

## LITERATURA

1. Bačić, B., Vujičić, I. (1963.): Odnos sadržaja belančevina prema suvoj materiji bez masti u mleku kod domaćeg crveno-šarog goveda. **Savremena poljoprivreda** 3 213—222.
2. Vujičić, I., Bačić, B. (1963.): Prilog poznavanju odnosa procenta masti i belančevina u mleku. **Letopis naučnih radova Poljopriv. fakulteta u Novom Sadu** 7 32—39.
3. Vujičić, I., Bačić, B. (1964.): Savremene mere za povećanje sadržaja belančevina u mleku. **Poljoprivreda** 3 32—37.
4. Bačić, B., Vujičić, I. (1964.): Prilog poznavanju procenta suve materije mleka. **Letopis naučnih radova Poljoprivrednog fakulteta u Novom Sadu** 8 55—68.
5. Vujičić, I., Bačić, B. (1968.): Variranje sadržaja proteina i masti u mleku krupnih stada. **Mljekarstvo** 18 (11) 241—247.
6. Kiermeier, F., Buchberger, J. (1973.): Zum Eiweissgehalt der Milch — ein Rückblick und Ausblick. **Milchwissenschaft** 28 (7) 405—409.
7. Dozet, N., Stanišić, M. (1967.): Prilog poznavanju sastava i svojstava mlijeka fakultetskog oglednog dobra Butmir. **Mljekarstvo** 17 (8) 169—178.
8. Sumenić, S. (1972.): Ispitivanje hemijskog kvaliteta mlijeka sarajevskog područja. **Mljekarstvo** 22 (7) 162—167.
9. Miletić, S. (1971.): Variranje količine masti, suhe tvari i suhe tvari bez masti u mlijeku. **Mljekarstvo** 21 (3) 50—55.

## DINAMIKA RASTVORLJIVIH AZOTNIH MATERIJA U TOKU IZRADE KAČKAVALJA\*

Jovan ĐORĐEVIĆ,

Poljoprivredni fakultet, Zemun

### PROMENE U TOKU PROIZVODNJE

Za našu zemlju i njeno sirarstvo kačkavalj ima određeni ekonomski i veliki tehnološki značaj. Ekonomski značaj se ogleda, pored ostalog, i u tome što je to jedini naš tvrdi sir koji se stalno izvozi i kojim za sada možemo jedino da konkurišemo na stranom tržištu.

Mnogo je veći tehnološki značaj ovog sira. Kačkavalj ima specifičnu tehnologiju kojom se razlikuje od većine drugih sireva. Specifičnost je u tome što se proces proizvodnje sastoji iz dva gotovo samostalna dela: 1. Dobijanje sirne mase određene zrelosti i 2. Potapanje do određenog stepena fermentirane sirne mase u toplu vodu da bi se dobila plastična masa kojoj se može davati željeni oblik. Prvi deo proizvodnje se može izvesti prostorno i vremenski odvojeno od drugog dela, što pruža raznolike mogućnosti organizovanja proizvodnje ovog sira, u zavisnosti od konkretnih uslova (5). Kombinovanje različitog stepena zrelosti grude i temperatura termičke obrade pruža znatne mogućnosti za proširenje asortimana naših sireva na bazi tehnologije kačkavalja (3).

---

\* Referat sa XII Seminara za mljekarsku industriju, Tehnološki fakultet, Zagreb, 6—8. II 1974.

Čedarizacija sirne grude i njena termička obrada se odražavaju na mikrobiološki sastav, broj mikroorganizama i njihovu dinamiku razmnožavanja (5, 8), hemijski sastav (2, 7), na strukturu sirnog testa (6, 7) i na tok biohemijskih procesa u toku zrenja sira (2, 7).

