

Отмечена важная роль степени зрелости сыров, используемых в составе смеси компонентов для плавления, в формировании консистенции плавленых сыров. Коротко рассмотрены биохимические аспекты созревания сыров, среди которых особое внимание уделено ферментативному протеолизу. Подчеркнута важность оценки зрелости сыров для принятия грамотных решений при составлении композиций для ломтевых или пастообразных плавленых сыров. Рассмотрены методы оценки зрелости сыров по степени протеолиза и буферной емкости водорастворимой фракции. На примере сыра «Голландский» показано изменение этих показателей в процессе созревания. Установлена тесная корреляционная связь между результатами, полученными обоими методами (R=0,98±0,01), что свидетельствует об их взаимозаменяемости. Отмечено, что методика измерений буферной емкости водорастворимой фракции сыра более проста в исполнении и позволяет получать результаты с наименьшими затратами времени и труда по сравнению с методикой определения степени протеолиза, в основу которой положен метод Кьельдаля. Сделан вывод о предпочтительном использовании методики измерений буферной емкости водорастворимой фракции сыров для оценки их зрелости в лабораториях промышленных предприятий по производству плавленых сыров.

**Ключевые слова:** плавленые сыры, консистенция, подбор сырья, методы оценки зрелости сыров.

Lepilkina O. V., Grigoryeva A. I. Assessment of cheese maturity in the selection of raw materials for processed cheeses All-Russian Scientific-Research Institute of Butter- and Cheesemaking — Branch of V. M. Gorbatov Federal Research Center for Food Systems of RAS

The important role of the degree of maturity of cheeses used as part of a mixture of components for melting in the formation of the consistency of processed cheeses is noted. The biochemical aspects of cheese ripening are briefly considered, among which special attention is paid to enzymatic proteolysis. The importance of assessing the maturity of cheeses for making competent decisions when compiling compositions for chunky or spreadable processed cheeses is emphasized. Methods for assessing the maturity of cheeses by the degree of proteolysis and the buffer capacity of the water-soluble fraction are considered. The example of Dutch cheese shows the change in these indicators in the process of ripening. A close correlation was established between the results obtained by both methods (R=0.98±0.01). which indicates their interchangeability. It is noted that the method for measuring the buffer capacity of the water-soluble fraction of cheese is simpler to perform and allows obtaining results with the least time and effort compared to the method for determining the degree of proteolysis, which is based on the Kjeldahl method. It is concluded that it is preferable to use the method of measuring the buffer capacity of the water-soluble fraction of cheeses to assess their maturity in the laboratories of industrial enterprises for the production of processed cheeses.

**Key words:** processed cheeses, consistency, selection of raw materials, methods for assessing the maturity of cheeses.

Б соответствии с современной классификацией плавленые сыры делятся на две основные группы: ломтевые и пастообразные (ГОСТ 31690–2013 «Сыры плавленые. Общие технические условия»). В основу этой классификации положены особенности их консистенции

и названия видовых групп говорят сами за себя. Ломтевые плавленые сыры обладают плотной, упругой консистенцией и способностью нарезаться на ломтики, не слипающиеся между собой. Пастообразные плавленые сыры имеют мягкую, мажущуюся консистенцию, характерную для паст или кремов.

Получение той или иной консистенции плавленого сыра планируется на стадии составления смеси для плавления и может регулироваться количеством жировых и белковых компонентов, а также массовой долей влаги. Белковая фаза — это единственная твердая фаза плавленого сыра, обеспечивающая такие параметры консистенции, как плотность, твердость, упругость. Жир является естественным пластификатором, поэтому увеличивает пластические свойства продукта, снижает его вязкость и упругость. Влияние воды также выражается в размягчении консистенции плавленого сыра, но это влияние неоднозначно и более значимо, чем влияние жира. Воду нельзя рассматривать как нейтральный компонент или простой разбавитель. Она оказывает существенное влияние на структуру белков, ионизацию их функциональных групп и эмульгирование жира в процессе плавления смеси компонентов [1].

Основу структуры продукта формируют белки, поступающие в смесь для плавления из сычужных сыров, творога, сухого молока. Сыры (жирные и нежирные) являются основным сырьем при производстве плавленых сыров. На переработку поступают сыры разной степени зрелости. Если в составе смеси для плавления используются зрелые и перезрелые сыры, то получается более мягкая и пластичная консистенция плавленых. Недозрелые сычужные сыры передают плавленым сырам более плотную и упругую консистенцию.

В международной практике принято при составлении смеси для плавления купажировать различные виды натуральных сыров с разной степенью зрелости. В некоторых странах большой популярностью пользуются плавленые сыры, изготовленные только из одного вида сыра разной степени зрелости [2].

