

Sūrių geografinę kilmę įrodančių žymenų parinkimas ir nustatymas

Daiva Leskauskaitė, Ernesta Malinauskytė

Kauno technologijos universitetas, Radvilėnų pl. 19, LT-50254 Kaunas; daiva.leskauskaite@ktu.lt

Ina Jasutienė

KTU Maisto institutas, Taikos pr. 92, LT-51180 Kaunas; ina.jasutiene@lmai.lt

Šio darbo tikslas buvo nustatyti ir pagrįsti geografinės kilmės įtaką Ementaliao tipo sūrių fizikinėms cheminėms charakteristikoms. Lyginant skirtinguose Europos regionuose pagamintų Ementaliao tipo sūrių fizikines chemines charakteristikas, nustatyta, kad sūriai tarpusavyje skiriasi mineralinių medžiagų (Na ir Mn) kiekiu, organinių rūgščių (L-pieno rūgšties, D-pieno rūgšties, glutamo rūgšties) kiekiu ir pieno rūgšties izomerų santykiu. Nustatyta, kad IR ir fluorescencinės spektroskopinės analizės metodai gali būti taikomi Lietuvoje pagamintiems Ementaliao tipo sūriams atskirti nuo to paties tipo sūrių iš kitų geografinių regionų. Geriau sūriai atskiriami taikant fluorescencinės spektroskopijos metodą ir faktorinę diferencijuojančią analizę.

Raktažodžiai: sūris, geografinė kilmė, mineralinės medžiagos, proteolizė, IR, fluorescencija.

Įvadas

Neseniai atskleisti dioksino ir spongioforminės galvijų encefalopatijos atvejai Europos maisto rinkoje parodė, kokia svarbi gali būti maisto produktų geografinė kilmė vartotojų saugumui užtikrinti. Be to, globalizacijos ir integracijos procesai lėmė maisto produktų, tarp jų ir sūrių, rinkos padidėjimą. Todėl šalims su senomis sūrių gamybos tradicijomis ypač aktualu atskirti savo produktus nuo kitose šalyse gaminamų žemesnės kokybės kopijų. Vienas iš būdų sūrių gamintojams pasiekti šiuos tikslus – registruoti sūrių pavadinimus Europos Komisijos saugomų nuorodų registruose, į kuriuos įtraukiami produktai pagal jų gamybos geografinę vietą bei naudojamų žaliavų kilmę ir gamybos būdą [1]. Tokie produktai žymimi specialiais ES ženklais: Saugoma kilmės vietos nuoroda, Saugoma geografinė nuoroda, Garantuotas tradicinis gaminys. Saugomas nuorodas turintys sūriai iš kitų išsiskiria specifinėmis, ypatingomis savybėmis, kurias įgauna dėl gamybos vietos, būdo arba gamintojų įgūdžių. Šiems produktams ypač svarbu nustatyti jų geografinę kilmę.

Mokslinėje literatūroje galima rasti aprašyta keliolika analizės metodų, taikytų sūrių geografinę kilmę nustatyti. Juos būtų galima suskirstyti į dvi grupes. Pirmoji – tai tradiciniai analizės metodai, tokie kaip dujų chromatografija, riebalų frakcijų kapiliarinė dujų chromatografija, baltymų frakcijų išskirstymas elektroforeze, mineralinių medžiagų kokybinės sudėties analizė ir kt. Luis Javier R. Barron ir kolegų saugomą geografinę nuorodą

turinčių ispaniškų sūrių geografinę kilmę nustatyti taikė lakiųjų junginių chromatografinę analizę [2]. Manca ir kt. [3] nustatė skirtumus tarp trijuose Italijos regionuose pagamintų Pecorino Sardo, Siciliano ir Pugliese sūrių pagal stabilų izotopų santykį ir laisvųjų aminorūgščių santykį. Grappin ir kt. [4] taikydami sūrių mikrobiologinius rodiklius ir juslines savybes sugebėjo atskirti 5 sūrinėse pagamintų 20 Comte sūrių mėginius. Autorių nuomone, tai tiksūs metodai, suteikiantys vertingos informacijos apie sūrių sudėtį bei biochemines jų savybes, jų naudojimas leidžia patikimai atsekti sūrių geografinę kilmę, tačiau tai ilgi, brangūs, specialaus mėginio paruošimo reikalaujantys metodai.

Antrajai grupei galima priskirti greitus, sąlyginai pigius, mėginio neardančius analizės metodus, tokius kaip infraraudonųjų spindulių ir fluorescencinę spektroskopiją. IR spektroskopiją sėkmingai panaudojo graikų mokslininkai Feta sūrių geografinės kilmės įrodymui [5], Šveicarijoje pagaminto Ementaliao tipo sūrio geografinę kilmę buvo nustatyta derinant IR ir fluorescencinę spektroskopijas [6]. Autoriai konstatavo, kad šie analizės metodai gali būti taikomi įvairių sūrių rūšių geografinę kilmę bei gamybos būdą identifikuoti.

Kitų maisto produktų, tokių kaip vynas [7], sultys [8], geografinės kilmės tyrimai parodė, kad geriausi rezultatai pasiekiami derinant kelis analizės metodus ir nustatant keletą produktų fizikinių cheminių rodiklių arba juos derinant su juslinėmis produktų savybėmis.

Mokslinėje literatūroje aptikome nemažai straipsnių, aprašančių įvairius Ementolio tipo sūrių tyrimus [4, 9], tačiau tik keletas jų buvo skirti šių sūrių geografinės kilmės atsekamumui. 2001 m. Šveicarijos mokslininkų atliktoje studijoje palygintos 3 šalies regionuose, Vokietijoje, Suomijoje ir Prancūzijoje pagamintų Ementolio tipo sūrių fizikinės cheminės charakteristikos [10]. Autoriai parinko charakteristikas, galinčias būti geografinės kilmės žymenimis ir suskirstė juos į pirminius, kurie priklauso tik nuo žaliavos, ir antrinius, kurie priklauso nuo sūrių gamybos ypatumų.

Mūsų darbo tikslas buvo nustatyti fizikinius cheminius rodiklius, identifikuojančius Lietuvoje pagamintų Ementolio tipo sūrių geografinę kilmę. Šiam tikslui pasiekti buvo nustatytos ir palygintos tarpusavyje Lietuvoje bei kitose Europos šalyse pagamintų Ementolio tipo sūrių fizikinės cheminės bei spektrinės charakteristikos ir remiantis gautais rezultatais atrinkti rodikliai, galintys būti šių sūrių geografinės kilmės žymenimis.

