

## KORIŠTENJE SIREVA PROIZVEDENIH PROCESIMA ULTRAFILTRACIJE ZA IZRADU TOPLJENIH SIREVA

Mr Mihailo OSTOJIĆ, Institut za mlekarstvo, Beograd, Jelisaveta MANIĆ, dipl. inž., PKB, RO »Imlek« OOUR »Standard«, Beograd

### Sažetak

*Primena ultrafiltracije mleka u sirarskoj industriji je dobro poznata. Korišćenje sireva proizvedenih takvim procesima za izradu topljenih sireva sve više je u primeni.*

*U ovom radu autori su ispitivali takovu mogućnost i proizveli topljeni sir s okusom, mirisom i teksturom kao i kod tradicionalnog topljenog sira. Rezultati analiza esencijalnih aminokiselina i sadržaja nekazeinskih azotnih materija ukazuju na povoljniju hranljivu vrednost ovih sireva.*

*Mogućnosti primene sireva dobijenih koncentracijom mleka za izradu topljenih sireva su značajan novi razvoj primene ultrafiltracije.*

### Uvod

Razvoj sirarstva u pravcu produženja trajnosti zrelih sireva je uslovio stvaranje novih proizvoda. Primenjivani su različiti procesi usporenja zrenja, radi održavanja postignutog kvaliteta, različita konzervisanja i dr. U Švajcarskoj i Nemačkoj još u prošlom veku su proizvodili takozvane »Kuvane sireve« koji se mogu smatrati predhodnicom današnjih topljenih sireva. Zajednička osobina im je bila termički tretman i dodavanje odgovarajućih preparata za lakše rastvaranje sirne mase (Pejić, 1956).

U mlekarstvu se smatra 1911. godina kao početna faza industrijskog razvoja topljenih sireva. Te godine je firma »Gerber« u Švajcarskoj prvi put iznela na tržište topljeni sir za rezanje u limenkama. Tek dvadesetak godina kasnije i u našoj zemlji se javljaju mlekarski pogoni za izradu topljenog sira.

U svom razvoju tehnologija topljenih sireva doživela je znatne izmene. Najviše pažnje je posvećeno solima za topljenje, tehnološkim operacijama upotrebe vakuuma, određivanju visine termičkih tretmana, vremena topljenja i dr.

Ekonomski značaj proizvodnje topljenih sireva se ogleda, pre svega, u tome što se sirevi dobrog okusa i dobrog hemijskog sastava, ali s nedostacima u boji i izgledu mogu preraditi u potpuno ispravan proizvod za ljudsku upotrebu.

Primena procesa ultrafiltracije u mlekarstvu je pokazala velike mogućnosti u sirarstvu. Kao i u klasičnim načinima proizvodnje tako se i kroz membranske procese mogu proizvoditi »bazni sirevi«, za izradu topljenih sireva. Uticaj obogaćivanja sireva proteinima surutke na izradu nekih vrsta topljenih sireva je bio predmet naših istraživanja.

## Pregled literature

Upotreba emulgatora i primena nižih termičkih tretmana omogućila je dobijanje kvalitetnog topljenog sira u današnjem smislu reči. Prvo je korišćena limunska kiselina, najverovatnije iz prethodnog iskustva Švajcarskog kulinarstva sa pripremkom od sira »Fondue«. Ovaj pripravak se priprema kuvanjem sira Grojer sa belim vinom do stvaranja homogene mase. Ovde se kao aktivno dispergujuće sredstvo, ustvari, koristila vinska kiselina, koja je vezivala kalcijum iz proteinskog kompleksa. Pravi rezultati su dobijeni tek kada je počela primena polifosfata koji su sada u značajnoj upotrebi.

Polifosfati se vezuju sa kalcijumom iz sira obrazujući soli koje stvaraju koloidne rastvore ili su praktično nerastvorljivi. Na taj način se sprečava koagulirajuće dejstvo kalcijumovih jona, kao osnovni uslov za topljenje (Petrović, 1971).

