

Vzťah obsahu NaCl k aktivite vody v syroch

LUBOMÍR VALÍK - FRIDRICH GÖRNER

Súhrn. V práci sa zistil štatisticky významný lineárny vzťah medzi a_v -hodnotami u nás vyrábaných syrov a obsahom NaCl v nich. Tento vzťah sa ďalej výstižnejšie definoval polynomickými rovnicami druhého stupňa, ktoré vo vyšetrovanom súbore syrov rôzneho typu s najväčšou pravdepodobnosťou zahŕňujú aj príspevok zrením vzniknutých nízko-molekulových látok zvyšujúcich osmotický tlak vo vodnej fáze syra a znižujúcich výslednú a_v -hodnotu syrov.

Výroba syrov sa môže charakterizovať ako dehydratačný proces mlieka, počas ktorého sa 6 - 12 násobne skoncentrujú jeho zložky: kazeín, tuk a koloidne viazané soli. Asi 90 % vody z mlieka a v nej rozpustené úmerné množstvo laktózy, srvátkové bielkoviny a minerálne látky prechádzajú do srvátky. Kazeín a voda radikálne menia svoje vzájomné pomery, vlastnosti a väzby. Napokon v syroch, ako ich hlavné zložky tvoria vnútorné prostredie a ovplyvňujú v nich spolu s technologicky nutným prídavkom soli (NaCl) priebeh mikrobiálnych, enzýmových a fyzikálno-chemických dejov. Tieto spolupôsobia pri tvorbe arómy, chutnosti a celkovej kvality, ako aj akosti výsledných syrov. Vzájomné interakcie prítomnej vody, jednotlivých zložiek a štiepných produktov kazeínu, minerálnych látok syra a pridanej soli sú charakterizované parametrom aktivita vody (a_v). Táto ovplyvňuje rast a metabolizmus v technologickom procese výroby syrov používaných mikroorganizmov, čiže ich zrenie.

Ing. Lubomír Valík, CSc., Prof. Ing. Dr. Fridrich Görner, DrSc., Katedra mlieka, tukov a hygieny požívatín, Chemickotechnologická fakulta STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava.

Na aktivitu vody majú významný vplyv nízkomolekulové kryštaloidy, v našom prípade pridaný NaCl. Jeho vplyv v syroch sledovali Marcos a kol. [1] a Marcos a Esteban [2], pričom zistili, že u čerstvých nezrelých syrov s vysokým obsahom vody (60 % a viac) sa môže ich aktivita vody vypočítať z jednoduchého vzťahu:

$$a_v = 1 - 0,033 m$$

pričom m je molárna koncentrácia NaCl v syre.

Tento jednoduchý vzťah je však použiteľný len pre čerstvé syry, ktoré nezrejú a teda ich a_v -hodnotu neovplyvňujú zložky vznikajúce počas zrenia syrov. Definovanie a_v -hodnoty zrených syrov na základe ich chemického zloženia, vyžadovalo dôkladnejšiu chemickú analýzu [3], ktorej vykonávanie je pre prax veľmi náročné.

Cieľom tejto práce bolo stanoviť a_v -hodnoty u nás vyrábajúcich zrených syrov a presnejšie definovať vzťah medzi ich a_v -hodnotou a obsahom NaCl.

Materiál a metódy

Syry

Vyšetrované syry boli získané z mliekárenských závodov alebo zakúpené v obchodnej sieti. Na analýzu sa použili časti vzoriek z ich hmoty, upravené na formu vhodnú pre analýzu.

Stanovenie aktivity vody syrov

Aktivita vody syrov sa stanovila metódou Landrocka a Proctora [4], založenou na meraní zmien hmotností návažiek vzorky, ktoré sú umiestnené nad roztokmi s definovanými a_v -hodnotami. a_v -hodnota vzorky syra sa vypočíta z regresných koeficientov lineárnej závislosti stanovených úbytkov, resp. prírastkov hmotnosti od aktivity vody referenčných roztokov [5].

Stanovenie obsahu vody a sušiny

Obsah vody sa stanovil vázkovo vysušením vzorky syra pri teplote $102 \pm 2^\circ\text{C}$ do konštantnej hmotnosti podľa ČSN 57 0107. Sušina sa vypočítala.