Pre termičke obrade sirna gruda se podvrgava čedarizaciji tokom koje se kiselost sirne grude povećava. Teško je, međutim, pretpostaviti da se mikrobiološka aktivnost izražava samo u porastu kiselosti, pri čemu ostale komponente ostaju nepromenjene. Ova realna pretpostavka nas navodi na neophodnost izučavanja promena belančevina u toku izrade sira. U jednom ranijem radu (1) mi smo konstatovali značajne promene na nerastvorljivom delu belančevina grude u toku izrade ovog sira, koje objašnjavaju mogućnost primene specifične tehnologije kačkavalja. Prema tome upoznavanjem promena belančevina u toku izrade kačkavalja dobijaju se neophodni podaci koji treba da posluže poboljšanju tehnologije ovog sira. Znači da ovaj problem ima pored naučnog i određeni praktični značaj.

### METODIKA OGLEDA

Kačkavalj je proizveden od standardiziranog kravljeg mleka po postupku kojeg je razradio Pejić (5) i koji je poznat kao tehnologija sovjetskog kačkavalja.

Kiselost od 120<sup>0</sup>T je služila kao pokazatelj da je gruda podesna za termičku obradu u vodi temperature 80<sup>0</sup>C.

Uzorci za analizu sveže i zrele grude su uzimani iz različitih delova tako da se dobijao reprezentativan uzorak. Uzorak svežeg sira klinastog oblika (u pravcu poluprečnika kotura) je uziman 2 sata posle formiranja. Takođe je analizirana voda u kojoj je vršena termička obrada.

Određivanje azotnih materija vršeno je po Kjeldahl-u. Odvajanje pojedinih frakcija rastvorljivih azotnih materija izdvojeno je po metodi van Slyke-a (9).

Kvalitativne analize aminokiselina vršene su jednosmernom uzlaznom-nizlaznom hromatografijom na papiru. Kao solvent korišćen je rastvor n-butanola, sirćetne kiseline i vode u odnosu 4:1:1. Bojenje aminokiselina vršeno je 0,2% rastvorom ninhidrina u 96% alkoholu sa dodatkom 4% sirćetne kiseline.

### REZULTATI I DISKUSIJA

Zrenje sireva obuhvata čitav niz vrlo složenih biohemijskih procesa koji se odigravaju pod određenim uslovima za vreme od završetka izrade do određenog perioda koji zavisi od vrste sira. Zrenje sireva u krajnjoj liniji predstavlja proces u toku koga se formiraju određene osobine sira kao životne namirnice.

U toku zrenja dešavaju se promene na svim sastojcima sira, a svi ti procesi i promene obuhvaćene su pojmom zrenja u širem smislu. Najdublje promene se dešavaju na mlečnom šećeru, belančevinama i mastima. Ovi sastojci ne podležu promenama u jednakoj meri, niti su im uloge u procesu zrenja iste. Ako se izuzme laktoza koja je gotovo potpuno transformirana u toku

nekoliko dana, najdublje promene se dešavaju na belančevinama te se po zrenjem u užem smislu podrazumeva proces promena belančevina. Najmanjim promenama podleže mlečna mast, a nešto veće promene na njoj dešavaju se kod sireva u čijem zrenju učestvuju plesni.

Kvantitativne i kvalitativne promene belančevina su različito izražene u različitim stadijumima zrenja jedne vrste sira, a takođe su različite kod raznih vrsta sireva. Zbog toga se promene belančevina koriste kao jedna od karakteristika zrenja sireva kao i za utvrđivanje njihove zrelosti.

Pod zrenjem se obično podrazumevaju promene koje se odigravaju na sastojcima sirnog testa od oblikovanja ili soljenja pa do određene starosti, kada se sir smatra zrelim. Dužina tog perioda zavisi od vrste sira. Međutim, od dodavanja čistih kultura mleku, od podsirivanja odigravaju se na svim sastojcima sirovine određene promene, koje se dešavaju i posle formiranja sira te zbog toga smatramo da i te promene treba ubrajati u karakteristike zrenja. To znači da zrenje počinje još u toku izrade kada se stvaraju uslovi za promene u toku dužeg perioda.

Ovo se pogotovo odnosi na kačkavalj kod koga se u toku procesa čedarizacije vrše značajne promene sirne grude. Pored toga, termička obrada zrele grude predstavlja specifičnost kačkavalja i sličnih sireva, te je neophodno ustanoviti njen uticaj na sastav i dalji tok biohemijskih procesa.

