

Vzťah aktivity vody k zreniu syrov

LUBOMÍR VALÍK - FRIDRICH GÖRNER

Súhrn. Medzi priebehom zrenia syrov ementálskeho typu Primátor a roquefortského typu Niva a ich a_v -hodnotou sa zistili významné trendy, ktoré sú v práci charakterizované hodnotami smerníc závislosti medzi a_v -hodnotou syry a obsahom štiepných produktov kazeínu. Tieto závislosti poukázali na zníženie aktivity vody syrov predovšetkým vplyvom zvyšujúceho sa obsahu N-aminozlúčenín, t.j. obsahom nízkomolekulových látok vzniknutých počas zrenia.

V predchádzajúcej práci [1] bol vyslovený názor, že vedľa obsahu soli (NaCl) vo vodnej fáze zrených syrov majú na ich a_v -hodnotu vplyv aj štiepne produkty kazeínu. Tento názor bol experimentálne doložený výsledkami výpočtu vzťahov medzi a_v -hodnotami skúmaných syrov a obsahom NaCl v ich hmote, ako aj v ich vodnej fáze. Výsledky poukázali na nelineárnosť vzťahu medzi a_v -hodnotami a obsahom NaCl v skúmaných syroch.

Pri zrení syrov s vyššou sušinou vznikajú pôsobením proteolytických enzýmov kyselinotvorných baktérií a syridla štiepne produkty kazeínu: albumíny, peptóny, peptidy, voľné aminokyseliny, prípadne iné vo vode rozpustné nízkomolekulové dusíkaté látky [2], ktoré taktiež znižujú a_v -hodnotu zrených syrov. Štiepne produkty kazeínu sú sumárne charakterizované obsahom dusíka rozpustných bielkovín ($N_{rozp.}$) a obsahom dusíka aminozlúčenín ($N_{amino.}$).

Obsah štiepných produktov kazeínu v zrelom syre je však determinovaný aj pôvodným obsahom mikroorganizmami využiteľnej vody v mla-

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

dom syre. Tento, a tým aj pôvodná a_v -hodnota sú určované technologickým procesom výroby zrených syrov, t.j. zrážaním mlieka syridlom, dohrievaním a dosušaním rozdrobenej syreniny, jej kysnutím pôsobením baktérií mliečneho kysnutia, lisovaním a solením mladých syrov [3, 4]. Rüegg a Blanc [5] pozorovali pri znížení a_v -hodnoty mladého syra na $a_v = 0,983$ zníženie rýchlosti hydrolýzy kazeínu na jednu pätinu oproti jej rýchlosti zistenej za optimálnych podmienok. Pri hodnote $a_v = 0,963$ klesla rýchlosť hydrolýzy kazeínu až na jednu dvadsatinu pôvodnej.

Materiál a metódy

Syry

Vyšetrované syry boli získané a spracované rovnako ako v predošlej práci. Rovnako sa stanovila a_v -hodnota syrov, obsah vody a obsah NaCl [1].

Stanovenie celkového obsahu dusíka

Celkový obsah dusíka sa stanovil podľa Kjeldahlovej metódy (ČSN 57 0107). Ako prepočítací faktor pre bielkoviny syra sa použil faktor 6,38.

Stanovenie dusíka rozpustných bielkovín

Obsah dusíka rozpustných bielkovín sa stanovil vo vodnom extrakte syra Kjeldahlovou metódou [6].

Stanovenie dusíka aminozlúčenín

Obsah dusíka aminozlúčenín sa stanovil formolovou titráciou vo vodnom extrakte syra po odstránení rozpustných bielkovín [6].

Matematicko-štatistické hodnotenie

Matematicko-štatistické hodnotenie závislostí medzi a_v -hodnotou syra a obsahom dusíka rozpustných bielkovín ($N_{\text{rozp.}}$), medzi a_v -hodnotou syra a obsahom dusíka aminozlúčenín ($N_{\text{amino.}}$), medzi a_v -hodnotou syra a obsahom vody, medzi a_v -hodnotou a obsahom NaCl a medzi a_v -hodnotou syra a hodnotami parametrov kombinovaných z parametrov už uvedených sa previedlo pomocou programu Statgraphics (ver-

zia 2.6.). Výsledky boli vyhodnotené aj manuálne podľa príslušných vzťahov [7].

