

<https://doi.org/10.21603/2074-9414-2023-4-2465>
<https://elibrary.ru/CDQSDR>

Оригинальная статья
<https://fptt.ru>

Мицеллярный казеин в процессах сычужной коагуляции, обезвоживания и созревания сырной массы



Е. И. Мельникова^{ID}, Е. В. Богданова*^{ID},
Е. С. Рудниченко^{ID}, М. С. Чекмарева^{ID}

Воронежский государственный университет инженерных технологий^{ROR}, Воронеж, Россия

Поступила в редакцию: 03.04.2023

Принята после рецензирования: 12.05.2023

Принята к публикации: 06.06.2023

*Е. В. Богданова: ek-v-b@yandex.ru,

<https://orcid.org/0000-0001-5053-2273>

Е. И. Мельникова: <https://orcid.org/0000-0002-3474-2534>

Е. С. Рудниченко: <https://orcid.org/0009-0001-6176-2952>

М. С. Чекмарева: <https://orcid.org/0009-0002-8003-5758>

© Е. И. Мельникова, Е. В. Богданова, Е. С. Рудниченко,
М. С. Чекмарева, 2023



Аннотация.

Перспективным направлением фракционирования обезжиренного молока является получение концентрата мицеллярного казеина. Технология его производства позволяет сохранить нативную структуру белков и изменить соотношение казеин:сывороточные белки. Наличие казеина в мицеллярной форме определяет целесообразность его применения при производстве молокоемких продуктов для сокращения норм расхода сырья. Цель работы – изучение влияния концентрата мицеллярного казеина на процессы сычужной коагуляции, способность сгустка к обезвоживанию и созреванию сырной массы.

Объектами исследования являлись обезжиренное молоко, концентрат мицеллярного казеина, нормализованные смеси и образцы сыра Российского. Химический состав и свойства исходного сырья, нормализованных смесей, сычужных сгустков и сырной массы определяли с помощью арбитражных и общепринятых методик.

Установлено, что соотношение между казеином и сывороточными белками 95:5 обеспечивает сокращение индукционного периода гелеобразования, интенсификацию дестабилизации мицелл казеина с последующей флокуляцией, ускорение синерезиса и повышение прочностных свойств сгустка. Высокая массовая доля белка в 2 раза сокращает продолжительность второго нагревания сырного зерна с концентратом мицеллярного казеина и его вымешивания, повышает выход готового продукта до 15 %. В опытном образце отмечено увеличение продолжительности лаг-фазы роста заквасочных культур и переход их в экспоненциальную фазу к 30 суткам. Выживаемость заквасочной микрофлоры в опытном образце сыра на 60 сутки была выше, чем в контрольном, что обеспечило различия в аминокислотном составе готовых продуктов.

Концентрат мицеллярного казеина влияет на сычужную коагуляцию, способность сгустка к обезвоживанию и созреванию сырной массы. Его применение в технологии сыра Российского требует увеличения продолжительности активизации закваски, использования заквасочных культур с высокой протеолитической активностью и способностью гидролизировать горькие пептиды, внесения дополнительного количества сычужного фермента, сокращения в 2 раза продолжительности второго нагревания, вымешивания сырного зерна и созревания сырной массы до 45 суток.

Ключевые слова. Молоко, микрофильтрация, белок, свертываемость, сыр, протеолиз, твердость, связанность, упругость

Финансирование. Работа выполнена в рамках проекта с использованием мер государственной поддержки развития кооперации российской образовательной организации высшего образования и организации реального сектора экономики с целью реализации комплексного проекта по созданию высокотехнологичного производства, предусмотренного ПП Российской Федерации от 09 апреля 2010 г. № 218, по теме «Создание высокотехнологичного импортозамещающего производства белковых ингредиентов на основе молочного сырья для продуктов здорового питания» (соглашение № 075-11-2022-020 от 07.04.2022 г.). Проект выполняется при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Минобрнауки России)^{ROR}. НИОКТР проводятся в Воронежском государственном университете инженерных технологий (ВГУИТ)^{ROR}.

Для цитирования: Мицеллярный казеин в процессах сычужной коагуляции, обезвоживания и созревания сырной массы / Е. И. Мельникова [и др.] // Техника и технология пищевых производств. 2023. Т. 53. № 4. С. 642–651. <https://doi.org/10.21603/2074-9414-2023-4-2465>

Micellar Casein in Rennin Coagulation, Cheese Dehydration, and Ripening



Elena I. Melnikova^{ID}, Ekaterina V. Bogdanova*^{ID},
Elena S. Rudnichenko^{ID}, Mariya S. Chekmareva^{ID}

Voronezh State University of Engineering Technologies^{ROR}, Voronezh, Russia

Received: 03.04.2023
Revised: 12.05.2023
Accepted: 06.06.2023

*Ekaterina V. Bogdanova: ek-v-b@yandex.ru,
<https://orcid.org/0000-0001-5053-2273>
Elena I. Melnikova: <https://orcid.org/0000-0002-3474-2534>
Elena S. Rudnichenko: <https://orcid.org/0009-0001-6176-2952>
Mariya S. Chekmareva: <https://orcid.org/0009-0002-8003-5758>

© E.I. Melnikova, E.V. Bogdanova, E.S. Rudnichenko,
M.S. Chekmareva, 2023



Abstract.

Micellar casein concentrate is a promising fractionation agent in skimmed milk production. It preserves the native structure of protein and changes the ratio of casein and whey proteins. Micellar casein concentrate reduces the consumption of raw materials, which makes it a promising component of milk-intensive protein foods. The research objective was to study the effect of micellar casein concentrate on rennin coagulation, clot dehydration, and cheese ripening.

The study featured skimmed milk, micellar casein concentrate, normalized mixes, and cheese samples of the Rossiiskii brand. The chemical composition and properties were studied by standard methods.

