

УДК 637.354.04(478)

## ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ДИФфуЗИИ СОЛИ В ТВЁРДЫХ СЫРАХ В ПЕРИОД СОЗРЕВАНИЯ

*Анна КИЦАНУ<sup>1</sup>, Ольга ЛАТЫШЕВА<sup>2</sup>*<sup>1</sup>Государственный Аграрный Университет Молдовы,<sup>2</sup>Сорокский сыродельный завод (С.П.) S.A.

**Abstract.** The studies were conducted at the Soroca cheese factory (Republic of Moldova). In order to study the process of salt diffusion in hard cheeses, a series of successive analyzes was performed to determine the salt content - NaCl (using a salt concentration meter PAL-SALT (ATAGO) in the heads of the Gollandskiy and Rossijskiy cheeses after the salting and at different stages of their maturation: after 3, 11, 31 and 45 days of storage. A direct dependence ( $R^2 = 0,985$  and  $R^2 = 0,979$  (Gollandskiy) and  $R^2 = 0,992$  and  $R^2 = 0,993$  (Rossijskiy)) was detected between the salt content in the inner layers of cheese and the stage of their ripening. The concentration of salt in these zones increases sequentially with increasing duration of maturation. In the surface layer, there is an inverse relationship ( $R^2 = 0,912$  (Rossijskiy) and  $R^2 = 0,232$ ) (Gollandskiy) between the salt content and the maturation period. In the case of Rossijskiy cheese, this dependence is more pronounced than for the Gollandskiy cheese. The concentration of salt in this zone decreased from a maximum of 2.04% to a minimum of 1.58% on the 45th day.

**Key words:** Hard cheese; Salting; Sodium chloride; Diffusion; Ripening; Express methods.

**Реферат.** Исследования проводили на Сорокском сыродельном заводе. С целью изучения процесса диффузии соли в твердых сырах, была проведена серия последовательных анализов по определению послойного содержания соли – NaCl (с помощью измерителя концентрации соли PAL-SALT (ATAGO) в головках Голландского и Российского сыров после посола, а также на разных этапах их созревания: через 3, 11, 31 и 45 суток хранения. Установлена выраженная прямая зависимость ( $R^2 = 0,985$  и  $R^2 = 0,979$  (Голландский) и  $R^2 = 0,992$  и  $R^2 = 0,993$  (Российский)) между содержанием соли во внутренних слоях сыров и этапом их созревания. Концентрация соли в этих зонах последовательно возрастает при увеличении продолжительности созревания. В поверхностном слое наблюдается обратная зависимость ( $R^2 = 0,912$  (Российский) и  $R^2 = 0,232$ ) (Голландский)) между содержанием соли и периодом созревания. В случае Российского сыра эта зависимость более выражена, чем для Голландского сыра. Концентрация соли в этой зоне снизилась с максимального значения 2,04 % до минимального 1,58 % на 45-е сутки.

**Ключевые слова:** Твердый сыр; Посол; Хлорид натрия; Диффузия; Созревание; Экспресс методы.

### ВВЕДЕНИЕ

Соль (хлорид натрия) является одной из наиболее широко используемых добавок в пищевой промышленности из-за ее низкой стоимости и разнообразных свойств. Она обладает консервирующим и антибактериальным действием, что является прямым следствием способности хлорида натрия уменьшать значения активности воды. Кроме того, хлорид натрия является усилителем вкуса в результате его воздействия на различные биохимические механизмы. Он также обладает эффектами усиления аромата за счет уменьшения или усиления энзиматической активности некоторых ферментов, ответственных за развитие различных органолептических параметров.

Цели данной работы входило изучение процесса диффузии соли в твердых сырах в период созревания. Для достижения цели были исследованы следующие задачи:

- изучение влияния температуры и концентрации рассола на начальную степень просаливания сыра;
- изучение процесса диффузии соли в твердых сырах Российский и Голландский в процессе созревания;
- определить возможность применения экспресс методов для проведения анализов по содержанию хлорида натрия в сырах, в связи с отсутствием возможности использования метода титрования с помощью хлоридометра.

### МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ

Исследования проводились на молочном заводе S.A. “Fabrica de brânzeturi din Soroca” в городе Сороки. В качестве материала для исследования использовали сыры Голландский и Российский.

На этапе постановки сыра в рассол были определены варки, из которых затем были отобраны

головки для проведения исследований. Таким образом, были отобраны 21 головка Голландского сыра и 9 головок Российского сыра.

Для каждой головки была проведена серия последовательных анализов по определению содержания соли - NaCl. Анализы по каждой головке проводились на определенных этапах созревания, при каждом отборе проба делилась на примерно одинаковые по объему зоны, определение соли проводилось для каждой зоны.

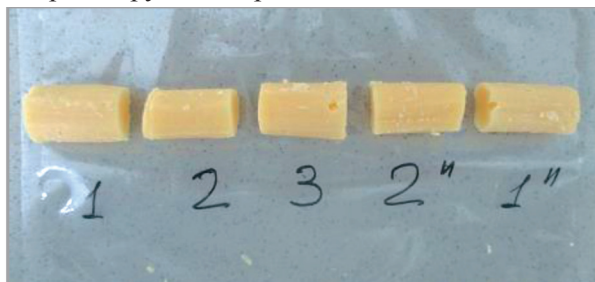
Для головок Голландского сыра анализы были проведены через 3, 11, 31 и 45 суток созревания. Для Российского – через 3, 31 и 45 суток созревания.

Отбор проб из сырных головок на этапе созревания проводился, используя международный стандарт ISO 707:2008. Для отбора проб головки с сыром выносили из помещения созревания в цех фасовки сыра. Каждую головку сыра располагали в такой же позиции, в которой она лежала на стеллаже при созревании, освобождали от полимерной пленки и производили отбор щупом. Щуп вводился насквозь в поперечном сечении головки, перпендикулярно продольному сечению, примерно в центральной части боковой поверхности по высоте, ширине и длине. К концу проведения исследований в каждой головке сыра было сделано несколько таких отборов (рис. 1).



**Рисунок 1.** Головка сыра, из которой были отобраны пробы для проведения анализов

Подготовка проб к анализу и анализы проводились в физико-химической лаборатории при температуре окружающей среды от 18 до 23°C и относительной влажности не более 75%. Длина сырных столбиков при отборе в среднем составляла 15 см, что соответствует стандарту фирмы по финальным показателям готового продукта – ширине брусков сыра.



**Рисунок 2.** Слева направо - измерение длины столбика сыра; деление на пять секторов, соответствующие трем зонам

Каждый столбик разрезали на пять секторов, примерно одинаковых по длине (около 3 см) и объему. Пять секторов соответствовали трем зонам сыра:

- зона №1 – периферийный поверхностный слой сыра – 1 сектора (1 и 1''),
- зона №2 – между поверхностным и внутренним слоями сыра – 2 сектора (2 и 2''),
- зона №3 – внутренняя срединная зона сырной головки – 3 сектор (3) (рисунок 2).

Каждый сектор протирали через терку мелкого сечения

Затем к массе сыра добавляли дистиллированную воду, подогретую до 65-70 °C, увеличивая итоговую массу пробы в 10 раз – на 10 г пробы приходится 1 г продукта и 9 г дистиллированной воды. Итоговую пробу затем вымешивали и оставляли на 15-20 минут для доведения до температуры

менее 40 °С. Затем определяли содержание соли с помощью измерителя концентрации соли PAL-SALT (ATAGO). Карманный измеритель PAL-SALT имеет диапазон измерения концентрации соли от 0,00 до 10,00%. Измерение основано на методе электропроводимости растворов. Данные результатов анализов были обработаны в Microsoft Office Excel.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Посолка сыра начинается с его погружения в рассол. Рассол – это соляной раствор, с определенной концентрацией соли - хлорида натрия. Минимальное содержание соли в рассоле для твердых сыров - 18 %. В таблице 1 изложены данные о содержании соли и температуре рассола. Видно, что независимо от вида сыра температура рассола в среднем составляет 9,73 °С, с колебаниями от 7 до 12 °С.