Tyrimų objektai ir metodai

Šio darbo tyrimo objektai buvo kieti (Ementolio tipo) fermentiniai sūriai, pagaminti Lietuvoje ir užsienio šalyse. Geografinės kilmės įtakai fizikiniams cheminiams rodikliams nustatyti buvo tirti Ementolio tipo sūriai, pagaminti Lietuvoje (18 mėginių – vieno gamintojo, bet skirtingų gamybų) bei sūriai, kurių etiketėse nurodyta kilmės šalis: Lenkija (6 mėginiai), Olandija (2 mėginiai), Prancūzija (4 mėginiai), Suomija (2 mėginiai), Vokietija (2 mėginiai), pirkti iš įvairių prekybos centrų Lietuvoje ir užsienio šalyse. Nokinimo laikas kiekviename regione buvo individualus, tačiau apie jį produkto etiketėje informacijos nebuvo pateikta. Spektroskopijos analizės metodais tirti sūriai iš šių geografinių regionų: Lietuvos (12 mėginių), Lenkijos (10 mėginių), Olandijos (6 mėginiai), Vokietijos (6 mėginiai).

Sūrių fizikinių cheminių savybių nustatymo metodai

Nustatant sūrių drėgmės¹ kiekį, NaCl² kiekį ir azoto kiekį³ taikėme įprastinius tyrimo metodus. pH nustatytas išmatavus sūrio vandeninio ekstrakto, paruošto iš 5 g sūrio ir 5 ml vandens, terpės pH. Lakiųjų riebalų rūgščių kiekį nustatėme distiliacijos metodu [11].

Organinių rūgščių: L-glutamato rūgšties, L+ bei D-pieno rūgščių, kiekių analizei taikėme UV spektroskopijos metodus, naudojant R-Biopharm fermentų NAD ir GIDH, NAD ir D-LDH bei NAD ir L-LDH rinkinius (Roche, Vokietija) [12].

Atomų absorbcijos spektrofotometrijos metodai buvo taikomi makro- ir mikroelementams: Ca, Mg, Mn, Na, nustatyti [13]. Pelenų kiekis nustatytas gravimetriniu metodu [14].

Visos sūrių charakteristikos nustatytos kartojant analizę tris kartus, o straipsnyje pateikiamas jų vidurkis ir standartinis nuokrypis.

Sūrių spektrinių charakteristikų nustatymo metodai

IR spektroskopija

Matuota FTIR spektrometru Spectrum GX (Perkin Elmer, JAV). Spektrai užrašyti 4000–670 cm⁻¹ intervalu, kai skiriamoji geba 1 cm, skenavimo greitis – 0,2 cms⁻¹, skenavimo linijų skaičius – 16, stiprumas – 1. Kiekvienam sūriui buvo užrašyti trys atspindžio spektrai, naudojant horizontalaus pilno atspindžio priedą ATR su ZnSe kristalu, ant kurio paviršiaus dėtas 2×1×0,5 cm dydžio sūrio mėginys, gerai prispaustas mentele.

Fluorescencinė spektroskopija

Fluorescenciniai spektrai užrašyti spektrometru LS-5 Luminescence (Perkin Elmer, JAV). Sūrio mėginys 2×1×0,5 cm prispaustas prie kvarcinės plokštelės ir užrašytas triptofano liekanų (305–400 nm) emisijos spektras, kai sužadavimo bangos ilgis 290 nm, sužadintos spinduliuotės kritimo kampas 54°, plyšio plotis 5 nm [6]. Kiekvienam sūriui buvo užrašyti trys spektrai.

Matematinis IR ir fluorescencinės spektroskopijos rezultatų apdorojimas

Pagrindinių komponentų analizė

Spektrai buvo normalizuoti sumažinant po kiekvienu spektru esantį plotą iki 1. Pagrindinių komponentų analizė (PKA) atlikta su normalizuotais spektrais siekiant nustatyti skirtumus tarp skirtinguose regionuose pagamintų sūrių. Taikant PKA pagrindiniai kintamieji transformuojami į naujas koordinačių ašis arba pagrindinius komponentus, kurie yra statmeni vienas kitam, todėl šiose ašyse atidėtos duomenų grupės nekoreliuoja viena su kita. PKA išreiškia bendruosius svyravimus kelių pagrindinių komponentų duomenų grupėje ir kiekvienas iš eilės gautas pagrindinis komponentas išreiškia mažėjančias nuokrypių vertes. Atlikus infraraudonosios spinduliuotės ir fluorescencinių spektrų PKA, nubraižyti sūrių mėginių panašumo žemėlapiai ir gauti spektrų modeliai. Atitinkamų pagrindinių komponentų spektrų modeliai suteikia informacijos apie charakteringas smailes, kurios labiausiai išsiskiria mėginių panašumo žemėlapyje. Mėginių panašumo žemėlapiai leidžia palyginti

¹ LST EN ISO 5534:2004 *Sūris ir lydytas sūris. Suminio sausųjų medžiagų kiekio nustatymas (pamatinis metodas).*

² LST ISO 5943:2000 *Sūris ir lydyto sūrio produktai. Chlorido kiekio nustatymas. Potenciometrinio titravimo metodas.*

³ LST IDF 20B:1995 *Azoto kiekio nustatymas.*

spektrus tokiu būdu, kad vienas greta kito esantys taškai atstovauja panašius spektrus, o spektrų modeliai atskleidžia absorbcijos diapazoną, kuris paaiškina žemėlapiuose pastebėtus panašumus.

Faktorinė diferencijuojanti analizė (FDA)

Atlikus šią analizę galima nustatyti atskirų sūrių mėginių priklausomybę penkioms iš anksto apibrėžtomis kokybinėms grupėms, kurios kalibravimui bei įteisinimui padalintos į du duomenų komplektus. Du duomenų komplektai gauti išskleidus kiekvienam sūriui užrašytus spektrus – du spektrai buvo priskirti kalibravimo grupei, trečias spektras buvo naudotas įteisinimo grupei sukurti. Šio metodo negalima taikyti tiesiogiai nepertrauktam spektrui, nes tarp bangos ilgio yra labai didelė koreliacija. Iš parinktų kintamųjų FDA metu apskaičiuoti nauji įvestiniai kintamieji, kurie yra kilmės kintamųjų, vadinamų „diferenciniu faktoriu“ tiesinės kombinacijos ir nekoreliuoja tarpusavyje bei leidžia geriausiai atskirti kokybines grupes. Tokiu būdu atskiri sūrių mėginiai gali būti priskirti vienai ar kitai kokybinei grupei. Kiekvienam sūrio mėginiui apskaičiuotas atstumas nuo kintamųjų

grupės svorio centro, nubraižytas panašumo žemėlapis kaip ir PKA atveju.

PKA ir FDA atliktos naudojant Syst 11 kompiuterinę programą (Syst Software, SmbH, Vokietija).

