

SNEŽANA T. JOVANOVIĆ
OGNJEN D. MAČEJ
MIROLJUB B. BARAĆ
TANJA R. VUČIĆ

Institut za prehrambenu tehnologiju i biohemiju, Poljoprivredni fakultet, Beograd

UDK 637.336:637.046

DINAMIKA KISELOSTI I MINERALNIH MATERIJATA TOKOM ZRENJA POLUTVRDOG SIRA PROIZVEDENOG NA BAZI KOAGREGATA PROTEINA MLEKA

Reološke karakteristike sira imaju značajnog uticaja na senzorna svojstva, a posebno na konzistenciju sireva. Nosioći elastičnih svojstava su proteinski matriks i mineralni kompleks u siru, a nosioći viskozni svojstava su voda, donekle mlečna mast i deo proteina koji je prešao u rastvorljivi oblik. Elastičnost sirnog testa, koja zavisi od sadržaja mineralnih materija je značajan faktor za obrazovanje šupljika u siru, koje su karakteristične za pojedine vrste sireva kao što su Ementalski, Gauda, Trapist i dr. Pri proizvodnji sireva, sadržaj Ca u siru je u korelaciji sa pH vrednošću sira, što se odražava na njegove reološke karakteristike (elastična i viskozna svojstva).

Na reološke osobine sira veliki uticaj ima njegov hemijski sastav, a poseban značaj ima sadržaj vode, proteina, kalcijuma, kao i pH vrednost. Početna kiselost sireva u velikoj meri utiče na dalji tok biohemijskih promena tokom zrenja sira. Upravo zbog toga kiselost sireva se koristi kao jedan od pokazatelja načina vođenja tehnološkog procesa izrade sira i dostignutog stepena zrenja. Tokom zrenja dolazi do složenih promena, koje dovode do stvaranja željenih senzornih, kao i reoloških karakteristika sira.

U okviru ovih istraživanja praćena je dinamika kiselosti tokom zrenja polutvr-

dih sireva izrađenih na bazi koagregata proteina mleka, kao i sadržaj mineralnih materija, s obzirom na veliki uticaj na reološke osobine sira.

U ispitivanom periodu pH vrednost oglednog sira kretala se u intervalu 5,55-5,08, a titraciona kiselost 112,70-229,50°T. U poređenju sa literaturnim podacima može se konstatovati da je pH vrednost oglednog sira imala trend sniženja tokom perioda zrenja. Nakon 4 meseca zrenja pH je bio niži u poređenju sa sirevima holandskog tipa, koji se izrađuju na tradicionalan način, što je uticalo na izmenjenu teksturu oglednog sira, koji nije imao izraženu plastičnost.

Sadržaj Ca nakon proizvodnje imao je prosečnu vrednost 24,12 mg/g proteina, a nakon zrenja od 2 meseca 26,80 mg/g proteina. Manji sadržaj Ca/g proteina u oglednim sirevima u poređenju sa sirevima izrađenim na tradicionalan način posledica je modifikovanog načina izrade ovih sireva, pre svega zbog niske vrednosti pH pri koagulaciji mleka.

U poređenju sa polutvrđim sirevima, izrađenim na tradicionalan način, ogledni sirevi se bitno razlikuju kako po svojim senzornim, tako i po reološkim karakteristikama.

Ključne reči: koagregati • polutvrđi sir • kiselost • mineralne materije • Ca • reološke karakteristike

UVOD

Najveće promene tokom zrenja dešavaju se na mlečnom šećeru, koji se pod dejstvom bakterija mlečne kiseline najbrže razlaže i obrazuje mlečnu kiselinu i druge organske kiseline i aromatične materije, koje imaju važnu ulogu u formiranju senzornih i reoloških karakteristika zrelog sira. Količina

stvorene mlečne kiseline je različita u zavisnosti od vrste sireva (Fox i Cogan, 1990, 2000, Fox i sar., 1993, Jordan i Cogan, 1992, McSweeney i Fox, 1997). Približno 98% laktoze iz mleka prelazi u surutku kao laktoza ili laktat, a preostali deo laktoze veoma brzo se transformiše, što zavisi od sadržaja soli u vodenoj fazi sira (Fox i Cogan, 1990, Fox i sar., 1993). Zbog toga se kiselost sireva koristi kao jedan od pokazatelja načina vođenja tehnološkog procesa izrade sira i dostignutog stepena zrenja.

Početna kiselost sireva neposredno nakon izrade je presudna za dalji tok biohemijskih promena. Povećanjem kiselosti, odnosno sniženjem pH vrednosti sireva, koloidne kalcijumove soli postepeno prelaze u rastvorljivi oblik. Pri pH 5,5 dolazi do intenzivnije disocijacije submicele na manje kazeinske agregate i konzistencija sira poprima gumasti karakter i izraženu elastičnost. Pri pH vrednosti bliskoj izoelektričnoj tački kazeina, sirevi se odlikuju tzv. „krtom strukturom“. To znači da sirevi iz stanja elastičnosti (pH 5,5-5,3, npr. Ementalski) prelaze u stanje izražene plastičnosti pri pH 5,3-5,1, kada sirevi imaju i najveći puferski kapacitet, pri čemu je i disocijacija CCP najintenzivnija (npr. kod Gaude). Pri ovome, krive titracije pokazuju veoma izražen histerezis. Ukoliko se pH sireva zadrži iznad vrednosti 5,3, pri povratnoj titraciji, histerezis neće biti značajno primećen. Sniženjem pH ispod 5,1, sir postaje krt i ima nepovezано testo (Lawrence i sar., 1987,1993). Prema Olson-u i sar. (1996) veoma izražene promene u osobinama sira nastaju pri sniženju pH vrednosti od 5,4 do 4,9, što je rezultat većeg broja faktora, uključujući i rastvorljivost većeg dela koloidnog Ca-fosfata, promenu

