

ИЗМЕНЕНИЯ БЕЛКОВЫХ ВЕЩЕСТВ БРЫНЗЫ ПОД ВЛИЯНИЕМ ЧАСТИЧНОЙ ЗАМЕНЫ ПОВАРЕННОЙ СОЛИ ХЛОРИДОМ КАЛИЯ

И. В. Скульская, О. И. Цисарык

Приведены результаты исследований белковых веществ брынзы под влиянием частичной замены поваренной соли хлоридом калия в количестве 20 и 30 %. Использован бактериальный препарат RSF-742 в сочетании с микробным препаратом Fresh-Q (Chr. Hansen, Дания). Показано положительное влияние замены и использования препарата Fresh-Q на течение протеолитических процессов. Установлено, что содержание свободных аминокислот возрастает, увеличивается количество незаменимых аминокислот. Содержание азота растворимых белковых веществ, которое определяет диетические свойства сыра, растет в образцах с 20 и 30 % -й заменой соли.

Введение

Рассольный сыр брынза – это молочный продукт массового потребления, который традиционно изготавливают в Карпатском регионе Украины из овечьего молока с последующим его созреванием в рассоле, концентрация соли в котором составляет 18 % – 20 %. Для этого вида сыра характерна высокая биологическая и пищевая ценность. Польза брынзы, как пищевого продукта, заключается в большом количестве витаминов группы В, А, Е, богата она минеральными веществами, в том числе микроэлементами и незаменимыми аминокислотами. Невозможно недооценить пользу брынзы для костей, зубной эмали человека. Кальций, входящий в брынзу, лучше усваивается организмом человека по сравнению с другими молочными продуктами. Включение брынзы в ежедневный рацион питания помогает значительно улучшить процесс пищеварения организма, ускорить обмен веществ, ингибировать развитие гнилостных бактерий в кишечнике. Ингредиенты, входящие в брынзу, – молочный сахар, белки, жиры, минеральные вещества с легкостью способны восстановить пищевой баланс человека [1–4].

Характерной особенностью технологического процесса изготовления сыра брынза является созревание в рассоле [3], при этом содержание соли в готовом продукте достигает 4 % – 7 % согласно ДСТУ 7065: 2009 [2]. Важным современным трендом пищевой промышленности является тенденция к уменьшению содержания соли в продуктах питания, в том числе и молочных [4], которая обусловлена тем, что чрезмерное потребление соли приводит к появлению многих заболеваний, таких как остеопороз, катаракта, глаукома и сердечно-сосудистые заболевания. В течение последнего десятилетия в странах мира содержание натрия в сырах уменьшилось на 16 % [4].

Однако снижение содержания хлорида натрия в продукте влияет на органолептические показатели сыра, что не всегда однозначно воспринимается потребителями, а также оказывает влияние на показатели безопасности продукта [4–7].

Из-за снижения содержания хлорида натрия возрастает протеолиз, кислотность, снижается твердость сыра и нарушаются ферментативные процессы [8]. Например, в чеддере это привело к снижению содержания водорастворимого азота, в то время как замена NaCl на KCl способствовала повышению показателя активности воды (AW), что имеет важное значение для формирования вкуса и консистенции сыра [8].

О повышении влажности сырного зерна, возникновении дефектов текстуры сыра, ухудшении его вкусовых качеств и замедлении ферментативной деятельности сообщается при снижении содержания NaCl [8].

Показано также, что уменьшение концентрации соли в рассоле от 18 до 10 %, показали снижение pH сырного теста, что связано с увеличением содержания молочной кислоты. Стоит обратить внимание на снижение упругости при разжевывании и твердость сыра. Это доказывает, что уменьшение содержания соли отрицательно влияет на его консистенцию [9].

Существуют сведения об исследовании сыра моцарелла и чеддер, которые указывают, что

снижение содержания соли способствует формированию масляного аромата, при этом возрастает упругость и уменьшается жесткость сырного теста. Появление горечи, по мнению исследователей, зависит от выбора заквасочной культуры, поэтому правильно ее выбрав, можно избежать ухудшения органолептических показателей [10].