**Таблица 1.** Температура и содержание соли в рассоле

Вид сыра	Содержание соли в рассоле, %	Температура рассола, °С
	$\bar{X} \pm S_x$	$\bar{X} \pm S_x$
Голландский	21,07 ± 0,33	9,73 ± 0,17
Российский	22,69 ± 0,67	

Содержание соли в рассоле для Голландского сыра составляет 21,07 %, для Российского сыра – 22,69 %, то есть для Российского сыра концентрация больше на 1,62 %.

После посола верхними слоями сыра было поглощено наибольшее количество соли, которое практически не достигло глубины сыра. В таблице 2 отображены данные о содержании соли в начальной стадии созревания Голландского сыра.

**Таблица 2.** Содержание соли в сыре после посола, % ( $\bar{X} \pm S_x$ )

Зоны	Сыр	
	Голландском	Российском
I	1,47 ± 0,024	1,91 ± 0,086
II	0,34 ± 0,009	0,40 ± 0,049
III	0,23 ± 0,011	0,23 ± 0,019

Из данных таблицы видно, что в первой зоне (на поверхности головки сыра) содержание соли равно 1,47 %, в средней зоне содержание соли составляло 0,34 %, в центральной зоне, соответственно 0,23 %.

Содержание соли в Российском сыре в начале созревания равно 1,91 %, в средней зоне содержание соли составляло 0,40 %, в центральной зоне, соответственно 0,23 %.

Если сравнивать содержание соли во внешнем слое, то для Российского сыра оно больше на 0,44 %, но в центральной зоне оно одинаково для обоих сыров.

На рисунке 3 показано изменение содержания соли в трех изучаемых зонах сырной головки Голландского сыра в процессе созревания. Исходя из представленной гистограммы для внутренних зон головки - зона 2 (2 и 2'') и зона 3, прослеживается закономерное увеличение содержания соли в этих зонах с увеличением продолжительности созревания сыра.

Так, для зоны 2 повышение концентрации соли составляет от 0,33 % до 1,09 % к окончанию исследований, для зоны 3 – от 0,23 % до 0,92 %. Для зоны 1, которая является периферийным слоем, включающим поверхность, в которой происходит первоначальная абсорбция соли в процессе соления сыра, подобная закономерность слабо выражена. Концентрация соли в этой зоне после 3, 11, 31 и 45 суток снизилась с 1,51 % до 1,30 %.

Далее были построены графики линейной зависимости содержания соли от этапов созревания во всех зонах сыра. Для построения графиков были использованы средние арифметические значения данных для каждой зоны, во все периоды исследования, для 21 головки. Так, для зон 2 и 1 в каждый отдельный период исследования, среднее арифметическое значение найдено, используя по 42 результата для каждого слоя, для зоны 3 – 21 результат после каждого периода.

