

Gorki okus – mana sira

Slavko Kirin

Stručni rad – Professional paper

UDK: 637.3.057

Sažetak

U suvremenom sirarstvu česta je i ozbiljna mana gorki okus sira. U ovom radu prikazano je podrijetlo i nastanak gorkog okusa sira. Gorki okus potječe od gorkih spojeva nastalih tijekom zrenja sira. Glavninu gorkih tvari čine gorki peptidi čiji se mehanizam nastanka zasniva na proteazno-peptidaznom sustavu enzima sirila i mljekarske kulture te drugih proteaza prisutnih u siru. Djelovanjem enzima sirila, mliječna bjelančevina, kazein, najprije se razgrađuje do spojeva visoke molekularne mase, bez gorkog okusa. Ove spojeve proteaze mljekarske kulture razgrađuju do hidrofobnih gorkih peptida, niske molekularne mase koje bakterijske endopeptidaze tijekom zrenja sira razgrađuju do peptida bez gorkog okusa i aminokiselina. U slučajevima neravnoteže između stvaranja gorkih peptida i njihove razgradnje peptidazama bakterija mliječne kiseline mljekarske kulture dolazi do gomilanja gorkih peptida i do gorkog okusa sira. U proteolizi tijekom zrenja sira sudjeluje i prirodna proteaza mlijeka - plazmin i termostabilne proteaze mikroflora sirovog mlijeka. Nastanku gorkog okusa u siru doprinosi i lipoliza masti u siru koju iniciraju lipaze podrijetlom od psihrotrofnih bakterija sirovog mlijeka i druge lipaze u siru. Gorki okus sira daju i gorke tvari krme i ostaci medikamenata i sredstava za pranje i dezinfekciju, koji se preko mlijeka prenose u sir.

U sprječavanju ove mane sira, naročitu pozornost treba posvetiti kakvoći mlijeka za sirenje, izboru odgovarajućeg sirila, a posebice izboru kvalitetne mljekarske kulture, bogate peptidaznom aktivnošću. Pritom treba uskladiti tehnološke normative i postupke koji će osigurati uravnoteženu proteolizu tijekom zrenja sira i otkloniti rizik gorkog okusa sira.

Ključne riječi: gorki okus sira, proteaze sirila i mljekarske kulture, gorki peptidi, peptidaze mljekarske kulture, prirodne proteaze i lipaze mlijeka, gorke tvari krme, sprječavanje nastanka gorkog okusa sira

Uvod

Okus svake živežne namirnice, pa tako i sira, predstavlja vrlo važno svojstvo prema kojemu se potrošač najčešće odlučuje. Kod organoleptičkog, odnosno senzoričkog ocjenjivanja kakvoće sira, ocjena okusa je odlučujuća u ukupnoj mogućoj ocjeni. Okus sira primarno je učinak kataboličkih procesa tijekom njegovog zrenja. Utvrđeno je, naime, da bjelančevine netopljive u vodi (slobodni proteini i peptidi velike molekularne mase) nemaju nikakav okus. Naprotiv, topljive bjelančevine (mali peptidi, aminokiseline i organske kiseline), koje predstavljaju razgradne proizvode nastale tijekom zrenja, odlučujuće utječu na oblikovanje okusa i mirisa zrelih sireva. Pritom važnu ulogu imaju spojevi koji sadrže sumpor (metan-tioli, H₂S) i ugljični spojevi (metanol, 2-pentanon, alkohol i aldehidi). No svojstvenost okusa sira ne zasniva se samo na jednom određenom specifičanom spoju, već na međusobno uravnoteženoj smjesi različitih spojeva, nastalih tijekom zrenja sira (S. d e l P r a t o, 1998.).