Adresa autora:

Dr Snežana Jovanović, Poljoprivredni fakultet,
11080 Zemun - Beograd, Nemanjina 6
Tel. 011/2615-315; 011/31-68-058
e-mail:snezana@agrifaculty.bg.ac.yu

Rad je deo istraživanja u okviru Nacionalnog programa Biotehnologija i agroindustrija – Projekat 5.8 „Standardizacija proizvodnje polutvrđog sira na bazi koagregata proteina mleka“, Ev. broj BTN-351004B

mikrostrukture kroz smanjenje veličine proteinskih agregata i promene u vezivanju u proteinskom matriksu. Kod Gauda izražene promene reoloških osobina nastaju u intervalu pH vrednosti 4,8-5,2.

Sirevi koji nakon izrade imaju nisku pH vrednost, nisu u mogućnosti da formiraju šupljike, pa se u njihovoj izradi koriste starteri koji ne stvaraju gas. Ukoliko kod ovakvih sireva ipak dođe do stvaranja gasova, pojavljuju se nepravilne šupljike i naprsline u sirnom testu, kao posledica njegove neelastičnosti, i koje nije sposobno da ostvari elastičnu deformaciju usled nakupljanja gasova. Takođe i proteinski agregati se razlikuju kod sireva različite kiselosti. Kod švajcarskih sireva (npr. ementalški sir), ili holandskih (npr. Gauda), kod kojih je pH sirnog testa visok i visok sadržaj kalcijuma, proteinski agregati se odlikuju globularnom formom, koji imaju oblik originalnih submicela kazeina u mleku, prosečnog dijametra 15 nm. S druge strane, kod Češira, čije je testo kiselo i ima mali sadržaj kalcijuma, proteinski agregati su manji, u proseku 3-4 nm i manje organizovani, i javljaju se u obliku nakupina, ili lanaca, pri čemu se gubi identitet submicela. Kod Čedra, čiji je pH sirnog testa između švajcarskih sireva i Češira, veličina proteinskih agregata je između proteinskih agregata Gauda i Češira, a dijametar varira od 4 do 10 nm. Zbog toga, ementalški sir ima gumastu i elastičnu konzistenciju koja je neophodna za formiranje velikih šupljika kojima se ovaj sir odlikuje. Za Čedar je tipična zatvorena struktura, a Češir ima mrvičastu strukturu, sklonu lomljenju. Sve ove razlike, kako je već istaknuto, posledica su različite kiselosti i sadržaja kalcijuma u sirnom testu kod ovih sireva (Lawrence i sar., 1984, 1993, Lucey, 1990, Puđa i Obradović, 1994).

Mineralne materije su značajan regulator reoloških karakteristika sira. Kao što je ranije istaknuto, koncentracija Ca je od posebnog značaja za reološke karakteristike i puferski kapacitet sira. Sirevi sa većim sadržajem Ca imaju izražena elastična svojstva, veću čvrstinu i žilavost sirnog testa i veći puferski kapacitet (Lawrence i Gilles, 1982, Lawrence i sar., 1984, 1987, Luyten i sar., 1991, Prentice i sar., 1993). Kalcijum iz mleka jednim delom prelazi u gruš i surutku u zavisnosti od tehnološkog procesa izrade sireva, a povećanjem kiselosti dolazi do disocijacije koloidnog kalcijuma, koji prelazi u surutku.

Ukoliko je proces obrade gruša kratak, bez obzira na to što je postignuta optimalna vrednost pH surutke, sirnog zrna

odnosno sira, zadržaće se veća količina Ca. I pri ovim uslovima Ca će preći u rastvorljivi oblik, ali kako je zadržavanje sirnog zrna u surutki suviše kratko, Ca²⁺ neće biti u stanju da napuste sirno zrno do momenta odlivanja surutke. Sa odlivanjem surutke praktično prestaje dalja razmena materije, a time se i hemijski sastav sira u daljem toku proizvodnje relativno malo menja.

Promena u sadržaju Ca i njegova raspodela između sirnog zrna i surutke, zavisi od pH vrednosti surutke pre odlivanja, i od pH vrednosti sirnog zrna, i ima velikog uticaja na reološke karakteristike sira. Pri pH 4,6, celokupna količina koloidnog Ca je disosovana i nalazi se u vodenoj fazi sira. Takođe, sadržaj VBMS i koncentracija Ca su faktori koji određuju puferski kapacitet sira. Već je ranije istaknuto da sirevi sa izraženim puferskim kapacitetom pokazuju sporije sniženje pH vrednosti u fazi izrade. Prema tome, sadržaj Ca u siru zavisi od vrednosti pH surutke pri odlivanju. Viša vrednost pH surutke u momentu odlivanja doprinosi i većem sadržaju Ca u siru, što će se odraziti na povećanje njegovih elastičnih svojstava. Tipičan primer za to je ementalški sir, kod kojeg je koncentracija Ca/g proteina najveća, što mu omogućava da obrazuje velike i pravilne šupljike (Lawrence i sar., 1984, 1987).

