

Istraživanje mogućnosti primene gliceridnog premaza za zaštitu površine sira*

(Investigations in the Possibility of the Usage of Glycerid Coating for the Cheese Surface Protection)

Prof. dr. Marijana CARIĆ, mr. Dragoljub GAVARIĆ, mr. Spasenija MILANOVIĆ, Ljiljana KULIĆ, dipl. inž., Mirjana RADULOVIC, dipl. inž., Tehnološki fakultet, Institut za tehnologiju mesa, mleka, ulja i masti i voća i povrća, Novi Sad

Izvorni znanstveni rad — Original Scientific Paper

UDK: 637.337

Prispjelo: 15. 4. 1987.

Sažetak

Intenzivnoj proizvodnji sira doprineo je i prodor savremenih metoda za zaštitu i negu površine sireva tokom zrenja i skladištenja, kao što su: PVC (polivinilchlorid) i PVDC (polivinildenchlorid) folije pod vakuumom, premazivanje površine sireva različitim plastičnim premazima i dr. Skoro sva sredstva zaštite koja se kod nas koriste uvozna su ili su proizvedena na bazi uvoznih komponenata. Stalni porast cena i ograničenje uvoza podstakli su istraživački rad na tom polju (Carić i sar., 1985.). Pored određenih fizičko-hemijskih karakteristika koje mora da poseduje kvalitetni zaštitni materijal, od velikog je značaja njegovo ponašanje u uslovima u kojima se odvija proces zrenja sira. Stoga je cilj ovog rada bio da se utvrdi uticaj različitog načina zaštite na tok i intenzitet zrenja trapista u toku 45 dana. Pri tome su upotrebjeni sledeći zaštitni materijali: PVDC folija, acetilirani gliceridni premaz, acetilirani gliceridni premazi s dodatkom 10 i 30% plastičnog premaza, Mowilitha.

Summary

In modern technology different ways of cheese surface protection from mold growth, during ripening and storage, are used. The investigations were carried out with the aim to establish the influence of different coating materials on chemical composition and yield of industrial scale produced trappist cheese during 45 days ripening period. The following coating materials were applied: PVDC folia, acetoglyceride cheese coating — laboratory produced and acetoglyceride cheese coating with 10 and 30% plastic coating material Mowilith.

The obtained results of: total solids, milk, fat, ash, NaCl, titrable acidity, total proteins, nonprotein nitrogen and soluble nitrogen content of investigated trappist cheese showed no significant differences between coating materials.

Uvod

Da bi se sprečio razvoj štetnih plesni tokom zrenja, površina sira se tretira različitim sredstvima. Na taj način se produžava trajnost i sprečava isušivanje sira. Među najstarija sredstva za negu i zaštitu površine sira tokom

* Referat održan na XXV Seminaru za mljekarsku industriju, Lovran, 1987.

zrenja spadaju: biljna ulja, slana voda, belančevinasti premazi, parafin itd. Danas se koriste novi, savremeniji načini zaštite, kao što je pakovanje sireva u plastične folije i premazivanje različitim plastičnim premazima.

Plastični materijali koji se dugo godina primenjuju za zaštitu površine sira imaju dobar uticaj na reološke i organoleptičke osobine sira i na randman, ali zbog visoke cene i nekih drugih negativnih osobina istraživanja u svetu i u našoj zemlji idu u pravcu pronalaženja novih mogućnosti zaštite. Jedan od njih su i acetilirani gliceridni premazi (Carić i sar., 1985; Jakubikova, 1978).

Acetogliceridi su proizvodi koji se dobijaju zamenom dela masnih kiselina u uljima ili mastima sircetnom kiselinom, pri čemu mogu nastati monoacetodigliceridi ili diacetomonogliceridi. Mogu se dobiti na dva načina. U prvom postupku katalizira se interesterifikacija masti ili ulja s triacetinom, sa ili bez dodatka slobodnog glicerola. Vrsta korišćenog ulja ili masti zavisi od željenih osobina finalnog proizvoda i kreće se od potpuno hidrogenizovane masti do tečnog ulja relativno visokog jodnog broja. Udeo upotrebljenog glicerola određuje u izvesnoj meri čvrstoću i tačku topljenja finalnog proizvoda, jer se s povećanjem broja OH grupa povećava tačka topljenja i čvrstoća proizvoda. Drugi metod se sastoji u prevođenju masti (ulja) kao polaznog materijala u monogliceride, a potom se direktno acetiluje. Podešavanjem hemijskog sastava mogu se postići željene fizičko-hemijske karakteristike acetiliranog glicerida (topivost, elastičnost itd).