Osim svojstvenog okusa pojedine vrste sira, u sirarskoj se praksi i na tržištu sve više susrećemo s manama okusa sira. Gorčina je jedna od najčešćih mana, prisutna gotovo kod svih vrsta, a posebice polutvrdih i tvrdih sireva, tj. sireva koji duže ili dugo zriju. Njezin intenzitet i kombinacije s drugim komponentama okusa mogu biti različite. Tako pored "čistog" gorkog okusa, često nailazimo i na preciznije kvalifikacije, npr. "kiselogorak", "slatka-stogorak", "gorkognjilast", "gorak kao žuč", i "gorkosapunast" okus sira (K a m m e r l e h n e r, 1988.). Postoje brojne studije, koje pokušavaju objasniti uzroke nastanka ove mane. Unatoč određenih dvojbi o ulogama enzima sirila i mljekarskih kultura, jedinstven je zaključak da je izvoriste ove mane sira uglavnom u metabolizmu bjelančevina (A l a i s, 1984.). Poznavanje metabolizma bjelančevina vrlo je važno i aktualno, posebice zbog postupaka uobičajenih i raširenih u sadašnjoj proizvodnji i preradi mlijeka u sir, koje obilato koriste hlađenje sirovog mlijeka i upotrebu medikamenata i kemijskih sredstava za pranje i dezinfekciju, te uključuju široku ponudu i izbor sirila i mljekarskih kultura. Stoga je svrha ovog prikaza objašnjenje uzroka i nastanka ove ozbiljne mane sira, kao i predlaganje mjera za njezino sprječavanje.

Podrijetlo i nastanak gorkog okusa sira

Uzročnici gorkog okusa sira su gorke tvari, odnosno gorki spojevi koji su dospjeli u sir, ili su nastali u njemu. Glavnina gorkog okusa nastaje i razvija se tijekom zrenja sira, a uzrokuju ga hidrofobni gorki peptidi niske molekularne mase (<1.400 daltona). Poznati su fragmenti mliječne bjelančevine kazeina

koji imaju gorak okus. Kod α_s -kazeina mnogi gorki peptidi lokalizirani su u nizu N-terminalnih aminokiselina (14-17, 17-21, 23-24, 26-33). Isto se tako prekidom lanca β -kazeina na vezu aminokiselina Leu (192) – Tyr (193), koji nastupa djelovanjem enzima kimozina iz sirila, oslobađa gorki peptid s C-terminalnim aminokiselinama (A l a i s, 1984.). Varijacija i intenzitet ove mane primarno je uvjetovan razinom proteolize mliječne bjelančevine kazeina tijekom procesa zrenja sira. Uz gorke peptide postoji još niz spojeva koji mogu doprinijeti razvoju gorkog okusa sira. To su npr. aminokiseline, amini i amidi (M c S w e e n e y, S o u s a, 2000.).

Stoga se kao glavni čimbenici nastanka gorkog okusa sira mogu smatrati:

- proteazno-peptidazni sustav sira
- gorke tvari u mlijeku za sirenje
- lipaze mlijeka i sira

Kao što je već rečeno za okus, i gorki okus sira nije vezan isključivo uz jedan gorki spoj, ili uz određeni uzrok i podrijetlo, već je posljedica kumulativnog učinka svih uzročnika tijekom proizvodnje i zrenja sira.

Proteazno-peptidazni sustav sira

Zrenje je vrlo važna faza u proizvodnji sira tijekom koje se oblikuju njegova karakteristična svojstva, a isto tako mogu se realizirati i njegove mane koje su posljedica pogrešaka u proizvodnji sirovine-mlijeka i propusta u tehnološkom procesu proizvodnje sira. Mana gorkog okusa sira javlja se, većinom, kao posljedica neravnoteže u proteolitičkom sustavu zrenja sira, odnosno zbog gomilanja gorkih peptida i nedostatnog procesa njihove razgradnje. Ovaj sustav čine sljedeći čimbenici:

- a) proteaze sirila
- b) proteaze mljekarske kulture
- c) prirodne proteaze mlijeka

Proteaze sirila

Sirila su pripravci specifičnih kiselih proteinaza i predstavljaju glavne inicijatore i prekursore proteolitičkog procesa zrenja sira. Primarna je uloga sirila grušanje mlijeka. Tek oko 3 - 5 % dodanog sirila prelazi u sir. Ovaj iznos ovisi o pH vrijednosti mlijeka za sirenje, odnosno količini upotrijebljenog