Výsledky a diskusia

Tvrdé syry ementálskeho typu (PRIMÁTOR)

Zo závislostí zhrnutých v tab.1. a ich matematicko - štatistického zhodnotenia je vidno, že sa potvrdili vzťahy (a a b) medzi obsahom NaCl v hmote syrov a obsahom NaCl prepočítaným na obsah vody v syroch na strane jednej a ich a_v -hodnotami na strane druhej, ako to bolo

Tabuľka 1. Základné štatistické údaje charakterizujúce lineárne závislosti medzi aktivitou vody syrov PRIMÁTOR a niektorými ich akostnými znakmi.

Table 1. Basic statistical data characterizing linear dependence of water activity of PRIMATOR cheeses upon some their qualitative features.

Závislosť ¹		Rovnica ²	Korelačný koeficient ³	Štandardná odchýlka ⁴	Počet meraní ⁵	Pravd. omylu ⁶
a	$a_v = f(\text{NaCl})^a$	$y = 0,985 - 0,010 x$	- 0,425	0,007	30	P = 0,02
b	$a_v = f(\text{NaCl}/V)^b$	$y = 0,986 - 0,004 x$	- 0,468	0,007	30	P = 0,01
c	$a_v = f(V)^c$	$y = 0,887 + 0,002 x$	+ 0,494	0,006	29	P < 0,01
d	$a_v = f(V/\text{suš})^d$	$y = 0,919 + 0,088 x$	+ 0,443	0,008	30	P = 0,01
e	$a_v = f(V/\text{bielk})^e$	$y = 0,919 + 0,036 x$	+ 0,527	0,007	30	P < 0,01
f	$a_v = f(N_{\text{rozp}})^f$	$y = 0,979 - 0,006 x$	- 0,292	0,008	13	P = 0,33
g	$a_v = f(N_{\text{amino}})^g$	$y = 0,983 - 0,035 x$	- 0,351	0,008	13	P = 0,24

Vysvetlivky: a - obsah NaCl [%], b - podiel obsahu NaCl k obsahu vody, c - obsah vody v syre [%], d - podiel obsahu vody k sušine syra, e - podiel obsahu vody k obsahu bielkovín v syre, f - obsah dusíka rozpustných zlúčenín [%], g - obsah dusíka aminozlúčenín [%].

1 - Dependence, 2 - Equation, 3 - Correlation coefficient, 4 - Standard deviation, 5 - Number of measurements, 6 - Probability of errors, a - NaCl content [%], b - NaCl content share in dependence upon water content, c - water content in cheese [%], d - water content share in dependence upon dry matters in cheese, e - water content share in dependence upon protein content in cheese, f - nitrogen content of soluble compounds [%], g - nitrogen content of amino compounds [%].

konštatované v predchádzajúcej práci [1]. Príslušné korelačné koeficienty, $r = -0,425$ a $r = -0,468$, boli však zafažené väčšou pravdepodobnosťou omylu, $P = 0,02$ a $P = 0,01$. Toto zistenie sa môže u týchto meraní vysvetliť zúžením intervalu a_v -hodnôt, $a_v = 0,985$ a $0,986 \pm 0,007$, získaných analýzou jedného druhu tvrdých syrov, oproti viacerým druhom v predchádzajúcej práci ($a_v = 0,973 \pm 0,009$). Táto skutočnosť potvrdzuje názor, že u tvrdých syrov vplyv NaCl na ich a_v -hodnotu ustupuje vplyvu iných faktorov.

Ďalej je zo vzťahov v tab.1. vidno, že medzi obsahom vody v tvrdých syroch počítaným na ich hmotnosť, na ich sušinu a na ich obsah celkového dusíka prepočítaného na bielkovinu (vzťahy c, d a e) a ich a_v -hodnotami bola pozitívna korelácia. Najvyšší, štatisticky významný korelačný koeficient, $r = +0,527$, bol zistený pri vzťahu medzi obsahom vody v syroch a ich obsahom celkového dusíka prepočítaného na bielkovinu. Tento korelačný koeficient bol ale pravdepodobne negatívne ovplyvnený skutočnosťou, že na bielkovinu boli prepočítané aj obsahy dusíka rozpustných bielkovín a dusíka aminozlúčenín (vzťahy f a g). Tieto hodnoty boli silne ovplyvnené veľkým rozptylom hodnôt $N_{\text{rozp.}}$ a $N_{\text{amino.}}$ u jednotlivých z 13 vzoriek syrov v dôsledku odlišného stupňa ich zrelosti.