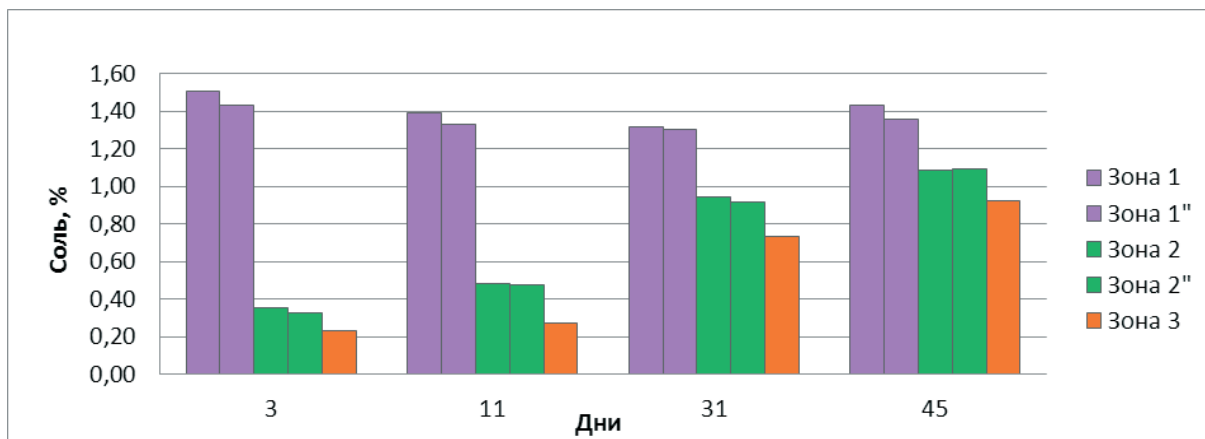


Рисунок 3. Диффузия соли в Голландском сыре при созревании

Исходя из рисунка 4, наблюдается выраженная прямая зависимость в зонах 2 (коэффициент достоверности аппроксимации  $R^2 = 0,985$ ) и 3 ( $R^2 = 0,979$ ) между содержанием соли в них и этапом созревания сыра, то есть изменение концентрации  $NaCl = f$  (время созревания). С увеличением продолжительности созревания сыра увеличивается концентрация соли в данных участках. В то же время в поверхностном слое (зона 1) обратная зависимость слабо выражена ( $R^2 = 0,232$ ).

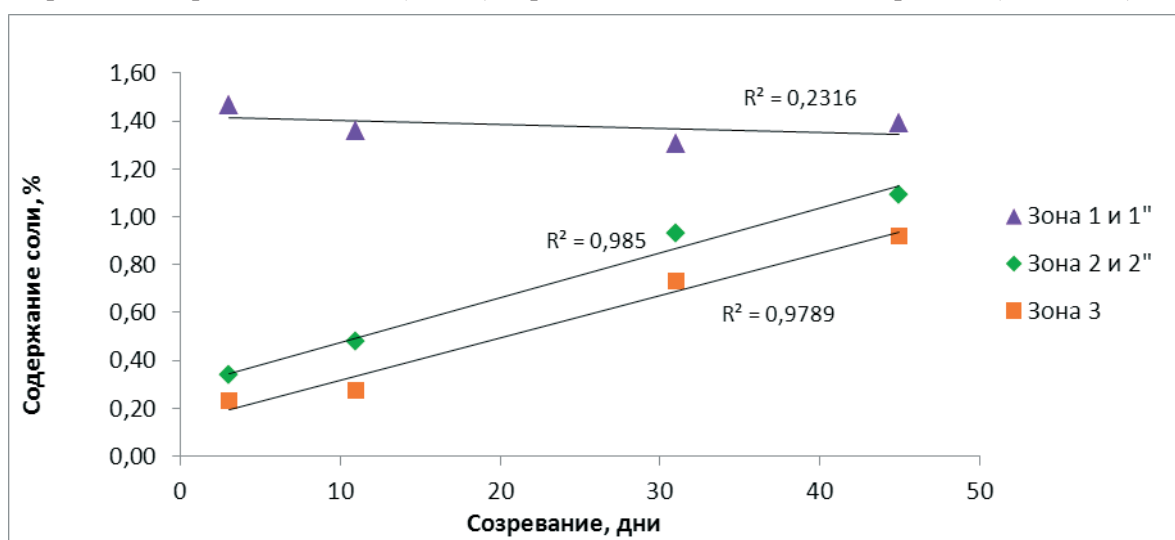


Рисунок 4. Линейная зависимость между содержанием соли и периодами созревания в зонах Голландского сыра

Перед отправкой сыров в камеру созревания проводится физико-химический анализ сыров. Для варки Голландского сыра № 1 за 21.08.17 были взяты данные анализов по содержанию сухих веществ в сыре. Сухие вещества составили 55,09 %. Таким образом, влага в сыре, составила 44,91 %. Анализы на содержание сухого вещества после созревания не проводятся, так как сыры, созревающие в полимерных пленках, имеют минимальные потери при созревании и предположено, что влага в сыре в процессе созревания не изменяется существенно.