Promene sadržaja u vodi rastvorljivih azotnih materija u toku izrade kačkavalja prikazane su u tabeli 1.

Kao indikatori promena belančevina u toku zrenja koriste se sledeći pokazatelji: količina rastvorljivih azotnih materija (širina ili obim zrelosti), učešće rastvorljivih azotnih materija u ukupnom azotu (koeficijent zrelosti), količina pojedinih produkata razgradnje belančevina (albumoze, peptoni, termokoagulativne materije, aminokiseline, amidni azot, koji se često u literaturi tretira kao amonijačni azot); primarni produkti razgradnje belančevina koji obuhvataju visoko molekularne proizvode razgradnje kao što su albumoze, peptoni, termokoagulativne belančevine i sl.; sekundarni proizvodi razgradnje (aminokiseline i amidni azot, koji karakterišu dubinu zrenja sireva), procentualni odnos primarnih i sekundarnih produkata razgradnje belančevina.

Razgradnja belančevina u toku zrenja grude ogleda se u povećanju količine rastvorljivih azotnih materija. To povećanje nije veliko ni kada se vrednosti izraze procentom rastvorljivih azotnih materija ni koeficijentom zrelosti. To dolazi otuda što u toku čedarizacije jedan deo rastvorljivih azotnih materija odlazi sa surutkom. Zbog toga je ispravnije da se upoređuju vrednosti u procentu rastvorljivih azotnih materija u vodenoj fazi. Ovi podaci pokazuju da se u toku zrenja grude količina rastvorljivog azota povećava za više od 30%. U toku termičke obrade, usled ispiranja, količina rastvorljivih azotnih materija u svežem siru se smanjuje ispod količine koju je sadržala sveža gruda. Ove činjenice nas navode na zaključak da treba izučavati mogućnost primene i drugih metoda termičke obrade kojima bi se izbegao ili sveo na manju meru gubitak azotnih i ostalih sastojaka zrele grude.

U toku čedarizacije menja se i količina pojedinih sastojaka rastvorljivih azotnih materija pri čemu se sadržaj navedenih komponenata povećava (iako ne u većoj meri) kako apsolutno, tako i u odnosu na količinu ukupnog i ras-

Tabela 1

## Dinamika rastvorljivih azotnih materija u toku izrade kačkavalja

		sveža gruda	zrela gruda	seži sir
Ukupni N	%	3,1677	3,5475	3,718
	% od azota sveže grude	100,0	112,0	112,4
Rastvorljivi N	%	0,1338	0,1576	0,1121
	% od ukupnog azota	4,22	4,45	3,02
Azot	%	0,0326	0,0386	0,0300
Albumoza	% od ukupnog azota	1,03	1,09	0,81
Azot	%	0,0189	0,0239	0,0210
Peptona	% od ukupnog azota	0,60	0,67	0,56
Azot	%	0,0196	0,0284	0,0196
Aminokiselina	% od ukupnog azota	0,62	0,80	0,53
Azot	%	0,0627	0,0667	0,0414
Ostalih rastvorljivih azotnih materija (termokoagulativne belančevine)	% od ukupnog azota	1,99	1,86	1,11
Azot primarnih proizvoda razgradnje belančevina	%	2,70	2,97	2,31
Azot sekundarnih proizvoda razgradnje belančevina	%	0,62	0,80	0,53

tvorljivog azota. Izuzetak su belančevine koje se grušaju povišenom temperaturom koje se u toku izrade sastoje pretežno od albumina i globulina mleka, te se njihova količina smanjuje zbog odlaska jednog njihovog dela sa surutkom.

Treba istaći da se u toku zrenja grude povećava čak i količina slobodnih aminokiselina za koje se obično smatra da se javljaju tek kasnije u toku zrenja. Šta više, hromatografskom metodom ustanovljen je veći broj slobodnih aminokiselina.

Iz tabele 2 se vidi da se u toku izrade kačkavalja pojavljuje 15 različitih aminokiselina. Međutim, ove aminokiseline se ne pojavljuju istovremeno u pojedinim ogledima.

