

REZULTATI MJERENJA pH VRIJEDNOSTI U SIRARSTVU

Ivan STRAHUJA, inž. »Zdenka« Veliki Zdenci

Danas je svim mljekarskim stručnim radnicima poznato da je uspješna izrada svih vrsta sira ovisna o ispravnom razvoju mlječne fermentacije u toku cijelog tehnološkog procesa izrade sira i da je utvrđivanje promjene kiselosti najvažniji kontrolni zadatak svake mljekarske proizvodnje. I dok se kod nas u sirarstvu još uvijek prati tok razvoja mlječne kiseline u °SH u svijetu, pa i u nekim našim mljekarama, potvrđuju se nova saznanja mjerenja aktivne kiselosti u pH vrijednostima. Aktivna kiselost sirnog gruša je već u toku izrade sira prvi značajni pokazatelj ispravnog razvoja tehnološkog postupka i kao prvo upozorenje na moguće pogreške u tehnološkim operacijama kod prerade mlijeka, izrade kultura, zrenja vrhnja i dr. Na pr. mjerenjem pH vrijednosti sira u momentu solenja, odnosno po solenju možemo točno odrediti daljni tok tehnološkog procesa — zrenje.

Dosađanja saznanja o rezultatima mjerenja pH u sirarstvu

Mjerenje pH vrijednosti u pojedinim fazama tehnološkog postupka prerade mlijeka u sir ima veliki značaj. Schulz je utvrdio optimalan pH kod sirenja kao i utjecaj pH vrijednosti na elastičnost i ostale fizičke osobine sirne mase. Koristio se pri tome jednostavnom metodom zasnovanom na sposobnostima prianjanja sirnog gruša na staklo. Kod pH vrijednosti 6,2 prianja sirni gruš veoma dobro na staklo, dok kod pH 6,0 već nešto slabije. Kod daljnjeg sniženja pH vrijednosti sposobnost prianjanja sirnog gruša se smanjuje dok u granicama 5,6—5,4 pH vrijednosti postane sirni gruš rastrgan. Dalje, od pH vrijednosti mlijeka kod sirenja ovisi koliko će biti uspješan daljni tok izrade sira. Utvrđeno je da je pH vrijednost 6,2 kritična točka parakazeina. Viša vrijednost (iznad 6,2) nije poželjna, a ako je već prisutna takovo mlijeko moguće je preraditi u sireve dobrog kvaliteta. pH vrijednosti ispod 6,2 obično rezultiraju lošim kvalitetom proizvedenog sira. Sposobnost mlječne bjelančevine da veže vodu također zavisi od koncentracije H^+ iona. Čim je bjelančevina bliže izoelektrične točke tim je njena sposobnost vezivanja vode manja. Utvrđeno je da 1 g parakazeina veže u trenutku koagulacije 0,3 g vode. Čim je pH koaguluma niži tim manje vode zadržava parakazein.

Razvoj mlječne kiseline u sirnom zrnju mijenja strukturu i karakter sirne mase. U području vrijednosti pH 5,0 prelazi gumasta struktura u kredastu, krhku i kratku. Ponekad te pojave nastanu već znatno prije nego što se dostigne izoelektrična točka kazeina. Schulz tvrdi, da promjena pH vrijednosti tekuće faze djeluje na čestice parakazeina drugačije nego na prvobitni kalcijev kazeinat. Veliki utjecaj na ponašanje parakazeina ima tekuća faza. Kod povećanog sadržaja mlječne kiseline dolazi do zgrušavanja ili koagulacije kazeina tek kod pH vrijednosti 5,1. Intenzivnim miješanjem nastaje koloidni rastvor parakazeina koji i poslije dužeg vremena ne otpušta sirutku. Dodamo li u taj prostor parakazeina mlječnu kiselinu utvrdit ćemo, da se kod pH vrijednosti 5,7 počinje odvajati sirutka.

