

DOI 10.7251/VETJ1802446H

UDK 637.3:[637.12.054:543.635.3

*Originalni naučni rad***MASNO-KISELINSKI SASTAV LIVANJSKOG SIRA^{1*}****Amina HRKOVIĆ-POROBIJA^{1*}, Aida HODŽIĆ¹,
Mensur VEGARA², Lejla VELIĆ¹, Aida KAVAZOVIĆ¹,
Almira SOFTIĆ¹, Tarik MUTEVELIĆ¹, Ermin ŠALJIĆ¹**¹ Veterinarski fakultet Sarajevo, Sarajevo, Bosna i Hercegovina² Norwegian University of Life Sciences, Aas, Norway As, Norway

* Korespondentni autor: Amina Hrković-Porobija, e-mail: amina.hrkovic@vfs.unsa.ba

Kratak sadržaj: Tokom svoje 132-godišnje proizvodnje, karakteristike Livanjskog sira su se mijenjale, najprije zbog prelaska sa ovčijeg na kravlje mlijeko, odnosno njihovu mješavinu. Livanjski sir svoju specifičnost može zahvaliti, prije svega, prisustvu specifičnog biljnog pokrivača planinskog područja, klimatskim uvjetima i mlijeku autohtone ovce pramenke. Cilj ovoga rada je odrediti masno-kiselinski sastav Livanjskog sira, sa posebnim osvrtom na sadržaj bioaktivnih komponenti koje imaju pozitivan efekat po zdravlje ljudi, kao i na praćenje eventualnih promjena u njihovom sadržaju u ovisnosti o periodu uzorkovanja, odnosno hranidbe. Za proizvodnju Livanjskog sira, koji je uzorkovan nakon 90 dana zrenja u ambijentalnim uslovima, korišteno je zbirno mlijeko ovaca, uz napomenu da je ovčijem mlijeku dodavano kravlje, u odnosu (80:20) koji se uobičajeno koristi u tradicionalnoj proizvodnji ovog sira. Uzorci su analizirani gasnim hromatografom u laboratoriji „As Vitas“ Oslo Innovation Centre, prema proceduri opisanoj u radu Luna i saradnici (2005). Ukupno su određene 24 masne kiseline, kroz tri vremenska perioda uzorkovanja (juli, august i septembar). U uzorcima sira, sadržaj zasićenih masnih kiselina (SFA) bio je veći u odnosu na mononezasićene (MUFA) i polinezasićene (PUFA). Sastav masnih kiselina ispitivanih uzoraka sira je specifičan, jer sadrži masne kiseline za koje je dokazano da imaju izuzetno povoljan efekat po ljudsko zdravlje.

Ključne riječi: *ovca, mlijeko, sir, masne kiseline, zdravlje*

^{1*} Презентован на 23. Годишњем савјетовању доктора ветеринарске медицине Републике Српске (БиХ). Теслић, 6-9- јуна 2018.

UVOD

O korisnim sastojcima mlijeka i mliječnih proizvoda je puno toga napisano, no postoji stav jednog dijela nutricionističkih stručnjaka da su mliječne masnoće štetne zbog visokog sadržaja zasićenih masnih kiselina i trans-masnih kiselina. Sir, kao koncentrirani mliječni proizvod, ima ogromnu popularnost u ishrani, zbog njegovog okusa, funkcionalnosti i nutritivnih svojstava. Sir je izvor visokokvalitetnih proteina, kalcija i mnogih drugih važnih nutrijenata, koji daju vrijedan doprinos kvalitetnoj prehrani.