Был построен график отношения соли к влаге в зонах 1, 2, 3 на всех этапах созревания сыра (рисунок 5). Так, в зоне 1 максимальное отношение было на 3и сутки - 3,2 %, минимальное на 31е сутки – 2,6 %, в зоне 2 минимальное отношение 0,7 % на 3и сутки и максимальное 2,4 % на 45е сутки, в зоне 3 - 0,5% на 3и сутки и 2,0 % на 45е сутки.

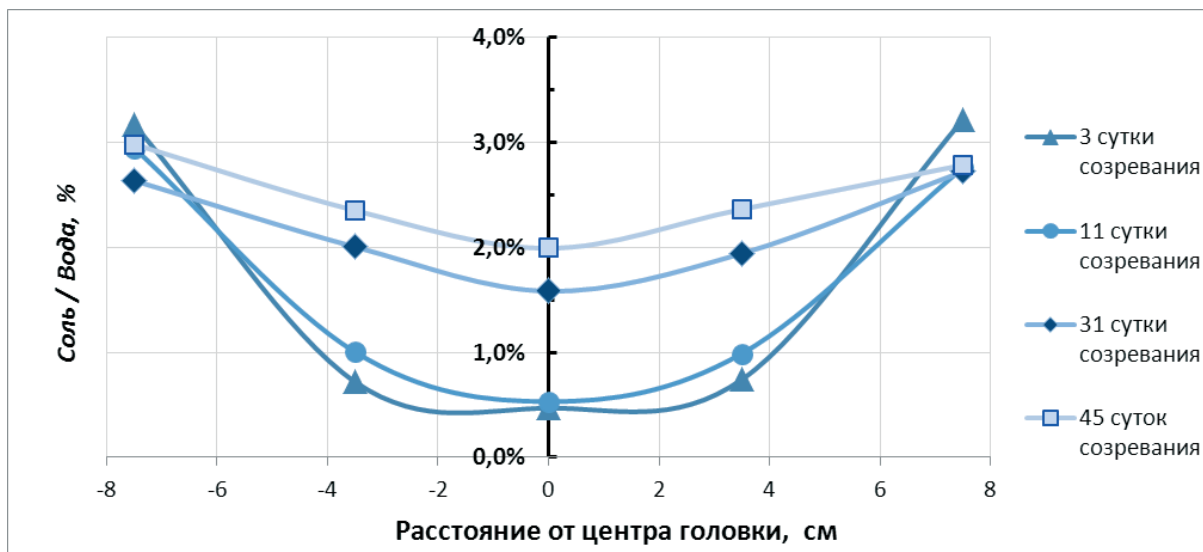


Рисунок 5. Отношение NaCl / влага, %, в исследованных зонах сыра Голландского на всех этапах созревания

Были проведены исследования с 9 головками Российского сыра. После обработки результатов для Российского сыра были построены аналогичные графики. На рисунке 6 показано изменение содержания соли в трех изучаемых зонах сырной головки Российского сыра в процессе созревания. Для внутренних зон головки - зона 2 (2 и 2'') и зона 3, прослеживается закономерное увеличение содержания соли в этих зонах с увеличением продолжительности созревания сыра.

