

Određivanje aktivnosti vode (a_w) u siru krioskopskom metodom (Determination of Water Activity in the Cheese with Cryoscopic Method)

Vlastislav BOHAČ, Malšice u T. ČSSR, Josip PROHASKA, dipl. inž., »Sirela«,
Bjelovar

Stručni rad — Professional Paper

UDK: 637.3.05

Prispjelo: 20. 5. 1986.

Sažetak

U radu je opisana krioskopaska metoda mjerenja aktivnosti vode u sirevima. Budući da se svaki mikroorganizam može razvijati samo u određenim granicama aktivnosti vode, pristupačne metode mjerenja aktivnosti vode s dostupnim uređajima vrijedne su pažnje.

Osnovni element uređaja za mjerenje aktivnosti vode tom metodom je diferencijalni termopar Fe-Ko. Jedan kraj termopara uboden je u sir kojem se mjeri aktivnost vode, a drugi u smjesu voda-led. Termopar je priključen na linijski kompenzacijski uređaj za mjerenje i registraciju fizikalnih veličina koje se mogu prikazati kao standardni strujni signal u mA.

Opisanom metodom određivana je aktivnost vode u sirevima proizvedenim iz iste sirovine uz različiti sadržaj vode i masti u siru, određivan je utjecaj soli za topljenje na vrijednost aktivnosti vode u siru i dr. Krioskopaska metoda mjerenja aktivnosti vode pokazala se kao dobra metoda kontrole koja uspješno prati proizvodnju.

Summary

In this paper the cryoscopic method of measuring the water activity in cheeses is described. Since every microorganism can become developed in only fixed limits of water activity, accessible methods of measuring the water activity (i.e. measuring with accessible devices) are worthy of one's attention.

Basic element of device for measuring the water activity by this method is differential thermo-pair Fe-Ko. One end of the thermo-pair is stucked into the cheese in which the water activity is to be measured; the other end is stucked in water-ice mixture. Thermo-pair is connected on the line compensation device for measuring and registration of the physical values which can be presented as standard electric signal in mA.

By this method the water activity in cheeses which are produced from the same raw material but with different water and fat amount is determined, as well as the influence of melting salt on the water activity value in cheese.

The cryoscopic method of measuring the water activity appeared to be the control method which successfully follows the production.

Uvod

Osnovni uvjet za neometani tehnološki postupak topljenja sira u industrijskim topionicama je odgovarajuća smjesa sireva za topljenje koja omogućava proizvodnju topljenog sira traženih reoloških, fizikalnih, kemijskih i higijenskih svojstava.

Za postizanje tog cilja važno je putem brzih i jednostavnih laboratorijskih metoda pribaviti što više podataka o sirovini za topljenje, a zatim i o gotovom proizvodu.

U većini topionica kontrolira se sistematski suha tvar i mast u siru, a aktivna kiselost sira je u toku proizvodnje jedina kontrola između pojedinih tehnoloških operacija.

Fizikalna svojstva prirodnih i topljenih sireva prate se čitav niz godina na uređajima vlastite konstrukcije u laboratorijima Istraživačkog instituta za mljekarstvo u Taboru, ČSSR.

Svjedoci smo suvremene vrlo intenzivne aktivnosti na iznalaženju novih fizikalnih metoda za kontrolu prehrambenih proizvoda u cijelom svijetu (Adams, i sur., 1977).

Metode često nisu jedinstvene, a uređaji su većinom vrlo skupi. Ova se obavijest odnosi na istraživanje aktivnosti vode u siru i na uređaj koji se može nabaviti uz najmanja novčana sredstva.

Metodika mjerenja sorpcije vode počela se usavršavati od 1909. godine zahvaljujući nizu istraživača, od kojih ćemo spomenuti Gala, Davisa i Menitza (Gal, 1967; Fennema, i sur., 1973).