MATERIJAL I METODI

Polutvrđi sir je proizveden modifikovanim tehnološkim postupkom u *Laboratoriji za tehnologiju mleka na Poljoprivrednom fakultetu u Beogradu* od standardizovanog mleka (3,25% mlečne masti), koje je termički tretirano pri temperaturnom režimu 87°/10 min, koji omogućava obrazovanje koagregata proteina mleka

Za koagulaciju mleka korišćeno je sirilo *Chymogen S (CHR. Hansen, Denmark)*, kod kojeg je odnos himozina i pepsina 90:10, deklarisanе jačine 540 CHU/g. U proizvodnji sira upotrebljena je DVS koncentrovana kultura *CH-N-11 (CHR. Hansen, Denmark)*.

Ogledni sirevi su u fazi zrenja zaštićeni plastificiranim premazom sa fungicidnim svojstvima *HA-LA PLAST (CHR. Hansen, Denmark)*, a nakon perioda od 15 dana zrenja sirevi su vakuumirani.

Na oglednom siru su urađene sledeće analize:

- sadržaj mineralnih materija standardnom metodom žarenja na 550°C (Sl. List SFRJ, 1983),
- titraciona kiselost metodom po Thörner-u (Carić i sar., 2000),

- pH vrednost pH-metrom sa kombinovanom elektrodom *Sentron 1001*,
- sadržaj Ca i Mg (nakon proizvodnje i nakon 2 meseca) metodom atomske apsorpcione spektrofotometrije pomoću *Spectr AA-10, Varian*.

Ispitivani parametri su praćeni u toku 4 meseca zrenja i to po sledećoj dinamici: nakon proizvodnje, 15, 30, 60 i 120-og dana nakon proizvodnje, osim kod sadržaja Ca i Mg.

Osnovne karakteristike serija dobijenih podataka za ispitivana obeležja prikazane su preko srednjih vrednosti (\bar{x}), a dat je i interval variranja (min. i max.). Odstupanje pojedinačnih podataka u serijama od aritmetičke sredine, kao i jačina njihove grupisanosti oko srednje vrednosti, prikazana je preko mera varijacija-standardne devijacije (Sd) i koeficijenta varijacije (Cv) (Stanković i sar., 1989).

REZULTATI I DISKUSIJA

Dinamika titracione kiselosti i aktivne kiselosti (pH)

U okviru ovih istraživanja praćena je dinamika titracione kiselosti i pH vrednosti tokom zrenja polutvrđih sireva izrađenih na bazi koagregata proteina mleka. Rezultati ovih istraživanja prikazani su u tabeli 1.

Iz dobijenih podataka vidi se da je titraciona kiselost prvog dana nakon izrade iznosila u proseku 112,70°T i kretala se u intervalu 94,00-133,33°T. Prosečan pH bio je 5,55 i varirao je u granicama 5,35-5,66.

Iz tabele 1 se vidi da se nakon 15 dana zrenja kiselost oglednog sira povećala. Titraciona kiselost je u proseku iznosila 190,06°T i bila je za 77,36°T veća u odnosu na prvi dan zrenja. pH vrednost sira je takođe bila niža i u proseku je iznosila 5,15, odnosno bila je niža za 0,40 pH jedinica u odnosu na prvi dan zrenja. Ovako veliko povećanje titracione kiselosti je verovatno posledica veće količine zaostale laktoze u siru zbog većeg sadržaja vode, koji je prvog dana zrenja iznosio u proseku 54,07%, što je više u odnosu na polutvrde sireve nakon izrade, koji se proizvode na tradicionalan način. I pored ispiranja i sušenja sirnog zrna pri znatno višoj temperaturi u poređenju sa sirevima holandskog tipa, kod kojih se primenjuje niža temperatura sušenja sirnog zrna, kako navodi Scott (1986), kod edamskog sira 36-37°C i kod Gauda 36-38°C, nije mogao da se posti-

Tabela 1. DINAMIKA TITRACIONE KISELOSTI I pH TOKOM ZRENJA SIRA
Table 1. TITRABLE ACIDITY AND pH DYNAMICS DURING RIPENING

| Izračunati pokazatelji/ Calculated parameters | Ispitivani pokazatelji/Investigated parameters | | | | |
|--|--|--------|--------|---------|---------|
| | Titraciona kiselost/Titrable acidity (°T) | | | | |
| | Period zrenja (dani)/Ripening period (days) | | | | |
| | 1 | 15 | 30 | 60 | 120 |
| min. | 94.00 | 176.58 | 186.80 | 202.97 | 204.03 |
| max. | 133.33 | 204.95 | 209.29 | 234.14 | 253.11 |
| x (n=6) | 112.70 | 190.06 | 198.42 | 215.55 | 229.50 |
| Sd | 13.4962 | 9.7365 | 7.8574 | 10.5229 | 15.5957 |
| Cv (%) | 11.98 | 5.12 | 3.96 | 4.88 | 6.80 |
| Izračunati pokazatelji/ Calculated parameters | pH | | | | |
| | Period zrenja (dani)/ Ripening period (days) | | | | |
| | 1 | 15 | 30 | 60 | 120 |
| | 1 | 15 | 30 | 60 | 120 |
| min. | 5.35 | 5.01 | 5.06 | 5.05 | 4.93 |
| max. | 5.66 | 5.25 | 5.36 | 5.15 | 5.23 |
| x (n=6) | 5.55 | 5.15 | 5.18 | 5.09 | 5.08 |
| Sd | 0.1097 | 0.0792 | 0.1136 | 0.0452 | 0.1053 |
| Cv (%) | 1.97 | 1.54 | 2.19 | 0.89 | 2.07 |

gne veći sadržaj suve materije u sirnom testu. Ovo je svakako posledica uticaja primenjenog režima termičke obrade mleka i obrazovanja koagregata, što je uticalo da se dobije finija mikrostruktura sirnog zrna, koja usporava izdvajanje surutke.