Sir je značajan izvor masti u ljudskoj ishrani i sadrži mnoštvo masnih kiselina. Masti sira trenutno imaju negativan imidž, uglavnom zbog percepcije potrošača o zasićenim i *trans*- masnim kiselinama na zdravstveno stanje kardiovaskularnog sistema. Uprkos prisustvu značajnih količina takvih masnih kiselina, nema jasnih dokaza koji potvrđuju da konzumiranje sira negativno utiče na bilo koju bolest. Štaviše, sir sadrži i druge masne kiseline, npr. konjugovanu linolnu kiselinu i oleinsku kiselinu, koje imaju potencijal da poboljšaju dugoročno zdravlje. Proizvodnja kvalitetnog ovčijeg sira, u prvom redu ovisi o kvaliteti mlijeka za sirenje, odnosno o njegovim fizičko-hemijskim, a posebno higijenskim osobinama. U proizvodnji autohtonih sireva koristi se sirovo mlijeko ovaca držanih na ekstenzivan način, pri čemu je njihova mliječnost manja, a hemijski sastav mlijeka za sirenje karakteriziran

je visokim udjelom pojedinih sastojaka (Matutinović i sar., 2007). Sirevi proizvedeni od sirovog mlijeka brže zriju i imaju intenzivniji okus u odnosu na industrijski proizvedene sireve (Savić, 2010). Imajući u vidu visok kvalitet ovčijeg mlijeka, koji karakteriše niska alergena aktivnost, visoka koncentracija nutraceutičkih jedinjenja i relativno visoka cijena ovčijeg sira, postoji značajan potencijal svjetskog tržišta za ovu industriju. Zbog toga što se velike količine ovčijeg mlijeka pretvaraju u sir, kvalitet mlijeka se ocjenjuje u smislu njegovih tehnoloških i koagulacionih svojstava, koja zavise prvenstveno od sadržaja masti i proteina. Međutim, sve veća pažnja potrošača na nutritivne i zdravstvene aspekte hrane, usmjerila je proizvođače mliječnih ovaca u pravcu postizanja odgovarajućeg sastava mliječnih lipida (Nuda i sar., 2014). Dugo vremena percepcija potrošača o mastima animalnog porijekla je bila povezana sa povećanim rizikom od kardiovaskularnih bolesti, posebno zbog velike količine SFA. Sastav masnih kiselina i koncentracija u mlijeku ovisi o dva glavna faktora: zdravstvenog stanja životinje, uključujući pasminu, dob, stadij laktacije, okolišne faktore, i ishrane životinja s posebnim naglaskom na vrstu krmne smjese (Falchero i sar., 2010). Glavne promjene u ishrani koje se ciljano rade su smanjenje zasićenih odnosa nezasićenih masnih kiselina i povećanje nivoa konjugirane linolne kiseline i omega-3 polinezasićenih

masnih kiselina. Ishrana životinja je glavni faktor koji reguliše sastav mliječnih masti, a manipulacija hranom sa različitim vrstama masti smatra se ključnom strategijom za postizanje poželjnog profila masnih kiselina.

U ovom radu smo istražili masno-kiselinski sastav Livanjskog sira, koji je jedan od najpoznatijih sireva s područja bivše Jugoslavije. Riječ je o tvrdom, punomasnom siru, koji ima umjereno slan, pikantan okus, tipičan za ovčije

sireve. Livanjski sir svoju specifičnost može zahvaliti prije svega specifičnosti biljnog pokrivača planinskog područja, klimatskim uslovima i mlijeku autohtone ovce pramenke. Danas se, posebno u periodima kada nema ovčijeg mlijeka, Livanjski sir pravi na isti način, ali u različitim omjerima ovčjeg i kravljeg mlijeka, ponekad i samo od kravljeg mlijeka, što je naznačeno na etiketi.

MATERIJAL I METODE

Za istraživanje determinirajući faktor bila je tradicionalna tehnologija proizvodnje. Ispitivanja su izvedena na ovcama pasmine pramenka. Životinje su bile označene odgovarajućim brojem ušne markice, na osnovu kojih su se uzimali uzorci uvijek od istih životinja, kroz različite vremenske periode. U toku uzimanja uzoraka, hranidba ovaca bazirala se na ispaši. Istraživanje je obuhvatalo uzimanje svježeg ovčijeg mlijeka u toku jutarnje muže koja se obavljala ručno, a za proizvodnju Livanjskog sira korišteno je zbirno mlijeko ovaca od kojih smo prethodno uzorkovali mlijeko, uz napomenu da je ovčijem mlijeku dodavano kravlje, u odnosu (80:20) koji se uobičajeno koristi u tradicionalnoj proizvodnji ovog sira. Uzorci su uzorkovani nakon 90 dana zrenja u izvornim ambijentalnim uvjetima. U uzorcima sira, metodom gasne hromatografije (GC), određena je masno-kiselinska kompozicija: maslačna (C4:0), kapronska (C6:0), kaprilna (C8:0),