The optimal ratio of casein and whey proteins was 95:5. It reduced the initial gelation time, facilitated casein micelles destabilization and subsequent flocculation, accelerated syneresis, and improved clot stability. The high protein mass content made it possible to halve the stirring and boiling time, as well as to increase the yield of the finished product by 15%. In the experimental cheese, the starter cultures growth had a longer lag phase while the exponential phase started on ripening day 30. The experimental sample also demonstrated a better starter microflora survival on day 60, which resulted in a better amino acid composition of the finished product.

In this research, micellar casein concentrate was able to affect rennet coagulation, clot dehydration, and ripening. Its application in the standard technology for the Rossiiskii cheese required the following adjustments: a longer starter activation, starter cultures with high proteolytic activity and ability to hydrolyze bitter peptides, extra rennet, a two-fold reduction of second heating and stirring, and at least 45 days or ripening.

Keywords. Milk, microfiltration, proteins, ability to rennin coagulation, cheese, proteolysis, hardness, cohesiveness, springiness, yield

Funding. The research was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (Minobrnauka)^{ROR} as part of research topic High-Tech Import-Substituting Healthy Food Products from Dairy-Based Protein Ingredients (Agreement No. 075-11-2022-020, April 07, 2022). The R&D was performed by the Voronezh State University of Engineering Technologies (VSUET)^{ROR} using state support for cooperation between institutions of higher education and real economy organizations, Decree of the Russian Federation Government (April 09, 2010, No. 218).

For citation: Melnikova EI, Bogdanova EV, Rudnichenko ES, Chekmareva MS. Micellar Casein in Rennin Coagulation, Cheese Dehydration, and Ripening. *Food Processing: Techniques and Technology*. 2023;53(4):642–651. (In Russ.). <https://doi.org/10.21603/2074-9414-2023-4-2465>

Введение

Современные тенденции развития молочной отрасли ориентированы на фракционирование и выделение отдельных компонентов сухих веществ молока из вторичного молочного сырья. Такой подход основан на том, что молоко представляет собой гетерогенную дисперсную систему с четко выражен-

ной селективностью компонентов по молекулярной массе, размерам и ионной силе. Обезжиренное молоко и пахта содержат от 50 до 75 % сухих веществ цельного молока, наиболее ценный компонент которого – белковый комплекс, представленный фракциями казеина и сывороточных белков [1]. Их высокая биологическая ценность обусловлена

сбалансированным содержанием незаменимых аминокислот, в том числе с разветвленной алифатической боковой цепью (валина, лейцина и изолейцина), а также почти полной перевариваемостью и усвояемостью в желудочно-кишечном тракте человека [2].

В пищевых системах молочные белки проявляют важные физико-химические свойства, такие как жиро- и влагоудерживание, эмульгирование, пено- и структурообразование, и выполняют ряд функционально-технологических функций [3]. Эти ингредиенты не имеют статуса пищевых добавок и литеры с индексом «Е», обеспечивая «чистую» этикетку готового пищевого продукта.

Технологии традиционных белковых ингредиентов (казеины, казеинаты и копреципитаты) не обеспечивают сохранение их нативных свойств. К более востребованным пищевым добавкам с высокой биологической ценностью относятся белковые ингредиенты, полученные с применением мембранных технологий фракционирования компонентов молочного сырья: концентраты и изоляты сывороточных белков, мицеллярный казеин [4–7]. Сохранение нативных свойств данных ингредиентов позволяет обеспечить их высокую термостабильность и пенообразующую способность, лучшую растворимость и низкую скорость протекания реакции меланоидинообразования при тепловой обработке [8].

Перспективным направлением фракционирования обезжиренного молока является получение мицеллярного казеина и нативной сыворотки. Технология их производства предусматривает последовательное применение микро- и диафильтрации. Это позволяет фракционировать казеин в мицеллярной форме с сохранением нативной структуры белков и изменением соотношения казеин:сывороточные белки в сторону снижения содержания последних [9–11]. В зависимости от размера пор мембран, используемых для фракционирования (0,14 и 0,1 мкм), соотношение казеин:сывороточные белки может находиться в пределах от 90:10 до 95:5. Высокая массовая доля казеина в мицеллярной форме определяет целесообразность применения концентрата мицеллярного казеина при производстве молокоемких белковых продуктов для сокращения норм расхода сырья (творог и сыр). Технологические процессы при выработке таких продуктов с концентратом мицеллярного казеина имеют отличия от традиционных, т. к. в нормализованной смеси изменяется соотношение массовая доля белков:массовая доля лактозы в сторону снижения последней и уменьшается содержание свободных аминокислот. Это влияет на развитие микрофлоры заквасочных культур в процессе сквашивания и созревания [12–15].

Рядом авторов проведены исследования по изучению возможности применения концентрата мицеллярного казеина в технологии сыров с чеддеризацией сырной массы [16–21]. Большой научный

и практический интерес представляет исследование технологических процессов производства сыров с низкой температурой второго нагревания из нормализованного сырья с концентратом мицеллярного казеина.

Цель работы – изучение влияния концентрата мицеллярного казеина на процессы сычужной коагуляции нормализованной смеси, способность сгустка к обезвоживанию и созревание полученной сырной массы. Для ее достижения сформулировали следующие задачи:

- исследовать реологические характеристики нормализованной смеси с концентратом мицеллярного казеина в процессе сычужной коагуляции;
- определить скорость развития заквасочной микрофлоры в нормализованной смеси с концентратом мицеллярного казеина и ее активность в процессе обработки сырного сгустка и созревания;
- изучить физико-химические и реологические показатели сырного теста с концентратом мицеллярного казеина в процессе созревания для последующей корректировки технологии.

