

## PROTEINSKI SASTAV NEKIH VRSTA SIREVA DOBIJENIH PROCESIMA ULTRAFILTRACIJE\*

Mr Mihailo OSTOJIĆ, Veterinarski i mlekarski institut, Beograd, mr Dragoljub GAVARIĆ, Tehnološki fakultet, Novi Sad

### Sažetak

*Primena ultrafiltracije mleka u izradi sireva postiže sve zapaženije rezultate. Zato je ona predmet mnogih ispitivanja i utvrđivanja prednosti koje sa sobom donosi. U ovom radu je ispitivan različit sadržaj i međusobni odnos pojedinih proteinskih frakcija kod sireva različite vrste, različitog stepena zrelosti, različitog načina skladištenja i pakovanja.*

*Ispitivani su beli meki sir, somborski sir, vrstu polutvrdog sira i topljeni sir, proizvedeni procesima ultrafiltracije. Konstatovano je da se u relativnim i apsolutnim odnosima poboljšava biološka vrednost sireva, zbog povećanog sadržaja proteina surutke.*

### Uvod

Nema sumnje, da ultrafiltracija svakim danom sve više postaje operacija u tehnologiji mleka, bez koje se ne može zamisliti savremena i racionalna proizvodnja. Njena primena u industrijskim razmerama počela je proizvodnjom koncentrata surutke tj., problematikom vezanom za bolju valorizaciju proteina. Sa pravom se može tvrditi da je ultrafiltracija dovela do revolucionarnih promena, prvenstveno u tehnologiji proizvodnje sireva. Brojne su prednosti koje ova nova tehnologija sobom donosi, što se vidi i iz stalnog proširenja obima i vrste sireva proizvedenih ultrafiltracijom mleka. Zbog toga se danas u svetu, a od nedavno i u našoj zemlji, vrše intenzivna istraživanja na planu primene ultrafiltracije pri izradi sireva u cilju osvajanja novih vrsta. Svakako da pri tome veliki doprinos daju i proizvođači opreme za ultrafiltraciju, koji gotovo svakodnevno poboljšavaju opremu za ultrafiltraciju, odnosno proizvodne performanse svojih modula.

Kao što je već poznato, osnovni princip, koji se koristi kod primene ultrafiltracije je, da sir predstavlja koncentrat proteina i mlečne masti uz minimalan sadržaj laktoze i mineralnih materija. U početnoj fazi, pre više od desetak godina, u vreme prve generacije membrana, zbog njihove osetljivosti na mlečnu mast, koncentrat proteina se dobijao isključivo iz obranog mleka i potom spajao sa pavlakom u tečni predsir. Dodatkom ostalih ingredijencija neophodnih za proizvodnju sira, dobijao se sirni gruš, koji se kasnije podvrgavao klasičnom tretmanu. Daljim razvojem i napredovanjem u proizvodnji membrana za ultrafiltraciju, ovaj princip je napušten i zahvaljujući poboljšanim osobinama membrana postalo je moguće direktno koncentrisati punomasno mleko. Nesumnjivo da je ova nova, druga generacija membrane, bila prekretnica za početak ozbiljne primene ultrafiltracije u tehnološkom procesu proizvodnje sira.

Bez obzira na tip membrana, koje se koriste tokom procesa, kompozicija suve materije dobijenog retentata treba da je ista kao i u siru dobijenom

\* Referat održan na XXIII Seminaru za mljekarsku industriju, Zagreb, 1985.

klasičnim postupkom (kada je reč o MMV — postupku, onda se ide do potpunog koncentrisanja). Do sada je to bilo moguće postići kod manjeg broja pojedinih vrsta sireva: uglavnom kod svežih i mekih, dok proizvodnja polutvrđih i tvrdih sireva postupkom ultrafiltracije ostaje još uvek pravi izazov. Naime, primena nove operacije u odnosu na tradicionalni način proizvodnje sira, uprkos pomenutim prednostima, dovela je i do određenih poteškoća. Jedna od osnovnih razlika u klasičnom i UF postupku pri proizvodnji sira je različiti hemijski sastav dobijene sirne mase u periodu pre presovanja ili soljenja. Za razliku od sirnog gruša u klasičnoj proizvodnji, predsir dobijen UF postupkom, po pravilu sadrži više mineralnih materija, naročito kalcijuma i fosfora, nešto više laktoze i znatno više proteina surutke. Izmenjen sastav predsira može loše da utiče na biohemijske procese koji se odigravaju tokom perioda zrenja i da pogorša organoleptičke karakteristike finalnog proizvoda. U cilju smanjenja ili potpunog eliminisanja ovog uticaja mogu se koristiti različiti postupci tokom samog procesa ultrafiltracije, koji nažalost još uvek nisu u dovoljnoj meri efikasni. Zato je ova problematika predmet intenzivnih istraživanja u mnogim laboratorijama širom sveta.