Stanovenie obsahu NaCl

Obsah NaCl sa stanovil ako chloridy titráciou vodného výluhu syra roztokom AgNO_3 ($c_{\text{AgNO}_3} = 0,1 \text{ mol.dm}^3$) na chroman draselný ako indikátor (ČSN 57 0107).

Matematicko-štatistické hodnotenie

Matematicko-štatistické hodnotenie závislostí medzi a_v -hodnotou syra a obsahom vody, a_v -hodnotou a obsahom NaCl sa previedlo pomocou programu Statgraphics (verzia 2.6.). Niektoré výsledky boli vyhodnotené aj manuálne podľa príslušných vzťahov [6].

Výsledky a diskusia

Priemerné hodnoty a_v syrov rozdelených do obvyklých skupín sú zhrnuté v tab.1. V nej je vidieť, že aktivita vody vyšetrovaných tuzemských syrov bola v rámci intervalu $a_v = 0,939 \pm 0,009$ až $0,988 \pm 0,004$. V porovnaní s a_v -hodnotami syrov, ktoré stanovili Rüegg a Blanc [7] a Marcos a kol. [1], boli hodnoty a_v u nás vyrábaných tvrdých a polotvrdých syrov prakticky zhodné s ich nálezmi. Tento poznatok však neplatil pre syry roquefortského typu (u nás Niva), u ktorých Marcos a kol. [1] stanovili hodnoty a_v ešte nižšie, priemerné $a_v = 0,91$.

Priemerné obsahy NaCl prislúchajúce jednotlivým typom syrov (tab.1.) boli u tvrdých $0,95 \pm 0,31$ až $1,22 \pm 0,40 \%$, u polotvrdých $2,30 \pm 0,37$ až $3,55 \pm 0,50$, u parených $1,45 \pm 0,21$ až $2,72 \pm 0,38$, u tavených $1,82 \pm 0,54$ u roquefortského typu (Niva) $4,68 \pm 0,46 \%$ NaCl.

Spracovaním nameraných výsledkov aktivity vody a obsahov NaCl skúmaných syrov metódou lineárnej regresie [6]; (program Statgraphics, verzia 2.6.) sa dokázalo, že a_v -hodnota syrov bola dominantne určená koncentráciou NaCl vyjadrenou na hmotnosť syra alebo na obsah vody v syre (tab.2.). U vyšetrovaného súboru 10 skupín a 79 vzoriek syrov sa medzi aktivitou vody a obsahom NaCl v syre zistila negatívna korelácia s korelačným koeficientom $r = -0,815$ ($P < 0,0001$). Vzťah medzi a_v -hodnotami syrov a obsahom NaCl definovala rovnica $a_v = 0,997 - 0,009 \cdot x(\text{NaCl})$, v ktorej $x(\text{NaCl})$ je koncentrácia soli v syre vyjadrená v hmotnostných %. Pri rovnakej hladine pravdepodobnosti sa stanovila štatisticky významná korelácia aj medzi a_v -hodnotami syrov

Tabuľka 1. Priemerné a_v -hodnoty syrov.
Table 1. Average a_v -values of cheeses.

DRUH SYRA ¹	a_v -hodnota ²	Obsah NaCl ³ [g.100g ⁻¹ syra]	n
Primátor	0,973 ± 0,009	0,95 ± 0,31	31
Moravský bochník	0,985 ± 0,005	1,22 ± 0,57	9
Eidamská tehla	0,971 ± 0,009	2,33 ± 0,40	11
Údená eidamská tehla	0,978 ± 0,008	2,30 ± 0,37	7
Údený salámový syr	0,967 ± 0,009	3,55 ± 0,50	7
Parené syry I. (Polianka, Poľovník, Váh)	0,988 ± 0,004	1,45 ± 0,21	8
Parené syry II. (Oštiepok, Šunka)	0,962 ± 0,002	2,72 ± 0,38	4
Parené syry III. (Zlato)	0,978 ± 0,010	2,48 ± 0,41	7
Niva	0,939 ± 0,009	4,68 ± 0,46	11
Tavené syry	0,970 ± 0,007	1,82 ± 0,54	17

1 - Type of cheese, 2 - a_v -value, 3 - NaCl content [g.100 g⁻¹ of cheese].