Объекты и методы исследования

Объектами исследования являлись обезжиренное молоко, сливки, концентрат мицеллярного казеина, нормализованные смеси и образцы сыров с низкой температурой второго нагревания, выработанные по технологии сыра Российского в условиях ПАО МК «Воронежский» филиал «Калачеевский сырзавод», г. Калач Воронежской области. Для получения обезжиренного молока и сливок цельное молоко было подвергнуто предварительной очистке и последующему сепарированию при $t = 45 \pm 2$ °С. Обезжиренное молоко пастеризовали при $t = 76 \pm 2$ °С и направляли на установку микрофильтрации Chemtron GmbH (поставщик ООО «Хемтрон-Восток», г. Екатеринбург) с применением полупроницаемых керамических мембран с диаметром пор 0,1 мкм при $t = 10–15$ °С и давлении 0,2–0,3 МПа до массовой доли сухих веществ в концентрате 14 ± 2 %. Далее проводили последовательно две ступени диафильтрации полученного концентрата двойным объемом обратнo-осмотической воды по отношению к объему концентрата на каждой ступени диафильтрации при режимах работы мембранной установки, аналогичных процессу микрофильтрации. В результате получили концентрат в объеме, равном объему первоначально отправленного на диафильтрацию сырья. Для выработки сыра использовали две нормализованные смеси: 1 – из обезжиренного молока и сливок (традиционная технология, контрольный образец), 2 – из концентрата мицеллярного казеина и сливок (опытный образец) с предварительно установленным химическим составом и основными физико-химическими показателями (табл. 1).

Таблица 1. Химический состав и свойства сырья для выработки сыра Российский

Table 1. Raw materials in the standard Rossiiskii cheese formulation: chemical composition and properties

Наименование показателя	Обезжиренное молоко	Сливки	Концентрат мицеллярного казеина	Нормализованная смесь с концентратом мицеллярного казеина (опытный образец)	Нормализованная смесь (контрольный образец)
Массовая доля сухих веществ, %	8,51–9,45	44,75	12,24–15,60	13,05	12,93
Массовая доля общего белка, %	3,27–3,86	1,50	10,60–13,66	6,41	3,78
Массовая доля сывороточных белков, %	0,58–0,85	0,27	0,50–1,06	0,20	0,73
Содержание небелкового азота, %	0,027–0,031	0,017–0,020	0,022–0,025	0,021	0,030
Соотношение казеин/сывороточные белки в общей массовой доле истинного белка	78:22–81:19	80:20	92:8–95:5	95:5	80:20
Массовая доля жира, %	0,01–0,02	40,50	0,18–0,24	6,03	3,80
Массовая доля лактозы, %	4,34–4,48	2,11	Менее 0,70	0,50	4,72
Титруемая кислотность, °Т	17–18	12	19–24	17	17
Плотность, кг/м ³	1033–1035	985	1031–1035	1032	1028

Отбор проб объектов исследования и подготовку их к анализу проводили в соответствии с ГОСТ 26809.1-2014. Химический состав и свойства исходного сырья, нормализованных смесей, сычужных сгустков, сырной массы и сырного теста определяли с помощью стандартных арбитражных и общепринятых в исследовательской практике методик, а также модифицированных, усовершенствованных и специальных, выполненных с применением современных приборов и информационных технологий в условиях лаборатории «Молоко» ФГАНУ «Всероссийский научно-исследовательский институт молочной промышленности» (г. Москва), кафедры технологии продуктов животного происхождения ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий», ПАО МК «Воронежский» и ООО «МОЛЛАБ» (г. Воронеж) [22, 23].

Образцы сыра были выработаны из полученных нормализованных смесей по традиционной технологии, включающей следующие операции: пастеризацию при $t = 74 \pm 2$ °С, $\tau_{\text{выд}} = 20$ с; охлаждение до температуры свертывания $t = 32 \pm 1$ °С; внесение в смесь мезофильной закваски прямого внесения CHN-19 50U (Chr. Hansen, Дания) для предварительной активизации в течение 60 мин и повышения титруемой кислотности не менее чем на 1 °Т; добавление хлорида кальция из расчета 30 г сухой безводной соли на 100 кг смеси и нитрата натрия из расчета 10 г сухой безводной соли на 100 кг смеси; внесение молокосвертывающего фермента СНУ-МАХ М с содержанием химозина не менее 9 % и активностью 1000 IMCU/см³ (Chr. Hansen, Дания) в минимальной дозировке для контрольного образца (из расчета 20 IMCU на 1 л смеси) и в максимальной дозировке

для опытного образца (из расчета 50 IMCU на 1 л смеси); сычужную коагуляцию при $t = 32 \pm 2$ °С в течение 40 мин; разрезку сгустка, постановку сырного зерна до размера 7 ± 1 мм и его вымешивание при $t = 32 \pm 2$ °С в течение 20 мин; второе нагревание до $t = 38 \pm 1$ °С в течение 20 мин для контрольного образца и 10 мин для опытного и вымешивание сырного зерна при этой температуре 30 и 10 мин соответственно до его готовности к формованию и размера 6 ± 1 мм; удаление сыворотки кислотностью 16 и 10 °Т для контрольного и опытного образцов соответственно; формование насыпью; самопрессование в течение 60 мин и прессование в течение 12 ч с двумя перепрессовками и увеличением давления от 10 до 50 кПа ($pH_{\text{к.обр.}} = 5,22$; $pH_{\text{опыт.обр.}} = 5,29$); посолку сыра в рассоле с концентрацией хлорида натрия 20 масс.% в течение 2 ч; обсушку на стеллажах при $t = 10\text{--}12$ °С 2 суток; упаковку под вакуумом в термоусадочную пленку; созревание в камере при $t = 11 \pm 1$ °С и относительной влажности воздуха 85 % 60 суток [24, 25].

Вязкость нормализованной смеси определяли с применением ротационного вискозиметра Brookfield RVDV-II+Pro («Brookfield Engineering Laboratories, Inc.», США). Измерение осуществляли посредством пересчета крутящего момента, необходимого для вращения шпинделя прибора с постоянной скоростью при его погружении в исследуемую среду с температурой 32 ± 2 °С в процессе сычужной коагуляции. Значения вязкости в конкретный момент времени τ регистрировались на дисплее прибора.