Neki autori navode slijedeće pH vrijednosti kod izrade camember-sira: po dodatku kulture mlijeko mora imati pH vrijednost 6,5. Ostavimo ga da zori

tako dugo dok pH vrijednost ne padne na 6,4, a onda ga treba usiriti. Kod nalije-
vanja sira u oblikovano, masa mora biti, naravno zajedno sa sirutkom 6,1—6,2
pH. Te vrijednosti moraju biti utvrđene na temelju karaktera i sastava mlijeka.

Optimalne vrijednosti pH gruša i sira

Vrsta sira	pH gruša prije oblikovanja	pH vrijednost nakon solenja	pH vrijednost zrelog sira
Camembert	6,2—6,05	4,6—4,7	5,8—6,5
Bel paeze	6,6—6,8	4,9—5,0	5,2—5,5
Romadur	6,5—6,6	5,0—5,1	5,2—5,6
Edamac	6,6—6,8	5,1—5,2	5,4—5,8
Gouda	6,6—6,8	5,1—5,2	5,4—5,8
Ementalac	6,6—6,8	5,1—5,2	5,5—5,7

Konzistencija sira u procesu zrenja, tvorba rupica i oblikovanje unutrašnje strukture sira ovisna je o kiselosti sredine. I konačno pH vrijednost proizvedenog sira oblikuje okus i miris.

Temeljite studije bile su izvršene na ementalcu, gdje se tražilo objektivno mjerilo za procjenu kvalitete, a na osnovu ispitivanja kiselosti. F r a z i e r i njegovi suradnici preporučuju za kontrolu toka mlječno kiselinske fermentacije mjerenje pH sira po 3—21 sata nakon izrade sira. Optimalan tok razvoja mlječne kiseline kod prešanja sprečava prije svega nadimanje sira.

Vrijednost pH sira nakon 24 sata po izradi govori o odnosu mlječne kiseline naspram bjelančevinama i ostalim materijama koje mogu djelovati kao puferi. D o r n e r tvrdi da pH vrijednost ementalnog sira nakon 24 sata mora biti u granicama 5,1—5,25 ukoliko želimo imati kvalitetan sir. V i r t a n e n je ustanovio da po završenom prešanju ementalac mora imati pH vrijednost 5,30. Sirevi sa višim pH biti će naduveni, manja im je stabilnost i gorak okus.

Optimalna vrijednost pH kod sireva holandskog tipa je po završenom prešanju 5,12—5,25 pH. P e t e r s e n utvrđuje vrijednosti pH nakon 24 sata u sirevima danskog i holandskog tipa. Danski sirevi imaju optimalnu vrijednost pH 5,15—5,25 a holandski 4,95—5,05. Veća kiselost u sirevima nastaje većim sadržajem šećera. Kiselenjem je moguće djelovati na strukturu tijesta sira. Nije to jedini faktor, jer struktura i konzistencija sira ovise o mnogo drugih kemijskih osobina mladog sira. pH vrijednost je važan pokazatelj trajnosti sira. Čim brže se pH tokom zrenja povećava, tim manja je trajnost sira ili pak sirevi brže zore.

S i r k s u svom radu ukazuje na činjenicu da čim je početna pH vrijednost sira viša, da je tim veći sadržaj rastvorenih dušičnih materija, amino kiselina i amonijaka u zrelih sirevima.

P o R a a d s w e l d u i M u l d e n u sirevi holandskog tipa sa pH vrijednosti 5,2 bili su mekani i elastični, a oborenost bjelančevina bila je velika. Sirevi sa pH vrijednošću 5,0 pokazuju visoki stepen kiselosti mlječne masti. Iz prednjeg proizlazi da su sirevi sa 5,0 pH vrijednosti pikantniji, sadrže više masnih kiselina, dok sirevi sa višim pH brojem imaju sklonost stvaranja slatkastog okusa. Sirevi holandskog tipa namijenjeni skladištenju moraju imati pH vrijednost 5,0—5,15. Ukoliko je pH vrijednost viša od 5,2 tokom skladištenja sirevi imaju sklonost nadimanju, a ukoliko je pH vrijednost 4,9 tijesto je drobljivo i umjesto rupica nastaju pukotine.