Nakon 30 dana zrenja uočava se dalji porast titracione kiselosti, ali je on znatno manji. U poređenju sa 15-im danom zrenja, titraciona kiselost se povećala za samo 8,36°T i u proseku je iznosila 198,42°T. Međutim, pH vrednost je praktično ostala ista, čak je bila za 0,03 pH jedinice veća, što govori o tome da je pri ovim vrednostima pH i puferski kapacitet sira bio znatno veći, što je u saglasnosti sa literaturnim podacima (van Hooydonk i sar., 1986, Walstra, 1990).

Nakon 60 dana zrenja uočava se dalji porast titracione kiselosti, koji je u odnosu na 30-i dan veći nego između 15-og i 30-og dana. Nakon 60 dana zrenja titraciona kiselost je bila prilično visoka. U proseku je iznosila 215,55°T i bila je za 17,13°T veća u odnosu na 30-ti dan zrenja. Takođe se uočava i malo sniženje pH, za 0.09 jedinica, koji je u proseku iznosio 5,09. Nakon 120 dana, odnosno 4 meseca zrenja, titraciona kiselost je dostigla svoju maksimalnu vrednost i u proseku je iznosila 229,50°T, a pH je praktično ostao na istom nivou, kao i nakon 2 meseca zrenja i prosečno je iznosio 5,08.

Povećanje titracione kiselosti se javlja kao posledica nagomilavanja kiselih supstanci sa puferskim svojstvima, koje se verovatno nalaze u veoma slabo

disosovanom stanju u odnosu na bazne komponente, koje su više disosovane.

Iz dobijenih podataka se može zaključiti da su sirevi nakon 4 meseca zrenja imali nižu pH vrednost u poređenju sa sirevima holandskog tipa, koji se izrađuju na tradicionalan način, što se odrazilo i na njihovu teksturu, koja nije imala izraženu plastičnost, kao što je to slučaj kod Gaude, već je bila na prelazu između plastične strukture i strukture koju ima Čedar, što je prikazano na slici 1.

To potvrđuju i podaci koje daje Scott (1986) za Gaudu, kod koje je pH vrednost tokom zrenja imala trend blagog rasta. Nakon presovanja, pH je imao prosečnu vrednost 5,15, i kretao se u intervalu 5,10-5,20. Nakon soljenja prosečan pH je bio 5,20, i varirao je u granicama 5,15-5,25. Vrednost pH nakon 2 nedelje zrenja bila je u proseku 5,25, a nakon 8 nedelja 5,40. Prema Joosten-u (1988), pH Gaude se povećavao tokom zrenja od 5,15, koliko je imao sir nakon soljenja, do 5,4-5,5, nakon 6 meseci zrenja. Muir i sar. (1995) navode da je prosečna pH vrednost za zrelu Gaudu 5,44, a za edamski sir 5,26.

Na osnovu ovih rezultata može se zaključiti da je pH vrednost oglednog sira nakon proizvodnje bila veća u poređenju sa holandskim sirevima (npr. Gauda) i švajcarskim (npr. ementalški sir), kako je prikazano na slici 2.

Dinamika mineralnih materija

Na reološke karakteristike sira, pored ostalih faktora, utiče i sadržaj mineralnih materija, a prvenstveno koncentracija Ca.

U tabeli 2 prikazana je dinamika mineralnih materija tokom perioda zrenja oglednog sira.

Sadržaj mineralnih materija u siru prvog dana zrenja iznosio, 3,71%, sa granicama variranja 3,08-4,07%. Nakon 15 dana zrenja sadržaj mineralnih materija se povećava srazmerno povećanju suve materije za 0,58% i prosečno je imao vrednost 4,29%. U periodu između 30. i 120-tog dana zrenja, sadržaj mineralnih materija se malo menjao i 30, 60 i 120-tog dana iznosio je prosečno 4,34%, 4,26% i 4,15%. Ovakvo malo smanjenje može se objasniti malim izdvajanjem tečne faze unutar ambalaže (folije), u kojoj je sir zrio.