Kvalitet sira veoma zavisi od promena koje se dešavaju u toku zrenja. Komponente koje su tokom zrenja izložene promenama su belančevine, laktoza i mlečna mast, dok ostali sastojci sira utiču na intenzitet tih promena. Proteini su, pored laktoze koja posle nekoliko dana potpuno fermentira, izloženi izraženijim promenama. Stoga se kvalitativne i kvantitativne promene tih komponenata koriste za utvrđivanje pravca zrenja i stepena zrelosti pojedinih sireva.

Metodika istraživanja

Istraživanja su obavljena na siru trapistu, proizvedenom po uobičajenoj tehnologiji u mlekari »Mlekoprodukt« Zrenjanin. Sirevi za analizu uzeti su iz redovne proizvodnje, a za zaštitu tokom zrenja upotrebljeni su sledeći materijali: PVDC folija, acetilirani gliceridni premaz, acetilirani glicerid s 10% Mowilitha i acetilirani glicerid s 30% Mowilitha. Dodavanje različitih količina Mowilitha (plastičnog premaza domaće proizvodnje) obavljeno je uz intenzivno mešanje pri temperaturi od 80 °C. U laboratorijskim uslovima kao najbolje su se pokazale kombinacije s 10% i 30% plastičnog premaza, pa su one korištene za dalja industrijska istraživanja. Premazi na bazi acetiliranih glicerida (sa i bez dodatka Mowilitha) nakon prethodnog otapanja nanoseni su premazivanjem u tankom sloju na površinu sira. Sirevi su skladišteni u prostorijama za zrenje pri temperaturi od 12—14 °C i relativnoj vlažnosti vazduha od 80%.

Hemijske analize i kontrola težine obavljene su nakon proizvodnje sireva i zatim nakon 15, 30 i 45 dana zrenja.

Da bi se utvrdio uticaj načina zaštite površina sira na tok zrenja, hemijska istraživanja obuhvatila su sledeće analize:

- suva materija, direktnom metodom, sušenje na 105 °C, (Pejić i Đorđević, 1972),
- mlečna mast, po van Guliku (Pejić i Đorđević, 1972),
- pepeo, žarenjem na 550 °C (Pejić i Đorđević, 1972),
- NaCl, metodom po Volhardu (Pejić i Đorđević, 1972),
- kiselost po Thörneru (Pejić i Đorđević, 1972),
- pH, pH-metrom »Iskra« MA 5724,
- ukupni proteini, makrometodom po Kjeldahlu (Pejić i Đorđević, 1972),
- neproteinski azot, po Kosikowskom (Kosikowski, 1978),
- rastvorljivi azot, spektrofotometrijskom metodom (Vakaleris, Price, 1959).

Rezultati i diskusija

Sadržaj suve materije sira zavisi od tehnološkog procesa proizvodnje, a od velikog je značaja jer utiče na tok razgradnje proteina u procesu zrenja, na reološke i organoleptičke osobine i na randman sira. Dokazano je da se proces zrenja brže odvija kod sireva s većim sadržajem vode.

Promene suve materije sireva s različitim načinom zaštite, po istraživanim periodima u toku 45 dana zrenja prikazani su u tablici 1.

Tablica 1. Promene suve materije (%) sira s različitim načinom zaštite u toku zrenja
Table 1. Dry Matter Changes of Cheeses (%) Costed With Different Kinds of Costing Material During Ripening

Period zrenja (dana)	Suva materija (%)			
	PVDC folija	Acetilirani glicerid — AcG	AcG sa 10% Mowilitha	AcG sa 30% Mowilitha
0	—	55,82	53,82	53,82
15	61,11	54,31	54,03	55,15
30	61,63	54,45	54,55	55,36
45	61,21	56,52	55,15	57,46