Zo vzťahov v tab.1. tiež vyplýva, že medzi a_v -hodnotami 13 vzoriek syrov a ich obsahom dusíka rozpustných bielkovín a dusíkom aminozlúčenín (vzťahy f a g) boli málo tesné korelácie, charakterizované nízkymi, štatisticky nesignifikantnými korelačnými koeficientami $r = -0,292$ a $r = -0,351$. Ako už bolo vyššie uvedené, tento nesúlad mohol byť ale spôsobený veľkým rozptylom hodnôt v dôsledku odlišných stupňov zrelosti analyzovaných vzoriek syrov. Napriek tomu, aj v súlade s výsledkami Rüegga a Blanca [8] potvrdzujú vzájomné negatívne korelácie medzi a_v -hodnotami a obsahom rozpustného dusíka, respektíve obsahom dusíka aminozlúčenín. Tieto vzťahy definujú trendy medzi týmito parametrami úmernými k obsahu štiepných produktov s vyššou, resp. nízkou relatívnou molekulovou hmotnosťou. Smernica druhej závislosti (g) 0,035 je viacnásobne väčšia ako 0,006 pre štiepne produkty s vyššou relatívnou molekulovou hmotnosťou (f), čo sa zhoduje so skutočnosťou, že na zníženie aktivity vody syrov majú vedľa obsahu NaCl významný vplyv aj nízkomolekulové látky vzniknuté zrením.

Polotvrdé syry roquefortského typu (NIVA)

Z parametrov získaných závislostí medzi aktivitou vody a obsahom NaCl v syroch Niva (tab.2.) je vidieť, že soľ v danej (zúženej) oblasti svojho obsahu (4,5 až 5,3 %) neovplyvňovala aktivitu vody syrov Niva štatisticky významne. Na rozdiel od tohto je z predošlej práce [1] zrejmé, že obsah NaCl vo vzťahu k ostatným druhom syrov významne určoval ich a_v -hodnotu. Tieto výsledky nie sú vo vzájomnom nesúlade, pretože smernice porovnávaných závislostí sa zhodujú. V určitom nesúlade sú len štatistické údaje týchto závislostí, ktoré boli negatívne ovplyvnené najpravdepodobnejšie malým intervalom hodnôt premenných. Významnejšie ako u syrov Primátor k a_v -hodnote syrov Niva prispieval obsah vody, ktorý túto soľou a štiepnymi produktami hydrolyzy bielko-

Tabuľka 2. Základné údaje charakterizujúce lineárne závislosti medzi aktivitou vody syrov NIVA a niektorými ich akostnými znakmi.

Table 2. Basic data characterizing linear dependence of water activity of NIVA cheeses upon some their qualitative features.

Závislosť ¹		Rovnica ²	Korelačný koeficient ³	Štandardná odchýlka ⁴	Počet meraní ⁵	Pravd. omylu ⁶
a	$a_v = f(\text{NaCl})^a$	$y = 0,952 - 0,003 x$	- 0,209	0,007	10	P = 0,56
b	$a_v = f(\text{NaCl}/V)^b$	$y = 0,972 - 0,003 x$	- 0,568	0,006	10	P = 0,09
c	$a_v = f(V)^c$	$y = 0,852 + 0,002 x$	+ 0,745	0,005	10	P = 0,01
d	$a_v = f(V/\text{suš})^d$	$y = 0,878 + 0,001 x$	+ 0,787	0,004	9	P = 0,01
e	$a_v = f(V/\text{bielk})^e$	$y = 0,915 + 0,010 x$	+ 0,305	0,008	1	P = 0,36
f	$a_v = f(N_{\text{rozp}})^f$	$y = 0,961 - 0,017 x$	- 0,605	0,007	10	P = 0,06
g	$a_v = f(N_{\text{amino}})^g$	$y = 0,953 - 0,052 x$	- 0,482	0,008	10	P = 0,13

Vysvetlivky: a - obsah NaCl [%], b - podiel obsahu NaCl k obsahu vody; c - obsah vody v syre [%], d - podiel obsahu vody k sušine syra, e - podiel obsahu vody k obsahu bielkovín v syre, f - obsah dusíka rozpustných zlúčenín [%], g - obsah dusíka aminozlúčenín [%].