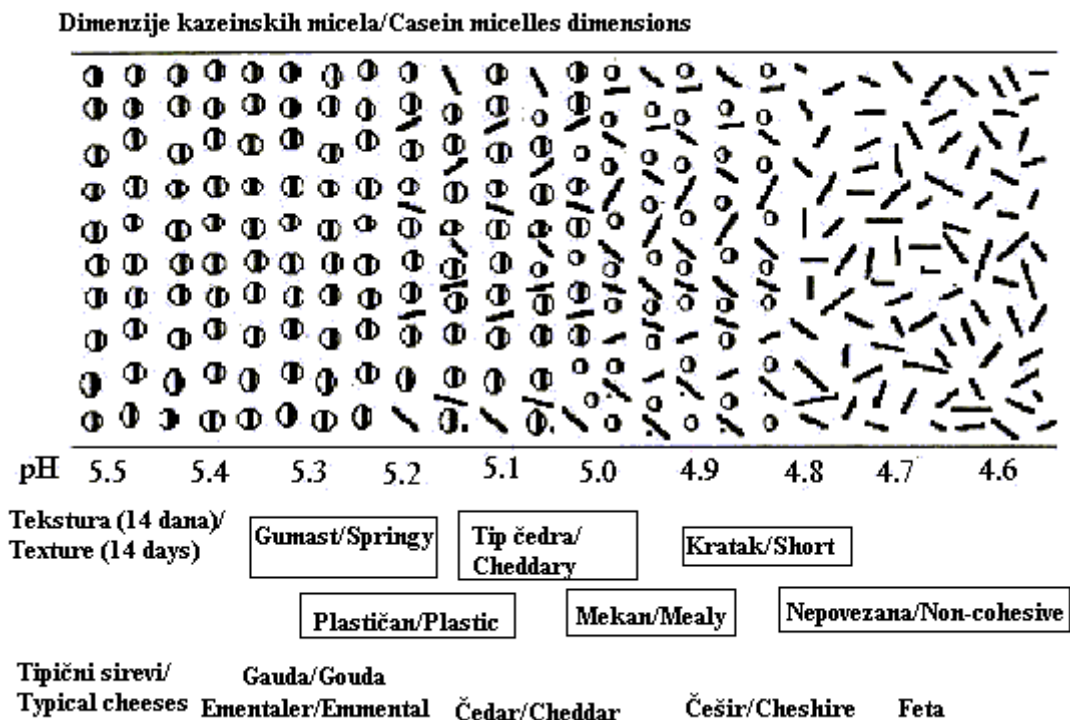
Iz podataka u tabeli 2. vidi se da je sadržaj mineralnih materija u suvoj materiji sira bio dosta ujednačen tokom zrenja, i varirao je u vrlo uskom intervalu od 7,58-8,07%.

U tabeli 3 prikazan je sadržaj Ca i Mg u siru nakon proizvodnje i nakon 2 meseca zrenja u kojoj se vidi da je nakon proizvodnje sadržaj kalcijuma u siru iznosio 507,33 mg%, sa granicama variranja od 424-569 mg%. Sadržaj Mg u proseku je iznosio 12 mg%, a interval variranja je 10-14 mg%. Nakon 2 meseca zrenja sadržaj Ca se povećao srazmerno povećanju SM i u proseku je iznosio 568,20 mg%, sa varijacijama 508-620 mg%, a sadržaj Mg iznosio je prosečno 12,80 mg%, sa granicama variranja 10-16 mg%.

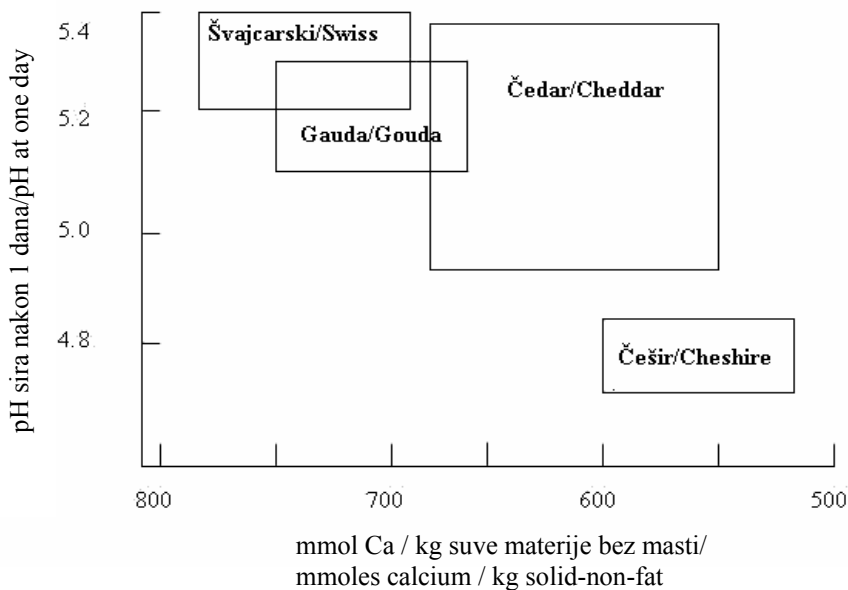
Podaci dobijeni za ogledne sireve razlikuju se od podataka drugih autora, koji se odnose na sadržaj Ca u polutvrđim sirevima (Lucey, 1990, Renner, 1986, Souci i sar., 1986), a što je dato u tabeli 4.

Iz tabele 4 se vidi da je sadržaj Ca/g proteina (kazeina) kod edamskog sira u proseku iznosio 29,4 mg/g, a za Gaudu 32,2 mg/g proteina (Lucey, 1990). Sadržaj Ca u oglednim sirevima izražen je u odnosu na sadržaj ukupnih proteina sira, s obzirom da su serum proteini sastavni deo proteinskog matriksa. Sadržaj Ca kod oglednih sireva u proseku je iznosio 24,12 mg/g proteina, ili 26,80 mg/g kazeina (sadržaj kazeina je izračunat teoretski, s obzirom na činjenicu da čini 90% ukupnih azotnih materija sira).