Альтернативой уменьшению содержания соли в продукте является частичная замена NaCl на KCl. Хлорид калия – KCl, калиевая соль соляной кислоты, является белым кристаллическим веществом и относится к структурному типу NaCl [3]. Изучение возможности частичной замены NaCl при производстве сыров на KCl сегодня является актуальным.

Концентрация соли оказывает влияние на биохимические процессы, протекающие при созревании сыра, среди которых изменения белковых веществ считаются основными. Под влиянием сычужного фермента и ферментов молочнокислых бактерий белки сырной массы подвергаются распаду с образованием многочисленных азотсодержащих соединений. Параказеинаткальцийфосфатный комплекс (ПККФК) постепенно распадается на растворимые в воде белковые вещества (высокомолекулярные полипептиды), затем на средне- и низкомолекулярные полипептиды (пептиды) и, наконец, на аминокислоты. Одновременно идет отщепление аминокислот и низкомолекулярных пептидов от полипептидов. Ферментативный распад ПККФК сопровождается образованием растворимых в воде азотсодержащих соединений, количество которых непрерывно увеличивается. Однако около 50 % – 80 % ПККФК (в зависимости от вида сыра) остается незадействованным в ферментативных процессах. Степень распада белков при созревании сыров определяют, исследуя в них азотсодержащие соединения, прежде всего свободные аминокислоты [5]. Он зависит от содержания соли, поскольку содержание соли влияет на микрофлору, от ферментативной активности которой напрямую зависит степень и направленность гидролитических процессов, в том числе и протеолитических.

Цель нашей работы состояла в изучении влияния частичной замены поваренной соли хлоридом калия на изменения белковых веществ в брынзе.

Результаты исследований и их обсуждение

Брынза с частичной заменой хлорида натрия хлоридом калия (в количестве 20 и 30 %) была изготовлена и исследована на кафедре технологии молока и молочных продуктов Львовского национального университета ветеринарной медицины имени С. З. Гжицкого. Для изготовления брынзы использовали сычужный фермент CHY-MAX (Chr. Hansen, Дания), бактериальные культуры для рассольных сыров RSF-742 и микробиальный препарат Fresh-Q (Chr. Hansen, Дания). Микробиальный препарат Fresh-Q (*Lactobacillus rhamnosus*) проявляет угнетающее действие на дрожжи и плесень. Поскольку мы заменили часть хлорида натрия, важным фрагментом исследований был поиск путей продления срока хранения брынзы, для чего использовали препарат Fresh-Q.

Изготовлено 2 группы сыров: с использованием Fresh-Q и без него.

Первая группа: *K* (контроль) – с использованием NaCl; *Д1* и *Д2* – из 20 % и 30 %-й замены NaCl на KCl соответственно.

Вторая группа (с Fresh-Q): *KF* – с использованием NaCl; *ДФ1* и *ДФ2* из 20 и 30 %-й замены NaCl на KCl соответственно.

Для образования сгустка использовали температуру (34±1) °С. Указанный температурный режим считаем компромиссным между температурным оптимумом для термофильных *Streptococcus thermophilus* и *Lactobacillus helveticus* и мезофильных *Lactococcus lactis subsp. cremoris* и *Lactococcus lactis subsp. lactis* – культур, входящих в состав RSF-742.

Для определения содержания общего азота, общего растворимого азота, азота небелковых растворимых азотсодержащих соединений использовали метод Кьельдаля. Содержание азота растворимых белковых веществ определяли по разнице показателей общего растворимого азота и азота небелковых растворимых азотсодержащих соединений сыра. Содержание свободных аминокислот определяли на анализаторе LC-2000 «Биотроник».

Известно, что биологическая ценность продукта определяется не только содержанием в

нем белка, но и его качеством. Важнейший показатель качества белка - переваримость, то есть способность его гидролизироваться ферментами желудочно-кишечного тракта. Это свойство изучают методами *in vitro* и *in vivo*. Методы определения переваримости белков *in vitro* хорошо согласуются с данными, полученными *in vivo*.