sirila, te o temperaturi dogrijavanja sirnog zrna koja određuje stupanj njegove inaktivacije. Što je veći ostatak enzima sirila u siru, to je veća vjerojatnost pojave gorkog okusa. Sirila su animalnog ili mikrobnog podrijetla. Najčešće korišteni enzim je kimoziin koji se nalazi u sirilu sam ili u različitim omjerima sa pepsinom (kod animalnog sirila). Ostaci sirila u siru hidroliziraju tijekom zrenja najčešće β -kazein. Intenzitet hidrolize kazeina viši je kod mikrobnog sirila u odnosu na sirilo animalnog podrijetla. Isto tako povećani udjel pepsina ubrzava i intenzivira proteolizu kazeina. Sirošni enzim u siru razgrađuje i α -kazein, no u manjoj mjeri nego β -kazein. Rezultat proteolitičke aktivnosti ostataka sirila su peptidi visoke molekularne mase koji nemaju gorak okus (primarna proteoliza). Proteinazama bakterija mliječne kiseline mljekarske kulture ovi peptidi se razgrađuju do kratkolančanih peptida, među kojima se nalaze i hidrofobni gorki peptidi (S. d e l P r a t o, 1998.).

Proteaze mljekarske kulture

Donedavno se smatralo da gorak okus sira uzrokuju samo proteaze preostalog sirila u siru. Novija istraživanja potvrdila su da i određene bakterije mliječne kiseline, koje su mljekarskom kulturom unesene u sir, utječu na nastanak ove mane. Sam nastanak gorkog okusa odvija se kroz tri etape. Najprije preostalo sirilo u siru, odnosno njegova proteaza, djeluje na kazein oslobađajući peptide visoke molekularne mase koji većinom nisu gorki (primarna proteoliza). Neke od ovih peptida hidroliziraju proteaze bakterija mliječne kiseline, stvarajući spojeve niske molekularne mase i gorkog okusa. Tako stvoreni gorki peptidi razgrađuju se tijekom zrenja sira peptidazama bakterija mliječne kiseline do peptida bez gorkog okusa i do aminokiselina (sekundarna proteoliza). Ako se ovo ne dogodi, prvenstveno zbog nedostatka specifičnih peptidaza bakterija mliječne kiseline dodane mljekarske kulture, gorki peptidi ostaju nerazgrađeni, dajući gorak okus siru (S. d e l P r a t o, 1998.). Stoga je tvorba i razgradnja gorkih peptida uvjetovana velikim brojem bakterija, njihovom proteolitičkom aktivnošću, prisutnošću sojeva bogatih proteazama, odnosno postojanjem specifičnih peptidaza. Utvrđeno je, da veliki peptidazni potencijal imaju termofilni laktobacili, koji sve više ulaze u sastav mljekarskih kultura, s ciljem sprječavanja nastanka gorkog okusa. Na njegov intenzitet može se utjecati i uzajamnim usklađivanjem fizikalno-kemijskih parametara, kao što su pH vrijednost, redokspotencijal, koncentracija soli, udjel vode i temperatura zrenja sira (F r i s t e r, 2001.). Razvoj gorkog okusa sira shematski prikazuje slika 1.

Slika 1. Shema razvoja gorkog okusa sira (S. del Prato, 1998.)
Fig. 1. Schematic view of bitter taste development (S. del Prato, 1998.)

Prirodne proteaze mlijeka

Proteazno-peptidaznom sustavu sirila i mljekarskih kultura pripadaju i prirodne proteaze mlijeka, ponajviše plazmin (fibrinolizin) i proteaze mikroflore sirovog mlijeka. Stoga su i one uključene u proces nastanka gorkog okusa. Iako nije do kraja istražena specifična funkcija plazmina, poznato je da on djeluje na β -kazein, izvor gorkih peptida, razgrađujući ga do γ -kazeina, pa i do proteoza i peptona.

On potječe iz krvi krave i sekrecijom dopijeva u mlijeko. Plazminski sustav u mlijeku je vrlo složen. Sastoji se od aktivnog enzima (plazmina), njegovog zimogena (plazminogena), aktivatora plazminogena, koji su vezani na micelu kazeina i inhibitora plazmina, a nalazi se u serumu mlijeka

(M c S w e e n e y, S o u s a, 2000.). Aktivnost ove termorezistentne proteaze pojačava se pasterizacijom mlijeka koja blokira njoj antagonističke agense. Optimalna reakcija plazmina odvija se u neutralnom ili slabo alkalnom mediju. Količina plazmina u siru uvjetovana je njegovom pH vrijednošću. Što je sir kiseliji (niža pH vrijednost), to je manja količina plazmina u njemu (S. d e l P r a t o, 1998.).