Manji sadržaj Ca/g proteina u oglednim sirevima može se objasniti modifikacijom tehnološkog postupka izrade ovih



Slika 1. UTICAJ pH NA TEKSTURU RAZLIČITIH VRSTA SIREVA (LAWRENCE I SAR., 1993)
 Figure1. THE EFFECT OF pH ON TEXTURE OF DIFFERENT CHEESES (LAWRENCE ET AL., 1993)



Slika 2. SADRŽAJ CA I pH VREDNOST KOD RAZLIČITIH SIREVA NAKON PROIZVODNJE (LAWRENCE I SAR., 1993)
 Figure 2. CA CONTENT AND pH VALUE OF DIFFERENT CHEESES AFTER PRODUCTION (LAWRENCE ET AL., 1993)

sireva, koja se ogleda između ostalog, i u niskoj vrednosti pH pri koagulaciji mleka. Međutim, manji sadržaj Ca u ogleđnim sirevima sigurno nije glavni razlog manje elastičnosti sirnog testa. Učešće serum proteina u proteinskom matriksu je sigurno jedan od glavnih razloga drugačije teksture sireva, koja se po svojim reološkim karakteristikama značajno razlikuju od istih sireva izrađenih na tradicionalan način.

Zbog učešća serum proteina u ukupnim proteinima, prihvatljivo je da se sadržaj Ca u siru izražava u odnosu na sadržaj ukupnih proteina, a ne na sadržaj kazeina, jer je realnost da se proteinski matriks sireva proizvedenih na bazi koagregata razlikuje od sireva izrađenih na tradicionalan način.

Tabela 2. DINAMIKA MINERALNIH MATERIJA TOKOM ZRENJA SIRA
Table 2. MINERAL MATTER DYNAMICS DURING CHEESE RIPENING

| Izračunati pokazatelji/ Calculated parameters | Ispitivani pokazatelji / Investigated parameters | | | | |
|--|--|--------|--------|--------|--------|
| | Mineralne materije / Mineral matter (%) | | | | |
| | Period zrenja (dani)/ Ripening period (days) | | | | |
| | 1 | 15 | 30 | 60 | 120 |
| min. | 3.08 | 3.93 | 4.12 | 4.01 | 3.76 |
| max. | 4.07 | 4.59 | 4.56 | 4.46 | 4.53 |
| x (n=6) | 3.71 | 4.29 | 4.34 | 4.26 | 4.15 |
| Sd | 0.3476 | 0.2608 | 0.1462 | 0.1720 | 0.3220 |
| Cv (%) | 9.38 | 6.08 | 3.37 | 4.04 | 7.76 |
| Izračunati pokazatelji/ Calculated parameters | Mineralne materije u SM / Mineral matter in TS (%) | | | | |
| | Period zrenja (dani) / Ripening period (days) | | | | |
| | 1 | 15 | 30 | 60 | 120 |
| | min. | 6.58 | 7.14 | 7.66 | 7.24 |
| max. | 8.84 | 8.68 | 8.29 | 8.14 | 8.37 |
| x (n=6) | 8.07 | 8.04 | 7.89 | 7.78 | 7.58 |
| Sd | 0.7823 | 0.5852 | 0.2185 | 0.3319 | 0.7434 |
| Cv (%) | 9.69 | 7.28 | 2.77 | 4.26 | 9.81 |

Tabela 3. SADRŽAJ Ca I Mg U SIRU NAKON PROIZVODNJE I NAKON 60 DANA ZRENJA
Table 3. Ca AND Mg CONTENT IN CHEESE AFTER PRODUCTION AND AFTER 60 DAYS OF RIPENING

| Izračunati pokazatelji / Calculated parameters | Ispitivani pokazatelji/ Investigated parameters | | | | | |
|--|---|----------|---|--|----------|----------|
| | Ca (mg%) | | Ca (mg/g proteina)/ Ca (mg/g proteins) | Ca (mg/g kazeina)/ Ca (mg/g casein) | Mg (mg%) | |
| | Period zrenja (dani) / Ripening period (days) | | | | | |
| | 1 (n=4) | 60 (n=6) | 60 (n=6) | 60 (n=6) | 1 (n=4) | 60 (n=6) |
| min. | 424.00 | 508.00 | 21.54 | 23.94 | 10.00 | 10.00 |
| max. | 569.00 | 620.00 | 26.06 | 28.96 | 14.00 | 16.00 |
| x | 507.33 | 568.20 | 24.12 | 26.80 | 12.00 | 12.80 |
| Sd | 61.1464 | 42.0352 | 1.6249 | 1.8054 | 1.6330 | 2.0396 |
| Cv (%) | 12.05 | 7.40 | 6.74 | 6.74 | 13.61 | 15.93 |