P o S c h u l z u je u sirastvu optimalna pH vrijednost 5,0. Na temelju toga možemo sireve razdijeliti u dvije velike grupe i to:

- a) Na sireve koji 24 sata nakon izrade pokazuju optimalnu pH vrijednost 5,0 i više (5,0—5,3). U tu skupinu spadaju sirevi polutvrđi i tvrđi.
- b) Na sireve koji imaju optimalni pH 5,0 i niže (5,0—4,7). U tu skupinu spadaju svježi, mekani i sirevi s plemenitim plijesnima.

Solenjem se pH vrijednost dobro izrađenog sira ne mijenja, jer je uglavnom mlječno kiselinska fermentacija završena, a naročito kod sireva s manjim sadržajem mlječne masti. Sirevi moraju biti soljeni u salamurama čiji pH je isti kao i sireva koji se sole. Zbog toga je važna kontrola salamure i to u pH vrijednosti, a nikako u °SH. Kiselost izražena u stupnjevima °SH ne pokazuje pravu sliku salamure, jer čim starija je salamura tim je veća kiselost uzrokovana utjecajem povećanog sadržaja kalcijevog laktata prispjelog iz sira u salamuru. Međutim kod izrade nove salamure kiselinski stepen trebamo izražavati u °SH, jer nova salamura nema nikakvu pufernu sposobnost, a još kod neopreznog dodavanja kiseline može biti pH prilično nizak. Sirevi bi se tada loše solili, a na površini nastala bi tvrda i popucana kora. Po *W a u s c h k a b n u* mora biti salamura za solenje camemberta pH 4,6—4,8, a za solenje trapista 5,0—5,2 pH vrijednosti. Kod nepravilne kiselosti salamure greške sira dolaze do jačeg izražaja. Neki autori utvrdili su da se najčešće koristi salamura pH 5,2—5,4 gustoće 1,1516—1,1609 kg/dm³ i kiselosti 14—18 °SH. Da bismo dobili pufernost salamure treba miješati u novu salamuru kiselu sirutku (5,65 pH i 19—20° SH).

Vidljivo je da u novoj salamuri dodatkom kiseline ili kisele sirutke brzo pada pH vrijednost, dok se istovremeno povećava kiselost izražena u °SH. Sirutka je obogatila salamuru s anorganskim materijama te na taj način povećala puerfnu sposobnost salamure. Kod niskog pH su viši gubici kod vezivanja soli, a postotak suhe tvari je veći, zatim sirevi su slabo soljeni, što izaziva daljnje greške u kvalitetu.

Kod ispitivanja toka fermentacije u tehnološkom postupku prerade mlijeka u sir utvrđeni su slijedeći rezultati:

- a) U fazi formiranja i prešanja sira se postepeno povećava čvrstoća sirnog tijesta, dok vrijednost pH opada. Odnos između pH vrijednosti i viskoziteta sirne mase nije u tom stadiju utvrđen.
- b) Tokom soljenja mijenja se pH vrijednost kao i viskozitet sirne mase i to utjecajem soli na vrijednost suhe tvari i strukture sira.
- c) U fazi zrenja se pH vrijednost postepeno povećava razgradnjom bjelančevina. Kod uspoređivanja tih promjena na konzistenciju je vidljivo, da najveće promjene u konzistenciji nastanu tokom drugog mjeseca zrenja. U toj dobi se konzistencija znatno promijeni u odnosu na pH vrijednosti. Fizikalno stanje sirnog tijesta zrelog sira je ovladano kompleksom faktora, pa se može reći da u toj fazi pH vrijednost nema značajnije uloge.

Promjenom pH vrijednosti mijenja se aktivnost većine mikroorganizama u sirnom tijestu, a time i okus i miris sira.