Твердость, упругость и эластичность сырного теста. Структурно-механические свойства образцов устанавливали на анализаторе текстуры TA.XT Exp-

Таблица 2. Показатели сыропригодности образцов

Table 2. Cheese suitability indicators

Наименование показателя	Класс для	
	нормализованной смеси с концентратом мицеллярного казеина (опытный образец)	нормализованной смеси (контрольный образец)
Сычужная проба	1	2
Сычужно-бродильная проба	I	I

ressC («Stable Micro Systems», Англия) с применением сферического зонда и метода Роквелла. Численные характеристики получили с помощью программного обеспечения Exponent Software.

Аминокислотный состав. Для анализа использовали систему капиллярного электрофореза P/ACA DQ («SCIEX LLC», США). Сущность метода заключается в кислотном гидролизе анализируемой пробы с последующим переводом аминокислот в свободные формы, получении фенилизотиокарбамильных производных аминокислот, их разделении и количественном учете методом капиллярного электрофореза. Результат рассчитывали с помощью встроенного программного обеспечения 32 Karat Software.

Каждый показатель был измерен от 5 до 10 раз в трехкратной последовательности. Расчеты, построение графиков и их описание проводили методами математической статистики с помощью приложений Microsoft Office 2022 для Windows Home 11. Графические интерпретации и обработку данных осуществляли посредством пакета прикладных программ MathCad 14.0. Результаты представлены в виде среднего значения $n = 4$ (2 партии с 2 повторениями) с учетом стандартного отклонения и рассматривались как статистически отличающиеся при $p < 0,05$. Ограничениями проведенных экспериментальных исследований были погрешности и неопределенности используемых методов анализа, что повлияло на представленные результаты.

Результаты и их обсуждение

Качество сырья, предназначенного для производства сыра, определяется способностью образовывать нормальный по плотности и прочности сгусток, выделяющий сыворотку при его разрезке и обработке. Поэтому перед выработкой сыра в полученных нормализованных смесях определили основные показатели сыропригодности (табл. 2).

Сгусток, полученный из нормализованной смеси с концентратом мицеллярного казеина, был упругим на ощупь с гладкой глянцевой поверхностью, но со слабым синерезисом относительно сгустка, образованного контрольным образцом. Обе нормализованные смеси пригодны для производства сыра в соответствии с ГОСТ 32901-2014.

Сычужная коагуляция казеина – необратимый процесс, скорость которого определяется фракцион-

ным составом и физико-химическими свойствами нормализованной смеси. Реологические показатели сгустка зависят от природы и количества межмицеллярных связей и содержания мицеллярного фосфата кальция в казеине, а их изменения пропорциональны скорости коагуляции. Поэтому различия в протекании сычужной коагуляции в исследуемых образцах установлены в соответствии с реограммами (рис. 1).

Изменение соотношения между казеином и сывороочными белками в нормализованной смеси с концентратом мицеллярного казеина (до 95:5) приводит к сокращению индукционного периода гелеобразования, интенсификации процесса дестабилизации мицелл казеина с последующей флокуляцией, ускорению синерезиса и повышению прочностных свойств сгустка. Кроме того, высокая массовая доля белка сокращает в 2 раза продолжительность вымешивания и второго нагревания сырного зерна, полученного из нормализованной смеси с концентратом мицеллярного казеина, за счет высокой скорости обезвоживания в сравнении с контрольным образцом.

Развитие заквасочной микрофлоры обусловлено целым рядом факторов, к которым относится нали-

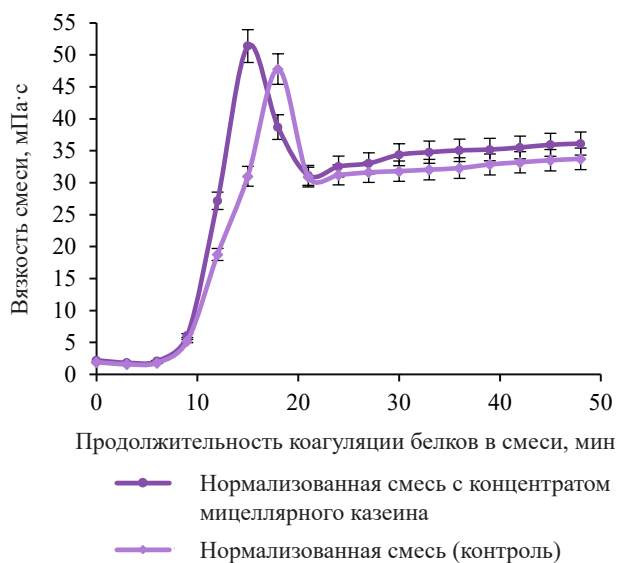


Рисунок 1. Реограммы сычужного свертывания белков молока в исследуемых образцах

Figure 1. Rennet coagulation of milk proteins: rheograms

чие свободной воды, источников энергии (углерод и азот) и минеральных веществ [26–28]. Лактоза – основной источник энергии и субстрат для развития молочнокислых микроорганизмов заквасочных культур. Ее низкая массовая доля в экспериментальной смеси (табл. 1) может негативно влиять на процесс изменения кислотности и созревания сырной массы, а также на формирование органолептических показателей готового продукта. Важное значение для начального развития заквасочной микрофлоры имеет присутствие пептидов и свободных аминокислот, содержание которых в концентрате мицеллярного казеина на 20 % ниже, чем в цельном или обезжиренном молоке (табл. 1). Поэтому предварительно провели активизацию заквасочных культур, представленных штаммами *Lactococcus lactis* subsp. *cremoris*, *Lactococcus lactis* subsp. *diacetylactis* и *Leuconostoc mesenteroides* subsp. *cremoris*, в нормализованной смеси не менее 60 мин при $t = 32 \pm 1$ °С, а затем сычужную коагуляцию. Повышенное содержание казеина в нормализованной смеси требует применения заквасочных микроорганизмов с высокой протеолитической активностью и способностью гидролизовать пептиды с гидрофобными аминокислотами на концах молекул для предотвращения формирования горечи в готовом продукте.