Koje će se vrste soli za topljenje koristiti pre svega zavisi od vrste sira. Kod izbora sira treba da vodimo računa da odnos u vodi nerastvorljivih proteina u odnosu na ukupne proteine je različit kod sireva različite starosti. Odavde izvlačimo zaključak da je pri izboru sirovine važna zrelost sireva, odnosno stepen razloženosti proteina. Izbor sirovine utiče i na različito nastajanje rastvorljivih azotnih materijala u procesu topljenja.

Lee i sar. (1979/80/81) su izučavali razvoj proteinskih materija u toku topljenja sira. Želeli su da utvrde fenomen »peptizacije« i za to primenjivali različite analitičke metode. Najbolje rezultate je dala primena ultracentrifugacije vodene suspenzije u odsutnosti reaktiva, koji može da promeni stanje proizvoda. Utvrdili su da je peptizacija posledica dejstva soli za topljenje. Soli za topljenje imaju ulogu jonoizmenjivača, gde kalcijum iz kompleksa kalcijum-fosfopara-kazeinata se zamenjuje sa natrijumom. Rezultat toga je preraspoređivanje proteinskih molekula i oslobađanje hidrofилnih veza. Oni smatraju takođe da je veoma važno stanje fosfata, a manje važno stanje kalijuma i magnezijuma. Po istim izvorima kod obranog mleka Vujičić i sar. smatraju da su veze polifosfata i citrata sa proteinima mleka tumačene kao posledica umanjenja sadržaja rastvorljivog kalcijuma.

Sam izraz »Topljeni sir« ne odgovara finalnom proizvodu, jer se ne radi o klasičnoj promeni agregatnog stanja. Ovde se radi o koloidalnom hemijskom procesu, gde grubo disperzni i nerastvorljivi parakazein sira uz odgovarajuće elektrolite prelazi u rastvorljivi parakazeinski sol (Meyer, 1966).

Poznato je da pri termičkom tretmanu nastaju značajne promene strukture serum proteina. Reaktivne grupe u unutrašnjosti se pojavljuju na površini i postaju hemijski aktivnije. Najznačajnija je pojava sulfhidrilnih grupa koje su lako podložne oksidaciji. Međutim, do oksidacije mlečne masti ipak teže dolazi jer vodonik iz sulfhidrilnih grupa obrazuje sa drugim polarnim grupama vodonične veze, koje se pri denaturaciji razgrađuju, pa taj vodonik postaje dostupan oksidaciji. Zato se smanjuje oksidoredukcioni potencijal, pa oslobođene sulfhidrilne grupe imaju antioksidativno dejstvo, čime delimično sprečavaju oksidativne promene mlečne masti.

Na temperaturi iznad 85 °C nastaje reakcija kazeina i  $\beta$ -laktoglobulina čime se obrazuje nov proteinski kompleks. SH-grupa  $\beta$ -laktoglobulina reaguje sa K-kazeinom obrazujući disulfidne veze. Tako nastali kompleks je veoma stabilan (Đorđević, 1982).

## Materijal i metode rada

Sirevi tipa trapista i belog salamurenog sira proizvedeni su procesima ultrafiltracije mleka na pilot uređajima »Piere Guerin« i »Alfa Laval« sa membranama druge generacije »Abcor« i »Romicon«. Sirevi su održavani 60 dana i kao zreli upotrebljavani za topljenje.

Izvršeno je 4 vrste ogleda:

1. Kontrolni, od sireva tipa kačkavalj i trapist, koji su dodavani kao dopuna sirevima proizvedenim ultrafiltracijom,
2. Ogledni, sa 35% sira tipa trapist proizvedenog ultrafiltracijom,
3. Ogledni, sa 35% belog salamurenog sira proizvedenog ultrafiltracijom i
4. Ogledni, sa 85% sira tipa trapist proizvedenog ultrafiltracijom.