Для зоны 2 повышение концентрации соли составляет от 0,35 % до 1,09 % к окончанию исследований, для зоны 3 – от 0,23 % до 0,84 %. В случае Российского сыра в зоне 1 зависимость содержания соли в данном слое от периода созревания более выражена, чем для Голландского сыра. Концентрация соли в этой зоне снизилась с максимального значения 2,04 % до минимального 1,58 % на 45е сутки..

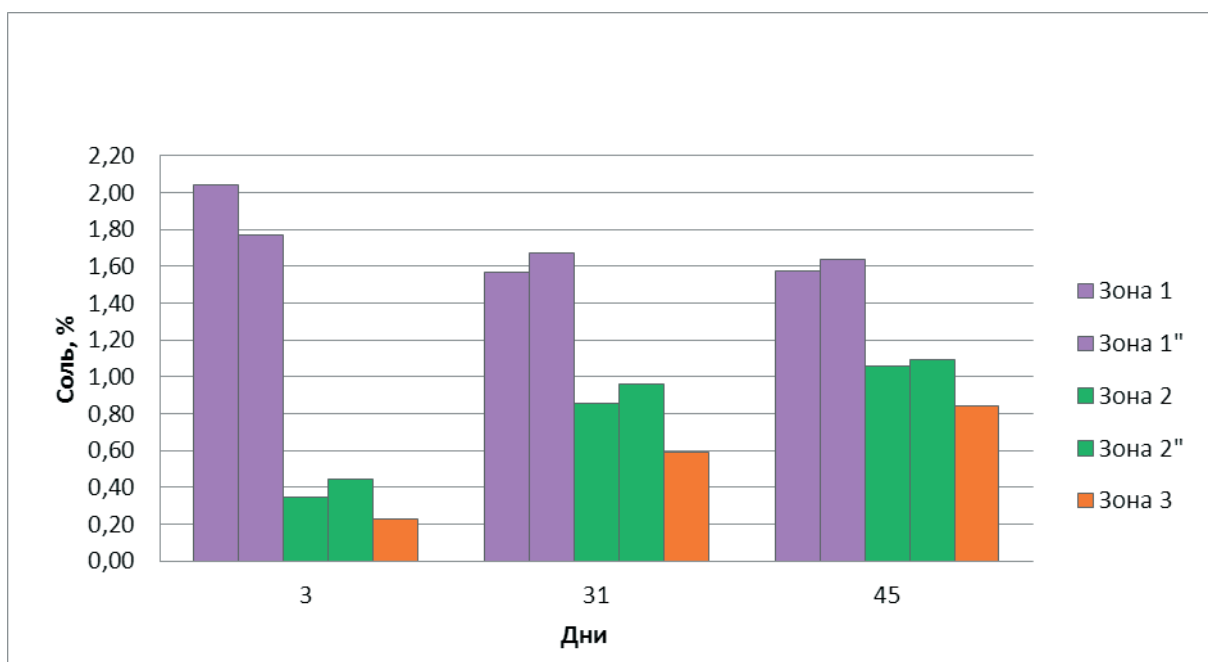


Рисунок 6. Диффузия соли в Российском сыре при созревании

Далее были построены графики линейной зависимости для Российского сыра.



Согласно рисунку 7, наблюдается выраженная зависимость в зонах 2 ( $R^2 = 0,992$ ) и 3 ( $R^2 = 0,993$ ) между содержанием соли в них и этапом созревания сыра. Концентрация соли в этих зонах последовательно возрастает при увеличении продолжительности созревания. В поверхностном слое (зона 1) зависимость также выражена ( $R^2 = 0,912$ ).