Определение переваримости белков пищеварительными ферментами *in vitro* проводили с использованием базовой методики А.А. Покровского – И.Д. Ертанова [10, 11]. Данный метод – ферментативный. Сущность метода заключается в последовательном воздействии на белок исследуемого объекта системы протеиназ и удалении при помощи диализа некоторых продуктов гидролиза во избежание ингибирования реакции низкомолекулярными пептидами и свободными аминокислотами.

Гидролиз осуществляли в специальном аппарате, который состоит из прибора, предназначенного для перемешивания и нагрева жидкости, оснащенного стоечным стержнем и перемешивающей лопастью; внешнего сосуда; внутреннего сосуда, в качестве дна в котором используется диализная пленка, которая прикреплена к нему при помощи резинки. Внутренний сосуд закрывают резиновой пробкой с термометром. Внешний сосуд – это стеклянный термостойкий стакан емкостью 50 мл, внутренний – полая стеклянная трубка диаметром 35–40 мм и длиной 150–160 мм. Размеры сосудов выбраны таким образом, чтобы соблюдалось условие равенства уровней жидкости во внутреннем и наружном сосудах. Магнитная мешалка ММ 2А позволяет осуществлять постоянное перемешивание жидкости при помощи стеклянной мешалки, находящейся во внутреннем сосуде. Скорость мешалки поддерживают на уровне 60 об/мин, т.к. такая скорость близка к частоте перистальтических сокращений желудочно-кишечного тракта. Также этот прибор позволяет осуществлять подогрев жидкости до температуры $(37 \pm 0,5)^\circ\text{C}$ и ее поддержание на этом уровне. Во избежание испарения жидкости из внутреннего сосуда его плотно закрывают резиновой пробкой с термометром для наблюдения за температурой процесса гидролиза.

Условия протеолиза, определенные в результате подбора фермент-субстратного соотношения, оптимальная длительность проведения реакции и кислотность среды соответствуют условиям в желудочно-кишечном тракте человека.

Перевариваемость белков оценивали по нарастанию продуктов гидролиза в результате ферментативного гидролиза.

Биологическая ценность белков определяется их доступностью, что напрямую зависит от степени протеолиза при созревании сыра. Кроме того, низкомолекулярные пептиды и свободные аминокислоты оказывают большое влияние на органолептические свойства сыра, в первую очередь на его вкус.

Опытные образцы брынзы по органолептическим показателям полностью соответствуют требованиям Стандарта. Однако по сравнению с контролем они характеризуются менее плотной консистенцией, более выраженным сырным вкусом и ароматом.

Нами исследованы изменения содержания разных форм азота в брынзе во время созревания в рассоле. Так, на 12-е сутки отмечена тенденция к увеличению содержания общего и общего растворимого азота в образцах из 20 и 30 %-ой заменой NaCl на KCl по сравнению с соответствующим контролем (таблица 1). Применение препарата Fresh-Q влияет на содержание как общего азота, так и растворимого в этот период: их концентрации повышаются по сравнению с брынзой, изготавливаемой без Fresh-Q. При этом сохраняется тенденция, характерная для образцов первой группы.

В зрелой брынзе высокое содержание общего растворимого азота зарегистрировано для образцов с 20 %-ой заменой поваренной соли (30,02 и 32,72 мг/г для Д1 и ДФ1 соответственно), самым низким показателем характеризовался К (28,50 мг / г). По содержанию азота растворимых белковых соединений, что определяет диетические свойства сыра, высокие показатели зарегистрированы для брынзы с 20 %-й заменой NaCl на KCl для обеих групп сыра (21,32 и 23,62 мг/г Д1 и ДФ1 против 21,2 и 22,72 мг / г для К и KF соответственно).

Таким образом, частичная замена ионов натрия на ионы калия оказывает влияние на протеолитические процессы, что проявляется в повышении содержания растворимого белкового

азота.