Topljenje je izvršeno uz pomoć odgovarajućih soli za topljenje u proizvodnim uslovima PKB-a.

Praćen je uticaj sireva proizvedenih ultrafiltracijom na tehnološke operacije topljenja i promene organoleptičkih osobina.

Odgovarajućim hemijskim parametrima izvršeno je ispitivanje sadržaja: suve materije, masti, azotnih frakcija (ukupni N, neproteinski N, rastvorljivi N, nerastvorljivi N, kazeinski N i nekazeinski N) i sadržaj aminokiselina. Od fizičkih osobina praćena je promena kiselosti i pH vrednosti.

## Rezultati istraživanja sa diskusijom

Osnovni cilj ovog rada je bio utvrđivanje mogućnosti korišćenja »baznih sireva« koji su primenom membranskih procesa obogaćeni proteinima surutke. Kod svih postavljenih oglednih grupa je izvršen tehnološki postupak uobičajen u proizvodnim uslovima topljenja sireva. Nije uočena nikakva tehnološka poteškoća niti kasniji uticaj na organoleptičke osobine dobijenog proizvoda.

U sledećoj tablici dati su osnovni hemijski i fizički parametri proizvedenih topljenih sireva.

Tablica 1. Hemijski sastav i fizičke osobine topljenih sireva

Tableau 1. Composition chimique et des propriétés physiques des fromages fondus

Uzorak Echantillon	Suva mat. Matière sèche % (g/g)	Mast Matière grasse % (g/g)	Mast u S.M. Matière grasse/ES % (g/g)	Kiselost Acidité °SH	pH
I Kontrol. Temoin	39,40	15,00	38,07	52,60	5,75
II 35% UF	39,20	15,00	38,26	88,00	5,70
III 35% UF	40,00	16,50	41,25	75,20	6,00
IV 85% UF	42,20	18,50	43,84	60,00	5,68

Na osnovu dobijenih pokazatelja može se konstatovati da svi uzorci spadaju u 3/4 masne topljene sireve za mazanje. Kiselost je izražena, bilo titraciono bilo potenciometrijski i nije ukazala na značajna ostupanja.

Posebnu pažnju ovim istraživanjima posvetili smo sadržaju ukupnih proteina i njihovih frakcija u svim ispitivanim grupama sireva.

Sirovina je odlučujuća za proizvodnju topljenog sira, jer se samo iz dobre sirne smeše može proizvesti kvalitetan topljeni sir. Sa gledišta tehnike topljenja, smeša sastavljena od mladih i zrelih sireva mnogo se bolje prerađuje nego smeša sastavljena od sireva istog stepena zrelosti.

Proteini mladih sireva u procesu topljenja se različito rastvaraju od proteina zrelih sireva. Njihovo međusobno mešanje dovodi do poboljšanja konzistencije proizvoda. Ovo je važno i sa bakteriološkog stanovišta jer različiti sirevi imaju različit mikrobiološki sastav, koji međusobno može delovati antagonistički i tako sprečavati sopstveni razvoj.

Dodavanjem u smešu sireva proizvedenih procesima ultrafiltracije mleka po našem mišljenju odigrava se proces koji se šematski može predstaviti: Ca-parakazeinat (K-kazein) +  $\beta$ -laktoglobulin (SH-grupe)  $\rightarrow$  Ca-stabilni kompleks proteina + voda + agens + toplota + mehaničko dejstvo  $\rightarrow$  Na-parakazeinat (stabilni kompleks proteina).

Ovako pripremljena smeša je dala topljene sireve odgovarajućeg kvaliteta čije su proteinske frakcije date u sledećoj tablici.