Od prikazanih rezultata pre svega je uočljiva velika razlika u sadržaju suve materije između sireva zaštićenih PVDC folijom i ostalih grupa sireva. To je posledica načina proizvodnje, odnosno neujednačenog kvaliteta mleka kao polazne sirovine. Iako se dobijene vrednosti kreću u dosta širokom intervalu (53,82 — 61,63), one se uklapaju u granice literaturnih podataka (52,09 — 62,85) za trapist (Sabadoš i Rajšić, 1980). Tokom zrenja promene suve materije sireva zaštićenih PVDC folijom su neznatne, što se moglo i očekivati obzirom da je PVDC gotovo nepropustan za vodenu paru. Kod sireva sa zaštitnim premazima porasla je suva materija tokom zrenja. Iz tablice se vidi da je najveći porast zabeležen kod sireva zaštićenih acetiliranim gliceridnim premazom s 30% Mowilitha (3,64), nešto je manji kod sireva s acetiliranim

gliceridom (2,7%), a najmanji je rast suve materije kod sireva zaštićenih AcG-premazom s 10% Mowilitha (1,33%).

Do porasta suve materije sireva u posljednjem periodu zrenja došlo je zbog pukotina koje su primećene na premazima nakon 30 dana skladištenja. Pošto su premazi do tog perioda sprečavali isušivanje površinskih delova sira i stvaranje kore, pojavom pukotina prolaz pare bio je neometan.

Kiselost sira nastaje u najvećoj meri kao posledica fermentacije laktoze i ima veliki uticaj na mikrobiološki i biohemijski tok zrenja. Povećanjem ili uopšte promenom kiselosti u toku proizvodnje i zrenja sira dolazi do strukturnih promena u sirnom testu koje mogu nastati kao posledica vezivanja mlečne kiseline s kalcijumom iz Caparakazeinata. Kiselost ima određen uticaj i na pravac i intenzitet razgradnje belančevina. Pri intenzivnijem porastu kiselosti razgradnja proteina je usporena. Stoga promena kiselosti može dati izvesna obrazloženja intenziteta i pravca zrenja, a predstavlja i važan pokazatelj hemijskih osobina sireva. Rezultati istraživanja titracione kiselosti i aktivne kiselosti tj. pH sireva prikazani su u tablici 2.

Posmatranjem dobijenih vrednosti može se konstatovati da kiselost sireva ima tendenciju rasta do 30. dana zrenja, bez obzira na vrstu zaštitnog materijala. Nakon tog perioda kretanje kiselosti se razlikuje kod različitih grupa sireva. U posljednjem periodu zrenja od 15—30 dana došlo je do pada kiselosti sireva sa PVDC folijom, a nešto blaže smanjenje zapaža se i kod sireva zaštićenih acetaliranim gliceridnim premazom s 10% Mowilitha. Najvjerovatnije je to period kad se kao rezultat promena belančevina oslobađaju količine NH_3 koje neutralizuju sredinu. U istom periodu kod druge grupe sireva (AcG i AcG s 30% Mowilitha) kiselost je i dalje u blagom porastu, što se može objasniti rastom suve materije tih sireva u posljednjem periodu zrenja.

Posmatrajući pH vrednosti po istraživačkim periodima može se reći da taj parametar ima tendenciju pada kod svih grupa istraživanih sireva. Međutim, nešto veći pad zabeležen je samo u prvom periodu zrenja, dok su ostale promene pH vrednosti izuzetno male. To može biti posledica pufernog delovanja produkata razgradnje proteina.

Udeo mlečne masti u suvoj materiji istraživanih sireva prilično je ujednačen i kreće se oko 45% s manjim odstupanjima. Male razlike koje se uočavaju od uzorka do uzorka posledica su šaržnog načina proizvodnje i neravnomerne raspodele mlečne masti.

Vrednosti dobijene za sadržaj NaCl kreću se od 1,85 — 2,78% u siru, odnosno 3,44 — 4,54% u suvoj materiji sira i nešto su veće od literaturnih podataka za tu vrstu sira (Slanovec, 1982). Povećanje količine soli u siru i suvoj materiji sira rezultat je stalnog rasta suve materije i razgradnje proteina, odnosno gubitka pojedinih komponenata u obliku gasova.

Sadržaj pepela u istraživanim sirevima tokom procesa zrenja kreće se od 4,41 — 5,32 u siru, odnosno 8,19 — 8,88 u suvoj materiji. Količina pepela u siru i u suvoj materiji sira u stalnom je porastu tokom zrenja. Najveće povećanje iznosi 0,79% i zabeleženo je kod sireva s AcG-premazom s 30% Mowilitha. Pošto mineralne materije nisu izložene većim promenama tokom zrenja, povećanje sadržaja pepela u suvoj materiji sira objašnjava se smanjenjem količine proteina.

