefunden, und bei 15 Mustern der einheimischen Käsen die Werte von — 0,18 bis 0,55° C. Es besteht eine Korrelation zwischen der Gefrierspunkterniedrigung des Käsewasserextraktes und dem Gehalt an N_{FR}, die durch eine Sode-Mogensen modifizierte Formel ausgedrückt werden kann:

$$x = -1,6 + 52,63 y$$

wobei y = Gefrierspunkterniedrigung bedeutet.

Die Unterschiede zwischen den experimentäl gefunden Werten für N_{FR} und den ausgerechneten nach der obigen Formel, trugen bei italienischen Parmesanen und einheimischen Reibkäsen von — 0,91 bis + 0,92 aus.

Die Trockensubstanz der Wasserextrakte bei Parmesanen betrug bei der Extraktion mit kaltem Wasser durchschnittlich 2,07%, mit warmem Wasser nur 2,2%, während die Werte bei den einheimischen Reibkäsen 1,65% beziehungsweise 1,69% betragen.

Bei den Parmesanmustern betrug die Trockensubstanz bei 10%-iger Käsekonzentration in 50%-igen Alkohol durchschnittlich 18,81% und bei 1%-iger Konzentration 17,34%. Sehr ähnliche Werte ergaben sich auch bei den einheimischen Reibkäsen.

Das Absorptionsmaximum 1%-iger Alkoholextrakte stand bei 275 nm und die Extinktionwerte für italienische Parmesane befanden sich zwischen 0,620 und 1,335, für unsere Reibkäsen zwischen 0,304 und 1,250.

Literaturni podaci mogu se dobiti kod autora na adresu: Dr Vladimir Vabić, Zagreb — Medvedgradska 55 — Školski centar za stručnu izobrazbu zdravstvenih tehničara!