Iste godine pojam sorpcije počinje označavati pojavu vezivanja molekula otapala za molekulu iz sastava tvari koja se otapa. Tu promjenu prati promjena sastava krute tvari ili bubrenje, i ako je otapalo voda, govorimo o hidrataciji. Pojam aktivnosti vode uveo je Scott (1953) želeći izraziti razliku između ukupne količine vode i slobodne vode u nekom prehrambenom proizvodu (Orđević, i Carić, 1972).

Treba napomenuti da je slobodna voda onaj dio vode koji je neophodan za sve životne procese uključivo i metaboličku aktivnost mikroorganizama. Svaki se mikroorganizam može razmnožiti samo u određenim granicama aktivnosti vode (Bem, 1979; Pavelić, 1979).

Aktivnost vode je odnos djelomičnog pritiska pare iznad neke vodene otopine i pritiska pare iznad čiste vode pri istoj temperaturi, a može se izraziti slijedećom formulom:

$$a_w = \frac{P}{P_0}$$

Na aktivnost vode utječe svako povećanje koncentracije otopine, odnosno broj molekula tvari u otopini te veličina molekula, pri čemu manje molekule anorganskih soli znatnije utječu na njezino snižavanje od velikih kompleksnih molekula organskih tvari.

Treći čimbenik aktivnosti vode je molalni osmotski koeficijent. To je broj koji pokazuje do kojeg stupnja otopljenost tvari mijenja svojstva otapala, a može se ustanoviti mjerenjem točke vrenja, smrzavanja ili veličinom osmotskog pritiska (Orđević, 1982).

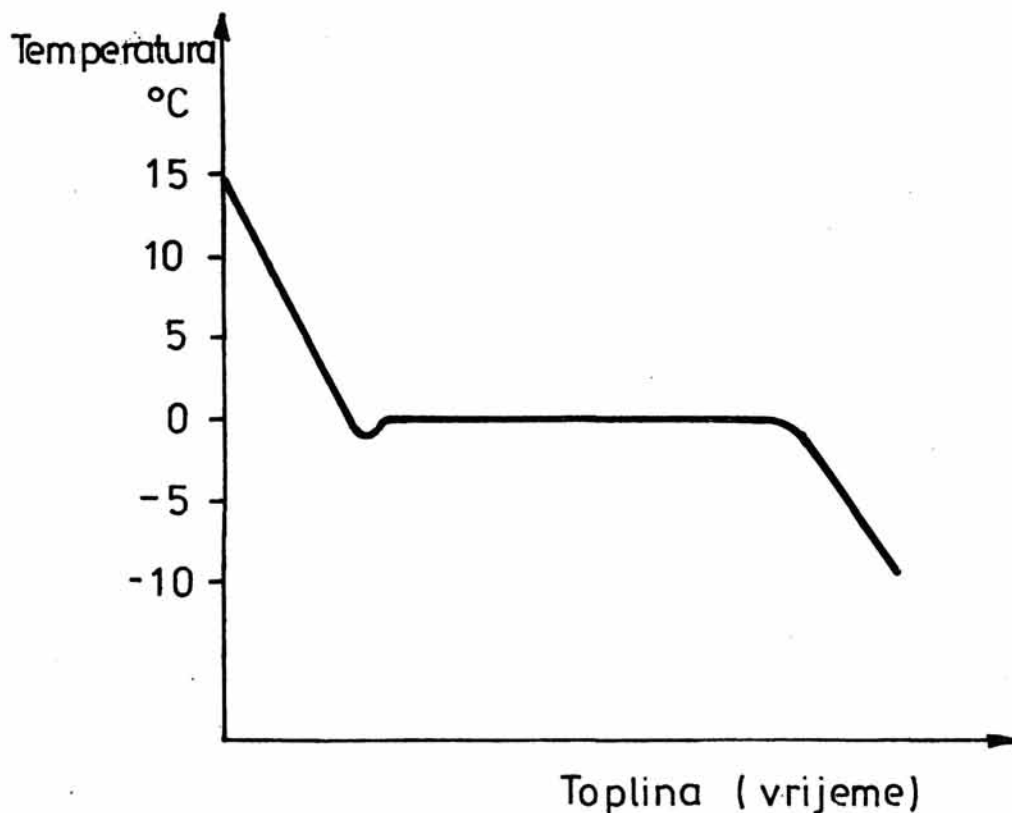
U većini sireva sa sadržajem vode iznad 40% točno prognoziranje vrijednosti a_w može se izvesti iz molariteta NaCl po formuli:

$$a_w = 1 - 0,033 M$$

Za sireve sa postotkom vode ispod 40% molaritet NaCl ne osigurava temelj za točan proračun a_w u siru jer zbirni utjecaj ostalih otopljenih tvari smanjuje a_w (Milaček, i Bohač, 1976).

Za određivanje aktivnosti vode konstruiran je niz uređaja koji koriste različite metode mjerenja. Poznat je gravimetrijski postupak po Landrocku i Proctoru (1951), SINA uređaj švicarskog porijekla koji koristi električni hidrometar, i a_w priručni mjerač koji koristi izvornu higrometrijsku metodu itd. (Bem, 1979; Rügge, i Blanc, 1977).

Za mjerenje a_w topljenih sireva izabrali smo krioskopsku metodu koja koristi promjenu temperature skrućivanja »onečišćenog« otapala-vode, da bi se ustanovila njezina aktivnost.



Slika 1. Krivulja hlađenja destilirane vode

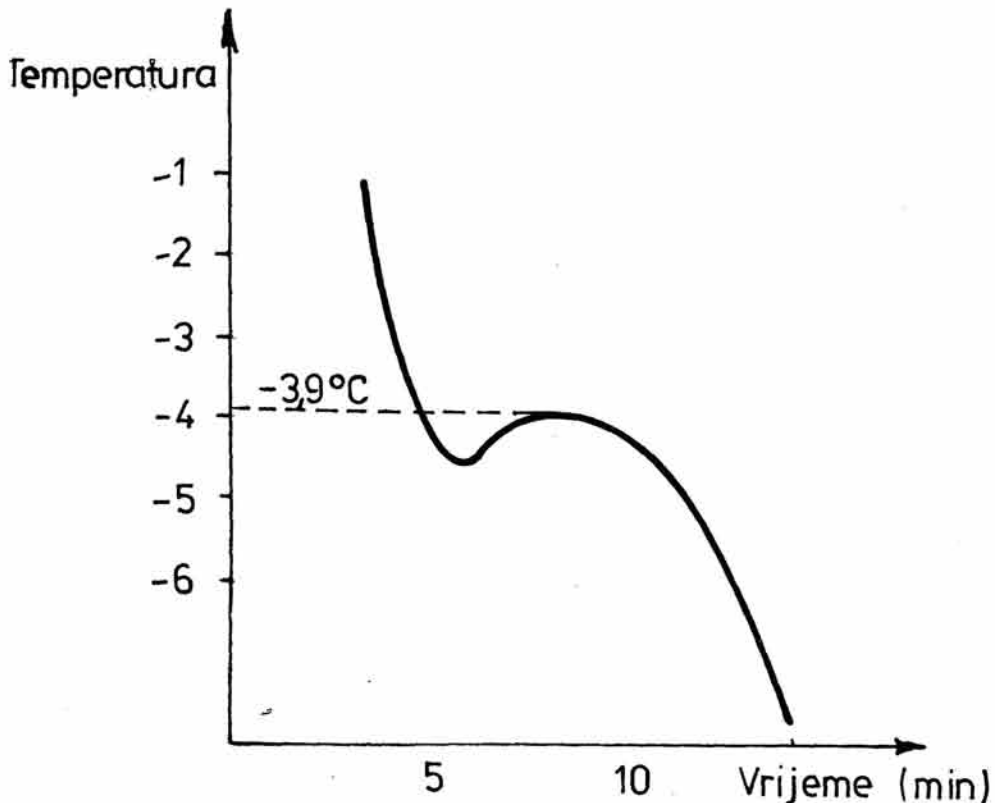
Figure 1. Curve of Distilled Water Cooling

Na krivulji smrzavanja destilirane vode karakterističan je idealan tijek hlađenja uzorka, pothlađenja i djelomičnog ili potpunog smrzavanja. U tom slučaju stvarna se točka smrzavanja ocrtava razmjerno dugom vodorovnom linijom koja nastaje oslobađanjem unutrašnje toplinske energije.