kaprinska (C10:0), laurinska (C12:0), miristinska (C14:0), pentadekanska (C15:0), palmitinska (C16:0), margarinska (C17:0), stearinska (C18:0), arahinska (C20:0), miristoleinska (C14:1cis-9), palmitoleinska (C16:1 cis-9), oleinska (C18:1 cis-9), C18:1 cis-11, elaidinska (C18:1 trans-9), C18:1 trans-10, vakkenska (C18:1 trans-11), arahidonska (C20:4c5,c8,c11,c14), eikosapentaenska kiselina (C20:5c5,c8,c11,c14,c17), dokosaheksaenska kiselina (C22:6 c7,c10,c13,c16,c19), linolna (C18:2 n-6), α linolenska (C18:3 n-3), rumenska (C18:2 cis-9 trans-11 CLA).

Uzorci su poslani u zamrznutom stanju na suhom ledu i analizirani u laboratoriji „As Vitas“, Oslo Innovation Centre, Norveška. Uzorci sira su prije analize odmrznuti na sobnoj temperaturi i homogenizirani. Priprema uzoraka je izvršena prema proceduri opisanoj u radu Luna i saradnika (2005), koja uključuje izdvajanje mliječne masti centrifugiranjem i metilaciju masnih

kiselina, pri čemu nastaju metil-estri masnih kiselina (FAME), koji se analiziraju na gasnom hromatografu. Primijenjena je GC metoda sa velikom rezolucijom, koja omogućava veoma dobru separaciju FAME. Korištena je kolona Select FAME dužine 200 mm i izotermalna separacija pika 18:1. Analiza je vršena na instrumentu Agilent 689N GC sa split/splitless injektorom, autosemplerom 7683B i plameno-jonizacijskim detektorom (Agilent Technologies, Palo Alto, CA). Separacija je izvedena korištenjem kapilarne kolone od staljenog silicijum dioksida (Varian Inc.) CP-SELECT CBFOR FAME (200 mm dužina, 0,25 mm unutrašnji dijametar i 0,25 µm debljina filma). Primijenjen je sljedeći temperaturni program: početna temperatura od 70°C održavana je 4 minute, zatim zagrijavanje brzinom od 20°C u minuti do temperature od 160°C,

koja se održava 80 minuta, a potom zagrijavanje brzinom od 3°C u minuti do temperature od 220°C, koja se održava 28 minuta. Kao gas nosač korišten je vodik sa pritiskom od 314 kPa. Analiza masnih kiselina (C4:0-C22:6) provedena je autoinjektiranjem po 1 µl uzorka pri odnosu splita od 70:1, protokom vodika od 151 ml/min i temperturi od 280°C. Temperatura plameno-jonizacijskog detektora bila je 290°C uz brzinu protoka vodika od 40 ml/min, vazduha od 450 ml/min i azota (kao make-up gasa) od 45 ml/min. Frekvencija snimanja tačaka na hromatogramu iznosila je 10 Hz (očitanje 10 puta u sekundi), a vrijeme snimanja jednoga hromatograma 136 minuta. Dobiveni rezultati izraženi su u gramima pojedinačnih masnih kiselina na 100 g ukupnih masnih kiselina (g/100 g FA).