Kod sveže grude broj slobodnih aminokiselina u jednom hromatogramu kreće se od 6—11. U svim analizama bile su prisutne tri: asparaginska kiselina, glutaminska kiselina i treonin. U 80% analiza bile su prisutne valin, leucin i histidin. Od aminokiselina koje se pojavljuju u toku izrade kačkavalja nije se pojavio kod sveže grude nijednom lizin, dok su se prolin i triptofan javljali izuzetno.

Literaturni podaci o pojavi aminokiselina u toku izrade sireva su dosta oskudni. **Kossikowsky** (4) je u toku izrade čedara ustanovio prisustvo asparagin-

Tabela 2

## Aminokiseline u pojedinim fazama izrade kačkavalja

Aminokiseline	Sveža gruda		Zrela gruda					Sveži sir					Voda od par.						
	Analiza po redu																		
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1	2	3	4
Fenilalanin	—	—	+	—	+	+	+	+	+	+	—	—	+	—	+	—	—	—	—
Leucin	+	—	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Valin	+	—	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	—	+
Arginin	+	—	+	+	—	+	—	+	+	—	+	—	+	—	—	+	—	+	—
Prolin	—	+	—	—	—	—	—	+	+	+	—	+	+	+	+	—	+	—	—
Asparaginska kiselina	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	—	+	+	+
Alanin	+	+	—	—	—	+	+	—	+	+	+	+	+	+	+	+	+	—	—
Lizin	—	—	—	—	—	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	+	—	—
Metionin	—	—	+	+	+	—	+	+	+	+	—	—	+	+	+	—	—	—	+
Glutaminska kiselina	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	—	+	+	+
Treonin	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	—	+	+	+	+	—	+	—	+
Tirozin	+	—	+	—	+	+	+	+	+	+	+	+	+	—	+	+	+	+	—
Triptofan	—	—	—	—	+	—	+	—	—	+	—	—	—	—	+	—	—	—	—
Histidin	+	+	+	—	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	—	+
Serin	—	—	+	+	+	—	—	+	+	+	—	—	+	—	+	—	—	—	—

ske i glutaminske kiseline. Ovaj autor smatra pojavu ovih kiselina u završnim fazama izrade čedara »iznenadujuće ranom« i sklon je da veruje da ove aminokiseline potiču iz mleka iz kojeg je sir izrađen.

Poznato je da mleko sadrži vrlo malu količinu slobodnih aminokiselina. Količina ovih jedinjenja koja prelazi u svežu grudu je znatno manja, s obzirom da 80—90% njihove količine odlazi sa mlečnim serumom. Mi nismo ispitivali količinu aminokiselina koja prelazi iz mleka u grudu. Smatramo čak da bi to bilo nemoguće utvrditi u normalnom procesu proizvodnje sira s obzirom da se proteoliza, uz nastajanje slobodnih aminokiselina dešava stalno od dodavanja kultura mikroorganizama i sirila. No, bez obzira na to mora se konstatovati i da se broj slobodnih aminokiselina povećava u toku čedarizacije i da je količina aminokiselinskog azota u zreloj grudi veća za 45% nego u svežoj grudi.

Povećanje količine aminokiselinskog azota u toku čedarizacije grude govori o tome da već u toku izrade dolazi i do »dubljih« promena belančevina i da je neopravdano deliti period zrenja na prvu fazu, u kojoj nastaju primarni produkti razgradnje (albumoze, peptoni) i na drugu fazu u toku koje ovi proizvodi bivaju razgrađeni do aminokiselina. Već samo ove činjenice govore da se ovi procesi odigravaju uporedno, a to će pokazati i docniji tok zrenja. Drugo je pitanje da li primarni proizvodi imaju prevagu nad sekundarnim i obrnuto u pojedinim periodima zrenja.

Ovi podaci kao i rezultati izneti u tabeli 1 pokazuju:

a) da je količina rastvorljivih azotnih materija veća u zreloj nego u svežoj grudi;

b) da je odnos pojedinih frakcija u rastvorljivom azotu zrele grude drugačiji nego u svežoj grudi.