Следующий этап работы посвящен установлению содержания молочнокислых микроорганизмов в сырной массе в различные периоды ее созревания (рис. 2). В опытном образце отмечено увеличение продолжительности лаг-фазы роста заквасочных культур и их переход в экспоненциальную фазу к 30 суткам созревания сыра. Выживаемость заквасочной микрофлоры в опытном образце сыра на 60 сутки была выше, чем в контрольном. Это объясняется способностью белков при высокой концентрации связывать образующуюся при брожении лактозы молочную кислоту, что способствует дальнейшему активному размножению молочнокислых бактерий. Полученные данные коррелируют с изменением физико-химических показателей сыра в процессе созревания (табл. 3).

Белки сырной массы определяют формирование консистенции сыра. Небелковый азот влияет на проте-

кание микробиологических процессов и протеолиза при созревании сырной массы, т. к. определяет содержание пептидов и аминокислот, а степень усушки сыра снижается [29–31]. Из-за меньшего количества небелкового азота в нормализованной смеси с концентратом мицеллярного казеина возможны изменения в твердости, эластичности и связанности сырного теста после созревания. Прочность сырной массы определяется количеством межмицеллярных связей элементов гелевой структуры, эластичность – подвижностью этих связей, их сохранением или восстановлением новых связей при смещении структурных элементов относительно друг друга. Высокое содержание казеина в мицеллярной форме в опытном образце сыра определило различия в твердости, связанности и упругости в сравнении с контролем (рис. 3). Снижение твердости и упругости консистенции контрольного образца обусловлено более глубокими протеолитическими процессами,

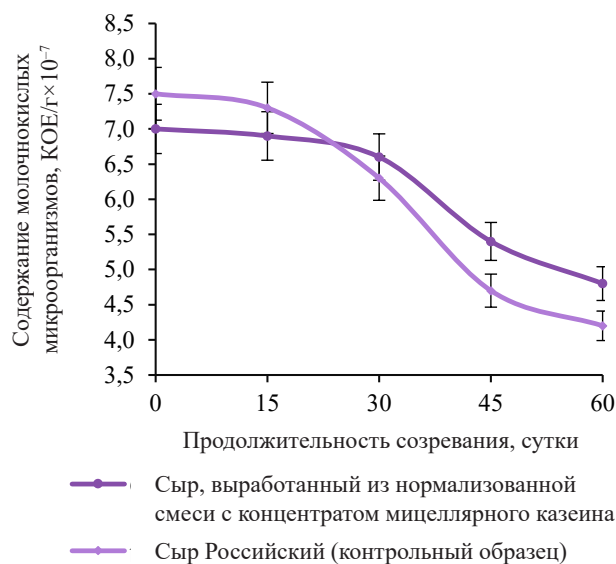


Рисунок 2. Изменение содержания молочнокислых микроорганизмов в исследуемых образцах сыра в процессе созревания

Figure 2. Lactic acid content during ripening

Таблица 3. Изменения физико-химических показателей образцов сыра в процессе созревания

Table 3. Physicochemical parameters during ripening

Наименование показателя, %	Опытный образец сыра с концентратом мицеллярного казеина		Контрольный образец сыра	
	1 сутки	60 сутки	1 сутки	60 сутки
Массовая доля сухих веществ	55,90 ± 0,20	59,10 ± 0,20	56,30 ± 0,20	57,50 ± 0,20
Массовая доля жира	27,90 ± 0,15	29,30 ± 0,15	28,20 ± 0,15	29,10 ± 0,15
Массовая доля жира в сухом веществе	49,90 ± 0,10	49,60 ± 0,10	50,00 ± 0,10	50,60 ± 0,10
Массовая доля белка	26,20 ± 0,22	25,90 ± 0,22	25,20 ± 0,22	24,80 ± 0,22
Массовая доля соли	1,50 ± 0,10	1,95 ± 0,10	1,40 ± 0,10	1,80 ± 0,10
pH	5,25 ± 0,05	5,70 ± 0,05	5,20 ± 0,05	5,55 ± 0,05