Količine i vrste mikrobnih proteaza u sirovom mlijeku ovise o broju i vrstama prisutnih mikroorganizama, odnosno o njegovoj higijenskoj kakvoći i postupanju s mlijekom tijekom njegove proizvodnje do otpreme u mljekaru. Za sirarstvo su najvažnije proteaze sirovog mlijeka koje proizvode psihrotrofne bakterije *Pseudomonas* vrste, karakteristične za mlijeko držano duže vrijeme na niskim temperaturama. Ovi termorezistentni enzimi, otporni na temperature pasterizacije, prelaze u sir i svojim kataboličkim djelovanjem na bjelančevine doprinose gorkom okusu sira (K i r i n, 2001.).

Lipaze mlijeka i sira

Gorkom okusu sira, iako ne u tolikoj mjeri kao proteoliza bjelančevina, doprinose i produkti lipolize mliječne masti u siru. To je posebice izraženo u sirevima proizvedenim od sirovog mlijeka kod kojih nisu pasterizacijom inaktivirane lipaze i kod sireva s plemenitom plijesni. Naročito su aktivne termorezistentne lipaze psihrotrofne mikroflore niskoohlađenog sirovog mlijeka. Lipaze u siru potječu iz mlijeka, sirila (u pasti), mljekarske kulture, sekundarne mljekarske kulture (npr. plemenite plijesni), sporedne mikroflore sira i od ciljano dodane lipaze kod nekih vrsta sireva. Enzimatskom hidrolizom mliječnih triacilglicerola do slobodnih masnih kiselina, kratkih i srednjih lanaca, te do glicerola i mono- i diacilglicerola, lipaze mogu utjecati na pojavu gorkog okusa sira.

Gorke tvari u mlijeku

Iako se rijetko događa, gorke tvari mogu dospjeti u mlijeko krmivom kojim su hranjena muzna grla. U praksi je poznato da takve gorke tvari sadrži smrznuta repa, krumpir i druge nagnjile okopavine, kao i različite vrste biljaka, npr. lupina, jedić, lavlji zub, i dr. Pored ovih izvora, gorke tvari u mlijeku mogu potjecati i od ostataka gorkih medikamenata, kojim su liječene muzne krave, te od ostataka sredstava za pranje i dezinfekciju muznih uređaja

i pribora za mužnju. Isto tako i neke vrste mikroorganizama mogu u sirovom mlijeku i s njima kontaminiranom siru proizvoditi gorke spojeve. Najčešći tvorci takvih tvari su: *Streptococcus liquefaciens*, *Escherichia coli*, *Corynebacterium vrste*, *Bacterium fluorescens*, *Bacillus subtilis*, te kvasci *Saccharomyces lactis* i *Torulopsis* i plijesni *Mucor* i *Cladosporium* (K a m m e r l e h n e r, 1986.).

Sprječavanje nastanka gorkog okusa sira

U sprječavanju nastanka gorkog okusa sira, pozornost treba obratiti na glavne čimbenike njegove proizvodnje i zrenja. To su:

- a) mlijeko za sirenje,
- b) dodatci mlijeku za sirenje,
- c) tehnologija proizvodnje i zrenja sira.

Uspostavom optimalnih vrijednosti i odnosa između svih ovih čimbenika, moguće je izbjeći ovu manu sira, ili rizik njezinog nastanka svesti na najmanju mjeru.

Mlijeko za sirenje

U proizvodnji sireva (a i ostalih mliječnih proizvoda) kakvoća sirovog mlijeka, odnosno mlijeka za sirenje ima odlučujuću ulogu. Mane mlijeka prenose se i uzrokuju mane sireva, između inih i manu gorkog okusa sira. U sprječavanju pojave ove mane, treba izbjegavati sirenje mlijeka krava