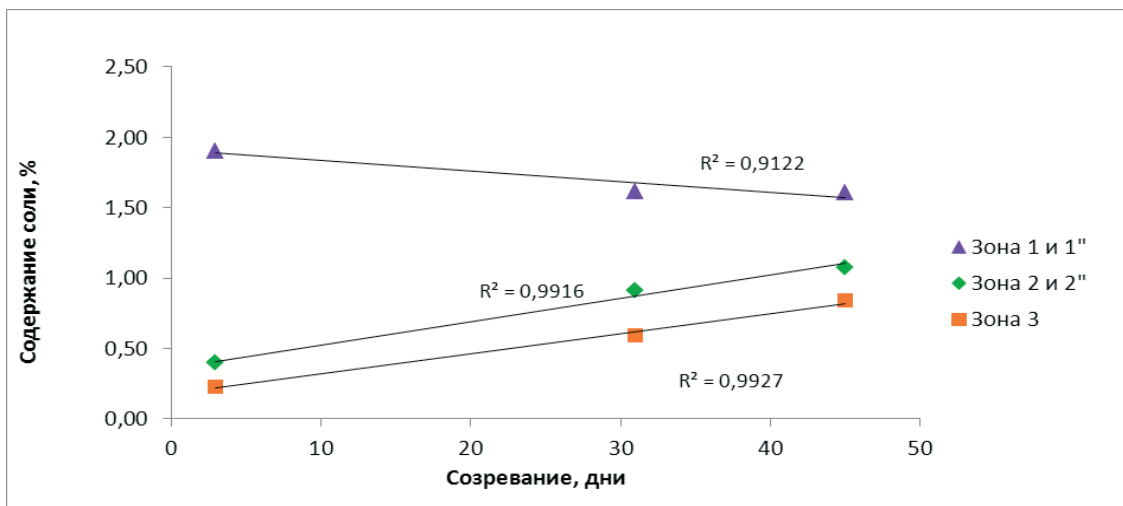


Рисунок 7. Линейная зависимость между содержанием соли в зонах Российского сыра и периодами созревания

Для варки Российского сыра № 8 за 23.08.17 были взяты данные анализов по содержанию сухого вещества в сыре. Значение составило 57,82 %. Таким образом, влага в сыре, составила 42,18 %.

Был построен график отношения соли к влаге в зонах 1, 2, 3 на всех этапах созревания сыра (рисунок 8). Так, в зоне 1 максимальное отношение было на 3и сутки - 5,5 %, минимальное на 31е и 45е сутки – 3,5 %, в зоне 2 минимальное отношение 0,9 % на 3и сутки и максимальное 2,7 % на 45е сутки, в зоне 3 минимальное значение 0,6 % на 3и сутки и максимальное значение 2,1 % на 45е сутки.

В то же время на 3и сутки видна существенная разница отношения соли к влаге в противоположных участках поверхностного слоя головки – 1,7 % (3,8 % в одном конце и 5,5 % в другом). Разница существует и в зоне 2 - 0,5 % (0,9 % и 1,4 %). Эта неравномерность, в меньшей степени, проявляется также на 31е сутки созревания: между зонами 1 и 1" разница отношения NaCl/влага – 1% (3,5 % и 4,5 %), между зонами 2 и 2" разница – 0,5 % (2,0 % и 2,5 %).