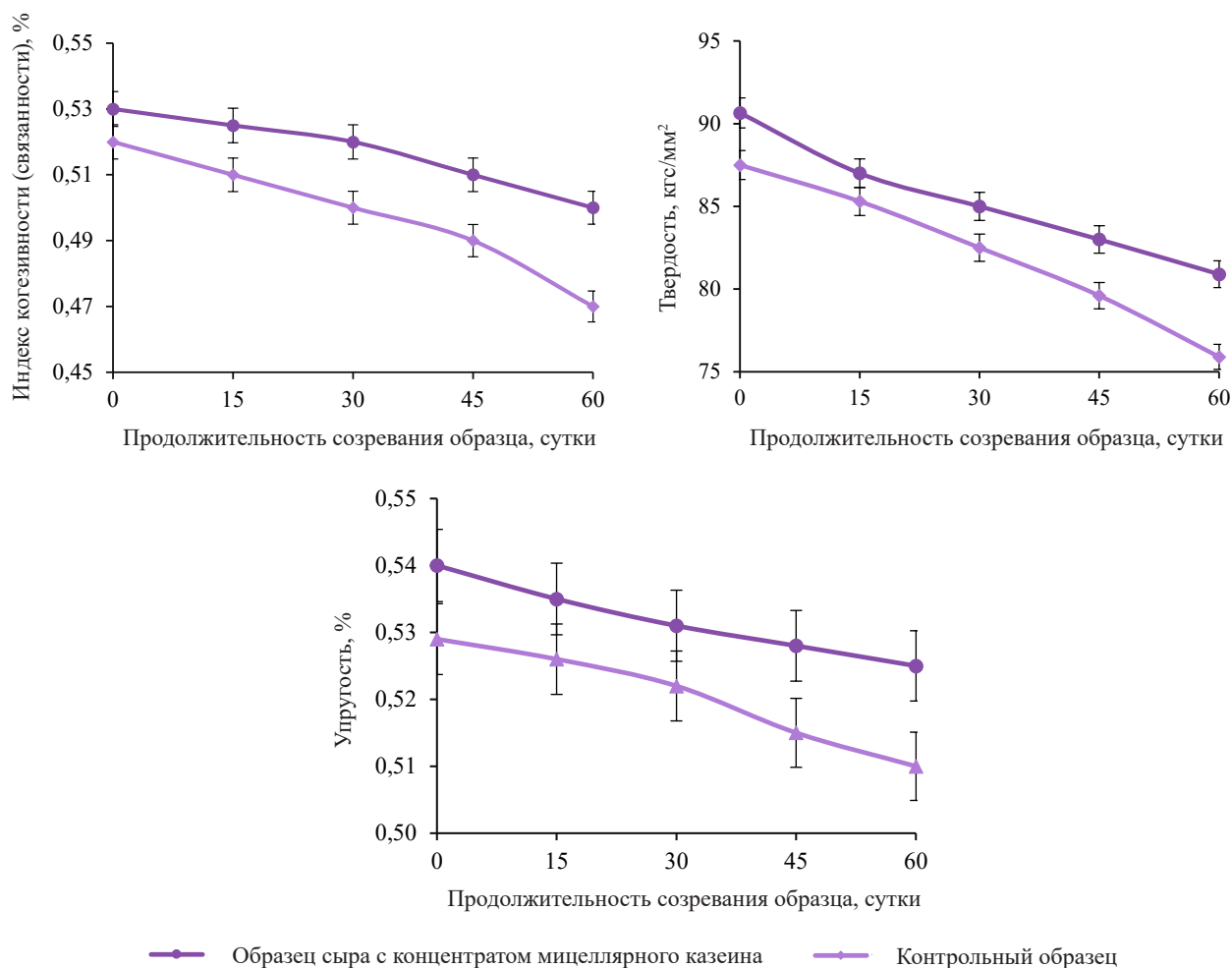


Рисунок 3. Структурно-механические характеристики исследованных образцов сыра

Figure 3. Structural and mechanical profile

Таблица 4. Органолептические свойства полученных образцов сыра Российского

Table 4. Sensory profile of Rossiiskii cheese

Наименование показателя	Опытный образец сыра с концентратом мицеллярного казеина	Контрольный образец сыра
Внешний вид	Корка прочная и ровная, без повреждений и толстого подкоркового слоя, покрыта полимерным материалом	
Вкус и запах	Выраженный сырный с небольшим кисловато-горьковатым послевкусием	Выраженный сырный, слегка кисловатый с едва заметным сладким послевкусием
Консистенция	Малоэластичная, плотная, слегка крошливая	Умеренно эластичная и однородная по всей массе
Рисунок	Глазки неправильной угловатой формы, равномерно расположенные по поверхности среза. В контрольном образце глазков больше, чем в опытном	
Цвет	Белый и равномерный по всей массе	Кремовый и равномерный по всей массе

протекающими в сырной массе под действием заквасочной микрофлоры в процессе созревания. Это коррелирует с изменениями физико-химических показателей исследуемых образцов (табл. 3). Консистенция сыра с концентратом мицеллярного казеина на 60 сутки созревания была достаточно ломкой и характерной для перезревшего сыра (табл. 4).

Повышенное содержание казеина в сырной массе опытного образца обеспечило повышение выхода готового продукта до 15 % в сравнении с контрольным образцом, а также различия в их аминокислотном составе (табл. 5). Установлено, что суммарное содержание аминокислот к концу процесса созревания увеличилось в 2,3 раза для опытного образца и в 3 раза

Таблица 5. Содержание свободных аминокислот в образцах сыра в процессе созревания, мг/100 г

Table 5. Free amino acids during ripening, mg/100 g

Наименование аминокислоты	Опытный образец сыра с концентратом мицеллярного казеина		Контрольный образец сыра	
	1 сутки	60 сутки	1 сутки	60 сутки
Триптофан	0,40 ± 0,20	1,04 ± 0,20	1,40 ± 0,20	4,34 ± 0,20
Глутамин + глутаминовая кислота	12,40 ± 0,20	34,72 ± 0,20	14,00 ± 0,20	48,81 ± 0,20
Аспарагин + аспарагиновая кислота	4,80 ± 0,20	3,68 ± 0,20	5,10 ± 0,20	4,54 ± 0,20
Цистеин + цистеиновая кислота	0,46 ± 0,24	1,20 ± 0,24	1,20 ± 0,24	3,48 ± 0,24
Аргинина	0,54 ± 0,23	0,40 ± 0,23	0,60 ± 0,23	0,32 ± 0,23
Лизин	3,30 ± 0,18	8,91 ± 0,18	9,10 ± 0,18	28,21 ± 0,18
Тирозин	0,95 ± 0,23	0,34 ± 0,23	1,30 ± 0,23	0,60 ± 0,23
Фенилаланин	1,90 ± 0,23	4,94 ± 0,23	2,21 ± 0,23	5,52 ± 0,23
Гистидин	0,44 ± 0,23	1,25 ± 0,23	0,44 ± 0,23	1,64 ± 0,23
Лейцин + изолейцин	4,60 ± 0,18	12,20 ± 0,18	10,40 ± 0,18	31,25 ± 0,18
Метионин	1,54 ± 0,23	4,00 ± 0,23	2,12 ± 0,23	6,78 ± 0,23
Валин	2,20 ± 0,18	6,17 ± 0,18	7,23 ± 0,18	21,69 ± 0,18
Пролин	7,20 ± 0,18	18,20 ± 0,18	9,20 ± 0,18	42,24 ± 0,18
Треонин	1,60 ± 0,18	4,65 ± 0,18	1,61 ± 0,18	10,46 ± 0,18
Серин	2,90 ± 0,18	2,25 ± 0,18	5,74 ± 0,18	4,64 ± 0,18
Аланин	1,40 ± 0,18	3,50 ± 0,18	2,72 ± 0,18	7,06 ± 0,18
Глицин	0,80 ± 0,18	2,10 ± 0,18	1,85 ± 0,18	5,48 ± 0,18
Орнитин	–	0,13 ± 0,03	–	0,18 ± 0,03
γ -аминомасляная	–	0,17 ± 0,03	–	0,20 ± 0,03
Итого	47,43	109,85	76,22	227,44

для контрольного. По мере созревания концентрация некоторых аминокислот для опытного и контрольного образцов возрастала: глутамина и глутаминовой кислоты в 2,8 и 3,5 раза, лизина в 2,7 и 3,1 раза, лейцина и изолейцина в 2,7 и 3 раза, метионина в 2,6 и 3,2 раза, валина в 2,8 и 3 раза, пролина в 2,5 и 4,6 раза, треонина в 2,9 и 6,5 раза, глицина в 2,6 и 3 раза соответственно.