Rezultatai ir jų aptarimas

Įvairios geografinės kilmės sūrių fizikiniai cheminiai rodikliai

Atlikę literatūros analizę, nustatėme kad geografinė kilmė gali turėti įtakos šioms fizikinėms cheminėms Ementalio tipo sūrių savybėms: pH, laktatų, sukcinatų, piruvatų, azoto frakcijų, riebalų, natrio chlorido, lakiųjų riebalų rūgščių, laisvųjų aminorūgščių, lakiųjų junginių, mikro- ir makroelementų kiekiui, stabilių izotopų santykiui. Savo darbe nustatėme Ementalio tipo sūrio, pagaminto skirtingose Europos šalyse, bendruosius rodiklius: pH, drėgmės, baltymų, NaCl kiekį (1 lentelė). Taip pat nustatėme organinių rūgščių: L-pieno rūgšties, D-pieno rūgšties ir L-glutamato rūgšties, lakiųjų riebalų rūgščių kiekį (2 lentelė). Mineralinių medžiagų tyrimuose nustatėme Ca, Mg, Na ir Mn kiekį Ementalio tipo sūriuose (3 lentelė).

1 lentelė. Įvairiose Europos šalyse pagamintų Ementalio tipo sūrių bendrieji rodikliai

Rodiklis	Kilmės šalis					
	Lietuva	Lenkija	Suomija	Prancūzija	Olandija	Vokietija
pH	5,51±0,04	5,87±0,07	5,68±0,02	5,62±0,07	5,70±0,01	5,66±0,01
Drėgmė, g/100 g	38,44±0,39	35,17±0,13	36,73±0,02	35,88±0,33	37,79±0,03	36,09±0,14
NaCl, g/100 g	1,76±0,01	1,18±0,02	0,32±0,03	1,71±0,02	1,73±0,06	0,53±0,09
Suminis azotas, g/100 g	4,233±0,089	4,449±0,176	4,247±0,067	4,361±0,053	4,124±0,047	4,469±0,011
Pelenų kiekis, g/100 g	4,115±0,201	3,792±0,129	2,860±0,028	3,858±0,091	4,241±0,002	3,101±0,024

2 lentelė. Įvairiose Europos šalyse pagamintų Ementalio tipo sūrių organinių rūgščių sudėtis

Rodiklis	Kilmės šalis					
	Lietuva	Lenkija	Suomija	Prancūzija	Olandija	Vokietija
L-pieno rūgšties kiekis, g/100 g	0,615±0,096	0,266±0,009	neaptikta	0,595±0,528	0,399±0,051	1,124±0,023
D-pieno rūgšties kiekis, g/100 g	0,487±0,156	0,014±0,018	neaptikta	0,529±0,716	0,159±0,054	0,262±0,032
Lakiųjų riebalų rūgščių kiekis, ml 0,1 N NaOH/ 100 g sūrio	55,6±6,1	77,8±5,6	123,0±2,8	106,3±1,1	128,0±1,4	56,5±0,354
L-glutamato rūgšties kiekis, g/100 g	0,423±0,106	0,389±0,127	0,519±0,077	0,222±0,103	0,369±0,027	0,372±0,085

3 lentelė. Įvairiose Europos šalyse pagamintų Ementalio tipo sūrių mineralinių medžiagų sudėtis

Rodiklis	Kilmės šalis					
	Lietuva	Lenkija	Suomija	Prancūzija	Olandija	Vokietija
Ca kiekis, g/kg	13,389±0,072	14,582±0,424	13,112±0,075	13,047±0,090	15,700±0,031	15,375±0,224
Mg kiekis, mg/kg	499,37±6,44	448,75±2,05	535,50±4,32	426,90±4,81	520,00±2,83	513,35±1,23
Na kiekis, mg/kg	7452,40±58,26	6906,67±12,50	2054,00±15,65	3457,50±60,10	4701,50±16,26	4114,00±50,91
Mn kiekis, mg/kg	0,58±0,03	0,83±0,05	0,79±0,01	0,97±0,02	0,80±0,01	0,87±0,01

Kaip matome iš 1 lentelės duomenų, Ementalio tipo sūrio pH vertės svyravo ribose 5,51–5,87. Lenkijoje pagamintame Ementalio tipo sūryje nustatyta pH vertė yra didžiausia – 5,87, o lietuviškame sūryje pH yra mažiausia – 5,51. Kitų sūrių pH reikšmės užėmė tarpinę padėtį ir tarpusavyje skyrėsi mažai. Lietuvoje pagamintas sūris išsiskyrė ir palyginti nedideliu suminio azoto kiekiu – 4,23 g/100 g ir didesniu drėgmės kiekiu – 38,44 g/100 g bei pelenų kiekiu – 4,115 g/100 g. Didelis pelenų kiekis (4,241 g/100 g) ir mažas azoto kiekis (4,124 g/100 g) buvo nustatytas olandiškame sūryje. Tuo tarpu pagal NaCl kiekį išsiskyrė Suomijoje ir Vokietijoje pagaminti sūriai, kuriuose atitinkamai buvo 0,32 ir 0,53 g/100 g NaCl. Suomijoje gaminto sūrio etiketėje buvo ženklinama, kad tai produktas su mažu druskos kiekiu. Apie Vokietijoje gamintą sūrį informacijos neturime, tačiau galime daryti išvadą, kad tai taip pat buvo produktas su mažesniu negu įprasta valgomosios druskos kiekiu (0,53 g/100 g), nes Pillonel L. ir kolegos [15], tyrę Ementalio tipo sūrius iš šešių geografinių regionų, nustatė, kad sūriai iš Vokietijos turėjo didžiausią druskos kiekį. Kituose tirtuose sūriuose buvo nustatyta, kad NaCl kiekis svyravo įprastose šio tipo sūriams ribose 1,2–1,7 g/100 g. Suprantama, kad dėl šios priežasties sūriai skyrėsi ir pelenų kiekiu: vokiškame ir suomiškame sūriuose pelenų nustatyta mažiausiai, atitinkamai 3,1 ir 2,86 g/100 g.

Laktatų kiekis sūrių mėginiuose labai svyravo (2 lentelė). Labiausiai laktatų kiekiu vėlgi išsiskyrė Suomijoje gamintas sūris: tiek L-, tiek ir D-pieno rūgštis aptikta nebuvo. Suomijoje gamintas sūris buvo žymimas kaip produktas, turintis mažą laktozės kiekį. Be to, reikia atkreipti dėmesį, kad proteolizės laipsnis bei lakiųjų riebalų rūgščių kiekis suomiškame sūryje yra vienas didžiausių. Tai reiškia, kad šis sūris gali būti labiausiai išnokęs, lyginat su kituose regionuose pagamintais sūriais. Lenkijoje ir Prancūzijoje gamintų Ementalio tipo sūrių nustatytos laktatų (ypač D-laktatų) vertės yra panašios ir

palyginti mažos, o Vokietijoje gamintas sūris turėjo didžiausią L-laktatų kiekį – 1,124 g/100g.