Tabela 4. SADRŽAJ Ca, Mg I P U RAZLIČITIM VRSTAMA SIREVA
Table 4. Ca, Mg AND P CONTENT IN DIFFERENT CHEESES

| Ispitivani pokazatelji/ Investigated parameters | Vrsta sira / Cheese variety | | | | | |
|---|--|--------------------------------------|---|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| | Beli sir u salamuri/ White cheese in brine ⁴ | Kamamber/ Camembert | Edamski/ Edammer | Gauda/ Gouda | Čedar/ Cheddar | Ementalski/ Emmentaler |
| M u SM / FTS (%) ^{1,3,4} | 48 | 45 ¹ /45 ³ | 48 ¹ /40 ³ /45 ³ | 48 ¹ /45 ³ | 50 ^{1,3} | 45 ^{1,3} |
| Proteini/Proteins (%) ^{1,2,4} | 21.7 | 20.1 ¹ /22.0 ² | 21.8 ¹ /25.5 ² | 21.8 ¹ /25.4 ² | 25.4 ¹ /25.4 ² | 27.4 ¹ /27.9 ² |
| Ca (%) ^{1,2,4} | 0.73 | 0.40 ^{1,2} | 0.70 ¹ /0.75 ² | 0.70 ¹ /0.82 ² | 0.80 ^{1,2} | 1.20 ¹ /0.92 ² |
| Ca (mg%) ³ (min.-max.) | – | 382 (285-463) | 750 (620-880) 631 (544-745) | 738 (684-792) | 810 (741-984) | 1100 (874-1320) |
| Ca/protein (mg/g) ^{2,4} | 33.6 | 18.2 ² | 29.4 ² | 32.2 ² | 31.5 ² | 33.1 ² |
| P (%) ^{2,4} | 0.40 | 0.40 ² | 0.45 ² | 0.44 ² | 0.50 ² | 0.56 ² |
| P/protein (mg/g) ^{2,4} | 18.43 | 18.2 ² | 17.6 ² | 17.3 ² | 19.7 ² | 20.1 ² |
| Mg (mg%) ³ (min.-max.) | – | – | 29.5 (25.8-38.8) – | 25.2 – | 37.00 (25-55) | 51.70 – |
| Ca:P ^{2,4} | 1.8 | 1.0 ² | 1.7 ² | 1.9 ² | 1.6 ² | 1.7 ² |

M u SM – mast u suvoj materiji / FTS – fat in total solids; ¹Renner (1986); ²Lucey (1990); ³Souci i sar. (1986); ⁴Dozet i sar. (1978)

ZAKLJUČAK

Na osnovu rezultata dobijenih praćenjem dinamike kiselosti tokom zrenja polutvrdih sireva izrađenih na bazi koagregata proteina mleka, može se zaključiti da je pH vrednost sira nakon proizvodnje bila veća, dok je nakon perioda zrenja od 4 meseca bila niža u poređenju sa sirevima holandskog tipa, koji se izrađuju na tradicionalan način, što se odrazilo i na teksturu oglednog sira, koji nije imao izraženu plastičnost, kao npr. Gauda.

Mineralne materije u velikoj meri utiču na reološke karakteristike sira, a sadržaj Ca je od posebnog značaja za reološke karakteristike i puferski kapacitet sira. Kod oglednih sireva je ustanovljen manji sadržaj Ca/g proteina, što se objašnjava modifikovanom tehnologijom izrade ovih sireva, pre svega niskom pH vrednošću pri koagulaciji mleka. Međutim, manji sadržaj Ca u oglednim sirevima nije jedini razlog manje elastičnosti sirnog testa. Treba istaći činjenicu da su inkorporirani serum proteini u obliku koagregata proteina mleka u proteinskom matriksu jedan od glavnih razloga drugačije teksture oglednih sireva, koja se značajno razlikuje od istih sireva izrađenih na tradicionalan način.