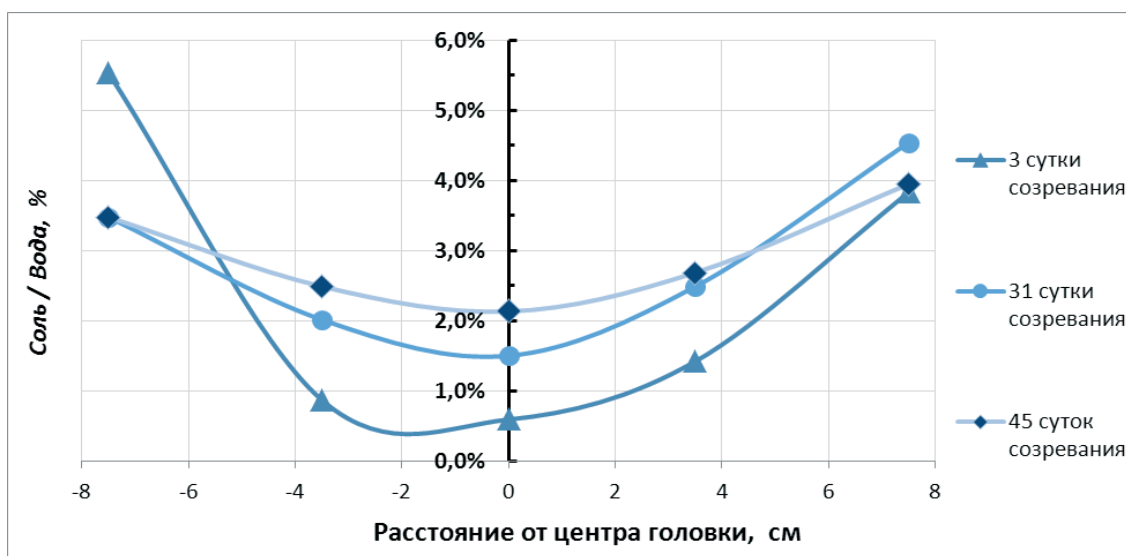


Рисунок 8. Отношение NaCl / влага, %, в исследованных зонах сыра Российского на всех этапах созревания

В готовых сырах, прошедших стадию созревания, содержание соли составило 1,39 % для Голландского сыра и 1,61 % для Российского сыра (табл. 3). Нужно учитывать, что это данные результатов в поверхностном слое сыров.

**Таблица 3. Содержание соли в Российском и Голландском сырах перед реализацией, %**

Вид сыра	PAL-SALT	Стандартные требования
Голландский	1,39 ± 0,028	1,5-3,0
Российский	1,61 ± 0,036	1,3-1,8

Стандарт фирмы в отношении содержания соли в сырах предусматривает для Голландского сыра от 1,5 до 3,0 %, для Российского сыра – 1,3-1,8 %.

Для получения данных результатов анализов, проведенных методом титрования с азотнокислым серебром (ГОСТ 3627-81) образцы варок Голландского сыра за 21.08.17 и Российского сыра за 23.08.17 были отправлены в лабораторию в городе Дондушень 3 ноября 2017 года, то есть, спустя более чем три недели после окончания исследований. Образцами являлись фасованные порции сыров весом по 200 г.

### ВЫВОДЫ

Стадия посолки твердого сыра в рассоле и его дальнейшее созревание – это этапы, на которых происходит первоначальная абсорбция соли и ее дальнейшая диффузия в глубину продукта. Оба эти этапа важны в технологическом процессе и для качества конечного продукта.

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. ALBARRACIN, W., SANCHEZ, I.C., GRAU, R., BARAT, J.M. (2011). Salt in food processing; usage and reduction. In: International Journal of Food Science and Technology, vol. 46(7), pp. 1329-1336. DOI 10.1111/j.1365-2621.2010.02492.x.
2. GOY, D., HANI, J.P. et al. (2012). Salt and its significance in cheese making: [discussion groups]. ALP (Agroscope Liebefeld-Posieux) forum, no 59. 19 p. ISSN 1661-0660.
3. JACOB, E., AMREIN, R., WINKLER, H. (2005). Influence de la saumure sur la qualite du fromage: [groupes de discussion] ALP forum, nr. 24. 16 p. ISSN 1661-0660.
4. KLOSS, L., MEYER, J.D., GRAEVE, L., VETTER, W. (2015). Sodium intake and its reduction by food reformulation in the European Union. In: NFS Journal, vol. 1, pp. 9-19. ISSN 2352-3646.
5. SHEIBANI, A., AYYASH, M.M., SHAH, N.P., MISHRA, V.K. (2015). The effects of salt reduction on characteristics of hard type cheese made using high proteolytic starter culture. In: International Food Research Journal, vol. 22(6), pp. 2452-2459. ISSN 1985-4668 .

Data prezentării articolului: 25.03.2018

Data acceptării articolului: 12.05.2018