Kod zrelog ementalca potpomaže utjecaj proteolitičkih enzima mlječno-kiselinskih bakterija kao *Lactobacillus helveticus* i *Bacterium casei*. Optimum za djelovanje tih bakterija za razgradnju kazeina je u području pH 6,0. Varijacija pH vrijednosti može biti značajna za razgradnju bjelančevina te tako i za tok zrenja sira. pH vrijednost ima također veliki utjecaj na bubrenje sirnog tijesta i djelovanje mikroflora. Tipičan primjer utjecaja pH vrijednosti na mikrofloru sira je vidljiv u limburškom siru. Na površinskom mazu sira egzisti-

raju dva tipa kvasnica, koje se dobro razvijaju na umjetnoj podlozi u granicama pH vrijednosti 3,5—8,5, a imaju optimum kod pH 6,5. S površine limburškog sira izoliran je *Bacterium linens* koji se već ne razvija kada pH vrijednost površine limburškog sira padne ispod 5,0, dok kvasnice rastu i dalje. Intenzivan rast kvasnica razgrađuje bjelančevine i mlječnu kiselinu i time se postepeno povećava pH vrijednost. Kada se prekorači pH vrijednost 5,85 *Bacterium linens* je ponovo u dominaciji.

Značaj mjerenja pH vrijednosti kod izrade topljenih sireva

Mjerenje pH kod topljenih sireva bilo je odmah nakon što je utvrđeno da je stabilitet topljenog sira osiguran samo u uskom pH području (5,5—6,5). Utvrđeno je, da je najpogodnija vrijednost pH 5,7. Mjerenje pH vrijednosti je tako postalo temeljem proizvodnje i kontrole kvalitete topljenog sira. U samom početku proizvodnje topljenog sira spoznaja pH vrijednosti bila je precijenjena, tek kasnije bilo je utvrđeno da stabilnost topljenog sira ovisi o još mnogo drugih faktora (veza kalcija, brzina zagrijavanja, sadržaj vode i dr). Mjerenje pH vrijednosti topljenog sira ostaje i dalje najpogodnija i najvažnija tehnička kontrola. Stabilnost topljenog sira je u veoma uskom pH području svega 0,5 pH (5,5—6,0). Kod prekoračenja tih granica nastaju različite greške u konzistenciji i okusu topljenog sira. Kod praktične proizvodnje topljenog sira su odnosi sa gledišta pH veoma složeni. To je prije svega veza između pH pojedinih sastojaka sirovine i pomoćnog materijala, te proizvedenog topljenog sira. Kod toga pH topljenog sira ima posebnu ulogu.

Zato kod izrade topljenog sira moramo obratiti punu pažnju na:

- a) pH vrijednost sira za topljenje
- b) pH vrijednost korištenih soli za topljenje
- c) pH vrijednost proizvedenog topljenog sira

pH sirovine je jedan od pokazatelja starosti sira i pokazatelj izbora prikladnih soli za topljenje. Poznavanje tih vrijednosti daje nam garanciju ispravnog tehnološkog postupka prerade sirovine u topljeni sir. Tu su pored toga značajni još neki dopunjavajući faktori, koji nam govore o dobroj ili lošoj sposobnosti sirovine za topljenje. Zato je nužno poznavati, pored apsolutne vrijednosti pH, i pufernu sposobnost sirovine za topljenje. Ta vrijednost nam empirijski izražava količinu i kiselost soli za topljenje koje treba koristiti. Za utvrđivanje sastava sirovine kao i za izbor soli za topljenje to je za sada najpogodnija metoda.

Vrlo važnu ulogu imaju soli za topljenje u procesu hidrolize tj. cijepanja bjelančevina na razne jednostavne sastojke. Hidroliza soli za topljenje u kiseloj sredini mora biti potisnuta uglavnom kod temperature 70—80°C, kada nastaje optimalna ravnoteža u topljenom siru.

Iz naprijed izloženog je vidljivo kako veliki značaj ima mjerenje i utvrđivanje vrijednosti pH za izradu topljenih sireva. Neophodno je svakodnevno ispitivati ne samo sirovinu i topljeni sir nego i soli za topljenje, te po mogućnosti barem kod izrade novih proizvoda ispitati pufernu sposobnost sira.

Literatura

- V. BOHAČ, V. KNEŽ a REHAK, Praha (1959): Vyznam měřeni kyselosti mleka a mlečných výrobku.
V. KNEŽ, Praha (1960): Vyroba siru.
E. PIJANOWSKI, Bratislava (1978): Zaklady chemie a technologie mliekarstva. Solva Handbuch