Таблица 1 – Азотсодержащие соединения в брызге, мг/г (M±m, n=3)

Образец	Общий азот, мг/г	Общий растворимый азот, мг/г	Азот небелковых растворимых азотсодержащих соединений, мг/г	Азот растворимых белковых веществ, мг/г
Азотсодержащие соединения в брызге на 12-е сутки созревания				
<i>K</i>	28,80±0,12	14,96±0,12	2,32±0,12	12,64±0,11
<i>Д1</i>	30,50±0,14**	18,54±0,13**	2,50±0,15**	16,04±0,12**
<i>Д2</i>	29,66±0,13**	17,84±0,16**	2,43±0,13**	15,41±0,12**
<i>KF</i>	30,80±0,11	20,02±0,11	2,38±0,14	17,64±0,13
<i>ДФ1</i>	31,38±0,15**	26,50±0,15**	2,69±0,13**	23,81±0,13
<i>ДФ2</i>	30,94±0,15**	26,40±0,14**	2,58±0,12**	23,82±0,11**
Азотсодержащие соединения в зрелой брызге				
<i>K</i>	33,48±0,12	28,50±0,13	7,30±0,12	21,2±0,12
<i>Д1</i>	36,16±0,14**	30,02±0,13	8,70±0,14**	21,32±0,14**
<i>Д2</i>	35,54±0,11**	29,28±0,11**	8,10±0,11**	21,18±0,11**
<i>KF</i>	36,58±0,12	31,00±0,11	8,28±0,12	22,72±0,12
<i>ДФ1</i>	37,96±0,15**	32,72±0,12**	9,10±0,15**	23,62±0,15**
<i>ДФ2</i>	37,66±0,12**	32,14±0,12**	9,06±0,12	23,08±0,12

Примечание: * – разница возможна относительно контроля; * – p < 0,05; ** – P < 0,01; *** – P < 0,001

Таблица 2 – Содержание свободных аминокислот в брызге, мкг/г (M±m, n=3)

№	Аминокислоты	<i>K</i>	<i>Д1</i>	<i>Д2</i>	<i>KF</i>	<i>ДФ1</i>	<i>ДФ2</i>
1	Асп	5,81±0,22	5,25±0,07	10,07±0,11***	14,48±0,12	14,48±0,12	14,23±0,12
2	Тре	0,97±0,15	1,00±0,01	1,26±0,11	1,58±0,12	2,91±0,12**	1,34±0,12
3	Сер	5,36±0,12	4,75±0,24	12,69±0,13***	11,54±0,12	15,73±0,12***	15,81±0,12***
4	Глу	13,33±0,14	9,79±0,14***	20,61±0,12***	33,41±0,12	33,77±0,12***	26,33±0,12
5	Про	7,80±0,13	26,05±0,08***	17,35±0,12***	18,42±0,12	15,95±0,12	16,39±0,12***
6	Гли	3,01±0,12	1,87±0,08**	5,88±0,12***	9,09±0,09	8,38±0,12**	5,16±0,12***
7	Ала	7,41±0,11	4,87±0,12***	11,59±0,14***	10,03±0,12	10,16±0,17*	11,59±0,12***
8	Цис	5,41±0,14	2,59±0,09***	6,01±0,12*	2,93±0,12	3,88±0,12**	6,15±0,17***
9	Вал	11,21±0,13	10,26±0,16**	17,45±0,12***	12,25±0,12	15,18±0,12**	18,38±0,12***
10	Мет	5,20±0,14	2,74±0,14***	6,18±0,10**	5,12±0,13	6,43±0,12**	5,29±0,12
11	Изо	0,61±0,13	1,24±0,11*	0,86±0,12	0,47±0,12	1,14±0,12	1,32±0,12**
12	Лей	10,74±0,13	14,73±0,12***	16,72±0,12***	17,24±0,12	14,58±0,12***	18,39±0,12**
13	Тир	6,74±0,13	10,62±0,12***	11,10±0,05***	8,93±0,12	8,78±0,12	14,84±0,12***
14	Фен	22,84±0,11	29,56±0,13***	33,73±0,13***	30,13±0,14	31,09±0,12**	38,42±0,12***
15	Гис	29,22±0,12	21,49±0,13***	32,19±0,10***	27,67±0,12	23,31±0,12***	29,09±0,14**
16	Лиз	2,44±0,12	1,77±0,12*	5,72±0,12***	2,20±0,12	3,00±0,12**	6,53±0,12***
17	Арг	2,85±0,12	1,77±0,13**	6,42±0,12***	5,10±0,12	4,07±0,12**	10,50±0,12***
18	Аммиак	7,32±0,09	3,49±0,14***	6,84±0,21	6,72±0,12	6,90±0,12**	7,43±0,12*
Сумма незаменимых аминокислот		89,97	93,41	125,21	105,59	106,42	133,60
Сумма свободных аминокислот		148,27	153,84	222,67	217,31	219,74	247,19