Сочетание различных по зрелости натуральных сыров позволяет целенаправленно регулировать консистенцию плавленого сыра. Поэтому от правильной оценки их зрелости во многом будет зависеть качество и, в первую очередь, консистенция плавленых сыров. Для понимания важности проведения этой процедуры перед составлением смеси компонентов коротко рассмотрим теоретические аспекты созревания сыров. Это заключительная стадия процесса их изготовления, во время которой формируются органолептические свойства продукта. При созревании сыра протекает комплекс био- и физико-химических трансформаций всех составных частей молока, в результате которых образуются вещества, влияющие на его вкус, аромат и консистенцию. Основными биохимическими процессами являются:

- гликолиз гидролиз лактозы с образованием, главным образом, молочной кислоты;
- липолиз гидролиз жира с образованием свободных жирных кислот и продуктов их дальнейшего распада;
- протеолиз гидролиз белков с образованием пептидов различной молекулярной массой, аминокислот и продуктов их дальнейшего распада (аммиака, углекислого газа и др.).

Особую роль при созревании сыра играет ферментативный протеолиз, катализируемый комплексом протеаз: нативными ферментами молока, ферментами микроорганизмов закваски, молокосвертывающими ферментами. Он способствует текстурным изменениям сырной матрицы вследствие разрушения белковой сетки, снижения активности воды за счет связывания воды высвободившимися карбоксильными и аминогруппами и повышения рН. Образующиеся при протеолизе фрагменты белковых молекул — пептиды и свободные аминокислоты — напрямую влияют на вкус и запах сыра [3].

Продукты гидролиза белков растворимы в воде и могут быть выделены из сыра в виде растворимой фракции. С увеличением продолжительности созревания возрастает их количество, поэтому большинство методов оценки степени зрелости сыров основано на их анализе: количественном и (или) качественном. К качественным относятся хроматографические методы, позволяющие определять фракционный состав водорастворимых продуктов гидролиза белка. Они являются эффективным инструментом изучения процесса протеолиза в сырах и актуальны в связи с развитием протеомных исследований. Но хроматографические методы требуют дорогостоящих приборов, высококвалифицированных специалистов и наличия образцов сравнения. Поэтому прерогатива их использования принадлежит научно-исследовательским организациям. Для производственных лабораторий необходимы более простые методы.

Если аналитическая служба предприятия пользуется методом Кьельдаля для определения массовой доли белка, то зрелость сыра можно определить по отношению так называемого водорастворимого белка к общему, выраженному в процентах. Этот метод имеет свою историю и вот уже более 100 лет используется для анализа протеолиза в сыре во время созревания [4].

Чтобы применить этот метод оценки зрелости сыра, следует:

- измерить массовую долю общего белка методом Кьельдаля;
- выделить из пробы сыра водорастворимую фракцию;
- измерить общий белок в водорастворимой фракции сыра (водорастворимый белок) методом Кьельдаля;
- рассчитать степень протеолиза в сыре по формуле:

```
степень протеолиза = \frac{\text{массовая доля водорастворимого белка (%)}}{(\text{массовая доля общего белка в сыре (%)}} \cdot 100 (%).
```

Более простой альтернативой вышеописанному методу может быть метод, основанный на измерении буферной емкости водорастворимой фракции сыра. Он тоже имеет свою историю и известен как метод определения степени зрелости сыра по М. К. Шиловичу [5].

Теоретическим обоснованием метода является то, что увеличение количества продуктов протеолиза по мере созревания сыра влечет за собой увеличение буферных свойств его водорастворимой фракции. Буферные свойства оцениваются буферной емкостью, которая соответствует числу эквивалентов сильной кислоты или сильного основания — щелочи, которое необходимо добавить к 1 л раствора, чтобы изменить его рН на единицу. Буферные свойства сыра более ярко выражены при титровании щелочью, поэтому в данном методе в качестве титранта используется 0,1 н раствор гидроокиси натрия.

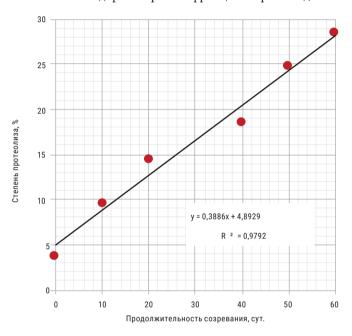
Титрование водорастворимой фракции сыра в методе Шиловича проводят дважды: первое — с индикатором фенолфталеином (диапазон рН, в котором окраска переходит от бесцветной к красной, составляет 8,2-10,0, по-казатель титрования — pT=9); второе — с индикатором тимолфталеином (диапазон рН, в котором окраска переходит от бесцветной к синей, составляет 9,3-10,5, показатель титрования — pT=10). Используемые индикаторы отличаются друг от друга интервалами перехода окраски на 1 ед. pH. Затем вычисляется разница в объемах щелочи, пошедших на титрование в присутствии тимолфталеина и в присутствии фенолфталеина, и результат умножается на 100 — условный коэффициент, принятый для пересчета результатов титрования в «градусы зрелости» (или «градусы Шиловича»).