Tablica 2. Promene titracione kiselosti ($^{\circ}$ T) i pH sira s različitim načinom zaštite u toku zrenja
 Table 2. Acidity ($^{\circ}$ T) and pH Changes of Cheese, Coated With Different Kinds of Coating During Ripening

Period zrenja (dana)	Kiselost ($^{\circ}$ T) pH PVDC folija		Kiselost ($^{\circ}$ T) pH Acetilirani glicerid		Kiselost ($^{\circ}$ T) pH AcG-10% Mowilitha		Kiselost ($^{\circ}$ T) pH AcG-30% Mowilitha	
	Kiselost	pH	Kiselost	pH	Kiselost	pH	Kiselost	pH
0	—	—	124	6,33	124	6,33	124	6,33
15	137	5,90	143	6,10	145	6,05	148	6,00
30	174	5,75	162	5,95	158	5,80	161	5,90
45	158	5,85	165	5,85	156	5,70	167	5,80

Tablica 3. Promene sadržaja ukupnih proteina (%) sira s različitim načinom zaštite u toku zrenja
 Table 3. Protein Content Changes of Cheese (%) Coated With Different Kinds of Coating Material During Ripening

Period zrenja (dana)	PVDC folija		Acetilirani glicerid		AcG-10% Mowilitha		AcG-30% Mowilitha	
	u siru	u SM	u siru	u SM	u siru	u SM	u siru	u SM
0	—	—	25,01	46,47	25,01	46,47	25,01	46,47
15	28,17	46,09	24,90	45,85	25,02	46,47	25,01	46,47
30	28,31	45,93	24,48	44,96	24,75	45,37	25,12	45,37
45	27,62	45,12	25,41	44,96	24,82	45,00	26,01	45,27

Najznačajnijim promjenama tokom zrenja izloženi su proteini sira, a glavni su pokazatelji tog procesa sadržaj ukupnih proteina i produkti njihove razgradnje. Hidroliza kazeina katališu endoenzimi kao što su proteinaze, polipeptidaze i dipeptidaze. Dejstvom pomenutih enzima iz Ca-parakazeinata, u obliku kojeg se nalazi kazein u siru, nastaju jednostavnija azotna jedinjenja: proteoze, peptoni, polipeptidi, jednostavni peptidi i aminokiseline. Dekarboksilacijom aminokiselina tokom zrenja nastaju razni amini. Promene sadržaja ukupnih proteina istraživanih sireva prikazani su u tablici 3. Realniju sliku promena sadržaja ukupnih proteina daje njihov udeo u suvoj materiji sira. Ti podaci ukazuju na gotovo konstantno smanjenje količine proteina tokom zrenja. Kao posledice razgradnje proteina, u toku procesa zrenja povećava se sadržaj neproteinskih i rastvorljivih azotnih materija (tablice 4 i 5).

U zavisnosti od vrste zaštitnog materijala zabeležena su sledeća povećanja za sadržaj rastvorljivog azota: PVDC folija — 0,070%, acetilirani glicerid — 0,115%, AcG s 10% Mowilitha — 0,105% i AcG s 30% Mowilitha — 0,093%. Najveći porast kod svih sireva zabeležen je u periodu od 15—30 dana zrenja, što odgovara intenzitetu razgradnje proteina (tablica 3). Iz tablice 4 može se zapaziti da je do nešto većeg porasta količine rastvorljivog azota došlo kod sireva s premazima u odnosu na sireve s PVDC folijom. To bolje dolazi do izražaja ako se sadržaj rastvorljivog azota posmatra u odnosu na suhu materiju sira i može se objasniti većim sadržajem vode u grupi sireva s premazima.

Posmatranjem dobijenih vrednosti (tablica 5) može se konstatovati da je do 30. dana kod svih gruša sireva došlo do povećanja količine neproteinskog azota. U poslednjem periodu zrenja zabeleženo je smanjenje količine neproteinskog azota, što može biti posledica gubitka jednog dela azota u obliku NH_3 koji nastaje razgradnjom proteina.