Tabuľka 2. Základné údaje charakterizujúce lineárne závislosti
medzi aktivitou vody syrov a obsahom NaCl v nich.

Table 2. Basic data characterizing linear dependence of cheese
water activity upon NaCl content in cheeses.

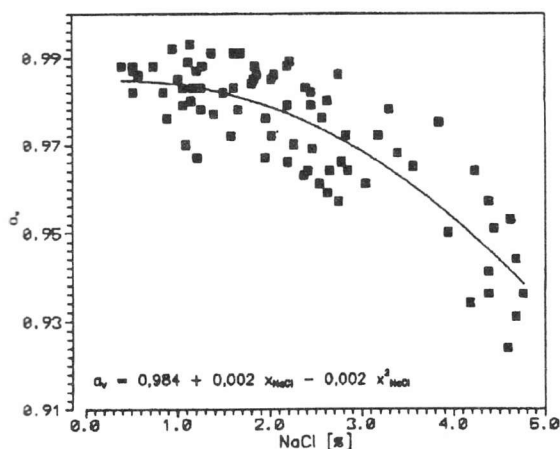
Závislosť ¹	Rovnica ²	Korelačný koeficient ³	Štandardná odchýlka ⁴	Pravd. omylu ⁵	Počet meraní ⁶
$a_v = f(\text{NaCl})$	$y = 0,997 - 0,011 x$	-0,815	$9,30 \cdot 10^{-3}$	$P < 0,0001$	79
$a_v = f(\text{NaCl}/V)$	$y = 1,001 - 0,006 x$	-0,839	$8,66 \cdot 10^{-3}$	$P < 0,0001$	79
$a_v = f(\text{NaCl vo V})$	$y = 1,002 - 0,006 x$	-0,842	$8,74 \cdot 10^{-3}$	$P < 0,0001$	79

Pozn. $a_v = f(\text{NaCl})$ - závislosť aktivity vody (y) od obsahu NaCl (x) v syre.

1 - Dependence, 2 - Equation, 3 - Correlation coefficient, Standard deviation, 5 - Probability of errors, 6 - Number of measurements, 7 - $a_v = f(\text{NaCl})$ - dependence of water activity (y) upon NaCl content (x) in cheese.

a obsahom NaCl vzťahnutého k obsahu vody (NaCl/V), resp. pomerom obsahu NaCl ku súčtu obsahu NaCl a obsahu vody ($\text{NaCl vo } V$), (tab.2.). Štatistické parametre týchto závislostí boli podobné s parametrami závislosti aktivity vody od obsahu NaCl vo vodnej fáze syra, ktoré v súbore 34 vyšetrených syrov stanovili Marcos a kol. [1], ($r = -0,808$; $P < 0,001$).

Podľa vyššie uvedených závislostí by sa mohlo zdať, že medzi obsahom NaCl a aktivitou vody skúmaných syrov je lineárna závislosť. Grafické znázornenie vzťahov medzi obsahom NaCl (na hmotnosť syra, na obsah vody v syre alebo na roztok soli vo vode syra) a a_v -hodnotami vyšetovaných syrov však ukazuje na závislosť nelineárnu (obr.1.).



Obr. 1. a_v -hodnoty syrov v závislosti od obsahu NaCl v nich.

Fig. 1. a_v -values of cheeses in dependence upon NaCl in them.