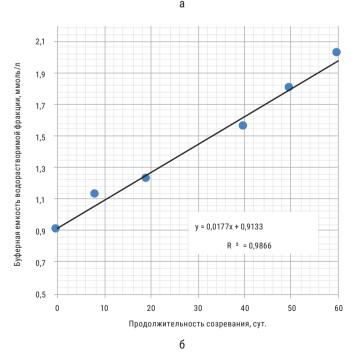
Важно отметить, что показатель зрелости сыра по Шиловичу не следует отождествлять с буферной емкостью его водорастворимой фракции из-за используемого коэффициента 100.

В 2016 г. на основе метода Шиловича была разработана, метрологически аттестована и зарегистрирована в Федеральном информационном фонде по обеспечению единства измерений Методика измерений «Определение буферности сыра титриметрическим методом с визуальной индикацией точки конца титрования» (номер в реестре ФР. 1.31.2018.31538). Однако из-за визуальной индикации конца титрования по изменению окраски индикаторов указанная методика не обладает высокими метрологическими характеристиками из-за индикаторных ошибок, обусловленных достаточно широкой областью перехода окраски индикаторов. Немаловажным является и то, что

физиологические особенности зрительного анализатора человека позволяют установить конечную точку титрования с индикатором лишь с неопределенностью  $\pm$  0,4 ед. рН [6]. Поэтому в современной мировой практике научных исследований химики-аналитики стараются перейти от индикаторных титриметрических методов анализа с визуальной оценкой конца титрования к более точным инструментальным методам, в частности, методам потенциометрического титрования.

Во ВНИИМС разработана методика измерений буферной емкости водорастворимой фракции сыра методом по-





Влияние продолжительности созревания сыра «Голландский» на величину показателей, характеризующих его зрелость: а — степень протеолиза, рассчитанная по отношению водорастворимого белка к общему (%); 6 — буферная емкость водорастворимой фракции (ммоль/ дм³)

тенциометрического титрования до заданного значения рН. В отличие от методики измерений с визуальной индикацией точки конца титрования она более точна, так как исключает индикаторные ошибки и ошибки лаборанта при считывании показаний. По этой методике результаты измерений буферной емкости выражаются не в условных единицах («градусы зрелости»), а в международной системе единиц (ммоль/дм³). В настоящее время проводится ее метрологическая аттестация.

Алгоритм действий при выполнении измерений буферной емкости водорастворимой фракции сыра включает следующие этапы:

- выделение из пробы сыра водорастворимой фракции;
- потенциометрическое титрование водорастворимой фракции сыра до заданного значения рН;
- расчет количества гидроокиси натрия в ммоль/дм<sup>3</sup>, пошедшего на изменение рН в диапазоне от 9 до 10.

На примере сыра «Голландский» на рисунке показаны результаты, полученные двумя методами, отражающие зависимость степени протеолиза (а) и буферной емкости водорастворимой фракции (б) от продолжительности созревания.

Представленные результаты демонстрируют увеличение обоих показателей по мере созревания сыра. Обе зависимости описываются уравнениями линейной регрессии. Между результатами измерений степени протеолиза по отношению водорастворимого белка к общему и буферной емкостью водорастворимой фракции сыров существует тесная связь, подтверждаемая высокими значениями коэффициента корреляции Пирсона: R=0,98 $\pm$ 0,01. Следовательно, оба метода могут рассматриваться как взаимозаменяемые.

Однако методика измерений буферной емкости водорастворимой фракции сыра более проста в исполнении и позволяет получать результаты с наименьшими затратами времени и труда по сравнению с методикой определения степени протеолиза, в основу которой положен метод Кьельдаля. Это позволяет рекомендовать ее как предпочтительную для использования в лабораториях промышленных предприятий для оценки зрелости сыров, поступающих на переработку в плавленые сыры.

## Список литературы

- 1. Lee, S. K. The influence of moisture content on the rheological properties of processed cheese spreads/S. K. Lee, S. Anema, H. Klostermeyer // International Journal of Food Science and Technology. 2004. № 39. P. 763–771.
- 2. Piska, I. Influence of cheese ripening and rate of cooling of the processed cheese mixture on rheological properties of processed cheese/I. Piska, J. Štětina // Journal of Food Engineering. 2004. V. 61. № 4. P. 551–555.
- 3. Лепилкина, О. В. Ферментативный протеолиз при преобразовании молока в сыр/О. В. Лепилкина, А. И. Григорьева // Пищевые системы. 2023. Т. 6. № 1. С. 36–45.
- 4. Ardö, Y. Evaluating proteolysis by analysing the N content of cheese fractions/Y. Ardö // Bulletin-International Dairy Federation. 1999. N=337. P. 4–9.
- 5. **Инихов**, **Г. С.** Методы анализа молока и молочных продуктов/Г. С. Инихов Г. С., Н. П. Брио. М.: Пищевая промышленность. 1971. С. 59.
- 6. Жебентяев, А. И. Аналитическая химия. Химические методы анализа/А. И. Жебентяев, А. К. Жерносек, И. Е. Талуть. М.: ИНФРА-М. 2014. С. 279.