Različiti sadržaj i međusobni odnos pojedinih proteinskih frakcija u klasičnom i UF postupku i proizvedenom predsiru, uprkos velikog značaja, do sada je malo bio predmet detaljnih naučnih istraživanja. Uprkos pažljivom pregledu literaturnih podataka, pronađeno je vrlo malo radova koji detaljnije govore o sadržaju i raspodeli pojedinih proteinskih frakcija.

### Pregled literature

Značaj uticaja odnosa pojedinih azotnih frakcija na formiranje organoleptičkih osobina UF sira naglašen je u radu G u n g e r i c h-a, (1981). Naime, zahvaljujući odgovarajućem tretmanu na mlečnim proteinima konačno je eliminisana pojava gorkog ukusa kod sira tipa kvark. Ova pojava se redovno javljala nekoliko dana nakon proizvodnje i prema istom autoru, sva nastojanja da se kao njen uzrok navede isključivo povećana koncentracija kalcijumovih jona, nisu opravdana. Vrsta tretmana proteina za sada ostaje u domenu poslovne tajne, ali zahvaljujući ovom postupku u SR Njemačkoj se proizvodi više od 40 tona UF kvarka dnevno.

Prema navodima de B o e r-a, (1980) kombinacijom ultrafiltracije i evaporacije moguće je uspešno proizvesti polutvrđi sir s 41% suve materije i preko 27% proteina. Tokom zrenja relativni udeo azota serum proteina u odnosu na ukupne azotne materije sira, ostaje, nepromenjen tokom celog perioda. Ovo je dosta iznenađujući podatak, jer iako je poznato da sirilo ne deluje na proteine surutke, nije za očekivati da proteolitički enzimi prisutne mikroflore takođe ne deluju na ove proteine.

U tablici 1. prikazani su rezultati koji se odnose na sadržaj ukupnih azotnih materija, odnosno proteina u sirevima proizvedenim postupkom ultrafiltracije u industrijskim i poluindustrijskim uslovima.

U zavisnosti od vrste sira, polazne sirovine, stepena zrelosti, indeksa koncentracije i dr. zavisi i ukupan sadržaj proteina. Ono što je posebno uočljivo je oskudnost podataka o pojedinim proteinskim frakcijama i njihovoj raspodeli unutar sira. Jedini detaljniji sastav proteinskih frakcija u siru dobijenom procesima ultrafiltracije dat je nedavno u objavljenom radu R e n e r-a (1984). Analizirajući uzorke kvarka dobijenog klasičnim postupkom, termokvark po-

Tablica 1. Proteinski sastav sireva dobijenih procesima ultrafiltracije  
 Table 1. The protein composition some cheeses made by ultrafiltration

Vrsta sira Kind of cheese	Ukupni proteini (‰) Total protein (‰)	Autori Source
Sveži sir Pate fraiche	6,9	Brule et al. (1975)
Krem sir Cream cheese	9,2	Kosikowski et. al. (1977)
Rikota sir Ricotta cheese	11,6	Maubois et al. (1978)
Kotidž sir Cottage cheese	12,0	Jepsen (1978)
Meki sir White cheese	13,7 13,9	Tratnik (1980) Mirčev et al. (1982)
Kvark Qvarg	12,1 13,2	Puhan et al. (1981) Kender (1983)
Kamamber Camembert	12,3 (3‰ proteina u klasičnom serumu i 16‰ u UF siru)	Voss et al. (1976) Maubois et al. (1978)
	18,0	
Feta	16,4 22,0	de Boer (1980) Olsen (1979)
Teleme	13,0 — 16,0	Veinoglou (1982)
Domiat	15,9	Abd-el-Salam (1981)
Herve	20,1 (2‰ serum proteina u klasičnom siru i 13,4‰ u UF siru)	Mottar et al. (1980)
Saint Paulin	20,4	Maubois et al. (1980)
Mocarela Mozzarella	22,0	Kosikowski (1978)
Polutvrđi sir	27,0	de Boer (1980)
Čedar Cheddar	26,8 30,5	Mayer et al. (1980) Chapman et al. (1974)
Sirna baza Cheese base	32,0 32,1	Ernstrom et al. (1980) Madsen et al. (1982)