Túto nelineárnu závislosť, ako aj ostatné závislosti z tab.2. vystihujú polynomicke rovnice druhého stupňa:

$$a_v = 0,984 + 0,002 x_{(\text{NaCl})} - 0,002 x_{(\text{NaCl})}^2,$$

$$a_v = 0,985 + 0,001 x_{(\text{NaCl}/V)} - 6 \cdot 10^{-4} x_{(\text{NaCl}/V)}^2,$$

$$a_v = 0,984 + 0,002 x_{(\text{NaCl vo } V)} - 8 \cdot 10^{-4} x_{(\text{NaCl vo } V)}^2.$$

U týchto nelineárnych závislostí sa vypočítali o niečo menšie štandardné odchýlky merania, ktoré sa pohybovali tesne okolo hodnoty

0,008 a_v . Zaoblenie čiary týchto závislostí je spôsobené pravdepodobne polohou bodov reprezentujúcich jednotlivé druhy syrov, ktoré sa odlišujú hĺbkou a rozsahom zrenia. Na začiatku závislosti sú znázornené syry s vysokodohrievanou syrovinou a s nízkym obsahom NaCl (tvrdé syry Moravský bochník, Primátor), potom nasledujú syry s nízkodohrievanou syrovinou (polotvrde syry Eidamská tehla), ďalej parené syry a na koniec syry roquefortského typu (Niva). Zakrivenie čiar v ich spodnej časti je spôsobené rozdielmi medzi stupňom zrenia parených syrov a syrov Niva, ktoré sa oproti pareným syrom vyznačujú značnou hĺbkou a rozsahom zrenia [8], a tým i obsahom nízkomolekulárnych dusíkatých látok, ktoré účinnejšie ako proteíny a vysokomolekulárne peptidy znižujú aktivitu vody (zvyšujú osmotický tlak).

V práci definované vzťahy medzi a_v -hodnotami syrov a obsahmi NaCl sa môžu využiť na rýchle a relatívne presné stanovenie aktivity vody syrov pomocou jedného parametra - obsahu NaCl. V praxi je možné tým získať lepšiu predstavu o potenciálnej akosti výrobku tvoreného mikrobiálnymi kultúrami, ktorých činnosť je výrazne ovplyvňovaná a_v -hodnotou [9, 10].

Literatúra

1. MARCOS, A. - ALCALÁ, M. - LEÓN, F. - FERNÁNDEZ-SAGUERO, J. - ESTEBAN, M. A.: Water activity and chemical composition of cheese. J. Dairy Sci., 64, 1981, č. 4, s. 622.
2. MARCOS, A. - ESTEBAN, M. A.: Nomograph for predicting water activity of soft cheese. J. Dairy Sci., 65, 1981, s. 1795. ESTEBAN, M. A. - MARCOS, A. - ALCALÁ, M. - GÓMEZ, R.: Calculation of water activity in surface mould-ripened soft cheese from their chemical composition. Food Chem., 40, 1991, s. 147.
3. LANDROCK, A. H. - PROCTOR, B. E.: Measuring humidity equilibria. Mod. Packag., 24, 1951, s. 123.
4. BEM, Z. - LEISTNER, L.: Bestimmung der Wasseraktivität von Fleisch und Fleischwaren mit der Methode von Landrock und Proctor. Fleischwirtsch., 50, 1970, s. 1412.
5. BAKYTOVÁ, A.: Základy štatistiky. ALFA, Bratislava, 1977, s. 350.
6. RÜEGG, M. - BLANC, B.: Beziehungen zwischen Wasseraktivität, Wasser-Sorptionsvermögen und Zusammensetzung von Käse, Milchwissensch., 32, 1977, č. 4, s. 193.
7. PALO, V.: Chémia a technológia mlieka. Bratislava, ChTF SVŠT 1983, s. 217.
8. VALÍK, L. - PAŽITNÁ, G. - GÖRNER, F.: Vplyv aktivity vody na rast a produkciu kyselín *Streptococcus thermophilus*. Bulletin PV, 31, 1992, č. 4, s. 257.
9. ZEMANOVIČ, J. - VALÍK, L. - GÖRNER, F.: Vplyv aktivity vody na rast a tvorbu proteínáz *Brevibacterium linens*. Bulletin PV, 31, 1992, č. 4, s. 249.

Do redakcie došlo 12.1.1994.

Relation between NaCl content and water activity in cheese

Summary

In this work, statistically significant linear dependance between a_v values and NaCl content in cheese of inland production has been found. This relation has been further defined more truthfully by means of polynomial equations of second order covering with high degree of probability in examined set of various kinds of cheese an ageing of formed low molecular substances contributing to an increase in osmotic pressure in aqueous phase of cheese and decreasing a resultant a_v values of cheese.