REZULTATI

U Tabeli 1. dat je prikaz utvrđenih vrijednosti masnih kiselina u mliječnoj masti Livanjskog sira, po periodima uzorkovanja. U klasi SFA najveće utvrđene vrijednosti su bile kod C16:0, C18:0 i C14:0 kiselina. Za C4:0, C6:0, C8:0, C10:0, C12:0, C14:0 i C15:0 utvrđene su veće vrijednosti u III

periodu uzorkovanja u odnosu na I i II uzorkovanje (Tabela 1.). Iz klase MUFA najveća vrijednost utvrđena je za oleinsku kiselinu u II periodu uzorkovanja, dok je vrijednost VA bila najmanja u III periodu uzorkovanja. U klasi PUFA dominirale su C18:2 n-6 i C18:3 n-3.

Tabela 1. Sadržaj masnih kiselina u mliječnoj masti Livanjskog sira po periodima uzorkovanja

	I uzorkovanje	II uzorkovanje	III uzorkovanje
Masna kiselina (g/100g FA)	SFA		
Maslačna C4:0	0,96	0,85	1,0

Kapronska C6:0	0,73	0,59	1,0
Kaprilna C8:0	0,67	0,52	1,0
Kaprinska C10:0	2,32	1,86	3,32
Laurinska C12:0	2,02	1,78	2,80
Miristinska C14:0	8,83	8,47	9,92
Pentadekanska C15:0	1,20	1,17	1,26
Palmitinska C16:0	24,97	25,02	24,43
Margarinska C17:0	1,04	1,03	0,08
Stearinska C18:0	12,19	11,78	11,24
Arahinska C20:0	0,51	0,53	0,43
	MUFA		
Miristoleinska C14:1 cis-9	0,26	0,34	0,49
Palmitoleinska C16:1 cis-9	0,93	1,18	1,13
Oleinska C18:1 cis-9	21,98	23,41	23,08
C18:1 cis-11	0,93	0,97	0,69
Elaidinska C18:1 trans-9	0,29	0,73	0,34
C18:1 trans-10	0,41	0,33	0,22
Vakcenska C18:1 trans-11	3,34	3,34	2,49
	PUFA		
Arahidonska C20:4 n-6	0,12	0,14	0,13
Eikosapentaenska C20:5 n-3 (EPA)	0,11	0,11	0,08
Dokosaheksaenska C22:6 n-3 (DHA)	0,07	0,06	0,08
Linolna C18:2 n-6	2,11	2,25	2,25
α -linolenska C18:3 n-3	1,48	1,07	1,25
Rumenska C18:2 cis-9, trans-11 (CLA)	0,59	0,58	0,60
Σ n-3	1,66	1,24	1,41
Σ n-6	2,23	2,39	2,38
Σ SFA	55,44	53,6	56,48
Σ MUFA	28,14	30,30	28,44
Σ PUFA	4,48	4,21	4,39
Σ UFA	32,62	34,51	32,83
Odnosi suma masnih kiselina			
n-6/n-3	1,34	1,92	1,68
SFA/MUFA	1,97	1,76	1,98
SFA/PUFA	12,37	12,73	12,85
MUFA/PUFA	6,28	7,19	6,47
SFA/UFA	1,69	1,55	1,72

UFA/MUFA	1,15	1,13	1,15
UFA/PUFA	7,28	8,19	7,47

SFA – zasićene masne kiseline; MUFA – mononezasićene masne kiseline; PUFA – polinezasićene masne kiseline; UFA – nezasićene masne kiseline. I, II, III – predstavljaju periode uzorkovanja: juli, august i septembar

DISKUSIJA

Hemijski sastav proizvoda animalnog porijekla, naročito sadržaj pojedinih sastojaka kao što su masne kiseline, godinama privlači veliku pažnju stručnjaka upravo zbog njihovog utjecaja na ljudsko zdravlje. Masno-kiselinski sastav sira je važan marker za određivanje karakterističnih osobina sira. Rezultati ovih istraživanja pokazuju evidentna variranja sadržaja pojedinih masnih kiselina u analiziranim uzorcima Livanjskog sira po periodima uzorkovanja (Tab. 1.). Sadržaj SFA u analiziranim uzorcima Livanjskog sira može biti direktna posljedica tehnološkog kvaliteta mlijeka, odnosno sadržaja masnih kiselina ustanovljenih u mlijeku. Dominantne SFA analiziranih uzoraka Livanjskog sira su C14:0, C16:0 i C18:0 (Tab. 1.).