hranjenih sumnjivom krmom koja sadrži gorke tvari. Također se ne smije siriti mlijeko starodojnih krava, kao ni mljezivo mlijeko, jer takva mlijeka ne osiguravaju optimalan rast bakterija mliječne kiseline dodane mljekarske kulture što može prouzročiti gorak okus sira. Isti je slučaj s mastitičnim mlijekom i s mlijekom u kojem su ostatci sredstava za pranje i dezinfekciju. Za pravilan razvoj kiselosti tijekom proizvodnje sira naročito je važno odsustvo ostataka antibiotika i ostalih lijekova kojim su liječene muzne životinje. Naime, ove inhibitorne tvari sprječavaju rast bakterija mliječne kiseline, ali ne i onih koje uzrokuju gorak okus sira. Posebnu pozornost treba posvetiti higijenskoj kakvoći mlijeka, koja je posljedica higijene mužnje, opreme i postupaka s mlijekom do otpreme u mljekaru, te u tom pravcu provoditi stroge kontrolne i odgojne mjere. Veliki broj mikroorganizama može

već u sirovom mlijeku stvoriti gorke spojeve koji se prenose u sir i uzrokuju njegovu gorčinu. Još su štetniji termorezistentni enzimi proteaze i lipaze, čija aktivnost u siru dovodi do gorkog okusa. Njih stvaraju psihotropne bakterije u uvjetima niskoohlađenog mlijeka, držanog i čuvanog kroz duže vrijeme, što je danas česta praksa. Stoga za sirenje treba koristiti higijenski proizvedeno mlijeko, što svježije i što prije dopremljeno u mljekaru.

Dodatci mlijeku za sirenje

U sprječavanju nastanka gorkog okusa sira, velika se pozornost mora posvetiti dodatcima mlijeku za sirenje. Tu se prvenstveno odnosi na sirilo, mljekarske kulture, nitrat, kuhinjsku sol i eventualno druge dodatke, npr. lipaze, odnosno proteaze, koje se ciljano dodaju za pojačanje okusa i ubrzanje zrenja sira. Primarnu ulogu u zrenju sira i oblikovanju okusa ima upotrijebljeno sirilo. Njegov učinak u siru ovisi o njegovom podrijetlu i sastavu, upotrijebljenoj količini i temperaturi inaktivacije. Iz prakse je poznato da teleći kimozi uglavnom ne stvara gorke peptide, što se često događa kod sirila s velikim udjelom pepsina i kod mikrobnih sirila koja imaju više temperature inaktivacije. Što veći sadržaj sirila prijeđe u sir, to je veći rizik pojave gorkog okusa. Količina sirila vezana je uz kiselost mlijeka prije sirenja, odnosno što je niža kiselost, to je potrebna veća količina sirila. Stoga treba osigurati dobru kiselost, prvenstveno predzrenjem mlijeka. Nastanak gorkog okusa sira uvjetovan je i izborom mljekarske kulture. Što je kultura aktivnija i njezina količina veća, to je veća vjerojatnost nastanka gorkog okusa. Zato treba koristiti mljekarsku kulturu s izbalansiranim odnosom između “brzih” i “sporih”

bakterija mliječne kiseline odnosno kulturu koja će osigurati dovoljne količine endopeptidaza za razgradnju gorkih peptida. Takva svojstva imaju termofilni laktobacili i njih treba koristiti kao dodatnu kulturu u sprječavanju nastanka gorkog okusa sira. Ostali dodatci mlijeku za sirenje moraju biti provjerene kakvoće i u količinama koje neće prouzročiti gorčinu sira.

Tehnologija proizvodnje i zrenja sira

Tehnološki postupci i normativi mogu značajno utjecati na pojavu gorkog okusa sira. Jedan od vrlo važnih čimbenika je primijenjena temperatura. Ona utječe na sastojke mlijeka tijekom toplinske obrade, na rast prisutnih bakterija mljekarske kulture i na aktivnost siršinih enzima. Stoga je vrlo važno postići

optimalan odnos između sirila, kiselosti i temperature. Treba izbjegavati visoke temperature pasterezacije, jer one povećavaju mogućnost nastanka gorkog okusa sira. Treba poznavati optimalne temperature rasta upotrijebljene mljekarske kulture. Isto tako treba sprječavati nagle padove temperature, kako bi se otklonilo naglo hlađenje sira i poremećaj zakiseljavanja sira. Uz brzu i nedovoljnu obradu sirnog zrna, nisku temperaturu dogrijavanja i nedostatan soljenje, to je glavni uzrok visokog sadržaja vode u bezmasnoj tvari sira koji utječe na pojavu gorkog okusa sira. Tijekom zrenja treba osigurati uvjete, specifične za svaku vrstu sira (K a m m e r l e h n e r, 1988.).