Vezana voda ima sniženu temperaturu skrućivanja u odnosu na vodu u čistom stanju. Na temperaturi kod koje se izdvajaju kristali leda iz otopine, termodinamička a_w u ledu i tekućoj fazi je ista. Tijekom smrzavanja mijenja se koncentracija u tekućoj fazi izdvajanja kristala leda, a time se dalje snižava temperatura skrućivanja ostatka tekuće faze (Milaček, i Boháč 1976).

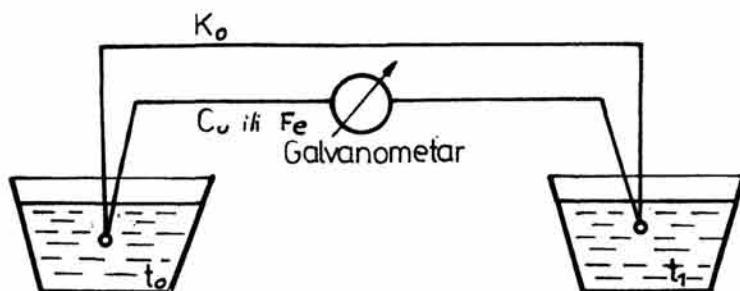
Materijal i metode

Strukturna složenost bioloških materijala kao što su sirevi i mlječni proizvodi ocrta se na krivuljama temperature skrućivanja. Osnovni element uređaja za mjerenje aktivnosti vode tom metodom je diferencijalni termopar-Fe-Ko (konstantan), (Bošnjaković, 1978).



Slika 2. Krivulja hlađenja krem sira
Figure 2. Curve of Cream Cheese Cooling

Zavareni krajevi su zašiljeni kako bi se mogli zabosti u uzorak. Jedan kraj termopara stavlja se u smjesu voda-led, a drugi kraj su ubada u uzorak sira

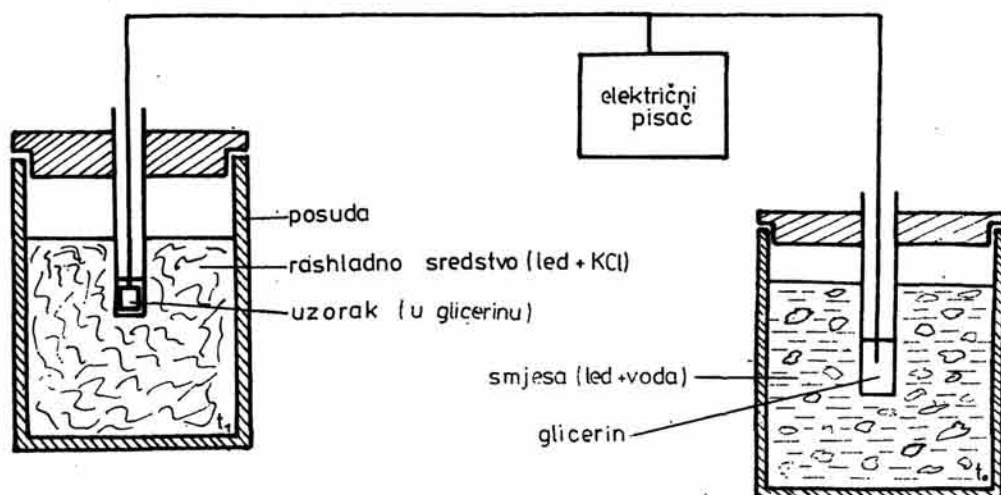


Slika 3. Thermo — članak
Figure 3. Thermo — Ankle

koji se smrzava. Rashladno sredstvo je smjesa leda i KCl ili NaCl. Da bi toplina bolje prolazila uzorak naboden na kraj termopara uranja se u glicerini ili parafinsko ulje koje se pothladi.

