

STVARANJE KRISTALA U TOPLJENIM SIREVIMA

Ivan STRAHUJA, inž., Veliki Zdenci

Sklonost sira k tvorbi kristala — pjeskovitosti — je greška u konzistenciji koja je česta pojava. Takova greška u konzistenciji uzrokuje i promjenu okusa topljenog sira. Greška nastaje tvorbom kristala različite vrste:

- a) Kristalizacijom soli za topljenje prilikom dodavanja prekomjerne količine soli za topljenje, ili prilikom topljenja nije došlo do vezivanja svih u siru soli za topljenje.
- b) Tvorbom kristala kalcijevog ortofosfata.

Prva greška dolazi do izražaja rijetko, kada i ukoliko koristimo soli za topljenje industrijske proizvodnje. Većinom se dodaje količina od 3,0—3,5%, a ta količina ne može uzrokovati kristalizaciju. Kod korištenja vlastitih smjesa kemikalija, dogodi se da topljenje ne uspije i tada dolazi u većoj mjeri do tvorbe kristala ortofosfata. U daleko većoj mjeri se javlja kristalizacija nastala od sitnih kristala kalcijevog ortofosfata i kalcijevog pirofosfata. Sastav nastalih kristala je slijedeći: $\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sa 13,9% kalcija i 29% vode ili $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sa 14,8% kalcija i 26,6% vode. Kod topljenja dolazi do reakcije kalcijevog kazeinata i soli za topljenje tako da se izlučuje kalcijeva sol soli za topljenje. Ukoliko je kalcijeva sol amorfná, nastali topljeni sir je bez greške, a ukoliko je kristalna, nastaje pjeskovitost topljenog sira. Amorfno stanje kalcijevih soli može u određenim uvjetima (viša temperatura topljenja i duže vrijeme skladištenja) preći u stanje kristalizacije.

Da bi tu grešku pravilno objasnio proveo je Mayer čitav niz pokusa u kojima je vrednovao konzistenciju topljenih sireva sa niskim ili prilično visokim sadržajem kalcija.

1. Greška konzistencije bila je utvrđena u čitavom nizu sireva ukoliko se je sadržaj kalcija kretao u slijedećim granicama:

Ementalac	0,9 — 1,1%
Grojer	0,9 — 1,1%
Čester	0,6 — 0,8%
Samsó	0,8 — 1,1%
Gauda	0,6 — 0,9%
Edamac	1,0 — 1,1%
Tilzit	0,7 — 1,0%

Greška je bila prisutna kako u siru s niskim tako i u siru s visokim sadržajem kalcija.

2. Količina sadržaja kalcija u mlijeku je uvjetovana količinom sadržaja kalcija u hrani.
3. Tekući dodatak kalcijevog klorida u mlijeko za sir ne može imati utjecaja na količinu kalcija u siru i zato nije u praksi bilo utvrđeno da bi dodatak kalcijevog klorida uvjetovao tvorbu kristala.
4. Zanimljivo je, da je kristalizacija bila često utvrđena pri izradi topljenog sira iz sirovine koja je bila visoko dogrijavana, ili u siru koji je proizveden

od mlijeka, pasteriziranog pri visokoj temperaturi. Iz tog proizlazi da je povećanom temperaturom narušena ravnoteža kalcijevog fosfata i kalcijevog kazeinata i da se pri tome izlučuju kalcijevi fosfati u čvrstoj formi koji služe kao indikator za kristalizaciju.

5. Kristalizacija se često pojavljuje u sirevima sa visokim postotkom masti u suhoj tvari sira.
6. Kristali se tvore jednako u topljenom siru i u pripravku od topljenog sira.
7. Kao soli za topljenje se koriste polifosfati u čistom stanju ili razne smjese fosfata. Najčešće nastaju greške kod prekomjernog korištenja pirofosfata. Koristi li se samostalno natrijev pirofosfat može se sa sigurnošću tvrditi da će nastupiti kristalizacija. Mayer provodi čitav niz pokusa da bi objasnio djelovanje pirofosfata i polifosfata. Koristio je dodatak soli za topljenje od 1,5—5%, pH se kretao 5,3—6,0 toplota 80—110°C, vrijeme topljenja 6—60 min. Uzorci su bili najprije ocijenjeni organoleptički i bilo je utvrđeno da se kristalizacija može ustanoviti u samom početku nastajanja. Uzorci topljenog sira stavljeni na temperaturu 37°C imali su kristale već nakon nekoliko dana, dok kod niske temperature skladištenja, kristale je bilo moguće ustanoviti nakon nekoliko mjeseci. Kristale možemo odijeliti razmazivanjem sira u toploj vodi te taloženjem. Teški kristali ostaju na dnu čaše. Također je moguće ubrzati razgradnju sira dodatkom tripsina ili pak dodatkom 50% rastvora salicilata.

Kalcijev ili natrijev pirofosfat tvori čvrsti pijesak i iglice, a kalcijev ortofosfat bičaste spojeve. Kalcijev ortofosfat stvara amorfne spojeve koje nije moguće okusom prepoznati, ali koji nakon određenog vremena skladištenja, prelaze u kristalno stanje. Najčešće dolazi do izražaja smjesa raznih vrsta kristala pomiješana sa bjelančevinama. Zato je veoma teško utvrditi točan omjer CaO i P₂O₅ u kristalima mehanički odvojenim iz topljenog sira.

Kritična točka tvorbe kristala je kod ementalca u granicama 2,7—2,8% pirofosfata, a u čederu već 2,2—2,3%. Po dodatku 5% pirofosfata nastaje kristalizacija odmah. Polifosfate je moguće — bez bojazni za nastajanje kristala — koristiti do 3,5%, zato jer tokom skladištenja polifosfati češće hidroliziraju, a pri tome nastaju ortofosfati i pirofosfati, koji u procesu topljenja obično ne prelaze u kristalni oblik. Ukoliko je dodatak soli za topljenje točno izračunat i u skladu sa peptizacijom bjelančevina kristali se ne tvore.

Kod pH vrijednosti sira veće od 6,0 tvorba kristala je veća. Pri normalnoj temperaturi topljenja do 95°C i vremenu od 15 min. kristali obično ne nastaju. Polsatno zagrijavanje na temperaturi 110—120°C potpomaže stvaranju kristala. Tvorba kristala se jako izazove cijepljenjem kristalićima kalcijevog pirofosfata i dodatkom 5% topljenog sira koji je već kristaliziran.

Pirofosfati izazivaju jaku tvorbu pjeskovitosti, ali su veoma važan sastojak soli za topljenje kao ortofosfati ili polifosfati. Njihov odnos u solima za topljenje je optimalan, tako da se neželjeni efekti kompenziraju, a pozitivni potpomažu.

Literatura

- ALBERT MAYER (1970): *Joha Schmelzkäse-Buch*
H. MAIR WALDBURG, und W. STURM: *Käse-Herstellung*
EUGENIUSZ PIJANOWSKI.: *Zakłady chemie a technologie mliekarstwa*
VLASTISLAV BOHAČ: *Vyroba tavenych syru*
Solva Handbuch