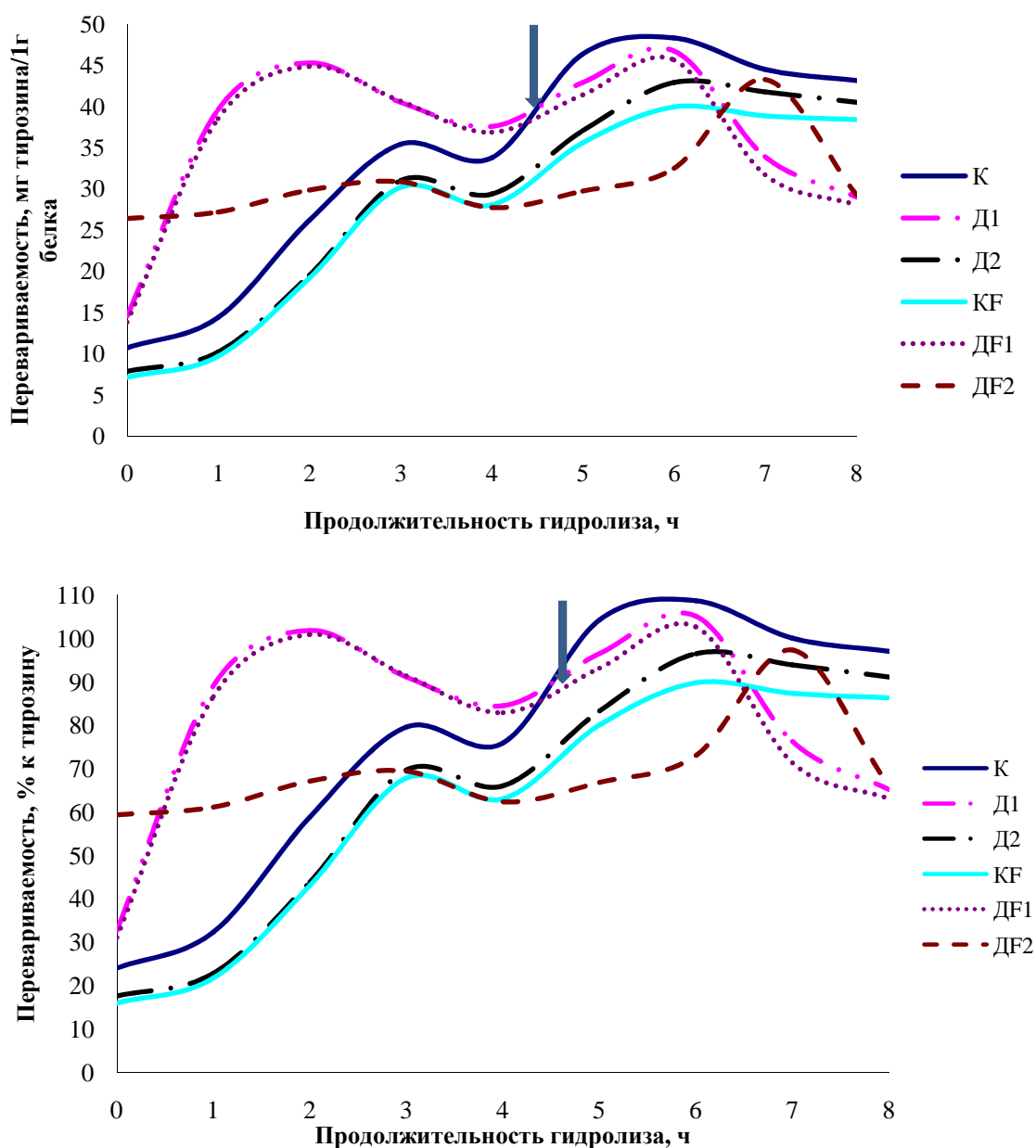
Примечание: * – разница возможна относительно контроля; * – p < 0,05; ** – P < 0,01; *** – P < 0,001