LITERATURA

- Carić, M., Milanović, S. i Vucelja, D.: Standardne metode analiza mleka i mlečnih proizvoda, Prometej, Novi Sad, (2000).
- Dozet, N., Stanišić, M. i Bijeljac, S.: Komparativna ispitivanja novih tehnoloških postupaka u proizvodnji bijelih salamurnih sireva. Mljekarstvo, 28 (1978) 78-86.
- Fox, P.F. and Cogan, T.M.: Production and metabolism of lactate during cheese manufacture and ripening. 2nd Cheese symposium. Ed. by Cogan, T.M., Moorepark, 1990, Proceedings, 63-70.
- Fox, P.F. and Cogan, T.M.: Cheese: scientific highlights of the 20th century. 6th Cheese symposium. Ed. by Cogan, T.M., McSweeney, P.L.H. and Guinee, T.P., Moorepark, 2000, Proceedings, 83-121.
- Fox, P.F., Law, J., McSweeney, P.L.H. and Wallace, J.: Biochemistry of cheese ripening in Cheese: Chemistry, physics and microbiology. Volume 1. General aspects. Second edition. Chapter 10, 389-438. Ed. by Fox, P.F., Chapman & Hall, London and New York, (1993).
- Joosten, H.M.L.J.: Conditions allowing the formation of biogenic amines in cheese. 3. Factors influencing the amounts formed. Neth. Milk Dairy J. 41 (1988) 329-357.
- Jordan, K.N. and Cogan, T.M.: Cheese as a growth medium for bacteria. 3rd Cheese symposium. Ed. by Cogan, T.M. Moorepark, 1992, Proceedings, 100-107.
- Lawrence, R.C. and Gilles, J.: Factors that determine the pH of young Cheddar cheese. New Zealand J. Dairy Sci. Techn. 17 (1982) 1-14.
- Lawrence, R.C., Creamer, L.K. and Gilles, J.: Texture development during cheese ripening. J. Dairy Sci. 70 (1987) 1748-1760.
- Lawrence, R.C., Gilles, J. and Creamer, L.K.: Cheddar cheese and related dry-salted cheese varieties in Cheese: chemistry, physics and microbiology. Volume 1, Chapter 1, 1-38. Second edition. Ed. by Fox, P.F., Chapman & Hall, London, (1993).
- Lawrence, R.C., Heap, H.A. and Gilles, J.: A controlled approach to cheese technology. J. Dairy Sci. 67 (1984) 1632-1645.
- Lucey, J.: Physico-chemical aspects of Cheddar cheese. 2nd Cheese symposium. Ed. by Cogan, T.M., Moorepark, 1990, Proceedings, 45-53.
- Luyten, H., van Vliet, T. and Walstra, P.: Characterization of consistency of Gouda cheese: fracture properties. Neth. Milk Dairy J. 45 (1991) 55-80.
- McSweeney, P.L.H. and Fox, P. F.: Indices of cheddar cheese ripening. 5th Cheese symposium. Ed. by: Cogan, T.M., Fox, P.F. and Ross, R.P. Moorepark, 1997, Proceedings, 73-89.
- Muir, D.D., Hunter, E.A., Banks, J.M. and Horne, D.S.: Sensory properties of hard cheese: identification of key attributes. Int. Dairy J. 5 (1995) 157-177.
- Olson, N.F., Gunasekaran, S. and Bogenrief, D.D.: Chemical and physical properties of cheese and their interactions. Neth. Milk Dairy J. 50 (1996) 279-294.
- Pravilnik o metodama uzimanja uzoraka i metodama hemijskih i fizičkih analiza mleka i proizvoda od mleka: Službeni list SFRJ (1983) 32.
- Prentice, J.H., Langley, K.R. and Marshall, R.J.: Cheese rheology in cheese: physical, chemical and biological aspects in Cheese: Chemistry, physics and microbiology. Volume 1. General aspects. Second edition. Chapter 8, 303-340. Ed. by Fox, P.F., Chapman & Hall, London and New York, (1993).
- Puđa, P. i Obradović, D.: Uzajamna povezanost tehnoloških i mikrobioloških faktora u proizvodnji sireva. III međunarodni simpozijum "Savremeni trendovi u mljarstvu". Ur. Krnić, M. i Čurić, M., Kopaonik, 1994, Zbornik radova, 57-60.
- Renner, E.: Nutritional aspects of cheese. XXII International Dairy Congress "Milk the vital force", Hague, 1986, Proceedings, 179-186.
- Scott, R.: Cheesemaking practice. Elsevier Applied Science Publishers Ltd, London and New York, Second edition, (1986).
- Souci S.W., Fachmann, W. and Kraut, H.: Die Zusammensetzung der Lebensmittel Nährwerttabellen, 3 edition. Wiss. Verlagsges. Stuttgart, (1986).
- Stanković, J., Ralević, N. i Ljubanović-Ralević, I.: Statistika sa primenom u poljoprivredi. Savremena administracija, Beograd, (1989).
- Van Hooydonk, A.C.M., Hagedoorn, H.G. and Boerrigter, I. J.: The effect of various cations on the renneting of milk. Neth. Milk Dairy J. 40 (1986) 369-390.
- Walstra, P.: On the stability of casein micelles. J. Dairy Sci. 73 (1990) 1965-1979.

SUMMARY

TITRABLE ACIDITY AND MINERAL MATTER DYNAMICS DURING RIPENING OF SEMI-HARD CHEESE BASED ON MILK PROTEIN COAGGREGATES

Jovanović, S., Mačej, O., Barać, M., Vučić, T.

Institute for Food Technology and Biochemistry, Faculty of Agriculture, Belgrade

Rheological characteristics of cheese influence sensory properties, especially consistency of cheese. Elastic properties are based on protein matrix and mineral complex in cheese. Viscous properties are based on water, partly milk fat and proteins which pass into soluble form. The curd elasticity, which depends on mineral matter content, is a significant factor for hole formation in cheese that is characteristic for some cheese varieties, such as Emental, Gouda, Trapist etc. During cheese production, calcium content is in correlation with pH value of cheese, which influences rheological properties of cheese (elastic and viscous properties).

Chemical composition, especially water, protein and calcium content, as well as pH value, have great influence on rheological properties of cheese. The initial acidity of cheese influences biochemical changes during cheese ripening. This is why acidity is used as parameter of technological production process and attained ripening grade. Complex changes which lead to desirable sensory and rheological cheese characteristics occur during cheese ripening.

Considering great influence on rheological properties of cheese, titrable acidity dynamics and mineral matter content, during ripening of cheese based on milk protein coaggregates, were investigated in this research.

pH value of experimental cheese in researched period was 5,55-5,08, and titrable acidity was 112,70-229,50°T, respectively. Comparing to literature data, it could be concluded that pH value of experimental cheese had reduction trend during ripening. After 4 months of ripening, pH value was lower, comparing to Dutch type cheeses made traditionally. Low pH value influenced on changed texture of experimental cheese, which did not have significant plasticity.

Calcium content after production was 24,12 mg/g of proteins, and after 2 months of ripening 26,80 mg/g of proteins, respectively. Lower content of Ca/g of proteins in experimental cheeses, comparing to cheeses made traditionally, is consequence of modified production of these cheeses, low pH value at milk coagulation, above all.

Comparing to semi-hard cheeses made traditionally, experimental cheeses are differ by their sensory and rheological characteristics.

Key words: coaggregates • semi-hard cheese • titrable acidity • mineral matter • calcium • rheological characteristics