D- ir L-pieno rūgštis sūryje susidaro dėl mikroorganizmų veiklos sūrių gamybos metu. L-pieno rūgštis susidarymą lemia pieno rūgštis streptokokai. Nokinimo metu sūryje ima daugėti D-pieno rūgštis dėl antrinės mikrofloros (dažniausiai pieno rūgštis lazdelių) veiklos, kurios transformuoja L-pieno rūgštis izomerą į D-pieno rūgštis izomerą. Mūsų tyrimų duomenys parodė, kad Lietuvoje ir Prancūzijoje pagamintuose sūriuose pieno rūgštis izomerai sudaro pusiausvyrą, t. y. L-pieno rūgštis kiekis nežymiai didesnis už D-pieno rūgštis izomerų kiekį: 0,62/0,49 g/100 g – lietuviškame sūryje ir 0,59/0,53 g/100 g – prancūziškame sūryje. Tuo tarpu kituose tirtuose sūriuose dominavo L-pieno rūgštis izomeras, kuris 2–10 kartų viršijo D-pieno rūgštis izomero kiekį. Tokių rezultatų priežastimi galėjo būti skirtinga raugų, vartojamų šių sūrių gamyboje, sudėtis bei skirtingos sūrių nokinimo sąlygos, kurios skatino arba slopino antrinės mikrofloros vystymąsi.

Iš 2 lentelėje pateiktų laisvųjų riebalų rūgščių (LRR) tyrimų rezultatų pastebėjome, kad ir Vokietijoje gamintuose sūriuose LRR kiekis yra vienas mažiausių – 56,5 ml 0,1 N NaOH/100 g sūrio, todėl galime įtarti, jog šis sūris buvo realizuotas įpusėjus propioninei fermentacijai. Mažu LRR kiekiu (55,6 ml 0,1 N NaOH/100 g) išsiskyrė ir lietuviškas sūris. Tam galėjo turėti įtakos didelis valgomosios druskos kiekis, žemas pH ar vartota propionrūgščių bakterijų atmaina, jautresnė minėtiems veiksniams. Olandijoje, Suomijoje ir Prancūzijoje pagaminti sūriai pasižymėjo beveik du kartus didesniu LRR kiekiu. Mokslininkai, tyrę geografinę Ementalio tipo sūrių kilmę, nustatė analogiškus lakiųjų riebalų rūgščių kiekių skirtumus tarp vokiško, prancūziško ir suomiško sūrių [16].

L-glutamato rūgštis susidaro amino rūgščių transaminavimo metu. Anot Bachmann ir kt. [17, 18] šios amino rūgštis proteolizės metu susidaro daugiausia. Todėl nustatę glutamatų kiekį galime

spręsti apie proteolizės proceso laipsnį. L-glutamato rūgšties kiekiu labiausiai skyrėsi Prancūzijoje ir Suomijoje gaminti sūriai. Prancūziškame Ementalyje nustatėme 0,222 g/100 g, o suomiškame – 0,519 g/100 g L-glutamatų. Pillonel ir kt. [16] taip pat pateikė panašius Bretanėje (Prancūzija) ir Suomijoje gamintų sūrių proteolizės laipsnio skirtumus.

Iš duomenų apie sūrių mineralinę sudėtį (3 lentelė) matome, kad pagal Ca kiekį sūrius galime suskirstyti į dvi grupes. Pirmojoje grupėje, kuriai būdingas mažesnis Ca kiekis, t. y. 13,04–13,39 g/kg, yra Lietuvoje, Suomijoje ir Prancūzijoje pagaminti sūriai. Antrajai grupei, kuriai būdingas didelis Ca kiekis – 14,58–17,70 g/kg, galima priskirti Lenkijoje, Olandijoje ir Vokietijoje pagamintus sūrius. Analizuojant Mg kiekio sūriuose duomenis, taip pat išsiskyrė prancūziškas sūris, kuriame Mg nustatyta mažiausiai – 426,9 mg/kg. Šiek tiek daugiau Mg buvo lenkiškame ir lietuviškame sūriuose (atitinkamai 463,8 ir 4990 mg/kg). Tuo tarpu olandiškame, vokiškame ir suomiškame sūriuose Mg kiekis buvo nuo 513,35 iki 535,5 mg/kg. Tokius Ca ir Mg skirtumus galėjo lemti pieno sudėtis ir sūrių gamybos technologiniai ypatumai, ypač jų presavimas. Žinoma, kad apie 60 % Ca piene susijungęs su kazeino micelėmis [19], o 70 % piene aptinkamo Mg yra ištirpęs [20]. Taigi šių elementų pasiskirstymas sūrio grūdeliuose ir išrūgose yra skirtingas. Todėl galima būtų prognozuoti, kad drėgnesniuose sūriuose, t. y. lietuviškame, olandiškame ir lenkiškame, turėtų būti sąlyginai didesnis Mg kiekis ir mažesnis Ca kiekis. Mūsų rezultatai tokių tendencijų neparodė, todėl darome išvadą, kad Ca ir Mg kiekis sūriuose priklausė nuo skirtingos pieno, pagaminto skirtinguose Europos regionuose, sudėties.

Na kiekis sūriuose, be abejo, priklauso nuo vartojamos sūdyti druskos kiekio ir sūdymo būdo. Todėl dėsninga, kad suomiškame ir vokiškame sūriuose, kuriuose nustatytas mažiausias NaCl kiekis, buvo mažiausiai Na.

Kitas mineralinis elementas, kurio kiekis priklausė nuo sūrių geografinės kilmės, buvo Mn. Jo kiekis Lietuvoje pagamintame Ementelio tipo sūryje buvo gerokai mažesnis – 0,58 mg/kg lyginant su kituose Europos regionuose pagamintais sūriais, kurie pasižymėjo didesniu Mn kiekiu: 0,79–0,97 mg/kg. Palyginti didelį Mn kiekį įvairiuose fermentiniuose sūriuose yra aprašę keletas mokslininkų. Pillonel ir kiti [15] taip pat nustatė, kad Bretanėje gaminti sūriai išsiskyrė didžiausiu mangano kiekiu. To priežastimi nurodė specifinius pašarų koncentratų. Moreno-Rojas ir kolegijos [21] nustatė didelį Mn kiekį Manchego tipo sūriuose

paaikino galimu druskos, vartotos sūdyti, užterštumu.