1 - Dependence, 2 - Equation, 3 - Correlation coefficient, 4 - Standard deviation, 5 - Number of measurements, 6 - Probability of errors, a - NaCl content [%], b - NaCl content share in dependence upon water content, c - water content in cheese [%], d - water content share in dependence upon dry matters in cheese, e - water content share in dependence upon protein content in cheese, f - nitrogen content of soluble compounds [%], g - nitrogen content of amino compounds [%].

vín zníženú a_v -hodnotu zvyšoval, ($r = 0,745$, resp. $r = 0,787$; $P = 0,01$ - závislosti c a d). Toto je možné vysvetliť rozdielmi v technológii výroby [9], dôsledkom čoho formy vody v týchto syroch sú nielen kvantitatívne, ale aj kvalitatívne odlišné.

O značnom príspevku nízko- a vyššie molekulových dusíkatých zlúčenín k zníženiu a_v -hodnoty syrov Niva svedčia závislosti f a g (tab.2.). Oproti syrom Primátor, štatisticky významnejšie aktivitu vody syrov Niva ovplyvňovali vyššie molekulové dusíkaté zlúčeniny (peptidy s rôznou veľkosťou), ktorých obsah je kvantitatívne vyjadrený obsahom N-rozpustných zlúčenín. Táto skutočnosť je v súlade so značným rozsahom zrenia ("zrenie do šírky") charakteristickým pre syry Niva [9]. Väčšia hodnota smernice závislosti medzi a_v -hodnotou a obsahom N-aminozlúčenín aj u syrov Niva podobne ako u syrov Primátor dokázala, že nízkomolekulové N-zlúčeniny (charakterizujúce "zrenie do hĺbky") účinnejšie znižujú a_v -hodnotu ako štiepne produkty s vyššou relatívnou molekulovou hmotnosťou. K podobnému záveru prišli aj Fernández-Salguero a kol. [10], ktorí na prvé miesto, čo sa týka vplyvu na a_v -hodnotu syrov s plesňou v ceste, priradili nízko molekulové zložky a obsah vody. Dominantnú úlohu v tomto smere mali rozpustné soli a produkty uvoľnené hydrolýzou kazeínu.

Literatúra

1. VALÍK, L. - GÖRNER, F.: Vztah obsahu NaCl k aktivite vody v syroch. Bulletin PV, 33, 1994, č.1-2, s. 69.
2. 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.
3. SWITKA, J. - MEDYKOWSKA, K.: Wpływ aktywności wodnej na jakość i trwałość produktów mleczarskich. Przegląd mleczarski, 32, 1983, s. 15.
4. FOX, P. F.: Significance of salt in cheese ripening. Dairy Ind. Intern., 52, 1987, s. 19.
5. RÜEGG, M. - BLANC, B.: Influence of water activity on the manufacture and aging of cheese. In: Rockland, L.B., Stewart, G. F. (eds.): Water activity: Influences on food quality. Academic Press, New York, 1981, s. 129.
6. PALO, V.: Chémia a technológia mlieka. Bratislava, CHTF SVŠT 1983, s. 217.
7. BAKYTOVÁ, A.: Základy štatistiky. ALFA, Bratislava, 1977, s. 350.
8. RÜEGG, M. - BLANC, B.: Beziehungen zwischen Wasseraktivität, Wasser-Sorptionsvermögen und Zusammensetzung von Käse. Milchwissensch., 32, 1977, č. 4, s. 193.
9. PIJANOWSKI, E.: Základy chémie a technológie mliekárstva. Príroda, Bratislava, 1978, s. 632.
10. FERNÁNDEZ-SALGUERO, J. - ALCALÁ, M. - MARCOS, A. - ESTEBAN, M. A.: Measurement and calculation of water activity in Blue cheese. J. Dairy Res., 53, 1986, s. 639.

Do redakcie došlo 12.1.1994.

Relation between water activity and ageing of cheese

Summary

Significant relation between the course of ageing of emmental-type cheese PRIMÁTOR and roquefort-type cheese NIVA and their a_v values (2), which are in this work characterized by tangents values reflecting the dependancies between a_v values for cheeses and content of products formed as a consequence of splitting of casein.

These dependancies have shown a decrease in water activity of cheeses mainly due to an increasing content of N-amino compounds, that is because of the content of low-molecular substances formed during such ageing.