Praćenjem težine sireva u toku 45 dana zrenja, na kraju istraživanog perioda, zanemarljiv gubitak imali su sirevi s PVDC folijom (0,65%), što je i razumljivo obzirom da je PVDC gotovo nepropustan za vodenu paru, a slabo propustan za gasove.

Kod sireva s premazima javio se nešto veći gubitak težine i kod acetiliranog glicerida iznosio 4,07%, kod AcG s 10% Mowilitha 3,05% a kod AcG s 30% Mowilitha 4,52%. Najveći gubitak nastao je u poslednjem periodu zrenja, što odgovara kretanju suve materije sireva, odnosno gubitku vode u ovom periodu.

Zaključak

Na osnovu eksperimentalnih istraživanja trapista s različitim zaštitnim materijalima (PVDC folija, acetilirani glicerid, acetilirani glicerid s 10% Mowilitha, acetilirani glicerid s 30% Mowilitha u toku 45 dana zrenja nisu ustanovljene bitne razlike.

Tokom zrenja promene suve materije s PVDC folijom su neznatne. Kod sve tri vrste premaza do nešto većeg rasta suve materije došlo je samo u poslednjem periodu zrenja, što je posledica loših mehaničkih osobina samih premaza.

Tablica 4. Promene sadržaja rastvorljivog azota (%) sira s različitim načinom zaštite u toku zrenja
 Table 4. Soluble Nitrogen Content Changes of Cheese (%) Coated With Different Kinds of Coating Material During Ripening

Period zrenja (dana)	Rastvorljivi azot (%)							
	PVDC folija		Acetilirani glicerid		AcG-10% Mowilitha		AcG-30% Mowilitha	
	u siru	u SM	u siru	u SM	u siru	u SM	u siru	u SM
0	—	—	0,135	0,251	0,135	0,251	0,135	0,251
15	0,160	0,262	0,157	0,289	0,154	0,285	0,167	0,303
30	0,220	0,357	0,210	0,386	0,215	0,394	0,311	0,381
45	0,230	0,376	0,250	0,442	0,240	0,435	0,228	0,397

Tablica 5. Promene sadržaja neproteinskog azota (%) sira s različitim načinom zaštite u toku zrenja
 Table 5. Nonprotein Nitrogen Content Changes of Cheese (%) Coated With Different Kinds of Coating Material During Ripening

Period zrenja (dana)	Neproteinski azot (%)							
	PVDC folija		Acetilirani glicerid		AcG-10% Mowilitha		AcG-30% Mowilitha	
	u siru	u SM	u siru	u SM	u siru	u SM	u siru	u SM
0	—	—	0,129	0,239	0,129	0,239	0,129	0,239
15	0,186	0,304	0,196	0,361	0,201	0,372	0,177	0,321
30	0,243	0,394	0,220	0,404	0,228	0,418	0,225	0,406
45	0,237	0,387	0,218	0,386	0,219	0,397	0,224	0,389

Kao posledica razgradnje proteina, u toku zrenja sira, došlo je do smanjenja sadržaja ukupnih proteina, kao produkata razgradnje.

Literatura

- CARIĆ, M., VRBAŠKI, Ž., KULIĆ, Lj., GAVARIĆ, D., VRANAC, K., RADOVANČEV, Ž. (1985): Uticaj primene jestivih gliceridnih premaza na randman sira, **Mljekarstvo**, 35, 267—274.
- JAKUBIKOVA, M. Mljekarskeho v Žiline za roku 1975—1976, 147—153, 1978.
- KOSIKOWSKI, F.: Cheese and Fermented Milk Foods, Edwards Brothers, Inc., Michigan, 1978.
- PEJIĆ, O., ĐORĐEVIĆ, J.: Mlekarski praktikum, Naučna knjiga, Beograd, 1972.
- RADOVANČEV, Ž. (1985): Uticaj primene jestivih gliceridnih premaza na randman sira, **Mljekarstvo**, 35, 267—274.
- SABADOŠ, D., RAJŠIĆ, B. (1980): **Mljekarstvo**, 30, 291—297.
- SLANOVEC, T.: Sirarstvo, ČZP Kmečki glas, Ljubljana, 1982.
- VAKALERIS, D. G., PRICE, W. V. (1959): **J Dairy Sci.**, 42, 264—279.