Termopar je priključen a jedan linijski kompenzacijski uređaj za mjerenje i bilježenje fizikalnih veličina koje se mogu prikazati kao standardni strujni signal u mA (ATM, 1985).

Uzorak se priprema tako da se kod prirodnih sireva uzima reznj debljine 5 mm iz odgovarajućeg mjesta. Od njega se načine tri manja reznja širine 5 i dužine 10 mm. Ti se uzorci nabađuju na termopar i služe za ponavljanje mje-



Slika 4. Shema uređaja za mjerenje temperature ledišta
Figure 4. Scheme of Device for Freezing Temperature Measuring

renja a_w . Uzorci topljenih sireva za rezanje priređuju se na isti način kao prirodni sirevi, dok se topljeni sirevi za mazanje i svježi sirevi stavljaju u polietilenske cjevčice dužine 15 mm, a u sredinu uzorka se ubode kraj termopara koji se učvrsti malim čepom od polistirola. Tekući uzorci stavljaju se u polietilensku epruvetu širine 5 mm i dužine 10 mm, koja se začepi i tako učvrsti na kraj termopara.

Oba kraja termopara se, zbog baždarenja na referentnu vrijednost 0 °C, urone u epruvetu sa glicerinom koja je uronjena u posudu sa smjesom vode i leda. Izravnavanje nulte linije traje oko 10 minuta. Zatim se izmjeri temperatura u glicerinu epruvete uronjene u posudu sa smjesom leda i soli.

Ova temperatura kreće se oko —19 do —20 C. Nakon toga uroni se mjerni dio termopara u pothlađeni glicerol i poravna se najveći otklon na pisaču. Razdioba na termografu podijeljena sa brojem °C izmjerenih u glicerinu daje broj dijelova razdiobe koji se odnose na 1 °C. Uzorak sira pažljivo se nabode na mjerni dio termopara tako da ne dotiče glicerol koji je rashladno sredstvo.

Temperatura se sada mjeri termoparom Fe-Ko, a njezin tijek bilježi linijski instrument za mjerenje malih napona i njihovo zapisivanje. Točnost mjerenja je $\pm 0,1$ °C, a mjerenje tom metodom je ograničeno temperaturnom depresijom uzorka do —10 °C, što odgovara vrijednostima a_w većim od 0,9.

Tražena aktivnost vode izračunava se tako da se ustanovljena temperatura smrzavanja uvrsti u formulu (F e n n e m a, 1973).

$$\log a_w = -0,004211 \times \Delta t - 0,0000022 \times \Delta t^2$$

Kako bi se a_w brzo ustanovio, upotrebljavaju se tablice sa već izračunatim vrijednostima. U svrhu testiranja pravilnosti rada uređaja i izračunavanja aktivnosti vode iz krioskopskih podataka, za standarde su uzeti čiste kemikalije, destilirana voda, zasićena otopina $K_2Cr_2O_7$ i zasićena otopina KNO_3 . a_w vrijednosti tih otopina navedene su u tablici 1.

Tablica 1. Vrijednost a_w za destiliranu vodu i zasićene otopine $K_2Cr_2O_7$ i KNO_3
Table 1. Value of a_w for Distilled Water and for Saturated Solution $K_2Cr_2O_7$ and KNO_3

	Δt °C	Izračunata	Iz tablica
H ₂ O	0,0	1,0000	—
K ₂ Cr ₂ O ₇	1,2	0,9884	0,9860
KNO ₃	3,1	0,9703	0,976

Nekoliko sireva je uzeto da bi se ustanovile razlike u aktivnosti vode u sirevima s različitim sadržajem vode: »Liptauer«, »Faun«, krem topljeni sir, »Dimsi«, i topljeni sir za mazanje iz »Sireline« proizvodnje.