Apibendrinami šios eksperimento dalies rezultatus, galime daryti išvadą, kad skirtinguose Europos regionuose pagaminti Ementelio tipo sūriai skyrėsi tarpusavyje mineralinių medžiagų sudėtimi, proteolizės produktais – glutamo rūgšties kiekiu bei mikrofloros veiklos produktais – pieno rūgšties kiekiu ir jos izomerų santykiu. Tačiau pagal šiuos rezultatus daryti išvadą apie šių rodiklių kaip geografinės kilmės žymenų panaudojimą, negalima. Pirmiausia todėl, kad neturime duomenų apie kitose šalyse pagamintų Ementelio tipo sūrių nokinimo trukmę bei laiką, kurį šie produktai po technologinio proceso pabaigos išbuvo prekybos tinkluose. Todėl toliau savo darbe nagrinėjome galimybę panaudoti spektroskopines charakteristikas sūrių geografinę kilmę nustatyti.

Spektrinė geografinės sūrių kilmės analizė ***IR spektroskopija***

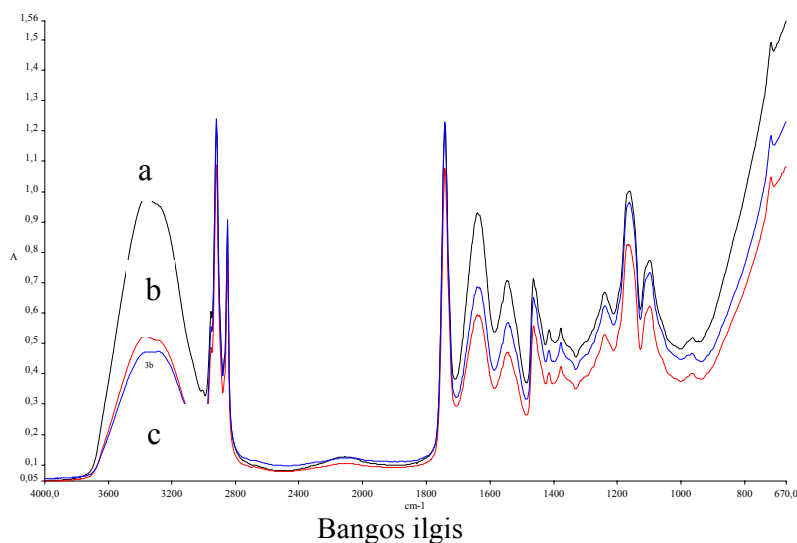
Sūryje kiekvienas cheminis komponentas, kurio koncentracija yra didesnė negu 0,1 %, turi absorbcinį spektrą. IR spindulių absorbcija junginiuose sukelia vibraciją, priklausomai nuo absorbuotos šviesos dažnio pasikeičiant atstumams tarp atomų (valentiniai svyravimai) arba kampams tarp jungčių (deformaciniai svyravimai). Vidutinio ilgio IR spindulių spektroskopijoje spektrai užrašomi 4000–900 cm^{-1} bangos ilgių intervalu. Kadangi skirtingos geografinės kilmės sūrių infraraudonosios spinduliuotės spektrai mažai skiriasi (1 pav.), pagrindinių komponentų analizę (PKA) atlikome su normalizuotais spektrais. Normalizuojant spektrus, jie tarpusavyje sulyginami sumažinant po kiekvienu spektru esantį plotą iki 1. Panašumo žemėlapiai, apibrėžti pagrindiniais komponentais PK1 ir PK2, neparodė skirtumų tarp sūrių, pagamintų skirtinguose geografiniuose regionuose (rezultatai neparodyti).

Toliau tyrėme galimybes taikyti infraraudonosios spinduliuotės spektrų duomenų faktoriinę diferencijuojančią analizę ieškant skirtumų tarp skirtingose šalyse pagamintų sūrių. FDA pritaikėme pirmiesiems dvidešimt PK, kuriuos nustatėme PKA metu.

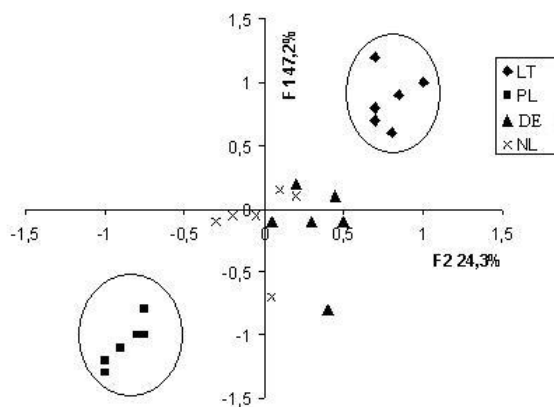
Didžioji dalis spektrinės informacijos gaunama analizuojant 3000–2800 cm^{-1} regioną, kuriame yra užrašyta informacija apie C-H jungties, priklausančios riebalų rūgščių metilo ar metileno grupėms, valentinius svyravimus. Sudarę 3000–2800 cm^{-1} regiono FDA panašumo žemėlapi (2 pav.) pagal diferencinius faktorius F2 ir F1, matome, kad analizuojant šią spektro atkarpą buvo puikiai išskirti Lietuvoje ir Lenkijoje gaminti sūriai. Lietuviško sūrio diferenciniai faktoriai įgijo teigiamas F1 ir F2 reikšmes, o lenkiško sūrio tie patys faktoriai įgijo neigiamas reikšmes. Olandiškojo ir vokiškojo

Ementelio tipo sūrių diferenciniai faktoriai yra įgiję tiek teigiamas, tiek ir neigiamas F1 ir F2 reikšmes, kurios yra išsidėsčiusios arti koordinačių ašių centro ir todėl yra persidengusios. Tai gali būti dėl didesnių

žaliavos sudėties svyravimų šiuose regionuose, lyginant su pieno sudėties kitimais Lietuvoje ir Lenkijoje.