stupkom i UF kvarka, autor je ustanovio da je odnos serum proteina i kazeina u UF kvarku veći, nego kod kvarka dobijenog klasičnim načinom ili termopostupkom. Usled toga je evidentan i porast biološke vrednosti UF kvarka.

Ovaj rad takođe predstavlja prilog izučavanju problematike proteinskog sastava nekih vrsta sireva dobijenih primenom postupaka ultrafiltracije mleka.

#### Metodika istraživanja

Sirevi, koji su analizirani u ovom radu, proizvedeni su na poluindustrijskim uredajima za ultrafiltraciju PIERRE GUERIN i PASILAC, sa membranama druge generacije Abcor i DDS. Topljeni sir sa udelom UF retentata u masi za topljenje proizveden je na odgovarajućoj industrijskoj liniji. Beli sir i Somborski sir su proizvedeni po MMV-metodi, a polutvrđi kombinacijom ove i klasične metode.

Suva materija proizvoda je određena standardnom metodom sušenja na 102 °C, a pojedine azotne frakcije na osnovu metoda Rener-a (1984) i Kosiowski et al. (1977) po sledećoj šemi:

- ukupne azotne materije po metodi makro Kjeldahl-a,
- neproteinske azotne materije, taloženjem u rastvoru 12% TCA,
- nekazeinske azotne materije podešavanjem vodene suspenzije sira na pH-4,6,
- sadržaj azota »pravih proteina«, kazeinskog azota i azota serum proteina računskim putem.

Iznesena šema određivanja proteinskih frakcija se poklapa sa dobro poznatim modelom Rowland-a (1938), koja se odnosila na princip određivanja pojedinih azotnih frakcija u mleku. Pri tome je važno napomenuti da je formula korišćena u ovom radu za sadržaj serum proteina zbir sadržaja svih proteina, proteoze i peptona, ali je korišćena aproksimacija koju sam Rowland (1938) predlaže u svom radu.

### Rezultati istraživanja i diskusija

U tablici 2. prikazani su rezultati određivanja pojedinih azotnih frakcija u različitim vrstama sireva.

U zavisnosti od vrste sira i stepena njegove zrelosti zavisi i ukupan odnosno relativan udeo pojedinih proteinskih frakcija. Kada je u pitanju beli sir vidi

**Tablica 2. Udeo pojedinih proteinskih frakcija u nekim vrstama sira dobijenih procesima ultrafiltracije**

**Table 2. Post of different protein fractions in some cheese made by ultrafiltration**

Vrsta sira Kind of cheese	Beli sir u salamuri	Beli sir u vakum pak.	Basicija- -kačkavalja	Polutvrđi sir
Vrsta N-frakcija Kind of N-fraction %	White pickled cheese	White cheese (vaccum packed)	Kashkawal	Semi-hard cheese
1	2	3	4	5
Suva materija Total solids	28,19	46,71	54,80	72,56
Ukupni-N Total-N	1,91	3,01	4,15	4,75
Neproteinski-N NPN	0,448	0,274	0,156	0,337
Nekazeinski-N Noncasein-N	0,473	0,296	0,387	0,441
Ukupni proteini Total proteins	12,18	19,20	26,47	30,31
Pravi proteini True proteins	9,32	17,45	25,46	28,15
Kazein Casein	9,17	17,32	24,01	27,49
Serum proteini Serum proteins	0,16	0,14	1,47	0,68