Установлено, что замена хлорида натрия хлоридом калия, а также использование препарата Fresh Q влияет на содержание свободных аминокислот (таблица 2). Их общее количество было самым низким в образце *K*, а самым высоким в образце *ДФ* из заменой 30 % NaCl и использованием Fresh Q. Такая же тенденция характерна для содержания свободных незаменимых аминокислот. Следует отметить, что в образцах с применением Fresh Q количество свободных аминокислот существенно возросло по сравнению с аналогами без указанного пре-

парата, разница составляла 46,5; 42,8 и 11 % для KF, ДF1 и ДF2 соответственно.

Обнаружено, что в образцах сыра, изготовленных с частичной заменой хлорида натрия хлоридом калия и с использованием препарата Fresh Q, увеличилось содержание свободных аминокислот, формирующих приятный вкус, – пролина, глутаминовой кислоты, аспарагиновой кислоты; при этом уменьшилось содержание гистидина, аминокислоты, которая вызывает появление горечи.

Характерным при переваривании брынзы является двуступенчатый тип кривой (рисунок 1). На первой стадии переваривания сыра под влиянием пепсина можно отметить крутой подъем кривой. Однако к 4-му часу переваривания отмечается замедление гидролиза его белков. Последующее добавление в систему трипсина вызывает новое ускорение процесса переваривания, в результате чего кривая в начале опыта (начало 5-го часа) вновь круто поднимается вверх. В связи с замедлением гидролиза продуктов общее время перевариваемости составило 8 часов. Данные по перевариваемости белков брынзы приведены в таблице 3.



(Примечание: стрелка показывает момент прибавления трипсина в пепсиновый гидролизат)

Рисунок 1 – Динамика процесса протеолиза белковых систем

Кривая динамики перевариваемости белков образцов Д1 и ДF1 характеризуется наивысшими показателями, что подтверждено данными об общей перевариваемости образцов

брынзы. За итогами исследований перевариваемости белков брынзы можно заключить, что наилучшей перевариваемостью обладают белки образца ДФ1 (82,48 %) и Д1 (80,35 %). Также разница относительно соответственных контролей составляет 30,2 и 26,9 %.

Таблица 3 – Перевариваемость брынзы (в условиях *in vitro*)

Образец	Массовая доля тирозина, г / 100 г белка	Перевариваемость белков			%
		мг тирозина / г белка			
		пепсином	трипсином	суммарное	
<i>К</i>	4,45±0,15	6,75±0,12	20,71±0,20	27,46±0,22	61,71
<i>Д1</i>	4,45±0,19**	9,91±0,12	25,84±0,25*	35,75±0,30*	80,35
<i>Д2</i>	4,45±0,15	8,12±0,11	22,65±0,19**	30,77±0,34*	69,15
<i>КФ</i>	4,45±0,14	8,85±0,11	20,07±0,21	28,92±0,20	64,99
<i>ДФ1</i>	4,45±0,22*	11,24±0,15**	25,46±0,26*	36,70±0,38*	82,48
<i>ДФ2</i>	4,45±0,15**	10,34±0,11	23,33±0,17**	33,67±0,29*	75,65