Rezultati i rasprava

U tablici 2. navedena je i unutrašnja toplinska energija A, izračunata iz istih krioskopskih podataka kao a_w .

Tablica 2. Utjecaj sadržaja vode u siru na aktivnost vode
Table 2. Influence of Water Contents in Cheese on Water Activity

Vrsta sira	$\Delta t^{\circ}\text{C}$	a_w	A	% vlage	% m/st
Liptauer	2,3	0,978	— 50,7	77	—
Faun	3,2	0,969	— 70,6	62	30
Krem — topljeni sir	3,9	0,963	— 86,0	55	45
Dimsi — topljeni sir	5,3	0,9498	—117,62	58	45

U tablici 3. prikazani su uzorci topljenog sira proizvedeni od iste sirovine,

Tablica 3. Utjecaj količine vode i masti na a_w topljenih sireva u toku čuvanja
Table 3. Influence of Water Quantity and of Fat on a_w of Processed Cheeses During the Storage

Uzorak broj	11	12	13	14	15	16
Sadržaj masti u s. tv.	30	30	30	50	50	50
Sadržaj vode %	30	40	60	30	50	65
$\Delta t_1^{\circ}\text{C}$	5,5	4,3	2,5	4,6	3,7	2,1
a_w nakon 1 dana	0,948	0,959	0,976	0,956	0,965	0,980
$\Delta t_{15}^{\circ}\text{C}$	5,9	4,4	2,8	7,8	4,9	3,3
a_w nakon 15 dana	0,944	0,958	0,973	0,927	0,954	0,968
$\Delta t_{30}^{\circ}\text{C}$	6,1	4,4	2,7	4,3	3,5	2,1
a_w nakon 30 dana	0,942	0,958	0,974	0,959	0,966	0,980

sa promijenjenim sadržajem vode i masti u siru; zbog toga druga grupa sireva sadrži manje bjelančevina, a to uzrokuje slabije vezivanje vode. Druga pretpostavka potvrđena istim pokusom je da se čuvanjem topljenih sireva na temperaturi do 5°C poboljšava vezivanje vode u siru. Zatim je ustanovljeno da se stanje vode 30. dana u većini slučajeva pogoršava.

Utjecaj soli za topljenje na a_w vrijednost topljenih sireva naveden je u tablici 4. Svi sirevi proizvedeni su iz iste sirovine (ementaler moravski bohnik = 1:1) uz dodatak 10% vode i 5% maslaca, a uzorcima 7, 8 i 9 dodana je i šunka. Razlike u vrijednosti aktivnosti vode su vrlo male. Ipak, činjenica je da je u uzorcima sa polifosfatnim solima vođa jače vezana nego u onima sa citratima. Brzina hlađenja topljenog sira nije imala utjecaja na a_w . Uzorci sa dodatkom šunkom nisu potpuno homogeni i zato je o njima, s obzirom na a_w , teško stvarati zaključke.

U tablici 5. prikazano je 9 uzoraka topljenog sira, od kojih po tri pripadaju sirevima »Horal«, »Majak« i »Limburški«. Uzorci se razlikuju u dodatku vode. Pad suhe tvari očituje se u postupnom porastu aktivnosti vode, s time da je zabilježen i pad dijela topivih bjelančevina.

Tablica 4. Utjecaj soli za topljenje na aktivnost vode
 Table 4. Influence of Salts for Processing on Water Activity