Орнитин и γ -аминомасляная кислота присутствовали только в готовом сыре. Эти аминокислоты участвуют в формировании сладкого послевкуса в готовом продукте и образуются из аргинина [27]. В процессе созревания сырной массы при $t = 11 \pm 1$ °C и относительной влажности воздуха 85 % содержание аспарагиновой кислоты, серина и тирозина, придающих бульонный или невыраженный вкус, снизилось. Это обусловлено выделением и лизисом микроорганизмов, а также преобразованиями, происходящими с белками, пептидами и аминокислотами исходного сыря.

Выводы

Анализ реологических свойств нормализованной смеси с концентратом мицеллярного казеина в процессе сычужной коагуляции, скорости роста и развития заквасочной микрофлоры на различных этапах переработки позволил сделать вывод о потенциально возможном применении концентрата мицеллярного казеина с соотношением казеин:сывороточные

белки 95:5 в технологии сыров с низкой температурой второго нагревания с обязательным увеличением продолжительности активизации закваски в нормализованной смеси, использованием заквасочных культур с высокой протеолитической активностью и способностью гидролизовать горькие пептиды, внесением максимально допустимого количества сычужного фермента, сокращением с 20 до 10 мин продолжительности второго нагревания сырного зерна и его вымешиванием до готовности к формованию при этой температуре с 30 до 10 мин.

По результатам исследования физико-химических, микробиологических и реологических показателей сырного теста с концентратом мицеллярного казеина в процессе созревания установлена необходимость сокращения продолжительности созревания сырной массы с 60 до 45 суток при $t = 11 \pm 1$ °C и относительной влажности воздуха 85 %. Это позволяет увеличить выход готового продукта до 15 %, организовать комплексную и рациональную переработку молока-сырья и расширить ассортимент продуктов для специализированного питания.

На основании проведенных исследований реологических характеристик сырного теста, полученного из нормализованной смеси с концентратом мицеллярного казеина, в частности его повышенной твердости относительно контрольного образца на 60 сутки созревания, выдвинуто предложение с рекомендацией к применению концентрата

мицеллярного казеина в технологии твердых сыров с высокой температурой второго нагревания.

Критерии авторства

Е. И. Мельникова руководила проектом, предложила методику проведения эксперимента, организовала производственные испытания и проводила консультации в ходе исследования. Е. В. Богданова написала рукопись и корректировала ее до подачи в редакцию, несет ответственность за плагиат. Е. С. Рудниченко проводила экспериментальные исследования. М. С. Чекмарева проводила поиск литературных источников и патентный поиск по исследуемой проблеме.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Contribution

E.I. Melnikova supervised the project, designed the experiment, organized production trials, and provided consultations. E.V. Bogdanova wrote and proofread the manuscript. E.S. Rudnichenko conducted the experiment. M.S. Chekmareva is responsible for the review and patent search.

Conflict of interest

The authors declare no conflict of interest.

References/Список литературы

1. Tepel A. Chemistry and physics of milk. St. Petersburg: Professiya; 2012. 831 p. (In Russ.). [Тёпел А. Химия и физика молока. СПб.: Профессия; 2012. 831 с.].
2. Meena GS, Singh AK, Panjagari NR, Arora S. Milk protein concentrates: opportunities and challenges. Journal of Food Science and Technology. 2017;54(10):3010–3024. <https://doi.org/10.1007/s13197-017-2796-0>
3. Ryazantseva KA, Agarkova EYu, Fedotova OB. Continuous hydrolysis of milk proteins in membrane reactors of various configurations. Foods and Raw Materials. 2021;9(2):271–281. <https://doi.org/10.21603/2308-4057-2021-2-271-281>
4. Amelia I, Barbano DM. Production of an 18% protein liquid micellar casein concentrate with a long refrigerated shelf life. Journal of Dairy Science. 2013;96(5):3340–3349. <https://doi.org/10.3168/jds.2012-6033>
5. Hammam ARA, Martínez-Monteagudo SI, Metzger LE. Progress in micellar casein concentrate: Production and applications. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety. 2021;20(5):4426–4449. <https://doi.org/10.1111/1541-4337.12795>
6. Hammam ARA, Beckman SL, Metzger LE. Production and storage stability of concentrated micellar casein. Journal of Dairy Science. 2022;105(2):1084–1098. <https://doi.org/10.3168/jds.2021-21200>
7. Melnikova EI, Stanislavskaya EB, Bogdanova EV, Shabalova ED. Micellar casein production and application in dairy protein industry. Food Processing: Techniques and Technology. 2022;52(3):592–601. (In Russ.). <https://doi.org/10.21603/2074-9414-2022-3-2389>
8. Sauer A, Moraru CI. Heat stability of micellar casein concentrates as affected by temperature and pH. Journal of Dairy Science. 2012;95(11):6339–6350. <https://doi.org/10.3168/jds.2012-5706>
9. Hurt E, Zulewska J, Newbold M, Barbano DM. Micellar casein concentrate production with a 3X, 3-stage, uniform transmembrane pressure ceramic membrane process at 50°C. Journal of Dairy Science. 2010;93(12):5588–5600. <https://doi.org/10.3168/jds.2010-3169>
10. Belicciu CM, Moraru CI. The effect of protein concentration and heat treatment temperature on micellar casein-soy protein mixtures. Food Hydrocolloids. 2011;25(6):1448–1460. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2011.01.011>
11. de Kort E, Minor M, Snoeren T, van Hooijdonk T, van der Linden E. Effect of calcium chelators on physical changes in casein micelles in concentrated micellar casein solutions. International Dairy Journal. 2011;21(12):907–913. <https://doi.org/10.1016/j.idairyj.2011.06.007>
12. Lu Y, McMahon DJ, Vollmer AH. Investigating cold gelation properties of recombined highly concentrated micellar casein concentrate and cream for use in cheese making. Journal of Dairy Science. 2016;99(7):5132–5143. <https://doi.org/10.3168/jds.2015-10791>
13. Lu Y, McMahon DJ, Vollmer AH. Investigating rennet coagulation properties of recombined highly concentrated micellar casein concentrate and cream for use in cheese making. Journal of Dairy Science. 2017;100(2):892–900. <https://doi.org/10.3168/jds.2016-11648>
14. Cadesky L, Walkling-Ribeiro M, Kriner KT, Karwe MV, Moraru CI. Structural changes induced by high-pressure processing in micellar casein and milk protein concentrates. Journal of Dairy Science. 2017;100(9):7055–7070. <https://doi.org/10.3168/jds.2016-12072>
15. Hammam ARA, Metzger LE. Manufacture of culture-based acid curd using micellar casein concentrate. Journal of Dairy Science. 2020;103(S1):130–131.
16. Prikhodko DV, Krasnoshtanova AA. Using casein and gluten protein fractions to obtain functional ingredients. Foods and Raw Materials. 2023;11(2):223–231. <https://doi.org/10.21603/2308-4057-2023-2-569>