1 pav. Ementelio tipo sūrių, pagamintų Lietuvoje (a), Lenkijoje (b) ir Vokietijoje (c), vidutinio ilgio IR absorbcijos spektrai



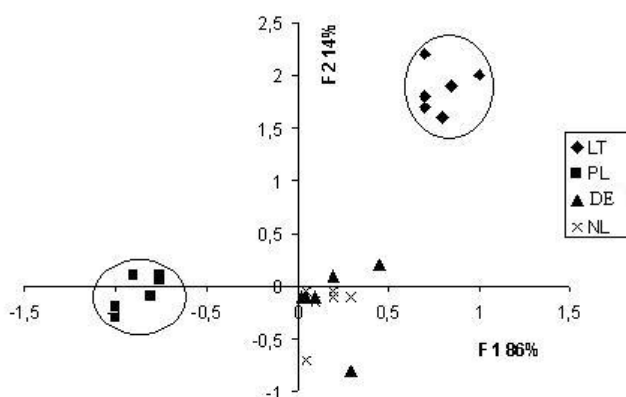
2 pav. FDA panašumo žemėlapis, sudarytas pagal diferencinius faktorius F1 ir F2, skirtingų regionų Ementelio tipo sūriams užrašytų IR spinduliuotės spektrų regione $3000\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$

$1700\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ regione registruojami amidams priklausančios šių jungčių valentiniai svyravimai: 1650 cm^{-1} – C=O grupės valentiniai svyravimai, 1550 cm^{-1} – C-NH grupės valentiniai svyravimai. Šios grupės suteikia informacijos apie baltymus ir jų bei kitų komponentų, tokių kaip vandens, jonų tarpusavio sąveiką [22, 23]. Sudarius amidinės grupės valentinių svyravimų spektro FDA panašumo žemėlapiį pagal diferencinius faktorius F1 ir F2 (3 pav.), vėlgi buvo išskirti Lietuvoje ir Lenkijoje

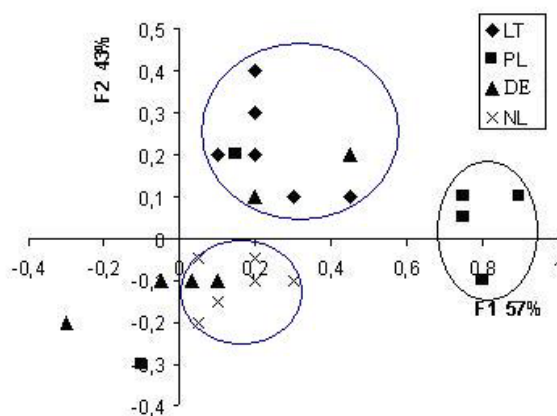
gaminti Ementelio tipo sūriai. Šį kartą Lietuvoje ir Lenkijoje gamintų sūrių diferencinius faktorius F2 įgijo labiau teigiamas reikšmes (PL turėjo ir teigiamų ir neigiamų F2 reikšmių), o faktoriaus F1 reikšmės buvo beveik tokios pat. Sūrių iš Vokietijos ir Olandijos diferencinio faktoriaus F1 reikšmės yra teigiamos, o F2 – ir teigiamos, ir neigiamos. Taškai dar labiau susikoncentravę ir persidengę netoli koordinačių ašių centro.

1500–900 cm^{-1} regionas vadinamas „pirštų antspaudų“ sritimi. 1153-900 cm^{-1} srityje registruojami C-O ir C-C jungčių valentiniai svyravimai. „Pirštų antspaudų“ srities FDA panašumo žemėlapis pagal diferencinius faktorius F1 ir F2 (4 pav.) yra gana painus. Lietuviško sūrio diferencinių faktorių taškai yra išsidėstę gana plačiai F1 ir F2 koordinacių I ketvirtyje. Olandiško Ementalio tipo sūrio diferencinių faktorių taškai

gražiai išsidėstę IV ketvirtyje. Sūrį iš Lenkijos būtų galima išskirti, jei vienas taškas nebūtų „nuklydęs“ į III koordinacių ketvirtį. Šio FDA panašumo žemėlapis negalime panaudoti sūrių diferenciacijai dėl to, kad Vokietijoje gaminto sūrio taškai išsibarstę ir I, ir III, ir IV ketvirčiuose, yra išsidėstę tiek tarp sūrio iš Lietuvos, tiek iš Olandijos faktorių F1 ir F2 reikšmių.



3 pav. FDA panašumo žemėlapis, sudarytas pagal diferencinius faktorius F1 ir F2, skirtingų regionų Ementalio tipo sūriams užrašytų IR spinduliuotės spektrų regione 1700 ir 1500 cm^{-1}



4 pav. FDA panašumo žemėlapis, sudarytas pagal diferencinius faktorius F1 ir F2, skirtingų regionų Ementalio tipo sūriams užrašytų IR spinduliuotės spektrų regione 1500–900 cm^{-1}

Fluorescencinė spektroskopija

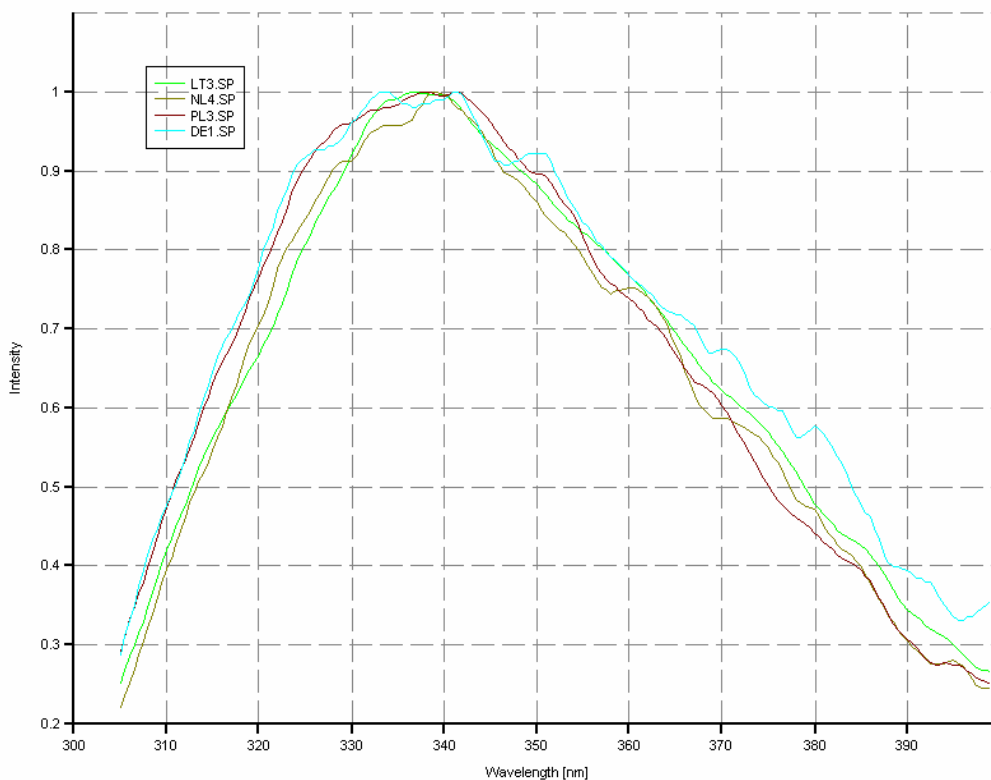
Triptofano fluorescenciniai spektrai sūriams, pagamintiems Lietuvoje, Lenkijoje, Olandijoje ir Vokietijoje, užrašyti esant 290 nm emisijai. Spektrai buvo normalizuoti. Kadangi informacijos iš spektrų (5 pav.) gauti negalėjome, todėl ieškant skirtumų tarp Ementalio tipo sūrių iš skirtingų regionų

triptofano fluorescencinių spektrų, atlikome pagrindinių komponentų analizę.