se jasna razlika u sadržaju neproteinskih azotnih materija, koje se kreću od 9,10 do 23,45% od ukupnih azotnih materija. Učešće serum proteina u pravim proteinima se kreće od 0,73 do 1,31%. Takođe se uočava i uticaj uslova zrenja. Beli sir čiji se proces zrenja odvijao u salamuri u odnosu na beli sir, koji je delimično sazrevao u salamuri a delimično u vakuum pakovanju, ima niži sadržaj suve materije i time manji apsolutni udeo svih ostalih proteinskih frakcija. Najveći udeo proteina je utvrđen kod polutvrdog sira, čija je suva materija nešto veća od vrednosti za ovaj sir zbog neadekvatnog načina čuvanja. Relativni udeo pravih proteina kod baskije kačkavalja bio je 96,42%, a kod polutvrdog sira 92,91%. Prisustvo serum proteina je konstatovano kod baskije kačkavalja u iznosu od 5,57%, a kod polutvrdog sira 2,19% od ukupnih proteina.

U tablici 3. prikazan je proteinski sastav topljenog sira sa različitim sadržajem UF sira u masi za topljenje.

**Tablica 3. Udeo pojedinih proteinskih frakcija u topljenom siru sa različitim sadržajem UF sira u masi za topljenje**

**Table 3. Part of different protein fractions in processed cheese with different amount UF cheese in mix before melting**

Vrsta topljenog sira Kind of processed cheese	Kontrolni Control	Sa 30% UF sira With 30% UF cheese added	Sa 85% UF sira With 85% UF cheese added
Vrsta N-frakcije Kind of N-fraction (%)			
Suva materija Total solids	42,27	37,96	42,05
Ukupni-N Total-N	3,22	3,11	3,17
Neproteinski-N NPN	0,317	0,262	0,223
Nekazeinski-N Noncasein-N	0,384	0,318	0,330
Ukupni proteini Total proteins	20,54	19,84	22,22
Pravi proteini True proteins	18,52	18,17	18,80
Kazein Casein	18,09	17,81	18,12
Serum proteini Serum proteins	0,43	0,36	0,68

Na osnovu dobijenih rezultata učešća »baznih sireva« za izradu topljenih sireva jasno se nameće zaključak, da tek sa njegovim povećanjem dolazi do izrazitijeg povećanja dela frakcija serum proteina. Takođe se može konstatovati, da se sa povećanjem učešća UF sireva apsolutno i relativno smanjuje sadržaj neproteinskih azotnih materija. Udeo kazeina je uglavnom ostao isti i kretao se u iznosu od 18%, odnosno 90 do 93% ukupnih azotnih materija.

Uticaj perioda zrenja na sastav i sadržaj pojedinih proteinskih frakcija sira tipa somborskog, dobijenog procesom ultrafiltracije prikazan je u tablici 4.

**Tablica 4. Udeo pojedinih proteinskih frakcija u somborskom siru dobijenom procesom ultrafiltracije**

**Table 4. Post of different protein fractions Somborski cheese made by ultrafiltration**

Prvi dan nakon proizvodnje — 1 day after production

Vrsta sira Kind of cheese	Kontrolni Control	Varijanta I Variant I	Varijanta II Variant II
Vrsta-N frakcije Kind of N-fraction (%)			
1	2	3	4
Suva materija Total solids	34,64	43,35	36,34
Ukupni-N Total-N	1,87	2,04	1,22
Neproteinski-N NPN	1,150	0,105	0,103
Nekazeinski-N Noncasein-N	0,222	0,269	0,345
Ukupni proteini Total proteins	11,93	13,06	7,78
Pravi proteini True proteins	10,97	12,35	7,13
Kazein Casein	10,57	11,30	5,58
Serum proteini Serum proteins	0,40	1,05	1,55
15 dana nakon proizvodnje 15 days after production			
Suva materija Total solids	49,95	50,81	48,35
Ukupni-N Total-N	3,10	2,88	2,83
Neproteinski-N NPN	0,215	0,244	0,252
Nekazeinski-N Noncasein-N	0,396	0,621	0,714
Ukupni proteini Total proteins	19,78	18,37	18,05
Pravi proteini True proteins	18,41	16,82	16,45
Kazein Casein	17,25	14,46	13,50
Serum proteini Serum proteins	1,16	2,41	2,95

Somborski sir dobijen ultrafiltracijom mleka sadrži apsolutno i relativno znatno više serum proteina, naročito sir rađen po varijanti II. Sadržaj neproteinskog azota od sireva dobijenih primenom ultrafiltracije nakon 15 dana

zrenja znatno je veći u odnosu na isti kod kontrolnog uzorka. U skladu sa time opao je udeo kazeina u ovim sirevima u odnosu na isti na početku perioda zrenja. Usled pojačane proteolize porastao je udeo proteinske frakcije, koja u sebi obuhvata proteoze i peptone i serum proteine. Ova pojava je tipična i za kontrolni uzorak, ali u manjem stepenu.