Soli za topljenje	Suha tvar %/o	pH	Titrac. kiseline SH	Ukupne bjelanč. %/o	Topive bjelan. %/o	a_w	Hlađenje sira
1. Citratne	54,06	5,65	53	27,27	15,53	0,949	sporo
2. Citratne	53,77	5,90	65	24,16	19,45	0,947	naglo
3. Polifosfatne (ČSSR)	53,91	5,90	73	23,38	16,78	0,940	sporo
4. Polifosfatne (ČSSR)	53,74	5,90	77	23,34	17,49	0,941	naglo
5. Polifosfatne (uvoz)	56,51	5,90	79	24,20	16,78	0,940	sporo
6. Polifosfatne (uvoz)	54,42	5,90	85	23,84	13,03	0,941	naglo
7. Citratne	46,95	5,90	51	17,28	8,03	0,960	sporo
8. Polifosfatne (uvoz)	49,88	5,70	61	17,99	17,99	0,952	naglo
9. Polifosfatne (ČSSR)	44,04	5,70	72	17,35	6,07	0,960	sporo

Tablica 5. Utjecaj dodatka vode u topljeni sir na aktivnost vode
 Table 5. Influence of Adding the Water in Processed Cheese on Water Activity

Topljeni sir Uzorak	»HORAL«			»MAJAK«			»LIMBURSKI«		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Suha tvar %	39,17	37,04	29,02	55,25	52,00	44,25	44,40	40,15	33,50
Mast u s. tv. %	34,47	34,05	36,18	77,83	75,38	76,83	47,74	46,07	47,76
Kiselost °SH	58	52	44	43	43	44	50	49	39
pH	5,9	5,9	6,0	5,9	5,9	5,9	5,8	5,8	5,7
Ukupne bjelančevine	47,38	46,44	47,97	20,54	21,13	21,28	38,82	39,55	39,40
Topive bjelančevine %	22,77	21,68	21,52	17,19	13,07	7,47	26,35	19,18	17,01
Topive bjelanč. ukup. %	48,06	46,69	44,90	83,70	61,87	35,03	67,86	50,06	43,18
Aktivnost vode a_w	0,9197	0,9192	0,9259	0,9685	0,9703	0,9713	0,9554	0,9675	0,9694

I ovdje se potvrdila pretpostavka da veći dodatak vode uzrokuje povećanu aktivnost vode. Usporedno s time topivost bjelančevina izrazito pada. Ta se pojava objašnjava tako što produženo miješanje sira na višim temperaturama mijenja građu topljenog sira. Pri tome se kazeinski micelij skuplja i stvaraju se međuprostori koji se ispunjavaju vodom. U isto vrijeme dolazi do daljnjeg vezivanja anorganskih dijelova otopljenih u vodi, sa bjelančevinama; time opada njihova koncentracija u vodi, zbog čega se voda brže smrzava. Zato su i vrijednosti aktivnosti vode više. Iz tablice 5. vidljivo je i da promjene aktivnosti vode nisu uopće utjecale na pH i obrnuto.

U tablici 6. prikazan je pokušaj da se na temelju mjerenja aktivnosti vode ocijeni prikladnost nekih prirodnih sireva za topljenje. Tom prilikom su promatrani prirodni i topljeni sirevi čehoslovačke proizvodnje u usporedbi s uvoznim sirevima. Pošlo se od pretpostavke da će sirovina koja se odlikuje dobrim vezivanjem vode, dati uz pravilnu primjenu soli za topljenje, i proizvod sa pozitivnim svojstvima. Rezultati iz topiona A i B to potvrđuju. Iako je zadržan isti tehnološki postupak i primijenjene iste soli za topljenje, treba reći da na rezultat može djelovati i niz drugih tehnoloških parametara.

Tablica 6. Aktivnost vode u sirevima za topljenje i topljenom siru
Table 6. Water Activity in Cheeses for Processing and in Processed Cheese

Vrsta sira	Topiona A	Topiona B	Uvozni sir A	Uvozni sir B
Ementalac 45%/o-ni	0,9040	0,9250	—	—
Mor. bohnik 45%/o-ni	0,9342	0,9197	—	—
Edamska cigla 45%/o-na	0,9116	0,9197	—	—
Edamska blok 45%/o-ni	0,9224	0,9188	—	—
Svježi sir masni	0,9827	0,9892	—	—
Topljeni ementalac 45%/o-ni (1)	0,9287	0,9456	0,9544	0,9591
Topljeni ementalac 45%/o-ni (2)	0,9460	0,9452	—	—
Topljeni dijetalni	0,9507	0,9533	0,9572	0,9600
»Krakonoš« 45%/o-ni topljeni	0,9312	—	0,9572	—
Ekstramasni 70%/o-ni topljeni (1)	0,9789	0,9672	0,9656	0,9647
Ekstramasni 70%/o-ni topljeni (2)	0,9798	0,9649	0,9675	0,9572