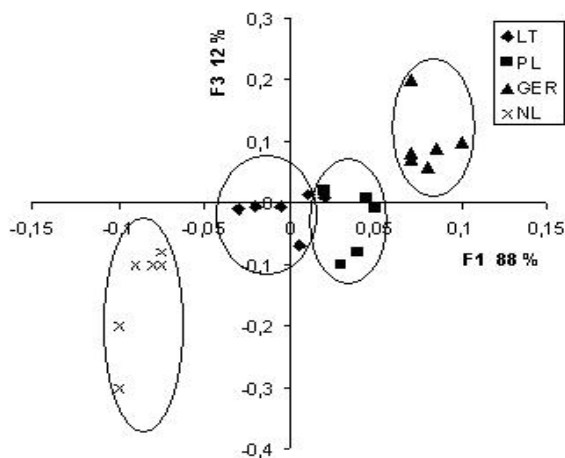
Panašumo žemėlapiuose (6 pav.) apibrėžtuose pagrindiniais komponentais P1 ir P3, matome, kad sūriai iš Vokietijos ir Olandijos yra puikiai atskirti. Vokiško Ementalio tipo sūrio P1 ir P3 faktorių reikšmės yra teigiamos, olandiško Ementalio tipo sūrio – neigiamos. Lietuviškus ir lenkiškus taip pat

pavyko atskirti, bet dėl to, kad faktorių reikšmės yra gana artimos nuliui, kai kurie taškai yra išsidėstę labai arti vienas kito. FDA panašumo žemėlapi (7 pav.), sudarytą pagal diferencinius faktorius F1 ir F2, skirtingų regionų Ementelio tipo sūriams galime laikyti puikiausiu geografinės kilmės skyrimo

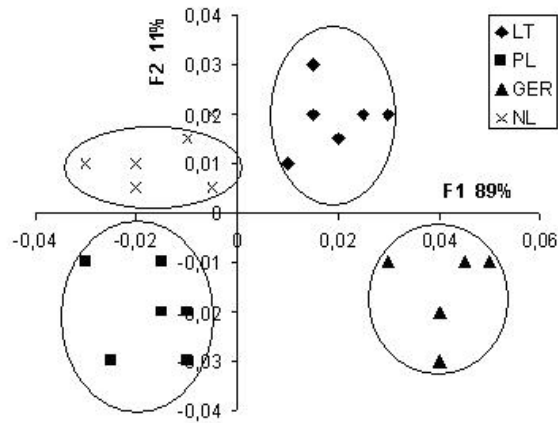
pavyzdžiu. Visų regionų sūriai yra aiškiai išskirti: Lietuvoje gaminto sūrio diferencinių faktorių F1 ir F2 reikšmės yra teigiamos, Lenkijoje gaminto sūrio – neigiamos. Olandiško Ementelio tipo faktorių reikšmės išsidėsčiusios II ketvirtyje, o vokiško sūrio – IV ketvirtyje.



5 pav. Ementelio tipo sūrių, pagamintų Lietuvoje, Lenkijoje, Olandijoje ir Vokietijoje, normalizuoti triptofano fluorescenciniai spektrai



6 pav. PKA panašumo žemėlapis, sudarytas pagal principinius komponentus P1 ir P3, skirtingų regionų Ementelio tipo sūriams užrašytus sužadavimo spektrus



7 pav. FDA panašumo žemėlapis, sudarytas pagal diferencinius faktorius F1 ir F3, skirtingų regionų Ementalio tipo sūriams užrašytus sužadavimo spektrus

Šio darbo etapo rezultatai parodė, kad IR ir fluorescencinės spektroskopijos metodus galime sėkmingai taikyti atskiriant skirtinguose Europos regionuose pagamintus Ementalio tipo sūrius. Lyginant FDA analizės rezultatus matome, kad geriau skiriama taikant fluorescencinę spektroskopiją nei IR spektroskopiją. Ypatingai gerai skiriama spektruose, registruotuose nuo 305 iki 400 nm, kai emisija 290 nm, vadinasi šioje srityje registruotos sūrių savybės yra specifinės konkrečiam sūriui iš skirtingų regionų. Be to, metodų paprastumas (taip pat greitumas, pigumas, paprastas mėginių paruošimas) bei spartus tobulėjimas suteikia daugiau galimybių šiuo metodu efektyviau nustatyti sūrių geografinę kilmę.

Išvados

1. Lyginant skirtinguose Europos regionuose pagamintų Ementalio tipo sūrių fizikines chemines savybes nustatyta, kad sūriai skiriasi Na ir Mn kiekiu, L-glutamato rūgšties, L- bei D-pieno rūgšties kiekiu ir šių izomerų santykiu.
2. Lietuvoje pagaminti sūriai skyrėsi nuo kituose Europos regionuose pagamintų sūrių dideliu Na kiekiu – (7452,4±58,26) mg/kg ir mažu Mn kiekiu – (0,58±0,03) mg/kg, L-pieno rūgšties ir D-pieno rūgšties santykiu, kuris buvo 1,26, L-glutamato rūgšties kiekiu – (0,423±0,106) g/100g.
3. IR ir fluorescencinės spektroskopinės analizės rezultatai, apdoroti matematiniais statistikos metodais, gali būti Lietuvoje pagamintų Ementalio tipo sūrių žymenimis, atskiriančiais juos nuo kitose šalyse pagamintų to paties tipo sūrių. Lyginant šiuos du spektroskopinės analizės metodus nustatyta, kad geriau sūriai skiriami taikant fluorescencinės spektroskopijos metodą ir faktoriinę diferencijuojančią analizę.