17. Hammam ARA, Beckman SL, Sunkesula V, Metzger LE. Highly concentrated micellar casein: Impact of its storage stability on the functional characteristics of process cheese products. *LWT*. 2022;161. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2022.113384>
18. Hammam ARA, Kapoor R, Salunke P, Metzger LE. Compositional and functional characteristics of Feta-type cheese made from micellar casein concentrate. *Foods*. 2022;11(1). <https://doi.org/10.3390/foods11010024>
19. Hammam ARA, Kapoor R, Metzger LE. Manufacture of process cheese products without emulsifying salts using acid curd and micellar casein concentrate. *Journal of Dairy Science*. 2022;106(1):117–131. <https://doi.org/10.3168/jds.2022-22379>
20. Salunke P, Metzger LE. Functional characteristics of process cheese product as affected by milk protein concentrate and micellar casein concentrate at different usage levels. *International Dairy Journal*. 2022;128. <https://doi.org/10.1016/j.idairyj.2022.105324>
21. Salunke P, Marella C, Amamcharla JK, Muthukumarappan K, Metzger LE. Use of micellar casein concentrate and milk protein concentrate treated with transglutaminase in imitation cheese products – Unmelted texture. *Journal of Dairy Science*. 2022;105(10):7891–7903. <https://doi.org/10.3168/jds.2022-21852>
22. Marchesseau S, Gastaldi E, Lagaude A, Cuq J-L. Influence of pH on protein interactions and microstructure of process cheese. *Journal of Dairy Science*. 1997;80(8):1483–1489. [https://doi.org/10.3168/jds.S0022-0302\(97\)76076-4](https://doi.org/10.3168/jds.S0022-0302(97)76076-4)
23. Li B, Waldron DS, Tobin JT, Subhir S, Kelly AL, McSweeney PLH. Evaluation of production of Cheddar cheese from micellar casein concentrate. *International Dairy Journal*. 2020;107. <https://doi.org/10.1016/j.idairyj.2020.104711>
24. Dilanyan ZKh. *Cheesemaking*, 3d edition. Moscow: Legkaya i pishchevaya promyshlennost'; 1984. 280 p. (In Russ.). [Диланян З. Х. Сыроделие, 3-е изд. М.: Легкая и пищевая промышленность, 1984. 280 с.].
25. Kuznetsov VV, Shiler GG. *Dairy production guidelines. Technology and formulations. Vol. 3. Cheese*. St. Petersburg: GIORD; 2003. 512 p. (In Russ.). [Кузнецов В. В., Шилер Г. Г. Справочник технолога молочного производства. Технология и рецептуры. Том 3. Сыры. СПб: ГИОРД, 2003. 512 с.].
26. Leroy F, de Vuyst L. Lactic acid bacteria as functional starter cultures for the food fermentation industry. *Trends in Food Science and Technology*. 2004;15(2):67–78. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2003.09.004>
27. Umansky MS, Liskova EA. Influence of milk baking modes, clotting enzyme concentration and bacterial ferment doze on clotting rate. *Modern High Technologies*. 2005;(10):91–92. (In Russ.). [Уманский М. С., Лискова Е. А. Влияние режимов топления молока, концентрации молокосвертывающего энзима и дозы бактериальной закваски на скорость образования сгустка // Современные наукоемкие технологии. 2005. № 10. С. 91–92.]. <https://www.elibrary.ru/JSEQHF>
28. Illarionova EE, Kruchinin AG, Turovskaya SN, Bigaeva AV. Methods of assessing milk proteins coagulation as a part of the forecasting system of technological properties. *Food Processing: Techniques and Technology*. 2021;51(3):503–519. (In Russ.). <https://doi.org/10.21603/2074-9414-2021-3-503-519>
29. Lepilkina OV, Lepilkina ON, Loginova IV. Eyes in cheese: Reasons for formation and methods of assessment. *Food Systems*. 2021;4(3):180–189. (In Russ.). <https://doi.org/10.21323/2618-9771-2021-4-3-180-189>
30. Ivanova I, Ivanova M, Ivanov G, Bilgucu E. Effect of somatic cells count in cow milk on the formation of biogenic amines in cheese. *Journal of Food Science and Technology*. 2021;58(9):3409–3416. <https://doi.org/10.1007/s13197-020-04935-z>
31. Ivanova M, Markova A, Ivanov G. Physicochemical, microbiological and sensory characteristics of cow's milk Kashkaval cheese ripened at different temperatures. *Food Research*. 2021;5(2):308–313.