U analiziranim uzorcima Livanjskog sira sadržaj C8:0, C12:0 i C15:0 je bio najveći u III periodu uzorkovanja. Kiseline SFA uključujući i C12:0, kada se uzmu iznad energetskih potreba, imaju hiperlipidemični i hiperholesterolemični efekat, ali ako je ishrana uravnotežena u pogledu unošenja SFA i UFA onda C12:0, kao i C16:0 i C18:0, većim dijelom mogu biti oksidirane i bez hiperlipidemičnog efekta. Organske kiseline doprinose aromi sira, koja je jedan od najvažnijih kva-

litativnih kriterija svježih i zrelih sireva. Sastav organskih kiselina u siru je važan za karakterizaciju sireva. Kiseline C4:0, C6:0 i C8:0 su glavni nosioci aroma sira, kiseline dužih lanaca su prisutne ali ne utječu na miris, dok su kiseline srednjih lanaca odgovorne za miris ovčijih masnoća. Tokom zrenja sireva dolazi do promjene i povećanja sastava organskih kiselina, te se sadržaj organskih kiselina može uzeti kao indeks zrenja sireva (Jerman, 2007). Iz grupe MUFA najveće koncentracije utvrđene su za C18:1 cis-9 i VA, a iz grupe PUFA dominantan sadržaj ustanovljen je za C18:2 n-6 i C18:3 n-3.

Masno-kiselinski sastav vjerovatno je posljedica uvjeta uzgoja, načina hranidbe i tehnologije proizvodnje. Sirevi proizvedeni od mlijeka dobivenog s planinske ispaše mogu sadržavati veći udjel UFA, što utječe na bolja reološka svojstva i povećanu primarnu proteolizu, u odnosu na sireve dobivene od mlijeka s ispaše iz doline (Matutinović i sar., 2007). Dominantan sadržaj C18:1 cis-9 u istraživanim sirevima se podudara sa literaturnim podacima (Vilušić i sar., 2008). Nudda i saradnici (2014) u svojim istraživanjima navode da sezonske varijacije utječu na sadržaj C18:1 trans-11 u siru. Sezonske promjene

se vjerovatno odnose na promjene u kvalitetu pašnjaka. Kiselina C18:2 n-6 kao esencijalna masna kiselina ne može se sintetizirati u ljudskom organizmu. Međutim, samo manji dio ove kiseline potječe iz neposredne resorpcije hrane, dok veći dio potječe iz zaliha organizma, čime se djelomično kompenziraju oscilacije u unosu hranom (Delaš i sar., 2005). Sir je značajan izvor C18:2 n-6 i njenih izomera, koji imaju potencijalnu ulogu u reduciranju rizika od karcinoma i kardiovaskularnih oboljenja (Vilušić i sar., 2008).

Odnosi SFA, MUFA i PUFA Livanjskog sira su obrnuto proporcionalni potrebama balansirane prehrane i utjecaju na ljudsko zdravlje. Σ SFA u uzorcima ispitivanog sira je bila veća u odnosu na Σ MUFA i Σ PUFA, što ovaj proizvod naizgled stavlja u nezavidan položaj sa nutricionističkog stajališta. Kiseline MUFA i PUFA pokazuju biološku aktivnost (oleinska i njeni izomeri, različiti izomeri linolne kiseline, EPA i DHA) (Marenjak i sar., 2006). PUFA pokazuju mnogobrojna pozitivna dejstva, ali je bitno napomenuti da su veoma sklone oksidaciji, kako u organizmu tako i van njega, uslijed čega dolazi do nastanka izuzetno reaktivnih