Zaključak

Gorki okus predstavlja vrlo ozbiljnu manu sira, a često je prisutan u suvremenom sirarstvu. Razlozi su višestruki. Da bi se rizik ove mane smanjio na najmanju i prihvatljivu mjeru, potrebno je ponajprije u proizvodnji sira koristiti dobro mlijeko, kako u pogledu njegovih organoleptičkih svojstava tako i visoke higijenske kakvoće te odsustva inhibitornih tvari. Pravilno i oprezno treba upravljati temperaturama u njegovom čuvanju, obradi i preradi u sir. Upotrebljavati treba sirila koja svojim enzimatskim sastavom i količinom, ovisno o temperaturi i kiselosti, ne će prouzročiti tvorbu gorkih peptida. U proizvodnji sira treba koristiti dobro izabrane mljekarske kulture, provjerene kakvoće i svojstava, čiji će proteazno-peptidazni sustav spriječiti pojavu gorkog okusa. U tu svrhu, uz mezofilne bakterije mliječne kiseline, koristiti i termofilne laktobacile. Tehnološki normativi proizvodnje i zrenja trebaju osigurati optimalni sastav i svojstva kojim će se izbjeći nastanak mane gorkog okusa sira.

BITTER TASTE – CHEESE FAILURE

Summary

Bitter taste is serous and very often cheese failure in modern cheese making process. In this paper the sources and bitter taste development in cheese will be presented. Bitterness in cheese is linked to bitter compounds development during cheese ripening. Most of the bitter compounds come from bitter peptides, the mechanism of theirs development being due to protease-peptidase system of the cured enzymes and the milk cultures as well as other proteases present in cheese. By the action of curd enzymes, the milk protein - casein - is firstly degraded into high molecular weight compounds possessing no bitter taste. Those compounds are then degraded, by milk protease cultures, to hydrophobic bitter peptides of low molecular weight further degraded, by bacterial endopeptidase during cheese ripening, to bitter peptides and amino acids. In the case when no balance exists, between bitter compounds development and breakdown by lactic acid bacteria peptidase, an accumulation of bitter peptides occurs thus having an influence on cheese bitterness. During cheese ripening naturally occurring milk protease – plasmin, and thermostable proteases of raw milk microflora are also involved in proteolytic process. Fat cheese lipases, initiated by lipase originating from psychrotrophic bacteria in raw milk as well as other cheese lipases, are also associated with bitter taste generation. The other sources of bitterness come from the forages, the medicament residues as well as washing and disinfecting agents. In order to eliminate these failures a special care should be taken in milk quality as well as curd and milk culture selection. At this point technological norms and procedures, aimed to maintain the proteolysis balance during cheese ripening, should be adjusted, thus eliminating the bitter taste of the cheese.

Key words: cheese bitter taste, curd proteases and dairy culture proteases, bitter peptides, dairy culture peptidases, natural proteases and milk lipases, bitter compounds from forages, cheese bitterness elimination

Literatura

- ALAIS, CH.(1984.): Scienza del latte, 613-614, Techniche Nuove, Milano
- DEL PRATO, S.O.(1998.): Trattato di tecnologia casearia, 262 – 266, Edagricole, Bologna
- FRISTER, H.(2001.): Bitterkeit im Käse, 6.Ahlemer Käse-Seminar, Materijali, Göttingen
- KAMMERLEHNER, J.(1986.): Labkäse – Technologie II, 483 – 485, Verlag Th. Mann, Gelsenkirchen-Buer
- KIRIN, S.(2001.): Utjecaj hlađenja na svojstva i kakvoću sirovog mlijeka, Mljekarstvo(51), 2, 151 –159, Hrvatska mljekarska udruga, Zagreb.
- MC SWEENEY, H.L.P., SOUSA, J.M.(2000.): Biochemical pathways for the production of flavour compounds in cheeses during ripening, Le Lait(80) 3, 293- 324, INRA, Rennes Cedex

Adresa autora - Author address:

Mr. sc. Slavko Kirin
Lura d.d. Tvornica Bjelovar
Bjelovar, V. Sredice 11

Prispjelo- Received:

25. 01. 2002.

Prihvaćeno – Accepted:

18. 02. 2002.