**Tablica 2. Proteinske frakcije topljenih sireva**  
**Tableau 2. Les fractions proteiques des fromages fondus**

Grupe sireva Groupes des fromages	I Kontrolni	II 35% UF	III 35% UF	IV 85% UF
Analiza u Analyses en ‰ (g/g)	Temojn			
Ukupni N N total	3,1191	3,2984	3,4860	3,4440
Neproteinski N N non protidique	0,1960	0,2083	0,2083	0,1920
Proteini Les protéines	18,65	19,71	20,91	20,74
Rastvorljivi N N soluble	1,2857	1,5904	1,5680	1,5792
Nerastvorljivi N N non soluble	1,6675	1,3821	1,7097	1,6728
Kazeinski N N caséine	2,6440	2,6148	2,7901	2,7544
Nekazeinski N N non caséinique	0,2792	0,4753	0,4876	0,4976

Evidentno je povećanje ukupnih proteina u svim oglednim grupama. Značajno je napomenuti da povećano učešće rastvorljivih azotnih materija u odnosu na nerastvorljive azotne materije, doprinosi boljoj svarljivosti ovakvih

sireva i izraženim tipičnim organoleptičkim osobinama. Treba istaći da je izuzev kod II ogledne grupe učešće neproteinskih azotnih materija manje nego kod kontrolne grupe.

Posebnu pažnju zaslužuje podatak porasta sadržaja nekazinskih azotnih materija, od 70 do 78<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, kod oglednih grupa u odnosu na kontrolnu grupu. Ovo pokazuje za koliko se povećao sadržaj proteina surutke topljenih sireva upotrebom »baznih sireva« dobijenih ultrafiltracijom mleka. Odnosom ukupnih proteinskih azotnih materija i nekazeinskih azotnih materija uočava se da je on u kontrolnoj grupi sireva 9,55, a da se povećao u oglednim grupama od 14,88 do 15,38.

Svi ovi pokazatelji omogućavaju da se utvrdi značajno povećanje sadržaja sekundarnih proteina mleka koji su u standardnim topljenim sirevima manje zastupljeni.

Radi detaljnijeg saznanja o poboljšanju hranidbenih svojstava ovako proizvedenih topljenih sireva, izvršeno je ispitivanje sadržaja aminokiselina svih grupa sireva. Rezultati ispitivanja su dati u sledećoj tablici.

**Tablica 3. Aminokiselinski sastav topljenih sireva**  
**Tableau 3. Composition en acides aminés des fromages fondus**

Grupa sireva Groupes des fromages	I Kontrolni	II 35 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> UF	III 35 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> UF	IV 85 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> UF
Aminokiseline Acides aminés	Temojn			
Esencijalne aminokiseline Acides aminés essentiels				
Lizin Lysine	5,37	5,99	5,64	6,21
Histidin Histidine	1,98	2,13	2,15	2,21
Treonin Thréonine	2,42	2,79	3,06	3,33
Cistein Cystine	0,92	1,06	1,00	1,11
Valin Valine	4,65	5,12	4,64	5,30
Metionin Méthionine	2,61	2,94	2,72	2,75
Izoleucin Isoleucine	3,53	3,90	3,59	3,95
Leucin Leucine	7,07	8,42	7,12	8,34
Fenilalanin Phénylalanine	4,02	4,31	4,06	4,43

Ispitivanjem sadržaja aminokiselina u postavljenim ogledima topljenih sireva, uočava se povećanje od 5,27 do 11,05<sup>0</sup>/<sub>0</sub> u odnosu na kontrolni ogled. Posmatranjem izdvojenih esencijelnih aminokiselina može se uočiti povećanje

od 1,41 do 5,06%. Sva ova povećanja sadržaja svih aminokiselina, a posebno esencijalnih aminokiselina, egzaktno govore o poboljšanoj hranidbenoj vrednosti dobijenih topljenih sireva.

Nastavak tablice 3.