Literatūra

1. **Bertoni G., Calamari L., Maianti M. G.** Producing specific milks for speciality cheeses // *Processings of the Nutritional Society*. 2001. Vol. 60, No. 2. P. 231–246.
2. **Barron L. J. R., Redondo Y., Flanagan C. E., Perez-Elortondo F. J., Albisu M., Najera A. I., de Renobales M., Fernandez-Garcia E.** Comparison of the volatile composition and sensory characteristics of Spanish PDO cheeses manufactured from ewe's raw milk and animal rennet // *International Dairy Journal*. 2005. Vol. 15. P. 371–382.
3. **Manca G., Camin F., Coloru G. C., Del Caro A., Depentor D., Franco M. A., Versini G.** Characterization of the geographical origin of Pecorino Sardo cheese by casein stable isotope ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ and $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$) ratios and free amino acid ratios // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2001. Vol. 49. P. 1404–1409.
4. **Grappin R., Beuvier E., Bouton Y., Pochet S.** Advances in the biochemistry and microbiology of Swiss-type cheeses // *Lait*. 1999. Vol. 79. P. 3–22.
5. **Adamopoulos K. G., Goula A. M., Petropakis H. J.** Quality control during processing of Feta cheese – NIR application // *Journal of Food Composition and Analysis*. 2001. Vol. 14, No. 4. P. 431–440.
6. **Karoui R., Dufour E., Pillonel L., Schaller E., Picque D., Cattenez T., Bosset J. O.** The potential of combined infrared and fluorescence spectroscopies as a method of determination of the geographical origin of Emmental cheeses // *International Dairy Journal*. 2005. Vol. 15. P. 287–298.
7. **Rebolo S., Pena R. M., Latorre M. J., Garcia S., Botana A. M., Herrero C.** Characterisation of Galician Ribeira Sacra wines using pattern recognition analysis // *Analytica Chimica Acta*. 2000. Vol. 417. P. 211–220.
8. **Cordella C., Moussa I., Martel A. C., Sbirrazzuoli N., Lizzani-Cuvelier L.** Recent developments in food characterisation and adulteration // *Journal of*

- Agricultural and Food Chemistry. 2002. Vol. 50. P. 1751–1764.
9. **Butikoffer U., Baumann E., Sieber R., Bosset J. O.** Ripening of Emmental cheese wrapped in oil with and without addition of *Lactobacillus casei* subsp. *Casei* IV. HPLC separation of water soluble peptides // *Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie*. 1998. Vol. 31. P. 397–301.
 10. **Pillonel L., Bosset J. O.** Geographical traceability of cheese // *Food Authenticity and Traceability*. Woodhead Publishing Limited, 2003. P. 554–574.
 11. **Bernotienė O., Šeštakauskienė O.** Pieno ir jo produktų kokybės tikrinimas. Vilnius, 1978. 212 p.
 12. **R-Biopharm A. G.** *Enzymatic BioAnalysis and Food Anglysis*. Boehringer Mannheim, Darmstadt, 2004. 8 p.
 13. **AOAC.** Official methods of analysis of the association of official analytical chemists. Ed. Helrich H. 15th edition. Arlington, Virginija, USA, 1990. 986.14.
 14. **AOAC.** Official methods of analysis of the association of official analytical chemists. Ed. Helrich H. 15th edition. Arlington, Virginija, USA, 1990. 935.42.
 15. **Pillonel L., Badertscher R., Froidevaux P., Haberhauer G., Hölzl S., Horn P., et al.** Stable isotope ratios, major, trace and radioactive elements in Emmental cheeses of different prigins // *Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie*. 2003. Vol. 36. P. 615–623.
 16. **Pillonel L., Badertscher R., Casey M., Meyer J., Rossmann A., Schlichtherle-Cerny H., et al.** Geographic origin of European Emmental cheese: characterisation and descriptive statistics // *International Dairy Journal*. 2005. Vol. 15. P. 547–556.
 17. **Bachmann H. P., Bütikofer U., Badertscher R., Dalla Torre M., Lavanchy P., Bühler-Moor U., Nick B., Jimeno J., Warmke R., Grosch W., Sieber R., Bosset J. O.** Reifungsverlauf von in Folien verpacktem Emmentaler Käse mit und ohne Zusatz von *Lactobacillus casei* subsp. *casei*. I. Mikrobiologische, chemische, rheologische und sensorische Untersuchungen // *Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie*. 1997. Vol. 30. P. 417–428.
 18. **Bachmann H. P., Bütikofer U., Isoloni D.** Swiss-type cheese // *Teoksessa: Encyclopedia of Dairy Sciences*. Ed. by Roginski H., Fuquay J. W., Fox, P. F. Academic Press, Elsevier Science Ltd., 2003. P. 363–371.
 19. **Renner E., Schaafsma G., Scott K. J.** Micronutrients in milk // *Micronutrients in Milk and Milk-Based Food Products* (ed. Renner E.), New York, Elsevier Science Publishers, London, 1989. P. 1–70.
 20. **Fischbach-Green L., Potter N. N.** Effects of ultrafiltration on retention of minerals and other components of milk // *Journal of Food Science*. 1986. Vol. 51. P. 345–347.
 21. **Moreno-Rojas R., Amaro-Lopez M. A., Garcia-Gimeno R. H., Zurera-Cosano G.** Effects of Manchego-type cheese-making process on contents of mineral elements // *Food Chemistry*. 1995. Vol. 53, No. 4. P. 435–439.
 22. **Ampuero S., Bosset J. O.** The electronic nose applied to dairy products: a review // *Sensors and Actuators B*. 2003. Vol. 94. P. 1–12.
 23. **Mickevičius D.** *Cheminės analizės metodai*. 1 dalis. Vilnius, 1998. 408 p.

Pateikta spaudai 2007-04

D. Leskauskaitė, E. Malinauskytė, I. Jasutienė

SELECTION AND IDENTIFICATION OF INDICATORS OF CHEESE GEOGRAPHICAL ORIGIN

Summary

The aim of this study was to investigate and motivate the influence of the geographical origin on the physical chemical characteristics of Emmental type cheeses. The comparison of physical chemical properties of the Emmental cheeses from different European countries showed that the cheeses differ in mineral composition (Na, Mn), organic acids (L-glutamic acid, L- and D-lactic acid) content and the ratios of these isomers. IR and fluorescence spectroscopic assay can be considered as a suitable technique for the reliable separation of the Lithuanian Emmental cheeses and the same type cheeses from other geographical regions. A better classification was obtained from fluorescence spectroscopy coupled with discriminant analysis.

Keywords: cheese, geographical origin, mineral content, proteolysis, IR, fluorescence.

Д. Ляскаускайте, Е. Малинауските, И. Ясутене

ПОДБОР И УСТАНОВЛЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК, ОПРЕДЕЛЯЮЩИХ ГЕОГРАФИЧЕСКОЕ ПРОИСХОЖДЕНИЕ СЫРОВ

Резюме

Цель исследования – установить и мотивировать влияние географического происхождения на физико-химические характеристики сыра типа Эменталь. После сравнения физико-химических характеристик сыров Эменталь, изготовленных в различных странах Европы, установлено, что сыры различаются минеральным составом (Na, Mn), содержанием органических кислот, таких как L-глутаминовая кислота, L- и D-молочная кислота, и соотношением этих изомеров. IR и флуоресцентную спектроскопию можно рассматривать как подходящие методы для надежного разделения сыров Эменталь – литовских и из других географических регионов. Лучшая классификация была получена при использовании флуоресцентной спектроскопии вместе с дискриминантным анализом.