slobodnih radikala i preko njih drugih štetnih produkata oksidacije (Kravić, 2010). Proučava se antikarcinogeno djelovanje Livanjskog sira jer je dobar izvor potencijalno antikarcinogene komponente, konjugovane linolne kiseline. Kao značajan izvor linolne kiseline i njenih izomera, sir ima potencijalnu ulogu u reduciranju rizika od karcinoma i regulaciji tjelesne težine, odnosno raspodjeli masnih naslaga. Potencijalna je zaštita od srčanih bolesti i hipertenzije, a važna uloga mu se pripisuje u održavanju dobrog zdravlja kostiju, zbog visokog sadržaja kalcija. Već preko pola stoljeća koncept zdrave prehrane se temelji na izbjegavanju unosa masnoća i holesterola, pogotovo zasićenih masnih kiselina. U mnogim zemljama se još uvijek, kao dio terapije kod ljudi sa povišenim holesterolom u plazmi, preporučuje dijeta s niskim udjelom zasićenih masnih kiselina, zbog smanjenja rizika od pojave kardiovaskularnih bolesti. Povećanjem udjela polinezasićenih masnih kiselina u prehrani moguće je utjeći na smanjenje koncentracije holesterola u krvi, te smanjiti brzinu stvaranja masnih naslaga na krvnim žilama, čime se značajno smanjuje rizik od koronarnih bolesti, srčanog i moždanog udara.

ZAKLJUČAK

Odnosi SFA, MUFA i PUFA Livanjskog sira su obrnuto proporcionalni potrebama balansirane prehrane i utjecaju na ljudsko zdravlje. Σ SFA u uzorcima ispitivanog sira je bila veća u odnosu na Σ MUFA i Σ PUFA, što ovaj

proizvod naizgled stavlja u nezavidan položaj sa nutricionističkog stajališta. Kvaliteta sirovog mlijeka može se poboljšati određenom strategijom hranidbe i time povećati udio biološki aktivnih sastojaka u sirovom mlijeku,

pa u tehnološkom smislu takvo mlijeko i plasman mliječnih proizvoda visoke može biti izvrsna sirovina za preradu kvalitete kao što su sirevi.

LITERATURA

1. Delaš I., Kaćunko T., Beganović J., Delaš F. (2005): Sastav masnih kiselina majčinog mlijeka i pripravaka dječje hrane. *Mljekarstvo*, 55(2): 101-112.
2. Nudda A., Battacone G., Neto B.O., Dias Francesconi A.H., Cannas A., Atzori A.S., Pulina G. (2014): Feeding strategies to design the fatty acid profile of sheep milk and cheese. *R. Bras. Zootec. vol.43 (8)* 1806-9290.
3. Jerman M.B. (2007): Slobodne masne kiseline u siru. Pregled tehničke kulture i dokumentacije. *Kem. Ind.*, 56(11): 621-626.
4. Matutinović S., Rako A., Kalit S., Havranek J. (2007): Značaj tradicijskih sireva s posebnim osvrtom na Lečevački sir. *Mljekarstvo*, 57(1): 49-65.
5. Vilušić M., Milanović S., Jukić-Grbavac M. (2008): Sastav masnih kiselina i sadržaj kolesterola u svježem siru tipa Quarg. *Preh.ind.*, 19(1-2): 28-31.
6. Luna P., Juarez M., De La Fuente M.A. (2005): Validation of a rapid milk fat separation method to determine the fatty acid profile by gas chromatography. *J. Dairy Sci.* 88(10): 3377-3381.
7. Savić Đ. (2010): Etiopatogeneza zamašćene jetre visokomliječnih krava. <http://www.Veterina.info>.
8. Falchero L., Lombardi G., Gorlier A., Lonati M., Odoardi M., Cavallero A. (2010): Variation in fatty acid composition of milk and chesse from cows. *Dairy Science of Technology* 90 (6), 657-672
9. Kravić S. (2010): Određivanje trans masnih kiselina prehrambenim proizvodima gasnom hromatografijom-masenom spektrofotometrijom. Doktorska disertacija Tehnološki fakultet, Univerzitet u Novom Sadu.
10. Marenjak T.S., Poljićak-Milas N., Delaš I. (2006): Biološki aktivne tvari u kravljem mlijeku i njihov učinak na zdravlje. *Mljekarstvo*, 56(2): 119-137

Rad primljen: 03.07.2018.

Rad prihvaćen: 10.10.2018.