Grupe sireva Groupes des fromages	I Kontrolni	II 35% UF	III 35% UF	IV 85% UF
Aminokiseline Acides aminés	Temoin			
Ostale aminokiseline Les autres acides aminés				
Arginin Arginine	2,28	2,64	2,77	2,94
Asparagin Asparagine	4,75	5,58	5,50	5,93
Serin Serine	3,68	4,21	4,45	4,72
Glutamin Glythamine	14,72	16,59	16,07	16,25
Prolin Proline	7,94	9,18	8,08	8,73
Glicin Glycine	1,50	1,57	1,53	1,59
Tirozin Tyrosine	4,45	4,97	4,54	4,87
Alanin Alanine	2,37	2,64	2,44	2,65

Organoleptičkim ispitivanjima svih proizvedenih topljenih sireva nije uočena nikakva razlika između pojedinih grupa sireva u pogledu boje, okusa, mirisa i konzistencije.

### Zaključak

Na osnovu rezultata ispitivanja mogu se izvući sledeće konstatacije:

— Sa sve većom primenom savremenog procesa ultrafiltracije mleka u proizvodnji sireva, objektivno se javlja mogućnost i potreba upotrebe takvih sireva za proizvodnju topljenih sireva.

— Sve tehnološke operacije topljenja sireva su izvršene uobičajenim postupcima bez uočene denaturacije i raslojavanja zbog povećanog prisustva proteina surutke.

— Ispitivanjem hemijskog sastava oglednih i kontrolnih sireva uočeno je znatno povećanje sadržaja ukupnih i nekazeinskih azotnih materija u oglednim sirevima. Povećanjem rastvorljivih azotnih materija tako dobijeni topljeni sirevi imaju bolju svarljivost.

— Znatno je kvantitativno povećan sadržaj aminokiselina, a posebno esencijalnih aminokiselina, čime je poboljšana hranidbena vrednost gotovog proizvoda.

— Organoleptička ispitivanja su ukazala da nema bitnih razlika u pogledu boje, okusa, mirisa i teksture svih proizvedenih grupa sireva.

Primenu sireva proizvedenih ultrafiltracijom mleka, kao »baznih sireva« za izradu topljenih sireva treba proširiti na različite vrste sireva, kako po sastavu (meki, polutvrđi, tvrđi), tako i po stepenima koncentrisanja proteina.

#### Résumé

*L'emploi de l'ultrafiltration en l'industrie fromagère est bien connu. Maintenant l'application de cette type de fromage pour la fabrication des fromages fondus est en plein développement.*

*Nos investigations au point de vue de fabrication ont donné très bonnes résultats. Nous avons obtenu des fromages fondus avec texture, consistance et goût comme fromages fondue traditionnelles. Les résultats des nos analyses au point de vue acides d'aminés essentiels, ont montré qu'il y a des différences entre des fromages analysés. L'augmentation des protéines est évident, dont la teneur en non casein nitrogen est plus de 70% par rapport de fromage fondue traditionnelle.*

*Les possibilités d'application des fromages obtenue par concentration du lait pour fabrication des fromages fondus sont interessant nouveau développement de l'ultrafiltration. Le mélange de fromage obtenue par l'ultrafiltration du lait, destiné à la fonte conduisait à des produits tout à fait convenables au plan de la flaveure et des qualités rheologiques.*

#### Literatura

- ĐORĐEVIĆ, J. (1982): »Mleko«, INI »PKB-Agroekonomik«, Beograd  
ECK, A. (1984): »Le fromage«, Lavoisier, Paris  
L'economie laitière en chiffre (1984), C.N.I.E.L., Paris  
LEE, B. O., ALAIS, CH. (1981): »Le lait« 61, 140—148  
MEYER, A. (1966): »Mlekarstvo« 16 (9, 10), 200—206, 225—233  
PEJIĆ, O. (1956): »Mlekarstvo« II, Naučna knjiga, Beograd  
PETROVIĆ, D. (1971): »Mlekarstvo« 21 (5) 113—116  
SABADOŠ, D., RAJŠIĆ, B. (1979): »Mlekarstvo« 29 (10) 218—225  
STEFANOVIĆ, R., PETROVIĆ, D., MIŠIĆ, D. (1978): »Mlekarstvo« 28 (9) 198—204  
VEISSEYRE, R. (1978): »Technologie du lait«, La maison rustique, Paris