Napred navedene činjenice dozvoljavaju da se konstatuje da tokom čedarizacije rastvorljive azotne materije trpe kvantitativne i kvalitativne promene, slične onima koje se odigravaju u kasnijim stadijumima zrenja sira. Prema tome, termini »zrenje grude« i »zrela gruda«, koji se katkada koriste kao sinonimi za čedarizaciju ili »stasalu grudu« su i sa gledišta kvalitativnih i kvantitativnih promena rastvorljivih azotnih materija opravdani. Ovde se nećemo osvrtni na promene koje se odigravaju u okviru u vodi nerastvorljivih azotnih materija, koje takođe potkrepljuju ovo gledište, jer su one obrađene u posebnom radu (1).

Kod svežeg sira količina rastvorljivih azotnih materija se smanjuje usled prelaza jednog dela ovih supstanci u vodu u kojoj je vršena termička obrada. Pored toga, učešće pojedinih frakcija u rastvorljivom azotu je nešto drukčije nego u zreloj grudi. Promenjeni odnos nastaje pored ostalog i kao posledica znatnog smanjenja količine rastvorljivih termokoagulativnih belančevina, koje su se znatnim delom zgrušale u toku termičke obrade i izvesno vreme posle toga.

Napred izneti podaci pokazuju da termička obrada vrši znatne promene u količini i kvalitetu rastvorljivih azotnih materija zbog toga ćemo se ukratko osvrnuti i na azotne materije u vodi u kojoj je vršeno »parenje« zrele grude.

Podaci o količini pojedinih azotnih materija u vodi u kojoj je vršena termička obrada, prikazani su u sledećoj tabeli.

### Količina i međusobni odnos azotnih materija u vodi u kojoj je vršena termička obrada zrele grude

Tabela 3

	% u vodi	% od rastvorljivog azota u vodi
Ukupni azot	0,0084	—
U vodi nerastvorljivi N	0,0020	—
U vodi rastvorljivi N	0,0064	100,00
Albumoze	0,0012	19,25
Peptoni	0,0009	14,05
Aminokiseline	0,0010	15,94
Ostale rastvorljive azotne materije	0,0033	51,50

Ukupne azotne materije u vodi od termičke obrade se sastoje od rastvorljivih i nerastvorljivih azotnih materija. Nerastvorljive azotne materije obuhvataju sirnu prašinu — čestice grude koje su se usled mehaničke obrade odvojile od osnovne mase i deo koaguliranih termolabilnih belančevina.

Rastvorljive azotne materije prelaze u vodu od parenja srazmerno njihovoj količini u zreloj grudi. Može se ipak konstatovati da je odnos nekih komponenata rastvorljivog azota nešto drukčiji nego u zreloj grudi. Ovo dolazi u prvom redu kao posledica koagulacije dela albumina i globulina u vodi u kojoj je vršena termička obrada.

Od aminokiselina koje su uvek bile prisutne u zreloj grudi, samo je leucin mogao biti konstatovan u svim analizama vode u kojoj je vršena termička obrada. Pored nje najčešće se javljaju sledeće aminokiseline: valin, asparaginska i glutaminska kiselina i tirozin.

Treba napomenuti da se podaci tabele 3 odnose na sastav vode u kojoj je vršena samo jedna termička obrada. Imajući u vidu da se ista voda koristi u toku nekoliko dana, razumljivo je da dolazi do koncentrisanja ovih (i drugih) sastojaka. Svakako da povećana koncentracija ovih supstanci u vodi do »parenja« može da dovede i do uklapanja jednog njihovog dela u parenu sirnu masu.

## ZAKLJUČAK

U radu su izneti i komentarisani podaci o rastvorljivim azotnim materijama u toku izrade sira kačkavalja.

U toku izrade kačkavalja vrše se promene belančevina koje rezultiraju u obrazovanju u vodi rastvorljivih azotnih materija.

U toku čedarizacije grude povećava se količina u vodi rastvorljivih azotnih materija i svih njihovih frakcija osim termolabilnih belančevina.

Razlaganje belančevina u toku čedarizacije dovodi i do obrazovanja slobodnih aminokiselina tako da je u zreloj grudi konstatovano 13 različitih aminokiselina. Količina ovih supstanci u zreloj grudi je veća za 45% nego u svežoj.