Inozemni sirevi imali su dosta visoku a_w vrijednost, iako im je tekstura bila vrlo dobra. Izrazito nisku aktivnost vode imaju edamski sirevi. Dijetalni sirevi od te sirovine imaju iste vrijednosti a_w kao i inozemni sirevi iste vrste (0,95 — 0,96). Visoku aktivnost vode ima masni svježi sir, što ukazuje na ograničenu mogućnost dodatka tog sira u smjese za topljenje. Vidjelo se da ekstramasni sirevi imaju lošija stanja hidratacije. Zbog visokog udjela masti i vode a malo bjelančevina, ekstramasni sirevi nemaju dovoljno stabilnu strukturu. Poznavanje a_w vrijednosti daje dragocjen uvid u stanje vode u mlječnim proizvodima, omogućava da se utječe na tijek tehnološkog procesa proizvodnje i ocijeni održivost živežnih namirnica.

Krioskopska metoda mjerenja aktivnosti vode pokazala se kao dobra metoda kontrole. Ona uspješno prati proizvodnju jer je uređaj jednostavan i može se lako sastaviti iz dijelova dostupnih i jugoslavenskom tržištu. Zbog svega toga ova je metoda mjerenja aktivnosti vode vrijedna pažnje.

Literatura

- ADAM, M. i sur.: Metody a experimentalni zakladna pro mereni aktivity rody a elektrickijeh vlastnosti Zprava VUPP. Praha, 1977.
- ATM — RO za automatizaciju i tehniku mjerenja u industriju »Automatizacija i mjerenje u industriji« Katalog, 1985.
- BOŠNJAKOVIĆ, F.: Nauka o toplini, I dio, Tehnička knjiga, Zagreb, 1978.
- BEM, Z.: Značaj aktivnosti vode za prehrambenu mikrobiologiju, Bitenčevi živilski dnevni, Ljubljana, 1979.
- ĐORĐEVIĆ, J.: Mleko »PKB-Agroekonomika«, Beograd, 1982.
- ĐORĐEVIĆ, J. i CARIĆ, M. (1972): Vezana voda u mleku i mlečnim proizvodima, **Mljekarstvo** 22, (6), 122—129.
- FENNEMA, O. R., POWRIE, W. D., MARTH, E. H.: Low Temperature Preservation of Foods and Living Matter, Marcel Dekker, N. Y. 1973.
- GAL, S.: Die Methodik der Wasserdampf-Sorptionsmessungen. Springer-Verlag, Berlin, 1967.
- HAROS, A. sur. (1981): Water Activity and Chemical Composition of Cheese, **J. Dairy Sci** 64, (4) 622—626.
- LONCIN, M., WEISSER, H. (1977): Die Wasseraktivitet und ihre Bedeutung in der Lebensmittel-Verfahrenstechnik, »**Chem. ing. Technik**« 4, 4, 312.
- MILAČEK, M. i BOHAČ, V. (1976): Mereni aktivity vody tavenych syru krioskopickou metodou »**Potravinarska a hladici tehnika**«, 10, (5).
- PAVELIĆ, A. (1979): Razvoj novih prehrambenih proizvoda srednje vlažnosti, **Prehrambeno-tehnološka revija**.
- RÜEGGS, M. i BLANC, B. (1977): Beziehungen zwischen Wasseraktivität, Wasser-Sorptionsvermögen und Zusammensetzung von Käse, **Milchwissenschaft** 4, 193-296.
- SLANOVEC, T.: Sirarstvo, Kmečki glas, Ljubljana, 1982.