Примечание: * – разница возможна относительно контроля: * – $p < 0,05$; ** – $P < 0,01$; *** – $P < 0,001$

Заключение

В результате проведенных исследований установлено, что брынза с частичной заменой поваренной соли хлоридом калия характеризуется большим содержанием белка, а при 20 %-й замене активнее протекают протеолитические процессы. Показано положительное влияние частичной замены соли на содержание растворимого белкового азота; кроме того, возрастает содержание свободных незаменимых аминокислот и аминокислот, которые отвечают за формирование приятного вкуса сыра, – пролина, глутаминовой кислоты, аспарагиновой кислоты; при этом уменьшается содержание гистидина, аминокислоты, которая вызывает появление горечи. Следует отметить, что сыр, который изготовлен с заменой соли в количестве 20 и 30 %, характеризуется лучшей перевариваемостью по сравнению с сыром, изготовленным по традиционной технологии.

Литература

- 1 ДСТУ 7065:2009. Брынза. Общие технические условия.
- 2 Innocente, N. Characterization by solid-phase microextraction-gas chromatography of the volatile profile of protected designation of origin Montasio cheese during ripening / N. Innocente, M. Munari, M. Biasutti // *J. Dairy Sci.* – 2013. – 96. – P.26– 32.
- 3 Аyyash, М. М. The effect of NaCl substitution with KCl on Akawi cheese: Chemical composition, proteolysis, angiotensin-converting enzyme-inhibitory activity, probiotic survival, texture profile, and sensory properties / М. М. Аyyash, F. Sherkat, N. P. Shah // *J. Dairy Sci.* – 2012. – 95. – P.4747– 4759.
- 4 Козак, М. В. Особенности производства сычужных и плавленых сыров и их санитарная оценка / М. В. Козак, Ю. Г. Гачак, В. А. Наговская. – Львов, 2010. – 156 с.
- 5 Grummer, J. Use of potassium chloride and flavor enhancers in low sodium Cheddar cheese / J. Grummer, N. Bobowski, M. Karalus, Z. Vickers, and T. Schoenfuss // *J. Dairy Sci.* – 2013. – 96 – P.1401–1418.
- 6 Kamleh, R. The effect of substitution of sodium chloride with potassium chloride on the physicochemical, microbiological, and sensory properties of Halloumi cheese / R. Kamleh, A. Olabi, I. Toufeili, N. E. O. Najm, T. Younis, and R. Ajib // *J. Dairy Sci.* – 2012. – 95. – P.1140–1151.
- 7 Ganesan Balasubramanian. Manufacture and sensory analysis of reduced- and low-sodium Cheddar and Mozzarella cheeses / Kelly Brown, David A. Irish, Carl Brothersen, and Donald J. McMahon // *J. Dairy Sci.* – 2014. – 97. – P.1970–1982.
- 8 Mao, M. Y. Effect of NaCl addition during diafiltration on the solubility, hydrophobicity, and disulfide bonds of 80 % milk protein concentrate powder / X. Y. Mao, P. S. Tong, S. Gualco, S. Vinkt // *J. Dairy Sci.* – 2012. – 95. – P.3481–3488.
- 9 Покровский, А.А. Роль биохимии в развитии науки о питании: Некоторые закономерности ассимиляции пищевых веществ на уровне клетки и целостного организма / А.А. Покровский. – М.: Наука, 1974. – 178 с.
- 10 Покровский, А.А., Ертанов И.Д. Атакуемость белков пищевых продуктов протеолитическими ферментами *in vitro* // *Вопросы питания.* – 1965. – № 3. – С.38–44.
- 11 Липатов, Н.Н. (мл.), Юдина С.Б., Лисицин А.Б. Усовершенствованный прибор и методика для определения переваримости белков *in vitro* // *Вопросы питания.* – 1994. – № 4. – С.43–44.

Поступила в редакцию 22.03.2016