### Zaključak

Relativni i apsolutni sadržaj pojedinih proteinskih frakcija u sirevima dobijenim procesima ultrafiltracije je različit u odnosu na isti proizveden klasičnim načinom proizvodnje. Da li je ta količina veća ili manja zavisi od nekoliko faktora kao što su: tip sira, delimično ili potpuno korišćenje ultrafiltracije za njegovu proizvodnju, period zrenja, način skladištenja, pakovanja itd. Zbog izmenjenog proteinskog sastava i uticaja pojedinih frakcija na organoleptičke osobine UF sira, nameće se potreba intenzivnijeg izučavanja ove problematike.

### Summary

*Content of certain nitrogen, i. e. protein fractions in different kind cheeses made by ultrafiltration is investigated. Although the content depends on type of cheeses, applying the MMV method or in combination with classical one, period of ripening of cheese ect. The concentration of noncasein nitrogen in all cheeses produced by ultrafiltration was significantly higher. This may influence on process of cheese ripening and final organoleptic characteristics of final products. A little data is available in the literature about this subject, so, consequently, much more investigations is needed.*

### Literatura

- ABD-EL-SALAM, M. (1981): **Egyptian journal of dairy science**, 9, 151—157.
- BOER, R., NOOY, B. F. C. (1980): **North european dairy journal** 3, 52—60.
- BRULE, G., MAUBOIS, J. L., VANDEWEGH, FAUQUANT, J., GOUEDRANCHE, H. (1975): **Revue laitière française**, 328, 2, 1—4.
- CHAPMAN, H., BIRES, V., GLOVER, F., SKUDDER, P. (1974): **Journal of society of dairy technology** 27, 152—155.
- CHOVACHEVICH, H. R., KOSIKOWSKI, F. V. (1977): **Journal of food science** 42, 1362—1365.
- CHOVACHEVICH, H. R. KOSIKOWSKI, F. V. (1978): **Journal of dairy science** 701—709.
- ERNSTROM, M. (1980): **Journal of dairy science** 63, 228—232.
- GOUEDRANCHE, H. MAUBOIS, J. L., DUCRUET, P., MAHAUT, M. (1980): **Désalinisation**, 35 243—258.
- GUNGERICH, C. (1981): **North european dairy journal** 7, 212—217.
- JEPSEN, M. (1979): **Cultured dairy products journal** 2, 5—8.
- KSENDER, K., LIEBEMAN, A. (1983): **Deutsche molkaise zeitung**, 34, 925—928.
- MADSEN, R. F., BJERNE, P. (1982): **North european dairy journal** 5, 135—139.
- MAUBOIS, J. L., KOSIKOWSKI, F. V. (1978): **Journal of dairy science** 61, 881—884.
- MAYER, E. (1983): **Journal of food science** 18, 642—644.
- MIRCHEV, M., IVANOV, F. (1982): **Dairy science abstracts** 44, 1812.
- MOTTAR, E. (1980): **Dairy science abstracts** 42, 1925.
- OLSEN, O. J. (1979): DDSS document 1812-6b 108050.
- PUHAN, Z., GOLLMAN, M. (1981): **North european dairy journal** 1, 4—5.
- RENER, E. (1984): Bulletin university of Reading, England.
- ROWLANDS, S. (1938): **Journal of dairy research** 9, 42—47.
- TRATNIK, L.J. (1980): **Mlekarstvo** 30, 7—13.
- VEINOGLU, B., BOYAZAGLAN, E. S. (1982): **Journal of society of dairy technology** 35, 54—56.
- VOSS, E. (1976): **Dairy science abstracts** 38, 7744.