Oslobađanje pojedinih aminokiselina iz belančevina vrši se istovremeno sa nastajanjem primarnih produkata njihove razgradnje. Ovo znači da u toku čedarizacije nastaju isti produkti razgradnje belančevina kao i u toku zrenja sireva, što opravdava nazive: zrenje grude i zrela gruda.

U toku termičke obrade količina rastvorljivih azotnih materija se smanjuje usled ispiranja jednog dela ovih sastojaka tako da sveži sir sadrži manje ovih supstanci nego zrela gruda. Koagulacija dela termolabilnih belančevina čini da je njihov udeo u rastvorljivom azotu svežeg sira i u vodi od termičke obrade manji nego u zreloj grudi. Ovo ima za posledicu promenu odnosa pojedinih frakcija rastvorljivog azota u svežem siru i u vodi u kojoj je vršena termička obrada.

## SUMMARY

The Dynamics of soluble Nitrogen compounds during the Making of Kachkaval Cheese.

The kachkaval cheese making consists of two nearly independent parts. 1. the obtaning of the curd that is submitted to cheddaring and 2. the immersion of the acidified curd into hot water in order to obtain a ductile, plastic, dough like mass to which the desired forms may be given. The specificity of kachkaval making led us to investigate the degree of protein changes and the losses of soluble nitrogen during the production of this cheese.

The results obtained in these experiments reveal that during cheddaring the breakdown of proteins takes place with the appearance of fractions of soluble nitrogen (including aminoacids) which are characteristic for cheese ripening.

The heat treatment of the curd causes a loss of soluble nitrogen as the result of washing out and partial coagulation of the heat coagulable proteins and this fact leads to the necessity of searching for new methods of heat treatment of the acidified curd.

The changes of proteins during making of kachkaval cheese must be regarded as very important when we have in mind that 4,45% of the total proteins is in the form of soluble nitrogen and over 50% in the form of the so called monocalciumparacaseinate, which is of primary importance in kachkaval cheese making and for rheological properties of the product.

#### L I T E R A T U R A

1. Đorđević, J.: The Dynamics of Monocalciumparacaseinate during the Making and Ripening of Cachkaval Cheese. XVI Intern. Dairy Congress, Copenhagen 1962.
2. Đorđević, J.: (1960.) Promene belančevina u toku zrenja sira kačkavalja. **Disertacija.**
3. Đorđević, J. i Stefanović R. (1971.): Neki aspekti proizvodnje kačkavalja. **Mljekarstvo.**
4. Kosikowsky, V. T. (1951.): Paper Partition Chromatographs of Free Amino Acids in Cheddar Cheese during Ripening. **J. D. Sci.** 34, 3.
5. Pejić, O. (1956.): **Mljekarstvo**, II deo, Beograd.
6. Pejić, O. (1951.): Prilog izučavanju fizičkih osobina kačkavalja — masno znojenje i struktura. **Godišnjak Polj. fakulteta Zemun**, III.
7. Stefanović, R. (1961.): Uticaj kiselosti i temperature parenja na neke hemijske i fizičke promene sirne grude u izradi kačkavalja. **Disertacija.**
8. Šutić, M. (1960.): Odnosi i uloga pojedinih grupa mikroorganizama u toku zrenja kačkavalja. **Zbornik radova Polj. fak., Zemun**, XIV, 410.
9. van Slyke, L. L., Hart, B. E.: Methods for the Estimation of the proteolytic Compounds contained in Cheese and Milk. N. Y. (Geneva) Agr. Exp. Sta. Bul. 215.
10. Đorđević, J. (1972.): Kačkavalj. **Skripta, Sarajevo.**

---

#### PRETPLATNICIMA I ČLANOVIMA!

Molimo naše članove i pretplatnike lista »**MLJEKARSTVO**« da uplate dužnu članarinu, odnosno pretplatu, za god. 1973., ukoliko to nisu dosad učinili, jer ćemo u protivnom obustaviti slanje lista.

Broj našeg žiro računa: 30102-678-5514.